



之 质量素质提升系列

煤炭

采样制样和常规分析 教程

MEITAN
CAIYANG ZHIYANG HE CHANGGUI FENXI
JIAOCHENG

中国质量检验协会煤炭质量检验专业委员会 编著
段云龙 主编

 中国质检出版社
中国标准出版社



教育部審定 高中課程標準



采样制样和常规分析 教程

第二版

《采样制样和常规分析教程》编写组

中国地质出版社

中国地质出版社地质研究所地质研究所地质研究所 编著

地质出版社 出版

地质出版社出版
地质出版社印刷

质量强国大系之质量素质提升系列

煤炭采样制样和常规分析教程

中国质量检验协会煤炭质量检验专业委员会 编 著

段云龙 主 编

中国质检出版社

中国标准出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

煤炭采样制样和常规分析教程/中国质量检验协会煤炭质量检验专业委员会编著.
—北京:中国质检出版社,2013.4

ISBN 978-7-5026-3796-5

I. ①煤… II. ①中… III. ①煤样—采样—教材 ②煤样—常规分析—教材
IV. ①TD942.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 048953 号

内 容 提 要

本书主要包含了煤炭分析、采样、制样的基础理论、实际操作和机械设备的性能评定,常规分析试验项目的标准方法和现代仪器法的基本原理、操作和运行质量控制,以及各分析项目测定的关键和注意事项,同时讲述了煤炭分析中有关的数理统计和化学分析的理论 and 实践知识等内容。

本书可作为煤炭、电力、冶金、建材及相关加工利用和教学领域的分析工程师、检验人员的培训教材或作为参考工具书。

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 27 字数 644 千字

2013 年 4 月第一版 2013 年 4 月第一次印刷

*

定价 70.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010) 68510107

编 审 委 员 会

主 任 惠博阳
常务副主任 柯振权
副 主 任 李向利 李宣庆

主 编 段云龙
副 主 编 施玉英

编 写 人 员 （以姓氏笔画为序）

王曼曼	刘占宾	刘 翊	李向利	李阿卫
李 娜	佘 存	张 帅	林秋实	段云龙
施玉英	姜信敏	黄锦辉	颜世杰	张振华

主 审 赵永瑞

序 言

煤炭是我国一次能源结构中最主要的能源,随着石油和天然气等资源相对减少,煤炭在我国国民经济中占有的地位越来越重要,全国各行业,特别是电力、冶金、建材、加工利用等领域对煤炭的需求量日益增长,煤炭的质量也越来越被人们重视,煤炭质量与环境污染、节能减排以及低碳生活密切相关,煤炭检测技术是提高煤炭质量和服务于煤炭贸易的有力保障。

进入 21 世纪,煤炭分析技术登上了一个新的台阶。机械化采样、制样越来越普及,现代分析技术和以经典方法为基础的自动化仪器大量进入煤炭实验室,逐渐代替了人工分析和试验。与此同时,从事煤炭分析的人员也迅猛增加。培育和提高广大煤炭分析工作者的技术水平,使之既有足够煤炭分析经典的、现代的理论知识,又有精湛的操作技巧成为当前的迫切任务。

本书专为煤炭采样、制样和化验现场人员而著。它讲述了煤炭采样、制样的基础理论、实际操作和机械设备的性能评定,常规分析试验项目的标准方法和现代仪器法的基本原理、实际操作和运行质量控制,以及各分析项目测定的关键和注意事项,同时讲述了煤炭分析中有关的数理统计和化学分析的理论 and 实践知识。

本书可作为煤炭、电力、冶金、建材、加工利用、教学等领域的煤炭分析工程师及其相关人员培训教材,是一本较为系统、实用的煤炭分析工具书。

目 录

第 1 篇 煤炭分析基础知识

第 1 章 煤化学基础知识	3
1.1 煤的生成和组成	3
1.2 煤的分类和各类煤炭的基本特性	8
1.3 复习提纲	12
第 2 章 煤炭分析基础知识	13
2.1 煤炭分析概述	13
2.2 煤及煤炭分析专用术语、定义和符号	14
2.3 煤炭分析试验常用数理统计术语和误差	16
2.4 煤炭分析中的标准物质及其应用	22
2.5 煤炭分析一般规定	26
2.6 复习提纲	34

