

高等学校规划教材

# 煤 化 工 工 艺 学

主 编 张德祥  
副主编 陈 秀 赵玉兰 周仕学

煤 炭 工 业 出 版 社

高等学校规划教材

# 煤化工工艺学

主 编 张德祥

副主编 陈 秀 赵玉兰 周仕学

煤炭工业出版社

## 内 容 提 要

本书共 7 篇 27 章, 主要阐述了煤炭干馏(炼焦)、焦化产品回收与利用、煤炭气化、煤炭液化、炭素材料、碳一化学和煤炭企业的“三废”治理等的基本理论和特点, 煤化工生产的主要工艺方法, 典型工艺的设备、物料平衡、能量平衡以及相关的工艺计算原理和方法, 并在每章后附有思考题。

本书主要作为煤化工专业教科书, 也可作城市燃气工程及相关专业教学参考书, 对炼焦化学工业、城市煤气和工业燃气生产以及煤综合利用有关科技工作者也有参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

煤化工工艺学/张德祥主编. -北京: 煤炭工业出版社,  
1999  
高等学校规划教材  
ISBN 7-5020-1772-0

I. 煤… II. 张… III. 煤化工-工艺-高等学校-教材  
N TQ53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 28855 号

高等学校规划教材

### 煤化工工艺学

主编 张德祥

副主编 陈秀 赵玉兰 周仕学

责任编辑: 李振祥

\*

煤炭工业出版社 出版

(北京朝阳区霞光里 8 号 100016)

北京房山宏伟印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\*

开本 787×1092mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张 33 ¼

字数 795 千字 印数 1—700

1999 年 9 月第 1 版 1999 年 9 月第 1 次印刷

书号 4553 定价 35.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换

# 前 言

《煤化工工艺学》为全国高校“九五”规划教材。本教材含煤炭干馏、煤炭气化、煤炭液化、碳一化学、炭素材料及“三废”治理等7篇共27章，介绍了煤化工工艺基本原理、主要工艺过程与设备，以及有关煤化工技术展望，涵盖了煤化工生产的基本内容。

本书绪论概括了我国煤炭资源，煤化工范畴和煤化工发展简史。煤炭干馏篇以冶金焦为中心，从原料煤准备与配比、炼焦炉构造和焦炉热工等方面阐述了装炉煤料性质、焦炉设备和炼焦工艺等对生产冶金焦质量和化工产品的影响，讨论了扩大炼焦煤源的途径与炼焦新技术。焦化产品回收与利用篇以荒煤气净化为线索，讨论从荒煤气中回收和加工化学产品的原理、典型工艺和设备，介绍了粗苯及煤焦油等精制加工。煤炭气化篇在了解煤气化原理基础上，重点讨论移动床、流化床和气流床3类气化方法，收集已工业化的代表性工艺和炉型、工艺计算和正在开发的IGCC技术。煤炭液化篇主要介绍煤液化原理及已开发的中试或示范规模的工艺。炭素材料篇重点介绍炭素生产基本原理及典型炭素产品的生产方法。碳一化学是煤化工领域中不断扩展的活跃领域，这里仅介绍已工业化或接近工业化的技术。此外，还介绍了煤炭企业“三废”治理方法和典型工艺等。

本教材教学课时为120学时。各校也可根据教学要求自行安排教学内容。

本书绪论及第一、二、三、五、十二、十三、十八、十九、二十章由淮南工业学院张德祥编写；第四、九章由湘潭工学院黄念东编写；第六、七章由山西理工大学赵玉兰编写；第八、十四、十五、十六章由淮南工业学院陈秀编写；第十、十一章分别由湘潭工学院金一粟、傅勇坚编写；第二十一、二十二、二十三章由山东矿业学院济南分院周仕学编写；第二十四、二十五章由西安矿业学院周安宁编写；第十七、二十六、二十七章由黑龙江矿业学院石宪奎编写。全书由淮南工业学院张德祥主编，华东理工大学高晋生主审。

