

高 等 学 校 教 学 用 书

煤化学实验

0.12-33

冶 金 工 业 出 版 社

高等学校教学用书

煤化学实验

唐山工程技术学院 杨光地 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

煤 化 学 实 验

唐山工程技术学院 杨光地 主编

*

冶 金 工 业 出 版 社 出 版

(北京北海沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 55/8 字数 147 千字

1986年9月第一版 1986年9月第一次印刷

印数00,001~2,300册

统一书号: 15062·4482 定价**1.15**元

前 言

全书共收录21项实验，分3个单元，约需34学时。1~6项为煤的组成分析单元，分配12学时；7~13项为煤的物理化学性质单元，分配10学时；14~21项为煤的工艺性质实验单元，分配12学时。其中除比表面积、反应性、显微硬度、自由膨胀序数、半焦收缩特性、葛金干馏和基氏流动度等7项系选作实验外，其余皆为必作实验项目。

本书系煤化学实验的指导教师用书，应配合煤化学课程使用。全书可作为自学材料，以利实验前准备。所有测定方法均以国家标准为准；对尚未确定国家标准的项目，则选录一些实用可靠的通行方法。本书为冶金高等院校煤化工专业用书，也可供煤化工生产、科研工程技术人员参考。

本书由唐山工程技术学院杨光地同志主编。煤片的制作和实验五、实验十二、实验十五，由武汉钢铁学院邹礼英、李其祥和潘陪燕同志编写；实验八、实验十和实验十一，由马鞍山钢铁学院吴恕、吕恩茹和李康年同志编写；实验十三和实验十九，由鞍山钢铁学院张亚云和刘述祺同志编写；其余均由杨光地同志编写。

在编写本书过程中得到首都钢铁公司钢铁研究所、北京煤炭研究所、开滦矿务局、武汉钢铁公司焦化厂、宣化钢铁公司焦化厂、石家庄焦化厂以及有关院校的帮助和支持，在此表示感谢。

编者

1985年12月

目 录

绪论	1
煤样的采取和制备	3
实验一 煤的工业分析	18
实验二 煤中全硫的测定	28
实验三 煤中碳和氢的测定	38
实验四 煤中氮含量的测定	48
实验五 煤的岩相分析	53
实验六 煤的反射率测定	60
实验七 煤的真假比重和气孔率的测定	68
实验八 煤的比表面积测定	75
实验九 煤的溶剂抽提试验	81
实验十 煤中官能团的测定	88
实验十一 煤灰熔融性的测定	96
实验十二 煤炭反应性的测定	100
实验十三 煤的显微硬度的测定	106
实验十四 煤的胶质层测定	110
实验十五 煤的热分解挥发物析出速度的测定	120
实验十六 罗加指数与粘结指数 (G) 测定	125
实验十七 奥亚膨胀度测定	131
实验十八 基氏流动度测定	136
实验十九 半焦收缩特性实验	142
实验二十 煤的自由膨胀序数测定	150
实验二十一 葛金干馏试验	155
附录 I 煤中碳酸盐的二氧化碳含量的测定方法 (GB 218—83)	162
附录 II 煤岩分析用显微镜的构造和使用方法	166
主要参考资料	174

绪 论

煤化学实验的目的、任务与基本要求

煤化学是研究煤的组成、结构与基本性质之间的变化规律的一门科学，是煤的综合利用的基础。为了要研究煤的性质并按国民经济发展的要求运用这些性质，必须首先弄清影响这些性质的因素。

“自然界中一切质的差别，或是基于不同的化学成分，或是基于运动（能）的不同量或不同形式，或是——差不多总是这样——同时基于这两者”（恩格斯《自然辩证法》）。

因此，煤的组成和结构就是煤的诸性质的决定因素，研究它们之间的相互依存关系，便是煤化学实验的基本任务。通过实验才能更好地认识煤，理解煤，改造和合理利用煤。煤化学实验的基本要求有如下三点：

