

清華大學燃料綜合利用試驗電廠叢書

第 23 冊

低溫乾餾分析

電廠建設者集體編寫



水利電力出版社

目 录

第一章 煤的低温干馏产品产率的测定(铝甑法).....	3
第二章 煤成堆干馏气体分析操作规程	9
第三章 柴油分析	21
第1节 柴油馏程测定法(恩氏蒸馏)	21
第2节 柴油粘度测定	26
第3节 苯胺点的测定	30
第4节 凝固点测定法	32
第5节 柴油碳渣值测定法(康拉特逊法)	36
第6节 焦油中含酚量的测定(折光法)	39

內 容 提 要

燃料綜合利用电厂的特点之一，就是产品多。因此，对于这些产品的分析和鉴定，是一项非常重要的工作。本書主要是对油类产品的分析。書中包括八个实验：一个是煤气分析，并附有操作規程；七个是檢驗油品質量。实验所用的仪器設備，可根据就地取材的原则，制造簡單的合适的器皿代用。

本書主要供燃料綜合利用电厂的化工人員和石油工厂的运行人員閱讀。

清华大学燃料綜合利用試驗电厂叢書

第 23 册

低 溫 干 餾 分 析

电厂建設者集体編写

*

1796R379

水利电力出版社出版（北京西郊科外路三里堡）

北京市書刊出版登記證出字第106号

水利电力出版社印刷厂排印 新华書店发行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本 * 1 $\frac{1}{4}$ 印張 * 29千字

1958年12月北京第1版

1958年12月北京第1次印刷(0001—10,100册)

統一書号: 15143·1407 定价(第9类)0.15元

第一章 煤的低温干馏产品产率的测定(铝甑法)

一、本实验的目的和任务 是将欲测定的煤样放在铝甑里，用一定的加热速度进行低温干馏，从而测定其焦油、半焦及气体的产率。从这些产率的指标，就可确定该燃料(煤)作为低温干馏原料的评价，一般焦油产率应大于7%才合格。

二、本实验之基本原理 在隔绝空气的情况下，将固体燃料(煤)进行加热，使其中有机质进行破坏、分解及蒸馏，从而得到挥发的气体及液体产物——煤气及焦油，以及不挥发的固体残留物——全焦或半焦。这个过程称为干馏。燃料干馏时，如果将其加热的最终温度控制在 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ ，就称为低温干馏或称半焦化。低温干馏是制取人造液体燃料的重要方法之一。

三、仪器的构造及装置

1. 装置：如图 1-1 所示。

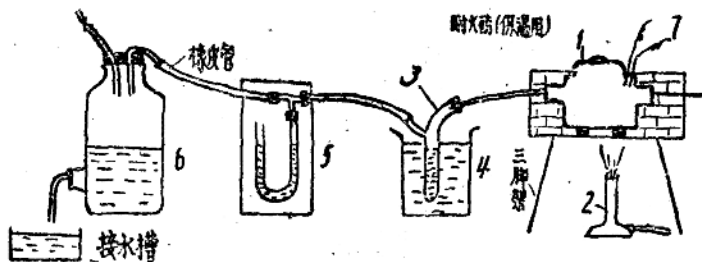


图 1-1 仪器的装置

1—铝甑；2—煤气灯；3—油收管；4—冷却槽(烧杯)；5—压力计；
6—量气瓶；7—热电偶(接高温计以测温度)。

注：鋁瓶鼻子与油收管連接方法：鋁瓶鼻子上繞數圈細石棉繩，然後套上油收管，外面再涂一薄层水玻璃和石棉灰的調和物。

2. 所需仪器及藥品：鋁甌(連相配的耐火磚)，煤氣燈，油收管，壓力計，热电偶(連高溫計)，量氣瓶，冷卻槽(可用大燒杯代替)，石棉灰，水玻璃，石棉繩，三腳架，台秤(感量0.01g)，苯，四氯化碳。

