

高温燃烧水解－电位滴定法测定固体生物质燃料中氯试验条件的确定

史明志

(国家煤炭质量监督检验中心,北京 100013)

摘要:对高温燃烧水解－电位滴定法测定固体生物质燃料中氯的测定数据进行了统计分析,确定了其试验条件,按所定试验条件对测定结果进行了精密度(重复性限)评估。

关键词:固体;生物质燃料;氯;燃烧水解;电位滴定法

中图分类号:TQ533 文献标识码:A 文章编号:1006-6772(2010)03-0056-06

为制定固体生物质燃料中氯的测定国家标准,开展了系列研究,本文为系列研究三。研究在系列一[1]和系列二[2]研究的基础上,进行以下试验:
①500 mL/min 和 700 mL/min 氧气流量对比试验;
②0.2 g 和 0.1 g 称样量对比试验;③表 2 中进样方式 1 和进样方式 2 对比试验;④(1050±10)℃和(1100±10)℃恒温带温度对比试验;⑤(0.1±0.01)g 和(0.10±0.005)g 称样量范围试验,对试验数据进行统计分析和精密度评估,确定高温燃烧

水解－电位滴定法测定固体生物质燃料中氯的试验条件。

1 试 验

1.1 试验设备及主要试剂

管式高温炉,电位滴定装置,氯化钠、硝酸银(工作基准),硝酸钾等。

1.2 试验条件

试验条件见表 1 和表 2。

表 1 氯测定试验条件及待考察试验条件(系列 2 确定水蒸汽量:2 mL/min)

试验项目	试验条件				考察试验条件
		称样量/g	恒温带温度/℃	O ₂ 流量/(mL·min ⁻¹)	
氧气流量	12	0.10±0.01	1050±10		500;700
称样量	22		1050±10	500	(0.2±0.01)和(0.1±0.01),30 min 空蒸
恒温带温度	22	0.10±0.01		500	(1050±10)~(1100±10),2 种
进样方式	22	0.10±0.01	1050±10	500	2 种进样方式
称样量范围	22		1050±10	500	(0.1±0.01)和(0.10±0.005)
精密度评估	24~32	0.10±0.005	1050±10	500	

表 2 各试验条件对应进样方式

试验项目	瓷舟在石英管中的位置/cm		停留时间/min	对应炉温/℃
氧气流量和称样量	(3~10)	(6~13)	5,5,5,15	300,420,700,1050
恒温带温度待察	1050±10	(3~10)	5,5,5,15	300,420,700,1050
	1100±10	(6~13)		400,550,850,1100

收稿日期:2010-03-10

作者简介:史明志(1963—),女,河南许昌人,工程师,从事煤质化验工作。

试验项目	瓷舟在石英管中的位置/cm	停留时间/min	对应炉温/℃
进样方式待察	方式1 (3~10) (6~13) (15~22) (27~33)	5,5,5,15	300,420,700,1050
	方式2 (3~10) (11~18) (19~26) (27~33)		
称样量范围和精密度评估	(3~10) (6~13) (15~22) (27~33)	5,5,5,15	300,420,700,1050

1.3 氯测定结果计算^[3]

2 试验数据统计分析方法^[4]

2.1 2种条件试验结果的比较—*t*检验

用统计量 *t* 检验 2 种条件下试验结果差异的显著性,方法如下:

a. 计算每一试验条件下每个样品 2 次重复测定值的平均值,作为每个样品在该试验条件下氯的测定结果。

b. 计算每一样品在不同试验条件下氯测定结果之差 d_i ,然后,按下式计算 2 个试验条件下氯测定结果差值的平均值 $\bar{d}$ 和差值的标准差 S_d :

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum d_i \quad (1)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{(n-1)}} \quad (2)$$

式中的 *n* 为试验样品的个数。

c. 计算统计量 *t* 并进行 *t* 检验: $t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \times \sqrt{n}$ (3)

d. 按下式计算两条件下测量结果之差的 95% 概率置信区间: $\bar{d} \pm t_{0.05, n-1} \times S_d$ (4)

