

炼焦化学产品 回收率的测定

方同玉 編

冶金工业出版社

炼焦化学产品 回收率的测定

方同玉 編

冶金工业出版社

炼焦化学产品回收率的测定

方 同 玉 編

— * —

冶金工业出版社出版（北京市灯市口甲 45 号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印 新华书店发行

— * —

1959 年 9 月第一版

1959 年 9 月北京第一次印刷

印数 1,520 册

开本 787×1092·1/32·50,000 字·印张 2 $\frac{8}{32}$

— * —

统一书号 15062·1832 定价 0.28 元

編者的話

焦化工业是国民經济中重要的工业部門之一。焦炭是鋼鐵工业必不可缺少的燃料，焦化产品則是化学工业的原料。

随着鋼鐵工业的飞跃发展，焦化工业已在全国范围内遍地开花。本着土洋結合的方針，目前正在大力推广簡易焦炉，以生产更多，更好的焦炭，同时回收极有价值的化学产品。在这种情况下，来介紹炼焦化学产品回收率的测定方法，是有助于国民經济迅速发展的。

应用这种方法可以测定单种煤或配合煤的焦化产品回收率，为煤资源的綜合利用和新厂的初步設計提供必要的資料，並能通过試驗权衡已投入生产厂矿的操作情况，以作相对的比較。

本书曾經朱維熊工程师审阅。书中如有不当之处，請予批評、指正。

目 录

第一章 概論	1
第二章 炼焦化学产品回收率的测定方法	6
第一节 圆柱爐甑炼焦化学产品回收率的测定	6
第二节 250 克炼焦化学产品回收率的测定	17
第三节 試驗室炼焦化学产品回收率的测定	23
第三章 化学产品含量的测定	29
第一节 水分含量的测定	29
第二节 煤气組成含量的测定	31
第三节 全氮含量的测定	40
第四节 硫化氢含量的测定	42
第五节 粗苯含量的测定	44
第六节 焦油含量的测定	50
第四章 数据和討論	52
附 录	59
参考文献	68

第一章 概 論

炼焦可分为低温炼焦与高温炼焦，目前遍地开花的土法炼焦即为低温炼焦，一般现代化焦炉与简易焦炉则为高温炼焦。两种炼焦所得到的化学产品并不相同，低温炼焦所得到的焦油产物不含芳香烃和最简单的酚，而含有羟基芳香烃和带有侧链的芳香烃以及高级酚；煤气产量低，其中甲烷高氢低，馏出的水分中几乎不含氨。而高温炼焦可得到贵重的芳

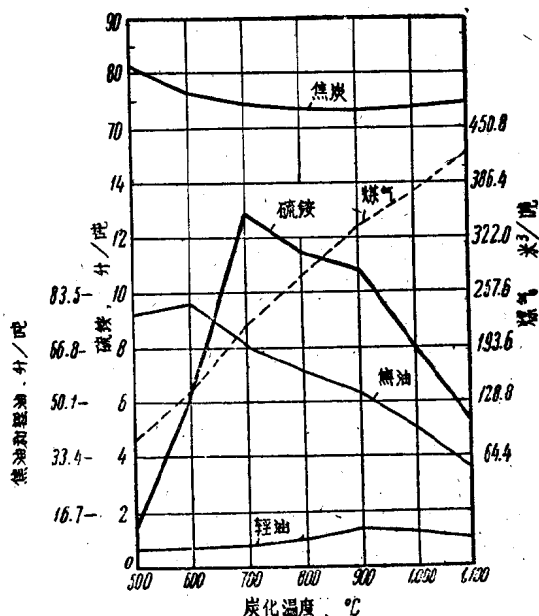


图1 炼焦化学产品随温度的变化

香煙和简单的酚。从图 1 和图 2 可以看到化学产品及煤气成份随着結焦溫度而变化的关系。

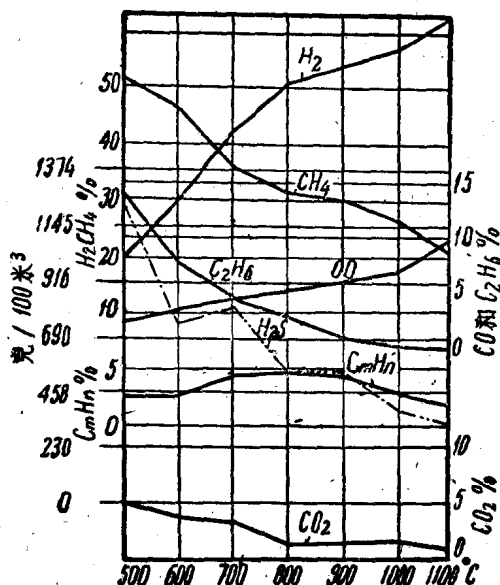


图 2 炼焦煤气組成随溫度的变化

高温炼焦过程可分为两个阶段：450—500°C 以前的低温阶段——初期炼焦化学产品生成阶段，和最終炼焦化学产品的生成阶段。最終的化学产品包括：焦油、苯、氨、煤气，这些产品有可能是第二次分解后产生的，也可能是由第一次分解所得产品而合成的。从現有資料来看，对炼焦过程化学产品的生成問題，都未詳尽地予以闡明。

