

MEITAN SHIYAN FANGFA BIAOZHUN JIQI SHUOMING

煤炭试验方法 标准及其说明

(第4版)

韩立亭 主编



中国质检出版社
中国标准出版社

TD82-65
10-4

煤炭试验方法标准及其说明

(第4版)

韩立亭 主编

中国质检出版社
中国标准出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

煤炭试验方法标准及其说明/韩立亭主编. —4 版. —北京:中国标准出版社,2015. 7
ISBN 978-7-5066-7824-7

I. ①煤… II. ①韩… III. ①煤炭工业-标准-汇编-中国②煤炭工业-标准-说明-中国 IV. ①TD82-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 002935 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 41.5 字数 1 236 千字
2015 年 7 月第四版 2015 年 7 月第五次印刷

*

定价 130.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

编审委员会名单

主 编 韩立亭

副主编 段云龙 皮中原

编 者(以姓氏笔画为序)

马淑英	王 萍	王广育	王文亮	王丽华
王杰玲	王秋湘	王润叶	尹治业	邓秀敏
叶道敏	孙 刚	皮中原	安丰刚	刘良騫
刘建宁	刘淑云	龙亚平	朱振忠	朱春生
李英华	李宏图	李 婷	李家铸	邢秀云
陈 鹏	陈文敏	陈怀珍	陈宝华	张云洪
张克芮	张秀仪	邱 蔚	孟宪英	孟昭祥
罗隽飞	段云龙	姚恩题	施玉英	杨华玉
贾 延	高干亮	韩立亭	傅 丛	隋 艳
夏慧丽	谢恩情	鲍世齐		

审 定 李英华 张克芮

前 言

标准化是组织和管理现代化生产的重要手段之一,是联系科研、设计、生产、流通和使用等方面的技术纽带。为了发展生产,提高产品质量,合理利用资源,以及环境保护、安全及健康,促进公平贸易的发展,无论是工业发达国家,还是发展中国家,都十分重视标准化工作。

我国煤炭资源丰富,分布广,品种齐全,还有些是国内外著名的特殊煤种,因此,对于各种煤的基本性质研究内容也十分丰富,从而为研究制定有关煤炭分类和煤炭试验方法标准,提供了更有利的条件。

我国煤炭试验方法标准的发展,可分为三个阶段。20世纪60年代初至70年代初为起步阶段。它以1964年我国制定的第一批共18个国家标准为代表。这些标准完全仿效当时的苏联标准,试验基础不够。70年代至80年代末为发展阶段,该阶段共制修订43项国家标准和行业标准,使我国煤炭试验方法标准形成了从采样、制样到化验的完整体系。它们是在广泛参考欧美标准,充分进行试验后制修订的。80年代末以后为走向国际阶段。在我国“全面采用国际标准”方针指导下,煤炭试验方法标准化制定了“全面向国际标准靠拢、研究制定具有自己特色的方法和标准,打入国际标准”的目标,在对已制定的标准进行多次修订,使之与ISO标准一致的同时,积极研究制定ISO尚没有或正在进行制定的标准。截至2014年,我国共制定煤炭试验方法国家标准75项(含水煤浆试验方法8项),煤炭行业标准共20项(含型煤采制化10项);另外还有固体生物质燃料试验方法,标准物质研制使用,仪器技术条件、验收导则和检定规程类国家标准24项和行业标准24项,标准总数达到140项。这样,我国在本领域的标准在数量上超过了ISO标准,在技术上全面达到了ISO水平,有的还在国际上处于领先地位,其中3项已被ISO采用。

我国的煤炭试验方法标准在技术上丰富多彩,有经典重量法、容量法、光学法和电学法,有以经典法为基础的自动和半自动仪器法,还有现代物理-化学方法。每个标准都是在充分调查研究国际和主要产煤国标准、精心试验和广泛征求意见的基础上制修订的,既有理论依据又有试验基础。如此保证了各项标准的科学性和可行性,在我国各有关行业和部门得到了广泛应用。

1980年、1992年和2004年煤炭科学研究总院煤炭分析实验室(即原北京煤化学研究所分析室)曾3次编写了《煤炭试验方法标准及其说明》(1980年版为《煤炭试验方法标准说明汇编》),本次为第4次编写。

本书包括截至 2014 年底出版的 66 项现行有效的煤炭试验方法标准的制、修订说明。“标准制修订说明”均根据作者长期从事煤炭试验方法标准制、修订工作的研究成果编写,包括每个煤炭试验方法的基本原理、适用范围以及主要条款制、修订的理论基础和试验依据,同时还给出了与国际标准 and 世界主要产煤国标准主要试验条件和技术指标的比较。这些内容对正确理解、掌握和执行煤炭试验方法国家或行业标准,出具科学准确的试验数据,指导煤炭的合理开采和利用,以及环保和节能都有至关重要的意义。本书是一本较全面、系统地阐述煤炭试验方法技术的工具书和参考书。

