

编著 沙兴中 杨南星

本书要目

• 煤炭气化的物理
化学基础

• 气化用煤的性质
及其影响因素

• 煤气化工艺

• 煤气化工艺在化
学品生产上的应
用

• 煤气化工艺在电
力生产中的应用

• 煤气化工艺在燃
气生产上的应用

煤的气化与应用

MEI DE QI HUA YU YING YONG

华东理工大学出版社

煤的气化与应用

沙兴中 杨南星 编著

华东理工大学出版社

内 容 提 要

本书系统总结了近 20 年来国内外在煤气化基础研究的成果,从工艺分析出发阐述国内现有煤气化工艺和国内外煤气化新工艺的特点,具体介绍国外煤气化工艺的应用情况,所遇到的问题及对策。

全书共分六章,包括煤气化的理论基础、气化用煤的性质及影响因素、煤气化工艺、煤气化工艺在化工、电力、燃气等方面的应用。

本书可作为高校煤化工及有关能源专业的教材,也可供从事煤气生产及应用的工程技术人员及研究、设计人员参考。

(沪)新登字 208 号

煤的气化与应用

沙兴中 杨南星 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

上海展望印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 29 字数 703 千字

1995 年 8 月第 1 版 1995 年 8 月第 1 次印刷

印数 1-2000 册

ISBN 7-5628-0584-9 / TE · 1

定价 40.00 元

前 言

我国能源结构中，煤炭资源占很大比重。煤的气化是煤转化技术中最主要的方面，并已获得广泛的应用。煤气化提供洁净的可以管道输送的气体燃料，因此实现城市煤气化是实现四化和保护环境的一个重要方面。当前城镇及大中型企业要求实现煤气化的迫切性愈来愈大，至今以合成气为原料的合成含氮、含氧化物、烃类及燃料的 C_1 化学技术已经获得相当成功，并且这方面的开发活动至今仍方兴未艾。煤气化联合循环发电技术的开发成功，业已证明它既能提高电站效率，又能较好地解决环境问题，正愈来愈受到人们的重视。目前还正在建设采用各种煤气化技术的工业化装置。煤气化在各方面的应用都依赖于煤气化技术的发展，这主要因为煤气化环节往往在总投资及生产成本中占着相当大的比重。尽管煤气化和它的各种应用之间是密切相关的，但是国内系统深入介绍煤的气化及其应用的书甚少，作者根据多年搜集的大量国内外资料和教学、科研及工作经验，编写成此书，期望能对我国煤气化的事业发展有推动作用。

本书可分为三大部分，即煤气化理论基础，煤的气化工艺和煤气化的应用。煤气化理论研究已经持续相当长的时间，随着加压高温煤气化工艺发展的趋势，其基础研究发展相当快，这里系统地总结了近 20 年来的研究成果。煤气化工艺部分占本书的篇幅较大，这是因为既要顾及到国内还广泛采用的煤气化工艺，又要把重点放在已开发成果的或者很有前途的新工艺上，同时编入的煤气化过程模拟内容，是为了适应不同层次读者的要求。煤气化应用部分主要介绍煤制气在化学工业，能源部门方面的应用，而且还特意将应用中所遇到的种种问题列出，期望能借鉴别人的经验教训，尽量少走弯路。

本书既可作为大专院校煤化工及有关能源专业的教学用书，也可供冶金、化工、电力城建等工业部门从事技术管理、技术人员、职工参考。本书由沙兴中编写上述第一和第二部分，杨南星编写应用部分，全书由沙兴中统稿和修改。由于作者水平有限，错误及问题在所难免，敬请读者给予指正。在本书编写及出版过程中得到葛维寰，龚志云，徐清，严惠珍，应诗圣，郭可夫，王钰初，张宝隆，钱宾伦等专家学者的支持和帮助，在此深表谢意。