（1）以生产冶金焦为主要目的对煤质进行全面鉴定，掌握煤质检验基本方法，熟悉所用仪器设备性能和操作方法。

（2）通过实验进一步了解煤的热分解、粘结、结焦、气化、氢化、氧化、溶剂抽提等化学加工过程的基本动态。

（3）实验要严格遵守技术规范，确切掌握有代表性试样的采制方法和具有一定精确度和准确度的实验方法，获得正确的操作、观察、测量、运算、分析问题和处理数据以及写出报告的能力。

煤化学实验的基本内容与方法：

在煤炭的科学研究中，不论是煤的加工利用，或是新工艺新方法的研制，以及理论上的探讨，都离不开煤质的研究。可以认为，煤质检验是上述研究的基础。

煤质检验大体上可分为两大类：一类是测定煤中固有成分和固有性质，如元素分析和比重等；另一类是在人为规定的条件下

测定煤经转化生成的物质或呈现的性质，如灰分、挥发分、粘结性、反应性等。后一类通常称为规范性试验，它所测定的对象，不是煤所固有的，而是在一定试验条件下所产生的物质或性能，测定结果是随试验条件（如加热条件、时间以及其它有关条件）改变的。这些人为规定的条件，虽有一定道理或依据，但并非绝对的。例如灰分和挥发分并非煤中固有的，而是在一定加热条件下，由煤中固有的物质转化形成的，这些转化产物的产率是随加热条件而变化的。因此，所有这类方法都必须按照人为规定的条件进行，才能得到可以相互对比的结果。目前我国煤质检验包括以下基本内容：属于组成测定的有煤的工业分析、元素分析、全硫及各种形态硫分测定、煤灰分分析、微量元素分析等；属于工艺性质的测定有煤的筛分分析、可洗性浮沉试验、热值测定、气化指标-抗碎强度测定、热稳定性、结渣性、反应性、比重、堆积密度、耐磨、耐碎性和氧化度等测定、煤的结焦性以及煤的直接化学加工原料煤中腐植酸、褐煤腊、再生腐植酸等组成的测定。

煤质检验还应包括煤的岩相分析。它是以煤岩学为基础，把煤看做可燃有机矿岩进行研究。配合煤的岩相组成的测定，分离并分别测定组分的单独性质，将有助于解释化学分析中的抽象数字，有可能预测与平均值有偏差的各种情况，加深对煤的物质成分的理解。

煤的结构研究方法也可分为两大类，即化学方法和物理方法（应用近代仪器分析方法）。

化学方法，是通过煤的化学性质来研究煤的结构。应用高分子有机化合物的研究方法例如利用溶剂抽提进行煤化学分离，借助煤的热解、氧解、氢解以及加碱水解等基本有机单元反应过程，可以测定煤的分子结构特征。现已查明，煤的分子结构可以看成为在空间呈不同角度的带有侧链并用桥键相联接的缩合芳香体。利用有机分析方法，可以系统地测定煤中侧链上各种官能团的含量。

