

吴永宽 编译
汪寅人 等审订

现代煤炭化学 工艺学

煤炭工业出版社

81-62
291
C.2

现代煤炭化学工艺学

吴永宽编译 汪寅人等审订

煤炭工业出版社

现代煤炭化学工艺学

吴永宽编译 汪寅人等审订

煤炭工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本850×1168^{1/32} 印张 10^{1/2} 插页1

字数 276千字 印数1—3,000

1981年2月第1版 1981年2月第1次印刷

书号15035·2324 定价1.40元

编译者的话

煤炭的蕴藏量非常丰富，它在今后的能源组成中所占比重日益增长，煤炭化学工业也随之而获得更大的发展。

这本书根据日本技报堂出版株式会社1977年版同名著作编译。全书从煤炭化学工业的发展着眼，系统阐述煤炭综合利用的有效途径，包括煤的成因、性质和分类，各种煤化学产品的提取、加工和利用。书中重点介绍煤炭干馏、气化和液化的原理，工艺和流程，各种煤炭化学加工工艺的特点及其技术经济分析，当前的研制情况和发展远景等，可供煤炭化学加工工业各部门的工程技术人员、科研设计人员和大专院校有关专业的师生学习使用，对各有关专业的技术工人也有很大的参考价值。

本书由谢可玉和吴春来同志进行技术校阅，汪寅人同志作全书的审订工作；在编译过程中，承蒙煤炭科学研究院煤化学研究所领导及有关同志的大力支持和帮助，在此一并表示由衷感谢。

由于水平所限，谬误之处在所难免，敬请读者指正。

1979年11月

35708

目 录

第一章 煤 炭	1
第一节 煤的分类	2
第二节 煤的生成	6
第三节 煤的分析和试验	9
第四节 煤的物理性质	16
第二章 煤的干馏与煤化学产品	17
第一节 概述	17
第二节 煤的干馏产品	22
第三节 焦油蒸馏经验公式	31
第四节 煤的干馏条件与煤焦油性质的关系	32
第三章 煤干馏成分的检验及工业分离精制	40
第一节 概述	40
第二节 中性成分的工业分离精制	45
第三节 酸性成分的工业分离精制	73
第四节 碱性成分的工业分离精制	80
第五节 煤炭干馏成分汇总	89
第四章 煤干馏成分的合理利用	128
第一节 几种合理利用方法	128
第二节 空气气相氧化法制取有用物质	134
第五章 焦炉煤气在化学工业中的应用	145
第一节 概述	145
第二节 借重整法利用焦炉煤气	148
第三节 借深冷分离法利用焦炉煤气	149
第四节 同时利用炼铁厂的焦炉煤气与高炉煤气	150
第六章 煤的气化	151
第一节 煤的气化反应	153
第二节 煤炭气化工艺的分类	156
第三节 加氢裂解法	157
第四节 完全气化法	171

第五节	接触法	204
第六节	煤炭气化工艺研究现状	213
第七章 煤的液化		218
第一节	煤的液化反应和方法	218
第二节	直接加氢液化法	219
第三节	萃取加氢液化法	240
第四节	干馏液化法	258
第五节	合成液化法	264
第六节	溶剂处理液化法	271
第七节	日本的液化技术	271
第八节	煤炭液化工艺研究现状	283
第八章 粘结性沥青和沥青焦		288
第一节	粘结性沥青(电极粘结剂)	288
第二节	沥青焦	290
第九章 碳 黑		299
第一节	碳黑的制造方法	300
第二节	碳黑的特性	303
第十章 碳素制品		306
第一节	碳的生成和石墨化	307
第二节	碳素材料的特性	308
第三节	人造石墨电极	309
第四节	碳精电极	311
第五节	原子反应堆用石墨	311
第六节	碳纤维	315
第七节	碳粒	319
第八节	其他碳素制品(特殊碳素产品)	321
第十一章 煤的直接利用		322
第一节	用煤的缓慢加氢分解法制取煤化学产品	322
第二节	煤的氧化分解	323
第十二章 煤化学工业与环境保护		326
第一节	防止大气污染的技术	326
第二节	水质污染的预防	328
第三节	其他	329

