



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

煤炭加工利用概论

解京选 武建军 主编

MEITAN JIAGONG LIYONG GAILUN

China University of Mining and Technology Press



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

煤炭加工利用概论

主 编	解京选	武建军	
副主编	周 敏	吴国光	张双全
	丁 玉	张 洪	

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

煤炭加工利用概论/解京选,武建军主编. —徐州:中国矿业大学出版社,2008.10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 0073 - 0

I. 煤… II. ①解…②武… III. 煤炭—化学加工—基本知识
IV. TQ536

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 154357 号

书 名 煤炭加工利用概论

主 编 解京选 武建军

责任编辑 褚建萍

责任校对 徐 玮

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

排 版 中国矿业大学出版社排版中心

印 刷 江苏徐州中矿大印发科技有限公司

经 销 新华书店

开 本 787×1092 1/16 印张 24.5 字数 612 千字

版次印次 2008 年 10 月第 1 版 2008 年 10 月第 1 次印刷

定 价 32.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

煤炭是我国的主体能源,支撑着国民经济持续、稳定、快速发展。据统计,煤炭在我国一次能源生产和消费结构中的比例分别占到 76% 和 69%,86% 的发电能源、70% 的工业燃料和动力、60% 的民用商品能源和 70% 的化工原料都是煤炭提供的。实践证明,煤炭是中国能源安全的基石,是关系国家经济命脉的重要基础产业。

按照我国能源发展战略,到 2020 年,要以能源消费翻一番甚至更低的水平,实现国内生产总值比 2000 年翻两番的目标。煤炭的加工与利用,其主要目的是提高煤炭的热能利用率,减少环境污染,减轻运输压力,提高经济效益。毫无疑问,煤炭的合理加工和利用是十分重要的技术途径和手段。

近年来,我国的煤炭加工工业发展十分迅速,尤其是煤化工工业不断发展壮大,煤炭加工利用技术进步速度加快,新设备、新工艺、新技术层出不穷。随着煤炭加工业的迅猛发展,目前的煤炭加工技术人员已不能满足发展的需要。为了适应这种需要,培养大批煤炭加工工程技术及管理人员,提高其工程技术素质,我们在许志华教授编写的《煤炭加工利用概论》的基础上,组织相关专家对其进行了修订再版。

全书的编写力求内容简明扼要,图文并茂。各章内容自成系统,可单独讲授。

全书共分十章,具体编写分工如下:第一、十章由张双全编写;第二、三章由解京选编写;第四、八章由武建军编写;第五、七章由吴国光编写;第六章由周敏编写;第九章由丁玉编写;第十一章由张洪编写。全书由解京选统稿。

由于时间仓促,书中难免存在缺点或不妥之处,希望读者批评指正。

编 者

2008 年 9 月

目 录

第一章 煤化学基础	1
第一节 煤的生成过程.....	1
第二节 煤的岩相组成.....	2
第三节 煤有机质大分子结构的基本知识.....	5
第四节 煤的工业分析.....	7
第五节 煤的元素组成	13
第六节 煤的理化性质	15
第七节 煤的发热量	22
第八节 煤的热解	25
第九节 煤的黏结性和结焦性及其评定方法	26
第十节 煤炭气化与燃烧工艺性质	29
第十一节 中国煤的分类及用途	33
第二章 煤的筛分和破碎	38
第一节 筛分	38
第二节 破碎	56
第三节 磨碎	65
第三章 选煤	68
第一节 概述	68
第二节 原煤的可选性	70
第三节 跳汰选煤	74
第四节 重介质选煤	87
第五节 浮选	94
第六节 选后产品的脱水.....	106
第七节 煤泥水处理.....	118
第四章 型煤	125
第一节 概述.....	125
第二节 型煤的用途和分类.....	126
第三节 成型的基本原理.....	127
第四节 型煤的质量指标与检测.....	133

第五节	黏结剂和其他添加剂·····	134
第六节	型煤生产工艺·····	136
第七节	型煤的后处理·····	143
第八节	民用型煤和工业型煤·····	145
第九节	型煤机械·····	147
第五章	水煤浆·····	149
第一节	概述·····	149
第二节	水煤浆的质量要求与制浆技术要求·····	150
第三节	水煤浆制浆工艺·····	154
第六章	煤炭炼焦·····	161
第一节	焦炭的性质和用途·····	161
第二节	炼焦原理与配煤·····	165
第三节	炼焦炉及生产过程·····	169
第四节	非常规炼焦技术·····	181
第五节	炼焦化学产品的回收与煤气净化·····	184
第六节	煤气的冷却和输送以及焦油氨水的分离·····	186
第七节	煤气中氨的回收·····	189
第八节	煤气中粗苯的回收·····	192
第七章	煤炭气化·····	196
第一节	概述·····	196
第二节	移动床气化·····	197
第三节	流化床气化·····	233
第四节	气流床气化·····	240
第八章	煤的液化·····	248
第一节	概述·····	248
第二节	煤炭加氢液化·····	249
第三节	煤炭间接液化·····	262
第九章	煤炭燃烧·····	289
第一节	煤炭燃烧过程·····	289
第二节	煤炭燃烧方式·····	297
第三节	煤炭洁净燃烧与污染物控制技术·····	308
第四节	煤炭燃烧设备·····	315