由于编者水平所限，编写时间仓促，书中会有不少不足之处，希望各校在使用时提出批评和指正，以便进一步修改。

编 者

1998年2月

# 目 录

绪论 .....	1
----------	---

## 第一篇 煤 炭 干 馏

<b>第一章 煤炭干馏原理与室式炼焦过程</b> .....	5
第一节 煤炭干馏过程和干馏产物 .....	5
第二节 炭化室内的结焦过程 .....	14
第三节 煤干馏炉型及工艺 .....	16
<b>第二章 配煤炼焦原理与质量指标体系</b> .....	28
第一节 煤的成焦机理 .....	28
第二节 配煤炼焦原理 .....	34
第三节 冶金焦的质量要求 .....	39
第四节 铸造焦的质量要求 .....	43
第五节 炼焦用煤的质量要求 .....	45
第六节 炼焦用煤的准备 .....	46
<b>第三章 炼焦炉</b> .....	51
第一节 焦炉的炉体构造 .....	51
第二节 焦炉炉型 .....	56
第三节 炭化室尺寸与炉组选择原则 .....	66
第四节 焦炉的烘炉、开工与加热管理 .....	71
第五节 焦炉主要附属装置及焦炉机械 .....	76
<b>第四章 影响焦炭及焦炉煤气产量和质量的因素</b> .....	81
第一节 影响焦炭质量的因素 .....	81
第二节 影响焦炉煤气产量和质量的因素 .....	82
<b>第五章 焦炉的热平衡和热工评定</b> .....	87
第一节 煤气的燃烧计算 .....	87
第二节 焦炉的物料平衡与能量平衡计算 .....	95
第三节 焦炉的热工评定 .....	99
<b>第六章 焦炉内气体流动原理</b> .....	104
第一节 焦炉内气体柏努利方程式 .....	104
第二节 气体柏努利方程在焦炉中的应用 .....	107
第三节 焦炉实用气流方程式应用举例 .....	109
第四节 阻力、压力差与气体流量的关系 .....	109
第五节 烟囱的原理与设计 .....	112
第六节 焦炉废气循环 .....	115
第七节 变量气流方程式及其应用 .....	120

<b>第七章 炼焦新技术</b> .....	123
第一节 扩大炼焦煤源的途径 .....	123
第二节 型焦 .....	134
第三节 炼焦工业展望 .....	144

## 第二篇 焦化产品的回收与利用

<b>第八章 焦化产品的回收与焦炉煤气净化</b> .....	148
第一节 回收工艺系统 .....	148
第二节 焦炉煤气的冷凝、冷却和输送 .....	151
第三节 煤气中氨的回收和利用 .....	158
第四节 苯族烃的回收 .....	177
第五节 煤气中硫、氰和氧化氮的脱除 .....	191
<b>第九章 焦炉煤气的利用</b> .....	201
<b>第十章 粗苯的加工与精制</b> .....	206
第一节 粗苯的组成及其主要成分的性质和应用 .....	206
第二节 粗苯的加工方法 .....	208
第三节 粗苯的初馏分和精馏残油的利用 .....	216
<b>第十一章 煤焦油的加工与利用</b> .....	220
第一节 煤焦油的加工 .....	220
第二节 煤焦油馏分的加工 .....	226
第三节 煤焦油加工利用研究的进展 .....	232

## 第三篇 煤 炭 气 化

<b>第十二章 煤炭气化的基本原理</b> .....	234
第一节 气化反应与气化过程 .....	234
第二节 气化反应的动力学 .....	243
第三节 气化工艺的分类 .....	251
第四节 气化用煤的性质及其影响因素 .....	252
<b>第十三章 移动床气化</b> .....	255
第一节 发生炉煤气 .....	256
第二节 水煤气 .....	270
第三节 两段炉制气 .....	279
第四节 移动床加压气化 .....	281
<b>第十四章 流化床气化</b> .....	292
第一节 流化床的基本特性 .....	292
第二节 流化床气化的特点 .....	297
第三节 流化床气化方法 .....	300
<b>第十五章 气流床气化</b> .....	313
第一节 气流床气化原理 .....	313
第二节 气流床气化方法 .....	315

<b>第十六章 其他气化方法</b> .....	334
第一节 熔浴床气化 .....	334
第二节 其他气化方法 .....	343
<b>第十七章 煤气化联合循环发电</b> .....	351
第一节 概述 .....	351
第二节 高温煤气净化技术 .....	355
第三节 IGCC 技术的发展前景 .....	358
<b>第十八章 气化过程的计算与技术经济分析</b> .....	361
第一节 气化过程的计算 .....	361
第二节 气化过程的技术经济分析 .....	385

#### 第四篇 煤 炭 液 化

<b>第十九章 煤加氢液化化学基础</b> .....	389
第一节 煤加氢液化反应机理 .....	389
第二节 煤加氢液化的影响因素 .....	395
第三节 煤加氢液化催化剂及催化作用 .....	402
<b>第二十章 煤加氢液化工艺</b> .....	409
第一节 煤直接催化加氢液化工艺 .....	410
第二节 煤加氢抽提液化工艺 .....	417
第三节 煤热解和氢解液化工艺 .....	421
第四节 煤油混合加氢工艺 .....	425
第五节 煤加氢液化若干重要问题与展望 .....	429

#### 第五篇 炭 素 材 料

<b>第二十一章 炭素材料概述</b> .....	433
第一节 炭素材料发展简史 .....	433
第二节 炭素材料的结构 .....	434
第三节 炭素材料的基本性质 .....	436
第四节 炭素材料的种类和用途 .....	436
<b>第二十二章 炭素材料生产原理</b> .....	438
第一节 炭化过程概述 .....	438
第二节 气相炭化 .....	439
第三节 液相炭化 .....	442
第四节 固相炭化 .....	445
第五节 石墨化过程 .....	448
<b>第二十三章 几种主要炭素材料</b> .....	452
第一节 炭和石墨制品 .....	452
第二节 炭黑 .....	457
第三节 活性炭 .....	460
第四节 碳纤维 .....	464