2.2 2种条件试验结果精密度比较—*F*检验

用统计量 *F* 检验比较 2 种条件下测定结果的精密度,方法如下:

a. 计算每种方法的重复性方差, W_i 为 2 次重复测定结果之差, *n* 为测定样品个数。

$$S_A^2 = \frac{\sum_{i=1}^n W_i^2 A_i}{2n} \quad (5)$$

$$S_B^2 = \frac{\sum_{i=1}^n W_i^2 B_i}{2n} \quad (6)$$

b. 进行 *F* 检验,方差大的作分子,则

$$F = \frac{S_A^2}{S_B^2} \text{ 或 } \frac{S_B^2}{S_A^2} \quad (7)$$

2.3 重复性标准差和重复性限计算方法

计算同一试验条件下每个样品 2 次重复测定值之差 W_i ,然后按下式计算该试验条件下的重复测定标准差 S_r 和重复性限 *r*,式中的 *n* 为试验样品的个数。 S_r 和 *r* 值越小,测定结果的重复性越好,方法的测量精密度越高。

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum W_i^2}{2n}} \quad (8)$$

$$r = 2\sqrt{2} S_r \quad (9)$$

3 试验结果与分析

3.1 500 mL/min 和 700 mL/min 2种氧气流量对比试验

2 种氧气流量试验数据见表 3。由表 3 计算得 $F_{700,500} = 13.753$,查表 $F_{0.05,11,11} = 2.82$, $F > F_{0.05,11,11}$,说明氧气流量试验 700 mL/min 测定结果的精密度显著比 500 mL/min 差。选择 500 mL/min 为测定方法的氧气流量。

表 3 500 mL/min 和 700 mL/min 氧气流量重复试验数据

序号	样号	500 mL/min				700 mL/min			
		Cl _{d1} /%	Cl _{d2} /%	W _i = Cl _{d1} - Cl _{d2}	W _i ²	Cl _{d1} /%	Cl _{d2} /%	W _i = Cl _{d1} - Cl _{d2}	W _i ²
1	0906kt1-1	0.967	1.015	-0.0471	0.002215	0.934	0.936	-0.0021	0.000004
2	081653-1	0.337	0.340	-0.0021	0.000004	0.292	0.369	-0.0772	0.005966
...									
12	090567-2	0.592	0.585	0.0072	0.000052	0.603	0.603	0.0000	0.000000
重复性方差 S ₅₀₀ ²					0.000178	重复性方差 S ₇₀₀ ²			

区别。但是 (0.1 ± 0.01) g 称样量的均值 0.455 高于 (0.2 ± 0.01) g 称样量的均值 0.448。为考察 0.2 g 称样量测值偏低的原因,又安排了 1 组氯含量大于 1% 的试验。试验条件和试验结果见表 6。由表 6 看出,4 个氯含量大于 1% 的样品中,均检出空蒸残留氯,说明 Cl_{ad} 大于 1% 时,称样量为 (0.1 ± 0.01) g 合适。对于氯含量低于 0.1% 的样品(081420、0907 kt3 等,因篇幅限制,表中数据省略)。

(0.1 ± 0.01) g 称样量的测值都高于 (0.2 ± 0.01) g 称样量的测值,也就是说氯含量低于 0.1% 时同样是称样量 (0.1 ± 0.01) g 较为合适。这可能是因为 0.10 g 称样量少,挥发物能完全燃烧,氯的回收率高。称样量为 0.1 g,以样品中含氯量较高的 2% 计,含氯量为 2 mg,符合滴定试验中尽可能避免收集液中的氯含量高于 5 mg 的要求。所以选择 (0.1 ± 0.01) g 为样品的称样量。

表 4 (0.2 ± 0.01) g 和 (0.1 ± 0.01) g 称样量试验对比数据

序号	样号	0.10 g $Cl_{d1}/\%$	0.20 g $Cl_{d2}/\%$	$d_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	$d_i - d_{ij}$	$(d_i - d_{ij})^2$
1	0906kt1	0.991	0.949	0.042	0.036005	0.001296
2	081653	0.338	0.338	0.000	-0.005555	0.000031
...						
22	081602	0.848	0.816	0.032	0.025882	0.000670
	平均值	0.455	0.448	0.006		
	差值标准差 S_d					0.0164
	查表 t	2.080000		计算值 t		1.716

表 5 (0.1 ± 0.01) g 和 (0.2 ± 0.01) g 称样量重复试验数据

序号	样号	(0.1 ± 0.01) g				(0.2 ± 0.01) g			
		$Cl_{d1}/\%$	$Cl_{d2}/\%$	$W_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	W_i^2	$Cl_{d1}/\%$	$Cl_{d2}/\%$	$W_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	W_i^2
1	0906kt1	0.967	1.015	-0.0471	0.002215	0.953	0.943	0.0094	0.000089
2	081653	0.337	0.340	-0.0021	0.000004	0.275	0.290	-0.0148	0.000219
...									
22	081602	0.852	0.844	0.0075	0.000056	0.836	0.832	0.0032	0.000010
	重复性方差 $S_{(0.1 \pm 0.01)g}^2$				0.000108	重复性方差 $S_{(0.2 \pm 0.01)g}^2$			0.000061

