

高等学校教材

煤化工工艺学

第二版

► 郭树才 主编



化学工业出版社

教材出版中心

高等学校教材

煤化工工艺学

第二版

郭树才 主编



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

本书是1992年5月出版的全国高等学校煤化工专业教材《煤化工工艺学》的修订本。新版书在内容上增加了工艺和设备等方面的最新成就，修改了过时的内容。

全书共分9章，介绍了煤低温干馏、炼焦、炼焦化学产品回收和精制、煤的气化、煤的间接液化、煤的直接液化、煤的碳素制品和煤化工生产的污染和防治等的生产原理、生产方法、工艺计算、操作条件及主要设备等。

本书可作高等学校化学工艺专业教材，也可供从事煤化工利用专业设计、生产、科研的技术人员及有关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

煤化工工艺学/郭树才主编. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2006.4
高等学校教材
ISBN 7-5025-8501-X

I. 煤… II. 郭… III. 煤化工-工艺学-高等学校-教材 IV. TQ53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 032420 号

高等学校教材
煤化工工艺学
第二版

郭树才 主编

责任编辑: 张双进 程树珍

责任校对: 宋 玮

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(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
化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 563 千字

2006年7月第2版 2006年7月北京第8次印刷

ISBN 7-5025-8501-X

定 价: 35.00 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

第一版前言

全国高校化工工艺类专业教学指导委员会 1989 年天津工作会议确定了煤化工专业设“煤化工工艺学”专业课，并确定了“煤化工工艺学教材编写大纲”。该课教学时数为 80 学时，其先修课程为“煤化学”。本书是根据这些规定进行编写的。

教材内容编选本着少而精的原则，以当前生产实用工艺为重点，同时兼顾将要应用和有发展前景的技术。本书重点内容为炼焦、煤的气化和煤的液化部分，全书共分九章，包括了煤化工生产的基本内容。

本书绪论概括地介绍了煤炭资源、煤化工范畴和发展。煤低温干馏工艺条件比较温和，是高挥发分煤综合利用的有效途径，重点阐述了煤热解基本规律和特点，也侧重介绍了快速热解新工艺。炼焦是最成熟的煤综合利用工业，中国炼焦化学工业也较发达。本书重点阐述了炼焦原料煤、焦炉、炼焦新技术、焦炉传热和流体力学计算原理和方法。煤的气化内容重点突出了煤气化基本规律、计算理论和方法以及实际生产工艺与设备，煤气化工艺在工业生产中应用较广泛，本书给予了较多篇幅。煤间接液化在国外已实现大生产，重点介绍了南非的工业生产工艺；由合成气合成甲醇和醋酐也实现了大的工业生产，并可与石油化工相抗衡，因此也介绍了其必要的內容。煤直接液化虽然目前还没有实现大规模生产，但是在可以预见的将来，它必将成为人类提供洁净能源和化工原料的重要技术之一，本书阐述了煤加氢液化原理和新工艺，也讨论了研究与开发中的问题和发展前景。煤的碳素制品是新兴的煤化工领域，除了常用的重要的碳素产品外，还有碳素纤维等材料，它们是高功能性产品，将对材料工业有重要作用，本书介绍了有关的基本知识和方法。此外还设有煤化工生产的污染和防治一章，专门介绍这方面的基本知识和方法。

本书第一章至第四章及第六章由大连理工大学郭树才编写；第五章由华东化工学院任德庆编写，第七章至第九章由华东化工学院高晋生编写。全书由大连理工大学郭树才主编，天津大学郭崇涛主审。

由于编者经验不足，编写时间仓促，本书难免存在缺点和不妥之处，希望各校在使用时提出批评和指正。

编者
1991年5月

第二版前言

本书于1992年5月出第一版，至今已印了7次，印数1万5千余册。为了更好地适应近年来煤化学工业发展和有关专业教学的需要，对本书修订再版。

第二版的编写体系仍按原版，原版前言中所阐明的指导思想仍是合适的。本版在原版基础上增加了工艺和设备方面的最近成就，对过时的内容做了更新。

本书共分9章，其中主要章中都增加了新的内容。如炼焦一章中增加了炼焦新技术；煤气化一章中增加了Shell和GSP气化新技术；煤间接液化一章中增加了较多新内容，有浆态床反应器和低温甲醇合成工艺等；煤直接液化一章中增加了煤直接液化在国内的新进展。修改了过时的内容。

