

煤中全硫测定方法的研究

张志朋, 彭靖恺, 邹志勇

(桂林市环境监测中心站, 广西 桂林 541002)

摘要: 介绍了中国国标规定的 4 种煤中全硫的测定方法主要有艾士卡法、高温燃烧中和法、库仑滴定法和红外光谱法。采用不同方法对 5 种标准煤样进行全硫测定对比实验, 结果表明: 艾士卡法的准确度最高, 艾士卡法、库仑滴定法、红外光谱法的测定值无显著性差异, 与标准值的相关性均较好, 且均在标煤的不确定度范围内; 高温燃烧中和法测定结果与标准值的相关性最差, 测定低硫标煤时结果偏高, 偏离标煤的不确定度, 测定高硫煤样时结果偏低。通过对比 4 种方法的原理、适用煤种、优缺点及应用场合, 有针对性地提出减小测量误差的措施, 如严格按照标准采样、制样、测样, 加强质量管理, 定期用标样对仪器进行检定和校验等, 最大限度确保检测数据的真实性、准确性和可靠性。

关键词: 全硫; 艾士卡法; 高温燃烧中和法; 库仑滴定法; 红外光谱法

中图分类号: TQ533.1; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)06-0043-04

Determination of total sulfur in coal

ZHANG Zhipeng, PENG Jingkai, ZOU Zhiyong

(Guilin Environmental Monitoring Centre, Guilin 541002, China)

Abstract: Introduce four methods for total sulfur determination in coal regulated by national standard, which are Eschka method, heat burning neutralization, coulometric method and infrared method. Compare these methods with five certified reference coal. The results show that Eschka method achieve high accuracy, the data gotten by Eschka method, coulometric method and infrared method have no significant difference. There is good correlation between measured values and standard values. The measured values gotten by heat burning neutralization are high when determining low sulfur coal, while the values are low when the coal samples are high sulfur coal. Compare the measuring principle, application scope, adaptable coal, merits and demerits of these methods, provide corresponding measures to minimize measurement errors, such as strictly following the standards when collecting, preparing and measuring samples, reinforcing quality control, checking instruments regular with certified reference coal.

Key words: total sulfur; Eschka method; heat burning neutralization; coulometric method; infrared method

0 引 言

煤是构成中国矿物燃料的主体, 这种格局短期内不会改变。炼焦时, 煤中硫会使钢铁变脆, 生成

的 SO_3 对锅炉设备具有严重的腐蚀作用, 还会加剧锅炉结渣的严重程度, 增强煤及煤粉的自然倾向^[1]。煤燃烧时生成的 SO_2 是大气污染的主要成分。控制 SO_2 排放是防止酸雨危害的关键, 而其源头在于控

收稿日期: 2013-11-02 责任编辑: 白娅娜

作者简介: 张志朋(1981—) 男, 山东曲阜人, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为环境监测分析, 现从事煤质检测和有机物污染物分析工作。

E-mail: 115040348@163.com.

引用格式: 张志朋, 彭靖恺, 邹志勇. 煤中全硫测定方法的研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 43-46.

制煤中全硫含量。为适应环境管理,煤中含硫量已被各地监测站列为环境监测项目^[2]。硫是煤中有害元素之一,也是评价煤炭质量的重要指标,因此全硫测定具有非常重要的意义。

煤中全硫是指煤中各种形态硫的总和,通常分为2种:无机硫和有机硫。无机硫的主要存在形式为硫酸盐硫、硫化物硫和极少量的单质硫;有机硫的组成很复杂,常以二硫化物、硫醚等形式存在于煤的大分子结构中。目前中国规定了4种测定全硫的方法,分别为GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》中的艾士卡法、高温燃烧中和法及库仑滴定法^[3],GB/T 25214—2010《煤中全硫测定 红外光谱法》中的红外光谱法^[4]。其中艾士卡法为仲裁法,库仑滴定法和红外光谱法为自动化程度高、操作快捷、准确度和精密度高的测硫方法,使用较为广泛。本文介绍4种煤中全硫测定方法的原理、适用煤种、优缺点及应用场合,并使用标准煤样对4种方法进行对比实验,有针对性地提出减小测量误差的措施。

1 煤中全硫的测定方法

1.1 艾士卡法

艾士卡法为测定全硫的仲裁分析方法,其原理为:将煤样与艾士卡试剂混合灼烧,煤中硫生成硫酸盐,使 SO_4^{2-} 生成 BaSO_4 沉淀,根据 BaSO_4 质量计算煤中全硫含量^[3]。该方法测定结果准确度高,重复性好,但测试步骤多,实验周期长^[5],影响测试结果的因素较多。艾士卡法适用于褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭及水煤浆干燥煤样中全硫的测定,燃烧载气为空气。