表 6 0.2g 称样量残留补充试验

样号	称样量/g	第一次回收		空蒸回收残余量		$Cl_d/\%$	空蒸残余量 Cl_d
		耗 $AgNO_3$ 标液体积/mL	$Cl_{ad}/\%$	耗 $AgNO_3$ 标液体积/mL	$Cl_{ad}/\%$		
091114	0.2026	7.41	1.828	0.09	0.022	1.979	0.024
	0.2028	7.44	1.835	0.10	0.025	1.987	0.027
	0.2032	6.90	1.699	0.10	0.025	1.757	0.026
090263	0.2000	6.90	1.726	0.09	0.023	1.785	0.024
	0.1974	4.52	1.145	0.08	0.020	1.233	0.022
090566	0.2042	4.66	1.141	0.06	0.015	1.229	0.016
	0.2039	4.43	1.087	0.13	0.032	1.170	0.034
090464	0.2016	4.39	1.089	0.05	0.012	1.172	0.013
	煤标样	0.5000	0.012			0.012	

3.3 进样方式对比试验

试验数据见 7。由表 7 得: $t = 2.174$, 大于临界值 $t_{0.05,21} = 2.080$, 置信区间为 $(0.038 \sim -0.024)$, 2 种进样

方式有差异,方式 1 的均值 0.455 高于方式 2 的均值 0.447,说明方式 1 在低温区停留时间长,更有利于氯的回收。选择方式 1 为测定方法的进样方式。

表 7 进样方式 1 和进样方式 2 试验对比数据

序号	样号	方式 1 $Cl_{d1}/\%$	方式 2 $Cl_{d2}/\%$	$d_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	$d_i - d_{ij}$	$(d_i - d_{ij})^2$
1	0906kt1	0.991	0.949	0.042	0.035354	0.001250
2	081653	0.338	0.338	0.000	-0.007059	0.000050
...						
22	081602	0.848	0.816	0.032	0.025055	0.000628

序号	样号	方式1 $Cl_{d1}/\%$	方式2 $Cl_{d2}/\%$	$d_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	$d_i - d_{ij}$	$(d_i - d_{ij})^2$
	平均值	0.455	0.447	0.007		
	差值标准差 S					0.0151
	查表 t	2.080		计算值 t		2.174

3.4 $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ 和 $(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$ 2 种恒温带温度对比试验

试验数据见表8、表9。由表8得: $t = 0.868 <$ 临界值 $t_{0.05,21}$, 置信区间为 $(0.051 \sim -0.043)$, 说明2种恒温带温度测定结果无显著差异。由表9计算得 $F = S_{1100}^2 / S_{1050}^2 = 1.120$, 查 F 表: $F_{0.05,21,21} = 2.10$, F

$< F_{0.05,21,21}$, 说明2种恒温带温度测定结果精密度无显著差异。但 $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的均值0.455高于 $(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的均值0.450, 说明 $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ 更有利于氯的回收, 综合 t 和 F 检验结果和均值比较, 为保护石英管, 应选择 $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ 为测定方法的恒温带温度。

表8 $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ 和 $(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$ 恒温带温度试验对比数据

序号	样号	1050 $^\circ\text{C}$ $Cl_{d1}/\%$	1100 $^\circ\text{C}$ $Cl_{d2}/\%$	$d_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	$d_i - d_{ij}$	$(d_i - d_{ij})^2$
1	0906kt1	0.991	0.946	0.0455	0.0413	0.001705
2	081653	0.338	0.285	0.0534	0.0492	0.002418
...						
22	081602	0.848	0.860	-0.0116	-0.0158	0.000249
	平均值	0.455	0.450	0.0042		
	差值标准差 S_d					0.0227
	查表 t	2.080000		计算值 t		0.868

表9 $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ 恒温带重复试验数据

序号	样号	$(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$				$(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$			
		$Cl_{d1}/\%$	$Cl_{d2}/\%$	$W_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	W_i^2	$Cl_{d1}/\%$	$Cl_{d2}/\%$	$W_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	W_i^2
1	0906kt1	0.967	1.015	-0.0471	0.002215	0.943	0.948	-0.0042	0.000018
2	081653	0.337	0.340	-0.0021	0.000004	0.292	0.277	0.0148	0.000219
...									
22	081602	0.852	0.844	0.0075	0.000056	0.858	0.861	-0.0032	0.000010
	重复性方差 $S_{1050^\circ\text{C}}^2$				0.000108			重复性方差 $S_{1100^\circ\text{C}}^2$	0.000121

3.5 $(0.1 \pm 0.01)\text{g}$ 和 $(0.10 \pm 0.005)\text{g}$ 称样量的精密度对比试验

为了得到更好的精密度, 进行精密度对比试验。数据见表10。由表10数据计算得: $F = S_{(0.1 \pm 0.01)\text{g}}^2 / S_{(0.1 \pm 0.005)\text{g}}^2 = 2.727$, 查 F 表: $F_{0.05,21,21} =$

2.10, F 大于 $F_{0.05,21,21}$, 说明2者精密度有显著差异, 后者优于前者。称样量范围不同对氯含量不大于0.1%的结果精密度影响最大, 所以该含量段的试验结果确定 $(0.100 \pm 0.005)\text{g}$ 为所有氯含量样品的称样量范围。

表10 $(0.1 \pm 0.01)\text{g}$ 称样量范围重复试验数据

序号	样号	$(0.1 \pm 0.01)\text{g}$				$(0.100 \pm 0.005)\text{g}$			
		$Cl_{d1}/\%$	$Cl_{d2}/\%$	$W_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	W_i^2	$Cl_{d1}/\%$	$Cl_{d2}/\%$	$W_i = Cl_{d1} - Cl_{d2}$	W_i^2
1	070305	0.030	0.017	0.013	0.000157	0.026	0.021	0.005	0.000021
2	070306	0.019	0.034	-0.015	0.000215	0.026	0.021	0.006	0.000032
...									
22	091202	0.029	0.015	0.014	0.000200	0.016	0.021	-0.005	0.000027
	重复性均方差 $S_{(0.1 \pm 0.01)\text{g}}^2$				0.000090			重复性均方差 $S_{(0.10 \pm 0.005)\text{g}}^2$	0.000033

3.6 方法的精密度评估试验

固体生物质燃料中氯含量约为 $(0 \sim 3\%)$, 范围比较大, 现将氯含量分为 Cl_{ad} 不大于0.1%与 $0.1\% < Cl_{ad} \leq 0.5\%$ 和 Cl_{ad} 大于0.5%3段, 分别进行方法的精密度评估试验。

试验数据见表11~表13。由表11看出, 经过柯克

伦检验, 32组数据无异常值, 应全部保留。 Cl_{ad} 大于0.5%的方法精密度(重复性限)为: 重复性测定标准差 $S = 0.0101$, 重复性限 $r = 0.029$, 适当放大为 $r = 0.030\%$ 。

由表12看出, 经过柯克伦检验, 27组数据全部

保留, Cl_{ad} 不大于 0.1% 的方法精密度(重复性限)为:重复性测定标准差 $S = 0.00324$, 重复性限 $r = 0.009$, 适当放大为 $r = 0.010\%$ 。

由表 13 看出, 经过柯克伦检验, 24 组数据舍弃 1 组, 保留其余 23 组。0.1% 小于 Cl_{ad} 不大于 0.5%

的方法精密度(重复性限)为:重复性测定标准差 $S = 0.00363$, $r = 0.010\%$ 。表 12 和表 13 数据的计算结果得出 Cl_{ad} 不大于 0.1% 和 0.1% 小于 Cl_{ad} 不大于 0.5% 的精密度评估结果相同, 合并为: Cl_{ad} 不大于 0.5%, $r = 0.010\%$ 。

表 11 $Cl_{ad} > 0.5\%$ 的方法精密度评估(重复性限)

序号	样号	$Cl_{ad,1}$	$Cl_{ad,2}$	$d_i = Cl_{ad,1} - Cl_{ad,2}$	d_i^2
1	090263	1.771	1.771	0.000	0.000000
2	091169	0.604	0.603	0.001	0.000001
...					
32	090566	1.176	1.206	-0.030	0.000900
方差和					0.006568
查表 C 值		0.280000		计算 C 值	0.1370
重复测定标准差 S					0.010130
重复性限 r					0.028653

表 12 $Cl_{ad} \leq 0.1\%$ 的方法精密度评估(重复性限)

序号	样号	$Cl_{ad,1}$	$Cl_{ad,2}$	$d_i = Cl_{ad,1} - Cl_{ad,2}$	d_i^2
1	090564	0.005	0.005	0.000	0.000000
2	070400	0.010	0.010	0.001	0.000000
...					
27	0907kt6	0.096	0.095	0.001	0.000001
方差和					0.000569
查表 C 值		0.316000		计算 C 值	0.0018
重复测定标准差 S					0.003245
重复性限 r					0.009178

表 13 0.1% < $Cl_{ad} \leq 0.5\%$ 的方法精密度评估(重复性限)

序号	样号	$Cl_{ad,1}$	$Cl_{ad,2}$	$d_i = Cl_{ad,1} - Cl_{ad,2}$	d_i^2
1	092761	0.302	0.302	0.000	0.000000
2	091999	0.167	0.169	-0.002	0.000004
...					
24	090677	0.487	0.411	0.076	0.005700
方差和				24 个 d_i^2	0.006305
查表 C 值		0.343000		计算 C 值	0.904048
方差和				23 个 d_i^2	0.000605
查表 C 值		0.354000		计算 C 值	0.041322
重复测定标准差 S					0.003627
重复性限 r					0.010258

4 确定的试验条件

根据大量试验研究结果得出, 适用于固体生物质燃料中氯测定的高温燃烧水解法试验条件为: 试样燃烧水解恒温带温度 $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$; 称样量为 $(0.10 \pm 0.005)\text{g}$; 氧气流量 500 mL/min ; 水蒸汽量 2.0 mL/min ; 进样方式: 300°C 左右 5 min , 420°C 左右 5 min , 700°C 左右 5 min , 1050°C 左右 15 min 。按确定的试验条件确定的精密度(重复性限)为: $r = 0.010\%$, Cl_{ad} 大于 0.100% 时, $r = 0.030\%$ 。精密度良好, Cl_{ad} 大于 0.100% 时, 优于欧盟标准^[5]。

参考文献:

- [1] 史明志. 固体生物质燃料氯含量测定中样品处理方法研究[J]. 煤质技术, 2009(6).
- [2] 史明志. 高温燃烧水解-电位滴定法测定固生燃料中氯试验条件初步研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(2): 61, 62-66.
- [3] GB/T 3558—1996, 煤中氯的测定方法[S].
- [4] 李英华. 煤质分析应用技术指南(第2版)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [5] DD CEN/TS 15289—2006, 固生燃料-全硫和氯测定方法[S].

(下转 27 页)

2.3 格式法与规划求解法的比较

2 种求实际产率的方法,求得的实际产率在保留 2 位有效数字时完全相同,2 种方法都可得到所需的解,但规划求解法调用的函数比格式求解法少,只要调用 Excel 中的规划求解函数即可完成,使用起来更加方便、简单。

3 总 结

重选设备分选效果的好坏对整个选矿厂(或选煤厂)的技术经济指标影响很大,历来为选矿工作者所关注。正确地对各种重选设备工艺性能进行评定至关重要,格式法和规划求解法为实际产率的计算提供方便,也为后续的设备评定提供数据支持。此外,格式法和规划求解法也可以求解其他选

煤设备的实际产率。

参考文献:

- [1] 谢广元,张明旭. 选矿学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2001.
- [2] 《选煤标准使用手册》编委会. 选煤标准使用手册[M]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [3] 冯绍灌. 选煤数学模型[M]. 北京:煤炭工业出版社,2004.
- [4] 陶晓光. 选煤厂技术检查[M]. 北京:煤炭工业出版社,2007.
- [5] 刘涛. 实验设计与数据处理[M]. 北京:煤炭工业出版社,2005.

Two calculation methods and comparison of the actual yield of preparation equipment

ZHOU Wei , WANG Hai-yan

(College of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Introduce two methods of calculating actual yield—Grumbrech-Mathod and planning Solution in assessment the performance of the application process of the three product dense medium cyclone. Compare the advantage and weaknesses of the two methods.

Key words: Grumbrech-Mathod; planning Solution; actual yield

(上接 60 页)

Determination test condition of chlorine in solid biomass fuels by high-temperature combustion hydrolysis-potentiometry

SHI Ming-zhi

(National Coal Quality Supervision and Inspection Center, Beijing 100013)

Abstract: Statistically analyze the determination data of chlorine in solid biomass fuels by high-temperature combustion hydrolysis-potentiometry, determine its test condition and assess the precision under this test condition.

Key words: solid; biomass fuels; chlorine; combustion hydrolysis-potentiometry; potentiometric titration