

高等教育“十二五”规划教材

煤炭气化工艺学

Meitan Qihua Gongyixue

第二版

吴国光 张荣光 主编

中国矿业大学出版社

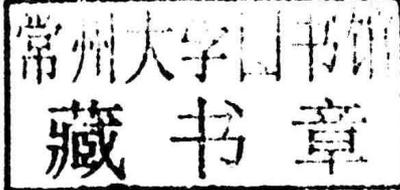


高等教育“十二五”规划教材

煤炭气化工艺学

(第二版)

主 编 吴国光 张荣光
副主编 孟献梁 马名杰 胡光洲



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书是高等教育“十二五”规划教材。本书立足于国内外煤炭气化的现状,对于煤炭气化过程所涉及的各个方面,既有理论分析,又有工艺分析,进一步对不同的煤炭气化技术的特点进行了介绍。

本书共计九章,重点叙述了煤炭气化的基本理论、常压和加压移动床气化、流化床气化和气流床气化及其他气化生产原理、关键设备和工艺过程,煤气的净化和改制工艺,煤炭气化工程计算。本书可作为高等院校能源化学工程、化学工程与工艺及相关专业教材,也可供从事煤炭气化科研、设计和生产管理的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

煤炭气化工艺学 / 吴国光,张荣光主编. —2 版. —徐州:
中国矿业大学出版社,2015.10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2835 - 2

I. ①煤… II. ①吴…②张… III. ①煤气化—工艺
学 IV. ①TQ54

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 220424 号

书 名 煤炭气化工艺学
主 编 吴国光 张荣光
责任编辑 周 红
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 17 字数 424 千字
版次印次 2015 年 10 月第 2 版 2015 年 10 月第 1 次印刷
定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤炭气化是发展洁净煤技术的重要途径,也是煤炭化工合成、煤炭间接液化、煤制天然气、IGCC技术和燃料电池等高新洁净煤利用的先导性技术和核心技术。为了更好地满足该课程教学的需要,本书结合国内外最新的煤炭气化技术发展现状和趋势,对第一版教材中存在的部分问题和不足进行了修订,便于学生、教学使用。

本书主要介绍了煤炭气化过程的理论基础,各种气化方法、基本原理、设备类型的选择、操作控制和安全环保措施及工程实践能力,物料平衡和能量平衡的计算,单元操作联合运行的控制与调节等各个环节和最新的煤炭气化技术发展的现状等相关内容。

本书由中国矿业大学吴国光教授和华北科技大学张荣光教授担任主编。本书的第一、七、八、九章由孟献梁编写,第二、五章张荣光编写,第三章由马名杰编写,第四、六章由胡光洲编写。

本书在编写过程中参考和引用了许多同行的成果和文献资料,在此谨向他们表示真诚的感谢!由于编者水平有限,编写时间仓促,书中难免存在缺点和不妥之处,恳请读者批评指正,不胜感激。

编 者

2015年6月6日

目 录

第一章 概述	1
第一节 煤气化的基本概念	1
第二节 煤气的应用	5
第二章 煤炭气化的理论基础	8
第一节 煤炭气化的物理过程	9
第二节 煤炭气化的热力学基础	23
第三节 煤炭气化的动力学基础	33
第四节 气化过程的主要评价指标	42
第三章 常压移动床气化	47
第一节 常压移动床气化产物的种类及用途	47
第二节 混合发生炉煤气	49
第三节 水煤气	63
第四节 两段炉常压气化	73
第四章 移动床加压气化	79
第一节 碎煤加压气化发展史概述	79
第二节 加压气化的基本原理	80
第三节 鲁奇固态排渣加压气化工艺	96
第四节 液态排渣加压气化工艺	116
第五节 KGN 气化工艺	121
第六节 鲁尔 100 型压力气化工艺	124
第五章 流化床气化	126
第一节 概述	126
第二节 流化床气化的基本原理	127
第三节 流化床气化技术的发展历史及其种类	131
第四节 流化床气化工艺	134

第六章 气流床气化	140
第一节 概述.....	140
第二节 气流床气化的基本原理.....	141
第三节 干煤粉进料加压气化技术	145
第四节 水煤浆进料加压气化技术.....	170
第七章 其他气化方法	197
第一节 概述.....	197
第二节 煤炭地下气化.....	198
第三节 熔浴床气化.....	202
第八章 气化过程的计算	209
第一节 概述.....	209
第二节 移动床常压气化的计算.....	213
第三节 移动床加压气化的计算.....	226
第九章 煤气净化和一氧化碳变换	238
第一节 煤气的净化.....	238
第二节 一氧化碳变换.....	253
参考文献	263

