

土法炼焦煤焦油的 回收与加工

刘震球 余新昌 編著

冶金工业出版社

土法炼焦煤焦油的
回收与加工

刘雪球 仝新民 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

冶金工业出版社

土法炼焦煤焦油的回收与加工

刘震球 余新昌 编著

冶金工业出版社出版 (北京市灯市口甲45)

北京市书刊出版业营业登记证出字第098号

北京市通州区印刷厂印 新华书店

1959年8月第一版

1960年8月 北京第一次印刷

印数 4,020 册

开本 787×1092 $\frac{1}{32}$ · 25,700字 · 印张11张

统一书号 15002·1789 定价 0.18 元

V421.627/L988

出版者的話

为了綜合利用祖國的煤炭資源，土法煉焦的任務是，除了应当煉出優質的焦炭以供小高爐用作燃料之外，同時對土焦油也必須進行回收和加工，以滿足工業上對液體燃料和化工原料的日益增長的需要。但是目前有些地區對這一工作卻重視得不夠。因此就需要結合本地情況，學習其他廠礦的先進經驗，在保證煉制高產優質焦炭的前提下，應當大力提高土焦油的回收和更好地加以利用。我們出版這本小冊子，對煤熱加工作了概要的敘述，並提出了粗淺理論；綜合地介紹了幾個典型的回收油的方法和加工流程；並指出了土焦油進一步加工的方向，以便供有關廠參考。

土法炼焦煤焦油的 回收与加工

刘震球 余新昌 編著

冶金工业出版社

出版者的話

为了綜合利用祖國的煤炭資源，土法煉焦的任務是，除了应当煉出優質的焦炭以供小高爐用作燃料之外，同時對土焦油也必須進行回收和加工，以滿足工業上對液體燃料和化工原料的日益增長的需要。但是目前有些地區對這一工作卻重視得不夠。因此就需要結合本地情況，學習其他廠礦的先進經驗，在保證煉製高產優質焦炭的前提下，應當大力提高土焦油的回收和更好地加以利用。我們出版這本小冊子，對煤熱加工作了概要的敘述，並提出了粗淺理論；綜合地介紹了幾個典型的回收油的方法和加工流程；並指出了土焦油進一步加工的方向，以便供有關廠參考。

目 录

前言

第一章 煤干餾的一般概念	5
第一节 煤在干餾时所起的变化	5
第二节 低溫、中溫及高溫干餾的一般概念	5
第三节 煤干餾时焦油的形成、产量及組成	7
第四节 煤的低溫干餾产品	12
第五节 土焦油的生成及一般情况	13
第二章 土法炼焦焦油的回收及其性質	15
第一节 土焦油在爐子中的受热情况及其性質	15
第二节 目前国内土焦油回收的情况	18
第三章 土焦油的綜合利用	29
第一节 土焦油加工的选择	29
第二节 土焦油的利用——試驗室的試制过程	30
第三节 工业性生产流程及簡易加工方法	35
第四节 土焦油的进一步加工	40
参考文献	42

前 言

随着钢铁工业的大跃进，炼焦工业也有很大跃进。为适应全党全民大办钢铁工业的高潮，土法炼焦也迅速地在全国遍地开花。

随着炼焦工业的发展，相应地提出了煤的综合利用问题。在炼焦时，除得到质量优良的焦炭供高炉使用外，尚须对土焦油进行回收和加工，以供日益增长的液体燃料和化工原料的需要。

目前很多地区对土焦油的回收和加工工作做得还不够，因此今后需要结合本地情况学习其他地方先进经验，大力提高焦油的回收和利用。

这本小册子概要地叙述了煤热加工时的变化情况、不同干馏温度所得焦油性质；综合地介绍了几种典型的收油方法、土焦油综合利用的试验室研究情况以及某些加工流程。

本书第一章由余新昌同志编写，第二章和第三章由刘震球同志编写，杭经顾国成工程师审阅，尽管如此，书中遗漏和错误疏忽之处仍是不可避免的，希读者批评指正。

第一章 煤干餾的一般概念

第一节 煤在干餾时所起的变化

煤在断絕空气的情况下进行加热，即发生分解，得到揮发的气体和液体产物——煤气和焦油，以及不揮发的固体残留物——焦或半焦，这种过程称为干餾。

煤在干餾时首先是干燥作用，放出其中所含的水分，干燥过程需要大量的热，进行得比較慢，这点在实际生产中有重大意义。

放出水分之后，接着放出在变质过程中所生成的包含在小毛細孔中的气体，这主要是甲烷和二氧化碳（在 $175\sim 200^{\circ}\text{C}$ 以前）。

