

● 高等学校教学用书 ●

煤 化 学

虞继舜 主编

GAODENG
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

53

冶金工业出版社

高等学校教学用书

煤 化 学

主编 虞继舜

编委 戴中蜀 何选明

北 京

冶金工业出版社

2000

内 容 提 要

本书系统地叙述了煤的特征、生成、组成、性质、分类、结构、加工利用及后续产品的深度加工化学等。

本书是高等学校教学用书,可作为“化学工程与工艺”、“建筑环境与设备工程”及相关专业的煤化学教材或参考书;也可作为从事能源、燃气、焦化、液化、煤综合利用、炭素材料、煤田地质、采煤、选矿和化验等有关研究与生产人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

煤化学/虞继舜主编. —北京:冶金工业出版社,
2000. 8

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-2564-0

I. 煤… II. 虞… III. 煤化工-高等学校-教材
IV. TQ53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 64372 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 俞跃春 美术编辑 熊晓梅 责任校对 朱 翔

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000 年 8 月第 1 版,2000 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;14.25 印张;342 千字;220 页;1-3000 册

23.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

《煤化学》一书是原冶金工业部“九五”规划教材。本书是在武汉科技大学 1984 年由冶金工业出版社出版的《煤化学》教材的基础上,经多年教学实践,并根据学科的发展与要求重新编写的。全书共分为 10 章,系统叙述了煤的特征、生成、组成、性质、分类、结构、加工利用及后续产品的深度加工化学等。

本书绪论、第 3 章、第 5 章、第 6 章和第 10 章由虞继舜编写;第 4 章、第 7 章和第 9 章由戴中蜀编写;第 1 章、第 2 章和第 8 章由何选明编写;最后由虞继舜对全书作最终修改与整理。本书初稿请华东冶金学院钱湛芬教授、姚伯元教授和郑明东副教授审查,他们提出了许多宝贵意见,对提高本书质量给予了很大的帮助,在此谨致衷心的感谢。

本书的编写得到了武汉科技大学有关领导、化工与资源环境学院领导,以及化工工艺教研室的老师和同行们的支持与帮助,在此向他们表示谢意,并向所引用资料的编著者表示感谢。

由于编写水平所限,书中不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2000 年 2 月

目 录

0 绪论	(1)
0.1 煤化学学科的兴起与发展	(1)
0.2 我国的煤炭能源和煤的综合利用	(2)
0.3 煤化学的内容特点与学习方法	(4)
1 煤的种类、特征与生成	(5)
1.1 煤的种类和特征	(5)
1.2 腐殖煤的主要特征和一般特性	(5)
1.3 煤的生成	(8)
2 煤的工业分析与元素分析	(24)
2.1 煤的工业分析	(24)
2.2 煤的元素分析	(32)
2.3 分析结果的表示方法与基准换算	(41)
3 煤的工艺性质	(47)
3.1 煤的黏结性与结焦性	(47)
3.2 煤的可选性	(52)
3.3 煤的铝甑低温干馏试验	(54)
3.4 煤炭气化的工艺性质	(55)
3.5 煤的发热量	(59)
4 煤的岩相组成、性质与应用	(63)
4.1 宏观煤岩组成	(63)
4.2 煤的显微组分	(64)
4.3 煤岩显微组分的性质	(72)
4.4 煤岩学的应用和发展	(78)
5 煤分类煤质评价与中国的煤炭资源	(86)
5.1 煤分类的意义和分类指标	(87)
5.2 中国煤炭的技术分类方案	(87)
5.3 中国煤炭分类的商业编码系统	(90)
5.4 中国煤层煤的科学成因分类	(93)
5.5 煤的国际分类	(96)
5.6 煤质评价	(96)
5.7 中国的煤炭资源与煤质特点	(98)
6 煤的物理性质和固态胶体性质	(101)
6.1 煤的密度	(101)
6.2 煤的机械性质	(104)

6.3	煤的热性质	(108)
6.4	煤的光学性质	(110)
6.5	煤的电性质与磁性质	(112)
6.6	煤的固态胶体性质	(115)
7	用化学方法研究煤	(120)
7.1	煤中的官能团分析	(120)
7.2	煤的高真空热分解	(122)
7.3	煤的溶剂抽提	(123)
7.4	煤的加氢	(128)
7.5	煤的氧化	(134)
7.6	煤的其他化学反应	(141)
8	煤的化学结构概念及其研究方法	(146)
8.1	用 X 射线衍射法研究煤和碳的结构	(146)
8.2	红外光谱在煤结构研究中的应用	(149)
8.3	核磁共振波谱在煤结构研究中的应用	(151)
8.4	用统计结构解析法研究煤的结构	(155)
8.5	煤的结构模型	(162)
8.6	煤化学结构的基本概念	(166)
9	煤的热解与黏结成焦	(172)
9.1	煤的热解过程	(172)
9.2	煤在热解过程的化学反应	(174)
9.3	煤热分解动力学研究	(177)
9.4	煤的黏结与成焦机理	(184)
9.5	影响焦炭强度的主要因素	(201)
9.6	煤的快速热解	(206)
10	煤制化学品与高碳物料	(210)
10.1	煤液体与煤制高聚物	(210)
10.2	煤制塑料	(213)
10.3	煤制洁净燃料	(213)
10.4	煤制高碳物料	(215)
10.5	煤制活性材料	(217)
	参考文献	(219)