第一章 概 述

煤炭是世界上储量最大的矿物能源,截至 2012 年全世界探明的可采储量 10 633 亿 t,其中美国占 24%,俄罗斯占 22%,中国占 11%。截至 2010 年全世界煤炭产量约 72.73 亿 t,中国年产量 32.40 亿 t,居世界第一。按目前已探明的储量和开采速度来计算,全球石油的平稳供应只能维持 40 多年,天然气 60 多年,煤炭可供人类开采 400 多年。

我国煤资源相对丰富,是世界上少数几个以煤为主要能源的国家之一,含煤面积 55 万 km²,资源总量 55 965.63 亿 t,资源保有量 10 077 亿 t,资源探明率 18%,经济可开发的剩余可采储量 1 145 亿 t。在探明的化石能源储量中煤炭占 94.3%,石油天然气仅占 5.7%，“缺油、少气、富煤”是我国的基本国情。基于我国的能源情况,发展煤化工是我们的必然选择。

煤炭气化是在适宜的条件下将煤炭转化为气体燃(原)料的技术,旨在生产民用、工业用燃料气和合成气,并使煤中的硫、灰分等在气化过程中或之后得到脱除,使污染物排放得到控制,生产的大宗化工产品主要是合成氨、甲醇、氢气、CO 及未来可能发展的替代能源,如 F-T 合成油、二甲醚等。煤炭气化近年来在国外得到较快发展,目的是为煤的液化、煤气化联合循环及多联产提供理想的气源,扩大气化煤种,提高处理能力和转换效率,减少污染物排放。

针对我国幅员广大、煤种多、烟煤多、粉煤多、煤质变化大的特点,国家从“六五”(1980~1985 年)至“十五”(2000~2005 年)期间投入大量人力、物力,研制开发先进的煤气化技术,以便在较短时间内赶上世界先进水平。我国是继德国以后研发和应用煤气化工艺(技术)最多的国家。

第一节 煤气化的基本概念

一、煤气化的定义和实质

(一) 煤气化的定义

煤气化是指在煤气发生炉中,原料煤在高温条件下,与气化剂作用,生成煤气的过程。

煤气化过程的基本条件是:气化炉、气化原料和气化剂。气化炉是煤炭气化的设备;气化剂为氧气或其他含氧物质如空气、水蒸气和二氧化碳等;气化原料为各种煤或焦炭。

(二) 煤气化的实质

煤气化的实质是将煤由高分子固态物质转化为低分子气态物质,也是改变燃料中碳氢

比的过程。

气化过程煤质分子的变化可简要表述如下(图 1-1)：

① 煤质大分子周围的功能团，以挥发分的形式脱去，某些交联键断裂，氢化芳香裂解并挥发析出，或转化成附加的芳香部分，芳香部分转化成小的碳微晶，碳微晶聚集形成煤焦。

② 在脱挥发分过程中，生成活性的、不稳定的 C^* ，他们可以与周围的气体直接作用而气化，也可以失活而形成煤焦。

③ 析出的挥发分很活泼，可与气相的 O_2 、蒸汽、 H_2 等作用生成 CO 、 H_2 和 CH_4 。

④ 碳微晶形成的煤焦，可以气化成煤气，也可进一步缩聚形成焦炭。煤焦的气化活性主要取决于原始煤料和反应条件，如加热速度、最高温度、煤灰的催化性质等。

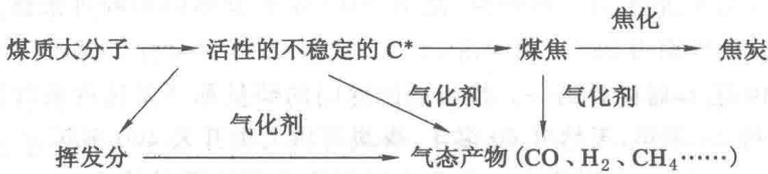


图 1-1 煤质分子的变化

纵观整个气化过程，它既不同于焦化，也不同于燃烧。它之所以不同于焦化，在于脱挥发分过程中生成的挥发分和煤焦，均可进一步转化为气态产物，直至最终剩下灰烬；之所以不同于燃烧，在于气化是一个不完全燃烧过程，其目标产物是 CO 和 H_2 ，而完全燃烧的产物是 CO_2 和 H_2O ，但气化中的基本反应与燃烧有类似之处。

