

褐煤工业分析样品的稳定性分析研究

代新英¹ 何钦政¹ 王彩云² 蒋晓光² 王娇^{1*}

(1.大连理工大学盘锦产业技术研究院; 2.辽宁东正商品检验服务有限公司)

摘要: 本文研究了褐煤工业分析样品在不同保存方式下(常温、真空、冷藏和除氧)保存的稳定性,研究表明,无论是常温下保存的瓶装样品、不同包装方式独立的小包装样品,还是低温冷藏保存的瓶装样品,其在360天保存期间内的特性值灰分、全硫和发热量测定结果没有发生统计学意义的变化。

关键词: 褐煤, 稳定性, 灰分, 发热量

DOI编码: 10.3969/j.issn.1674-5698.2023.08.019

Study on the Stability of Lignite Industrial Analysis Samples

DAI Xin-ying¹ HE Qin-zheng¹ WANG Cai-yun² JIANG Xiao-guang² WANG Jiao^{1*}

(1.Panjin Institute of Industrial Technology, Dalian University of Technology;
2. Liaoning Dongzheng Commodity Inspection Service Co., Ltd.)

Abstract: This paper studies the stability of lignite samples in different storage conditions (room temperature, vacuum, cold storage and deoxidization). The study shows that the characteristic values of ash, total sulfur and calorific value of the bottled samples stored at room temperature, the samples in small packages with different packaging methods, and the bottled samples stored at low temperature did not change statistically during 360 d storage.

Keywords: lignite, stability, ash, calorific value

褐煤在我国能源资源生产和消费结构中一直居于主导地位。它既是工农业和人民生活的主要燃料,也是冶金、化工、医药的重要原料^[1]。特别在石油紧缺的情况下有效合理地利用煤矿资源关系我国国民经济的大局。褐煤是煤化程度最低的煤种,褐煤价格低、反应性高,但热值低、含水量高。我国已建立了比较完备的煤炭检验检测标准体系,煤标准样品或标准物质仅涉及无烟煤和烟煤,未涉及褐煤。目前,国内仅有欧盟的褐煤标准样品,价格昂贵,不利于推广应用。因此研究褐煤样品稳定性,为制备褐煤标准样品提供数据参考,具有重要的意义。

1 试验方法

1.1 样品

选择标识分别为HM 001、HM 002和HM 003的3个水平的褐煤样品,按照GB/T 474-2008^[2]制备成0.2 mm一般分析试验煤样,并按照表1要求进行包装和保存。

1.2 试验方法

灰分的测定:按照GB/T 212-2008^[3]第4.1条进行;

全硫的测定:按照GB/T 214-2008^[4]第4条进行;

发热量的测定:按照GB/T 213-2008^[5]第8.4条进行。

作者简介: 代新英,高级工程师,硕士研究生,主要从事化矿产品分析研究工作及实验室标准化管理工作。

王娇,通信作者,中级工程师,硕士研究生,研究方向为有机方法学、助剂合成、化工产品检测。

独立进行两次测定, 取其算术平均值。

2.1 灰分

按照1.2对选择的样品进行灰分测定, 测定结果见表2和图1~图3。

2 结果和讨论

表1 样品包装和保存方式

包装方式	保存方式					
	常温 (大)	冷藏 (大)	常温 (小)	冷藏 (小)	常温+真空 (小)	常温+真空+干燥 (小)
自封塑料袋/g	50 (200)	200	10 (30)	30	30	30