第十章 煤基炭素材料.....	331
第一节 煤制炭素制品.....	331
第二节 煤制活性炭.....	338
第十一章 煤矸石的综合利用.....	345
第一节 煤矸石的组成、性质和分类	345
第二节 煤矸石做低热值燃料.....	354
第三节 从煤矸石中回收有用矿物.....	355
第四节 从煤矸石中提取化工产品.....	357
第五节 煤矸石制砖.....	362
第六节 煤矸石在水泥工业中的应用.....	368
第七节 煤矸石混凝土砌块与加气混凝土.....	373
第八节 煤矸石在其他方面的应用.....	379
参考文献.....	382

第一章 煤化学基础

第一节 煤的生成过程

煤是植物遗体经过生物化学作用和物理化学作用等复杂变化转变而成的沉积有机矿产,是多种高分子化合物和矿物质组成的混合物。从植物死亡、堆积到转变为煤要经过一系列复杂的演变过程,这个过程称为成煤作用。植物死亡后一般在沼泽水的覆盖或半覆盖下,经过生物化学作用,植物细胞结构遭受破坏,组织器官逐步消失,转化为颗粒细小的胶体状的泥炭或腐泥,这一过程称为泥炭化作用(或称为腐泥化作用);随着泥炭埋藏深度的加大,在上覆岩层的压力和地热温度作用下,泥炭经成岩作用转化为褐煤,褐煤再经变质作用逐步向烟煤和无烟煤转化。

煤的生成过程十分复杂,造成煤的性质千差万别(主要体现在矿物质含量及煤的可选性、硫含量、煤岩组成、有机质的化学组成、发热量、黏结性等方面),不仅不同煤田的煤质差别较大,即使是同一煤田中不同煤层、不同采样地点的煤质,也有很大的不同。煤质的差异是煤生成过程中的各种因素综合作用的结果,主要是成煤物质、成煤环境、成煤过程和煤化作用程度决定了煤的性质。

一、煤是由植物形成的

人们对于煤的形成问题曾经有过多种假设和猜测,如“煤是与地球同时形成的”、“煤是由岩石转化而来的”、“煤是由植物形成的”。随着科学技术的发展,人们对煤的形成问题有了正确的认识。人们发现,在煤层中常常有保存完好的古代植物化石,有时还看到由树干变成的煤,有的甚至还保留了原来断裂树干的形状。显微镜发明以后,利用显微镜可以观察到煤中存在着植物的某些原始组分,如细胞结构、孢子、花粉、树脂、角质层和木栓层等。这些事实充分证明煤是由植物形成的。

二、腐植煤的成煤作用过程

由植物转化为煤要经历复杂而漫长的过程,一般需要几千万年到几亿年的时间,逐步由低级向高级转化,依次是:植物、泥炭(腐泥)、褐煤、烟煤(长焰煤、气煤、肥煤、焦煤、瘦煤、贫煤)、无烟煤。整个成煤作用过程可划分为两个阶段,即泥炭化作用(腐泥化作用)和煤化作用。

(一) 泥炭化作用

高等植物死亡后,构成植物细胞的物质在微生物参与下,不断水解和分解,使细胞结构遭到不同程度的破坏,植物的组织器官消失,逐步变成颗粒细小、含水量极大的泥炭,这一过程称为泥炭化作用。一般认为,泥炭化过程中的生物化学作用大致分为两个阶段。第一阶段,植物遗体中的有机化合物经过氧化分解和水解作用,转化为简单的化学性质活泼的化合物;第二阶段,分解产物相互作用,进一步合成新的较稳定的有机化合物,如腐植酸、沥青等。这两个阶段不是截然分开的,在植物分解作用进行不久,合成作用也就开始了。植物所有的

有机组分和泥炭沼泽中的微生物都参加了成煤作用,而且各种组分对于形成泥炭以及泥炭进一步转变成煤的过程均有影响,并在不同程度上决定着煤的性质。

泥炭中含有大量未分解的植物组织,如根、茎、叶等残留物,有时肉眼就可以看出。因此,泥炭中的碳水化合物含量很高,这是泥炭的主要特征。泥炭除含有碳水化合物外,还含有腐植酸。泥炭具有胶体的特征,能将水吸入其微孔结构而本身并不膨胀。

(二) 煤化作用

当泥炭层积累到一定厚度时,下部泥炭层内的生物化学作用逐渐减弱以至停止,在以温度和压力为主的物理化学作用下,泥炭经历了由褐煤向烟煤、无烟煤转变的煤化作用。煤化作用包括成岩作用和变质作用两个阶段。通常把泥炭转化为褐煤的过程称为成岩作用,把褐煤向烟煤、无烟煤的转化过程称为变质作用。