二、煤气化的主要反应和特点

(一) 煤气化的主要反应

目前能够用于气化的煤种很广，各煤种的元素组成与工业性质各不相同，但是气化的基本反应都相同。在讨论基本反应时，虽然煤具有复杂的分子结构，元素组成除了碳还有氢、氧和别的元素，可是因为气化反应发生在煤裂解之后，所以只考虑主要元素碳。参加反应的成分还有 CO 、 CO_2 、水蒸气、 H_2 和 CH_4 。主要反应如下：

- ① 碳的氧化反应 $C + O_2 = CO_2 - 393.8 \text{ kJ/mol}$
- ② 碳的部分氧化反应 $2C + O_2 = 2CO - 231.4 \text{ kJ/mol}$
- ③ 二氧化碳还原反应 $C + CO_2 = 2CO + 162.4 \text{ kJ/mol}$
- ④ 水蒸气分解反应 $C + H_2O(g) = CO + H_2 + 131.5 \text{ kJ/mol}$
- ⑤ 水蒸气分解反应 $C + 2H_2O(g) = CO_2 + 2H_2 + 90.0 \text{ kJ/mol}$
- ⑥ 一氧化碳变换反应 $CO + H_2O(g) = CO_2 + H_2 - 41.5 \text{ kJ/mol}$
- ⑦ 碳的加氢反应 $C + 2H_2 = CH_4 - 74.9 \text{ kJ/mol}$
- ⑧ 甲烷化反应 $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O - 206.4 \text{ kJ/mol}$
- ⑨ 甲烷化反应 $2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 - 247.4 \text{ kJ/mol}$
- ⑩ 甲烷化反应 $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O - 165.4 \text{ kJ/mol}$

根据以上反应，无论何煤种，总的气化反应可以表示为：



如果煤中有硫等杂质,还会发生其他反应。

(二) 煤气化反应的特点

以上反应可反映出煤气化反应有如下的特点:

① 煤气化的目的产品是燃料气或化工原料气,有效成分是 CO 、 H_2 和 CH_4 ,因此上述反应应根据煤气用途的不同加以控制。例如在生产化工原料气时,可应用反应⑥调整原料气中 CO 和 CH_4 的比例。

② 气化反应均有热效应。主要的反应③、④、⑤均是吸热反应,其热量的来源可由外部供给,也可以由燃烧反应自供热。甲烷化反应是强放热反应,在生产代用天然气(主要成分是甲烷)时需要解决好移热问题。

③ 气化反应可分为一次反应和二次反应。一般认为碳与气化剂间的反应为一次反应,碳与一次反应产物之间的反应、气化剂与一次产物之间的反应和一次产物之间的反应均为二次反应。

④ 气化反应有在液相中进行的均相反应,也有在相界面上进行的气-固多相反应,其中,甲烷化反应和一氧化碳变换反应等实际上是在固态催化剂作用下才能进行的反应,因而亦具有多相反应的特点。

三、气化方法的分类

迄今为止,已开发及处于研究发展中的气化方法不下百种,工业技术的分类常是依据分类方法或具体技术指标来进行的。一种技术或工艺,能被不同的分类方法归于特定的界定范围之内。对煤炭气化技术,按气化技术可分为地面气化技术和地下气化技术。

