

# 炼焦煤变质程度对热解产品产率的影响

王 彬

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013)

**摘要:**选择 4 种不同变质程度炼焦煤,利用 1 kg 热解和化产回收实验装置对其进行热解实验研究。分析讨论了煤种变质程度对其热解产品(焦炭、煤焦油、焦炉煤气、 $H_2$ 、 $CH_4$  等)产率的影响。

**关键词:**炼焦煤;化产品;变质程度;煤焦油

中图分类号:TQ520.1;TD841

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)04-0082-03

中国是焦炭大国,2010 年焦炭产量达 3.88 亿 t,占世界总产量的 60% 以上,消耗炼焦洗精煤近 6 亿 t。

自 2008 年金融危机爆发以来,焦炭价格大幅下跌,而与之相对应的炼焦原料——煤炭价格短暂回落,迅速恢复涨势。焦化行业已出现炼焦煤、焦炭价格倒挂的现象,如果不做精做细化工产品,行业整体亏损幅度会越来越大。因此,有必要对炼焦煤的变质程度与化产品产率之间的关系进行研究,进而在保证焦炭质量的前提下,尽可能地提高化产品产率,利用化产品收益补贴焦炭亏损,为企业创造更大的效益。

笔者选择 4 种不同变质程度的炼焦煤进行煤质分析和化产品产率实验研究,探讨焦化主要化产品与炼焦煤变质程度之间的关系。

## 1 主要仪器与试剂

### 1.1 主要仪器

1 kg 热解和化产回收实验装置,气相色谱分析仪,胶质层厚度测定仪,瓷舟(97 mm),电子天平,马弗炉,转鼓实验装置等。

### 1.2 主要试剂

专用无烟煤,三氧化钨,20% 氢氧化钠溶液,10% 硫酸铜溶液,氯化钙,活性炭等。

## 2 实验部分

### 2.1 原料煤

实验选择 4 种炼焦煤为研究对象,煤种分别为气煤(QM45)、1/3 焦煤(1/3JM)、焦煤(JM25)和瘦煤(SM13),煤质分析<sup>[1-3]</sup>见表 1。

表 1 原料煤煤质分析

煤样	工业分析/%		全硫 $S_{t,d}$ /%	粘结指数 $G$	胶质层厚度 $Y$ /mm	元素分析/%				
	$A_d$	$V_{daf}$				$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(S_{daf})$	$\omega(O_{daf})$
QM45	6.0	40.6	0.32	90	12.5	83.06	5.38	1.24	0.34	9.98
1/3JM	11.1	31.5	0.58	83	13	86.05	5.14	1.39	0.65	6.77
JM25	11.4	25.6	0.47	93	20	88.14	4.97	2.01	0.53	4.34
SM13	10.2	19.7	0.40	35	5.5	89.95	4.48	1.08	0.45	4.05

收稿日期:2011-04-20

作者简介:王 彬(1979—)男,河北邯郸人,工程师,从事煤炭热解、焦化等研究工作。

## 2.2 1 kg 炼焦煤热解实验

对所选择的 4 种炼焦煤按规定粒度破碎筛分后称取 1 kg, 配加 10% 的水分后装入特制反应器内, 在 1 kg 热解和化产回收实验装置上热解, 热解初始温度 550 °C, 升温速率 2 °C/min, 热解终温 950 °C, 恒温 1 h 后热解实验结束。

热解过程中, 煤气从反应器顶部排出, 经直冷管回收煤焦油<sup>[4]</sup>, 稍作缓冲后逐渐通过装有吸收液的洗气瓶, 使煤气中的 NH<sub>3</sub>、萘、H<sub>2</sub>S 逐一吸收, 再依次通过装有 20% NaOH 溶液(除酸)、10% CuSO<sub>4</sub> 溶液的洗气瓶和装有 CaCl<sub>2</sub> 的干燥塔后, 用活性炭吸收管吸附粗苯, 最后以湿式气体流量计读取净煤气流量。

净煤气采集后用气相色谱分析仪对其组成进

行分析, 实验条件如下:

分析仪器: 日本岛津 GC-8A 气相色谱(配套仪器: 岛津 C-R1B 积分仪, SH-500 全自动氢气发生器)。

分析柱子分别为: 0.5 nm 分子筛柱与 401 有机担体柱, 用 H<sub>2</sub> 做载气, 样品分别进入 0.5 nm 分子筛柱与 401 柱。前者得到 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO 峰, 后者得到 O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + CO(合峰), CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub>, 由积分仪按外标法处理结果, 得到各组分体积分数。

分析条件: 仪器柱温 100 °C, 检测室 150 °C, 载气流速 40 mL/min, 桥流 100 mA。

依上述实验过程及方法, 4 种炼焦煤所得化产品产率见表 2, 焦炭常规分析见表 3, 净煤气组成见表 4。

表 2 炼焦煤热解所得化产品产率

煤样	成焦率/ %	焦油/ (g · kg <sup>-1</sup> )	苯/ (g · kg <sup>-1</sup> )	热解水/ (g · kg <sup>-1</sup> )	煤气量/ (L · kg <sup>-1</sup> )	化产品/(g · m <sup>-3</sup> )		
						萘	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S
QM45	64.26	70.3	5.35	180.1	330	0.60	4.74	1.27
1/3JM	73.53	48.4	6.16	148.1	349	0.58	4.77	2.05
JM25	78.28	34.6	5.33	133.6	315	0.98	7.54	0.91
SM13	83.97	28.5	4.05	103.2	299	0.40	3.72	0.77

表 3 焦炭工业分析

煤样	工业分析/%			
	M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	S <sub>t,d</sub>
QM45 焦	1.12	10.25	1.06	0.28
1/3JM 焦	0.81	14.96	0.99	0.59
JM25 焦	0.92	14.91	1.12	0.48
SM13 焦	0.84	12.76	1.05	0.39

表 4 净煤气组成分析

煤样	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
QM45	47.1	1.4	29.6	11.3	1.8	8.8
1/3JM	52.8	1.6	28.5	9.5	1.2	6.4
JM25	56.7	1.4	28.0	8.1	0.7	5.1
SM13	66.5	1.0	22.5	6.5	0.5	3.0

反射率, 发热量等相关, 笔者主要研究了 4 种炼焦煤元素组成与挥发分的关系, 如图 1 所示。

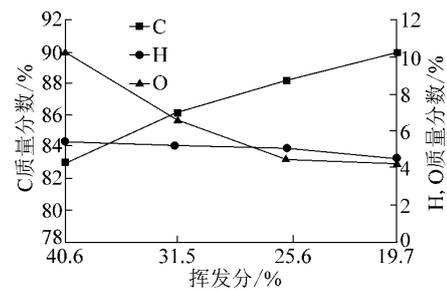


图 1 炼焦煤元素组成与挥发分关系

由图 1 可知, 4 种煤随变质程度增加(QM45, 1/3JM, JM25, SM13), 挥发分逐渐降低; C 含量随挥发分降低而增加, H 含量和 O 含量随挥发分下降而降低。

## 3.2 焦炭、煤焦油、粗苯、热解水等与变质程度关系

炼焦化学产品在国民经济中占有重要地位, 炼焦化学工业是国民经济的一个重要部门, 是钢铁联合企业的主要组成部分之一, 是煤炭的综合利用工业。

焦炭是炼焦过程中生成的主要产品, 约占炼焦

## 3 讨论与分析

### 3.1 C, H, O 含量与挥发分关系

煤的变质程度是指煤在形成过程中受埋藏深度、地温、时间等影响的程度, 高温作用的时间愈长, 煤的变质程度愈高, 反之亦然。

煤的变质程度与煤的挥发分, C, H, O, 镜质组

煤质量的 3/4, 结合图 2 和表 3, 热解产生的焦炭挥发分均在 1.2% 以下, 表明均已成熟; 焦炭产率随变质程度的增加(挥发分的降低)而增加。

煤焦油是焦化工业的重要产品之一, 其组成极为复杂, 成分达上万种, 是生产塑料、合成纤维、染料、橡胶、医药、耐高温材料等的重要原料, 可以用来合成杀虫剂、糖精、染料、药品、炸药等多种工业品。图 2 为热解产品产率, 由图 2 可知, 随变质程度的增加, 煤焦油产率下降, 即产率由 QM45 的大于 7% 下降至 SM13 的 3% 以下。