物理方法，是应用现代仪器分析方法来研究煤的分子结构。

应用热态电子显微镜立体观察煤在碳化过程的动态，可获得煤的结焦机理直观的概念。

X射线衍射分析。利用X光透射物质产生干扰现象，可以判断物质中原子的位置结晶网面的间距，能测出平面六碳网的空间排列的规则程度。

测定煤的反射率，可以判断煤的变质程度，并对煤的所有物理性质各向异性分布进行研究，同时还能根据镜质组反射率分布来测定煤岩组分，预测结焦性和所炼焦炭的反应性。

气相色谱，用以对煤中溶剂抽提物（沥青质、树脂等）进行单质分子化合物的分离。

质谱分析可以对色谱分离出的单质物质进行结构测定，测定分子量并导出结构实验分子式。

红外吸收光谱与色谱联用，可测定煤分子中官能团的含量以及结构分析。

核磁共振波谱分析，用以研究煤的化学结构，测定溶剂抽提物中稠环芳构化缩聚程度和芳香环的排布方式。

煤样的采取和制备

一、煤样的采取

从大批煤中所采取的煤样必须具有代表性，即煤样的质量，必须尽可能接近全部煤炭质量，这样才能以煤样试验结果代表这一批煤的平均性质。但由于煤的组成不论是在粒度方面，还是化学组成方面都极不均一，因此，要求采到质量同该批煤绝对相同的煤样，几乎是不可能的；只能做到煤样的性质同整批煤相比不要系统地偏向一方而是互有高低，并且偏差又有一定限度，这样的煤样就称为具有代表性的煤样。这个偏差的限度就是采样的准确度。通常可用灰分做为采样准确度的指标。比如，灰分准确到 $\pm 1\%$ 就意味着经过采样、制样、化验所得分析结果，误差不超过 $\pm 1\%$ 。

采样方法是基于煤质的不均一性而制定的。基本方法是从一批煤的各不同部位分别采取一定量的小样，汇集成为一个总样。小样的重量，取决于煤的粒度上限，小样重量达到一定限度后再增加重量也无济于显著提高采样的准确度。小样的份数，取决于煤的不均匀程度和所要求采样的精确度。

煤的不均匀程度的确定。由一批煤的不同部位采取很多份（几十份以至上百份）小样，分别制样化验，各得测定结果，然后计算单次结果的标准误差 σ 。因为多数份样的平均结果比单次结果的误差为小，所以，如以 $\sigma_{\bar{x}}$ 代表 n 份小样平均结果的标准误差，则：

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

若以 a 代表所要求的采样准确度，则：

$$a = 1.96 \sigma_{\bar{x}}$$

$$a = 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

解上式
$$n = \left(1.96 \frac{\sigma}{a} \right)^2$$

〔例〕 设对一批煤采取多份小样分别测定灰分所得标准误差为2%，又设要求采样准确度为±1%，则：

$$n = \left(1.96 \times \frac{2}{1} \right)^2 = 15.37$$

因此，最少要采取16份小样合成一个总样化验所得灰分的误差，方不能超出±1%。根据数理统计原理，由常数1.96算出的结果的确切含义，是按16份小样合成一个总样的方法，采取很多个总样时，在各个总样所得灰分结果中，有95%的误差不超过±1%。这个95%是人为规定的。如果要求99%或99.9%的概率，则这个常数应改为2.576或3.291，小样份数相应增加到26.5或43.32。又如上例中保持95%的概率，而把采样准确度提高到±0.5%，则小样份数应增加到61.4（62）份。

以上只是简化了的采样原理，实际情况和处理方法要更为复杂。此外，为了能包括煤质的各种变化情况，还需要测定各种煤的不均匀程度，经过归纳整理，方能制定出比较普遍适用的采样方法。

下面介绍几种常见的煤样采取方法（均根据GB475—82规定进行取样）。

1. 自火车车皮内采取煤样的方法 从矿山或选煤厂来煤，可在车皮内采样，以 $1000\text{t} \pm 100\text{kg}$ 为一批，采出的小样合并为总样。当一批来煤总量不足 1000t 时，可将所采煤样贮存起来，直到所采煤样代表的总量不少于 1000t 后，再混合作为一批试验总样。

每批来煤采取小样的份数，根据煤炭品种确定。对于精煤、其它洗煤或粒度大于 100mm 的块煤，不论车皮容量大小，均按图0-1所示，沿斜线方向在1、2、3、4、5位置上按五点循环采取一个小样；对于原煤，不论车皮容量大小，均按图0-2所示，沿斜线方向采取三个小样。斜线的始末两点应距车角 1m 处，其余各点须均匀地分布在斜线上；各车的斜线方向应一致。

每个小样的最小重量根据来煤的最大粒度按表0-1规定确定。人工采样时，如一次采出的小样重量不足表中规定的最小重量，可在原处再采取一次，然后与第一次采取的合并为一个小样。

