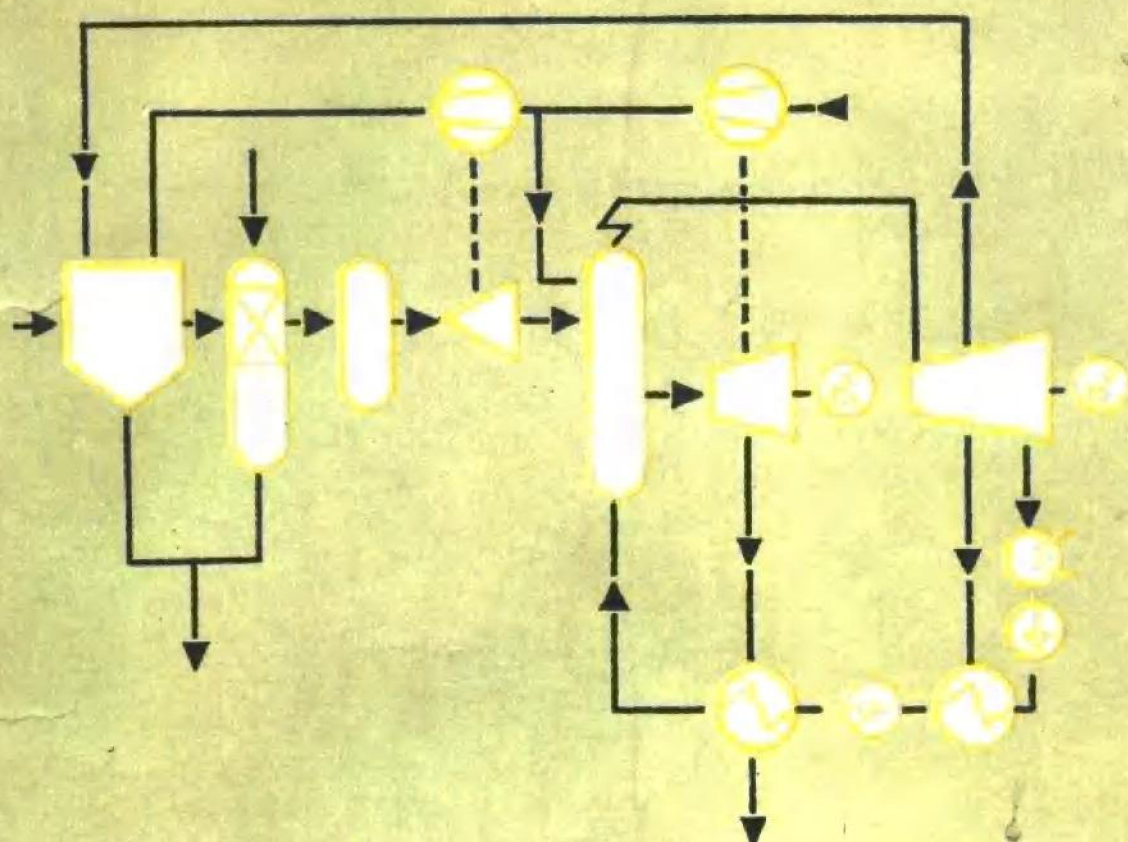




煤炭 加压力化

邓 渊 等 编著
赵 宗 燠 审定

中国建筑工业出版社

煤炭加压气化

邓 渊等 编著

赵宗燠 审定

中国铁道工业出版社

序

煤炭、石油、天然气等地下可燃矿物资源，不但是今后一、二百年新旧能源过渡期间的主要能源，而且将日益成为现代化工业的重要粮食（工业原料）。这些可燃物质是属于非再得性的，用一点，少一点，不能再得。因此，在应用中如何运用先进科学技术，尽量提高其利用效率，已成为科技界研究试验重大课题之一。

地下最主要的可燃矿是煤类，在当前及今后一、二个世纪，它将是能源及原料供应的主要来源。同时，煤炭又是一种固态物质，储运和使用既不方便，燃烧和反应也难完全，而且更有害于环境保护。如何将固态的煤转化为优越的流态（液态和气态）物质，是一个急待解决的问题。能源界专家和科技人员们认为：采用先进气化过程，将煤类先经气化、净化，制得清洁气态燃料或原料，然后应用，这是在技术上成熟、经济上可行、也是对环境保护一种有效的解决办法。

煤的气化工艺的开拓，至少有一个半世纪的历史。但是，现代化的气化炉型则始于三十年代末期。当前，综合效率较高、工艺成熟、推广应用广泛、操作稳定，而且正在不断地向前发展的炉型，应该说是鲁奇式加压气化炉。此种炉型的主要优点有：不选择煤种，不与冶金和其它工业争原料；在逆流移动床和加压条件下，换热好，停留时间长，气化剂体积浓度高，气化强度大。因此，气化效率可达85%左右，容积效率比其它常压或低压炉型高若干倍；在压力下，气体流速低，带出物极少，颇易净化；炉温不高，不需特殊钢材和高级耐火材料；能副产（也可不副产）氨、酚、甲烷、轻质油、焦油等化工产品，并且综合利用也好，等等。至于不足之处，在长期大型工业化中，均已获得恰当的改进和解决。

本书系统地就煤炭加压气化的应用基础、工程原理、设计计算、炉型结构和操作管理等方面加以论述，并对城市煤气及化工合成应用方面也作了比较详细的介绍。因此可以认为，这是一本从原理到设计应用较为完备的专著，可供从事气化工作的工程技术人员，大专院校师生参考之用。这本书的编著，对我国现代化加压气化工程技术的发展，将会起到一定地促进作用。特赘数语，乐为推介。

