

研究煤的物理化学方法

一、电子顺磁共振法

电子顺磁共振法也叫电子自旋共振法。煤或干馏温度在900°C以下的有机化合物，都具有顺磁共振的性质。在静磁场H中，顺磁性物质可吸收频率为 V_0 的电磁波，在 V_0 处可观察到吸收谱带。将 V_0 保持不变，而使磁场H在 H_0 附近改变，可画出电磁波吸收率 χ_0 和外加静磁场间关系的顺磁共振曲线。据试验得知，煤的顺磁共振得到的是狭窄的谱线和高的顺磁中心浓度，曲线下的面积表示顺磁中心数目。用含有1%的二苯间三硝基苯的標準試样的吸收谱线与各种煤的谱线相比较，可计算求得煤的“自由基”浓度。自由基浓度是煤的变质阶段的函数，即芳环缩合程度的函数。当煤的变质程度增高时，碳氢比增加，煤的芳香环数也相应增加，这就创造了新的顺磁中心，因而自由基也随之增加。当达到无烟煤时自由基达到最大值，而且谱线最窄。当芳核继续增大时，由于电子可进入导带使芳环中不

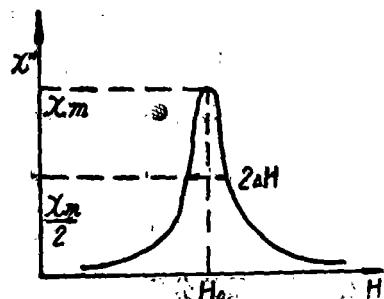


图1 煤的顺磁共振谱线

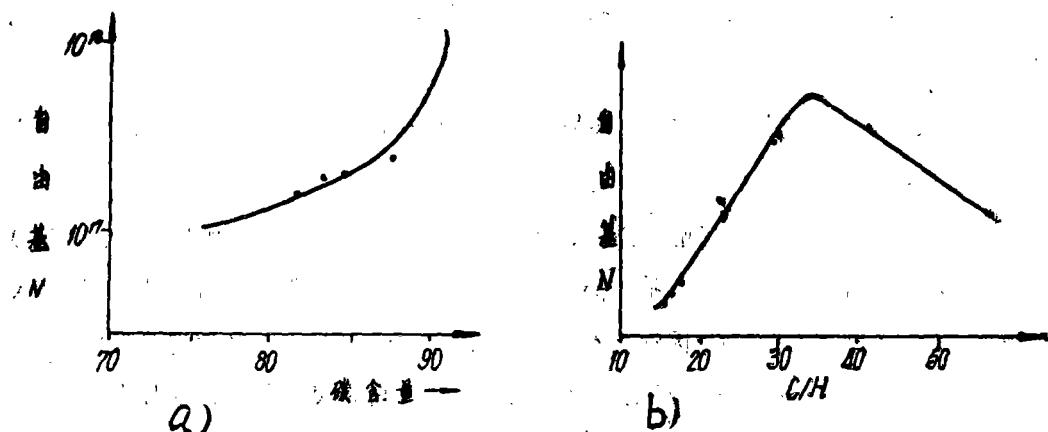


图2 不同煤的自由基曲线图
a) 自由基与碳含量关系 b) 自由基与碳氢比关系

成对电子成对，使顺磁中心的浓度降低，因而自由基又由大变小，谱线亦变宽。到石墨阶段，自由基为0。煤的自由基（自由基/克）与碳含量的关系如图2所示。

此法有可能作为煤分类中的变质指标（不受煤生成类型的影响）。其次可用作为煤或其他有机物焦化过程的研究及判断煤的石墨化程度等。

二、沥青抽提法

这是一种老方法，广泛用于研究油田油质变化及预测中，同时也用于煤的结构及成因类型探讨中。

1. 沥青物质

指用有机溶剂从可燃矿产中的抽出物。这些物质主要是树脂、蜡和脂肪酸等经过变化后的生成物。从结构的角度讲，则是与煤分子中缩聚芳环所联接的基和功能团。褐煤沥青中含有较多的蜡，烟煤沥青中则含有较多的烃。使用不同溶剂或用同一溶剂从不同的煤种中所抽出的沥青质，其数量和组成都有极大差别。同一类型的煤，沥青的抽出量随碳化程度的增加而减少。这是由于煤中芳香稠环的进一步聚合，使可溶解的沥青质减少和沥青质本身因聚合作用分子增大、溶解度降低所致。

2. 沥青物质的分类

（1）沥青A：在常压下用有机溶剂抽出的混合物。它基本上保持原结构，即平常所说的沥青。

（2）沥青B：常压抽提的残留物再加压抽提出来的物质，主要是分解产物。

（3）沥青C：常压抽提后的残留物，用盐酸处理后再抽提出的物质，即分离溶解弱酸性沥青质。

在系统试验中，首先抽提沥青A，然后用盐酸处理抽取沥青C，然后加压抽取沥青B。

3. 溶剂选择

抽提溶剂可分为极性（如乙醇、氯仿、四氯化碳等）及非极性（如苯、酚、蒽等）两种。它们都能将煤的部分组分溶解抽出而不引起本质上的破坏。但不同种类的溶剂对各组分的溶解度不同，同种类的溶剂也因沸点不同抽出的沥青量也不同。总的情况是极性溶剂对饱和的溶解度大，非极性溶剂对芳烃的溶解度大些。沸点高的较沸点低的抽出量多。常用的溶剂如氯仿，沸点60~62°C，苯79.5~81°C，甲醇64~65°C，蒽则达350°~380°C。试验时应根据需要选择不同溶剂。当要求抽出量大或需获得较大的功能团时，则应采用高沸点的混合