

库仑法分析试样粒度对硫分测值的影响

曾 艳

(贵州省煤炭产品质量监督检验所, 贵州 六盘水 553001)

摘要: 研究了库仑法测硫分时, 分析试样粒度对硫分测值的影响。结果表明, 当 0.2 mm 筛上物占总试样 10% 以上时, 造成测硫无显示。当煤试样为 -0.1 mm 时, 测值偏低。因此, 制样时应严格按照国家标准, 保证试样粒度的均匀性, 才能得到准确的硫分测值。

关键词: 粒度; 均匀性; 硫分

中图分类号: TQ536; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0090-03

硫分是表征煤炭质量的重要指标之一。在各种类型的煤中都含有质量不等的硫分。煤中硫分对炼焦气化和燃烧都有害^[1]。煤在燃烧过程中, 其中硫形成 SO_2 排放到大气中, 成为大气污染物的主要成分, 也是构成酸雨的主要成分之一。炼铁过程中煤中大部分硫先转到焦炭中, 再进入生铁, 使钢铁变脆。为了脱除焦炭中的硫, 必须在高炉炼铁时加入石灰石, 这就减少了高炉的有效容积, 增加了出渣量。另外, 黄铁矿含量高的煤, 在储存中由于黄铁矿被大气中的 O_2 氧化而放出热量, 热量散发不出去就会使煤堆温度逐渐升高而自燃。所以硫分是煤中有害元素之一, 也是评价煤炭质量的重要指标之一。

由于全硫分的测定对经济发展、科学研究及环境保护有着重要意义, 准确迅速提供全硫含量是非常必要的。

1 库仑滴定法测定原理

煤样在 $(1150 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的温度下, 以 WO_3 为催化剂, 在净化的空气流中燃烧及分解, 即使有机硫和硫铁矿硫等燃烧生成 SO_2 , 硫酸盐硫分解生成 SO_3 。

SO_2 和 SO_3 (统称硫氧化物) 被空气流带到电解池内, 与水化合生成 H_2SO_3 和少量 H_2SO_4 。然后以电解碘化钾溶液所产生的碘和溴进行电流滴定。电解生成的碘和溴所消耗的电量由库仑积分仪积分, 并显示出煤样中所含硫的质量或通过电脑自动显示出硫的质量分数。

2 试样粒度不均匀对测值影响

贵州省煤炭产品质量监督检验所在对贵州省内各用煤企业的存查样、分析样和煤炭销售结算数据的定期监督检查工作中发现, 分析煤样粒度达不到国家标准要求, 硫分结果偏差很大, 主要原因是样品的粒度不均匀。对部分试样进行筛分, 将筛上物称量, 并计算筛上物比率后再将筛上物重新破碎且全部过 0.2 mm 标准筛, 最后对 2 种试样的试验结果进行比对。

2.1 对比试验

选用编号 1024、1036 2 个试样, 对其进行硫分测定, 结果见表 1。表 1 测试表明, 没有达到国家标准要求的试样测值不能表征此试样的真实结果。

表1 对比试验结果

%

试样	测试方法	测试结果					最大值	最小值	极差	重复性限	极差与重复性限比较
		1次	2次	3次	4次	5次					
1024	未达标	4.65	4.48	4.85	4.67	4.58	4.85	4.48	0.37	0.20	0.37 \geq 0.20
	真实值	4.01	4.02	4.00	4.01	4.00	4.02	4.00	0.02	0.20	0.02 \leq 0.20
	两法差值	0.64	0.46	0.85	0.66	0.58					
1036	未达标	3.89	3.79	4.06	4.38	4.15	4.38	3.79	0.59	0.20	0.59 \geq 0.20
	真实值	3.57	3.58	3.55	3.57	3.55	3.58	3.55	0.03	0.20	0.03 \leq 0.20
	两法差值	0.32	0.21	0.51	0.81	0.60					

2.2 验证试验

取10个硫分不同的试样进行2次测试,结果见表2。

表2测试表明,如果筛上物达到试样总量的10%以上,造成测硫过程中无测值显示,且检测时造成超时拖尾现象,测值不能表征此试样的结果。

表2 10个不同硫分的试样验证

试样	1021	1022	1023	1060	1061	1070	1077	1079	1080	1111
0.2 mm 筛上物/%	20.0	12.9	18.0	18.8	17.5	9.6	9.5	8.7	6.7	4.2
测试结果/%	—	—	—	—	—	4.01	3.77	3.65	4.12	3.54
真实值/%	2.82	2.57	0.72	3.05	4.83	3.75	3.42	3.29	3.77	4.01
差值	-2.82	-2.57	-0.72	-3.05	-4.83	0.26	0.35	0.36	0.35	-0.47

