

焦化常识

煤炭科学研究院北京煤炭研究所煤化室编

石油化学工业出版社

1982年

理化常识

（附赠彩色挂图）

人民教育出版社



焦化常识

煤炭科学研究院北京煤炭研究所煤化室编

内 容 提 要

本书介绍煤炼焦过程中如何回收焦化产品的知识，是一本极为浅近的读物，使读者对焦化产品的生产有一个概略的了解，内容有基本概念的讨论，也有主要产品简介。

由煤炭科学研究院北京煤炭研究所煤化室焦化组张治国同志执笔编写。

焦 化 常 识

煤炭科学研究院北京煤炭研究所煤化室编

*

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787 × 1092 ¹/₃₂ 印张 1 ¹/₄ 插页 1

字数 25 千字 印数 1—10,500

1976年9月第1版 1976年9月第1次印刷

书号 15063·化203 定价 0.14 元

毛主席语录

对于煤的综合利用问题，要好好研究，这是今后发展的一个重要方向。

目 录

一、基本概念	(1)
1. 煤为什么可以做为化工原料?	(1)
2. 煤作为化工原料的重要性在哪里?	(1)
3. 煤有哪几种? 它们的成分为何?	(1)
4. 炼焦化学产品是怎样生成的?	(2)
5. 焦化工业在国民经济中有什么重要性?	(2)
6. 为什么要回收并加工精制焦化产品? 不回收利用 有什么危害?	(3)
7. 从荒煤气中可以回收多少焦化产品?	(4)
8. 焦炉煤气中的氨是怎么回收的?	(6)
9. 怎样从焦炉煤气中回收粗轻吡啶?	(6)
10. 怎样从焦炉煤气中回收粗苯?	(7)
11. 焦炉煤气为什么应该脱硫?	(7)
12. 焦炉煤气为什么应该脱除氰化氢?	(8)
13. 焦炉煤气为什么应该脱萘?	(9)
14. 焦化厂含酚废水有什么危害? 应如何处理?	(9)
15. 粗焦油是怎么加工的? 含有哪些主要成分?	(11)
16. 粗酚是怎么制取的? 有什么用途?	(12)
17. 工业萘是怎么制取的?	(12)
18. 煤高温炼焦能生产多少焦化产品?	(13)
19. 焦炉煤气的化学组成是什么?	(14)
20. 焦炉煤气化工综合利用的途径有哪些?	(14)
二、煤高温炼焦主要产品系统图	(16)
三、主要焦化产品简介	(18)

1. 苯
2. 甲苯
3. 古马隆
4. 萘
5. 蒽
6. 菲
7. 咔唑
8. 苯酚
9. 1-甲基萘
10. 2-甲基萘
11. 蒾
12. 芴
13. 比
14. 萤蒽
15. 喹啉
16. 吲哚
17. 吡啶
18. 噻吩
19. 联苯
20. 沥青

附录 煤的焦化综合利用表

一、基本概念

1. 煤为什么可以做为化工原料？

煤是一种固体的可燃矿物，主要是由碳和氢这两种元素所组成。碳和氢燃烧时产生大量的热。所以煤是尽人皆知的燃料。有机化学工业是生产含碳化合物（主要是碳氢化合物，即“烃”，读如“听”）的工业，煤能直接为有机化学工业提供碳和氢的来源。只是煤同石油和天然气相比，碳多而氢少，且煤还含有一些混合的矿物质，以及某些稀缺的珍贵元素。所以煤和液体的石油、气体的天然气一样，是有机化学工业的重要原料。特别是苯、萘等芳香族化合物，从炼焦化学产品中提取简便而经济。

2. 煤作为化工原料的重要性在哪里？

煤是蕴藏最丰富的矿物资源。煤炭储量远比石油、天然气丰富。我国煤炭资源不仅丰富而且分布广泛，几乎到处都有，这就为地方工业就地取材，因地制宜地发展钢铁工业和以焦化产品为原料的化学工业提供了有利的条件。

炼焦化学工业是随着钢铁工业对焦炭的需要以及城市煤气工业对炼焦煤气的需要而发展起来的。随着我国社会主义建设的发展，将有更多的煤用于炼焦化学工业，从而为我国有机化学工业提供日益增多的原料来源。所以把煤炭作为化学工业的原料，有着重要而深远的意义。

