



煤化工生产技术

二〇一〇年十月



主要内容

- 煤化工发展简史
- 煤化工的范畴
- 煤化工主要研究方向
- 未来煤化工产业的发展趋势



煤化工发展简史

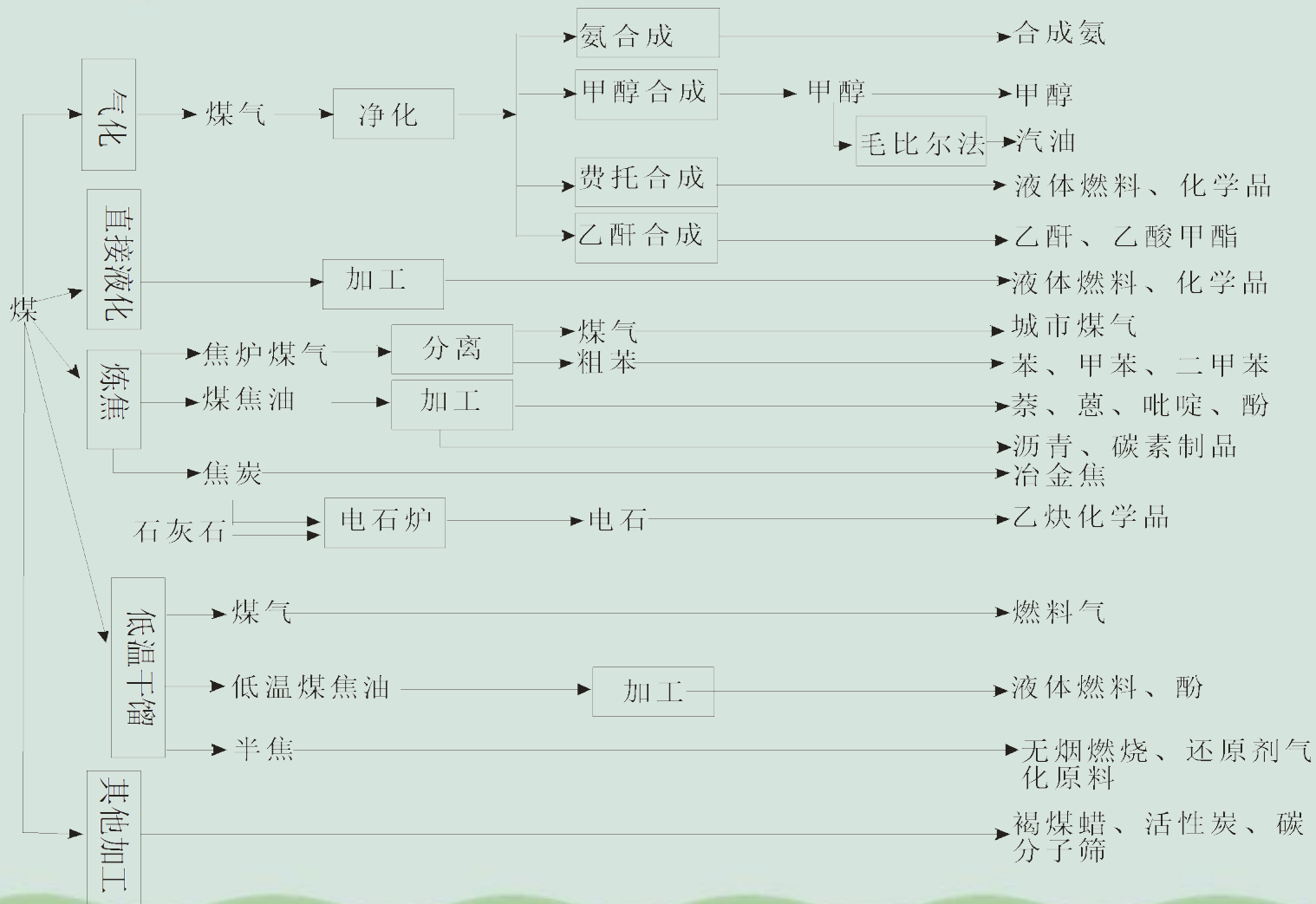
- 发展于18世纪后半叶，19世纪形成了完整的煤化学工业体系，20世纪煤化学工业成为化学工业的重要组成部分；
- 1920年~1930年间，煤的**低温干馏**发展较快，**半焦**用于民用无烟燃料，**焦油**进一步加氢生产液体燃料；
- 1931年，**Bergius**开发成功**煤直接液化技术**，获得诺贝尔化学奖；
- 二战期间，德国发明**F-T合成法**，同时大力发展煤低温干馏技术，发展煤焦油综合利用技术；
- 二战结束后由于廉价石油的发现，煤化工技术的开发陷入搁置阶段。南非由于石油短缺大力发展煤化工**合成液体燃料（SASOL）**。



