

# 第五篇

## 电力用煤的煤质质量控制

# 第一章 煤炭特性与电力生产的关系

## 第一节 火电厂燃煤

### 一、火电厂生产过程简介

电能具有远距离输送,使用方便,用途十分广泛等优点。因此电力工业在我国国民经济中处于优先发展地位。目前世界总发电量中以煤炭为燃料的约占 70%,据 1995 年统计材料表明,我国火力发电量占发电总量的比例也大致接近这一水平。火力发电厂是生产电能的现代化企业,自动化程度高,技术复杂,其生产过程中的各个环节必须“各尽其能”,有序地协调配合才能发挥其最大效益。电能生产简要过程是,由供煤带式输送机将煤送入磨煤机(低速、中速或高速)磨制成粉,达到经济细度要求的煤粉被空气预热器加热过的热风携带经喷燃器,吹入炉膛内燃烧,燃烧生成的产物,一部分由于引风机的作用流经过热器、省煤器、空气预热器进行换热作用,最后进入除尘器,将其中的细小飞灰捕捉下来排入冲灰沟,而烟气则经烟囱排入大气;另一部分粗大灰渣则沉降到渣斗也排入冲灰沟。与此同时,煤粉燃烧所释放的热量用于加热水冷壁内的经化学处理过的水,使之变成饱和蒸汽,此饱和蒸汽汇集后进入过热器加热,使之达到额定的温度和压力,以推动透平机,透平机又带动发电机产生电能,通过厂主变器升压后并入电网,供工农业生产 and 人民生活的需要。图 5-1-1 为燃煤火电厂生产过程示意图。

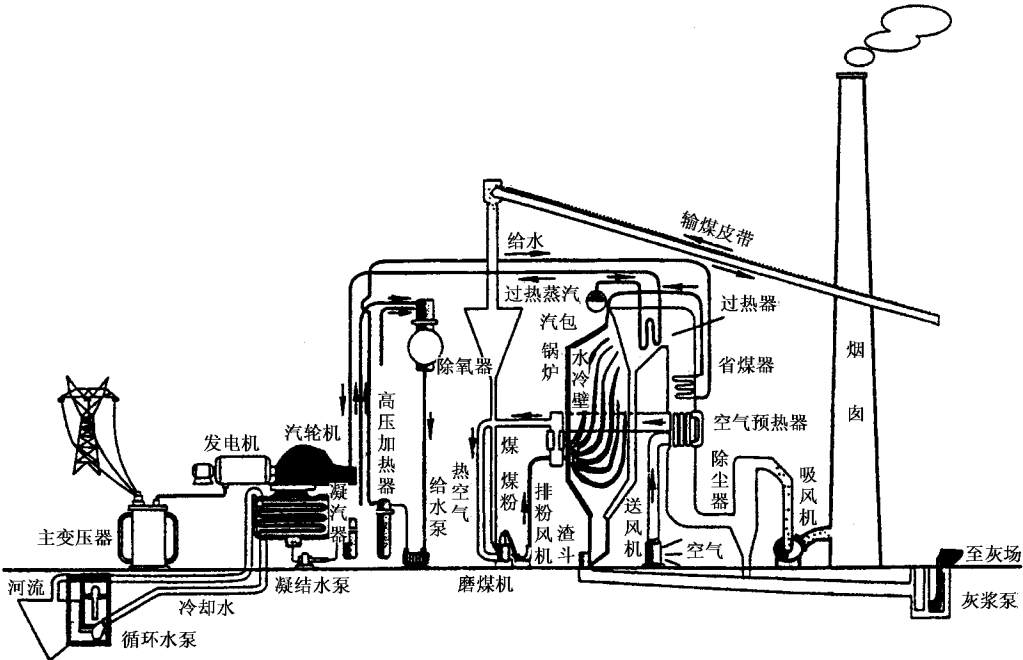


图 5 - 1 - 1 火电厂生产过程示意图

显然 ,要维护火电厂连续向外供电 ,就必须源源不断地给锅炉补充燃煤。一座百万千瓦装机容量的大型火电厂 ,当燃用一般天然煤时 ,每天耗煤量约 1.3 万 t ,当燃用油页岩时 ,每天耗煤量可达 3 ~ 4 万 t。

火电厂燃用的煤炭通常由煤矿或供煤中转站利用可能提供的各种运输工具运送到火电厂的。当采用铁路运输时 ,多利用准轨铁路线由火车运送 ;若火电厂的离煤矿较近 ,又不具备铁路运输条件 ,则多采用大型自卸汽车通过公路运送 ;矿区内的坑口火电厂 ,因其距离近 ,多采用长距离带式输送机输送 ;临江靠海的火电厂 ,为了减少运煤费用 ,充分发挥水路有利条件 ,多利用江、海船舶运送。但近来也有例外 ,尤其煤炭市场全面放开以来 ,为了降低运输费用 ,许多火电厂燃用的小窑煤 ,虽然本厂具备了铁路运输条件 ,却要选用大、中型汽车运送。无论选用哪一种运输工具运煤 ,运到电厂的煤炭都要进行车车计量 ,批批采样和化验 ,以验收煤量和煤质 ,然后通过带式输送机输送到煤场 ,集中或分堆存放 ,若有必要也可直接输送到地下受煤槽 ,经供煤带式输送机到原煤仓。图 5 - 1 - 2 为 120 万 kW 装机容量的火电厂输煤系统流程图。

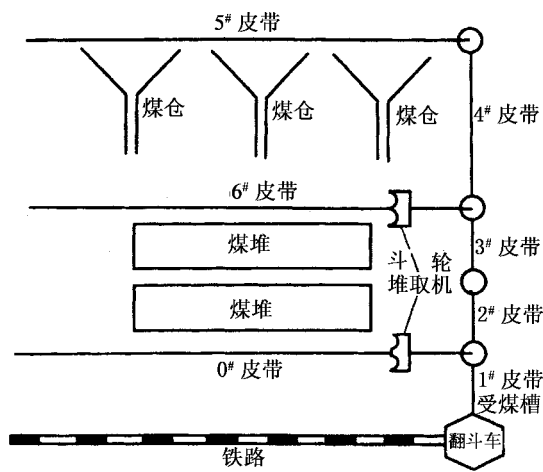


图 5-1-2 120 万 kW 装机容量的火电厂输煤系统流程图

二、燃煤质量监督项目

我国火电厂主要燃用固体燃料煤炭, 燃用液体燃料多见于产油地区及一些特殊要求的城市, 燃气作为锅炉燃料则极少。不过随着天然气的开发利用和环境保护的要求, 预计今后燃用气体燃料的火电厂将会增多。据统计我国火电厂燃煤中烟煤占 85% 以上, 无烟煤和褐煤都很少, 表 5-1-1~表 5-1-3 分别是实际燃用的烟煤, 无烟煤和褐煤的基本煤质特性范围。

表 5-1-1 部分火电厂燃用烟煤的基本特性

矿区名称	$M_{ad}$ (%)	$A_d$ (%)	$V_{daf}$ (%)	$Q_{net, ar}$ (MJ/kg)	$S_{t, ad}$ (%)	$C_{ad}$ (%)	$H_{ad}$ (%)	ST (℃)	HGI
海渤湾	1.1~2.4	21~29	29~32	12.26~26.47	1.3~4.7	53~62	3.4~4.6	1400~>1500	86~100
乌达	0.7~1.0	20~24	29~32	24.12~24.61	1.3~4.3	63~66	3.8~3.9	>1500	72~85
包头	0.8~2.3	18~21	30~33	24.38~27.08	0.2~1.6	65~68	3.7~4.9	1240~>1450	66~81
下花园	1.4~2.0	17~31	22~40	20.08~23.15	0.3	57~68	3.7~3.9	1120~1220	53~54
峰峰	0.4~1.4	17~27	27~34	23.41~25.99	0.6~0.9	65~72	1.1~0.3	1460~>1500	—
轩岗	0.7~1.1	20~35	20~31	19.27~25.90	0.7~5.7	58~68	3.6~4.0	1480~>1500	63~123
大同	1.2~8.9	6~16	32~37	24.86~27.42	0.2~1.4	64~77	3.6~4.4	1090~1230	43~57

第五篇 电力用煤的煤质质量控制

矿区名称	$M_{ad}$ (%)	$A_d$ (%)	$V_{daf}$ (%)	$Q_{net,ar}$ (MJ/kg)	$S_{t,ad}$ (%)	$C_{ad}$ (%)	$H_{ad}$ (%)	ST (℃)	HGI
霍县	0.6~1.0	19~33	30~36	19.43~25.88	0.4~1.6	50~69	3.5~4.3	>1460	62~81
潞安	0.9~1.0	15~24	29~37	23.02~26.88	0.2~0.3	67~75	3.1~3.5	>1500	85~92
西山	0.4~0.8	16~27	14~23	22.76~26.88	1.0~1.9	64~75	3.6~3.7	>1500	75~88
永济	0.8~1.0	26~27	17~18	24.09~24.21	1.3~1.7	62~63	3.1~3.2	>1500	—
宁武	2.0~2.4	7.0~23.0	29~39	23.91~24.22	1.3~1.7	60~71	3.6~4.7	>1500	62~74
神木	5.6~6.7	4.6~5.9	30~36	27.73~27.98	0.4~0.8	71~73	4.1~4.4	1070~1130	57~59
府谷	3.3~6.6	5.7~14.5	34~36	26.11~27.13	0.3~2.3	66~70	4.1~4.5	1110~1300	53~58
丰镇	0.45~5.90	5.9~48.9	16~31	14.08~29.61	0.3~2.3	37~76	2.4~4.1	1080~>1500	50~100
平旺	2.0~4.0	7.3~16	23~30	24.1~29.00	0.5~1.3	64~78	3.0~4.0	1100~>1500	—
准格尔	2.9~3.0	17.1~37.1	23~30	16.77~24.44	0.3~0.7	45~63	3.2~4.3	>1500	62~69
西山	0.6~0.9	14.3~21.6	12.4~13.4	25.81~28.27	0.7~2.4	69~77	3.4~3.9	>1500	49~79
龙口	4.7~11.9	12.8~51.3	29.3~36.2	12.38~22.22	0.5~0.9	30~57	3.1~4.2	1100~1220	44~46
钢川	0.65~5.2	19.9~29.9	20.1~37.1	21.71~23.41	0.8~2.8 <sup>*</sup>	60~65	3.1~3.3	1340~>1500	56~111
蒲白	0.8~1.0	14.6~22.9	15.9~19.2	25.01~28.33	1.1~2.1 <sup>8</sup>	67~76	3.2~3.5	1350~>1500	76~95
澄合	0.4~0.6	18.4~19.7	19.4~20.0	25.64~26.87	2.6~2.8 <sup>*</sup>	70~71	3.5~3.6	1410~>1500	88~89
韩城	0.7~4.3	14.5~20.6	17.1~36.1	22.95~27.49	0.54~1.70 <sup>*</sup>	62~73	3.0~4.0	1300~>1500	78
窑街	1.8~5.1	10.4~17.8	30.9~46.0	21.31~25.52	0.3~0.9 <sup>*</sup>	62~70	3.3~4.4	1130~1270	56~60
靖远	3.4~4.1	10.6~16.6	29.5~32.5	23.93~27.34	0.3~0.5 <sup>8</sup>	65~72	3.4~3.6	1210~1300	—
大通	16.2~16.8	22.5~26.6	34.1~34.8	16.95~16.98	0.2~0.25 <sup>*</sup>	49~0	3.1~3.2	1210~1230	—
石嘴山	0.8~1.3	25.0~25.7	36.0~36.9	22.99~23.10	1.9~2.3 <sup>*</sup>	60	3.8	>1400	65~72
石炭井	0.6~1.1	25.5~33.5	23.7~30.9	20.81~23.82	0.9~2.8 <sup>*</sup>	55~62	2.9~3.4	>1500	64~76
哈密	5.2~6.9	8.31~9.39	29.3~31.8	22.95~24.26	0.3~0.4 <sup>*</sup>	67~71	3.3~3.7	1160~1180	73~76
乌鲁木齐	2.4~3.5	15.4~18.2	36.1~39.8	24.07~25.58	0.6~1.0 <sup>*</sup>	65~67	4.0~4.6	1210~>1460	45~49

表 5－1－2  部分火电厂燃用无烟煤的基本特性

矿区 名称	$M_{ad}$ (%)	$A_d$ (%)	$V_{daf}$ (%)	$Q_{net,ar}$	$S_{t,ad}$ (%)	$C_{ad}$ (%)	$H_{ad}$ (%)	ST (℃)	HGI
阳泉	0.7～1.6	19.0～27.0	9.8～11.8	22.93～26.07	1.0～2.0	64～72	2.6～3.0	1500	50～0
晋城	1.6～2.5	12.5～29.5	6.8～8.9	21.74～29.64	0.3～4.8	60～80	1.6～2.7	1100～1500	34～59
京西	1.3～5.7	12.8～32.4	1.7～5.8	20.41～26.73	0.13～0.4	57～79	0.6～1.3	—	—
陆家地 带(龙岩)	1.8～2.1	19.9～ 22.19	6.8～8.4	23.25～25.47	0.5～0.8	61～70	0.8～1.1	1160～1190	43～74
加福 (永安)	3.7～4.5	12.3～15.3	3.2～4.5	2.717～28.15*	0.70～1.0	77～80	1.5～1.6	1260～1280	52～133
邵武	4.7～5.7	7.6～3.6	2.7～7.3	19.89～29.73*	0.6～0.7	82～56	1.1～1.3	1210～1680	41～109

※ 为空干基弹筒发热量。

表 5－1－3  部分火电厂燃用褐煤的基本特性

矿区 名称	$M_{ad}$ (%)	$A_d$ (%)	$V_{daf}$ (%)	$Q_{net,ar}$ (MJ/kg)	$S_{t,ad}$ (%)	$C_{ad}$ (%)	$H_{ad}$ (%)	ST (℃)
平庄	8～16	7～22	42～45	22.46～22.29	0.7～2.4	71～76	4.6～5.5	1270
扎赉诺尔	10～0	4～17	41～46	17.98～21.19	0.3～0.8	70～74	4.5～5.2	1130～1400
霍林河	13～23	8～22	44～48	17.58～21.74	0.3～0.6	69～74	4.0～5.5	1080～1350
伊敏河	10～16	7～20	43～50	19.20～21.33	0.2～0.6	68～73	4.5～5.4	1235
大雁	10～16	13～25	45～49	17.98～20.91	0.3～0.8	70～73	4.8～5.5	1260
沈阳	10～16	13～25	43～52	18.40～22.19	0.4～1.2	71～74	5.0～5.4	1260～1500
舒兰	6～22	14～46	50～56	12.96～18.82	0.2～0.5	67～72	5.5～6.5	1440～1500
黄县	5～17	10～0	45～53	18.82～25.09	0.6～1.2	72～76	5.2～6.1	1200～1300
可保	1640	15～20	50～60	17.98～19.24	0.8～3.9	67～68	4.9～5.3	1120～1150
小龙潭	20～23	7～20	49～52	17.40～17.98	1～3	67～69	5.4～5.8	1120～1340

随着电力工业的迅速发展和煤炭市场经济的进一步深化 ,目前火电厂燃煤出现了许多新特点 ,归纳起来有以下几个：

- (1)煤量多。因单座火电厂装机容量的增多 ,其所需燃煤量也相应增加很多。
- (2)品种杂。除极少数靠近产煤地区的火电厂外 ,大多数火电厂燃煤品种少则一二十种 ,多则达四五十种 ,有的甚至还多。
- (3)杂质多。在开采、运输中混入木片、金属物、绵纱及塑料制品等。

(4)粒级范围大。因供煤多是未经加工处理的原煤,粒级范围大,且波动性也大。上述这些燃煤特点,不仅增加了煤质监督工作量和难度,而且还潜伏着危及锅炉安全经济运行的因素。因此,加强燃煤质量监督就十分重要了。

煤质指标对电站锅炉燃烧设备的结构选型,对锅炉受热面的布置设计,以及对运行的经济性和可靠性都有很大的影响。电厂建成投运后一般只能燃用原设计选用的,或与设计所依据的质量指标接近的煤种。如果与原设计煤种相差较大,无论是低质煤或优质煤,都会影响锅炉运行的经济性和可靠性,也是不适用的。

燃煤的质量监督是火电厂燃煤科学管理的基础工作,也是确保锅炉安全经济运行必不可少的作业之一。燃煤质量监督是指火电厂燃煤运到厂后,入炉前和加工制粉等工程中通过采样、制样和化验对其煤质进行监督和控制,为能避免掩盖锅炉机组中设备运行的缺陷和能真正反映锅炉机组运行中的各种考核经济指标提供了真实可靠的依据。一般来讲,火电厂燃煤特性指标如下表 5-1-4:

表 5-1-4 火电厂燃煤特性指标

序号	项 目
1	煤的全水分
2	工业分析,包括水分、灰分、挥发分和固定炭
3	发热量,包括弹筒、高位和低位发热量
4	元素分析,包括碳、氢、氧、氮元素
5	煤中硫,包括煤中全碱及硫酸盐硫、硫铁矿硫和有机硫含量
6	煤中有害元素,包括砷、氮、磷等元素含量
7	煤灰成分包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等
8	碳酸盐二氧化碳含量
9	矿物质含量
10	飞灰及炉渣可燃物含量
11	煤灰熔融性特征温度,包括弱还原和氧化气氛下的初始变形温度、软化温度、半球温度和流动温度
12	煤的密度,包括真密度和视密度
13	煤的可磨性指数包括哈氏可磨性指数(HGI)和全俄热工研究院可磨性指数(ВТИ)
14	煤粉细度
15	煤炭筛分试验

需要进行日常煤质监督有入厂煤、入炉煤和贮煤场贮存的备用煤 ,此外 ,还有制粉系统中的煤粉。燃煤质量监督的要求及其用途 ,参见表 5 - 1 - 5。

表 5 - 1 - 5 火电厂燃煤质量监督的要求

燃煤	运煤方式	采样方法	检测项目	用 途
入厂煤	火车	GB475	$M_t, A_{ad}, V_{ad}, S_{t,ad}, Q_{gr,ad}, M_{ad}$	商务计价 ,依煤质合理贮备
	汽车	DL/T576		
	船舶	DL/T569		
入炉原煤	带式输送机	DL/T567—2		
入炉煤粉	热风	DL/T567—2	$M_m, R_{90}, R_{200}, M_{ad}, M_f, A_{ad}$	监控煤粉细度
贮煤场备用煤		参照 GB 475	$Q_{gr,ad}, D_1$	盘存存煤量 ,核算发电成本

注 表中  $M_m$  为煤粉水分 , $D_1$  为堆密度。

火电厂燃煤的计质和计量工作流程图 ,参见图 5 - 1 - 3。

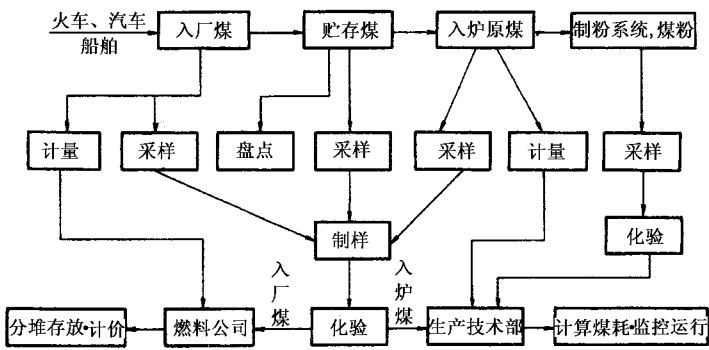


图 5 - 1 - 3 火电厂燃煤的计质和计量流程图

第二节 煤炭特性与电力生产

一、工业分析项目

(一)水分对电力生产的影响

煤的水分是煤炭经济价值的最基本指标之一。水分含量既是数量指标又是质量指标 ,既与燃烧有关又与贮存运输有关。

水分不能燃烧 ,因此 ,煤的含量水越高 ,可燃物质就相对减少 ,发热量就降低。而且



在燃烧时 ,水分蒸发还要吸收一部分热量 ,使煤的有效热能降低。一般情况下 ,要使煤中 1kg 水分蒸发 ,约需要 2500kJ 的热量。由于水的蒸发热很大 ,煤中水分耗热量比灰分高得多 ,所以 ,水分对理论燃烧温度的影响比灰分更大 ,这可以从图 5 - 1 - 4 看出。