3. 煤有哪几种？它们的成分为何？

煤是古代植物埋藏在地下，在缺氧和某些细菌的作用下，经过亿万年温度、压力的地质化学作用（也称变质作用）而成。

根据变质作用的深浅，煤有无烟煤、烟煤、褐煤之别。无烟煤的变质程度最深。在工业上，根据烟煤所含的挥发分及其结焦性能，又可把烟煤细分为长焰煤、气煤、肥煤、焦煤、瘦煤和贫煤。从长焰煤到贫煤，碳的含量逐渐增加，挥发分逐渐减低；而结焦性能从长焰煤到焦煤依次逐渐增强，以下到瘦煤、贫煤又转而逐渐减弱。其中，气煤、肥煤、焦煤、瘦煤是常用的主要炼焦用煤。一般把它们配合起来炼焦。

尽管煤的种类较多，但它们主要是由碳、氢及小量的氧、氮、硫等元素构成的有机化合物，还含有少量水分和一定数量的矿物质。碳是煤中最重要的成分，炼焦时，煤中的大部分碳转化成焦炭，煤中的挥发分则转化为焦化产品。

4. 炼焦化学产品是怎样生成的？

炼焦就是煤的高温干馏。在工业上，将烟煤装入隔绝空气的炼焦炉的炭化室中，炭化室两侧有燃烧室，于其中燃烧炼焦过程中自产的煤气（或高炉煤气）以间接加热炭化室中的煤料。煤受高温干馏作用而发生热分解，煤就软化熔融，煤的大分子发生分解、化合等一系列复杂的化学反应，生成小分子的液态和气态产物。它们在高温下以气态的形式逸出炭化室，称为“荒煤气”。荒煤气通过冷凝、冷却、吸收、净化等处理过程，可以得到粗焦油、硫铵（或浓氨水）、粗轻吡啶、粗苯、硫磺等焦化产品，其中粗焦油和粗苯再进一步加工精制就可以得到酚、萘、蒽、苯等有机化工原料。由此可知，炼焦化学产品是煤中的有机物质（碳氢化合物）在炼焦过程的高温下起化学变化而生成的。煤中的大部分碳则在炼焦的高温下碳化为焦炭。

5. 焦化工业在国民经济中有什么重要性？

煤是焦化工业的基本原料。焦化工艺是成熟、完善、综合利用程度比较高的煤炭有效利用的途径之一，也是目前国内外

通常采用的方法。如西德和日本耗煤的80%皆用于高温炼焦。我国解放后逐步发展炼焦化学工业，炼焦用煤的比例也增长很大。

煤经炼焦得到的焦炭，是高炉炼铁的重要原料。此外，焦炭还用于铸造和生产合成氨、电石、石灰氮化肥和钙镁磷肥等产品。炼焦得到的炼焦化学产品如焦炉煤气、焦油、硫铵、吡啶、苯、萘、酚、蒽等是化肥工业、塑料工业、合成纤维、合成橡胶、医药、农药、染料、炸药以及国防工业等的极为宝贵的、不可缺少的重要原料。炼焦化学产品不足，就会影响上述有关工业的生产和发展，甚至影响人们的衣、食、住、行等各方面。所以，炼焦化学工业是国民经济中一个重要的工业部门，占有重要的地位。今后，随着我国钢铁工业的发展，炼焦化学工业在社会主义建设中必将发挥更大的作用。

6. 为什么要回收并加工精制焦化产品？不回收利用有什么危害？

焦化产品如苯、萘是有机化学工业的重要原料。有些焦化产品如苯类^①、酚类^②、萘等虽然也可以从石油化学工业生产，但不应忽视炼焦化学所能提供的数量及所占的比例。目前，我国焦化工业生产的苯、酚、萘等是这些产品的主要来源。

有些焦化产品如吡啶、蒽、噻吩等只有焦化工业才能生产，不回收这类焦化产品，就会造成使用这类焦化产品为原料的医药、农药、染料等行业形成“无米之炊”的情况。

有些焦化产品，如硫铵（或浓氨水）、黄血盐、硫磺、硫氰化钠，是从炼焦煤气中的有害成分（如氨、硫化氢、氰化氢等等）净化回收过程中生产的，如不清除并回收利用这些有害、

① 苯类——包括纯苯、甲苯、二甲苯等。

② 酚类——包括苯酚，邻位-、间位-、对位-甲酚，二甲酚等。

有毒杂质，不仅将严重腐蚀并堵塞焦化厂及使用焦炉煤气做燃料的工业部门的管道及设备，并且会形成废气、废液，污染环境，影响农作物生长和人民群众的健康。

有些焦化产品，如粗焦油、粗苯、粗轻吡啶、粗蒽等不进一步在焦化厂加工精制，就无法得到能直接为有机化学工业所能利用的纯产品如纯苯、工业萘、纯吡啶、精蒽等。焦油如不在现场加工处理，大量焦油将无处存放，还会造成环境污染。还应指出的是，粗焦油加工得到的洗油，是从焦炉煤气中回收粗苯的吸收剂。有些焦化厂没有回收粗苯，其原因之一就是本厂没有加工焦油，因而没有用以回收粗苯的洗油。可见，焦化回收的粗产品，应该在焦化厂进一步加工精制，否则焦化粗产品无法为有机化学工业所利用。

