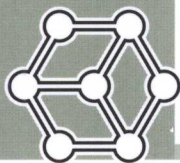


“十一五”
国家重点图书



现代煤化工技术丛书

谢克昌 主编

煤的热解、炼焦 和煤焦油加工

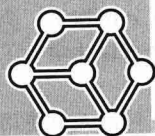
高晋生 主编



化学工业出版社

MEI DERJIE LIANJIAO HEMEIJIAOYOUJIAGONG

“十一五”
国家重点图书



现代煤化工技术丛书

谢克昌 主编

煤的热解、炼焦 和煤焦油加工

高晋生 主编

MEI DE REJIE LIANJIAO HE MEI JIAO YOU JIA GONG



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为《现代煤化工技术丛书》分册之一,全书共3章。第1章针对煤化学转化的共性过程,介绍了煤热解化学的基础和新技术开发进展;第2章详细介绍了炼焦技术,包括焦炭质量、资源与配煤技术、现代焦炉的技术进步与现代化管理、扩大炼焦煤资源的预处理技术、21世纪新炼焦技术和节能减排等;第3章介绍了煤焦油加工,包括焦油化学基础、焦油蒸馏、馏分油加工、沥青提质和焦油产品深加工,此外还介绍了粗苯精制和非高温干馏焦油的加工技术。全书以化学—工艺—工程—环境—技术经济为主线。

本书适合于从事煤炭能源开发转化,特别是煤化工领域的工程技术人员及科研人员使用,也可作为大学有关专业本科生与研究生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

煤的热解、炼焦和煤焦油加工/高晋生主编. —北京:
化学工业出版社, 2010.3
(现代煤化工技术丛书)
ISBN 978-7-122-03384-0

I. 煤… II. 高… III. ①煤-热解②炼焦③煤焦油-加工 IV. TQ530.2 TQ522

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第105118号

责任编辑:路金辉 靳星瑞 孙绥中
责任校对:郑捷

文字编辑:糜家铃
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm 1/16 印张26 $\frac{3}{4}$ 字数645千字 2010年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 86.00 元

版权所有 违者必究

总序

2008年,中国的煤炭产量高达27.93亿吨,是1978年6.18亿吨的4.52倍,占2008年世界煤产量的42%,而增量占世界的80%以上。

多年来,在中国的能源消费结构中,煤约占70%,另外两种化石能源石油和天然气分别约占20%和3.5%;中国的电力结构中,燃煤发电一直占主导地位,比例约为77%;中国的化工原料结构中,煤炭占一半以上。中国煤炭工业协会预计到2010年全国煤炭需求量在30亿吨以上,而中国科学院和中国工程院通过战略研究预计,到2050年,煤在中国的能源消费结构比例中仍将高居首位,占40%以上,这一比例对应的煤量为37.8亿吨,比2010年的需求量多26%。由此可见,无论是比例还是数量,在较长的时期内以煤为主的能源结构和化工原料结构很难改变。

事实上,根据2008年BP公司的报告,在化石能源中,无论是中国还是世界,煤的储采比(中国45,世界133)都是石油的2倍左右。因此,尽管煤在世界的能源消费结构中仅占28%,低于石油的36%,但“煤炭在未来50年将继续是世界的主要能源之一”(英国皇家学会主席Martin Rees,路透社2008年6月10日);“越来越多的化学制品公司正在将煤作为主要原料”(美国《化工新闻》高级编辑A. H. Tullo,2008年3月17日)。

但是,由于煤的高碳性和目前利用技术的落后,煤在作为主要能源和化工原料的同时也是环境的主要污染源。据中国工程院的资料,2006年,我国排放的SO₂和NO_x的总量达4000万吨以上,源于燃煤的比例分别为85%和60%,燃煤排放的CO₂和烟尘也分别占到总排放量的85%和70%。至于以煤为原料的焦炭、电石等传统煤化工生产过程,除对大气污染外,其废水、废渣对环境的影响也十分严重。据荷兰环境署统计,2006年中国的CO₂排放量为6.2Gt,而2007年又增加了8%。虽然我国的人均CO₂排放量远低于美国等发达国家,但由于化石能源的碳强度系数高(据日本能源统计年鉴,按吨标准煤计算:煤排放2.66t CO₂,石油排放2.02t CO₂,天然气排放1.47t CO₂)和我国较长时期仍以化石能源为主(中国科学院数据,到2050年,化石能源在中国能源结构中占70%,其中煤40%、石油20%、天然气10%),和其他污染物一样,CO₂的排放与治理也必须高度重视并采取有效措施。

煤炭的上述地位和影响,对世界,特别是对中国,无疑是一种两难选择。可喜的是,“发展煤化工,开发和推广洁净煤技术是解决两难的现实选择”已成为人们的共识并取得重要进展。遗憾的是,在石油价格一度不断飙升的情况下,由于缺乏政策引导、科学规划,煤化工出现了不顾原料资源、市场需求、技术优劣等客观条件盲目发展的势头。为此,笔者将20余年来对煤化工科学发展积累的知识、实践、认

