

江苏高校品牌专业建设工程资助项目
矿物加工工程“卓越计划”系列教材



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
中国矿业大学教材建设工程资助教材

煤炭加工利用概论

主编 孟献梁 武建军
主审 解京选

第三版

Meitan Jiagong Liyong Gailun



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
中国矿业大学教材建设工程资助教材

煤炭加工利用概论

主 编	孟献梁	武建军
副主编	周 敏	吴国光
	张双全	王章国
主 审	解京选	



中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

煤炭加工利用概论/孟献梁,武建军主编.—3版.—徐州:中国矿业大学出版社,2018.1

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3287 - 8

I. ①煤… II. ①孟…②武… III. ①煤炭—化学加工—加工利用—概论 IV. ①TQ536

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 243873 号

书 名 煤炭加工利用概论
主 编 孟献梁 武建军
责任编辑 褚建萍
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 22.25 字数 560 千字
版次印次 2018年1月第3版 2018年1月第1次印刷
定 价 36.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤炭是我国的主体能源,支撑着国民经济持续、稳定、快速发展。据统计,煤炭在我国一次能源生产和消费结构中的比例分别占到 76% 和 69%,86% 的发电能源、70% 的工业燃料和动力、60% 的民用商品能源和 70% 的化工原料都是由煤炭提供的。实践证明,煤炭是中国能源安全的基石,煤炭产业是关系国家经济命脉的重要基础产业。

按照我国能源发展战略,到 2020 年,一次能源消费总量控制在 48 亿 t 标准煤左右,煤炭消费总量控制在 42 亿 t 左右。煤炭的加工与利用,其主要目的是提高煤炭的热能利用率,减少环境污染,减轻运输压力,提高经济效益。毫无疑问,煤炭的合理加工和利用是十分重要的技术途径和手段。

近年来,我国的煤炭加工工业发展十分迅速,尤其是煤化工工业不断发展壮大,煤炭加工利用技术进步速度加快,新设备、新工艺、新技术层出不穷。随着煤炭加工业的迅速发展,目前的煤炭加工技术人员已不能满足发展的需要。因此,为了改变此状况,需要培养大批煤炭加工工程技术及管理人员,提高其工程技术素质,我们在许志华教授编写的《煤炭加工利用概论》的基础上,组织相关专家对其进行了修订再版。本次再版除了对原有章节修改和更新以外,新增加了褐煤提质及煤基化学品合成内容。

全书的编写力求内容简明扼要,图文并茂。各章内容自成系统,可单独讲授。

全书共分十二章,具体编写分工如下:第一、十一章由张双全编写;第二章由宋书磊编写;第三章由王章国和解京选编写;第四、八章由孟献梁和吴国光编写;第五、六章由武建军编写;第七章由周敏编写;第九章由彭耀丽编写;第十章由赵云鹏编写;第十二章由解京选编写。全书由孟献梁、武建军统稿,解京选主审,王大鹏和褚睿智进行书稿的校对工作。

由于时间仓促,书中难免存在缺点或不妥之处,希望读者批评指正。

编 者

2017 年 10 月

目 录

第一章 煤化学基础	1
第一节 煤的生成	1
第二节 煤有机质的大分子结构	3
第三节 煤的工业分析组成	5
第四节 煤有机质的元素组成	9
第五节 煤的理化性质	11
第六节 煤的工艺性质	15
第七节 中国煤的分类及不同煤种的性质	30
第二章 煤的筛分和破碎	35
第一节 筛分	35
第二节 破碎	44
第三节 磨碎	50
第三章 煤炭分选	54
第一节 概述	54
第二节 原煤的可选性	56
第三节 跳汰选煤	60
第四节 重介质选煤	71
第五节 浮选	77
第六节 其他选煤方法	87
第七节 选后产品的脱水	91
第八节 煤泥水处理	99
第四章 水煤浆	103
第一节 概述	103
第二节 水煤浆的质量要求与制浆技术要求	104
第三节 水煤浆添加剂	105
第四节 水煤浆制浆工艺	108
第五章 褐煤提质	115
第一节 概述	115

第二节	褐煤分选	116
第三节	褐煤脱水	118
第四节	褐煤热解提质	123
第六章	型煤与型焦	132
第一节	概述	132
第二节	粉煤成型机理	133
第三节	黏结剂和其他添加剂	138
第四节	型煤生产工艺	144
第五节	型焦工艺	155
第六节	型煤、型焦的质量指标与检测	165
第七章	煤炭焦化	168
第一节	焦炭的性质和用途	168
第二节	炼焦原理与配煤	172
第三节	炼焦炉及生产过程	176
第四节	非常规炼焦技术	189
第五节	炼焦化学产品的回收与煤气净化	192
第六节	煤气的冷却和输送以及焦油氨水的分离	195
第七节	煤气中氨的回收	197
第八节	煤气中粗苯的回收	200
第八章	煤炭气化	204
第一节	概述	204
第二节	煤炭气化原理	206
第三节	移动床气化	208
第四节	流化床气化	244
第五节	气流床气化	250
第六节	煤炭地下气化	258
第九章	煤炭液化	263
第一节	概述	263
第二节	煤炭直接液化	264
第三节	煤炭间接液化	279
第十章	煤基化学品合成	292
第一节	概述	292
第二节	甲醇及其衍生物	293
第三节	煤制烯烃	302

