

煤中全硫的测定方法 GB214—83

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤中全硫的测定。

本标准包括三种测定煤中全硫的方法，即重量法、库仑滴定法和高温燃烧中和法。在仲裁分析时，应采用重量法。

1 重量法(艾士卡法)

1.1 方法要点

将煤样与艾氏剂混和，在 850℃灼烧，生成硫酸盐，然后使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀。根据硫酸钡的重量计算煤样中全硫的含量。

1.2 仪器设备

1.2.1 分析天平：精确到 0.0002g。

1.2.2 箱形电炉：附有热电偶高温计，能升温到 900℃，并可调节温度，进行通风。

1.2.3 瓷坩埚：容量 30mL 和 10~20mL 两种。

1.3 试剂

1.3.1 艾氏剂：以 2 份重的化学纯轻质氧化镁(HG3-1294—80)与 1 份重的化学纯无水碳酸钠(GB 639—77)研细至小于 0.2mm 后，混合均匀，保存在密闭容器中。

1.3.2 盐酸(GB 622—77)：化学纯，比重 1.19，配成 1:1 水溶液。

1.3.3 氯化钡(GB 652—78)：化学纯，10%水溶液。

1.3.4 甲基橙(HGB 3089—59)：0.2%水溶液。

1.3.5 硝酸银(GB 670—77)：分析纯，1%水溶液，储于深色瓶中，并加入几滴硝酸。

1.4 试验步骤

1.4.1 于 30mL 坩埚内称取粒度为 0.2mm 以下的分析煤样 1g(全硫含量超过 8%时称取 0.5g)(称准到 0.0002g)和艾氏剂 2g，仔细混合均匀，再用 1g 艾氏剂覆盖(艾氏剂称准到 0.1g)。

1.4.2 将装有煤样的坩埚移入通风良好的箱形炉中，必须在 1~2h 内将电炉从室温逐渐升到 800~850℃，并在该温度下加热 1~2h。

1.4.3 将坩埚从电炉中取出，冷却到室温，再将坩埚中的灼烧物用玻璃棒仔细搅松捣碎(如发现未烧尽的煤的黑色颗粒，应在 800~850℃下继续灼烧 30min)，然后放入 400mL 烧杯中，用热蒸馏水冲洗坩埚内壁，将冲洗液加入烧杯中，再加入 100~150mL 刚煮沸的蒸馏水，充分搅拌，如果此时发现尚有未烧尽的煤的黑色颗粒漂浮在液面上，则本次测定作废。

1.4.4 用中速定性滤纸以倾泻法过滤，用热蒸馏水倾泻冲洗三次，然后将残渣移入滤纸中，用热蒸馏水仔细冲洗，其次数不得少于 10 次，洗液总体积约为 250~300mL。

1.4.5 向滤液中滴入 2~3 滴甲基橙指示剂，然后加 1:1 盐酸至中性，再过量加入 2mL 盐酸，使溶液呈微酸性。将溶液加热到沸腾，用玻璃棒不断搅拌，并滴入 10%氯化钡溶液 10mL，保持近沸状态约 2h，最后溶液体积为 200mL 左右。

1.4.6 溶液冷却后或静置过夜后用致密无灰定量滤纸过滤，并用热蒸馏水洗至无氯离子为止(用硝酸银检验)。

1.4.7 将沉淀连同滤纸移入已知重量的瓷坩埚中，先在低温下灰化滤纸，然后在温度为 800~850℃箱形电炉内灼烧 20~40min，取出坩埚在空气中稍加冷却后，再放入干燥器中冷却到室温(约 25~30min)，称重。

1.4.8 每配制一批艾氏剂或改换其他任一试剂时，应进行空白试验(试验除不加煤样外，全部按本标准第 1.4 条试验步骤进行)，同时测定 2 个以上，硫酸钡最高值与最低值相差不得大于 0.0010g，取算术平均值作为空白值。

1.5 结果计算

1.5.1 测定结果按下式计算：

1.6 允许差

1.6.1 全硫测定的最大允许差不得超过表 1 规定。

2 库仑滴定法

2.1 方法要点

煤样在不低于 1150℃ 高温和催化剂作用下，于净化的空气流中燃烧分解。生成的二氧化硫以电解碘化钾和溴化钾溶液所产生的碘和溴进行库仑滴定。电生碘和电生溴所消耗的电量由库仑积分仪积分，并显示煤样中所含硫的毫克数。

