

煤中元素分析经典法与元素分析仪法的优缺点探析

井德刚, 赵桂军

(国土资源实物地质资料中心, 河北 三河 065201)

摘要: 对采用重量法测定碳氢、半微量开氏法测定氮、艾氏法或高温燃烧库仑法测定全硫等煤中元素分析经典法进行介绍, 阐述了元素分析仪法的基本原理, 对比分析了煤中元素分析经典法和元素分析仪法的优缺点, 指出在元素分析仪法中可通过观察校正因子的大小和氮含量积分图的波动情况来合理更换氧化管和还原管内的填充物。

关键词: 煤; 元素分析; 经典方法; 元素分析仪; 校正因子; 氮含量积分图; 氧气空白试验

中图分类号: TQ533.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1007-7677 (2016) 04-0035-03

Comparison of the classical method the elemental analyzer method for the ultimate analysis of coal

JING De-gang, ZHAO Gui-jun

(Territorial Resources Object Geological Information Center, Sanhe 065201, China)

Abstract: The classical analytic method for the ultimate analysis of coal were introduced including Gravimetric method measuring hydrogen, semi-micro Macro Kjeldahl method measuring nitrogen, Eschka method or high-temperature combustion coulometric method measuring sulphur. The basic principle of the element analyzer method was expounded. The advantages and disadvantages of the classical method the elemental analyzer method were compared, it was indicated that by observing the correction factor and the volatility of nitrogen content integral the filler in oxidation tube and reduction tube can be replaced reasonably.

Key words: coal; ultimate analysis; the classical method; the elemental analyzer method; the correction factor; nitrogen content integral; oxygen blank test

0 前 言

煤中碳、氢、氮、硫等4种元素的分析是煤质分析中主要的组成部分。煤中除含有部分矿物杂质和水以外, 其余均为有机物质。煤中有机质主要由碳、氢、氮、氧、硫等5种元素组成, 其中又以碳、氢、氧为主, 其总和占有有机质的95%以上。氮的含量变化不大, 硫的含量则随原始成煤物质和成煤时的沉积条件不同而会有很大的差异。煤中碳和氢的含量与煤的其他特性有着密切关系, 因此可通过煤中碳氢含量推算其他指标(如发热量等)或核对其他指标的测定结果。测定煤中氮主要为了计算煤中氧的含量和估算煤炼焦时生成氨的含量; 煤在燃烧时约有25%的煤中氮转化为污染环境的氮氧化物, 因此煤中氮的含量测定也很重要。煤中硫对炼焦、气化、燃烧都是十分有害的杂质, 硫的含量是评价煤的重要指标之一^[1]。

煤的元素分析通常采用元素分析仪或传统经典方法对煤中主要有机组成成分(碳、氢、氧、氮和硫5种元素)进行测定, 其中氧含量通过差减法计

算而得。煤质元素分析方法随着科学技术的进步, 逐渐衍生出了多种适合各元素分析的方法, 而各种分析方法在长时间的实际操作中产生了传统经典方法和元素分析仪分析方法。在煤质分析技术不断发展的过程中, 对于该4种元素由原来的传统分析方法逐步发展到现在用现代仪器分析仪进行分析。在传统的分析方法中, 大部分实验室采用的经典分析方法包括用重量法测定碳和氢、半微量开氏法测定氮、艾氏法或高温燃烧库仑法测定全硫。

1 传统经典方法

1.1 煤中碳氢的测定

在标准方法中有2个测定煤中碳氢的方法, 即重量法和电量-重量法, 实验室一般采用重量法作为分析方法。

重量法是通过一定量的煤样在氧气中燃烧, 煤中碳生成二氧化碳, 氢生成水。生成的二氧化碳和水分别被二氧化碳吸收剂和吸水剂吸收, 根据吸收剂的增量, 计算煤中碳、氢含量。试样中硫和氯对碳氢测定的干扰, 在三节炉法中分别用铬酸铅和银

丝卷除去,在二节炉法中用高锰酸银热分解产物除去;氮对碳测定的干扰,由粒状二氧化锰除去。

1.2 煤中氮的测定

氮是煤中唯一完全以有机形态存在的元素,虽煤中氮存在的主要形态至今还未完全了解,但可以肯定煤中氮主要由成煤植物中的蛋白质转化而来。随着煤化程度的增加,煤中氮的含量有所降低。煤中氮的测定方法有半微量开氏法和半微量蒸汽定氮法,该2种方法中半微量开氏法相对于半微量蒸汽定氮法而言其组装简单且易操作,所以在实验室中一般采用半微量开氏法作为煤中氮的分析方法。

