

白浚仁 刘凤歧 姚星一 陈文敏 编

煤质分析

(修订本)

MEIZHI FENXI

煤炭工业出版社

煤 质 分 析

(修 订 本)

白浚仁 刘凤歧 姚星一 陈文敏 编

煤 炭 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书是煤炭采样、制样和化验人员的基础读物。全书共分三篇。第一篇系统地阐述了化学分析的基础理论知识、分析天平和各种煤质分析仪器的基本原理和它们的实际使用方法。第二篇主要介绍煤炭的生成、煤的主要物理化学性质、煤岩组成和各种工业用煤对煤质的要求等煤质方面的基本知识。第三篇全面地介绍了煤的采样、制样和各项煤质分析项目的基本原理、测试方法以及煤质分析结果的综合审查方法等内容。因此本书不仅对广大煤矿化验人员有较大的实用价值,而且对广大煤炭用户、有关科研机构、高等院校等科技人员也都有参考使用价值。

责任编辑:施文华

煤 质 分 析

(修 订 本)

白浚仁 刘凤歧 姚星一 陈文敏 编

*

煤炭工业出版社 出版

(北京安定门外和平里北街21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 850×1168mm¹/₃₂ 印张 22¹/₄

字数 590千字 印数 1—10,200

1982年8月第1版

1990年9月第2版 1990年9月第2次印刷

ISBN 7-5020-0396-7/TD·362

书号 3186

定价 9.65元

编 者 的 话

煤的分析化验工作是勘查煤炭资源,提高煤质,煤的合理利用以及国内外贸易的一项基础工作。提高煤炭分析化验的质量是当前所面临的迫切任务。

基于上述原因,我们编写了这本书,供广大煤质分析化验人员学习,以提高其业务水平。本书在编写过程中,我们考虑到我国当前煤炭分析化验人员的现状,除编入目前常用的煤炭质量分析化验项目的原理和测试方法外,还适当地介绍了与此有关的化学和煤质方面基础知识。书中内容如有与国家煤炭化验标准相违背的地方,则应以国家标准为准。

在本书编写过程中,得到中国统配煤矿总公司生产部煤质处和山东矿业学院的有关同志大力支持,谨表感谢。

修 订 说 明

根据广大煤质化验人员的迫切要求，我们在1982年出版了“煤质分析”一书供读者参考使用。随着时间的推移，不仅分析化学基础理论有所发展，而且煤质分析项目也不断增加，“国家标准”不断更新。为了适应新形势下煤炭工业发展的需要，我们在原书的基础上，增写了定量分析的新内容和新方法。在煤质分析方面除了按最新的国家标准修改外，还增加煤中矿物质的直接测定等一批新制订的国家标准项目。

本书虽以论述实际操作为主，但也系统地阐述了分析化学的基本理论和煤矿常用仪器分析原理以及各项煤质分析测试原理。因而对广大煤矿化验人员具有较好的参考使用价值，是一本与“煤炭化验手册”相媲美的实用工具书。

目 录

第一篇 煤质分析基础理论

第一章 电解质溶液	1
第一节 弱电解质的电离平衡常数	1
第二节 活度	6
第三节 水的离子积	9
第四节 弱电解质溶液的电离平衡移动	13
第五节 缓冲溶液	22
第二章 重量分析	26
第一节 气化重量法和沉淀重量法	26
第二节 固液两相体系的平衡移动	27
第三节 影响沉淀重量分析的因素	35
第四节 沉淀重量分析法的几个主要基本操作	40
第三章 容量分析——中和法	42
第一节 盐类的水解	43
第二节 酸碱指示剂	50
第三节 酸碱滴定	54
第四节 终点误差	67
第四章 容量分析——容量沉淀法	71
第一节 银量法的基本原理	71
第二节 银量法的类型	72
第五章 容量分析——络合滴定法	75
第一节 基本概念	75
第二节 EDTA	78
第三节 M-EDTA的重要常数	85
第四节 络合滴定的指示剂	97
第五节 络合滴定中常用的掩蔽方法	109