## 第六篇 碳 一 化 学

<b>第二十四章 合成气制取化工产品</b> .....	469
第一节 合成气的生产方法 .....	469
第二节 合成气的净化与分离 .....	470
第三节 合成气制取化工产品 .....	473
<b>第二十五章 合成气制取液体燃料</b> .....	480
第一节 费托合成法 .....	480
第二节 甲醇转化法 .....	486
第三节 低碳混合醇合成 .....	489

## 第七篇 煤炭企业的三废治理

<b>第二十六章 废水治理</b> .....	492
第一节 矿井水的治理 .....	492
第二节 煤泥水的治理 .....	494
第三节 含酚废水的治理 .....	498
第四节 含油废水的治理 .....	505
<b>第二十七章 废气和废渣的治理和利用</b> .....	508
第一节 废气的治理和利用 .....	508
第二节 气态污染物的治理 .....	514
第三节 废渣的治理和利用 .....	517
主要参考文献 .....	523



# 绪 论

煤是地球上贮藏最丰富的化石燃料。中国是世界上煤炭资源较丰富的国家之一，煤炭储量远大于石油、天然气储量。截止 1995 年底，中国已探明保有煤炭储量为  $1.008 \times 10^{13} \text{t}$ ，占矿物能源资源总量的 90% 以上，1996 年全国煤炭产量达 13.75 亿 t，居世界首位。近 15 年来的统计数据表明，中国一次能源的生产与消费构成中煤炭约占 75%，见表 0-1。

表 0-1 中国燃料的生产与消费构成

年度	生产 构 成					消 费 构 成				
	标准燃料国内生产总量 (万 t)	煤炭 (%)	石油 (%)	天然气 (%)	水力发电 (%)	标准燃料国内总消费量 (万 t)	煤炭 (%)	石油 (%)	天然气 (%)	水力发电 (%)
1983	71263	71.6	21.3	2.3	4.8	65657	73.7	18.5	2.5	5.3
1985	85538	72.8	20.9	2.0	4.3	76426	75.8	17.1	2.3	4.8
1987	91265	72.6	21.0	2.0	4.4	86632	76.3	17.1	2.15	4.59
1989	101639	74.1	19.3	2.0	4.6	96000	75.8	17.2	2.1	4.9
1991	104867	74.1	19.2	2.0	4.7	102300	76.0	17.0	2.0	5.0
1992	107256	74.3	18.9	2.0	4.8	108900	74.9	18.0	2.0	5.1
1993	111263	73.8	18.6	2.0	5.6	111768	72.8	19.6	2.0	5.6
1994	118729	74.6	17.6	2.0	5.8	112737	75.0	17.4	1.9	5.7

煤炭在中国社会经济发展中占有极重要的地位。1992 年煤炭提供了 76% 的发电能源，75% 的工业燃料和动力，80% 的民用商品能源，以及 60% 的化工原料；煤炭生产、运输和加工利用企业，为全社会提供了数以千万计的就业机会；煤炭是中国的重要出口商品，1992 年出口 2380 万 t，1995 年出口 2750 万 t。

根据中国的能源资源条件、技术和经济发展水平以及世界能源形势，在未来 30~50 年内，煤炭仍然是中国的主要能源。作为一次能源，煤炭燃烧每年要消耗煤达 11 亿 t，约占煤炭总量的 80% 左右，煤炭大量燃烧造成了对环境的污染，使全国大气呈煤烟型污染，燃煤排放到大气的固态粉尘及  $\text{SO}_2$  分别占全国粉尘及  $\text{SO}_2$  总排放量的 50% 和 80% 以上。1995 年全国  $\text{SO}_2$  排放量达 2370 万 t。煤炭环境污染问题已经成为影响中国经济社会发展的一个制约因素，西南和华南已出现大面积酸雨区。一些重点城市和使用高硫煤的地区尤为突出，必须采用高效洁净的洁净煤技术，才可能满足中国经济可持续发展需求。

煤主要用作燃料，也是冶金工业和化学工业的原料。煤化工是以煤为原料，经化学加工实现煤炭综合利用的工业，又称煤化学工业。它主要包括煤的气化、液化、干馏，以及焦油加工和电石乙炔化工等。

工艺学是根据技术上先进、经济上合理的原则，研究各种原材料、半成品、成品的加工方法和过程的一门学科。各种工程学科都有自己的工艺学，如机械制造工艺学、造纸工艺学、煤化工工艺学等。