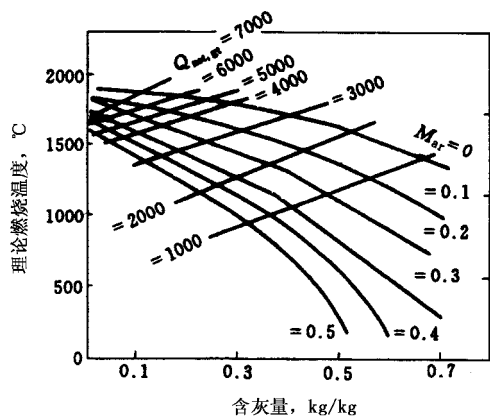


图 5 - 1 - 4 煤的含灰量及水分对锅炉理论燃烧温度的综合影响

另外 ,当原煤中含有大量的水分时 ,湿煤会粘附在磨煤机入口处 ,从而降低磨煤机的出力和不正常的增加煤粉的湿分。而煤粉中的水分提高了 ,煤粉失掉了松散性 ,煤粉斗和给粉机内都出现煤粉粘结的现象。

煤及煤粉中适量含水也有其有利的一面。煤粉过于干燥 ,磨煤机出口气粉混合物温度过高 ,煤粉有爆炸的危险。一般说来 ,在制粉系统尾部(即排粉机前)的气粉混合物中 ,水蒸气的饱和度保持在 70% 左右比较适宜。另外 ,从燃烧动力学的角度来看 ,高温火焰的水蒸气对燃烧过程是有效的催化剂 ,水蒸气分子可以加速煤粉焦炭残骸的气化和燃烧 ,水蒸气还可以提高火焰的黑度 ,加强辐射传热至燃烧室炉壁 ,水蒸气分解时产生的氢离子及 OH 根又可以提高火焰的热传导率。对层状燃烧炉来说 ,煤过干 ,火床上容易有火口现象 ,破坏炉子的正常燃烧 ,同时 ,细煤末容易被烟气带走 ,使飞灰可燃物增加。因此 ,有时因煤过干而人为掺水 ,以改善燃烧。当然 ,也不能过湿 ,水分蒸发吸热会降低炉膛温度水平 ,增加排烟热损失等 ;抛煤机炉用湿煤还会粘住抛煤机轮叶 ,以致煤打不远 ,造成炉前堆煤 ;链条炉用湿煤还会使发火线延后 ,低负荷时容易断火 ,而高负荷时又容易足跑火。

我国发电锅炉用煤的全水分大致在  $M_{ar} = 2\% \sim 44\%$  ,通常以进入炉膛总水分量的折算水分  $M_z$  来表示较为妥当。当入炉煤的折算水分增加时 ,燃烧产生的水蒸气体积增加 ,但包括排烟温度在内的尾部各段烟温升高 ,省煤器出口水温上升 ,空气预热器出口空气温

度上升,增加了排烟热损失和引风机的耗电量。而且燃料水分过高时,带有较多水分的制粉干燥介质作为一次或三次风送入炉膛,也会直接影响炉风煤粉着火燃烧的稳定性的。

一般说来,进入煤粉炉的煤粉都是经过干燥处理的,早在制粉、送粉过程中,煤粉的表面水分就已经蒸发。因此,煤的干湿对锅炉热力工况的影响,就煤粉炉而言主要反映在制粉、送粉过程中。煤过湿,原煤的流散性恶化,常会引起煤仓、输煤管及给煤机内粘结堵塞。这对于混有粘土质灰分较多及粉末较多的煤种尤其严重。

一般烟煤,当表面水分  $M_f < 8\%$  时,运行基本正常;而当  $M_f \geq 8\%$  时,常会造成输煤、给煤系统运行上的麻烦,如果  $M_f > 12\% \sim 17\%$  时流散很差,对于一般电厂的设备条件来说,将严重的影响运行可靠性。对于燃烧褐煤的锅炉,输煤系统堵煤的水分极限比较高,  $M_f$  可达  $22\%$  左右。

另外,水分和空气是露天贮存煤堆引起氧化和自燃的主要原因,特别是黄铁矿含量较高的煤种,更会加剧其氧化作用和自燃倾向,是燃煤管理的安全隐患。

以发一定的热量来说,水份多时,烟气体积较大,因此,烧这种煤的锅炉的烟道尺寸须设计得较大。此外,烟气体积大也增大了通风设备的规模及能耗。

## (二) 灰分及矿物质对生产的影响

煤的工业分析中的灰分是将煤样置于  $815^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  的温度条件下灼烧后的残留物,由于煤中矿物质里的结晶水、硫化铁中的硫以及部分碳酸盐二氧化碳、氯化物等挥发出去了(这挥发出去的部分被计入挥发分中去了),因此,工业分析方法测得的灰分比煤在天然状态下包含的矿物质要少。而实际燃烧时,炉膛中心温度远远高于  $815^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ,这时还会有部分灰分继续热解或升华变为气态,如图 5-1-5 所示,其减少值最大可达灰分总量的  $5\%$  左右,因此锅炉的排灰除渣量又小于工业分析测定值。

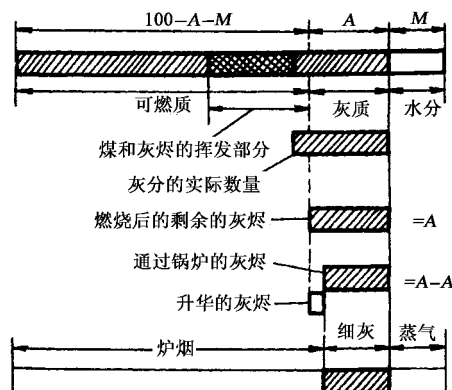


图 5-1-5 煤及燃烧产物图解

灰分对燃烧的影响首先表现在对着火的影响。从图 5-1-6 可以看出,灰分高会使火焰传播速度减慢,使着火推迟;另外,煤的灰分越多,可燃物的成分相对减少,燃料的发热量降低,而且当矿物质变为灰分时还要吸收热量,因此,煤的灰分越大,理论燃烧温度越低,炉膛温度的下降幅度也越大,煤的燃尽度变差和排灰量增大,均使  $q_4$  随之增加。在焦炭燃烧过程中,内在灰分还会裹在内层焦炭上形成灰壳,阻碍氧气向焦炭表面扩散,降低燃烧速度。

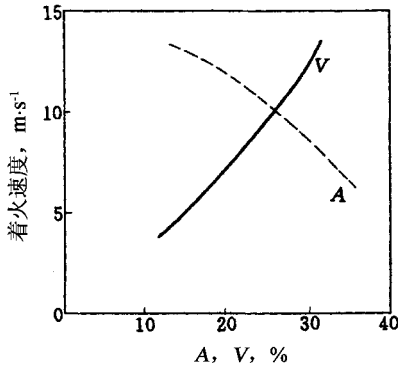


图 5-1-6 挥发分和灰分对气粉混合特着火速度的影响

固定炉排层状燃烧炉除灰时,一部分炉排上的火层与灰渣一起清除,不可避免地也会有一部分可燃物与灰渣一起被排出去。因此,灰分越多,机械未完全燃烧损失也就越大。

燃烧煤屑的卧式旋风炉不宜燃用灰分大的煤,因为当灰分大时,灰中的可燃物不容易燃尽,不完全燃烧损失就增大。另外,不论是卧式旋风炉还是立式旋风炉,旋风燃烧室的火焰温度很高(约  $1800^{\circ}\text{C}$ ),这时灰烬的某些成分就会升华,凝结在锅炉的尾部受热面上。煤的灰分越多,升华的灰分数量越大,造成尾部受热面积灰量越多。

液态排渣炉燃烧高灰分的煤时,火焰比较稳定。但是,灰分增加,灰渣的物理热损失也成正比例增加,这对液态排渣炉经济性的影响是比较明显的。

煤粉炉燃烧的煤含灰分越多,受热面的沾污则会导致排烟温度的显著升高,降低运行的经济性。运行经验表明,煤的折算灰分  $A_z$  为  $8\% \sim 15\%$ ,其影响主要表现在运行经济方面;而当  $A_z > 15\%$  时,就会造成输煤、制粉、引风、除尘等设备和对流受热面磨损,事故明显地增加,因此燃用这类灰分越高的煤,对锅炉及其辅助系统必须做相应的专门设计,日常运行维护工作量也较大。一般说来,从燃烧稳定和运行安全、经济考虑,固态排渣煤粉炉燃用的煤  $A_z$  不宜超过  $10\%$ 。

灰对燃烧也有好处。层状燃烧,灰渣在炉排上保持一定的厚度,不仅能以保护炉排不致烧坏的作用。而且对鼓入的空气也起到疏散均匀的作用,悬浮燃烧,火焰中所含的灰渣滴对燃烧过程起着催化作用。另外,由于当灰分增加时,煤中的可燃物组分也会相应减少,因此,飞灰中的可燃物含量也随之略有降低。

燃煤矿物质的密度约为可燃物质密度的两倍,矿物质愈多,则原煤及煤粉的密度也愈大。在制粉系统内,同一粒径的煤粉,密度大的颗粒具有较大的质量和自由沉降速率,因此,被研磨的机会也越多。反映在制成煤粉的细度分级上,细粉与粗粉之间会产生明显的质量差别,主要表现在矿物质偏析上。煤粉的粒度愈大,矿物质含量愈低,可燃组分愈高。这种现象将降低煤粉的燃尽度,因为颗粒越大的煤粒越难烧透。矿物质含量高的煤,其理论燃烧温度会降低(见图 5-1-4)。

矿物质含量增加,煤燃尽后灰粒可随烟气流动,烟气流速过高,灰粒将磨损受热面。为减轻受热面的磨损,必须限制烟气流速及采取局部防磨措施。而烟气流速过低,又会减弱对飞灰的冲刷作用,过热器及尾部受热面更易积灰沾污。炉膛受热面的沾污常引起结焦及过热面超温而威胁安全运行;受热面沾污的灰熔化后粘附在水冷壁上易造成结渣。

从燃烧的稳定性及运行安全性考虑,对于一般固态排渣的煤粉炉,煤中灰分不宜超过 40%(特殊设计燃用高灰分的锅炉除外);液态排渣炉和旋风炉,煤中灰分的上限不宜超过 50%。

另外,矿物质中的 Pb、Bi、V 等随烟气带出,当它们沉积在金属表面时,产生颗粒边界脆化作用,使金属损伤;煤中的氯离子是奥氏体钢的一种主要的腐蚀剂;烟气中的含硫成分、碱金属氧化物和氯化物是高温烟气区受热面如过热器及炉管等的沾污和腐蚀主要诱因。

煤中的硫化物和微量汞燃烧后生成  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等有害气体和汞蒸气及飞灰随烟气排入大气,造成大气污染和环境粉尘污染;近年来,灰渣的综合利用取得了很大的发展,灰渣的污染减少,但当煤燃烧成灰后,原煤中有害有毒元素浓缩富集于灰中,在粉煤灰的开发利用时应予注意,以免对环境的污染。

### (三)挥发分对锅炉设备运行的影响

煤进入炉膛后加热,首先是挥发分析出、着火燃烧,释放的热量加热煤粉气流,最后达到焦炭的着火温度,使煤粉燃烧。因此,挥发分是判别煤的着火、燃烧特性的首要指标。

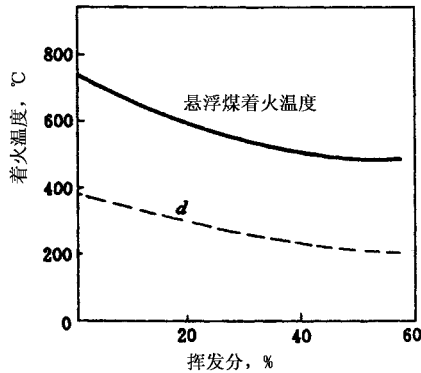
挥发分燃烧产生的热量多少,取决于原煤挥发分的数量与挥发分的热值。如果原煤的挥发分多,挥发分的热值也高,则挥发分燃烧产生的热量就高,容易达到焦炭的着火温

度,使焦炭提早着火,火焰较稳定,如褐煤、烟煤等。反之,如果挥发分燃烧产生的热量较少,焦炭不容易着火,火焰就不稳定,如无烟煤、贫煤等。

挥发分的主要成分是低分子烃类,如甲烷、乙烯、乙烷、丙烯等,以及一氧化碳、二氧化碳、硫化氢和常温下呈液态的苯、酚类化合物。一般说来,挥发分少的煤种,其挥发分中含氧成分很少,主要是碳氢化合物,因此挥发分的发热量及开始逸出的温度都比较高;而挥发分多的煤种,含氧高,挥发分逸出的温度低,发热量也低。

挥发分的释放量不仅与煤种有关,而且与加热速度、加热温度、煤粒尺寸等许多因素有关。工业分析中挥发分是在加热速度较低的条件下得到的,而实际燃烧中,炉膛火焰中心温度高达  $1500 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ ,在这种快速加热的情况下,所释出的挥发分为工业分析挥发分的  $1.00 \sim 1.35$  倍。另外,如果煤粉磨制得细,挥发分的释放量也会相对的增加。挥发分释放量的多少,将影响挥发分与空气组成的气体混合物中可燃物的浓度,而可燃物浓度与挥发分成分又影响可燃混合物的温度。如果混合物中的可燃物浓度达到着火浓度要求,温度又足够高,就会着火燃烧,而挥发分的燃烧速度则主要是受煤的热解速度控制的,有的煤种,如高挥发分褐煤,挥发分虽高,但灰分也多,阻碍挥发分释出,又减少煤的空隙率和反应表面积,因此后期的燃烧速度比烟煤低,燃尽性能较差。

但是,一般说来由于挥发分的活化能比焦炭的活化能低,因此挥发分的着火比焦炭早,在煤粒表面形成脱体火焰锋面,火焰锋面热量通过导热和辐射传给焦炭粒,使炭粒着火燃烧,挥发分少的煤,着火温度较高,不能迅速燃烧。图 5-1-7 为着火温度随挥发分变化的近似关系曲线。虽然这个图所示的是近似曲线,只能做定性分析的参考,但可以看出煤的挥发分对燃烧的稳定及对制粉、送粉系统运行安全的影响。



d—堆积煤粉的阴燃温度

图 5-1-7 空气-煤粉混合物的着火温度与挥发分的关系

挥发分对燃烧的经济性也有较大的影响。试验表明,随着煤的  $V_{daf}$  的提高,锅炉的飞灰可燃物 ( $C_{fh}$ ) 和机械不完全燃烧热损失 ( $q_4$ ) 减少,如图 5-1-8 所示,因此,煤的  $V_{daf}$  这个指标对燃烧所需的空气、空气过剩系数、热风温度和煤粉细度,以及送粉方式、风粉条件等,都有很大的影响。

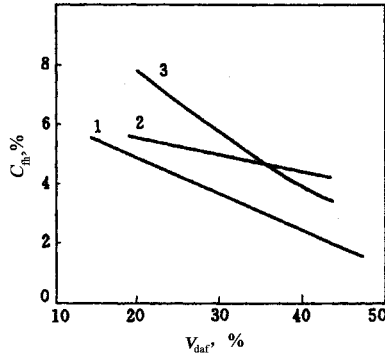


图 5-1-8 飞灰可燃物与挥发分的关系

煤粉炉对煤的挥发分适应范围较广。煤粉炉可以设计成燃烧高挥发分的褐煤,也可以设计燃烧低挥发分的贫煤、瘦煤,甚至无烟煤。但是,煤的挥发分对煤粉炉燃烧器的型式、布置,炉膛形状的大小和燃烧带的敷设有较大的关系;对煤粉炉的点火、助燃油系统的设计,以及空气预热器的大小、制粉系统的型式和防爆措施的设计等,都有直接的影响。因此,对已经制造定型的某一台煤粉炉来说,不可能各种挥发分的煤都能烧。例如,原来设计用低挥发分的煤的炉子,改烧高挥发分煤后,炉膛火焰中心逼近喷燃器出口处,可能烧坏喷燃器造成停炉事故。也可能因为火焰中心位置偏斜,使火焰充满炉膛的程度恶化,造成炉膛前后烟温偏差大,水冷壁受热不均匀,甚至使正常的水循环被破坏,引起管子局部过热、胀粗或爆管等。反之,原来设计烧用高挥发分煤的炉子,改烧低挥发分煤后,火焰中心远离喷燃器出口,送入煤粉时得不到高温烟气加热,就会推迟着火,相应缩短了煤粉在炉内燃尽的时间与空间,还使炉温降低而影响燃烧速度,降低煤粉燃尽度,增加飞灰可燃物,机械未完全燃烧热损失也随之增加。因此,供应电厂用煤要尽可能考虑锅炉原设计选用煤种的挥发分。当然,实际供应煤种的挥发分数值有些变化,可以通过调节来适应,一般说来,向偏高方向的变化,比较容易通过调节来适应,使燃烧稳定;而向偏低方向的变化,则需通过强化着火来调节,如用回流热烟气加热一次风混合物,升高混合物的初始温度,促使着火提早,以及提高煤粉浓度和煤粉细度等方法来稳定燃烧。但是,调整操作是有一定限度的,如果挥发分相差太大,只能用改炉办法来适应。例如,调换喷燃器,增加或减少燃烧带敷设,甚至改变炉膛结构等。

燃用煤屑的卧式旋风炉,要求煤的挥发分适中,一般要求煤的  $V_{daf} > 12\%$ ,这样才能产生强光火焰,辐射给旋风室炉壁以充足热量,以保证灰渣层具有很高的温度。挥发分过高的煤,一进入旋风燃烧室立刻气化,在旋风室炉壁上只是焦炭。挥发分越多,剩余焦炭越少,炉壁处的温度就低,造成出渣困难,旋风室被未熔化的灰烬堵死。而挥发分太少的煤,在燃烧室里只有一部分能燃烧,大部分煤屑沿旋风燃烧室的中心而过,直到喉部及燃尽室才烧着,导致燃烧不完全。

烧煤粉的立式旋风炉,煤种适应范围较广。因为在这种燃烧室里燃烧的是煤粉,煤粉被引至旋风室的周围,连挥发分也都散到旋风室的炉壁上燃烧,整个旋风燃烧室都充满了强光火焰。因此,方式旋风炉不但可以设计烧长焰煤、褐煤,而且也可设计烧无烟煤,比卧式旋风炉对煤种适应范围广。

锅炉燃烧器的形式和一、二次风的选择、炉膛形状及大小燃烧带的敷设、制粉系统的选型和防爆措施的设计等都与挥发分有密切关系。所以在供应煤时应尽可能根据原设计煤种的挥发分供给,若不能按原设计煤种供煤,可以通过调整一次风的风量、风温,改变煤粉细度,调整火焰中心位置,改变一、二次风比等措施改善燃烧运行工况,但这种调节措施是有限度的,只有在挥发分相差不大时才适用。

### (四) 焦渣及焦渣特征

挥发分测定后残留的不挥发固体残渣或焦饼,根据坩埚中残留焦渣的特征,可初步判断煤在聚热下的粘结性、熔融性和膨胀性,对于锅炉用煤的选择有积极的参考价值:链条炉,粉状焦渣的煤容易被空气吹走,造成燃烧不完全,而粘结性强的焦渣粘附在炉栅上,增加煤层阻力,妨碍通风煤粉炉中,粘结性强的煤在喷入炉膛吸热后立即粘结在一起,形成空心粒子团,未燃尽就被烟气带出炉膛,增加飞灰可燃物,这些都直接影响到锅炉的安全和经济运行。