泥炭在沼泽中层层堆积,越积越厚,当地壳下降速度较大时,泥炭将被泥沙等沉积物覆盖。在上覆沉积物的压力作用下,泥炭发生了压紧、失水、胶体老化、固结等一系列变化,微生物的作用逐渐消失,取而代之的是缓慢的物理化学作用。这样,泥炭逐渐变成了较为致密的岩石状的褐煤。

当褐煤层继续沉降到地壳较深处时,上覆岩层压力不断增大,地温不断增高,褐煤中的物理化学作用速度加快,煤的分子结构和组成产生了较大的变化。碳含量明显增加,氧含量迅速减少,腐植酸也迅速减少并很快消失,褐煤逐渐转化成为烟煤。随着煤层沉降深度的进一步加大,压力和温度继续升高,煤的分子结构继续变化,煤的性质也发生不断的变化,最终变成无烟煤。

促成煤变质作用的主要因素是温度和时间。温度过低(60°C 以下),褐煤的变质就不明显,如莫斯科煤田早石炭世煤至今已有3亿年以上,但仍处于褐煤阶段,而同一时期的其他地方的煤已经变质到烟煤或无烟煤了。通常认为,煤化程度是煤受热温度和持续时间的函数。温度越高,变质作用的速度越快。因为变质作用的实质是煤分子的化学变化,温度高促进了化学反应速度的提高。因此,在较低温度下长时间受热和较高温度下短时间受热,就可能得到同样煤化程度的煤。这就是有些煤成煤年代较早,而煤化程度却不高的原因。

第二节 煤的岩相组成

从岩石学的观点来看,煤是一种特殊的沉积岩——可燃有机岩,其物质组成较为复杂。当用肉眼仔细观察时,就可以看到它的物质组成常显示明显的不均一性,其主要表现为煤是有机物和无机物(矿物质)的混合物。有机物本身也因成煤原始物质和聚积条件的不同,呈现出复杂性和多样性。利用岩石学的方法和手段研究自然状态下煤的组成、成分、类型及性质等,形成了新的学科——煤岩学,它的主要研究领域是煤的显微镜学。

如果用显微镜对煤进行观察,其不均一性就更加明显。这种不均一性对煤的物理化学性质和加工工艺特性均有很大的影响。运用煤岩学的方法确定煤的岩石组成和煤化程度,是正确评价煤质、确定煤的合理利用途径的重要依据,也是研究煤的成因和变质程度的基础。

煤岩学研究煤的方法可分为两种,一是利用肉眼观察的宏观法,另一个是借助于显微镜的微观法。宏观法较为粗略,但方法简单;微观法虽精细,但测定过程却复杂得多。

一、煤中的有机显微组分

显微组分是指煤在显微镜下能够区别和辨识的最基本的组成单位,是显微镜下能观察到的煤中成煤原始植物残体转变而成的组分。

目前国际煤岩学术委员会的显微组分分类方案是侧重于化学工艺性质的分类。按组分成因和工艺性质的不同,煤的有机显微组分大致可分为镜质组、壳质组(或类脂组)和惰质组三大类。划分依据是组分的颜色、形态、结构和突起等特征。

(一) 镜质组及其成因

镜质组是由植物的木质纤维组织受凝胶化作用转化形成的,是煤中最常见和最重要的显微组分组。凝胶化作用是指泥炭化作用阶段成煤植物的组织在气流闭塞、积水较深的沼泽环境下,产生极其复杂的变化。一方面,构成植物组织的化学成分在微生物参与下,发生分解、水解、化合等化学反应,破坏植物的细胞结构;另一方面植物组织在沼泽水的浸泡下吸水膨胀,使植物细胞结构变形、破坏乃至消失,或进一步分解为凝胶。凝胶进一步经过煤化作用转化为煤中的镜质组分。从低煤级到高煤级煤,镜质组在油浸反射光下呈深灰至浅灰色,无突起到微突起。反射率介于壳质组和惰质组之间,并随煤级增高而增加,各向异性增强。在透射光下呈橙红色—棕红色—棕黑色—黑色。部分低煤级烟煤中镜质组在蓝光激发下发暗褐色到褐色荧光,被称为富氢镜质体或荧光镜质体。与其他两个组分相比,镜质组氧的含量较高,碳、氢含量介于二者之间;根据其结构和形状的不同,镜质组又可区分下列三种显微组分:结构镜质体、无结构镜质体和碎屑镜质体。

(二) 壳质组及其成因

壳质组包括孢子体、角质体、树脂体、木栓质体、藻类体和碎屑壳质体等显微组分,来源于植物的孢子、角质层、木栓、树脂、蜡、脂肪和油。壳质组是成煤植物中化学稳定性强的组成部分,在泥炭化和成岩阶段保存在煤中的组分几乎没有发生什么质的变化,经过变质作用后转化为煤中的壳质组。从低煤级烟煤到中煤级烟煤,它们在透射光下呈透明到半透明,颜色呈柠檬黄色—黄色—桔黄色至红色,轮廓清楚,外形特殊;反射光下呈现深灰色,大多数有突起;油浸反射光下呈现深灰色、灰黑色到浅灰色,低突起,反射率较镜质组低;蓝光激发下发绿黄色—亮黄色—橙黄色—褐色荧光。中—高级煤中壳质组与镜质组颜色不能区分。它与镜质组和惰质组相比,具有较高氢含量和挥发分产率。多数壳质组组分具有黏结性。