半微量开氏法是通过称取一定量的空气干燥煤样,加入混合催化剂和硫酸后加热分解,氮转化为硫酸氢铵,然后加入过量的氢氧化钠加热蒸馏使氨排出,并用硼酸吸收,最后用酸滴定。

1.3 煤中硫的测定^[2]

所有煤中均含有数量不等的硫。煤中硫的含量高低与成煤时代的沉积环境有密切关系。煤中全硫的测定方法很多,主要包括艾氏法、高温燃烧法和弹筒法。实验室一般采用的是艾氏法和高温燃烧库仑法。

艾氏法测定煤中硫,主要采用由碳酸钠和轻质氧化镁组成的艾式混合剂与煤样混匀后共同缓慢燃烧,煤中的硫转化为硫酸钠和硫酸镁;煤中的硫酸钙与碳酸钠进行复分解反应而转化为硫酸钠;艾氏剂中氧化镁的作用除将硫氧化物转化为硫酸镁外,更主要是防止硫酸钠在较低温度下熔化,使反应物保持疏松状态从而增加煤与空气接触机会。另外,氧化镁还有催化作用,其先与氧作用生成 MgO_2 ,然后释放出新生态 $[O]$,使煤样充分氧化。

高温库仑法随着库仑定硫仪的不断发展,在各个领域得到充分的利用。高温库仑法的基本测定原理如下:煤样在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 高温和催化剂作用下,于空气流中燃烧分解,煤中各形态硫均被氧化分解为二氧化硫和少量三氧化硫,以电解碘化钾溶液生成的碘来氧化滴定二氧化硫,并根据电解生成碘所消耗的电量和法拉第电解定律计算煤中全硫的含量。

2 元素分析仪分析方法

元素分析仪(Vario Macro Cube)现已被广泛应用于化学、化工、制药、农业、环保、能源、材料等不同领域的研究分析。德国elementar大进样量元素分析仪在煤质分析中得到了充分的利用。

元素分析仪分析方法(以下简称元素分析仪法)的基本原理如下:样品在 $800\text{ }^\circ\text{C}\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温、富氧和催化剂存在的条件下发生氧化分解反应,燃烧生成的气体用氮气做载气传送,生成的气体随后在高温下被还原剂还原、净化、除杂,生成氮气、二氧化碳、水、二氧化硫混合气体。混合气体通过加热的吸附解吸柱或适当的分离方法进行组分分离,并分别依次按氮气、二氧化碳、水、二氧化硫等的次序通过TCD检测器,由检测器(TCD)输出信号并存储在计算机中。随后根据样品的质量和存储的校正曲线形成的检测信号,仪器给出元素的百分比含量值。

空白值的确定:空白值测定不需加样,氮元素的大小可以检查仪器的气密性和氧气纯度,碳元素值的大小可以检查仪器系统的平衡性。空白值的限定根据所使用的仪器属性要求,在规定的峰面积值之内。

3 元素分析经典法和元素分析仪法优缺点

3.1 煤中元素分析经典法

煤中元素分析经典法是国家实验室所使用的仲裁分析方法,准确度高,对于每个元素之间的干扰可以用化学试剂屏蔽,做到元素之间互不干扰,确保了检测的准确性。

但煤中元素分析经典法具有工作量较大、多人分步分别进行检测及耗时长等特点。在分析过程中由于无法预知样品中所测元素的含量,传统经典方法的分析时间和试剂加入量往往以最长时间和最大值来确定,易造成时间和成本上的浪费,同时对于某些吸收剂何时进行更换不易把握,如碳氢测定中燃烧管内的氧化铜、铬酸铅和银丝卷等。

3.2 元素分析仪法

全自动元素分析仪分析方法,不能作为仲裁分析方法,且受各企业产品垄断的因素,购买、维护以及测试成本较高,性价比较低。元素分析仪法需要代表性的样品进行分析建模,对于小批量样品检测显然不切实际,建模成本较高,测试成本较大,而对于大批量样品检测时该法的测试成本会下降。

与传统分析方法相比较,元素分析仪法的分析精度较高,即 $<0.5\%$ (RSD);分析过程中仪器可通过所测元素的含量及样品质量使分析时间自我优化;单人操作即可,省时省力。对于何时更换氧化管和还原管内的填充物,可分别通过观察校正因子