本次修订根据 2003 年以后发布的新的煤炭试验方法标准补充修改了有关内容,同时增加了“测定烟煤粘结指数专用无烟煤技术条件(GB/T 14181—2010)”,“煤炭机械化采样 第 1 部分:采样方法(GB/T 19494.1—2004)”“煤炭机械化采样 第 2 部分:煤样的制备(GB/T 19494.2—2004)”“煤炭机械化采样 第 3 部分:精密度测定和偏倚试验(GB/T 19494.3—2004)”“煤炭在线分析仪测量性能评价方法(GB/T 19952—2005)”“煤的塑性测定 恒力矩吉氏塑性仪法(GB/T 25213—2010)”“煤中全硫测定 红外光谱法(GB/T 25214—2010)”“煤的工业分析方法 仪器法(GB/T 30732—2014)”“煤中碳氢氮的测定

仪器法(GB/T 30733—2014)”“煤灰中主要及微量元素的测定方法——电感耦合等离子体原子发射光谱法(MT/T 1014—2006)”“煤和焦炭灰中常量和微量元素测定方法 X 荧光光谱法(MT/T 1086—2008)”“移动煤流机械化采样系统检查导则(MT/T 1089—2008)”共 12 章内容。删除了第 3 版“生产煤样采取方法(GB 481—1993)说明”等 5 章。其中 3 章因标准整合[“GB/T 4634—1996《煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法(原子吸收分光光度法)》”内容并入“GB/T 1574—2007《煤灰成分分析方法》”中,“GB/T 15334—1994《煤的水分测定方法 微波干燥法》”内容并入“GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》”中,“GB/T 15460—2003《煤中碳和氢的测定方法 电量-重量法》”内容并入“GB/T 476—2008《煤中碳和氢的测定方法》”中]标准号被取消而删除,但其内容均并入了相关标准说明中;另外“少量煤样烟煤胶质层指数测定方法说明(MT/T 29—1977)”因该标准被撤销而被删除。

本书在编委会全体人员和出版社编辑的共同努力下完成。在此,对编写和出版本书提供帮助的所有人员表示最诚挚的谢意。对本书中出现的错误和存在的不足之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2014 年 9 月

编写说明

本书介绍了截至 2014 年底,我国制定的 61 项煤炭试验方法国家标准和 5 项行业标准的制定和修订的理论和试验依据。为使读者对国际上的煤炭试验方法有所了解,书中还扼要地列表介绍了国际标准化组织和各主要工业国的相应标准。书中各标准与其单行本在技术上完全一致,具有同等效力,但标准说明部分不具有规范作用。

为了便于阅读,各章的“条文说明”部分都按相应标准的条款顺序依次阐述,不需要说明的条款除外。书写方式是先将欲说明的标准条文(包括条款号)用文字框引出,然后加以解释。例如:

6.1 煤样

粒度 $<13\text{ mm}$ 的全水分煤样,煤样不少于 3 kg;粒度 $<6\text{ mm}$ 的煤样,煤样不少于 1.25 kg。

【条文说明】

为与 GB/T 19494. 2—2004《煤炭机械化采样 第 2 部分:煤样的制备》和 GB 474—2008《煤样的制备方法》保持一致,在 GB/T 211—2007 中, $<13\text{ mm}$ 样品的留样量由 2 kg 改为 3 kg, $<6\text{ mm}$ 煤样量由 500 g 改为 1.25 kg。

此外,部分单行本中的技术或印刷错误在本书的相关标准说明中以单列一节“错误更正”的方式加以勘正。

目 录

第 1 章	煤中全水分的测定方法(GB/T 211—2007)	1
第 2 章	煤的工业分析方法(GB/T 212—2008)	11
第 3 章	煤的发热量测定方法(GB/T 213—2008)	40
第 4 章	煤中全硫的测定方法(GB/T 214—2007)	57
第 5 章	煤中各种形态硫的测定方法(GB/T 215—2003)	73
第 6 章	煤中磷的测定方法(GB/T 216—2003)	82
第 7 章	煤的真相对密度测定方法(GB/T 217—2008)	86
第 8 章	煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法(GB/T 218—1996)	90
第 9 章	煤灰熔融性的测定方法(GB/T 219—2008)	99
第 10 章	煤对二氧化碳化学反应性的测定方法(GB/T 220—2001)	113
第 11 章	煤样的制备方法(GB 474—2008)	121
第 12 章	商品煤样人工采取方法(GB 475—2008)	134
第 13 章	煤中碳和氢的测定方法(GB/T 476—2008)	152
第 14 章	烟煤胶质层指数测定方法(GB/T 479—2000)	172
第 15 章	煤的铝甑低温干馏试验方法(GB/T 480—2010)	180
第 16 章	煤层煤样采取方法(GB/T 482—2008)	183
第 17 章	煤炭分析试验方法一般规定(GB/T 483—2007)	187
第 18 章	煤的格金低温干馏试验方法(GB/T 1341—2007)	196
第 19 章	煤的结渣性测定方法(GB/T 1572—2001)	203
第 20 章	煤的热稳定性测定方法(GB/T 1573—2001)	212
第 21 章	煤灰成分分析方法(GB/T 1574—2007)	219
第 22 章	褐煤的苯萃取物产率测定方法(GB/T 1575—2001)	258
第 23 章	煤的可磨性指数测定方法 哈德格罗夫法(GB/T 2565—2014)	266
第 24 章	低煤阶煤的透光率测定方法(GB/T 2566—2010)	273
第 25 章	煤中砷的测定方法(GB/T 3058—2008)	286
第 26 章	煤中氯的测定方法(GB/T 3558—2014)	297
第 27 章	煤质及煤分析有关术语(GB/T 3715—2007)	307
第 28 章	煤的最高内在水分测定方法(GB/T 4632—2008)	314
第 29 章	煤中氟的测定方法(GB/T 4633—2014)	323
第 30 章	烟煤黏结指数测定方法(GB/T 5447—2014)	330
第 31 章	烟煤坩埚膨胀序数的测定 电加热法(GB/T 5448—2014)	341
第 32 章	烟煤罗加指数测定方法(GB/T 5449—1997)	347
第 33 章	烟煤奥阿膨胀计试验(GB/T 5450—2014)	356
第 34 章	煤的镜质体反射率显微镜测定方法(GB/T 6948—2008)	361
第 35 章	煤的视相对密度测定方法(GB/T 6949—2010)	372
第 36 章	煤中矿物质的测定方法(GB/T 7560—2001)	378
第 37 章	煤中锆的测定方法(GB/T 8207—2007)	385
第 38 章	煤中镓的测定方法(GB/T 8208—2007)	392
第 39 章	煤中腐植酸产率测定方法(GB/T 11957—2001)	397
第 40 章	测定烟煤粘结指数专用无烟煤技术条件(GB/T 14181—2010)	406