赵宗燠

1981年3月于北京

前 言

世界上许多工业国家采用煤炭加压气化生产城市煤气、合成氨、人造石油和代用天然气，并开发研究煤气-蒸汽联合循环法发电技术。煤炭加压气化是合理利用煤能，生产各种燃料气、原料气和还原气的重要基础，在国民经济中占有十分重要的位置。

1964年我国已建立了煤炭加压气化试验基地，并应用于生产化肥。实践证明，这种气化方法技术成熟，运行可靠，并可利用劣质煤，从而降低了生产化肥的成本，因此受到普遍重视。目前一些有条件的城市，正从事加压气化煤气厂的设计与筹建工作。此外，有关部门也准备将加压气化法用于生产低热值煤气，进行联合循环法发电技术的试验研究。但是，现在国内还缺少有关煤炭加压气化方面的技术书籍。为此，我们总结了十几年来从事煤炭加压气化的科研与设计工作的经验和体会，并参考了国内外有关技术资料，编写了此书。

本书是由国家城市建设总局天津市政工程设计院几位工程师编写的，由邓渊负责主编，梁安馨编写了第五章和六、七章的部分内容，并参加校核及部分图纸绘制工作；郑明义编写了第七章的部分内容；项友谦和朱翱提供了许多国内外资料和校核工作；范良君承担了书稿整理与图纸绘制工作。

本书在编写过程中，承蒙全国煤炭气化液化领导小组顾问、北京市能源学会理事长赵宗燠总工程师的支持和指导，并在百忙中对书稿进行了审阅，对我们帮助很大，特此致谢。

我们在从事煤炭加压气化的科研与设计工作期间，曾得到沈阳市煤气化设计研究所、北京煤炭科学研究院和云南解放军化肥厂的热情帮助；梁启周先生曾为我们翻译了许多德文资料，在此深表谢忱。

编著此类书籍，我们是初次尝试，限于水平，错误与不当之处，请读者指正。

目 录

绪 论.....	1	第一节 煤气的发热值及组成.....	97
第一节 煤炭加压气化简介.....	1	第二节 煤气的产率.....	98
第二节 加压气化的发展.....	3	第三节 燃料的损失.....	99
第三节 加压气化在国民经济中的作用.....	5	第四节 气化过程的物料衡算.....	100
第一章 加压气化反应的理论基础.....	9	第五节 气化过程的热量衡算和各种效率的计算.....	109
第一节 概论.....	9	第六章 加压气化炉的炉型和构造.....	116
第二节 加压气化反应的物理化学基础.....	10	第一节 加压气化炉的几种炉型.....	116
第三节 加压气化的反应.....	17	第二节 加压气化炉的基本结构.....	129
第二章 加压气化原理.....	29	第三节 加煤和出灰的自控操纵.....	142
第一节 理想的加压气化过程.....	29	第七章 加压气化生产工艺.....	151
第二节 实际的加压气化过程.....	34	第一节 引言.....	151
第三章 煤的性质对加压气化的影响.....	52	第二节 生产工艺总流程.....	152
第一节 煤种对加压气化的影响.....	52	第三节 制气工艺.....	174
第二节 煤的性质对加压气化的影响.....	64	第四节 冷凝系统.....	182
第四章 加压气化炉煤气生产操作条件的研究.....	79	第五节 轻质油蒸气的回收.....	188
第一节 气化压力.....	79	第六节 一氧化碳的变换.....	196
第二节 气化层及气化剂的温度.....	84	第七节 脱硫和脱二氧化碳.....	205
第三节 汽氧比的选择.....	87	第八章 加压气化炉的操作管理.....	221
第四节 液态排渣气化法.....	89	第一节 生产过程的控制与管理.....	221
第五节 气化强度及加压气化炉的生产能力.....	92	第二节 点火与开工.....	225
第六节 用二氧化碳代替部分水蒸气的气化法.....	93	第三节 正常运行管理.....	228
第五章 加压气化炉煤气生产的各项指标.....	95	第四节 停炉与开炉的操作管理.....	230
		第五节 一般事故与故障的处理.....	233
		参考文献.....	236

绪 论

第一节 煤炭加压气化简介

一、煤的气化定义

煤炭在高温条件下，与气化剂进行热化学反应制得煤气的过程，称为煤炭的气化。

进行煤炭气化作业的设备，叫煤气发生炉，或简称气化炉；在炉中进行气化的各种煤或焦炭，称为气化原料；气化剂包括氧或含氧物质（空气、水蒸气与二氧化碳等）。

煤是一种固体化石燃料，与一般气体燃料相比，其元素组成中的碳氢比甚高。煤的气化，实质上是改变燃料中碳氢比结构的过程。现将几种燃料的碳氢比（重量）列于表绪-1。

几种燃料的碳氢比(重量)

表 绪-1

燃 料 种 类		含 碳 量(%)	含 氢 量(%)	碳 氢 比
固 体 燃 料	泥 煤	53~60	5~6	10~12
	褐 煤	55~73	4~8	13~18
	烟 煤	80~90	4~6	14~22
	无 烟 煤	92~97	1~3	30~70
液 体 燃 料	煤 焦 油	86.6	7.5	11.5
	页 岩 焦 油	85.06	12.67	6.75
	石 油	86.0	13.3	6.5
	汽 油	84.6	15.3	5.5
气 体 燃 料	甲 烷	75.0	25.0	3.0
	中热值煤气	50~70	25~50	1~4
	低热值煤气			3~6

当煤气作为气体燃料使用时，其有效成分为一氧化碳、氢和甲烷。一般城市煤气要求发热值在3500千卡/标米³以上，热值太低将影响输配系统的经济性。当煤气作为各种化工合成工业的原料气时，其有效成分为一氧化碳和氢气，经净化处理后，要求这两种成分含量在80%以上。