识和理解编撰成《煤化工发展与规划》一书，于2005年9月由化学工业出版社出版发行。与此同时，作为我国化学化工类图书出版之“旗舰”和科技图书出版之“先锋”的化学工业出版社，在原化工部副部长谭竹洲、李勇武的指导下，极具战略眼光，决定在全国范围内组织编写《现代煤化工技术丛书》（以下简称《丛书》），出版社诚邀笔者担任该《丛书》主编，成立了由笔者和李勇武会长（中国石油和化学工业联合会）为主任的编委会，并于2006年4月18日在太原召开《丛书》第一次编写会议。就在编委会紧锣密鼓地组织、协调、推荐作者，确定内容、审定大纲的不到两年间，国内的煤化工又有了强势的发展和规划。据有关方面的粗略统计，2007年全国煤制甲醇生产、在建、计划产能总计达6000万吨，2008年实际产量1126.3万吨；2008年二甲醚产能约410万吨，实际产量200万吨；直接和间接液化法“煤制油”的在建和计划产能也超过千万吨；技术尚未成熟的煤制低碳烯烃、醇、醚等化工原料在建和计划项目也此起彼伏，层出不穷。煤化工这种强势的发展与规划不仅面临着市场需求和技术成熟度的有力挑战，而且还受到原料煤、水资源、环境容量等条件很大限制，其中尤以水资源为甚。美国淡水研究权威、太平洋研究所所长称：“当水资源受到限制和污染，或者经济活动不受限制而且缺乏恰当的管理时，严重的社会问题就可能发生。而在中国，这些因素的积聚将产生更为严重、复杂的水资源挑战。”按现有技术，煤制甲醇、二甲醚、油（间接液化）的单位产品水耗（t/t）分别为15、22、16。虽然，大量的温室气体排放来源于化石能源无节制的使用，特别是燃煤发电和工业锅炉，但目前的煤化工产品生产工艺过程排放的温室气体也不容忽视，英国《卫报》网站说“用煤生产液体燃料的过程所产生的温室气体是常规石油燃料的两倍以上”。至于传统的煤化工产品生产技术，还对原料煤有苛刻的要求，如固定床造气需要无烟块煤或焦炭，而焦化和电石生产的原料煤是焦煤和肥煤，但这些优质煤种的保有储量仅占煤炭资源保有总量的16.9%（无烟煤）和3.7%（焦煤和肥煤）。

针对上述情况，2009年2月19日，国务院提出“停止审批单纯扩大产能的焦炭、电石等煤化工项目，坚决遏制煤化工盲目发展的势头”，并要求石化产业的调整振兴必须“技术创新、产业升级、节能减排”。这使得煤化工的发展必须要以提高能效、减少能耗、降低排放为目标进行科学规划、优化选择、合理布局。但是，由于成煤物质和成煤年代等的差异所导致的煤的复杂性和煤化学工程的学科特性，煤化工具有基础研究学科交叉、工程开发技术复杂、规模生产投资巨大的显著特点。这些特点对以煤气化为基础，以一碳化学为主线，以优化集成为途径，生产各种替代燃料和化工产品的现代煤化工尤其突出。要做到煤化工产业的科学规划、健康发展就必须全面了解、充分把握这些特点。

应运而生的《现代煤化工技术丛书》正是为满足这一需求，力求通过分册组成合理、学术实用并举、集成精粹结合、内容形式统一的编撰，体现现代煤化工的特点；希冀通过对新技术、新工艺、新产品的研究、开发、应用的指导作用，促进煤

化工产业的技术进步；期望通过提供基础性、战略性、前瞻性的原理数据、可靠信息、科学思路推进煤化工产业的健康发展。为此，在选择《丛书》编撰者时，优先考虑的是理论基础扎实、学术思想活跃、资料掌握充分、实践经验丰富的分领域技术领军人或精英。在要求《丛书》分册编写时，突出体现“新、特、深、精”。新，是指四新，即新思路、新结构、新内容和新文献；特，是有特色，即写法和内容都要特，与同类著作相比，特色明显；深，是说深度，即基础论述要深，阐述规律要准；精，是要精品，即《丛书》不成“传世”之作，也要成业界人士的“案头”之作。

根据上述指导思想和编写原则，《丛书》由以下分册组成：

1. 《煤化工概论》（谢克昌、赵炜编著）：以煤的转化反应为主线，以煤的转化技术分章节，阐述煤化工的基本原理，提供煤化工的总体轮廓。

2. 《煤炭气化技术》（王辅臣、于遵宏编著）：在工艺过程分析、气化过程原理论述的基础上，比较各种气化过程的优劣，给出自主创新的煤炭气化实例。

3. 《气体净化分离技术》（常丽萍、苗茂谦编著）：以气化煤气净化与分离的科学和技术问题为基础，比较各种净化工艺与技术，以解决现存问题，提供最佳技术选择。

4. 《煤基炭素功能材料》（邱介山编著）：在提炼炭素材料基本理论和保持技术前沿性的前提下，介绍已经工业化的技术，推荐有应用前景的新技术。

5. 《煤的等离子体转化》（吕永康、庞先勇、谢克昌编著）：作为煤的非常规转化的重要组成，以多年的实验工作为基础，介绍等离子体应用于煤转化的主要技术。

6. 《煤的溶剂萃取与应用》（魏贤勇、宋志敏等编著）：从分子水平上认识煤及其衍生物中有机质组成结构，突破传统煤化工的囿限，提供实现煤在温和条件下定向转化的途径。

7. 《煤的热解、炼焦和煤焦油加工》（高晋生主编）：以煤的热解为主线，将热解、炼焦和煤焦油加工有机结合，通过新技术的阐述，推动传统煤化工的革新。

8. 《煤炭直接液化》（吴春来编著）：以扎实的理论知识和丰富的实践经验为基础，提出直接液化用煤、生产工艺的优选原则，实现理论性和应用性的并重。

9. 《煤炭间接液化》（李永旺编著）：在介绍费托合成反应基础理论、技术发展的基础上，重点对核心问题——催化剂和反应器的研发做详细阐述。

10. 《煤基合成化学品》（应卫勇编著），开发煤基合成化学品的新产品、新技术是现代煤化工的重要组成。面向企业，以阐述煤基化学品的生产技术、工艺和应用为主。

11. 《煤炭多联产系统技术及工艺过程分析》（李文英、冯杰、谢克昌编著）：以煤气化为基础的多联产是公认的煤洁净高效利用的主要技术途径，通过非多联产和多联产过程的分析给出多联产的创新优化实例。