0 绪 论

0.1 煤化学学科的兴起与发展

我国是世界上最早采煤和用煤的国家。早在两千多年前,煤与焦炭在我国已作为商品交易;西汉(公元前 206 年~公元 25 年)炼铁遗址中,已用煤及煤饼炼铁;明朝(1386~1663 年)已对煤的外形、性质、分类、产地、用途和用法等作了精辟的分析与论述。然而,在世界范围内,煤化学作为一门学科的兴起是在 18 世纪产业革命之后。

煤化学是煤科学的一个分支,是研究煤生成、组成、结构、性质、分类、转化过程和合理利用的一门学科。煤化学学科大体经历了开创、鼎盛、衰落和复兴三个阶段。

(1)开创阶段(1831~1913 年)。19 世纪 30 年代,人们逐渐接受煤是由植物转变而来的概念,解决了煤的起源问题。进入 19 世纪 40 年代,人们把煤列为科学研究对象之一。英国和德国差不多同时开展了用显微镜对煤进行系统研究,并开始研究煤的热解、溶剂分离和氧化。由于焦炭生产的需要,已注意到煤的可塑性。1873 年,法国对煤开展了较系统的化学研究,根据大量元素分析结果提出了煤的分类等。至此,人们开创了新的煤化学学科。

(2)鼎盛阶段(1913~1963 年)。在这个时期,煤在热源和能源中处于垄断地位,煤炭广泛用于机车、航行、炼焦、汽化和发电等领域。煤的研究工作蓬勃开展,美、德、英、法、前苏联等国相继建立了高水平的煤炭研究机构,并在大学中设置了相应的学科。人们在煤岩学、煤化学和煤的转化等领域做出了显著的成果,涌现了许多著名的煤化学家和煤岩学家。

此期间在煤岩学方面,发展了透射光下观察的薄片技术,反射光下观察的光片技术以及薄光片技术;完善了煤岩定量方法和镜质组反射率测定的显微镜光度计法,使煤岩学的研究与实际应用都达到了较高的水平。

20 世纪 20~30 年代,德国开发了煤加氢直接液化技术以及 F-T 合成法的煤间接液化技术,这两种煤转化技术至今仍具有重大的意义,他们开发了从固体煤转化为液体燃料和宝贵化学产品的有效途径。

在这一时期,各国创立了很多测定煤塑性的方法,加深了对煤成焦机理的研究,并应用物理-化学方法研究煤的性质及其物理与化学结构,在煤的基础研究方面取得了重要进展;人们对煤的基本性质及其随煤化度的变化规律取得了大量的经验和研究数据,对煤的物理和化学结构有了比较全面的了解,并出版了大量重要著作,对这一时期的研究成果进行了科学的总结。

(3)衰落和复兴阶段(1963 年以后)。20 世纪 60 年代中期,由于廉价石油和天然气的大量开发与应用,煤炭工业逐渐衰落,煤的研究几乎停滞不前。到 70 年代中期,由于几次石油危机的发生,石油价格的猛涨使煤在能源结构中的地位得以恢复。在煤的气化、液化和制取洁净燃料方面,开发了一批新的加工工艺。特别是 1993 年在美国匹兹堡召开的国际煤炭会议,标志了人们对煤利用观念的转变,更多注意了煤作为原、材料的深层次开发和合理利用,由煤制取高附加值的化学、化工原料和高碳材料,并通过对煤液的分离利用、将形成煤化学学科的一个新分支。随着科技的发展,应用先进的仪器设备和计算机技术对煤炭的研究,提

供了煤结构和性质方面更详细与准确的信息,使人们对煤炭的认识更为深化,无疑对煤化学学科的发展和煤炭资源的合理有效利用带来历史性的转折、希望与机遇。

0.2 我国的煤炭能源和煤的综合利用

我国煤炭资源丰富,探明可采储量为 7300 多亿 t,居世界之首,约占世界总储量的 46%。我国也是世界上第一产煤和用煤大国,中国对煤炭的需求量约占世界煤炭总产量的 30%。我国煤炭在一次能源(自然界中以现成形式存在的能源称为一次能源,如煤、石油、天然气、有机物等)中占总消费量的比重为 60%以上。据预测:2000 年我国一次能源总消费为 14.4 亿 t 标煤(为便于能耗的统计,将发热量为 29.3MJ/kg 或 7000kcal/kg 的煤称为标准煤或标煤),其中优质能源石油和天然气分别占 19.9%和 2.8%,水电占 6.9%,核能占 0.97%,煤炭占 69.4%;2010 年中国能源构成中化石能源约占 89.5%,其中煤占 66.7%,石油占 18.9%,天然气占 3.9%;我国 2050 年的远景规划中,一次能源总消费将增加至每年 40 亿 t 标煤,其中石油仅占 4.28%,天然气占 12.5%,水电占 7.75%,新能源(沼气、风力、海洋能、地热、太阳能、氢能等)将有较大发展,约占 2.5%,核能将有很大发展,将占 12.5%,但煤炭仍然占有最大比重 67.65%。

由上可见,我国在相当长的时间内能源仍将以煤炭为主。然而,我国的煤炭资源存在分布不均、勘探程度低、原煤入洗比重低、高硫煤利用较困难和煤炭综合利用程度差等问题。并且由于以煤炭为主要能源,对交通运输和环境保护带来严重的压力,这些都有待于逐步加以解决。

煤化学是煤炭综合利用技术的理论基础,而煤炭综合利用又是煤化学的服务对象。煤化学是随着煤炭综合利用的开发、发展而开创和振兴的,煤炭综合利用的新工艺、新产品的开发充实了煤化学学科的内容,而其中的问题与不足反过来又促进了煤化学的深入研究与发展。