全书仍由大连理工大学郭树才主编。

第一章、第二章和第三章由郭树才修订；第四章由大连理工大学罗长齐修订；第五章由华东理工大学曹建勤和高晋生修订；第六章由大连理工大学胡浩权修订；第七章、第八章和第九章由华东理工大学高晋生修订。

由于我们水平有限，书中难免有不妥之处，希望使用本书的师生和读者多加批评指正。

编者

2006年4月

目 录

1 绪论	1
1.1 煤炭资源	1
1.2 煤化工发展简史	1
1.3 煤化工的范畴	3
1.4 本书简介	4
参考文献	5
2 煤的低温干馏	6
2.1 概述	6
2.2 低温干馏产品	7
2.3 干馏产品的影响因素	9
2.4 低温干馏主要炉型	12
2.5 立式炉生产城市煤气	17
2.6 固体热载体干馏工艺	19
参考文献	26
3 炼焦	27
3.1 概述	27
3.2 煤的成焦过程	28
3.3 配煤和焦炭质量	33
3.4 现代焦炉	38
3.5 炼焦新技术	42
3.6 煤气燃烧和焦炉热平衡	50
3.7 焦炉传热基础	57
3.8 焦炉流体力学基础	64
3.9 焦炉耐火砖、砌筑和烘炉	71
3.10 型焦	74
参考文献	79
4 炼焦化学产品的回收与精制	80
4.1 炼焦化学产品	80
4.2 粗煤气分离	82
4.3 氨和吡啶的回收	86
4.4 粗苯回收	95
4.5 粗苯精制	102
4.6 焦油蒸馏	113

4.7	焦油馏分加工	121
4.8	沥青利用与加工	131
4.9	焦油加工利用进展	134
	参考文献	135
5	煤的气化	136
5.1	煤气化的基本原理	137
5.2	气化炉的基本原理	150
5.3	固定(移动)床气化法	160
5.4	流化床气化法	190
5.5	气流床气化法	198
5.6	煤的气化联合循环发电	211
5.7	煤炭地下气化	213
5.8	煤的气化方法的评价与选择	215
5.9	煤气的净化	217
5.10	煤气的甲烷化	226
	参考文献	229
6	煤间接液化	231
6.1	费托合成	231
6.2	合成甲醇	242
6.3	甲醇转化成汽油	250
6.4	甲醇利用进展	255
6.5	煤制乙醇	259
6.6	合成气两段直接合成汽油	261
	参考文献	264
7	煤直接液化	265
7.1	煤直接液化的意义和发展概况	265
7.2	煤加氢液化原理	266
7.3	德国煤直接液化工艺的发展	271
7.4	美国煤加氢液化的中间试验	276
7.5	煤直接液化技术开发中的若干重要问题	284
7.6	煤直接液化新技术的开发	292
7.7	煤直接液化的发展前景	300
	参考文献	302
8	煤的碳素制品	303
8.1	碳素制品的性质、种类、用途和发展	303
8.2	电极炭	305
8.3	活性炭	312
8.4	碳分子筛	319
8.5	碳素纤维	323
	参考文献	327
9	煤化工生产的污染和防治	328

9.1 环境保护概述	328
9.2 煤化工生产中的主要污染物	330
9.3 减少煤加工利用对环境污染的对策	333
9.4 煤化工污水的处理	335
9.5 煤化工厂的烟尘治理	340
参考文献	343

1

绪 论

煤化学工业是以煤为原料经过化学加工实现煤综合利用的工业，简称煤化工。煤化工包括炼焦化学工业、煤气工业、煤制人造石油工业、煤制化学品工业以及其他煤加工制品工业等。

目前，化学工业中石油化工发展较快，占据主导地位，煤化工的工业生产所占比重不大。但是近年来，石油供应出现不平衡，石油产量难于满足需要量，石油价格猛涨，并且居高不下。石油储量有限，总是越用越少。因而迫使人们寻求新的能源和化工原料来代替石油，煤化工将有所发展是必然的。2004年中国已成为世界第二大原油进口国，达到 1.2×10^8 t。加紧煤制油研究已成当务之急。

1.1 煤炭资源

煤是地球上能得到的最丰富的化石燃料。煤的使用年限估计在几百年，它将是替代不断下降的石油资源的可靠能源。因此，煤化学工业的发展将替代石油化学工业。

中国是世界上煤炭资源丰富的国家之一，煤炭储量远大于石油、天然气储量。根据目前发表的数据，中国已探明的煤炭可采储量约为 1145×10^8 t，居世界的前列。随着勘探工作的发展，逐年还在发现新的大煤田，煤炭储量数字还在增加。