12. 《煤基醇醚燃料》（李忠、谢克昌编著）：作为重要的车用替代燃料，结合国

内外的实践，重点介绍甲醇、二甲醚和乙醇燃料的性质、制备和应用。

13.《煤化工过程中的污染与控制》(高晋生、鲁军、王杰编著):在客观分析煤化工过程的对环境污染的基础上,通过该过程中有害元素的迁移与控制论述,介绍主要污染物的净化、减排和利用技术。

14.《煤化工设计基础》(李凡、李大尚、张庆庚编著):煤化工新技术、新工艺的产业化离不开整体考虑和合理设计,而设计基础来源于全面的知识和成功的实践。

由以上《丛书》各分册的简介可以看出,各分册独立成册,却内涵相连,各分册既非学术专著,又非设计手册,但发挥之作用却不仅在于科研、教学之参考,更在于应用、实践之指导。鉴于中国石油和化学工业联合会、化学工业出版社对这套《丛书》寄予厚望,国家新闻出版总署将其列为国家“十一五”重点图书,身居煤化工“冷热不均”却舍之不得,仍拚搏奋斗在第一线的诸位作者深感责任重大,均表示要写成精品之作,以飨读者。但因分册内容不同,作者情况有别,《丛书》难以整体同时问世,敬请读者原谅。“纵浪大化中,不喜亦不惧”,煤化工的发展道路可能有起有伏,坎坷不平,但其在中国的地位与作用如同其理论基础和基本原理一样难以撼动,在通过洁净煤技术,实现高碳性的煤炭低碳化利用,并与可再生能源一起,促进低碳经济发展的进程中,现代煤化工必将发挥不可替代的作用。诚望这套立意虽高远、内容难全面、力求成经典、水平限心愿的《丛书》能在煤化工界同仁的“不喜亦不惧”中,成为读者为事业不懈追求的忠实伙伴。

2009年9月9日

前言

近几年来,由于我国国民经济快速发展,对能源需求不断增加,同时国际原油价格节节攀升,给我国煤炭生产和加工带来前所未有的发展机遇。2006 年我国原煤年产量已达到 23 亿吨,居世界第一,焦炭产量为 2.98 亿吨,超过当年世界总产量的 50%,煤气化制合成氨规模也是全球最大,而煤制油、甲醇、醇醚燃料和低碳烯烃的发展势头近几年更加迅猛。

由于迄今为止的煤化工基本上都属于热化学加工,故煤的热解可说是各种工艺的基础,新的热解技术正在大力开发中,炼焦则是煤化工行业中历史最长、规模最大的部门,而煤焦油则是炼焦的主要化学副产品,在化工和材料领域应用广泛。本书作为《现代煤化工技术丛书》中的分册,以煤的热解为主线,将热解、炼焦和煤焦油加工这三个重要方面汇集于一体。全书以科学发展观为指导,促进现代煤化工的可持续发展为目标,内容力求现代、实用和新颖,注重 21 世纪的有关新技术,希望能为改变传统煤化工的落后形象,实现煤炭清洁高效利用做出贡献。

本书第 1 章由中科院山西煤炭化学研究所白宗庆博士和李文研究员编写,第 2 章由安徽工业大学郑明东教授编写,第 3 章由华东理工大学张德祥教授编写。全书由华东理工大学高晋生教授主编。本书编写过程中得到许多国内同行的帮助,吴诗勇博士和顾菁、任英杰二位博士生协助文字加工和格式化工作,在此谨向他们表示衷心感谢。

由于编著者水平有限,时间仓促,虽已尽力,但书中肯定还有不完整、不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

编 者

2009. 10

目 录

1 煤的热解

1.0 概述	1	1.4.2 煤在热解过程中的化学 反应	25
1.1 煤热解在煤转化中的重要性	2	1.4.3 煤热解的影响因素	28
1.1.1 煤热解在煤转化过程中的 理论指导意义	2	1.5 煤热解过程的动力学研究	31
1.1.2 煤热解产物在煤转化中的 重要性	2	1.5.1 胶质体反应动力学	31
1.1.3 热解在煤结构与反应性关系 研究中的应用	3	1.5.2 脱挥发分动力学	32
1.2 煤热解研究的新进展和动向	4	1.5.3 煤热解动力学模型	34
1.2.1 煤低温热解技术的新进展和 动向	4	1.6 煤的热解模型	36
1.2.2 煤加氢热解	9	1.6.1 热解机理	36
1.2.3 煤与其他物质的共热解	10	1.6.2 热解模型	38
1.2.4 以煤热解为基础的多联产 系统	14	1.7 煤的加氢热解	41
1.3 煤的化学结构和键能分析	17	1.7.1 煤加氢热解机理	42
1.3.1 煤结构单元核心结构	17	1.7.2 加氢热解的影响因素	43
1.3.2 煤中的官能团	17	1.7.3 工业化开发工作	45
1.3.3 煤的化学结构模型	18	1.7.4 加氢热解在脱硫方面的 应用	45
1.3.4 煤的物理结构模型	21	1.7.5 近期研究进展	47
1.3.5 煤结构综合模型	22	1.8 煤在非常规条件下的热解	48
1.3.6 键能分析	23	1.8.1 煤在等离子体中的热解	48
1.4 煤热解的化学反应和影响 因素	23	1.8.2 煤在亚临界或超临界水中的 热解	52
1.4.1 煤热解过程中的宏观 变化	23	1.9 煤的热解产物	53
		1.9.1 固体产物	53
		1.9.2 液体产物	54
		1.9.3 气体产物	57
		参考文献	58

