

燃气生产与净化

重庆建筑工程学院 哈尔滨建筑工程学院
北京建筑工程学院 同 济 大 学 合编



高等学校试用教材

中国建筑工业出版社

高等学校试用教材

燃气生产与净化

重庆建筑工程学院
哈尔滨建筑工程学院
北京建筑工程学院
同济大学

合编

中国建筑工业出版社

本书是高等工科院校城市燃气热能工程专业的试用教材。

全书共分四篇二十四章。内容包括燃气基本物理化学性质,制气原料,干馏煤气、气化煤气、油制气及生物气的生产、净化,天然气开采以及液化石油气、矿井气的来源等。其中着重阐述了干馏煤气、气化煤气、油制气生产与净化的有关基本理论、生产工艺及设备。

本书也可供从事城市或工业企业煤气、天然气、液化石油气、沼气生产与净化的设计、科研以及运行管理的工程技术人员参考。

高等学校试用教材
燃 气 生 产 与 净 化
重庆建筑工程学院
哈尔滨建筑工程学院
北京建筑工程学院 合编
同 济 大 学

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
河北省固安县印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 26 $\frac{1}{2}$ 字数: 645 千字

1984年12月第一版 1987年12月第二次印刷

印数: 5,101—9,360册 定价: 4.40元

统一书号: 15040·4690

前 言

本书是高等工科院校“城市燃气热能工程”专业试用教材。

全书共分四篇二十四章。内容包括燃气基本物理化学性质，制气原料，干馏煤气、气化煤气、油制气及生物气的制造、净化，天然气开采以及液化石油气和矿井气的来源等。其中着重阐述了干馏煤气、气化煤气及油制气制造有关的基本理论、生产工艺及设备，以及与燃气净化有关的基本理论和各种净化工艺及设备。

本书主编单位为重庆建筑工程学院、哈尔滨建筑工程学院。具体编写分工为：绪论、第一篇第二、三、四、五、六、七、八章由重庆建筑工程学院高福焯编写；第一篇第一章、第二篇第二、三、五章由北京建筑工程学院陈培荣编写；第二篇第一、四章由北京建筑工程学院金昆编写；第三篇第二、三、四章由哈尔滨建筑工程学院艾效逸编写；第三篇第一、五、六、七章由哈尔滨建筑工程学院曹兴华编写；第四篇第一、二、四章及附录由同济大学吴念劬编写；第四编第三章由重庆建筑工程学院曹登祥编写。全书由高福焯等主编，同济大学闻望主审。

本书亦可供城建、机械、冶金、化工、煤炭、石油及轻工等部门有关工程技术人员参考。

目 录

绪论	1	第三节 推焦	95
第一篇 干馏煤气的生产		第四节 熄焦与筛焦	97
第一章 原料	4	第七章 影响煤气产率和质量	
第一节 煤的成因	4	的因素	101
第二节 煤的工业分析	5	第一节 煤料性质对煤气产率和质	
第三节 煤的有机组成和无机组成	8	量的影响	101
第四节 煤的岩相组成	12	第二节 工艺制度及炉体结构对煤	
第五节 煤的特性及分类	15	气产率和质量的影响	105
第二章 煤干馏的理论基础	19	第三节 煤高温干馏产物的产率	107
第一节 煤的结焦机理	19	第八章 连续式直立炭化炉煤气	
第二节 煤在炭化室内结焦过程与		的生产	110
升温速度	23	第一节 对原料的要求	110
第三节 煤气的形成及二次热解的		第二节 直立式炭化炉的结构及工	
化学反应	25	艺操作	111
第三章 焦炉用煤的准备	30	第二篇 煤 气 净 化	
第一节 配合煤的质量要求	30	第一章 煤气净化理论基础	116
第二节 原料煤的运输与储存	32	第一节 吸收	116
第三节 备煤车间的工艺流程	38	第二节 精馏	132
第四节 煤的破碎与粉碎	40	第三节 吸附	141
第五节 煤的配合	44	第四节 萃取	142
第四章 焦炉及其附属设备	50	第二章 煤气冷凝鼓风	146
第一节 焦炉的基本结构	50	第一节 煤气冷凝和冷却	146
第二节 我国焦炉的类型	56	第二节 焦炉煤气输送与焦油雾的清除	153
第三节 焦炉主要附属装置及焦炉		第三章 氨的脱除及回收	157
机械	61	第一节 硫酸铵的生产	157
第五章 焦炉热工	68	第二节 水洗氨和浓氨水的生产	162
第一节 煤气的燃烧	68	第四章 苯的脱除与苯的回收	175
第二节 焦炉传热	72	第一节 煤气的最终冷却及洗苯	175
第三节 焦炉内气体分配原理	80	第二节 粗苯的回收及制取	177
第四节 焦炉的热平衡及热工评价	87	第三节 煤气的最终洗苯	189
第六章 焦炉操作	92	第五章 硫化氢的脱除	190
第一节 焦炉的压力制度和温度制度	92	第一节 干法脱硫	190
第二节 焦炉装煤	95	第二节 湿法脱硫	193