表2 保存时间对褐煤样品灰分的影响

样品	保存时间	保存方式					
		常温 (大)	冷藏 (大)	常温 (小)	冷藏 (小)	常温+真 (小)	常温+真空+干燥 (小)
HM 001	0d/%	31.88	31.60	31.46	31.57	31.70	31.64
	30d/%	31.67	31.56	31.57	31.64	31.83	31.86
	90d/%	31.54	31.55	31.90	31.46	31.72	31.79
	180d/%	31.78	31.49	31.53	31.66	31.57	31.90
	360d/%	31.59	31.54	31.71	31.48	31.65	31.69
	平均值/%	31.69	31.55	31.63	31.56	31.69	31.78
	标准差/%	0.139	0.0396	0.174	0.0907	0.0956	0.110
	变异系数/%	0.438	0.126	0.551	0.287	0.301	0.347
	变异系数限值/%	2.0					
	格拉布斯检验	Gmax	1.354	1.312	1.525	1.081	1.423
		Gmin	1.095	1.464	0.997	1.125	1.235
		临界值 $C_{0.01}$	1.749				
		临界值 $C_{0.05}$	1.672				
HM 002	0d/%	26.80	27.10	27.08	27.06	26.76	26.83
	30d/%	26.88	26.98	26.99	27.11	27.07	27.14
	90d/%	26.96	26.83	27.13	27.04	26.84	26.87
	180d/%	27.02	27.07	26.80	26.78	26.96	27.10
	360d/%	26.94	27.08	26.81	26.86	26.97	26.81
	平均值/%	26.92	27.01	26.96	26.97	26.92	26.95
	标准差/%	0.0837	0.112	0.152	0.142	0.121	0.157
	变异系数/%	0.311	0.413	0.563	0.527	0.450	0.584
	变异系数限值/%	2.0					
	格拉布斯检验	Gmax	1.195	0.788	1.106	0.985	1.239
		Gmin	1.434	1.630	1.067	1.337	1.322
		临界值 $C_{0.01}$	1.749				
		临界值 $C_{0.05}$	1.672				
HM 003	0d/%	10.02	10.08	9.82	10.08	9.97	9.86
	30d/%	10.14	10.02	9.97	9.96	10.03	9.97
	90d/%	10.11	9.93	9.84	10.06	9.94	9.87
	180d/%	10.15	10.16	9.86	9.89	10.12	10.04
	360d/%	9.96	10.11	9.99	9.87	10.11	9.89
	平均值/%	10.08	10.06	9.90	9.97	10.03	9.93
	标准差/%	0.0826	0.0886	0.0783	0.0958	0.0808	0.0770
	变异系数/%	0.830	0.876	0.784	0.970	0.799	0.779
	变异系数限值/%	2.0		2.7		2.0	2.7
	格拉布斯检验	Gmax	0.895	1.129	1.201	1.128	1.064
		Gmin	1.404	1.467	0.971	1.065	1.163
		临界值 $C_{0.01}$	1.749				
		临界值 $C_{0.05}$	1.672				

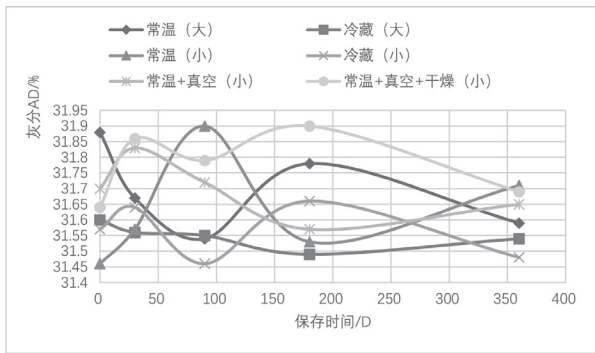


图1 样品HM001的灰分变化

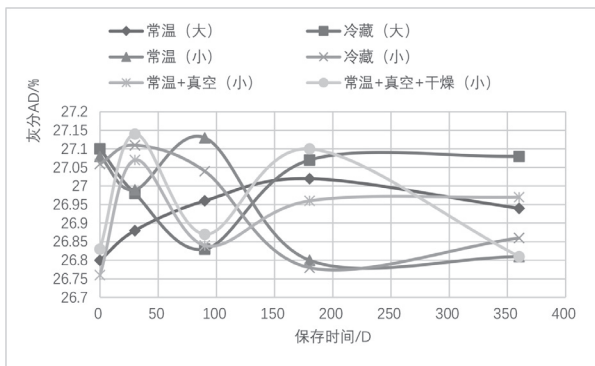


图2 样品HM002的灰分变化

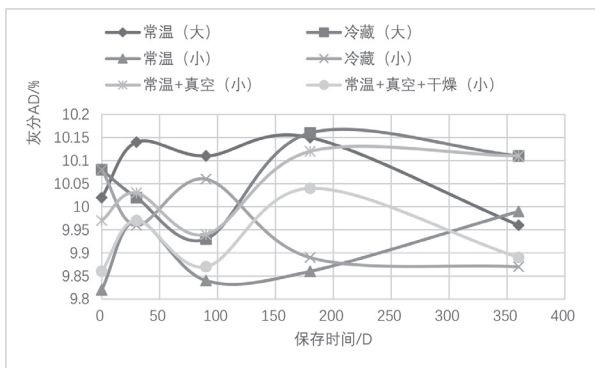


图3 样品HM003的灰分变化

由表2可知,保存时间不同的样品测定结果的变异系数符合GB/T 27417-2017^[6]规定要求,并且格拉布斯检验的统计量 G_{\max} 、 G_{\min} 小于GB/T 4883-2008^[7]给出的临界值 $C_{0.01}$ 、 $C_{0.05}$,没有出现离群值和歧离值,表明样品在保存期间内的灰分(特性量值)没有发生统计学意义的变化。