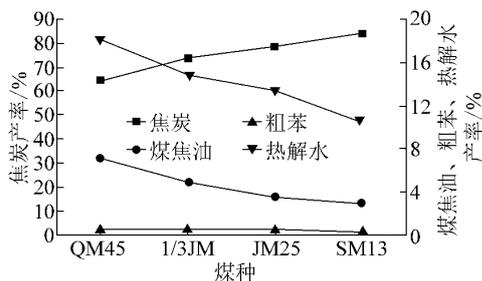


图2 热解产品产率

粗苯主要用于深加工制苯、甲苯、二甲苯等产品, 是宝贵的有机化工原料。由图 2 可知, 粗苯产率随煤种变质程度变化不大, 但 SM13 的粗苯产率偏少。

化合水的产率同煤的含氧量有关, 煤中 55%~60% 的氧在炼焦时转变为水。经过氧化的煤料能生成较大量的化合水。研究发现, QM45 热解水产率最多, SM13 最低, 即随变质程度的增加, 炼焦煤的氧含量降低, 化合水产生量也随之降低(此处热解水包括化合水和装炉煤水分 10%)。

焦炉煤气是炼焦煤经高温热解后, 在产出焦炭和焦油产品的同时所得到的可燃气体, 是炼焦产品的副产品, 主要作燃料和化工原料。图 3 为焦炉煤气等产品产率, 由图 3 可知, 焦炉煤气产量随变质程度的增加(挥发分的降低)先增加后下降, 在 1/3JM (挥发分在 30% 左右) 出现极大值。

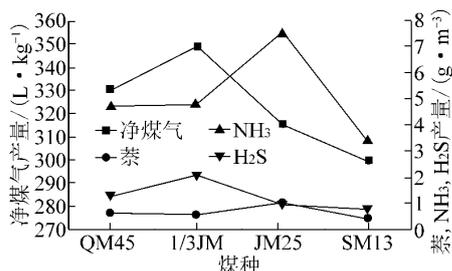


图3 焦炉煤气等产品产率

萘是化学工业中很重要的原料, 广泛应用于合成树脂、涂料、医药、农药、轻工、塑料、助剂等行业, 可用于制取苯酐、 $\beta$ -萘酚、甲萘胺、丁腈橡胶、增塑剂、扩散剂、抗凝剂等产品。研究发现, 萘含量与变质程度变化不大, 但 JM25 热解所得萘质量浓度最高, 达  $0.98 \text{ g/m}^3$ 。

$\text{NH}_3$  来源于煤中的氮, 一般约有 60% 存在于焦炭中, 15%~20% 的氮与氢化合生成  $\text{NH}_3$ , 其余生成氰化氢、吡啶盐基或其他含氮化合物, 这些产物分别存在于煤气和煤焦油中。研究发现, QM45, 1/3JM 和 SM13 产生的  $\text{NH}_3$  含量差别不大, 在 1.2% 左右, 热解所得  $\text{NH}_3$  也差别不大; JM25 中  $\text{NH}_3$  含量较高, 其热解氨也偏高, 达  $7.54 \text{ g/m}^3$ 。

$\text{H}_2\text{S}$  产率主要取决于煤中硫含量和硫的赋存形态, 一般约有 20%~45% 转入荒煤气中。由图 3 可知, 1/3JM 全硫含量最高, 其  $\text{H}_2\text{S}$  产率亦最高。

### 3.3 净煤气组成与变质程度关系

焦炉煤气的主要组成包括  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_n\text{H}_m$  等, 其低发热值为  $18250 \text{ kJ/m}^3$ , 密度为  $0.4 \sim 0.5 \text{ kg/m}^3$ , 可用于城市煤气、发电、制氢、合成甲醇、液化气等。净焦炉煤气组成如图 4 所示。

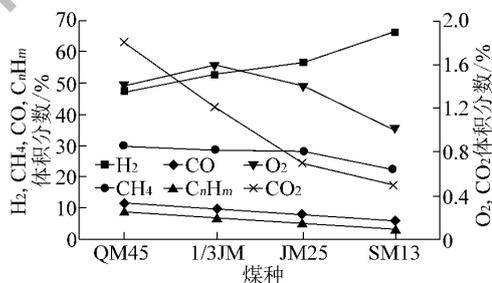


图4 净焦炉煤气组成

由图 4 可知, 随变质程度的增加(挥发分降低),  $\text{H}_2$  含量显著增加, SM13 热解所得净煤气中  $\text{H}_2$  体积分数高达 66%;  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$  含量下降,  $\text{O}_2$  含量与变质程度关系不大。

