

## 第二章 煤

### (一) 简介

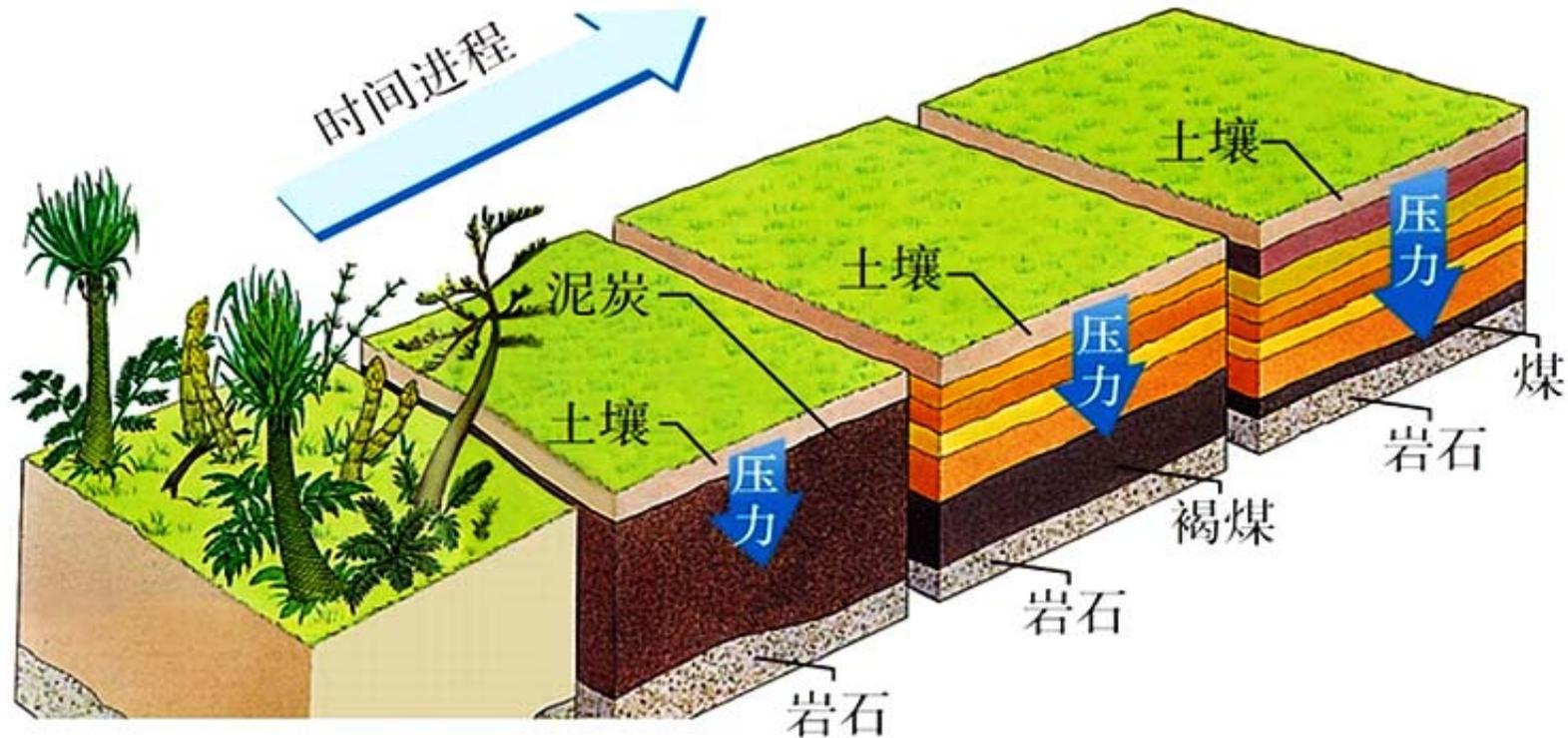
- 《山海经》中称煤为“石涅”，产地在今山西南部、陕西凤翔、四川双流一带。
- 魏晋：称煤为石墨或石炭。
- 315年，西方文字记载煤炭。
- 元朝：马可·波罗回国后所写的一部《游记》中描写中国有一块黑石头，象木柴一样能够燃烧，火力比木柴强，从晚上燃到第二天早上还不熄灭。价钱比木柴便宜，于是欧洲人把煤当作奇闻来传颂。
- 明代：《本草纲目》首次使用煤这一名称，宋应星《天工开物》采煤。（1637年）
- 18世纪：西方大规模利用煤炭

- **煤**是植物遗体以及浮游生物遗体覆盖在地层下，经过复杂的生物化学和物理化学作用，转化而成的固体可燃沉积岩。

**低等植物：**包括菌类和藻类，是由单细胞和多细胞构成的丝状体或叶状体植物，没有根、茎、叶等器官的分化。

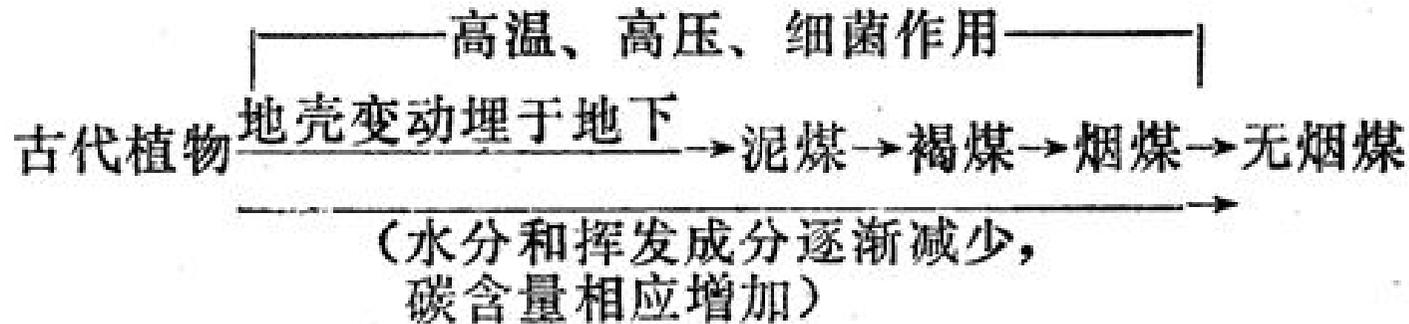
**高等植物：**包括苔藓、蕨类、裸子植物和被子植物。高等植物由低等植物长期进化而来，构造复杂，有根、茎、叶的区别。

- 煤是一种可以燃烧的黑色或棕黑色沉积岩，是最重要的固体燃料。它是由地质时代植物遗体(有时有少量浮游生物)堆积在大陆湖盆、沼泽盆地、封闭海湾等地方，经过复杂的生物化学和物理化学作用转化而成的固体可燃矿产。

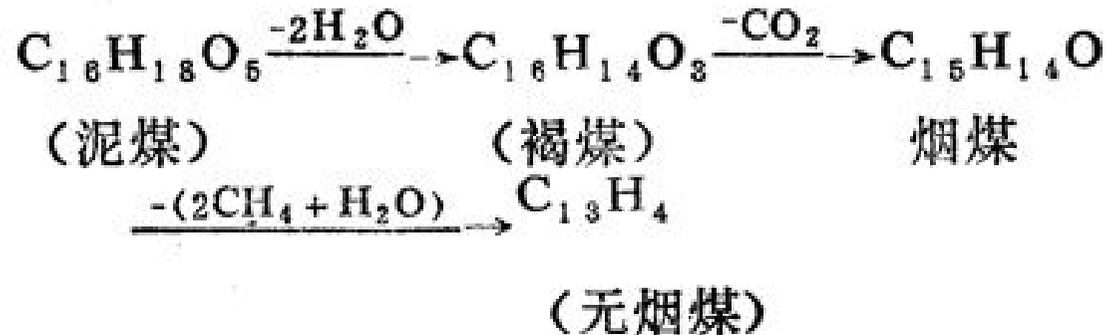


# 煤的基本分类

由植物变成煤的过程通常可分为四个阶段，根据煤化程度的不同，可分为泥煤、褐煤、烟煤和无烟煤等。



用式子表示，可写为：



## □泥煤

- 最年轻的煤，由植物刚刚衍变而来，**碳含量70%**。热值低。

## □褐煤

- 比泥煤炭化程度大一些，基本完成了植物遗体的炭化过程，结构类似木材。碳含量70~78%。热值较低。

## □烟煤

- 形成年代较褐煤长，碳含量75%~90%。成焦性较强，适宜工业一般应用

## □无烟煤

- 煤化时间最长，含碳量最高（高于93%），具有明亮的黑色光泽，机械强度高。成焦性差，发热量大



# 2017年底煤炭探明储量

单位：百万吨

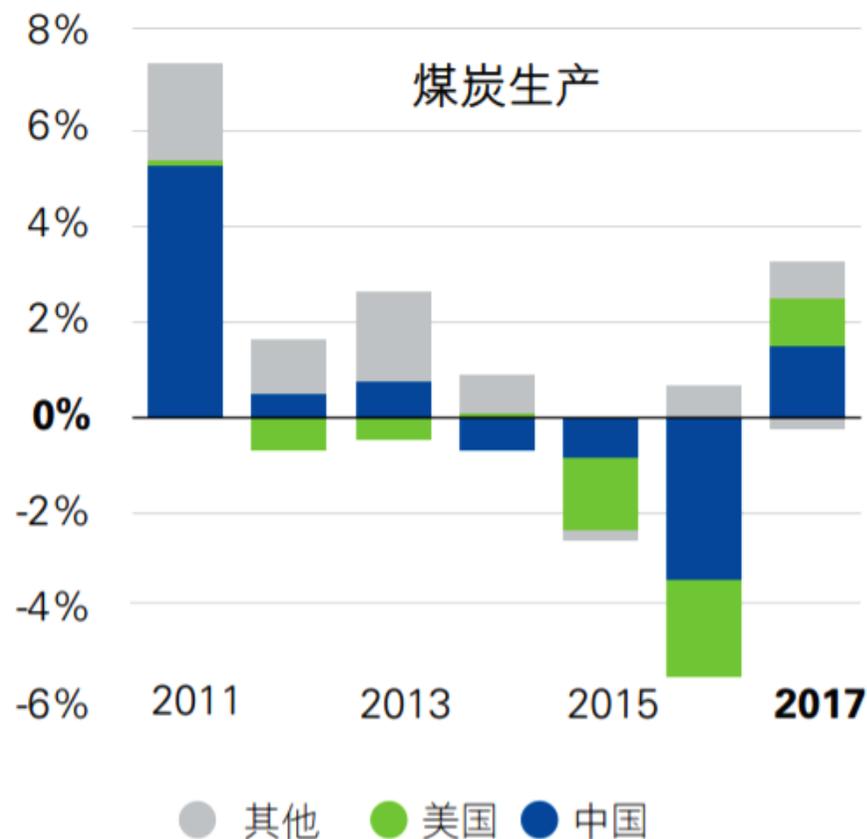
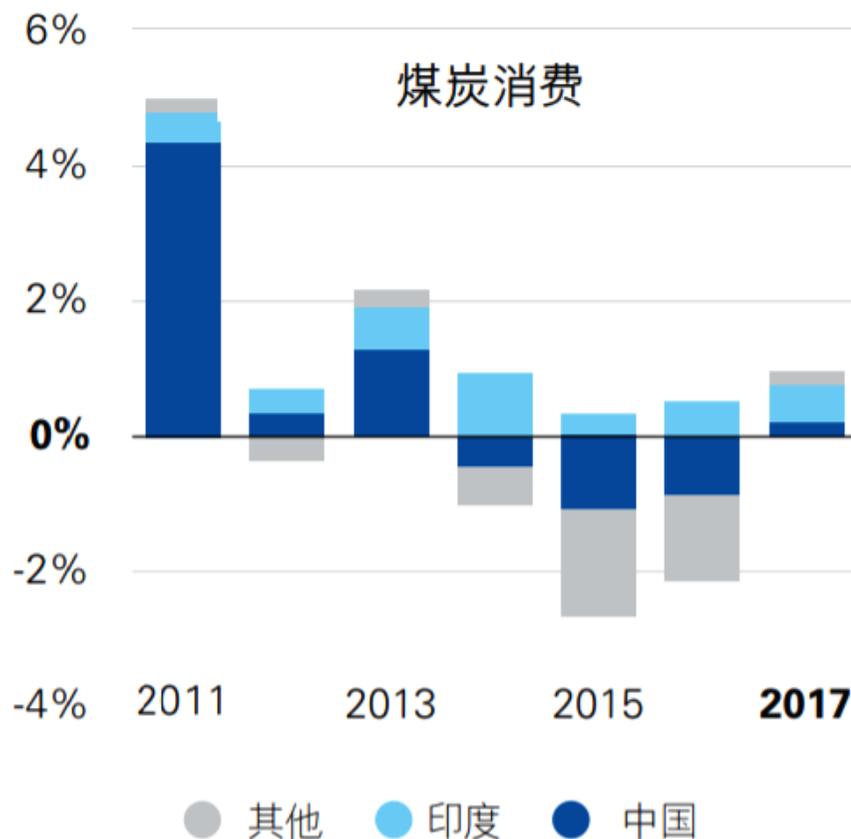
	无烟煤和烟煤	次烟煤和褐煤	总计	占比/%	储产比
美国	220800	30116	250916	24.2	357
中国	130851	7968	138819	13.4	39
印度	92786	4942	97728	9.4	136
俄罗斯	69634	90730	160364	15.5	391
澳大利亚	68310	76508	144818	14	301
南非	9893	-	9893	1.0	39
乌克兰	32039	2336	34375	3.3	*
...					
世界总计	718310	316702	1035012	100.0	134
其中：经合组织	320377	177608	497985	48.1	282
非经合组织	397933	139094	537027	51.9	91
欧盟	22913	53416	76329	7.4	164