第 2 篇 煤炭采样和制样

第 3 章 商品煤样采取方法	39
3.1 术语和基本原则	39
3.2 采样方案制定依据和步骤	44
3.3 采样各程序的设计	46
3.4 初级子样的采取方法	55
3.5 人工采样方法(GB 475—2008)	62
3.6 机械化采样方法(GB/T 19494)	68
3.7 采样方案制定示例	77
3.8 复习提纲	81
第 4 章 煤样的制备	82
4.1 术语和制样总则	82
4.2 试样的合成	83
4.3 制样环境和设备	85

4.4	制样精密度和偏倚	87
4.5	制样程序	88
4.6	各种煤样的制备	102
4.7	复习提纲	107
第5章	精密度测定和偏倚试验	109
5.1	精密度估算	109
5.2	偏倚试验	120
5.3	精密度核对和偏倚试验示例	134
5.4	复习提纲	146

第3篇 煤炭例常分析试验方法

第6章	煤的工业分析	149
6.1	煤中水分及其测定	149
6.2	煤的灰分及其测定	157
6.3	煤的挥发分及其测定	161
6.4	煤中固定碳的计算	164
6.5	水、灰、挥发分自动测定法	165
6.6	复习提纲	170
第7章	煤的发热量测定	171
7.1	发热量测定的意义	171
7.2	发热量测定原理	171
7.3	热量计结构	175
7.4	发热量测定标准方法(GB/T 213)	179
7.5	复习提纲	190
第8章	煤的元素分析	191
8.1	煤中碳和氢的存在形态和测定意义	191
8.2	煤中碳氢测定的标准方法	191
8.3	碳氢测定关键和注意事项	203
8.4	煤中氮及其测定	204
8.5	煤中碳氢氮测定——仪器法(ASTM D5373)	209
8.6	煤中碳氢测定——红外吸收法	217
8.7	氧的计算	222
8.8	复习提纲	223

第 9 章 煤中硫及其测定	224
9.1 煤中硫的存在形态及其测定意义	224
9.2 煤中全硫测定的标准方法	224
9.3 复习提纲	241
第 10 章 煤的黏结指数和胶质层指数测定	242
10.1 煤的黏结指数测定	242
10.2 烟煤的胶质层指数测定(GB/T 479)	247
10.3 烟煤坩埚膨胀序数测定(GB/T 5448)	264
10.4 复习提纲	269
第 11 章 煤的物理特性测定方法	270
11.1 煤的可磨性测定	270
11.2 煤的磨损指数测定	276
11.3 煤的相对密度测定	281
11.4 复习提纲	288
第 12 章 煤灰熔融性的测定	290
12.1 煤灰熔融性及其测定意义	290
12.2 灰熔融性测定方法(GB/T 219)	291
12.3 煤灰熔融性自动测定仪	299
12.4 复习提纲	301
第 13 章 煤的气化指标测定	302
13.1 煤的热稳定性测定	302
13.2 煤对二氧化碳化学反应性的测定	304
13.3 煤的结渣性测定	313
13.4 复习提纲	318

第 4 篇 煤炭实验室基本操作知识

第 14 章 称 量	321
14.1 天平的分类、性能和选用	321
14.2 电子天平的结构和原理	323
14.3 电子天平的安装和使用	325
14.4 复习提纲	328
第 15 章 温度测量和控制	329
15.1 温度测量	329

15.2	热电高温计	335
15.3	煤炭实验室常用加热设备	340
15.4	复习题纲	347
第 16 章	溶液及其配制	348
16.1	溶液的基本知识	348
16.2	溶液的配制	350
16.3	煤炭化验室常用化学试剂	357
16.4	复习提纲	359
第 17 章	煤炭分析常用化学分析方法及其操作	360
17.1	重量分析法及其操作	360
17.2	滴定分析法	368
17.3	复习提纲	406
第 18 章	煤炭分析常用器皿的使用和维护	408
18.1	玻璃器皿	408
18.2	塑料和橡胶器皿	415
18.3	瓷质和氧化铝制品	416
18.4	金属器皿	417
18.5	复习提纲	420
参考文献		421