作者

目 录

引 言	(1)
1 煤炭气化的物理化学基础	(3)
1.1 煤气化的基本化学反应	(3)
1.2 反应焓	(5)
1.3 煤气化反应的化学平衡	(6)
1.3.1 平衡常数	(6)
1.3.2 温度对平衡常数的影响	(7)
1.3.3 压力对平衡常数的影响	(9)
1.3.4 碳-氢-氧气化系统的平衡特征	(11)
1.3.5 碳活度对平衡的影响	(12)
1.3.6 高压气化时的平衡常数	(13)
1.3.7 煤气平衡组成的计算	(14)
1.4 煤裂解及气化反应动力学	(18)
1.4.1 煤裂解动力学模型	(18)
1.4.2 煤的快速加氢气化反应动力学	(19)
1.4.3 煤焦的气化反应动力学方程	(23)
1.4.3.1 煤焦-氧反应	(23)
1.4.3.2 煤焦-氢-甲烷系统	(25)
1.4.3.3 煤焦-二氧化碳反应	(27)
1.4.3.4 煤焦-水蒸气反应系统	(30)
1.4.3.5 煤焦-气体反应速率比较	(32)
1.4.4 扩散对煤气化反应速度的影响	(33)
1.4.4.1 三区城图	(33)
1.4.4.2 内扩散控制的动力学方程	(34)
1.4.4.3 外扩散控制的动力学方程	(35)
1.4.4.4 扩散控制的动力学方程	(36)
1.4.5 气化生产过程的强化方法	(37)
1.5 煤气化反应系统的化学计量关系	(38)
1.5.1 煤气化过程中的化学计算关系	(38)
1.5.1.1 反应	(38)
1.5.1.2 热平衡	(43)
1.5.2 反应系统的总反应方程式	(45)
2 气化用煤的性质及其影响因素	(51)

2.1	煤的气化性质	(51)
2.1.1	反应活性	(51)
2.1.2	粘结性	(52)
2.1.3	结渣性	(52)
2.1.4	热稳定性	(53)
2.1.5	机械强度	(53)
2.1.6	粒度分布	(53)
2.1.7	燃料的水分、灰分和硫分	(54)
2.2	煤的气化活性与煤性质的关系	(54)
2.3	煤中矿物质和煤气化的关系	(56)
2.3.1	煤中矿物质的组成	(57)
2.3.2	煤灰熔融性	(57)
2.3.3	影响结渣性的因素	(59)
2.3.4	煤灰的粘温特性	(61)
2.4	压力对某些煤气化性质的影响	(64)
2.4.1	压力对煤粘结性的影响	(64)
2.4.2	压力对煤结渣性的影响	(65)
3	煤气化工艺	(67)
3.1	煤气化工艺的分类	(67)
3.1.1	按制取煤气热值分类	(67)
3.1.2	按供热方式分类	(67)
3.1.3	按气化反应的反应形式分类	(68)
3.2	移动床煤气化	(69)
3.2.1	发生炉煤气	(70)
3.2.1.1	发生炉内反应层分布	(70)
3.2.1.2	空气煤气的制造原理	(71)
3.2.1.3	混合发生炉煤气	(72)
A	制造原理	(72)
B	气化过程控制的工艺条件	(75)
C	混合发生炉煤气的各项气化指标	(78)
D	气化用煤性质与有关气化指标的关系	(82)
E	我国典型煤种的气化指标	(87)
F	煤气发生炉的强化	(87)
G	气化炉及煤气站工艺流程	(92)
3.2.2	水煤气	(101)
3.2.2.1	水煤气的制造原理	(101)
A	理想水煤气	(101)
B	实际水煤气	(104)
C	工作循环的构成	(104)

D	气化效率和工艺条件的选择	(108)
E	半水煤气的制造	(112)
F	生产水煤气的原料选择	(113)
3.2.2.2	间歇式水煤气生产流程及主要设备	(114)
A	间歇法制取水煤气和半水煤气的工艺流程	(114)
B	常压水煤气发生炉	(115)
3.2.2.3	水煤气生产的改进氧(或富氧)一蒸汽混合物制取水煤气	(118)
3.2.3	两段炉	(120)
3.2.3.1	基本原理	(120)
A	发生炉型两段炉	(121)
B	水煤气型两段炉	(121)
3.2.3.2	两段炉的结构特点	(122)
3.2.3.3	两段炉气化工艺流程	(123)
A	发生炉型两段炉工艺流程	(123)
B	水煤气型两段炉工艺流程	(124)
3.2.3.4	典型的操作指标	(126)
3.2.3.5	两段炉对原料煤的要求	(129)
3.2.3.6	对两段炉的分析	(129)
3.2.4	成型煤在移动床煤气化炉中的应用	(130)
3.2.4.1	对型煤质量的基本要求	(130)
3.2.4.2	煤成型方法	(131)
3.3.4.3	粉煤粘结剂成型	(131)
3.3.4.4	型煤的气化特性	(133)
3.2.5	移动床加压气化	(136)
3.2.5.1	理想的加压气化原理	(137)
3.2.5.2	实际气化过程分析	(139)
3.2.5.3	工艺条件的选择与气化指标	(141)
A	气化压力的影响及压力的选择	(141)
B	气化层温度	(144)
C	气化剂组成和它的温度	(145)
D	气化强度的确定	(150)
E	加压气化的主要指标	(150)
3.2.5.4	固态排渣鲁奇炉的炉型及工艺流程	(150)
A	鲁奇气化炉	(150)
B	工艺流程	(151)
3.2.5.5	煤的性质对鲁奇炉气化的影响及煤种选用	(151)
3.2.5.6	移动床加压气化方法的发展	(155)
A	KGN 气化法	(155)
B	鲁奇气化炉的大型化	(157)