\* 超过500年

资料来源：BP世界能源统计年鉴 2018年

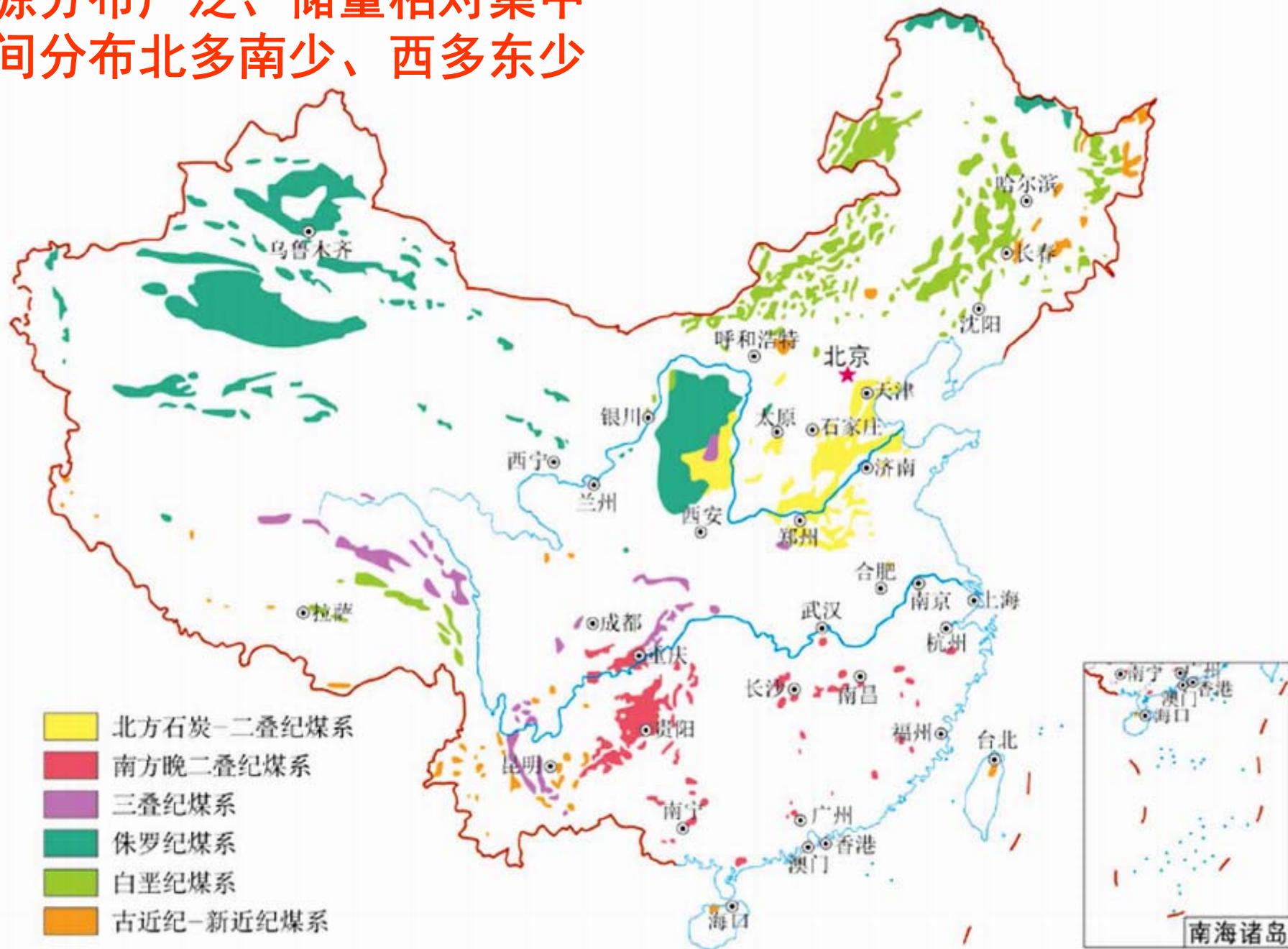
## 煤炭消费和生产

对年度增长贡献,%



世界煤炭产量增长3.2%，是自2011年以来最快增长，中国产量增加了5600万吨油当量。煤炭消费增长1%，增长主要来自印度。中国的煤炭消费在经历了自2014到2016连续三年的下降后小幅增长。

资源分布广泛、储量相对集中  
空间分布北多南少、西多东少



中国煤炭资源分布图

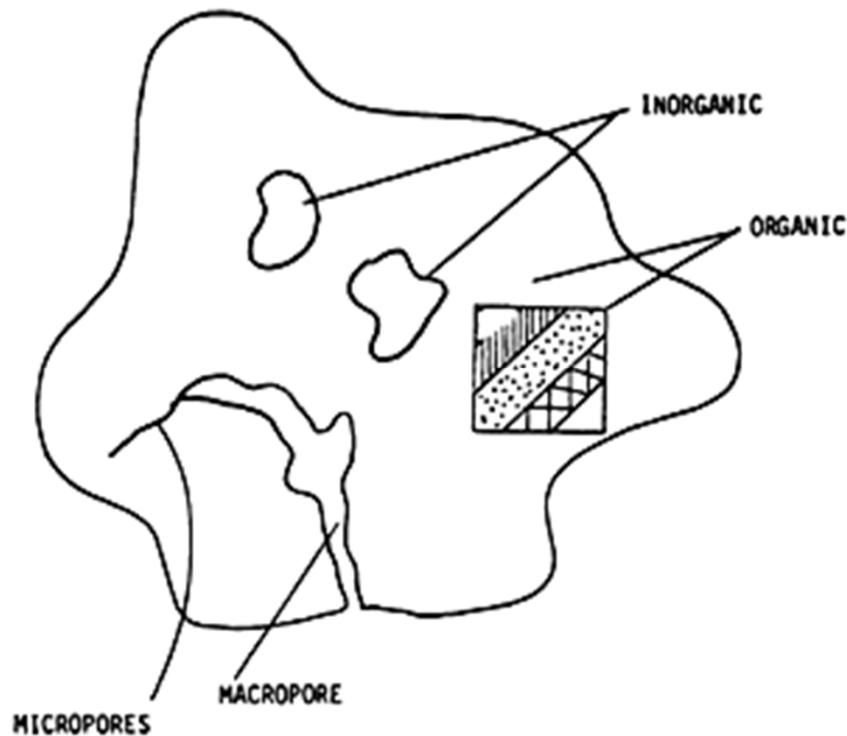
## (二) 煤化学

煤是由有机物和无机物组成的混合物。由于成煤原始物质、转变条件和作用的多变性，导致煤的化学及元素组成、分子结构、化学及工艺性质、种类的复杂性和多样性。

- 1830年煤的起源问题解决后，科学家将目光逐步转向煤结构的研究。
- 从化学观点来说，了解煤的结构就是要认识煤结构的化学本质。从化学观点对煤结构的清晰认识的主要困难在于煤不存在一个单一结构，而且其多种结构还随煤的形成、类型、变质程度和显微组成变化。

- ◆ 早期研究都揭示了煤科学研究的困难之处
  - ◆ 缺乏可能的实验
  - ◆ 缺乏必要的手段
- ◆ 应用新分析技术和新实验方法，建立模型
- ◆ 作用——将各种方式获得的数据联系起来形成一种可用于判断或预测的理论，有助于探测未知的现象和理解新的数据
- ◆ 20世纪中叶前所说的煤化学结构，其实是元素分析和主要有机官能团的分析