## 二、元素分析与电力生产的关系

在火力发电厂及其他将煤炭用作燃料的工业中,燃烧设备自送风机、炉膛到排烟风机的设计、设备选型、燃烧过程的控制等,都要以“设计煤种”的元素分析组成为基本科学依据。

在锅炉及其辅助设备的设计和设备运行过程中,考虑到燃料的完全燃烧及管道系统的漏风等因素,实际供给的空气量和产生的烟气量要大于根据燃料元素分析所得的理论计算值。通常以理论空气量剩上 1.05 ~ 1.25 的过量空气系数作为实际空气量。实际烟气量中还包含过量空气和水分。锅炉燃烧中的热平衡计算物料平衡计算及煤炭气化工

业中的物料平衡计算等 ,都要利用煤的元素分析数据。

此外 ,了解煤的元素分析组成 ,对于探讨元素组成与工业分析组成的关系、锅炉设备的安全经济运行、环境保护和燃料按质计价等 ,都具有重要意义和实用价值。

三、煤中硫及其产生的问题

(一)我国煤中硫的分布情况

从全国煤质统检结果看 ,我国煤中硫的分布具有一定规律性。东北和内蒙古东部地区的煤的硫含量普遍低于 1% ,但从北向南硫含量逐渐升高 ,个别煤田高达 2% 以上。华北地区煤田 ,上部煤层硫含量多为 0.5% ~ 1.5% ,下部煤层则多为 2% ~ 4%。西北地区煤田含硫量普遍较低 ,但陕西煤田硫含量却较高 ,平均硫含量高达 2.84% 左右。华东地区高硫煤比例较大 ,除淮南、淮北地区外 ,其他各省和地区的煤 ,硫含量都高于 1% ;其中 ,山东省有几个矿区高硫煤较多 ,而且下部煤层高硫煤产量逐年增加。西南地区煤田硫含量在各大区中最高 ,平均含硫量为 2.13% ,其中以贵州六枝和重庆等矿区煤的硫含量最高。我国不同地区商品煤平均硫含量和国有重点煤矿原煤硫含量超过 2% 的比例情况如表 5-1-6 所示。

表 5-1-6 商品煤平均硫含量和高硫 (>2%)煤比例

地区	东北	华北	华东	华中	西北	西南
平均硫含量	0.54	0.92	1.12	1.18	1.42	2.13
高硫煤比例	18	18	33	25	28	63

不同种类的煤炭 ,硫含量情况各不相同。从全国 2093 个煤层煤样按不同煤种统计情况看 ,煤中硫的分布情况是低煤化程度的煤硫含量低。在十大煤种中 ,长焰煤平均硫含量最低 ,只有 0.74% ;肥煤平均硫含量最高 ,高达 2.33%。从表 5-1-7 可知 ,除长焰煤、气煤和不粘结煤外 ,我国多数煤种的平均硫含量超过 1%。

表 5-1-7 我国不同煤种的平均硫含量统计分布情况

煤种	样品数	干燥基硫含量 S <sub>b,d</sub> ( % )		
		平均值	最低值	最高值
褐煤	91	1.11	0.15	5.20
长焰煤	44	0.74	0.13	2.33
不粘结煤	17	0.89	0.12	2.51



煤种	样品数	干燥基硫含量 $S_{b,d}(\%)$		
		平均值	最低值	最高值
弱粘结煤	139	1.20	0.08	5.81
气煤	554	0.87	0.10	10.24
肥煤	249	2.33	0.11	8.56
焦煤	295	1.41	0.09	6.38
瘦煤	172	1.82	0.15	7.22
贫煤	120	1.94	0.12	9.58
无烟煤	412	1.58	0.04	8.54
样品总数	2093	1.21	0.04	10.24

硫在煤中存在的状态有很多种 ,但大体可分为两大类 ,即有机硫和无机硫。有机硫一般是由植物本体所生成 ,它均匀地分布并构成煤的一部分。燃烧时 ,这种硫一部分变成气体逸出 ,另一部分和其他矿物质一起残留在灰分中。

无机硫分两种 :一种是硫酸盐中所含的硫 ,这种硫不能燃烧 ,全部残留在灰分里 ;另一种是硫和金属的化合物 ,这种硫也能燃烧 ,它和有机硫统称“ 可燃硫 ”。

硫在燃烧时虽然能够放出一部分热量 ,1kg 硫可发热 9.2MJ ,但它更多的是不利成分。由于含硫而产生的运行困难 ,不是少量硫的发热量所能弥补的。因此 ,硫是煤中的有害物质 ,煤的含硫量越少越好。

硫燃烧后生成二氧化硫(  $SO_2$  )及三氧化硫(  $SO_3$  ) ,它们极易与烟气中的水蒸气化合成  $H_2SO_3$  蒸气。当遇到低于露点的金属壁面时  $H_2SO_3$  和  $H_2SO_4$  蒸气就会凝结在上面 ,对金属起腐蚀作用。开始发生凝结的温度称为酸露点。煤中含硫量的多少直接影响烟气露点的数值。含硫越多 ,烟气中  $SO_3$  浓度越高 ,酸露点提高。为了减轻尾部受热面的低温腐蚀 ,必须提高排烟温度 ,从而导致排烟热损失增加、热效率下降、发电成本增加。燃用多硫分燃料时 ,锅炉尾部的低温受热面( 省煤器 ,空气预热器 )经常会产生严重的腐蚀 ,对锅炉的危害很大。

从图 5 - 1 - 9 可见 ,随着  $S_{i,d}$  的增加 , $t_p$  也不断上升。但是 ,对于不同的燃烧方式 ,即使燃料的折算硫分相同 ,烟气的露点可能出现相当大的差异。燃油炉的露点常常是最高的 ,其次是链条炉。煤粉炉对硫含量的敏感性较小 ,这是因为烟气内呈分散状态的飞灰微粒对  $SO_3$  有较强的吸附作用 ,而煤粉炉内每立方米烟气的飞灰颗粒表面积常达几个平

方米。运行经验还表明,对于煤粉炉,煤的折算硫分  $S_{t,z} < 0.25\%$  的时候,尾部受热面不会产生明显的堵灰和腐蚀,即使排烟温度和空气预热器进风温度比较低,也没有明显的腐蚀;而当  $S_{t,z} = 0.25\% \sim 0.5\%$  时,如不采取措施便会有比较明显的堵灰和腐蚀;当  $S_{t,z} > 0.5\%$  时,就进入严重的腐蚀范围,这时常会因空气预热器严重堵灰而被迫降低锅炉的负荷,同时也会因腐蚀漏泄而造成大量的漏风,严重影响锅炉运行的安全性和经济性。对于链条炉和抛煤炉,当  $S_{t,z} > 0.25\%$  时,腐蚀就比较突出了。

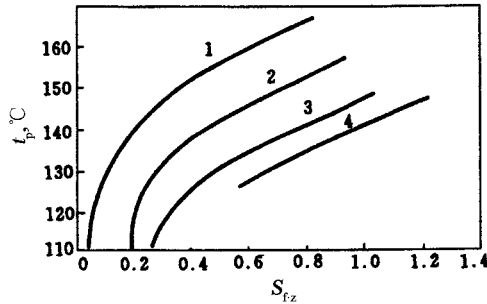


图 5-1-9 我国燃料  $S_{t,z}$  与  $t_p$  关系

煤中含硫虽然对着火及燃料特性没有明显的影响,但随着含硫量的增加,煤粉的阴燃倾向加大,常会引起煤粉仓内温度自行升高以至启燃。因此,燃用高硫煤时,仓内煤粉不宜久放,煤场堆煤也需经常更换。

## (二) 燃煤 $SO_2$ 与酸雨的关系

我国是高硫煤储量较多的国家,在煤炭资源中,大约有 30% 的煤含硫量在 2% 以上,西南地区少数煤田含硫量高达 10%。含硫煤的直接燃烧所产生的  $SO_2$  约占大气  $SO_2$  的 90%,是我国大气污染的最突出因素,也是我国大工业城市出现酸雨的主要原因。电力生产每年燃煤 5 亿多吨,排放  $SO_2$  650 多万 t,约占燃煤排放  $SO_2$  总量的 40%,是大气  $SO_2$  污染大户。对于一般电厂而言,每年因排烟  $SO_2$  超标的罚款常数百万元之多。总之,煤中的硫分,是一种非常有害的组成,是影响用煤工业生产安全性和经济性的主要因素之一,是大气污染的最主要因素。

在煤的燃烧过程中,煤中所有的可燃硫都会在受热过程中从煤中释放出来。在氧化气氛中,所有的可燃硫均会被氧化成  $SO_2$ 。而在炉膛的高温条件下,存在氧原子或受热面上有催化剂时,一部分  $SO_2$  会转化成  $SO_3$ 。通常,生成的  $SO_3$  只占  $SO_2$  的 0.5% ~ 2% 左右,相当于 1% ~ 2% 的煤中硫分以  $SO_3$  的形式排放出来。此外,烟气中的水分会和  $SO_3$  反应生成硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 气体。硫酸气体在温度降低时会变成硫酸雾,而硫酸雾凝结在金

属表面上会产生强烈的腐蚀作用。排放大气中的  $\text{SO}_2$  ,由于大气中金属飘尘的触媒作用而被氧化生成  $\text{SO}_3$  ,大气中的  $\text{SO}_3$  遇水就会形成硫酸雾。烟气中的粉尘会吸收硫酸而变成酸性尘。硫酸雾或酸性尘被雨水淋落就变成了酸雨。煤燃烧过程中产生的硫氧化物 ,如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、硫酸雾、酸性尘和酸雨等 ,不仅造成大气污染 ,而且还可能影响氮氧化物的形成。

近几年 ,我国因燃煤排放的  $\text{SO}_2$  在 2000 万 t 左右 ,2000 年的控制目标为( 2100 ~ 2300 )万 t。由于我国一次能源以煤炭为主 ,我国的大气污染属于煤烟型污染。除上海市已由煤烟型污染转变成为汽车尾气型污染外 ,我国大城市大气污染均属煤烟型污染。全国 86 个大城市中 ,有 46 个城市的  $\text{SO}_2$  超标 ,占 53%。我国城市大气污染 ,冬季北方城市比南方严重 ,而夏季则是南方比北方严重 ,这是因为北方城市冬季取暖燃煤量大增。而夏季南方城市  $\text{SO}_2$  浓度高于北方城市则是由于南方城市燃用煤炭的硫含量较高的缘故。1998 年底至 1999 年初 ,北京市因大气污染导致哮喘和流感大暴发和大流行 ,严重影响人们身体健康和正常生活。北方城市夏季空气  $\text{SO}_2$  平均含量为  $44\mu\text{m}/\text{m}^3$  ,冬季为  $236\mu\text{g}/\text{m}^3$  ,南方城市夏季为  $61\mu\text{g}/\text{m}^3$  ,冬季为  $155\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可见 ,冬季空气中  $\text{SO}_2$  含量均超过我国空气质量标准中的  $\text{SO}_2$  的二级标准( 空气质量标准 GB3095—1996 如图表 5 - 1 - 8 所示 )。在我国  $\text{SO}_2$  污染特别严重的西南地区 ,如燃烧高硫煤的贵阳、重庆等城市 , $\text{SO}_2$  的浓度特别高。重庆市每年燃烧 800 多万 t 平均硫含量达 3.24% 的高硫煤 ,出现了非常严重的大气污染 ,贵阳市每年燃烧 500 多万 t3% ~ 5% 之间的高硫煤 ,导致大气  $\text{SO}_2$  日平均值高达  $346 \sim 384\mu\text{g}/\text{m}^3$  ,大大超过三级标准。

表 5 - 1 - 8 空气质量标准  $\text{SO}_2$  限值(  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  )

取值时间	一级标准	二级标准	三级标准
年平均	20	60	100
日平均	50	150	250
时平均	150	500	700

严重的大气煤烟污染 ,导致局部地区时常出现酸雨。酸雨在城市地区出现 ,对工业和民用建筑设施造成严重腐蚀 ;酸雨在农村地区出现 ,导致土壤土质破坏 ,使农作物减产 ,增加水土流失和破坏生态平衡。自从 1983 年以来 ,在全国 26 省自治区共计 296 个监测站开展了酸雨的监测工作 ,共获水样 10249 个 ,其中酸雨样品 3788 个占总数的 37%。酸雨主要集中在长江以南 ,长江以北除青岛和汉中外尚未发现酸雨区域的面积大约有 56

万平方公里 ,占已监测面积的 10.7%。对北方 17 个城市、南方 19 个城市的 TSP、SO<sub>2</sub> 浓度与降水 pH 值的关系研究发现 ,SO<sub>2</sub> 浓度较高而 TSP 浓度较低时就会出现酸雨( 如表 5-1-9 所示 )。

表 5-1-9 我国部分城市降水 pH 值与 SO<sub>2</sub>、TSP 关系 ( 单位 :mg/m<sup>3</sup> )

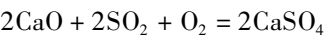
城市	SO <sub>2</sub>	TSP	pH	城市	SO <sub>2</sub>	TSP	PH
铜川	0.31	0.87	5.37	贵阳	0.52	0.97	4.73
本溪	0.29	1.14	7.54	重庆	0.43	0.69	4.26
太原	0.24	1.53	5.74	黄石	0.21	0.60	5.19
青岛	0.24	0.69	4.69	长沙	0.15	0.40	5.12
天津	0.20	0.70	5.97	上海	0.12	0.28	5.42
济南	0.16	1.05	6.65	南宁	0.11	0.66	4.85
沈阳	0.12	0.69	6.11	南昌	0.07	0.60	4.44

( 三 ) 燃煤脱硫与清洁燃烧

煤中可燃硫在煤的燃烧过程中全部转化 SO<sub>2</sub> 和少量 SO<sub>3</sub>。为了减轻燃煤设备所受硫氧化物的腐蚀和减轻大气污染程度 ,必须采取措施去除煤中硫分或烟气中的硫氧化物 ,以实现煤的清洁燃烧。根据煤的加工利用过程 ,煤的脱硫净化可以采取下列三种技术措施 :燃烧前脱硫、燃烧中脱硫、燃烧后脱硫。

煤的燃烧前脱硫 就是在将煤作为燃料燃烧之前将煤中的硫去除掉。因此 ,常称为燃料脱硫。燃烧前脱硫 ,有很多种方法 :机械脱硫方法、电磁脱硫法、超声脱硫法、化学脱硫法、微生物脱硫法、微波热解脱硫法、加氧加热脱硫法 ,选择性絮凝脱硫法等。目前我国能用于生产的仅为机械脱硫法中的跳汰机脱硫法、浮选机脱硫法、摇床脱硫法、旋流器脱硫法和螺旋选矿机脱硫法等 ,其中以跳汰法和浮选法为主。日本开发的电磁脱硫法具有安全高效节省占地面积等特点。美国能源部则认为 ,最有前途的物理选煤方法是选择性絮凝法、重液旋流分选法和微泡浮选柱法。

煤的燃烧中脱硫 ,是根据煤燃烧产生的 SO<sub>2</sub> 与碱金属氧化物如 CaO、MgO 等发生化合反应生成硫酸盐 CaSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>2</sub> 的原理 ,将煤中的硫在煤的燃烧过程中固定下来 ,故该方法又称为燃烧中固硫。一般采用石灰石 CaCO<sub>3</sub> 作为脱硫剂 ,将其粉碎到适当的粒度 ,喷入炉膛内 ,在高温下 ,CaCO<sub>3</sub> 分解成 CaO 和 CO<sub>2</sub> ,碱性的 CaO 在氧化性气氛中遇到酸性的 SO<sub>2</sub> ,发生如下脱硫反应 :



煤的燃烧中脱硫,既可预防设备腐蚀,又可减少  $\text{SO}_2$  排放,且设备简单、投资节省、因此,它是最经济的一种脱硫方法。

煤的燃烧后脱硫,又称为烟气脱硫,是利用某种试剂与烟气中  $\text{SO}_2$  发生反应,将  $\text{SO}_2$  从烟气中去除的脱硫方法。烟气脱硫,按脱硫工艺的技术特性,可分为干法脱硫和湿法脱硫。按反应产物的处理方法,可分为回收法和抛弃法;按脱硫剂的使用情况,又可分为再生法和非再生法。烟气脱硫的作用地点,均在锅炉尾部的烟道中,按温度从高到低顺序,脱硫剂可以在以下部位加入:省煤器处、除尘器前、除尘器后。在省煤器处加入脱硫剂的方法原理是:在此处喷入干石灰粉  $\text{CaO}$ ,与烟气中的  $\text{SO}_2$  和残余的  $\text{O}_2$  作用,生成  $\text{CaSO}_4$ 。此处温度为  $450 \sim 600^\circ\text{C}$ ,此反应温度偏低,试剂接触时间短,脱硫效率不高,但设备投资节省。除尘器前温度为  $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ,在此加入脱硫剂的脱硫技术方法有钠基脱硫剂  $\text{NaHCO}_3$  法和钙基脱硫剂石灰浆  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  法。脱硫剂与  $\text{SO}_2$  反应分别生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaSO}_4$ 。除尘器后的烟气脱硫为湿法脱硫,即用含有脱硫剂的水溶液洗涤烟气,所用脱硫剂有石灰浆、钠基脱硫剂  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和氨洗涤剂等。湿法脱硫效果显著,脱硫率可达 90% 以上,但因设备投资巨大、运行费高、副产品利用价值低、起不到设备防腐作用等原因,工程上应用的并不多。从电厂运行的安全性和经济性角度看,加强煤质监督严格把住燃煤进厂质量关、合理配煤燃烧是主要措施。燃煤燃烧前脱硫是根本措施、燃烧中脱硫是补充办法,燃烧后脱硫则仅是一种环保措施。

## 四、煤灰成分与电力生产的关系

### (一) 煤灰成分与锅炉的灰渣特性

在燃煤锅炉受热面上形成的附着物,大致可分为出现在炉内水冷壁、过热器等高温部位及在省煤器、空气预热器等低温部位两类。在高温部位产生并堆积起来的叫结渣,它是灰受炉膛内高温辐射热形成,而在低温部位生成的则叫积灰。

锅炉结渣主要取决于煤灰的化学组成,而作为判断锅炉结渣的主要依据的灰熔融性,也正是由煤灰化学组成所决定的。

### (二) 煤灰成分与灰渣粘度特性

灰渣粘度随温度变化情况可用一曲线来表示,参见图 5-1-10。此曲线称为灰渣的粘温曲线。

图中 1 号、2 号灰渣粘温曲线上均有一个明显的转折点,而 3 号灰渣粘温曲线上的转折点测不明显。对大多数灰渣来说,都存在这样一个转折点。在灰渣粘温曲线上的转折点温度,称为临界温度。

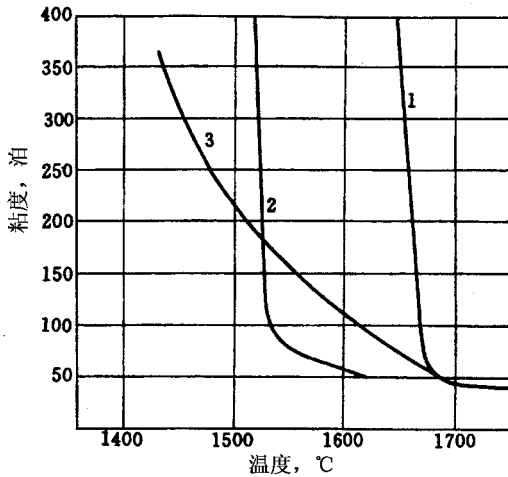


图 5-1-10 灰渣的粘温曲线

临界温度  $t_0$  是研究灰渣特性的一个重要参数,它由实验所确定。对于一定化学组成的灰渣来说,这是一个恒定的值。当温度超过  $t_0$  时,灰渣具有真液体的性质,亦即遵循牛顿摩擦定律,当温度低于  $t_0$  时,灰渣中形成固体颗粒(晶体),且它变得具有可塑性。也就是说,熔渣冷却时,可能达到偏转点,在这一点,由于固态物质从液相中分离出来,因而熔渣由液体流动突然变为塑性流动。