C 鲁尔 100 型压力气化炉	(158)
D 液态排渣鲁奇炉	(161)
E 窑炉气化法	(169)
3.2.5.7 加压移动床气化的优化	(172)
A 拟均相一维模型	(172)
B 多相一维模型	(184)
C 二维均相模型	(188)
3.2.6 移动床煤气化过程的计算	(190)
3.2.6.1 综合计算法	(190)
A 概述	(190)
B 计算举例	(192)
3.2.6.2 实际数据计算法	(201)
A 概述	(201)
B 以实际数据计算法进行水煤气计算	(204)
3.2.6.3 反应平衡计算法	(216)
3.3 碎煤流化床气化	(221)
3.3.1 流化床气化的基本原理	(221)
3.3.1.1 临界流化速度	(222)
3.3.1.2 极限临界速率	(223)
3.3.1.3 流化床床层的膨胀和颗粒的运动	(225)
3.3.1.4 静床层高度与炉子直径比 H_0/D	(227)
3.3.2 常压流化床煤气化过程	(227)
3.3.2.1 床内反应层的分布	(227)
3.3.2.2 床内温度分布	(228)
3.3.2.3 床内颗粒充分混合的影响	(229)
3.3.2.4 带出物	(229)
3.3.3 加压流化床气化过程	(230)
3.3.3.1 压力对流化床的流体力学影响	(230)
3.3.3.2 压力对气化过程的影响	(231)
3.3.4 流化床气化工艺	(231)
3.3.4.1 温克勒煤气化工艺	(231)
A 温克勒气化炉	(231)
B 操作条件及生产指标	(233)
C 工艺流程	(233)
D 温克勒气化炉的工艺特性	(236)
3.3.4.2 高温温克勒气化法(HTW)	(236)
A 开发研究的主要工作结果	(237)
B 工艺流程及生产指标	(241)
3.3.4.3 灰团聚流化床煤气化法	(241)

A	U-Gas 气化炉	(242)
B	KRW 气化炉及工艺流程	(244)
C	灰团聚的影响因素分析	(245)
D	典型操作参数与气化指标	(247)
3.3.4.4	循环流化床气化法	(249)
3.4	气流床气化	(250)
3.4.1	气流床气化原理	(250)
3.4.2	粉煤气化的反应条件分析	(251)
3.4.3	干法进料的气流床气化方法	(253)
3.4.3.1	K-T 煤气化方法	(253)
A	工艺流程和设备	(253)
B	操作控制及生产指标	(255)
C	用煤的要求与特点	(257)
3.4.3.2	谢尔法	(258)
3.4.3.3	普伦弗洛法	(261)
3.4.4	湿法进料的气流床气化方法	(265)
3.4.4.1	德士古煤气化法	(265)
A	工艺流程	(265)
B	气化炉与主要设备	(267)
C	主要操作控制参数	(269)
D	主要操作指标	(270)
E	用煤要求及特点	(272)
3.4.4.2	Dow 煤气化法	(273)
A	气化炉与工艺流程	(274)
B	生产指标及商业化装置设计基础数据	(275)
C	过程特点	(276)
3.4.5	其他气流床气化方法	(277)
3.4.5.1	GSP 粉煤气化法	(277)
3.4.5.2	CGT 煤气化法	(280)
3.4.5.3	日本正在开发的气流床煤气化技术	(282)
3.4.6	气流床煤气化过程的模拟	(286)
3.4.6.1	基本反应	(286)
3.4.6.2	模型的设计	(292)
3.4.6.3	结果和讨论	(295)
3.5	熔浴床	(298)
3.5.1	熔渣床	(298)
3.5.1.1	基本原理	(298)
3.5.1.2	罗麦尔单筒式和双筒式气化炉	(299)
3.5.1.3	萨尔贝尔克-奥托法	(301)