“世界上没有组成、结构和性质完全相同的两块煤”——  
迄今为止仍无法分离或鉴定出构成煤的全部化合物。



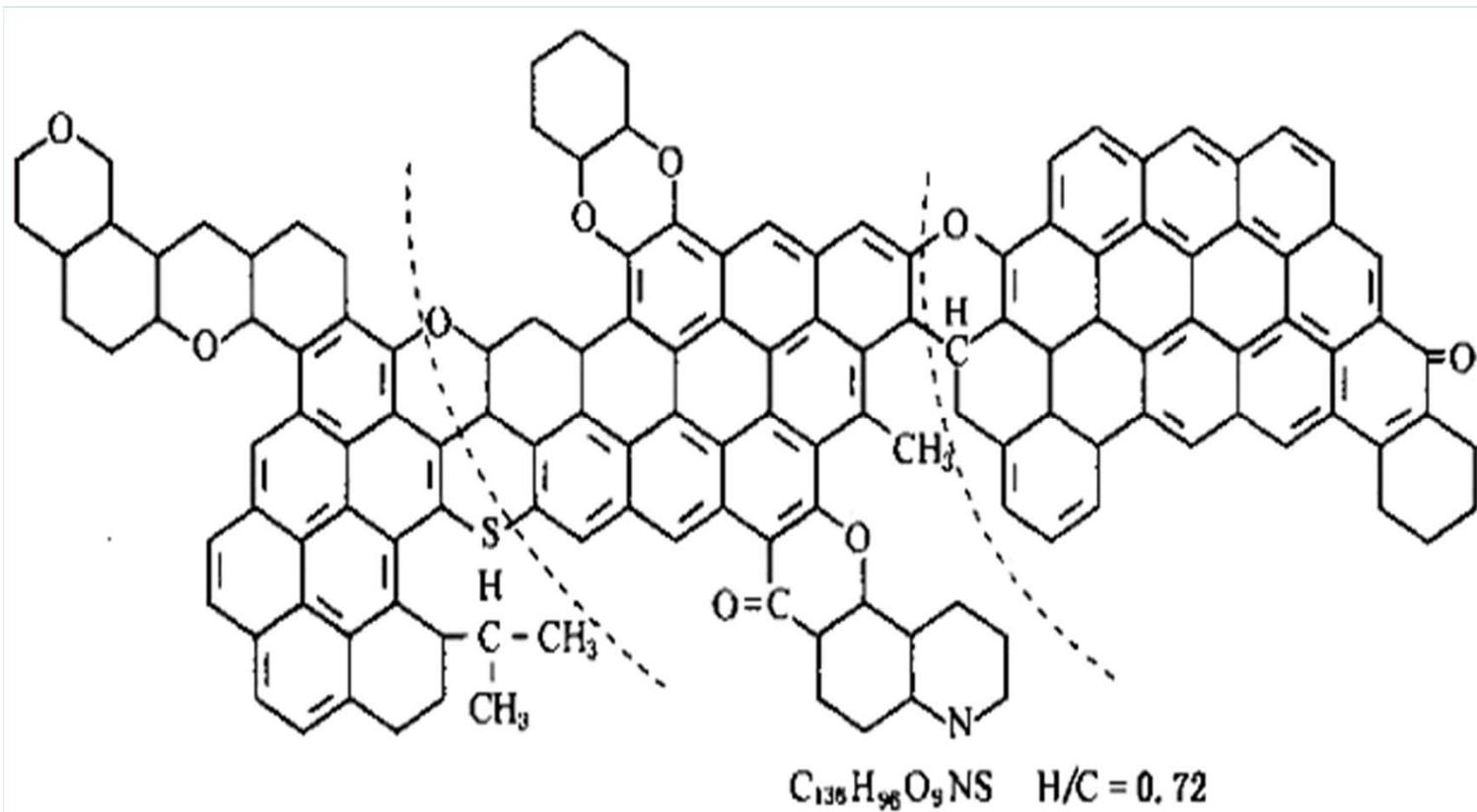
- ◆ 煤的组成
  - 有机质
  - 矿物质
- ◆ 煤的结构
  - 大分子结构
  - 物理空间结构
  - 化学结构
  - 含量多
  - 组成均匀，变化平稳

- 煤的有机质
  - 非芳香结构的化合物（低分子化合物）含量少
  - 芳香结构的环状化合物 90%
- 煤的大分子结构通常是指煤中芳香族化合物的结构

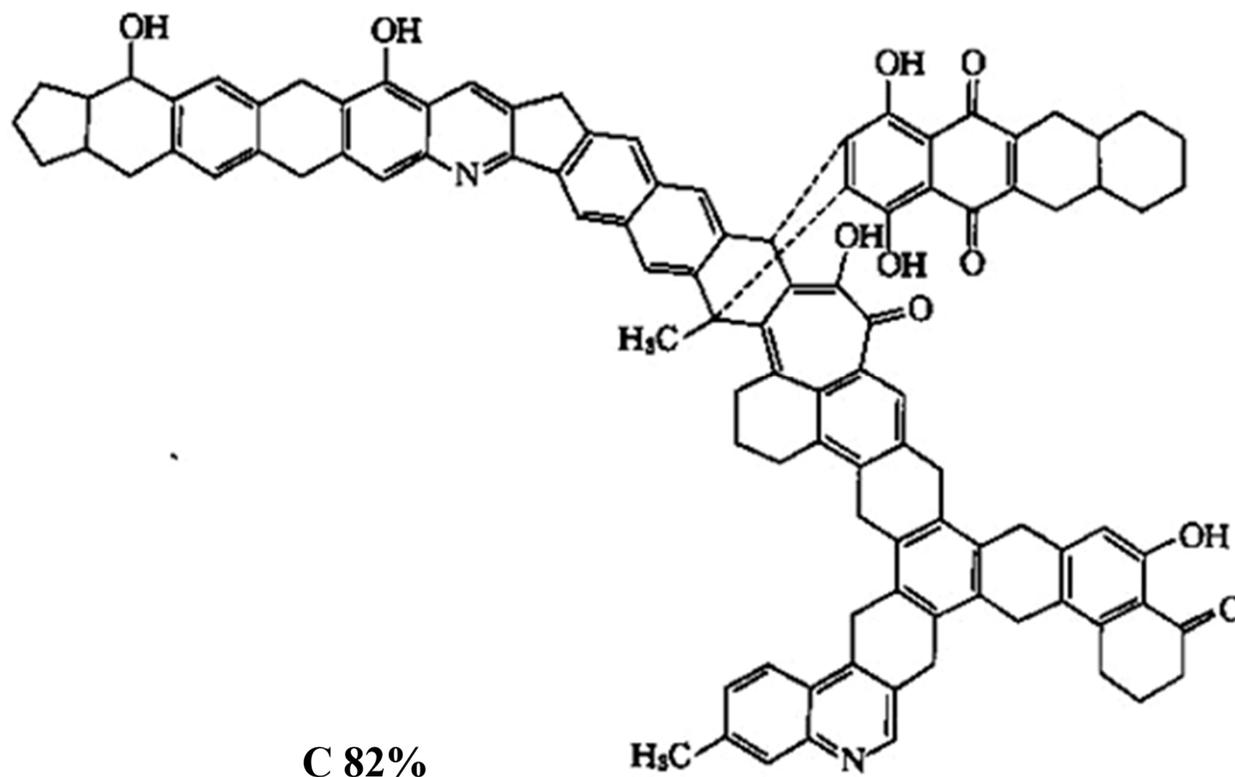
# 煤结构模型

## 化学结构模型

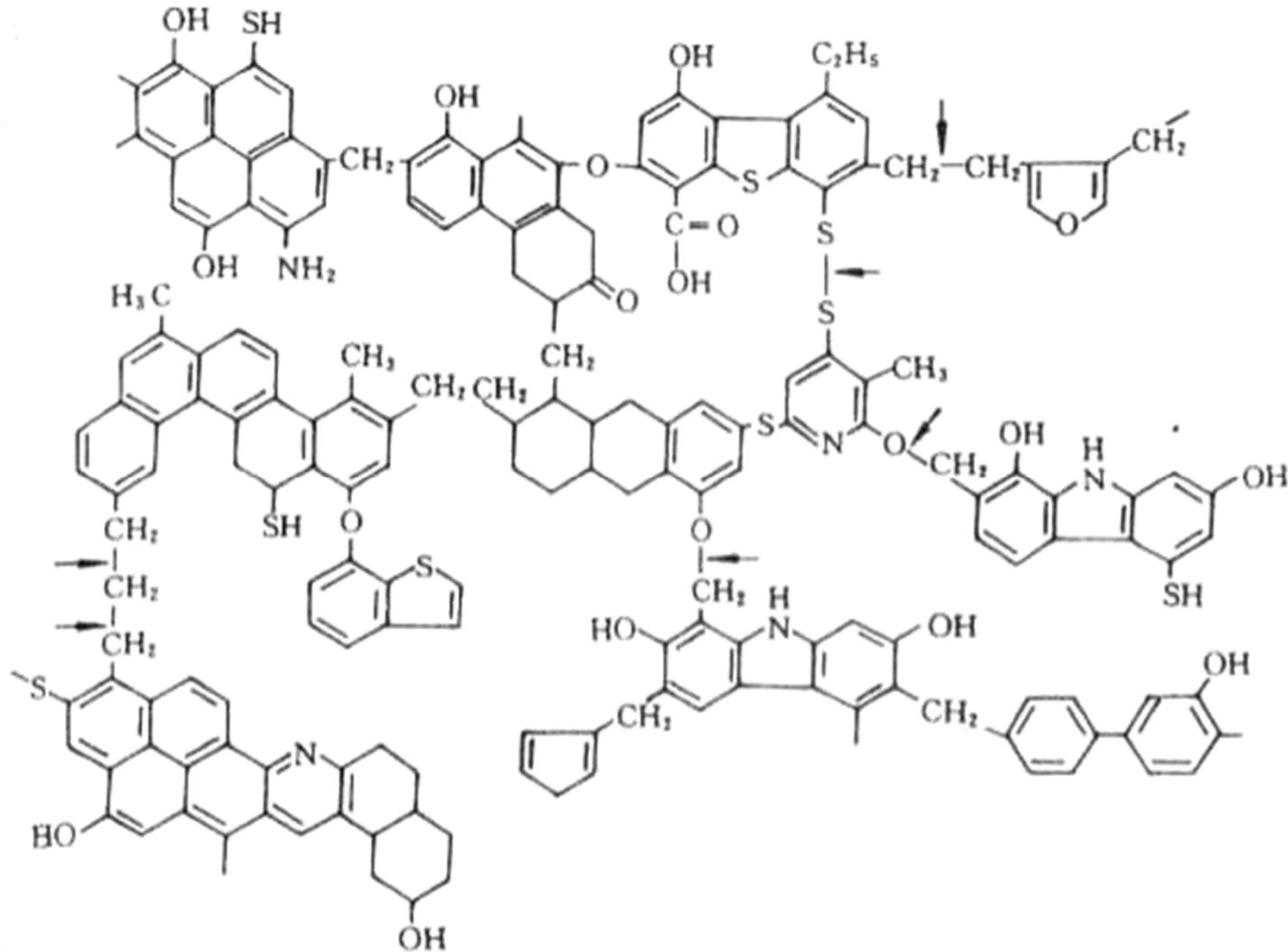
- Fuchs结构模型
- Given结构模型
- Wiser结构模型
- 本田结构模型
- Shinn结构模型



