

深入探究如何提高库仑滴定法测定全硫的准确度

吕奎*

(国家电投集团协鑫滨海发电有限公司, 盐城 224500)

摘要: 煤中全硫是评价煤质的重要指标之一, 为有效而经济地利用煤炭资源, 应全面了解煤中全硫含量。本文从库仑滴定法原理出发, 从人机料法环测等多方面考虑, 深入探究了影响测定准确度的主要因素, 旨在通过系统分析各类因素对检测的影响, 规范仪器的正确使用及检查维护, 以显著提升全硫测定准确度。

关键词: 库仑滴定法; 准确度; 检查和维护; 操作方法

Exploring in depth how to improve the accuracy of Coulomb titration in determining total sulfur

LV Kui*

(State Power Investment Group's Xiexin Binhai Power Generation Co., Ltd., Yancheng 224500, China)

ABSTRACT: Total sulfur in coal is one of the important indicators for evaluating coal quality. In order to effectively and economically utilize coal resources, it is necessary to comprehensively understand the total sulfur content in coal. Based on the principle of coulometric titration and the consideration of man-machine material loop measurement, this paper deeply explores the main factors affecting the measurement accuracy, aiming to significantly improve the accuracy of total sulfur determination through systematic analysis of the influence of various factors on the detection and standardization of the correct use, inspection and maintenance of the instrument.

KEY WORDS: Coulomb titration, accuracy, inspection and maintenance, operating methods

0 引言

煤中全硫测定是煤炭分析试验的常见项目之一。煤的硫分关系到锅炉燃烧方案的调整。煤中全硫是评价煤质和焦炭质量的重要技术及计价指标之一。检测煤中全硫对控制二氧化硫排放量使其达到国家标准、保护环境有重要的意义。

发电企业化验室普遍使用库仑滴定法测定煤中全硫, 但随着近年来燃料成本节节攀升, 随着掺烧煤种的复杂化和设备部件老化引起的稳定性下降, 全硫测定的准确度容易出现明显的下降趋势。本研究以某公司化验室出现的全硫数据异常情况为案例, 从仪器结构和原理出发, 深入剖析人机料法环测等方面

可能对测定造成影响的因素, 使用排除法确认要因, 致力于提高库仑滴定法测定全硫的准确度。

某公司入炉煤化验使用长沙开元仪器有限公司生产的5E-3200B库仑测硫仪。2023年上半年在使用过程中发现该设备准确度呈现下降趋势, 主要表现在精密度的变差, 两次测定超出重复性限的次數明显增多, 且多数标煤测定结果处于中位值和下控制限之间, 证明存在明显的负系统误差。为找出导致误差的原因, 提高测定准确度, 该公司组织专业技术人员开展了质量小组活动, QC小组从人机料法环测等多方面考虑, 利用多种统计工具, 确定要因, 制定对策, 活动过程符合PDCA循环, 最终实现了既定目标。

*通信作者: 吕奎, 工程师, 研究方向为电厂煤质检测。E-mail: 459417365@qq.com

*Corresponding author: LV Kui, Engineer, State Power Investment Group's Xiexin Binhai Power Generation Co., Ltd., Yancheng 224500, China. E-mail: 459417365@qq.com

1 确认要因

库仑测硫仪结构图如图 1 所示，分为：管式高温炉、空气

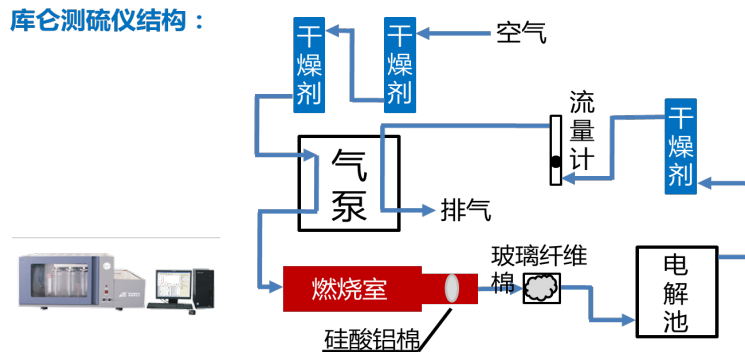


图 1 库仑测硫仪结构图

Fig.1 Structural diagram of Coulomb sulfur analyzer

1.1 化验人员操作是否规范

实验室管理人员应检查持证上岗及学习培训的开展情况，检查测定过程是否与国家标准、作业指导书规定一致。化验员应参加电力行业煤质检验人员岗位资格考核，做到 100% 持证上岗。

