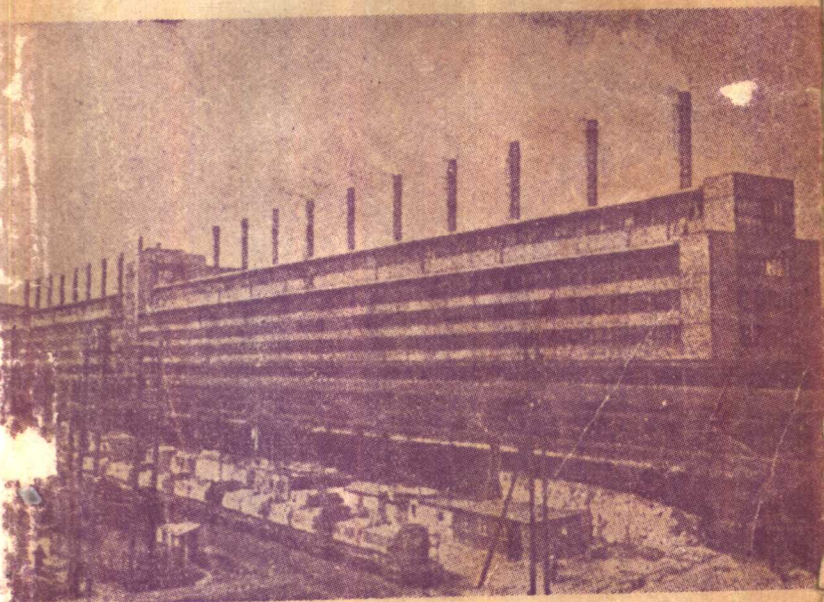


煤低温干馏培训用書之一

煤的低温干馏

下 册

石油五厂編



石油工业出版社

目 录

第三部分 煤的低温干馏

第一章 煤的化学	1
第一节 緒論	1
第二节 煤的起源及組成	2
第三节 煤的生成过程	5
第四节 腐植煤的生成	9
第五节 成煤学說	12
第六节 煤的物理性質	13
第七节 煤的工業分析和元素分析	20
第八节 煤的热性質	45
第九节 煤的氧化及自燃	77
第二章 气体(煤气)的燃燒	88
第一节 緒論	88
第二节 燃燒的反应	93
第三节 燃燒的基本过程(机理)	99
第四节 火焰傳播速度(着火速度)	100
第五节 燃燒过程的强度	103
第六节 煤气燃燒过程合理进行的基本原则	103
第七节 煤气燃燒計算	104
第八节 使用煤气的安全技术	111
第三章 关于干馏作業的一般概念	121
第一节 低温干馏的原料	122
第二节 低温干馏爐型的比較	135
第三节 魯奇爐各部份構造、改进及其作用	139

第四节	冷凝系統	150
第五节	干餾工段之魯奇爐及冷凝設備之物料平衡 及热平衡	187
第六节	輕質油的回收	206
第七节	自煤氣中之氮制取硫銨	233
第八节	煤低溫干餾工厂的污水处理	240
第九节	分析控制	246
第十节	耐火材料	253

第三部分 煤的低溫干餾

第一章 煤的化学

第一节 緒 論

煤与一切国民經济部門——石油、电力、交通运输、冶金、国防、农业、有机合成工业、无机工业(合成氨)——都有着密切的直接关系。

煤是当代热源的主要源泉；通过技术加工进行综合利用——煤的低溫干餾和造气、合成——还可以把煤变成高級的液体燃料、塑料、橡膠、人造纖維、肥料等有利于国防，和改进衣食住行的美好产品。

由上述可以看出原子能、热核能、太陽能的發展和利用，不会降低煤(石油)的使用价值，反而会更合理的来利用它。偉大的俄国化学家 Д. И. 門德列也夫早就說过“石油不是燃料，鈔票也可代替石油来当作燃料”，以煤直接作燃料何尝不是浪費，所以必須爭取煤的綜合利用，不但要获得液体燃料，而且要更多的获得化工原料。

在可燃砂产貯藏量中煤佔 99 %，石油不超过 1 %。但石油的消耗量和开采量却佔有很大的比例(表 3-1)。为了要保証石油的充分供应，除积极开采天然石油外，还須通过煤的低溫干餾，加氢和合成等方法取得人造液体燃料。

世界矿产燃料貯藏量和开采量情况

表 3-1

	世 界		苏 联	
	貯藏量, %	开采量, %	貯藏量, %	开采量, %
煤	95.4	60.4	95.0	71.0
可燃頁岩	2.4	0.2	0.8	2.0
泥炭	1.9	1.6	3.6	7.0
石油及天然气	0.3	37.8	0.6	20.0