当煤在 50~200°C 加热时，所放出的水份及吸附在煤中的气体主要的是二氧化碳和若干脂肪烃类。其余吸藏在煤中

的气体与煤分解时放出的气体之間並沒有精确的界限，因为在溫度稍高的情况下业已分解。如果煤中含碳量愈少，則此二阶段的分別便愈加明显。一氧化碳一般是在較高的溫度下放出的，然后分散胶体结构的煤質便开始部分解聚的过程。

当溫度在 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 时有油类馏出，这些油类并非分解的产物，可理解为自煤中萃取出来的简单的蒸馏物，不能証明是煤質的化学变化，当其所析出的油中如有酚类化合物存在时，則应視為分解的开始，因煤質的化学变化有可能在沒有揮发性分解产物放出的情况下发生。同时可指出煤中炭含量愈多，其分解开始溫度愈高，而氧含量愈多，則分解开始溫度愈低。

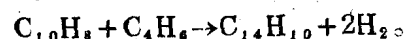
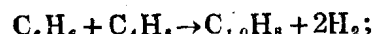
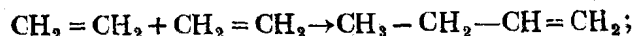
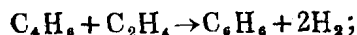
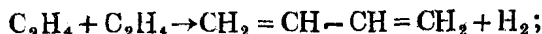
当溫度在 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 时煤的軟化阶段即行开始。在軟化阶段，煤中呈现出彼此相互作用的液相与固相。依据某些資料，液相是由被熔化了了的瀝青所形成的，而固相則是煤質的胶粒。另外某些科学家認為液相不是瀝青，認為液相与固相互間作用的特性依煤的性質而異。

随着煤轉化为胶質状态的同时，由于煤質的分解而放出煤气和蒸汽，随着煤質分解程度的加深逐漸減少和終止其胶质状态而形成半焦，繼續逸出受热气体，半焦即开始收縮产生裂紋，逐漸轉变为焦炭。

在 550°C 以前焦油馏出量随炼焦溫度的提高而增加，此后便开始下降；煤气和化合水的产率不断在增加，煤气的热值在 500°C 时达到最大值以后便逐漸減少下来，这主要与高級烴含量的降低有关。

在炭化室中，第一次所分解的化学产品在溫度較高的情況下与赤热的焦炭表面和室壁的接触受到催化作用的结果而

生成最終煉焦化學產品。熱解室的溫度和容積對最終煉焦化學產品的產生有直接作用，焦油的比重和焦油的含碳量都隨溫度的增高而增長。焦油的組成隨着溫度而有很大的改變，當酚量減少時芳香烴則開始增加。一般正常的高溫煉焦的焦油是在溫度約 800°C 左右得到的。粗苯的組成變化相當激烈，在低溫情況下，其中以石蠟族為主，可是在高溫情況下芳香族含量則增加起來。煤氣中的組成隨溫度的變化情形如圖 2 所示。皮克捷 (Пикте) [2] 對焦油高溫分解過程作過研究，其各項反應發生如下：



根據工業分析，配煤的揮發份一般在 20~30% 之間。可以應用參考資料 [3] 的計算公式計算各項產品的經驗回收率 (%)，作為分析參考。

$$1. \text{ 焦油: } x = -18.36 + 1.53V - 0.026V^2,$$

式中： x —焦油發生量，%；
 V —煤的揮發分，%。

2. 粗苯:

$$y = -1.61 + 0.0144V - 0.0016V^2,$$

式中: v —粗苯发生量, %;
 V —煤的挥发分, %。

3. 氨:

$$z = 0.1^z \times N \times 1^z / 1.4,$$

式中: z —氨的发生量, %;
 0.1^z —一般煤中氮转化为氨的回收率;
 N —煤中含氮量。

4. 煤气:

$$Q = a\sqrt{V},$$

式中: Q —煤气重量, %;
 a —系数 (一般为3.3, 气煤的系数为3);
 V —干煤的挥发份。

第二章 炼焦化学产品

回收率测定方法

第一节 圆柱爐甑炼焦化学产品回收率的测定

根据資料〔1〕〔5〕，認為利用圆柱爐甑所測得的炼焦化学产品回收率減去工厂中不可避免的損失后与工业上数据很接近。因此采用此方法进行試驗。

§ 1 设备和性能

一、高温爐

1、要求的性能：本身除能升到 1000°C 外，还有足够的儲备热量。在干餾甑装入爐后，煉甑壁溫度能在17~20分鐘內升到 $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ ，30分鐘升到 $70\pm 10^{\circ}\text{C}$ ，高温爐应按爐甑的上下部需要热量的不同分別加热，并带有电气調节設備。