(一) 地面气化技术

将煤从地下挖掘出来后再经过各种气化技术获得煤气的方法称为地面气化。地面气化技术由实用目的出发,从不同的角度进行分类,见图 1-2。

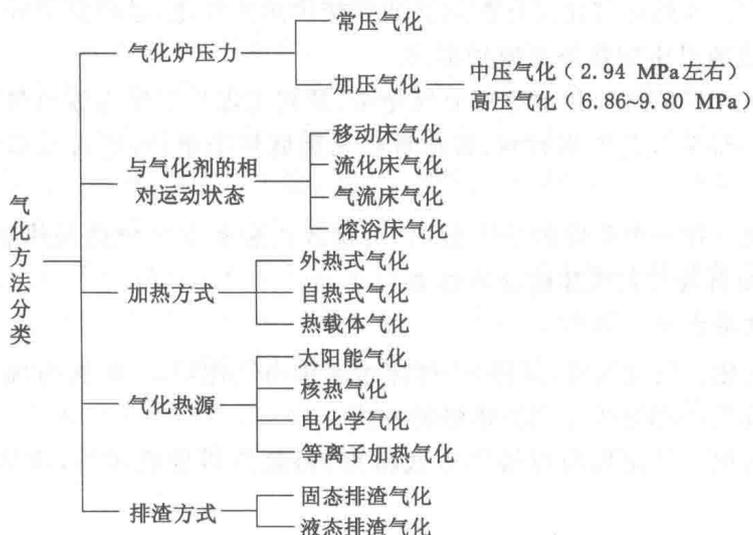


图 1-2 气化方法的分类

1. 按气化炉压力分类

① 常压气化法。如 W-G 炉、K-T(Koppers-Totzek) 炉等。

② 加压气化法。加压气化法又分为中压气化和高压气化,中压气化法压力在 2.94 MPa 左右,如鲁奇气化法;高压气化压力为 6.86~9.80 MPa,如 Hygas 法。

2. 按煤与气化剂的相对运动状态分类

① 移动床气化。在气化过程中,煤由气化炉顶部加入,气化剂由气化炉底部加入,煤料与气化剂逆流接触,相对于气体的上升速度而言,煤料下降速度很慢,甚至可视为固定不动,因此也称之为固定床气化。有代表性的移动床气化炉有常压 UGI 炉和加压 Lurgi 炉。

② 流化床气化。流化床气化又称沸腾床气化,气化剂(蒸汽和富氧空气或氧气)由炉底进入炉内,使细颗粒煤在气化炉内呈流化(沸腾)状态,即在炉内锥体部分呈并流运动,炉上部筒体部分呈逆并流运动,从而进行气化反应。已工业化的流化床气化炉型有温克勒(Winkler)、高温温克勒(HTW)、U-Gas 和 KRW。

③ 气流床气化。气流床是一种并流式气化,是将气化剂(氧气和水蒸气)夹带着煤粉,通过特殊喷嘴喷入炉膛内,也可将煤粉先制成水煤浆,然后用泵打入气化炉内。煤料在高于其灰熔点的温度下与气化剂发生燃烧反应和气化反应,灰渣以液态形式排出气化炉。气流床气化法有 K-T 法、谢尔法(Shell)、普伦弗洛法(PRENFLO)和德士古气化法(Texaco)。

④ 熔浴床气化。熔浴床气化也称熔融床气化,是气、液、固三相反应的气化方法。煤粉和气化剂以切线方向高速喷入熔池内,池内熔融物保持高速旋转。气化反应的全部过程都在熔池内完成,并生成以 CO 和 H₂ 为主要成分的煤气。熔浴床气化法又可分为熔渣气化法、熔盐气化法和熔铁气化法三类。

3. 按加热方式分类

煤炭气化是一个热化学过程,总的反应是吸热的,因此必须供给热量。根据供热方式不同可分为外热式气化、自热式气化和热载体气化。

① 外热式气化。外热式气化又称配热式或间接供热式气化,是指利用外部给气化炉提供热量的过程,其热源可由加热外部壁炉提供。

② 自热式气化。自热式气化也称部分气化法,是利用煤与氧反应放出热量来达到反应所需温度,即燃烧一部分气化所用燃料,将热量积累到燃料层里,再通入水蒸气发生化学反应制取煤气。

③ 热载体气化。在一个单独的反应器内,用煤或焦炭和空气燃烧加热热载体供热,热载体可以是固体(如石灰石)、液体熔盐或熔渣。

4. 按排渣方式分类

① 固态排渣气化。气化残渣(灰渣)以固体形态排出气化炉外,如国内现有的 W-G 炉、 Π 型炉和 UGI 水煤气炉都是采用固态排渣的方式。

② 液态排渣气化。气化残渣以液体方式排出,经急冷后变成熔渣,排出气化炉外,如 K-T 炉。

此外,根据技术先进性及当前工业化程度,可将气化方法归并为第一代气化法、第二代气化法和第三代气化法。一般认为,第一代气化法指生产工艺成熟可靠,并以实现工业化的气化技术;第二代气化法指气化技术较先进,开发程度处于中试或示范工厂阶段;第三代气化法指技术更先进、综合效率更高,大部分尚处于小试开发阶段的气化方法。

(二) 地下气化技术

煤炭地下气化是通过在地下煤层中直接构筑“气化炉”，通入气化剂，有控制地使煤炭在地下进行气化反应，使煤炭在原地自然状态下转化为可燃气体并输送到地面的过程。煤炭地下气化技术可分为有井式和无井式两种。