1.2 高温燃烧中和法

高温燃烧中和法测定全硫原理为:煤样在催化剂作用下于 O_2 中燃烧,煤中硫生成硫的氧化物,被 H_2O_2 溶液吸收形成 H_2SO_4 ,而后用 NaOH 溶液滴定,根据消耗的 NaOH 标准溶液量计算煤中全硫含量^[3]。与艾士卡法相比,高温燃烧中和法也适用于

褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭及水煤浆干燥煤样中全硫的测定,且测定速度快,不需昂贵设备,但该方法载气为 O_2 ^[3],在测定低硫煤样时,测定结果偏高,测定高硫煤样时,测定结果偏低^[6]。

1.3 库仑滴定法

库仑滴定法测定全硫原理为:煤样在催化剂作用下于空气流中燃烧分解,煤中的硫生成硫氧化物,其中 SO_2 被 KI 溶液吸收,以电解 KI 溶液所产生的碘进行滴定,根据电解所消耗的电量计算煤中全硫含量^[3]。库仑滴定法自动化程度高,测试时间较短,操作简单,测试结果准确^[7]。库仑滴定法同样适用于褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭及水煤浆干燥煤样中全硫的测定,燃烧载气为空气^[3]。

1.4 红外光谱法

红外光谱法测定全硫原理为:煤样在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下于 O_2 流中燃烧分解,气流中的颗粒和水蒸气分别被玻璃棉和高氯酸镁盐吸附滤除后送红外检测池,其中的 SO_2 由红外检测系统测定,定量依据的原理为Lambert-Beer定律^[4]。红外光谱法测定全硫的精密度、准确度高,测硫效率高,测定时间最短,燃烧时间一般为 100 s ,适于大批量样品的测试,为新兴的快速测硫法,适用于褐煤、烟煤、无烟煤及焦炭中全硫的测定,燃烧载气为 O_2 。

2 测定方法对比

依照GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》和GB/T 25214—2010《煤中全硫测定 红外光谱法》对5种通过国家计量认证的标准煤样分别进行测试,5种标准煤样编号分别为GBW11103h,GBW11107m,GBW11108j,GBW11113e,GBW11110h,所用试剂均为分析纯,所用仪器均为长沙开元仪器有限公司生产,分别为5E-MF6100智能马弗炉、5E-8S电脑测硫仪、5E-IRS II电脑测硫仪,且仪器均经质检部门检定合格。每种煤样使用4种方法各平行测定3次,测试结果见表1。

表1 5种标准煤样全硫测定结果

编号	煤样标准值	艾士卡法				高温燃烧中和法				库仑滴定法				红外光谱法			
		1	2	3	均值	1	2	3	均值	1	2	3	均值	1	2	3	均值
GBW11103h	0.39±0.04	0.40	0.39	0.41	0.40	0.44	0.43	0.45	0.44	0.40	0.42	0.42	0.41	0.38	0.36	0.37	0.37
GBW11107m	0.99±0.03	0.98	0.99	0.99	0.99	1.04	1.08	1.07	1.06	0.94	0.96	0.94	0.95	0.97	0.99	0.99	0.98
GBW11108j	1.92±0.03	1.94	1.92	1.94	1.93	1.95	1.99	1.96	1.97	1.93	1.95	1.93	1.94	1.94	1.93	1.94	1.94
GBW11113e	3.05±0.05	3.04	3.05	3.05	3.05	3.08	3.12	3.09	3.10	3.08	3.06	3.06	3.07	3.06	3.06	3.07	3.06
GBW11110h	4.69±0.12	4.71	4.70	4.71	4.71	4.62	4.60	4.60	4.61	4.66	4.64	4.64	4.65	4.67	4.64	4.67	4.66

根据皮尔森相关系数(Pearson correlation coefficient) 计算公式计算测试方法的相关性^[8]

$$r = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \sum Y}{N}}{\sqrt{(\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N})(\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{N})}}$$

分别计算艾士卡法、高温燃烧中和法、库仑滴定法、红外光谱法的测定值与标准煤样标准值间的相关系数 4 种方法与标煤标准值间的相关系数分别为: $r_{艾-标} = 0.999991$, $r_{高-标} = 0.999791$, $r_{库-标} = 0.999835$, $r_{红-标} = 0.999928$ 。

由表 1 和相关系数的计算可知: 艾士卡法的准确度最高, 是测定全硫的仲裁方法。艾士卡法、库仑滴定法、红外光谱法的测定值无显著性差异, 三者与标煤标准值的相关性均较好, 且均在标煤的不确定度范围内。高温燃烧中和法测定结果与标煤标准值的相关性最差, 测定低硫标煤时结果偏高, 偏离标煤的不确定度, 测定高硫煤样时结果偏低^[6]。