2 炼 焦

2.0 概述	59	2.1.1 焦炭的结构组成与性质	61
2.1 焦炭质量与高炉冶炼的关系	60	2.1.2 焦炭在高炉中的作用与	

行为	72	2.6.3 焦炉加热的调节原理与 方法	171
2.1.3 大高炉冶炼与焦炭质量 关系研究进展	77	2.6.4 焦炉自动加热系统	172
2.1.4 高炉冶炼新技术下的焦炭 质量评述	80	2.7 炼焦煤预处理技术的开发与 应用	186
2.2 炼焦煤资源与性能评价	85	2.7.1 炼焦煤预处理技术特征 ..	186
2.2.1 世界炼焦煤资源	85	2.7.2 装炉煤捣固技术	188
2.2.2 炼焦煤性质与特点	94	2.7.3 装炉煤干燥与调湿技术 ..	196
2.2.3 炼焦煤评价方法	99	2.7.4 配型煤技术	204
2.3 炼焦配煤与焦炭质量预测	103	2.7.5 炼焦煤与非煤的共炭化 技术	209
2.3.1 配合煤质量	103	2.8 21 世纪新型炼焦技术	214
2.3.2 配煤技术与发展	105	2.8.1 SCOPE21 炼焦新技术	215
2.3.3 自动配煤与控制系统	110	2.8.2 连续炼焦新技术	219
2.3.4 焦炭质量预测与控制	113	2.9 干熄焦与能源循环利用	224
2.3.5 人工智能在炼焦配煤和 焦炭质量预测中的应用 ..	117	2.9.1 干熄焦技术与发展	224
2.4 现代炼焦装备及其发展	124	2.9.2 干熄焦系统的物流、能 流与烟流	230
2.4.1 炼焦炉	125	2.9.3 干熄焦质量解析	233
2.4.2 焦炉的大型化及其 发展	128	2.10 炼焦污染物控制与清洁 生产	237
2.4.3 异型炼焦反应器	135	2.10.1 国内外焦化环境治理 现状与发展	238
2.4.4 我国焦炉的发展方向与 建议	140	2.10.2 焦化烟尘控制与 治理	239
2.5 炼焦炉生产与现代化管理	143	2.10.3 焦化废水与污染物 控制	243
2.5.1 炼焦炉生产操作	143	2.10.4 焦化废渣与废液 处理	251
2.5.2 焦炉的加热管理	149	2.10.5 焦化清洁生产技术与 展望	253
2.5.3 炼焦过程信息化管理	151	参考文献	256
2.5.4 焦炉热工与节能	155		
2.6 焦炉加热系统流体力学原理与 燃烧控制	162		
2.6.1 焦炉加热煤气	162		
2.6.2 焦炉气体力学原理	166		

3 煤焦油加工

3.0 概述	259	3.1.2 煤焦油的回收技术	261
3.1 炼焦中煤焦油和粗苯的产率与 回收技术	260	3.1.3 粗苯的回收技术	265
3.1.1 炼焦煤气组成及化学产品 产率和回收率	260	3.1.4 氨与轻吡啶的回收技术 ..	269
		3.2 煤焦油的化学组成与性质	271
		3.2.1 煤焦油的化学组成	271

3.2.2 煤焦油中各个馏分的 化学与利用	273	3.8 其他煤焦油产品	344
3.3 煤焦油的蒸馏技术和加工 方案评述	274	3.8.1 吡啶的分离精制	345
3.3.1 焦油蒸馏前的准备	275	3.8.2 蒽的分离精制	349
3.3.2 焦油蒸馏	276	3.8.3 氧芴的分离精制	355
3.4 粗苯和轻油的加工精制	285	3.8.4 芴的分离精制	356
3.4.1 粗苯酸法精制	286	3.8.5 焦油盐基化合物的分离	357
3.4.2 粗苯加氢精制	289	3.9 沥青的提质加工	363
3.4.3 初馏分加工	293	3.9.1 概述	363
3.4.4 古马隆-茚馏分的加工	293	3.9.2 工艺参数对改质沥青 性能的影响	365
3.5 酚类化合物的提取与精制	294	3.9.3 改质沥青的生产工艺	370
3.5.1 焦油酚的性质及分布	294	3.10 煤焦油产品的深加工	375
3.5.2 酚类化合物的提取	295	3.10.1 二甲酚异构体的分离 精制	375
3.5.3 粗酚的精制	299	3.10.2 蒽氧化制备蒽醌和蒽醌的 利用	378
3.5.4 酚类同系物的分离	301	3.10.3 吡啶同系物的分离 精制	387
3.6 工业萘和精萘的生产	306	3.10.4 喹啉同系物的分离 精制	390
3.6.1 萘的性质及分布	306	3.10.5 针状沥青焦	392
3.6.2 精馏法生产工业萘和 精萘	309	3.10.6 碳纤维	399
3.6.3 熔融结晶法生产工业 萘或精萘	311	3.10.7 乳化沥青	403
3.6.4 萘的催化加氢精制	316	3.11 非高温干馏煤焦油的加工	406
3.7 蒽、咔唑和菲的分离与精制	318	3.11.1 非高温干馏煤焦油的 基本组成	406
3.7.1 蒽、咔唑和菲的物理化 学性质与分离精制原理	318	3.11.2 非高温干馏煤焦油的 加工利用	408
3.7.2 粗蒽的生产	326	3.12 结束语	412
3.7.3 精蒽的生产	330	参考文献	413
3.7.4 咔唑的生产	338		
3.7.5 菲的生产	342		