第三篇 气化煤气的生产

第一章 气化过程的物理化学

基础207

第一节 气化的基本反应207

第二节 气化反应热效应208

第三节 气化反应平衡及影响因素210

第四节 气化反应动力学基础218

第五节 气化反应机理229

第二章 发生炉煤气231

第一节 制气原理231

第二节 气化过程的指标及其影响因素233

第三节 煤气发生过程各项指标的计算237

第四节 煤气发生炉及发生站247

第三章 水煤气258

第一节 制气原理258

第二节 间歇法制造水煤气260

第三节 水煤气发生炉及水煤气站流程264

第四章 移动床加压气化268

第一节 加压气化的基本原理268

第二节 操作条件对加压气化的影响273

第三节 加压气化过程的指标及计算278

第四节 加压气化固态排渣法287

第五节 加压气化液态排渣法292

第六节 煤气的改制295

第五章 流化床气化304

第一节 流化基本原理304

第二节 流化气化过程及特点313

第三节 流化气化的影响因素314

第六章 气流床气化320

第一节 气流床气化基本原理320

第二节 气化炉结构对气流床气化的影响322

第七章 气化新工艺方法324

第一节 加氢气化法324

第二节 两段炉气化法326

第三节 二氧化碳接受体法329

第四节 煤的地下气化331

第四篇 其它气化方法

第一章 油制气335

第一节 原料335

第二节 油制气的反应机理342

第三节 油制气的生产工艺350

第二章 液化石油气366

第一节 液化石油气的来源366

第二节 液化石油气的提取368

第三章 天然气372

第一节 天然气的生成372

第二节 天然气开采的基本过程376

第三节 气田的井场流程和集输流程381

第四章 生物气及矿井气385

第一节 生物气385

第二节 矿井气391

附录394

绪 论

在人类生活和生产中,有着许多热加工过程。这些过程所需要的高温热能,通常是靠燃料燃烧或消耗电能所取得。而燃烧所需用的燃料,根据它们在自然界中存在的形态不同,可以分为固态、液态和气态三种。本课程就是叙述气体燃料的制造、开采及加工净化等内容。

一、燃气工业发展简史

(一) 我国燃气工业发展概况

我国利用气体燃料有着悠久的历史。早在西周时期,已有发现天然气的记载。西周《周易》中说:“象曰:‘泽中有火’”。《华阳国志》中对四川人民利用天然气的情况描述得很详细:“临邛县郡西南二百里,本有邛民……有火井,夜时光映上昭,民欲其火,先以家火投之,顷许,如雷声,火焰出,通跃数十里,以竹筒盛其光藏之,所拽行终日不灭也。井有二水,取井火煮之,一斛水得五斗盐,家火煮之,得无几也”。《天工开物》中记载:“四川有火井,事甚奇,其中居然冷水,绝无火气,但以长竹剖开、去节、合缝、漆布、一头插入井底,其上曲接,以口对釜脐,注水釜中,见火意烘烘,水即滚沸”。

人工燃气在我国制造和使用的历史比较短,1865年在上海建立了第一个高温干馏的煤气厂。解放以前,在帝国主义、封建主义和官僚资本主义这三座大山的沉重压迫下,我国燃气工业发展缓慢,到1949年为止,全国只有九个城市有城市燃气厂,而且工厂设备也陈旧落后。

解放后,在党的领导下,我国的燃气工业和其它工业一样,获得了新生。首先,对旧中国遗留下来的煤气工业进行改造和扩建;接着,在冶金工业的带动下,由于炼焦工业的发展,促进了煤气事业的发展。目前,国内煤干馏制气的主要炉型有:焦炉、直立炭化炉、立箱炉及水平炉等,并且已经开始用加压气化炉来制造城市燃气。在冶金、机械、建材及化工等工业中,建造了大量发生炉及水煤气炉,以供应燃料气及化工原料气。

随着石油化学工业的发展,从1965年起又有些城市用上了油制气及液化石油气。用催化裂解法制得的油制气,其组成接近焦炉煤气,低热值在4500千卡/标米³左右。

液化石油气是在石油开采或石油炼制过程中获得的副产品。它的主要成分是丙烷和丁烷。我国目前使用的液化石油气主要来自炼油厂。

自从天然气引入我国某些城市以来,已经在气化城市、改变城市燃料结构方面显示了巨大的优越性。

近年来,我国的燃气制造技术水平有了很大的提高,气源的领域正在不断拓宽。目前国内正在运行的气源类型很多,如焦炉煤气、直立炭化炉煤气、移动床加压气化炉煤气、水煤气、发生炉煤气、油制气、天然气、矿井气、液化石油气以及其它化工尾气等。城市燃气供应量及城市气化率也有很大的提高。