如果一个焦化厂没有化学产品回收设备，炼焦生成的荒煤气无法利用，放入空中会严重污染大气。假使把这种荒煤气只经简单水洗就用做燃料，这时，焦炉煤气中的萘大量沉积在煤气管道和设备中，会造成堵塞，影响生产。

如果“重焦轻化”，不仅会损失掉大量的化学产品，且使环境得不到保护，影响焦化厂附近城镇居民和操作人员的健康。如从炉门、上升管等处逸出的荒煤气中含有的3,4-苯并芘，它是一种致病物质。当从荒煤气中回收焦化产品时，这类有害、有毒物质就不致造成危害。

此外，由于焦化产品大多是宝贵的化工原料，经济价值很高，所以回收并加工精制焦化产品有利于焦化厂的成本核算，使焦化企业为社会主义建设积累更多的资金，能做出更大的贡献。

7. 从荒煤气中可以回收多少焦化产品？

焦化产品的数量，随炼焦温度和原料煤的质量的不同而

异。在工业条件下，一吨干煤炼焦大致可得的产品为：

焦化产品名称	产量 (公斤)	产率, % (对干煤的重量百分数)
焦炭	720~780	72~78
焦炉煤气	150~190 (或300~340米 ³)	15~19
粗焦油	25~45	2.5~4.5
粗苯	8~14	0.8~1.4
氨	2.5~3.5	0.25~0.35
硫磺	3~6	0.3~0.6
其它	3~5	0.3~0.5

从炭化室出来的荒煤气（出炉煤气）的组成(克/米³)：

水蒸汽	焦油蒸气	粗苯	氨	硫化氢	氰化物
250~450	80~120	30~45	8~16	6~30	1.0~2.5

此外，荒煤气中尚含有少量的轻吡啶(0.4~0.6克/米³)、萘(10克/米³)、硫化物(二硫化碳、噻吩等，其量约为2~2.5克/米³)和其它化合物。据初步统计，炼焦荒煤气中含有上千种组份，已能查明确定名称的约480种。目前已经工业生产的炼焦化工产品约180种。

以一百万吨煤炼焦，从炼焦荒煤气中可以回收下来的主要焦化产品大约为：焦油四万吨，粗苯一万吨，硫铵一万吨，粗轻吡啶一百吨，硫磺一千八百吨。此项焦油加工后可得到工业萘约3200吨，可以生产涤纶树脂1500吨，可织成一千多万公尺的确良；酚类产品约600吨，可用以生产酚醛塑料、除草剂、杀虫剂等。一万吨粗苯加工后可得到纯苯七千吨，用这些苯约可生产锦纶5000吨；或聚苯乙烯塑料7000吨；或丁苯橡胶26000吨，能代替24000公顷天然橡胶的年产量。一万吨硫铵可以增产三万吨粮食，可以供十二万人吃一年。

此外，一百万吨煤炼焦可得到约三亿立方米的焦炉煤气，用之于生产合成氨，约可得到二十万吨合成氨，相当于氮肥厂用三十万吨无烟煤（或焦炭）造气的合成氨产量。

8. 焦炉煤气中的氨是怎么回收的？

焦炉煤气中的氨来源于炼焦配煤中的氮（煤中含氮约1~2%）。其中约有15~20%的氮在炼焦过程中与氢化合而成氨。氨对煤的产率约0.20~0.35%。由于焦炉煤气中的氨是在炼焦过程中产生的，因此，它的成本要比合成氨低得多。所以回收焦炉煤气中的氨在经济上是合理的。基于氨很容易与硫酸反应生成硫酸铵（亦称硫铵），所以在焦化厂用硫酸吸收煤气中的氨以制取硫铵。硫铵折算成对煤的产率，约为1%，即一百吨煤炼焦，约可得到一吨硫铵。

某些新建或小型的焦化厂，不用硫酸而用水吸收煤气中的氨（生成氨水），再用浓缩法使其增浓，生产浓度为18~20%的浓氨水。这对一些硫酸来源少、土壤呈酸性和施用氨水方便的地区很有意义。