2. 材料及构造：用铁皮作外壳，爐体是耐火砖，砌在水泥台上。下部炭化室为7层，分为上下部加热。热解室为6层单独加热。耐火砖外部是用多孔砖及石棉保温(见图3)。

(1) 耐火砖：能耐高温，以内径为190毫米、外径为380毫米、厚

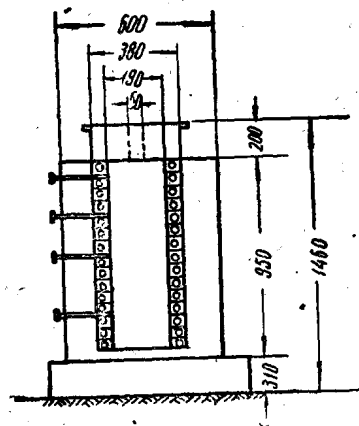


图3 高温爐

为50毫米的耐火砖104块制成弧形凹沟式的特型砖，可放入电热丝圈(见图4)。另外用一般耐火砖砌成爐底。

(2) 鎳鉻絲：一般含鎳量应在 60% 以上，能耐熱至 1200°C ，且具抗氧化性能。直径 3 毫米，繞成外径 30 毫米的电热絲圈。

(3) 多孔砖及石棉粉：填在耐火砖与爐壳之間，用来保溫。

二、干餾甑

1、要求的性能：高溫时 (1000°C) 不易氧化，不变形。并能抵抗煉焦时所产生的膨胀压力。甑壁不宜太厚，以免消耗热量过多。

2. 材料及构造：以白鋼板、軟鋼、无縫鋼管、鉄管及鉄板分別制成。甑高 850 毫米，内径 150 毫米。甑盖内径 100 毫米，高 400 毫米，深入甑内上部的圓柱保溫套与甑壁間形成 25 毫米的空筒。甑盖上固定有三根热

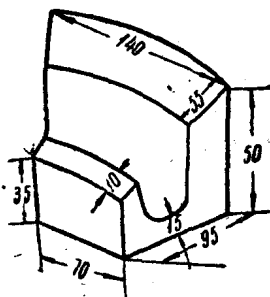


图 4 弧形耐火砖

电偶的保护管以分別測定甑内焦餅中心、炭化室及熱解室的溫度(见图 5)。若沒有白鋼板，可用无縫鋼管代替，但易变形及氧化，使用时期較短。

3. 电热設備：四台自耦式及单卷式变压器：

自耦式一台 2KVA，用于控制爐頂保溫用；

三相单卷式一台 9KVA，用于控制熱解室；

单卷式一台 4KVA，用于控制炭化室上部；

单卷式一台3KVA，用于控制炭化室下部。

为测定爐墙、热解室及焦餅中心溫度，分別安裝7个鉑銻热电偶；用一个9点轉換开关連到鉑銻高溫計上，靠人工轉动开关观察各部份溫度，并按需要調节爐溫。

§ 2 回收設備和玻璃仪器

1. 游离碳吸附器：用一鉄皮圓筒做成，长100毫米，直径80毫米。底盖两面用釘打孔，打成篩底和篩盖形。內装鉄絲或直径4~6毫米的耐火多孔砖，再盖上篩盖，用鉄絲擰固。

