

低煤化度煤与煤的新分类

北京煤化学研究所 编 著

戴和武 詹隆 审定

地质出版社

低煤化度煤与煤的新分类

北京煤化学研究所 编著

戴和武 唐 隆 审定

~~地质出版社~~ 地质出版社

前 言

所谓低煤化度煤，通常是指碳含量低，氧含量和挥发分产率高，可燃基高位发热量较低的褐煤、长焰煤和不粘煤；有时把弱粘煤和1—3号气煤也划为低煤化度煤。至于泥炭，虽然它的挥发分和含氧量比其它低煤化度煤都高，但由于泥炭尚未经过成岩作用，更没有经过变质作用，因此一般不把它划入低煤化度煤的范围。

低煤化度煤的特点是化学活性大，易于与有机溶剂和某些氧化、还原试剂起化学反应。同时由于它们的内部孔隙度大，也就是内表面积大，所以物理吸附性强、含水分大、热值低。其成煤时代主要是新生代第三纪，也有的生成于中生代侏罗纪及白垩纪。

我国是世界产煤最多的国家之一，全国煤炭的保有储量达八千多亿吨，其中属低煤化度的褐煤、长焰煤和不粘煤的储量分别占全国煤炭储量的14%、5%和20%左右。如果把弱粘煤和1—3号气煤包括在内，则全国低煤化度煤的总储量将占全国煤炭储量的50%以上。由于低煤化度煤的化学反应性强，因此它们常是煤炭气化、液化和制造、提取某些化学产品的原料，同时也是易于点燃的动力燃料。因此，提高低煤化度煤测试结果的准确性及进行科学分类，不仅对生产矿井具有十分重要的现实意义，而且对正确评价勘探区的煤质特征，对低煤化度煤的合理开发、利用也是十分必要的。

本书主要介绍近几年来煤炭科学院北京煤化学研究所制

定的一些低煤化度煤的分析方法标准及在操作过程中影响测值准确度的一系列因素。同时还介绍了有关煤分类的国内外最新研究成果和1986年批准实施的中国煤炭分类国家标准。在此，谨向参加制订标准的有关单位和有关同志致谢。

全书由陈文敏同志主编，马尊美同志参加了第四章的编写。

目 录

第一章 煤的透光率及其测定方法.....	(1)
第一节 透光率的含义及其适用范围.....	(1)
第二节 透光率的测定方法.....	(3)
第三节 影响透光率测值的因素.....	(8)
第二章 煤的腐殖酸及其测定方法.....	(19)
第一节 腐殖酸的含义、成分及用途.....	(19)
第二节 总腐殖酸的容量测定方法.....	(22)
第三节 游离腐殖酸的容量测定法.....	(26)
第四节 腐殖酸的快速比色测定法.....	(26)
第五节 影响腐殖酸测值的因素.....	(29)
第六节 腐殖酸吸氨量的测定方法.....	(33)
第七节 我国低煤化度煤的腐殖酸产率分布规 律.....	(35)
第八节 氧化腐殖酸产率的测定方法.....	(36)
第三章 褐煤中苯萃取物产率及其测定方 法.....	(41)
第一节 褐煤的苯萃取物及其主要用 途.....	(41)
第二节 苯萃取物产率的测定方法.....	(42)
第三节 影响苯萃取物产率的因素.....	(46)
第四节 我国褐煤中苯萃取物产率的分布 规律.....	(59)

第五节	粗褐煤蜡中溶于丙酮物质（树脂物质）的测定·····	（ 60 ）
第六节	粗褐煤蜡中其它质量指标的测定·····	（ 62 ）
附 录	国际标准 ISO 975-1975(E) 褐煤和柴煤——苯萃取物产率的测定··	（ 75 ）
第四章	煤的最高内在水分·····	（ 79 ）
第一节	煤的最高内在水分的特征及意义·····	（ 79 ）
第二节	煤的最高内在水分的测定方法研究概况·····	（ 83 ）
第三节	国际标准法·····	（ 84 ）
第四节	影响最高内在水分的因素·····	（ 86 ）
第五节	国际标准法与各国标准的比较·····	（ 92 ）
第六节	国家标准·····	（ 92 ）
第七节	快速法·····	（ 95 ）
第八节	方法的准确度和精确度·····	（ 95 ）
第九节	我国煤的最高内在水分示例·····	（ 98 ）
第五章	低煤化度煤的含氧功能团及其测定方法·····	（ 99 ）
第一节	总酸性基的测定方法·····	（ 100 ）
第二节	羧基的测定方法·····	（ 102 ）
第三节	酚羟基的测定方法·····	（ 103 ）
第四节	醌基的测定方法·····	（ 103 ）
第五节	影响含氧功能团测值的主要因素·····	（ 106 ）

