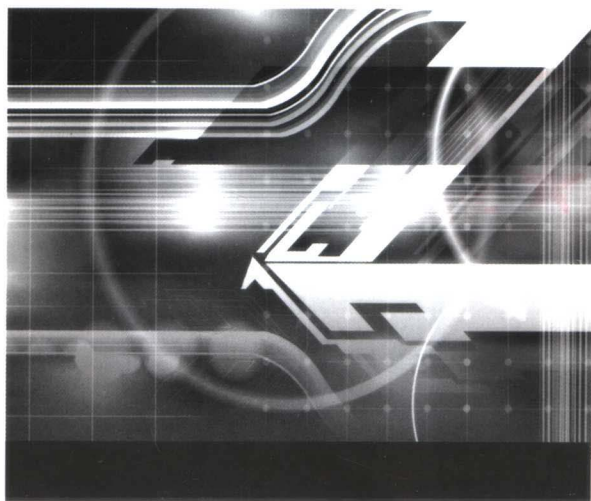


煤清洁转化新技术丛书

煤气净化技术

许世森 李春虎 郜时旺 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

煤清洁转化新技术丛书

煤气净化技术

许世森 李春虎 郜时旺 编著



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

煤气净化技术/许世森,李春虎,郜时旺编著.---北京:化学工业出版社,2005.9

(煤清洁转化新技术丛书)

ISBN 7-5025-7704-1

I. 煤… II. ①许…②李…③郜… III. 煤炭工业-废物处理 IV. X752

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 114408 号

煤清洁转化新技术丛书

煤气净化技术

许世森 李春虎 郜时旺 编著

责任编辑:辛 田

文字编辑:孙凤英

责任校对:陶燕华

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010) 64982530

(010) 64918013

购书传真:(010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

·新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 16½ 字数 443 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7704-1

定 价:36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

序

我国是以煤炭为主要一次能源的国家，煤炭的转化利用是国家经济发展的重要支柱。而我国目前的煤炭转化过程普遍存在效率低、污染严重等问题，要实现全面、协调、可持续发展，必须大幅度提高煤炭转化的效率、并大幅度降低污染物排放，即洁净煤技术。除此之外，我国目前对进口石油的依存度高达40%以上，在国际局势复杂多变的形势下，依靠煤液化技术降低对进口石油的依存度是一条有效的途径。

洁净煤技术的范畴非常广泛，从前处理，过程中处理到后处理都有许多核心技术。其中大规模煤气化技术、煤液化技术、煤气化多联产技术和煤气净化技术是洁净煤技术发展核心技术和研究热点，这些技术的突破将带动化工、电力、煤炭等行业的发展，具有影响全局的作用。

目前这几方面技术的研究、开发和应用得到了世界各国的广泛重视，尤其是美国、日本等发达国家更是投入巨资进行研究开发。我国近几年来也非常重视这几项技术的研究、开发和推广应用，并取得了长足的进步。国家已将这些技术的研发及产业化列为“十五”乃至国家中长期科技发展规划，是未来二十年能源技术领域的主要研究方向。国内化工、电力、煤炭等行业也纷纷进行这些技术的应用、示范。国内已形成了对这些技术的巨大需求，但国内目前系统地介绍这方面技术的书籍较少，包含近几年发展动向内容及最新研究成果的书籍更少。因此，正是在这样一个国内外背景下，化学工业出版社组织编写、出版了“煤清洁转化新技术丛书”。该丛书重点介绍大规模煤气化技术、煤液化技术、煤气化多联产技术和煤气净化技术的基本原理、最新发展及工程应用，力求对读者在学

术探索、工程实践和技术决策方面有所帮助。

本丛书共四分册，包括：

《大规模煤气化技术》主要介绍能够大型化的煤气化技术，重点在于法进料气流床气化和水煤浆进料气流床气化工艺和大型流化床气化炉，介绍其技术原理和工程应用实例，为国内大型煤气化工程提供技术支持，也为广大读者介绍目前主流方向的煤气化技术。