第六节	EDTA络合滴定的方法	113
第六章	氧化-还原滴定法	115
第一节	电极电位和氧化还原反应的方向	115
第二节	氧化还原反应的平衡常数及影响反应速度的因素	122
第三节	氧化还原滴定曲线	126
第四节	常用的氧化还原滴定方法	130
第五节	电位滴定法	135
第七章	可见光光度分析法	146
第一节	吸收光谱	147
第二节	光吸收的基本定律	149
第三节	显色	155
第八章	原子吸收分光光度法	158
第一节	原子吸收分光光度法的基本原理	158
第二节	用原子吸收分光光度法进行定量分析的方法	160
第九章	发射光谱分析	162
第一节	发射光谱分析的基本原理与测试方法	162
第二节	火焰光度分析	167
第十章	极谱分析、其它常用的电化学分析	169
第一节	极谱分析	169
第二节	极谱分析的定量方法	172
第三节	极谱分析的优、缺点	173
第四节	库仑分析法	174
第十一章	误差	175
第一节	分析误差的由来	175
第二节	准确度与精密度	177
第三节	偶然误差	180
第四节	允许差	196

第二篇 煤 化 学

第十二章	煤的形成和煤的化学组成	206
第一节	成煤的原始物质	206

第二节 成煤过程	208
第十三章 煤的主要物理性质	216
第一节 煤的颜色、条痕色和光泽	216
第二节 煤的硬度、脆度、断口和裂隙	217
第三节 煤的导热性和导电性	221
第四节 煤的弹性	224
第五节 煤的真密度、视密度和堆积密度	225
第十四章 煤岩学基础	228
第一节 宏观煤岩组成	229
第二节 煤的显微组分	230
第三节 宏观煤岩组成的显微特征	233
第四节 显微组分的定量统计	234
第十五章 煤的不同用途对煤质的要求	234
第一节 炼焦用煤对煤质的要求	235
第二节 气化用煤对煤质的要求	236
第三节 液化用煤对煤质的要求	240
第四节 动力用煤对煤质的要求	241
第五节 其他工业用煤对煤质的要求	244
第十六章 煤的主要化学性质及煤的结构	248
第一节 煤的氧化	248
第二节 煤的氢化	252
第三节 煤的卤化	255
第四节 煤的水解	257
第五节 煤结构中的官能团	258
第六节 煤结构的研究与物理方法的应用	263
第七节 煤的胶体性质	273

第三篇 煤的采样、制样和化验

第十七章 煤样的采取	279
第一节 采样的理论基础	279
第二节 煤层煤样的采取	295
第三节 生产煤样的采取	302

第四节	商品煤样的采取	305
第五节	采样精确度的核对	311
第六节	确定原煤子样重量和大于150mm块煤比率的筛分 试验	316
第十八章	煤样的缩制	316
第一节	煤样缩制理论	316
第二节	制样室和制样设备	325
第三节	煤样的缩制方法	331
第四节	制备煤样全过程的精确度的检验方法	338
第五节	缩分机的检验方法	339
第十九章	煤的筛分、浮沉和可选性试验	341
第一节	煤的筛分试验	341
第二节	煤的浮沉试验	345
第二十章	煤的工业分析	358
第一节	煤的水分及其测定	359
第二节	煤中矿物质的形成及灰分的测定	374
第三节	煤的挥发分产率的测定	381
第四节	煤的工业分析仪	386
第二十一章	煤中硫的测定	388
第一节	煤中全硫的测定	390
第二节	煤中硫铁矿硫的测定	410
第三节	煤中硫酸盐硫的测定	413
第四节	煤中有机硫	414
第二十二章	发热量的测定	414
第一节	发热量测定原理	415
第二节	发热量的定义和单位	415
第三节	发热量的测试条件与试剂、材料	417
第四节	发热量的测定步骤	422
第五节	发热量测定结果的校正和计算	425
第六节	仪器常数和热容量的标定	431
第七节	发热量测值的允许差	436
第八节	低位发热量的计算和各种基准间的换算	437