- 1973年由于中东战争和石油价格大涨，使得**煤生产液体燃料及化学品**的方法又受到重视，欧美等国家加强了煤化工研究的开发工作，取得了进展；
- 20世纪80年代后期，煤化工有了新突破，成功地由**煤制成乙酐**：煤气化制成合成气，再合成乙酸甲酯，进一步进行羰化制乙酐；
- 2005年，中国所产煤**46%用于火力发电；17%用于炼焦；13%建材工业；5%化学工业**；余为供热等其他用煤。
- 炼焦化学工业年用煤超过 2×10^8 吨，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。



煤化工的范畴



煤化工分类及产品示意图



- **煤焦化**主要生产炼钢用焦炭，同时生产焦炉煤气、苯、萘、蒽、沥青以及碳素材料等产品；
- **煤气化**生产合成气，是合成液体燃料、乙醇、乙醚等多种产品的原料；
- **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生产合成气，再经催化合成液体燃料和化学产品。
- **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。低温干馏的半焦（兰炭）可用作无烟燃料，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。



煤化工主要研究方向介绍

● 煤的低温干馏

- 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（或炼焦、焦化）。按加热终温的不同，可分为：**500~600℃**为**低温干馏**；**900~1100℃**为**高温干馏**；**700~900℃**为**中温干馏**。
- **褐煤**、**长焰煤**和高挥发分的**不黏煤**等低阶煤，适用于低温干馏加工。
- 一般煤低温干馏产物和组成取决于原料煤的性质、干馏炉结构和加热条件。一般焦油产率**6%~25%**；半焦产率为**50%~70%**；煤气产率为**80~200m³/t**。



■煤低温干馏产品

• 半焦

- 半焦的孔隙率为30%~50%，反应性和比电阻率都比高温焦炭高；
- 原料煤的煤化度越低，半焦的反应能力和电阻越高；
- 半焦强度低于焦炭。

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

半焦和焦炭性质的对比



•煤焦油

- 黑褐色液体，密度一般 $0.95\sim 1.1\text{g/cm}^3$ ；
- 含有酚类达35%；有机碱1%~2%；烷烃2%~10%；烯烃3%~5%；环烷烃10%；芳烃15%~25%；中性含氧化合物（酮、酯和杂环化合物）20%~25%；中性含氮化合物为2%~3%；沥青达10%。
- 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。**
- 低温干馏粗煤气冷凝产生的焦油下水的密度略大于 1.0g/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的酸类以及酚类，也含有含硫和含氮化合物。



- 煤气
 - 低温干馏煤气**密度**为： $0.9\sim 1.2\text{g/cm}^3$
 - 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%**，所以其煤气热值可达 **$33.5\sim 37.7\text{MJ/m}^3$** 。
 - 低温干馏煤气主要用于本企业加热和其他用途，多余的煤气可做民用煤气，也可做化学合成原料气。