第 1 篇 煤炭分析基础知识

第1章 煤化学基础知识

1.1 煤的生成和组成

1.1.1 煤的生成

1.1.1.1 概述

煤是由古生植物经过复杂的生物化学、物理化学和地球化学作用转变而成的固体有机可燃矿物。经煤化学、煤田地质学和煤岩学研究,在理论上确定了由植物—泥炭(腐泥)—褐煤—烟煤—无烟煤的煤化序列的成煤理论和成煤的原始物质、沉积环境、介质的化学作用和变质等各种因素对煤性质的影响。由泥炭(腐泥)到褐煤到烟煤再到无烟煤的演变作用称为煤化作用,由褐煤到烟煤到无烟煤的演变作用称为变质作用,作用的程度称为煤化(或变质)程度。

成煤植物分为低等植物(如菌类植物和藻类植物)和高等植物(如苔藓、蕨类、裸子植物和被子植物)。按成煤的原始物质不同可将煤分为腐植煤、腐泥煤、腐植腐泥煤和残植煤。腐植煤由高等植物所形成,包括泥炭(泥煤)、褐煤、烟煤、无烟煤,在各类煤中占主要地位;腐植煤中以角质层、树脂、孢子、花粉等稳定组分为主的称残植煤;腐泥煤主要由藻类和浮游生物等形成,如藻煤、胶泥煤,油页岩则是一种含矿物质高的腐泥煤;腐植腐泥煤的原始物质,既有高等植物,也有低等植物,如烛煤。

1.1.1.2 腐植煤的生成

腐植煤的生成分为泥炭化阶段和煤化阶段

(1) 泥炭化阶段

泥炭化阶段或称泥炭化作用阶段。高等植物遗体在沼泽中堆积,在水和微生物参与下,经过分解、化合等复杂的生物化学变化,形成泥炭(泥煤)。泥炭化阶段主要是植物残骸的菌解过程。当原始物质为低等植物和浮游生物时则形成腐泥,称为腐泥化作用。

(2) 煤化阶段

煤化阶段包括成岩作用阶段和变质作用阶段。

① 成岩作用阶段

由于地壳下沉,泥炭和腐泥的上部为沉积物所覆盖,在温度、压力的影响下,经过压密、脱水、胶结和其他化学变化,分别变为褐煤和腐泥煤。

② 变质作用阶段

由于地壳的运动,褐煤层上部顶板逐渐加厚,受地压、地温增高的影响,经过复杂的物理化学作用,促使煤质变化,由褐煤变成烟煤、无烟煤。

1.1.2 煤的组成

煤的组成通常指煤的化学组成和岩相组成。

1.1.2.1 煤的化学组成

煤的化学组成包括有机成分(或称煤素质)和无机成分。

(1) 有机成分

煤的有机成分主要是碳、氢、氧、氮和硫等元素构成的有机物。它们以结构十分复杂的大分子形式存在,这些有机质大分子是由许多结构相似的单元所组成。单元的核心是缩合程度不同的芳环,还有一些脂肪环和杂环,环间由氧桥或次甲基桥连接而形成大分子,环上侧链有烷基、羟基、羧基或甲氧基等。

① 煤中碳:煤中的碳是组成煤的有机高分子的最主要元素。无论是煤化程度较浅的褐煤,还是煤化程度中等的烟煤或是煤化程度深的无烟煤,碳元素的质量分数都是最多的。从褐煤、烟煤一直到无烟煤随着煤化程度的加深,煤中的碳含量不断增高。

② 煤中氢:煤中氢是第二个重要组成元素。煤中氢随煤化程度加深而减小,煤化程度越浅的煤,氢含量越高;煤化程度越深的煤,氢含量越低。在整个变质过程中,氢随碳的增高而降低。