若加热溫度升高，煤便发生分解，約在 300°C 左右就有焦油蒸汽开始逸出，同时有大量分解水（又称热裂水）生成。在 $425^{\circ}\text{C}\sim 475^{\circ}\text{C}$ 时焦油放出量为最大。溫度进一步提高，焦油放出漸慢，到 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时热解水及焦油即停止放出，此时不揮发残余物变成半焦。如溫度再升高，达 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$ 固体残余物由半焦变成焦炭，而分解的初次产物也将进一步起深度裂化反应，一方面生成苯、萘等芳香族化合物，另一方面生成气体。

第二节 低溫、中溫及高溫干餾的一般概念

1. 低溫干餾：由上可见，煤在断絕空气下加热，当溫度在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时焦油的放出已經停止，若再繼續升高溫度，

則已放出的焦油又可发生深度裂化反应变成气体而使焦油产量减少。如果干馏的目的在于获得最高产量的焦油，以便进一步加工制取发动机燃料及其他产品，而为此应把煤热加工的最终温度限制在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，那么这种加工过程，就叫做半焦化或低温干馏。由于低温干馏所得焦油系煤受热的初次分解产品，未受到深度裂化，因此又称低温焦油为初生焦油。除初生焦油外低温干馏时尙得半焦，低温煤气及水。

2. 高温干馏：当煤热加工最终温度为 $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 时，不挥发固体残余物已变成含碳更多的焦炭，此焦炭一般作冶金用，因此又称冶金焦，那么这种加工过程就称为焦化或高温干馏。除焦炭外，高温干馏时尙得到高温焦油、高温煤气及水。高温焦油为低温焦油的深度裂化的产品，其组成与低温焦油有原则性的区别。

3. 中温干馏：中温干馏介乎低温和高温干馏之间，其目的在于制造较好的焦炭（动力用），同时又得到多量的焦油（接近于低温焦油）。中温干馏的最终温度为 $750\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。中温干馏在工业上应用得不如上两种广泛。

现将低温，中温及高温干馏产品的比较（以一吨干煤为基准）列如表 1。

低温、中温及高温干馏产品的比较

表 1

干 馏 类 别		低 温	中 温	高 温
产 品 性 质				
干馏温度, $^{\circ}\text{C}$		$500\sim 550$	$600\sim 800$	$900\sim 1050$
焦 炭	产率, %	84	78	75
	VR, % (挥发分)	12	17	1
	燃烧点, $^{\circ}\text{C}$	420	500	600

續表 1

干 餾 類 別		低 溫	中 溫	高 溫
產 品 性 質				
焦 油	產率, %	8~9	6~7	3~4
	比重, %	0.9~1.0	1.0	1.1~1.2
	組成:			
	脂肪族烴	多	均有	少或无
	芳香族烴	少		多
油	酸性物質	多		无或少
	氮盐基、柏油	較少	中	較多
气 体	產率, 米 ³ /吨	120	200	200~320
	組成, %			
	CmHn	4	3.5	2.5
	CM ₄	55	38	26
	CO ₂	5	4	2
	CO	4	5	7
	M ₂	3.1	45	59
	O ₂	0.5	0.5	0.5
	N ₂	2.5	4.0	3.
	低發熱量, 千卡/米 ³	6000	5200	4300
氮		痕 跡	痕 跡	0.2

第三节 煤干餾时焦油的形成、产量及組成

1. 焦油的形成: 焦油的形成与煤的結構、煤的性質和煤的热加工情况有关。对煤的結構問題, 目前世界各国科学家都在繼續研究和深入探討, 但至今均未得出肯定的結論。根据文献資料的報道, 其說法不一, 諸如大分子結構、石墨結構、胶体結構和玻璃結構等等學說。由于煤的結構問題牽涉面广, 不屬本書討論范围之內, 然而不論它是什么結

构，根据现有的资料，科学家们都确认煤是芳香族化合物的多缩体，它的支链和功能团在煤的分子反应能力方面起着很大作用。

煤在加热时，由于动能的增加，使原子间的结合变得疏松。温度愈高分子间的结合力愈弱，在一定温度时，这些结合便会发生破裂，逐渐产生煤气的分离，首先是离核心最远的与含氧的支链裂开，所以支链与核心结合比较弱的及变质年代轻的气煤，其分解温度较其他较老的炼焦煤与贫煤为低。加热温度愈高，支链离开芳香族核心的力量愈大。随着支链的逐渐分出，核心的碳素互相结合。由于加热温度的升高，煤便分解形成各种气体和液体的产物，这些产物也是煤融化时所产生的胶质层的一部分，系沸点不同的各种碳氢化合物的混合物，它们的含氧程度与其安定程度有关，煤的含氧量愈高则煤愈不安定。随着温度的升高，胶质层发生分