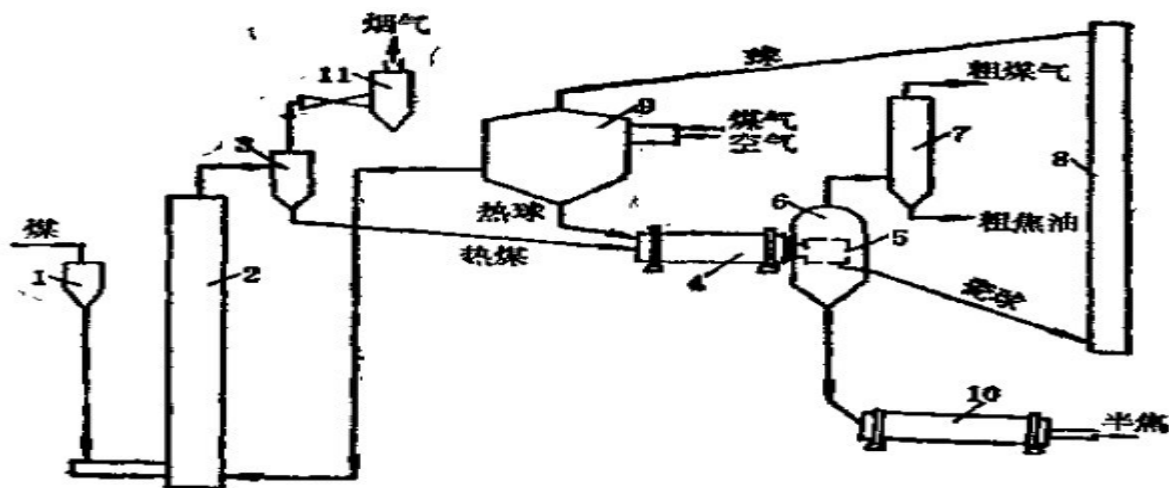
• 干馏工艺

■ 固体热载体干馏工艺

- ✓ 外热式干馏炉传热慢，生产能力小；
- ✓ 气流内热式炉只能处理块状煤料。
- ✓ 粉煤流化床干流装置的干馏气态产物中混入惰性气体，降低了煤气质量。
- ✓ 采用固体热载体进行煤干馏，加热速度快，载体和干馏气态产物分离容易，单元设备生产能力大，焦油产率高，煤气热之高，适合煤粉干馏。
- 托斯考 (Toscoal) 工艺
- ETCH 煤粉快速热解工艺
- 鲁奇鲁尔煤气化工艺
- 中国褐煤干馏实验



•托斯考 (Toscoal)工艺



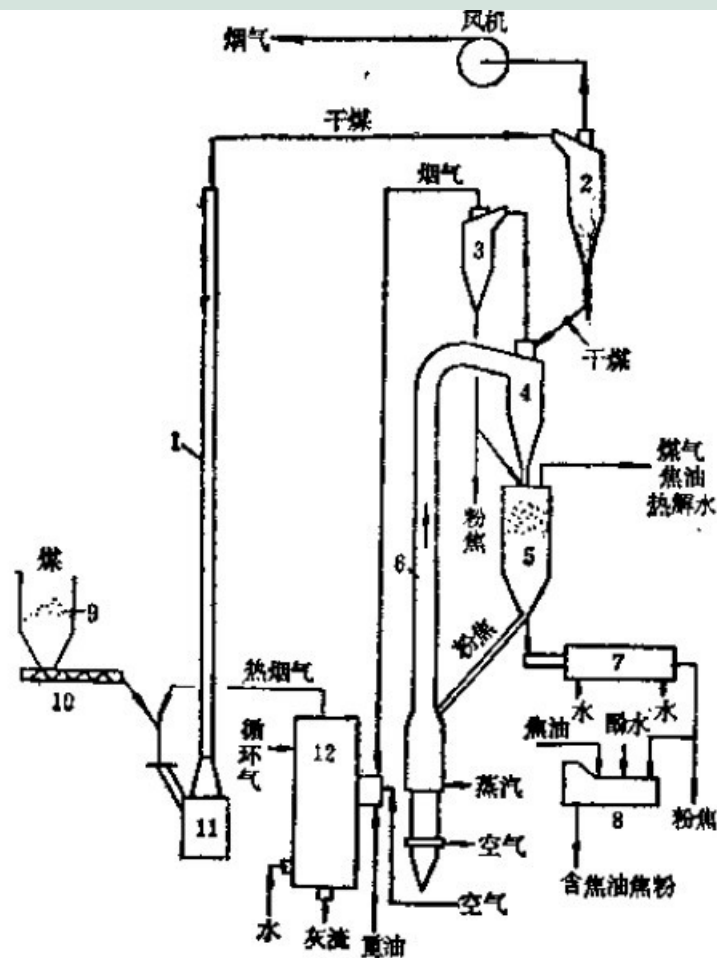
1—煤槽；2—预热提升管；3—旋风器；4—干馏转炉；5—气固分离器；6—回转筛；7—分离塔；8—瓷球提升器；9—瓷球加热器；10—半焦冷却器；11—洗尘器

- ✓ 煤在**预热提升管**内用热烟气加热。预热的煤与**热瓷球**加入**干馏转化炉**，煤被加热到500 °C，进行干馏。产生的粗煤气和半焦在**回转筛**中分离，热半焦去**冷却器**，瓷球经**提升器**到加热器循环使用。