煤气中氨如不回收或回收不完全，将严重腐蚀粗苯回收设备及煤气管道。

9. 怎样从焦炉煤气中回收粗轻吡啶？

粗轻吡啶，即轻吡啶的粗品。吡啶具有弱碱性，所以在生产上常称为吡啶盐基（盐基是碱的旧称）。吡啶盐基是许多种含氮芳香族有机化合物的混合物，组成不固定。故有轻质、重质之分。沸点低的叫轻吡啶。焦化厂生产硫铵时，煤气中的轻质吡啶与氨一起与硫酸反应，生成硫酸吡啶。然后用氨气中和法使硫酸吡啶分解而制得粗轻吡啶，其产率对入炉干煤计算约0.01%。粗轻吡啶组成（以无水计）为：纯吡啶40~45%，1-甲基吡啶12~15%，2-和3-甲基吡啶10~15%，二甲基吡啶

5~10%。目前焦化厂生产的轻吡啶是吡啶类产品的唯一来源。轻吡啶的最重要的用途是作为医药原料，如生产磺胺类药物、维生素、雷米封、口服避孕药等。此外，吡啶溶剂是合成纤维的高级溶剂。

从剩余氨水（亦叫混合氨水，是荒煤气中的冷凝氨水与部分循环氨水的混合物）中可以回收氰化氢以制取黄血盐。黄血盐是制取颜料、油漆、油墨、染料的原料，在医药工业上可做青霉素、链霉素的培菌剂。还可用于淬火、渗碳及鞣革等。

10. 怎样从焦炉煤气中回收粗苯？

回收氨以后的煤气中所含的苯类化合物，用洗油吸收而得到粗苯。吸收粗苯的洗油来自焦油蒸馏后所得之洗油馏份（亦可用-10号轻柴油作为洗油）。洗油在低温下具有选择吸收煤气中粗苯的性质，而在升高温度时又能从洗油中蒸出粗苯来。因此，洗油是循环使用的。粗苯产率，以入炉干煤计算约为1%。粗苯是多种芳香族有机化合物组成的混合物，主要成分为苯（约70%）、甲苯（约14%）、二甲苯（3%），其余为古马隆、二硫化碳、环戊二烯等。另外洗苯废酸中含有噻吩（2.5~3公斤/吨废酸），应予提取利用。

目前，我国苯类产品主要还来源于炼焦化学工业，所以从炼焦煤气中回收粗苯具有重要的现实意义。

11. 焦炉煤气为什么应该脱硫？

焦炉煤气中的硫化氢来源于煤中的硫。煤炼焦时，配煤中的硫约有25~30%形成硫化氢而转入煤气中。我国炼焦配煤的含硫量约为1%，焦炉煤气的含硫量约为6克/米³。

焦炉煤气中的硫化氢是一种有害的杂质，它腐蚀化学产品回收设备及煤气贮存输送设施。没有脱硫的煤气不能作为城市民用煤气；用于炼钢和轧钢的燃料时，会使钢的质量降低；用

于合成氨生产时，则使催化剂中毒。硫化氢及其燃烧产物二氧化硫均有剧毒。二氧化硫刺激人的呼吸系统，引起和加重呼吸系统和心血管的疾病。二氧化硫还能毁坏农作物，加快金属和其它材料的腐蚀速度。冶金企业焦化厂的煤气如不脱硫，不仅损失了相当大的一部分硫磺资源，而且造成设备和管道的腐蚀及环境的污染。所以，随着工农业生产的发展，并为了加强环境保护，焦炉煤气普遍都应脱硫。

当焦炉煤气用在以下各方面时，必须将硫化氢清除到一定的程度：

冶炼优质钢时，允许含量为1~2克/米³；

供化学合成时，允许含量为1~2毫克/米³；

作城市煤气时，允许含量低于20毫克/米³。

此外，当焦炉煤气用以制造高级陶瓷制品及特殊玻璃、轧制高级钢材、远距离输送及深冷分离时，焦炉煤气均需经过深度脱硫。

焦炉煤气脱硫可以用改良蒽醌二磺酸钠法（改良A.D.A法）脱硫，这种方法脱硫效率高（可达99.5%以上）可以得到优质的硫磺，同时能脱除煤气中的氰化氢。当煤气净化程度要求较高时，还应进一步将煤气进行干法脱硫。

12. 焦炉煤气为什么应该脱除氰化氢？

炼焦煤气中的氰化氢是氨与赤热的焦炭反应而生成的。它在煤气中的含量约为0.8克/米³。即使这样少量的氰化氢的存在，也会使焦化产品的生产增加困难。这主要是由于它对设备强烈的腐蚀性。氰化氢（HCN）也称氢氰酸，是剧毒物质，极微量（30~60毫克）就能致命。因此规定每100立方米城市民用煤气中的氰化氢含量，不应超过5克。当炼焦煤气用于化学合成时，由于氰化氢会使催化剂中毒而失去催化性能，因此煤