第一章 煤炭

煤是一种固体可燃矿物。由于地壳和地形等的变化，古代的植物被覆盖在地表下面，经过长时间的地压和地热作用而碳化、变质，逐渐形成了煤。

直到18世纪以后，人们才认识到，煤是由古代地球上生长繁茂的植物变成的。迄今为止，很多科学工作者又做了大量研究工作，现在对煤的成因已基本作出定论。地质时代不同，成煤的原始植物也不同。在太古代(约6亿年以前)，成煤植物主要是羊齿类和木贼类等低级植物；在新生代(2500万年前)，主要是针叶林和阔叶林等高级植物。经过漫长的地质年代所形成的煤，其性质和产状等是多种多样的。目前，还不能说把它的本质都搞清楚了。

在一般情况下，人们所说的“煤”，概念比较模糊，涉及的范围很广。它包括泥炭、年青褐煤(柴煤)、褐煤、烟煤和无烟煤等腐植煤，残植煤以及腐泥煤，种类繁多。

已碳化的不成层的化石(碳化木)和高灰分的碳质页岩，在开采和利用方面都没有经济价值，因此，在商业上不能把它们当作煤。通常所说的煤，是指烟煤。在统计数字中，煤一般包括质量较好的褐煤、烟煤和无烟煤，而不包括泥炭和低质褐煤。本书所谈的煤，是指广义上的煤。

煤呈层状赋存于地层中，有深有浅。作为一次能源利用时，浅部的煤一般多用露天开采，深部的煤则用地下开采。煤是最早被开采和利用的固体燃料，它促进了近代产业革命的兴起。在尚未被利用的能源资源中，煤是储量最大的一种固体燃料。特别在目前，石油价格急剧上涨，一度被认为没有利用价值的褐煤、高硫分和高灰分的低质烟煤，由于储量丰富，容易开采，研究利用它们以代替石油，是急待解决的任务之一。

第一节 煤 的 分 类

对于煤的分类，历来就有不同的方法，有的从学术角度上来分；有的从用途和销售角度来分。在前一种分类方法中，有的按煤化程度分类，有的按煤的成因（生物化学的）分类。在后一种分类方法中，有的按燃烧和干馏时的状态分类，有的按用途和粒度分类，等等。

1. 按煤化程度分类

对于天然煤化作用有很多学说，但大多数观点都趋向于生物化学变化和加压干馏；即由碳(C)、氢(H₂)和氧(O₂)等组成的植物，在成煤过程中逐渐失去二氧化碳(CO₂)、水(H₂O)和少量的甲烷(CH₄)，变成含碳较多、含氧较少的成煤物质。煤化程度最低的是泥炭，煤化程度最高的是无烟煤。但是，植物经过不同的煤化阶段最后变成无烟煤这种观点，证据是不充分的。

如果按煤化程度来分，一般可以将煤分成泥炭、年青褐煤(柴煤)、褐煤、烟煤和无烟煤等。有时又把煤化程度较低的烟煤称为次烟煤，把煤化程度较低的无烟煤称为半无烟煤。年青褐煤(柴煤)也是褐煤，不过，它的煤化程度较低而已。

这是一种综合的分类方法。它反映含煤地层的地质年代及成煤物质的各种性质，在国际标准中反映地质年代和煤种间的关系（表1-1）。

在日本煤的分类方案中，煤化程度较低的煤，以纯煤的可燃基高位发热量为分类指标；煤化程度较高的煤，以燃料比（即纯煤的固定碳与挥发分之比）为分类指标（表1-2）。另外，也有以元素分析中的含碳量为指标来分类的。很早以前，日本也采用过以燃料比、水分、挥发分为指标的分类法（见表1-8）。总之，由于煤的产地不同，其性质也不同，因此早先并没有国际通用的统一分类标准。