3.5.2	熔盐床	(303)
3.5.3	熔铁床	(304)
3.6	其他气化法	(306)
3.6.1	加氢气化法	(306)
3.6.1.1	Hygas 法	(307)
3.6.1.2	HKV 加氢气化法	(309)
3.6.1.3	Exxon 催化加氢气化法	(312)
3.6.1.4	MRS 煤加氢法	(315)
3.6.2	利用核能的煤气化方法	(317)
3.6.2.1	水蒸气气化法	(317)
3.6.2.2	加氢气化法	(318)
3.6.2.3	原型装置	(319)
3.6.3	地下煤气化法	(320)
3.6.3.1	气化反应带分布	(320)
3.6.3.2	地下气化方法	(321)
3.6.3.3	地下贯通方法	(322)
3.6.3.4	地下气化的影响因素	(323)
4	煤气化工艺在化学品生产上的应用	(325)
4.1	煤气化工艺在合成氨工业上应用	(325)
4.1.1	间歇式移动床煤气化工艺在合成氨工业上应用	(326)
4.1.1.1	工艺流程	(326)
4.1.1.2	技术现状与进展	(326)
4.1.2	温克勒煤气化工艺在合成氨工业上应用	(328)
4.1.2.1	工艺流程(奈维利化肥厂)	(328)
4.1.2.2	运转初期遇到的问题和改进措施	(330)
A	煤气化炉	(331)
B	煤气净化	(331)
4.1.3	K-T 煤气化工艺在合成氨工业上的应用	(333)
4.1.3.1	南非莫德丰坦氨厂	(333)
A	工艺流程	(335)
B	运转初期碰到的问题和解决方法	(337)
4.1.3.2	印度塔尔切尔氨厂和拉马贡丹氨厂	(339)
4.1.4	德士古煤气化工艺在合成氨工业上的应用	(343)
4.1.4.1	田纳西流域管理局的煤制氨工程	(343)
4.1.4.2	宇部工业公司的煤基氨厂	(352)
A	前期的技术开发研究	(352)
B	工艺流程	(352)
C	运行情况	(354)
4.1.5	鲁奇煤气化工艺在合成氨工业上的应用	(355)

4.1.5.1	云南解放军化肥厂的合成氨装置	(355)
A	工艺流程	(356)
B	运转实绩	(356)
4.1.5.2	山西化肥厂的合成氨装置	(357)
A	工艺流程	(358)
B	设计数据和试生产简况	(360)
4.1.6	小结	(362)
4.2	煤气化工艺在 C_1 化学品生产上的应用	(363)
4.2.1	温克勒煤气化工艺在甲醇生产上的应用	(363)
4.2.1.1	朝鲜“七、七”化工厂	(363)
A	工艺流程	(364)
B	运转实绩	(364)
C	运转经验	(365)
4.2.1.2	德国莱茵褐煤公司的甲醇厂	(365)
4.2.2	HTW 煤气化工艺在甲醇生产上的应用	(366)
4.2.2.1	示范装置的布置及工艺流程	(366)
4.2.2.2	试运行概况	(367)
4.2.2.3	试生产期间遇到的问题和改进措施	(368)
4.2.3	德士古煤气化工艺在羰基合成上的应用	(368)
4.2.3.1	工艺流程	(369)
4.2.3.2	试运行概况和实绩	(371)
4.2.4	德士古煤气化工艺在醋酐生产上的应用	(371)
4.2.4.1	工艺流程	(373)
4.2.4.2	煤气化炉运转概况	(375)
A	气化炉的运转率和连续运行天数	(375)
B	气化炉运转中遇到的问题	(376)
C	工艺改进的方向	(376)
4.3	煤气化工艺在合成液体燃料生产中的应用	(377)
4.3.1	鲁奇煤气化工艺在合成液体燃料生产中的应用	(378)
4.3.1.1	萨索尔-I	(378)
A	工艺流程	(378)
B	运转实绩	(381)
C	反应器	(382)
4.3.1.2	萨索尔-II	(386)
A	工艺流程	(387)
B	重要数据	(392)
C	萨索尔-II 的开车经验	(393)
4.3.1.3	萨索尔-III	(393)
4.3.1.4	萨索尔合成液体燃料生产的主要成绩	(393)