四、實驗步驟

1. 如何采集煤樣：為了了解煤是否值得干餾及它的出油率，需做干餾實驗給以評定。要做到正確的評定煤的質量，在作實驗時就要慎重的采集煤樣，使煤樣在成分上、性質上能代表大批的煤。採樣的方法是：把新運來的煤，堆成長四方形的煤堆，然後在各煤堆的不同部位，不同深度取出分樣，每一份分樣中應有大塊煤、小塊煤，也有煤粉。煤的採樣定額如表1所示。

表1 煤的採樣定額

塊 的 大 小 (公厘)	0~25	0~50	0~75	6~100	0~150
每份分樣的重量 (公斤)	1	2	3	4	5
灰分含量的最高標準	塊度為任意大小時，取樣原始試樣的分樣的最少份數				
10%及10%以下者	60				
10%以上至15%者	90				
15%以上至20%者	120				
20%以上者	180				

依照表 1 从各堆煤堆中取出原始煤样以后，加以混和，然后放在四周有木框的鋼板上粉碎到 25 公厘大小(能完全通过篩孔为 25×25 公厘² 的孔篩)，全部粉碎好，都通过篩子，把它們很好的掺合，堆成平頂，圓錐形体，如图 1-20 进行四分法縮分。所謂四分法縮分就是把平頂圓錐体用兩根相互垂直的綫，分成四个扇形体，如图 1-30，俯视图如图 1-4 所示。抛弃其中 1、3 或 2、4 两个扇形体，將剩下的两个扇形体的煤，很好掺合，然后再作成平頂圓錐形体。再分成四个扇形体，抛弃相对的兩個扇形体(1、3 或 2、4)。这样一直进行到剩下的煤的重量不小于 60 公斤为止。然后把这部分 60 公斤的煤再进行粉碎到 13 公厘大小(使



图 1-2

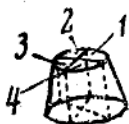


图 1-3



图 1-4

煤能完全通过篩孔为 13×13 公厘² 的孔篩)。粉碎好后，再如上述进行四分法縮分到煤重量不小于 15 公斤为止。把这 15 公斤煤样再粉碎至 3 公厘大小(通过 3×3 公厘² 的孔篩)，再如上述細心掺合和縮分到煤重量不小于 3.75 公斤为止。將这 3.57 公斤的煤再粉碎到 1 公厘大小，將粉碎到 1 公厘的煤样仔細加以堆掺，然后攤成很薄的正方形，在其上面划上橫的和縱的平行綫，將其分成很多的小方块，使小方块各边長为 10 公厘，见图 1-5。用平底小鏟自間隔的小方块中，鏟取化驗室煤样重 0.75 公斤。鏟取小方块的煤样时，应鏟取到底，不可只鏟取其表面一部分。將此所得的 1 公厘的化驗室試样 0.75 公斤，倒在淺底干燥

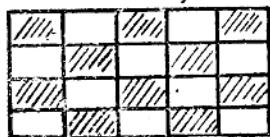


图 1-5

盤上，將盤放入干燥箱，在 50°C ($\pm 5^{\circ}$) 下干燥 3 ~ 5 小时，盤中煤层厚度不得超过 10 公厘，盤須用不被氧化的金屬制成。在干燥期間，应將煤样攪拌四次。干燥后的試料，冷却后粉碎到全部試料都能通过 0.2 公厘的篩子（每平方公分需有 900 个網眼）。粉碎后的試料用四分法縮分至 100 ~ 125 克。这样所得的試料用来作干餾实验用。

2. 試漏：在实验前，应先檢查鋁甌是否严密不漏气，試驗新鋁甌是不是漏的方法是：用煤气灯將甌口稍微加热，然后将冷的甌盖盖入稍微膨脹了的鋁甌口，輕輕轉动甌盖并压紧，將鋁甌倒放在水中，并在导出管端上裝橡皮气囊將空气压入鋁甌中，使甌中产生稍高的压力，看甌盖口有无气泡冒出。如沒有发现气泡，即表示不漏气；如发现漏气，則用最細的石墨粉与潤滑油的調和物，抹在甌盖壁四周和甌上口壁。抹好再盖上轉动磨擦之。磨平后，擦去調和物，再盖紧，进行試漏。直到不漏时，才可將試样放入，进行实验。