过去一直用灰熔融温度来判断灰渣的流动特性。一般说来,煤灰熔融温度低,则灰渣流动性好,它们之间的关系可用下式来表示:

$$t_0 = 0.75 T + 480^{\circ}\text{C} \quad (5-1-1)$$

国内外的应用表明,该公式具有足够的准确度。

在美国及德国,作为考虑某种燃料灰渣粘度特性上是否适用于液态排渣炉燃烧室的指标,常采用在该炉室装置下,灰渣粘度为 250 泊时作为极限许可粘度。因在此粘度下,灰渣可稳定地从排渣口流出。如灰渣粘度更高时,会同时发现捕渣率降低及机械未完全燃烧损失的增加。试验表明,熔渣可从锅炉排出时的粘度可以相差很大,但一般是 50 ~ 100 泊,最多为 250 泊。

常应用煤灰化学组成来计算渣粘度的方法为:硅量法及酸碱比率法。这是两种简单又准确地计算灰粘度的方法。在此,仅对酸碱比率法作一介绍。

该法系根据灰渣中碱性氧化物与酸性氧化物比值  $P$  来确定三个特征粘度时相对应的温度值。

$$P = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) \quad (5-1-2)$$

不同粘度时 ,灰渣温度与  $P$  值的关系如图 5 - 1 - 11 所示。图中所示 ,当粘度为 50、100、250P , $\mu P = 0.1 \text{Pa} \cdot \text{s}$  ,炉渣的氧化度为 20%( 当锅炉过剩空气系数为 1.1 ~ 1.13 时 ,炉渣中铁的氧化度为 20% ) ,以试验数据为基础的计算表明 :在对应于不同粘度时的灰渣温度取决于碱性氧化物与酸性氧化物的比值  $P$  , $P$  适用于 0.1 ~ 1.0 范围内的变化。

炉渣中铁的氧化度 ,实际上不一定等于 20% ,而是在 6 ~ 35% 范围内波动 ,当它不等于 20% 时 ,可对其粘度计算值予以修正。

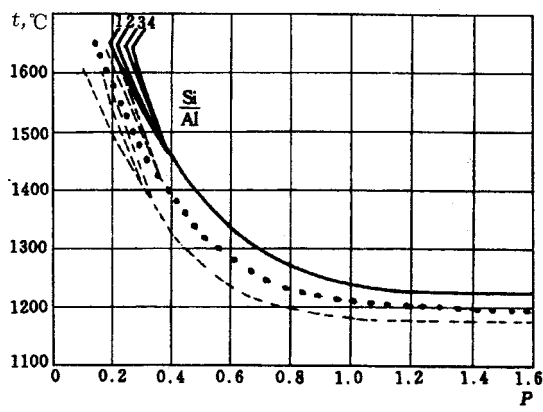


图 5 - 1 - 11 不同粘度时 ,灰渣温度与  $P$  值的关系

图中—表示  $\mu = 50$  泊时的关系 ;.....表示  $\mu = 100$  泊时的关系 ;  
- - - 表示  $\mu = 250$  泊时的关系

$P$  值不仅可以用来确定灰渣粘度 ,而且在需要时 ,可作为添加其它物质以改变灰渣粘度特性的依据。例如为使液态排渣锅炉顺利排渣 ,可往燃煤中掺加一定量的碱性物质石灰石、白云石等。

( 三 ) 煤灰组成与冲灰管道结垢

电厂中各式除尘器所收集的灰有干灰或湿灰两种。大型电厂普遍采用电气除尘 ,所收集到的是干灰。虽则干灰更有利于综合利用 ,但它的贮存与输送问题较多 ,实际上由电除尘器收集的干灰 ,较普遍的还是借助于水力通过冲灰管通排往贮灰场 ,即采取干灰渣排方式。

干灰湿排的一般流程是 :由除尘器收集下来的干灰 ,借助大量的冲灰水( 可来自电厂循环水的排污水或各种回收利用的废水 )将灰连水排入澄清池 ,上部已澄清的灰水通过回水管再返回除尘器作冲灰水源 ;下部的灰浆则通过灰浆泵 ,一般采用浓缩灰浆泵经输灰管道送往贮灰场贮存 ,灰则在灰场上沉积下来 ,而表层灰水一部分则消耗于蒸发、渗漏 ,余下的经与灰基本分离后的灰水达标后外排。

## 1. 冲灰管道结垢

灰中含有多种化学成分,既有酸性也有碱性组分,其中游离氧化钙的溶出,使在水中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度增加,pH增高。 $\text{Ca}^{2+}$ 与灰水中的碳酸盐结合形成坚硬的碳酸钙附着冲灰管管壁上,即形成灰垢,结垢严重时,可导致冲灰管道通流量大大降低,从而威胁电厂除灰系统的正常运行。

另一方面,灰中颗粒对冲灰管管壁的撞击与冲刷作用将使灰管受到磨损。显然,其磨损情况与灰渣特性及其运行条件有关。灰管最终是否结垢及成垢速度,取决于上述因素的综合影响。

当磨损程序一定时,灰水中碳酸钙析出的倾向越大,则灰管结垢的可能性越大,且结垢速度也可能增大。而灰水中碳酸钙的析出,主要来源于灰中游离氧化钙的含量。故若能了解灰中游离氧化钙的测定方法及其溶出规律,对预防冲灰管道结垢或减轻结垢过程是十分有益的。

## 2. 冲灰管内结垢的清除

应用电除尘器的电厂,因常采用浓缩灰浆灰排灰,灰水比很大,灰水pH增高,冲灰道结垢的电厂为数不少。结垢部位尤以澄清池回水管道及灰浆泵出口更为严重。

由于垢的成分主要为碳酸钙,因而它可以通过酸洗处理来加以清除结垢。这是一种较陈旧的方法,耗酸量很大。如时间短,则垢不易清除;如时间长,则又易造成管道的腐蚀。

抽取锅炉烟气来清除冲灰管内的结垢,这在国内外均有不少经验。将炉管通入冲灰水中,则有效地降低其pH值,有助于碳酸盐垢的溶解。现在一些单位研究开发了冲灰管道运行中除尘的新工艺,它适用于清除碳酸钙垢,特别适宜于长距离冲灰管道且垢在管道中分布前多后少的情况。清除时,可在冲灰系统正常运行的条件下,直接向灰浆澄清池内加入清洗剂,这就可对泵前吸入管、灰浆泵及冲灰管道进行全线清洗以除去结垢。这种除灰垢的方法,其适应性及其清洗费用如何,则是这种方法能否推广的关键所在。

## 五、煤的筛分分析

粒度大小是煤的重要物理特性之一。为了进行煤质检测,首先需要进行采制样,使其样品的最终粒度符合分析样品的要求,在进行可磨性、磨损指数的测定时,则需将样品制备成规定粒度;为监督锅炉的运行,就得控制入炉煤粉的细度等,故必须对电煤按不同粒度要求进行筛分。因而煤的筛分分析在电力生产中也具有重要作用。

### (一) 煤的粒度及其特性

当今大型锅炉普遍采用煤粉悬浮燃烧方式,将原煤先通过硫煤机加工成较小颗粒,



然后再通过各种磨煤机,如钢球磨、中速磨等制成煤粉,随一次风喷口入炉内燃烧;在电厂的煤质检测中,经常需要将煤制备成不同粒度要求的样品,故了解煤的粒度及其特性是十分必要的。

### 1. 煤炭产品中的粒度规定

煤炭品种不同于煤种。煤种是依其煤化程度不同,将煤分为无烟煤、烟煤、褐煤三大类;煤炭品种是煤经拣矸或筛选加工后所获得的具有不同用途与质量的煤炭产品,它可分为精煤、粒级煤、洗选煤、原煤、低质煤五大类。

粒度大小在煤炭品种分类中起到重要作用。所谓粒级煤,是指煤通过筛选或洗选生产的粒度下限 $>6\text{mm}$ 的产品。

电厂多燃用原煤及洗选煤。所谓原煤,是指从煤矿直接开采出来的毛煤中,选去规定粒度的矸石(包括黄铁矿等杂物)后的煤炭产品;所谓洗选煤,是指经洗选分级等加工的煤。其中混煤粒度在 $50\text{mm}$ 以下,末煤在 $13$ 或 $50\text{mm}$ 以下,煤粉在 $6\text{mm}$ 以下。洗选煤共7个品种:洗原煤、选混煤、混煤、洗末煤、洗粉煤、粉煤。

### 2. 磨煤设备与制粉系统

#### (1) 磨煤设备

为了将煤样加工成不同粒度,制样室配有各种小型的磨煤机;而为了磨制煤粉供锅炉燃烧,电厂中则配有不同类型的工业磨煤机及相应的制粉系统。

关于制样室所采用的小型磨煤机,根据其出料粒度的要求不同,通常可选用颚式磨煤机(出料粒度 $<13$ 或 $<6\text{mm}$ )、锤式磨煤机、对辊式磨煤机、圆盘磨煤机等(出料粒度 $<3\text{mm}$ )、高速锤式磨煤机(出料粒度 $<1\text{mm}$ )、密封式粉碎机(出料粒度 $<0.2\text{mm}$ )。

磨煤机是制粉系统最重要的设备,它通常是靠撞击、挤压或碾压作用将煤磨制成粉。按照磨煤机的工作转速,电厂所用磨煤机大致可分为:

低速磨煤机:转速为 $14\sim 30\text{r/min}$ ,如钢球磨;

中速磨煤机:转速为 $50\sim 300\text{r/min}$ ,如中速平盘磨、中速环球磨等;

高速磨煤机:转速为 $750\sim 1500\text{r/min}$ ,如风扇磨、锤击磨等。

①钢球磨煤机。钢球磨煤机是应用最为广泛的一种磨煤机,它几乎可以用于各煤种煤粉的磨制。它可以连续工作很长时间,且对煤中混有的杂质敏感性也不大,故具有较高的运行可靠性。

由于磨煤机的筒体与钢球的质量往往比其中的煤量要大得多,故磨煤机自身的电耗较大。磨煤机功率基本上与其出力无关,而磨煤的单位电耗则随出力降低而升高,故钢球磨在低负荷下运行,其经济性较差。此外,钢球磨运行噪声很大,也是其不足之处。

②中速磨煤机。中速磨煤机常见的有辊—盘式,又称平盘磨;辊—碗式,又称碗式磨;球—环式,又称E型磨;辊—环式,多为MPS磨。

各种中速磨,均是依靠两组相对运行的碾磨部件,在弹簧力、液压力或其它外力作用下,将煤挤压、碾磨、最终磨制成粉。

中速磨煤机主要适用于烟煤,它具有自重轻、占地少、投资省、耗电低、噪音小等优点,但它对煤种的适应性及运行的可靠性方面不及钢球磨。如果煤种适宜而煤质又较为稳定的条件下,可考虑选用中速磨煤机。

中间储仓式制粉系统常配用钢球磨煤机;直吹式制粉系统则多配用中速磨煤机。

③风扇磨煤机。风扇磨煤机是最常用的高速磨。它本身如同一台风机、在完成磨煤的同时,又能鼓风输送煤粉,可省去排粉机使制粉系统简化,该类型磨干燥过程十分强烈,煤粉在磨内多处于悬浮状态,故最适合磨制褐煤及高水分的烟煤。

风扇磨煤机具有结构简单、占地少、投资省、适应负荷变化快等优点,但该型磨煤机磨损较严重,连续运行的时间较短。

## (2) 制粉系统

将原煤输送至磨煤机,经干燥并磨制成粉送往锅炉燃烧的全部设备及其管道,总称为制粉系统。电厂中制粉系统通常分为中间储仓式及直吹式两种。

①储仓式制粉系统。所谓储仓式制粉系统,是把经磨煤机已磨好的煤粉储存于煤粉仓中,然后根据锅炉运行的需要,从煤粉仓经给粉机送入炉膛燃烧。

在制粉过程中,用于煤的干燥及煤粉的输送,就需要一定的风量,同时煤粉在炉内燃烧也必须有足够的空气量,通常把进入锅炉的风量分别称为一次、二次及三次风。

输送煤粉并供其着火燃烧所需的那部分空气,称为一次风;为携带煤粉,仅起助燃作用的经燃烧器直接进入炉膛的热空气,称为二次风;在中间储仓式制粉系统中,利用携带的10%细粉的磨煤机乏气从燃烧器中专门喷口送入炉膛的这部分空气,称为三次风。

电厂对磨煤机及相应制粉系统的选择关键在于煤种。不同类型的制粉系统各有优缺点。中间储仓式制粉系统有可能采用热风送粉,这对燃用挥发分低的无烟煤、贫煤的锅炉来说是必要的。中间储仓式制粉系统运行可靠性高,系统即使出现一些故障,也不致立即影响锅炉运行。

②直吹式制粉系统。所谓直吹式制粉系统,则是经磨煤机将磨好的煤粉直接吹入炉膛燃烧。直吹式制粉系统,具有结构简单、投资少、耗电少等优点,它不像中间储仓式制粉系统,该系统没有细粉分离器、煤粉仓、给粉机等设备。直吹式制粉系统的制粉量随锅炉负荷变化而变化。制粉系统一旦出现一些故障就会威胁锅炉的正常运行。该系统的

运行可靠性不及中间储仓式制粉系统。

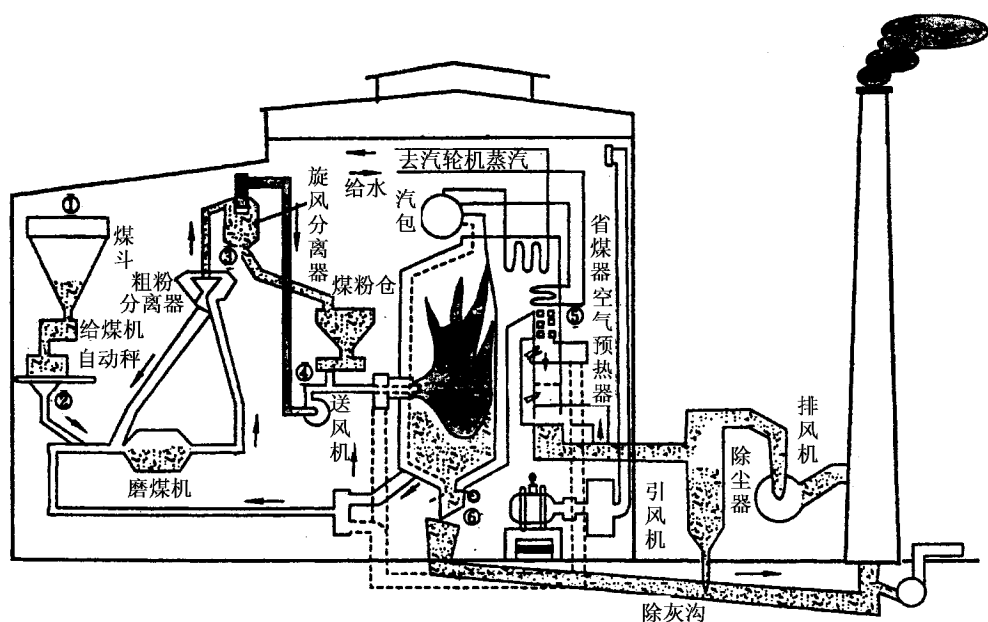


图 5-1-12 中间储仓式煤粉锅炉设备示意图

①、②—原煤采样点 ;③、④—煤粉采样点 ;⑤—飞灰采样点 ;⑥—灰渣采样点

## （二）煤粉特性与电力生产

煤磨制成粉后,其性能在很多方面已不同于原煤。这表现为煤粉的颗粒性、流动性、含水性、爆炸性等诸方面,它们都得对锅炉运行产生重要影响。

### 1. 颗粒性

经磨煤机磨出的煤粉,是由各种粒径及不同形状煤粉颗粒的混合物。绝大部分煤粉的粒径为  $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 。褐煤煤粉的最大粒径可达  $1000 \sim 1500 \mu\text{m}$ ,而无烟煤粉的最大粒径为  $250 \sim 300 \mu\text{m}$ 。

煤粉等各种粉状物的粒径分布参见图 5-1-13。

由于当今锅炉普遍采用煤粉悬浮燃烧方式,故煤粉粒径的大小对锅炉运行具有重要影响。

## 2. 流动性

煤磨制成粉后,细小的煤粉颗粒能吸附大量空气,煤粉粒子间为空气所包围,因而煤粉与空气的混合物具有良好的流动性,它可象液体一样易于输送。在电厂,煤粉通过一次风喷入炉膛燃烧,正是利用煤粉具有流动性这一特点。为了防止煤粉在气力管道中沉

积,煤粉气流速度就不能太低,在制粉系统中,要尽可能避免使用水平管道。

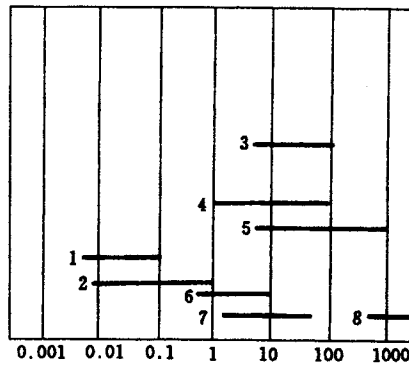


图 5-1-13 煤粉等各种粉状物的粒径分布

1—香烟 2—油烟 3—水泥 4—飞灰 5—煤粉 6—硫酸雾 7—雾滴 8—雨滴

### 3. 含水性

煤粉中总是含有一定的水分。煤粉水分含量的高低,对供粉的连续性、均匀性、磨煤机的出力、燃烧经济性及制粉设备运行的安全性等方面均有很大影响。

煤粉水分过高,煤粉仓内的煤粉易被压实或结块、落粉管和给粉机易堵塞、煤粉输送困难、推迟着火等;煤粉水分过低,对挥发分较大的煤来说,则会增大煤粉自燃、爆炸的可能性。故应根据煤粉储存与输送的可靠性以及燃烧及制粉系统的经济性来综合考虑煤粉水分的控制范围。在电厂中,热风及烟气均可作为干燥介质以降低煤粉的水分含量。

### 4. 爆炸性

煤粉与空气混合物在一定条件下会发生爆炸。制粉系统的爆炸,是威胁电厂生产的一个重要因素。这不仅与煤粉特性相关,也与运行条件相联系。

煤的挥发分含量对煤粉是否会发生爆炸,关系密切。经验表明:干燥无灰基挥发分  $V_{daf} < 10\%$  时,煤粉实际上不会爆炸,在运行中也没有危险,最危险的是  $V_{daf} > 25\%$  的煤。故燃用中、高挥发分的烟煤及褐煤的电厂往往容易发生制粉系统爆炸事故;而燃用无烟煤、贫煤的电厂则不会出现这类问题。

虽然在运行中磨煤机出口温度控制在一定范围内,例如  $70^\circ\text{C}$ ,但在制粉系统中由于局部区段产生积粉而引起升温,当达到一定程度时,将导致煤粉的自燃爆炸。显然,制粉系统内的温度分布、煤粉细度、气粉比及其迁移速度,煤粉沉积情况及有无火源,都对煤粉的自燃、爆炸产生直接影响。

前已指出,煤粉周围均为空气将其分隔开,煤粉很易受到氧化,即使表面发生氧化,也将促使其着火温度降低。

在制粉系统中,煤粉一直处于运行过程中,由于气粉混合,加上制粉系统内维持一定温度,这就为煤粉提供了更有利的氧化条件。煤粉越细,则越有利于氧化反应的,然而这还不足以引起煤粉的自燃爆炸。但一旦出现了积粉,随积粉厚度的增加,积粉点的温度不断上升而最终引起了自燃、爆炸。

如煤粉挥发分含量越高,开始逸出挥发分温度就越低,在一定温度下,制粉系统内可燃气体浓度也越大,自燃爆炸的危险性也就增强。

在国内某些电厂曾多次出现制粉系统积粉温升而造成自燃、爆炸;有的电厂磨煤机系统不时发生爆炸,甚至造成人员伤亡的严重后果;有的电厂则由于煤粉着火速度超过一次风速发生喷燃器回火,致使发生被迫停炉等事故。这些均与燃用高挥发分、低着火点的电煤有关。