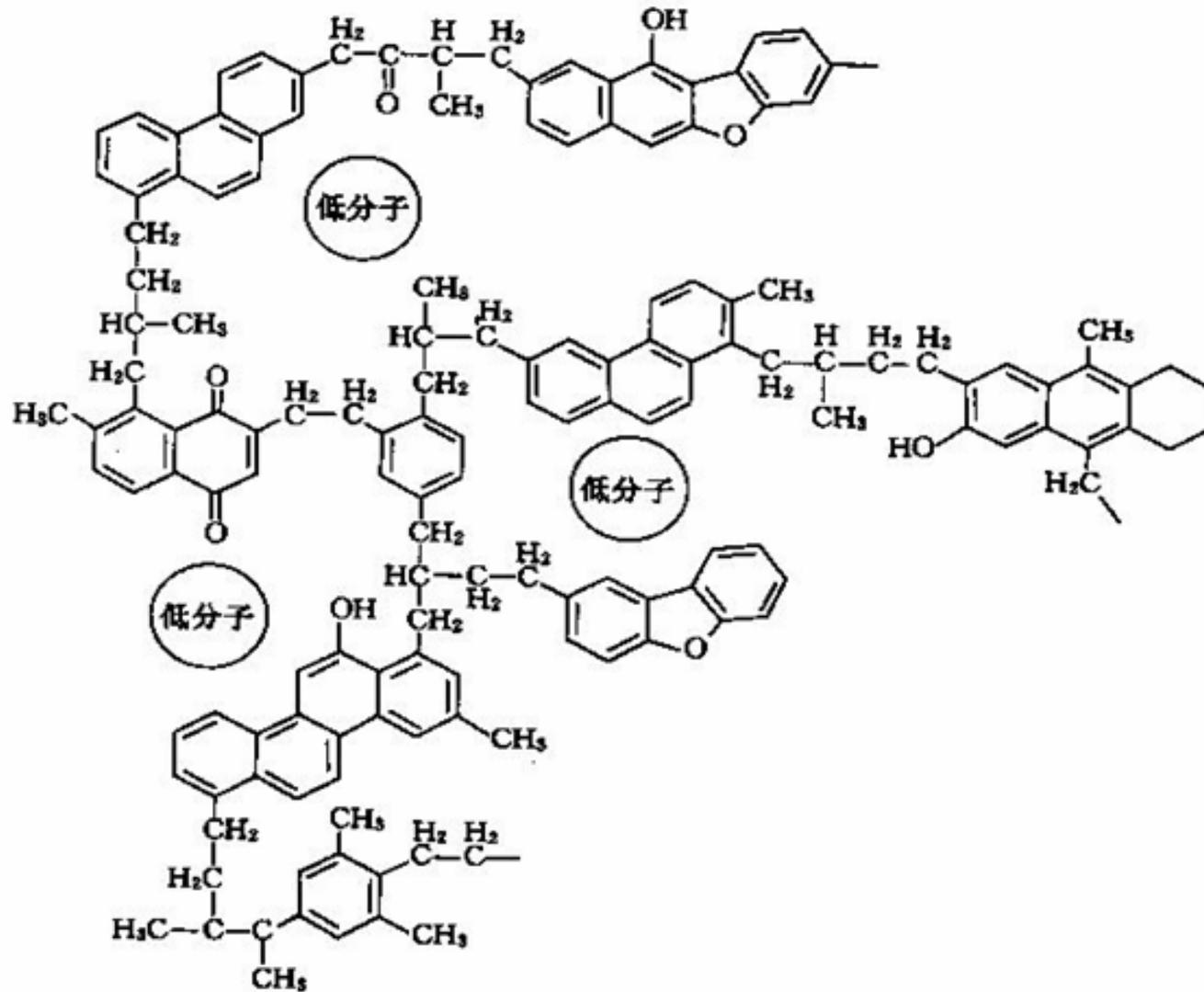
特点：**Fuchs模型是20世纪60年代以前煤的化学结构模型的代表(1957年经Van Krevelen修改)**。当时煤化结构的研究主要是用化学方法进行的，得出一些定性的概念，可用于建立煤化学结构模型的定量数据还很少。**Fuchs模型就是基于这种研究水平而提出的，该模型将煤描绘成由很大的蜂窝状缩合芳香环和在其边缘上任意分布着以含氧官能团为主的基团所组成。**——比较片面，不能全面反映煤结构的特征



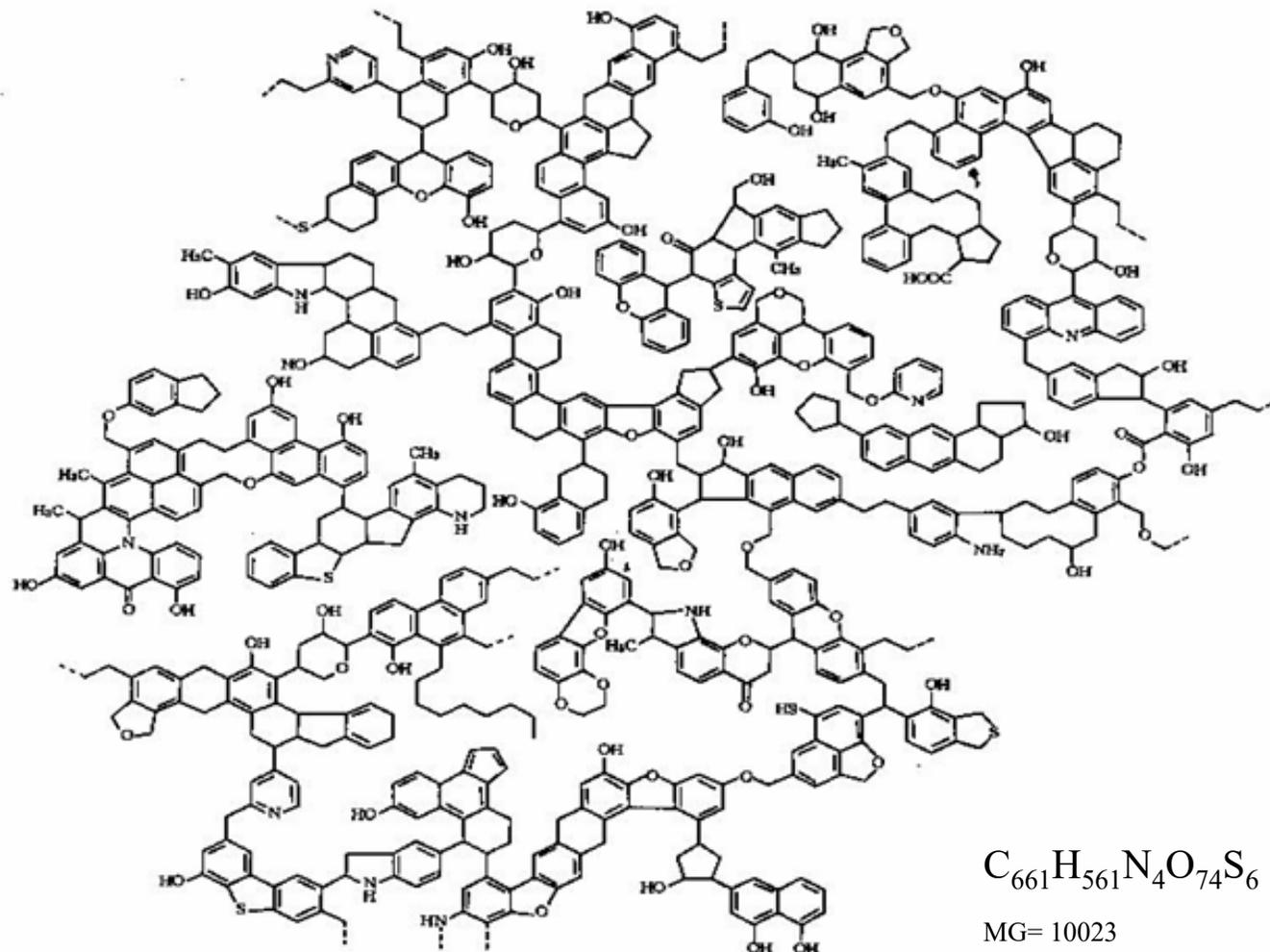
特点：Given模型是一种低煤化度烟煤的结构，是由环数不多的缩合芳香环在这些环之间以**氢化芳香环相互联结**（芳香环的双键还原为饱和的**环烷烃**），分子呈线性排列构成折叠状的无序的三维空间大分子。氮原子以杂环形式存在，其上连有多个在反应或测试中确定的官能团如酚羟基和醌基等。缩合芳香环结构单元之间交联键的主要形式是邻位亚甲基，模型中**没有含硫**的结构，也没有**醚键**和两个碳原子以上的**次甲基桥键**。



特点：**Wiser**模型针对年轻烟煤的，它展示了煤结构的大部分现代概念。该模型芳香环数分布范围较宽，包含了1~5个环的芳香结构。模型的元素组成和烟煤样中的元素组成一致。可以合理解释煤的液化和其他化学反应性质。



特点：本田模型考虑了低分子化合物的存在，缩合环以菲为主，由较长的次甲基键相连接；但没有考虑氮和硫的结构



特点：**Shinn**模型以烟煤为对象，分子量1万为基准。假设：芳环或氢化芳环由较短的脂链和醚键相连，形成大分子聚集体，小分子镶嵌于聚集体孔洞或空穴中，可通过溶剂抽提溶解。受液化过程中溶剂作用的影响，没有表示出煤中存在的低分子化合物。

# 物理结构模型

## ➤ Hirsch模型

由XRD研究结果提出的煤的物理结构模型，直观地反映了煤化过程的物理结构变化特征。Hirsch模型将不同煤化程度的煤划分为三种物理结构。

### (1) 敞开式结构

属于低煤化程度烟煤，其特征是芳香层片小，不规则的“无定形结构”比例较大。芳香层片间由交联键连接，并或多或少在所有方向上任意取向，形成多孔的立体结构。

## **(2) 液态结构**

**属于中等煤化程度烟煤，其特征是芳香层片在一定程度上定向，并形成包含两个或两个以上层片的微晶。层片间的交联大大减小，故活动性较大。这种煤的孔隙率小，机械强度低，热解时易形成胶质体。**

## **(3) 无烟煤结构**

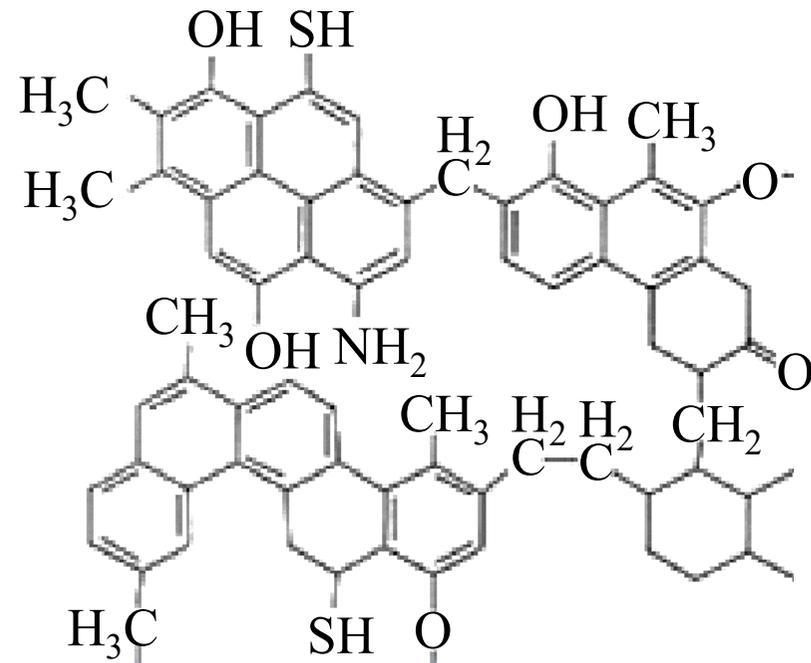
**属于无烟煤，其特征是芳香层片增大，定向程度增大。由于缩聚反应剧烈，使煤体积收缩，故形成大量孔隙。**

➤ 两相模型（由NMR谱研究提出）

- ◆ 两相模型又称为主-客模型。认为煤中有机物大分子多数是交联的大分子网络结构，为固定相；低分子因非共价键力的作用陷在大分子网状结构中，为流动相。煤的多聚芳环是主体，对于相同煤种主体是相似的，而流动相小分子作为客体掺杂于主体之中。煤分子既有共价键结合（交联），又有物理缔合（分子间力）。
- ◆ 采用不同溶剂抽提可以将主客体分离。在低阶煤中，非共价键的类型主要是离子键和氢键；在高阶煤中， $\pi$ - $\pi$ 电子相互作用和电荷转移力起主要作用。

# 煤大分子结构的现代概念

- 煤是三维空间高度交联的非晶质的高分子缩聚物，但不同于一般的聚合物，它没有统一的聚合单体
- 结构单元的核心是缩合芳香核，随着煤化程度的提高，构成核的环数增多
- 结构单元的周边有不规则部分（烷基侧链、官能团和桥键）
- 结构单元之间由桥键连接