为了更合理的利用煤的资源,作出合理利用方向 and 了解煤在自然界中变化规律,所以要研究煤的化学,其内容:

1. 煤的組成, 性質和結構;
2. 煤的各种加工过程的机理;
3. 加工产品的性質和組成。

这部份是以煤为原料进行煤的低温干餾、气化、合成等过程的基础知識。

第二节 煤的起源及組成

什么是生成煤的原始物質。这是一个有趣而重要的問題,对这个問題的正确的解釋,將給煤的成因和分类奠定有利的基础。

目前業已确定,生成煤的原始物質,乃是石炭紀和与其相近的地質年代中最繁茂的植物質(和某些微生物)的殘骸。

(一)煤起源于植物質的証明

著名的俄国学者M.Ф.罗蒙諾索夫早在 1763 年“地層論”

中指出“既然矿物煤和泥炭相似，那末当然它們是泥煤生成的”。

泥炭是一种植物腐敗产物，因为在泥炭中用肉眼可以看出植物的根部和树皮等。当显微鏡出現后，利用它也發現在泥炭或煤中有植物殘体。

从化石学来看也可以証明，在密閉的大的厚的煤田中，有时可以看到豎立的断树已經成了煤，个别煤塊保存着树的構造，在頂板部份內可遇到树叶、树木其他部分的化石。

(二)植物的进化

既然煤是由植物生成的，那就不是像中世紀的人們認為煤是石头变的，自从地球生成以来就有煤，而是地球上有植物以后才可能生成煤，地球生命开始發現在寒武紀之后距今有14亿年，但煤生成在古生代志留紀之后。見表3-2。

植物的进化，气候条件的改变是重要因素。生物和气候斗争中并没有死亡，而逐漸改造成新的更完善更稳定的形式，从而繼續發展。如表3-2所示由藻类演进为苔蘚类而又为蕨类植物裸子植物一直到目前最完整的被子植物。概括說来地史的成煤期有如下三个时期，其特点为气候温暖、潮湿，植物特別繁茂。見表3-3所示。

(三)植物的分类

植物基本上可以分为两大类——高等植物和低等植物。

代表低等植物的主要是藻类，生長于陆地水泊或海洋，大多数处于浮游状态順水漂浮，所以称之为浮游生物。高等植物和低等植物不同点首先是有構造复杂的根、莖、叶，蕨类

各地質年代植物和造煤情况。

表 3-2

代	紀	距今年代 百万年	植 物	煤 种	
始生代		2003	無生物		
原生代	寒武紀 奥陶紀	1453 553 448	藻类植物		
古生代	志留紀 泥盆紀	381 354	孢子植物	無烟煤	云南北部
	石炭紀	309	裸子植物	無烟煤 烟 煤	木溪, 烟台, 淮南 开滦, 山西, 太行山帶, 乐平
	二迭紀	223		烟 煤	云南子浪, 乐中
	三迭紀 侏罗紀	185 157		烟 煤	阜新, 門头溝, 大同, 萍 乡, 北票, 湘南,
中生代	白堊紀	125	被子植物	烟 褐煤 褐 煤	撫順, 台灣, 內蒙
新生代	第三紀			褐 煤	
	第四紀			褐 泥煤	
	現 代			泥 煤	

地史上成煤的三个时期

表 3-3

时 期	代	紀	造 煤 植 物
1	古生代	石炭紀二叠紀	孢子植物
2	中生代	侏罗紀白堊紀	裸子植物
3	新生代	第三紀	被子植物

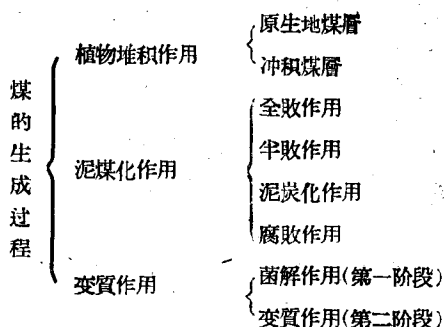
植物种子植物都属于高等植物。

植物都由細胞構成，細胞由細胞膜和原生質(即內含物)組成。細胞膜的主要組成有纖維質、木質素和半纖維質；細胞內含物由蛋白質、脂肪和碳水化合物組成，也常含有樹脂等混合物。