（二）国外燃气工业发展概况

各国的燃气工业发展情况，大体上经历了从以煤制气为主阶段，发展到以油制气为主或煤油制气混合应用阶段，随后发展到以天然气为主阶段。

煤制气是十八世纪末才开始生产并被利用，英国于1812年在伦敦建造了世界上第一个炼焦煤气厂。炼焦煤气最初主要用于照明，因此在很长时期内称为“照明燃气”；直到1855年，由于本生发明了引射式燃烧器，才在人民生活 and 工业窑炉中获得了广泛应用。

二十世纪以来，由于煤在世界各国的燃料构成中所占的比重不断下降，石油和天然气的比重逐步上升，因此进行了用油作为原料来制造燃气的研究及生产。油制气比煤制气投资低，且售价亦低，使燃气工业得到了飞速发展。

自从六十年代以来，天然气在世界燃料构成中所占的比重越来越大，已成为各工业发达国家的城市燃气的主要气源。

随着天然气需要量和开采量的不断增长，其储量不断减少。近年来各工业发达国家又对煤的气化技术进行了大量研究，研究出了多种煤气化新工艺。但是，到目前为止，采用新的制气技术所得的煤气在成本上还难与天然气、油制气相匹敌。

二、对城市燃气气质的要求

作为供给城市工业和民用热工设备的燃气，为了设备投资的经济性和使用的安全性，对气质提出以下要求。

1. 燃气的热值要高 目前我国规定城市燃气的低热值应不小于3500千卡/标米³。若采用热值较低的燃气，就会导致运输储存等设备的金属消耗量及投资增加。

2. 供应城市的燃气毒性要小 在煤制气及油制气中含有相当数量的一氧化碳，是一种危害人体健康的有毒气体。因此，对城市燃气中一氧化碳的含量应严格控制，国外一般控制在10%以下。

3. 燃气中所含的杂质要少 燃气中所含的氨、硫化氢、氰化氢、萘、灰尘等均是有毒杂质，含量应严加控制。我国对人工燃气中有害杂质含量的规定如表1所示：

人工燃气中有害杂质含量的允许范围

表 1

有 害 杂 质	含 量 (毫克/标米 ³)	备 注
萘	夏天<100 冬天<50	仅适用于低压输送的城市燃气
硫 化 氢	<20	
氨	<50	
焦油及灰尘	<10	

燃气含氧量应小于1%。

4. 加臭 城市燃气应具有可以察觉到的臭味。无臭味的燃气应加臭，其加臭程度应符合下列要求：

（1）有毒燃气在达到允许的有害浓度之前，应能察觉到臭味，

（2）无毒燃气在相当于爆炸下限20%的浓度时，应能察觉到臭味，

第一篇 干馏煤气的生产

为了用煤制取煤气、焦炭及其他化工产品，就必须对煤进行热加工。在隔绝空气的条件下对煤进行热加工的方法称为煤的干馏。

当煤在 $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ 的温度下所进行的干馏，称为低温干馏或半焦化。低温干馏制得的煤气称为低温干馏煤气或叫半焦煤气，其中含有大量氢、甲烷与不饱和烃。低温干馏所得到的焦油称为一次焦油，或叫低温焦油。低温焦油组分的某些特点与石油相似，个别组分受热后极不稳定，其化学组成为石蜡烃、烯烃、芳烃、酚类、环烷烃和树脂等。低温干馏所得的非挥发性产物称为半焦，它的组成介于原煤和焦炭之间，仍含一定数量的挥发物。

当煤在 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ 的温度下所进行的干馏，称为中温干馏。煤的中温干馏一般在炭化炉中进行，故制得的煤气称为炭化炉煤气，而得到的非挥发性产物称为“熟煤”，仅能用作动力燃料。

当煤在 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的温度下所进行的干馏，称为高温干馏。煤的高温干馏过程通常是在焦炉中进行，因此也叫焦化。高温干馏制得的煤气称为焦炉煤气，含氢量较高。高温干馏所得焦油称为高温焦油。它的组成中低沸点产物少，而且产率也比低温焦油低。高温干馏所得到的非挥发性产物称为焦炭，主要用于冶金工业，亦可用作动力燃料。

第一章 原 料

制造燃气的原料很多，广义地说，凡是有机物质都可作为制气的原料。但在工业生产中，最常用的制气原料为煤、焦炭、半焦、木材和石油等。通过各种热加工方法对这些原料进行热加工，在得到燃气的同时又得到各种化工产品。由于各种热加工过程对原料有一定的要求，且不同原料对热加工过程的影响也不相同，因而在叙述各种热加工方法之前，对所使用的主要原料——煤作一简要介绍。