③ 煤中氧:氧也是组成煤的有机质的一个主要元素,它随变质程度的加深而减少,煤化程度越低的煤氧含量越高。氧含量多少对煤的性质影响很大,对于低变程度的煤,随着氧含量的增高发热量降低。

④ 煤中氮:氮在煤中的含量较少,其质量分数一般在 0.5% ~ 3.0% 之间。氮也是随着煤化程度的加深而缓慢减少。煤中氮含量与原始成煤物质有关,煤化程度浅的腐泥煤中氮含量常比腐植煤中的含量高。

⑤ 煤中硫:硫也是煤中有机质的一个组成元素,但它在煤中的含量与煤化程度无关。煤有机质中的硫含量高低与成煤地区和成煤物质中硫的含量有关,我国煤中的有机硫的质量分数小的低于 0.2%,而有的则高达 9% 以上。

(2) 无机成分

主要是硅、铝、铁、钙、镁等构成的矿物质,它们以蒙脱石、伊利石、高岭石等粘土矿物形式存在,还有黄铁矿、方解石、白云石、石英石等。

1.1.2.2 煤的岩相组成

(1) 宏观煤岩成分

按煤岩学理论,煤由各种类型的煤岩组成。每种类型的煤岩又由各种煤素质所构成。用肉眼或放大镜观察,可以区分煤中的宏观煤岩成分,一般分为镜煤、亮煤、暗煤和丝炭。

(2) 显微煤岩组分

将煤制成薄片或光片,用显微镜可在透射光或反射光下观察显微煤岩组分。有机显微煤岩组分(煤素质)可分为:

① 镜质组分:或称凝胶化组分,它来源于植物的木质部分,同其他组分相比,它是均质的,是构成煤有机质的主要部分。

② 丝炭化组分:又称惰性组分,是植物埋没过程中木质纤维组织受到氧化和炭化后保

留下的部分,对化学作用和热具有惰性。

③ 稳定组分:包括植物残存的花粉、孢子、角质层、木栓、树皮、树脂质较多的部分,是化学稳定性较强的组分。

④ 无机显微组分:少量。

1.1.3 煤的基本性质

1.1.3.1 煤的物理性质

主要包括煤的密度、表面性质(颜色和光泽)、机械性质(硬度、脆度、可磨性)、热性质(比热容、热导率、热稳定性)、电性质(电导率、介电常数)、光学性质(折射率、反射率)和磁性质等。

(1) 煤的密度

煤的密度一般指煤的真密度、视密度和散密度。真密度为单位体积煤(不包括孔隙)的质量;视密度为单位体积煤(包括孔隙)的质量;散密度为单位体积自由堆积煤的质量。

煤的真密度的主要影响因素是煤的种类(成因因素)、岩相组成、煤化程度和矿物质的种类和含量。煤的真密度随煤化程度的加深而增大,各类煤的真密度为:泥炭 0.72g/cm^3 ,褐煤($0.8 \sim 1.35$) g/cm^3 ,烟煤($1.25 \sim 1.50$) g/cm^3 ,无烟煤($1.36 \sim 1.80$) g/cm^3 ,纯煤($1.4 \sim 1.9$) g/cm^3 。

(2) 煤的颜色和光泽

煤的颜色随煤的变质程度加深而变化,褐煤为褐色,烟煤为黑色,无烟煤为钢灰色。

煤的光泽(即表面反射能力)主要与煤的岩相组成和变质程度有关。镜煤反射力最大,光泽最亮,亮煤次之,暗煤较暗,丝炭最暗。煤的光泽随煤化程度加深而增大:从褐煤到烟煤到无烟煤,光泽从暗淡到似玻璃光泽到似金属光泽。

(3) 煤的硬度和脆度

① 煤的硬度:材料局部抵抗硬物压入其表面的能力谓之硬度。煤的硬度测定方法有划硬度(莫氏硬度),弹性回跳硬度(肖氏硬度)和压入硬度。在煤化学研究中常用压入法测定煤的显微硬度。测定方法是在光滑煤表面上以一定的力、压入一规定形状的坚硬(金刚石)压块,测量印痕大小,以压力与印痕(平均对角线长度的平方)的比值表示煤的显微硬度。煤炭例行测定项目中的磨损指数是煤的硬度的间接量度。煤的显微硬度随变质程度加深而增高。