第六节	我国低煤化度煤的含氧功能团.....	(107)
第六章	低煤化度煤的分类及我国和世界新的煤分类简介.....	(109)
第一节	影响低煤化度煤分类的若干因素.....	(109)
第二节	褐煤与长焰煤的分类.....	(111)
第三节	不粘煤和弱粘煤以及长焰煤与气煤的分类.....	(117)
第四节	国际褐煤分类简介及国际煤分类近况.....	(118)
第五节	我国新的煤炭分类简介.....	(128)
第六节	苏联统一的烟煤工业一成因分类.....	(141)
第七节	波兰新的煤炭分类方案.....	(146)
第七章	煤的粘结指数测定方法.....	(149)
第一节	粘结指数的测定原理.....	(149)
第二节	仪器设备.....	(149)
第三节	煤样的制备.....	(151)
第四节	粘结指数测试方法.....	(153)
第五节	影响粘结指数测值的因素.....	(155)
附 录	焦渣转鼓指数 (J.Z.Z) 测定方法.....	(157)
第八章	低煤化度煤测试结果的审查.....	(161)
第一节	低煤化度煤的主要煤质特征.....	(161)
第二节	低煤化度煤的煤岩显微特征.....	(168)
第三节	低煤化度煤各主要煤质指标间	

的相互关系.....	(172)
第四节 低煤化度煤化验结果的综合	
审查.....	(184)
参考文献.....	(194)