**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。烷基侧链的平均长度随煤化程度提高而迅速缩短。

**官能团：**

(1) 含氧官能团， $-OH$ ， $-COOH$ ， $>C=O$ ， $-OCH_3$ ， $-O-$ 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，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，甚至在无烟煤阶段还有发现。

(2) 含硫官能团，硫醇 ( $-SH$ )，硫醚 ( $R-S-R'$ )，二硫化物 ( $-S-S-$ ) 等。

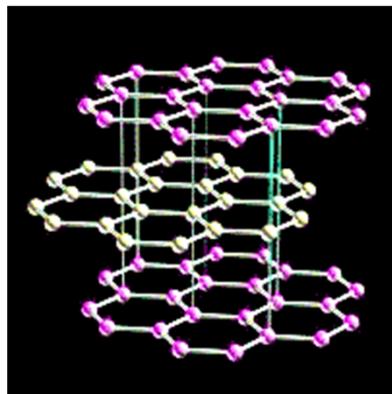
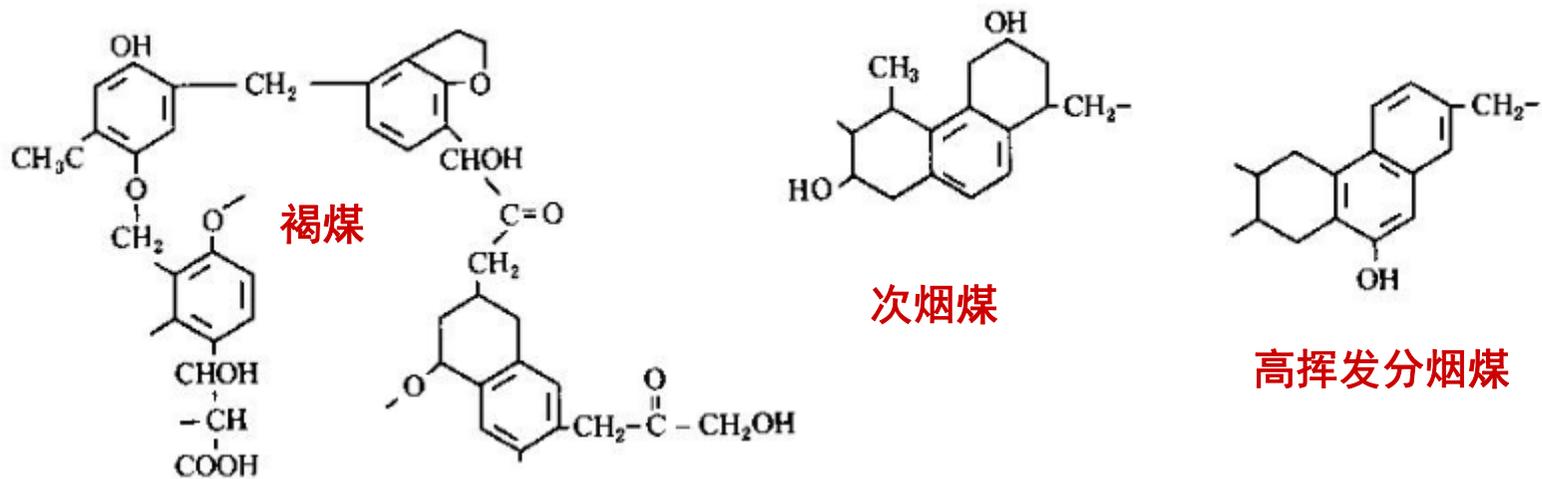
(3) 含氮官能团，吡啶、喹啉的衍生物，胺基 ( $-NH_2$ )。

## 桥键连接：

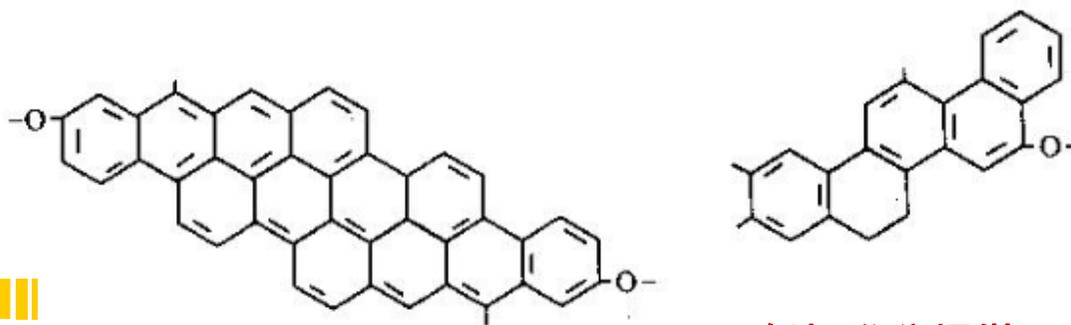
煤的大分子由若干基本结构单元连接而成，结构单元之间通过次甲基（ $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）、醚键（ $-\text{O}-$ ）、硫醚键（ $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ ）、次甲基醚键（ $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ），以及芳香碳-碳键（ $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ ）等桥键连接实现。

## 煤中的低分子化合物：

主要是指游离或镶嵌在煤大分子主体结构中的一些相对分子质量小于500的有机化合物。已确定的有烃类（主要是正构烷烃）、含氧化合物（长链脂肪酸、醇、酮和甾醇类化合物等）和含硫化合物（噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩等）。低分子化合物含量随煤化程度增高而降低。



石墨



### 不同煤化程度煤的基本结构单元

低煤化程度煤以苯环、萘环和菲环为主；中等煤化程度烟煤以菲环、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。

## 煤结构模型的局限性

- 尽管每一模型都有相关实验证据的有力支持，但没有一种模型可以解释所有的实验现象。由于煤的高度复杂性和不均一性，任何方面的研究煤结构的方法所得到的信息都是支离破碎的。（*也许对于煤这种复杂物质，不存在这样一种模型*）
- 对于从一开始煤科学就面临的问题，仍然不能给出确切的答案。虽然“标准”或“公认”的模型仍把煤认为是共价交联的大分子网络结构，煤交联键的本质仍然引起争论。

## 煤的工业分析

工业分析以水分、灰分、挥发分和固定碳四个项目表示的煤质分析的总称，也叫技术分析或实用分析，是了解煤质特性的主要指标和评价煤质的主要依据，根据工业分析的各项测定结果可以初步判断煤的性质、种类和各种煤的加工利用效果及其工业用途。

## 煤炭分析试验中的“基”

煤样的状态除粒度以外，主要指的是煤样的水分。所以，在提到某一项试验结果时，必须同时说明这个结果是以何种状态的煤样为基础得到的。煤炭分析试验中的“基”，指的就是这种“状态”，它含有“基准”、“基础”的意思

## 各种基准的表示符号

空气干燥基（以与空气湿度达到平衡状态的煤为基准，  
ad) air dry

干燥基（以假想无水状态的煤为基准， d) dry

收到基（以收到状态的煤为基准， ar) as received  
basis

干燥无灰基（以假想无水、无灰状态的煤为基准， daf)  
dry ash free

干燥无矿物质基（dmmf) dry mineral matter free

- 煤的元素分析

- ✓ 碳和氢：通过燃烧后分析尾气中 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的生成量测定

- ✓ 氮：在催化剂作用下使煤中的氮转化为氨，碱液吸收，滴定

- ✓ 硫：与氧化镁和无水硫酸钠混合物反应， $\text{S} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ，滴定

## (三) 煤的燃烧反应

---

我国煤的利用以燃烧为主，约90.4%的煤用于发电、工业锅炉、民用、炼焦和化工等。

### 煤的燃烧过程

1. **挥发分析出阶段**（燃前或燃烧的准备阶段），煤受热失水干燥、析出挥发分。

2. **燃烧阶段**，包括挥发分及焦炭的燃烧。

挥发分析出后，如果炉内温度足够，且有氧存在，挥发分即开始着火燃烧，形成明亮的火焰。挥发分的燃烧使焦炭被逐步加热，挥发分燃尽后，焦炭剧烈燃烧，挥发分的燃烧又促进焦炭的燃烧。