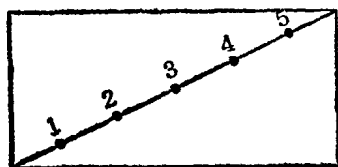


图 0-1

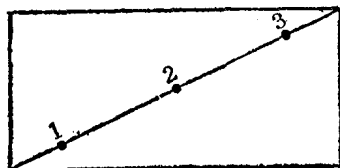


图 0-2

采样时，先用铁锹将车皮所装的煤摊平，在采样点处挖一 0.4m 深的坑，再向下铲起小样。每个坑只允许采一个小样，一铲采出，不可任意挑选块煤或矸石。对于粒度小于 25mm 的洗煤，

小样可在挖坑 0.3m 处采取；全水分专用煤样，必须保证挖坑在 0.4~0.6m 深的部位采取。

表 0-1 小样的重量

来煤最大粒度 (mm)	0~25	>25~50	>50~100	>100
每个小样最小重量 (kg)	1	2	3	4

2. 在皮带运输机上采样的方法 根据生产日常检查的需要,可按一个班或三个班作为一个采样单位。每1000t煤应采小样份数决定于煤的灰分,并按表0-2的规定,均匀地分布于煤的有效运煤时间内;煤量不足1000t时,小样数目由实际运煤量的多少,再根据表0-2所规定的数目按比例递减确定,但不得少于5个;每个小样重量不得少于5kg。

从煤流中采样时,应根据皮带机运送煤量的大小,以一次或分2~3次采出煤流的整个断面;如果分两次或三次采样时,按左右或左中右的顺序进行,两次采样的部位不得有重复。

3. 在煤堆上采样的方法 煤堆上的采样点,按表0-1所规定的小样份数,根据煤堆的不同堆形,均匀布置在顶、腰、底或顶、底的部位上。底应距地面0.5m处。

每个小样的最小重量应按表0-2规定确定。在采样点上,先除去0.1m的表层煤,然后边挖边采煤样。

表 0-2 小样份数

煤炭品种	原煤 (包括筛选煤)		精 煤	其它洗煤 (包括中煤)
	灰分 $\leq 20\%$	灰分 $\geq 20\%$		
小样份数	30	60	15	20

用汽车等运输工具发运煤时,也可在运输工具顶部按5点循环法斜线采样;每辆车上至少采取一个小样。

4. 粉碎后煤样 (粒度小于5mm) 的采取方法 在粉碎机后

的皮带上采样时，每次所采小样必须按相等间隔时间和大致相等重量，截取煤流的整个断面，在每个班送煤时间内采出12个小样，每个小样不得少于2kg。现场一般多为机械化自动采样。

二、煤样的制备

1. 煤样的缩制 采来的煤样按GB474—83规定进行缩制缩制过程必须保证煤样的代表性。缩制煤样包括破碎、过筛、掺混和缩分等步骤。缩制煤样的重量，取决于煤样的粒度：煤样的粒度愈大，缩制试样的重量也愈大。根据煤样最大粒度所确定的缩分前煤样的最小重量，如表0-3所规定。

表 0-3 缩分前煤样的重量与最大粒度的关系

煤样中最大粒度 (mm)	原煤	100	50	25	13	6	3	1
煤样的最小重量 (kg)	400	250	100	60	15	7.5	3.75	1

2. 煤样的破碎 首先将原始煤样用机械方法破碎制成试验室煤样。破碎设备按以下要求选择：（1）颚式破碎机用于粗碎，粒度 $>13\text{mm}$ 块煤一次应破碎至 13mm 以下；（2）锤式破碎机用于破碎 $<25\text{mm}$ 煤样，一次破碎到 3mm 以下；（3）对辊破碎机，一般可将粒度 6mm 以下的煤粉碎至 $<1\text{mm}$ ；（4）立式圆盘磨和球磨机，用于研磨分析试样，可磨至 0.2mm 以下。