### 一、煤化工范畴

煤化工是以煤为原料，经过化学加工将煤转化为气体、液体和固体燃料以及化学品的过程。煤通过热加工和催化加工，可以转化为各种燃料和化工产品，见图 0-1。

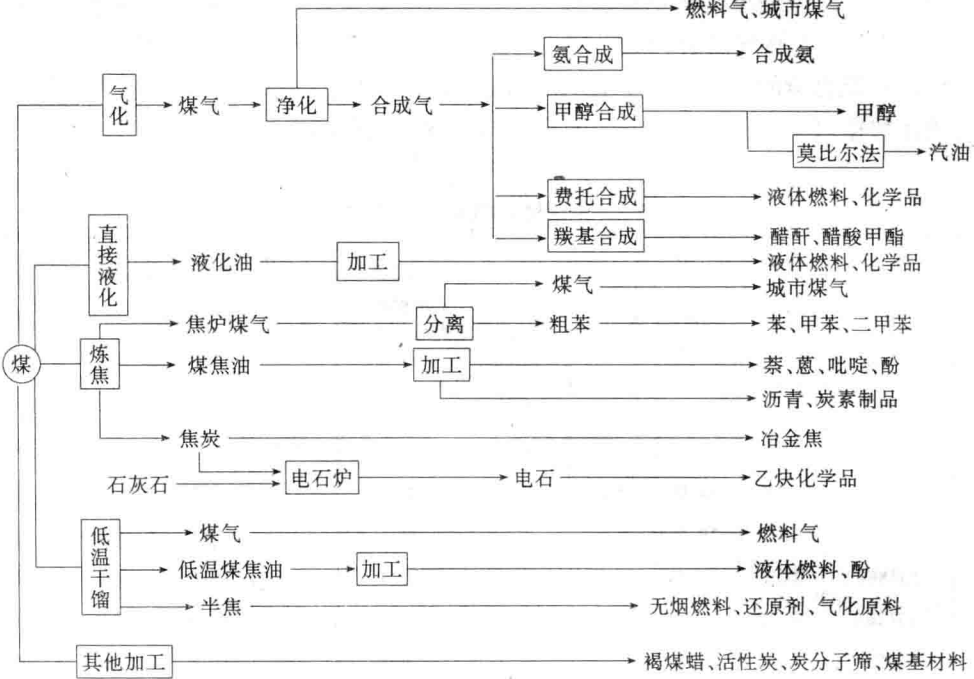


图 0-1 煤加工分类及产品示意图

在煤的各种化学加工过程中，煤炭焦化是应用最早且至今仍然是煤化学工业的最重要部分。焦化主要是制取冶金用焦炭，同时生产焦炉煤气和苯、萘、蒽等芳烃，以及沥青及炭素材料等。

煤炭气化在煤化工中占有重要地位，主要用于生产城市煤气及各种燃料气，是洁净煤技术重要组成部分，是煤炭洁净高效利用的重要途径，有利于人民生活水平提高和环境保护；煤气化生产的合成气是碳一化学的主要原料，用来合成液体燃料、氨、甲醇、醋酐等多种产品。

煤直接液化、煤低温干馏等过程主要生产液体燃料和化学产品；煤经过其他加工工艺，可生产褐煤蜡等化学产品以及炭分子筛、活性炭等煤基材料。

### 二、煤化工发展简史

中国是使用煤最早的国家之一，早在公元前就用煤冶炼铜矿石、烧陶瓷，至明代已用焦炭冶炼铁。煤作为化学工业的原料，并逐步形成工业体系，则是在近代工业革命之后。煤炭大量生产与转化，促进了社会发展，对人类的文明产生了直接和深远的影响，是导致产业革命的主要因素之一。

煤化工的发展始于 18 世纪中叶，19 世纪形成了较完整的煤化学工业体系。进入 20 世纪，煤化工成为化学工业的主体，后因石油、天然气大量发现与开采，煤化工相对滞后，但仍是化学工业的重要组成部分。

18 世纪中叶，随着工业革命的发展，炼铁用焦炭的需要量大幅度地增加，炼焦化学工业应运而生。

18 世纪末，煤用于生产民用煤气。1792 年苏格兰人 W·Murdock 用铁甑干馏烟煤，并将所得煤气用于家庭照明。1812 年这种干馏煤气首先用于伦敦街道照明，随后世界一些主要城市也相继采用。1816 年美国巴尔的摩市建立了生产煤气的煤干馏工厂，从此铁甑干馏煤逐步得到发展。1840 年法国用焦炭制取发生炉煤气，用于炼铁。1875 年美国生产增热水煤气，用作城市煤气。19 世纪 70 年代德国成功地建成了有化学回收装置的焦炉，并从煤焦油中提取了大量的芳烃作为医药、农药、染料等工业的原料。1865 年中国在上海建成了第一座水平式干馏炉煤制气工厂，所制气主要用于道路照明。

第一次世界大战期间，钢铁工业得到高速发展，同时急需火药原料用氨、苯及甲苯，这进一步促进了炼焦工业的发展，并形成炼焦副产化学品的回收和利用工业。1925 年中国在石家庄建成了第一座焦化厂。

1920~1930 年间，煤低温干馏的研究得到重视并较快发展。低温干馏所得半焦可作民用无烟燃料，低温干馏焦油则进一步加工成液体燃料。

煤加氢液化的历史是从 1913 年开始的，那时德国接受了 Bergius 提出的煤可在氢压并提高温度条件下直接加氢液化，于 1921 年建成了年产 31t 液体燃料的中试厂。