《煤液化技术》主要以介绍直接液化和间接液化技术原理及示范工业装置为重点，突出示范装置和工业装置中的运行情况，并给予分析讨论。

《基于煤气化的多联产技术》主要介绍煤气化与联合循环发电、制液体燃料、制化工原料、 CO_2 脱除、制 H_2 、燃料电池发电等技术的综合系统的工艺原理及应用，该系统能达到综合利用效率高、污染排放少，甚至零排放。

《煤气净化技术》本书较为详细地介绍了煤气常温净化工艺和煤气高温净化技术的原理、现状、应用及发展趋势，使读者能更细致地了解这些技术并指导工程实践。

本丛书由长期从事煤化工领域的专家组织编写，内容具有很强的实用性、先进性。相信本套丛书的出版会对我国从事煤化工及相关领域的科研技术人员起到一定启发及指导帮助作用。

许世森

2005. 1

前 言

我国是一个能源大国，但又是一个人均能源资源占有量较少的贫国。我国的人均能源资源占有量为全世界人均水平的 $1/2$ ，为美国人均水平的 $1/10$ 。而且，一次能源结构中 75% 以上是煤。预计到 21 世纪中叶，甚至到 21 世纪末，我国以煤为主的能源结构将不会改变。煤的高效、清洁利用，是我国经济和社会可持续发展的战略选择，是保证我国能源稳定可靠供应以及可持续发展的重要科技基础。

为了满足未来经济、社会和环境协调发展对能源的需求，煤炭的洁净利用必须以科学的发展观，依靠科技进步，走出一条兼顾高效、环保和经济的煤炭利用的新型工业化道路，发展基于煤气化的煤基能源及化工系统是在可预见范围内最有效的技术途径，已成为能源领域科技界和企业界的共识。以煤气化为基础的能源及化工系统不仅能较好地解决煤转化过程中提高效率和降低污染物排放的问题，而且，能生产液体燃料和氢等能源产品，对缓解交通能源紧张问题有重要的意义。

以煤气化为基础的能源及化工系统正在成为世界范围内高效、清洁、经济地开发和利用煤炭的热点技术和重要发展方向。煤炭的气化和液化技术、煤气化联合循环发电技术等都已得到工业应用。国内，在国家计划的支持下，通过自主研发和引进国外先进技术，煤气净化也取得了相当的进展。

煤气净化是以煤气化为基础的能源及化工系统中不可或缺的核心技术，是进一步提高转化效率、降低污染物排放的关键所在。煤气净化技术主要包括除尘、脱硫和硫回收、脱除二氧化碳、脱除重金属及卤化物等，常规的煤气净化技术已广泛应用于煤化工和煤气

化发电系统中。随着煤气化技术的发展，煤气净化技术在规模和净化精度方面均有了长足的发展。

近十年来，煤气化联合循环发电技术已进入了商业化，这对煤气净化技术提出了不同的要求，促使常规煤净化技术向高温煤气净化发展。由于常规煤气净化工艺通常是在常温状态下运行，从气化炉产生的高温煤气必须经过冷却降温才能进入煤气净化工艺，这使发电系统损失了大量的有效能。为了提高转化效率，高温煤气净化技术应运而生。高温煤气净化工艺能够提高效率并简化系统、降低造价，已成为国际能源领域研究开发的热点。然而，高温煤气净化技术尚未实现商业化，仍有许多技术难题有待解决。

以煤气化为基础的能源和化工系统的发展，为人们描绘了能源梯级利用的、环境污染最小化、成本最低而效率最大化的前景，并预留了减排二氧化碳和通向氢能经济的技术窗口，同时也对煤气净化技术提出了更高的要求。