第四节	商品煤样的采取	305
第五节	采样精确度的核对	311
第六节	确定原煤子样重量和大于150mm块煤比率的筛分 试验	316
第十八章	煤样的缩制	316
第一节	煤样缩制理论	316
第二节	制样室和制样设备	325
第三节	煤样的缩制方法	331
第四节	制备煤样全过程的精确度的检验方法	338
第五节	缩分机的检验方法	339
第十九章	煤的筛分、浮沉和可选性试验	341
第一节	煤的筛分试验	341
第二节	煤的浮沉试验	345
第二十章	煤的工业分析	358
第一节	煤的水分及其测定	359
第二节	煤中矿物质的形成及灰分的测定	374
第三节	煤的挥发分产率的测定	381
第四节	煤的工业分析仪	386
第二十一章	煤中硫的测定	388
第一节	煤中全硫的测定	390
第二节	煤中硫铁矿硫的测定	410
第三节	煤中硫酸盐硫的测定	413
第四节	煤中有机硫	414
第二十二章	发热量的测定	414
第一节	发热量测定原理	415
第二节	发热量的定义和单位	415
第三节	发热量的测试条件与试剂、材料	417
第四节	发热量的测定步骤	422
第五节	发热量测定结果的校正和计算	425
第六节	仪器常数和热容量的标定	431
第七节	发热量测值的允许差	436
第八节	低位发热量的计算和各种基准间的换算	437

第一节	煤中某些主要稀散元素的测定	549
第二节	煤中某些有害元素的测定	561
第二十九章	煤的物理性质测定	576
第一节	煤的真密度测定	576
第二节	煤炭视密度测定	580
第三节	煤的着火点测定	585
第四节	煤的可磨性指数测定	588
第三十章	煤灰成分分析	595
第一节	煤灰的组成	595
第二节	煤灰中硅元素的测定	597
第三节	煤灰中铁元素的测定	603
第四节	煤灰中铝元素的测定	605
第五节	煤灰中钛元素的测定	608
第六节	煤灰中钙元素的测定	610
第七节	煤灰中镁元素的测定	612
第八节	煤灰中锰元素的测定	613
第九节	煤灰中磷元素、钾元素和钠元素的测定	615
第十节	煤灰中硫元素的测定	619
第三十一章	煤灰熔融性及煤灰粘度的测定	619
第一节	概述	619
第二节	煤灰熔融性的测定及熔融温度的计算	621
第三节	煤灰粘度的测定	635
第三十二章	煤质分析结果的审查	649
第一节	煤质分析各项指标间的相互关系	650
第二节	煤质分析结果的审查	680
附录	煤的分类	692

第一篇 煤质分析基础理论

为了了解煤的性质、组成和结构，必须通过一定的方法对煤样进行测试和研究。这个过程就是煤质分析。

近代煤质分析常用的方法可以归纳为两类，即化学方法（物理化学法、仪器分析法）和物理方法（煤岩鉴定）。化学方法是通过煤对其他物质的化学反应来了解其性质、组成和结构。物理方法常常是通过一定的测试手段来研究煤的物理性质、组成和结构。为了掌握煤质分析的方法，就必须学习化学、物理方法的相关基础理论。本篇重点讨论化学分析的基础理论。物理方法及其有关的基础知识将在第二篇中阐述。

第一章 电解质溶液

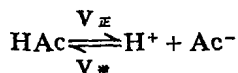
在化学分析中总是要遇到各种各样的电解质溶液，所以本章对有关电解质的基础理论进行复习和讨论。

第一节 弱电解质的电离平衡常数

弱电解质是指那些在溶液中电离度很小的物质。由于常用的是水溶液，所以本节所讲的弱电解质是指那些在水中电离度很小的物质，如乙酸（醋酸）、氨水、氢硫酸等。弱电解质在水溶液中只有一小部分电离成相应组成的正、负离子^{*}，大部分仍以分子状态存在。它们之间存在着平衡关系，这就是弱电解质的电离

^{*} 在水溶液中，离子都是以水合离子形态存在，例如 H^+ 以 H_3O^+ 存在， OH^- 可能以 H_2O_4^- 存在。但一般都不写成水合离子，而简写为 H^+ 和 OH^- 。

平衡。例如，乙酸 CH_3COOH （以 HAc 表示）按下式电离：



当达到平衡时，氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 和乙酸根离子浓度 $[\text{Ac}^-]$ 不再改变。但是应该说明，离子浓度不改变并不意味着电离停止。电离仍不断地进行，同时正、负离子也不断地结合成分子。因为正反应速度 $V_{\text{正}}$ 和逆反应速度 $V_{\text{逆}}$ 相等，所以浓度不变。由此可见，电离平衡是动态平衡。

既然正、逆反应速度相等，即

$$V_{\text{正}} = V_{\text{逆}}$$

那么，根据质量作用定律，可以知道：

$$K_{\text{正}}[\text{HAc}] = K_{\text{逆}}[\text{H}^+][\text{Ac}^-]$$

$$\frac{K_{\text{正}}}{K_{\text{逆}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