第二次世界大战前夕及大战期间，煤化工取得了全面而迅速地发展。德国纳粹为了发动和维持战争需要，大规模开展了由煤制取液体燃料的研究工作和工业生产。1923 年发明由一氧化碳加氢合成液体燃料的费托(Fisher-Tropsch)合成法，1933 年开始工业生产，1938 年年产量已达 59 万 t。1931 年，柏吉斯(Bergius)因成功地将煤直接液化制取液体而获得诺贝尔化学奖。1939 年这种用高压加氢液化煤制取液体燃料的方法的年生产能力已达 110 万 t。在此期间，德国还建立了大型的低温干馏工厂，以褐煤为主加入少量烟煤的压型煤砖为原料，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海军船用燃料，或经高压加氢制取汽油和柴油。1944 年低温干馏焦油年生产能力达到 94.5 万 t。第二次世界大战末期，德国用加氢液化方法将煤及煤焦油转化成液体燃料达 400 万 t/a，由煤生产液体燃料总量已达每年 480 万 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工产品作为染料、炸药等原料。此外，由煤直接化学加工制取碘化煤、腐植酸和褐煤蜡等，及以煤为原料制取碳化钙，进而生产乙炔，从而使以乙炔为原料的化学工业也获得发展。

第二次世界大战后，随着大量廉价石油和天然气的开采，除炼焦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地位下降。南非因所处的特殊地理和政治环境以及资源条件，1955 年建成沙索尔一厂(SASOL-I)，1977 年又开发了大型流化床反应器，1982 年相继建成 2 座(SASOL-II 和 SASOL-III)规模为年产 160 万 t 的人造石油工厂。

1973 年，由于中东战争以及随之而来的石油大幅度涨价，由煤生产液体燃料及化学品

的方法又重新受到重视。欧美等国对此进行了开发研究工作，并取得了进展，如在煤直接液化方面，成功地开发了多种新的直接液化方法；在煤间接液化方面，除 SASOL 法工业化外，还成功地开发了由合成气制甲醇，再由甲醇转化成汽油或直接合成甲醇燃料的生产技术。

进入 80 年代后期，煤化工有了新的进展，在美国孟山都公司由合成气和甲醇合成醋酸的工业生产基础上，美国伊斯特曼 (Eastman) 公司又建成了由煤制取醋酐的工业生产厂。该工艺首先是由煤气化制合成气、甲醇合成、醋酸甲酯合成，然后醋酸甲酯再进一步碳化反应制得醋酐。

随着资源和环境问题越来越受到人们重视，洁净煤技术 (Clean Coal Technology) 已受到各国政府重视，许多国家已将此作为优先发展领域之一。洁净煤技术的含义是，旨在减少污染和提高效率的煤炭加工、燃烧、转化和污染控制等新技术的总称。煤化工是洁净煤技术中最重要的重要组成部分。如煤气联合循环发电 (IGCC) 是新一代高效、洁净燃煤发电技术之一，目前 IGCC 电厂供电效率可达 42%~45%，下世纪初可望达到 50%~52%，脱硫率可达 99%，NO<sub>x</sub> 排放只有常规电厂的 15%~30%，耗水只是常规电厂的 1/3 到 1/2。

中国的化学工业是从煤化工起家的，1983 年化学工业部门总产值中煤化工约占 2/3，在合成氨、电石、聚氯乙烯等行业，以煤为原料的比例更高。煤化工的领域包括：先用煤为原料进行气化、液化、炼焦等一次加工，以生产合成气、城市煤气、工业燃料气、液态烃、焦炭、焦炉气、煤焦油等产品；再用这些一次产品为原料进行化学加工和深度加工，以生产氨、甲醇、电石、油料、芳烃和种类繁多的化肥、农药、染料、医药、炸药、有机原料、塑料、涂料、合成纤维、合成橡胶等产品。它主要有以下 4 个系列：

(1) 合成氨。我国生产合成氨的原料有 2/3 是煤炭，产品合成氨大部分用以制造化肥，小部分用以制取硝酸及其他许多有机和无机化工产品；

(2) 甲醇。甲醇既是重要的化工原料，也是很有前途的液体燃料，又是碳一化学的重要基础原料。煤气化生产合成气制取甲醇后，可以生产一系列有机化工产品。

(3) 电石及乙炔。以焦炭为原料生产电石，用电石制乙炔，再以乙炔为原料可生产大量的合成材料和有机化工产品。

(4) 焦化产品，从煤焦油中提取苯、甲苯、萘、酚、蒽等化工原料，以生产农药、染料、医药等一系列化工产品，以及由煤液体制备煤基材料。

因此，有效地合理利用煤炭资源，研究新的煤炭转化技术，具有广阔的发展前途。

本教材从煤炭干馏、焦化产品回收和利用、煤炭气化、煤炭液化、炭素材料、碳一化学和煤炭企业的“三废”治理等方面，系统介绍了煤化工工艺基本原理、重要工艺过程与设备，以及有关煤化工发展方向等内容。