2. 冷凝器：用普通鉄制成直管式，管径約20毫米，长约1000毫米。

3. 焦油接受器：容积2000毫升的銅制圓底双口銅瓶。

4. 煤气洗滌瓶：容积1000毫升的玻璃錐形瓶，內盛200克水。

5. 焦油霧过滤器：銅制U形管两个，內径45毫米、高220毫米、寬150毫米，內填一定重量的脫脂棉。

6. 干燥塔：容积1000毫升的干燥塔两个，內装熔融氯化鈣（或无水氯化鈣），用来吸收水份。

7. 洗气瓶：容积500毫升的洗气瓶5个，用来洗滌煤气中氨、二氧化碳和硫化氢等。

8. 緩冲瓶：容积500毫升的緩冲瓶4个，用来防止溶液倒吸混合。

9. 活性碳筒：鉄筒制成，长300毫米，內径80毫米，內盛活性碳700克，用外吸收煤气中的粗苯。

10. 真空泵：約1匹馬力，利用抽气減压来調节甌內压力，使甌內煤气順利排出。

11. 气体取样瓶：25升玻璃下口瓶两个，刻有0.5升的分度，上有防止气体倒吸装置（见图6），内盛饱和食盐水溶液。

12. 气体流量计；每周10升。

§ 3. 试剂及辅助工具

1. 10%的硫酸溶液；

2. 20%的苛性钠溶液；

3. 10%的硫酸铜溶液；

4. 脱脂棉；

5. 玻璃管：装在橡皮连接

管中，防止煤气中粗苯与橡皮管作用；

6. 铜管：内径15~20毫米，用作焦油接受器与煤气洗涤器；

7. 橡皮管；

8. 螺丝夹；

9. 石蜡；

10. 石棉绳；

11. 甘油滑石粉混合剂；

12. 冰；

13. 冷却水槽；

14. 盛炉甑铁架；

15. 吊炉甑的铁架：用滑轮、钢丝绳、铁管、铁板制成；

16. 活搬子（8~12吋）；

17. 木键；

18. 石棉手套；

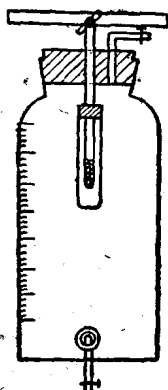


图6 气体取气瓶

19. 橡皮垫塞：用5毫米厚的橡皮板剪成垫圈，放在冷凝器和爐甌弯头连接处，以防漏气。

§ 4 試驗步驟和方法

一、試驗前的准备工作

1. 高溫爐的准备：

- ① 清扫爐腔内部；
- ② 检查电綫和地綫是否接触良好；
- ③ 調节高溫計的位置，检查爐墙溫度計的位置是否正确；

- ④ 检查变压器的接头是否紧密；

- ⑤ 先合总閘，后合分閘；

⑥ 进行予热：在两小时内爐墙逐步升温至 600°C ，再在两小时内繼續逐步上升至 950°C 。

2. 冷凝回收设备的准备：

- ① 第一个U形管内填棉花8克（进行称重）；

- ② 第二个U形管内填棉花6克（进行称重）；

- ③ 焦油接受器称重；

- ④ 連接管称重；

- ⑤ 第一干燥塔称重；

- ⑥ 煤气洗滌瓶盛水200克；

- ⑦ 两个硫酸洗气瓶内各盛10%的硫酸250毫升；

- ⑧ 两个氢氧化鈉洗气瓶内各盛20%的氢氧化鈉（或30%氢氧化鉀）；

- ⑨ 硫酸銅洗气瓶内盛10%硫酸銅250毫升；

⑩ 联接设备系統如图7所示。接通全部回收设备，检查有否装錯装倒的地方，检查无錯后，用石腊密封各接口处；

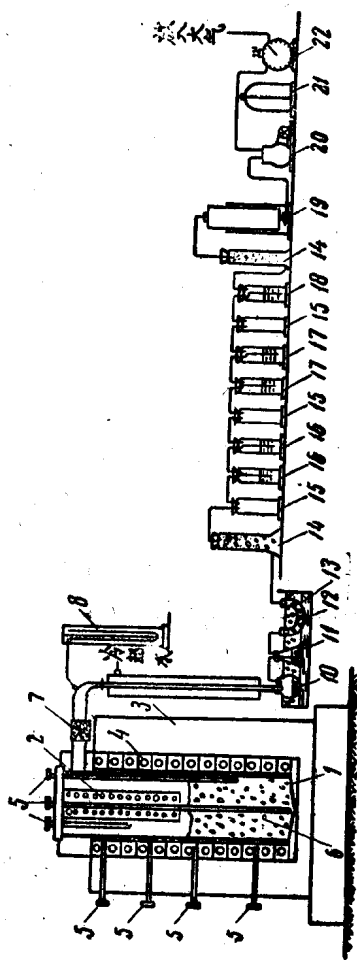


图 7 炼焦化学产品回收试验流程图

- 1—干燥器；2—内热套筒；3—耐火砖炉；4—高温电热丝；
5—热电偶；6—试样煤样；7—游离碳吸附器；8—压力计；9—
冷却器；10—冷却液接受器；11—煤气洗瓶；12—焦油雾过滤器；
13—冰水冷却槽；14—干燥器；15—安全瓶；16—10%硫酸；17—
30% KOH 溶液；18—10% 硫酸铜溶液；19—吸收塔；20—真空泵；
21—煤气取样瓶；22—煤气流量计