第 41 章	煤的磨损指数测定方法(GB/T 15458—2006)	415
第 42 章	煤的落下强度测定方法(GB/T 15459—2006)	423
第 43 章	煤中硒的测定方法 氢化物发生原子吸收法(GB/T 16415—2008)	427
第 44 章	褐煤中溶于稀盐酸的钠和钾测定用的萃取方法(GB/T 16416—2007)	434
第 45 章	煤中铬、镉、铅的测定方法(GB/T 16658—2007)	439
第 46 章	煤中汞的测定方法(GB/T 16659—2008)	446
第 47 章	煤和焦炭试验可替代方法确认准则(GB/T 18510—2001)	452
第 48 章	煤的着火温度测定方法(GB/T 18511—2001)	456
第 49 章	商品煤质量抽查和验收方法(GB/T 18666—2014)	461
第 50 章	烟煤相对氧化度测定方法(GB/T 19224—2003)	485
第 51 章	煤中铜、钴、镍、锌的测定方法(GB/T 19225—2003)	490
第 52 章	煤中钒的测定方法(GB/T 19226—2003)	494
第 53 章	煤中氮的测定方法(GB/T 19227—2008)	500
第 54 章	煤炭机械化采样 第 1 部分:采样方法(GB/T 19494.1—2004)	515
第 55 章	煤炭机械化采样 第 2 部分:煤样的制备(GB/T 19494.2—2004)	526
第 56 章	煤炭机械化采样 第 3 部分:精密度测定和偏倚试验(GB/T 19494.3—2004)	534
第 57 章	煤炭在线分析仪测量性能评价方法(GB/T 19952—2005)	546
第 58 章	煤的塑性测定 恒力矩吉氏塑性仪法(GB/T 25213—2010)	553
第 59 章	煤中全硫测定 红外光谱法(GB/T 25214—2010)	566
第 60 章	煤的工业分析方法 仪器法(GB/T 30732—2014)	581
第 61 章	煤中碳氢氮的测定 仪器法(GB/T 30733—2014)	591
第 62 章	商品煤含矸率和限下率的测定方法(MT/T 1—2007)	604
第 63 章	煤中铀的测定方法(MT/T 384—2007)	610
第 64 章	煤灰中主要及微量元素的测定方法——电感耦合等离子体原子发射光谱法 (MT/T 1014—2006)	618
第 65 章	煤和焦炭灰中常量和微量元素测定方法 X 荧光光谱法(MT/T 1086—2008)	624
第 66 章	移动煤流机械化采样系统检查导则(MT/T 1089—2008)	633
第 67 章	煤炭试验方法精密度的确定和不同试验方法的对比	639

第 1 章 煤中全水分的测定方法

(GB/T 211—2007)

1.1 概述

煤中全水分是评价煤炭质量和数量的质量指标。它是指在采样状态下,包括外在水分和内在水分的总水分含量。在煤炭生产、贸易和加工利用中都必须测定这项指标。

国家标准《煤中全水分的测定方法》于 1963 年制定(GB 211—1963),并于 1979 年进行了第一次修订(GB 211—1979),1984 年进行了第二次修订(GB 211—1984),1996 年进行了第三次修订(GB/T 211—1996)。本次修订为第四次修订(GB/T 211—2007)。

GB 211—1979 包括两种方法:一种为一步法,粒度小于 3 mm 煤样,烟煤、无烟煤在(105~110)℃下干燥,褐煤在(145±5)℃下干燥。另一种为两步法,粒度小于 13 mm 的煤样,先于(70~80)℃下干燥测定外在水分,然后将煤样破碎到小于 3 mm,烟煤、无烟煤在(105~110)℃下、褐煤在(145±5)℃下干燥。