令

$$\frac{K_{\text{正}}}{K_{\text{逆}}} \approx K_{\text{I}}$$

则

$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

式中的 K_{I} 是乙酸的电离平衡常数。如果以 HB 表示任一弱电解质，其电离式：



其电离平衡常数 K_{I} ：

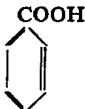
$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

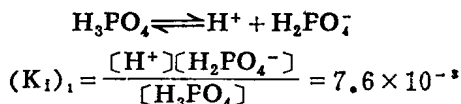
电离平衡常数是一定温度下的常数，它不受浓度的影响，因此又叫浓度电离常数。表1-1列出的是 25°C 时某些弱电解质在水中的电离常数。从表中可以看出，多元酸是分级电离的。例如 H_3PO_4 一级电离：

表 1-1 25℃时某些弱电解质在水中的电离常数

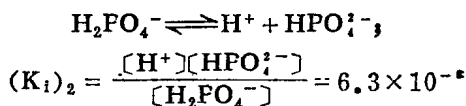
弱 电 解 质	K_1	pK_1^*
砷酸 H_3AsO_4	6.3×10^{-8} (K_1) ₁	2.2
	1.0×10^{-7} (K_1) ₂	7.0
	3.2×10^{-12} (K_1) ₃	11.5
偏硼酸 HBO_2	5.8×10^{-10}	9.24
碳酸 H_2CO_3	4.2×10^{-7} (K_1) ₁	6.38
	5.6×10^{-11} (K_1) ₂	10.25
氢氰酸HCN	6.2×10^{-10}	9.21
氢氟酸HF	6.6×10^{-4}	3.18
亚硝酸 HNO_2	5.1×10^{-4}	3.29
氢硫酸 H_2S	1.3×10^{-7} (K_1) ₁	6.88
	7.1×10^{-15} (K_1) ₂	14.15
亚硫酸 H_2SO_3	1.3×10^{-2} (K_1) ₁	1.90
	6.3×10^{-8} (K_1) ₂	7.20
甲酸HCOOH	1.8×10^{-4}	3.74
乙酸 CH_3COOH	1.8×10^{-5}	4.74
一氯乙酸 $CH_2ClCOOH$	1.4×10^{-3}	2.86
二氯乙酸 $CHCl_2COOH$	5.0×10^{-3}	1.30
三氯乙酸 CCl_3COOH	0.23	0.64
磷酸 H_3PO_4	7.6×10^{-8} (K_1) ₁	2.12
	6.3×10^{-8} (K_1) ₂	7.20
	4.4×10^{-13} (K_1) ₃	12.36
邻苯二甲酸	1.1×10^{-3} (K_1) ₁	2.95
	3.9×10^{-6} (K_1) ₂	5.41
柠檬酸 CH_2COOH $C(OH)COOH$ CH_2COOH	7.4×10^{-4} (K_1) ₁	3.13
	1.7×10^{-6} (K_1) ₂	4.76

续表

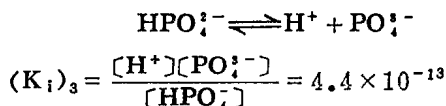
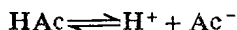
弱电解质	K_1	pK_1^*
苯甲酸 	4.0×10^{-7} (K_1) ₃	6.40
草酸 	6.2×10^{-5}	4.21
氨水 $NH_3 \cdot H_2O$	5.9×10^{-3} (K_1) ₁	1.22
羟氨 NH_2OH	6.4×10^{-5} (K_1) ₂	4.19
甲胺 CH_3NH_2	1.8×10^{-5}	4.74
乙醇胺 $HOCH_2CH_2NH_2$	9.1×10^{-9}	8.04
三乙醇胺 $N(CH_2CH_2OH)_3$	4.2×10^{-4}	3.38
	3.2×10^{-5}	4.50
	5.8×10^{-7}	6.24

* pK_1 为电离常数 K_1 的负对数。

二级电离:



三级电离:

例1 试比较 0.1M HAc 和 0.1M H_2BO_3 水溶液的酸性。解 比较这两溶液的酸性就是分别求它们在溶液中的 $[H^+]$ 。(1) 0.1M HAc 溶液的 $[H^+]$ 设 $[H^+] = x(M)$, $[Ac^-] = x(M)$, $[HAc] = 0.1 - x(M)$

$$\therefore K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}, K_1 = 1.8 \times 10^{-5}$$

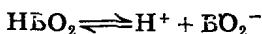
$$\therefore 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

因为 x 值很小, 和 0.1 相比可略去, 即 $0.1 - x \approx 0.1$, 则

$$1.8 \times 10^{-5} \times 0.1 = x^2, x = 1.3 \times 10^{-3}$$

所以, 0.1M HAc 溶液的 $[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-3}\text{M}$

(2) 0.1M HBO_2 的 $[\text{H}^+]$



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} \quad K_1 = 5.8 \times 10^{-10}$$

设 $[\text{H}^+] = x(\text{M})$, $[\text{BO}_2^-] = x(\text{M})$, $[\text{HBO}_2] = 0.1 - x \text{ M}$

$$\therefore 5.8 \times 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

$0.1 - x \approx 0.1$, 则 $5.8 \times 10^{-10} \times 0.1 = x^2$ $x = 7.6 \times 10^{-6} \text{ M}$

0.1M HBO_2 溶液的 $[\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-6}\text{M}$ 。很显然, 0.1M HAc 的酸性要比 0.1M HBO_2 的强。

在例1的计算中, $0.1 - x$ 近似地作为 0.1 , 因为 K_1 值很小, x 值当然极小, 才能略去。如果 K_1 值比较大, 大于 10^{-4} , 以及溶液浓度较小时, x 值就不能略去。

例2 求 0.01M H_2S 溶液的 $[\text{H}^+]$ 。

解 H_2S 是弱二元酸。从表1-1可知 $(K_1)_1 = 1.3 \times 10^{-7}$, $(K_1)_2 = 7.1 \times 10^{-15}$ 。 $(K_1)_1$ 远比 $(K_1)_2$ 大, 所以溶液中的 H^+ 主要来自 H_2S 的一级电离:



设 $[\text{H}^+] = x(\text{M})$, $[\text{HS}^-] = x(\text{M})$, $[\text{H}_2\text{S}] = 0.01 - x \text{ M}$

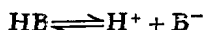
$$(K_1)_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$\therefore 1.3 \times 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{0.01 - x}, x^2 = 1.3 \times 10^{-9}, x = 3.6 \times 10^{-5}$$

所以, 0.01M H_2S 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 为 $3.6 \times 10^{-5}\text{M}$

应该说明,在解这两题时,因为溶液浓度不是极稀,所以不考虑水的电离,使计算简便些。如果溶液极稀或者是酸性极弱,这时就必须考虑水的离解。

从例2可以看出 K_1 能反映弱电解质的电离程度,它和弱电解质的电离度 α 之间是有一定的联系。这里以弱电解质HB为例来说明。设HB的浓度为C,电离度为 α ,那么平衡时:



$$K_1 = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

$$[H^+] = [B^-] = C\alpha, [HB] = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$$

$$\therefore K_1 = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

因为是弱电解质, α 值很小,相对于1来说可以忽略,所以 $1 - \alpha \approx 1$,则

$$K_1 \approx C\alpha^2$$

这就是说,在一定温度下, K_1 是常数,弱电解质的电离度和浓度之间呈反比关系。弱电解质溶液的浓度愈稀,则该弱电解质的电离度愈大,也即弱电解质的电离度随溶液的稀释而增大。这就是弱电解质的稀释定律。上式即为该定律的数学表达式。

第二节 活 度

实验证明,很多的溶液间反应,以溶质的浓度来进行计算所得到的结果和实验的测值之间有差异。差异的大小既和溶液的浓度有关又和溶质是否强弱电解质有关。溶液愈浓,其差异程度愈大;溶质是强电解质,其差值就更大。这是因为对于电解质在溶液中的离子间所产生的各种影响未予考虑之故。例如0.1M HCl,按理应全部电离,溶液中的 H^+ 和 Cl^- 浓度应各为0.1M,但是实际测定的浓度却小于0.1M。因为 H^+ 和 Cl^- 之间的相互作用限制了各自的运动,以致在溶液中表现出来的是实际离子浓度减小了。这种实际离子浓度即为有效浓度或者称为离子的活度。离子活度