高等植物都生長在陸地或池沼地帶上，而低等植物都生長在陸地上的水泊或海洋里。

第三节 煤的生成过程

生長煤的原生物質——植物，既如上述首先是植物殘骸的堆積，并經細菌生物化學的腐朽作用而生成泥煤，此泥煤由地殼的變動和其他原因而被埋在地下，再由地殼的重壓和熱的作用，按順序而生成褐煤、烟煤和無烟煤。其過程總括如下：



煤之所以有多數種類的原因主要是在煤生成過程中所受的各項作用程度不同，略述各點概要如下：

(一)植物的堆积作用

生成煤的首要条件：植物繁茂的生長和其殘骸堆积，在生長繁殖地，或受水流冲积于他地，先經泥煤化作用而成泥煤，后因变質作用而成其他各种煤。

1. 原生地煤層：植物的堆积在原生成地而成煤者。此煤層特点为分佈广厚，煤質純淨，植物化石比較完整。这証明了植物沒有經過迁移。

2. 冲积煤層：植物被水流帶到附近港灣及三角洲处堆积后而成煤者。此煤層特点为分佈狭窄，煤質不純。植物化石支离破碎。这种煤田少且經濟价值低。

(二)泥煤化作用

植物殘骸的堆积地方不同，其腐爛的过程因之而異。

在植物和动物死亡时形成的有机物残余的分解視空气中氧气进入量多少可以發生下列四种作用。

1. 全敗作用：是在空气充足的条件下堆积植物殘骸完全分解为二氧化碳和水的过程，此种过程不可能产生煤，仅留下灰分。

2. 半敗作用：是在空气进入困难的条件下堆积的植物殘骸不完全分解过程，其最終生成物是含碳量很少的固体殘留物。如在湿润森林等地帶的树木由不完全氧化，形成一种黑色的被称为腐植土的物質，它存在的時間不長，能进一步轉化为泥炭或分解成二氧化碳和水。

3. 泥炭化作用：这个过程只有低地沼澤中的死亡植物（一般是高等植物）才能發生，因低地沼澤中充滿着水，植

物死后就慢慢堆积在水中，堆积在最上面的一層植物，因与水面接近，或在水面之上，空气仍可进入，故受半敗作用，变成了腐植土，但后来由于植物繼續死亡和堆积，它們就完全与空气隔离，空气停止进入，这时死亡植物就依靠自己本身所含的氧發生去羧基脫水等作用，放出二氧化碳，水及甲烷。因而碳的百分含量增高，而氫及氧減少。死亡植物經過这些作用后就失去了原来的形态結構，变成更稳定，更均匀，含水份很多的黑褐色物質，这种物質称为泥炭。

4. 腐敗作用：是生長在靜水湖泊中的微生物主要是浮游生物(低等植物)，死亡后在沒有空气的情况下的分解过程。此等生物繁殖力很大，死亡后就沉入海底發生腐敗作用，結果生成一种含碳及氫較原来物質为多而氧較少的物質，这种物質称为腐泥。

有机残余物分解过程

表 3-4

原 始 物 質	过 程 名 称	与 氧 的 关 系	与 水 的 关 系	作 用 的 性 質	产 物	
陆生植物 沼澤植物	全敗作用	氧气自由进入	有水存在	完全氧化	灰份	
	半敗作用	有少量氧气进入		腐植物		腐植土
	泥炭化作用	开始有氧气进入，后来没有氧气	开始有水份存在，后来沉于水中	开始为腐植化作用，后来是还原作用	固体含炭化合物	泥炭
水中有有机物	腐敗作用	没有氧气	在死水中	主要还原作用	固体富氧化合物	腐泥

綜合上述有机物殘余分解过程可归納如表 3-4。

应特別指出，上述四种分解作用，都是細菌生物化学作用。在氧气通暢的地方主要是需氧細菌对植物的分解，与氧化作用相似。随着堆积深度的增加，需氧細菌就漸漸由乏氧細菌取而代之，乏氧細菌夺取生物体中的氧以維持生活，因此植物的分解和还原作用相似。

(三)变質作用

植物殘骸經過一系列的变化而成煤的整个过程分为两个阶段(見表 3-5):

1. 第一阶段: 即如上述死亡的植物殘骸經菌解作用轉变成泥炭。浮游微生物則轉变成腐泥为止。

2. 第二阶段: 即泥炭逐漸轉变成褐煤、烟煤及無烟煤和炭化程度更高的形式，形成了腐植煤系統。而腐泥則逐步轉变成藻煤，高級藻煤，碳瀝青和炭化程度更高的形式，形成了腐泥煤系統。