二、煤的各种气化方法

根据气化剂的压力不同，煤的气化方法一般分成常压气化和加压气化。

常压气化的煤气发热值较低，在采用间歇法生产水煤气时，发热值也仅有 2500 千卡/标米³左右，要进一步使发热值提高是十分困难和不经济的。因此，这种气化方法达不到城市煤气的质量要求，仅作为一些工厂内的气体燃料和生产合成氨的原料气。为了解决上述问题，加压气化法就应运而生。

根据气化原料的粒度及其运动方式，煤的气化方法又可分为移动床、流化床和气流床法。

在这些气化方法中，按照加热方式，又可分为外热式、内热式、自热式和热载体式等；按照排渣的方式，又可分为固态排渣和液态排渣；按照气-固接触方式，又可分为逆流操作和并流操作。

目前，加压气化法中成熟的炉型是鲁奇炉。这也是本书论述的重点。

三、鲁奇式加压气化法及其特点

鲁奇式加压气化法是一个自热式、逆流移动床生产工艺，采用氧气-水蒸气或空气-水蒸气为气化剂，在20~30公斤/厘米²的压力和900~1100°C的温度条件下对煤炭进行气化。制得的煤气经脱除二氧化碳后的发热值在4000千卡/标米³左右。

鲁奇炉的生产方式主要有固态排渣与液态排渣两种。

鲁奇式加压气化法与其它气化法比较，有如下优点：

1. 原料方面

(1) 可以采用灰熔点较低的煤。

(2) 可以采用粒度较小（一般在5~25毫米）的煤，对煤的机械强度和热稳定性的要求较低。

(3) 可采用一些水分较高（例如20~30%）和灰分较高（例如30%）的劣质煤，并生产出优质的城市煤气，这在其它一些气化方法中是难以实现的。

(4) 近年来，经过改进的鲁奇炉，已能气化一般粘结性和稍强粘结性的煤，这就大大地扩大气化用煤的选择范围。

(5) 耗氧量低，在20公斤/厘米²压力下气化所需的氧气量仅为常压气化时的 $\frac{1}{3} \sim \frac{2}{3}$ ，压力更高还可降低。

2. 生产过程方面

(1) 气化炉的生产能力高。如以水分为20~25%的褐煤来说，气化炉的操作强度在2500公斤/米²·时左右，这要比一般常压气化炉高4~6倍。

(2) 气化过程是连续进行的，有利于实现自动化。

(3) 产气压力高，可以缩小设备和管道的尺寸，降低单位产气量的金属消耗量和减少投资。

3. 气化产物方面

(1) 可以得到各种有价值的焦油和轻质油副产品，前者产率近于低温干馏（例如以煤的可燃物计算达8~9%），后者的产率甚至比低温干馏还多。

(2) 压力高的煤气也易于净化处理，副产品的回收率比较高。

(3) 通过改变气化压力和气化剂的汽氧比等条件，以及通过对气化炉生产的煤气净化加工处理后，几乎可以制得H₂/CO各种不同比例的化工合成原料气，从而大大地发挥了加压气化技术的应用范围。

4. 煤气输送方面

(1) 可以降低动力消耗。据计算，在30公斤/厘米²压力下用氧-水蒸气混合物作为

气化剂时，所需压缩的氧气，约占所制得煤气体积的14~15%，这比常压造气后再压缩到30公斤/厘米²几乎可节省动力2/3。

(2) 煤气从加压气化炉中出来时所具有的压力可以被利用于远距离输送(或用于化工合成)，在20公斤/厘米²压力下气化时，中间不用再设立加压站，便可将煤气输送到150公里以外的地区。因此，一些煤气生产厂可以设立在矿区附近，从而减少了煤的运输费用。

但是，鲁奇式加压气化法也存在下列缺点：

(1) 除具有高压工厂所固有的复杂性以外，固态排渣的鲁奇炉中水蒸气的分解率低。常压气化炉中水蒸气分解率约50%左右，而在20公斤/厘米²压力下水蒸气分解率仅能达到32~38%。这样，就需耗用大量的高压水蒸气。近年来，新发展的液态排渣式鲁奇炉，水蒸气的消耗量就可大大降低，水蒸气分解率为95%左右。

(2) 在生产运行中，设备的损坏与检修较为频繁，因此生产运行开工率比较低，一般在75~85%。

(3) 需要昂贵的制氧装置。在制氧装置中的空压机、氧压机采用电动时，则煤气生产的电耗较大，电费占煤气生产成本的 $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{4}$ ，因此降低氧气生产成本是十分重要的。目前，国外一些大型化工煤气工厂的动力主要是采用蒸汽轮机，并从蒸汽轮机中间抽出一部分背压水蒸气供气化、净化用，这种动力利用形式效率最高，氧气的生产成本最低，是值得借鉴的。

第二节 加压气化的发展

早在1925年德国已开始试验褐煤的加压富氧气化。在1927~1928年间德国的鲁奇(Lurgi)公司在东易北河的褐煤矿区，用褐煤成型制成煤砖或煤团进行完全气化，生产城市煤气来供应易北河以东的地区。在常压下用氧气操作的煤砖气化炉的试验中，德拉威(Drawe)教授发现所产生的粗煤气经过净化后，进行加压分离出二氧化碳，从而使煤气中的有效组分提高，其煤气发热值也有所提高。但煤砖的价格昂贵，在常压下操作的产量又有限，特别是用在压缩粗煤气方面所需的费用大。因此，这种工艺生产由于不经济而停顿下来。

但是，德拉威的这个发现，引导和启发人们进行加压气化工艺的研究。最初进行这种气化方法研究的有底希勒(Pichler)、达努拉特(Danulat)和胡卜曼(Hubmann)等人。