煤炭作为一次能源的直接燃烧供热和发电是煤炭利用的传统方式,目前在世界范围内仍有一半以上的煤炭用在这个方面。然而,燃煤在给人类带来光明和温暖的同时,却给人类带来严重的污染与危害。因此,大力发展洁净煤技术,将煤炭转化为洁净的二次能源(一次能源通过某种转换而得到的能源叫做二次能源,例如电能、氢能、石油制品、煤制品和余热等)一直是煤炭综合利用的一个主攻方向。煤炭通过气化和液化工艺可得到煤气和人造液体燃料,这些液体燃料不但在运输与使用上非常方便,而且可大大减少污染。煤炭经洗选除去大部分灰分和硫分,并进一步加工为型煤或水煤浆、精细水煤浆、油煤浆等都是减少大气污染的洁净煤应用技术。

煤炭综合利用并制取高附加值化工产品的方法是多种多样的,其中包括煤的干馏(焦化)、加氢、液化、气化、氧化、磺化、卤化、水解、溶剂抽提等。煤炭还可以直接用作还原剂、过滤材料、吸附材料、塑料和炭素材料等。煤炭综合利用的系统图,如图 0-1 所示。由图可见,煤炭的综合利用与能源、化工、冶金、炭素材料和农业等关系极为密切,在国民经济中具有举足轻重的重要位置。

为了体现规模效益,提高产品的附加值,做到扭亏为盈、并综合提高企业的经济效益和社会效益,现代化的煤化学综合利用工业,其组织形式往往是各种各样煤炭利用部门的联合。其中包括:采煤-电力-建材-化工;采煤-电力-城市煤气-化工;钢铁-炼焦-化工-煤气-建

材;炼焦-煤气-化工等联合体。

以采煤-电力-建材-化工联合企业为例:在年产 1500 万 t 煤的煤矿中建立大型洗煤厂,将 350 万 t 洗精煤用于炼焦,所产焦炉煤气可以长距离输送作为城市煤气,焦炭供钢铁企业使用;另将 365 万 t 煤用于煤气厂,生产合成气和燃料气;集中处理和深度加工焦化厂与煤气厂所得焦油、粗苯、煤气等,大量生产染料、塑料、合成氨、合成纤维和药品等产品;洗煤厂的洗中煤用于发电供热;粉煤灰、煤矸石和高灰煤用于生产煤渣砖、加气混凝土和水泥等建筑材料;各个工艺过程的废水、废气集中处理,以最大限度地减少环境污染;这样,就可将亏损的单一采煤工业变为大量盈利的综合性煤化工工业体系。