第一节 煤 的 成 因

煤是由植物的残骸演变而成的。由于植物有高等植物和低等植物之分，它们的残骸在不同的条件下经历了不同的成煤过程，因而生成不同性质的煤。通常可将煤分成三大类。

1. 腐植煤类 由高等植物经泥炭化作用和变质作用而形成的泥炭、褐煤、烟煤和无烟煤等属于此类。

2. 残植煤类 由高等植物的孢子、角质和树脂等角质类物质经泥炭化作用和变质作用而形成的。

3. 腐泥煤类 由低等植物经腐败作用和变质作用而形成的。藻煤、腐泥煤和油母页岩属于此类。

另外，也有把煤分为陆质煤类和腐泥煤类两大类的。陆质煤类包括腐植煤和残植煤，二者的原始生成物质都是高等植物。在自然界中我们遇到的大多数煤属于腐植煤类和腐泥煤类，残植煤类储量很少。

下面以腐植煤为例，讨论它的生成过程。

一、植物残骸转变成泥炭的过程

古地球大部分地区水陆交错，沼泽遍布，气候温暖，阳光充足，植物生长迅速，植物形体庞大，死亡以后残骸大量堆积。

在沼泽中，植物死亡以后，由于残骸被沼泽中的水淹没或浸泡，就大大减少了与空气中氧的接触。组成高等植物有机体的纤维素及木质素等物质，在厌氧细菌的分解活动和分解产物的化学合成等一系列复杂的生物化学作用下，转化为新生的合成物质——腐植酸、腐植酸盐及沥青等。这种新生的物质与尚未分解或部分分解的植物残骸，同由地表流水带入沼泽中的泥沙及地下水中溶解的矿物质等混合在一起，就形成了泥炭。

植物残骸变成泥炭的过程主要是生物化学作用的结果，故叫作泥炭化作用。

二、泥炭转变成褐煤的过程

当地壳下沉速度超过植物残骸堆积的速度时，则大量泥沙将泥炭掩埋形成顶板。泥炭在顶板的重压下，通过压紧、脱水、胶体老化等物理化学变化，逐渐变成了水分较少、比重较大、颜色为黑褐色的煤——褐煤。

由泥炭变成褐煤的过程为成岩作用。因为成岩的地点离地表不远，那里的温度不高（约60~70℃），基本上是受顶板压力作用，所以褐煤一般都处在离地表不深的地方。

褐煤与泥炭成煤过程中的不同点是，褐煤在地下受压时间长，物理化学变化充分，因此褐煤中不含有未分解的植物残骸和醣类物质。

褐煤主要由腐植酸和沥青组成。

三、褐煤转变成烟煤的过程

褐煤长时间受顶板的高压作用，并在较高的温度下，大量腐植酸逐渐分解、聚合、缩合成为中性腐植质，直至变成烟煤。烟煤由于燃烧时有烟而得名。

由褐煤变成烟煤的过程叫作变质作用。

烟煤质地致密，比重较大；而褐煤质地疏松，比重较小。

烟煤接受变质作用的不同程度依次又可分为：长焰煤、气煤、肥煤、焦煤、瘦煤、贫煤等。

四、烟煤转变成无烟煤的过程

由于强烈的地壳运动，或由于岩浆的活动，烟煤层受到更高的温度和压力的影响，进而转变成无烟煤。

无烟煤因为燃烧时无烟而得名。它的硬度大，比重也较大，一般有金属光泽。

总之，腐植煤是由植物残骸转变生成的。它们都是在特定的条件下才变成煤的。一旦这些条件中断，那么成煤过程也就停止。例如泥炭如没有泥沙掩埋，就要受到空气氧化而不能转变成褐煤。而褐煤如不再受高压和高温的变质作用，就不再变成为烟煤，即使成煤时期很早，也不能变成变质程度高的煤种。

第二节 煤的工业分析

煤的工业分析也称煤的实用分析。包括煤的水分（ W ）、灰分（ A ）、挥发分（ V ）、固定碳（ C_{fl} ）、全硫（ S ）和热值（ H ）等项目的分析称为煤的全工业分析。只进行煤的水分（ W ）、灰分（ A ）、挥发分（ V ）和固定碳（ C_{fl} ）的分析则称为煤的半工业分析。

进行煤的工业分析能大致了解煤的经济价值和某些基本性质。如水分和灰分高的煤，它的有机质含量少，热值低，经济价值小。根据煤的挥发分和它的焦渣特征，即可初步确定煤化程度及粘结性。分析煤的固定碳含量可以评价煤作为制气原料的经济价值。煤中全

硫分则是确定炼焦用煤的重要指标。

根据工业分析可以初步判断煤的组成和性质，从而确定其工业用途。工业分析数据不仅在工业上适用，在理论研究上亦有重要意义。

一、水分

根据在煤中存在的状态，水分可分为三种：

1. 外在水分（物理水分） 在开采、运输、储存及洗煤时附着于煤粒表面及大毛细孔中的水分称为外在水分。它以机械的方式与煤相联系，其蒸汽压等于纯水的蒸汽压。将煤放置在空气中，外在水分会自然蒸发，直至与空气的相对湿度达到平衡为止。失去外在水分的煤称风干煤。外在水分值与外界条件有关，而与煤质无关。