3. 称量油收管重(w)准确到 0.01 克，記錄之。

4. 將粉碎至 0.2 公厘的烘过的粉末狀煤样称取 20 克放入鋁甌中，裝时注意勿撥出或落入鋁甌的导出口內。放好試样后，把仪器按照裝置图裝置好，联接整个系統。裝好后，用分段試漏法进行試驗整个系統是否严密。系統試漏方法有正压法或負压法兩種。負压法是先試量气瓶是否严密，將瓶充滿水后，瓶口的兩個橡皮管路均用螺絲夾夾住，使与外界大气隔絕，开下口使之流少許水。水流出一些时候后，若自然停止，即可認為量气瓶不漏气；如水繼續流，則將可能漏气之处用火棉膠或石蜡，或用石棉灰和水玻璃的調和物封閉之。第二段試压力表附近的管路是否严密。將量气瓶与压力表間的橡皮管上的螺絲夾打开，將压力表通油收管間的橡皮管夾住，再从量气瓶中放出

少許水；使壓力表內的兩個水面差2~3公分，馬上關閉螺絲夾，勿使水流出。這時，如壓力表內兩個水面差能保持數公厘的壓力差，則可認為該段不漏氣；如漏氣則用上述之方法封閉。第三段試油收管與鋁甌之間一段是否漏氣。將通油收管和壓力表間的螺絲夾打開，用第二段試漏方法一樣來試第三段是否漏氣。如漏氣，則先找漏氣是在鋁甌口處還是在油收管和鼻子連接處，再以水玻璃石棉灰調和物封閉之。

正壓試漏法是从氣瓶下口注水入瓶壓氣，使系統有正壓，而在接头處均塗以肥皂沫，看是否有氣泡。如无氣泡則表示不漏氣，如漏氣則用前面方法處理之。試漏完畢後則可進行加熱升溫。

5. 升溫方法：在最初10分鐘內，將溫度升高到 250°C ，而以後則以每分鐘增加 5°C 的速度加熱到 $510\sim 525^{\circ}\text{C}$ ，在此溫度下保持10分鐘，以後停止加熱。在實驗過程中，從量氣瓶流到接水槽的水速度用開關螺旋夾來控制，以此來調節整個系統中的壓力比大氣壓力小2~3公厘水柱，即控制量氣瓶的出水口流出水的速度能使壓力表內(U形管)右面的水面比左面的水面高2~3公厘最合適。裝置中如壓力太高，容易造成漏氣，而過低則可能會把空氣漏入裝置中。所以每隔5分鐘應將鋁甌的溫度及氣體放出量記錄一次。加熱時應特別注意鋁甌不要將其融化。

6. 加熱停止後，將油收管和鋁甌微微分開，然後將黃銅導出管用火焰稍稍加熱，使余留在管中的焦油流出來。在鋁甌未冷卻前，就應將蓋打開，為了打開蓋子，要使鋁甌和它的蓋子溫度有差別，可將鋁甌移至水旁，用水潑甌蓋，因熱脹冷縮，使蓋子驟冷收縮，即可很容易的將蓋子取下。否則一起冷了，就很難取下。取下蓋子時，要用一根細鐵棒串在甌蓋上的小孔內取下，勿用手直接取，以防燙傷。將蓋取下後，用石棉板將

鋁甌口封蓋上，以免半焦氧化。取下油收管称重(准确到0.018)記錄之。

五、数据处理

乾餾产品：

1. 气体体积由量气瓶直接讀出。

2. 冷凝物：焦油及焦油水重量按照油收管最終和最初重量差來測定。即 $w_1 - w =$ 焦油 + 水的重量(以 w_1 表示)，水的重量由油收管上的刻度数讀出其体积数(1 毫升 = 1 克)即为其重量克数(W_2)，焦油重 = $W_1 - W_2$ 。