中国煤炭储量中炼焦用煤约占42%；长焰煤、不黏煤和弱黏煤约占22%；褐煤约占14%；其他煤种约占22%。中国不仅有优质的炼焦煤，还有世界少见的大同、神府等优质煤，而且煤的种类较全，分布较广，其中尤以华北、西北为最，西南、华东次之。

中国煤炭产量2005年已达 21.1×10^8 t，居世界首位。

中国能源过去和现在都是以煤为主。以2000年为例，中国的能源构成比例如下：煤炭66.1%；石油24.6%；天然气2.5%；水电6.8%。

随着煤炭产量的逐年增长，煤炭在能源构成中的比重将进一步增加。

1.2 煤化工发展简史

煤化工的发展始于18世纪后半叶，19世纪形成了完整的煤化学工业体系。进入20世纪，许多有机化学品多以煤为原料生产，煤化学工业成为化学工业的重要组成部分。

18世纪中叶，由于工业革命的进展，炼铁用焦炭的需要量大增，炼焦化学工业应运而生。

19世纪70年代建成有化学产品回收的炼焦化学厂。1925年中国在石家庄建成了中国第一座炼焦化学厂。

18世纪末,开始由煤生产民用煤气。当时用烟煤干馏法,生产的干馏煤气首先用于欧洲城市的街道照明。1840年由焦炭制发生炉煤气,用于炼铁。1875年使用增热水煤气作为城市煤气。

1920~1930年间,煤的低温干馏发展较快,所得半焦可作为民用无烟燃料,低温干馏焦油进一步加氢生产液体燃料。1934年在上海建成立式炉和增热水煤气炉的煤气厂,生产城市煤气。

第二次世界大战前夕和战期,煤化学工业取得了全面迅速发展。纳粹德国为了战争,开展了由煤制取液体燃料的研究和工业生产。1932年发明由一氧化碳加氢合成液体燃料的费托(Fischer-Tropsch)合成法,1933年实现工业生产,1938年产量已达 $59 \times 10^4 \text{t}$ 。1931年,柏吉斯(Bergius)成功地由煤直接液化制取液体燃料,获得了诺贝尔化学奖。这种用煤高压加氢液化的方法制取液体燃料到1939年产量已达到 $110 \times 10^4 \text{t}$ 。在此期间,德国还建立了大型低温干馏工厂,所得半焦用于造气,经费托合成制取液体燃料;低温干馏焦油经简单处理后作为海军船用燃料,或经高压加氢制取汽油或柴油。1944年底低温焦油年产量达到 $94.5 \times 10^4 \text{t}$ 。第二次世界大战末期,德国用加氢液化法由煤及焦油生产的液体燃料总量已达到每年 $480 \times 10^4 \text{t}$ 。与此同时,工业上还从煤焦油中提取各种芳烃及杂环有机化学品,作为染料、炸药等的原料。

第二次世界大战后,由于大量廉价石油、天然气的开采,除了炼焦化学工业随钢铁工业的发展而不断发展外,工业上大规模由煤制取液体燃料的生产暂时中断。代之兴起的是以石油和天然气为原料的石油化工,煤在世界能源构成中由65%~70%降至25%~27%。但南非却例外,由于其所处的特殊地理和政治环境以及资源条件,以煤为原料合成液体燃料的工业一直在发展。1955年建成萨索尔一厂(SASOL-I)。于1982年又相继建成二厂和三厂,这两个厂的人造石油年生产能力为 $160 \times 10^4 \text{t}$ 。

1973年由于中东战争以及随之而来的石油大涨价,使得由煤生产液体燃料及化学品的的方法又受到重视,欧美等国加强了煤化工的研究开发工作,并取得了进展。例如,成功地开发了多种新的直接液化方法;在间接液化方法中除SASOL法已工业化外,还成功地开发了由合成气制造甲醇,再由甲醇转化成汽油的工业生产技术。现在石油价格猛涨,居高不下,目前煤液化工业生产在经济上已具有竞争力。

20世纪80年代后期,煤化工有了新的突破,成功地由煤制成乙炔:煤气化制合成气,再合成乙酸甲酯,进一步进行羰化反应得乙炔。它是由煤制取化学品的一个最成功的范例,从化学和能量利用来看其效率都是很高的,并有经济效益。