# 第一篇 煤炭干馏

煤炭干馏是煤的热加工方法之一。所谓煤炭干馏是指煤在隔绝空气的条件下加热，使之热分解而产生气态（煤气）、液态（焦油）和固态（焦炭）等产物的过程。

## 第一章 煤炭干馏原理与室式炼焦过程

### 第一节 煤炭干馏过程和干馏产物

煤炭干馏按干馏最终温度不同可分为3种：500~600℃为低温干馏；700~900℃为中温干馏；900~1100℃为高温干馏。

煤在500~600℃温度下进行干馏时得到的煤气称为低温干馏煤气，其中含有大量甲烷、饱和烃和氢；低温干馏时得到的焦油称为一次焦油，其组成及某些特性与石油相似，化学组成为石蜡、烯烃、芳香烃、环烷烃、酚类和树脂等；低温干馏时所得的非挥发性产物称为半焦，尚含有一定数量的挥发分，半焦反应性好，适于作还原反应的炭料。中温干馏的温度为800℃左右，主要用于生产城市煤气。当煤最终干馏温度为900~1100℃时，则该过程称高温干馏，由于高温干馏主要用于生产焦炭，所以高温干馏也可称为焦化。高温干馏时得到的煤气称为高温干馏煤气，或称焦炉煤气，其中含有大量氢气；高温干馏时得到的焦油称为高温焦油，其组成中低沸点组分较少；高温干馏时所得到的非挥发性产物称为焦炭，它主要用于冶金工业，也可用于造气或制造电石等其他工业。

#### 一、煤干馏过程

煤炭干馏过程也可称煤炭热解过程，煤在干馏过程中经历了干燥、开始分解、软化、熔融产生胶质体，胶质体膨胀、粘结、固化形成半焦，半焦进一步分解、收缩变成焦炭等阶段。在各个阶段中形成煤气和/或其它化学产品，其中最主要的阶段是生成胶质体并固化形成半焦的粘结阶段，以及半焦收缩形成焦炭的收缩阶段。典型烟煤的热解过程示意图如图1-1所示。

当湿煤装入炭化室后，开始时是物理水（外在水与吸附水）的脱除。在物理水尚未全部蒸发之前，湿煤的温度低于100℃，此阶段需要大量的热和很长的时间。随后煤受到预热，在此阶段放出吸附于煤中的CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等气体。

当温度升到200℃以上时，煤开始分解。一般煤的变质程度越低，开始分解温度就越低。如：气煤为210℃，肥煤为260℃，焦煤为300℃，瘦煤为390℃。此时，主要生成水蒸气、CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>等气体，并生成少量的焦油蒸气及液体。

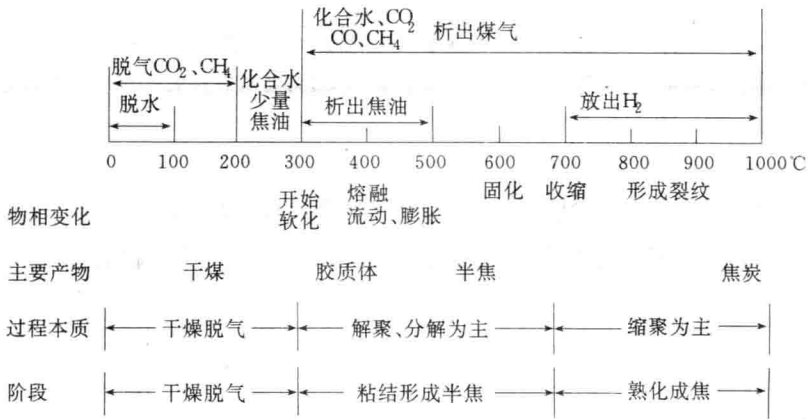


图 1-1 典型烟煤的热解过程

当温度升高到 350°C 以上时，煤将进一步分解并产生大量液体产物，它们与残余的固体在一起成为胶质状态，即所谓“软化”、“熔融”、在此阶段产生膨胀、粘结作用，使分散的煤粒粘结在一起。一般煤的变质程度越低，变成胶质状态的温度也越低。

当温度上升到 450°C 以上时，胶质体开始固化。胶质体固化的温度与煤的变质程度有关。通常气煤为 410°C、焦煤为 450°C、瘦煤为 480°C。此阶段放出大量挥发物，而且气体析出的速度最大、析出的焦油也最多。

当温度在 500~650°C 之间时，胶质体固化形成半焦。半焦分解出的挥发物主要为 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>，此时胶质体变紧密并产生收缩裂纹。变质程度越低的煤，收缩越多、裂纹也越多。

当温度继续上升直至 950°C，半焦继续放出主要成分为 H<sub>2</sub> 的气体，并进一步收缩、变硬，裂纹也扩大，最后半焦熟化变成焦炭。

## 二、煤炭结焦机理

煤的主要组分是有机质。而煤的有机质是具有不规则构造的空间聚集体，它的基本结构单元是以缩合芳环为主体的带有侧链上的官能团和烷基组成的大分子。煤的结焦过程是以煤有机质大分子的热分解为基础，整个成焦过程可分为粘结阶段和收缩阶段 2 个阶段。