② 煤的脆度反映煤被粉碎的难易程度。煤的可磨性指数为煤被粉碎的难易程度的量度,常用哈德格罗夫可磨性(简称哈氏可磨性)指数,指数越高,可粉碎性越大。煤的可磨性主要与煤的变质程度有关,一般说来焦煤和肥煤的可磨性指数较高,褐煤和无烟煤的可磨性指数较低。此外,煤的可磨性指数还随煤的水分和灰分的增加而降低。

(4) 煤的热性质

煤的热性质包括煤的质量热容(曾称比热容)、导热性和热稳定性等。

① 煤的质量热容

单位质量的煤温度升高 1K 所需的热量称为煤的质量热容。室温下煤的质量热容为($1.00 \sim 1.26$) $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$ 。室温下煤的质量热容随煤化程度增高而减小,随其水分的增加而直线增大(因为水的质量热容较大),随其灰分增加而下降[因为一般矿物质的热容量较小,在室温时的质量热容为($0.70 \sim 0.84$) $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$]。

煤的质量热容随温度而变化,当温度从 0°C 增加到 350°C 时,质量热容增加,在 $270^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 时达最大值,这是煤大分子的原子和原子团剧烈震动所致。而从 $350^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 时,质量热容下降,因为 350°C 后煤发生了热分解。最后接近于石墨的质量热容为 $0.71\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$ 。

② 煤的导热性

煤的导热性包括热导率(导热系数) λ 和热扩散率(导温系数) a 。热导率是热量从煤的高温部位向低温部位传递时,单位距离上温差为 1K 的传热速率,应理解为热量在物体中直接传导的速度。

煤的导热系数随煤化程度增加而增加,无烟煤的导热系数最大,它接近于石墨的导热系数。热导率随煤中水分的增高而变大(因为水的热导率远大于空气的热导率,约为后者的 25 倍);随着灰分的提高而增大(因为有机物的热导性远低于矿物质);随着温度上升而增大,并且块煤或型块、煤饼的热导率比散状煤高。

③ 煤的热稳定性为煤在高温下保持其原来粒度的能力的量度。热稳定性好的煤,在燃烧和气化过程中能以其原来的粒度或较少破碎状态下被烧掉或气化,这有利于减小炉内阻力和带出物,提高燃烧和气化效率,减小结渣可能性。煤的热稳定性与煤种有关,无烟煤由于结构致密,受热时煤粒内外温差大、导致膨胀不同而易破碎,褐煤由于水分和挥发份较高,受热时它们急速和大量逸出而使煤粒易破碎。

(5) 煤的电性质

煤的电性质主要包括煤的导电性与介电常数。

① 煤的导电性

煤的导电性是指煤在电场中导电的难易程度。对于干燥的煤样来说,煤的导电率随煤化程度的提高而增加,当 $C_{\text{daf}} > 87\%$ 时导电率急剧增加。未干燥粉煤的导电率与煤化程度的关系:对 $C_{\text{daf}} < 84\%$ 煤化程度较低的煤,特别是褐煤和长焰煤的导电率较高,并在一定范围内随着水分含量的减少而下降。烟煤在常温下电阻率很大,但随着干馏温度的提高,尤其在半焦阶段以上,其电阻率显著降低。

② 煤的介电常数

物质介于两板间的蓄电量与两板间为真空时的蓄电量之比称为该物质的介电常数 ε 。煤的介电常数与煤化程度关系:随煤化程度的增加 ε 开始随 C_{daf} 的增加而减少,在 $C_{\text{daf}} = 87\%$ 处干煤的 ε 出现极小值,随后 ε 值急剧增大。

煤的水分对介电常数有很大的影响,因此可利用测定 ε 值来测定煤中的水分。

(6) 煤的光学性质

煤的光学性质主要包括煤的反射率、折射率、透光率、X 射线衍射图谱、红外光谱、紫外光谱和荧光性等。煤的光学性质可提供煤化度、各向异性及芳香层大小排列等煤结构的重要信息。煤的光学性质也可作为煤分类的指标。这里仅介绍煤的反射率和透光率。