本书的作者作为项目负责人，完成了“八五”攻关项目“整体煤气化联合循环（IGCC）示范项目技术可行性研究”、“九五”攻关专题“高温煤气除尘工艺和设备的研究开发”和“高温煤气脱硫工艺和设备的研究开发”、国家重点基础研究发展规划（973）课题“煤气高温净化”。作者对化工行业的煤气净化技术进行了比较研究，结合世界上已投运 IGCC 示范电站净化系统的选择及运行情况，提出了我国第一座 IGCC 示范电站净化系统的选择意见。同时，作者还进行了高温煤气除尘、脱硫、脱氯、脱碱金属的理论和试验研究，完善了高温煤气净化的基础理论，并开发出了几种高温净化工艺和脱除剂。本书是在上述研究的基础上，结合国内外煤气净化技术的实践经验编著而成的。

为了推动以煤气化为基础的能源、电力和化工系统的应用和发展，能使更多的煤化工和能源工作者熟悉煤气净化基本理论和工艺设备，特编著本书，以供读者参考。本书内容全面，突出先进性和实用性，可供能源、电力、化工、机械、环保等行业的科研、教学、设计等技术人员使用。

本书共分 10 章，第 1 章介绍煤气净化的基础理论，第 2 章到第 5 章介绍煤气脱硫技术，第 6 章介绍煤气除尘技术，第 7 章、第 8 章介绍一氧化碳变换和二氧化碳脱除，第 9 章介绍卤化物、砷和碱金属的脱除，第 10 章介绍煤气净化工艺在 IGCC 中的应用。

本书第 1 章、第 7 章、第 8 章、第 10 章由许世森教授执笔，第 2 章到第 5 章由李春虎教授执笔，第 6 章、第 9 章由郜时旺博士执笔。陶继业、蔡铭、刘练波等同志为本书提供了许多文献资料和图表。许世森教授负责了全书的统稿。

由于水平和学识所限，书中疏漏及不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

本书部分章节引用了国内外一些专家学者的宝贵经验和研究结果，对他们的卓越工作，在此致以深切敬意。

作 者
2005 年 6 月

目 录

第 1 章 煤气净化理论基础	1
1.1 气固分离	1
1.1.1 气固分离的目的与要求	1
1.1.2 颗粒捕集分离的一般机理	2
1.1.3 气固分离设备的主要性能指标	8
1.1.4 气固分离设备的分类	10
1.2 吸收	12
1.2.1 概述	12
1.2.2 气体在液体中的溶解度——汽液平衡关系	15
1.2.3 相际传质	17
1.3 精馏	24
1.3.1 精馏原理	24
1.3.2 精馏过程的物料衡算	30
1.3.3 精馏过程的热量衡算	32
1.3.4 平衡级计算	36
1.3.5 连续精馏塔的求解	37
1.3.6 其他精馏	40
1.4 吸附	43
1.4.1 吸附过程	43
1.4.2 吸附平衡	46
1.4.3 物质传递	54
1.4.4 吸附分离过程	55
1.5 萃取	56
1.5.1 液-液萃取过程	56

1.5.2	液-液萃取应用于有机物质的分离	57
1.5.3	液-液萃取应用于无机物质的分离	59
1.5.4	液-液萃取的常用术语	63
1.5.5	萃取剂的选择	65
	参考文献	67
第2章	煤气湿法脱硫	69
2.1	硫化物脱除总论	69
2.2	湿法脱硫	70
2.2.1	低温甲醇洗法 (Rectisol)	70
2.2.2	环丁砜法	74
2.2.3	烷基醇胺法 (MEA、DEA、DIPA 和 MDEA)	76
2.2.4	NHD (Selexol) 法	82
2.2.5	蒽醌二磺酸法 (ADA 法)	86
2.2.6	其他脱硫方法	88
	参考文献	104
第3章	煤气干法脱硫	106
3.1	前言	106
3.2	各种脱硫剂	109
3.2.1	铁系脱硫剂	109
3.2.2	铝系有机硫水解催化剂	115
3.2.3	活性炭系脱硫剂	127
3.2.4	氧化锌脱硫剂	137
3.2.5	分子筛系脱硫剂	146
3.2.6	铁锰催化剂 (铁锰锌系脱硫剂)	147
3.3	脱硫工艺流程	153
	参考文献	156
第4章	煤气高温脱硫	163
4.1	绪论	163
4.2	目前研究过的高温煤气脱硫剂以及研究现状	166