### 1. 粘结机理

煤料被加热到 350~500°C，烟煤有机质大分子裂解，侧链从缩合芳环中断裂，侧链本身也进一步裂解或与其它组分作用，此时热解产物中分子量小的呈气态、分子量适中(300~600)的呈液态，而分子量很大的那些断掉侧链的缩合芳环和不可熔组分（包括无机矿物）则是固态。通常称气、液、固三相组成的胶体称为胶质体。一般液态产物越多，则胶质体越多。如果胶质体中液态产物很少，远远不能充满固态颗粒空隙，甚至不能将固态颗粒表面润湿，则气态产物就自由析出，固体颗粒各自分散，所以能产生一定数量的胶质体是煤粘结的必要条件。如果胶质体中液态产物较多且流动性适宜，则能较好地充入固态颗粒间隙，产生一定的粘度，此时胶质体的透气性差，气态产物必须克服一定阻力才能析出，由此产生膨胀和膨胀压力。膨胀压力又反过来推动固态颗粒相互靠拢，推动液态产物均匀地充满固态颗粒间隙。如果胶质体中液态产物的热稳定性好，从生成胶质体到胶质体固化的温度范围宽，则胶质体存在时间长，上述作用就充分。因此，有足够数量的流动性适宜的胶质体，而且胶质体中液态产物的热稳定性好等，这些是煤粘结的充分条件。

当温度在 450~550℃ 范围时, 胶质体中液态产物参与裂解反应, 一部分热解产物呈气态析出, 另一部分则与固态颗粒融为一体、热缩聚而固化生成半焦。在热缩聚过程中, 既有液态产物的分解产物与缩合芳烃之间的缩聚, 又有它们各自间的相互缩聚, 并有液晶相生成, 而不熔组分仅仅被包裹在内, 这就决定了焦炭内部结构的不均匀性。

综上所述, 煤的粘结性主要取决于生成胶质体的数量和性质, 而胶质体的数量及性质又取决于煤有机质大分子结构。例如中等变质程度的煤, 煤有机质大分子侧链中含氧少, 热分解产物中相当一部分分子量较大呈液态存在, 且液态产物的热稳定性好, 流动性适宜。因此生成的胶质体数量多, 胶质体存在的温度间隔范围宽, 透气性差, 使液体充满变形粒子及未分解煤粒之间的间隙, 使气体不能自由析出而膨胀, 从而将固态颗粒彼此靠近, 气、液、固三相共存时间长, 变形粒子之间以及变形粒子与分解产物之间的热缩聚得到充分进行, 所以粘结性强。对于变质程度低的煤, 虽然煤有机大分子的侧链多, 但含氧量高, 侧链断裂后要进一步分解。所以受热的侧链断开, 生成许多低沸点热稳定性差的液体。当这些液体进一步受热时, 大部分就蒸发或分解成分子量较小的蒸气和气体, 而剩余的液体已不足以使相距较远的残余固态颗粒粘结起来, 则粘结性很差。而变质程度较高的煤, 由于侧链很短, 受热分解时大部分成为气体, 产生的液体很少, 不足以将残留固态颗粒粘结起来, 因此粘结性也差。为此, 在实际生产中, 可以通过配煤来调节配合煤料的胶质体数量和性质, 使之具有一定的粘结性。几种典型煤的胶质体数量和性质如表 1-1 所示。

表 1-1 几种典型煤的胶质体数量和性质

项 目	指 标	煤 种			
		气 煤	肥 煤	焦 煤	瘦 煤
胶质体数量	胶质层指数 $Y_{\max}$ (mm)	>9~14	>30	>12~25	>8~12
胶质体流动性	最大流动度 $\alpha_{\max}$ (°/min)*	<10 <sup>3</sup>	~10 <sup>5</sup>	~10 <sup>3</sup>	<10
胶质体热稳定性	胶质体生成温度 (°C)	~350	~320	~360	~450
	胶质体固化温度 (°C)	~440	~460	~480	~490
	胶质体温度间隔 (°C)	~90	~140	~120	~40
	停留时间 (min)**	~30	~50	~40	~13

\* 用基氏塑性计进行测定;

\*\* 此时升温速度为 3℃/min。

总之, 煤的粘结是煤在干馏过程中发生化学、物理和物理化学 (特别是胶体化学) 作用的综合结果。

## 2. 收缩机理

煤在干馏过程中, 当温度超过 550℃ 并继续升高时, 半焦内的有机质进一步热分解和热缩聚。此时, 主要是缩合芳环上那些热稳定性较高的侧链和联结在缩合芳环间的碳链桥的热分解, 因此分解产物中已无液态产物, 主要是甲烷和氢。越是结焦后期, 分解产物的分子量越少, 而热分解产生游离键使固态产物之间进一步热缩聚, 碳网不断增大, 碳网间的排列向着石墨结构转化。