3. 煤样的缩分 除水分大无法使用机械破碎者外，应尽可能使用二分器，以减少缩分误差。缩分后留样重量与粒度关系如图0-3所示。

煤样制备的全过程如果一直使用二分器缩分，则可从粒度小于 3mm 的煤样中直接缩分出 100g 用于制备分析煤样，而不经过程度 1mm 的步骤。缩分至 3.75kg 时，必须全部通过 3mm 圆孔筛后，再进行缩分，并可从中缩分出 0.5kg 作为存查煤样。

使用二分器缩分煤样，缩分前不需混合；入料时，簸箕需向一侧倾斜，并要沿着二分器的长度方向往复摆动，以使煤样均匀地通过二分器。缩分后可任取一边的煤样。

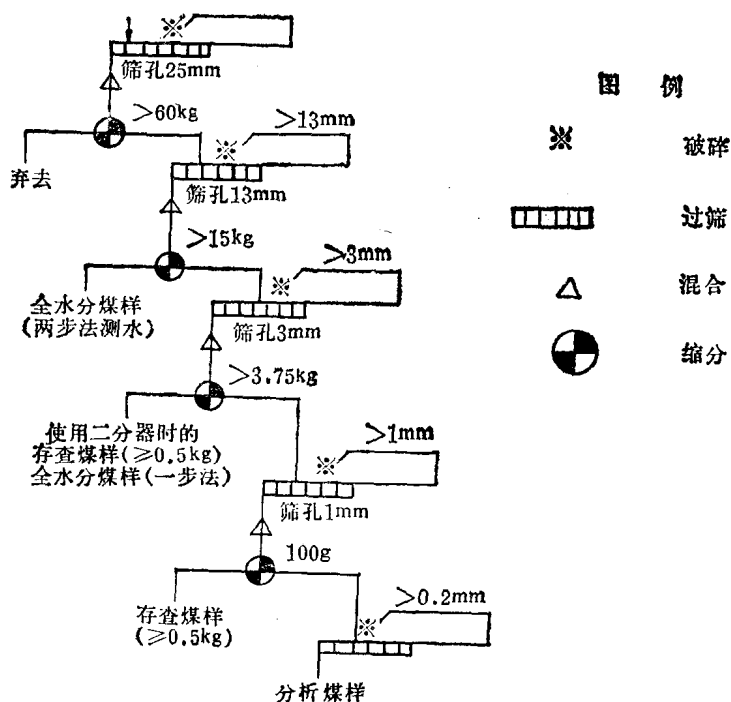


图 0-3 煤样的制备系统

堆锥四分法缩分煤样，是把破碎、过筛以后的煤样，用平板锹铲起堆成圆锥体，再将煤样从锥底铲起，堆成另一个圆锥，每次铲起的煤样，不应过满，并分两三次撒落在新锥顶端，使其均匀的落在新锥的四周，直到将原锥铲完为止。照此方法反复三次，就认为混合均匀。此后由煤样锥顶端，从中心向周围均匀的将煤样摊平（煤样较多时）或压平（煤样较少时）成厚度适当的扁平体。将十字分样板放在扁平体的正中，向下压至钢板，煤样即被分成四个相等的扇形体。将相对的两个扇形体弃去，留下两个扇形体按图 0-3 的系统继续缩分，制备成分析煤样或适当粒度的煤样。

4. 全水分煤样的制备 测定全水分的煤样既可由水分专用

煤样制备，也可在制备煤样过程中分取。除使用一次就能缩分出测定全水分所需数量的煤样的缩分机外，煤样破碎到规定粒度，稍加混合，摊平后用9点法（布点如图0-4）缩分。全水分煤样的制备要迅速。