由图1~图3可知,保存时间不同的样品测定结果未见方向性变化。

2.2 全硫

由表3可知,保存时间不同的样品测定结果的变异系数符合GB/T 27417-2017规定要求,并且格拉布斯检验的统计量 G_{\max} 、 G_{\min} 小于GB/T 4883-2008给出的临界值 $C_{0.01}$ 、 $C_{0.05}$,没有出现离群值和歧离值,表明样品在保存期间内的全硫(特性量值)没有发生统计学意义的变化。

由图4~图6可知,保存时间不同的样品测定结果未见方向性变化。

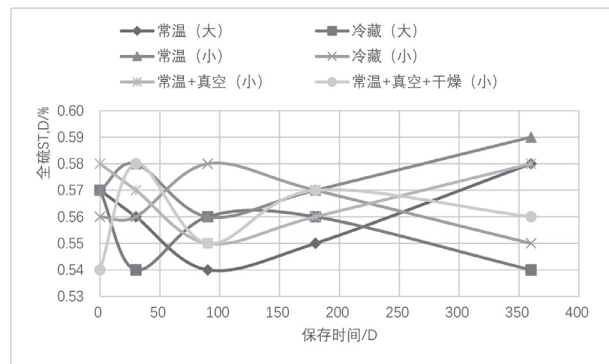


图4 样品HM001的全硫变化

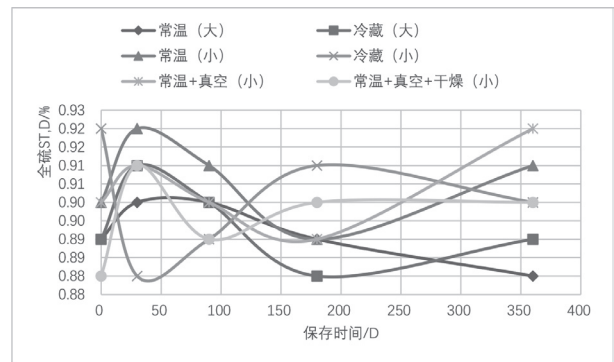


图5 样品HM002的全硫变化

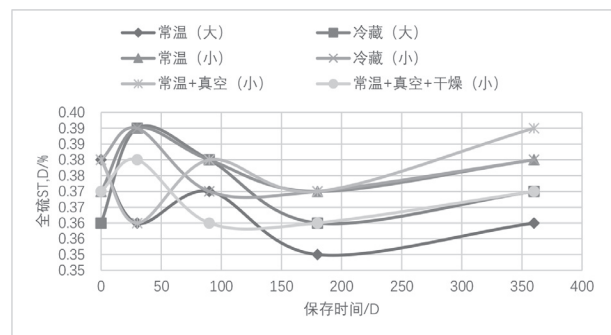


图6 样品HM003的全硫变化

表3 保存时间对褐煤样品全硫的影响

样品	保存时间		保存方式					
			常温（大）	冷藏（大）	常温（小）	冷藏（小）	常温+真空（小）	常温+真空+干燥（小）
HM 001	0d/%		0.57	0.57	0.57	0.56	0.58	0.54
	30d/%		0.56	0.54	0.58	0.56	0.57	0.58
	90d/%		0.54	0.56	0.56	0.58	0.55	0.55
	180d/%		0.55	0.56	0.57	0.57	0.56	0.57
	360d/%		0.58	0.54	0.59	0.55	0.58	0.56
	平均值/%		0.56	0.55	0.57	0.56	0.57	0.56
	标准差/%		0.016	0.0134	0.011	0.0114	0.0130	0.016
	变异系数/%		2.82	2.42	1.99	2.02	2.30	2.82
	变异系数限值/%		3.8					
	格拉布斯 检验	Gmax	1.265	1.193	1.403	1.403	0.920	1.265
Gmin		1.265	1.043	1.228	1.228	1.381	1.265	
临界值C _{0.01}		1.749						
临界值C _{0.05}		1.672						
HM 002	0d/%		0.89	0.89	0.9	0.92	0.9	0.88
	30d/%		0.9	0.91	0.92	0.88	0.91	0.91
	90d/%		0.9	0.9	0.91	0.89	0.9	0.89
	180d/%		0.89	0.88	0.89	0.91	0.89	0.9
	360d/%		0.88	0.89	0.91	0.9	0.92	0.9
	平均值/%		0.89	0.89	0.91	0.90	0.90	0.90
	标准差/%		0.0084	0.011	0.011	0.016	0.011	0.011
	变异系数/%		0.94	1.28	1.26	1.76	1.26	1.27
	变异系数限值/%		3.8					
	格拉布斯 检验	Gmax	0.956	1.403	1.228	1.265	1.403	1.228
Gmin		1.434	1.228	1.403	1.265	1.228	1.403	
临界值C _{0.01}		1.749						
临界值C _{0.05}		1.672						
HM 003	0d/%		0.38	0.36	0.37	0.38	0.38	0.37
	30d/%		0.36	0.39	0.39	0.39	0.36	0.38
	90d/%		0.37	0.38	0.38	0.37	0.38	0.36
	180d/%		0.35	0.36	0.37	0.37	0.37	0.36
	360d/%		0.36	0.37	0.38	0.38	0.39	0.37
	平均值/%		0.36	0.37	0.38	0.38	0.38	0.37
	标准差/%		0.0114	0.0130	0.0084	0.0084	0.0114	0.0084
	变异系数/%		3.17	3.50	2.20	2.20	2.92	2.26
	变异系数限值/%		3.8					
	格拉布斯 检验	Gmax	1.403	1.339	1.434	1.434	1.228	1.434
Gmin		1.228	0.920	0.956	0.956	1.403	0.956	
临界值C _{0.01}		1.749						
临界值C _{0.05}		1.672						