由于石油储量少,用量大,不断涨价,煤在世界能源构成中将不断回升,必然要由煤生产气体燃料、液体燃料和化学品。中国煤化学工业的将有所发展。

2005年,中国所产煤炭用于火力发电占46%,用于炼焦占17%;建材工业占13%;化学工业占5%;余为供热等其他用煤,炼焦化学工业年用煤超过 $2 \times 10^8 \text{t}$,生产冶金焦炭居世界首位,化学肥料工业生产煤炭成为主要原料,以煤为原料生产的甲醇和以电石为原料生产的氯乙烯占很高比例,萘、蒽等产品则全部来自炼焦化学工业。煤化学工业在中国化学工业中占有十分重要的地位。

发电、工业锅炉和民用煤占全部煤炭开采量的90%左右,多为直接燃烧,大多利用效率较低,污染严重。为了有效、经济和合理地利用煤,中国需要发展煤转化技术,实现煤的

综合利用。

1.3 煤化工的范畴

煤化工是以煤为原料，经过化学加工使煤转化为气体、液体和固体燃料以及化学品的过程。从煤加工过程区分，煤化工包括煤的干馏（含炼焦和低温干馏）、气化、液化和合成化学品等，见图 1-1。

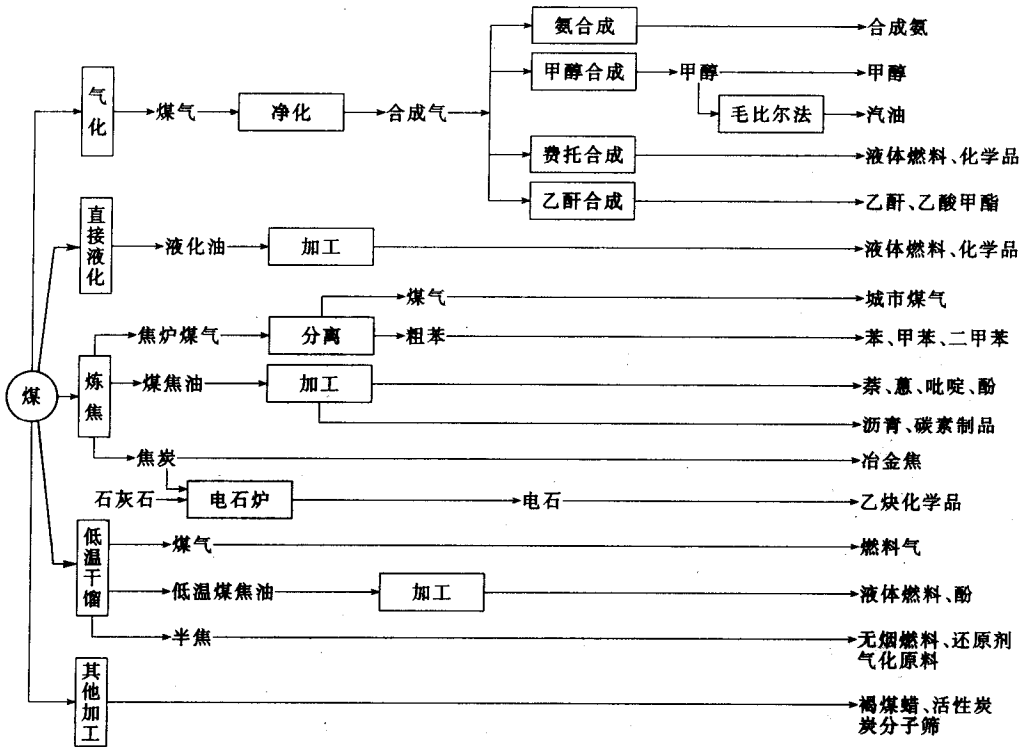


图 1-1 煤化工分类及产品示意图

煤化工利用生产技术中，炼焦是应用最早的工艺，并且至今仍然是煤化学工业的重要组成部分。炼焦主要产品是生产炼铁用焦炭，同时生产焦炉煤气、苯、萘、蒽、沥青以及碳素材料等产品。

煤的气化在煤化工中占有重要地位，用于生产各种燃料气，是干净的能源，有利于提高人民生活水平和环境保护；煤气化生产合成气，是合成液体燃料、甲醇、乙醛等多种产品的原料。

煤直接液化，即煤高压加氢液化，可以生产人造石油和化学产品。煤间接液化是由煤气化生产合成气，再经催化合成液体燃料和化学产品，在国外已实现大生产。在石油短缺时，煤的液化产品将替代目前的天然石油。

煤低温干馏生产低温焦油，经过加氢生产液体燃料，低温焦油分离后可得有用的化学产品。低温干馏半焦可作无烟燃料，或用作气化原料、发电燃料以及碳质还原剂等。低温干馏煤气可做燃料气。