2. 按煤的成因分类

由于原始成煤物质生长的地质年代和地区不同（是陆生植物

表 1-1 地质年代与煤种的关系

地质年代	代、纪开始的时间 (百万年前)	有代表性的煤种	日本的示例
新生代	第四纪	泥炭	泥炭、年青褐煤、褐煤
	晚第三纪		褐煤
	早第三纪		
中生代	白垩纪	褐煤	烟煤
	侏罗纪	烟煤	(主要是第三纪)
	三叠纪	(主要是石炭纪)	
晚古生代	二叠纪	无烟煤	无烟煤
	上石炭纪		
	下石炭纪		
早古生代	泥盆纪		
	志留纪		
	奥陶纪		
	寒武纪		
原古代	590		
	1240		

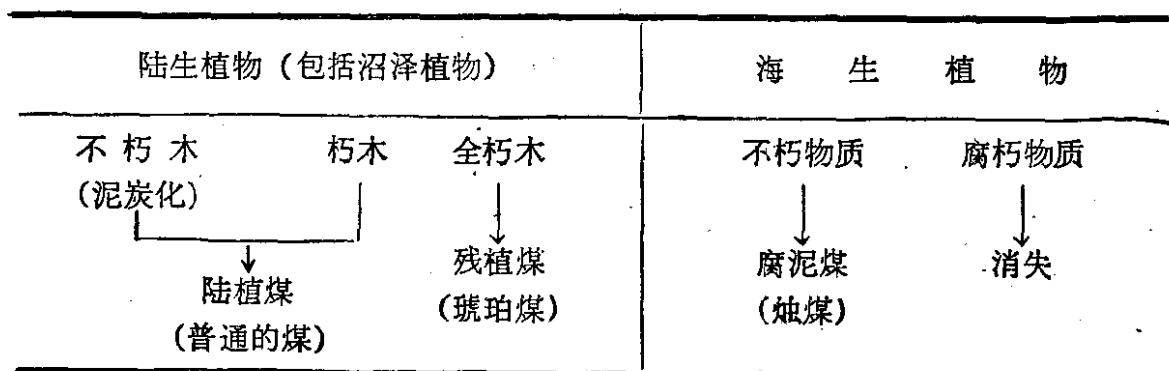
还是类似藻类的海生植物)，使成煤植物的成分有很大差异。因此，煤的性质不仅取决于煤化程度，同时也决定于成煤植物的性质。对于褐煤和烟煤，就不能只看煤化程度的差异，也应考虑其成煤植物的成分同样是有差别的。烟煤是由古代低级的裸子植物变成的，褐煤是由中生代的被子植物变成的。褐煤经过再长的地质年代，在地层中也不会变成烟煤。上述这种观点已被大多数人所接受，当然也有持其他不同观点的。

按煤的成因分类，主要是以原始植物及其生物化学变化、腐烂分解的变化为基础(表1-3)。由陆生植物(包括沼泽植物)生成的煤称为腐植煤，大多数煤炭都属于这一种。陆生植物完全腐烂，只剩下的树脂等部分生成的煤称为残植煤。海生植物形成的

表 1-2 日本煤的分类表(JIS M 1002,部分作了改动)

分 类		发热量(千卡/公斤) (无水无灰基)	燃 料 比	粘 结 性
煤 质	区 分			
无 烟 煤	A ₁		>9	非 粘 性
半无烟煤	A ₂		>4	
烟 煤	B ₁	>8400	>1.5	强 粘 性
	B ₂		<1.5	
	C ₁	>8100	>1	粘 结 弱 粘 结
	C ₂		<1	
次 烟 煤	D ₁	>7800	>1	弱 粘 结 非 粘 结
	D ₂		<1	
	E	>7300		非 粘 结
褐 煤	F ₁	<6800		非 粘 结
	F ₂	>5800		

表 1-3 按煤的成因分类(生物学分类)