(三) 惰质组及其成因

惰质组主要是通过丝炭化作用,由植物的组织或已经经过凝胶化作用的组分转化而来的。丝炭化作用是指成煤植物的组织在积水较少、湿度不足的条件下,木质纤维组织经脱水作用和缓慢的氧化作用的复杂过程。丝炭化作用也可以作用于已经受不同程度凝胶化作用的组分上,形成结构上与镜质组类似的情质组分,但经丝炭化作用后的组分不能再发生凝胶化作用成为凝胶化组分。惰质组的另一个成因是植物的木质组织遭到火灾,被烧焦炭化,再经煤化作用而形成惰质组分。

惰质组包括丝质体、半丝质体、微粒体、粗粒体、菌类体和碎屑惰质体等显微组分。反射光下呈白色至亮白色,具有较高突起和较高反射率;油浸反光下呈灰白色、亮白色、亮黄白色,大多具中高突起;透射光下呈棕黑色到黑色、微透明或不透明;蓝光激发下一般不发光。与其他两个显微组分相比,其碳含量最高,氢含量最低,挥发分产率最少,没有黏结性(微粒体除外)。

二、煤中的无机显微组分

煤的无机成分是指在显微镜下能观察到的煤中矿物,以及与有机质相结合的各种金属、非金属元素和化合物(无机质)。

运用煤岩学方法研究煤的无机成分,大多是镜下可观察的具有晶质的矿物。而镜下看不见的分散的极细矿物、隐晶矿物和无机质的研究则是元素地球化学、无机地球化学等学科研究的范畴。

按矿物成分和性质,可将煤中矿物质分为以下几类。

(一) 黏土类矿物

黏土类矿物是煤中最常见、最重要的矿物质。它在煤中所占比例很大,分布极广。常见的黏土矿物有高岭石、水云母、伊利石等。在煤中黏土矿物常呈透镜状、薄层状,也有的呈细分散的微粒状,散布于基质中或充填在植物细胞腔中,这种浸染状的细分散的黏土类矿物,很难通过分选加以清除。

(二) 硫化物类矿物

硫化物类矿物多为不透明矿物,在反射光下具有耀眼的金属光泽。此类矿物包括黄铁矿、白铁矿等。其中黄铁矿是煤中大量存在的矿物之一,常呈晶粒、透镜体、鲕状和球状结核在煤中出现,有时也见到充填于植物细胞腔中或交代孢子体(被黄铁矿完全替代)、角质体等。

(三) 碳酸盐类矿物

碳酸盐类矿物主要包括方解石和菱铁矿。方解石常呈薄膜充填于煤的裂隙和层面内,镜下观察多呈脉状。菱铁矿多呈球状或粒状分布在基质中。

(四) 氧化物类矿物

氧化物类矿物主要是石英、蛋白石等。最常见的是陆源碎屑沉积的石英,多呈粉砂状、棱角状、半棱角状存在于煤中。其次是化学成因的自生石英颗粒,多为不规则的细粒或微粒分布于基质中。

(五) 硫酸盐类矿物

硫酸盐类矿物主要是石膏,往往沿裂隙或层面,呈微小晶粒出现,常在煤层近地表处可以见到。

三、煤的岩石类型

由于煤生成过程的复杂多样性,在宏观或微观上也表现出许多特征,人们可以用肉眼或借助显微镜区分它们在组成、结构和物理性质方面的特点和差异,从而把煤划分出许多岩石类型。在肉眼观察时所作的划分称为宏观煤岩类型,在显微镜下所作的划分称为显微煤岩类型。

根据成因、化学性质和岩石性质,煤可被区分为腐植煤和腐泥煤。煤岩类型这一术语是指煤层中肉眼可以识别的不同条带,是用肉眼区分煤的岩石分类的基本组成单位。腐植煤煤层通常由镜煤(光亮条带)、亮煤(半光亮条带)、暗煤(暗淡条带)和丝炭(矿物木炭)组成。其中镜煤和丝炭是简单的煤岩类型,亮煤和暗煤是复杂的煤岩类型。在光泽强度上丝炭和暗煤是暗淡的,镜煤和亮煤则是光亮的。

(一) 镜煤

镜煤呈黑色,光泽强,明亮如镜,因而得名。镜煤是煤中颜色最深、光泽最强的类型,其质地纯净而均匀,以贝壳状或眼球状断口和垂直的内生裂隙发育为特征,性脆,但脆度次于

丝炭,易破碎成棱角状小块,在煤中常呈透镜状或条带状,有时呈线理状夹在亮煤和暗煤中。镜煤的颜色、光泽和内生裂隙数目均随煤化程度有规律地变化。

在显微镜下观察,镜煤轮廓清楚,质地纯净,主要是木质纤维组织经过凝胶化作用形成的,也是一种简单的煤岩类型(结构镜质体和均质镜质体等组成)。镜煤的挥发分和氢含量高,黏结性强,矿物质含量一般较少。