2. 内在水分（吸附水分） 将风干煤在 $102\sim 105^{\circ}\text{C}$ 温度下加热时所失去的水分称为内在水分。它被吸附于煤的内部表面或小毛细管中，其值与煤质有密切关系。变质程度越低的煤，其吸水能力越强，水分越高。泥煤、褐煤的水分为 $10\sim 50\%$ ，烟煤、无烟煤的水分为 8% 以下。煤的水分愈高，会增加热加工过程中的热量消耗，恶化热加工过程。在炼焦时，煤的水分每增加 1% ，炼焦时间将延长 $5\sim 10$ 分钟。水分越高，对气化过程越不利。

3. 结晶水 为煤中所含矿物质的结晶水。用一般的加热方法不能除去，只有在较高温度下才能除去。这种水是以化学方式（离子键或分子键）与矿物质相连接。如石膏（ $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），以及高岭土（ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）等的结晶水。

工业分析所测得的水分不包括结晶水，只包括外在水分和内在水分，称之为煤的总水分。

二、灰分

煤在一定温度下完全燃烧后所残留的物质称为煤灰。因为煤中矿物质在高温下要发生分解、脱水，因而燃烧后煤灰的组成并不完全与煤中矿物质的组成相同。但通常用灰分来表示煤中矿物质的含量。灰分系指在 800°C 左右完全燃烧后所剩煤灰占煤的重量百分数。

煤中矿物质是煤中除水以外的所有无机质的总称，一般是由各种硅酸盐、碳酸盐、金属硫化物和铁的氧化物等物质组成。煤中的矿物质按不同来源划分。

1. 原生矿物质 由成煤植物本身所含的矿物质组成。这种矿物质在煤中的含量很少，一般不超过 $1\sim 2\%$ ，但它很难用洗选的方法脱除。

2. 次生矿物质 在成煤过程的初期，由于自然界的多种原因而进入煤层中的矿物质。这种矿物质在煤中的含量一般也不高，但也有少数地质条件比较复杂的煤田或煤层的次生矿物质含量较高。

原生矿物质和次生矿物质总称为内在矿物质。内在矿物质通常很难用选煤方法除去，只有采用化学方法才能分离。

3. 外来矿物质 这种矿物质原来不存在煤层中，主要是在采煤过程中，煤矿的顶板、底板和夹石层的矸石混入煤中所形成的。矿物质的化学组成极为复杂，常见的有硅、铝、铁、镁、钙、钠、钾、硫及磷等元素，它们常以碳酸盐、硅酸盐、硫酸盐、硫化物、氯化

物及氧化物等形式存在于煤中。在矿物质中还发现有许多稀有元素，如锗、铍、镓和铈等，它们在煤中的含量虽然很低，但却比它们在地壳中的含量要高得多。外来矿物质可用洗煤方法除去。

由于煤灰是一种有害物质，因此灰分越低越好。灰分增高时不仅使煤的热值降低，而且当矿物质变成灰时还要吸收热量，排放炉渣时也带走不少热量。此外，煤的灰分越高，它在燃烧和气化过程中也就越容易结渣而影响正常工作。炼焦用煤的灰分对焦炭质量影响更大，如炼焦煤的灰分每增高0.8%，就使焦炭灰分增高1%，焦炭的强度下降2%。用它作高炉炼铁时，会降低高炉的效率，增加助熔剂的消耗量。因此，一般炼焦用煤都需要采用灰分小于10%的洗精煤。国家规定合格的炼焦精煤灰分最高不超过12.5%。

煤灰的熔融性是煤灰的一个重要性质，也是煤在工业应用中必须考虑的一个重要的特性。

煤灰熔融性过去通称为煤灰熔点。由于煤灰是各种金属与非金属的氧化物以及硫酸盐等的混合物，因此煤灰不可能有一个固定的熔化温度，而有一个熔化的温度范围。所以称煤灰的熔融性为煤灰熔点是科学的，但是现在仍有不少书刊和资料仍习惯地称其为煤灰熔点。

煤灰的熔融性是将煤灰做成高20毫米，底为每边7毫米的正三角形的角锥体，然后将其在弱还原性介质中加热（即缺乏自由氧，用 $H_2:CO_2=1:1$ 的介质）。当角锥体顶部变成圆弧状或发生倾斜时的温度称为变形温度，用 t_1 表示。对角锥体继续加热，当角锥体熔化成球状或逐渐弯曲，直至顶部坍塌于底板时的温度称为软化温度，用 t_2 表示。对角锥体再进一步加热，当煤灰沿底板流动，此时的温度称为熔化温度，用 t_3 表示。

当 t_1 和 t_3 间的温度差为100~200°C时，此灰渣称为短渣。这时，渣在冷却时粘度急剧增加，很快凝固、碎裂，故不易结渣，因此在固态排渣操作中，短渣有利。当 t_1 和 t_2 间的温度差在200~400°C时，此灰渣则称为长渣。这时，渣在冷却时粘度增加很慢，较难凝结，长时间保持粘性，易结渣，所以在液态排渣操作中，长渣较为有利。