### 3. 煤的燃尽阶段

随着燃烧进行，可燃物越来越少，煤中矿物质转化的灰分掩盖了剩余可燃物，使其与空气接触困难，燃烧速度变慢，燃尽时间可持续很长。

一次反应：



二次反应：

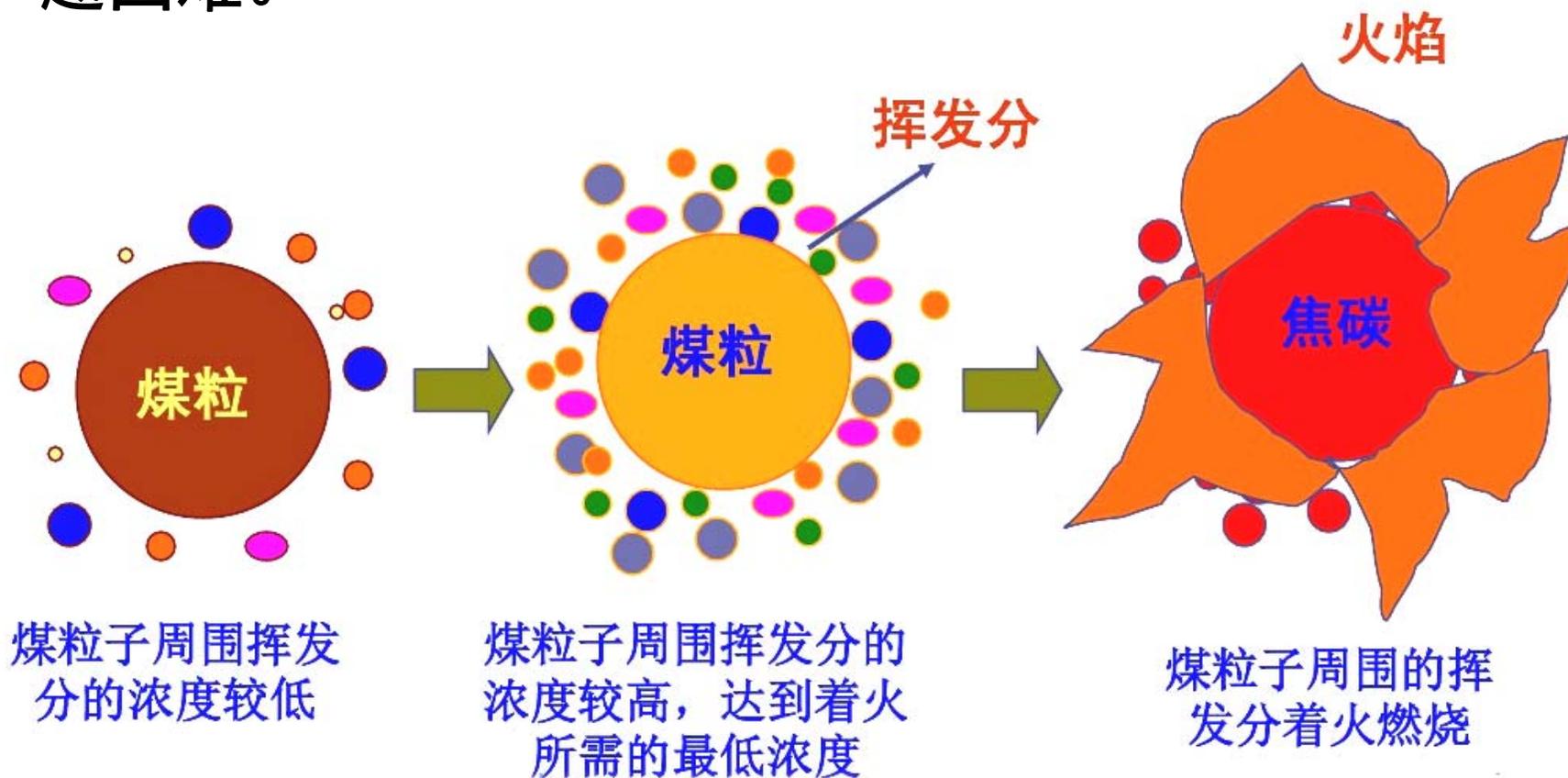


总反应：

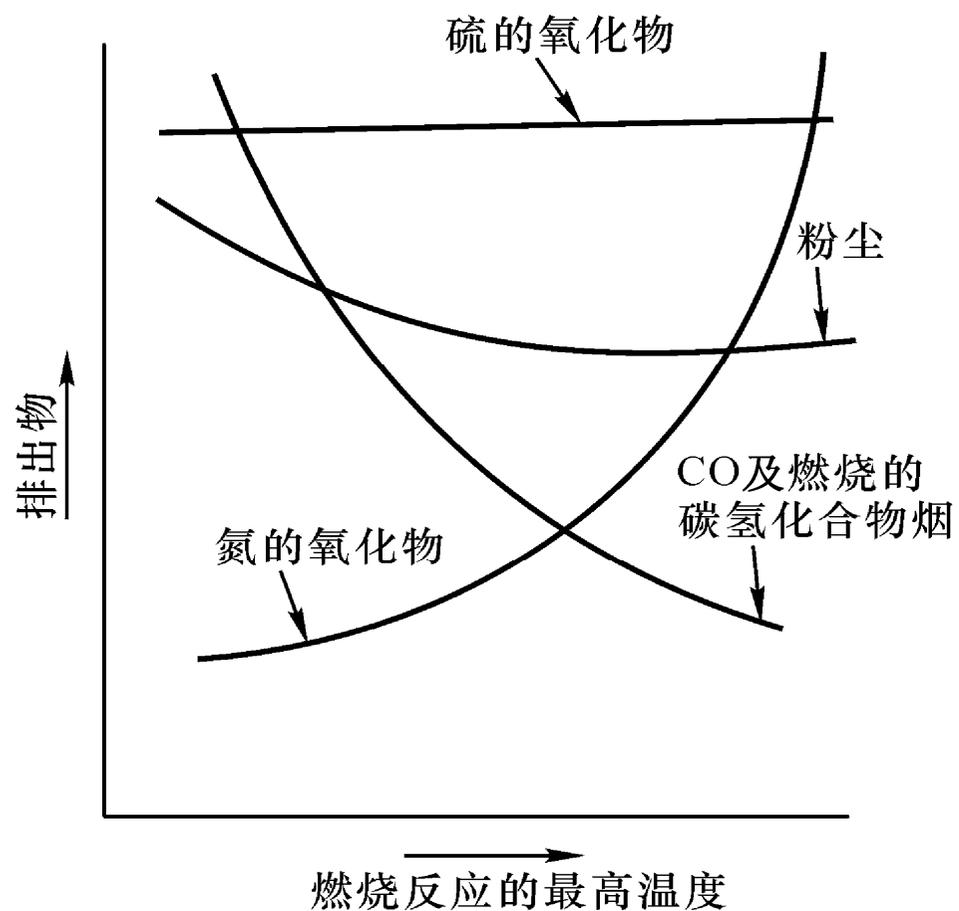


## 燃料特性指标

- $V_{daf}$ : 越高, 着火越容易, 燃烧稳定性越好。
- $C/H$ : 越高, 煤化程度越高, 着火越难。
- $FC/V_{daf}$ : 越高, 煤中的挥发分相对含量越低, 着火越困难。



## 燃烧产物与温度的关系:



---

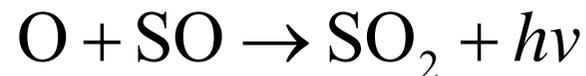
**除尘脱硫脱硝!**

煤在燃烧过程中造成的污染有**烟气、烟尘和炉渣**。烟气中含有SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、蒸汽以及多环芳烃等烃类化合物。

## 燃烧过程中硫氧化物的形成

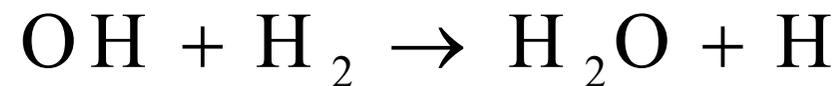
### 硫的氧化机理

- ✓ 有机硫的分解温度较低
- ✓ 无机硫的分解速度较慢
- ✓ 含硫燃料燃烧的特征是火焰呈蓝色，由于反应：

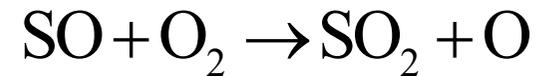
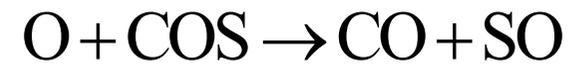
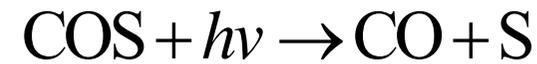
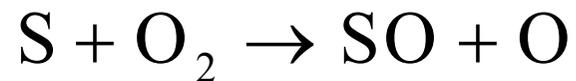
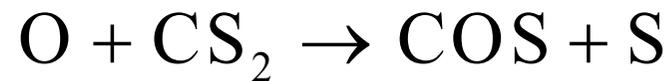
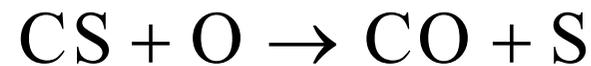
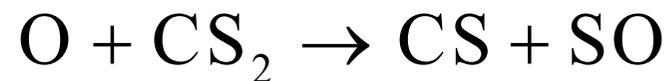
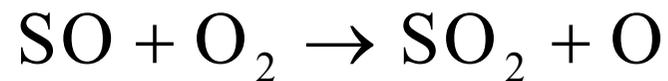
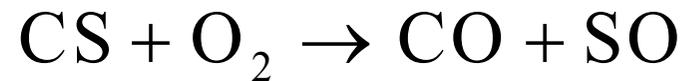


在所有的情况下，它都作为一种重要的反应中间体

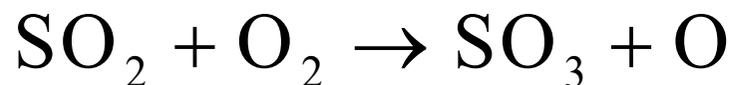
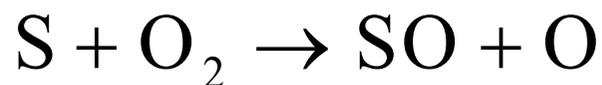
✓ H<sub>2</sub>S的氧化



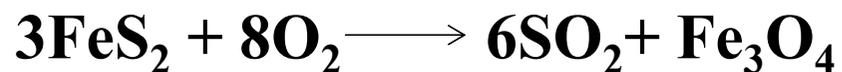
## ✓ CS<sub>2</sub>和COS的氧化



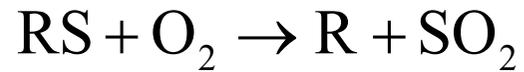
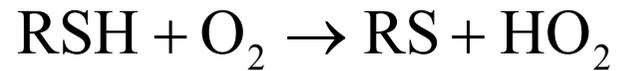
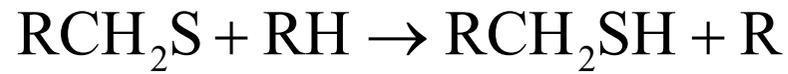
✓ 元素S的氧化



✓ 黄铁矿硫的氧化

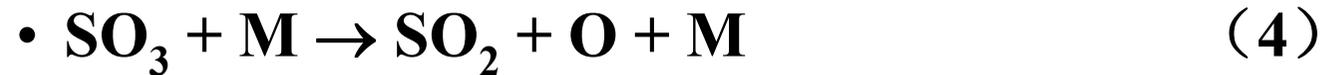
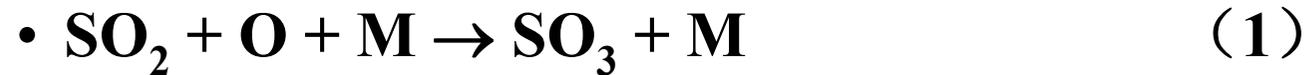


✓ 有机硫化物的氧化



## SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>之间的转化

### 反应方程式



在炽热反应区，[O]浓度很高，反应（1）和（2）起支配作用

# 燃烧过程中颗粒物的形成

## 1. 碳粒子的生成

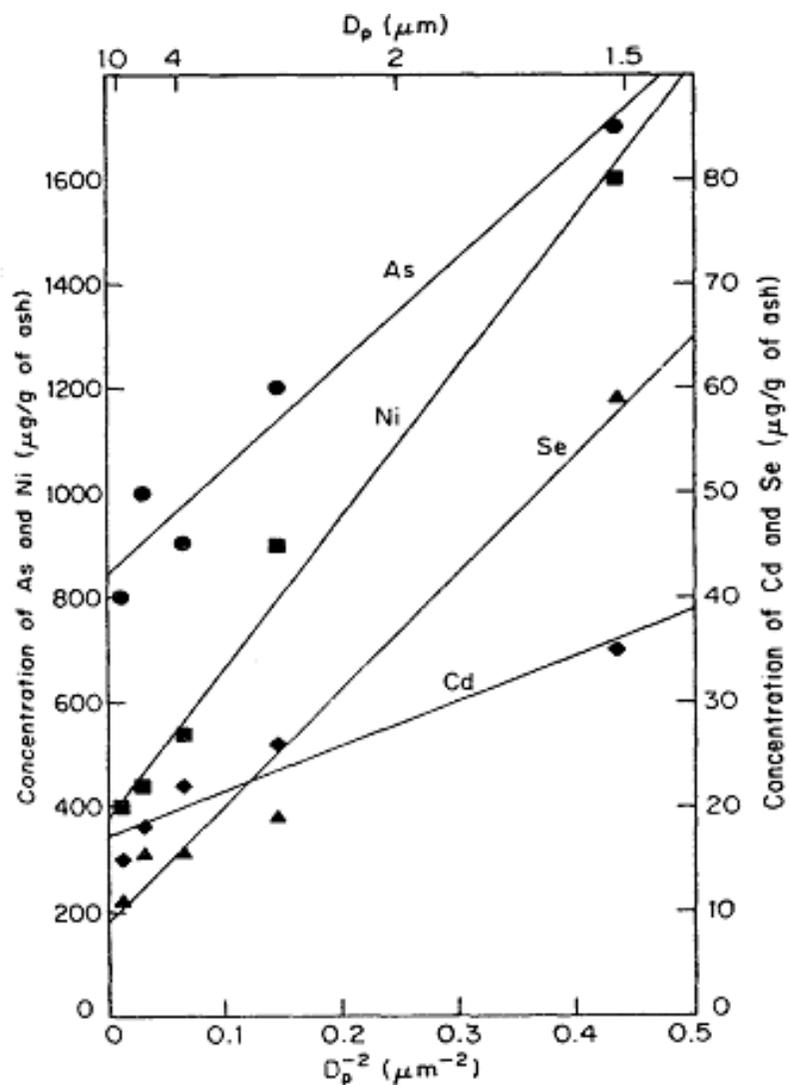
### — 积炭的生成

1. 核化过程：气相脱氢反应并产生凝聚相固体碳
2. 核表面上发生非均质反应
3. 较为缓慢的聚团和凝聚过程

- 燃料的分子结构是影响积炭的主导因素
- 积炭的生成与火焰的结构有关
- 提高氧气量可以防止积炭生成
- 压力越低则积炭的生成趋势越小

## 2. 燃煤烟尘的形成

- 灰分中含有**Hg**、**As**、**Se**、**Pb**、**Cu**、**Zn**等污染元素



Variation of trace element concentrations with particle size for fly ash particles produced by coal combustion (data from Davison et al., 1974). The lower axis reflects the size dependence of the condensation rate.