1.0 概述

煤的热解是指将煤在惰性气氛下持续加热至较高温度时发生的一系列物理变化和化学反应的复杂过程,亦称为热分解或干馏。煤热解是煤加工转化,如燃烧、气化、液化等工艺中极为重要的中间过程。与其他煤转化方法相比,煤的热解仅是一个热加工过程,常压操作,不用加氢,不用氧气,即可实现煤的部分气化和液化,制得煤气和焦油。与气化或液化工艺过程相比,煤热解工艺简单,加工条件温和,投资少,生产成本低。

煤大分子中富碳少氢,热解过程把煤中的氢富集到焦油和煤气中,同时得到富碳的半焦。煤在整个受热过程中发生以下热解变化:

(1) 干燥脱气阶段(室温~300℃) 从室温~300℃阶段为干燥脱气阶段。在此阶段,煤的外形无明显的变化,褐煤在200℃以上发生脱羧基反应,近300℃时开始热解反应,而烟煤和无烟煤在这一阶段一般没有什么变化。脱水主要发生在120℃前,而脱气(主要脱除煤吸附和孔隙中封闭的二氧化碳、甲烷和氮气)大致在200℃前后完成。

(2) 活泼热分解阶段(300~600℃) 这一阶段以解聚和分解反应为主,煤黏结成半焦,并发生一系列变化。煤在300℃左右开始软化,并有煤气和焦油析出,450℃前后焦油量最大,在450~600℃气体析出量最多。煤气成分除热解水、一氧化碳和二氧化碳外,主要是气态烃,故热值较高。烟煤(特别是中等变质程度的烟煤)在这一阶段从软化开始,经熔融、流动和膨胀到再固化,发生了一系列特殊的变化,并在一定的温度范围产生了气、固、液三相共存的胶质体,液相中有液晶或中间相存在。胶质体的数量和质量决定了煤黏结性和成焦性的好坏。这一阶段的固体产物是半焦,半焦与原煤相比,有一部分物理指标如芳香片片的平均尺寸和氦气测定的密度变化不大,说明半焦生成过程中缩聚反应还不很明显。

(3) 热缩聚阶段(600~1000℃) 这是半焦变成焦炭的阶段,以热缩聚反应为主。析出的焦油量极少,挥发分主要是煤气,700℃后煤气成分主要是氢气。在这一阶段芳香核明显增大,排列规则化,结构致密,真密度增加。从半焦到焦炭一方面析出大量煤气,另一方面焦炭本身的密度增加,故体积收缩,导致生成许多裂纹,形成碎块。

煤的热解过程一般包括以上三个阶段。如果最终温度提高到1500℃以上则为石墨化阶段,用于生产石墨碳素制品。

根据热解条件和方式,煤热解可作如下分类。

① 按热解最终温度分为低温热解(500~700℃),以制取焦油为目的;中温热解(700~1000℃),以生产中热值煤气为主;高温热解(1000~1200℃),即炼焦过程,生产高强度的冶金焦;超高温热解(>1200℃)。

② 按加热速度分为慢速(1K/s)热解、中速(5~100K/s)热解、快速(500~10⁶K/s)热解和闪速(>10⁶K/s)热解。煤快速高温热解属于一种极端情况如等离子热解。

③ 按气氛分为普通热解(惰性气氛)、加氢热解和催化加氢热解。

④ 按固体颗粒与气体在床内的相对运动状态分为移动床、流化床和气流床（夹带床）。

⑤ 按加热方式分为内热式热解、外热式热解和内外热并用式热解。

⑥ 按热载体方式分为固体热载体热解、气体热载体热解和气-固热载体热解。

⑦ 按反应器内的压力分为常压热解和加压机热解。

20 世纪 60 年代以后，煤炭热解工艺只是作为一般合成燃料研究的一部分重新引起兴趣。进入 80 年代后，随着石油价格的上涨，人们开始致力于煤炭热解工艺的商业化研究以制取清洁的固体燃料和液体燃料。

1.1 煤热解在煤转化中的重要性

1.1.1 煤热解在煤转化过程中的理论指导意义

煤的热解是煤转化过程中的第一步，此过程占煤失重过程的很大部分，对煤的后续转化（气化、液化、燃烧和炭化）有着重要的影响，是加氢、燃烧和气化的初始和伴随反应。煤炭热加工是当前煤炭加工中最重要的工艺，大规模的炼焦工业是煤炭热解的典型例子。煤的热解与煤的热加工技术极为密切，取得的研究成果对煤炭热加工有直接的指导作用。热解条件影响煤半焦的孔隙、比表面积和半焦的活性，热解对于炼焦工业可指导正确选择原料煤，探索扩大炼焦用煤的途径，确定最佳工艺条件和提高产品质量。同时，还可以对煤炭热加工技术的开发起指导作用。煤的气化产物分布和煤焦反应活性受热解中升温速率和热解温度的影响很大，此外，热解还控制着煤直接液化过程中大分子的初始裂解。