GB 211—1984 包括三种方法:A 法,粒度小于 13 mm 的煤样,在(105~110)℃下、于空气中干燥至质量恒定。B 法,粒度小于 13 mm 的煤样,在(145±5)℃下、于空气流中干燥至质量恒定。C 法,粒度小于 6 mm 的煤样,在(145±5)℃下、于空气流中干燥至质量恒定。

GB/T 211—1996 包括五种方法:A 法,粒度小于 6 mm 的煤样,在(105~110)℃下、于氮气流中干燥至质量恒定。B 法,粒度小于 6 mm 的煤样,在(105~110)℃下、于空气中干燥至质量恒定。C 法,微波加热干燥法。D 法,一步法:粒度小于 13 mm 的煤样,在(105~110)℃下、于空气中干燥至质量恒;两步法:粒度小于 13 mm 的煤样,先于不高于 50 ℃下干燥测定外在水分,然后将煤样破碎到小于 6 mm,在(105~110)℃下、于空气中干燥测定内在水分。

GB/T 211—2007 包括五种方法:方法 A,两步法,包括两种方法:两方法均为用粒度小于 13 mm 的煤样,先于不高于 40 ℃下干燥测定外在水分,然后将煤样破碎到小于 3 mm,在(105~110)℃下,方法 A1 于氮气流中干燥测定内在水分,方法 A2 于空气中干燥测定内在水分。方法 B,一步法,也包括两种方法:方法 B1,粒度小于 6 mm 的煤样,在(105~110)℃下、于氮气流中干燥至质量恒定;方法 B2,粒度小于 13 mm(或小于 6 mm)的煤样,在(105~110)℃下、于空气流中干燥至质量恒定。方法 C,微波干燥法。

1.2 标准适用范围和修订要点

1.2.1 标准的适用范围

本标准中在氮气流中干燥的方法(方法 A1 和方法 B1)适用于所有煤种;在空气流中干燥的方法(方法 A2 和方法 B2)适用于烟煤和无烟煤;微波干燥法(方法 C)适用于褐煤和烟煤。

1.2.2 标准的历次修订内容

国际上常用的全水分测定标准方法有:(1)直接容量法,也称蒸馏法,煤样与有机溶剂共沸蒸馏,根据蒸馏液中水的体积测定煤中水分;(2)间接重量法,煤样在(105~110)℃温度下、于氮气或空气流中干燥至质量恒定。对水分高的煤,则先在比室温高(10~15)℃、但不超过 40 ℃下干燥测定外在水分,然后在(105~110)℃下干燥测定内在水分。蒸馏法和在氮气流中干燥法被认为是比较准确的方法,特别是对年轻煤而言,它可防止煤样氧化而使测定结果偏低。但由于蒸馏法要用较多的试样,而且使用有毒和易燃的甲苯或二甲苯,后来又发现甲苯蒸馏和二甲苯蒸馏的结果不一致,因此,蒸馏法测定全水分的国际标准

于前些年被正式撤销。通氮法因要使用高纯氮气,在20世纪90年代以前,我国一般厂矿实验室还不易得到高纯氮,加之通氮干燥法相比空气干燥法试验成本高、效率低,我国标准早期也没有采用该方法,仅采用了空气干燥法。当时为了防止年轻煤的氧化,采用了一种提高加热温度(145℃)、缩短加热时间的纯经验性方法。后随着我国经济的发展,全国各类煤炭实验室获得高纯氮并不困难,因此90年代以后,我国的全水分测定方法国家标准中删除了145℃加热干燥法,采用了通氮干燥法。

1.2.2.1 GB 211—1984 主要修订内容

- (1) 取消了13 mm→3 mm粒度煤样的全水分测定两步法;
- (2) 增加了粒度<13 mm煤样的全水分测定一步法;
- (3) 将GB 211—1979中快速测定方法的煤样粒度由3 mm改为6 mm。

1.2.2.2 GB/T 211—1996 主要修订内容

在GB 211—1984执行过程中,发现有如下问题:

(1) 该标准的C法用粒度小于6 mm的煤样进行测定,但标准中没有对6 mm粒度煤样的制备条件作限制,致使煤样在制备过程中失去部分水分,造成C法测定结果偏低。

(2) B法和C法为经验方法。它们以年轻煤在较高温度(145℃)下干燥较短时间,使煤样因氧化而增加的质量和因分解而减少的质量互相抵消为方法基础。这种方法的科学性比较欠缺,除前苏联国家标准曾采用外,没有任何国家用作国家标准方法。

(3) 该标准排除了GB 211—1979中的两步法,这是国际上公认的比较可靠、也常用于仲裁分析的方法,不合理。

GB/T 211—1996在GB 211—1984的基础上,参考ISO 589《硬煤 全水分测定》和ISO 5068.1《褐煤 全水分测定 间接重量法》,同时吸收了微波加热法而修订,其修订要点如下:

- (1) 取消了GB 211—1984中的B法和C法(145℃下干燥);
- (2) 增加了通氮干燥法和微波干燥法;
- (3) 恢复了两步法;
- (4) 按GB/T 483—1987《煤质分析试验方法一般规定》和我国法定计量单位修改了名词、术语、计量单位和符号。

1.2.2.3 GB/T 211—2007 主要修订内容

GB/T 211—2007对GB/T 211—1996的修订主要考虑了以下几个因素:

- ① 与ISO 589:2003《硬煤 全水分测定》靠近,结构尽量与其一致,技术内容尽量与其等效;
- ② 更准确、更合理的方法排列在前面;
- ③ 各方法中共同的内容抽出单列条目,使标准更加清晰、简练,便于使用;
- ④ 除1996版标准中的方法外,新增在氮气流中测定内在水分的两步法,并将其推荐为首选和仲裁方法。

GB/T 211—2007的主要修订内容如下:

- (1) 对标准结构进行了调整,使之与ISO 589:2003的结构基本一致;
- (2) <13 mm煤样量由2 kg改为3 kg,<6 mm煤样量由500 g改为1.25 kg;
- (3) 两步法中增加了在氮气流中测定内在水分的方法(方法A1),并指定该法为仲裁法;
- (4) 两步法中测定内在水分的煤样粒度由6 mm改为3 mm;
- (5) 两步法全水分含量的计算中增加了在特定情况下可用一般分析试验煤样水分 M_{ad} 代替内在水分 M_{inh} 来计算全水分的规定;
- (6) 增加了“前言”和“试验报告”两个章节。

1.3 主要条文说明

6.1 煤样

粒度<13 mm的全水分煤样,煤样不少于3 kg;粒度<6 mm的煤样,煤样不少于1.25 kg。

【条文说明】

为与 GB/T 19494.2—2004《煤炭机械化采样 第 2 部分：煤样的制备》和 GB 474—2008《煤样的制备方法》保持一致，在 GB/T 211—2007 中， $<13\text{ mm}$ 样品的留样量由 2 kg 改为 3 kg， $<6\text{ mm}$ 煤样量由 500 g 改为 1.25 kg。但因为用 $<6\text{ mm}$ 样品测定全水分只需称量 10 g，很多实验室认为水分试验样品 1.25 kg 过多，称取分析试样前不易充分混合均匀。实际上，实验室可以进行 500 g 试验样品和 1.25 kg 试验样品的全水分测定对比试验，如果大量样品比对试验结果一致，则可在制样过程中缩取 500 g 试样，作为 $<6\text{ mm}$ 样品的全水分试验样品；如果结果有显著性差异，则还应按标准规定留取 1.25 kg 全水分试验样品。

6.2 煤样的制备

【条文说明】

(1) 煤样的粒度

从理论上讲，如煤样在制备过程中水分不损失，则粒度小的煤样，由于表面积大，表面水分容易蒸发及包藏水分容易排出而可能得到较高的水分测定结果。但是，由于制样、特别是破碎过程中难以避免水分损失，往往使小颗粒煤的水分测定值低于大颗粒煤。对此，标准修订过程中进行了以下对比试验：

取 60 kg 粒度小于 25 mm 的煤样，用颚式破碎机破碎到粒度小于 13 mm，稍加推掺后用 9 点法取出 3 份各 2 kg 左右煤样，然后用颚式破碎机将其中 2 份分别破碎到粒度小于 6 mm 和 3 mm，分别测定这三种粒度煤样的水分。试验结果列于表 1-1。

表 1-1 不同粒度煤样水分测定值

样号	一步法($<13\text{ mm}$)	一步法($<6\text{ mm}$)	一步法($<3\text{ mm}$)	$d_{(13)-(3)}$	$d_{(13)-(6)}$	$d_{(6)-(3)}$
1	16.54	16.52	16.44	0.10	0.02	0.08
2	12.75	11.96	11.17	1.58	0.79	0.79
3	11.94	10.65	9.94	2.00	1.29	0.71
4	11.26	10.24	9.90	1.36	1.02	0.34
5	11.10	10.54	10.22	0.88	0.56	0.26
6	10.91	8.98	8.58	2.33	1.93	0.40
7	10.69	9.83	9.08	1.61	0.86	0.75
8	10.55	10.45	9.22	1.33	0.10	1.23
9	10.54	9.79	9.49	1.05	0.57	0.48
10	9.60	9.60	9.06	0.54	0.00	0.54
11	8.29	7.71	7.14	1.15	0.58	0.57
12	8.17	7.58	7.12	1.06	0.59	0.46
13	7.65	7.46	7.26	0.39	0.19	0.20
14	5.68	5.14	5.19	0.49	0.54	0.05
15	5.44	5.04	5.13	0.31	0.10	0.09
16	5.23	5.08	4.72	0.51	0.15	0.36
17	4.74	4.28	4.28	0.46	0.46	0.00
18	4.64	4.24	4.26	0.38	0.40	0.02
19	3.84	3.74	3.74	0.10	0.10	0.00
20	3.10	2.72	2.80	0.30	0.38	0.08
21	2.60	2.34	2.44	0.16	0.26	0.10
$\bar{d}$				0.86	0.52	0.33