称重后如焦油与水的分界面不平或不清时，則可加少許四氯化碳，微加搖蕩(切不可用力振搖以免乳化)，則焦油滲于四氯化碳而下降，水上升，可清楚的讀出水的体积数。

$$\text{焦油产率}\% = \frac{\text{焦油重}}{20} \times 100.$$

$$\text{水产率}\% = \frac{\text{水重}}{20} \times 100.$$

3. 半焦：待鋁甌冷却后，倒入已知重量的鉄盤或蒸发器中称重。

六、注意事項

1. 在实验过程中，用排水法控制系统內的压力。应注意压力表上的压力差，当加热到 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 时，是出油和气最多的时候(可从压力計看出)，如果发现压力差突然变小，即气体突然停止导出，表示鋁甌出口被堵，此时应馬上停止加热。如繼續加热，則鋁甌內因堵塞而引起的压力会把盖子頂起，盖子掉下可能把仪器打破，甚至引起伤亡事故。发生堵塞的原因是煤具有很大的膨脹性，如肥煤即会发生此現象。要測定膨脹性煤鋁甌焦油产率，只能用半量10克作样品，或混以不同比例

的半焦粉或砂子，其粒度和煤粒度大小一样，然后加以核算。

2. 做好实验后，油收管中的焦油洗不掉，可用少量苯洗，即可洗掉。洗时，用一细铅丝，一头缠上棉花，用苯浸湿，通入油收管中擦洗，即可洗去。

第二章 煤成堆干馏气体分析操作规程

一、煤成堆干馏过程中烟道气分析的目的与原理

1. 目的：烟道气分析的目的在于：（1）及时检查气体中的含氧量，以防止爆炸性可燃气体的形成，保证安全操作（烟道气中若含氧过多，火层下降时，易引起爆炸）；（2）从二氧化碳气体中，可测知燃料之燃烧过程和燃料燃烧的程度如何，起到控制生产的作用。

2. 原理：先量出被分析气体的体积，再使之与各种吸收剂接触，在通过吸收剂的时候，因这种吸收剂与气体混合物中的个别组分发生作用被吸收，所以就可根据当气体经过每种相应的吸收剂后所减少的气体体积，定出原气体样品中被吸收气体组分的含量。又气体体积随温度和压力的变动而变动，故在具体工作时，必须随时注意温度和大气压的变化，其中尤其重要的是温度的变化（温度改变 3°C ，可使气体体积约改变 $\frac{1}{100}$ ）。

但在短时间内分析一个样品时，可以不考虑温度和大气压的变化。

二、烟道气的取样 气体分析工作中的采样方法很多，采样瓶的形式也各不相同，此处取用的是管状采样瓶（见图2-1）。在缺乏玻璃采样瓶的地方，可以用球胆来代替。但由于气体易

由橡皮膜中扩散出去，特别是 CO_2 ，这样会影响对气体分析的代表性，所以若用球胆采样，必须很快的进行分析。



图 2-1 管状采样瓶

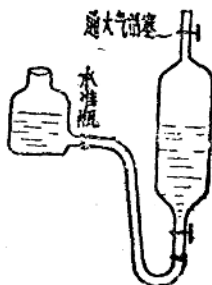


图 2-2

采样步骤：在采样前，必须首先检查采样瓶是否密封。检查方法是把采样瓶的活塞用酒精洗干净，涂上凡士林或润滑油，用手轻轻转动活塞至透明无纹，然后用水准瓶（内盛有红色饱和食盐水）以橡皮管连接采样瓶（见图 2-2）。升高水准瓶使饱和食盐水（放食盐水的目的因其不大会溶解各种组成成分的气体）充满采样瓶（瓶中不能留有气泡），然后关闭通大气的活塞，降低水准瓶保持 5 分钟，看采样瓶中液面是否下降。若液面不下降，即认为不漏气；若液面下降，说明采样瓶漏气，这时可把活塞（通大气的）再转动几下，重新试验。若还是漏气，则应把活塞重新洗干净再涂凡士林，直到试验完全不漏气为止。试验漏完后，使采样瓶充满食盐水，采样瓶上端管口用橡皮管与正压管道气体出气口相连接。连接用的橡皮管应用烟道气吹洗过，排除其中的空气，免得影响分析结果。洗的方法即把橡皮管先接在管道出气口，打开出气口，让其放出些气体，然后再接在采样瓶管口上。连接好后，正式采样。采样时，先打开