第一章 煤的透光率及其测定方法

第一节 透光率的含义及其适用范围

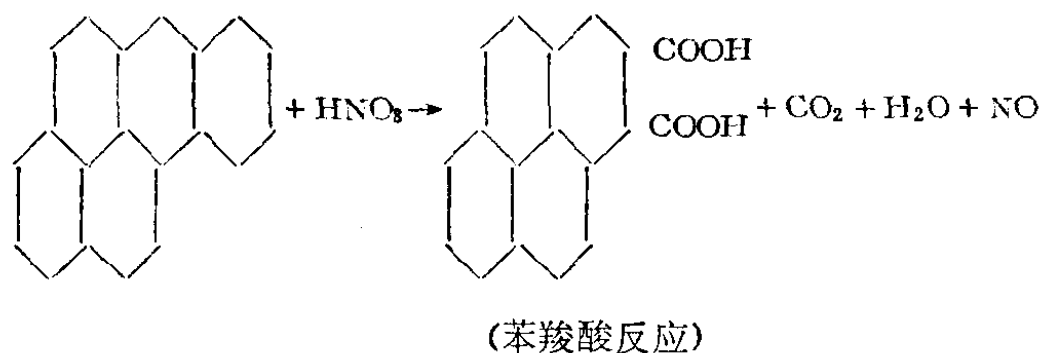
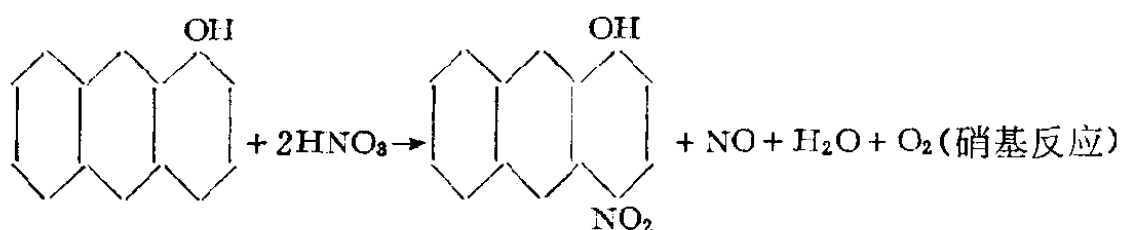
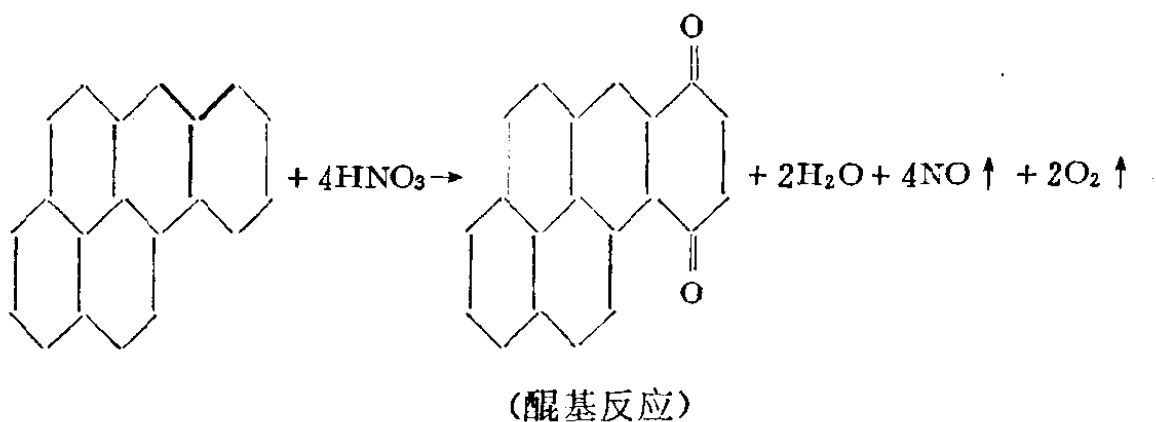
所谓煤的透光率，是指低煤化度煤和稀硝酸溶液在100℃的沸腾温度下加热90min以后所产生的有色溶液，对一定波长(采用475nm)的光的透过百分率。通常煤化程度越低的煤，它也越容易与稀硝酸起化学反应，从而产生的有色溶液颜色也越深，对光的透过率(即透光率)也越低。所以，一般最年轻的褐煤与稀硝酸反应后的有色溶液常呈很深的红色，它们的目视比色法的透光率多在16%以下；较年老的褐煤与稀硝酸反应后的有色溶液多呈浅红色甚至红黄色，它们的透光率 P_M 多在30%左右甚至达40%以上；最年老褐煤的有色溶液的颜色常呈浅红黄色甚至深黄色，它们的透光率 P_M 多在40—50%左右。一般褐煤的透光率 P_M 值均 $\leq 50\%$ 。长焰煤与稀硝酸反应后的有色溶液多呈黄色甚至很浅的黄色，它们的透光率 P_M 一般 $> 50—90\%$ 。不粘煤的煤化度与长焰煤相近，也有少数几乎与年老褐煤相近，但不粘煤的主要特点是挥发分(V^r)比长焰煤的还低， V^r 多在25—37%之间。不粘煤与稀硝酸反应后的有色溶液多呈黄色和浅黄色，它们的透光率 P_M 多在66—90%之间，少数的可低到60—65%左右。1—3号气煤和弱粘煤与硝酸反应后的有色

溶液一般只呈极浅的黄色甚至无色，它们的透光率 P_M 一般 $>90-100\%$ 。变质程度在 $\frac{1}{3}$ 焦煤以上的各类硬煤，它们与稀硝酸反应以后将不产生有色溶液，它们的透光率 P_M 几乎都达 100% 。