2.2 仪器设备和试剂

2.2.1 仪器设备

以库仑滴定原理的自动测硫仪包括下列各部分：

a. 送样程序控制器：煤样可按指定的程序前进、后退。

b. 高温炉：用硅碳管或硅碳棒做加热元件，有不少于 90mm 长的高温带(1150±5℃)。燃烧管需耐温 1300℃ 以上。采用铂铑-铂热电偶。燃烧舟由耐温 1300℃ 以上的瓷制成。

c. 搅拌器和电解池：搅拌器转速 500r/min，连续可调。电解池高约 12cm，容量约 400mL，内安有两块面积为 150mm² 的铂电解电极和两块面积为 15mm² 的铂指示电极。指示电极响应时间应小于 1s。

d. 库仑积分器：电解电流 0~350mA 范围内积分线性度应为±0.1%。配有 5~6 位数字的数码管显示硫的毫克数或配有不少于 5 位数字的打印机。

e. 空气净化系统：由泵供出的约 1500mL/min 的空气，经内装氢氧化钠及变色硅胶的管净化、干燥。

2.2.2 试剂

2.2.2.1 碘化钾(GB 1272—77)：分析纯。

2.2.2.2 溴化钾(GB 649—77)：分析纯。

2.2.2.3 冰乙酸(GB 676—78)：分析纯。

2.2.2.4 三氧化钨：化学纯。

2.2.2.5 变色硅胶：工业品。

2.2.2.6 氢氧化钠(GB 629—77)：化学纯。

2.2.2.7 电解液：碘化钾、溴化钾各 5g，冰乙酸 10mL，蒸馏水 250~300mL。

2.3 试验准备

2.3.1 接上电源后，使高温炉升温到 1150℃，另取一组已校正的铂铑-铂热电偶高温计测定燃烧管中高温带的位置、长度及 600℃ 预分解的位置。

2.3.2 调节程序控制器，使预分解及高温分解的位置分别处于高温炉的 600℃ 和 1150℃ 处。

2.3.3 在燃烧管中充填厚度为 3mm 的硅酸铝棉，位于高温带后端。在燃烧管出口处充填洗净、干燥的玻璃纤维棉。

2.3.4 将程序控制器、高温炉(内装燃烧管)、库仑积分器、搅拌器和电解池及空气净化系统组装在一起。燃烧管、活塞及电解池的玻璃口对玻璃口处需用硅橡胶管封接。

2.3.5 开动送气抽气泵，将抽速调节到 1000mL/min。然后关闭电解池与燃烧管间的活塞。如抽速降到 500mL/min 以下，表示电解池、干燥管等部件均气密。否则需重新检查电解池等各部件。

2.4 试验步骤

2.4.1 将炉温控制在 1150±5℃。

2.4.2 将抽气泵的抽速调节到 1000mL/min。于供气和抽气条件下，将 250~300mL 电解液倒入电解池内。开动搅拌器后，再将旋钮转至自动电解位置。

2.4.3 于瓷舟中称取粒度小于 0.2mg 的煤样 0.05g 左右(称准到 0.0002g), 在煤样上盖一薄层三氧化钨。将舟置于送样的石英托盘上, 开启程序控制器, 石英托盘即自动进炉, 库仑滴定随即开始。积分仪显示出硫的毫克数或打印机打出硫的百分含量。

2.5 允许差

同 1.6.1 规定。

3 高温燃烧中和法

3.1 方法要点

将煤样在氧气流中进行高温燃烧, 使煤中各种形态硫都氧化分解成硫的氧化物, 然后捕集在过氧化氢溶液中, 使其形成硫酸溶液, 用氢氧化钠溶液进行滴定, 计算煤样中全硫含量。

3.2 仪器、材料和试剂

3.2.1 仪器和材料

3.2.1.1 高温炉: 要求炉温能保持 80~100mm 长的高温带($1200\pm 5^{\circ}\text{C}$)。高温计应事先进行校正。

3.2.1.2 燃烧管: 耐温 1300°C 以上。管总长约 750mm。一端外径 22mm, 内径 19mm, 长约 690mm。另一端外径 10mm, 内径约 7mm, 长约 60mm。