采样瓶进气口的活塞，然后再打开采样瓶的出水口活塞，降低水准瓶让气体进入采样瓶中，在采样过程中水准瓶中的液面不宜低于采样瓶中的液面（采样见图2-3）。直到采样瓶中的水全部排出，即刻关闭采样瓶的出水口活塞，再关闭进气口活塞，这样能保证采样瓶里的压力是正的，可避免空气漏入。

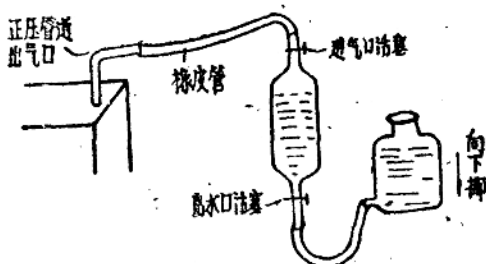


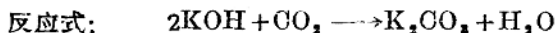
图 2-3 采 样

若采用球胆采样时，先把球胆里的气体赶出，然后用所要分析的气体充满球胆，用手挤出球胆中的气体，手指挟紧球胆，以免使空气进入。再接在气体出气口上，使分析气体充满球胆，再挤出。这样连续洗2—3次以后，即可进行正式采样。洗的目的是使所取得的气样，保证样品有代表性。

三、吸收剂的配制及仪器装置

1. 吸收剂的配制：

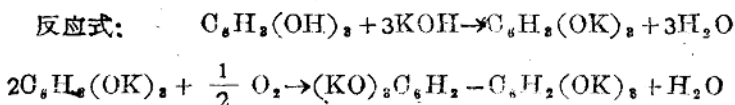
(1) 二氧化碳(CO_2)吸收剂：用30%的氢氧化钾(KOH)或20%的氢氧化钠(NaOH)溶液来吸收 CO_2 。此溶液按照一份重量的化学纯固体 KOH 溶于二份重量的水中制成。例如，配制100毫升33%的 KOH 溶液，需称取33克固体 KOH 溶于66克水中即成。一毫升这种溶液能吸收40毫升的 CO_2 。



此溶液除了吸收 CO_2 之外，还吸收乙炔、硫化氢、二氧化

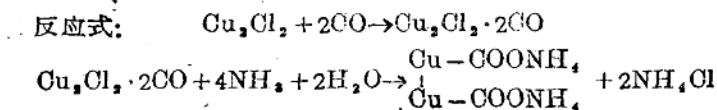
化硫及其他酸性气体。

(2) 氧(O_2)之吸收剂: 用焦性没食子酸碱性溶液来吸收氧。此溶液用 5 克焦性没食子酸溶于 15 毫升水中。48 克 KOH 溶于 32 毫升水, 二溶液在吸收瓶内相混合制成(在瓶中混合是为了避免空气氧化), 此溶液每毫升能吸收 8~10 毫升的氧。若配制约 150 毫升的溶液, 只需称取 15 克焦性没食子酸溶于 45 毫升水中, 144 克 KOH 溶于 96 毫升水中, 二溶液相混即成。



这种溶液在温度高于 $15^\circ C$ 时, 可以很快地完全的吸收氧气, 但当低温时(低于 $15^\circ C$), 吸收速度显著降低, 且会吸收氧不完全。这是它最大的缺点。