第四节 煤制天然气.....	307
第十一章 煤基炭素材料.....	310
第十二章 煤系共伴生矿物加工利用.....	317
第一节 概述.....	317
第二节 煤矸石的加工与利用.....	318
第三节 其他共伴生资源利用.....	339
参考文献.....	346

第一章 煤化学基础

第一节 煤的生成

煤是植物遗体经过生物化学作用和物理化学作用等复杂变化转变而成的沉积有机矿产,是多种高分子化合物和矿物质组成的混合物。从植物死亡、堆积到转变为煤要经过一系列复杂的演变过程,这个过程称为成煤作用。植物死亡后一般在沼泽水的覆盖或半覆盖下,经过生物化学作用,植物细胞结构遭受破坏,组织器官逐步消失,转化为颗粒细小的胶体状的泥炭或腐泥,这一过程称为泥炭化作用(或腐泥化作用);随着泥炭埋藏深度的加大,在上覆岩层的压力和地热温度作用下,泥炭经成岩作用转化为褐煤,褐煤再经变质作用逐步向烟煤和无烟煤转化。

煤的生成过程十分复杂,造成煤与煤之间的性质千差万别(主要体现在矿物质含量及煤的可选性、硫含量、煤岩组成、有机质的化学组成、发热量、黏结性等方面),不仅不同煤田的煤质差别较大,即使是同一煤田中不同煤层、不同采样地点的煤质,也有很大的不同。煤质的差异,是煤生成过程中各种因素综合作用的结果。其中主要是成煤物质、成煤环境和煤化作用程度决定了煤的组成、结构和性质。

一、煤是由植物形成的

人们发现,在煤层中常常有保存完好的古代植物化石,有时还可看到由树干变成的煤,有的甚至还保留了原来断裂树干的形状。利用显微镜可以观察到煤中存在着植物的某些原始组分,如细胞结构、孢子、花粉、树脂、角质层和木栓层等。这些事实充分证明煤是由植物形成的。

二、腐殖煤的成煤作用过程

高等植物转化为煤要经历复杂而漫长的过程,一般需要几千万年甚至上亿年的时间。高等植物在泥炭沼泽中首先转化为泥炭,然后逐步向褐煤、烟煤(长焰煤、气煤、肥煤、焦煤、瘦煤、贫煤)、无烟煤转化。整个成煤作用过程可划分为两个阶段,即泥炭化作用和煤化作用。煤化作用又分为成岩作用和变质作用两个连续的过程。泥炭向褐煤的转化称为成岩作用过程,褐煤向烟煤、无烟煤的转化称为变质作用过程。

(一) 泥炭化作用

由高等植物转化为泥炭的生物化学作用过程称为泥炭化作用。高等植物的遗体聚积在湖泊或沼泽中,构成植物细胞的物质在微生物参与下,不断降解,使植物细胞结构遭到不同程度的破坏,导致植物的组织器官消失,逐步变成颗粒细小、含水量极大的泥炭。一般认为,泥炭化过程中的生物化学作用大致分为两个阶段:第一阶段,在喜氧细菌的作用下,植物遗体中的有机化合物经过氧化分解和水解作用,转化为简单的化学性质活泼的化合物;第二阶段,在厌氧细菌作用下,分解产物相互作用,进一步合成新的较稳定的有机化合物,如腐殖酸、沥青等。这两个阶段不是截然分开的,在植物分解作用进行不久,合成作用也就开始了。