•ETCH粉煤快速热解工艺

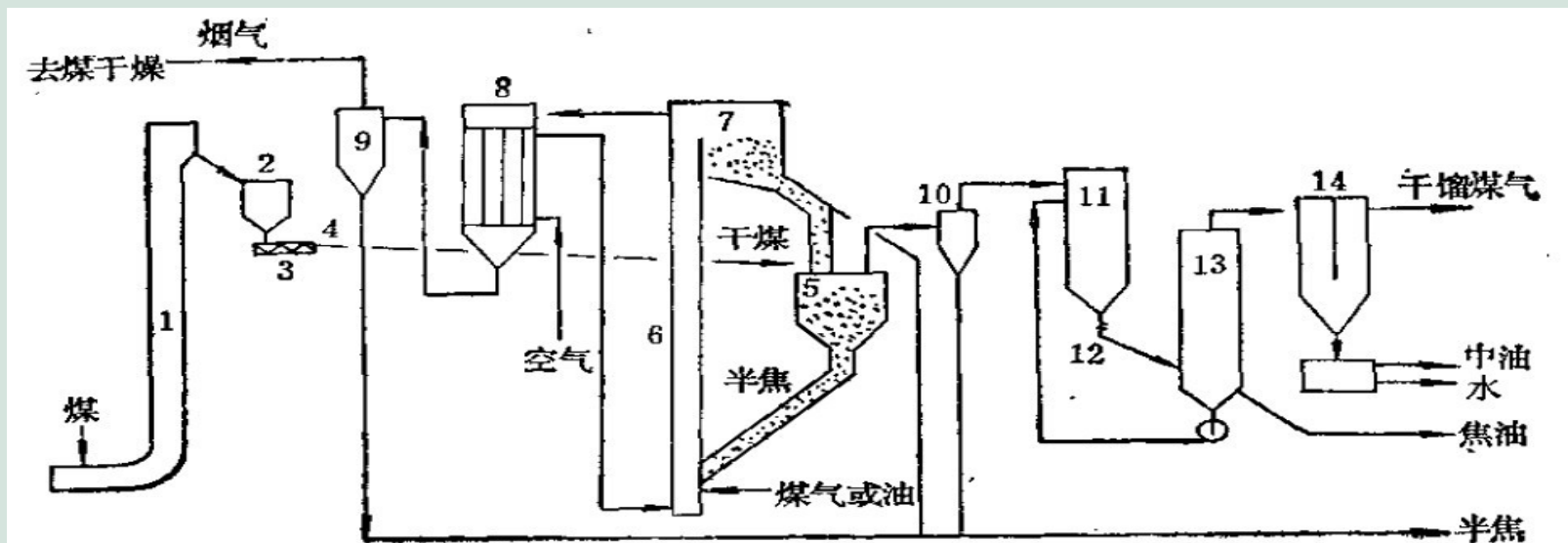
✓煤由煤槽经给煤器去粉煤机，此处供入热烟气，约 550°C ，把粉碎了的粉煤用上升气流输送到干燥旋风器，同时把煤加热 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。干燥煤由旋风器去加热器，在此与来自加热提升管的热粉焦混合，在干馏槽内发生热解反应并析出挥发产物，经冷却冷凝系统分离为焦油和煤气及冷却水。干流槽下部生成半焦和热载体半焦，部分去提升管燃烧升温，作为热载体循环使用。多余半焦作为产品送出系统。



1—煤干燥管；2—干燥旋风器；3—热粉焦旋风器；
4—加热器；5—干馏槽；6—粉焦加热提升管；7—粉
焦冷却器；8—混合器；9—煤槽；10—给料器；
11—粉煤机；12—燃烧炉