4.2.1	单金属氧化物	167
4.2.2	复合金属氧化物	171
4.3	氧化铁脱硫剂脱硫过程中氧化铁的晶型变化及 相关化学过程	175
4.3.1	前言	175
4.3.2	氧化铁及其硫化物的结构与晶型	175
4.3.3	还原气氛中氧化铁的还原过程	177
4.3.4	还原过程伴随的副反应及其影响	177
4.3.5	硫化过程反应	178
4.3.6	氧化铁脱硫剂再生过程反应	178
4.3.7	氧化铁脱硫剂的真正脱硫过程分析	179
4.4	固定床反应器中氧化铁高温煤气脱硫剂的硫化/再生 性能研究	179
4.4.1	引言	179
4.4.2	试验装置与试验条件	180
4.4.3	脱硫剂的活性评价指标	182
4.4.4	结果与讨论	182
4.5	氧化铁脱硫剂在硫化/再生循环过程中的结构变化	197
4.5.1	前言	197
4.5.2	试验仪器	198
4.5.3	结果分析与讨论	198
4.6	脱硫剂在煅烧、硫化/再生循环中的 XRD 表征	205
4.6.1	引言	205
4.6.2	试验仪器与条件	205
4.7	高温煤气脱硫剂还原硫化行为的热重研究与动力学 表征	215
4.7.1	引言	215
4.7.2	试验装置及条件	215
4.7.3	结果与讨论	218
4.8	ZnFe_2O_4 脱硫剂的还原、硫化与再生	236

4.8.1 还原	236
4.8.2 硫化	240
4.8.3 再生	244
4.9 氧化铈高温煤气脱硫剂	248
4.9.1 前言	248
4.9.2 氧化铈脱硫剂	250
参考文献	263
第5章 硫回收工艺	267
5.1 克劳斯 (Claus) 法	267
5.1.1 基本原理	267
5.1.2 工艺流程	268
5.2 Scot 硫回收工艺	271
参考文献	273
第6章 煤气除尘	274
6.1 煤气除尘机理	274
6.2 湿法除尘工艺和设备	278
6.2.1 文丘里除尘器	278
6.2.2 冷却及除尘设备	281
6.3 干法除尘工艺和设备	283
6.3.1 高温旋风分离器	284
6.3.2 移动床颗粒层过滤器	300
6.3.3 高温陶瓷过滤器	327
6.4 除尘工艺和设备的综合评价	345
参考文献	347
第7章 一氧化碳变换	351
7.1 物理化学基础	351
7.1.1 变换反应的热效应	352
7.1.2 变换反应的平衡常数	352
7.1.3 一氧化碳变换率和平衡变换率	354
7.2 工艺流程和设备	357

7.2.1	一氧化碳变换的工艺流程	357
7.2.2	一氧化碳变换的主要设备	358
7.3	变换的催化剂	363
7.3.1	一氧化碳变换催化剂的发展情况	363
7.3.2	一氧化碳变换催化剂的制造	364
7.3.3	一氧化碳变换催化剂的选择	365
7.3.4	高温变换催化剂及其动力学	371
7.3.5	低温变换催化剂及其动力学	377
7.3.6	宽温(耐硫)变换催化剂及其动力学	387
	参考文献	391
第8章	二氧化碳的脱除	393
8.1	物理化学基础	393
8.2	主要的工艺流程	395
8.2.1	低温甲醇法	395
8.2.2	聚乙二醇二甲醚	399
8.2.3	碳酸丙烯酯法	401
8.2.4	改良热钾碱法	403
8.2.5	甲基二乙醇胺法	406
8.2.6	氨水吸收法	408
8.2.7	其他脱碳方法简介	410
8.3	脱除工艺的比较和选择	413
8.3.1	脱除 CO ₂ 方法的比较	413
8.3.2	脱除 CO ₂ 方法的选择	420
8.3.3	中国应用于生产的各种脱 CO ₂ 工艺	422
	参考文献	422
第9章	煤气中其他杂质的脱除	425
9.1	卤化物的脱除	426
9.1.1	高温煤气中氯化氢脱除特性与脱氯剂开发	428
9.1.2	高温煤气中氯化氢脱除反应动力学研究	441
9.2	煤气中微量砷的脱除	455