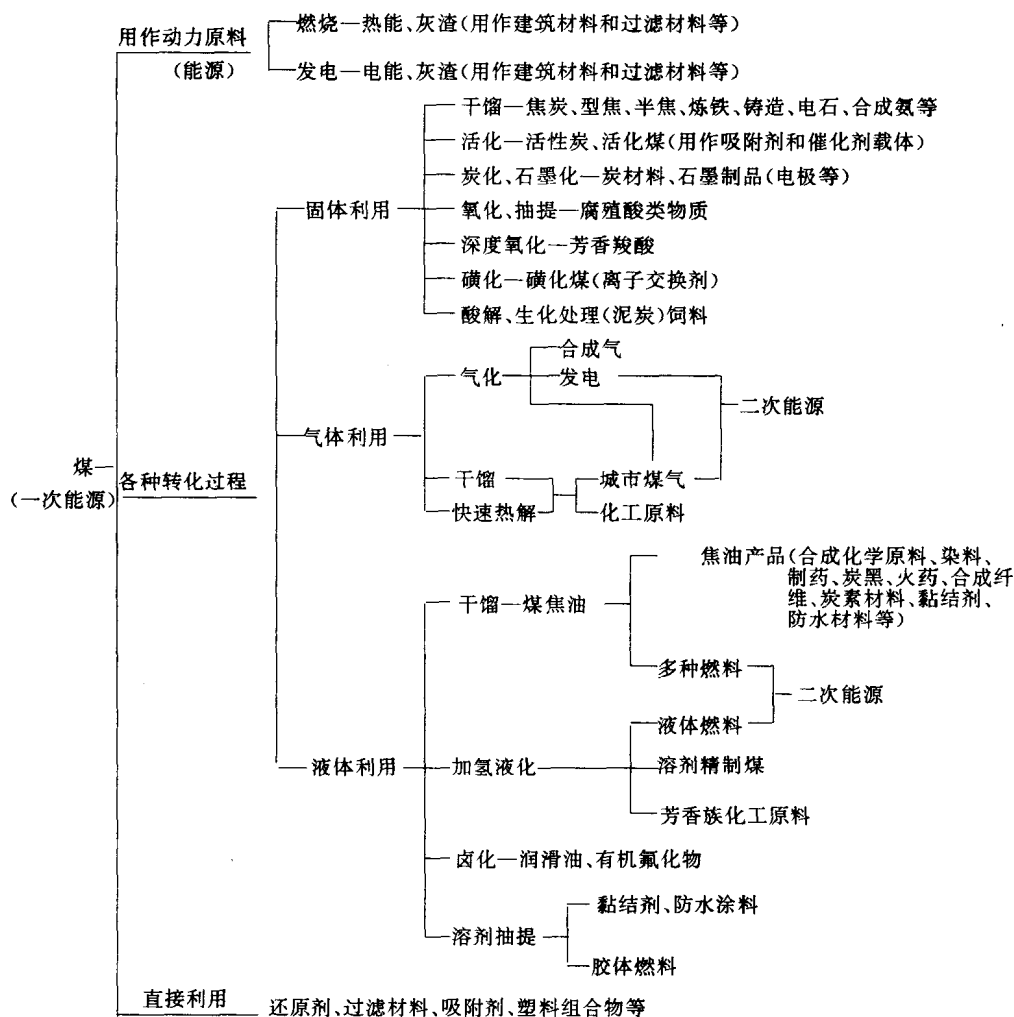


图0-1 煤炭综合利用系统图

我国在煤炭综合利用方面做了大量的工作,取得了很大的成绩,但在今后相当长的时间内,煤的综合利用还有待于向纵深发展。我国煤炭综合利用的选择标准应该是清洁(尽量减少环境污染)、高效(煤炭的高效率利用和无效运输的降低)、高附加值和高效益(含经济与社会效益)。为此,应尽早开发更多适合国情的煤炭利用新技术,以便使我国的煤炭利用技术在

21 世纪逐步完成向新技术的转变,并达到当时的国际先进水平,为我国与人类做出更大的贡献。

0.3 煤化学的内容特点与学习方法

煤化学的主要研究内容有:

- (1)煤的生成、组成、岩相、性质、结构和分类等;
- (2)煤的各种转化过程机理及其理论基础;
- (3)煤的各种加工产物的组成、性质及其应用。

煤化学的涉及面广并与许多学科关系密切。要研究煤的生成,就要了解地球化学、古植物学、地理学、沼泽学、微生物学和地质学等方面的基本知识。煤的岩相研究需要了解岩石学、晶体结构、晶体光学的基本概念。煤及其转化产物的性能常采用高分子化学、胶体化学、电化学、表面化学和流变学等基本原理来阐明。因此,要深入掌握煤化学不仅要有扎实的有机化学、物理化学和物理学的知识,而且还要有上述各学科广博的基础知识。

煤是一种组成、结构非常复杂和极不均一的混合物,其中包括有机、无机物和几十种复杂的煤岩显微组分。由于各种因素的千变万化,可以说世界上没有组成、结构和性质完全相同的两块煤。因此,煤化学的研究是复杂而困难的。人们为了深入揭示煤的组成和结构,采用了最现代化的科学研究仪器,如用色谱仪、红外光谱仪、紫外光谱仪、X 射线衍射仪、顺磁共振、核磁共振仪、质谱仪、热谱仪、显微光度仪、电子显微镜和电子计算机等进行煤及其衍生物的研究。为此,要学好煤化学,也应对现代仪器分析的基本原理、适用范围和谱图解析等有所了解。

煤化学的兴起与研究工作已有 100 多年的历史。目前对煤的研究已不是停留在外部特征及个别性质上,而是逐步深入到煤的组成、结构及工艺过程机理等本质问题,力求把外部的性质和现象与内部的组成和结构紧密联系起来。然而,由于煤的组成和结构的复杂与非均一性,目前煤化学的研究水平还不够高,对煤的组成、结构、分类和某些转化过程机理等理论问题尚无定论,煤化学还处在发展中的积累资料阶段。煤化学中概念多,但数学推导与定律较少,许多内容是叙述与评述性的定性描述,目前尚难进行定量测定。可见,在煤化学学科中还有许多尚待研究与解决的问题,这对煤化学研究者来说是一种压力,同时也是挑战与机遇。

煤化学是一门实践性很强并处于迅速发展的学科。在学习过程中应预习与及时复习,搞清有关基本概念和掌握基本数据,并不断拓宽知识面。同时,既要重视理论,又要重视有关煤化学的实验与实践,理论联系实际努力提高自己的分析问题与解决问题的能力,刻苦钻研、勇于创新,促进煤化学学科的发展与完善。

1 煤的种类、特征与生成

煤是由远古植物残骸没入水中经过生物化学作用,然后被地层覆盖并经过物理化学与化学作用而形成的有机生物岩。煤生成过程中的成煤植物来源与成煤条件的差异造成了煤种类的多样性与煤基本性质的复杂性,并直接影响煤的开采、洗选和综合利用。

1.1 煤的种类和特征

根据成煤植物种类的不同,煤主要可分为两大类,即腐殖煤和腐泥煤。

1.1.1 腐殖煤

由高等植物形成的煤称为腐殖煤。腐殖煤是因为植物的部分木质纤维组织在成煤过程中曾变成腐殖酸这一中间产物而得名。它在自然界分布最广,储量最大。绝大多数腐殖煤都是由植物中的木质素和纤维素等主要组分形成的。亦有少量腐殖煤是由高等植物中经微生物分解后残留的脂类化合物形成的,称为残殖煤。单独成矿的残殖煤很少,多以薄层或透镜状夹在腐殖煤中。我国江西乐平煤田和浙江长广煤田有典型的树皮和角质残殖煤,大同煤田发现有少量孢子残殖煤。

1.1.2 腐泥煤

由低等植物和少量浮游生物形成的煤称为腐泥煤。腐泥煤包括藻煤和胶泥煤等。藻煤主要由藻类生成,山西浑源有不少藻煤,山东兖州、肥城也有发现;胶泥煤是无结构的腐泥煤,植物成分分解彻底,几乎完全由基质组成。这种煤数量很少,山西浑源有少量存在。胶泥煤中的矿物质含量大于40%即称为油页岩,我国辽宁抚顺、吉林桦甸、广东茂名和山东黄县等地有丰富的油页岩资源。