确认结果：化验员日常均接受严格培训及考试且 100% 持证上岗，一直严格按照国标、作业指导书规定操作，操作考核满意，故为非要因。

1.2 库仑测硫仪是否定期进行维护保养

库仑测硫仪应定期进行维护保养，内容应包括：干燥剂的更换、电解池的清洗、过滤系统的清洁、燃烧系统的检查等，其中最关键的环节在于电解池清洗。

1.2.1 电解池的日常清洗

关闭气泵 / 搅拌开关，拔掉电解池上的抽气管，将电解液放出，接好电解池上的抽气管，并抽入蒸馏水，打开气泵 / 搅拌开关清洗电解池后再将水放干净。

1.2.2 电解池电极的清洗

一般要求每测试 200 个样品左右，就应清洗电极片（如经常分析高硫煤，则此数量还应少一些）。方法如下：拔掉电解池上抽气嘴及进气嘴的硅胶管（注意安装时不要接错）、拔掉电解池上的连线插头，取下电解池。松开电解池盖，拿出搅拌子。用一手握住电极杆另一手拿酒精棉擦洗四个电极片的两面，然后用蒸馏水冲洗电极片以及擦洗电解池的杯体和上盖，清洗完后放入搅拌子，按拆卸步骤装好电解池。

1.2.3 电解池气体过滤器的清洗

当发现电解池的气体过滤器中有黑色沉积物或堵塞严重（抽气量达不到实验要求）时，就应该清洗气体过滤器。取下电解池，可不打开上盖，在电解池中先放一些水，以不漫到气体过滤器为宜，用滴管往进气嘴中注入清洗液，待洗液流净后，再反复

供应及净化装置、送样程序控制器、电解池及电磁搅拌系统、库仑积分器。

加入 2~3 次，直到无黑色沉淀物或畅通即可，然后用清水冲洗电解池，气体过滤器应洁白如初。最后再装好电解池。

1.2.4 气路的维护

因为仪器气路系统的状态直接影响测试结果的准确性，因此必须经常对其进行维护。

a. 应定期更换过滤开关内的棉花，一般每测试 200 个试样就应更换。同时需对硅胶管进行除灰操作，并检查该硅胶管与高温炉相连的一端是否有穿孔，因该端温度较高，时间长后，管壁会变薄，如有穿孔则需更换，否则可调头继续使用。

b. 应确保过滤开关的磨口密封良好，定期加涂凡士林，并检查其气密性。

1.2.5 电解液的更换

电解液配好后可以重复使用，其使用的次数与所测样品的硫含量有关，硫含量高则使用时间短。电解液的 pH 值应为 1~2 之间，当 $\text{pH} < 1$ 或混浊不清时应及时更换，以免影响精度；电解液应密封避光。

1.2.6 其他注意事项

a. 仪器应防止灰尘及腐蚀性气体侵入，并置于干燥环境中使用，若长期不用应罩好，并定期通电升温并做几个废样。

b. 仪器搬运时应小心轻放，如距离较远请将天平易损部件拆下。

c. 应定期用标样检验仪器，如测试结果超差，在排除前述原因外，则应对仪器重新校准。

确认结果：测硫仪按说明书要求定期维护保养，故为非要因。

1.3 每次试验前是否开展仪器全气路气密性试验

确认内容：库仑测硫仪气路图如图 2 所示，首先取下电解池，用乳胶管将电解池的抽气管与烧结玻璃熔板的支管连接起来，在电解池内注满水，关闭加液漏斗的活塞。打开电解池的

放液管,如水面不下降,表示电解池已不漏气;或用乳胶管将电解池的放液管与烧结玻璃熔板支管连接起来,关闭加液漏斗的活塞并将电解池浸没在水中,经电解池抽气管充气,如没有气泡从电解池中逸出,则表示电解池气密。

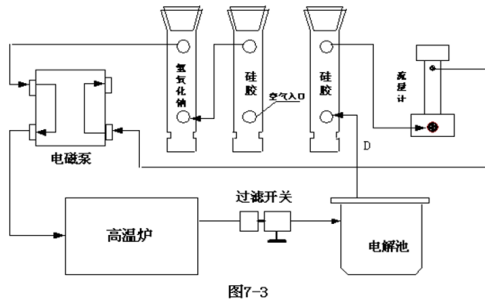


图2 库仑测硫仪气路图

Fig.2 Gas circuit diagram of Coulomb sulfur analyzer

将经检查不漏气的电解池装入测定系统中,开动电磁泵,调节到规定的流量(1000 mL/min),关闭燃烧管与电解池间的玻璃活塞,观察空气流量计的转子是否下降,如转子下降则表示电解池的净化系统亦不漏气。开动电磁泵,调节到规定流量,塞住燃烧管的开口端(进样处),如空气流量计的转子下降,则表示燃烧管亦完好。尤其要仔细检查燃烧管出口处有无轻微漏气情况,石英管尾端硅胶管因老化而出现不易察觉的裂纹,反应生成的硫氧化物没有全部进入电解池,导致测定结果偏低且精密度下降,故为要因。