在煤炭条件已经确定的条件下,为煤粉自燃、爆炸,就必须严格执行有关运行堆积以及关于制粉系统防爆方面的有关规定。为保证制粉系统的安全运行,特别需要注意消除制粉系统内的积粉,以防自燃;制粉系统启动前,务必将各种杂物加以清除,在运行中应根据煤质条件合理地控制煤粉细度,制粉系统停运时,应彻底进行抽粉。

当制粉系统发生爆炸时,应查明起爆点及分析其原因,并采取适当措施。制粉系统内火源未经消除时,不允许重新启动。

在气粉混合物中,氧的浓度大小对煤粉是否产生爆炸有着重要影响。氧的浓度越高,则煤粉的可燃性也越大。如输送煤粉的气体介质中,氧的浓度 $< 16\%$ (体积百分浓度)则不会发生爆炸。故有时采用烟气来代替空气作为干燥及输送煤粉的气体介质。

## 六、发热量与电力生产

煤的发热量是煤质分析的重要指标之一。发热量越高,转换的热能动力就越多,经济价值越大。煤的发热量同锅炉的理论空气量、理论干烟气量和湿烟气量,以及理论燃烧温度有关。因此,煤的发热量是设计锅炉时的一个重要数据。

如果实际入炉煤的发热量低于锅炉设计选定的煤种,理论燃烧温度必然下降,炉膛温度水平降低。这样,不但不利于煤粉的着火和燃尽,还会导致机械不完全燃烧的排烟热损失的增加,锅炉热效率下降。当发热量下降到一定程度时,将引起燃烧不稳,灭火放炮,以致必须投油助燃。因此,就煤的发热量而言,实际上存在着一个技术低限值。若所用的煤的发热量低于该台锅炉设计煤种发热量的技术低限值,就不能直接单独入炉燃烧。另外,如果煤的发热量降低,又必须增加煤的供应量,烟气流量随之增加,于是各对流受热面的吸热量增加,过热汽温升高,炉膛出口处的烟气温度也将随之升高。这时,为

了把汽温维持在额定值 ,就必须增加减温器的喷水量。省煤器如果原来是不沸腾的 ,有可能接近或成为沸腾的 ,原来是沸腾的 ,则增加了沸腾度。热空气温度也将提高 ,锅炉的排烟温度也提高 ,从而增加了排烟热损失。反之 ,如果煤的发热量高于设计水平 ,炉膛温度必然升高 ,煤灰大多软化、熔融 ,容易形成结渣。有时 ,锅炉严重结渣被迫停炉 ,往往是由于入炉煤的发热量太高造成的 ,而并不是灰熔点低的缘故。因此 ,这里就有一个通常习用的说法与发电用煤判别煤质好坏的矛盾 ,通常说发热量高的煤就是优质煤 ,而对按选定煤种设计的电站锅炉来说并不是煤的发热量越高这个煤就越好 ,这里有个限度 ,对照的依据是锅炉的设计煤种。

就燃烧而言 ,煤质的好坏也不能单独以发热量的高低来判别。例如 ,如果入炉煤的发热量偏低 ,炉膛温度水平下降 ,但是该煤种的挥发分较高 ,逸出快 ,容易着火 ,同样可以正常燃烧 ;反之 ,如果入炉煤的发热量较高 ,炉膛温度水平必定也高 ,就能加快挥发分的逸出和着火 ,即使该煤种的挥发分偏低同样不会造成着火延迟的情况发生。所以判别作用燃料的煤质好坏 ,不能简单的以发热量的高低来衡量 ,而应与煤的挥发分高低结合考虑 ,当然也不能只以挥发分来决定。煤的干燥无灰基挥发分与收到基低位发热量  $V_{daf} \sim Q_{net,ar}$  组成判别煤质着火燃烧特性的指标。

七、灰熔融性与电力生产

煤灰是由各种矿成分组成的混合物 ,它并没有确定的由固相转为液相的熔融温度。因此 ,煤灰的熔融过程要经历一个较宽的温度区间。煤中矿物成分经高温灼烧 ,大部分被氧化与分解。反应后产物的性质和含量决定着煤灰熔融温度的水平。在煤灰的某些组分开始熔融时 ,会与另一些组分之间发生反应生成复合晶体 ,复合晶体的熔融温度大多较低。在一定温度下 ,这些组分还会形成熔融温度更低的某种共熔体。这种熔融状态的共熔体有进一步熔解煤灰中其他高熔融温度矿物质的能力 ,从而改变煤灰的成分及其熔融特性。上述煤灰熔融过程的特点 ,决定了煤灰实际熔融温度范围要比组成它的纯净氧化物单质的熔融温度低得多 ,如表 5 - 1 - 10 所示。

表 5 - 1 - 10 一些氧化物、氧化物复合物、共熔体的熔融温度

种 类	组 成	熔点 ,℃
氧化物	SiO <sub>2</sub>	1728
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050
	CaO	2570
	MgO	2800

种 类	组 成	熔点 ,℃
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	1540
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1550
	$\text{FeO}$	1420
氧化物	多铝红柱石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1850
复合物	铝酸钙 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1500
	硅酸钙 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1540
	铁钙橄榄石 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1100
	铁镁橄榄石 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1065
低熔点	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$	1000 ~ 1100
共熔物	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{FeO}$	1175
	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$	1180
	$\text{CaO} \cdot \text{FeO} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1200
	$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaSiO}_3$	1093
	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaSiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1170

多种成分的混合物没有明显的由固相转化为液相的熔点 ,而是从个别组分开始熔融 ,直到全部组分完全熔融 ,要经过一个较宽的温度区域。

由于煤灰没有明显的熔点温度 ,因而它的熔融特性常用角锥体试验法测得。我国煤灰的熔融温度大都比较高 ,ST 最高可超过 1500℃ ,最低一般也在 1000℃ 以上 ,大多数在 1200 ~ 1500℃。

各种煤灰的熔点与煤灰成分有关。不同的成分具有不同的熔点 ,有的难熔 ,有的易熔。灰分中含有熔点高的物质越多( 主要是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ) ,灰熔点就越高 ,反之 ,含有熔点的低的物质越多( 主要是  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ) ,则灰熔点就越低。所以 ,灰成分是决定灰熔点高低的基本因素。但是 ,当灰的各种成分结合在一起时 ,由于互相间的化学作用 ,又会使熔点改变。有的虽然本身是难熔物质 ,但在高温加热和局部挥发后 ,反而会起到降低熔点的作用。

另外 ,煤灰的熔点又随周围介质因素的改变而改变。例如 ,当有  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  等还原性气体存在时 ,灰熔点会降低。因为这种气体会使灰中高熔点的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  还原生成低熔点的  $\text{FeO}$ 。因此 ,锅炉各部位的气体成分不同 ,各部位的灰渣成分也不同。实际测定证明 :顺炉烟流通方向 ,越往锅炉后部 ,灰渣的熔化温度越高 ,而易熔化的化合物却大多聚结在锅炉的高温部分受热面上。

煤灰的另一个特性 ,即熔化状态时的粘度 ,单位为 Pa.s。煤灰粘度表明灰渣在熔化

状态时的流动特性。测定煤灰的粘度,了解煤灰的粘度—温度特性,对确定液态排渣炉的出口温度关系很大。熔融温度相同的煤灰,因它们的粘温特性不同,在同一温度下的灰渣流动性就有很大差别。液态排渣炉要求煤灰的粘度范围为  $5.0 \sim 10.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,最高不超过  $25.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,以保证顺利排渣。

### (一) 各种燃烧方式对灰熔点的要求

层状燃烧方式对煤的灰熔点的要求不高。这是因为燃烧是在炉排上进行的,所以炉膛中心温度低,烟气中的飞灰也少,受热面上结渣的情况不严重,而燃烧层的温度高达  $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$ ,因此灰渣在靠近燃烧着的层下面呈熔化状态,但是由于自下而上的空气在对渣层起着冷却作用,所以靠近炉排的灰渣是凝固的,不致于粘在炉排上。

悬浮燃烧方式的热强度高,因此炉膛温度比层状燃烧高,一般  $230 \text{ t/h}$  及以上的高压大容量锅炉的炉膛中心温度多在  $1500^\circ\text{C}$  以上。在这样高的温度下,煤灰大多为软化或流体状态。而由于水冷壁的冷却作用,从燃烧中心向外,越靠近水冷壁温度越低,软化的或呈流体的灰渣又转变为固态的灰粒,但是,仍有部分灰粒保持软化状态,碰到受热面时就粘在上面,形成结渣。因此,固态排渣大容量高压锅炉对煤的灰熔点要求较高。运行经验表明,煤灰的  $ST < 1350^\circ\text{C}$  就有可能造成炉膛结渣,妨碍锅炉的连续安全运行。

液态排炉燃烧室内的温度很高,一般设计在  $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ ,高于灰渣的  $FT$ ,即使在低负荷时也高于  $FT$ 。但是,为了安全可靠,尤其是为了在低负荷也能保证顺利排渣,往往只选用灰熔点偏低的煤。

煤灰的熔融特性对锅炉的设计和运行有很大的影响,为了避免高温对流管束的粘污和结渣,通常需要控制炉膛出口的烟气温度比煤灰的  $DT$  低  $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。而煤灰的  $FT$  与液态排渣的设计有关,液态排渣炉的炉底灰渣池温度,也该高于  $FT$ ,才能保证顺利排渣。

### (二) 锅炉的结渣

灰的熔融性是一个比较复杂的物理、化学特性。锅炉结渣更是一个相当复杂的物理、化学过程,这个过程到现在还没有足够的、正确的解释和完整的理论。

如上所述,煤灰的  $ST < 1350^\circ\text{C}$  就有可能造成锅炉结渣。但是,炉内结渣与否,从煤质特性来说,也不仅仅与灰熔点有关,还与煤的发热量和灰分含量的大小有关,发热量低的煤燃烧时,炉内温度水平较低,这时即使煤的软化温度较低,也不一定会严重结渣。一般说来, $ST < 1350^\circ\text{C}$  的煤,如果  $Q_{\text{net,ar}} < 12.5 \text{ kJ/kg}$ ,就不结渣。因此,从锅炉燃烧来说,煤灰熔融性也不是一个独立的参数,而必须与该煤种的发热量结合起来判别。一般说来,燃用发热量高的煤种须特别注意该煤种的灰熔点。而如果燃用低发热量的煤,即使灰熔点低一些也不致形成结渣。



锅炉结渣除煤质特性外,还与其他诸多原因有关。如燃烧过程中的空气量不足,煤粉与空气的混合不良,煤粉和空气分布不均匀造成火焰偏斜;未燃尽的煤粉颗粒粘到受热面上继续燃烧,炉膛负荷增大;以及锅炉设计不正确,炉膛容积过小;安装检修质量不好;或吹灰清渣不及时等等。因此,要防止结渣,首先要合理调配煤种。但是,运行操作、调整试验、安装检修等方面的措施,共同配合,预防和消除结渣。

八、煤粉细度、可磨指数与电力生产

煤粉锅炉中燃烧的煤粉由煤粉制备提供。磨煤机是煤粉制备的主要设备,它将颗粒度较大的煤通过碾磨转变为合适粒度的煤粉。磨煤机的出力设计是由煤的碾磨特性和煤粉特性决定的。

煤是一种脆性材料,碾压破碎后颗粒大小都有,按一定规律分布。若用筛孔大小不同的筛子筛析煤粉,则可得到煤粉颗粒分布的规律。我国测定煤粉细度用筛孔为 600、200、110、90、60 $\mu\text{m}$  的标准筛,把残留在筛孔为  $X\mu\text{m}$  的筛上煤样的百分比用  $R_x$  表示,通过的用  $D_x$  表示,因此就有  $R_x + D_x = 100(\%)$ 。这样知道在筛孔不同的筛上的残留量就可以了解煤粉颗粒分布情况了,如图 5-1-15 所示。

显然,图 5-1-14 中所示的  $R_x$  随筛孔大小变化的曲线是一条对数曲线,可用 Rosin—Rammler 公式描绘:

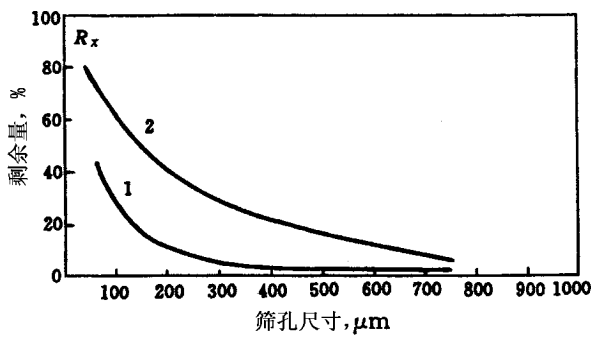


图 5-1-14 煤粉的颗粒分布特性曲线  
1—钢球滚筒磨煤机 2—竖井式磨煤机

$$R_x = 100e^{-bx^n}$$

从式中可以看出,只要知道  $b$  与  $n$  的值,就可以绘出整个曲线,煤粉的颗粒分布就可以了解。显然,只要知道两个不同筛孔的筛上的残留量就可以解出  $b$  与  $n$  的值。在我国是用 200 与 90 $\mu\text{m}$  的筛孔的筛子来分析。不必在各号筛上都筛析出残留量。

例题 某煤粉样  $R_{200} = 1\%$  ,  $R_{90} = 12\%$  ,试求在  $60\mu\text{m}$  筛上的残留量  $R_{60}$ 。

解 根据上式联立解出  $b$  和  $n$  值,得  $b = 0.0268$  ,  $n = 0.9715$ 。再令  $X = 60$  代入已知  $b$  ,  $n$  值的式即可得到  $R_{60}$  值,即

$$R_x = 100e^{-bx^n} = 100e^{-0.0268 \times 60^{0.9715}} = 23.9\%$$

由以上例题可以看出,有两个筛孔不同的筛( $200$  ,  $90\mu\text{m}$ )分析煤粉细度即已足够。

由式还可以看出,  $b$  值愈大则煤粉愈细。  $n$  值大时,煤粉颗粒比较集中在某一细度范围,过大、过细的颗粒都少,颗粒比较均匀。一般  $n$  值在  $0.8 \sim 1.2$  之间变化。

挥发分高的煤粉燃烧较快,因此可以磨得粗些,这样既可节省磨煤能耗,又不影响燃烧效率。挥发分低的煤种,则需磨得细些。不过磨煤能耗要是过高,即使燃烧效率较高,也是不划算的。因此全面地考虑,有所谓最经济的细度,可根据所用磨煤机和相关曲线(如图 5-1-15)来确定。

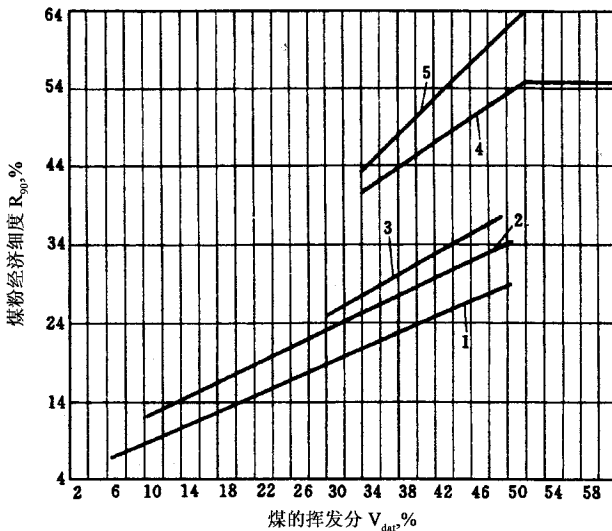


图 5-1-15 煤粉经济细度

1—无烟煤贫煤烟煤用带有离心式分离器的钢球滚筒磨煤机和中高速磨煤机；

2—贫煤烟煤用带有旋转式分离器的中速磨煤机；

3—烟煤用竖井式磨煤机和风扇磨,褐煤用带有离心式分离器的中速磨煤机钢球滚筒磨机和高速锤击式磨煤机；

4—褐煤用带有旋转式分离器的中速磨煤机,5—褐煤用竖井式磨煤机

磨煤机设计时,可磨指数越小则磨煤机出力修正系数就越小,即磨煤机出力就越低。当在烟煤中掺入无烟煤时,磨煤机的出力将有所下降。如果按照无烟煤燃烧的要求来制

成更细的煤粉时 ,磨煤机的出力就会进一步降低。如图所示为同一磨煤机在不同可磨性指数下的出力与哈氏可磨性指数为 50 时的出力的比值 ,即出力修正系数 ,如图 5 - 1 - 16 所示。

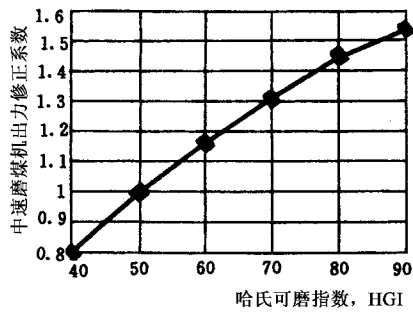


图 5 - 1 - 16 磨煤机出力修正系数

第三节 制粉系统和炉内受热面的磨损

制粉系统和炉内受热面的磨损 ,将直接影响着电厂的安全、经济运行。试验研究表明 ,它们与煤中矿物杂质的种类和数量密切有关。因此 ,在锅炉设计中 ,磨煤机选型和炉内受热面的结构、布置 必须与煤中矿物杂质的磨损性相适应。

一、制粉系统的磨损

(一)煤质的影响

在制粉系统的设计中 ,煤的可磨性是影响磨煤机出力的主要煤质指标 ,原煤的水分、粒度以及磨制的煤粉细度 ,也对磨煤机出力有一定影响。

我国部分发电用无烟煤和烟煤的哈氏可磨性指数 HGI 列于表 5 - 1 - 11。从表中可以看出 ,从无烟煤至烟煤 ,HGI 是逐渐增高的。英国中央发电局曾对不同煤种 HGI 的变化范围作如下划分 :

各制造厂另有规定 ,一般选典型煤种  $HGI = 50 \sim 60$ 。HGI 对磨煤机出力的影响如图 5 - 1 - 17 所示。该图纵坐标所示的“磨煤机出力修正系数” ,即为磨制不同 HGI 的煤时 ,同一磨煤机的出力与磨制 HGI 为 50 的煤时的出力的比值(将煤粉细度保持不变)。显然 ,HGI 愈低 ,磨煤机出力修正系数愈小 ,即磨煤机出力愈低。因此 ,当在烟煤中掺入

HGI 较低的无烟煤时,磨煤机的出力将有所下降。如果按燃烧无烟煤要求磨制成更细的煤粉,则磨煤机出力会进一步降低。

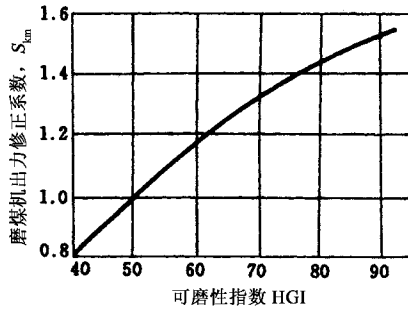


图 5-1-17 中速磨煤机出力的可磨性修正系数

## (二) 煤的磨损性

磨煤机的运行不仅与煤质特性有关,而且还决定于煤中矿物杂质的种类和数量。当煤中含有较多的硬质矿物颗粒时,将引起磨煤机碾磨件的快速磨损,从而使磨煤机的出力下降和煤粉变粗,如图 5-1-18 所示。

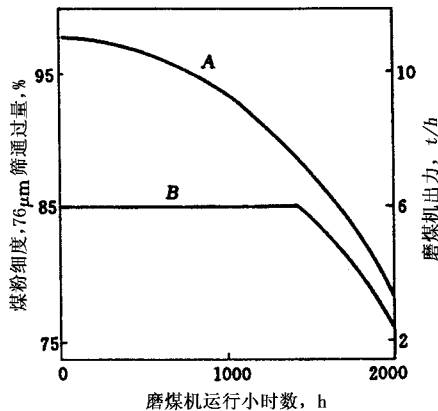


图 5-1-18 碾磨件磨损对磨煤机运行的影响

在煤的磨损性评价方面,至今已建立有许多方法。比较简便的是由煤中矿物杂质的分析结果来进行粗略判别。当需要作比较精确的预测时,应设计专门的试验台架,进行煤的相对磨损性的测定。