煤的热解也是煤清洁利用技术的基础。燃烧生成的烟炱受热解过程形成的焦油的影响，因此对热解准确的定量描述对控制环境污染有重要的意义。煤的热解作为单独的燃前预处理工艺在提高煤的利用效率和污染物控制方面的功能受到越来越多的重视，其指导思想是：不追求煤的百分之百转化，而是依据煤的结构、组成和不同组分的反应性，将煤的热解产物优化集成为洁净的气、液、固体燃料，使煤利用过程效率提高，同时煤中污染物得到经济有效的脱除。在热解产品中，半焦的硫含量低，且大部分是非污染性的不可燃硫，在燃烧过程中残留在灰中，不产生污染，可以作为洁净固体燃料直接用来燃烧或气化；焦油不但是优质的液体燃料，而且含有丰富的 BTX（苯、甲苯和二甲苯）和 PCX（酚、甲酚和二甲酚）等重要的化工原料；热解气体可以作为燃料气，从而实现煤炭资源的综合、洁净、高效利用。

1.1.2 煤热解产物在煤转化中的重要性

商业化热解工艺的主要目的是制取优质焦炭，用煤制取冶金焦即是一例。绝大部分用于高炉冶炼的焦炭要求有很好的机械强度和很高的含碳量，要用特殊的原料煤在室式炼焦炉中进行生产。而低温热解（干馏）工艺长期以来用于使廉价煤分级转化成高附加值产品——半焦、焦油和煤气。

煤热解的主要副产物——煤焦油是重要的化工原料。高温干馏的煤焦油（高温煤焦油）是制取芳烃的优质原料。低温焦油也是制取萘和酚类的重要原料。目前世界上有95%以上的2~4环芳香物和杂环化合物以及15%~25%的BTX来自煤焦油（包括粗苯），其中大多数的芳香物单体难以直接从石油中获得。

1.1.3 热解在煤结构与反应性关系研究中的应用

煤的热解性质与煤的组成和结构有密切关系，所以热解研究也是阐明煤分子结构的重要方法。煤热解还可看作是人工炭化过程，与天然成煤过程存在某些相似之处，故对研究煤化过程也有一定的帮助。同时，煤热解在煤科学和煤利用技术中是至关重要的研究和开发对象，煤的热解及其分析技术已被用作探测煤结构的工具。煤的热解可以作为一种非等温方法来研究煤中分子间的相互作用。用热解方法找出结构与反应性的关系，实际上就是通过分析热解过程中煤结构的变化及相关热解产物的结构变化得出煤结构单元活性高低的信息。煤结构与热解的关系如图1-1所示，从图中可以很明显地看出煤的热解产物与煤结构和煤的组成之间的相关性。

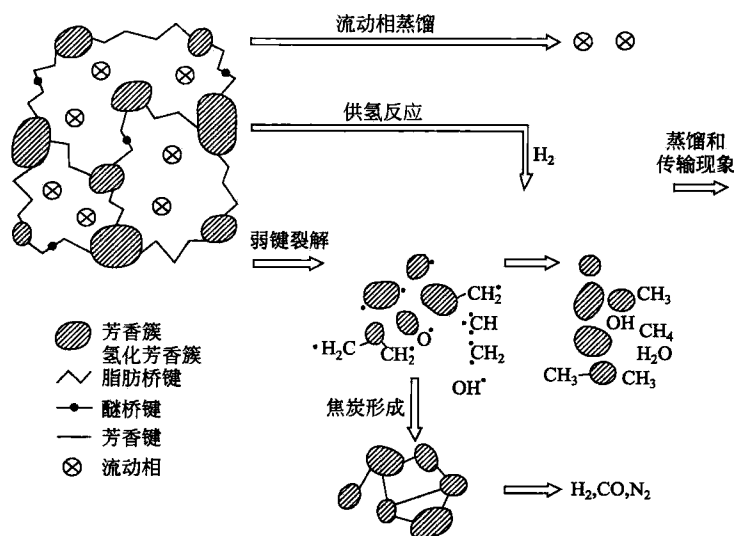


图 1-1 煤结构和热解的关系

首先，在快速热解过程中若不考虑传热的影响，煤结构单元中最具活性的小分子相将首先从结构母体上断裂；若不考虑传质的影响，先脱落的小分子片段将以挥发物形式脱出。因此煤中活性小分子组分越多，挥发物的量就越多。如果能抑制挥发物的缩合，那么从小分子碎片的端点可推测出其与母体的连接形式。煤粒的最外层活性组分挥发后，次外层到煤粒中心所接受的能量不足以使小分子碎片迅速脱离而发生相邻结构单元间或单元内的缩聚、重排过程。若能再次提供质子或电子对，易授、受电子的位置将是该结构单元中活性较高的位置。这些位置的确定可以参考催化研究中使用的分子探针方法，也可以通过模型分子采用量子化学计算的方法。在考虑传质影响的条件下，挥发出的小分子有一部分将会被煤大分子网络捕获，从而形成较稳定的结构。这部分结构对煤的反应性起很大作

用。在慢速热解过程中, 传热影响可基本忽略, 但由于活性基团和节点在单位时间内所接受的能量不足以使活性碎片脱落, 将会发生活化能略低于活性位断键所需能量的反应, 煤结构会由于分子内结构的重排趋于一种过渡的介稳状态, 脱落的分子碎片也就不足以表现煤本身的结构活性位。在慢速热解过程中可采取以下措施获得较多和较准确的煤结构与反应性的信息: 通过热解前后结构变化确定活性位, H 原子作为一个容易受、授电子位, 在一定程度上稳定了热解过程中的煤结构; 在热解前用溶剂溶胀法减弱煤的交联, 使更多活性基团暴露。