煤称为腐泥煤。这种煤在地球上的储量极少，烛煤就属于这一种。

3. 根据干馏和燃烧时的特性分类

按干馏和燃烧时的特性，煤炭一般可分为非粘结煤、粘结煤(弱粘结煤、准强粘结煤和强粘结煤)、长焰煤、长焰气煤、气煤、焦煤、短焰焦煤、短焰煤、半无烟煤和无烟煤等几种。

4. 按用途分类

根据用途，煤炭可分为一般动力用煤，原料煤(一般多指焦煤)锅炉用煤，炼焦用煤和煤气发生炉用煤等。

5. 按煤的粒度分类

按照形状和粒度，煤炭一般可分为原煤（未分级的块煤和粉煤）、块煤（大于50毫米级）、中块煤（50~37毫米级）、小块煤（37~25毫米级）和粉煤（小于25毫米）等几种①。

6. 不同分类的煤炭与其用途的关系

采用不同分类方法确定的各种煤之间，界线并不是很严格的。煤的品种与用途之间的关系也是不严格的（表1-4）。作为今

表 1-4 采用不同分类法确定的煤种与用途的关系

按煤化程度分类	按干馏分类	按燃烧状态分类	按用途分类	主要用途
泥炭(草炭)	—	—	—	民用燃料
年青褐煤	—	—	—	普通燃料
褐 煤	非粘结煤	—	普通用煤 锅炉用煤	普通燃料。可用于发电、铁路、工厂锅炉
次烟煤	非粘结煤	长焰煤	普通用煤 锅炉用煤	普通燃料。可用于发电、铁路、工厂锅炉等
	极弱粘结煤	煤气用长焰煤 煤气用煤	普通用煤 煤气用煤 煤气发生炉用煤	普通燃料、煤气发生炉、城市煤气、化学工业用
烟 煤	非粘结煤	煤气用长焰煤 煤气用短焰煤	普通用煤 锅炉用煤 煤气发生炉用煤	普通燃料。可用于发电、铁路、工厂锅炉
	弱粘结煤	煤气用煤 炼焦煤	煤气用煤 炼焦煤 原料煤	冶金焦、城市煤气和化学工业用
	强粘结煤	炼焦煤 短焰焦煤	炼焦煤 原料煤	冶金焦、城市煤气和化学工业用
无烟煤 (包括天然 焦*)	非粘结煤	无烟煤	—	普通用煤，可用于锅炉、铁路

* 这里所指的是火成岩侵入煤层以后形成的天然焦。

① 这与国内和国际的通常分类规范不尽相符。——校者

后有发展前途的清洁燃料的原料，应以年青褐煤和烟煤为对象。

第二节 煤的生成

1. 植物的组分

植物的组成成分包括纤维素、半纤维素、木质素、树脂、油脂、蜡、蛋白质、矿物质和水分。植物的种类不同，其组成成分也不同。陆生的高等植物里，各种成分的比例大致是：纤维素占40~50%，木质素占20~30%，蛋白质占10~15%，油脂、蜡和树脂总共占1~5%；海生植物的藻类里，纤维素占10~20%，木质素占10%，蛋白质占20~30%，油脂占20~30%。

构成植物主要成分的元素组成如表1-5所示。植物物质的元素

表 1-5 构成植物主要成分的元素组成

植物成分	C (%)	H (%)	O (%)	其他(%)
纤维素	44.4	6.2	49.4	
半纤维素	44~49	6	45~50	
木质素	65~67	5.5~6.5	27~29	
树脂	78~80	9~10	10~11	
油脂	74~78	10~13	9~16	
蜡	80~82	13~14	4~7	
蛋白质	51~54	7	20~25	N 16~18 S 0.5~1
木材(参考值)	50	6	44	

组成基本保持稳定，即C占50%，H占6%，O占44%，与植物的种类无关。前面所说的纤维素、半纤维素、油脂、蜡和蛋白质是属于脂肪族化合物，木质素和树脂则属于芳香族化合物。