从上述可以看出，透光率这一指标只适合于作为低煤化度煤的分类指标，也就是采用它来作为区分褐煤和长焰煤以及把褐煤再细分为小类的指标是比较合适的。至于气煤与长焰煤的透光率虽也有相当的差别，但由于其区分的灵敏度不很大，因此也就不用它来划分长焰煤和气煤。基于同样的原因，一般也不用 P_M 来划分不粘煤和弱粘煤。总之，对低煤化度煤来说，它们的透光率是随煤化程度的降低而降低的，而对同一矿井或勘探区的煤来说，往往是下部煤层的透光率比上部煤层的高。

至于低煤化度煤与稀硝酸反应后生成的有色溶液的组分，据民主德国 A·李斯纳(Lissner)等人利用色层分析法的研究结果认为，主要是水溶性的有机二元酚或多元酚的硝基化合物和亚硝基化合物。另外，也可能还有醌基化合物以及显示黄色的偶氮化合物等。总之，其组分是十分复杂的。显然这是由于稀硝酸与低煤化度煤的反应机理十分复杂的缘故。当硝酸与低煤化度煤反应时，首先是煤大分子中的侧链基(如 $-OCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 等)被氧化成 CO_2 、 H_2O 和 CO 放出，对某些高有机硫煤中的一 SH 基也将被氧化成 SO_2 放出，碳酸盐矿物亦将被硝酸、磷酸分解放出 CO_2 气体。

将主要反应式举例如下：



由于煤本身的组成结构十分复杂，所以稀硝酸和煤大分子的反应也是十分复杂的，尤其是苯羧酸反应更为复杂，因而不可能用简单的方程式来充分表达其间的反应过程。

第二节 透光率的测定方法

方法要点：低煤化度煤与混合酸（硝酸：磷酸：水 = 1：1：9）中的稀硝酸在规定试验条件下反应后生成有色溶液。根据其颜色的深浅，以不同浓度的重铬酸钾稀硫酸溶液作为标准溶液，用目视比色法来测定煤样的透光率。

一、仪器设备和试剂

1. 仪器设备

(1) 分析天平: 精确到0.0002g。

(2) 比色管: 25mL, 内径 $17 \pm 0.5\text{mm}$, 在10mL处有刻度, 具严密塞子。

(3) 水浴: 闭口, 能加热到 100°C 。

(4) 水银温度计: 最高测量温度为 100°C , 需校准后使用。

2. 试剂

(1) 硝酸(GB626-65): 化学纯, 含量65—68%(不能用已分解产生黄色 NO_2 的硝酸)。

(2) 磷酸(GB1282-77): 三级纯, 含量不少于85%。

(3) 混合酸: 由1体积硝酸, 1体积磷酸和9体积水配成。

(4) 硫酸: (GB625-77): 二级纯, 含量95—98%,

(5) 重铬酸钾 (GB642-77): 二级纯, 含量不少于99.8%, 使用前要在 $110-120^{\circ}\text{C}$ 的温度下烘干2小时。

(6) 滤纸: 要求致密, 不能透过煤粉。

二、操作步骤

1. 标准系列溶液的配制

(1) 重铬酸钾贮备溶液

a. 称取2.5g (称准到0.0002g) 重铬酸钾粉末, 用10%的硫酸在容量瓶中配成250mL溶液。本溶液作为配制透光率在30—100%之间的标准系列溶液使用。