## 4 结论与建议

(1) 炼焦煤变质程度增加, 焦炭产率增加, 煤焦油、热解水、焦炉煤气产率下降, 苯产率变化不大;

(2)  $\text{NH}_3$  产率与原料煤的氮含量相关,  $\text{H}_2\text{S}$  产率与原料煤的全硫含量和硫的赋存形态密切相关;

(3) 随变质程度的增加(C 含量增加), 焦炉煤气中 H 含量增加, 含碳组分( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_n\text{H}_m$  等)下降;

(下转第 100 页)

- [8] 杨凤玲,严生. 低温合成煤矸石水泥的研究[J]. 水泥工程 2006(6): 16-18.
- [9] 赵洪东,王君. 煤矸石代替粘土配料生产高标号水泥的实践[J]. 山东建材,1997(3): 36-37.
- [10] 吴凡. 煤矸石的综合利用[J]. 上海建材,2010(3): 23-25.
- [11] 李文秀. 利用煤矸石制砖的环境影响分析[J]. 洁净煤技术 2008,14(3): 93-95.
- [12] 刘瑞芹. 煤矸石的综合利用分析[J]. 现代矿业 2009(7): 140-142.
- [13] 边炳鑫,解强,赵由才. 煤系固体废弃物资源化技术[M]. 北京: 化学工业出版社 2005.
- [14] 杨秀敏,胡桂娟,李宁,等. 煤矸石山的污染治理与复垦技术[J]. 中国矿业 2008,17(6): 34-36.
- [15] 裴高峰. 浅析古书院矿煤矸石治理工艺[J]. 洁净煤技术 2005,11(3): 53-54.
- [16] 贾致荣. 用煤矸石筑路的初步研究[J]. 矿产保护与利用 2000(1): 52-54.
- [17] 郭飞,陈新勇,丁银龙,等. 煤矸石的利用途径及存在问题分析[J]. 能源及环境 2009(2): 18-19.
- [18] 李超,徐燕. 煤矸石深加工新技术的探讨[J]. 矿业快报 2008(8): 92-93,109.

### Study on resource utilization of coal gangue

ZHANG Shun-li<sup>1</sup>, WANG Ze-nan<sup>2</sup>, JIA Yi-man<sup>1</sup>, LI Cheng<sup>1</sup>, XUE Hao<sup>1</sup>, SHU Xin-qian<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing) Beijing 100083, China;  
2. Changcun Coal Mine Lu'an Environmental Protection and Energy Development Co., Ltd., Changzhi 046000, China)

**Abstract:** Introduce the basic composition of coal gangue and its damage to water, soil and atmosphere. Some kinds of main utilization methods, especially new ones are introduced. Also analyze the feasibility of those methods from the aspects of economy and technology, provide some suggestions on recycling coal gangue.

**Key words:** coal gangue; resource utilization; energy saving and consumption reduction

(上接第 84 页)

(4) 炼焦生产中,应充分利用化产品产率与变质程度关系,在保证焦炭质量的前提下,适当增加高化产品产率的煤种,以获得更大的经济效益。

参考文献:

- [1] 杨金和,陈文敏,段云龙. 煤炭化验手册[M]. 北京: 煤炭工业出版社 2004.
- [2] 白俊仁,刘凤岐,姚星一,等. 煤质技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社,1982.
- [3] 张丽珊. 煤炭化验操作问答[M]. 北京: 煤炭工业出版社,1985.
- [4] 水恒福,张德祥,张超群. 煤焦油分离与精制[M]. 北京: 化学工业出版社 2008.

### Influence of metamorphic grade of coking coal on pyrolysis products yield

WANG Bin

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Pyrolyze four kinds of different metamorphic grade of coking coal in 1 kg experimental apparatus, which can pyrolyze coal and retrieve co-products. Analyze the influence of metamorphic grade of coking coal on products (coke, coal tar, gas, hydrogen and methane) yield.

**Key words:** coking coal; co-product; metamorphic grade; coal tar