达努拉特博士曾经计算在20公斤/厘米²压力和1000°K绝对温度下的平衡气体内，大约含有20%的甲烷成分，在分离出二氧化碳后甚至可能达到30%。在此阶段，胡卜曼工程师也作了加压气化炉的草图设计。

小型试验的结果证实了加压气化理论的正确性，这一切都是在德国鲁奇公司内获得的，故名鲁奇式加压气化法。

鲁奇炉的技术发展主要分为三个阶段。

第一阶段(1930~1954年) 主要为了生产城市煤气，于1936年在德意志民主共和国希尔士斐尔德(Hirschfelde)建立了试验装置，气化炉直径1.1米，做了很多试验工

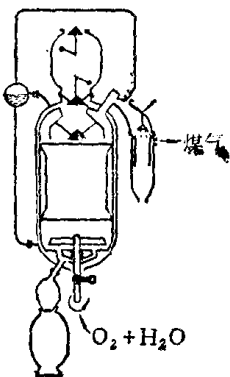
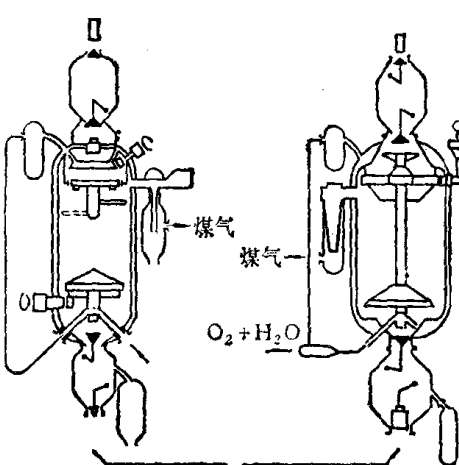
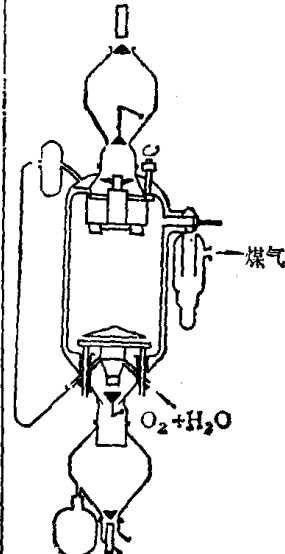
作, 根据取得的试验成果设计了第一代工业生产装置, 于1939年建成投产。第一代气化炉的结构特点是设有内衬和边置灰斗, 气化剂通过炉篦的主动轴送入, 该炉型只能气化非粘结性煤, 且气化强度较低。

第二阶段(1954~1969年) 为了能够气化弱粘结性的烟煤和生产合成原料气, 提高单炉生产能力, 德意志联邦共和国的鲁尔煤气公司与鲁奇公司合作, 在霍尔登(Holten)建立了一套试验装置, 于1950~1954年期间, 对来自世界各地的许多煤种做了加压气化试验与一些生产参数的条件试验。进行过试验的煤种有: 泥煤、褐煤、次烟煤、长焰煤、贫煤和无烟煤, 其中有的煤种组成非常特殊, 例如灰含量高达30~40%, 硫含量高达10%。此外, 还对一些软褐煤制成煤砖后进行了试验。

根据在霍尔登的试验结果设计了第二代鲁奇炉, 并相继建设了一大批工厂, 如用弱粘

鲁奇炉的发展概况

表 绪-2

炉型 项目	第 一 代	第 二 代	第 三 代	第四代
时间(年)	1939~1954	1954~1969	1969	1978
炉型结构	 (1)	 (2)	 (3)	
特 征	1. 设有内衬 2. 边置灰斗 3. 气化剂通过炉篦的主动轴输入	1. 取消内衬 2. 中轴置灰斗	设有旋转的布煤器和搅拌装置	正在试验大直径的气化炉
适用煤种	褐 煤	褐煤/弱粘结性煤	除粘结性太强外的所有煤种	同左
直 径 (毫米)	2600	2600/3700	3800	5000
单 台 产气量 (标米 ³ 粗 煤气/时)	5000~8000	14000~17000/32000~45000	35000~50000	75000

结性煤操作的德意志联邦共和国的道尔斯登厂、英国的韦斯菲尔德和克莱希尔等城市煤气生产厂，用于生产合成油的南非萨索尔厂，生产合成氨的巴基斯坦巴美肥料厂，南朝鲜的罗州尿素厂，苏联的雪金煤气厂，以及德意志民主共和国的黑水泵厂等。

第三阶段（1969年以后）为了解决今后的能源供应，代用天然气（S·N·G）的生产引起人们重视，此期间在韦斯菲尔德及萨索尔的气化炉中对美国西部及东部煤种进行试验，进一步改进鲁奇炉，使之能够气化一般粘结性烟煤，扩大了煤种使用范围。

第三代鲁奇炉内径为3.8米，每小时生产能力是35000~50000标米³粗煤气。使用厂有：德意志联邦共和国律伦发电厂和正在建设的美国爱迪生电力公司（芝加哥）发电厂，是用于生产清洁的低热值煤气进行联合循环法发电；萨索尔I期的扩建和II期的新建；美国所筹建的五座大型生产代用天然气工厂，都将采用这种气化炉型。

1974年萨索尔厂和鲁奇公司商定，在萨索尔堡建造和安装直径为5米的第四代加压气化炉。这种气化炉几乎能适应各种煤种，生产的粗煤气量超过70000标米³/时，比第三代加压气化炉高50%左右。