此外,还有腐殖煤和腐泥煤的混合物,有时单独分类成与腐殖煤和腐泥煤并列的第三类煤,称为腐殖腐泥煤。主要有烛煤和煤精,前者与藻煤很相似,宏观上几乎难以区分,易燃,用火柴即可点燃,燃烧时火焰明亮,好像蜡烛一样;煤精盛产于我国抚顺,结构细腻,质轻而有韧性,因能雕琢工艺美术品而驰名。

由于储量、用途和习惯上的原因,除非特别指明,人们通常讲的煤,就是指主要由木质素、纤维素等形成的腐殖煤。它与腐泥煤主要特征的比较如表1-1所示。

表 1-1 腐殖煤与腐泥煤的主要特征

特 征	腐 殖 煤	腐 泥 煤
颜 色	褐色和黑色,多数为黑色	多数为褐色
光 泽	光亮者居多	暗
用火柴点火	不燃烧	燃烧,有沥青气味
氢含量/%	一般<6	一般>6
低温干馏焦油产率/%	一般<20	一般>25

1.2 腐殖煤的主要特征和一般特性

腐殖煤是近代煤炭综合利用的主要物质基础,也是煤化学的重点研究对象。根据煤化度

的不同,它可分为泥炭、褐煤、烟煤和无烟煤四大类。各类煤具有不同的外表特征和特性;其典型的品种,一般肉眼就能区分。

1.2.1 泥炭

泥炭是植物向煤转变的过渡产物,外观呈不均匀的棕褐色或黑褐色。它含有大量未分解的植物组织,如根、茎、叶等残留物,有时肉眼就能看出。泥炭含水量很高,一般可达 85%~95%。开采出的泥炭经自然风干后,水分可降至 25%~35%。干泥炭为棕黑色或黑褐色土状碎块。

泥炭的有机质主要包括:

(1)腐殖酸。它是泥炭最主要的有机成分,是一种由高分子羟基羧酸组成的复杂混合物,可溶于碱溶液而呈棕红至棕黑色,当调节溶液的 pH 值至酸性时,则有棕色絮状沉淀析出。

(2)沥青质。它指可用苯、甲醇等有机溶剂抽提出的有机物,部分由树脂和树蜡转化而成,部分由植物组分的还原产物通过合成反应生成。

(3)未分解或尚未完全分解的植物族组成,包括纤维素、半纤维素、木质素和果胶质等。

(4)变化不大的植物稳定组分,如角质、树脂、孢粉和木栓质等。

泥炭是在沼泽中形成的,根据沼泽的地形、环境、发育阶段的养料供应方式的不同,可将泥炭分为低位沼泽泥炭、中位沼泽泥炭和高位沼泽泥炭三种类型。前两种属土壤营养泥炭,后一种属大气营养泥炭。芬兰学者 E·基维年主张以植物残体对泥炭进行分类,将泥炭分为苔藓泥炭、草本泥炭和木本泥炭。也有人以沼泽的地理位置,将泥炭分为近海沼泽泥炭和内陆沼泽泥炭。

世界上泥炭储量丰富的国家有俄罗斯、芬兰、爱尔兰、瑞典、加拿大和美国等国。我国泥炭储量约 270 亿 t,80%属裸露型,20%属埋藏型。主要分布在大小兴安岭、三江平原、长白山、青藏高原东部以及燕山、太行山等山前洼地和长江冲积平原等地。

泥炭有广泛的用途。泥炭经气化可制成气体燃料或工业原料气;经液化可制成人造液体洁净燃料;泥炭焦化所得泥炭焦是制造优质活性炭的原料;用泥炭可以制造甲醇等多种化工原料;泥炭还是制造泥炭纤维板等建材和木材替代品的原料。泥炭还可以直接用作土壤改良剂和高质量的腐殖酸肥料。泥炭的开发和利用已引起国内外的广泛重视,近些年来发展十分迅速。

1.2.2 褐煤

褐煤是泥炭沉积后经脱水、压实转变为有机生物岩的初期产物,因外表呈褐色或暗褐色而得名。与泥炭相比,褐煤中腐殖酸的芳香核缩合程度有所增加,含氧官能团有所减少,侧链较短,侧链的数量也较少。由于腐殖酸的相互作用,腐殖酸开始转变为中性腐殖质。褐煤大多数无光泽,真密度 $1.10 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$ 。褐煤含水较多,达 30%~60%,空气干燥后仍有 10%~30%的水分,易风化破裂。在外观上,褐煤与泥炭的最大区别在于褐煤不含未分解的植物组织残骸,且呈成层分布状态。

根据外表特征,可将褐煤分为土状褐煤、暗褐煤和亮褐煤三种。其中土状褐煤和暗褐煤属于低煤化度褐煤,亮褐煤属于高煤化度褐煤。此外还有一种特殊形态的褐煤称为木褐煤。从低煤化度褐煤转变为高煤化度褐煤时,由于其组成与结构的改变,腐殖酸逐渐减少,水分显著降低,颜色变深,光泽从无到有,密度和硬度不断提高。

(1)土状褐煤。它是泥炭变成褐煤的最初产物,其断面与一般黏土相似,结构较疏松,易

碎成粉末,玷污手指。

(2)暗褐煤。它是典型的褐煤,表面呈暗褐色,有一定的硬度,如将其破碎则碎成块状而不形成粉末。

(3)亮褐煤。从外表看它与低煤化度烟煤无明显区别,因而有些国家称其为次烟煤。但亮褐煤仍含有腐殖酸,外观呈深褐色或黑色,有的带有丝绢状光泽,有的则如烟煤一样含有暗亮相间的条带。