1) 纤维素

纤维素属于多醣类高分子物质的分子式以 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示。它的化学性质很稳定，生物化学性质容易分解；与氧起反应时会被水解，变成低聚合度的碳氢化合物。纤维素的化学结构如图1-1所示。

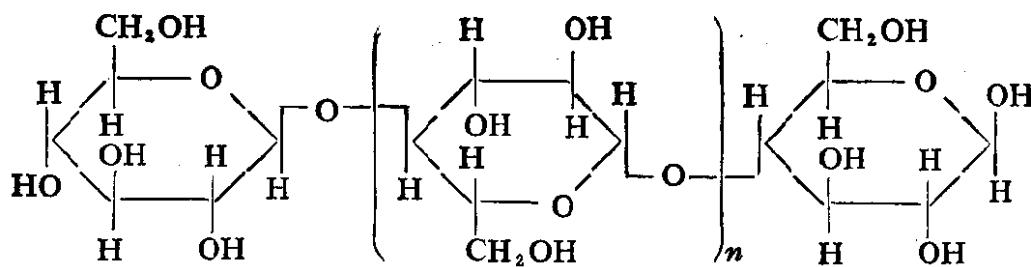


图 1-1 纤维素的结构

2) 半纤维素

它的基本结构与纤维素很类似，但不稳定，水解后要变成己糖或戊聚糖。

3) 木质素

木质素是以苯丙烷为骨架的单体结构聚合而成的一种网状高分子化合物，其化学结构还不清楚。它的芳香核的单体结构图1-2。木质素的化学性质稳定，与氯化合后变成可溶性物质，还能溶于亚硫酸盐。

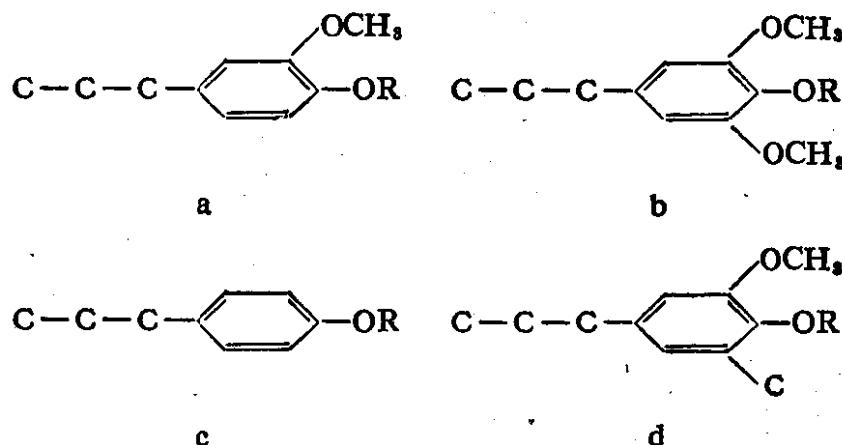


图 1-2 木质素的基本结构

在图中，R为H，别的单体结构和碳氢化合物侧链结构中尚有许多不明之处。针叶树的基本结构为a和d，阔叶树的基本结构分别为a、b和d。

4) 树脂

树脂是一种萜烯系化合物。松脂是由松香亭酸 ($C_{20}H_{30}O_2$) 组成，可以形成含有苯核和环烃核的化合物。树脂的化学性质和生物化学性质都很稳定，在常温下不挥发、不溶于水，可溶于乙醇及别的有机溶剂。

5) 油脂

它的主要成分为脂肪酸和甘油的甘油三脂。生物化学性质不够稳定，水解后变成脂肪酸，较为稳定。

6) 蜡

蜡的化学性质和生物化学性质都很稳定。

7) 蛋白质

蛋白质的性质不稳定，水解后可变成腐植酸和脂肪酸。在一般情况下，蛋白质中含有少量的硫。蛋白质中的氮和硫，是煤中各种氮和硫的来源。

2. 煤化作用

煤化作用分为两个阶段：一个阶段是泥炭化以前的腐植化过程，另一个阶段是指泥炭被覆盖在地层深部，经过加压干馏的煤化过程。广义上说，煤化作用，包括这两个阶段；狭义上说，一般都指后一阶段。