鲁奇炉的发展概况列于表绪-2。

此外，在韦斯菲尔德厂正进行着液态排渣加压气化炉的试验研究工作。出发点是提高进炉水蒸气的利用系数，减少为防止炉内结渣而过量供气化反应的水蒸气，使燃烧区温度高于灰熔点，灰渣是以液态形式排出，类似于高炉的生产操作。由于床层温度高，与标准鲁奇炉相比，生产能力可以提高3~4倍。

这种新气化炉的发展，进一步扩大了煤种的使用范围，使一些低灰熔点、低反应性的煤也能应用于加压气化炉。由于这两种气化炉型的互相补充，使鲁奇加压气化法在煤的气化领域内，仍然保持在前列地位。

鲁奇公司也在道尔斯登厂积极从事“鲁尔-100巴”的试验研究，将气化炉的操作压力提高到100巴（1巴=1.02公斤/厘米²），研究生产代用天然气。随着气化压力的提高，氧耗量大大降低，在城市煤气生产中将会有一定的发展前途。

第三节 加压气化在国民经济中的作用

一、进行煤能的提级使用——生产城市煤气

近年来，在世界上由于石油和天然气的日益短缺，能源将重新回到以煤为主的时代。但由于煤的组成十分庞杂，含有大量灰分和其它有害物质，储运与使用不便，作为一次能源直接燃用的热效低，对环境污染严重。因此，今后煤作为能源，应与六十年代前仅直接用有所不同，而是开展煤的综合利用，将煤转化为利用效率高、便于输送和干净的二次能源。

在进行煤能的提级换代的技术中，是以煤的气化法为主。这是因为其技术上成熟，经济上现实可行，并已大规模用于工业生产的缘故。

在现代化的城市建设中，城市煤气供应是一个重要组成部分。这是由于使用气体燃料远比固体燃料优越，在许多方面甚至比液体燃料优越。使用城市煤气的优点主要有：

（1）燃烧热效率高，温度稳定。几种燃料使用时热效率比较，列于表绪-3。

城市居民使用的小煤炉，热能利用率很低，只有15~20%。一座一百万人口的城市，

仅民用（不包括取暖）和商业用，每年就需要四十万吨标准煤，折原煤五十万吨。如果将煤制成气体燃料供应民用，比煤直接燃烧的热效率要提高1~2倍，在考虑到煤制气的效率和制气所消耗的电、水蒸气等的用煤量后，民用煤尚可节约1/3左右。所以，从合理利用煤炭资源和提高能量利用率来看，城市民用燃料发展煤气很有必要。

几种燃料热效率(%)的比较 表 绪-3

燃料用途	燃 料 种 类		
	煤	油	煤 气
居民做饭	15~20	~40	55~60
公用事业	15~20	~30	55~60
一般锅炉	50~60	~50	60~80
电厂锅炉	80~90	88~95	~90

(2) 有利于防止环境污染。从环境卫生来说，一座一百万居民的城市，烧煤后的灰渣每天就有150吨，飞灰36吨，二氧化硫8吨。改革城市燃料的结构，制备“洁净燃料”，唯有使用气体燃料才是消除和减轻大气污染，改善城市环境卫生的有效出路。

(3) 有利于提高工业产品的质量，输送和使用方便，易于调节和自动化。城市煤气在机械加工工业、电力和玻璃制品工业、化学工业、纤维工业、食品工业、油漆、印刷工业等方面应用很广，许多高、精、尖产品更是非用气体燃料不可。使用气体燃料，生产线易于实现自动化，可以提高劳动生产率、改善操作条件，对降低产品成本也是有好处的。

(4) 改善劳动与生活条件。工厂使用城市煤气后，减轻了操作工人的劳动强度；居民使用城市煤气，既方便又干净，并节省了许多家务劳动时间。

二、生产化工合成原料气

以一氧化碳和氢为基本原料，应用不同的催化剂和操作条件可以合成许多重要化工产品。因此，人们将一氧化碳和氢组成的混合气，常称为化工合成原料气，它是煤化学工业的一个重要中间产品。

煤的气化，是制造一氧化碳和氢的重要途径。由于生产的煤气组分变动范围很宽，可以满足各种化工合成生产的要求：

(1) 合成甲烷(CH_4)，生产代用天然气。

(2) 气化后的煤气，完全转化为氢，并配入氮，生产合成氨(NH_3)。

(3) 合成甲醇(CH_3OH)，甲醇与合成气反应而得到乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)，乙醇脱水得乙烯(C_2H_4)。甲醇和乙烯等都是合成纤维、合成塑料和合成橡胶的基本有机化工原料。

(4) 通过费舍尔-托罗卜史(Fischer-Tropsch)反应，一氧化碳和氢可转化为各种液体燃料、润滑剂、蜡、皂类、洗涤剂、醇类、醛类和酚类。

由合成原料气所制取的化学品如图绪-1所示。

在合成人造石油的生产过程中，作为副产品得到的低级饱和烃和不饱和烃：丙烷、丙烯、丁烷、丁烯等，它们的产率为被加工气体的15%左右。这些产物既是基本有机合成工业的宝贵原料，也可作为液化石油气供应城市民用。

合成氨的生产所用的原料以及所用的加压机械设备与合成甲醇的生产都有共同之处，所以甲醇的生产常常是附设在合成氨厂内的。我国新近发展的联合制合成氨和甲醇的方法，是在一个生产流程中同时生产甲醇和氨，是一项较新技术。