植物所有的有机组分和泥炭沼泽中的微生物都参与了成煤作用,而且各种组分对于形成泥炭与泥炭进一步转变成煤的过程均有影响,并在不同程度上决定着煤的性质。

湖沼中植物形成泥炭的过程如图 1-1 所示。

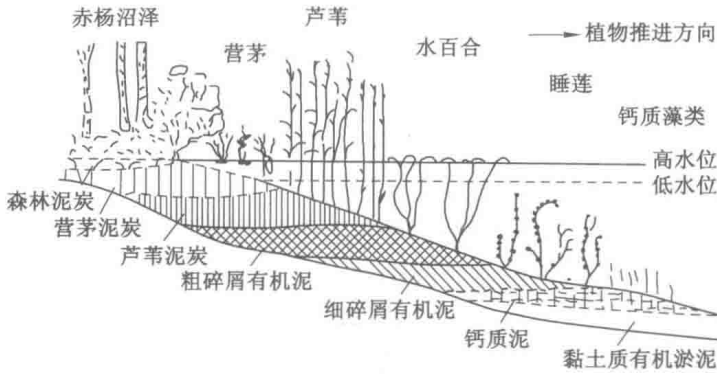


图 1-1 湖沼中植物形成泥炭的过程

(二) 煤化作用

当泥炭层积累到一定厚度时,下部泥炭层内的生物化学作用逐渐减弱以至停止,在以温度和压力为主的物理化学作用下,泥炭经历了向褐煤、烟煤、无烟煤转变的煤化作用。煤化作用包括成岩作用和变质作用两个阶段,通常把泥炭转化为褐煤的物理化学作用过程称为成岩作用,把褐煤向烟煤、无烟煤转化的化学作用过程称为变质作用。

泥炭在沼泽中层层堆积,越积越厚,当地壳下降速度较大、积水较深时,不适宜植物的生长,泥炭将被泥沙等沉积物覆盖。当泥沙沉积层上面的水深适宜植物生长时,泥炭重新开始形成。如此反复,就会形成多层泥炭,最终形成多煤层,如图 1-2 所示。



图 1-2 多泥炭层的形成

在上覆沉积物的压力作用下,泥炭发生了压紧、失水、胶体老化、固结等一系列变化,微生物的作用逐渐消失,取而代之的是缓慢的物理化学作用。这样,泥炭逐渐变成了较为致密的岩石状的褐煤。当褐煤层继续沉降到地壳较深处时,上覆岩层压力增大,地温增高,褐煤中的物理化学作用速度加快,煤的分子结构和组成产生了较大的变化。碳含量明显增加,氧

含量迅速减少,腐殖酸也迅速减少并很快消失,褐煤逐渐转化成为烟煤。随着煤层沉降深度的进一步加大,压力和温度继续提高,煤的分子结构继续变化,煤的性质也不断地发生变化,煤化程度不断提高,最终变成无烟煤。

促成煤变质作用的主要因素是温度和时间。温度过低($<50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$),褐煤的变质就不明显了,如莫斯科煤田早石炭世煤至今已有3亿年以上,但仍处于褐煤阶段,而同一时期的其他地方的煤已经变质到烟煤或无烟煤了。通常认为,煤化程度是煤受热温度和持续时间的函数。温度越高,变质作用的速度越快。因为变质作用的实质是煤分子的化学变化,温度高促进了化学反应速度的提高。因此,在较低温度下长时间受热和较高温度下短时间受热,就可能得到同样煤化程度的煤。这就是有些成煤年代较早而煤化程度却不高的原因。

第二节 煤有机质的大分子结构

煤的生成过程决定了煤的分子结构,煤的分子结构决定了煤的性质,因此研究煤的结构,不仅具有重要的理论意义,而且对于煤炭加工利用具有重要的指导作用。由于煤炭组成的复杂性、多样性、非晶质性和不均匀性,将煤分离成为简单的化合物并研究其分子结构是一件非常困难的事情。虽然已对煤的分子结构做了长期、大量的研究工作,并取得了重要进展,但遗憾的是,迄今为止尚未明了煤分子结构的全貌,只是根据实验结果和分析推测,提出了若干煤的结构模型。

一、煤大分子结构的构成

根据实验研究,煤的有机质可以大体分为两部分:一部分是以环状结构为主的芳香族化合物,称为大分子化合物;另一部分是以链状结构为主的化合物,称为低分子化合物。前者是煤有机质的主体,一般占煤有机质的90%以上,后者含量较少且主要存在于低煤化程度的煤中。煤的大分子结构通常是指煤中芳香族化合物的结构。煤的大分子结构十分复杂,一般认为它具有高分子聚合物的特点,但又不同于一般的聚合物,它没有统一的聚合单体。一般认为,煤的大分子是由多个结构相似的“基本结构单元”通过桥键连接而成的。这种基本结构单元类似于聚合物的聚合单体,它可分为规则部分和不规则部分。规则部分由几个或十几个苯环、脂环、氢化芳香环及杂环(含氮、氧、硫等元素)缩聚而成,称为基本结构单元的核或芳香核;不规则部分则是连接在核周围的烷基侧链和各种官能团。随着煤化程度的提高,构成核的环数增多,连接在核周围的侧链和官能团数量则不断变短和减少。

煤的大分子结构示意图如图1-3所示。

二、基本结构单元的核

煤的基本结构单元的核是缩合环结构,也称为芳香环或芳香核。基本结构单元的核主要由不同缩合程度的芳香环构成,也含有少量的氢化芳香环和氮、硫杂环。低煤化程度煤基本结构单元的核以苯环、萘环和菲环为主;中等煤化程度烟煤基本结构单元的核以菲环、蒽环和吡环为主;在无烟煤阶段,基本结构单元核的芳香环数急剧增大,逐渐向石墨结构转变。