(3) 一氧化碳(CO)的吸收剂: 用氨性氯化亚铜溶液吸收 CO。取 250 克氯化铵(NH_4Cl)溶于 750 毫升煮沸过的蒸馏水中, 所得溶液经过过滤, 放入装有铜屑的细口瓶中, 再在此溶液中加入 200 克氯化亚铜(加入的方法是将氯化亚铜 Cu_2Cl_2 放在烧杯内, 然后将氯化铵溶液倾入烧杯中, 用玻璃棒搅拌, 然后再倒入细口瓶中震荡)。细口瓶用橡皮塞塞紧, 静置数天, 至溶液变无色或浅黄色即可。使用时与浓氨水(比重为 0.91 的氢氧化铵)按 2:1 的体积比例, 在放有红铜丝的接触式或气泡式的吸收瓶中相混合。混合时, 先放氢氧化铵较好。氨性氯化亚铜溶液吸收 CO 之后, 会放出氨气, 所以还必须经过 10% 的 H_2SO_4 (硫酸)吸收。



(2) 仪器装置：见图2-4，气体分析器是由一些安装在木架上的玻璃零件所组成。这种集合式的仪器便于携带，可以在取样地点直接进行气体分析，也最适合于距城市远的山村小厂应用。

仪器共分为三部分：

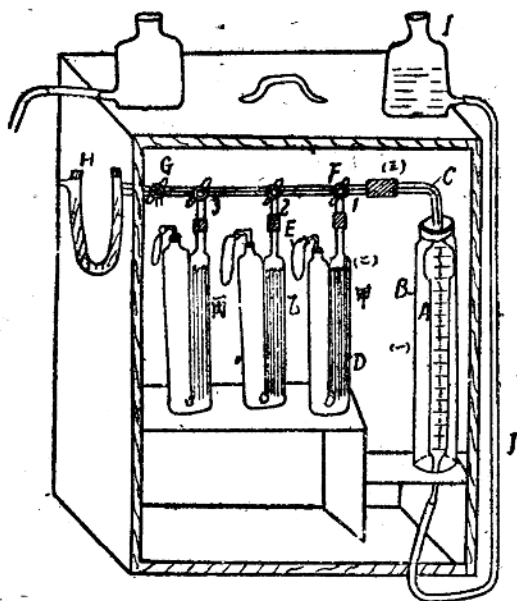


图 2-4 气体分析器

A—测量管；B—水套管；C—梳形毛细管活塞排；D—吸收瓶；
E—橡皮泡膜；F—“丁”形三通活塞；G—排气三通活塞；
H—干燥管；I—水准瓶；J—橡皮管。

(1) 为 100 毫升刻有刻度的测量管，用来测量气体样品的体积，测量管上部宽大（作成这种形状的目的是可以减少仪器的高度）。测量管外包上水套，避免分析时温度变化。测量管的

下端用橡皮管与盛饱和食盐水溶液的水准瓶相连接。为了及时发现有无碱液由吸收瓶落入测量管中的水溶液中，或分析气体

样品中是否存在碱性气体，因此在食盐水饱和水溶液中加入几滴盐酸酸化，并用甲基橙染红。升高或降低水准瓶，可以使测量管被水充满或空出。这样同时可以使测量管中的气体由测量管压入吸收瓶中，或将吸收瓶中的气体抽出到测量管中。测量管细的一部分上的刻度可读至0.1毫升。如图2-5。