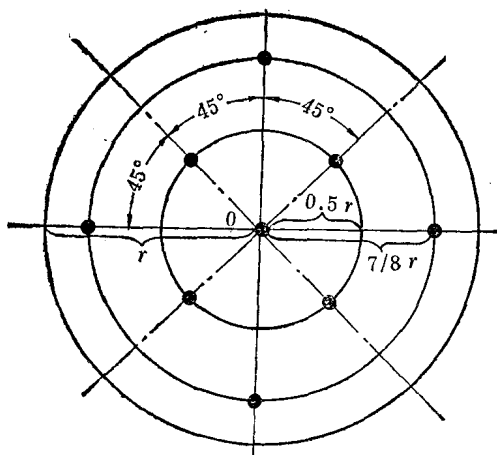


图 0-4 九点法取样布点示意图

0—煤样堆的中心， r —煤样堆的半径

对水分不大的煤样，可一次破碎至小于3mm，缩分出100 g，装入煤样瓶中封严，贴好标签，速送化验室测定全水分。水分太大有碍过筛的煤样，应破碎到小于13mm，用九点法缩分出2 kg，装入严密容器中，封严后速送化验室测定全水分。

三、煤岩分析用煤片的制作

在显微镜下鉴定用的煤片，有光片和薄片之分：光片在反射光下鉴定，薄片在透射光下鉴定；另外还有在透射光和反射光均可鉴定的光薄片，光片有两种，用块煤制成的光片叫做块光片，用粉煤制成的光片称为粉光片或煤砖光片。目前最常用的是粉光片，它可用于显微组分的定性定量分析以及测定反射率；而块光片及薄片，只是在研究煤层剖面的个别部位时采用。

煤片的质量直接影响到鉴定结果的准确性，所以掌握制片技术是岩相鉴定的重要内容。本实验要求掌握粉光片的制作方法，对块光片以及薄片的制作程序仅作一般的了解。

1. 设备、材料及试剂

- (1) 通风柜；
- (2) 煤砖压制器，见图0-5；
- (3) 电炉，最好采用筒形电炉，600W参见图0-6；
- (4) 虫胶，粒度小于1.5mm；
- (5) 搅拌铁丝， $\phi 2\text{mm}$ ， $L=150\text{mm}$ ；
- (6) 磨片机，转速 $500\sim 1000\text{r/min}$ ；
- (7) 玻璃板，厚度大于5mm，3块；
- (8) 金刚砂磨料，粒级为100[#]、180[#]、280[#]、302[#]、304[#]、306[#]等；
- (9) 抛光机，转速 1200r/min 左右；
- (10) 抛光粉，氧化铬；
- (11) 抛光盘盖布，细帆布；
- (12) 反光显微镜；
- (13) 超声波清洗机，清洗煤片；
- (14) 烧杯，600mL，5个；
- (15) 滤纸， $\phi 90\text{mm}$ 及 $\phi 22\text{mm}$ ；
- (16) 培养皿， $\phi 150\text{mm}$ ，存放煤片；
- (17) 干燥器， $\phi 180\text{mm}$ ，保存煤片；
- (18) 脸盆、毛巾、毛刷、指甲刷以及一面光滑的石块等。