近年来，煤的加压气化法的发展趋势是建立城市煤气——化工合成联合生产工厂，使

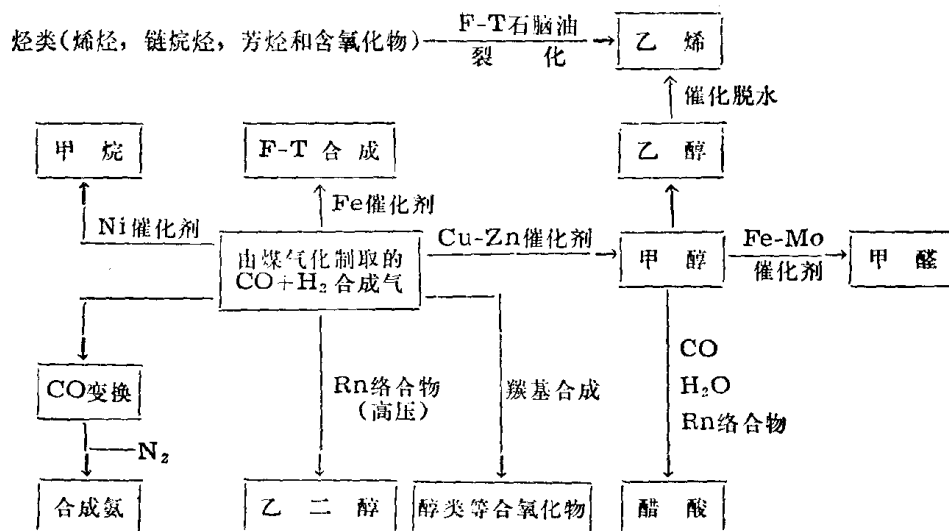


图 绪-1 由合成原料气所制取的化学品

得气化后的煤气中各种组分和副产品得到最为经济合理的利用，如将氢和一氧化碳生产甲醇和合成氨，这样既可浓缩煤气中热值高的甲烷馏分，用于城市煤气，又可得到贵重的化工产品。这样的联产方案，可以使煤气生产成本最低，接近于天然气的生产。以一个规模为1000吨/天的合成氨厂为例，联产城市煤气时设备投资仅增加10%左右，而副产的煤气就够100多万城市居民使用，煤气成本仅为鲁奇炉单产城市煤气工厂的1/3左右。联产方案，技术成熟，经济效果好，这对解决我国城市煤气的气源问题有现实意义。

采用联产甲醇方案时，甲醇的生产可以作为一种城市煤气季节不均衡使用的调节手段。

甲醇不仅能直接与汽油掺烧，节约汽油，几乎不产生污染大气的有害物质，并是基本有机合成化工原料。因此发展甲醇工业，对发展我国能源、塑料、合成纤维、农药、合成橡胶等工业都有很多好处。

三、在电力工业中的应用

七十年代以来，一些工业发达国家开展了联合循环法发电的研究，即先将煤进行气化、净化，制得所谓“洁净燃料”，通过燃烧来驱动燃气轮机发电；高温废气的热量经废热锅炉回收后，又产生高压水蒸气来驱动蒸汽轮机发电。如美国能源开发署（ERDA），电力研究所（EPRI），煤炭研究局（OCR）、通用电气公司（GE）和西屋燃气工程公司（CW），以及德意志联邦共和国的鲁奇公司、斯蒂克公司都先后制定了研究计划。美国能源开发署在分析了各种新型发电方法后，认为上述联合循环法是本世纪内最有发展前途的发电方法之一。

联合循环法发电的好处是：

- （1）由于采用的是空气-水蒸气为气化剂，经煤的加压气化法生产低热值煤气，从而不用制氧设备，使这种发电成本较低，与一般直接用煤发电相比能降低10~15%；
- （2）比一般燃煤发电厂能提高发电效率约4~5%；
- （3）消除一般发电厂燃煤时放出硫化物、烟尘等对大气造成的污染。目前对大气产生的各污染源中，其中由电厂锅炉的烟囱尾气所致的约占14%。

采用燃煤和联合循环法发电的技术经济比较列于表绪-4。

近年来，美国所研究的氢燃料电池，也是把氢能转变为电能的一种装置。其作用原理与水的电解作用相反，它是以氢气为负极活性物质，以氧气或空气为正极活性物质，通过氢与氧化合生成水而放出的能量（称吉布斯或自由能）来转变为电能，热效率可达70%以上。

燃煤和联合循环法发电技术经济比较 表 绪-4

项 目	单 位	燃 煤	联合循环法
发电规模	万千瓦	60.0	67.4
煤 耗	公斤煤/度	0.352	0.320
厂 用 电	万千瓦	4.0	0.7
主变压器损耗	万千瓦	0.27	0.33
全厂供电净出力	万千瓦	55.73	66.37
建设总投资	百万美元	240.0	232.0
年运行费用	百万美元	60.03	58.49
发电成本	美分/度	2.15	1.76

氢气可以通过煤的气化制得，因此发电总效率可在50%左右。

目前在世界煤炭开采使用上，用于发电的就占50%以上，因此，采用新的煤气化发电技术的研究是十分重要的。

四、在冶金工业中的利用

煤的气化，除提供冶金工业所需的燃料外，当前更重要的是，供给铁矿石直接还原生产海绵铁所需之还原气。

近十多年来，铁矿石直接还原工艺发展很快，世界上直接还原装置的生产能力约为1150万吨/年，预计在1981年将达到2700万吨/年。其中用气态还原剂（富 $\text{CO} + \text{H}_2$ ）生产的海绵铁占91%左右。

铁矿石直接还原工艺的发展，解决了没有焦煤地区的炼铁问题。

最近，美国正在研究将煤加压气化后生产合成氨与竖炉直接还原的联合工艺流程。德意志联邦共和国鲁奇公司等也提出将煤加压气化生产的热煤气净化后，直接用来作还原气。

随着我国国民经济的不断增长，工农业、交通运输业的迅速发展，以及人民生活水平的不断提高，无论化学工业、电力工业、冶金工业、机械工业和城市建设方面，对气体燃料和原料气、还原气的要求也日益增加。