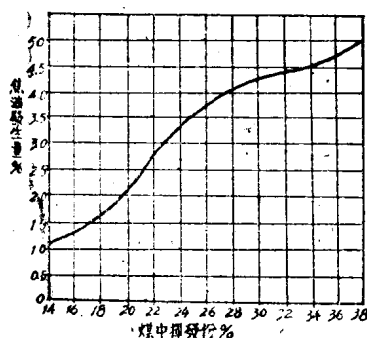


图 1 煤的挥发份与焦油发生量的关系

解，产生液体、气体、固体，温度再高初级焦油便发生裂解，形成高温焦油。焦油的形成过程大致就是这样。

2. 煤的性质对焦油的影响：决定焦油产量和组成的最重要因素是煤的变质程度和炼焦最终温度。炼焦时焦油的发生量与煤中挥发分含量（如图 1）

和原料煤生成年代（变质程度）有关（如表 2）。

由图 1 可见，焦油发生量随煤中挥发分增加而增加。

表 2

煤的变质程度与焦油产率的关系

煤	焦化温度	煤焦油含量, % (对可燃物)	煤焦油的比重
长 矸 煤	700	13.7	1.084
气 煤	700	10.3	1.089
肥 煤	700	6.7	1.097

由表 2 可看到，当焦化温度相同时，变质程度小的煤，其焦油产率为大。

煤热分解的初焦油产率与煤的有机质含氢量有关，一般含氢愈多，则初焦油产率愈高，而氧含量愈高焦油产率愈低。

3. 最终加热温度对煤焦油产率和组成的影响：在低温干馏时，只要能很快地从反应室间导出焦油不发生深度裂化反应，则随着最终温度的升高，焦油产率应不断增加，如表 3 所示。

表 3

低温干馏时焦油产率随最终温度的变化

温 度 °C	凡思馬尔頁岩干馏, %				卡什波頁岩干馏, %			
	焦 油	气 体	水	半 焦	焦 油	气 体	水	半 焦
350	0.68	1.40	1.08	90.78	1.28	2.25	0.79	78.68
390	2.38	4.35	1.10	92.17	4.68	5.52	5.05	84.75
410	5.36	7.00	3.54	84.10	7.58	5.42	7.79	82.94
430	12.93	8.27	7.69	71.11	6.15	7.63	4.45	81.77
450	15.08	10.95	7.69	66.31	8.10	5.45	5.24	81.21
500	21.70	11.50	8.93	57.85	11.06	6.83	6.06	76.55

在高温干馏时，由于初焦油不可避免地要遭受深度裂化反应，一方面生成苯、甲苯及萘等芳香烃，另一方面则生成气体。因此焦油产率随最终温度升高而不断下降，而焦油比重则逐渐升高，如表 4 所示。

表 4

各种不同焦化温度下所得焦油其组成与产量的变化

焦 化 温 度	焦油产量 %	焦 油 比 重	焦油中 游离炭 含 量	煤焦油含的体积 %			中性油类的体积 %		
				酸性 产品	碱性 产品	中性 油类	烃	芳烃	烷烃及 环烷烃
500	8.6	1.02	1.8	17.4	0.3	42.3	10.3	53.8	35.9
600	8.2	1.09	5.6	15.8	0.6	27.4	16.2	66.9	16.9
700	6.5	1.14	7.6	15.6	0.5	32.4	12.9	79.6	7.5
800	5.8	1.16	8.8	7.9	0.7	23.3	15.5	83.4	1.7
900	4.0	1.23	17.0	2.5	1.3	17.2	14.7	85.6	1.1
1000	—	1.24	23.7	1.5	1.2	11.5	13.6	86.5	0.9
1100	—	1.28	29.2	1.3	1.0	11.0	9.4	88.3	0.3

4. 不同干馏温度下焦油的组成：不同干馏温度所得焦油其组成有很大不同。

(1) 低温焦油的组成主要是：蜡（脂肪烃）、烯烃、酚属烃、环烷烃、砑类、芳香族和类树脂物，其中以脂肪烃、酚属烃为主而芳香烃很少；酚属烃中以高级酚为主，低级酚很少。