另外，灰渣在熔融时，温度越高，灰渣的粘度越低，即流动性越好。当渣的粘度为100泊时，它具有较好的流动性。有时也将灰渣的粘度为100泊时的温度称为灰渣的自由流动温度，用 t_4 表示。 t_4 和 t_3 的温度差一般在50~325°C范围内。 t_4 值小，则说明渣的流动性好，对液态排渣操作有利。

煤灰的氧化物对煤的熔融温度影响很大。当煤灰中的三氧化二铝含量高时，其煤灰的软化温度 t_2 就高。如三氧化二铝含量高于40%时，其软化温度 t_2 一般都超过1500°C，三氧化二铝含量大于30%时，其软化温度也多在1300°C以上。而灰中的三氧化二铝含量低时，其煤灰的软化温度 t_2 一般较低。氧化钙、氧化镁、氧化钾和氧化钠等碱性氧化物也都会降低煤灰熔融温度。当煤灰中的氧化钙特别高时，则煤灰组分与熔融温度的关系就不符合上述规律。例如，煤灰组分中氧化钙含量超过30%时，则氧化钙反而提高了煤灰熔融温度。二氧化硅含量与煤灰熔融温度一般不甚明显，但当二氧化硅含量为45~60%时，煤灰熔融温度随二氧化硅含量的增高而降低。

三、挥发分和固定碳

在隔绝空气的条件下,将一定量的煤样在温度 900°C 下加热七分钟,所得到的气态物质(除去其中的水分)称为煤的挥发物。而挥发分是指挥发物占煤的重量百分数。加热时残留下来的固体称为焦饼,灰全部转入焦饼中,焦饼的重量减去灰的重量就是固定碳的重量。

煤中的水、灰、挥发物与固定碳重量的总和应等于煤样的重量。

煤的挥发物的主要组分为碳氢化合物、碳氧化合物、氢气和焦油蒸气,它们是煤中各组分在高温下分解的产物。煤的挥发分与煤的种类、变质程度密切相关,随着变质程度的加深,挥发分有规律地减少。此外,一般来说腐泥煤的挥发分比腐植煤高。藻煤的挥发分为 $68\sim 86\%$,腐植煤的挥发分为 $2\sim 55\%$,越是变质程度低的煤如泥煤、褐煤挥发分越高,烟煤次之,无烟煤的挥发分最低。

煤的挥发物组成和煤的变质程度有关,随着煤的变质程度加深,煤的挥发物组成中的氢气和碳氢化合物含量增高,而碳氧化合物含量减少。

煤的挥发分测定方法简单易行,而且能反映出煤的许多重要特性。如根据煤的挥发分及其它性质,即能初步确定该种煤的煤化程度、热值以及焦油产率等各种重要性质。因此,几乎世界各国都采用可燃基挥发分 V^r 作为煤炭分类的一个主要指标。

在炼焦工业中各种配合煤的综合平均挥发分 V^r ,也是配煤炼焦的重要指标。如我国各主要焦化厂的配煤平均挥发分 V^r 采用 $28\sim 34\%$,这样既能使焦炭的强度满足不同类型高炉的需要,又能使焦化副产品(如焦油、苯、氨水和煤气等)的产率增高,有利于炼焦煤的综合利用。

四、煤的热值

煤的热值是指每单位质量的煤完全燃烧所产生的热量。

煤的热值可用氧弹测热计测定,其测得的热值称为煤的弹筒热值。在测定的过程中,煤在高压氧气中燃烧时,煤中的硫和氮元素被氧化并溶于水中,形成硫酸和硝酸。由于这些过程都是放热反应,因此应以煤的弹筒热值减去硫酸和硝酸的生成热,才能得到煤的高热值。

由于测煤的高热值时,生成水呈液态,而实际上燃烧时,生成水呈气态蒸发了。因此,在工程实用中往往是将煤的高热值减去生成水的汽化热,即取煤的低热值。

煤的热值与煤化程度有关。一般来说,泥煤中的纯煤(指不包括水、灰的煤)高热值最低,褐煤次之;而无烟煤的高热值则又低于烟煤,这是因为烟煤的挥发分高于无烟煤。在烟煤中则以肥煤的高热值最高。而在无烟煤中,则随着碳的含量增加其高热值降低。

第三节 煤的有机组成和无机组成

各种不同种类的煤都是由无机物和有机物两部分所组成。无机物包括水和矿物质,基本上是无用的。有机物是煤的主要组成部分。煤的热加工利用途径主要由有机物的组成和性质来决定。因此,研究煤的有机物组成、结构及性质具有重要意义。煤的有机组成极为