变質作用的条件以压力温度为主,但時間也不能不考慮。

由于煤層上面堆积的愈来愈多和愈厚，压力也愈大，同时地热也增高，煤的变質程度也就愈深，因之在一个含有多个煤層的煤系中，一般位置較深，时代較老的煤層，地温較高，变質程度較深，其中含碳的比例較高，揮發分較低、水份較少，这是一般的規律。

第一阶段和第二阶段基本区别

表 3-5

	第 一 阶 段	第 二 阶 段
轉化地点	陆地上或水底	地底下, 即在矿床掩盖下
轉化过程	有机化学崩解时的生物化学过程和氧化还原过程	地質因素(温度, 压力)作用下泥炭腐泥的叠合过程

第四节 腐植煤的生成

(一) 植物殘骸的积聚

泥炭(煤)的形成首先須有大量植物殘骸的积聚。殘骸的积聚必須有适当条件, 保存植物殘骸最主要的条件是其殘骸和空气隔絕, 而充足的水(尤其是靜水)是隔絕空气最适宜的介質。在自然界沼澤是植物繁茂和保存的良好場所, 因为形成沼澤的条件是具有足够的水份, 水份的蒸發須能由充足的雨水补充。此外沼澤的形成必須有适当的土壤, 以防止表面水滲入地中深处, 并能供給足够数量的养料。粘土土壤最适于沼澤的形成。所以沼澤是植物大量繁殖和植物殘骸积聚保存的良好場地, 也就是泥炭的主要产地。

(二) 植物殘骸在泥炭阶段的初轉化

植物死亡和在沼澤中沉积后, 即受着細菌的分解。当植物殘骸通过沼水表面一層时, 遭到需氧細菌剧烈的分解, 而形成了分解層, 过了分解層, 需氧細菌漸被含氧細菌所取代, 分解作用漸慢, 最終趋于零。

植物中各組分的分解，而产生了腐植酸(腐植物質)。腐植物質佔泥炭有机質中的百分比称做分解程度，它对泥炭組成，性質起着重大的作用。

植物在分解过程中，在形态上發生了很大的变化。这作用首先和植物种类有关，一般草本植物的地上部份完全消失無法留存。但木本植物硬的根基可以保存。其次分解程度决定于潮湿程度和防腐剂存在的多少强弱。当潮湿程度大防腐剂性能强，則植物形态保存得完整；反之則会消失。所以植物形态殘留物(根、莖、叶及树皮)的保存是泥炭的主要特征之一。

在初期分解的过程中，与植物形态变化的同时，植物化学組成也随着变化，随着分解程度的增加，易水解的醣类，半纖維和纖維等百分比都相对的降低，但木質素則有所增加。

醣类分解后成气态消失于大气中或供細菌食用。还有更大一部分分解成單醣类，單醣类可以进一步分解，但随着腐植酸形成的同时，單醣类和未分解的醣类能保持很長時間，这种醣类的保留是泥炭的第二个主要特征。

瀝青是泥炭中成分之一。泥炭中瀝青含量首先决定植物中的脂肪、树脂、蜡等的含量。瀝青含量随分解程度(腐植酸)增高而增加。腐植酸与醣类、蛋白質、脂肪等分解产物合成結果也能形成瀝青，泥炭沼水中矿物质(尤其是鈣)的含量显著的影响着瀝青化作用。

由植物分解后所形成泥炭具有下列特征：

- 1)保留植物原有的形态部份；
- 2)含有單醣、半纖維、纖維等醣；
- 3)水份高(85--90%)；

4)揮發物产率高(70%);

5)含氧量大(35%), 含炭量低。

(三)泥炭的掩埋和轉变成褐煤

当地壳沉下的速度超过植物堆积速度时, 則泥砂便沉积在泥炭之上逐漸形成頂板, 造成了埋复泥炭, 它受着頂板的压力作用, 發生了压紧、失水膠体老化等过程, 埋复泥炭变成褐煤, 这种过程叫作成岩过程。

当泥炭層繼續下沉和頂板加厚, 地熱和頂板的靜压力作用增加了煤的变化, 逐漸脱离了成岩作用的范疇而进入变質作用的阶段, 煤質除繼續进行物理作用(失水, 压紧)和物理化学作用(膠体老化)外, 煤物質各組成的相互作用漸显著, 結果形成了不含醣类和不含植物殘骸的典型褐煤。

(四)褐煤轉变成烟煤, 烟煤轉变成無烟煤

和炭化更高的形式

褐煤繼續受着高温高压的作用即轉变成烟煤。年青的褐煤含有大量的腐植酸(60—75%)但隨着煤的老化, 腐植酸漸少, 到烟煤阶段再不含有腐植酸。褐煤的許多特点决定腐植酸含量。