(4)木褐煤。亦称柴煤。有很明显的木质结构,用显微镜观察可清楚地看到完整的植物细胞组织。它除含有腐殖酸、腐殖质和沥青质外,还含有木质素和纤维素等。显然,木褐煤是由尚未受到充分腐败作用的泥炭所形成的一种特殊形态的褐煤。

德国、澳大利亚等国有丰富的褐煤资源。我国褐煤也较丰富,储量约 893 亿 t,分布在东北、西北、西南和华北等地,主要集中于内蒙古、云南、吉林和黑龙江等省区。

褐煤适宜成型作气化原料;其低温干馏煤气可用作燃料气或制氢的原料气,低温干馏的煤焦油经加氢处理可制取液体燃料和化工原料;用褐煤半焦或瓷球作热载体对褐煤进行快速热分解是一种低、中温新法干馏工艺。可生产热值为 $18.84\sim 20.93\text{MJ}/\text{Nm}^3$ 的优质城市煤气,焦油产率达 $6.0\%\sim 8.5\%$;将褐煤制成(蒽)油煤浆后催化加氢,褐煤有机质的 80% 可以转化成气态和液态产品,油收率约占 35% ;褐煤经溶剂抽提所得褐煤蜡(又名蒙旦蜡),具有熔点高、化学稳定性好、防水性强、导电性低、耐酸、强度高和表面光亮等特性。可用作表面活性剂、表面光亮剂、疏水剂、色素溶剂和吸油介质等。但褐煤易风化破碎,故一般不宜长途运输。而我国的主要褐煤产地又多远离城市和大工业用户,因此,褐煤的开发利用是一个迫切需要解决的问题,应予以高度重视。

1.2.3 烟煤

烟煤的煤化度低于无烟煤而高于褐煤,因燃烧时烟多而得名。烟煤中已不含有游离腐殖酸,腐殖酸已全部转变为更复杂的中性腐殖质了。因此,烟煤不能使酸、碱溶液染色。一般烟煤具有不同程度的光泽,绝大多数呈明暗交替条带状。所有的烟煤都是比较致密的,真密度较高($1.20\sim 1.45\text{g}/\text{cm}^3$),硬度亦较大。

烟煤是自然界最重要,分布最广,储量最大,品种最多的煤种。根据煤化度的不同,我国将其划分为长焰煤、不黏煤、弱黏煤、气煤、肥煤、焦煤、瘦煤和贫煤等。

在烟煤中,气煤、肥煤、焦煤和瘦煤都具有不同程度的黏结性。它们被粉碎后高温干馏时,能不同程度地“软化”和“熔融”成为塑性体,然后再固化为块状的焦炭。传统观念认为这四种煤是炼焦的主要原料煤,故称之为炼焦煤;除此以外的其他煤没有或基本没有黏结性,只能用于低温干馏、造气或动力燃料等,故称之为非炼焦用煤。随着煤准备与炼焦工艺的发展,扩大了炼焦用煤的资源。新的炼焦技术已能使用所有的烟煤,甚至无烟煤作为原料成分,不再仅仅局限于气、肥、焦、瘦这四种煤。

1.2.4 无烟煤

无烟煤是煤化度最高的一种腐殖煤,因燃烧时无烟而得名。无烟煤外观呈灰黑色,带有金属光泽,无明显条带。在各种煤中,它的挥发分最低,真密度最大($1.35\sim 1.90\text{g}/\text{cm}^3$),硬度最高,燃点高达 $360\sim 410\text{℃}$ 以上。

无烟煤主要用作民用、发电燃料;制造合成氨的原料;制造炭电极、电极糊和活性炭等炭素材料的原料;煤气发生炉造气的燃料;低灰低硫、可磨性好的无烟煤还适于作新法炼焦的

原料、高炉喷吹和烧结铁矿的燃料；以及生产脱氧剂、增碳剂等。

上述四类腐殖煤的主要特征与区分标志如表 1-2 所示。

表 1-2 四类腐殖煤的主要特征与区分标志

特征与标志	泥 炭	褐 煤	烟 煤	无烟煤
颜 色	棕褐色	褐色、黑褐色	黑色	灰黑色
光 泽	无	大多无光泽	有一定光泽	金属光泽
外 观	有原始植物残体，土状	无原始植物残体，无明显条带	呈条带状	无明显条带
在沸腾 KOH 中	棕红—棕黑	褐色	无色	无色
在稀 HNO ₃ 中	棕红	红色	无色	无色
自然水分	多	较多	较少	少
密度/g·cm ⁻³		1.10~1.40	1.20~1.45	1.35~1.90
硬 度	很低	低	较高	高
燃烧现象	有烟	有烟	多烟	无烟

1.3 煤的生成

煤的生成是一个极其漫长与极其复杂的过程。煤的成因因素，即成煤植物的种类，植物遗体的堆积环境和堆积方式，泥炭化阶段经受的生物化学作用等影响泥炭形成并保存的诸因素，决定了煤在显微结构上具有多种形态各异的显微成分。煤的变质因素，即泥炭成岩后煤变质作用的类型、温度、压力、时间及其相互作用决定了煤的化学成熟程度，亦即煤化程度，又称煤化度。煤的显微成分组成和煤化度是表征煤的性质，尤其是炼焦用煤工艺性质的二维坐标。因此，了解煤的生成过程，可以帮助我们从根本上更深刻地认识煤。