复杂，它与生成煤的原始物质、生成过程有密切关系。到目前为止，对其结构的了解还很不充分，还不能直接测定煤的有机物，因其中大多数有机化合物在进行分析时会发生分解。因此，一般只能进行煤的元素分析，测定其元素组成，也就是测定煤中的碳、氢、氧、氮和硫等元素的百分含量，以它作为煤的特性。但煤的元素组成并不能表明煤中含有哪些化合物，因而也不能充分肯定煤的性质。比如有的煤尽管其碳、氢、氧的含量相同，但它们的性质却各不相同。可是与煤的其它特性结合起来，元素组成就能帮助我们判断煤的化学性质。研究发现，各元素在煤中的含量随煤的种类、产地和变质程度不同而异。随着变质程度的加深，碳含量不断增加，氢和氧的含量则不断减少，这点可以用煤的分子有机结构来说明。煤的有机物是一种高分子叠合物，主要由稠环组成，稠环周围有许多侧链，侧链上有官能团和基，碳大部分集中在稠环里，而氢和氧大部分在侧链上，在变质过程中，稠环扩大，侧链断裂，因此形成的煤中碳含量增加，氢和氧减少。

一、煤的元素分析

煤中有机物各元素的含量可根据国家颁布的元素分析方法进行测定。

(一) 碳

碳是煤中有机物的主要组分，其含量随煤变质程度的加深而增加。泥煤中碳含量平均为60~70%，褐煤中为70~80%，烟煤中为80~90%，无烟煤中为90~95%，甚至高达98%。碳是构成稠环的主要元素，氧、氮和硫等则包含在侧链内。在加热过程中，侧链首先断裂，而残余部分聚合起来，形成碳含量增加的大分子。为了避免煤中碳酸盐类矿物质受热分解放出二氧化碳，从而影响碳含量计算的准确性，在煤样燃烧前应先进行预处理，以除去碳酸盐及其它矿物质。

(二) 氢

氢也是煤中有机物的主要组分，其含量随变质程度的加深而减少。泥炭中氢含量可达6%，褐煤为5~6%，烟煤为4~5%，无烟煤为1~3%。腐泥煤的氢含量达6~14%。氢的反应能力比碳强，热加工时，氢以各种气态产物逸出。

煤中碳和氢含量的测定方法与有机元素分析相同。在800℃温度以下，使一定量煤试样在试管中完全燃烧，测定燃烧生成的二氧化碳和水蒸气量，从而计算出碳和氢的含量。

(三) 氧

煤的有机物中氧的含量在较大范围内变化，且随变质程度加深而减少，泥煤中氧含量为30~40%，褐煤中为10~30%，烟煤中为2~10%，无烟煤中仅有2%左右。氧是煤中反应能力最强的元素，它与碳结合于侧链中，加热时首先逸出。变质程度低的煤种，含有较多含氧侧链，因而加热时易于断裂。

(四) 氮

煤的有机物中氮的含量较少，约为0.05~2%。氮含量与变质程度无关。在干馏时氮形成氨和吡啶等化合物而逸出。在后处理过程中要回收这些重要的化工产品。

(五) 硫

煤的有机物中所含的硫称为有机硫(S_o)。在煤的矿物质中含有硫铁矿硫($S_{i.s}$)和硫酸盐硫($S_{s.s}$)，因有机硫和硫铁矿硫在燃烧时能生成二氧化硫，所以称之为可燃性硫

(S_o)，硫酸盐硫通常在燃烧时不能被氧化，残留在灰中称为不可燃硫。元素分析时，测定煤中的总含硫量(S)。不同的煤中硫含量的差别很大，从0.1%至10%不等。我国东北产的各种煤含硫量一般都在1%以下。在我国按煤中含硫量多少而对煤进行分级。当煤中含硫量(绝对干燥基)小于1.5%时为低硫分煤；为1.5~2.5%时为中硫分煤；为2.5~4.0%时为高硫分煤；大于4%时则为特高硫分煤。

硫是煤中一个有害组分，原因如下：

1. 在煤的储存中，硫化铁氧化放出热量，能加速煤的风化和引起自燃。
2. 硫在煤中燃烧时生成二氧化硫，危害人体健康，对设备亦有强烈的腐蚀作用。
3. 煤干馏所得的焦炭中的硫化物会降低焦炭质量，当焦炭用于炼铁时，焦炭含硫量每增加1%，溶剂消耗量增加12%，焦炭消耗量增加10%，高炉生产能力降低约2%。

由于硫的严重危害性，在元素分析时硫是必须测定的指标。

二、分析结果的表示方法和基准的换算

由于煤中水分和灰分变动很大，在分析时必须采用同一基准进行换算，否则计算数据将完全失去意义。

通常采用的基准有以下几种：应用基，包括煤的全部水分在内的煤试样。分析基，实验室试样或分析试样，不包括煤的外在水分。绝对干燥基，不包括煤的外在水分及内在水分。可燃基，只包括煤的可燃组分。有机基，仅包括煤的有机组分。它们分别以角标 y 、 f 、 g 、 r 和 j 表示。煤的工业分析和元素分析组成如图1-1-1所示。