在煤的总量中,可燃质和以高岭土、片状硅酸钾为主的矿物杂质约占 90% 以上,它们的莫氏硬度低于 2.5,磨煤机和煤粉管道不会引起任何严重的磨损;诸如正长石、蓝晶石、黄玉矿和钢玉等较硬的矿物组分,它们的莫氏硬度可高达 6~9,但在煤中只占痕量,亦不

会引起严重磨损,而煤中石英和黄铁矿含量约占 3%,其莫氏硬度为 6~7,特别是在磨制过程中形成的锐角石英碎屑,将引起严重的磨损。

### 二、炉内受热面的磨损

当烟气通过受热面时,灰粒以一定速度冲击炉管,往往会导致炉管磨蚀损坏。这种磨损通常可分为两种不同的类型:当灰粒以接近 90°的角度冲击炉管时,炉管表面将形成一塑性变形层,在灰粒反复的冲击下,使表层逐渐脱落,即所谓的“变形磨损”;另一种是灰粒以较小角度冲击炉管,产生以剪切力为主的作用,将炉管表面一小块一小块地“刮去”,称为“切削磨损”。在实际炉内过程中,这两类磨损往往是同时存在的。但由于炉管的弧形表面,烟气流与之接触时总是带有一定的倾角。因此,炉管的磨损主要是“切削磨损”。

炉内受热面的磨损除与灰的磨损性能有关外,还决定于炉内工况和受热面的设计参数。

煤中硅酸铝粘土、高岭土、伊利石和白云母等软质矿物杂质颗粒,它们的粒度通常在  $5\mu\text{m}$  以下,并不具有任何磨损性。然而,在炉内火焰中,这些矿物杂质颗粒将经历玻璃化、聚集和球化等反应过程,其维氏硬度值可增高至 550~600,并因粒度变粗而加剧磨损性。

煤中石英颗粒的硬度很高,粒度亦较粗,具有较高的磨损性。对于纯石英来说,其熔点在 2000K 以上,玻璃化温度亦是很高的。但当煤粒中含有铝、铁和钙等成分时,可使石英玻璃化的温度下降。这意味着,在火焰中有些石英颗粒将玻璃化。与低温灰相比,高温火焰灰中的石英含量要低一些。同样,电厂运行实践亦表明,如旋风炉内火焰温度较高,灰中锐角石英颗粒较少;对于某些次烟煤煤粉炉,炉内火焰温度相对较低,粗颗粒石英并不玻璃化,致使灰中石英含量很高。

在火焰中,锐角黄铁矿颗粒快速分解,它将熔化并进而氧化为球形磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )颗粒,具有较低的硬度和磨损性。而碳酸盐颗粒分解后,其中一部分被熔化了了的硅酸盐捕获,其余大多转化为硫酸钙和硫酸镁。后者粒度在  $1\mu\text{m}$  以下,不会引起任何磨损。综合上述分析,炉内火焰温度水平对灰磨损性的影响,如图 5-1-19 所示。其中以曲线 B 为例,在中等石英含量的煤灰分中,粘土约占 75%,石英和黄铁矿各占 10%,其余则为碳酸盐和氯化物。当温度为 1200K 左右时,锐角黄铁矿变为球形氧化铁颗粒,其磨损性略有下降;当温度增高至 1750K 时,因软质粘土变为玻璃颗粒,增加了磨损性;而当温度高于 1750K 时,锐角石英颗粒开始转变为球形,使灰的磨损性又显著下降。

炉内烟气中的灰粒通常呈球形,但并不是光滑球体。其表面大多被粒径为  $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$  微粒所覆盖。这些超微颗粒多半由硬度较低的硫酸盐组成。但其中亦含有一些

不熔的硅酸盐晶体和氧化铁。后者却有可能增高灰的磨损性。因此,与光滑玻璃球相比,灰粒往往更具磨损性。另外,烟气中还经常含有一些由炉膛水冷壁和过热器吹灰吹下的,粒度为  $100 \sim 500 \mu\text{m}$  的烧结颗粒碎屑。这些非球形灰粒具有较高的磨损性。除少量的硫酸盐和残炭外,灰粒的硬度大大高于锅炉钢(维氏硬度值为 200)。残炭的维氏硬度值可以在 200 以下,但由于粒度较粗并带有锐角,同时常有一些硅酸盐灰粒嵌入其表层。因此可以认为,残炭的磨损性与玻璃硅酸盐灰粒相接近。这点亦可由株州电厂的运行实践证实,当增加无烟煤的掺烧量时,因燃烧不完全而使飞灰残炭含量增至 20% 以上时,过热器和省煤器的磨损明显加剧。

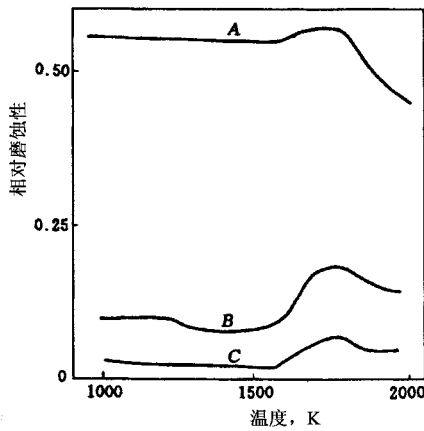


图 5-1-19 炉内火焰温度水平对煤灰磨损性的影响

#### 第四节 煤灰在炉内的沉积

炉内煤粉燃烧时,在挥发分析出和初始燃烧阶段,煤粉颗粒温度低,并不具有任何粘附性。而在挥发分和焦炭同时燃烧阶段,颗粒的温度可能是最高的,其粘附性迅速增长。随着焦炭的燃尽,颗粒温度下降,同时粘附性亦有所下降。

碱金属硫酸盐常构成灰沉积物中的液相组分。对于细灰粒,很少量的液相层(约 100 个分子厚)就足以引起粘附作用。熔融硫酸盐易粘附并扩散于炉管上。在还原性气氛中,当它与碳接触而形成的硫化物时也同样具有上述特性。熔融硫酸盐的内聚力通常在  $0.30 \sim 0.40 \text{ N/m}$  之间,而由于它与炉管表面的接触角度较小,故具有相对较大的粘附力。

因此,锅炉运行中即使进行吹灰,亦仍会留下一薄层硫酸盐粘附于炉管表面。

在还原性气氛中,熔融的无铁硅酸盐并不会扩散于炉管上,但在氧化性气氛中,它却很容易发生。不论气氛如何,灰渣内的含铁硅酸盐均可粘附于炉管上。它们所形成的熔渣表面张力通常在  $0.32\text{N/m}$  左右,约为硫酸盐的两倍。因而它的粘附力和内聚力亦较大。

上述熔融硫酸盐和硅酸盐灰沉积,大多形成于炉内高温烟气区域的炉管和耐火砖衬表面。它们所处的温度状态。炉管上粘性灰沉积物的增长速率与沉积物粘附面的温度水平及其与火焰或烟气之间的温差有关。炉膛水冷壁管温度相对较低,与之接触的灰沉积物内表面温度亦较低,但炉管上灰沉积外表面直接受高温火焰热辐射,使灰沉积物的温度梯度可高达  $400 \sim 500\text{K/mm}$ 。在多孔灰沉积基体中,可凝结的一些成分将向炉管表面扩散,使灰沉积物与炉管牢固地粘附在一起。高温过热器炉管温度将增高至  $900\text{K}$ ,沉积物粘附面温度亦较高。此时必须对烟气温度水平加以限制,使之与沉积物粘附面之间的温差小于  $773\text{K}$  ( $500^\circ\text{C}$ )。否则,将很快形成粘性灰沉积物。对有些煤种,当火焰温度从  $1743\text{K}$  ( $1470^\circ\text{C}$ ) 增至  $1833\text{K}$  ( $1560^\circ\text{C}$ ) 时,炉管上灰沉积速率可增高 10 倍。在炉管上灰沉积物厚度约  $1\text{mm}$  时,其外表面灰粒开始软化并相互粘结,但尚可保持原始颗粒的形状。当灰沉积物厚度增至  $3 \sim 4\text{mm}$  时,沉积物表面即熔融。

灰沉积物中硫酸盐含量较高,而二氧化硅含量较低。灰沉积物与炉管粘附得十分牢固,由炉管上清除时往往与金属氧化层一起脱落。

锅炉受热面通常用以下钢材制成:水冷壁和省煤器采用低碳钢、退火合金钢,过热器和再热器采用铁素体钢,如  $1\text{Cr}0.5\text{Mo}$ 、 $2.25\text{Cr}1\text{Mo}$ 、 $5\text{Cr}$ 、 $9\text{Cr}$  和  $12\text{Cr}$  钢,过热器蒸汽出口管段则采用奥氏体钢,如  $18\text{Cr}$ 、 $12\text{NiNb}$ 。低碳钢、铁素体钢及其氧化物的热膨胀系数与灰沉积物相差不大,亦即它们的热膨胀性接近。如原苏联燃用基泽洛夫煤,灰沉积物中铁含量较高,它的热膨胀系数与低碳钢相接近,能牢固地粘附于炉管上,在停炉炉温大幅度变化时亦不脱落。而奥氏体钢比炉管金属氧化物和灰沉积物的热膨胀系数高得多,因此,在炉内冷却过程中,灰沉积物可自动脱落。有时它的内表面会粘附一薄层黑色的金属氧化物,但这并不会促进奥氏体钢管的高温腐蚀。

### 第五节 高温腐蚀和低温腐蚀

炉内受热面的烟气侧腐蚀通常按其性质可分为高温腐蚀和低温腐蚀两类。燃煤锅

炉的高温腐蚀是由挥发分和沉积物中的非硅酸盐杂质的化学过程所引起的一种炉管金属损耗。它大多发生在液态排渣锅炉的水冷壁和过热器上。近年在国内一些固态排渣锅炉的水冷壁上亦出现较严重的高温腐蚀的现象。存在高温腐蚀的锅炉,运行若干年后会导致炉管爆破、设备运行可靠性下降、检修时间增多和换管费用增加等问题。炉内受热面的低温腐蚀常出现在空气预热器的冷端以及给水温度低的省煤器表面。低温腐蚀一般总是伴随着发生严重堵灰现象,其主要原因则是煤中的硫分燃烧后生成的二氧化硫与烟气中水蒸气结果合形成硫酸蒸气,凝结在温度低于烟气露点温度的金属表面上引起的。这种因蒸汽凝结而产生腐蚀的现象也称为结露腐蚀。

## 一、高温腐蚀

### (一) 炉管表面附着层结构和腐蚀反应相态

由于煤灰成分复杂,炉内高温腐蚀过程的机理是非常复杂的,这里仅对炉内高温腐蚀现象予以综述性的初步分析。

#### 1. 炉管表面附着层结构

根据观察和研究分析,高温区炉管表面的附着层可从物相形态上分成不同层理,即金属基体、氧化层、浸润性附着内层和外附着层。

炉管表面在投入运行前都自然形成一层氧化膜,初次运行后,即被覆盖一层初始积灰层,它和金属氧化膜层之间发生浸润性附着(属于化学作用附着关系),而不是单纯的机械附着。对于碳素钢管来讲,氧化膜的组成层次模型如图 5-1-20 所示。X 射线衍射分析结果证实,在腐蚀过程中 FeO 必须经中间物相——郁氏体( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在 FeO 中的固溶体)向尖晶磁性氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ )转变;磁性氧化铁继而向赤色  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的转变过程中还要经由中间物相—— $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  过渡。

在整个氧化层中,磁性氧化铁是较为稳定和致密的保护性氧化膜。对于较典型的硫酸盐高温腐蚀来讲,浸润性附着内层主要是由凝聚和沉积在管壁自然氧化层表面上碱金属硫酸盐及其腐蚀产物组成的初始积灰层,由于它与氧化层形成化学附着关系,因而用一般吹灰方法清除不掉。

在浸润性附着层外,覆盖着飞灰沉积的外附着层。其中碱性硫酸盐的含量虽然比附着内层低,但由于选择性沉积的作用,仍要比飞灰中的含量高。沉积过程中还形成各种类型的低熔点复合物,它们在附着层中常以液态存在。这种液相物的微小聚集点,称为熔池。基体(炉管)温度水平对整个附着层内的熔融复合物的组成和分布深度有制约性影响。基体温度较高时,整个附着层中散布着的熔池可以直接触及到氧化层表面。当氧



化层外覆盖着疏松氧化铁鳞皮或其它腐蚀产物层时 ,由于热阻陡增而使附着层温度激升 ,为熔池侵入创造了极有利的条件。

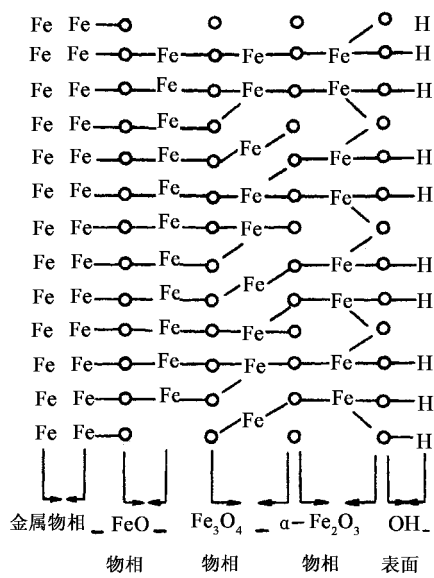


图 5 - 1 - 20 炉管表面金属氧化层模型

2. 腐蚀反应相态

腐蚀过程是一个持续进行的过程。致腐物质源源不断地补充到腐蚀前沿是维持过程连续的条件。而致腐物质是否能够源源不断地补充到腐蚀前沿 ,又决定于附着层的物理、化学性质。一般来说 ,烟侧气体介质的各种成分 ,包括致腐气体在内 ,或者通过附着层的吸附和渗透而达到炉管表面 ,或者通过和附着层里的某些成分发生选择性反应而被输送到炉管表面。因为通过选择性反应输送致腐介质的方式和附着层的温度状况有关 ,所以通常又把这种方式叫做热迁移。

腐蚀产物的脱离方式很复杂 ,它既决定于附着层性质 ,也决定于腐蚀产物自身的性质 ,因而随具体腐蚀过程的不同 ,脱离方式也是多种多样的。生成稳定腐蚀产物的各类型腐蚀过程 ,它们的腐蚀产物积累层有减缓腐蚀速率的作用。但是如果腐蚀产物积累层的组织松、强度差 ,则在运行中会自行崩落 ,这是一种间歇脱离方式。有些腐蚀过程 ,其产物是通过溶于附着层的熔融成分 ,在浓度势作用下迁移到附着层外 ,是一种连续脱离方式。

腐蚀反应相态类型是由表征具体反应形式的致腐物质迁移方式和腐蚀产物脱离方式所决定的 ,大致分为：

## (1) 纯气体腐蚀。

纯气体腐蚀是指基体氧化层和致腐气态介质直接发生的腐蚀反应。在这种反应中,致腐介质是燃烧过程的产物,通过对附着层的物理性渗透达到炉管表面,而生成产物不与附着层作用,或者崩落,或者升华脱离炉管。

## (2) 熔盐腐蚀。

熔盐腐蚀是指通过附着层中的溶池对炉管进行的腐蚀反应。该反应类型由熔盐(致腐熔融物)对金属氧化层发生腐蚀作用,使氧化反应前沿不断向基体深入,因此也称“熔盐内氧化”腐蚀。而腐蚀产物的脱离往往依赖熔体的迁移作用。

## (3) 固相附着物参与作用下的气体腐蚀。

在这种反应中,致腐气体原是通过固相附着物的催化作用对基体进行腐蚀反应的。

## (4) 致腐气体参与作用下的熔盐腐蚀。

实际上是一种复合类型的腐蚀过程。在实际燃烧过程中,时常发生多种致腐因素造成的各种类型的综合腐蚀。因而在确定主要致腐因素的腐蚀类型时,应根据具体情况做具体分析。

## (二) 高温硫腐蚀过程

对高温腐蚀机理的研究,已确定硫腐蚀与附着层中碱金属硫酸盐类的作用有关,而炉管温度及环境气氛对硫腐蚀的类型和进行速率又是重要的外部影响条件。高温硫腐蚀主要可区分为硫酸盐(具体进行碱金属硫酸盐)腐蚀和硫化(主要是  $H_2S$ )腐蚀两种类型。

## 1. 炉内过程中碱金属化合物的形态变化

煤的灰质中含有碱金属(钾和钠)的矿物杂质,主要是硅酸盐类(如白云母、伊利石、蒙脱石、和石等)、硫酸盐类(芒硝、黄钾铁矾)及氯化物(岩盐、钾盐)。这些热变化过程可以导致有部分  $K$ 、 $Na$  化合物分解和挥发,部分呈挥发状态的  $K$ 、 $Na$  化合物又会与  $SO_2$  及火焰中的原子氧化合成硫酸盐(少量会还原成硫化物),从而形成腐蚀性灰沉积物。表 5-1-11 示出腐蚀性较高的及处于临界状态的灰沉积物中各类硫酸盐的相对含量。由此,有人将火焰中挥发的碱金属( $Na+K$ )的百分含量,也就是煤灰中水溶性( $Na+K$ )的百分含量作为高温腐蚀倾向性的判别指标。它的分级范围见表 5-1-12。

各种碱金属化合物的相变点温度水平均较低,见表 5-1-13。碱性硫酸盐还可以组成低熔点复合物。主要的复合物有: $Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$  的共熔点为  $827^\circ C$ ,  $Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot FeSO_4$  的共熔点为  $554^\circ C$ 。当附着物上  $Na$ 、 $K$  的克分子含量之比为 1:1 时, $Na$ 、 $K$  复合物熔点一般都在较低水平,变化范围为  $550 \sim 680^\circ C$ 。

表 5－1－11 炉内灰沉积物中各类硫酸盐的相对含量

名 称	占硫酸盐百分含量 ,%( 质量 )	
	高腐蚀性沉积	临界腐蚀性沉积
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	50	2
$(\text{Na},\text{K})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	30	23
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$	5	25
$\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$	10	50

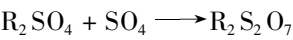
表 5－1－12 炉内高温腐蚀倾向性的估计指标

灰分中遇火焰挥发性( Na + K ) ,%	高温腐蚀倾向性
< 0.5	低
0.5 ~ 1.0	中
> 1.5	高

表 5－1－13 某些碱金属化合物的相变点( ℃ )

名 称	熔 点	汽化点	名 称	熔 点	汽化点
KOH	360	1324	$\text{K}_2\text{SiO}_3$	976	
NaOH	318	1388	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	1089	
$\text{K}_2\text{SO}_4$	1069		$\text{K}_2\text{S}$	840	
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	884		$\text{Na}_2\text{S}$	978	

炉管附着物中碱性硫酸盐沉积物的比例很大 ,而附壁介质 SO<sub>3</sub> 浓度又比较高时 ,则可以生成低熔点的焦硫酸盐。反应式可写为：



式中的 R 为碱金属的泛用符号。例如 ,当 SO<sub>3</sub> 浓度为 7ppm 或者更高时 ,即可生成碱金属的焦硫酸盐 ,如复合碱金属焦硫酸盐 K<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的熔点为 280℃。当 SO<sub>3</sub> 浓度为 2ppm 并存在 1% 锂时 ,焦硫酸盐的熔点仅为 232℃。

2. 附壁气氛中 SO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的来源

附壁气氛中含硫致腐气体有 SO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S 两种 ,它们的生成和迁移途径不同。