1.4 本书简介

本书编写依据是读者已学完煤化学课程, 已具有煤化学基本知识。本书共 9 章, 所需学时数为 80 学时。

煤化工工艺学是煤化工专业必修的专业骨干课, 本书的主要内容为煤化学工艺基本原理、重要工艺过程和设备以及有关煤化工进展。

第 1 章绪论, 主要内容为煤炭资源、煤化工发展简史和煤化工的范畴。

第 2 章煤的低温干馏, 主要内容为低温干馏原理、低温干馏主要炉型、立式(直立)炉生产城市煤气以及固体热载体干馏新工艺。中国高挥发分低阶煤较多, 通过低温干馏获得的焦油、煤气和半焦都是洁净能源或有用的产品, 由于低温干馏比较简单, 条件比较温和, 因此在经济上竞争力较强。

近来中国某些城镇为了生产城市煤气建立了立式炉, 故本章编入了用立式炉生产城市煤气的内容。

第 3 章炼焦, 主要内容为煤的成焦过程、配煤和焦炭、现代焦炉、炼焦新技术、燃烧和传热以及流体力学。炼焦主要产品为冶金用焦炭。在可以预见的将来, 炼铁还要用焦炭, 所以炼焦与炼铁工业将同步发展。中国炼焦用煤较多, 城市生活用煤气也采用焦炉煤气。炼焦化学工业在中国已形成一个较大的行业, 近年来发展较快。第二版增加了炼焦新技术内容。

第 4 章炼焦化学产品的回收与精制, 主要内容为粗煤气分离、氨和粗苯回收、粗苯精制、焦油蒸馏和沥青加工, 粗苯精制生产苯类产品, 焦油分离精制生产酚类, 萘和蒽等。这些都是有用的化工原料。沥青为焦油中的重质部分, 是生产碳素材料的原料, 有多种重要用途。煤焦油化学近年来发展较快, 提取了许多有用产品。中国的焦油化学工业也有较大发展。

关于焦炉煤气脱硫部分在本章中没有提及, 见第 5 章有关脱硫部分内容。

第 5 章煤的气化, 主要内容为煤气化原理、生产燃料气的气化方法、固定床、流化床及气流床气化炉型、联合循环发电、地下气化、煤气脱硫和甲烷化等。燃料气是洁净能源, 利用效率高, 有利于环境保护。煤气化生产合成气, 是有机化学合成的原料。由于原料煤性质的多样性和复杂性以及气化煤气用途不同, 发展了多种气化方法, 本章包括了气化的主要内容并有所增新, 介绍了新世纪煤气化技术。

第 6 章煤间接液化, 主要内容为费托合成、合成甲醇、甲醇转化成汽油和煤制乙醇等。由合成气合成烃类、醇类以及化学产品是煤经过气化的间接液化过程。气化用原料煤要求较宽, 不仅可以用一些优质煤, 而且也可用一些劣质煤。利用煤气化所得到的合成气含氧的优势合成醇类及其他含氧化合物, 是优于以石油为原料来合成同类产品的路线的, 本版增加了多项新技术。

第 7 章煤直接液化, 主要内容为直接液化原理、直接液化技术发展和直接液化方法。直接液化对原料煤有一定要求, 液化产品多为芳烃。中国富产煤, 有很多适合于直接液化的煤种, 在天然石油出现短缺时, 将用直接液化法生产人造石油。本版增加了新内容, 介绍了国内进展。

第 8 章煤的碳素制品, 主要内容为电极炭、活性炭、碳分子筛和碳纤维的生产。由于制铝和电炉冶金工业的发展, 电极炭需用量大, 要求质量高, 电极炭技术发展较快。活性炭

有多种用途，主要用于工业污水和饮用水净化，随着环保要求的提高，煤制活性炭的需要量将逐年增加。碳素纤维有很高的强度和模量，有许多独特性能，主要用于生产高级复合材料。碳素材料是煤作为能源和化工原料之后的第三个应用领域，与煤的传统加工相比，技术上有不少突破，并发挥了煤含碳量高的优势，可带来某些产业的革命性变化。

第9章煤化工生产的污染与防治，主要内容为环境保护、煤化工生产的主要污染物、减少污染的对策、污水处理以及烟尘治理。煤化工生产排放废气、污水、烟尘及废渣，其中含有危及环境的污染物。本章将结合炼焦化学生产介绍烟尘污染防治和含酚废水处理。此外，还叙述了气化生产废水的危害性与工业污水处理方法。为防止煤加工利用对环境的污染，简述了有关防止对策。