2.3 发热量

由表4可知,保存时间不同的样品测定结果的变异系数符合GB/T 27417-2017规定要求,并且格拉布斯检验的统计量 G_{\max} 、 G_{\min} 小于GB/T 4883-2008给出的临界值 $C_{0.01}$,没有出现离群值; $C_{0.05}$ 出现2个歧离值,样品HM 001〔常温(大)〕出现1个歧离

值19.52,样品HM 003〔冷藏(小)〕出现1个歧离值26.68。表明样品在保存期间内的发热量(特性量值)没有发生统计学意义的变化。

由图7~图9可知,保存时间不同的样品测定结果未见方向性变化。

表4 保存时间对褐煤样品发热量的影响

样品	保存时间	保存方式					
		常温 (大)	冷藏 (大)	常温 (小)	冷藏 (小)	常温+真空 (小)	常温+真空+ 干燥 (小)
HM 001	0d/ (MJ/kg)	19.52	19.5	19.38	19.56	19.46	19.5
	30d/ (MJ/kg)	19.26	19.42	19.21	19.55	19.18	19.52
	90d/ (MJ/kg)	19.31	19.53	19.21	19.46	19.15	19.5
	180d/ (MJ/kg)	19.23	19.37	19.22	19.36	19.28	19.4
	360d/ (MJ/kg)	19.28	19.31	19.05	19.14	19.42	19.28
	平均值/ (MJ/kg)	19.32	19.43	19.21	19.41	19.30	19.44
	标准差/ (MJ/kg)	0.116	0.0907	0.117	0.1731	0.1390	0.101
	变异系数/%	0.598	0.467	0.608	0.892	0.720	0.520
	变异系数限值/%	2.0					
	格拉布斯 检验	Gmax	1.731	1.146	1.422	0.843	1.165
		Gmin	0.779	1.279	1.405	1.582	1.065
		临界值 $C_{0.01}$	1.749				
		临界值 $C_{0.05}$	1.672				
HM 002	0d/ (MJ/kg)	21.26	21.21	21.11	21.24	21.22	21.2
	30d/ (MJ/kg)	20.89	20.93	20.97	21.24	21	21.19
	90d/ (MJ/kg)	21.01	21.21	20.9	21.14	20.97	21.04
	180d/ (MJ/kg)	20.81	21.12	20.94	21.02	21.02	21.15
	360d/ (MJ/kg)	20.77	21.05	20.81	20.74	21.09	20.94
	平均值/ (MJ/kg)	20.95	21.10	20.95	21.08	21.06	21.10
	标准差/ (MJ/kg)	0.1970	0.118	0.110	0.209	0.100	0.111
	变异系数/%	0.941	0.560	0.524	0.989	0.474	0.528
	变异系数限值/%	2.0					
	格拉布斯检 验	Gmax	1.584	0.897	1.495	0.787	1.604
		Gmin	0.903	1.472	1.240	1.611	0.902
		临界值 $C_{0.01}$	1.749				
		临界值 $C_{0.05}$	1.672				
HM 003	0d/ (MJ/kg)	27.06	26.99	27.02	27.08	27.02	27.06
	30d/ (MJ/kg)	26.90	27.07	26.85	27.12	26.77	26.94
	90d/ (MJ/kg)	26.91	27.11	26.94	27.00	26.83	26.88
	180d/ (MJ/kg)	26.87	27.08	26.86	27.03	27.01	27.07
	360d/ (MJ/kg)	26.82	26.88	26.65	26.68	26.97	26.74
	平均值/ (MJ/kg)	26.91	27.03	26.86	26.98	26.92	26.94
	标准差/ (MJ/kg)	0.0898	0.0929	0.1379	0.1750	0.1131	0.1368
	变异系数/%	0.335	0.346	0.518	0.656	0.419	0.512
	变异系数限值/%	2.0					
	格拉布斯 检验	Gmax	1.647	0.904	1.131	0.789	0.884
		Gmin	1.024	1.572	1.551	1.726	1.326
		临界值 $C_{0.01}$	1.749				
		临界值 $C_{0.05}$	1.672				