气中氰化氢的清除是极为必要的。当焦炉煤气用A.D.A.法脱硫时，同时可以脱除氰化氢而得到硫氰化钠。硫氰化钠是重要的化工原料，用于纺织、冶金、电镀和医药等工业。目前主要用于合成纤维腈纶的生产上。煤气中的氰化氢亦可用氨水吸收以硫氰化铵的形式予以净化回收，硫氰化铵可加工制硫脲，用于生产塑料和人造丝。

13. 焦炉煤气为什么应该脱萘？

荒煤气中含萘约8~13克/米³。当煤气冷却时，80%左右的萘进入焦油中。其余20%的萘，除呈蒸气状态外，一部分还呈固体小颗粒状态，都被煤气带走。随煤气带走的这部分萘，如不回收，一方面造成萘资源的损失，另一方面，萘沉积在煤气管道和设备中，造成堵塞，并加速腐蚀。实践证明，煤气中萘的沉积是焦化厂煤气管道严重腐蚀的重要原因之一。此外，当焦化厂生产浓氨水时，煤气中的萘，对用水洗氨的操作影响很大，不仅减少煤气中氨的回收率，并且造成洗氨和脱苯设备的严重腐蚀。当焦炉煤气用于远距离输送及深冷分离时，也必须将煤气中的萘清除到一定程度。目前，我国焦化厂采用水洗萘和油洗萘两种除萘方法。后法所得含萘洗油，可单独脱萘，亦可与焦油一起加工而回收萘。还可以用之以回收粗苯，于脱苯时回收萘。冶金企业的焦化厂应重视从焦炉煤气中清除并回收萘的工作，以减轻管道的堵塞和腐蚀。

14. 焦化厂含酚废水有什么危害？应如何处理？

含酚废水是污染范围广、危害大的工业废水之一。焦化厂的含酚废水主要来自炼焦、焦化产品的回收及其加工过程。废水中主要含酚2000~3000毫克/升，氰化物30~140毫克/升。焦化厂排出的含酚废水总量，以每吨干煤计，约为0.25米³。即每生产一吨焦炭约产生0.30~0.35米³的含酚废水。酚对人体、

生物及农作物都有害。高浓度酚可引起急性中毒，低浓度酚可引起积累性慢性中毒。长期饮用被酚污染了的水，会引起头晕、贫血以及神经系统病症等。水系中含酚浓度高时会引起鱼类大量死亡。用含酚浓度大于100毫克/升的污水直接灌溉农田，会引起农作物的枯死或减产。很多焦化厂采用废水熄焦的办法来解决含酚废水不外排的问题。这样，虽然表面上解决了废水污染水系的问题，但是由于让贵重的酚白白跑向天空还是造成了大气的污染，而且造成熄焦设备的严重腐蚀。所以用废水熄焦不是一个好办法。废水中的酚，应采取更妥善的办法加以回收利用。焦化厂常用蒸汽脱酚法和萃取脱酚法净化、回收废水中的酚。蒸汽脱酚法是用水蒸汽把废水中的酚蒸出来加以回收的。这种方法效率低，设备庞大，处理能力小，大多数焦化厂已不采用。萃取脱酚法是用有机溶剂如重苯、轻油等，溶解并抽取出废水中的酚。所用设备比较简单，此法脱酚效率较高（一般在95%以上），萃取剂来自焦化产品，处理废水能力大。用萃取法脱酚，酚水中含酚量可从2000毫克/升降低到100毫克/升左右。一座年产十万吨冶金焦的小型焦化厂，含酚废水用萃取法脱酚，每年可以回收酚类产品约20~40吨。

高浓度含酚废水（1000毫克/升以上）在净化回收酚之后，其浓度约为100毫克/升，仍然不能向外排放。需要进一步经过生物化学法将酚予以破坏处理，使其含酚浓度小于1毫克/升，才不致造成污染。很多焦化厂以活性污泥法将低浓度含酚废水予以生化处理，效果很好，应当普遍推广使用。

焦化厂废水中还含有氰化物，如一座年产焦炭90万吨的焦化厂，每年外排废水中含氰化氢达250吨。可以把它加工成黄血盐予以清除。也可以用碱氯化法处理含氰废水，借氧化原理使氰分解成非毒性的化合物。国外规定外排废水含氰（以氰化