的大小(正常范围0.9~1.1)和氮含量积分图波动情况来判断,判断还原管失效与否如图1所示。

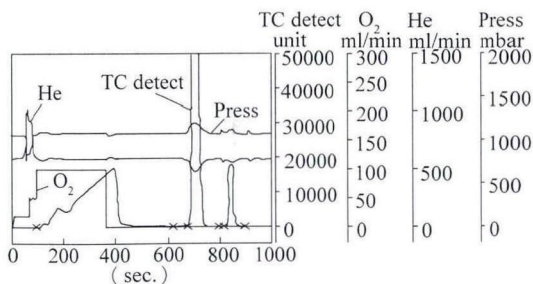


图1 还原管铜丝失效后氮积分图面积突增图

3.3 元素分析法需注意的问题

(1) 因称样量较小,制样和样品的保存是样品测试之前的关键,样品的均匀程度决定着测试数据的代表性和可靠性。由于不同环境条件下温湿度不同,所制样品需密封保存,以避免空气湿度变化致使水含量出现波动性。在称样之前对样品应进行适当的搅拌,以增加其均匀程度,使所称样品具有代表性。

(2) 在重量法测定煤中碳氢含量和元素分析仪工作过程中均使用氧气,但其对于氧气的纯度要求不同。工业制氧是根据氧气和氮气的沸点不同分离出氧气的,在制氧过程中由于工艺条件不同,所制出的氧气含量会不同,氧气纯度越高其含有的杂质氮就越低。重量法测定煤中碳氢含量时所用到的氧气对于纯度要求不是很高,其所含杂质对测量结果的影响可通过空白试验予以去除,因此对测量结果不会造成太大的影响。但在元素分析仪中所用到的氧气纯度要求较高,为高纯氧。在使用一般氧气时,由于其中所含杂质氮的影响,在进行空白稳定试验时无法稳定,以致于无法对样品进行正常检测。一般氧气和高纯氧气空白试验比较如图2、图3所示。

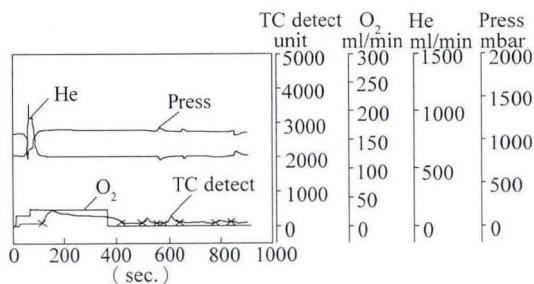


图2 一般氧气空白稳定试验

4 结 语

通过对煤中元素分析经典法和元素分析仪法的

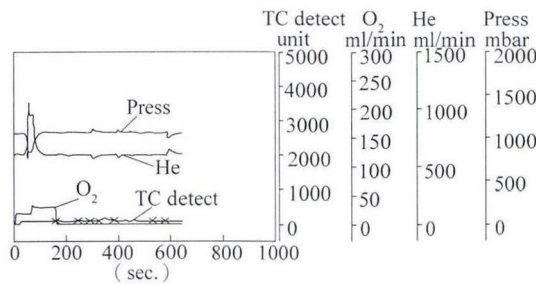


图3 高纯氧气空白稳定试验

对比,可发现仪器分析相对于传统分析方法具有独特的优点,如灵敏度高、取样量少、快速和操作简便等。元素分析仪法的缺点是对测试条件要求高,费用偏高等,而测定煤中碳、氢、氮和硫的部分传统经典方法具有仲裁作用。因此考虑到各实验室自身的具体情况,测定前须衡量完成一次煤中元素分析所需的费用,综合分析测定所需的时间、分析价值、数据的用途、需要的灵敏度等,最终决定选择使用煤中元素分析经典法或元素分析仪法以测定煤中元素。

参考文献:

- [1] 杨金和,陈文敏,段云龙.煤炭化验手册[M].北京:煤炭工业出版社,2004:276-293.
- [2] 李英华.煤质分析应用技术指南[M].北京:中国标准出版社,2009:119-123.

作者简介:井德刚(1985-),男,安徽宿州人,工程师,目前从事煤质检测研究工作。

(收稿日期:2016-05-27)

欢迎征订《煤质技术》及刊登广告

《煤质技术》每单月下旬自办出版发行,2016年全年共7期(含1期增刊)订价105元,若挂号全年订价125元,合订本150元。编辑部联系电话010-84262371,投稿邮箱为MZ-JS@263.net。

邮汇地址:北京和平里青年沟路5号煤科院
《煤质技术》编辑部(100013)

银行汇款:煤炭科学技术研究院有限公司

开户银行:中国工商银行股份有限公司北京和平里支行

账 号:0200004209200198251

汇款用途:煤质技术款