1. 有井式

所谓有井式地下气化就是从地面向煤层凿出井筒后，用煤层平巷连通，点燃煤层，生产煤气。有井式地下气化技术是在总结无井式地下气化工艺的基础上，结合在矿井遗留煤层中气化的特点提出的煤炭地下气化技术，它是利用井下巷道和井筒构成气化炉。有井式地下气化有室式、内部钻孔法和气流式三种形式。

2. 无井式

无井式地下气化炉主要由进气通道、排气通道、气流通道和气化通道组成，完全采用地面作业来进行钻孔建炉、气化通道贯通、地下燃烧过程控制和气化工艺条件操作。无井式地下气化有单孔式气化法和渗透气化法两种方式。

第二节 煤气的应用

煤气的用途十分广泛，主要应用于合成气、工业燃料气、城市煤气、联合循环发电用燃气及冶金工业还原气等。

一、合成气

合成气也称做化工原料气。煤气中的两种主要成分 CO 和 H_2 ，是构建目前广泛称为 C1 化工的砖瓦，在合成气的基础上直接或间接合成众多的化工产品，已经成为现代煤化工的基础。煤气化技术生产的大宗化工产品主要是合成氨、甲醇、氢气、 CO 及未来可能发展的替代能源，如 F-T 合成油、二甲醚等。

甲醇是一种应用广泛的基础化工原料，在化学工业、医药工业、轻纺工业、国防、能源等国民经济各部门都有着广泛的用途。在化工生产中，甲醇主要用于制造甲醛、乙酸、甲烷氯化物、甲胺、甲基叔丁基醚、硫酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、甲基丙烯酸甲酯、二甲醚、丙烯酸甲酯等一系列有机产品，广泛应用于塑料、合成纤维、合成橡胶、染料、涂料、香料、医药和农药等行业。此外，甲醇也是一种重要的有机溶剂。我国煤炭资源较为丰富，加之国内天然气开发利用相对较晚的原因，目前国内甲醇生产的大部分装置以煤为原料。由于重油和渣油价格较高，以油为原料的甲醇装置在我国基本都已停产。

作为最重要的羰基合成原料气，由 CO 出发，可以制取很多基础有机化学品，如甲酸、甲胺、乙酸、乙酸酐、二甲基甲酰胺、异氰酸酯、乙二酸、乙二醇、碳酸二甲酯、光气和农药除草剂等。

氢气是现代炼油工业和化学工业的基本原料之一。在炼油工业中，由原油蒸馏或裂解所得馏分需采用加氢精制以得到优质产品，氢气主要用于石脑油加氢脱硫、精柴油加氢脱硫、燃料油加氢脱硫、加氢裂化；在石油化工领域，氢气主要用于 C3 馏分加氢，汽油加氢，C6~C8 馏分加氢脱烷基生产环己烷。

二、工业燃料气

作为工业燃料气,煤气可广泛地用于钢铁、机械、建材、化工、轻纺和食品等部门,用做各种窑炉加热或直接加热产品。用做工业燃料气的一般为低热值煤气,其热值在 5 024~10 048 kJ/m³,煤气的有效成分为 CO 和 H₂。我国主要采用混合发生炉煤气和水煤气工艺生产,目前运行的发生炉有上千台之多。

三、城市煤气

作为城市煤气使用,主要是利用煤气中 H₂ 和 CH₄ 等可燃组分。但作为城市煤气使用时,煤气必须符合城市煤气的质量标准。我国对城市煤气的质量要求为:

- ① 低热值大于 14 654 kJ/m³;
- ② 杂质允许含量指标(mg/m³):焦油和灰尘应小于 10, H₂S 小于 20, NH₃ 小于 50, 萘小于 50(冬季)或小于 100(夏季);
- ③ O₂ 含量小于 1%(体积比);
- ④ CO 含量应加以控制,目前对于鲁奇炉、增热水煤气、两段炉等制气工艺,暂可控制在 20% 以下。

根据城市煤气的要求,可选择适宜的气化工艺来生产城市煤气。对于大型煤气工程,可选择移动床加压气化如鲁奇炉气化工艺,对于中小型生产规模可选择水煤气型两段炉。但这两种气化工艺生产的煤气需要冷却净化后,经一氧化碳变换和脱碳处理,或经部分甲烷化处理,才能完全符合城市煤气的要求。