确认结果:燃烧管出口处有轻微漏气情况,石英管尾端硅胶管因老化而出现不易察觉的裂纹,反应生成的硫氧化物没有全部进入电解池,导致测定结果偏低且精密度下降,故为要因

1.4 是否使用称量精度符合要求的天平

称量不确定度在重复测定结果不确定度(通常执行国家标准方法时,可将其视为总不确定度)中所占比例进行分析。实验室用万分之一天平称取50 mg煤样,其相对标准不确定计算如下:称量误差0.0002 g,按均匀分布转化为标准不确定度:

$$\frac{0.0002}{\sqrt{3}} = 0.0001155 \text{ g}$$

相对于50 mg称样量,其相对标准不确定度为:0.0001155/0.05=0.0023。

对于含硫量4.00%的煤,GB/T214规定的全硫测定的重复性限为0.20%,换算为两次重复测定平均值的标准不确定度(%)为:

$$\text{两次测定平均值的标准差: } \frac{r}{2 \times \sqrt{2} \times \sqrt{2}} = \frac{r}{4}$$

$$0.20/4.00=0.052;$$

$$\text{重复测定平均值的相对标准不确定度 } 0.052/4.00 = 0.013。$$

称量不确定度占4.00%全硫测定结果总不确定度的分数:

$$0.0023/0.013 = 0.177。$$

用相同方法可推算出,煤样全硫含量为0.40%时,重复性限为0.05%,导入的重复测定平均值的标准不确定度(%)为:

$$\frac{0.05}{2 \times \sqrt{2} \times \sqrt{2}} = 0.0125 \text{ g};$$

$$\text{相对标准不确定度为: } 0.0125/0.031 = 0.07;$$

称量不确定度占0.40%全硫测定结果总不确定度的分数:0.0023/0.031=0.07。

根据微小误差原则,通常小于1/3(0.33)总不确定度的不确定度分量都可忽略,上述举例中所得的称量不确定度在4.00%和0.40%全硫测定结果的总不确定度中所占比例都小于0.33。因此,用万分之一天平称量50 mg煤样的称量不确定度对测量结果总不确定度没有影响,可认为对全硫测定结果的准确度没有影响。

确认结果:分析称量不确定度全硫测定结果的准确度没有影响。

1.5 是否使用干燥的空气作为载气

从二氧化硫和三氧化硫的可逆平衡来考虑,必须保持较低的氧气分压,才能提高二氧化硫的生成率。试验证明,空气流量低于1000 mL/min时,某些煤样在5 min内燃烧不完全,气流速度低,对电解池内电解液的搅拌、电生碘的迅速扩散亦不利,所以空气流量不能低于1000 mL/min。用未经干燥的空气做载气会使二氧化硫在进入电解池前就形成亚硫酸,吸附在管路中,使测定结果偏低,所以气流必须预先干燥。

确认结果:空气经变色硅胶干燥后进入干燥管,对检测结果无影响。

1.6 是否使用符合标准要求的电解液

确认内容:检查电解液pH、电解液储存方式

确认过程:经查证,电解液1~2之间,pH<1后重新配制,完全符合实验要求;电解液试验后储存于棕色磨口瓶中避光保存,避免了因光敏反应而生成非电解的碘。

一批试样最好连续做完,如中间间断比较长时间(超过半小时),须加做1个废样再继续做实验。如电解液放置时间过长(颜色较深),则需使用硫含量较高的样品作为废样,确保电解液能达到平衡,表现为能够出现电解曲线,否则将会把正式样品作为废样测试直到出现电解曲线。

确认结果:调查显示,并未发生因电解液不合格或电解液储存方式不当而造成测定准确度降低,故非要因。

1.7 煤样是否达到空气干燥状态

确认内容:GB/T 483-2007《煤炭分析试验方法一般规定》中分析试验煤样定义是达到空气干燥状态的煤样。空气干燥状态:是煤样与空气湿度达到平衡的状态,即连续干燥1小时后试样质量变化不超过0.1%,则为达到空气干燥状态。为了确定煤样是否达到空气干燥状态,小组对分析煤样进行湿度平衡状态试验。

表 1 分析试验煤样湿度平衡试验水分值的变化
Table 1 Analysis of changes in moisture value in moisture balance test of coal samples

样品编码	煤种	样品质量(g)	水分变化(%)			
			1 h	2 h	3 h	...
2021051201	混煤	92.3	+2.77	+0.61	+0.06	...
2021052203	混煤	90.45	+1.49	+0.78	+0.05	...
2021052301	混煤	96.56	+2.30	+0.12	+0.06	...
2021052502	混煤	88.34	+1.34	+0.14	+0.02	...