参 考 文 献

- 1 中国大百科全书化工卷. 北京: 中国大百科出版社, 1987. 444~456
- 2 "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" fifth Edition, Vol. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1986, A7: 153~196
- 3 Haffman E. J. 煤的转化. 许晓海, 郭历平译, 北京: 冶金工业出版社, 1988
- 4 Amundson N. R. et al "Frontiers in Chemical Engineering", National Academy Press, 1988
- 5 "十五"国家高技术发展计划能源技术领域专家委员会. 能源发展战略研究. 北京: 化学工业出版社, 2004

2

煤的低温干馏

2.1 概 述

煤在隔绝空气条件下，受热分解生成煤气、焦油、粗苯和焦炭的过程，称为煤干馏（或称炼焦、焦化）。按加热终温的不同，可分为三种：500~600℃为低温干馏；900~1100℃为高温干馏；700~900℃为中温干馏。

立式炉干馏介于高温、低温干馏之间，目前在中国多用于生产城市煤气，这部分内容也编入本章。

煤低温干馏始于19世纪，当时主要用于制取灯油和蜡。19世纪末因电灯的发明，煤低温干馏趋于衰落。第二次世界大战前夕及大战期间，纳粹德国基于战争目的，建立了大型低温干馏厂，用褐煤为原料生产低温干馏煤焦油，再高压加氢制取汽油和柴油。战后，由于大量廉价石油的开采，使低温干馏工业再次陷于停滞状态。

煤低温干馏过程仅是一个热加工过程，常压生产，不用加氢，不用氧气，即可制得煤气和焦油，实现了煤的部分气化和液化。低温干馏比煤的气化和液化工艺过程简单，加工条件温和，投资少，生产成本低。如果主要产物半焦性能好，又有销路，煤低温干馏生产在经济上也是有竞争能力的。

以褐煤为原料进行低温干馏，可把约3/4的原煤热值集中于半焦，但半焦质量还不到原煤的一半，一般烟煤达不到如此的变质程度。褐煤、长焰煤和高挥发分的不黏煤等低阶煤，适于低温干馏加工。

褐煤半焦反应性好，适于做还原反应的炭料。半焦含硫比原煤低，低硫半焦做燃料有利于环境保护。

低阶煤无黏结性，有利于在移动床或流化床干馏炉中处理。最佳热解温度均随煤阶降低而降低，低阶煤开始热解温度低。

中国低阶煤储量较大，约占全部煤的42%以上，其中褐煤约占14%。这些低阶煤多产于华北地区，是低温干馏的优良原料。目前这些煤的90%用于直接燃烧，且多为低阶煤。由于低阶煤含有较多的挥发分，进行低温干馏时可以回收相当数量的焦油和煤气，与煤气化或液化相比，利用了煤分子结构中含氢的潜在优势，通过低温干馏使煤中富氢部分产物以优质液态的和气态的能源或化工原料产出。因而低温干馏能有效地利用资源。

蒸汽锅炉只需要由外界供给热量，提供热能的燃料可以是煤气、燃料油或半焦，所以用半焦代替煤燃烧加热锅炉，从供热角度来看应不成问题。从同一煤和它的半焦相比，半焦所含污染物少于原料煤，故燃烧半焦对环境保护有利，社会效益亦好。如从提供单位热量的燃

料进行比较,煤焦油和煤气比半焦往往具有更高的经济价值,所以通过低温干馏加工,把煤转化成气、液、固态三种产物,在经济上是有效益的。

电力生产耗煤量极大,目前中国发电用煤每年约 11×10^8 t,其增长率远比煤气化和生产发动机燃料所需煤炭的增长率快,利用低温干馏工艺从电力用煤获得焦油和煤气,半焦用于燃烧发电是经济、有效和合理地利用煤的方法。在前苏联、美国等发达国家,为此目的开发了电力用煤低温干馏新技术。煤的低温干馏在德国、波兰以及英国都有所发展。

2.2 低温干馏产品

煤低温干馏产物的产率和组成取决于原料煤性质、干馏炉结构和加热条件。一般焦油产率为 6%~25%;半焦产率为 50%~70%;煤气产率为 80~200m³/t(原料干煤)。

2.2.1 半焦

低温干馏半焦的孔隙率为 30%~50%,反应性和比电阻都比高温焦炭高得多。原料煤的煤化度越低,半焦的反应能力和比电阻越高。半焦强度一般不高,低于高温焦炭。半焦可用于电炉冶炼和化学反应等过程,这些用途对于燃料机械强度要求不高,半焦的块度和强度可以满足要求。