- Hg对人的肾和神经系统有危害
- 煤炭燃烧是Hg的一大来源
- 煤中Hg的析出率与燃烧条件有关
- 燃烧温度 $>900^{\circ}\text{C}$ 时，析出率 $>90\%$
- 还原性气氛的析出率低于氧化性气氛
- Hg排放控制是燃煤污染控制的新课题之一

# 燃烧过程中其他污染物的形成

## 1. 有机污染物的形成

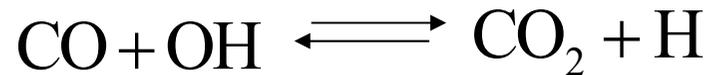
### — 形成历程

1. 链烃分子氧化脱氢形成乙烯和乙炔
2. 延长乙炔的链形成各种不饱和基
3. 不饱和基进一步脱氢形成聚乙炔
4. 不饱和基通过环化反应形成 $C_6-C_2$ 型芳香族化合物
5.  $C_6-C_2$ 基逐步合成为多环有机物

- 比较活泼的碳氢化合物可能是产生光化学烟雾的直接原因
- 碳氢化合物的产生量与燃料组成密切相关
- 燃料中高分子碳氢化合物浓度与排放水平具有相关性
- 燃料与空气的充分混合可降低有机物的含量，但不利于 $\text{NO}_x$ 的控制
- 同时减少CH和 $\text{NO}_x$ 的排放需要仔细控制混合的型式、温度水平和整个系统的停留时间

## 2. CO的形成

- CO是所有大气污染物中量最大、分布最广的一种
- CO的全球排放量为 $200 \times 10^6$  t/a
- 燃料中的碳先形成CO，然后进一步氧化



- 在火焰温度下有足够的氧并且停留时间足够长，可以降低CO含量。
- CO的形成和破坏都由动力学控制，反应路线：



### 3. $\text{NO}_x$ 的形成

$\text{NO}_x$ 污染主要来自矿物燃料的燃烧。 $\text{NO}_x$ 是 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ 及其他氮和氧的化合物的总称。

- $\text{NO}_x$ 的形成机理

- 燃料型 $\text{NO}_x$ : 燃料中的固定氮生成的 $\text{NO}_x$

- 热力型 $\text{NO}_x$ : 高温下 $\text{N}_2$ 与 $\text{O}_2$ 反应生成的 $\text{NO}_x$

- 瞬时 $\text{NO}_x$ : 低温火焰下由于含碳自由基的存在生成的 $\text{NO}_x$

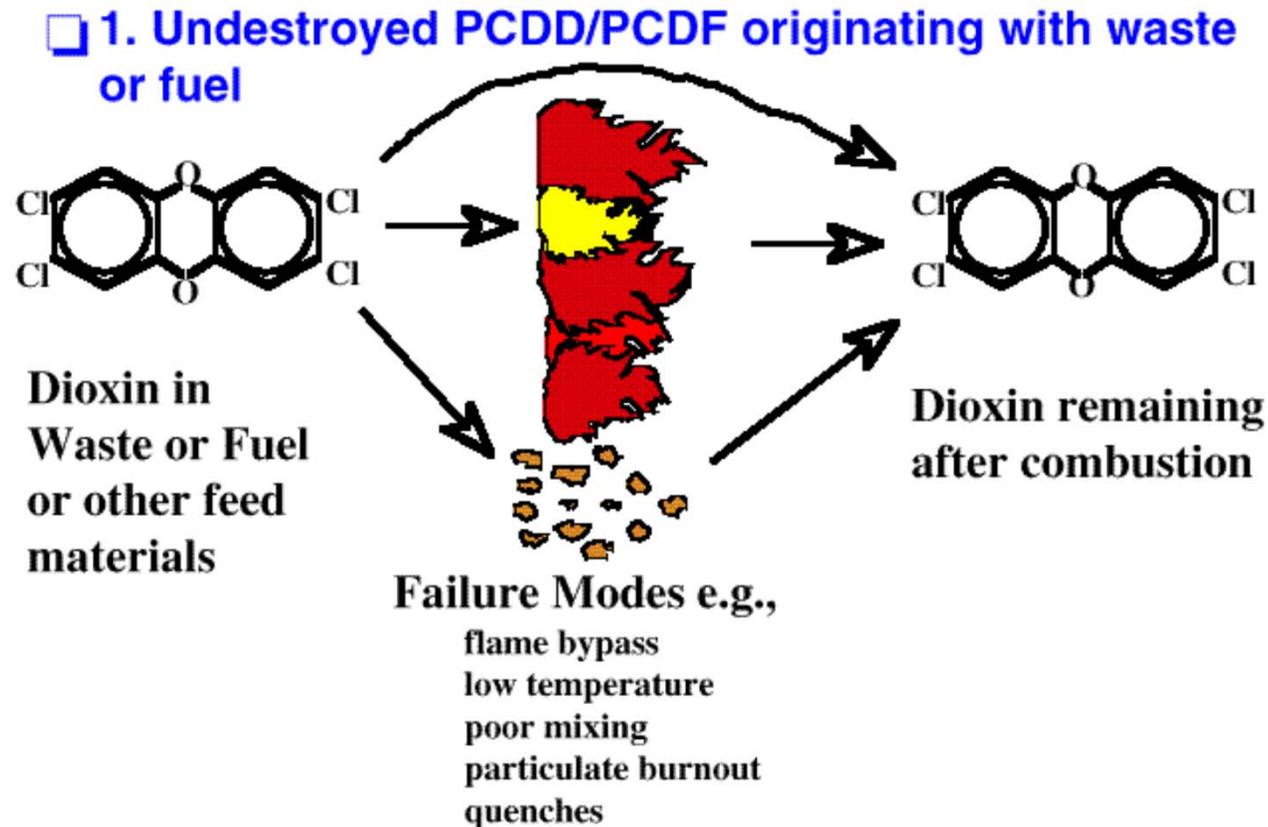
$\text{NO}_x$ 经紫外线照射并与空气中的气态碳氢化合物接触，阳光下 $\text{NO}_x$ 和挥发性有机物（以及CO）之间的光化学反应产生像臭氧类的氧化剂，同时产生极细的微粒，即可形成一种浅蓝色的有毒烟雾，称为光化学烟雾。



1943年，美国洛杉矶市发生了世界上最早的光化学烟雾事件

## 4. 二恶英的形成机理

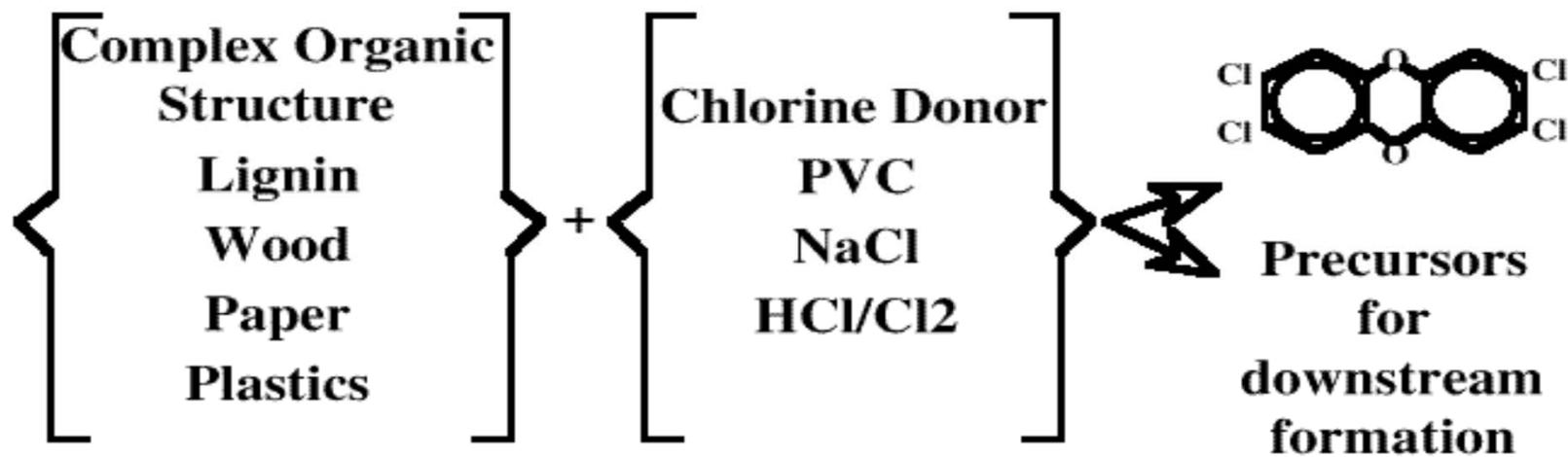
二恶英（Dioxins）广泛存在于大气、水体、土壤等环境介质中，是指由2个或1个氧原子连接2个被氯取代的苯环组成的三环芳香族有机化合物的总称。



一些物质本身就含有微量的二恶英，尽管大部分在高温燃烧时得以分解，但仍会有一部分在燃烧后释放出来

## □ 2. Gas Phase Mechanisms

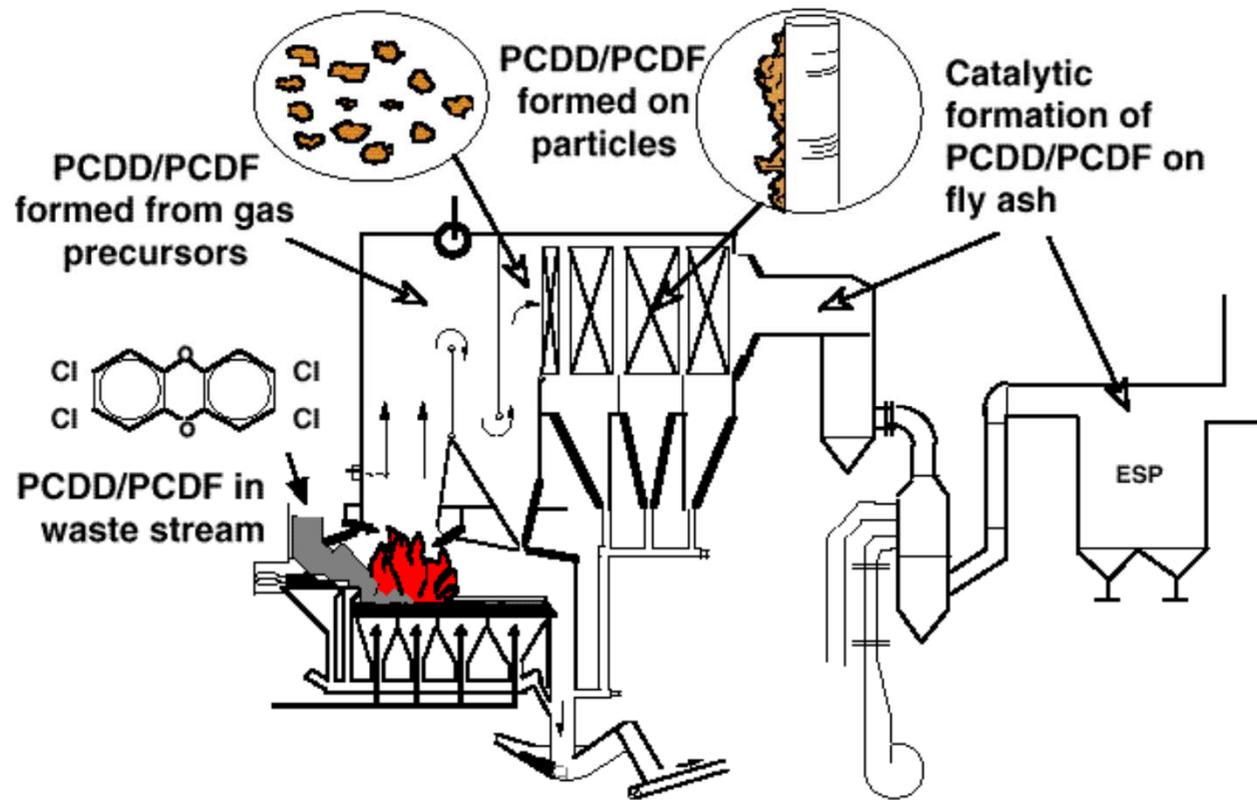
⇒ *Formation of Dioxin or Precursors from Organics and Chlorine Donors*