4 种测定全硫方法的适用煤种、精密度、优缺点及应用场合等见表 2。

表 2 4 种测定全硫方法对比

方法	适用煤种	载气	样品质量/mg	分析时间	重复性限/%	再现性临界差/%	优缺点及应用场合
艾士卡法	褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭、水煤浆干燥煤样	空气	1000($S_t < 5\%$)	7 h	0.05($S_t \leq 1.5\%$)	0.10($S_t \leq 1.5\%$)	准确度最高, 重复性好, 操作繁琐, 耗时最长, 做仲裁分析。
			500($5\% < S_t < 10\%$)		0.10($1.5\% < S_t \leq 4.0\%$)	0.20($1.5\% < S_t \leq 4.0\%$)	
			250($S_t > 10\%$)		0.20($S_t > 4.0\%$)	0.30($S_t > 4.0\%$)	
高温燃烧中和法	褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭、水煤浆干燥煤样	O ₂	200	30 min	0.05($S_t \leq 1.50\%$)	0.15($S_t \leq 1.5\%$)	结果较准确, 操作较复杂, 耗时较长。测定低硫煤样时, 结果偏高; 测定高硫煤样时, 结果偏低。
					0.10($1.55\% < S_t \leq 4.00\%$)	0.25($1.5\% < S_t \leq 4.0\%$)	
					0.20($S_t > 4.00\%$)	0.35($S_t > 4.0\%$)	
库仑滴定法	褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭及水煤浆干燥煤样	空气	50	500 s	0.05($S_t \leq 1.50\%$)	0.15($S_t \leq 1.5\%$)	结果较准确, 操作简单, 自动化程度高, 测试时间短。为快速分析法, 在电企、煤企和环境监测分析中广泛应用。
					0.10($1.55\% < S_t \leq 4.00\%$)	0.25($1.5\% < S_t \leq 4.0\%$)	
					0.20($S_t > 4.00\%$)	0.35($S_t > 4.0\%$)	
红外光谱法	褐煤、烟煤、无烟煤及焦炭	O ₂	300	100 s	0.05($S_t \leq 1.5\%$)	0.15($S_t \leq 1.5\%$)	精密度高, 准确度高, 测硫效率高, 测定时间最短, 为新兴的快速测硫法, 值得在电企、煤企和环境监测分析中推广。
					0.10($1.5\% < S_t \leq 4.0\%$)	0.20($S_t > 4.0\%$)	
					0.25($1.5\% < S_t \leq 4.0\%$)	0.35($S_t > 4.0\%$)	

3 减小测量误差的措施

为保证检测结果的可靠性和精密度, 减小测量误差, 在测定全硫时, 应严格按照 GB/T 475—2008《商品煤样人工采取方法》和 GB/T 474—2008《煤样的制备方法》采制煤样^[9-10], 尽量减少分析过程中的各项误差, 还要加强检测活动的质量管理, 最大限度确保检测数据的真实性、准确性和可靠性。

3.1 艾士卡法

艾士卡法中影响测定全硫准确度的因素较多, 除各步骤严格按照检验规程操作外, 还要注意以下几点: 首先煤中全硫燃烧生成的硫氧化物容易来不

及与艾氏剂作用即逸出, 造成测值偏低, 因此煤样与艾氏剂混合后还要再盖一层艾氏剂, 马弗炉升温速度不能过快, 时间不能低于 2 h; 灼烧物要用热水溶解, 坩埚内壁也要多次洗涤, 以保证硫酸盐全部转移至滤液中。其次沉淀阶段应增大 BaCl₂ 用量, 使 SO₄²⁻ 沉淀完全, 溶液浓度控制在弱酸性。最后在滤纸灰化和灼烧 BaSO₄ 沉淀过程中, 必须等滤纸完全灰化后再灼烧, 否则滤纸燃烧, 热气带走沉淀, 测值偏低^[5]。

3.2 高温燃烧中和法

高温燃烧中和法测定速度较快, 但存在低硫煤样测值偏高, 高硫煤样测值偏低的现象。采用 WO₃

做催化剂,炉温要升至 1200 ℃,O₂ 流速为 300~350 mL/min,否则会导致煤中硫酸盐硫分解不完全和燃烧产物 SO₂ 吸收不充分;滴定过程中溶液体积的测量、量器的洗涤与使用、规范的滴定与读数、指示剂的用量都会影响测试结果,必须保证每个步骤的准确性;此外为消除煤中氯对全硫测定的影响,可在用 NaOH 溶液滴定到终点的溶液中加入羟基氯化汞溶液,使生成的 NaCl 转变成 NaOH,再以硫酸标准溶液反滴定生成 NaOH^[6],计算时将总 NaOH 溶液消耗量减去 H₂SO₄ 消耗量即得到用于滴定硫的 NaOH 量,从而准确计算煤中全硫含量。