3.2.1.3 燃烧舟: 用高温瓷或刚玉制成, 长 77mm, 上宽 12mm, 高 8mm。

3.2.1.4 热电偶: 铂铑-铂热电偶。

3.2.1.5 镍铬丝推棒: 直径约 2mm、长约 650mm 的镍铬丝, 把一端卷成螺旋状, 使其成为直径约 10mm 的圆垫, 作为推进燃烧舟用。

3.2.1.6 镍铬丝钩: 直径约 2mm、长约 650mm 的镍铬丝, 把一端弯成小钩, 作为取出燃烧舟用。

3.2.1.7 硅橡胶管: 外径 11mm, 内径 8mm, 长约 30mm, 接在燃烧管的细径一端, 作为连接吸收系统用。

3.2.1.8 T 形玻璃管: T 形管的水平方向一端装上一个 3 号橡皮塞, 作为密闭燃烧管用。水平方向的另一端装上一个翻胶帽, 翻胶帽穿一个小孔使镍铬丝推棒能穿过小孔而又通过 T 形管的水平方向穿出。T 形管的垂直方向接上橡胶管, 作为通入氧气用。

3.2.1.9 流量计: 能测量每分钟 350mL 以上的氧气流量。

3.2.1.10 吸收瓶: 250mL 或 300mL 锥形瓶。

3.2.1.11 气体过滤器: 由玻璃砂烧结而成的玻璃熔板, 熔板型号 G1~G3, 接在吸收瓶的出气口一端。

3.2.1.12 干燥塔: 250mL, 内盛 3 碱石棉和 3 氯化钙。

2 1

3.2.1.13 储气桶: 容量 30~50L。

3.2.1.14 酸滴定管: 25mL 和 10mL 两种。

3.2.1.15 碱滴定管: 25mL 和 10mL 两种。

3.2.2 试剂

3.2.2.1 氧气。

3.2.2.2 过氧化氢(HG 3-1082—77): 分析纯, 浓度 30%。

3.2.2.3 碱石棉: 粒状(三级)。

3.2.2.4 三氧化钨: 化学纯。

3.2.2.5 混合指示剂: 0.125 克甲基红(HG 3-958—76)溶于 100mL 乙醇中, 0.083 克亚甲基蓝(HGB 3394—60)溶于 100mL 乙醇中, 分别储存于棕色瓶中, 使用前按等体积混合。

3.2.2.6 氢氧化钠: 0.03mol/L 溶液。

氢氧化钠溶液的配制：称取优级纯氢氧化钠(GB 629—77)6g，溶于 5000mL 经煮沸后冷却的蒸馏水中，混合均匀，装入瓶内，用橡皮塞塞紧。称取 0.2g 左右的标准煤样(称准到 0.0002g)，置于燃烧舟中，再盖上一薄层三氧化钨催化剂。然后按第 3.4 条的试验步骤进行试验，最后记下滴定时氢氧化钠溶液的用量。氢氧化钠溶液的滴定度(硫的克数/毫升)由式(3)计算：

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

3.3 试验准备

3.3.1 仪器设备包括三个主要部分，即氧气净化系统、燃烧装置和氧化产物(二氧化硫和三氧化硫气体)吸收系统。

3.3.2 高温炉的准备

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

3.3.2.2 高温炉接上电源以后，必须测定炉中燃烧管的各区段温度的分布情况及其高温带的长度，以选择煤样在燃烧管中放置的位置，测量温度的方法如下：

接通电源，使炉膛温度逐渐升到 1200℃，并恒定在±5℃的温度范围内，另取一组已校准的铂铑-铂热电偶高温计，把热电偶插入燃烧管中，以每 2min 推进 2cm 的距离，测量并记录各点的温度，即可确定燃烧舟在燃烧管内 500℃ 以下预热的位置，以及高温带的位置。

3.3.2.3 在镍铬丝推棒上作两个记号，一是把燃烧舟前端推到 500℃ 的距离，一是把燃烧舟推入高温带的距离。

3.3.3 气密试验

将仪器连接之后，紧闭通氧管，在吸收系统接上一个吸收瓶。在用水力泵连续抽气后，如吸收瓶中不发生气泡即表示系统不漏气。

3.3.4 吸收液的准备

3.3.4.1 3%过氧化氢吸收液：取 30mL 30%过氧化氢溶液，加入 970mL 蒸馏水，加 2 滴混合指示剂，根据溶液的酸碱性，加入稀的硫酸或氢氧化钠溶液中和至溶液呈钢灰色。此溶液中和后，应当天使用，过夜以后，溶液略显微弱酸性，故需重新中和。

3.3.4.2 用量筒分别量取 100mL 已中和的过氧化氢吸收液，倒入 2 个吸收瓶中，塞好带有气体过滤器的橡皮塞。

3.3.5 煤样的称取

称取 0.2g 左右(称准到 0.0002g)的煤样于燃烧舟中，再盖上一薄层三氧化钨催化剂。