b. 称取5g (称准到0.0002g) 重铬酸钾粉末, 用10%的硫酸在容量瓶中配成250mL溶液。本溶液作为配制透光率在16—28%的标准系列溶液使用。

(2) 重铬酸钾标准系列溶液

表1-1 透光率(P_M) 的标准系列溶液配制方法

标准系列	透光率 (%)	配成 50mL标准溶液 时需用重铬酸钾贮备 溶液的数量(mL)	标准系列	透光率 (%)	配成 50mL标准溶液 时需用重铬酸钾贮备 溶液的数量(mL)
1	100	0.00	30	62	2.00
2	98	0.05	31*	61	2.15
3	96	0.11	32	60	2.30
4	94	0.15	33	59	2.45
5	92	0.23	34	58	2.60
6	90	0.29	35	57	2.80
7*	88	0.38	36	56	3.00
8	86	0.44	37	55	3.15
9*	84	0.48	38	54	3.45
10	82	0.55	39	53	3.62
11*	81	0.59	40	52	3.80
12	80	0.63	41	51	4.05
13	79	0.67	42	50	4.30
14	78	0.71	43	49	4.50
15	77	0.75	44	48	4.70
16*	76	0.79	45	47	5.10
17	75	0.84	46	46	5.50
18	74	0.90	47	45	6.05
19	73	0.98	48	44	6.60
20	72	1.05	49	43	7.15
21	71	1.13	50	42	7.75
22	70	1.20	51	41	8.15
23	69	1.28	52	40	8.55
24	68	1.35	53	39	9.25
25	67	1.47	54*	38	9.90
26*	66	1.60	55	37	10.70
27	65	1.68	56	36	11.50
28	64	1.75	57	35	12.50
29	63	1.87	58	34	13.60

续表

标准系列	透光率 (%)	配成 50mL标准溶液时需用重铬酸钾贮备溶液的数量 (mL)	标准系列	透光率 (%)	配成 50mL标准溶液时需用重铬酸钾贮备溶液的数量 (mL)
59	33	17.50	65	24	28.20
60	32	21.70	66	22	32.80
61	31	26.00	67	20	37.50
*62	30	30.00	68	18	42.40
63	28	19.30	69	16	47.50
64	26	23.60			

注：带* 的标准系列溶液为直接用煤样反复对比后确定的标准点，其余各点均系根据标准点所绘制的标准曲线或其外延线上求出。

按表 1-1 中的规定，分别用带细刻度的1、2、5或10mL的直形移液管，依次从贮备液a、b中吸取所需的重铬酸钾溶液，放入 50mL容量瓶中，再用 10%的硫酸稀释到刻度。

用已配好的标准系列溶液冲洗干燥的比色管一次，再把溶液倒至比色管中 10mL的刻度处。最后以比色管内的液柱高度一致为准。

(3) 标准系列溶液的稳定性

标准系列溶液一般可使用2个月。如比色时与配制标准系列溶液时的平均室温差超过10℃，应重新配制标准系列溶液。

2. 煤样的处理

(1) 加热水浴。

(2) 称取粒度小于 0.2mm 的含1g(称准到 0.0002g)无水无灰的分析煤样(需用重液精选后的浮煤，只有 $A^s \leq 10\%$ 的原煤和遇水易于泥化的年轻褐煤方才可用原煤样)，放入干燥的 100mL 容量瓶中。当水浴温度升到 $99.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ①时，即用

① 在高原地区，可往水中加入一定量的甘油，以使水浴温度能保持在 $99.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

移液管吸取混合酸25mL加入容量瓶中,边加酸边用手摇动容量瓶,使煤样浸湿。把加酸后的容量瓶立即放入水浴中,在容量瓶口立即斜插入玻璃小漏斗。要求水浴温度在5 min内回升到 $99.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。加热到90min时,立即从水浴中取出容量瓶,并把它迅速冷却至室温。再加入1:9的磷酸至容量瓶的小刻度处,加塞后摇匀,至少静止15min以后才可过滤。用干燥的漏斗和滤纸,把滤液过滤到^①干燥的100mL锥形瓶中。第一次滤出的少量滤液应弃去,过滤后弃去残渣。滤液应在当天用目视比色法测定透光率。

每一煤样的平行测定应在不同时间内进行。

3. 比色的进行

把滤液倒入25mL比色管的10mL刻度处(要求液柱的高度调整到与标准系列溶液相一致),与标准系列溶液进行目视比色。

比色应在明亮处,但不宜在直射阳光下进行。比色时应在比色管的下部衬有几张纯白色的厚滤纸,但滤纸与比色管之间应保持3cm左右的间距。比色时,从比色管口上方垂直往下看,并应把标准系列溶液和比色溶液左右两边的位置进行交换,以利于结果的正确判断。当比色溶液的颜色深度介于两个相邻的标准系列溶液中间或与某一标准系列溶液相当时,即可求出煤样的透光率(P_M)。对透光率特低的煤样,因标准系列溶液和煤样溶液的色调不太一致,此时可按溶液的明暗程度为准进行对比,以确定煤样的透光率。