3 粒度试样验证试验

煤的物理性质与煤的成因有关,如原始物料堆积条件、煤化程度等,煤的某些物理性质还与灰分的数量、性质、分布,水分和风化程度有关。不同煤种的硬度不同,硬度不同的煤粉碎性不同,因而造成煤样在严格按国家标准制备成分析煤样后,煤试

样粒度也不相同,进而在高温燃烧库仑法中对最终测值产生影响。取一硫分近似真实值为2.66%的煤样制成不同粒度级进行硫分检测。

(1) 将煤试样制成-0.2 mm的粒度,其中0.2~0.1 mm占45%~55%, -0.1 mm占55%~45%,检测试验见表3。

表3 -0.2 mm 粒度试样验证 1

煤样质量/mg	50.2	50.5	50.1	50.3	50.4	51.0	50.0	50.1	50.0	50.8
测试结果/%	2.63	2.64	2.63	2.61	2.65	2.62	2.63	2.62	2.64	2.65

表3测试表明,此粒度级的煤样试验结果接近真实值。

0.1 mm约占70%以下, -0.1 mm的约占30%以上,检测试验见表4。

(2) 将此煤试样制成-0.2 mm 粒度,其中0.2~

表4 -0.2 mm 的粒度试样验证 2

煤样质量/mg	50.8	50.0	50.4	50.6	50.2	51.6	50.1	50.5	50.2	50.8
测试结果/%	2.67	2.68	2.65	2.64	2.67	2.66	2.64	2.67	2.63	2.66

表4测试表明,此粒度级的煤样试验结果也接近真实值。

(3) 将此煤试样制成-0.1 mm的粒度,检测见表5。

表5 -0.1 mm 的粒度试样验证

煤样质量/mg	50.0	50.2	50.8	50.1	50.7	50.6	50.3	50.2	50.0	50.9
测试结果/%	2.54	2.52	2.51	2.50	2.57	2.58	2.51	2.53	2.54	2.56

表5测试结果表明,煤试样为-0.1 mm时,试验结果都偏低,原因在于粒度过细,部分煤样被吹入气路中,没有参与燃烧测试,造成测值偏低。

4 讨 论

通过数据分析可以发现,煤样粒度的不均匀性直接影响煤硫分(库仑法)测定,其测试结果超过GB 214—2007《煤中全硫的测定方法》允许误差范围。当煤试样粒度达到GB 474—2008《煤样的制备方法》要求时,硫分测试结果会随着试样粒度的减小而偏低。

5 结 语

综上所述,制样人员在煤样制备过程中,要根据煤的物理性质、化学性质及煤种情况,认真、仔细地按照国家制样标准制备试样,这样就能达到煤炭试样粒度粗细均匀,且保证了最终硫分测值的准确性。

参考文献:

- [1] 段云龙,夏慧丽,高干亮,等.煤炭试验方法标准及其说明[M].北京:中国标准出版社,1991.

Influence of sample particle size on sulfur measured value by coulometry

ZENG Yan

(Guizhou Agency of Quality Supervision and Inspection of Coal Product, Liupanshui 553001, China)

Abstract: Investigate the influence of sample particle size on sulfur measured value by coulometry. The results show that while the oversized samples of 0.2 mm account for above 10 percent of total sample mass, the sulfur measured value will not be detected. While the sample particle size is below 0.1 mm, the measured value is low. In order to get accurate sulfur measured value, the sample particle size must be homogenous based on our national standards.

Key words: particle size; homogeneity; sulfur content

(上接第76页)

Experimental research on moisture re-adsorption of dewatered lignite

FU Zhi-xin¹, SONG Xue-ping², GAO Guo-shuang¹, WANG Jian-feng¹, SUN Zhan-xiu¹

(1. Inner Mongolia Datang International Xilinhot Lignite Comprehensive Development Co., Ltd., Xilinhot 026000, China;

2. Datang International Chemical Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: The moisture re-adsorption of deeply and slight dewatered lignite under high humidity and natural atmosphere are studied in laboratory. The results show that dewatered lignite's water adsorbing ability is remarkable due to its own property, at the same time, this ability is very affected by external environment, deeply dewatered lignite has greater adsorbing ability. The dewatered lignite would be re-adsorbed or re-losed moisture while it is immersed in different humidity atmospheres, at last, the moisture content will get close to a stable value. In industrial dewatering process, it is suggested that the dewatered lignite moisture should be a little more than the inner moisture, as in the normal environment, the dewatered lignite will not re-adsorb moisture, and over-dewatering is neither economic nor necessary.

Key words: lignite; dewatering; re-adsorption