4.3.2	移动床间歇式煤气化工艺在合成液体燃料生产中应用	(396)
5	煤气化工艺在电力生产中的应用	(399)
5.1	煤发电技术简介	(399)
5.2	煤气化工艺在联合循环发电中的应用	(406)
5.2.1	工艺流程	(407)
5.2.2	主要设备	(409)
5.3	道煤气化工艺在联合循环发电中的应用	(417)
5.3.1	工艺流程	(417)
5.3.2	设计数据	(419)
5.3.3	试运转概况和实绩	(420)
5.4	谢尔煤气化工艺在联合循环发电上的应用	(421)
5.4.1	示范装置概况	(422)
5.4.2	示范装置的工艺流程	(422)
5.4.3	示范装置的几个特点	(422)
5.4.4	示范装置的运转概况和实绩	(423)
5.5	美国的洁净煤技术示范计划中的 IGCC 示范装置	(424)
5.5.1	Piuron Pinc 项目	(424)
5.5.2	Tampa 电力公司项目	(425)
5.5.3	燃料工程公司(CE)项目	(425)
5.5.4	Toms Creek 示范项目	(425)
5.5.5	Ckan Energy 示范项目	(426)
5.5.6	Wabash River 项目	(426)
5.6	整体煤气化湿空气透平循环发电(IGHAT)	(427)
5.7	煤气化工艺在燃料电池发电上的应用	(428)
6	煤气化工艺在燃气生产上的应用	(432)
6.1	在工业燃料气生产上的应用	(432)
6.2	煤气化工艺在城市煤气生产中的应用	(432)
6.2.1	水煤气在城市煤气生产上的应用	(432)
6.2.1.1	增热水煤气	(433)
6.2.1.2	水煤气甲烷化	(434)
6.2.2	鲁奇炉煤气化工艺在城市煤气生产上的应用	(436)
6.2.2.1	英国西田高压煤气化厂	(436)
6.2.2.2	黑水泵煤气联合企业	(438)
6.2.2.3	捷克城市煤气厂鲁奇气化炉的运转实绩	(444)
6.3	煤气化工艺在代用天然气(SNG)生产上的应用	(444)
6.3.1	大平原煤制天然气工程	(444)
6.3.2	在代用天然气生产上的应用	(448)

引 言

能源是人类赖以生存和推动社会发展的重要的物质基础，在世界矿物能源总储量中，煤占大半。我国的煤炭资源更为丰富，按目前的总产量，可开采 200a 以上。在我国目前和今后较长时间内，煤在能源结构中占 70% 以上。因此设法提高煤的利用效率，而同时又要减少环境污染，提高人民生活水平是实现四化的重要组成部分。煤的气化是指用煤作原料来生产工业、商业和生活所需的煤气或合成气。煤、石油和天然气通常称为一次能源，将煤、石油等加工后得到的能源称作为二次能源，因此从煤制成的人工煤气或合成气属于二次能源范畴，这也是洁净、高效利用煤炭的最主要途径之一。煤气工业成为一个完整的工业部门已有悠久的历史，开始主要靠烟煤干馏，所生产的煤气主要用于照明。早在 18 世纪末到 19 世纪初，英国已开始使用煤气，以后美国，德国，比利时紧紧跟上。接着在 19 世纪后期又出现了直立式干馏炉和水煤气生产工艺，这时煤气的主要用途已是燃料气。特别是 20 世纪以来，煤气工业有了飞跃的发展，作为煤气的气源主要有人工煤气、油煤气和天然气等。在 50 年代之前煤气工业的主要气源是以煤为原料的人工煤气，而在 50 年代之后，由于石油产销量不断增长，价格又便宜，许多发达国家基本上都转向使用石油或天然气，而且供应范围远远超出了“城市”的界限。目前以及今后 10—20 年内仍然可能处于这种状况。尽管如此，70 年代石油危机的出现，这些国家意识到完全依赖石油的不稳定性，而且石油资源远不及煤丰富，为此，美国、德国、日本、英国等大量投资开发煤气化新工艺。其中某些工艺已达到工业化或示范性规模，现在开发目的只是作为一种技术储备。不过仍有一些国家以人工煤气为主，例如南非就把煤气化和煤的间接液化技术结合起来，使煤制合成气化工和煤气工业获得了飞快发展，成为世界各国发展煤气化技术的一个样板。