(二) 亮煤

亮煤是煤中最常见的煤岩类型,其光泽仅次于镜煤,性较脆,内生裂隙较发育,密度较小,有时有贝壳状断口。其均一程度不如镜煤,往往可见微细纹理,在煤层中常呈较厚的分层或透镜状出现。

在显微镜下观察亮煤的组分比较复杂,与暗煤相比,亮煤中的镜质组较多,而壳质组和惰质组较少。亮煤的各种物理、化学和工艺性质多介于镜煤和暗煤之间。

(三) 暗煤

暗煤的颜色为灰黑、暗黑,光泽暗淡,致密坚硬,韧性较大,密度大,内生裂隙不发育,层理不清晰,断面粗糙,断口呈不规则状或平坦状。暗煤在煤中形成较厚的分层,甚至单独成层。

在显微镜下观察,暗煤组成相当复杂,一般镜质组较少,壳质组和惰质组较多,矿物质含量较高。由于其组成的复杂性,故各种暗煤的物理、化学和工艺性质均不相同。一般富含壳质组分的暗煤,往往略带油脂光泽,挥发分和氢含量高,黏结性好;富含惰质组分的暗煤略带丝绢光泽,挥发分低,黏结性差;含有大量黏土矿物的暗煤,则密度大,灰分高。

(四) 丝炭

丝炭外观像木炭,颜色为灰黑或暗黑,具有明显的纤维状结构和丝绢光泽,疏松多孔,性脆,易碎,染指,其空腔常被矿物质充填,称为矿化丝炭,其致密坚硬,密度大。丝炭在煤层中一般数量不多,常呈透镜状沿煤的层面分布,多数厚1~2 mm,有时形成不连续的薄层。

在显微镜下观察,丝炭具有明显的植物细胞结构,有时能看到年轮结构。丝炭组成单一,由惰质组的组分组成,是一种简单煤岩类型。丝炭的氢含量低,碳含量高,挥发分低,没有黏结性。由于丝炭孔隙度大,吸氧性强,所以容易发生氧化和自燃。丝炭含量高的煤可选性差。

通过显微镜的观察,四种腐植煤的煤岩类型(镜煤、亮煤、暗煤和丝炭)是由三种显微煤岩组分(镜质组、壳质组和惰质组)以不同的比例组合而成的。镜煤和丝炭的显微组成是单一的,而暗煤和亮煤这两种复杂的煤岩类型是由三种显微组分不同含量组合而成的。

我国一些煤田煤岩类型,在组成上的特点是镜煤和亮煤的含量很高,丝炭和暗煤含量少。

第三节 煤有机质大分子结构的基本知识

煤的生成过程决定了煤的分子结构,煤的分子结构决定了煤的性质。因此,研究煤的结构,不仅具有重要的理论意义,而且对于煤炭加工利用具有重要的指导意义。由于煤炭组成的复杂性、多样性、非晶质性和不均匀性,将煤分离成为简单的化合物并研究其分子结构是一件非常困难的事情。虽然科学家对煤的分子结构做了长期、大量的研究工作,并取得了重

要进展,但遗憾的是,迄今为止尚未明了煤分子结构的全貌,只是根据实验结果和分析推测,提出了若干煤的结构模型。

详细研究煤的化学组成成分几乎是不可能的,但通过煤的工业分析和元素分析可以大致了解煤的组成情况,判断煤的性质特点及应用领域。煤的工业分析和元素分析虽然简单,但可以为煤炭研究和加工利用提供许多基础而十分有用的信息,是煤炭贸易、煤炭加工利用不可或缺的分析数据,具有重要的作用。

一、煤大分子结构的基本认识

煤的有机质是由分子量不同、分子结构相似但又不完全相同的一组“相似化合物”的混合物组成的。根据实验研究,煤的有机质大体可以分为两部分:一部分是具有芳香结构的环状化合物,另一部分是非芳香结构的化合物,又称低分子化合物。前者是煤有机质的主体,一般占煤有机质的90%以上,后者含量较少,主要存在于低煤化程度的煤中。煤的大分子结构通常是指煤中芳香族化合物的结构。煤的大分子结构十分复杂,一般认为它具有高分子聚合物的结构,但又不同于一般的聚合物,它没有统一的聚合单体。一般认为,煤的大分子是由多个结构相似的“基本结构单元”通过桥键连接而成的。这种基本结构单元类似于聚合物的聚合单体,它可分为规则部分和不规则部分。规则部分由几个或十几个苯环、脂环、氢化芳香环及杂环(含氮、氧、硫等元素)缩聚而成,称为基本结构单元的核或芳香核;不规则部分则是连接在核周围的烷基侧链和各种官能团。随着煤化程度的提高,构成核的环数增多,连接在核周围的侧链和官能团数量则不断变短和减少。

