

前 言

本标准等效采用了 ISO 334:1992《固体矿物燃料——全硫的测定——艾士卡法》和 ISO 351:1984《固体矿物燃料——全硫的测定——高温燃烧法》。

本标准代替 GB 214—83《煤中全硫的测定方法》，与原标准相比主要作了以下修改：

1、根据 GB/T 1.1—93《标准化工作导则 第1单元：标准的起草和表述规则 第1部分：标准编写的基本规定》和 GB 483—87《煤质分析试验方法一般规定》修改了书写格式、术语、符号和计量单位；

2、修改了 GB 214—83 中不够准确和不够恰当的表述内容和方式。

本标准由中华人民共和国煤炭工业部提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准由煤炭科学研究总院北京煤化学研究所起草并解释。

本标准主要起草人：鲍世齐、邱蔚、贾延、段云龙。

本标准于 1964 年首次发布。

煤中全硫的测定方法

代替 GB 214-83

Determination of total sulfur in coal

1 范围

本标准规定了测定煤中全硫的艾士卡法、库仑法和高温燃烧中和法的方法提要、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果计算及精密度等,在仲裁分析时,应采用艾士卡法。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。

2 艾士卡法

2.1 方法提要

将煤样与艾士卡试剂混合灼烧,煤中硫生成硫酸盐,然后使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀,根据硫酸钡的质量计算煤中全硫的含量。

2.2 试剂和材料

2.2.1 艾士卡试剂(以下简称艾氏剂):以 2 份质量的化学纯轻质氧化镁(GB/T 9857)与 1 份质量的化学纯无水碳酸钠(GB/T 639)混匀并研细至粒度小于 0.2 mm 后,保存在密闭容器中。

2.2.2 盐酸(GB/T 622)溶液:(1+1)水溶液。

2.2.3 氯化钡(GB/T 652)溶液:100 g/L。

2.2.4 甲基橙溶液:20 g/L。

2.2.5 硝酸银(GB/T 670)溶液:10 g/L,加入几滴硝酸(GB/T 626),贮于深色瓶中。

2.2.6 瓷坩埚:容量 30 mL 和 10~20 mL 两种。

2.3 仪器设备

2.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。

2.3.2 马弗炉:附测温和控温仪表,能升温到 900℃,温度可调并可通风。

2.4 试验步骤

2.4.1 于 30 mL 坩埚内称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样 1 g¹⁾(称准至 0.000 2 g)和艾氏剂(2.2.1)2 g(称准至 0.1 g),仔细混合均匀,再用 1 g(称准至 0.1 g)艾氏剂覆盖。

2.4.2 将装有煤样的坩埚移入通风良好的马弗炉中,在 1~2 h 内从室温逐渐加热到 800~850℃,并在该温度下保持 1~2 h。

2.4.3 将坩埚从炉中取出,冷却到室温。用玻璃棒将坩埚中的灼烧物仔细搅松捣碎(如发现未烧尽的煤粒,应在 800~850℃下继续灼烧 0.5 h),然后转移到 400 mL 烧杯中。用热水冲洗坩埚内壁,将洗液收入烧杯,再加入 100~150 mL 刚煮沸的水,充分搅拌。如果此时尚有黑色煤粒漂浮在液面上,则本次测定作废。

1) 全硫含量超过 8%,称取 0.5 g。

2.4.4 用中速定性滤纸以倾泻法过滤,用热水冲洗3次,然后将残渣移入滤纸中,用热水仔细清洗至少10次,洗液总体积约为250~300 mL。

2.4.5 向滤液中滴入2~3滴甲基橙指示剂(2.2.4),加盐酸(2.2.2)中和后再加入2 mL,使溶液呈微酸性。将溶液加热到沸腾,在不断搅拌下滴加氯化钡溶液(2.2.3)10 mL,在近沸状况下保持约2 h,最后溶液体积为200 mL左右。

2.4.6 溶液冷却或静置过夜后用致密无灰定量滤纸过滤,并用热水洗至无氯离子为止[用硝酸银(2.2.5)检验]。

2.4.7 将带沉淀的滤纸移入已知质量的瓷坩埚中,先在低温下灰化滤纸,然后在温度为800~850℃的马弗炉内灼烧20~40 min,取出坩埚,在空气中稍加冷却后放入干燥器中冷却到室温(约25~30 min),称量。

2.4.8 每配制一批艾氏剂或更换其他任一试剂时,应进行2个以上空白试验(除不加煤样外,全部操作按本标准第2.4条进行),硫酸钡质量的极差不得大于0.001 0 g,取算术平均值作为空白值。

2.5 结果计算

测定结果按式(1)计算:

$$S_{t,ad} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.1374}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量, %;

m_1 ——硫酸钡质量, g;

m_2 ——空白试验的硫酸钡质量, g;

0.1374——由硫酸钡换算为硫的系数;

m ——煤样质量, g。

2.6 精密度

全硫测定的精密度如表1规定。

表 1

$S_t, \%$	重复性 $S_{t,ad}, \%$	再现性 $S_{t,d}, \%$
<1	0.05	0.10
1~4	0.10	0.20
>4	0.20	0.30

3 库仑滴定法

3.1 方法提要

煤样在催化剂作用下,于空气流中燃烧分解,煤中硫生成二氧化硫并被碘化钾溶液吸收,以电解碘化钾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的含量。

3.2 试剂和材料

3.2.1 三氧化钨(HG 10—1129)。

3.2.2 变色硅胶:工业品。

3.2.3 氢氧化钠(GB/T 629):化学纯。

3.2.4 电解液:碘化钾(GB/T 1272)、溴化钾(GB/T 649)各5.0 g,冰乙酸(GB/T 676)10 mL溶于250~300 mL水中。

3.2.5 燃烧舟:长70~77 mm,素瓷或刚玉制品,耐温1200℃以上。

3.3 仪器设备

库仑测硫仪:由下列各部分构成

3.3.1 管式高温炉:能加热到 1 200℃以上并有 90 mm 以上长的高温带 1 150±5℃,附有铂铑-铂热电偶测温及控温装置,炉内装有耐温 1 300℃以上的异径燃烧管。

3.3.2 电解池和电磁搅拌器:电解池高 120~180 mm,容量不少于 400 mL,内有面积约 150 mm² 的铂电解电极对和面积约 15 mm² 的铂指示电极对。指示电极响应时间应小于 1 s,电磁搅拌器转速约 500 r/min且连续可调。

3.3.3 库仑积分器:电解电流 0~350 mA 范围内积分线性误差应小于±0.1%。配有 4~6 位数字显示器和打印机。

3.3.4 送样程序控制器:可按指定的程序前进、后退。

3.3.5 空气供应及净化装置:由电磁泵和净化管组成。供气量约 1 500 mL/min,抽气量约 1 000 mL/min,净化管内装氢氧化钠(3.2.3)及变色硅胶(3.2.2)。

3.4 试验步骤

3.4.1 试验准备

3.4.1.1 将管式高温炉升温至 1 150℃,用另一组铂铑-铂热电偶高温计测定燃烧管中高温带的位置、长度及 500℃的位置。

3.4.1.2 调节送样程序控制器,使煤样预分解及高温分解的位置分别处于 500℃和 1 150℃处。

3.4.1.3 在燃烧管出口处充填洗净、干燥的玻璃纤维棉;在距出口端约 80~100 mm 处,充填厚度约 3 mm 的硅酸铝棉。

3.4.1.4 将程序控制器、管式高温炉、库仑积分器、电解池、电磁搅拌器和空气供应及净化装置组装在一起。燃烧管、活塞及电解池之间连接时应口对口紧接并用硅橡胶管封住。

3.4.1.5 开动抽气泵和供气泵,将抽气流量调节到 1 000 mL/min,然后关闭电解池与燃烧管间的活塞,如抽气量降到 500 mL/min 以下,证明仪器各部件及各接口气密性良好,否则需检查各部件及其接口。

3.4.2 测定手续

3.4.2.1 将管式高温炉升温并控制在 1 150±5℃。

3.4.2.2 开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到 1 000 mL/min。在抽气下,将 250~300 mL 电解液加入电解池内,开动电磁搅拌器。

3.4.2.3 在瓷舟中放入少量非测定用的煤样,按 3.4.2.4 所述进行测定(终点电位调整试验)。如试验结束后库仑积分器的显示值为 0,应再次测定直至显示值不为 0。

3.4.2.4 于瓷舟中称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样 0.05 g(称准至 0.000 2 g),在煤样上盖一薄层三氧化钨。将舟置于送样的石英托盘上,开启送样程序控制器,煤样即自动送进炉内,库仑滴定随即开始。试验结束后,库仑积分器显示出硫的毫克数或百分含量并由打印机打出。

3.5 结果计算

当库仑积分器最终显示数为硫的毫克数时,全硫含量按式(2)计算:

$$S_{t,ad} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量,%;

m_1 ——库仑积分器显示值,mg;

m ——煤样质量,mg。

3.6 精密度

同 2.6 条规定。

4 高温燃烧中和法

4.1 方法提要

煤样在催化剂作用下于氧气流中燃烧,煤中硫生成硫的氧化物,并捕集在过氧化氢溶液中形成硫酸,用氢氧化钠溶液滴定,根据其消耗量,计算煤中全硫含量。

4.2 试剂和材料

4.2.1 氧气(GB/T 3863)。

4.2.2 过氧化氢溶液:每升含 30%(m/m)的过氧化氢 30 mL。

取 30 mL 30% 过氧化氢(GB/T 6684)加入 970 mL 水,加 2 滴混合指示剂(4.2.5),用稀硫酸或稀氢氧化钠溶液中和至溶液呈钢灰色。此溶液当天使用当天中和。

4.2.3 碱石棉:化学纯,粒状。

4.2.4 三氧化钨(HG 10—1129)。

4.2.5 混合指示剂:将 0.125 g 甲基红(HG/T 3—958)溶于 100 mL 乙醇(GB/T 679)中,另将 0.083 g 亚甲基蓝溶于 100 mL 乙醇中,分别贮存于棕色瓶中,使用前按等体积混合。

4.2.6 无水氯化钙:化学纯。

4.2.7 邻苯二甲酸氢钾(GB 1257):优级纯。

4.2.8 酚酞(GB/T 10729):1 g/L 的 60% 的乙醇溶液。

4.2.9 氢氧化钠(GB/T 629)标准溶液: $c(\text{NaOH})=0.03 \text{ mol/L}$ 。

4.2.9.1 氢氧化钠标准溶液的配制:称取优级纯氢氧化钠(GB/T 629)6 g,溶于 5 000 mL 经煮沸并冷却后的水中,混合均匀,装入瓶内,用橡皮塞塞紧。

4.2.9.2 氢氧化钠标准溶液的标定:

取预先在 120℃ 下干燥过 1 h 的邻苯二甲酸氢钾(4.2.7)0.2~0.3 g(称准至 0.000 2 g)于 250 mL 锥形瓶中,用 20 mL 左右水溶解,以酚酞(4.2.8)作指示剂,用氢氧化钠标准溶液(4.2.9)滴定至红色,按式(3)计算其浓度:

$$c = \frac{m}{0.2042V} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mmol/mL;

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

V ——氢氧化钠标准溶液的用量, mL;

0.2042——邻苯二甲酸氢钾的毫摩尔质量, g/mmol。

4.2.9.3 氢氧化钠标准溶液滴定度的标定:

称取 0.2 g 左右标准煤样(称准至 0.000 2 g),置于燃烧舟中,再盖上一薄层三氧化钨。按 4.4 进行试验并记下滴定时氢氧化钠溶液的用量,按式(4)计算其滴定度:

$$T = \frac{m \times S_{t,ad}}{100V} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: T ——氢氧化钠标准溶液的滴定度(g/mL);

m ——标准煤样的质量, g;

$S_{t,ad}$ ——标准煤样的硫含量, %;

V ——氢氧化钠溶液的用量, mL。

4.2.10 羟基氰化汞溶液:称取约 6.5 g 羟基氰化汞,溶于 500 mL 水中,充分搅拌后,放置片刻,过滤。滤液中加入 2~3 滴混合指示剂(4.2.5),用稀硫酸溶液中和至中性,贮存于棕色瓶中。此溶液应在一星期内使用。

4.2.11 燃烧舟:瓷或刚玉制品,耐温 1 300℃ 以上,长约 77 mm,上宽约 12 mm,高约 8 mm。

4.3 仪器设备

4.3.1 管式高温炉:能加热到 1 250℃ 并有 80~100 mm 的高温恒温带(1 200±5℃),附有铂铑-铂热电偶测温 and 控温装置。

- 4.3.2 异径燃烧管:耐温 1 300℃以上,管总长约 750 mm,一端外径约 22 mm,内径约 19 mm,长约 690 mm,另一端外径约 10 mm,内径约 7 mm,长约 60 mm。
- 4.3.3 氧气流量计:测量范围 0~600 mL/min。
- 4.3.4 吸收瓶:250 mL 或 300 mL 锥形瓶。
- 4.3.5 气体过滤器:用 G1~G3 型玻璃熔板制成。
- 4.3.6 干燥塔:容积 250 mL,下部(2/3)装碱石棉,上部(1/3)装无水氯化钙。
- 4.3.7 贮气桶¹⁾:容量 30~50 L。
- 4.3.8 酸滴定管:25 mL 和 10 mL 两种。
- 4.3.9 碱滴定管:25 mL 和 10 mL 两种。
- 4.3.10 镍铬丝钩:用直径约 2 mm 的镍铬丝制成,长约 700 mm,一端弯成小钩。
- 4.3.11 带 T 形管的橡皮塞(见图 1)

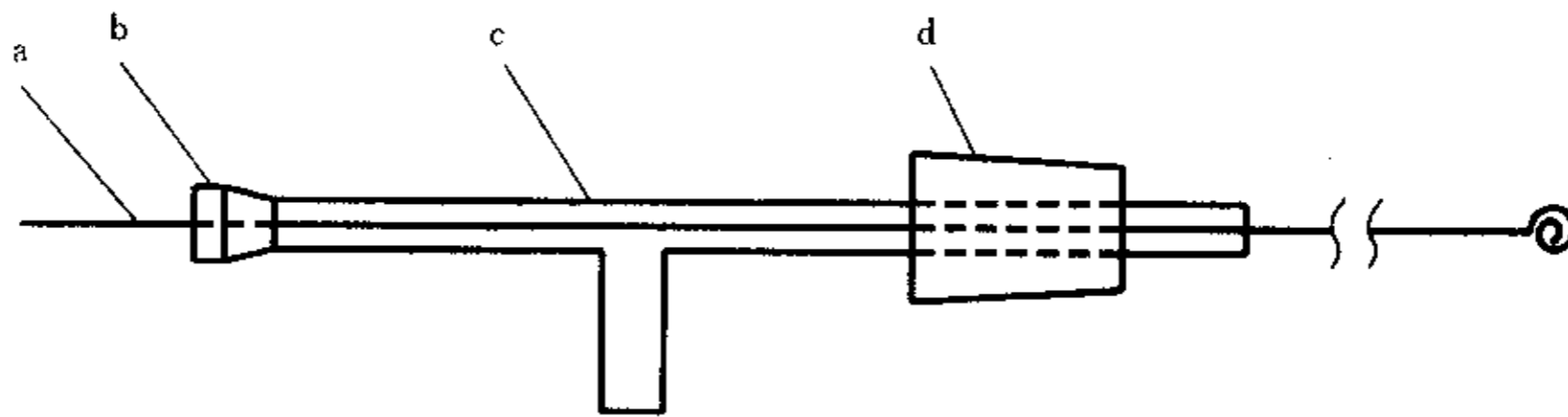


图 1 带 T 形管的橡皮塞

- a 镍铬丝推棒,直径约 2 mm,长约 700 mm,一端卷成直径约 10 mm 的圆环; b—翻胶帽;
c T 形玻璃管:外径为 7 mm,长约 60 mm,垂直支管长约 30 mm;d—橡皮塞

4.3.12 洗耳球

4.4 试验步骤

4.4.1 试验准备

4.4.1.1 把燃烧管插入高温炉,使细径管端伸出炉口 100 mm,并接上一段长约 30 mm 的硅橡胶管。

4.4.1.2 将高温炉加热并稳定在 $1\ 200 \pm 5^\circ\text{C}$,测定燃烧管内高温恒温带及 500°C 温度带部位和长度。

4.4.1.3 将干燥塔,氧气流量计、高温炉的燃烧管和吸收瓶连接好,并检查装置的气密性。

4.4.2 测定手续

4.4.2.1 将高温炉加热并控制在 $1\ 200 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

4.4.2.2 用量筒分别量取 100 mL 已中和的过氧化氢溶液(4.2.2),倒入 2 个吸收瓶中,塞上带有气体过滤器的瓶塞并连接到燃烧管的细径端,再次检查其气密性。

4.4.2.3 称取 0.2 g(称准至 0.000 2 g)煤样于燃烧舟中并盖上一薄层三氧化钨。

4.4.2.4 将盛有煤样的燃烧舟放在燃烧管入口端,随即用带 T 形管的橡皮塞塞紧,然后以 350 mL/min 的流量通入氧气。用镍铬丝推棒将燃烧舟推到 500°C 温度区并保持 5 min,再将舟推到高温区,立即撤回推棒,使煤样在该区燃烧 10 min。

4.4.2.5 停止通入氧气,先取下靠近燃烧管的吸收瓶,再取下另一个吸收瓶。

4.4.2.6 取下带 T 形管的橡皮塞,用镍铬丝钩取出燃烧舟。

4.4.2.7 取下吸收瓶塞,用水清洗气体过滤器 2~3 次。清洗时,用洗耳球加压,排出洗液。

4.4.2.8 分别向 2 个吸收瓶内加入 3~4 滴混合指示剂(4.2.5),用氢氧化钠标准溶液(4.2.9)滴定至溶液由桃红色变为钢灰色,记下氢氧化钠溶液的用量。

4.4.3 空白测定

在燃烧舟内放一薄层三氧化钨(不加煤样),按上述步骤测定空白值。

1) 用氧气钢瓶供气时可不配备贮气桶。

4.5 结果计算

煤中全硫含量按式(5)或(6)计算

4.5.1 用氢氧化钠标准溶液的浓度计算:

$$S_{t,ad} = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.0016 \times f}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量, %;

V ——煤样测定时, 氢氧化钠标准溶液的用量, mL;

V_0 ——空白测定时, 氢氧化钠标准溶液的用量, mL;

c ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mmol/mL;

0.0016——硫的毫摩尔质量, g/mmol;

f ——校正系数, 当 $S_{t,ad} < 1\%$ 时, $f = 0.95$; $S_{t,ad}$ 为 1~4 时, $f = 1.00$; $S_{t,ad} > 4\%$ 时, $f = 1.05$;

m ——煤样质量, g。

4.5.2 用氢氧化钠标准溶液的滴定度计算:

$$S_{t,ad} = \frac{(V_1 - V_0)T}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量, %;

V_1 ——煤样测定时, 氢氧化钠标准溶液的用量, mL;

V_0 ——空白测定时, 氢氧化钠标准溶液的用量, mL;

T ——氢氧化钠标准溶液的滴定度, g/mL;

m ——煤样质量, g。

4.5.3 氯的校正

氯含量高于 0.02% 的煤或用氯化锌减灰的精煤应按以下方法进行氯的校正:

在氢氧化钠标准溶液滴定到终点的试液中加入 10 mL 羟基氰化汞溶液(4.2.10), 用 $c(1/2H_2SO_4) = 0.03 \text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液滴定到溶液由绿色变钢灰色, 记下硫酸标准溶液的用量, 按式(7)计算全硫含量:

$$S_{t,ad} = S_{t,ad}^n - \frac{c \times V_2 \times 0.016}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: $S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样全硫含量, %;

$S_{t,ad}^n$ ——按(5)或(6)式计算的全硫含量, %;

c ——硫酸标准溶液的浓度, mmol/mL;

V_2 ——硫酸标准溶液的用量, mL;

0.016——硫的毫摩尔质量, g/mmol;

m ——煤样质量, g。

4.6 精密度

全硫测定的精密度如表 2 规定:

表 2

$S_t, \%$	重复性 $S_{t,ad}, \%$	再现性 $S_{t,d}, \%$
<1	0.05	0.15
1~4	0.10	0.25
>4	0.20	0.35