为了比较,表 2-1 列出原料为褐煤、长焰煤和气煤的半焦以及配入气煤炼得的焦炭和 10~25mm 碎冶金焦用作还原剂时的性质。

表 2-1 半焦和焦炭性质

炭料名称	孔隙率 /%	反应性(于 1050℃,CO ₂) /[mL/(g·s)]	比电阻 /(Ω·cm)	强度 /%
褐煤中温焦	36~45	13.0	—	70
前苏联列库厂半焦	38	8.0	0.921	61.8
长焰煤半焦	50~55	7.4	6.014	66~80
英国气煤半焦	48.3	2.7	—	54.5
60%气煤配煤焦炭	49.8	2.2	—	80
冶金焦(10~25mm)	44~53	0.5~1.1	0.012~0.015	77~85

半焦块度与原料煤的块度、强度和热稳定性有关,也与低温干馏炉的结构、加热速度以及温度梯度等有关。一般移动床干馏炉用原料煤块度为 20~80mm。

低温干馏半焦应用较广,其中一部分用作优质的民用和动力用燃料,因为半焦燃烧时无烟,加热时不形成焦油,而多数煤受热时有焦油生成,表现在一般燃料时冒黄烟。此外,半焦反应性好,燃烧的热效率高于煤。民用半焦应当有一定块度,并且应当均匀。气化用半焦用于移动床气化炉时,也要求有一定的块度。

半焦是铁合金生产的优良炭料,要求半焦的比电阻尽可能高,以保证铁合金电炉池中总电阻达到最大,节省电能。装入电炉的半焦块度可为 3~6mm,比电阻为 0.35~20Ω·m。

气流内热式块煤或型煤干馏炉在德国和其他国家用来生产半焦。例如在前苏联用该法生产铁合金半焦,其干馏终温达到 700~750℃,是中温干馏。加热用的热载体为烟道气与回炉煤气的混合气体,温度为 860~980℃。某厂采用地方产的长焰煤为原料,所得半焦块度大于 16mm,其原料煤、产品半焦以及 10~25mm 冶金焦的性质见表 2-2。

表 2-2 前苏联某厂原料煤、半焦及冶金焦的性质

指 标	原 料 煤	半 焦	冶 金 焦	
工业分析/%	水分	10.8	11.4	13.6
	干燥基灰分	16.1	12.9	10.8
	干燥无灰基挥发分	47.4	4.3	1.2
筛分组成/%	>40mm		7.8	0.0
	20~40mm		40.2	23.1
	10~20mm		26.0	52.6
	5~10mm		7.4	10.7
	0~5mm		18.6	13.6
强度/%		79.6	83.6	
孔隙率/%		50.3	47.0	
反应能力(CO ₂)/[mL/(g·s)]		7.4	0.5	
比电阻(3~6mm, 荷重 19.6kPa)/(Ω·cm)		0.66	0.027	

该厂原来全部采用冶金焦，将其 50% 改用半焦后，可使铁合金炉的生产能力增长 6%，降低电耗 5.7%，使提硅系数增加 4.3%。

上述半焦干馏终温较高，是采用气流内热式炉生产的。其他形式的内热炉由于过程温度低，难于达到铁合金用焦的要求。中国用于生产城市煤气的外热式炉，以气煤为原料生产铁合金焦，其性能比小块冶金焦好。原联邦德国用转动圆盘炉以莱茵褐煤为原料，在炉内燃烧干馏挥发物为干馏过程供热，获得了优质褐煤焦。此褐煤焦反应性好，比电阻大，适合做铁合金和其他化学反应的还原剂。

半焦可用作生产冶金型焦的中间产品。褐煤半焦也可用作高炉炼铁的喷吹料，以减少冶金焦用量。褐煤半焦用于粉矿烧结，也是适宜的。

2.2.2 煤焦油

低温干馏煤焦油（简称焦油）是黑褐色液体，密度一般小于 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，因原料煤性质和低温干馏方法不同，焦油的密度也不同，通常在 $0.95\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。低温焦油中含酚类可达 35%；有机碱为 1%~2%；烷烃为 2%~10%；烯烃为 3%~5%；环烷烃可达 10%；芳烃 15%~25%；中性含氧化合物（酮、酯和杂环化合物）为 20%~25%；中性含氮化合物（主要为五元杂环化合物）为 2%~3%；沥青可达 10%。