续表 1-1

样号	一步法(<13 mm)	一步法(<6 mm)	一步法(<3 mm)	$d_{(13)-(3)}$	$d_{(13)-(6)}$	$d_{(6)-(3)}$
s_d				0.648	0.471	0.360
t				6.088	5.048	4.143
$t_{0.05}$				2.080	2.080	2.080
D				0.86 ± 1.35	0.52 ± 0.98	0.33 ± 0.75

由表 1-1 所列结果可见<6 mm 和<3 mm 粒度试样的水分显著低于<13 mm 粒度试样的水分,而<3 mm 粒度试样的水分又显著低于<6 mm 粒度试样的水分。

为避免制样过程中水分损失,标准修订中采用了一种气流内循环密封式锤式破碎机将<13 mm 粒度的试样破碎成<6 mm 试样。试验结果(见表 1-2)证明,在此条件下<6 mm 试样的水分和<13 mm 试样的水分无显著差异。

表 1-2 密封式破碎机制样两种粒度的全水分测定结果

煤样 序号	$M_t/\%$		d_{13-6}	煤样 序号	$M_t/\%$		$d_{(13)-(6)}$
	粒度<13 mm	粒度<6 mm			粒度<13 mm	粒度<6 mm	
1	12.01	12.00	0.01	21	12.07	11.58	0.49
2	10.82	10.81	0.01	22	10.69	10.69	-0.27
3	16.15	15.99	0.16	23	9.85	10.05	-0.20
4	15.93	16.24	-0.26	24	9.35	9.49	-0.14
5	10.63	10.45	0.18	25	9.55	9.64	-0.09
6	10.93	10.85	0.08	26	7.10	7.34	-0.24
7	10.88	10.96	-0.08	27	12.52	12.17	0.35
8	11.04	10.72	0.32	28	11.33	11.30	0.03
9	10.33	10.53	-0.20	29	15.52	15.12	0.40
10	10.81	10.42	0.39	30	9.82	10.33	-0.51
11	10.80	10.97	-0.17	31	11.25	11.08	0.17
12	12.16	11.92	0.24	32	12.04	12.05	-0.01
13	10.07	10.22	-0.15	33	14.34	14.15	0.19
14	11.19	11.41	-0.22	34	12.69	12.56	0.13
15	9.39	9.68	-0.29	35	11.50	11.55	-0.05
16	10.73	10.86	-0.13	36	10.77	10.95	-0.18
17	8.73	9.07	-0.34	37	10.54	10.60	-0.06
18	6.71	7.05	-0.34	38	4.20	4.60	-0.40
19	13.05	13.01	0.04	39	7.92	8.02	-0.10
20	11.72	11.49	0.23	40	10.94	10.92	0.02
$\bar{d}$							-0.025
s_d							0.239
t							0.655
$t_{0.05}$							2.021
D							-0.025 ± 0.48

根据以上试验结果,同时考虑到水分较高的煤样难以破碎到<3 mm,因此,一步法测定全水分除用<13 mm试样外,还可用<6 mm 煤样(需证明破碎时没有明显水分损失),微波干燥法也采用<6 mm 试样。

(2) 破碎设备

在制备全水分煤样的整个过程中都应使用水分无明显损失的破碎设备,而且在将 3 kg 粒度小于 13 mm的煤样制成粒度小于 6 mm 的试样时,由于试样量少,破碎粒度小,所以这一点显得更加重要。

“水分无明显损失”是从数理统计的角度讲的;即在制样过程中不要求水分一点都不损失,只要求破碎后的煤样全水分测定结果与破碎前的测定结果经 *t* 检验无显著差异,或虽有显著差异,但置信范围较小。

7.1 方法 A(两步法)

7.1.1 外在水分(方法 A1 和 A2,空气干燥)

在预先干燥和已称量过的浅盘内迅速称取<13 mm 的煤样(500±10)g(称准至 0.1 g),平摊在浅盘中,于环境温度或不高于 40 ℃ 的空气干燥箱中干燥到质量恒定(连续干燥 1 h,质量变化不超过 0.5 g),记录恒定后的质量(称量至 0.1 g)。对于使用空气干燥箱干燥的情况,称量前需使煤样在试验室环境中重新达到湿度平衡。

【条文说明】

研究试验表明,某些年轻煤在高于 40 ℃ 的温度下加热较长的时间会发生氧化变质现象,导致水分测定结果不准,为与国际标准、美国 ASTM 标准以及其他国家的标准方法一致,在 GB/T 211—2007 中,将于干燥箱中测定外在水分的最高温度由 50 ℃ (GB/T 211—1996)改为 40 ℃ 。

外在水分是指煤样在环境中达到平衡时失去的水分,因此,全水分测定中的外在水分测定应使煤样在试验室大气中干燥到质量恒定。为加速这一过程,可以先在温度不高于 40 ℃ 的干燥箱或其他设备中干燥,但在称量之前必须将煤样在试验室环境中放置到其湿度与大气接近平衡,否则,在进一步制样过程中煤样会吸湿而使测定结果偏高。

