

中华人民共和国国家标准

GB/T 33302—2016

燃煤可排放硫含量试验方法

The test method of the emission of sulfur during coal combustion

2016-12-13 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

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/TC 42)归口。

本标准起草单位:煤炭科学技术研究院有限公司煤化工分院、长沙开元仪器股份有限公司、贵州省煤田地质局实验室、国土资源实物地质资料中心。

本标准主要起草人:张凝凝、肖幸、赵霞、赵桂君、邵徇、曹磊明、钟方军、邓晃、张景。

燃煤可排放硫含量试验方法

1 范围

本标准规定了燃煤可排放硫含量试验方法的术语和定义、方法提要、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果表述、方法精密度及试验报告等。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。

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—2007 煤中全硫的测定方法

GB 474 煤样的制备方法

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

燃煤可排放硫含量 **emission of sulfur during coal combustion**

煤在一定温度下燃烧后所释放气体中的硫的总量,以可排放硫占试样的质量分数来表示。

4 方法提要

试验样品在空气流中燃烧所生成的气体产物中的 SO_2 和 SO_3 被过氧化氢溶液吸收形成硫酸,用氢氧化钠标准溶液滴定生成的硫酸,根据氢氧化钠标准溶液参与反应的体积,计算样品经燃烧可排放硫的量。选择不同温度点进行多次试验,以可排放硫含量为纵坐标,以温度为横坐标绘制曲线,通过该曲线可以确定某一温度下燃煤可排放硫的含量。

5 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为合格的分析纯试剂和去离子水。

5.1 无水乙醇:相对密度(20℃)0.79 g/mL。

5.2 混合指示剂,称取 0.125 g 甲基红试剂溶于 100 mL 乙醇中;另称取 0.083 g 亚甲基蓝试剂溶于 100 mL 乙

醇中,分别贮于深色瓶中,使用前等体积混合。混合指示剂使用时间不超过 7 d。

5.3 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH})=0.06\text{ mol/L}$ 。称取优级纯氢氧化钠 12.00 g,溶于 5 000 mL 经煮沸并冷却后的蒸馏水中,混合均匀后的溶液装入瓶中,用橡皮塞塞紧。按 GB/T 214—2007 中 5.2.9.2 所规定的方法对配制的氢氧化钠标准溶液进行标定,计算其浓度。

5.4 过氧化氢溶液:体积分数为 10%。取 10 mL 质量分数为 30%的过氧化氢加入 90 mL 蒸馏水,加 2 滴混合指示剂,用已配制好的氢氧化钠标准溶液中和至溶液呈钢灰色。此溶液应当天使用当天中和。

6 仪器设备

6.1 管式高温炉:内径约 55 mm,可在 700 ℃~1 200 ℃之间设定温度,并有 100 mm~150 mm 长的(设定温度 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$)恒温区,附有铂铑-铂热电偶测温 and 温控装置。

6.2 异径燃烧管:耐温 1 200 ℃以上,总长约 900 mm;一端外径约 50 mm,内径约 47 mm,长约 800 mm;另一端外径约 12 mm,内径约 9 mm,长约 50 mm;两端之间变径长约 50 mm。

6.3 空气流量计:测量范围 0 L/min~5 L/min。

6.4 吸收瓶:进气管出口位于液面 50 mm 以下,出气管入口位于液面 50 mm 以上。

6.5 锥形瓶:500 mL。

6.6 缓冲瓶:200 mL~300 mL。

6.7 镍铬丝推棒:直径约 2 mm,长约 700 mm,末端呈钩状。

6.8 硅橡胶塞:10 号或 11 号。

6.9 玻璃管:内径约 6 mm,长 50 mm~80 mm。

6.10 碱式滴定管:50 mL。

6.11 燃烧舟:石英或陶瓷制品,耐热 1 200 ℃以上,长 80 mm~100 mm,上宽 20 mm~25 mm,高 10 mm~15 mm,横截面呈梯形或圆弧型。

6.12 空气泵:输出气量 0 L/min~10 L/min。

7 实验步骤

7.1 试验准备

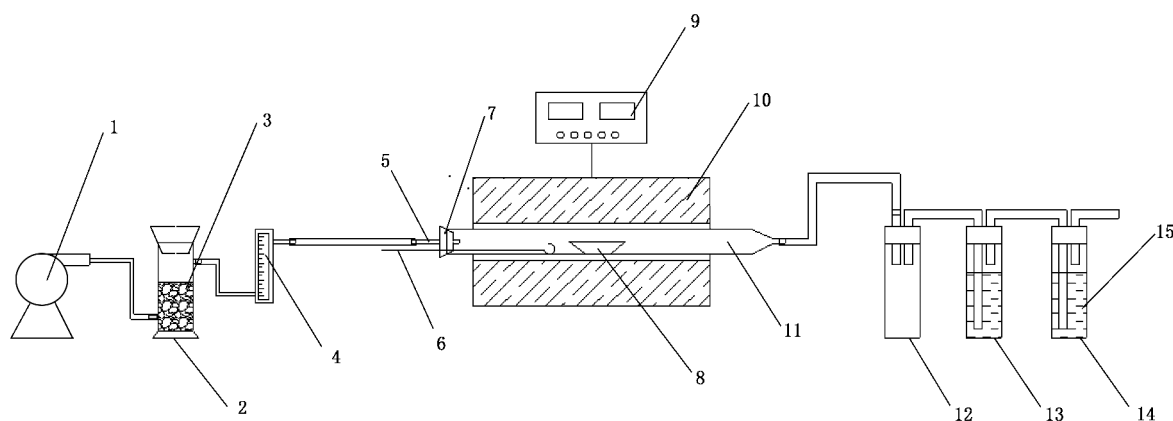
7.1.1 按 GB 474 中的要求将试验用煤制备小于 0.2 mm 的空气干燥试验样品,并按照 GB/T 212 的要求测定样品空气干燥基水分。

7.1.2 将异径燃烧管插入高温炉,使细径管端伸出炉口约 100 mm。

7.1.3 试验温度分别为 800 ℃、900 ℃、1 000 ℃、1 100 ℃、1 200 ℃。将高温炉稳定在试验温度,分别测定燃烧管内高温恒温区及 500 ℃温度区域部位和长度。必要时可增加试验温度点。

7.1.4 按图 1 所示用硅胶管连接各设备,将硅橡胶塞塞入异径燃烧管后打开空气泵,依次检查系统中各部分的气密性,直到每一部分不漏气以后,关闭空气泵并开始通电升温。

7.1.5 净化装置,净化管内装有氢氧化钠及变色硅胶。



说明:

- | | | |
|----------|-----------|-------------|
| 1——气泵; | 6——镍铬丝推棒; | 11——异径燃烧管; |
| 2——吸收瓶; | 7——硅橡胶塞; | 12——缓冲瓶; |
| 3——氢氧化钠; | 8——石英舟; | 13,14——吸收瓶; |
| 4——流量计; | 9——控制器; | 15——吸收溶液。 |
| 5——玻璃管; | 10——管式炉; | |

图 1 连接示意图试验步骤

7.2 测定步骤

7.2.1 将高温炉加热至测试温度 800 ℃。

7.2.2 用量筒分别量取 100 mL 已中和的过氧化氢溶液,倒入 2 个吸收瓶中,连接到缓冲瓶后,再次检查其气密性。

7.2.3 称量待测试样样品 $1.0\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ (称准至 0.000 2 g) 平铺于燃烧舟中。

7.2.4 将装有试验样品的燃烧舟放在燃烧管入口端,随即用带玻璃管、镍铬丝推棒的硅橡胶塞塞紧,然后以 3 L/min 的流量通入空气。用镍铬丝推棒将燃烧舟推入燃烧管中 500 ℃ 预热区并保持 5 min,再将燃烧舟推至高温区,立即撤回推棒,使煤样在该区停留 25 min。

7.2.5 停止通入空气,先取下靠近燃烧管的吸收瓶,再取下另一个吸收瓶。

7.2.6 取下硅橡胶塞,用镍铬丝钩取出燃烧舟。

7.2.7 用蒸馏水清洗吸收瓶 2~3 次,清洗后洗液倒入锥形瓶中。

7.2.8 向锥形瓶内加入 2~3 滴混合指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由桃红色变为钢灰色,记下氢氧化钠标准溶液的用量。

7.2.9 空白测定。用空白燃烧舟(不加煤样),按照上述步骤测定空白值。

7.2.10 分别将管式燃烧炉升温至 7.1.3 规定的试验温度,按 7.2.2 至 7.2.8 步骤重复上述试验。

8 结果计算

8.1 试样可排放硫含量的计算

可排放硫含量按式(1)计算:

$$S_{e,ad} = \frac{0.5 V \times c \times 32.06}{1\,000 \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $S_{e,ad}$ ——试样在一定温度下燃烧可排放硫的质量分数，%；
- V ——试样测定时，氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- c ——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- 32.06 ——硫的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；
- m ——试样质量，单位为克(g)。

8.2 结果表述

每个试样进行 2 次重复性测定，并按 GB/T 483 规定的的数据修约规则，将计算得到的燃煤可排放硫含量修约到小数点后 2 位，以干燥基结果报出。

8.3 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 GB/ 214—2007 中 5.2.2 所规定方法进行氯的校正。

9 方法精密度

燃煤可排放硫含量试验方法的重复性限和再现性临界差如表 1 规定。

表 1 可排放硫含量重复性限和再现性临界差(重复性限确定基准)考虑温度分段划分

可排放硫含量 $S_{e,ad}/\%$	重复性限 $S_{e,ad}/\%$	再现性临界差 $S_{e,d}/\%$
<1.00	0.10	0.20
1.00~3.00	0.15	0.30
>3.00	0.20	0.40

10 试验报告

以温度为横坐标，干燥基可排放硫含量为纵坐标的图上，绘制样品在不同温度下燃煤可排放硫含量的曲线。将测试结果和上述曲线一并报出。试验报告的内容和形式可参见附录 A。

试验报告应包含以下信息：

- 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。

附 录 A
(资料性附录)

燃煤可排放硫含量测定报告示例

燃煤可排放硫含量测定报告示例见表 A.1。

表 A.1 燃煤可排放硫含量测定报告

检测基本信息					
送样日期	××××—××—××				
报告日期	××××—××—××				
委托单位					
检测单位					
依据标准	GB/T 33302				
样品名称 或编号	燃煤可排放硫含量 $S_{e,d}/\%$				
	800 °C	900 °C	1 000 °C	1 100 °C	1 200 °C
试样 1	1.47	1.52	1.59	1.69	1.75

燃煤可排放硫含量曲线图：

燃煤可排放硫含量曲线图

温度/°C	可排放硫含量 $S_{e,d}/\%$
800	1.47
900	1.52
1 000	1.59
1 100	1.69
1 200	1.75

试验：

审核：

批准：