另外, 对煤热解的深入系统研究, 也有利于煤资源的合理利用, 对开发煤转化新技术和控制环境污染有重要意义。

1.2 煤热解研究的新进展和动向

煤热解作为一种重要的煤转化工艺, 近年来在低温干馏、共热解、加氢热解以煤热解为基础的多联产系统等方面有了长足的进步和发展。

1.2.1 煤低温热解技术的新进展和动向

目前, 高温煤热解即炼焦工业是最成熟、最大规模的煤转化技术, 而煤的低温热解(干馏)工艺却未实现有重要影响的工业化应用。低温干馏把煤中的氢富集到焦油和煤气中, 并得到富碳的半焦, 可以有效利用煤中的氢。与其他煤转化方法相比, 低温干馏条件较温和, 因此有“温和气化”之称。它的投资少, 生产成本低, 在经济上有竞争力, 尤其是高挥发分煤适合于低温干馏, 符合我国国情。因此本节着重介绍国内外在煤低温热解工艺方面的一些进展。

1.2.1.1 国外进展

对煤热解工艺的应用始于 19 世纪, 当时主要用于制取灯油和蜡。第二次世界大战期间, 德国建立了大型低温干馏工厂, 用褐煤为原料生产低温煤焦油, 再高压加氢制取汽油和柴油。到 20 世纪 70 年代, 煤炭热解生产低温焦油已受到各国学者的广泛重视, 并开发出多种热解工艺过程。煤热解工艺按加热方式可分为外热式和内热式两类。外热式热效率低, 加热不均匀, 挥发产物的二次分解严重; 内热式工艺克服了外热式的缺点, 借助热载体(根据供热介质不同又分为气体热载体和固体热载体)把热量直接传递给煤, 煤受热后发生热解反应。气体热载体热解工艺通常是将燃料燃烧的烟气引入热解室, 代表性的有美国的 COED 工艺、ENCOAL 工艺和波兰的双沸腾床工艺等; 固体热载体热解工艺则利用高温半焦或其他的高温固体物料与煤在热解室内混合, 利用热载体的显热将煤热解。与气体热载体热解工艺相比, 固体热载体热解避免了煤热解析出的挥发产物被烟气稀释, 同时降低了冷却系统的负荷, 这类工艺有 Garrett、Toscoal、LR、DG 和 ETCH-175 等。下面对几种有代表性的工艺作简单介绍。

(1) COED 工艺 COED 法采用低压、多段流化床煤干馏。热的流化气体逆向对流通总是向前流动的固体(煤-焦), 并把固体加热至越来越高的温度。在最后流化段, 即温度最高的一段, 供氧使一部分残余炭燃烧, 同时产生热量和流化气体, 以供工艺过程需

要。本方法是美国食物机械公司（FMC）和美国煤炭研究局（OCR）签订合同开发的，逐步经过直径 7.62cm 的实验室规模装置试验，0.9t/d 煤的组合式连续工艺开发单元试验和每天处理 33t 煤的中间试验厂，并附有油加工设备，其工艺简图如图 1-2 所示。干馏炉分四段，其段数因煤种而异，即煤的黏结性增加时，其段数要相应增多。煤经过表面干燥后，破碎至 3.2mm 以下，装入第 I 段，在此入口被温度约为 480℃ 的无氧流化气加热至 316℃，在此段中游离水、大部分的化合水及约 10% 的焦油都从煤中析出；经初步预热后的煤进入第 II 段，操作温度约为 454℃，大部分焦油和一部分热解气体在煤干馏过程中析出，此段的热量主要来自第 III 段的热气体和下游某一段来的循环半焦；然后，第 II 段的半焦送至第 III 段，它在约 538℃ 下操作，残余的焦油和大量热解气体在此段中由半焦中析出，第 III 段的热量来自第 IV 段的热气体和热循环半焦。在最后一干馏炉的底部吹入水蒸气和氧气，使部分半焦燃烧，并将产生的高温煤气送入前面几段干馏炉内。用美国代表性煤种时，半焦收率约为 50%~60%，焦油 20%~25%，煤气 15%~30%。对于焦油，还要进一步进行加氢处理。

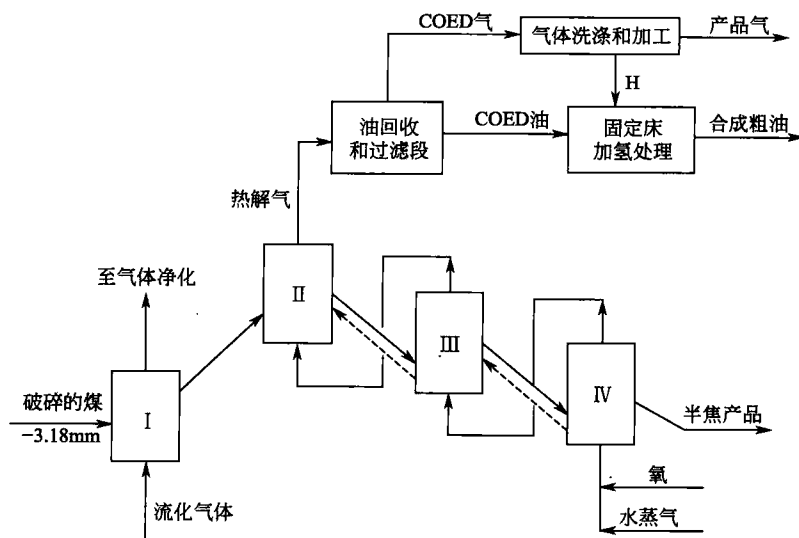


图 1-2 COED 法煤热解工艺流程

该工艺流程很复杂，但总热效率很高，仅干馏部分就达 90%，在美国的评价很高。由于焦油中含有很多细粒半焦，要用预涂过滤层过滤器脱除。COED 工艺运转操作时要兼顾到各段流化干馏炉的设定温度、压力、流化状态和半焦的排出等。该工艺在操作性和规模放大上还存在一定的问题，其优点是对煤种的适应性强。