7.1.2.1 立即将测定外在水分后的煤样破碎到粒度<3 mm,在预先干燥和已称量过的称量瓶内迅速称取(10±1)g 煤样(称准至 0.001 g),平摊在称量瓶中。

【条文说明】

GB/T 211—2007 将两步法中第二步测定内在水分煤样的粒度由 GB/T 211—1996 中的 6 mm 改为 3 mm,主要是为了与国际标准、美国 ASTM 及其他国家标准一致。煤样在达到空气干燥状态后,直接破碎到粒度<3 mm,水分将不会有明显损失。另外,粒度较小比粒度较大的煤样其内在水分更容易逸出完全,对某些结构非常致密的特殊煤样,用粒度<3 mm 的试样测定内在水分更适宜。

在 GB 211—1984 修订时,曾做过全水分测定快速法(145 ℃ 下干燥)用<6 mm 和<3 mm 试样的比对试验,28 个煤样,包括褐煤、烟煤和无烟煤,全水分 3%~14%,煤样直接破碎到<3 mm 与直接破碎到<6 mm 相比,全水分测定结果间虽有显著性差异,但差异较小,基本不超过同一化验室允许差(见表 1-3)。由此推测,对于经过外水测定、与环境湿度达到平衡后的煤样,两者之间的差异会更小。

表 1-3 两种粒度试样的全水分测定结果比较表(快速法)

序号	煤种	方法 C(145 ℃干燥)		<i>d</i>
		<i>M_t</i> / %		
		<6 mm	<3 mm	
1	无烟煤	5.2	5.1	0.1
2	无烟煤	6.2	6.2	0
3	无烟煤	7.0	6.7	0.3

续表 1-3

序号	煤种	方法 C(145 ℃干燥)		d
		M _t /%		
		<6 mm	<3 mm	
4	无烟煤	6.6	6.5	0.1
5	无烟煤	5.2	5.2	0
6	无烟煤	5.8	5.7	0.1
7	无烟煤	6.6	6.8	−0.2
8	无烟煤	5.7	5.3	0.4
9	无烟煤	4.1	4.0	0.1
10	无烟煤	6.3	6.3	0
11	烟煤	3.4	3.2	0.2
12	烟煤	6.1	5.6	0.5
13	烟煤	3.3	3.3	0
14	褐煤	34.6	34.2	0.4
15	褐煤	30.4	30.4	0
16	褐煤	28.9	28.8	0.1
17	褐煤	41.4	40.9	0.5
18	褐煤	37.0	36.9	0.1
19	褐煤	21.3	21.0	0.3
20	褐煤	21.4	21.5	−0.1
21	褐煤	36.6	36.2	0.4
22	褐煤	28.9	28.6	0.3
23	褐煤	27.6	27.3	0.3
24	褐煤	22.4	22.1	0.3
25	褐煤	22.7	22.5	0.2
26	褐煤	23.1	23.2	−0.1
27	褐煤	25.0	24.8	0.2
28	褐煤	24.5	24.4	0.1

7.1.2 内在水分(方法 A1,通氮干燥)和 7.2.1 方法 B1(通氮干燥)

【条文说明】

在氮气流中干燥煤样,是为了防止煤样在受热过程中被空气氧化使水分测定结果偏低。直接容量法(煤样与甲苯或二甲苯共沸蒸馏)虽然也可防止煤样氧化,但由于:①这两种试剂有毒且易燃;②对年轻煤,两种试剂的测定结果不一致;③甲苯和二甲苯与水有一定的互溶性,加上一般蒸馏液接收管刻度粗,读数难准使测定结果的准确度和精密度下降,故国际上已很少采用。

国际标准(ISO)、英国标准(BS)、澳大利亚标准(AS)都明确规定,通氮干燥法适用于各种煤的水分测定,只有不易氧化的高煤化程度煤才可用空气干燥法。因此,GB/T 211—2007 将方法 A1 列为第一种方法,适用于所有煤种,并作为仲裁方法;同时也列为一步法中的第一种方法(B1)。



7.1.4 结果计算

按式(3)计算煤中全水分:

$$M_t=M_f+\frac{100-M_f}{100}\times M_{inh} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- M_t ——煤样的全水分,用质量分数表示,%;
- M_f ——煤样的外在水分,用质量分数表示,%;
- M_{inh} ——煤样的内在水分,用质量分数表示,%。

如试验证明,按 GB/T 212 测定的一般分析试验煤样水分(M_{ad})与按本标准测定的内在水分(M_{inh})相同,则可用前者代替后者;而对某些特殊煤种,按本标准测定的全水分会低于按 GB/T 212 测定的一般分析试验煤样水分,此时应用两步法测定全水分并用一般分析试验煤样水分代替内在水分。

【条文说明】

GB/T 211—2007 中的这一规定基本与国际标准一致;在全水分测定的长期实践中观察到,时常会出现用粒度<3 mm 煤样测定的内在水分 M_{inh} 值等于或低于用粒度<0.2 mm 煤样测定的一般分析试验煤样水分 M_{ad} 的现象,特别是对于某些年老无烟煤和少数年老烟煤;另外,某些煤样的一步法全水分测定值 M_t (无论是用<13 mm 试样还是用<6 mm 试样)低于一般分析试验煤样水分 M_{ad} 值的情况也时有出现,因此,标准做出了上述规定。

7.2.2 方法 B2(空气干燥)

7.2.2.1 粒度<13 mm 煤样的全水分测定

【条文说明】

在 GB/T 211 的制、修订过程中,曾进行过粒度<13 mm 煤样两步法(方法 A2)和一步法测定全水分(方法 B2 中的第一种)结果的比对试验。经用 124 个原煤和精煤样(全水分为 3%~14%)的对比试验(部分结果见表 1-4),两个方法全水分测定结果的差值(两步法减一步法)平均值为 0.039%,差值的标准差为 0.268, t 值为 1.620, t 临界值 $t_{0.05,123}$ 为 1.960,差值的 95%置信概率范围为 0.039±0.525 3,即-0.49~0.57,证明两个方法全水分测定结果无显著性差异,一步法可以代替两步法。

表 1-4 一步法和两步法试验结果对比(烟煤)

序号	$M_t/\%$		$d_{(I)-(II)}$	序号	$M_t/\%$		$d_{(I)-(II)}$
	两步法(I)	一步法(II)			两步法(I)	一步法(II)	
1	7.0	6.9	0.1	12	10.0	10.0	0
2	7.7	7.3	0.4	13	6.8	7.0	-0.2
3	9.8	9.9	-0.1	14	7.2	7.4	-0.2
4	9.2	9.3	-0.1	15	7.1	7.2	-0.1
5	6.9	6.7	0.2	16	7.9	7.8	0.1
6	6.7	6.8	-0.1	17	9.3	9.2	0.1
7	7.2	7.2	0	18	8.7	8.7	0
8	7.8	7.9	-0.1	19	6.8	6.7	0.1
9	8.4	8.9	-0.5	20	6.6	6.9	-0.3
10	9.5	9.7	-0.2	21	6.9	7.3	-0.4
11	6.4	6.5	-0.1	22	6.6	7.5	-0.9



续表 1-4

序号	$M_t/\%$		$d_{(I)-(II)}$	序号	$M_t/\%$		$d_{(I)-(II)}$
	两步法(I)	一步法(II)			两步法(I)	一步法(II)	
23	7.5	7.8	-0.3	27	8.4	8.4	0
24	8.7	8.8	-0.1	28	7.1	6.9	0.2
25	8.6	8.8	-0.2	29	7.7	7.5	0.2
26	8.4	8.3	0.1	30	7.9	7.8	0.1

8 方法的精密度

【条文说明】

在修订 GB 211—1979、形成 GB 211—1984 的过程中,曾进行过确定实验室内允许差(重复性限)的试验,结果统计如下:

(1) 试样粒度<6 mm 的全水分重复测定允许差(重复性限)

通过对 119 个煤样($M_t<10\%$ 的 56 个, $M_t>10\%$ 的 63 个)重复测定结果的数理统计, $M_t<10\%$ 的标准差为 0.10%,在 95%置信概率下的最大允许差(重复性限)为 0.29%; $M_t>10\%$ 的标准差为 0.09%,重复性限为 0.27%。

(2) 试样粒度<13 mm 的全水分(方法 A,一步法,105℃~110℃下干燥至质量恒定)重复测定允许差(重复性限)

通过对 133 个煤样($M_t<10\%$ 的 82 个, $M_t>10\%$ 的 51 个)重复测定结果的数理统计, $M_t<10\%$ 的标准差为 0.12%,在 95%置信概率下的最大允许差(重复性限)为 0.34%; $M_t>10\%$ 的标准差为 0.16%,重复性限为 0.45%。

根据以上试验数据的统计结果,GB 211—1984 规定全水分测定结果的允许差(重复性限)为: $M_t<10\%$ 时为 0.4%; $M_t\geq 10\%$ 时为 0.5%。

在修订 GB 211—1984、形成 GB/T 211—1996 的过程中,对方法的精密度又补充了部分验证试验。根据表 1-6 的结果,分别统计了<6 mm 煤样通氮干燥法和微波干燥法全水分测定结果的重复性限,如表 1-5 所示。

表 1-5 全水分测定结果统计

统 计 项	通氮干燥法		微波干燥法	
	$M_t<10\%$	$M_t\geq 10\%$	$M_t<10\%$	$M_t\geq 10\%$
$ \overline{d} $	0.024	0.220	0.047	0.14
$s_r = \sqrt{\sum d^2/2n}$	0.022 2	0.195 4	0.037 9	0.124 9
$t_{0.05}$	2.228	2.262	2.228	2.262
$\sqrt{2}t_{0.05} s_r$	0.07	0.62	0.12	0.40

表 1-5 中的数据表明,两种方法的全水分测定值的重复性与 GB 211—1984 规定值基本一致,而 ISO 589《硬煤 全水分测定》和 ISO 5068《褐煤和柴煤 水分测定 间接重量法》规定的重复性限都为 0.5%,鉴此,本修订版的全水分测定的重复性限保持 GB 211—1984 规定值。

附录 A 方法 C(微波干燥法)测定煤中全水分