水分、灰分、挥发分和固定碳分别以 W 、 A 、 V 和 $C_{f,i}$ 表示。

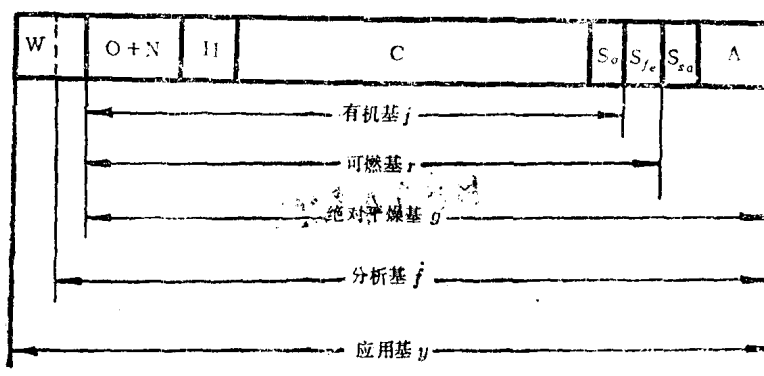


图 1-1-1 煤的工业分析和元素分析组成示意图

煤的元素分析和工业分析结果以各种基准表示时的计算方法

1. 以应用煤为基准，简称应用基。

$$C^y + H^y + O^y + N^y + S^y + A^y + W^y = 100\%$$

及 $V^y + C_{f,i}^y + A^y + W^y = 100\%$

2. 以风干煤为基准，称为分析基。

$$C' + H' + O' + N' + S' + A' + W' = 100\%$$

及 $V' + C_{f,i}' + A' + W' = 100\%$

3.以绝对干燥基为基准,称为绝对干燥基

$$C^g + H^g + O^g + N^g + S^g + A^g = 100\%$$

及

$$V^g + C_{f,i}^g + A^g = 100\%$$

4.以可燃物为基准,称为可燃基

$$C^r + H^r + O^r + N^r + S^r + S_{f,e}^r = 100\%$$

及

$$V^r + C_{f,i}^r = 100\%$$

5.以有机基为基准,称为有机基

$$C^j + H^j + O^j + N^j = 100\%$$

以某矿煤的工业分析为例,说明各种基准的表示方法见表1-1-1。

各种基准的表示方法

表 1-1-1

指 标	所 应 用 基 准			
	应用基 (y)	分析基 (f)	绝对干燥基 (g)	可燃基 (r)
水分(W%)	3.50	1.13	—	—
灰分(A%)	15.61	15.99	16.18	—
挥发分(V%)	26.06	26.70	27.02	32.20
固定碳(C%)	54.83	56.18	56.80	67.80
总 计 (%)	100.00	100.00	100.00	100.00

通常要求将实验室的分析结果换算成所要求的基准来表示。一般规定灰分和总含硫量必须换算成以绝对干燥煤为基准,挥发分以可燃物为基准,为此必须进行基准的换算。

若以X表示所要求的基准时,该分析指标的百分含量为

$$X = KX_0 \quad (1-1-1)$$

式中 X_0 ——以原来基准表示的某一分析指标的百分含量;

K ——换算系数。见表1-1-2。

工业分析及元素分析结果基准换算表

表 1-1-2

	换算为下列基准时所用系数 K				
	应 用 基	分 析 基	绝 对 干 燥 基	可 燃 基	有 机 基
应用基	1	$\frac{100}{100 - W_{ws}}$	$\frac{100}{100 - W^y}$	$\frac{100}{100 - W^y - A^y}$	$\frac{100}{100 - W^y - A^y - S^y}$
分析基	$\frac{100 - W_{ws}}{100}$	1	$\frac{100}{100 - W^f}$	$\frac{100}{100 - W^f - A^f}$	$\frac{100}{100 - W^f - A^f - S^f}$
绝对干燥基	$\frac{100 - W^y}{100}$	$\frac{100 - W^f}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^g}$	$\frac{100}{100 - A^g - S^g}$
可燃基	$\frac{100 - W^y - A^y}{100}$	$\frac{100 - W^f - A^f}{100}$	$\frac{100 - A^g}{100}$	1	$\frac{100}{100 - S^r}$
有机基	$\frac{100 - W^y - A^y - S^y}{100}$	$\frac{100 - W^f - A^f - S^f}{100}$	$\frac{100 - A^g - S^g}{100}$	$\frac{100 - S^r}{100}$	1

注: 1. S^y 、 S^f 、 S^g 、 S^r ——分别是以应用基、分析基、绝对干燥基、可燃基为基准的总硫量。

2. W_{ws} ——表示外在水分。

3. 按上表换算的固定碳不包括无机碳,即碳酸盐中的碳,而灰分中包括碳酸盐。