三、基本结构单元周围的烷基侧链和官能团

基本结构单元的缩合环上连接有数量不等的烷基侧链和官能团。

(一) 烷基侧链

连接在缩合环上的烷基侧链是指甲基、乙基、丙基等基团。日本学者藤井修治等将煤在

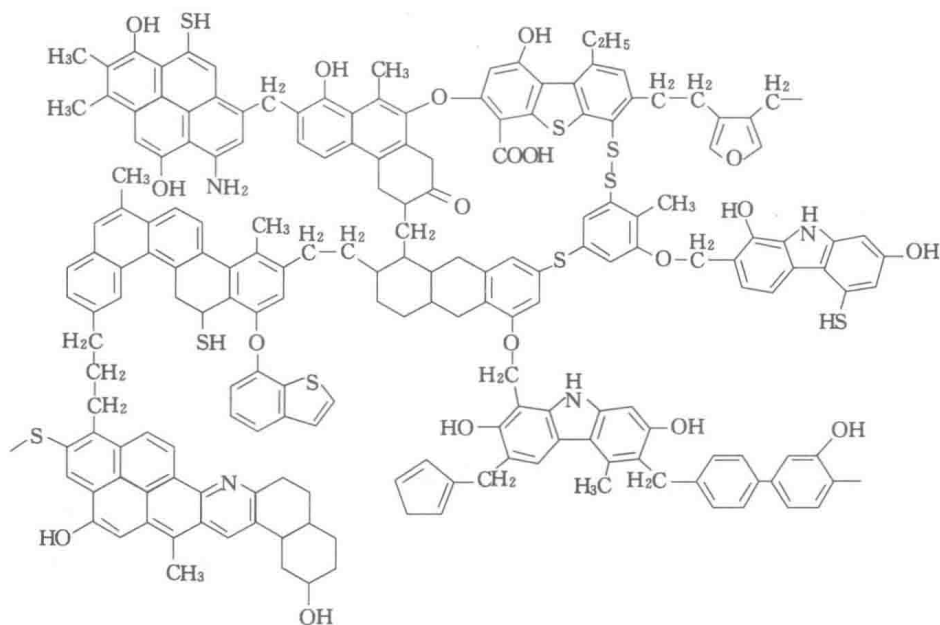


图 1-3 煤的大分子结构示意图

缓和条件下氧化,把烷基转化为羧基,然后通过元素分析和红外光谱测定,研究了不同煤种烷基侧链的平均长度,见表 1-1。表中数据表明,烷基侧链的平均长度随煤化程度提高而迅速缩短。

表 1-1 烷基侧链的平均长度

碳含量(daf)/%	侧链的长度(碳原子数)
65.1	5.0
74.3	2.3
80.4	2.2
84.3	1.8

(二) 含氧官能团

煤分子上的含氧官能团有羟基(-OH)、羧基(-COOH)、羰基($\text{C}=\text{O}$)、甲氧基(-OCH₃)和醚键(-O-)等。

煤中含氧官能团随煤化程度提高而减少。其中甲氧基消失得最快,在年老褐煤中就几乎不存在了;其次是羧基,羧基是褐煤的典型特征,到了烟煤阶段,羧基的数量大为减少,到中等煤化程度的烟煤时,羧基已基本消失;羟基和羰基在整个烟煤阶段都存在,甚至无烟煤阶段还有发现。羰基在煤中的含量虽少,但随煤化程度提高而减少的幅度不大,在不同煤化程度的煤中均有存在。煤中的氧有相当一部分是以非活性状态存在,主要是醚键和杂环中的氧。

(三) 含硫和含氮官能团

煤中的含硫官能团与含氧官能团的结构类似,包括硫醇、硫醚、二硫醚、硫醌及杂环硫

等。煤中的氮含量一般为1%~2%，主要以六元杂环、吡啶环或喹啉环等形式存在。此外，还有胺基、亚胺基、腈基和五元杂环吡咯和咪唑等。

四、连接基本结构单元的桥键

煤的大分子是由若干基本结构单元通过化学键连接而成的三维结构，结构单元之间的连接是通过次甲基键(—CH₂—、—CH₂—CH₂—、—CH₂—CH₂—CH₂—)、醚键(—O—)、硫醚键(—S—、—S—S—)、次甲基醚键(—CH₂—O—、—CH₂—S—)以及芳香碳—碳键(C_{ar}—C_{ar})等桥键实现的。