低温焦油比高温焦油轻，低温焦油中含有较多脂肪烃和环烷烃以及多烷基酚、二元酚和三元酚等化合物，故平均相对分子质量较低。

由低温焦油可生产发动机燃料、酚类、烷烃和芳烃，其中包括苯、萘的同系物及其他成分。由低温焦油提取的酚可以用于生产塑料、合成纤维、医药等产品。泥炭和褐煤焦油中含有大量蜡类，是生产表面活性剂和洗涤剂的原料。低温焦油适于深度加工，经催化加氢可获得发动机燃料和其他产品。

低温干馏粗煤气冷凝产生的焦油下水的密度略大于 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，它与焦油上水的区别是呈酸性或中性。焦油下水中含有低级醇类、甲酸和其他可溶于水中的酸类以及酚类，也有含硫和含氮化合物，所以在排入废水系统之前需要加以处理。

2.2.3 煤气

低温干馏煤气密度为 $0.9 \sim 1.2 \text{ kg/m}^3$ ，含有较多甲烷及其他烃类，煤气组成因原料煤性质不同而有较大差异。褐煤低温干馏煤气的烃类含量低，烟煤的含量可高达 65%，故其煤气热值可达 $33.5 \sim 37.7 \text{ MJ/m}^3$ （本书中不注明时，气体体积都是标准状态）。在气流内热式炉中干馏时，所得煤气被热载体烟气冲稀，因而热值降低 3~4 倍，降低了它的应用价值。

低温干馏煤气主要用作本企业的加热燃料和其他用途，多余的煤气可做民用煤气，也可做化学合成原料气。

2.3 干馏产品的影响因素

低温干馏产品的产率和性质与原料煤性质、加热条件、加热速度、加热终温以及压力有关。干馏炉的形式、加热方法和挥发物在高温区的停留时间对产品的产率和性质也有重要影响。煤加热温度场的均匀性以及气态产物二次热解深度对其也有影响。

2.3.1 原料煤

在实验室条件下测定低温干馏产品产率采用铝甑干馏试验，不同原料煤的试验结果见表 2-3。由表中数据可见低温干馏产品产率与原料煤种有关。

表 2-3 不同煤低温干馏试验的产品产率

煤样名称	半焦/%	焦油/%	热解水/%	煤气/%	煤样名称	半焦/%	焦油/%	热解水/%	煤气/%
伊春泥炭	48.0	15.4	15.9	20.7	切矿 ^① 长焰煤	73.8	10.1	9.7	6.4
桦川泥炭	50.1	18.5	14.3	17.1	神府长焰煤	76.2	14.8	2.8	7.9
昌宁褐煤	61.0	15.5	8.0	15.5	铁法长焰煤	82.3	11.4	2.5	3.8
大雁褐煤	67.7	15.3	4.0	13.0	大同弱黏煤	83.5	7.7	1.0	7.8
坎阿 ^② 褐煤	65~75	8~12	5~8	12~15	切矿 ^② 腐泥煤	39.4	39.1	5.6	15.9

① 坎斯克-阿钦斯克。

② 切列霍夫区矿（Черемховский Бассейн）。

不同种类褐煤低温干馏的焦油产率差别较大，可变动于 4.5%~23%。烟煤低温焦油产率与煤的结构有关，其值介于 0.5%~20%，由气煤到瘦煤，随着变质程度增高焦油产率下降。其中肥煤例外，当加热到 600℃时，它生成的焦油量等于或高于气煤。腐泥煤低温干馏焦油产率一般较高。

低温干馏温度为 600℃，泥炭的煤气产率为 16%~32%；褐煤为 6%~22%；烟煤为 6%~17%。泥炭热解水产率为 14%~26%；褐煤为 2.5%~12.5%；烟煤为 0.5%~9%。

原料煤对低温干馏焦油的组成影响显著，因原料煤的性质不同，所产的低温焦油组成有较大差异。低温干馏温度为 600℃，所得焦油是煤的一次热解产物，称一次焦油。泥炭一次焦油的族组成如下。

组 成/%	低位泥炭	高位泥炭	组 成/%	低位泥炭	高位泥炭
高级醇、酯	3~6	5~9	羧酸	1.5~2.0	1.5~2.0
烷烃(C ₁₀)	3~6	4~8	中性油(180~280℃馏分)	13~20	18~22
酚类	15~22	15~20	沥青烯	17~40	8~16

酚类是酚、甲酚和二甲酚等的混合物。褐煤一次焦油中含酚类 10%~37%，其值与褐