在中国,完全气化法生产城市煤气的比例还相当低,城市煤气的气源主要是焦炉煤气、连续直立炭化炉煤气、油煤气、天然气、液化石油气等。

四、联合循环发电用燃气

整体煤炭气化联合循环发电(简称 IGCC)是煤在加压下气化,产生的煤气经净化后燃烧,高温烟气驱动燃气轮机发电,再利用烟气余热产生高压过热蒸汽驱动蒸汽轮机发电。一般用于 IGCC 的煤气热值在 4 000~6 000 kJ/m³ 之间,但必须达到特定的净化水平,以符合燃气轮机使用的要求。生产联合循环发电用的低热值煤气,以加压气化工艺为宜,它比常压气化更经济合理。净化工艺也以采用热态干法净化比湿洗涤流程合理,而且应选择性地脱除 H₂S,保留 CO₂。

五、冶金工业还原气

煤气中所含的 CO 和 H₂ 具有很强的还原作用。在冶金工业中,可直接还原铁矿石,生产海绵铁,取消烧结球团设备,简化传统的冶金工艺流程。在有色金属工业中,也可用来还原镍、铜、钨、镁等金属氧化物。

六、煤炭气化燃料电池

燃料电池是由 H₂、天然气或煤气等燃料(化学能)通过电化学反应直接转化为电的化学发电技术。目前主要由磷酸盐型(PAFC)、熔融碳酸盐型(MCFC),固体氧化物型(SOFC)

等。它们与高效煤炭气化结合的发电技术就是 IG-MCFC 和 IG-SOFC。其发电效率可达 53%。

七、煤炭气化制氧

氢气广泛用于电子、冶金、玻璃生产、化工合成、航空航天、煤炭直接液化及氢能电池等领域。目前世界上 96% 的氢气来源于化石燃料转化,同时煤炭气化制氢也起着很重要的作用。一般是将煤炭转化成 CO 和 H₂, 然后通过变换反应将 CO 转换成 H₂ 和 H₂O, 再将富氧气体经过低温分离或变压吸附及膜分离技术, 即可获得氢气。

八、煤炭液化的气源

不论煤炭直接液化和间接液化, 都离不开煤炭气化工艺。煤炭气化为直接液化工艺高压加氢液化提供氢源; 在间接液化工艺中, 煤气经过变换调节成合适的 H₂/CO 比例送往合成工段, 用于合成液体燃料和化工产品。煤炭液化可选的煤炭气化工艺包括移动床加压鲁奇(Lurgi)气化、加压流化床气化和加压气流床气化工艺。

第二章 煤炭气化的理论基础

煤炭气化的基础工作包括气化物理过程、气化热力学以及气化动力学三方面的内容。

气化过程中物理现象的重要性并不亚于使含碳物质转化为煤气的化学反应。为保持反应物和产物流过料层时所需的压力、气流在气化炉纵向和径向的流动分布情况以及在气固接触过程中热量和质量的传递速率等,这些因素在很大程度上影响着气化反应的速度。

在各种不同类型的气化过程中,压力降、传热速率、传质速率的特性差别很大,影响的因素也很复杂,一般认为它们与温度、气流速度、物性参数、固体颗粒特性参数、流体动力学上有效的比表面积、孔隙率等参数相关联。

气化热力学主要研究气化反应进行的方向和限度,以解决在某种条件下气化反应的可能性问题。它只研究反应的始态和终态,不考虑由始态到达终态的途径问题,也不涉及气化反应的机理及反应速度等问题。

利用热力学第一定律可分析化学能和热能在相互转化过程中数量上的平衡关系,利用热力学第二定律可分析反应进行的方向和限度、化学平衡的条件、平衡常数与自由焓的关系、相平衡问题以及在能量转化过程中能质的变化情况。

通过热力学计算可求出系统达到平衡的条件及可能达到的各种极限值,为现实过程的开发指明了方向。气化过程的能量分析,尤其是有效能分析,是设备和系统最佳化设计的基础,也是进行全面技术经济分析的依据。

气化动力学主要研究气化反应进行的速度和反应机理,以解决气化反应的现实性问题。通过气化动力学研究,确定各个气化反应的反应速度以及温度、压力、浓度和催化剂等各种因素对反应速度的影响,从而可求得最适宜的反应条件,使反应按人们所希望的速率进行。同时,对各种气化反应机理的研究,即从反应物过渡到产物所经历的途径的研究,揭示了化学反应速度的本质,使人们可更自觉地进行控制和调节。