2. 粉光片的制作步骤

取样→制砖→细磨→精磨→抛光。

(1) 取样 用四分法缩取3g具有代表性的分析煤样，粒度小于1.5mm（或按需要而定）。

(2) 制砖 用虫胶作粘结剂，将煤粉压制成直径为20mm，厚12mm的圆柱。

首先，在熔样筒底部贴上滤纸（ $\phi 22\text{mm}$ ）。煤样与虫胶按体

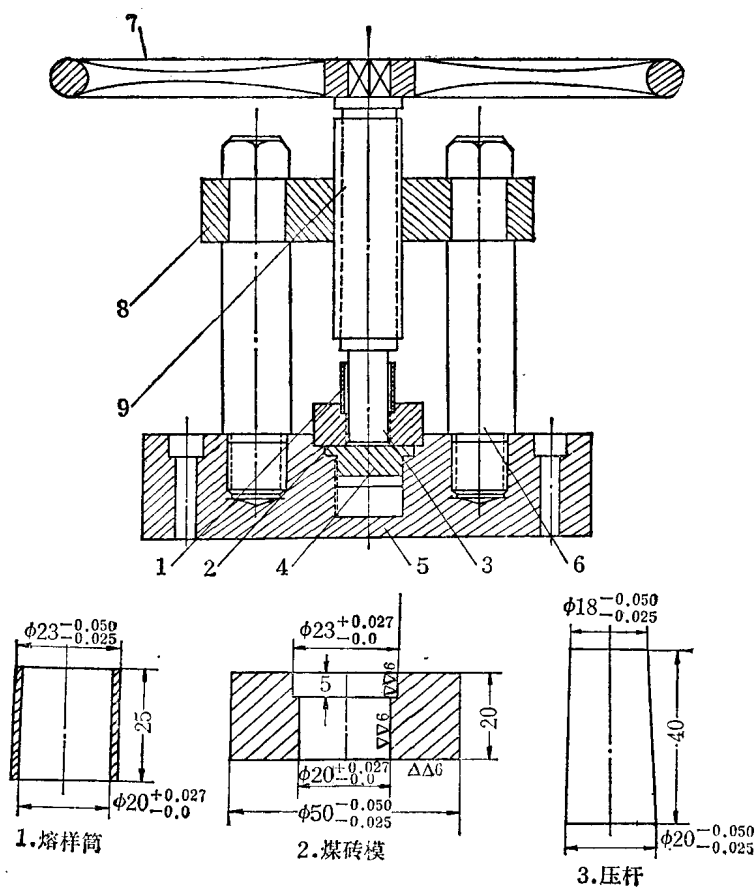


图 0-5 煤砖压制器

1—熔样筒，2—煤砖模，3—压杆，4—滑板，
5—底座，6—立柱，7—手轮，8—上架，9—手
轮螺杆

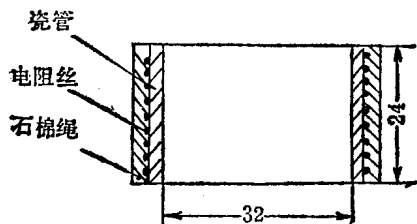


图 0-6 筒形电炉

积比为2:1混合,搅拌均匀后装入熔样筒,然后将熔样筒放在电炉内加热,加热温度低于100℃。当虫胶开始熔融时,不断地搅拌,待煤与虫胶完全融合在一起后,迅速取出熔样筒放入煤砖模,手压成型。成型的煤砖取出后贴上标签。

制砖时一切用具要干净,加热温度要合适,压制用力要均匀,动作要迅速。

(3) 细磨 在磨片机上用280#金刚砂将煤砖的两面磨平,然后选择均匀的一面进一步磨平。

金刚砂用水调成稀稠状,操作时适量加在磨盘上,磨好的煤片清洗干净后即可转入精磨。

(4) 精磨 在玻璃板上用各级研料研磨,磨至在自然光下观察平面均匀且无大的划道。

磨料顺次用302#、304#、306#金刚石,分别在三块专用的玻璃板上各研磨数分钟,以磨平为准。各道工序间必须用水充分清洗,避免使上一道工序用的粗砂混入下道工序的细砂中。

(5) 抛光 抛光是在抛光机上进一步将煤片平面磨成光面。

操作时,用氧化铬的悬浮液在盖有细帆布的抛光盘上磨3 min左右。注意用力均匀,并不时地转动煤片,取片时注意将煤片向上提出。

3. 光片质量的检查

(1) 评价煤光片的指标。

1) 划道:粗粒物质摩擦的痕迹。

2) 针状擦痕:形状象针的小擦痕。

3) 麻点及麻点密度:麻点是抛光前的糙面在抛光后留下的遗迹,麻点密度是在一定面积中出现的麻点数。

4) 污斑和污点:是磨料与煤泥的混合物。

5) 布纹:光面上的细密条纹、形同布纹。

6) 突起:指不同组分的高低差别。

(2) 检查方法。在放大倍数为100~124倍的显微镜下观