(1)附壁 SO<sub>3</sub> 气体。煤中黄铁矿硫和有机硫化合物可以燃烧生成 SO<sub>2</sub>。在火焰形成的高温反应区内 ,自由氧裂变生成的原子氧可将部分 SO<sub>2</sub> 氧化为 SO<sub>3</sub>。硫酸盐矿物质中的碱土金属硫酸盐( CaSO<sub>4</sub> 和少量 MgSO<sub>4</sub> )在火焰温度下热解也会生成 SO<sub>3</sub> ,但其量所占

份额甚微。

烟气中  $\text{SO}_3$  的生成份额除与煤中硫含量有关外,还决定于燃烧过程的过剩空气工况。此外,当烟气通过炉管附着层时,部分  $\text{SO}_2$  可在  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等成分的催化作用下进一步氧化为  $\text{SO}_3$ ,反应温度范围为  $425 \sim 625^\circ\text{C}$ 。所以附壁  $\text{SO}_3$  的浓度一般比附壁层外高。

(2)附壁  $\text{H}_2\text{S}$  气体。在燃烧空间的局部区域内,如果介质上氧量较低并存在还原性气体( $\text{CO} + \text{H}_2$ )时,则可燃硫在生成为  $\text{SO}_2$  和微量  $\text{SO}_3$  的同时,还会生成少量的  $\text{H}_2\text{S}$ 。图 5-1-21 示出了附壁  $\text{H}_2\text{S}$  体积浓度与  $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$  比值的关系,一般可认为呈线性关系。当  $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$  由 8% 上升到 24% 时,  $\text{H}_2\text{S}$  则由 200ppm 上升至 700ppm,这比  $\text{SO}_3$  的体积浓度的高 100 倍之多。

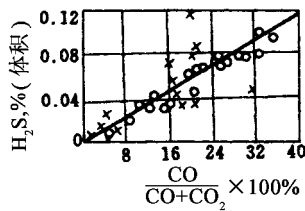
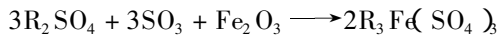


图 5-1-21 附壁介质中  $\text{H}_2$  体积浓度和  $(\text{CO} + \text{CO}_2)$  的关系

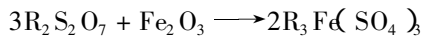
○—试验台测点 ; × —实际设备测点

### 3. 硫酸盐腐蚀

硫酸盐的腐蚀主要有以下两种途径:一种是在附着层内碱金属硫酸盐参与作用下的气体腐蚀,即

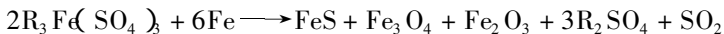


由于水冷受热面炉管表面温度常在  $550^\circ\text{C}$  以下,所以  $\text{R}_2\text{SO}_4$  及其低熔点复合物一般仍为固相;另一种是碱金属的焦硫酸熔盐腐蚀,即:



在附着层中有碱金属焦硫酸盐时,由于它的熔点低,在通常炉管温度下即在附着层中呈熔融状态,形成反应速度更快的熔盐型腐蚀。

腐蚀产物  $\text{R}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  在低于  $550^\circ\text{C}$  时不熔融;高于  $700^\circ\text{C}$  时不稳定,可分解为  $\text{R}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;而在  $550 \sim 700^\circ\text{C}$  时呈熔融态,它可以直接和基体发生熔盐反应:



但对于水冷壁来说,一般管壁温度不高于  $550^\circ\text{C}$ ,因此这一反应多发生在过热器上。由于  $\text{R}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  的积累会使热阻增加,使得它和附着层的温度上升,并由于层中温度梯

度较大,所以沿层深由内向外  $R_3Fe(SO_4)_3$  是以固态、熔融状态和分解形态共存的。因此,在脱离方式上是间歇崩落和熔融迁移两种方式综合发生的。

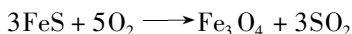
### 4. 硫化物腐蚀

燃烧过程中生成的  $H_2S$  气体和碱金属硫化物  $R_2S$  均可与管壁氧化膜发生腐蚀反应。试验表明,  $H_2S$  的腐蚀活性大大超过  $SO_3$ , 腐蚀速度与烟气中  $H_2S$  浓度成正比。

硫化氢腐蚀属于烟气腐蚀类型。透过疏松的  $Fe_2O_3$ ,  $H_2S$  可以与较致密的磁性氧化铁层( $Fe_3O_4$ , 即  $Fe_2O_3 \cdot FeO$ ) 中复合的  $FeO$  作用:



仅在  $R_2S$  为熔融状态或溶于其它熔体时,其腐蚀作用才明显发生,因而属于熔盐型腐蚀。但发生作用的温度范围较高,  $R_2S$  含量又极低,所以它是次要的致腐因素。腐蚀生成的  $FeS$ , 熔点为  $1195^\circ C$ , 在温度较低的腐蚀前沿它可以稳定存在。X 射线衍射分析证实了这点。但当外层温度较高时,  $FeS$  则与介质中的氧作用,而转变为  $Fe_3O_4$ ;



在渣层中生成的  $SO_2$ , 由于灰渣的催化作用,又可能生成  $SO_3$ , 从而促进硫酸盐的腐蚀。

介质中的水蒸气对前述  $H_2S$  的腐蚀反应有很大控制作用,它会使  $H_2S$  的腐蚀作用钝化。试验证明,在通常的  $H_2S$  浓度下,烟气中水蒸气分压的微小变动对  $H_2S$  腐蚀过程的牵制作用,比  $H_2S$  浓度本身小幅度变化的影响更趋明显。

另外,对合金管材中的镍成分,  $H_2S$  也依上述途径发生腐蚀作用。

### 5. 气氛性质和炉管温度对腐蚀过程的影响

#### (1) 气氛性质的影响。

造成硫酸盐腐蚀的必要条件是:必须在附壁介质中含有一定的  $SO_3$  浓度,并且在炉管附着层中还有一定浓度的碱性硫酸盐沉积物。造成  $H_2S$  腐蚀的必要条件自然是附壁介质中含有一定量的  $H_2S$  浓度。显然,在高氧燃烧条件下,对生成  $SO_3$  有利,在低氧并存在还原性介质的条件下燃烧,  $SO_3$  的浓度要大为下降,但是可能生成  $H_2S$  气体。所以,硫酸盐型腐蚀更容易在高氧燃烧条件下发生,而缺氧燃烧则易引起  $H_2S$  腐蚀。由于我国动力用煤的普遍特性是灰分中的  $R_2O$  含量低,挥发性的  $R_2O$  含量更低,因而火焰中形成的及灰沉积物中的  $R_2SO_4$  成分较小,且多数炉膛燃烧都是过剩空气量偏低,所以,从现场发生的高温腐蚀现象和试验结果看,均以  $H_2S$  腐蚀为主。

#### (2) 炉管温度的影响。

炉管金属温度对腐蚀进程的作用是肯定的。研究表明,在  $300 \sim 700^{\circ}\text{C}$  的范围内, $\text{H}_2\text{S}$  的腐蚀速率与温度的关系要近似表示为:

$$K = at^{4.45}$$

式中  $K$ ——腐蚀速率,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;

$a$ ——比例系数,  $a = 6.3 \times 10^{-15}$ ;

$t$ ——试样温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

又如燃用无烟煤的液态排渣炉中,当  $\text{H}_2\text{S}$  浓度为  $0.06\% \sim 0.075\%$  时,  $12\text{Cr}1\text{MoV}$  炉管的腐蚀速率  $K$  与炉管温度  $t$  的变化关系十分陡峻,见图 5-1-22。

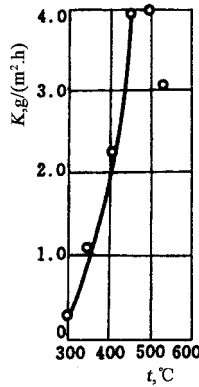


图 5-1-22 腐蚀速率与炉管温度的关系

( $\text{H}_2\text{S}$  的浓度为  $0.06\% \sim 0.075\%$ )

## 6. 煤中含硫量的影响

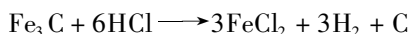
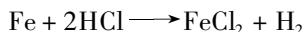
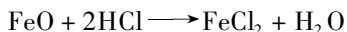
曾有人以煤中含硫量多少作为判别煤的高温腐蚀性质的指标,但是多数试验研究表明,煤中含硫量的多少不能完全说明煤的高温腐蚀问题。对于低硫( $0.5\%$ )高钙烟煤,炉内烟气中  $\text{SO}_3$  含量往往低到  $1\text{ppm}$  以下,而其灰沉积物多由非腐蚀性的  $\text{CaSO}_4$  组成。显然这种煤的腐蚀性是很低的。对于中高硫煤,虽然硫含量足够多,但是它是否确实形成腐蚀性沉积物还取决于煤中其他矿物杂质含量,主要是挥发性碱金属化合物含量的高低。如对于硫含量分别为  $2.6\%$  和  $3.0\%$  的煤种的试验表明,硫含量为  $2.6\%$  的煤种由于水溶性钠氧化物与水溶性钾氧化物的摩尔比值接近于  $1:1$  (在此比例下,复合硫酸盐的熔点较低),因而具有较高的腐蚀倾向;而硫含量为  $3.0\%$  的煤,虽然硫含量略高,但由于钠、钾的比值远低于  $1$ ,使其腐蚀倾向较低。对于硫分以黄铁矿为主的中高硫煤种,通常亲硫微量元素(如  $\text{As}$  和  $\text{Pb}$ )的含量相对较高,它们可以在灰沉积物中富集,并促进炉管的腐蚀。

总之,对于含硫量较高的煤种,应注意其是否存在高温灰沉积及腐蚀的问题。

### (三) 高温氯化氢腐蚀

近来很多研究结果表明, 燃用高氯化物燃料时, 炉内氯化氢腐蚀是确实存在的, 应给予重视。

炉内烟气中 HCl 气体主要来源于燃料灰分中的氯化物, 它对炉管可能发生的腐蚀反应为:



上述反应在 400 ~ 600℃ 范围内最为活跃。基体中镍成分也与 HCl 发生同样反应, 氯化氢腐蚀一般在 HCl 的分压达到 10Pa 时即较显著。而生成的  $\text{FeCl}_2$  汽化点很低, 随即挥发殆尽, 所以在附着层中找不到它的踪迹。一般烧低氯化物煤种时, 烟气中 HCl 气体的实际分压仅为 0.01Pa, 往往又被碳酸盐分解形成的活性 CaO 所吸附, 因而发挥不了致腐作用。而炉内使用渗铝钢防腐有效这一事实, 也从侧面证明并无 HCl 腐蚀发生, 因为 Al 不能抵御 HCl 腐蚀。

### 二、低温腐蚀——空气预热器的沾污腐蚀

燃用含硫量较高的煤种时, 锅炉尾部烟道的低温受热面( 主要是空气预热器) 常会发生不同程度的沾污和腐蚀。沾污堵灰会影响传热, 使排烟温度提高, 并增大烟道通风阻力, 腐蚀则会导致受热面泄漏, 增加漏风率, 缩短部件运行寿命( 严重时半年左右即须更换受热面)。这些问题的发生, 不仅使锅炉热效率和运行经济性明显降低, 也影响锅炉出力 and 检修周期, 最终使机组可用率下降。低温腐蚀和沾污堵灰是同出于一个根源( 烟气中硫酸蒸汽的沉积) 的两种表象。低温受热面一旦发生酸沉积, 其浸湿的表面会成为积灰沾附的根基。沾污的灰层愈厚, 热阻就愈大, 受热面壁温就愈低, 酸蒸汽渗透灰层向金属壁面沉积的速率就愈高, 因而腐蚀速率也就愈高。如果沾污的灰层具有吸收或中和硫酸的能力, 则也可能反过来抑制低温腐蚀的发生和发展。因此低温腐蚀过程主要与下列因素有关, 即

#### (一) 烟气中 $\text{SO}_3$ 浓度与酸沉积机制

燃料的可燃硫含量相同时, 但燃烧产物中的(  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$  )量却不尽相同。这是因为  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$  不仅取决于燃烧产物——烟气中飞灰浓度及碱性杂质的组成, 还受飞灰吸附部分硫氧化物的影响。对于燃用液体燃料的锅炉, 可认为烟气中的(  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$  )含量即为燃烧应生成量。对于煤粉燃烧锅炉, 则需乘以 0.85 ~ 0.9 的系数。旋风炉约需乘以

0.95 的系数。随着燃料硫含量的不同,烟气中的( $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ )体积含量可能从 0.05% 以下增加到 0.5% 或更高一些,其中烟气中的  $\text{SO}_3$  体积含量仅在 1~50ppm,也就是说,硫燃烧生成的  $\text{SO}_2$  中,仅有不足 1% 的数量转化为  $\text{SO}_3$ 。但是,  $\text{SO}_3$  的份额虽小,其危害作用却不能低估。

硫酐( $\text{SO}_3$ ) 在烟气中和水蒸气可结合成硫酸蒸气。微量的硫酸蒸气就会使烟气的露点温度显著升高(通称为酸露点)。从图 5-1-24 给出的硫酸蒸气—水蒸气的相变曲线可大致看出,一般烟气的水蒸气分压约为  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \sim 15\text{kPa}$ ,硫酸蒸气浓度与水蒸气浓度比不足 1% 时,酸露点温度约在 50~150℃,比相同的水蒸气分压  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  下的水露点温度(饱和温度)32~55℃要高很多。当受热面温度低于该  $\text{SO}_3$  浓度相应的酸露点温度时,硫酸蒸气就会凝结(或称沉积)在受热面的金属表面上。单位时间凝结在单位面积上的酸量一般称为酸沉积率,这里所说的酸量是指纯硫酸量。实际凝结在受热面上的酸液则是含有水分的,如图 5-1-23 中 A 和 B 所示,硫酸浓度取决于酸露点、壁温和水蒸气分压。烟气露点温度愈低,凝结的酸液可能达到的最大浓度值也就愈低;烟气露点温度不变,壁温低于露点温度愈多,凝结的酸液浓度也随之降低。

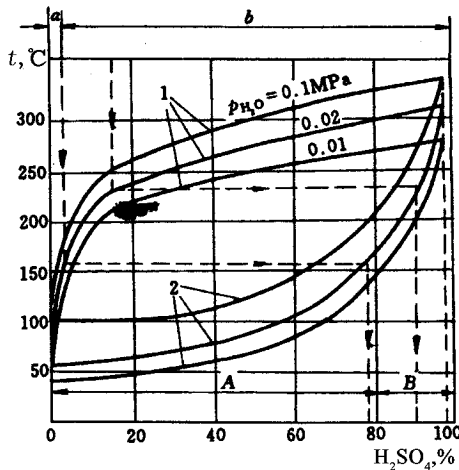


图 5-1-23 不同水蒸气分压下

$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  系统相平衡图

1—汽相线(凝结线) 2—液相线(沸腾线);

a— $\text{H}_2\text{SO}_4$  蒸气浓度 b—水蒸气浓度;

A—凝结后的硫酸浓度 B—凝结后的水浓度

硫酸浓度对受热面金属的腐蚀速率有一定影响。浓度超过 60%~70% 时,金属腐蚀



速率甚微 ;当浓度降至 56% 时 ,腐蚀速率升到最高值( 对于一般燃煤壁温大约在 80 ~ 120℃ )。酸浓度再降低 ,则腐蚀速率也随之下降。以上多是理论值和实验值。现场实际情况则要复杂得多。评价酸腐蚀能力的指标 ,过去常以烟气的酸露点温度  $t_{dp}$  表示。 $t_{dp}$  愈高 ,发生腐蚀的起点壁温就愈高 ,沾污腐蚀自然也就愈严重。

但是对于煤粉燃烧锅炉 ,因为飞灰的干扰 ,烟气露点温度的测定值很不准确 ,得到的数据也因测量者和测量仪器而异 ,以致莫衷一是。检测烟气的  $SO_3$  含量也是一个可兹比较的方法 ,但过于间接。现在一般常用的方法是用探针测定烟气在不同壁面温度下的酸沉积率 DR ,得到一条  $DR = f(t)$  曲线及最大 DR 值和相应的温度 ,从而可以给出比较完整的对酸腐蚀能力的评价。最直接的方法则是用腐蚀探针测定在不同壁温下试片金属表面的腐蚀速率( 单位时间内的腐蚀深度 ) ;它较酸沉积率测定更能说明问题 ,但工作量较大 ,试片暴露于烟气流内需要一定的时间和较稳定的工况。

## (二) 煤质对低温腐蚀度影响

一般认为 ,燃用高硫煤时 ,烟气中  $SO_3$  浓度较高 ,露点温度亦较高 ,将引起空气预热器受热面烟气侧较多的硫酸凝结。根据我国燃用无烟煤、烟煤煤粉炉的运行经验 ,可以粗略地认为 :当燃煤全硫含量  $S_{t,d} < 1.5\%$  时 ,尾部受热面不会产生明显的沾污和腐蚀。虽然在排烟温度和空气预热器进风温度较低时也会有硫酸凝结迹象。上述情况下 ,管式空气预热器低温端受热面的使用寿命一般在 10 年以上 , $S_{t,d} = 1.5\% \sim 3\%$  时 ,如不采取措施即会有较明显的沾污和腐蚀。 $S_{t,d} > 3\%$  即进入严重腐蚀范围 ,常会因空气预热器严重沾污而被迫降低锅炉负荷运行 ,也会因空气预热器腐蚀漏泄而造成大量漏风 ;管式空气预热器低温端受热面的使用寿命常缩短到 2 ~ 4 年。对于层燃炉和液态排渣炉 , $S_{t,d} > 1.5\%$  ,腐蚀问题即已突出。

近年国外亦有研究表明 ,对于某些煤种 ,特别是高钙煤 ,仅用煤的硫含量这一单一指标就无法正确预测煤粉炉内酸沉积率或露点温度的高低。这是由于有相当一部分  $SO_3$  与钙的氧化物反应后形成硫酸钙。图 5-1-24 示出两种不同煤种产生的酸沉积率的对比 ,其中 A 煤的硫含量( 0.9% )较低 ,同时亦是低钙煤 ,它的酸沉积率最高可达  $4.0\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  相应烟气中  $SO_3$  浓度和露点温度分别为 10ppm 和 405K ,相反 ,B 煤虽然硫含量( 1.5% )较高 ,但灰中钙含量亦很高( 10% ) ,它的最高酸沉积率仅  $0.8\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  左右 ,相应烟气中  $SO_3$  浓度亦仅 1ppm 左右。因此 ,也有人采用以下分类方式 :对于通常灰中 CaO 含量较低的高硫烟煤 ,炉内烟气呈高度酸性 ,当烟气中  $SO_3$  浓度超过 5ppm 时 ,空气预热器严重腐蚀 ;对低硫高钙煤 ,烟气  $SO_3$  浓度往往低于 1ppm ,是非酸性的 ;对于大多数中硫煤 ,低温腐蚀则取决于煤中非硅酸盐的钙和碱金属含量高低 ,烟气可能是高度酸性、中等

酸性或是非酸性的 ,表 5 - 1 - 14 列出燃用不同煤种锅炉烟气的酸性( 烟气过剩氧量为 4% )。

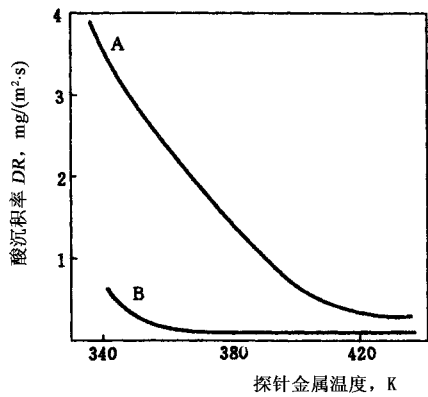


图 5 - 1 - 24 煤灰成分对炉内酸沉积的影响  
A—低钙灰 ,煤中硫含量 0.9% ；  
B—高钙灰 ,煤中硫含量 1.5%

表 5 - 1 - 14 燃用不同煤种锅炉烟气的酸性

煤 种	煤中硫( % )	灰中 CaO( % )	烟气中 SO <sub>3</sub> ( ppm , V / V )	露点( K )	最大酸沉积率[ mg/( m <sup>2</sup> · S )]
高硫低钙	> 2.5	2 ~ 5	10 ~ 25	400 ~ 410	5 ~ 10
中硫低钙	1 ~ 2.5	2 ~ 5	5 ~ 10	295 ~ 400	2.5 ~ 5
中硫中钙	1 ~ 2.5	5 ~ 10	1 ~ 5	285 ~ 295	1 ~ 2.5
低硫高钙	< 1	> 10	< 1	< 285	< 1