关于煤的腐植化过程，以前有很多学者发表各种学说进行争论，其中相当多的人是从人造煤的观点推论的。1910年，西德古植物学家H.波特涅关于腐植化过程的观点，博得了日本学者的高度评价，成为煤化过程第一阶段的一般观点。波特涅认为，陆生植物在地表上枯死，遇到空气中的喜氧细菌进行分解，变成二氧化碳、水和甲烷等，而后腐烂；只有生物化学性质稳定的树脂，作为残植煤而被保留下来，其它的都分解掉了。植物被埋在深水里，隔绝空气，虽然也受到厌氧细菌的作用，但作用微弱，没有腐烂，在长时间内泥炭化了。

从前，解释腐植化过程有纤维素观点和木质素观点。上述两种观点的区别，在于成煤植物主要成分是纤维素还是木质素。这两种观点都是西德学者提出的。对此，日本的舟阪渡等人根据人造煤的实验结果进行推论，提出新的纤维素观点。他认为，纤维素与木质素都参与煤的生成，之所以有粘结性煤和非粘结性煤，是纤维素与木质素对煤的生成所起作用的程度不同而已。

第一阶段生成的泥炭，由于地壳变动，上部覆盖着土和砂，

加上地压和本身的分解热、地热或火山热等作用，进行加压干馏产生脱水、脱二氧化碳和脱甲烷等反应，不断进行碳的缩合变化，这就是第二阶段。各种煤就是由于这种加压干馏诸条件的不同而形成的。

第三节 煤的分析和试验

构成煤的各种有机物是很复杂的。迄今为止，还不能说煤的这个问题都搞清楚了。在一般情况下，煤很难象简单的化合物那样，当作某一特定的物质来加以说明。因此，为了表示煤的成分，有的从科研角度，有的从工业利用角度进行必要的分析和试验。先进的工业国已把这些分析和试验方法标准化了。为了研究和利用方便，一些研究单位和企业还各自规定了一些试验方法和试验项目。

煤的分析项目包括工业分析、元素分析、示性分析和岩相鉴定等；试验项目包括热分解、溶剂萃取、利用化学试剂的X射线衍射和红外光谱试验等。

1. 工业分析

工业分析表示煤的基本性质，它包括水分、灰分、挥发分和固定碳含量等4种成分分析，各种成分用百分数表示。工业分析是煤炭销售中不可缺少的一项内容。在一般情况下，还要测定全硫分和发热量，作为判断煤质的标准。煤的工业分析法已编入日本工业标准JIS里，用规定的定量方法分别测出煤中水分、灰分和挥发分百分数，从100%里减去水分、灰分和挥发分产率，就得到固定碳含量。分析试样以干基表示时，是除去水分后煤中其他3种成分的含量百分数。

表1-6是国内外主要煤炭的工业分析结果示例。

1) 水分

把空气干燥状态下的煤样放在105~110℃的条件下干燥一小时后所减少的重量，称为与空气湿变达到平衡状态时煤所吸附的水分。有时也把它称为物理吸附水分或固有水分。一般来讲，煤