烟煤包括許多的牌号(長烟煤、气煤……)这表明着同一过程的不同变質程度。

烟煤进一步变質成無烟煤繼而变成含碳量更高的煤, 甚至石墨。

腐泥煤在自然界中量較少, 实际意义随之不大, 故略去。

第五节 成煤学說

現在对煤的原生物質是植物，这一点是已被公認了。

在过去和現在对关于生成煤的植物組分問題各个学派所得出的理論——木質素成煤理論，纖維素成煤理論，蛋白質成煤学說——都是相互矛盾的。

同样对关于成煤阶段問題和影响生成煤的因素問題，也存在着互相矛盾不能統一的理論——以原始物質的区別为依据的成煤理論，以生物化学因素的影响为依据的成煤理論，以变質因素为依据的成煤等理論。

上列各学派的理論是不同的，但是他們的思想方法确有共同之处，如忽略了成煤变質过程中相互联系和相互約制的法則。其次他們采用“將今推古”和“以已知推無知”的方法——实验室內人工的方法来确定成煤理論，沒有考虑到实验室內人工造煤和自然界中的造煤的相似条件的重要性，結果必然走向主觀唯心論的道路。

像这样大的重要問題，应采取各方面学者——煤化学家、地質学家、微生物学家——的意見，正确地估計各方面的問題，才能得到真正合理的解决。这个复杂的問題，目前作出肯定的結論尚为时过早。根据已有的資料和研究成果，只能作出一般的概念和方向，以免进一步研究时重复前人的錯誤。故得出以下的总结：

1. 同一原始物質可以是不同类型煤的原料。
2. 植物質中所有化学組分都参加造煤。
3. 成煤过程基本可分为两个阶段：第一阶段泥炭化作用；第二阶段为煤化(变質)阶段。

	第一阶段泥炭化作用	第二阶段变质作用
地点	陆地上沼泽地区的介质中	地層下岩石下
作用	細菌活动所引起的生物化学作用 化学反应为分解、还原、合成等	温度压力所引起的物理-化学作用—膠体老化，聚合，縮合等
時間	数千年	数百万年至数万万
产品	泥炭	各种牌号煤

4. 在泥炭化过程中，植物殘留物除进行分解作用外，合成作用也佔有主要地位，腐植酸就是分解合成的产物，泥炭沼水矿物質（尤其是鈣）的含量显著地影响着瀝青化作用。

5. 泥炭、褐煤、烟煤、無烟煤以至于石墨是一連續的可依次进化的过程。

6. 煤的性質和組成是原始物質、堆积情况、泥炭沼积水情况、泥炭沼水的化学性質、变质作用等綜合影响的結果。

煤的生成問題关系着煤的化学本性和組成，因而也关系着煤的分类和利用問題，所以今后更迫切地需要再深入地来研究煤的生成問題。

第六节 煤的物理性質

煤的物理性質，这里仅介紹比重、顏色、光澤、硬度、脆度等。

煤的物理性質，也和煤的其他性質一样与下列几个主要因素有关：

1. 成因因素，即原始物料和堆积条件；

2. 煤化程度，主要是變質程度；

3. 灰份含量、性質和分佈；

4. 水份；

5. 風化。

前兩個因素是主要因素，是影响煤性質的兩個獨立變數，互不影响，当變質程度加深，則成因因素所引起的差別愈來愈小，到达無烟煤阶段，則很难看出成因上的差別了。而變質作用成了主要的因素。

1. 比 重

成因因素、變質程度和礦物質含量对煤的比重都有显著的影响。

1. 成因因素的影响。通常腐泥煤比腐植煤輕，灰份为10—15%的哈哈列依腐泥煤的比重为1.1，如加以灰份糾正則其有机質的比重称为1，純油母的比重平均为1.08—1.15，而腐植煤有机質的比重則在1.25以上。

2. 變質作用的影响。煤的變質程度愈深，則煤質愈致密，比重也愈大。在开始阶段，比重增加較慢，但近無烟煤时，比重增加很快。其他許多物理性質也往往在此突然改变。

泥煤比重0.72，褐煤0.8—1.35，烟煤1.25—1.50，無烟煤1.36—1.80。烟煤的比重和揮發物产率的关系可从表3-6中看出：

3. 礦物質的影响。煤中最常見的礦物質有粘土(比重2.40—2.60)、石英(2.65)和黃鉄矿(5.0)，所以礦物質的含量对煤比重的影响很大，选煤原理就是根据兩者比重的不同。可燃性頁岩的比重主要由其中所含的礦物質的含量及