积极开展煤的气化研究，掌握和应用煤炭加压气化技术，对加速我国现代化建设是有重要意义的。

第一章 加压气化反应的理论基础

第一节 概 论

煤的加压气化是一种在压力下的高温热化学过程。在气化炉中进行的反应主要有：一是，固定碳与氧、水蒸气等气化剂之间进行的反应；二是，反应生成的气体彼此进行反应；三是，生成的气体与气化剂、固定碳相互进行反应。主要反应的热化学方程式如下：

- [1] $C + O_2 = CO_2 + 97800 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [2] $C + CO_2 = 2CO - 38400 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [3] $2C + O_2 = 2CO + 59400 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [4] $2CO + O_2 = 2CO_2 + 136200 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [5] $C + H_2O = CO + H_2 - 28150 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [6] $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 17900 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [7] $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10250 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [8] $2H_2 + O_2 = 2H_2O + 115620 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [9] $2H_2 + C = CH_4 + 20870 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [10] $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 49250 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [11] $2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 + 59100 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [12] $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O + 38900 \text{ 千卡/公斤分子}$;
- [13] $2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2 + 30000 \text{ 千卡/公斤分子}$ 。

上述反应都伴随有热效应。热效应的形式分两种：一是，放热反应，包括 C-O₂ 反应、CO-O₂ 反应、H₂-O₂ 反应及一些甲烷的生成反应；二是，吸热反应，包括 C-CO₂ 反应及 C-H₂O 反应等。另外，按其相数又可分为均相系反应和非均相系反应。均相系反应是指在均一的同一气相混合物中各种气体间进行的反应；非均相系反应是指在固定碳相的界面上碳和气体（O₂、H₂O、CO₂ 和 H₂ 等）间进行的反应。

气化反应既然是一种化学反应，因此一般化学反应的原理基本也能适用。对于气化系统，需考虑以下两个重要问题：一是，反应进行的速度和反应机理这是化学动力学研究的范围；二是，反应进行的方向和限度，这是化学热力学研究的范围。化学动力学主要是解决气化反应的现实性。在非均相系反应中，尚须了解影响气化反应速度的条件，以及如何去改变这些条件，从而使反应以人们所希望的速度（加快或者减慢）进行。化学热力学主要是解决气化反应的可能性。它是研究气化过程的点函数，提出系统化学平衡时的条件，并通过一些热力学参数（如浓度、压力、温度等）作为选择研究变量的准则，从而指明反应系统可能达到的各种极限值。

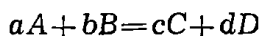
第二节 加压气化反应的物理化学基础

一、化学反应的反应速度

化学反应的反应速度是指反应器在单位时间内所起化学变化的量，一般以单位时间内反应物质或生成物质浓度的变化来表示。

1. 均相系的反应速度

在均相系的不可逆反应中，给定化学反应的速度依赖于反应物质的浓度、温度、压力、介质的物理化学性质以及其它各种条件。化学反应速度与反应物质浓度的乘积成正比，并且每种作用物质浓度的方次等于反应式中各相应物质的克分子数，以公式表达如下：



在 t 秒后，若 A 、 B 的浓度各为 $[A]$ 、 $[B]$ ，则此反应速度方程式（或称反应动力方程式）为：

$$u = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{b}{a} \left(\frac{-d[B]}{dt} \right) = K[A]^a[B]^b \quad (1-1)$$

方程式中的负号是表示 A 、 B 浓度是随时间减少的， K 为每个反应所持有的反应速度常数，或称比反应速度。当 $[A]=[B]=1$ 或 $[A]^a \cdot [B]^b = 1$ 时， $u = K$ 。

从上式可以看到，反应的速度显然由反应速度常数 K 所决定，反应速度常数愈大，则反应进行得愈快；反之，反应速度常数愈小，则反应进行得愈慢。

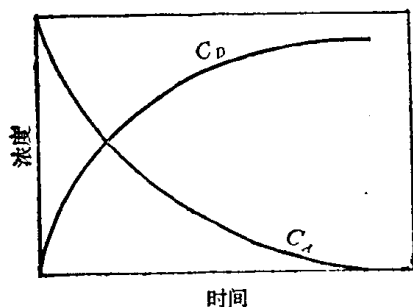


图 1-1 在反应 $aA + bB = cC + dD$ 中物质 A 、 D 的浓度和时间的关系

从图 1-1 中可以明显地看出，反应物和生成物的浓度和时间的关系。在愈接近反应的末期，由于反应物的浓度已降低得很小，反应将愈加缓慢。所以，当谈到反应速度时，总是指某一瞬间的速度而言。

应该指出，对某一反应来说，根据不同的反应物（或生成物）计算得出的反应速度，在数值上可能是不同的，但它们之间符合化学反应计量式中各物质之间量的关系。

对于一定的反应，在一定的条件下， K 是一定值。一般反应物浓度的改变，不会影响 K 值。但其它一些外界条件改变时，特别是温度的改变，都会使 K 值发生相应的变化。

（1）浓度、压力对反应速度的影响

在同一温度时，气体分子具有的能量不同，具有较大能量的分子叫做活化分子，只有活化分子之间的相互碰撞才能发生反应。这种能发生反应的碰撞叫着有效碰撞。对于一定的反应物质来说，在一定温度时，反应物中活化分子占的百分数是一定的。当反应物的压力和浓度增大时，单位体积内活化分子数值多了，这样就能使单位时间内所发生的有效碰撞次数增加，因此反应速度也就增大。