表 1-6 煤的工业分析结果

品 名	水分 (%)	灰分 (%)	挥发分 (%)	固定碳 (%)	全硫分 (%)	发热量 (大卡/公斤)	备注
日本煤	夕张特粉	1.5	6.4	42.5	49.6	0.25	7930 炼焦煤
	夕张块	1.1	12	42.4	44.5	0.25	7300 普通燃料
	太平洋	6.1	10.1	45.9	37.9	0.2	6700 普通燃料
	三池粉	1	8.2	41.5	49.3	1.3	7780 炼焦煤
	三池特块	1	13.8	41.4	43.8	2.96	7370 普通燃料
	常盘(好间)煤	9.3	24.6	36.5	29.6	1.8	5000 普通燃料
	宇部煤	10.5	12	40	37.5	1.09	5760 普通燃料
	山阳无烟煤	1.5	21.3	8.3	68.9	0.26	6400 普通燃料
进口煤	美国低挥发分煤	1.6	6.4	17	75	0.8	7930 炼焦煤
	美国中挥发分煤	1.6	5.6	24.5	68.3	0.82	8072 炼焦煤
	美国高挥发分煤	1.8	5.4	32.3	60.5	0.78	8000 炼焦煤
	澳大利亚粘结煤	2.2	6.5	27.3	64	0.45	7780 炼焦煤
	澳大利亚弱粘结煤	2.8	8.8	34.3	54.1	0.45	7290 炼焦煤
	苏联库茨涅茨克煤	3.1	7.1	38.7	51.1	0.7	7470 炼焦煤
	波兰煤	1.7	6.1	26.5	65.7	0.7	8020 炼焦煤
	越南鸿基无烟煤	1.8	3.9	6.9	87.4	0.48	8170 普通燃料

化程度越低，煤的质地就越不致密，因而煤里的水分就越高。例如，在日本煤的分类法里，泥炭的水分高于20%，年青褐煤和褐煤的水分为6~20%①。烟煤的水分低于6%。

外在水分是指地下水和雨水附着在煤上的水分（也叫附着水分），虽然它与煤的本质没有直接关系，但在销售时就有影响。煤的外在水分与分析煤样水分之和，称为煤的全水分。化合水分，也叫结合水分，从煤的本质上说，它是处于一种化合状态，而且在无机物中它是作为结晶水存在的，与煤化程度无关，即使加热到100℃，化合水分也不会析出。

2) 灰分

灰分是指煤中矿物杂质经燃烧后残留下来的无机氧化物，其含量变化范围为百分之几至百分之几十，与煤化程度无关。灰分越高，越不利于工业利用。煤炭采出以后，一般是用洗选的方法

① 泥炭和褐煤的水分都很低，疑有误。——校者

尽力降低灰分，使之成为理想的商品煤。煤的洗选，主要是利用比重差别使煤与矸石分离的过程。

灰分的定量法比较简单，即把煤样加热到800℃，烧掉煤中的有机质，称出残留物的重量。煤灰的成分（表1-7）一般都是二氧化硅（ SiO_2 ）、氧化铝（ Al_2O_3 ），三氧化铁（ Fe_2O_3 ），氧化钙（CaO），氧化镁（MgO）和碱金属的氧化物（ Na_2O 、 K_2O ）等。除此以外，还含有一些微量稀有元素。灰熔点一般在1200~1500℃之间。在一般情况下，煤的灰熔点越高越好，特别是气化用煤和锅炉用煤，灰熔点更是一项重要指标。

表 1-7 煤中灰分的矿物组成(引自《燃料便览》)

成 分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$	SO_3
含量(%)	40~60	15~35	5~25	1~15	0.5~8	1~4	1~20

3) 挥发分

煤中挥发分是指在一定温度下干馏时析出的气体和焦油等可挥发的部分。把煤样在950℃的温度下急骤加热7分钟，从减少的重量中减去分析煤样的水分，就是挥发分产率(%)。一般来讲，煤化程度越低，煤的挥发分越高。泥炭、年青褐煤和褐煤的无水无灰基挥发分高于50%，烟煤低于50%，无烟煤只有百分之几。日本煤的挥发分产率一般都高于其他国家的煤。

粘结煤是指挥发分为16~40%的烟煤。一般来讲，挥发分高的煤，粘结性较差，挥发分低的煤，粘结性强，一般以中等挥发分煤的结焦性好。但是，并非所有挥发分为16~40%的烟煤都有粘结性，也有的属于非粘结性煤。由于挥发分在燃烧时很容易析出，生成火焰而燃烧，因此，煤的挥发分越高，燃烧时火焰越长，越明亮。

4) 固定碳

固定碳与挥发分相反，在干馏过程中成为焦炭留下来。固定碳可以燃烧，生成废气。