五、煤中的低分子化合物

在煤的缩聚芳香结构中还分散着一些独立存在的非芳香化合物，可用普通有机溶剂如苯、醇等萃取出来。它们的性质与煤主体有机质有很大的不同，通常称它们为低分子化合物。

煤中的低分子化合物来源于成煤植物(如树脂、树蜡、萜烯等)、成煤过程中形成的未参与聚合的化合物以及形成的低分子聚合物。低分子化合物与煤大分子主要通过氢键力和范德瓦尔斯力结合。煤中低分子化合物的含量一般不超过5%，但有的人认为实际含量远远大于此数值，在褐煤和烟煤中，低分子化合物可达煤有机质的10%~23%。实际测值低是因为萃取时间短以及低分子化合物与煤的大分子结合太紧密而萃取不出来所致。煤中低分子化合物的含量虽然不多，但它们的存在对煤的黏结性能、液化性能等影响很大。

煤中低分子化合物可分为两类，即烃类和含氧化合物。煤中的烃类主要是正构烷烃，此外还有少量的环烷烃和长链烯烃；含氧化合物有长链脂肪酸、醇和酮、甾醇类等。

第三节 煤的工业分析组成

从化学角度来看，煤是由无机组分和有机组分组成的。无机组分主要包括黏土矿物、石英、方解石、石膏、黄铁矿等矿物质和水。有机组分主要是由碳、氢、氧、氮、硫等元素构成的复杂的高分子有机化合物的混合物。有机组分是煤的主要组成部分，也是煤炭加工利用的主要对象。煤的矿物质和有机质的化学成分十分复杂，特别是有机质化学成分的完全分离和鉴定几乎是不可能的。为了指导煤炭加工利用和研究煤的性质，在实用上通常采用较为简单的办法分析和研究煤的组成，主要有三种方法，即工业分析、元素分析和溶剂萃取。

工业分析是确定煤化学组成最简单的方法，它是在规定条件下，将煤的组成区分为水分、灰分、挥发分和固定碳四种组分。工业分析是一种条件试验，除了水分以外，灰分、挥发分和固定碳是煤中物质在测定条件下的转化产物，不是煤中的固有成分，其测定结果依测定条件变化而变化。为了使测定结果具有可比性，工业分析的测定方法均有严格的标准。如在我国的国家标准中分别规定了水分、灰分、挥发分和固定碳的测定方法。工业分析虽然简单，但分析结果对于研究煤炭性质、确定煤炭的合理用途以及在煤炭贸易中，具有重要的作用。

一、煤的水分

(一) 煤中水分的存在状态

水分是煤中的重要组成部分，是煤炭质量的重要指标。煤中的水分可分为游离水和化合水。

煤中游离水是指与煤呈物理态结合的水,它吸附在煤的外表面和内部孔隙中。因此,煤的颗粒越细、内部孔隙越发达,煤中吸附的水分就越高。煤中的游离水分可分为两类,即在常温的大气中易于失去的水分和不易失去的水分,前者吸附在煤粒的外表面和较大的毛细孔隙中,称为外在水分,用 M_f 表示;后者则存在于较小的孔隙中,称为内在水分,用 M_{inh} 表示。煤的内在水分和外在水分的质量之和就是煤的全水分,它代表了刚开采出来,或使用单位刚收到或即将投入使用状态下煤中的全部水分(游离水分)。全水分用 M_t 或 M_{ar} 表示。通俗地说,外在水分就是煤长时间暴露在空气中所失去的水分,而这时没有失去仍然残留在煤中的水分就是内在水分,有时也称为风干煤样水分。

严格地说,外在水分、内在水分、全水分等指的是水分占煤样质量的百分数。按照一定的采样程序从商品煤堆、商品煤运输工具或用户煤场等处所采煤样,称为应用煤样,将应用煤样送到化验室后称为收到煤样,它含有的水分占收到煤样质量的百分数称为煤的全水分或收到基全水分,用 M_t 或 M_{ar} 表示。应用煤样在空气中放置一定时间,使煤中水分在大气中不断蒸发,当煤中水的蒸气压与大气中水蒸气分压达到平衡时,所失去的水分占收到煤样质量的百分数就是收到基外在水分,用 $M_{f,ar}$ 表示。

煤失去外在水分后所处的状态称为风干状态或空气干燥状态,失去外在水分的煤样称为风干煤样或空气干燥煤样,按照制样程序得到的一般分析试验煤样就是粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样。残留在风干煤样中的全部水分质量占风干煤样质量的百分数称为空气干燥基内在水分,用 $M_{inh,ad}$ 表示。通常,煤质分析化验采用的煤样均是空气干燥煤样,空气干燥煤样的水分也可称为空气干燥基水分或一般分析试验煤样水分,用 M_{ad} 表示,在缺乏数据时, M_{ad} 与 M_{inh} 可以相互替代使用。