9.2.1	煤气化时煤中砷含量的转移	455
9.2.2	煤气中砷化物的危害	458
9.2.3	煤气中砷的脱除	459
9.3	高温煤气中碱金属的脱除	461
9.3.1	高温煤气中碱金属蒸气脱除研究	463
9.3.2	高温煤气中碱金属蒸气脱除机理与反应动力学	475
	参考文献	485
第 10 章	煤气净化工艺在 IGCC 中的应用	489
10.1	IGCC 系统对煤气净化的要求	489
10.2	IGCC 常温煤气净化工艺	491
10.2.1	常温煤气除尘工艺	491
10.2.2	常温煤气脱硫工艺	492
10.3	IGCC 高温净化商业应用的前景	496
10.4	IGCC 示范电站中煤气净化工艺技术特点及运行 状况	499
	参考文献	509

第 1 章 煤气净化理论基础

1.1 气固分离

1.1.1 气固分离的目的与要求

气固分离是一个重要的化工单元操作，在一切伴有气固两相的生产过程中，它是不可缺少的一个环节，在化工、石油、煤炭、冶金、电力、化肥、水泥、纺织、食品、轻工等工业以及环境保护工程中有着广泛的应用。

气固分离的工业应用按其目的要求可以归纳成三大类。

① 回收有用的物料 如在各种流化床反应器内将催化剂回收返回床层；如在化肥、农药、颜料、洗涤剂及各种聚合物等的气流干燥过程中收集粉料产品；又如在有色金属冶炼过程中回收贵重的金属粉末等。

② 获得洁净的气体 如在硫酸生产中，通过硫铁矿焙烧制备的原料气必须除去砷、硒等微粒，保证后道生产工序的顺利进行。在天然气进入合成氨厂的大型离心压缩机之前必须除净其中所含的细尘，以保证压缩机的安全运转。炼油厂催化裂化再生烟气的能量回收，需将高温烟气中大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒除净，才能保证高温烟气轮机的长周期安全运行。

③ 净化废气保护环境 各国对于燃煤锅炉、炼钢炉、有色金属冶炼炉、矿烧结机、水泥窑以及炭黑生产、石灰煅烧、颜料、复合磷肥等生产中的尾气排放要求都有明确的规定。例如美国环保局规定排尘浓度的几何平均值不大于 $75\text{mg}/\text{m}^3$ （标准状态）（保证人

体健康的初级标准)，每年一次在 24h 内的最大值不大于 $260 \sim 150\text{mg}/\text{m}^3$ （标准状态）。我国目前的规定（GBJ 4—73）是：工业及采暖锅炉的排尘浓度不得大于 $200\text{mg}/\text{m}^3$ （标准状态）；水泥粉尘排放浓度不得大于 $150\text{mg}/\text{m}^3$ （标准状态）；硫酸雾排放浓度不得高于 $260\text{mg}/\text{m}^3$ （标准状态）（排气筒高度在 $30 \sim 45\text{m}$ 间）。

