

固体生物质燃料全硫测定方法 (GB/T 28732-2012)

前言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会 (SAC/TC42) 归口。

本标准起草单位: 煤炭科学研究总院煤炭分析实验室。

本标准主要起草人: 皮中原、陈宝华。

1 范围

本标准规定了用艾士卡法和库仑滴定法测定固体生物质燃料中全硫的方法提要、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果计算及精密度。仲裁分析时, 采用艾士卡法。

本标准适用于各种固体生物质燃料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件, 仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本 (包括所有的修改单) 适用于本文件。

GB/T 212 煤的工业分析方法

GB/T 214 煤中全硫的测定方法

GB/T 21923 固体生物质燃料检验通则

3 艾士卡法

3.1 方法提要

将固体生物质燃料一般分析试样与艾士卡试剂混合灼烧, 使试样中硫全部转化为可溶性硫酸盐, 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固体生物质燃料中全硫的含量。

3.2 试剂和材料

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂或蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.2.1 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.2mm后, 保存在密闭容器中。

3.2.2 盐酸溶液: (1-1), 1体积盐酸 (GB/T 622) 加1体积水混匀。

3.2.3 氯化钡溶液: 100g/L, 10g氯化钡 (GB/T 652) 溶于100mL水中。

3.2.4 甲基橙溶液: 2g/L, 0.2g甲基橙溶于100mL水中。

3.2.5 硝酸银溶液: 10g/L, 1g硝酸银 (GB/T 670) 溶于100mL水中, 加入几滴硝酸 (GB/T 626), 贮于深色瓶中。

3.2.6瓷增焐: 容量为30mL和10mL-20mL两种。

3.2.7滤纸: 中速定性滤纸和致密无灰定量滤纸 (GB/T 1914)。

3.3仪器设备

3.3.1分析天平: 感量0.1Mg。

3.3.2马弗炉: 带温度控制装置, 能升温到900 , 温度可调并可通风。

3.4试验步骤

3.4.1在30mL瓷柑焐内称取一般分析试样 (1.00 ± 0.01)g (称准至0.0002g) 和艾氏剂 (3.2.1)(2 ± 0.1)g, 仔细混合均匀, 再用 (1 ± 0.1)g艾氏剂覆盖在混匀的试样上面。

3.4.2将装有试样的柑焐移入通风良好的马弗炉中, 在1h-2h内从室温逐渐加热到800 — 850 , 并在该温度下恒温1h-2h。

3.4.3将柑焐从马弗炉中取出, 冷却到室温。用玻璃棒将柑焐中的灼烧物仔细搅松、捣碎, 如发现有未烧尽的黑色试样颗粒, 应继续灼烧30min, 然后把灼烧物转移到400mL烧杯中。用热水冲洗柑焐内壁, 将洗液收入烧杯, 再加入100 mL-150mL刚煮沸的蒸馏水, 充分搅拌。如果此时尚有黑色颗粒漂

浮在液面上, 则本次测定作废。

3.4.4用中速定性滤纸以倾泻法过滤上述试液, 并用热水冲洗3次, 然后将残渣转移到滤纸中, 用热水仔细清洗至少10次, 洗液总体积约为250mL-300mL。

3.4.5向滤液中滴入2-3滴甲基橙指示剂, 用盐酸溶液中和滤液至淡红色, 再加入盐酸溶液2mL, 使溶液呈微酸性。将溶液加热到沸腾, 在不断搅拌下缓慢滴加氯化钡溶液10mL, 并在微沸状况下保持约2h, 溶液最终体积约为200mL。

3.4.6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 (硝酸银溶液检验无浑浊)。

3.4.7将带有沉淀的滤纸转移到已知质量的瓷柑焐中, 低温灰化滤纸后, 在温度为800 — 850 的马弗炉内灼烧20min-40min, 取出增焐, 在空气中稍加冷却后放入干燥器中冷却到室温后称重。

3.4.8每配制一批艾氏剂或更换其他任何一种试剂时, 应进行2个以上空白试验 (除不加固体生物质燃料一般分析试样外, 全部操作按本标准3.4进行), 硫酸钡沉淀的质量极差不得大于0.0010g, 取算术平均值作为空白值。

3.5结果计算

测定结果按式 (1) 计算:

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

式中:

- $S_{t,ad}$ —— 固体生物质燃料一般分析试样中全硫含量(质量分数), %;
- m_1 —— 硫酸钡质量, 单位为克(g);
- m_2 —— 空白试验的硫酸钡质量, 单位为克(g);
- 0.1374 —— 由硫酸钡换算为硫的系数;
- m —— 固体生物质燃料一般分析试样质量, 单位为克(g)。

3.6方法的精密度

艾士卡法测定固体生物质燃料中全硫的重复性限和再现性临界差规定见表1。

表 1 艾士卡法测定固体生物质燃料中全硫精密度

全硫范围 S_t %	重复性限 $S_{r,nd}$ %	再现性临界差 $S_{R,d}$ %
≤ 1.00	0.05	0.10

注: 全硫范围 $> 1.00\%$ 时, 因无试验数据, 本标准暂未规定重复性限和再现性临界差。

4 库仑滴定法

4.1 方法提要

固体生物质燃料一般分析试样在催化剂作用下, 于空气流中燃烧分解, 试样中硫生成硫氧化物, 其中二氧化硫被碘化钾溶液吸收, 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固体生物质燃料中全硫的含量。

4.2 试剂和材料

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂或蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.2.1 三氧化钨 (HG 10-1129)。

4.2.2 变色硅胶 (HG/T 2765.4): 工业品。

4.2.3 氢氧化钠 (GB/T 629): 化学纯。

4.2.4 电解液: 称取碘化钾 (GB/T 1272), 溴化钾 (GB/T 649) 各 5.0g, 溶于 250mL-300mL 水中并在溶液中加入冰乙酸 (GB/T 676) 10mL。当电解液 pH < 1 时, 应重新配制电解液。

4.2.5 燃烧舟: 长约 70mm (装样部分长度约为 60mm), 素瓷或刚玉制品, 耐温 1200 以上。

4.2.6 有证煤炭标准物质。

4.3 仪器设备

4.3.1 库仑测硫仪, 主要由下列各部分构成:

a) 管式高温炉: 能加热到 1200 以上, 并有至少 70mm 长的 1150 ± 10 恒温带, 带有铂铈 - 铂热电偶测温及控温装置, 炉内装有耐温 1300 以上的异径燃烧管。

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

c) 库仑积分器: 电解电流。-350mA 范围内积分线性误差应小于 0.1%。配有 4-6 位数字显示器或打印机。

d) 送样程序控制器: 可按指定的程序灵活前进、后退。

e) 空气供应及净化装置: 由电磁泵和净化管组成。供气量约 1500mL/min, 抽气量约 1000mL/min, 净化管内装氢氧化钠及变色硅胶。

4.3.2 分析天平: 感量 0.1Mg。

4.4 试验步骤

4.4.1 试验准备

4.4.1.1 将管式高温炉升温至1150℃，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200℃和300℃（或仅500℃）的位置。

4.4.1.2 调节送样程序控制器，使试样预分解及高温分解的位置分别处于200℃，300℃（或仅500℃）和1150℃处。

4.4.1.3 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80mm-100mm处，充填厚度约3mm的硅酸铝棉。

4.4.1.4 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，并用硅橡胶管密封。

4.4.1.5 开动抽气和供气泵，将抽气流量调节到1000mL/min，然后关闭电解池与燃烧管间的活塞，若抽气量能降到300mL/min以下，则证明仪器各部件及各接口气密性良好，可以进行测定。否则检查仪器各个部件及其接口情况。

4.4.2 仪器标定

4.4.2.1 标定方法

使用有证煤标准物质按以下方法之一进行测硫仪标定：

a) 多点标定法：用硫含量能覆盖被测样品的硫含量范围的至少3个有证煤标准物质进行标定。

b) 单点标定法：选用与被测样品硫含量相近的标准物质进行标定。

4.4.2.2 标定程序

标定按如下程序进行：

a) 按GB/T 212测定煤标准物质的空气干燥基水分，计算空气干燥基全硫 S_t ，ad标准值。

b) 按4.4.3步骤，使用被标定仪器测定煤标准物质的硫含量。每一标准物质至少需重复测定3次，以3次测定值的平均值为煤标准物质的硫测定值。

c) 将煤标准物质的硫测定值和标准值（相同基准）输入测硫仪（或仪器自动读取），生成校正系数。

注：有些仪器可能需要人工计算该校正系数，计算后将该系数输入到测硫仪。

4.4.2.3 标定有效性核验

另外选取1-2个煤标准物质或者其他控制样品，用被标定的测硫仪按照4.4.3步骤测定其全硫含

量，若测定值与标准值（控制值）之差在标准值（控制值）的不确定度范围（控制限）内，说明标定有效，否则应查明原因，重新标定。

4.4.3 测定步骤

4.4.3.1 将管式高温炉升温并控制在1150℃ ± 10℃。

4.4.3.2 开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到1000mL/min。在抽气同时，将电解液加入电解池内，开动电磁搅拌器。

4.4.3.3 终点电位调整试验：在瓷舟中放入少量非测定用的试样，按4.4.3.4所述进行测定。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。

4.4.3.4在瓷舟中称取一般分析试样 $0.05g \pm 0.005g$ (称准至 $0.0002g$), 并在试样上严密覆盖一层三氧化钨。将瓷舟放在送样的石英托盘上, 开启送样程序控制器, 试样即自动送进炉内, 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, 或由打印机打印。

4.4.3.5进样程序宜为: 试样在200 区域停留2min, 再进入300 区域停留1min, 最后再送入1150 高温区域。若使用与测定煤中全硫同一台库仑定硫仪, 也可按GB/T 214规定的进样程序进行固体生物质样品测定, 但此时可能存在微小系统误差。

4.4.4 标定检查

仪器测定期间应使用煤标准物质或者其他控制样品定期 (建议每10-15次测定后) 对测硫仪的稳定性和标定的有效性进行核查, 如果煤标准物质或者其他控制样品的测定值超出标准值的不确定度范围 (控制限), 应按上述步骤重新标定仪器, 并重新测定自上次检查合格以来的样品。

4.4.5 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, 以2次重复测定结果的平均值按GB/T 21923修约到小数点后2位。

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

式中:

$S_{t,ad}$ —— 固体生物质燃料一般分析试样中全硫质量分数, %;

m_1 —— 库仑积分器显示值, 单位为毫克 (mg);

m —— 固体生物质燃料一般分析试样质量, 单位为毫克 (mg)。

4.4.6 方法的精密度

库仑滴定法测定固体生物质燃料中全硫的重复性限和再现性临界差规定见表2。

表 2 库仑滴定法测定固体生物质燃料中全硫精密度

全硫含量范围 S_t %	重复性限 $S_{t,r}$ %	再现性临界差 $S_{t,d}$ %
≤ 1.00	0.05	—

注: 全硫范围 > 1.00 % 时, 因无试验数据, 本标准暂未规定重复性限。

5 试验报告

试验报告至少应包括以下信息:

- a) 试样标识;
- b) 依据标准;
- c) 使用的方法;
- d) 试验结果;
- e) 与标准的任何偏离;

f) 试验中出现的异常现象；

g) 试验日期。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/69868.html>