二、基本结构单元的核

煤的基本结构单元的核是缩合环结构,也称芳香环或芳香核。基本结构单元的核主要由不同缩合程度的芳香环构成,也含有少量的氢化芳香环和氮、硫杂环。低煤化程度煤基本结构单元的核以苯环、萘环和菲环为主;中等煤化程度烟煤基本结构单元的核以菲环、蒽环和吡环为主;在无烟煤阶段,基本结构单元核的芳香环数急剧增大,逐渐向石墨结构转变。

三、基本结构单元周围的烷基侧链和官能团

基本结构单元的缩合环上连接有数量不等的烷基侧链和官能团。

(一) 烷基侧链

连接在缩合环上的烷基侧链是指甲基、乙基、丙基等基团。日本学者藤井修治等将煤在缓和的条件下氧化,把烷基转化为羧基,然后通过元素分析和红外光谱测定,研究了不同煤种烷基侧链的平均长度,见表1-1。表中数据表明,烷基侧链的平均长度随煤化程度的提高而迅速缩短。

表 1-1 烷基侧链的平均长度

$C_{\text{ad}} / \%$	侧链的长度(碳原子数)
65.1	5.0
74.3	2.3
80.4	2.2
84.3	1.8

(二) 含氧官能团

煤分子上的含氧官能团有羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)、羰基($>\text{C}=\text{O}$)、甲氧基($-\text{OCH}_3$)和醚键($-\text{O}-$)等。

煤中含氧官能团随煤化程度提高而减少。其中甲氧基消失得最快,在年老褐煤中就几乎不存在了;其次是羧基,羧基是褐煤的典型特征,到了烟煤阶段,羧基的数量大为减少,到中等煤化程度的烟煤时,羧基已基本消失;羟基和羰基在整个烟煤阶段都存在,甚至在无烟煤阶段还有发现。羰基在煤中的含量虽少,但随煤化程度提高而减少的幅度不大,在不同煤化程度的煤中均有存在。煤中的氧有相当一部分是以非活性状态存在的,主要是醚键和杂环中的氧。

(三) 含硫和含氮官能团

煤中的含硫官能团与含氧官能团的结构类似,包括硫醇、硫醚、二硫醚、硫醚及杂环硫等。煤中的氮含量一般在 $1\%\sim 2\%$,主要以六元杂环、吡啶环或喹啉环等形式存在。此外,还有胺基、亚胺基、腈基和五元杂环吡咯和咪唑等。

四、连接基本结构单元的桥键

煤的大分子是由若干基本结构单元通过化学键连接而成的三维结构,结构单元之间的连接是通过次甲基键 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;醚键 $-\text{O}-$;硫醚键 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$;次甲基醚键 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-$;以及芳香碳—碳键 $\text{C}_{ar}-\text{C}_{ar}$ 等桥键实现的。

随煤化程度的提高,煤分子的结构单元呈规律性变化,侧链、官能团数量减少,结构单元中缩合环数增加。

五、煤中的低分子化合物

在煤的缩聚芳香结构中还分散着一些独立存在的非芳香化合物,它们的分子量在500左右,可用普通有机溶剂如苯、醇等萃取出来。它们的性质与煤主体有机质有很大的不同,通常称它们为低分子化合物。

煤中的低分子化合物来源于成煤植物(如树脂、树蜡、萜烯等)、成煤过程中形成的未参与聚合的化合物以及形成的低分子聚合物。低分子化合物与煤大分子主要通过氢键力和范德华力结合。煤中低分子化合物的含量一般不超过 5% ,但有的人认为实际含量远远大于此数值,在褐煤和烟煤中,低分子化合物可达煤有机质的 $10\%\sim 23\%$ 。实际测值低是因为萃取时间短以及低分子化合物与煤的大分子结合太紧密而萃取不出来所致。煤中低分子化合物的含量虽然不多,但它们的存在对煤的黏结性能、液化性能等影响很大。

煤中低分子化合物可分为两类,即烃类和含氧化合物。煤中的烃类主要是正构烷烃,此外还有少量的环烷烃和长链烯烃。含氧化合物有长链脂肪酸、醇和酮、甾醇类等。

第四节 煤的工业分析

从化学观点来看,煤是由无机组分和有机组分组成的混合物。无机组分主要包括黏土类矿物、石英、方解石、石膏、黄铁矿等矿物质和水。有机组分主要是由碳、氢、氧、氮、硫等元素构成的复杂的高分子有机化合物的混合物。有机组分是煤的主要组成部分,也是煤炭加工利用的主要对象。组成煤的矿物质和有机质的化学成分十分复杂,特别是有机质化学成分的完全分离和鉴定几乎是不可能的。为了指导煤炭加工利用和研究煤的性质,在实用上

通常采用较为简单的办法分析和研究煤的组成。主要有三种方法,即工业分析、元素分析和溶剂萃取。

工业分析是确定煤组成最基本的方法,它是在规定条件下,将煤的组成近似区分为水分、灰分、挥发分和固定碳四种组分的分析测定方法。工业分析是一种条件实验,除了水分以外,灰分、挥发分和固定碳是煤在测定条件下的转化产物,不是煤中的固有成分,其测定结果依测定条件变化而变化。为了使测定结果具有可比性,工业分析的测定方法均有严格的标准。如在我国的国家标准中分别规定了水分、灰分、挥发分和固定碳的测定方法。工业分析虽然简单,但分析结果对于研究煤炭性质、确定煤炭的合理用途以及在煤炭贸易中,具有重要的作用。