我国于 1885 年 11 月 1 日在上海建成了国内第一座煤制气工厂，以后东北的几个城市，靠日本技术力量建立了煤气企业。新中国建立后，煤气工业发展迅速，作为气源有人工煤气、重油裂解气、液化石油气、天然气等，其中以煤为原料来生产人工煤气为主。80 年代以来，我国的城市煤气工业发展突飞猛进，但仍远远满足不了人民生活 and “四化”建设的需要，各级政府十分注重发展煤气工业，但是生产技术相当落后，同世界先进技术相比差距甚远，在各个方面都面临提高技术水平的问题。为此在“六·五”，“七·五”和“八·五”期间，国家和地方大力投资组织全国有关大专院校和研究机构，共同协作攻关，争取在较短的时间内赶上世界先进技术水平，同时也需从国外引进先进技术和装备，以加速煤气工业现代化的进程。

煤的气化工艺有自身的特点，掌握和运用并非易事。为此，我们编写此书，希望通过深入系统介绍，使读者深入了解国内外最新的煤气化工艺和利用技术，这对开阔思路是大有裨益的，另一方面试图归纳和总结出一些共同性规律，促进我国煤气化工艺应用和发展，尽快赶上或超过世界先进水平。

现今，煤气化所制得煤气，主要用于如下几方面：

(1) 生产燃料煤气 通过选用不同的气化方法，可以制得低、中、高三种热值煤气，以满足钢铁工业、化学工业、服务业和民用等不同对象的要求。

(2) 生产合成气 用作合成氨、合成甲醇，发展合成气化工的原料气。

(3) 生产还原气和氢 将煤气化，供给铁矿石直接还原生产海绵铁所需之还原气。近年来，铁矿石直接还原技术发展很快，其中大部分是用气态还原剂($\text{CO}+\text{H}_2$)生产的。

(4) 联合循环发电 当今世界开采的煤炭有 50% 用于发电，而联合循环发电是正在开发中的新技术，它的成功将大幅度提高发电效率。

我们这里介绍的煤的气化主要指煤的完全气化技术。以煤为原料的高温干馏技术，尽管在我国煤气工业中占有相当的比重，但是它受冶金工业发展的限制，而且需要使用炼焦用煤。连续式直立炭化炉技术对所用煤虽不严格，但所得焦炭利用价值不高。我国不粘煤、弱粘结煤储量相当丰富，它又适合于完全气化技术，因此煤制气技术的立足点应放在完全气化方面。

当前国内外煤完全气化技术发展的趋势，概括地可以归纳出如下几点：

(1) 煤气化向大型化方向发展 大型化可以提高单体设备的生产能力，例如在南非试验的移动床加压气化炉，其生产能力提高到 $75000-100000\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{台})$ 。

(2) 使用氧气为气化剂，提高煤气化炉的操作温度 新开发的煤气化工艺，不少都采用液态排渣技术，使炉温提高到 $1400-1500^\circ\text{C}$ ，大大强化了生产，提高炉温还可大大提高碳的转化率。

(3) 提高煤气化的操作压力 几乎各种类型的新开发的气化炉都采用加压气化的工艺。加压气化的优点是：提高生产能力；增加单炉的产量；降低氧耗；减少带出物损失；增加甲烷含量；煤气可以远距离输送；对于煤气用于加压合成气的情况，前压缩可以大大节约后压缩的能量。

(4) 扩大气化煤种的范围 随着采煤机械化和水力采煤技术的发展，原煤中的碎煤产率越来越多，为了适应这种趋势，一些开发成功的新气化方法都用碎煤或粉煤气化。另外，多种新开发的气化方法，都可用劣质煤为原料，几乎可以使用各种煤种，号称“万能炉”。

(5) 开发无污染的气化方法 许多新开发的气化方法，都考虑了在工艺过程中消除或减少有害物质(焦油或酚等)的产生。有的过程不产生这种废物，有的过程还能用作废液“处理炉”，或把自身产生的废液回炉处理。