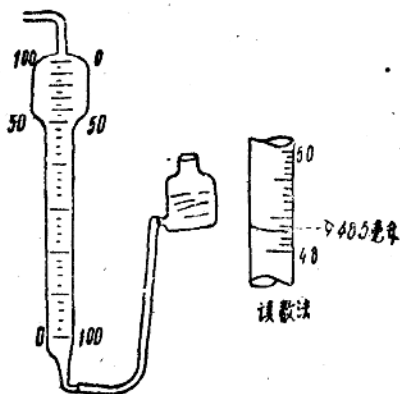


图 2-5 测量管

(2) 吸收瓶：为仪器中最主要的部分，形式有接触式和气

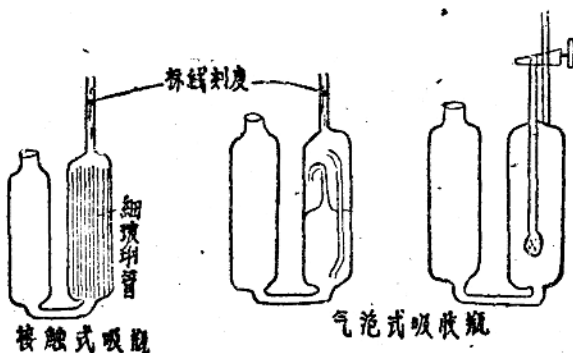


图 2-6

泡式二种(见图2-6)。接触式吸收瓶, 有前后二小瓶组成。前瓶内放滿細玻璃管, 以增加吸收面积。吸收瓶后面的一半(即不放細玻璃管的瓶), 其頂端最好用有排出管的塞子塞住, 管口裝有橡皮泡膜或在后管内。这一部分內的溶液表面上傾入一层厚达3~4公厘的煤油, 这样可以防止溶液受空气的影响。裝置见图2-7。

吸收瓶前伸出的毛細管上面有一記号(标綫刻度), 表示吸收液体許可升高的高度。

吸收瓶中放入吸收剂的量不宜过多, 也不宜太少。多了, 操作时往往会把溶液溢出; 少了大气会压入吸收瓶內; 分析不能进行。最合适的量为充滿放有玻璃管的瓶后, 在另外一个空瓶中还剩有3公分高的溶液即可, 这样須放約150毫升左右的溶液, 见图2-8。



图 2-7

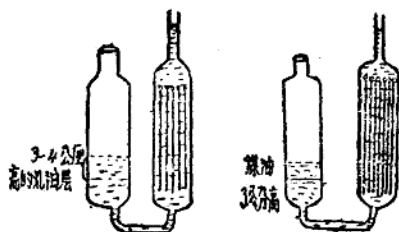


图 2-8

(3) 梳形毛細管三通活塞排, 见图2-9。

梳形毛細管三通活塞排上的各活塞有二种式样:

1) “T”形三通活塞: 这种活塞为外三

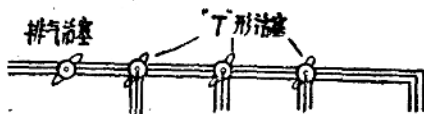


图 2-9 梳形毛細管三通活塞排



图 2-10 甲

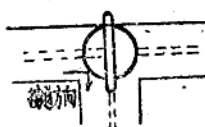


图 2-10 乙

通，內三通，見圖 2-10 甲。向右旋轉 90°，變成內二通，見圖 2-10 乙。

2) 排气三通活

塞：

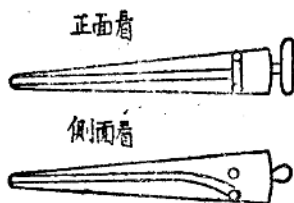


图 2-11

梳子形毛细管活塞排是用来将各吸收瓶与测量管互相連在一起，梳子末端的三通排气活塞經過氯化鈣干燥管將仪器与被分析的气体相通，通过干燥管的目的在于吸去分析气体中的水分。若分析气体含水气量少时，可取下

干燥管，或者减少清洗仪器的时间。

甲吸收瓶用来吸收二氧化碳(CO_2)，內盛33%的氫氧化鉀溶液，放入溶液数量見前述(約 150 毫升左右)。乙吸收瓶用来吸收氧氣，內盛焦性沒食子酸鹼溶液。用量与前同。丙吸收瓶用来吸收一氧化碳，內盛氫性氯化亞銅溶液，用量与前同。

吸收瓶的排列次序不能倒換，操作时要严格的沿第一、第二、第三吸收 CO_2 、 O_2 、 CO 的次序来吸收。因为焦性沒食子酸鹼溶液会吸收 CO_2 ，氫性氯化亞銅会吸收氧氣，所以不能改变吸收順序。在煤成堆干餾現場分析烟道气，只需及时測出 CO_2 ， O_2 的含量就行了， CO 可不測。若測 CO 时，裝置中还需增添丁吸收瓶，內盛10%的硫酸，用来吸收由丙瓶放出的氨氣。

四、操作步骤

1. 在分析前，首先檢查仪器是否密封，玻璃管是否对接。当发现橡皮联接处不紧密时，必須更換橡皮接头或用石蜡封