•鲁奇鲁尔煤气工艺

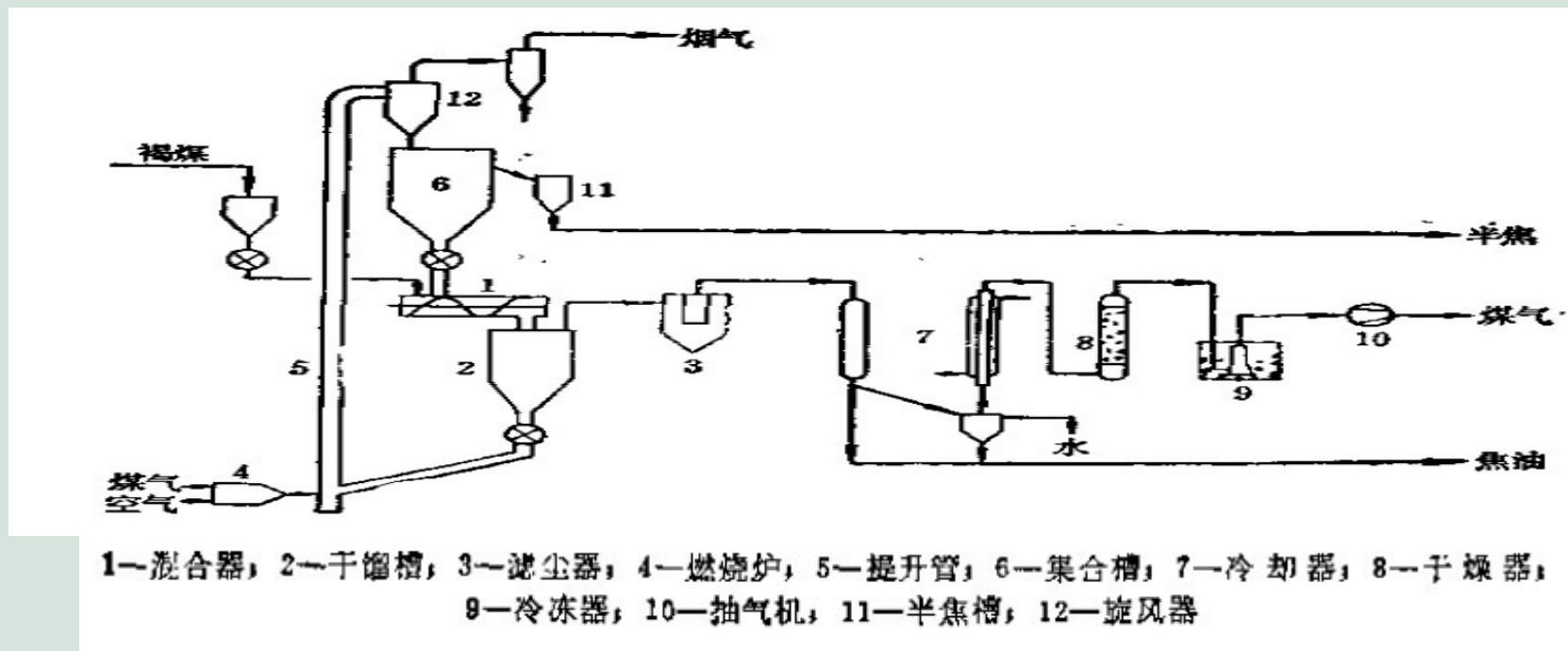


1—煤干燥提升管；2—干煤槽；3—给煤机；4—煤输送管；5—干溜槽；6—半焦加热提升管；7—热半焦集合槽；8—空气预热器；9、10—旋风器；11—初冷器；12—喷洒冷却器；13—电除尘器；14—冷却器

- ✓煤经4个平行排列的螺旋给料机，再通过导管进入干流槽。导管中通入冷的干馏煤气使煤料流动，煤从导管呈喷射状进入干流槽，与来自集合槽的热半焦相混合，进行干馏。



•中国褐煤干馏试验



✓大连理工大学开发

✓干褐煤与热载体在混合器相混合，煤与**半焦**迅速传热，快速热解。煤焦混合物进入干流槽，在此发生干馏反应并析出挥发物。半焦自干流槽去提升管下部，与空气部分燃烧或由热烟气加热并流化提升，热胶回到集料槽再去混合器。