总之，由于各国自然资源和社会条件的不同，具体的能源政策也各不相同，但可以预料在 21 世纪煤炭仍将成为世界的主要能源之一，一些发达国家通过工业示范成功的煤气化工艺将大有用武之地。对我国来说，随着国民经济的不断增长，以及人民生活水平的不断提高，现在就面临了从煤生产洁净的气体燃料，合成气，还原气的需要，因此积极进行煤气化的研究，掌握和运用国内外的先进煤气化及其应用技术，对加速我国实现四个现代化有着重要的现实意义。

1 煤炭气化的物理化学基础

本章主要介绍煤的气化反应及其热效应、化学平衡、反应动力学等。

1.1 煤气化的基本化学反应

煤气化过程的反应分成两种类型：(1) 非均相的气-固反应，气相可能是最初的气化剂，也可能是气化过程的产物，固相指煤中的碳。虽然煤有一个很复杂的分子结构，和碳原子连接着的还有氢、氧和别的元素，可因为气化发生在煤裂解之后，故只考虑煤中主要元素碳是合理的。(2) 均相的气相反应，反应物可能是气化剂，也可能是反应产物。表 1-1 列出了煤裂解反应、均相反应和非均相反应及它们的热效应。

这些反应中，以水蒸气和碳反应的意义最大，它是许多煤气化过程中发生的反应。水蒸气和碳反应生成一氧化碳和氢。这反应需吸收大量的热，为吸热反应，反应焓为 119kJ/mol。为了能设法得到 1kg 碳气化需要的热量，必须通过 R_2 消耗 0.29kg 的碳。

二氧化碳是反应的产物，它和碳反应生成(CO)。这个反应又称为 Boudouard 反应。

碳和氢反应直接转变成甲烷的加氢气化反应，对于制取合成天然气(SNG)很重要。

表 1-1 气化过程中碳的基本反应

		$\Delta H(298\text{K}, 0.1\text{MPa})$	
非均相反应(气/固)		kJ/mol	kcal/mol
R_1 部分燃烧	$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	-123	-29.4
R_2 燃烧	$C + O_2 = CO_2$	-409	-97.7
R_3 碳与水蒸气反应	$C + H_2O = CO + H_2$	+119	+28.3
R_4 Boudouard 反应	$C + CO_2 = 2CO$	+162	+38.4
R_5 加氢气化	$C + 2H_2 = CH_4$	-87	-20.9
气相燃烧反应			
R_6	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	-242.00	-57.80
R_7	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	-283.20	-67.64
均相反应(气/气)			
R_8 均相水煤气反应	$CO + H_2O = H_2 + CO_2$	-42	-10.1
R_9 甲烷化	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	-206	-49.2
热裂解反应			
$R_{10} CH_xO_y = (1-y)C + yCO + x/2 H_2$		+17.4 ^①	
$R_{11} CH_xO_y = (1-y-x/8)C + yCO + \frac{x}{4}H_2 + \frac{x}{8}CH_4$		+8.1 ^①	

①气焰煤 $x=0.847$, $y=0.0794$

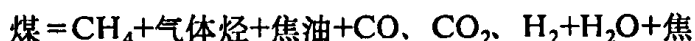
碳与氧的部分燃烧反应或完全燃烧反应与非均相的水煤气反应 R_3 结合在一起, 对自热式过程有重大的意义。

在气相发生的主要反应中, 首先是均相水煤气反应 R_8 。在该反应中, CO 与水蒸气反应转变成 H_2 和 CO_2 。在工艺过程中, 为了把 CO 全部或部分转变成 H_2 , 往往在气化炉外利用这个反应。人们把这一步称为“转换”。通过这一步, 可得到 CO 和 H_2 之间的合适比例。第二个重要的气相反应为 CO 和 H_2 变成 CH_4 的反应 R_9 , 该反应被称为甲烷化反应。这两个反应都是在有催化剂存在时进行。

从煤制造甲烷, 可以有两种方法。一种方法首先按反应 R_3 , 让煤同水蒸气反应, 产生 CO 和 H_2 , 此时需要的热量由加入的氧按反应 R_1 和 R_2 来提供。借助于反应 R_8 在另一个反应器里调节制造 CH_4 必要的 CO/H_2 , 接着按方程 R_9 合成甲烷。另一种方法则从加氢气化反应 R_5 开始, 此时仅部分煤被转化, 剩余煤焦由非均相水煤气反应 R_3 与燃烧反应 R_2 一起产生必需的氢, 过剩的 CO 按均相水煤气反应 R_8 , 转变成附加的氢。