**Evidence:** Lab scale tests of vegetable matter, wood, lignin, coal with chlorine source have yielded PCDD/PCDF

Lab scale studies on fuel rich, simple hydrocarbon flames yielded PAH ( e.g., Marinov, et al and Senkan et al)

物质中本身含有或在燃烧过程中生成的氯代苯、无氯苯酚等前驱体物质，在一定的温度以及重金属的催化作用下，转化为二恶英类；聚苯乙烯、纤维素、木质素、聚氯乙烯(PVC)或其它的氯代物等小分子有机化合物通过聚合和环化形成多环烃化合物，与氯素供与体反应，形成二恶英。



在燃烧过程中被高温分解的二恶英类前驱体物质，在烟气中的氯化铁、氯化铜等飞灰颗粒催化作用下，与氯素供与体在300°C附近发生多种表面反应及缩合反应，又会迅速重新组合生成二恶英类物质。

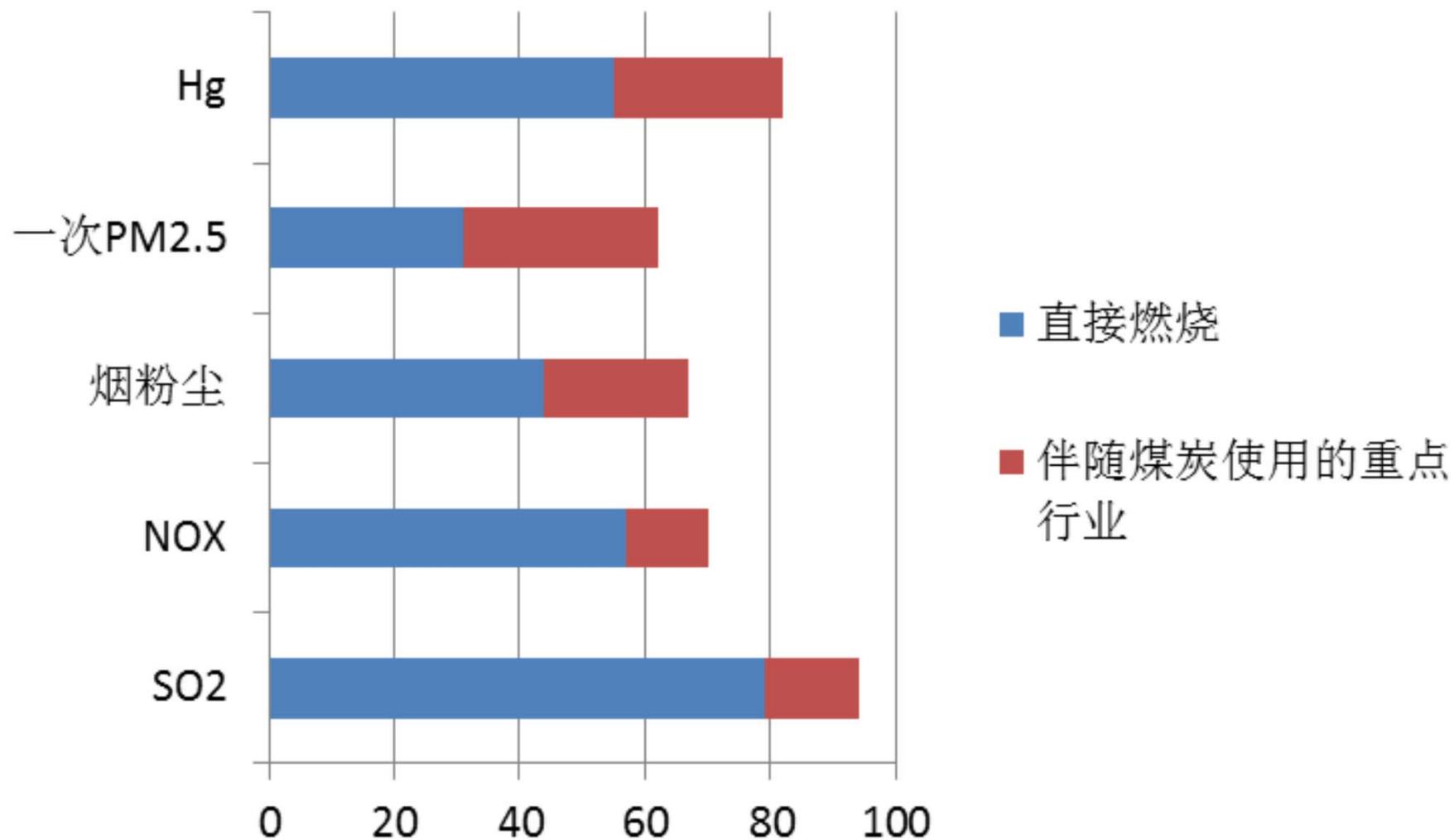
## 燃料种类对燃烧产物的影响（以1000MW电站为例）：

由 1000 MW 电站排出的主要污染物

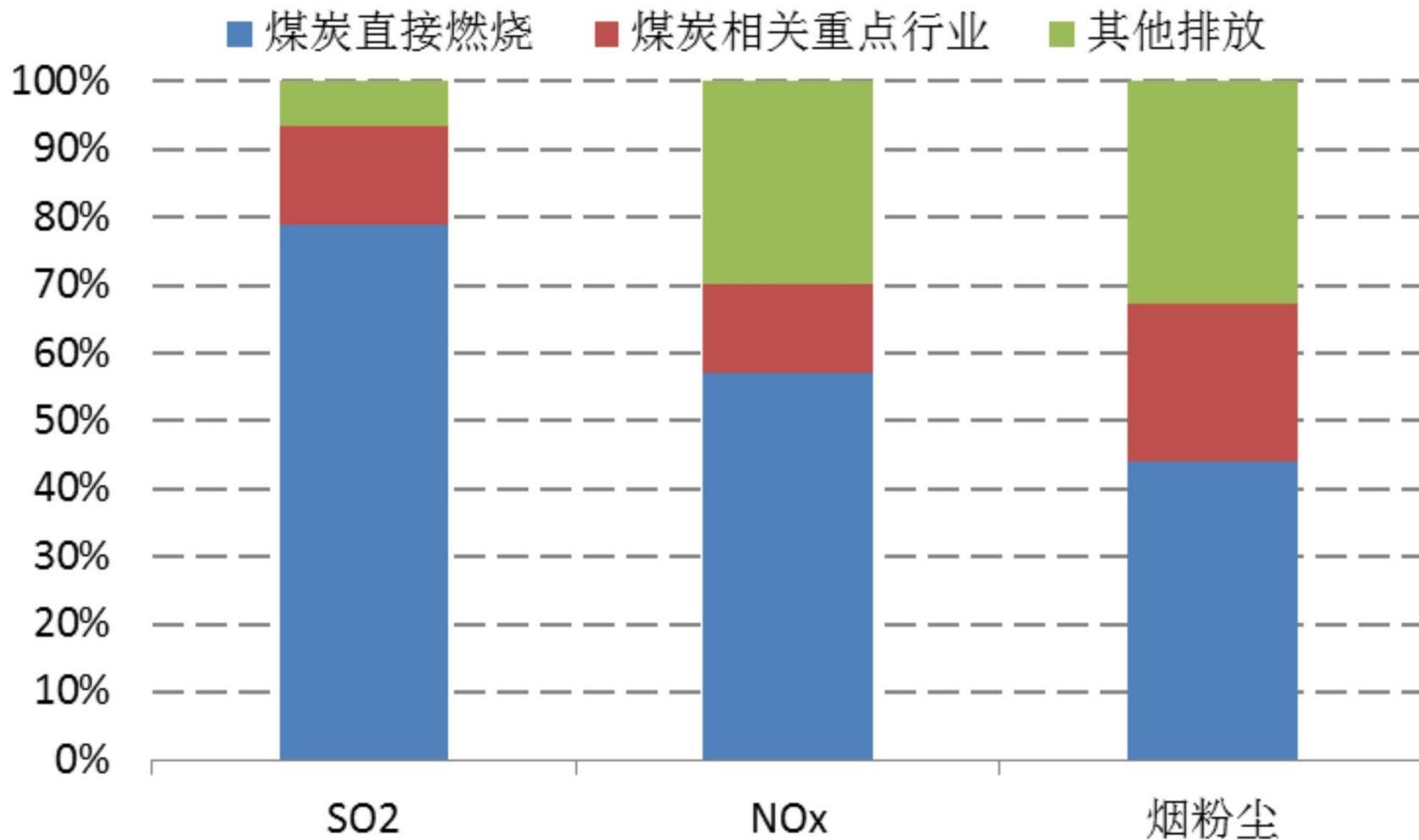
污 染 物	燃料种类	年排放量/ $10^6$ kg		
		气 <sup>①</sup>	油 <sup>②</sup>	煤 <sup>③</sup>
颗粒物		0.46	0.73	4.49
SO <sub>x</sub>		0.012	52.66	139.00
NO <sub>x</sub>		12.08	21.70	20.88
CO		可忽略	0.008	0.21
CH		可忽略	0.67	0.52

注：① 假定每年燃气  $1.9 \times 10^9 \text{ m}^3$ ；② 假定每年燃油  $1.57 \times 10^9 \text{ kg}$ ，油的硫含量为 1.6%，灰分为 0.05%；③ 假定每年耗煤  $2.3 \times 10^9 \text{ kg}$ ，煤的硫含量为 3.5%，硫转化为 SO<sub>x</sub> 的比例为 85%，煤的灰分为 9%。

## 煤炭使用对中国大气污染物排放量的占比 (%)



## 中国煤炭使用过程中的SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和烟粉尘排放量占比



## 习题

1. 煤的大分子结构特点。
2. 随煤化程度的提高，煤分子结构呈现怎样的变化规律？
3. 针对燃煤污染，思考采取的措施可能有哪些？