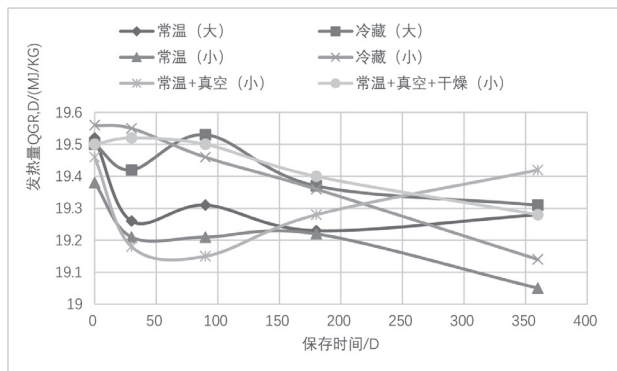


图7 样品HM001的发热量变化

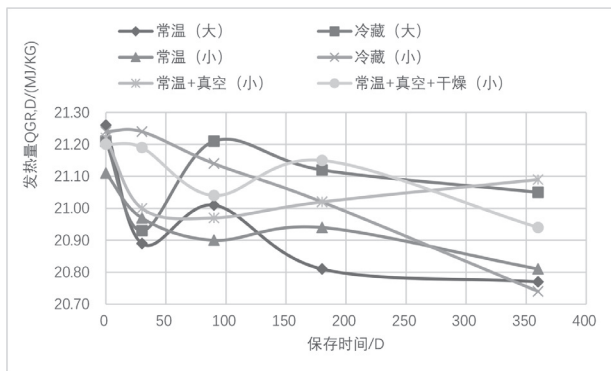


图8 样品HM002的发热量变化

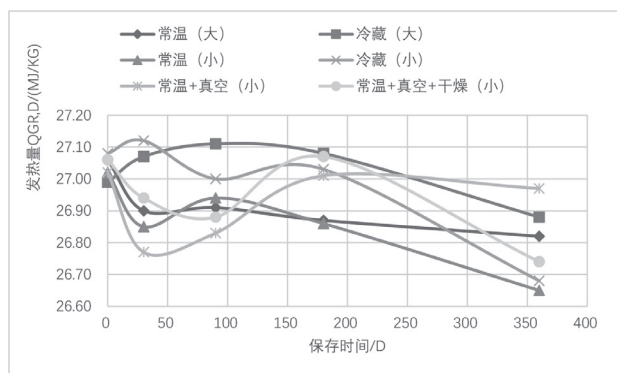


图9 样品HM003的发热量变化

3 结论

无论常温下保存的50 g (200 g) 瓶装样品〔常温 (大)〕和1次性使用的10 g (30 g) 小包装样品〔常温 (小)、常温+真空 (小)、常温+真空+干燥 (小)〕, 还是低温冷藏保存的50 g (200 g) 瓶装样品〔冷藏 (大)〕和1次性使用的10 g (30 g) 小包装样品〔冷藏 (小)〕, 样品在360d保存期间内的特性值灰分、全硫和发热量没有发生统计学意义的变化, 测定结果未见方向性变化。此结果可对褐煤存储稳定性研究提供参考借鉴。

参考文献

- [1] 朱训. 中国矿情 (第一卷 总论·能源矿产) [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 27.
- [2] GB/T 474-2008, 煤样的制备方法[S].
- [3] GB/T 212-2008, 煤的工业分析方法[S].
- [4] GB/T 214-2008, 煤中全硫的测定方法[S].
- [5] GB/T 213-2008, 煤的发热量测定方法[S].
- [6] GB/T 27417-2017, 合格评定化学分析方法确认和验证指南[S].
- [7] GB/T 4883-2008, 数据的统计处理和解释正态样本离群值的判断和处理[S].