前已指出, 氢或合成气的制造由反应 R_3 、 R_1 和 R_2 的结合实现。作为副产物的 CO_2 和 H_2O 可用常规的方法从产物气中除去。

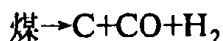
上面讨论只涉及煤中碳的转化反应。将煤加热到进行热裂解反应的反应温度时, 煤发生干馏形成焦以及液体的和气体的产物, 这些物质按反应的条件与气化剂反应, 生成气化产物。一般来讲热裂解的形式为



在气化反应器中, 热裂解产物转变成气化产物, 能用下面的简式表示。

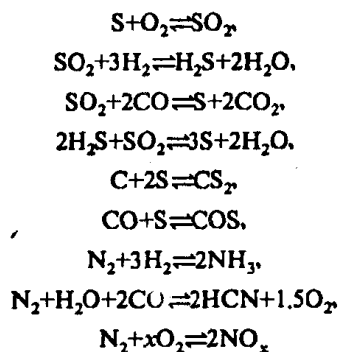


对于高温下的气化过程, 由于热力学的原理, CH_4 和 CO_2 分别发生二次反应, 其残余量很小甚至可忽略, 则



上述反应都以克分子表示。对煤的热裂解也可以摩尔表示。我们可将煤中的主要组分碳(C)、氢(H)、氧(O)的重量百分数换算成摩尔分数表示。例如, 有一种气焰煤其主要组分的重量百分数为 85% 碳(C)、6% 氢(H)和 9.0% 氧(O), 则分子式为 $C_{1.0}H_{0.847}O_{0.0794}$, 分子相对质量为 14.12g。表 1-1 中还列出按反应 R_{10} 和 R_{11} 进行的热裂解反应, 其气化产物分别为 CO 、 H_2 或 CO 、 H_2 、 CH_4 。这两个反应都是弱吸热反应。煤中还含有少量元素氮(N)和硫(S)。表 1-2 中列出一些氮(N)和硫(S)与气化剂 O_2 、 H_2O 和 H_2 以及与反应中产生的产物之间的反应。由此产生了煤气中的含硫和含氮产物。这些产物在气体净化时必须除去。其中含硫化合物主要是 H_2S 。煤气中水蒸气过剩量越大, SO_2/H_2S 就越大。 COS 、 CS_2 和别的含硫化合物仅占次要地位。在含氮化合物中, NH_3 是主要产物, NO_x (主要是 NO 以及微量的 NO_2) 和 HCN 为次要产物。由于在表 1-2 中列出的反应对气化的能量平衡意义不大, 在后面章节中不再进一步讨论。

表 1-2 煤气化时发生的硫(S)和氮(N)的基本反应



1.2 反应焓

表 1-1 中的反应焓变 ΔH ，是在等温等压过程中反应热效应。反应焓变只与初终状态有关，而与变化途径无关。所以反应热可按照任何方便的途径来计算，只要变化的初终状态相同即可。

表中的反应热值是在标准状态下(即 298° K 和 0.1MPa)由反应物反应生成产物时所发生的焓变，称为标准反应焓(或标准反应热) $\Delta H_{R,298}$ 。

标准反应焓可根据盖斯定律，利用反应系统反应物及产物的标准生成热或反应物及产物的标准燃烧热计算得到。例如若以 $h_{i,298}$ 表示反应物和产物的标准生成热， ν_i 为反应的化学计量系数，产物取正值，反应物取负值，则

$$\Delta H_{R,298} = \sum_{i=1}^N \nu_i h_{i,298} \quad (1-1)$$

各物质的标准生成热及标准燃烧热均可在手册中查到，需注意物质的聚集状态(气态、液态或固态)。常用反应的标准生成焓也能查到。

由于气化反应是在高温下进行的，需计算高温时的热效应。计算反应的高温热效应，可根据克希霍夫(Kirchhoff)定律。

$$\Delta H_{R,T} = \Delta H_{R,298} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^N \nu_i C_{p,i}(T) dT \quad (1-2)$$

此为克希霍夫定律的积分式。 $C_{p,i}$ 为反应物及产物的等压热容。在一定的温度间隔内(ΔT)， $\bar{C}_{p,i}$ 可由下式计算

$$\bar{C}_{p,i} \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_{p,i}(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (1-3)$$