（2）Garrett 工艺 Garrett 工艺最初由美国 Garrett 研究与开发公司开发，后来与西方石油公司共同对原工艺进行了改进和发展。其工艺流程见图 1-3，将煤粉碎至 200 目以下，用高温半焦（650~870℃）作为热载体，将煤粉在两秒钟内加热到 500℃ 以上，而且停留时间很短，有效地防止了焦油的二次分解。产品收率与性质取决于煤的种类，产油的最佳温度范围是 560~580℃，高挥发分烟煤在此温度下的油产率最高可达干煤的 35%，600℃ 以上产油量逐渐减少，产气量逐渐增大。该工艺于 1972 年建成了处理煤量为 3.8t/d

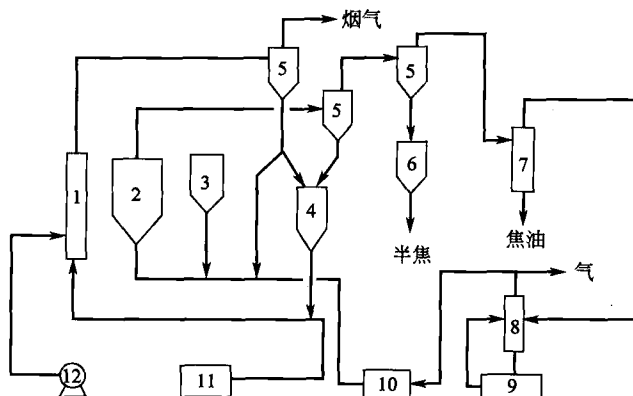


图 1-3 Garrett 工艺流程

1—半焦加热器；2—热解器；3—煤斗；4—半焦斗 5—旋风分离器；6—半焦收集器；7—气体冷凝器；
8—干燥器；9—洗涤器；10—气体压缩器；11—惰性气体发生器；12—机械增压器

的中试装置,循环半焦量 27t/d。该工艺用部分半焦作为热载体实现煤的快速加热,防止了焦油的二次分解;但生成的焦油和细颗粒的半焦附着在旋风分离器和冷却管路的内壁,影响系统的长期运行。另外,由于循环半焦和原料煤间的接触以及充分进行的热交换会加剧煤的微粉碎,增加了循环的半焦量,使煤的处理能力无法增加太多。

(3) Toscoal 工艺 Toscoal 工艺是由美国油页岩公司开发的用陶瓷球作为热载体的煤炭低温热解方法。其工艺流程见图 1-4, 将 6mm 以下的粉煤加入提升器中, 利用热烟气将其预热到 260~320℃, 预热后的煤与高温瓷球进入热解反应器和旋转滚筒, 热解温度保持在 427~510℃。煤气与焦油蒸气由旋转滚筒的顶部排出, 进入气液分离器进一步分离; 热球与半焦通过滚筒内的筛网分离, 细的焦粉落入筛下, 瓷球通过热载体提升器送入瓷球加热器循环使用。该工艺于 20 世纪 70 年代建成处理量为 25t/d 的中试装置。试验中发现瓷球被反复加热到 600℃ 以上循环使用, 在磨损性上存在问题; 此外, 黏结性煤在热解过程中会黏附在瓷球上, 仅有非黏结性煤和弱黏结性煤可用于该工艺, 通常焦油收率不高。

(4) 鲁奇-鲁尔煤气法 LR 工艺以由高挥发分 (35%~46%) 的低煤化度煤制取焦油为目的, 由鲁奇-鲁尔煤气公司所开发, 其工艺流程如图 1-5 所示。煤经螺旋给料器进入输送管, 管内通入干馏煤气使其流动并送入干馏炉, 煤与循环热半焦在机械搅拌的干馏炉中混合, 干馏温度为 480~590℃。干馏产生的半焦一部分用作燃料, 一部分被循环使用; 煤气与焦油蒸气进入气液分离系统进行分离。1961 年在 Dorsten 建成处理煤量为 260t/d 的热解工厂, 连续运转时间达到 200h, 但后续开发工作由于油价的下跌而中断。该工艺利用部分循环半焦与煤进行热交换, 热解气体用于煤的干燥, 因此整个过程具有较高的热效率。但由于大量焦砑细颗粒被带入焦油中, 焦油中固体颗粒物含量高达 40%~50%, 给焦油的加工和利用带来了困难; 使用黏结性煤时会因焦油和固体粒子的凝集而引起故障; 此外, 该工艺采用机械搅拌对煤和热的半焦进行混合, 磨损较严重, 设备放大也存在问题。LR 工艺也适用于以沙子作为热载体的重油热解过程, 并在德国、日本、中国等地建了不少沙子炉。

(5) 日本快速煤热解技术 为了实现煤炭的洁净与高效利用,提高煤炭产品的附加