1.3.1 成煤原始物料

1.3.1.1 地质年代与主要成煤植物

起初人们对煤是如何形成的认识并不一致，曾提出过多种假说，归纳起来主要有三种：一是认为煤是和地球一起形成的，有地球就有煤；二是认为煤是由岩石变化而来的；三是认为煤是由植物残骸形成的。

随着生产和科学技术的发展，人们在生产实践中常常发现在煤层中有保存完好的古植物化石和由树干变成的煤，有的甚至保留着原来断裂树干的形状；煤层底板多富含植物根化石或痕木化石，证明它曾经是植物生长的土壤；在显微镜下观察煤制成的薄片可以直接看到原始植物的木质细胞结构和其他残骸，如孢子、花粉、树脂、角质层和木栓体等；在实验室用树木进行人工煤化试验，可以得到外观和性质与煤类似的人造煤。因此，煤是由植物而且主要是由高等植物转变而来的观点已成为人们的共识。

在生物史上，植物经历了由低级向高级逐步发展，并且多次飞跃演化的漫长过程。按种类划分，其发展依次可分为菌藻植物时代、裸蕨植物时代、蕨类植物时代、裸子植物时代和被子植物时代。其中菌藻植物属于低等植物，其他植物属于高等植物。此外，高等植物还包括难以成煤的苔藓植物。在植物演化史上，某一种类的植物占优势后，前级植物中的某些门类仍继续存在。

低等植物主要是由单细胞或多细胞构成的丝状或叶片状植物体，没有根、茎、叶的划分，

如细菌和藻类。它们大多数生活在水中,是地球上最早出现的生物。高等植物则有根、茎、叶等器官的划分。除了苔藓外,高等植物常能长成高大的乔木,具有粗壮的茎和根,成为重要的成煤物质来源。

植物演化的时间进程可以用地质年代来描述。地质年代是指地层形成的年代,亦可指煤层形成的年代。地质年代通常划分为代、纪、世、期、时;地层系统通常也划分为界、系、统、组、段。地质年代与地层系统之间存在着——对应的关系。

国际通用的地层系统与地质年代的关系如表 1-3 所示。该表参照 1989 年国际地质联合会(ICS)的地球地层表,列出了相应的成煤植物及主要煤种开始生成的地质年代。

由表 1-3 可见,植物的演化对煤的形成有十分重要的影响,只有当植物广泛分布、繁茂生长时才可能有成煤作用发生,而新门类的植物群的出现是出现新的成煤期的前提。

表 1-3 地层系统、地质年代、成煤植物与主要煤种

代(界)		纪(系)	距今年代 (百万年)	中国主要 成煤期▲	生 物 演 化		煤 种
					植 物	动 物	
新生代(界)		第四纪(系)	1.6	▲	被子植物	出现古人类	泥炭
		晚第三纪(系)	23			哺乳动物	褐煤为主， 少量烟煤
		早第三纪(系)	65				
中生代(界)		白垩纪(系)	135	▲	裸子植物	爬行动物	褐煤、烟煤， 少量无烟煤
		侏罗纪(系)	205				
		三叠纪(系)	250				
古 生 代 (界)	晚 古 生 代	二叠纪(系)	290	▲	蕨类植物	两栖动物	烟煤 无烟煤
		石炭纪(系)	355		裸蕨植物		
		泥盆纪(系)	410				
	早 古 生 代	志留纪(系)	438	菌藻植物	鱼类	石煤	
		奥陶纪(系)	510		无脊椎动物		
		寒武纪(系)	570				
元 古 代 (界)	新元古代	震旦(系)	1000				
	中元古代		1600				
	古元古代		2500				
太古代(界)			4000				

1.3.1.2 成煤植物的有机族组成及成煤性质

高等植物和低等植物的基本组成单元是细胞。细胞是由细胞壁和原生质构成的。前者的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,而后者主要成分是蛋白质和脂肪。高等植物的细胞含原生质较少,低等植物则相反。茎是高等植物的主体,其外表面被一层表皮所包裹。表皮外层为角质层,里层为木栓层。从表皮向内,依次是形成层、木质部和髓心。

高等植物除了根、茎、叶外,还有繁殖器官孢子和花粉。孢子属于孢子植物,花粉属于种子植物所有。

A 植物的有机族组成

从化学的观点看,植物的有机族组成可以分为四类,即糖类及其衍生物、木质素、蛋白质

和脂类化合物。

a 糖类及其衍生物

糖类及其衍生物包括纤维素、半纤维素和果胶质等。

纤维素是一种高分子的碳水化合物,属于多糖,其链式结构可用通式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示,分子结构如图 1-1 所示。

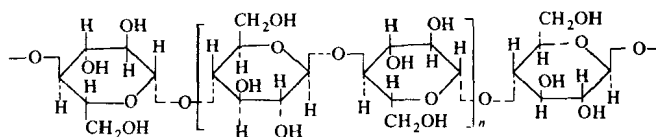
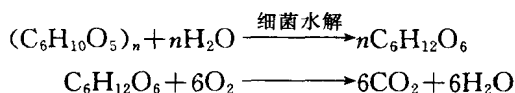


图 1-1 纤维素的分子结构式

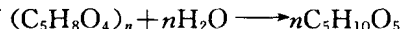
纤维素在生长着的植物体内很稳定,但植物死亡后,需氧细菌通过纤维素水解酶的催化作用可将纤维素水解为单糖,后者进一步氧化则分解为 CO_2 和 H_2O ,即:



当环境缺氧时,厌氧细菌使纤维素发酵生成 CH_4 、 CO_2 、 C_3H_7COOH 和 CH_3COOH 等。

无论是水解产物还是发酵产物,它们都可与植物的其他分解产物缩合形成更复杂的物质参与成煤,或成为微生物的营养来源。

半纤维素也是多糖,其结构多种多样,例如多维戊糖 $(C_5H_8O_4)_n$ 就是其中的一种。它们也能在微生物作用下分解成单糖:



果胶质是糖的衍生物,呈果冻状存在于植物的果实和木质部中。果胶质分子中有半乳糖醛酸 $HOC-(CHOH)_4-COOH$,故呈酸性。果胶质的结构式如图 1-2 所示。

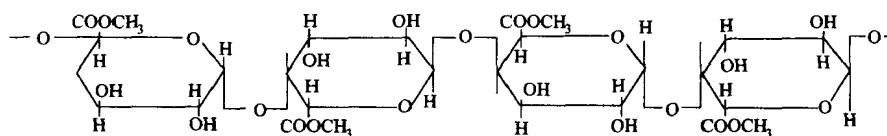


图 1-2 果胶质的分子结构式

果胶质是不稳定的,在泥炭形成的开始阶段,即可因生物化学作用水解成一系列的单糖和糖醛酸。

b 木质素

木质素主要分布在高等植物的细胞壁中,包围着纤维素并填满其间隙,以增加茎部的坚固性。

木质素是具有芳香结构的化合物,它的结构复杂,至今还不能用一个结构式来表示。但

已知它具有一个芳香核,带有侧链并含有 $-OCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-O-$ 和 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ 等多种官能团。

木质素的组成因植物的种类而异,目前已查明有三种类型的单体如表 1-4 所示。

表 1-4 木质素的三种不同类型的单体

植 物	针叶树	阔叶树	禾 本
单 体	松柏醇	芥子醇	γ -香豆醇

木质素的单体以不同的链连接成三度空间的大分子,因而比纤维素稳定,不易水解。但在多氧的情况下,经微生物的作用易氧化成芳香酸和脂肪酸。

c 蛋白质

蛋白质是构成植物细胞原生质的主要物质,也是有机体生命起源最重要的物质基础。蛋白质是一种无色透明半流动状态的胶体,由许多不同的氨基酸分子缩合而成。其成分含 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$, 呈两性,与强酸和强碱作用都可生成盐类。植物死亡后,蛋白质在氧化条件下可分解为气态产物。在泥炭沼泽中,它可水解生成氨基酸。如氨基酸与糖类缩合则生成结构更为复杂的腐殖物质参与成煤。

d 脂类化合物

脂类化合物通常指不溶于水,而溶于苯、醚和氯仿等有机溶剂的一类有机化合物,包括脂肪、树脂、蜡质、角质、木栓质和孢粉质等。

脂肪属于长链脂肪酸的甘油酯。低等植物含脂肪较多,如藻类含脂肪可达 20%。高等植物一般仅含 1%~2%,且多集中在植物的孢子或种子中。脂肪受生物化学作用可被水解,生成脂肪酸和甘油,前者参与成煤作用。在天然条件下,脂肪酸具有一定的稳定性,因此从泥炭或褐煤的抽提沥青中能发现脂肪酸。

树脂是植物生长过程中的分泌物,当植物受创时,不断分泌出胶状的树脂来保护伤口。高等植物中的针状植物含树脂最多。低等植物不含树脂。树脂是混合物,其成分主要是二萜和三萜类的衍生物。树脂的化学性质十分稳定,不受微生物破坏,也不溶于有机酸,因此能较好地保存在煤中。我国抚顺第三纪褐煤中的“琥珀”就是由植物的树脂演变而成的。

树蜡的化学性质类似于脂肪,但比脂肪更稳定。它呈薄层覆于植物的叶、茎和果实表面,以防止水分的过度蒸发和微生物的侵入。植物茎、叶表面细胞壁外层的角质化和老的根、茎的栓质化,皆与蜡质的加入有关。蜡质是长链脂肪酸和含有 24~36(或更多)个碳原子的高级一元醇聚合形成的脂类,其化学性质稳定,遇强酸也不易分解。

角质是角质膜的主要成分,其含量可达 50%以上。植物的叶、嫩枝、幼芽和果实的表皮常常覆盖着角质膜,作用亦是防止水分的过度蒸发和微生物的侵入。角质是脂肪酸脱水或聚合的产物,其主要成分是含有 16~18 个碳原子的角质酸。

木栓质将植物的木栓组织浸透以提高其抵抗微生物作用腐烂变质的能力。在木栓中木栓质约含 25%~50%。木栓质的主要成分是脂肪醇酸、二羧酸、碳原子数大于 20 的长链羧酸和醇类。

孢粉质是构成植物繁殖器官孢子、花粉外壁的主要有机成分,具有脂肪—芳香族网状结构。化学性质非常稳定,耐酸耐碱且不溶于有机溶剂,并可耐较高的温度而不发生分解。

脂类化合物的共同特点是化学性质稳定,因此能较完整地保存在煤中。

除上述四类有机化合物外,植物中还有少量鞣质、色素等成分。鞣质又称丹宁,是由不同组成的芳香族化合物如丹宁酸、五倍子酸、鞣花酸等混合而成,具有酚的特性。鞣质浸透了老