随着碳网增大和排列趋向整齐, 焦炭的结构致密, 体积小, 焦炭的多孔体进一步变紧



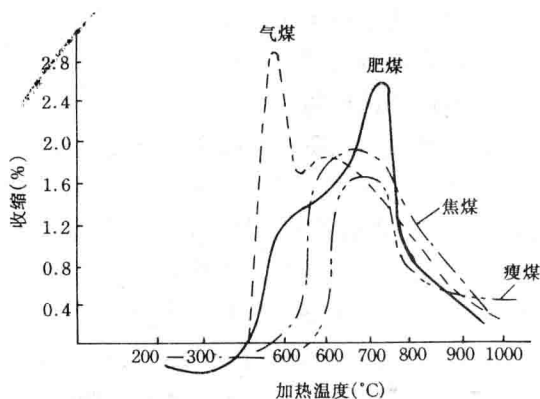


图 1-2 不同煤种半焦收缩速度和加热温度的关系

所处温度是不同的。因此，合理的配煤不仅可以调节半焦的收缩量，还可以调节最大收缩速度及其所在的温度，从而控制焦炭的抗碎强度及块度。

### 三、各种煤的结焦特性

煤的结焦特性是指煤的粘结性和结焦性。前已叙述，粘结性是煤在干馏时，由于有机物的分解，软化、熔融而产生胶质体，经固化将碳粒结合在一起成为焦块的性质。而结焦性是指煤在炼焦过程中能炼得冶金焦的性质。两者密切相关，但又有不同，因为粘结性好的煤有可能形成裂纹多的焦炭，则其结焦性不一定好；而结焦性好的煤必须有较好的粘结性。

各种煤的结焦特性简述如下：

#### 1. 气煤

气煤的变质程度较低，大分子中的侧链多而长，含氧量较高。热分解产物的分子量较小，在 350~440°C 下产生的胶质体热稳定性较差。形成半焦之后，由于热缩聚剧烈，收缩大，且收缩开始温度较低，刚形成很薄半焦层时就达到最大收缩速度，因而粘结性较弱，难以抵抗收缩应力。因此，气煤炼焦时生成的煤气数量较多，但焦炭裂纹多、块度小、强度低。

#### 2. 肥煤

肥煤的大分子中有较多的侧链，长度适中，含氧量少，热解产物的分子量较大，在 320~460°C 期间呈液态。因此，肥煤的胶质体数量多，流动性与热稳定性好，粘结性最强。但肥煤单独炼焦时焦炭的横裂纹较多，气孔率较高，在靠近焦饼中心有蜂窝焦，结焦性不如焦煤。

#### 3. 焦煤

焦煤是结焦性最好的一种炼焦煤，其变质程度稍高于肥煤，大分子的侧链稍小，含氧更低，热解产物比肥煤少些，胶质体数量较多，热稳定性好，固化温度高。焦煤的粘结性仅次于肥煤。

#### 4. 瘦煤

瘦煤变质程度较高，大分子的侧链小，热分解后的液态产物少，所以胶质体数量少，温



度间隔窄，粘结性差，而且挥发分低，生成的煤气亦少。瘦煤的半焦收缩缓和，所以焦炭裂纹少，块度大，但耐磨性较差。

#### 5. 贫煤和无烟煤

这两类煤热解时只能产生少量胶质体，甚至不产生。炼焦时只能细粉碎后少量配用，作为瘦化剂。

#### 6. 弱粘煤

弱粘煤比较复杂，其中低变质弱粘煤的镜煤组、稳定组和半镜煤的一部分（可熔组分）加热时能软化、熔融，在配合煤的基础煤产生适量液相时就能结合成一体，而且内部结构较均匀。因此，在以肥煤、气煤为基础煤且适量配入焦煤的条件下，可熔组分很高的弱粘煤可以大量配用。

#### 7. 长焰煤

长焰煤的变质程度浅，含氧量高，热解产物的分子量小，液态产物很少，胶质层指数小于 5mm，粘结性极弱，在配煤中起瘦化剂作用。

#### 8. 褐煤

褐煤有机元素组成中氧占 17%~26%，氧碳比为 0.18~0.30，热解产物的分子量小，不能形成气、液、固三相共存的胶质体，且它易氧化变质，吸水粉碎。试验证明，当褐煤配比为 5% 时，焦炭强度显著下降，故目前尚未用于配煤炼焦。

### 四、干馏产物

表 1-2 列出了烟煤在低温干馏、中温干馏和高温干馏时各种产物产量和质量概况。

表 1-2 烟煤在低温、中温与高温干馏下的产物比较

产 物		干 馏 类 型		
		低 温	中 温	高 温
焦炭（或半焦）	产率（%）	65~80	70~75	70~75
	挥发分（%）	8~15	5~7	0.5~2
焦油	产率（%）	8~12	5~8	2~4
	密度（kg/L）	0.9~1.1	1.0~1.1	1.1~1.2
煤气	产率（m <sup>3</sup> /t 煤）	90~140	150~200	300~400
	发热量（MJ/m <sup>3</sup> ）	25.0~33.4	25.0~29.3	14.6~18.8
水	产率（%）	8~12	8~12	8~12
氨	产率（%）	<0.2	0.1~0.25	0.1~0.4
汽油或粗苯	产率（%）	0.8~1.0	0.8~1.0	0.8~1.2
		（汽油）	（汽油）	（粗苯）

#### 1. 煤气

煤开始受热分解后，煤气的生成量随干馏温度升高而增加，在 700~800℃ 时达到最大，随后逐渐减少，到 1000℃ 时几乎停止。

#### 2. 焦油

焦油的生成是从 300℃ 左右开始、500℃ 左右结束。此时将焦油导出，就是通常所说的低温干馏焦油，主要是由烷烃和环烷烃系氢化芳香族组成。当高温干馏时，低温焦油在炉