当然，上述三类目的不是截然分开的，对于某一工业应用，可能是三者兼而有之的。

1.1.2 颗粒捕集分离的一般机理

1.1.2.1 颗粒捕集分离的一般概念

如图 1-1 所示，含有固粒的气体进入分离区，在某几种力的作用下，颗粒偏离气流，经过足够的时间后，移到了分界面上，附着在上面，并不断被除去，以便为新的颗粒继续附着在上面创造条件。

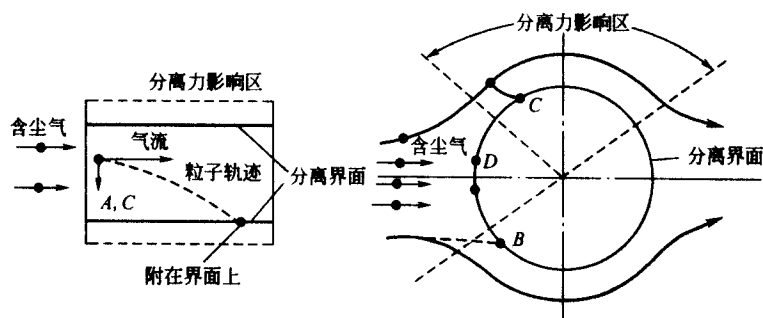


图 1-1 颗粒捕集机理示意

由此可见，要从气流中将颗粒分离出来，必备的基本条件是：
①有分离界面可让颗粒附着在上面，如容器器壁、某固体表面、大颗粒物料表面、织物或纤维表面、液滴或液膜等；②有使颗粒运动轨迹偏离气体流线的的作用力，常见的有重力（A）、离心力（A）、惯性力（B）、扩散（C）、静电力（A）、直接拦截（D）等，此外还有热聚力、声波和光压等；③有足够的时间使颗粒移到分离界面

上，这就要求控制含气气流的流速；④能使附着在界面上的颗粒不断被除去而不会重新返混入气流内，这就是排料过程，有连续式和间歇式两种。

1.1.2.2 颗粒捕集分离的基本模型

气固分离方法很多，但从分离机理看，它们的基本物理模型有三种。

(1) 塞流模型

如图 1-2 所示，颗粒完全不返混，气流带动颗粒前进的速度为 v ，捕集力推动颗粒向捕集界面移动的速度为 u_i ，则颗粒向捕集界面移动的轨迹可

表示为： $\frac{dh}{dl} = \frac{u_i}{v}$ 。

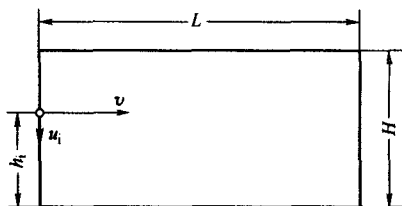


图 1-2 塞流模型

现设有一颗颗粒，原始位置在 h_i 处，沿气流方向移动了 l_i 后就被捕集下来。若 $h_i \leq l_i$ ，

则其分离效率为 100%。于是有一个临界原始位置 h_{ci} ，该处的颗粒沿气流方向移动的距离恰等于 L ，即：

$$\int_0^{h_{ci}} dh = h_{ci} \int_0^L \frac{u_i}{v} dl$$

设在入口处，该颗粒在 H 高度上是均匀分布的，则该颗粒分离效率便可表示为：

$$\eta_h = \frac{h_{ci}}{H} = \int_0^L \frac{u_i}{vH} dl \quad (1-1)$$

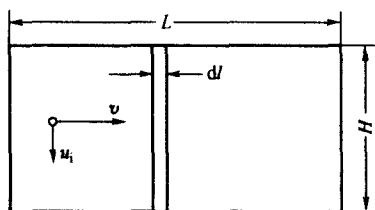


图 1-3 横混模型

(2) 横混模型

由于湍流扩散，此模型假设颗粒在捕集分离空间的横截面上是混合均匀的，沿轴向上则近于塞流。如图 1-3 所示，在 dt 时间内，气流带动颗粒走过距离 dl ，同时捕集力使颗粒