通常,为了应用方便,将收到基外在水分和空气干燥基内在水分分别简称为外在水分和内在水分,符号也分别简化为 M_f 和 M_{inh} 。

外在水分和内在水分构成了煤的全水分(即收到基全水分),它们的关系可用下式表示:

$$M_{ar} = \frac{100 - M_f}{100} \cdot M_{inh} + M_f, \%$$

煤的化合水包括结晶水和热解水。结晶水是指煤中含结晶水的矿物质所具有的,如石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、高岭石($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)中的结晶水,通常煤中结晶水含量不大;热解水是煤炭在高温热解条件下,煤中的氧和氢结合生成的水,它取决于热解的条件和煤中的氧含量。通常,如果不作特殊说明,煤中的水分均是指煤中的游离态的吸附水。这种水在稍高于 100 °C 的条件下即可从煤中完全析出,而结晶水和热解水析出的温度要高得多。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 163 °C 才析出结晶水,而 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 则要在 560 °C 才析出结晶水,煤分子中的氢和氧化合为水也要在 300 °C 以上才能形成。因此,煤中水分的测定温度一般在 105~110 °C,在此温度下化合水的析出可以忽略不计。

在煤质研究中,经常会用到一个重要概念——煤的最高内在水分。煤的最高内在水分是指煤样在 30 °C、相对湿度达到 96% 的条件下吸附水分达到饱和时测得的水分,用符号 MHC 表示。这一指标反映了年轻煤的煤化程度,用于煤质研究和煤的分类。由于空气干燥基水分的平衡湿度一般低于 96%,因此,最高内在水分高于空气干燥基水分。

需要说明的是,在煤的工业分析国家标准中,水分项只有空气干燥基水分(或一般分析试验煤样水分)的测定方法,全水分、外在水分、内在水分和最高内在水分等指标的测定另有

国家标准予以规范。

(二) 煤中水分与煤化程度的关系

煤的全水分不仅受煤化程度的影响,煤的粒度对其也有很大的影响,全水分与煤化程度没有明显的规律性关系。但煤的内在水分与煤化程度呈规律性变化。从褐煤开始,随煤化程度的提高,煤的内在水分逐渐下降,到中等煤化程度的肥煤和焦煤阶段,内在水分最低。此后,随煤化程度提高,内在水分又有所上升。这是由于煤的内在水分吸附于煤的孔隙内表面上,内表面积越大,吸附水分的能力就越强,煤的水分就越高。此外,煤分子结构上极性的含氧官能团的数量越多,煤吸附水分的能力也越大。低煤化程度的煤内表面积发达,分子结构上含氧官能团的数量也多,因此内在水分就较高。随煤化程度的提高,煤的内表面积和含氧官能团均呈下降趋势,因此,煤中的内在水分也是下降的。到无烟煤阶段,煤的内表面积有所增大,因而煤的内在水分也有所提高。煤的最高内在水分与煤化程度的关系见表 1-2。

表 1-2 煤的最高内在水分与煤化程度的关系

煤种	褐煤	长焰煤	不黏煤	弱黏煤	气煤	肥煤	焦煤	瘦煤	贫煤	无烟煤
MHC/%	15~35	5~20	5~20	3~10	1~6	0.5~4	0.5~4	1~3	1~3.5	1.5~10

(三) 煤中水分对煤炭利用的影响

煤中的水分对煤炭的利用过程是有害的或者是不利的。在煤炭燃烧、气化、炼焦时,水的存在,要额外吸收热量,使过程热效率降低。在煤炭运输过程中,水分高意味着运力的浪费。因此,在煤炭贸易中,水分成为一项重要的计价依据,水分高,煤价就要下降。但煤中适量的水分又有利于减少运输和贮存过程中煤粉尘的产生,可以减少煤的损失和减轻环境污染。

二、煤的灰分及灰成分

煤的灰分是指将煤样在 815 °C 的条件下完全燃烧后所得残渣占煤样质量的百分数,称为煤的灰分产率,用 A 表示。煤的灰分来自煤燃烧过程中煤中矿物质的转化,如方解石转化为氧化钙,硫铁矿转化为氧化铁。

煤灰成分十分复杂,取决于煤中原有矿物质的种类和含量。不同产地煤的灰分组成差别很大,与煤化程度没有规律可循。煤灰中的元素有几十种,地球上天然存在的元素几乎在煤灰中均可发现,但常见的元素只有硅、铝、铁、钙、镁、钛、钾、钠、硫、磷等,在一般的灰成分测定中也只分析这几种。由于煤灰成分的复杂性,很难测定其中的化合物含量,只测定元素的含量,并用氧化物形式表示,如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 、 P_2O_5 。其中,最主要的是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 几种,一般占 95% 以上。灰分中各成分的含量取决于原始的矿物组成。

我国煤中的矿物组分大多以硅铝酸盐类为主,因此,煤灰中 SiO_2 含量最大,其次是 Al_2O_3 。我国煤灰成分的一般范围见表 1-3,我国部分产地煤的煤灰成分见表 1-4。

三、煤的挥发分和固定碳

在 900 °C 下,将煤隔绝空气加热 7 min,煤的有机质发生热解反应,形成部分小分子的化合物呈气态析出,其余有机质则以固体形式残留下来。由有机质热解形成并呈气态析出