煤化工主要研究方向介绍

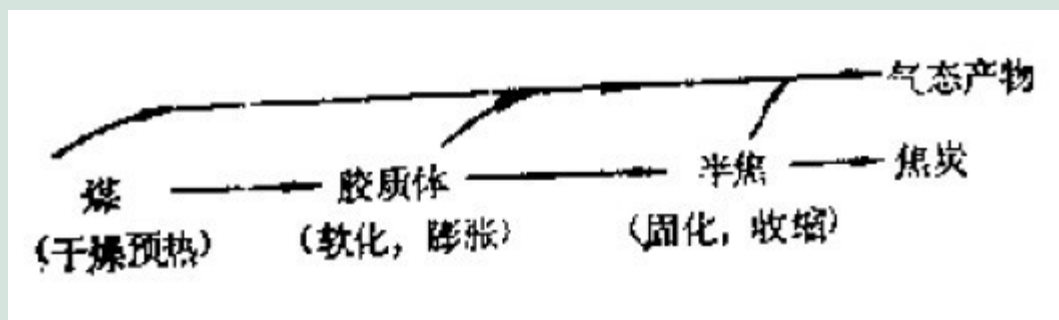
● 炼焦

- 煤在焦炉内隔绝空气加热到1000℃左右，可获得焦炭、化学产品和煤气。此过程成为高温干馏或高温炼焦。
- 焦炭主要用于高炉炼铁。煤气可以用来合成氨，生产化肥或用作加热燃料。
- 炼焦所得化学产品种类很多，特别是含有多种芳香族化合物，主要有硫酸铵、吡啶碱、苯、甲苯、二甲苯、酚、萘、蒽和沥青等。
- 倒焰式焦炉→废热式焦炉→蓄热式焦炉。
- 中国第一家焦化厂是1914年开始修建的石家庄焦化厂。



■煤的成焦过程

- 随着温度的升高，连在核上的侧链不断脱落分解。芳核本身则缩合并稠环化，反应最终形成煤气、化学产品和焦炭。



- 成焦过程可分为**干燥预热阶段** ($<350^{\circ}\text{C}$)、**胶质体形成阶段** ($350\sim 480^{\circ}\text{C}$)、**半焦形成阶段** ($480\sim 650^{\circ}\text{C}$) 和**焦炭形成阶段** ($650\sim 950^{\circ}\text{C}$)。



■焦炭质量

- 焦炭主要用于炼铁。为了加强高炉生产，要求焦炭**可燃性好、发热值高、化学成分稳定，灰分低、硫和磷等杂质少、粒度均匀、机械强度高、耐磨性好以及有足够的气孔率等。**
- 物理性质：焦炭的真密度介于**1.87~1.95g/cm³**。焦炭块的视密度介于**0.78~0.98g/cm³**。焦炭气孔率按下式

$$P = \frac{d_0 - d}{d_0} \times 100$$

d_0 -焦炭真密度 d -焦炭视密度

- 焦炭气孔率值**20%~60%**。焦炉生产的高炉用焦炭气孔率为**43%~50%**；
- 焦炭的电阻值与煤的性质、炼焦加热速度和终温有关。高炉用焦炭比电阻一般为**0.07~0.10Ω·cm**。
- 焦炭比热容随炼焦终温提高和灰分减少而增加。高炉用焦炭平均比热容值介于**1.4~1.5kJ/(kg·K)**。
- 焦炭热导率与其构造和灰分含量有关，于常温下为**0.46~0.93W/(m·K)**，于**1000℃**为**1.7~2.0**



➤化学成分

高炉和铸铁的焦炭的化学成分

类别	灰分(A ^d)	硫分(S ^d)	挥发分(V ^{d+f})	水分(M)	磷分(P)
高炉焦	<15%	<1%	<1.2%	<6%	<0.015%
铸造焦	<12%	<0.8%	<1.5%	<5%	—

- 灰分 焦炭的灰分**越低越好**，灰分每降低1%，炼铁焦比可降低2%，渣量较少2.7%~2.9%，高炉增产约2.0%~2.5%。
- 硫分 硫分转移到生铁中，使生铁呈热脆性，加快生铁腐蚀。
- 挥发分 焦炭挥发分是鉴别焦炭成熟的一个重要指标，成熟焦炭的挥发分为1%左右；当挥发分高于1.5%时，则为生胶。
- 水分 焦炭水分一般为2%~6%。焦炭水分要稳定，否则将引起高炉炉温波动，并给焦炭转鼓指标带来误差。
- 碱性成分 K_2O 、 NaO 对焦炭在高炉中的性状影响大，严重降低焦炭强度。



➤机械强度

高炉用焦炭机械强度

米贡转鼓指标	级 别			
	I	II	III _A	III _B
M_{40}	≥ 76	≥ 68.0	≥ 64.0	≥ 58
M_{10}	≤ 3.0	≤ 10.0	≤ 11.0	≤ 11.5

- 焦炭强度包括**耐磨强度**和**抗碎强度**，通常用转鼓测量。
- 中国用米贡转鼓试验方法测定焦炭机械强度。
- 用 M_{40} (M_{25}) 和 M_{10} 表示焦炭机械强度。一般为 M_{40} 70%~80%； M_{10} 7%~11%。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/395012001141011324>