3.3 库仑滴定法

库仑滴定法测定全硫检测速度快、周期短,仪器的准确度和精密度可满足煤炭检测需要^[11],但影响该方法准确度的因素也较多,主要有空气流量、干燥剂的变质程度、搅拌速度、系统气密性、电解池内的电极片是否被污染、不同 pH 值的电解液、是否覆盖 WO₃ 催化剂、仪器是否按期检定校正等^[12]。针对 5E-8S 电脑测硫仪,设定测试空气流量为 1000 mL/min,搅拌速度为 500 r/min,电解液 pH>1,干燥剂 1/2 以上未变质,气密性良好,电解池内电极片不受污染,煤样上覆盖 WO₃ 催化剂^[13],控制好这些环节和因素,库仑法测定全硫的准确度和精密度均较高。此外,要定期用标准煤样对仪器进行检定和校验,以检查仪器测定值和标准值的偏离程度。每次做样都要用标煤对仪器进行准确度测试。

3.4 红外光谱法

红外光谱法测定全硫的效率高,测定时间短,适于大批量样品的测试,为新兴的快速测硫法,值得大力推广^[14-15]。影响该方法的主要因素有煤样燃烧温度、O₂ 流量、干燥剂质量、系统气密性、仪器是否按期检定校正等。针对 5E-IRS II 电脑测硫仪,设定燃烧温度为 1300 ℃,O₂ 流量为 3000 mL/min,气密性良好,保持压力流量稳定,选用进口高氯酸镁做干燥剂。做正式样前先做几个废样,以检验仪器的稳定性,用标煤对仪器进行准确度测试^[16]。为保证仪器的精密度,延长仪器使用寿命,要定期用标煤样对仪器进行检定和校验,检查仪器测定值和标准值的偏离程度。定期更换过滤器,清除积灰,干燥剂出现结块潮解等情况时,及时更换。

4 结 语

通过分析中国国标规定的 4 种测定煤中全硫的

方法,对比了其测定误差、适用煤种、优缺点及应用场合。实验结果表明:艾士卡法的准确度最高,是煤中测全硫的仲裁方法。艾士卡法、库仑滴定法、红外光谱法的测定结果无显著性差异,均在标煤的不确定度内;高温燃烧中和法在测定低硫标煤时结果偏高,偏离标煤的不确定度,测定高硫煤样时结果偏低。库仑滴定法和红外光谱法为快速分析法,在电企、煤企和环境监测分析中广泛应用。红外光谱法于 2010 年被列入国家标准,不仅具有库仑滴定法的精密度高、重现性好等优点,而且分析时间更短,值得在电企、煤企和环境监测分析中大力推广。

参考文献:

- [1] 马春丽. 煤中全硫红外测定法与库仑滴定法测试结果比较[J]. 华北电力技术, 2012(11): 33-37, 49.
- [2] 王秋湘, 王忠民. 艾氏卡法测定煤中全硫的操作规范研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 41-45.
- [3] GB/T 214—2007 煤中全硫的测定方法[S].
- [4] GB/T 25214—2010 煤中全硫测定 红外光谱法[S].
- [5] 郭丹丹, 杜鹏, 张航, 等. 浅析艾士卡法测定煤中全硫的影响因素[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(6): 96-98.
- [6] 崔村丽. 煤中全硫测定的主要影响因素分析及解决措施[J]. 山西化工, 2010, 30(6): 12-13, 17.
- [7] 曾艳. 库仑法分析试样粒度对硫分测值的影响[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(5): 90-92.
- [8] Joseph Lee Rodgers, W Alan Nicewander. Thirteen ways to look at the correlation coefficient[J]. The American Statistician, 1988, 42(1): 59-66.
- [9] GB/T 475—2008 商品煤样人工采取方法[S].
- [10] GB/T 474—2008 煤样的制备方法[S].
- [11] 吴一钢, 刘海洋, 卢晓. 浅谈用库仑测硫仪测定煤中的全硫[J]. 山东煤炭科技, 2012(4): 151-152.
- [12] 陈兵. 浅析提高库仑滴定法测定煤中全硫的准确性[J]. 煤质技术, 2010(6): 35-36.
- [13] 杨月花. 库仑法测煤中全硫的几点体会[J]. 山西科技, 2008(4): 107-108.
- [14] 吴霞红. 高温燃烧红外吸收法测定煤中全硫[J]. 浙江冶金, 2012(2): 34-36.
- [15] 皮中原, 尹杨林. 红外吸收法测定煤中全硫[J]. 煤炭学报, 2008, 33(10): 1173-1177.
- [16] 韩丽丽, 黄云秋, 王武哲. 浅谈提高煤中全硫测定的准确度[J]. 煤质技术, 2013(2): 53-54.