① 煤的反射率

煤的反射光强度与入射光强度的百分比为煤的反射率(R)。煤的反射率是其重要的光学性质。

煤的镜质组最大平均反射率与干燥无灰基挥发分 V_{daf} 和碳含量 C_{daf} 的关系:随着煤化程度的提高反射率而增加。当 $C_{\text{daf}} > 90\%$ 时,反射率剧增。烟煤镜质组的反射率与其他通常采用的煤分类指标如 V_{daf} 、 C_{daf} 和发热量等有很好的相关性。煤的镜质组反射率是表征煤化程

度的重要指标,它反映了煤的内部由芳香稠环化合物组成的核的缩聚程度,国际上和许多发达国家都以反射率作为煤分类中煤化度的指标。炼焦生产中煤的反射率可用来评价煤质,指导配煤和预测焦炭强度等。

② 煤的透光率

煤的透光率是指煤样用混合酸(硝酸+磷酸+水=1+1+9)处理后所得溶液对一定波长(475nm)的光透过的百分率。

煤的透光率是中国煤炭分类中区分褐煤与长焰煤的重要指标。煤的透光率与煤化程度关系密切。褐煤的混合酸抽提液呈红棕色,透光率一般<50%(低煤化度褐煤多数小于30%,高煤化度褐煤为30%~50%);长焰煤的混合酸抽提液呈浅黄色至黄色,透光率>50%;气煤>90%;肥煤至贫煤及无烟煤的混合酸抽提液为无色溶液,透光率为100%。

1.1.3.2 煤的主要化学性质

煤的化学性质是指煤与各种化学试剂在一定条件下发生化学反应的性质,以及煤用不同溶剂萃取的性质,主要包括热分解、氧化、氢化、卤化、磺化、烷基化和溶剂萃取等。

煤的化学性质是研究煤质和煤的利用的一个很重要的内容,不同种类的煤其化学性质不同,它们的用途也不同。只有了解煤的化学性质,才能更好地对煤炭进行加工利用。本节只简述煤的热分解、风化、氧化和自燃,对于煤的其他特性如氢氧化和溶剂提取等不在这里叙述。

(1) 煤的热分解

煤的热分解是煤在隔绝空气或在惰性气体条件下持续加热至较高温度时,所发生的一系列物理变化和化学反应的复杂过程。煤的热分解可根据加热温度大致分为以下几个阶段:

① 120℃前放出外在水分和内在水分,称为干燥阶段。

② 120℃~200℃放出吸附在小孔中的气体,如CO₂、CO、CH₄等称为脱吸阶段。

③ 300℃~550℃大量析出焦油和气体,几乎全部焦油均在此温度范围内析出,析出的气体中主要为CH₄及其同系物。此外,还有不饱和烃、H₂、CO₂和CO等(为热解的一次气体)。烟煤在这一阶段则经胶质状态转变为半焦,称为胶质体固化阶段。

④ 500℃~750℃半焦热解,析出大量含氢很多的气体,为热解第二次气体,基本上不再生成焦油。半焦收缩产生裂纹,称为半焦收缩阶段。

⑤ 750℃~1000℃左右半焦进一步分解,继续形成少量气体(主要含H₂),半焦变为高温焦炭,称为半焦转为焦炭阶段。

煤的热分解是个复杂的过程。主要由于煤的结构非常复杂,而且极不稳定,故在其热分解过程中的分解方式,以及产品的性质都极易受外界因素的影响。煤的热分解与煤化程度、煤岩组分和加热方法等有关。一般来说,煤开始分解的温度是随着煤化程度加深而升高。各种煤岩组分的开始分解温度也是不同的,稳定类的开始分解温度最低,丝质类的最高,镜质类的居中。

煤热加工的主要方法根据其最终加热温度和加工目的分为三种:

① 低温干馏(最终温度为500℃~550℃),主要目的产物是初生焦油,以制取发动机燃料和其他化学产品;

② 中温干馏600℃~800℃,主要目的产物是煤气;