表 1-3 我国煤灰成分的一般范围

煤灰成分	褐 煤		硬 煤	
	最低值/%	最高值/%	最低值/%	最高值/%
SiO ₂	10	60	15	>80
Al ₂ O ₃	5	35	8	50
Fe ₂ O ₃	4	25	1	65
CaO	5	40	0.5	35
MgO	0.1	3	<0.1	5
TiO ₂	0.2	4	0.1	6
SO ₃	0.6	35	<0.1	15
P ₂ O ₅	0.04	2.5	0.01	5
K ₂ O+Na ₂ O	0.09	10	<0.1	10

表 1-4 我国部分产地煤的灰成分

煤产地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃	碱酸比 ^①
阳泉无烟煤	52.7	33.6	7.0	0.2	1.3	0.8	2.0	0.4	0.12
晋城无烟煤	47.4	33.6	4.7	6.5	0.9	0.9	3.3	2.7	0.19
西山贫瘦煤	56.3	31.4	6.9	2.2	0.5	1.0	0.5	1.2	0.11
灵武不黏煤	37.9	14.5	16.4	10.9	5.0	0.9	2.5	11.8	0.65
长广气煤	46.1	29.7	15.2	3.5	0.5	1.6	1.1	2.4	0.26
大同弱黏煤	57.8	18.4	13.1	3.4	0.7	1.3	—	3.2	0.22
扎赉诺尔煤	41.1	13.6	12.4	14.0	3.0	1.2	3.0	9.5	0.58

注：① 碱酸比 = $\frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$ 。

的化合物称为挥发物，该挥发物占煤样质量的百分数称为挥发分或挥发分产率。以固体形式残留下来的有机质称为固定碳。固定碳不能单独存在，它与煤中的灰分一起形成的残渣称为焦渣，从焦渣中扣除灰分就是固定碳。挥发分用 *V* 表示，固定碳用 *FC* 表示。

煤的水分和灰分反映了煤的无机物的组成特点，挥发分和固定碳则反映了煤的有机质的组成特点。挥发分能够反映出煤的大部分的性质，几乎在所有研究或利用煤的场合均需要煤的挥发分数据。因此，煤的挥发分是煤最重要的参数指标之一。

煤的挥发分随煤化程度的提高而下降。褐煤的挥发分最高，通常大于 40%，无烟煤的挥发分最低，小于 10%。煤的挥发分主要来自于煤分子上不稳定的脂肪侧链、含氧官能团断裂后形成的小分子化合物和煤有机质高分子缩聚时生成的氢气。随着煤化程度的提高，煤分子上的脂肪侧链和含氧官能团均呈下降趋势，煤的挥发分随煤化程度的提高而下降。因此，挥发分可以作为表征煤化程度的指标。

煤岩组分中壳质组的挥发分最高，镜质组次之，惰质组最低。由于各个显微组分有不同的挥发分，因此煤的挥发分将随显微组成的变化而变化，并且非常敏感。腐殖煤镜质组的挥发分随煤化程度的提高而较为均匀地下降。

第四节 煤有机质的元素组成

研究表明,煤的有机质主要是由碳、氢、氧、氮和硫等五种元素组成的,煤的元素分析就是对碳、氢、氧、氮和硫含量的分析测定。煤的元素分析一般只测定碳、氢、氮和硫的含量,氧含量则通过差减法得到。

一、煤中的碳元素

碳是构成煤分子骨架最重要的元素之一,也是煤燃烧过程中放出热能最主要的元素之一。随煤化程度的提高,煤中的碳元素逐渐增加,从褐煤的 60% 左右一直增加到年老无烟煤的 98%。腐殖煤的碳含量高于腐泥煤,在不同煤岩组分中,碳含量的顺序是:惰质组 > 镜质组 > 壳质组。

二、煤中的氢元素

氢元素是煤中第二重要的元素,主要存在于煤分子的侧链和官能团上,在有机质中的含量约为 2.0%~6.5%,随煤化程度的提高而呈下降趋势。从低煤化程度到中等煤化程度阶段,氢元素的含量变化不十分明显,但在高变质的无烟煤阶段,氢元素的降低较为明显而且均匀,从年轻无烟煤的 4% 下降到年老无烟煤的 2% 左右。因此,我国无烟煤分类中采用氢元素含量作为分类指标。氢元素的发热量约为碳元素的 4 倍,虽然含量远低于碳含量,但氢元素的变化对煤的发热量影响很大。