确认结果：根据表 1 可知，煤样未达到空气干燥状态为非要因。

1.8 是否采用正确的标定方式

确认内容：取硫含量范围涵盖拟测量范围的至少 3 个煤标样，测定硫含量；每个煤标样重复测 3 次，取重复性限符合 GB/T 483 要求的 3 次测定值的平均值作为测定值；测定煤标样空干基水分，将煤标样给出的标准值（干基硫值）换算成空干基硫值；以测定值和标准值进行一元线性回归或其他非线性拟合，建立校正曲线。

确认结果：标定方式正确，结果均合格。故为非要因。

通过对以上要因确认，该公司找出了造成测硫仪准确度低的主要原因为气密性不佳，小组针对要因进行了逐一分析，并提出了解决方案。

2 对策实施

定期更换过滤开关内的高温棉，同时对石英管小口径端与过滤开关段的氟胶管进行除灰操作，并检查氟胶管与高温炉相连的一端是否存在穿孔、裂纹或管壁变薄的情况，发现问题提前更换。

应确保过滤开关的磨口密封良好，定期加涂凡士林，同时定期检查干燥管，确保其密封良好且装卸灵活。

发现电解池的气体过滤器中有黑色沉积物或堵塞严重（抽气量达不到试验要求）时，及时清洗气体过滤器。

定期检查流量计稳流装置的通气孔的周围是否粘有灰尘或被灰尘堵塞，若有此现象，可用小针将孔导通，保持气流畅通。

对策实施后因气密性不合格导致重复性超差的次数由原来的每个月 20 次降为每个月 6 次。对策目标实现。库仑滴定法测定标准煤样准确率大幅度提高，重复实验次数减少，节约了标煤、催化剂、瓷舟等耗材费用，产生一定的经济效益。同时，由于测定准确度大幅提高，实验次数减少，节省了人力、时间，同时准确率的提高为机组配煤掺烧、燃料采购及指标管理提供科学依据，其管理效益是无法用金钱来衡量的。

3 结束语

库仑测硫仪系统复杂，组成部件较多，不论哪个部件发生

故障都会影响仪器的可靠性和数据的准确性，所以在日常工作中要经常检查电解液是否失效、气密性是否良好、助燃的空气是否干燥。此外，操作方法对数据的准确性也至关重要，必须严格使用国标提供的测试方法和标定方法，使用粒度和状态达标的煤样，方能获得准确的全硫化验数据。

参考文献

- [1] 董秀珍.提高库仑滴定法测定全硫准确度的方法[J].选煤技术,2014,(02):56-60,64.
- [2] 范志斌,于文涛,武玉霞,等.库仑法测硫优缺点分析及改进措施论述[J].煤质技术,2012,(04):43-49.
- [3] 高俊.库仑测硫仪测定煤中全硫的应用探讨[J].煤质技术,2010,(06):45-46,51.
- [4] 蔡涛,倪峰.库仑测硫仪的常见故障与维修方法[J].现代测量与实验室管理,2014,(05):34-35.
- [5] 张宝元,贺静雯.浅谈煤中全硫测定及库仑测硫仪的日常维护保养[J].煤质技术,2013,(06):67-70.
- [6] 吴卿.探究自动测硫仪在煤质检验中的使用及维护[J].企业技术开发(中旬刊),2014,33(11):71-71,75.
- [7] 陈红川.浅谈煤质检测实验室质量控制[J].新疆电力技术,2014,(04):125-128.
- [8] 张宝娟,王新峰,高扬.测硫仪使用中的问题及解决方法[J].中国氯碱,2015,(06):28-29.
- [9] 袁翠翠,刘翠茹.实验室间比对在全硫检测质量控制中的应用[J].煤质技术,2017,32(01):23-25,29.
- [10] 杨秀杰,刘森池.煤质检测测硫仪偏差的原因分析[J].煤炭与化工,2016,(12):140-142.

作者简介



吕奎，工程师，研究方向为电厂煤质检测。