当然,要精确地描述工业气化炉内各种传递过程是很困难的。因为工业气化炉内变化的因素太多,实测也不方便。目前,主要是把简化系统的实验室规模的模型试验结果,近似地用于实际气化过程,作一粗略的说明或估计。因此,在研究或设计一个气化反应系统时,首先要在反应物和产物之间建立热力学平衡关系,并计算反应的热效应。这一步是很重要的,因为计算所得的平衡常数和热效应,立即可以告诉我们反应在热力学上是否实际可行以及温度、压力对平衡组成的影响情况。但反应系统的动力学参数是不能计算的,它必须通过实验测定来取得数据。随着实验条件、实验装置的不同,获得的数据必然会有差异,因此,在应用文献所提供的动力学数据时必须特别小心。

第一节 煤炭气化的物理过程

一、流体通过颗粒床层的流动

(一) 固定床

当流体以较低的速度自下而上地通过一固体颗粒床层时,颗粒是静止不动的,流体只是在颗粒之间的缝隙中穿过,这种颗粒床层称为固定床。

流体在固体颗粒床内的流动,实际上是在颗粒空隙构成的一系列弯曲的通道,其中包括汇聚、分叉和相交的通道中的流动。流体通过单位长度床层的压力降($\Delta p/L$)是表示流动特征的重要参数,该值在数量上与流体的流速、黏度、密度以及颗粒的大小、形状、堆积情况有关。可按下式计算:

$$\Delta p/L = fG_g^2/\rho_g g\phi d_p \quad (2-1)$$

式中 f ——摩擦系数;
 G_g ——气体质量流速;
 ρ_g ——流体的密度;
 ϕ ——颗粒的形状系数;
 d_p ——颗粒直径。

欧根(Ergun)根据固定床压降的理论分析,提出了固定床压降经典的综合关联式,其表达式为:

$$\frac{\Delta p_f}{L_m} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \times \frac{\mu u_0}{(\phi d_p)^2} + 1.75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \times \frac{\rho_g u_0^2}{\phi d_p} \quad (2-2)$$

式中 Δp_f ——摩擦压降;
 L_m ——固定床高;
 ϵ ——颗粒床层的空隙率;
 μ ——流体黏度;
 u_0 ——气体的表观速度(以空床为基础度量)。

几种典型非球形固体颗粒的形状系数 ϕ 见表 2-1。

表 2-1 非球形固体颗粒的形状系数 ϕ

物 料	规格 d/mm	ϕ_s	物 料	规格 d/mm	ϕ_s
1. 光滑表面的圆形颗粒			3. 形状不规则的颗粒		
颗粒相近的砂		0.84	小铝柱	1~3	0.83
砂	1.89	0.724	页岩	2.5~11.2	0.426
砂	1.9	0.934	页岩	34~62.5	0.758
石英砂	0.2~0.7	0.67	烟煤	6~11.25	0.535
松散海砂	2~3	0.66	冶金焦	6~11.25	0.403
松散海砂	1.5	0.76	石英砂	0.2~0.3	0.66
松散小圆石	3.9~16	0.73	砾石	3.7	0.724

续表 2-1

物 料	规格 d/mm	ϕ_s	物 料	规格 d/mm	ϕ_s
河砂	2.5~3	0.75	砾石	12~20	0.68
河砂	2.5~5	0.80	焦炭		0.35
河砂	1.2~2.5	0.76	无烟煤	1.0	0.66
2. 光滑表面的颗粒			无烟煤	2.1	0.671
钢球	2~4	1.0	无烟煤	3.5	0.66
钢球	6	0.813	无烟煤	5.1	0.671
有机玻璃球	2	0.87	无烟煤	7.8	0.671
玻璃球	0.287	0.555	活性矾土	1~3	0.68
玻璃球	0.51	0.38	活性矾土	3~5	0.49
玻璃球	5.2	0.273	活性矾土	9~10	0.50
聚氯乙烯球	0.19	0.68	4. 粗糙表面柱形颗粒		
铝硅球	1.35	0.843	活性炭	1~2	0.64
铝硅球	0.4	0.558	活性炭	1.5	0.917
铅球	0.5	0.244	活性炭	1.5~4.5	0.79

在多数应用中颗粒床层的空隙率 ϵ 值可按下式计算：

$$\epsilon = 1 - \frac{V_p}{V_b} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (2-3)$$