腐泥煤的氢含量高于腐殖煤。腐殖煤中不同煤岩组分氢含量的顺序是:壳质组 > 镜质组 > 惰质组。

三、煤中的氧元素

氧也是组成煤有机质的重要元素,主要存在于煤分子的含氧官能团上,如 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 等基团上均含有氧原子。随煤化程度的提高,煤中的氧元素迅速下降,从褐煤的 23% 左右下降到中等变质程度肥煤的 6% 左右,此后,氧含量下降速度趋缓,到无烟煤时大约只有 2%。氧元素在煤燃烧时不产生热量,在煤液化时要无谓地消耗氢气,对于煤的利用不利。腐泥煤的氧含量低于腐殖煤。腐殖煤中不同煤岩组分氧含量的顺序是:镜质组 > 惰质组 > 壳质组。

四、煤中的氮元素

煤中的氮元素含量较少,一般为 0.5%~1.8%,与煤化程度之间无规律可循。它主要来自成煤植物的蛋白质。在煤中主要以胺基、亚胺基、五元杂环(吡咯、咪唑等)和六元杂环(吡啶、喹啉等)等形式存在。煤中的氮在煤燃烧时也不放热,主要以 N_2 的形式进入废气,少量形成 NO_x 。当煤在炼焦时,煤中的部分氮形成 NH_3 、 HCN 及其他有机含氮化合物,其余的则留在焦炭中。

五、煤中的硫元素

硫是煤中主要的有害元素,在煤的焦化、气化和燃烧中均产生对工艺和环境有害的硫化物。

煤中硫的来源有两个:一种是成煤植物本身所含有的硫——原生硫,另一种是来自成煤环境及成岩变质过程中加入的硫——次生硫。对于绝大多数煤来说,其中的硫主要是次生

硫。煤中的硫分为有机硫和无机硫。一般煤中的有机硫含量较低,但组成很复杂,主要由硫醚或硫化物、二硫化物、硫醇、巯基化合物、噻吩类杂环化合物及硫醌化合物等组分或官能团所构成。煤中的有机硫一般低于0.2%~0.5%,但也有有机硫高于1%~2%甚至更高。低有机硫煤中的有机硫主要来自成煤植物中的蛋白质和微生物的蛋白质;高有机硫煤中的有机硫则主要来自沉积环境,即是次生硫。反应活性较高的腐殖酸是次生有机硫的生产者。有机硫存在于煤的有机质分子上,分布均匀,极难脱除。煤中的无机硫主要以硫铁矿、硫酸盐等形式存在,其中尤以硫铁矿硫居多。脱除硫铁矿硫的难易程度取决于硫铁矿的颗粒大小及分布状态,颗粒大则较易去除,极细颗粒的硫铁矿硫难以采用常规方法脱除。一般情况下,煤中的硫酸盐硫是黄铁矿氧化所致,因而未经氧化的煤中的硫酸盐硫很少。

煤中的有机硫用 S_o 表示,硫铁矿硫用 S_p 表示,硫酸盐硫用 S_s 表示;有机硫和无机硫之和称为煤的全硫,用 S_t 表示,即

$$S_t = S_o + S_p + S_s$$

煤中的有机硫和硫铁矿硫称为可燃硫,燃烧后可形成 SO_2 等有害气体。

煤中硫含量的高低与成煤的原始环境有密切关系,与煤化程度没有明显的关系。根据最近的研究结果,对有机硫而言,在泥炭化和早期成岩阶段形成的有机硫多以硫醇、硫醚及饱和环状含硫化合物为主;晚期成岩阶段和变质阶段形成的有机硫以噻吩硫为主。许多学者认为高硫煤中的硫经历了一个逐渐积聚的过程,在这一过程中,沉积环境起到了决定性作用,一般陆相煤的硫含量较低,而海相煤则含硫较高。这是因为在海相的还原环境下,海水中的硫酸根被还原形成硫铁矿进入煤层,此外,海相植物本身的含硫量较高。

煤中元素含量随煤化程度的变化规律见表 1-5。

表 1-5 煤中元素随煤化程度的变化规律

煤 种	$C_{daf}/\%$	$H_{daf}/\%$	$O_{daf}/\%$	$N_{daf}/\%$
泥 炭	55~62	5.3~6.5	27~34	1~3.5
年轻褐煤	60~70	5.5~6.6	20~23	1.5~2.5
年老褐煤	70~76.5	4.5~6.0	15~20	1~2.5
长 焰 煤	77~81	4.5~6.0	10~15	0.7~2.2
气 煤	79~85	5.4~6.8	8~12	1~1.2
肥 煤	82~89	4.8~6.0	4~9	1~2
焦 煤	86.5~91	4.5~5.5	3.5~6.5	1~2
瘦 煤	88~92.5	4.3~5.0	3~5	0.9~2
贫 煤	88~92.7	4.0~4.7	2~5	0.7~1.8
年轻无烟煤	89~93	3.3~4.0	2~4	0.8~1.5
典型无烟煤	93~95	2.0~3.2	2~3	0.6~1.0
年老无烟煤	95~98	0.8~2.0	1~2	0.3~1.0
腐泥煤	75~80	6.5~7.0	—	—