一、煤中的水分

(一) 煤中水分的存在状态

水分是煤中的重要组成部分,是煤炭质量的重要指标。煤中的水分可分为游离水和化合水。煤中游离水是指与煤呈物理态结合的水,它吸附在煤的外表面和内部孔隙中。因此,煤的颗粒越细,内部孔隙越发达,煤中吸附的水分就越高。煤中的游离水分可分为两类,即在常温的大气中易于失去的水分和不易失去的水分,前者吸附在煤粒的外表面和较大的毛细孔隙中,称为外在水分,用 M_f 表示;后者则存在于较小的孔隙中,称为内在水分,用 M_{inh} 表示。煤的内在水分和外在水分的质量之和就是煤的全水分,它代表了刚开采出来或使用单位刚收到或即将投入使用状态下煤中的全部水分(游离水分)。全水分用 M_t 或 M_{ar} 表示。通俗地说,外在水分就是煤长时间暴露在空气中所失去的水分,而这时没有失去仍然残留在煤中的水分就是内在水分,有时也称为风干煤样水分。

煤失去外在水分后所处的状态称为风干状态或空气干燥状态,失去外在水分的煤样称为风干煤样或空气干燥煤样。残留在风干煤样中的全部水分质量占风干煤样质量的百分数称为空气干燥基内在水分,用 $M_{inh,ad}$ 表示。通常,煤质分析化验采用的煤样均是空气干燥煤样,空气干燥煤样的水分也可称为空气干燥基水分,用 M_{ad} 表示。通常,为了应用方便,将收到基外在水分和空气干燥基内在水分简称为外在水分和内在水分,符号也分别简化为 M_f 和 M_{inh} 。

在煤质研究中,经常会用到一个重要概念——煤的最高内在水分。煤的最高内在水分是指煤样在 30℃、相对湿度达到 96% 的条件下吸附水分达到饱和时测得的水分,用符号 MHC 表示。这一指标反映了年轻煤的煤化程度,用于煤质研究和煤的分类。由于空气干燥基水分的平衡湿度一般低于 96%,因此,最高内在水分高于空气干燥基水分。

(二) 煤中水分与煤化程度的关系

煤的内在水分与煤化程度呈现规律性的变化。从褐煤开始,随煤化程度的提高,煤的内在水分是逐渐下降的,到中等煤化程度的肥煤和焦煤阶段,内在水分最低,此后,随煤化程度提高,内在水分又有所上升。这是由于煤的内在水分吸附于煤的孔隙内表面上,内表面积越大,吸附水分的能力就越强,煤的水分就越高。此外,煤分子结构上极性的含氧官能团的数量越多,煤吸附水分的能力也越大。低煤化程度的煤内表面积发达,分子结构上含氧官能团的数量也多,因此,内在水分就较高。随煤化程度的提高,煤的内表面积和含氧官能团均呈下降趋势,因此,煤中的内在水分也是下降的。到无烟煤阶段,煤的内表面积有所增大,因而煤的内在水分也有所提高。煤的最高内在水分与煤化程度的关系见表 1-2。

表 1-2 煤的最高内在水分与煤化程度的关系

煤种	无烟煤	贫煤	瘦煤	焦煤	肥煤	气煤	弱黏煤	不黏煤	长焰煤	褐煤
MHC/%	1.5~10	1~3.5	1~3	0.5~4	0.5~4	1~6	3~10	5~20	5~20	15~35

(三) 煤中水分对煤炭利用的影响

煤中的水分对煤炭的利用过程是有害的或者是不利的。在煤炭燃烧、气化、炼焦时,水分的存在,要额外吸收热量,使过程热效率降低。在煤炭运输过程中,水分高意味着运力的浪费。因此,在煤炭贸易中,水分成为一项重要的计价依据,水分高,煤价就要下降。但煤中适量的水分有利于减少运输和贮存过程中煤粉尘的产生,可以减少煤的损失和减轻环境污染。

二、煤的灰分

(一) 煤灰分的测定要点

将煤在 815 ℃ 的条件下完全燃烧后所得的残渣作为煤的灰分,残渣占煤样质量的百分数,称为煤的灰分产率,用 A 表示。测定灰分时所用的煤样是粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样,因此,测定结果是空气干燥基的灰分产率,用 A_{ad} 表示。

(二) 煤灰成分

煤灰是煤中矿物质在煤燃烧后形成的残渣,其化学组成十分复杂,不同产地煤的灰分组成差别很大,与煤化程度的关系没有规律可循。煤灰中的元素有几十种,地球上天然存在的元素几乎在煤灰中均可发现,但常见的只有硅、铝、铁、钙、镁、钛、钾、钠、硫、磷等,在一般的灰成分测定中也只分析这几种。煤灰成分十分复杂,很难测定其中的化合物,一般用主要元素的氧化物形式表示,如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 、 P_2O_5 。其中,最主要的是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 几种,一般占 95% 以上。灰分中各成分的含量取决于原始的矿物组成。