低温焦油适用于液体燃料，其分馏后大致是这样的：

150~160°C前	树脂汽油
160~220	轻油
220~250	苏腊油
250~300	煤汽油

300~325

潤滑油

>325

瀝青

2) 中溫焦油: 主要是低沸點組成部分及酚類。

3) 高溫焦油: 大部分為芳香族烴, 它是有機化學工業的主要原料。其餾分大致為:

170以下	輕油	0.5~1%
170~230	酚油	10~12%
230~270	萘油	5~8%
270~300	洗油	3~5%
300~360	蔥油	16~20%
>360	瀝青	51~65%

各種焦油性質的比較

表 5

指 標		高 溫 焦 油	烟煤低溫焦油	撫順頁岩油
比 重		1.2	0.985	0.903
酸性油(重量%)		10.5	33	4.9
碱性油(")		8.4	12	6.5
中性油(")		81.1	52	88.6
瀝青分(")		44.7	2.6	0.25
石蜡分(")		—	0.1	18.2
海萘碳(")		23.7	1.8	—
中性油組成	烯 烴	13.6	10.3	50
	芳 香 烴	86.5	52.8	25
	飽 和 烴	0.9	35.9	25
元素組成(重量%)	碳	89.9	86.6	85.03
	氫	5.0	7.5	12.67
	氧	3.1	4.3	0.75
	氮	1.3	1.1	1.05
	硫	0.7	0.5	0.07
	氯氮比	5.56	8.66	14.9

5. 各种焦油性质的比较，如表 5 所示。

第四节 煤的低温干馏产品

烷。烷属碳氢化合物一般的分子是 C_nH_{2n+2} ，式中 n 代表任何一整数。最简单的一种 ($n = 1$) 是甲烷 CH_4 ，其结构式

H

构式为 $H-C-H$ ；其次是乙烷 C_2H_6 ， $n=2$ ， $H-C-C-H$ ；

H

H H
| |
H-C-C-H
| |
H H

丙烷 C_3H_8 ， $H-C-C-C-H$ ；丁烷 C_4H_{10} ；高级烷烃有相

H H H

H H H

似的分子结构，此外，还有它们的（从丁烷开始）异构体。

烯烃。烯烃的同系物具有分子式 C_nH_{2n} ，式中 n 代表任何一整数，烯烃分子内的原子排列状况和烷烃相似。最简单的一种是乙烯 C_2H_4 ($n=2$)，其结构式为 $H-C=C-H$ ；丙烯

H H

一种是乙炔 C_2H_2 ($n=2$)，其结构式为 $H-C \equiv C-H$ ；丙炔

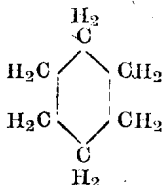
H

$H-C \equiv C-H$ ；丁烯 $H_2C=CH-CH=CH_2$ ；等等。

H

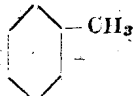
环烷烃。环烷烃一般分子式跟烯烃 C_nH_{2n} 相同，但结构式各异，分子内碳原子排列成一环形如（环己烷） C_6H_{12} 。

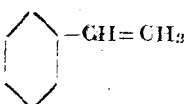
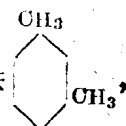
结构式以六角形为最普通，有时也遇到五角形，

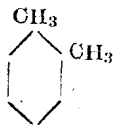


如将环上的氢原子换为碳氢支键，其中有些带双键，就会使环烷烃的数量大大增加，环烷烃一般比烷烃更活动，有很多

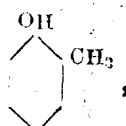
种环烷烃是烯烃的同分异构体。

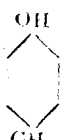
芳烃(少量)。芳烃包括：甲苯 $C_6H_5CH_3$ ，；

苯乙烯 $C_6H_5CH=CH_2$ ，；间二甲苯 ，

邻二甲苯  和对二甲苯 。

酚类。酚类是以 $(-OH)$ 基代替芳香族中一个或几个

氢原子而形成，如：酚 (C_6H_5OH) ，；邻甲酚 ，

间甲酚， 和对甲酚 ；苯二酚 。此外还

有其他有机化合物，其分子内含有硫和氮等化合物。

第五节 土焦油的生成及一般情况

目前我国土窖的形式很多，如萍乡窖其热源动态是先由煤上面加热逐渐向下，而中兴窖则先由下层内部加热围绕外部渐及内部和上面，但不论炉式如何，均属直接加热，即燃烧部分本身煤及因热所发生的煤气供给炼焦所必须的热量。