三、测定结果和允许差

1. 透光率测定结果可读到1%,对透光率(P_M)小于

① 要注意防止极细的煤粉透滤。否则应重新过滤。

16%的煤样，报出结果时写为 $P_M < 16\%$ 。

2.同一试验室的透光率(P_M)平行测定的允许差为2%；不同试验室用同一煤样测定结果的允许差为4%。

第三节 影响透光率测值的因素

鉴于透光率是一项规范性很强的测试项目，因此，每一个操作者必须严格按国家标准方法进行测定，否则就会产生较大的偏差。十多年来的实践证明，影响透光率测值的主要有以下几方面因素。

一、温度

温度是影响透光率最重要的因素，因此应严格规定煤样处理温度要在 $99.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的范围内进行。如温度偏低，透光率测值就会增高，反之如温度超过 100°C ，透光率则降低。煤样处理温度对透光率测值的影响详见表1-2。从表1-2可看出，辽源梅河矿年老褐煤样的处理温度在 100°C 时，透光率为38.6%，在 99°C 时 P_M 即增至39.3%，偏高0.7%，当测定温度再降至 98°C 时，其 P_M 就增到40%，比 100°C 时的测值高出1.4%；黑龙江省长焰煤在 100°C 时， P_M 为80.4%， 98°C 时 P_M 值为82.5%，高出2.1%。如测定温度降至更低，则 P_M 值偏高也越大（见表1-3）。由表1-3看出，舒兰褐煤在 100°C 时的透光率 P_M 为33%，而 96°C 时 P_M 即增至37%，增高4%；辽宁长焰煤在 91°C 时的 P_M 值比 100°C 时高出10.5%。因此操作者必需严格控制水浴的温度。

对水的沸点达不到 100°C 的高原地区化验室，必须在水中掺入甘油，使其沸点达到 99.5°C 即可。但由于在水浴中处理煤样时，随着水的被蒸发会使甘油水浴的温度逐渐升高，所以，为了防止水浴的温度超过 100°C ，可在处理煤样过程

表 1-2 煤样处理温度与透光率结果的关系

煤样编号	煤产地	处理温度 (℃)	$P_M(\%)$	偏差(%)	$P_{475}^{72}(\%)$	偏 差 (%)
740539-1.4	辽源梅河	100	38.6	—	29.4	—
740539-1.4	"	99	39.3	+0.7	30.8	+1.4
740539-1.4	"	98	40.0	+1.4	32.2	+2.8
740545-1.4	吉 林 省	100	73.0	—	73.8	—
740545-1.4	"	99	73.5	+0.5	74.6	+0.8
740545-1.4	"	98	74.3	+1.3	75.8	+2.0
740546-1.4	蛟 河	100	82.8	—	86.4	—
740546-1.4	"	99	83.3	+0.5	86.8	+0.4
740546-1.4	"	98	84.3	+1.5	87.6	+1.2
740621-1.4	舒 兰	100	30.8	—	14.4	—
"	"	99	31.0	+0.2	14.7	+0.3
"	"	98	31.7	+0.9	15.5	+1.1
740620-1.4	五 九 矿	100	61.5	—	58.7	—
"	"	99	62.5	+1.0	59.7	+1.0
"	"	98	63.5	+2.0	61.2	+2.5
75050原样	黑龙江省	100	80.4	—	84.4	—
"	"	99	80.5	+0.1	84.8	+0.4
"	"	98	82.5	+2.1	85.5	+1.4
99℃的平均偏差				+0.5		+0.7
98℃的平均偏差				+1.5		+1.8

注: P_{475}^{72} 为用 72 型分光光度计在波长 475nm 时测定的透光率, 比色皿液柱厚度为10mm。

中添加已加热至99.5℃的甘油水。为了使甘油水浴的温度达到均匀, 每次加热前都必须搅拌水浴。下次测定时应加入的水量应为上次测定过程中蒸发掉的水量。

为了使水浴温度准确可靠, 最好采取已校正过的刻度为0.2℃的玻璃水银温度计来测量水浴的温度。温度计插入水