我国煤中的矿物组分大多以硅铝酸盐类为主,因此,煤灰中 SiO_2 含量最大,其次是 Al_2O_3 。我国煤灰成分的一般范围见表 1-3。

表 1-3 我国煤灰成分的一般范围

煤灰成分	褐 煤		硬 煤	
	最低值/%	最高值/%	最低值/%	最高值/%
SiO_2	10	60	15	>80
Al_2O_3	5	35	8	50
Fe_2O_3	4	25	1	65
CaO	5	40	0.5	35
MgO	0.1	3	<0.1	5
TiO_2	0.2	4	0.1	6
SO_3	0.6	35	<0.1	15
P_2O_5	0.04	2.5	0.01	5
K_2O+Na_2O	0.09	10	<0.1	10

(三) 煤中矿物质及灰分对煤炭利用的影响

煤炭作为能源、化工原料、冶金原料等使用时,煤中的矿物质或灰分一般是不利的甚至是有害的,必须尽量除去。

(1) 煤炭在我国是大宗运输物资,煤中的矿物质多就必然造成运力的浪费。

(2) 炼焦是煤炭利用的重要途径,在煤炭焦化过程中,煤中的矿物质转化成为灰分进入焦炭。灰分的增加,将导致焦炭的机械强度下降。用于炼铁时,焦炭灰分高,将使高炉产量下降,原料消耗增大。通常,焦炭灰分增加 1%,炼铁焦比提高 2.0%~2.5%,助熔剂石灰石用量增加 2%,高炉产量下降 2.5%~3.0%。

(3) 作为气化原料或动力燃料时,灰分高,则热效率低。灰分每增加 1%,煤耗增加 2.0%~2.5%。此外,为了处理燃烧后的灰渣,也会增加成本。

(4) 煤中的铁的存在有利于加氢液化反应的发生, 因为铁可以起到加氢催化剂的作用。

(四) 煤中的微量元素

在煤的矿物质和有机质中,除了上述含量较高的元素之外,还含有为数众多的含量较少的元素,即微量元素。对于煤中微量元素的研究始于 20 世纪 40 年代,人们研究的重点是微量元素的分布规律。到了 20 世纪 50 年代后,由于电子工业、原子能工业的迅猛发展,对稀有元素的需求量剧增,从煤中提取稀有元素成为科学家的研究重点之一。一般来说,煤中的锗含量达到 20 g/t 以上,镓含量达到 30 g/t 以上,铀含量达到 300 g/t 以上,钍含量达到 900 g/t 以上,铈含量达到 2 g/t 以上,就有工业提取价值。到目前为止,已经发现与煤伴生的微量元素有几十种,可分为常见元素:铜、铍、锶、钡、氟、锰、硼、镓、锗、锡、铅、锌、钒、铬、砷、镍、钴、钛、锆等;不常见元素:钪、钇、镧、铈、铪、铌、钽、铍、铷、铯等;很少见元素:钪、铌、钼、铂、钨、铋、铊、铀等。

(五) 煤中的有害元素

煤中的有害元素主要有硫、磷、氯、砷、氟、汞、铍、镉、铅等。这里所说的“有害”是指在煤的利用过程中,对工艺、设备、产品、人体、环境等会产生危害。如果这些元素达到工业提取品位,能够提取出来,这些元素将是有用的原料。

1. 硫

煤中的硫以硫铁矿以及有机质等形式存在于煤中。硫是煤中最主要的有害物质。煤中的硫在燃烧过程中形成 SO_2 随烟气进入大气环境,下雨时成为酸雨,腐蚀建筑物和设备,进入水体后污染水源。大气中的 SO_2 对人体健康和动植物的生长也有危害。

煤通过焦化制成焦炭主要用于炼铁。在焦化过程中,煤中的硫在焦炉中发生了很大的变化,大约 20%~30% 转化为 H_2S 、 COS 、 CH_3SH 、 CH_3SCH_3 等低分子硫化物进入煤气和焦油中,其余则残留在焦炭中。焦炭中的硫对于炼铁是非常有害的,生铁中的硫主要来自焦炭,当生铁中的硫含量较高时就不能炼钢。硫以 FeS 的形式存在于钢中, FeS 能与 Fe 形成低熔点化合物(985 °C),它低于钢材热加工开始温度(1 150~1 200 °C)。在热加工时,由于它的过早熔化而导致工件开裂,这种现象称为“热脆性”。含硫量愈高,热脆性愈明显。通常钢中的硫含量低于 0.07%。为了防止过量的硫进入生铁,在炼铁高炉炉料中必须配入大量的石灰石。经验证明,焦炭中的硫每增加 0.1%,焦比增加 1.5% 左右,石灰石用量增加 2% 左右,高炉生产能力降低 2%~2.5%。

煤中的硫在煤炭气化时主要形成 H_2S 、 COS 等进入产品煤气中,煤气作燃料时, H_2S 、