式中 V_p ——颗粒实际体积；

V_b ——床层体积；

ρ_b ——颗粒的堆密度；

ρ_s ——颗粒密度。

颗粒和流化床壁面之间由于形状不同，导致颗粒与颗粒接触以及颗粒与流化床壁面接触的状态就有所差异，因此床层中间的空隙率要小于靠近流化床壁面处的空隙率。对于各种固体颗粒的填充床， ϵ 值的范围在 0.3~0.5 之间。

黑克(Hicks)提出的方程为：

$$f = 6.8 \frac{(1 - \epsilon)^{1.2} Re'^{0.2}}{\epsilon^3} \quad (2-4)$$

式中 $Re'^{0.2}$ ——修正的雷诺数， $Re'^{0.2} = \frac{\phi d_p G_g}{\mu}$ 。

该式既可用于层流，又可用于湍流。在很高的雷诺数下也可获得良好的结果。

在大多数情况下，流体通过固定床的压降相对比较小时，因此在计算中采用平均压力是合理的。

这些压力降计算公式，定量地表达了流体通过固定床的压降与各种参数之间的关系。当其他参数已知时，如流速、流体的物性参数、固体颗粒的特性，可对过程的压降进行估算。

(二) 流化床

对于均匀砂粒的填充床，考察气体流经整个床层的压降随其流速的变化关系，结果如图 2-1 所示。

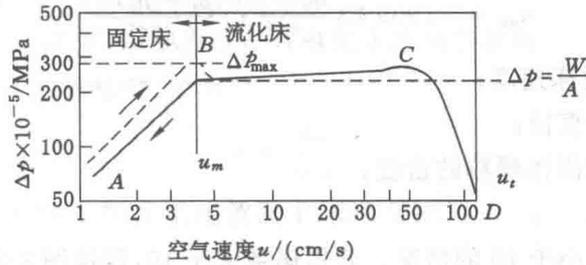


图 2-1 均匀砂粒床层中压降与气体空床速度的关系

在 AB 段,通过床层的压降随气流速度的增加而增大。当气流速度超过 B 点以后,压降略有下降,因为砂粒的重新排列使它们达到最疏松的状态。在 BC 段,砂粒全部悬浮于上升气流中。流速继续增加,压降基本上维持不变。B 点代表临界流化点,此时气流速度称为临界流化速度。在 CD 段,流速继续增加,流化床的上部界面逐渐消失,床层变得稀薄,直至砂粒全部被吹起。C 点表示明显的夹带开始。D 点表示颗粒的终端速度。在此速度下,上升气体对颗粒的曳力与颗粒的净重力相等,所以终端速度就等于颗粒的自由沉降速度。

对于气固系统的流化床,当气速超过临界流化速度时,上升气流对固体颗粒产生的阻力足以维持床层中的颗粒的重量,于是系统表现出流态化的特性。但是床层具有很大的不稳定性。床层内颗粒剧烈运动,有许多气泡穿过床层,当它们在表面处破裂时,会把一部分颗粒抛向床层上部的自由空间。

工业上使用的流化床,多采用细粉物料。因而固体颗粒具有一定的粒度分布。在正常的操作气速下,对于一部分粒度小的颗粒,往往超过了它们的终端速度,此时,就会被扬析至床面以上,甚至被带走。

流化床的操作特性可用压降、临界流化速度和床层的空隙率三个参数加以描述。

1. 流化床的压降

在整个流化区域内,通过床层的压降几乎是不变的,它近似等于单位床层面积上固体颗粒的重量。

$$\frac{\Delta p}{L_{mf}} = (1 - \epsilon_{mf})(\rho_p - \rho)/9.8 \quad (2-5)$$

式中 L_{mf} ——临界流化时床层的高度;

ϵ_{mf} ——临界流化时床层的空隙率;

ρ_p ——固体颗粒的表观密度;

ρ ——气体的密度。

在燃料的流化床气化过程中,通过床层的压降等于单位炉栅面积上燃料层的重量。一般该压降数值为 7.5~8.5 kPa。实际上,通过床层的压降与燃料层的静止高度有一定的关系。通常,用 mmH₂O 表示的压降数值乘以 2,即为燃料层的静床高度(1 mmH₂O=9.8 Pa)。

2. 临界流化速度(u_{mf})

临界流化速度对于流化床的设计是一个重要的参数。当流化介质一定时,临界流化速度仅取决于颗粒的大小和性质。临界流化速度可借助实验的方法准确测定。但在一些实测不方便的情况下,临界流化速度还可以借助计算的方法来确定。到目前为止,已经提出的临界流化速度的计算方法不下于五六十种之多,其中常用的公式为: