

中华人民共和国国家标准

GB/T 31098—2014

燃煤固硫效果评价方法

Evaluation on the effect of sulfur fixation during coal combustion

2014-12-22 发布

2015-06-01 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:煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院、煤炭工业节能技术服务中心。

本标准主要起草人:张凝凝、邵徇、姜英、丁华、张景。

燃煤固硫效果评价方法

1 范围

本标准规定了燃煤固硫效果评价方法的原理、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、评价指标、结果计算及重复性等。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤添加固硫剂后燃煤固硫效果的评价。

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 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

燃煤固硫剂 sulfur fixation agent during coal combustion

能与煤中硫在燃烧过程中发生化学反应形成稳定的固态残渣而留在煤灰中,不带来新污染源的一类添加物质。

3.2

排放硫 emitted sulfur

煤样在一定温度下完全燃烧时释放出硫的质量。

3.3

有效固硫率 effective sulfur fixation rate

固硫剂本身所具有的固硫能力,试样添加固硫剂前后排放硫质量之差占原煤排放硫质量的百分比。

4 方法提要

试验样品在空气流中燃烧,样品中硫生成硫氧化物,被过氧化氢溶液吸收形成硫酸,用氢氧化钠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,计算样品中排放硫的含量。以不同温度下添加固硫剂前后样品的排放硫曲线、固硫剂有效固硫率曲线评价固硫剂的固硫效果。

5 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和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

5.1 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(HGB 3364)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 1 周。

5.2 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(GB/T 6684)加入 90 mL 蒸馏水,加 2 滴混合指示剂,用稀氢氧化钠(GB/T 629)溶液中和至溶液呈钢灰色。此溶液应当天使用当天中和。

5.3 氢氧化钠标准溶液[$c(\text{NaOH}) = 0.06 \text{ mol/L}$]

5.3.1 氢氧化钠标准溶液的配制

称取优级纯氢氧化钠(GB/T 629)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。

5.3.2 氢氧化钠标准溶液的标定

按 GB/T 214 中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。

6 仪器设备

6.1 管式高温炉:内径约 55 mm,可在 700 °C~1 200 °C 之间设定温度,并有 100 mm~150 mm 长的(设定温度 ± 5 °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 °C 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 0~5 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 °C 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 0~10 L/min。

7 试验步骤

7.1 试验准备

7.1.1 样品准备

按 GB 474 中的要求将试验用煤制备为小于 3 mm 的试验样品并进行空气干燥。从中缩分出不少于 0.7 kg 的试验样品并制备为小于 1 mm 的试样。从上述试样中缩分出两个子样,每个子样质量在 0.06 kg~0.12 kg 之间。

按固硫剂使用说明中的添加比例向其中一个子样中添加固硫剂。

将原煤子样及添加固硫剂后的子样均制备为粒度小于 0.2 mm 的空气干燥试验样品。

添加固硫剂后的子样应一次性全部进入制样机进行制样。

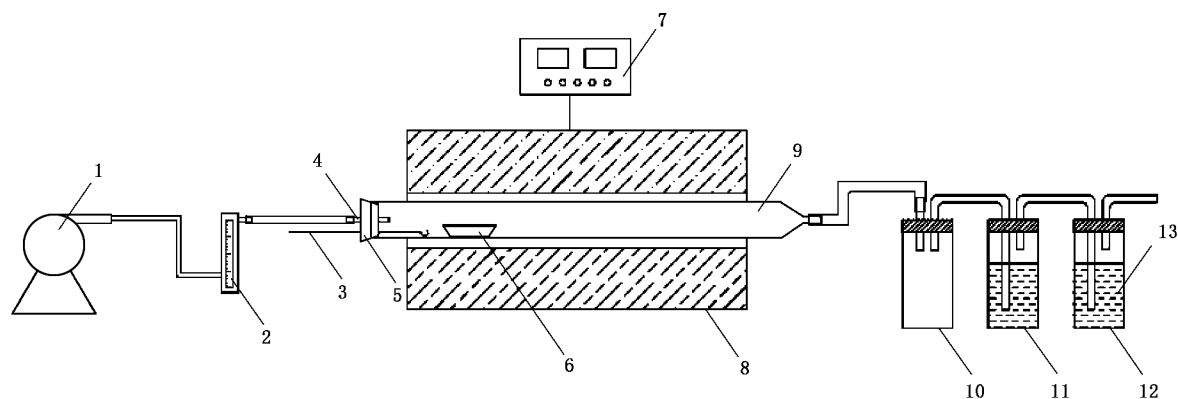
7.1.2 恒温区测定

将异径燃烧管插入高温炉,使细径管端伸出炉口约 100 mm。将高温炉稳定在测试温度,分别测定燃烧管内高温恒温区及 500 ℃ 温度区域部位和长度。

测试温度分别为 800 ℃、850 ℃、900 ℃、950 ℃、1 000 ℃。

7.1.3 气密性检查

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。



说明:

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

图 1 连接示意图

7.2 测定步骤

7.2.1 将管式高温炉(见 6.1)加热至测试温度。

7.2.2 用量筒分别量取 100 mL 已中和的过氧化氢溶液(见 5.2),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 ± 0.01)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 35 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 次~3 次,清洗后洗液倒入锥形瓶中。

7.2.8 向锥形瓶内加入 2 滴~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,记下氢氧化钠溶液的用量。

7.2.9 调节管式高温炉终温至下一组测试温度,重复 7.2.2~7.2.8 操作步骤。试验温度应包括 800 ℃、850 ℃、900 ℃、950 ℃、1 000 ℃。

8 结果计算

8.1 试样排放硫质量分数的计算

排放硫质量分数按式(1)计算:

$$S_{e,ad} = \frac{\alpha V \times c \times M(S)}{1\,000 \times m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $S_{e,ad}$ ——一般分析试样中排放硫质量分数,%;
- α ——反应中硫与氢氧化钠的摩尔比值,以 1:2=0.5 计;
- V ——试样测定时,氢氧化钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);
- $M(S)$ ——硫的摩尔质量,以 32.06 计,单位为克每摩尔(g/mol);
- c ——氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——试样质量,单位为克(g)。

8.2 排放硫质量分数的换算

按 GB/T 212 中规定的方法测试空气干燥试样的水分含量后,按式(2)将空气干燥基排放硫质量分数换算为干基排放硫质量分数。

$$S_{e,d} = S_{e,ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $S_{e,d}$ ——干燥基试样中排放硫质量分数,%;
- M_{ad} ——空气干燥试样的水分含量,%。

9 精密度

排放硫测定的精密度如表 1 规定。

表 1 排放硫重复性

排放硫质量分数 $S_{e,d}/\%$	重复性限 $S_{e,d}/\%$
<3	0.10
≥ 3	0.15

10 数据处理及结果报告

10.1 燃煤有效固硫率的计算

有效固硫率按式(3)计算:

$$\eta_e = \frac{S_{e,d} - S'_{e,d}}{S_{e,d}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

η_e ——有效固硫率, %;

$S_{e,d}$ ——煤样未添加固硫剂时排放硫的质量分数, %;

$S'_{e,d}$ ——煤样添加固硫剂后排放硫的质量分数, %。

10.2 结果报告

每个试样进行 2 次重复性测定,并按 GB/T 483 规定的修约规则,将计算得到的排放硫、有效固硫率修约到小数点后 2 位。以温度为横坐标,干燥基排放硫为纵坐标的图上,绘制原煤、添加固硫剂后试样排放硫曲线。以温度为横坐标,有效固硫率为纵坐标的图上绘制温度-有效固硫率曲线。将测试结果和上述曲线一并报出。

附 录 A
(资料性附录)

燃煤固硫剂固硫效果评价测定报告示例

表 A.1 燃煤固硫剂固硫效果评价试验报告

主要测试条件					
单次试样测试时间/min	40		测试样品量/g	1.00	
固硫剂固硫效果评价指标					
测试温度/℃	800	850	900	950	1 000
原煤排放硫($S_{e,d}$)/%	1.35	1.49	1.53	1.52	1.60
原煤添加固硫剂后 排放硫($S_{e,d}$)/%	0.88	0.91	1.17	1.26	1.40
有效固硫率/%	34.60	38.85	23.25	17.15	12.61

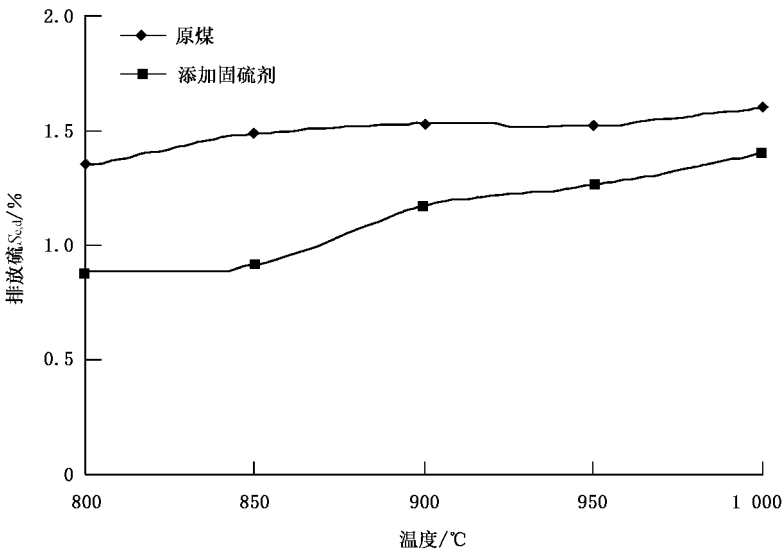


图 A.1 原煤、添加固硫剂后煤样排放硫曲线图示例

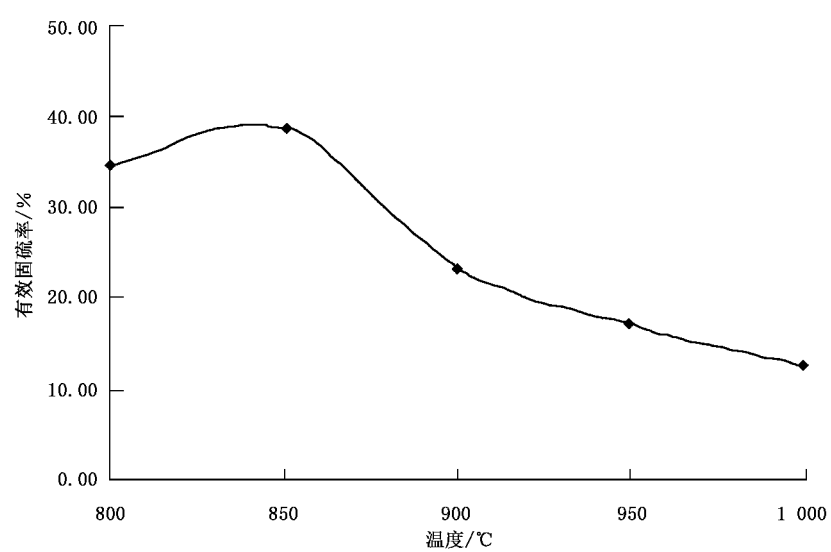


图 A.2 温度-有效固硫率曲线图示例