（2）温度对反应速度的影响

根据大量实验材料，范特荷甫（Van't Hoff）归纳出一条近似规则：温度每升高 10°C ，反应的速度常数比原来的速度常数大约增加 $2 \sim 4$ 倍。若以 K_T 、 $K_{(T+10)}$ 分别表示 T 、

($T+10$) 时的速度常数, 此规则可写为:

$$\frac{K_{(T+10)}}{K_T} = 2 \sim 4$$

根据这个规则, 当温度以算术级数增加时, 反应速度则以几何级数增加。有一些反应在低温时反应速度极小, 但在高温时也能迅速地进行。

范特荷甫规则仅能作一般粗略估计值, 精确的表示方法是阿累尼乌斯在1889年所提出的实验方程式:

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-2)$$

式中 R ——气体常数 (千卡/公斤分子·°C);

E ——活化能, 在一定的温度范围内对一定的反应为一常数 (千卡/公斤分子·°C);

A ——频率因子, 和分子碰撞频率有关, 一般随温度变化不大, 单位和 K 相同。

从上式中可以看出, 由于 T 在指数顶上, 所以当 E 一定时, 温度升高, K 值增加, 故反应速度加快。

活化分子所具有的能量比一般分子的平均能量高出的值称为分子的活化能, 它是决定反应速度的主要因素。

要两个分子接触而起作用, 必须使它们接近到一定程度。由于分子间配对电子的相斥以及二核之间的斥力, 在一个分子接近另一个分子时, 位能就要增加; 同时, 在生成物生成以前, 反应物分子中原有的化学键也需要减弱或破坏, 这些过程都需要额外能量来补充, 而这个过程所需的能量总和就是活化能。

活化能就相当于一个能峰, 反应系统的分子必须越过此能峰才能起反应。因此, 活化能是表明一个化学反应进行过程中所需的能量条件。

不同的反应要有不同的活化能。显然, 在其它条件相同时, 活化能愈小, 活化分子的数目就愈多, 反应速度也就愈高。反之, 活化能愈大, 反应速度则愈低。在常温下, 活化能小于10千卡/克分子的反应进行得非常快; 而活化能大于30千卡/克分子的反应就进行得比较慢。

活化能的大小与原料性质有关, 一般来讲, 年轻的煤比年老的煤的活化能要小, 因此进行气化反应的速度就高。一般焦炭的活化能为26.8千卡/克原子碳, 而石墨的活化能则为35~50千卡/克原子碳。所以石墨的反应速度就比较低。如果借助于催化剂的作用, 也可以减低 E 值。

2. 非均相系的反应速度

在非均相系中, 反应是在相和相的界面上进行的, 只有在这里, 反应物的分子才会发生碰撞。因此, 非均相系的反应速度, 还和彼此作用的相之间接触面的大小有关。此外非均相系的反应速度还受着扩散作用的影响。

在固体燃料的气化过程中, 大都是一中固体与气体之间所进行的非均相系的化学反应。具体地说, 是固定碳与气化剂的反应, 以及碳与所生成之气体 (CO 、 CO_2 和 H_2 等) 之间的反应, 是属于“固体+气体=另一种气体”类型的多相反应。

一般认为固体表面上进行的反应可以分为三个阶段:

- (1) 反应物分子从气相区穿过气膜扩散传播到固体表面;
- (2) 反应分子被固体表面所吸附, 并进行化学反应;
- (3) 生成物分子从固体表面解吸, 并重新穿过气膜扩散离开固体表面。

第一和第三阶段是物理作用过程, 第二阶段是吸附-化学作用过程。

非均相系的反应速度, 不仅取决于化学动力学方面的作用速度, 而且与气体扩散速度有关。如果扩散速度不及化学反应速度快时, 则总的反应速度将受到扩散速度的限制, 这种情况称之为扩散区; 与此相反时, 则称为动力区; 在扩散区和动力区之间, 有一个物理和化学因素具有同等重要作用的区域。这个区域称之为过渡区或中间区。

扩散速度可由菲克 (Фик) 定理进行定量计算:

$$\frac{dG}{dt} = -DS \frac{C - C'}{\delta} \quad (1-3)$$

式中 G ——扩散通过气膜的气体量;

t ——时间;

D ——扩散系数;

S ——反应面积;

δ ——碳表面的气膜厚度;

C, C' ——在气相中与在固体表面上的气体浓度。

气体的扩散系数因气体的压力及温度而变化, 其关系可用下式表示:

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (1-4)$$

式中 D_0 ——当压力为 P_0 绝对温度为 T_0 时的扩散系数;

D ——为任意压力 P 和绝对温度 T 时的扩散系数;

m ——常数, 一般 $m = 1.5 \sim 2$ 。对于真实气体, m 值接近 1.7, 水蒸气的 m 值接近 2。

由上式可知, 升高温度或降低压力, 都能使 D 值增大。但是应该注意到, 温度的升高, 对 D 值的影响不大; 例如, 当温度自 700°C 升高至 800°C 时, 扩散系数 D 只增加 1.15 倍, 而化学反应速度却增加 10~30 倍。压力值与 D 值成反比关系, 而与 C, C' 却成正比关系。

气膜的厚度 δ 是雷诺数 Re 的函数, 在圆筒形表面, 可利用下式求得:

$$\delta = a d Re^{-0.8} \quad (1-5)$$

式中 a ——常数;

d ——直径。

又因为雷诺数

$$Re = \frac{u d \rho}{\mu} \quad (1-6)$$

式中 u ——气流速度;

ρ ——气体密度;

μ ——气体动力粘度。

因此, 增大气流速度、增加气体压力 ($\rho \propto P$)、减小 μ 都可使 δ 变小。所以增大气流速度、压力及温度都可提高扩散速度。