此外 ,也有报导指出 ,锅炉燃用氯含量 0.06 ~ 0.6% 的次烟煤时 ,在 4000h 运行周期内 ,空气预热器低温端受热面厚度为 1mm 的低碳钢板已全部腐蚀。化学分析和 X 射线衍射分析表明 ,含酸浓度高的高腐蚀性灰沉积物和腐蚀产物中均含有约 3% 的氯化物亦可明显加剧空气预热器金属的腐蚀速率。

## 第二章 电厂入厂煤质验收

电厂燃煤费用占发电成本 70% 以上 , 入厂煤的验收是电厂燃料全过程管理中的一个最为重要的环节 , 入厂煤质直接关系到锅炉机组的安全经济运行。

电厂购买煤炭 , 就得与供煤方签订合同 , 而合同中必然包含对供煤质量要求的条款。在一般情况下 , 合同中应规定发热量、含硫量等煤质特性指标的约定值、煤质验收的评判标准以及出现纠纷时的处理方法等内容 , 而这些条款又应以新颁国家标准 GB/T 18666—2002《商品煤质量抽查和验收方法》中的相关规定为依据。

作为煤质检测人员 , 都要参加煤质验收过程中的采制化工作 , 故了解煤质验收的内容与方法 , 正确评判入厂煤的质量 , 是对每一个煤质检测人员的基本要求 , 本节将根据上述标准的规定 , 就电厂入厂煤质验收中的若干问题加以阐述。

### 第一节 煤质验收项目

有众多的特性指标可以表征煤炭质量 , 标准中规定以干基高位发热量  $Q_{gr,d}$  ( 或干基灰分  $A_d$  ) 和干基全硫  $S_{t,d}$  作为质量评定指标。

标准还指出 , 除上述规定的检验项目外 , 贸易双方也可根据有关工业用煤技术条件约定其他检验项目 , 并按合同规定进行质量评定。对电厂来说 , 这通常是指挥发分、可磨性及灰熔融性等对电力生产有着重要影响的特性指标。

## 一、干基高位发热量 $Q_{\text{gr, ad}}$

电厂是利用煤炭燃烧产生的热能转化为电能的生产部门,故发热量的高低就成为电力用煤最重要的质量指标。

发热量有高、低位之分,而基准又有收到基、空干基、干燥基、干燥无灰基之别。现行标准规定采用空干基高位发热量  $Q_{\text{gr, ad}}$  来代替传统的收到基低位发热量  $Q_{\text{net, ar}}$  作为煤质评定指标。

各种基准高、低位发热量之间存在下列关系:

$$Q_{\text{net, ar}} = (Q_{\text{gr, ad}} - 206H_{\text{ad}}) \times \frac{100 - M_{\text{t}}}{100 - M_{\text{ad}}} - 23M_{\text{t}} \quad (5-2-1)$$

$$Q_{\text{gr, ad}} = Q_{\text{gr, dl}} \times \frac{100 - M_{\text{ad}}}{100} \quad (5-2-2)$$

由式(5-2-1)移项处理,则

$$\begin{aligned} Q_{\text{gr, ad}} &= (Q_{\text{net, ar}} + 23M_{\text{t}}) \times \frac{100 - M_{\text{ad}}}{100 - M_{\text{t}}} + 206H_{\text{ad}} \\ Q_{\text{gr, dl}} \times \frac{100 - M_{\text{ad}}}{100} &= (Q_{\text{net, ar}} + 23M_{\text{t}}) \times \frac{100 - M_{\text{ad}}}{100 - M_{\text{t}}} + 206H_{\text{ad}} \\ Q_{\text{gr, dl}} &= (Q_{\text{net, ar}} + 23M_{\text{t}}) \times \frac{100}{100 - M_{\text{t}}} + 206H_{\text{ad}} \times \frac{100}{100 - M_{\text{ad}}} \\ &= (Q_{\text{net, ar}} + 23M_{\text{t}}) \times \frac{100}{100 - M_{\text{t}}} + 206H_{\text{d}} \quad (5-2-3) \end{aligned}$$

上述诸式中  $Q_{\text{gr, ad}}$ ——空干基高位发热量 J/g;

$M_{\text{t}}$ ——煤中全水分, %;

$M_{\text{ad}}$ ——煤中空干基水分, %;

$H_{\text{ad}}$ ——煤中空干基氢, %;

$H_{\text{d}}$ ——煤中干基氢, %。

关于基准及其换算,关于高、低位发热量及其换算。

由式(5-2-1)可以看出,收到基低位发热量受煤中水分及氢含量的影响。而煤中水分在储存及运输过程中会发生变化,可能增大(如有雨雪天气),也可能减小(如风吹日晒),故水分不宜作为煤质评定指标,由此可知,用收到基低位发热量作为煤炭质量评定指标也是不科学的。

煤中氢也是影响收到基低位发热量的一个重要因素,而氢的测定比较麻烦,采用干基高位发热量作为煤质评定指标排除了水分与氢的影响,使用时也更为方便。

现举一个实例来说明不同基准间高、低位发热量的换算及水分、氢含量对收到基低位发热量的影响：

设  $Q_{\text{gr,ad}}$  为 25 000J/g,  $H_{\text{ad}}$  为 4.00%,  $M_{\text{t}}$  为 10.0%,  $M_{\text{ad}}$  为 1.50%, 则

$$\begin{aligned} Q_{\text{net,ar}} &= (25\,000 - 206 \times 4.00) \times \frac{100 - 10.0}{100 - 1.50} - 23 \times 10.0 \\ &= 22090 - 230 \\ &= 21860\text{J/g} \end{aligned}$$

如上述各参数不变,只是全水分  $M_{\text{t}}$  由 10.0% 增大至 11.0%, 则  $Q_{\text{net,ar}}$  为：

$$\begin{aligned} Q_{\text{net,ar}} &= (25000 - 206 \times 4.00) \times \frac{100 - 11.0}{100 - 1.50} - 23 \times 11.0 \\ &= 21844 - 253 \\ &= 21591\text{J/g} \end{aligned}$$

计算可知,当煤中水分增加 1%,即由原来的 10.0% 增至 11.0%, 则  $Q_{\text{net,ar}}$  由 21 860J/g 降至 21591J/g, 即降低 269J/g (约相当 64.3cal/g)。

又如原参数不变( $M_{\text{t}}$  仍为 10.0%), 只是  $H_{\text{ad}}$  由 4.00% 增加至 4.50%, 则  $Q_{\text{net,ar}}$  为：

$$\begin{aligned} Q_{\text{net,ar}} &= (25000 - 206 \times 4.50) \times \frac{100 - 10}{100 - 1.50} - 23 \times 10.0 \\ &= 21996 - 230 \\ &= 21766\text{J/g} \end{aligned}$$

计算可知,当煤中氢的质量分数增加 0.50%, 致使  $Q_{\text{net,ar}}$  由 21860J/g 降至 21766J/g, 即降低 94J/g (约相当于 22.5cal/g)。

另一方面,煤中全水分不仅影响收到基低位发热量,而且影响煤量的计算。由于采用干基高位发热量作为煤质评定指标,则可将煤质与煤量验收完全成为相对独立的两部分。全水分只涉及到煤量的验收计算,而与煤质验收无关,从而将会减少因水分变化而引起的煤质评定方面的纠纷。

例如贸易双方签订了一份供煤 10000t 的合同,煤的全水分在合同中的约定值为 8.0%,而电厂实际收到的煤,其全水分为 10.0%,那么供煤方就应该向电厂补煤。按合同规定,电厂应收到 9200t 干煤,然而实际上只收到 9000t 干煤,故供煤方应补给电厂全水分 10.0% 的煤量为  $200/0.9 = 222\text{t}$ 。

现在在煤炭贸易中,较多地按煤的发热量计价,但仍有一些单位还沿用灰分计价方式。确实,灰分也是表征煤质特性的一个重要指标,对同一样品来说,煤的干基高位发热量随其灰分含量的增高而降低,二者基本上是反比关系;再一点是测定灰分操作比较简

单,且又不需要专门的仪器设备,故有的供煤合同中仍沿用  $A_d$  作为煤质评定指标,自然它也就成为煤质验收的检验项目。

## 二、煤中全硫 $S_{t,d}$

硫在煤中的质量分数多在  $0.5\% \sim 5.0\%$  范围内,煤中硫对电力生产有着严重的影响。从燃烧性能区分,煤中硫可分为可燃硫  $S_c$  及不可燃硫  $S_{ic}$ ,通常可燃硫占煤中全硫的  $90\%$  以上,可燃硫燃烧后生成二氧化硫,是电厂对外排放的主要污染物,同时可燃硫燃烧还产生少量的三氧化硫,它易造成锅炉尾部的堵灰与腐蚀,故电厂均严格控制入厂煤的含硫量。大城市及旅游区电厂煤中全硫含量宜控制在  $0.8\%$  左右,越低越好,故在入厂煤质的评定中,将煤中全硫含量与干基高位发热量一起作为评定指标,也就是煤质验收中规定的检验项目。

对于上述检验项目,标准中均通过大量试验数据制定了指标评定的允许差;而目前尚无足够的数据来制定挥发分、灰熔融性、可磨性的允许差,故它们在标准中还不能规定作为质量验收指标。

## 第二节 煤质评定方法

煤质评定是按质量指标允许差来判定的。所谓质量指标允许差,是指被检验单位对一批煤的某一质量指标的报告值和检验单位对同一批煤的同一质量指标检验值的差值在规定概率下的极限值。

对煤质检验来说,当一采制化方法的总精密度为  $\pm P$  时,如对该批煤采取一个总样进行煤质测定,其测定值则在  $95\%$  的概率下落在  $\pm P$  范围内,如采取两个总样进行煤质测定,此两个测定值间的差值,在  $95\%$  的概率下为  $\pm \sqrt{2}P$ ,这就是国标 GB/T 18666—2002 所规定的质量指标允许差的理论基础。灰分和发热量以及全硫的允许差,参见表 5-2-1 和表 5-2-2。

### 一、单项质量指标评定

标准规定:当买受方和出卖方分别对同一批煤采样、制样和化验时,如出卖方的报告值(测定值)和买受方的检验值的差值满足下述条件,则该项质量指标评为合格;否则,为

不合格。

表 5－2－1 灰分和发热量允许差

煤的品种	灰分 $A_d/\%$ (以检验值计)	允许差(报告值－检验值)	
		$\Delta A_d/\%$	$\Delta Q_{gr,d}/(\text{MJ/kg})$
原煤、筛选煤	> 20.00 ~ 40.00	－ 2.82	1.12
	10.00 ~ 20.00	－ 0.141 $A_d$	0.056 $A_d$
	< 10.00	－ 1.41	0.56
非冶炼用精煤	—	－ 1.13	按原煤、筛选煤计
其他洗煤	—	－ 2.12	
冶炼用精煤	—	－ 1.11	—

注：  
1 $\Delta A_d$  灰分(干基)允许差；  
2 $\Delta Q_{gr,d}$  发热量(干基高位)允许差。

表 5－2－2 全硫允许差

煤的品种	全硫 $S_{t,d}/\%$ (以检验值为准)	允许差/ $\%$ (报告值－检验值)
冶炼用精煤	< 1.00	－ 0.16
	$\geq 1.00$	－ 0.16 $S_{t,d}$
其他煤	< 1.00	－ 0.17
	1.00 ~ 2.00	－ 0.17 $S_{t,d}$
	> 2.00 ~ 3.00	－ 0.34

- (一)灰分(  $A_d$  )  
(报告值－检验值) $\geq$ 表 5－2－1 规定值；
- (二)发热量(  $Q_{gr,d}$  )  
(报告值－检验值) $\leq$ 表 5－2－1 规定值；
- (三)全硫(  $S_{t,d}$  )  
(报告值－检验值) $\geq$ 表 5－2－2 规定值。

买受方与出卖方,即买卖双方有贸易合同约定值或产品标准(或规格)规定的商品煤质量指标按下述方法评定。

以合同约定值或产品标准(或规格)规定值和买受方检验值、按上述规定进行评定,但各项指标实际允许差按式(5-2-4)予以修正。

$$T = T_0 / \sqrt{2} \quad (5-2-4)$$

式中  $T$ ——实际允许差, % 或 MJ/kg;

$T_0$ ——表 5-2-1 及表 5-2-2 规定允许差, % 或 MJ/kg。

## 二、批煤质量评定

原煤、筛选煤和其他洗煤(包括非冶炼用精煤):以灰分计价者,  $A_d$  与  $S_{t,d}$  均合格,该批煤质量评为合格;否则,为不合格。以发热量计价者,  $Q_{gr,d}$  及  $S_{t,d}$  均合格,该批煤质量评为合格;否则,为不合格。

## 第三节 煤质评定中的注意问题

(1)质量指标允许差具有特定的含义,不要与再现性临界值(不同试验室允许差)相混淆。后者指在不同试验室中,对从试样缩制最后阶段的同一试样中分取出来的、具有代表性的部分所做的重复测定,所得结果平均值间的差值在特定概率下的极限性。

上述极限值并未包括采样与制样误差,而采样与制样误差恰恰是煤质检验误差的主要来源,故不同试验室的测定允许差不能作为商品煤质量抽查与验收的允许差。

(2)表 5-2-1 及表 5-2-2 中允许差值有正负号,负值的绝对值越大,实际上此值越小,读者在应用上表时要注意;另一方面,质量指标允许差是用来判定煤质是否达到某一标准(值)的允许差,故为单向的。也就是说,只要被验收的煤质达到或优于报告煤质,就判为合格。

(3)如果批煤质量发生争议,也就是报告值与检验值的差值超过表 5-2-1 及表 5-2-2 的规定,应先协商解决。如协商解决不了,买方应将收到的该批煤单独存放,可采取下述中的一种方法进行验收检验:一是买卖双方对收到的批煤共同进行采制样及化验,并以共同检验结果进行验收;二是双方请共同认可的第三公正方对买方收到的批煤进行采制样与化验,并以此检验结果来验收。

(4)除表 5-2-1 及表 5-2-2 的检验项目外,买卖双方也可根据工业用煤技术条件在合同中约定其他检验项目如挥发分、可磨性、灰熔融性等,并按合同规定进行质量评



定。由于目前尚无足够的试验数据,故现时还提不出作为质量评定的允许差规定。

(5)国家标准 GB/T18666—2002 是采用对比方式作为质量评定的前提条件。故买卖双方必须严格遵守煤的采样、制样及化验的各项标准。作为电厂煤质检验人员来说,正确理解并切实执行上述各项标准,也才能保证煤质验收质量,确保电厂的经济利益不受损害。

## 第三章 电力生产过程中的煤质监督

煤质监督贯穿于电力生产的全过程中,电厂煤质监督的根本任务就在于:确保进厂煤质量符合供煤合同要求,做好对商品煤的进厂验收,特别要按标准要求进行了采制样及化验,煤的贮存管理与掺配使用以及控制好入炉煤质,以确保锅炉机组的安全经济运行。本章就电力生产各环节中对煤质监督的具体要求加以阐述。

### 第一节 建立完整有效的煤质监督机制

(1)从国家电力公司到各省电力公司均制定了化学监督条例、制度及各种管理办法。在电力系统中,燃料监督是电厂化学监督的一个重要组成部分。

从1985年开始,水电部就成立了电厂化学标准化技术委员会,下设燃料专业分委会,负责与指导全系统范围内的燃料监督工作,组织制定有关行业标准。

(2)从1989年开始,能源部规定逢单年对全国电力系统中的煤质检验人员组织集中培训,人人参加全系统统一的理论考试与操作考核,实行持证上岗制度,能源部成立考核委员会,同省局成立领导小组,电厂设考核负责人。

(3)目前国家电力公司及各地发电用煤质量监督检验中心约15个。例如作者所在的山东煤检中心先后通过了国家质量监督检验检疫总局组织的计量认证与复查,其后又通过了中国实验室认可委员会的ISO/IEC导则25的审查认可,在山东发电用煤质量监督中发挥了重要作用。

## 第二节 入厂煤质监督

做好入厂煤质监督是做好电力生产全过程煤质监督的基础与前提。本篇第二章专门阐述了入厂煤质验收中的问题,其中对煤质检测人员来说,最为重要的是按标准要求做好煤的采制化工作,保证入厂煤质符合供煤合同的要求。

采样、制样与化验是煤质检验工作中相互联系又相对独立的三个环节,它们对煤质检验结果的影响来说,以采样影响最大,制样次之,化验最小,故各级煤质管理及检验人员都必须对煤的采制样予以足够的重视,切实掌握煤的采制样技术。

由于大中型电厂日进煤数千t至数万t,凭人工采制样,一是难以保证质量;二是劳动强度很大,工作效率很低。入厂煤实现机械化采制样是必然的发展趋势。目前,已有一些电厂火车及汽车进煤实现了采制样机械化。

就全国范围来讲,电厂进厂煤大都还是依靠人工采样。在近期,各电厂应加速实现机械化采样的进程,同时应在制样室加大机械制样的比重,尽可能采用较为先进的制样技术。

电厂对入厂商品煤质量监督的具体要求是:

(1)对每天每批进厂商品煤,按国标要求做到车车采样、批批化验。每批煤均应进行常规特性指标的分析,包括全水分、空干基水分、灰分、挥发分、高位发热量及全硫含量的测定。

(2)对新煤源来说,则应预先掌握上述特性值外,还应加测哈氏可磨性指数、灰熔融性、灰成分等项目,以确认该煤源是否可用于本厂锅炉,经检测证明能用者,方可签订合同,组织进煤。

(3)每半年及年终,必须按煤源对进厂煤混合样进行一次煤、灰全分析。本厂不具测定条件者,则可委托煤检中心或其他有资格的煤质试验室来测定。这样不仅可积累煤质资料,而且有助于掌握各矿的煤质变化趋势,从而为以后选择煤源提供依据。

(4)如某一矿源煤质是下降趋势或以次充好,更应加大监督力度,缩短全分析的周期,以便及时摸清情况,及时中止这一煤源或采取其他措施,以确保入厂煤质量及维护电厂的正当经济权益不受损害。

对煤质检测人员来说,最主要的任务是进行入厂煤及入炉煤的煤质监督。

### 第三节 入炉煤质监督

入炉煤质监督的基本任务是 按照锅炉设计煤质的要求 ,做好配煤掺烧 ,控制好入炉煤质 ,以保证锅炉机组的安全经济运行 ;另一方面 ,通过煤质检测数据 ,用以计算电厂的经济指标——标准煤耗。

电力行业标准 DL/T 567—1995《火力发电厂燃料试验方法》规定 :电厂入炉煤要采取机械化采制样 ,且采样精密度由国标 GB 475—1996(  $A_d$  大于 20% 的原煤 )规定的采样精密度  $\pm 2\%$  提高到  $\pm 1\%$  ,这就意味着相同数量的煤 ,按 DL/T 567—1995 规定所采子样数为 GB 475—1996 规定的 4 倍。显然 ,执行电力行业标准具有更大的难度。

现时已有很多电厂实现了入炉煤机械化采制样 ,多数采煤样机采样精密度能符合国标要求 ,而制样精密度往往难以达到要求。当然 ,采制样精密度能达到电力行业标准 ,那就具有更大的难度 ,但这毕竟是一种努力的方向。

电力行业标准 DL/T 567 — 1995 还规定 :不允许以煤粉样代替原煤样来作为入炉煤监督的样品 ,其主要理由是 :

(1)煤在制粉过程中 ,由于煤粉粒度的不同易发生偏析现象 ,即由于煤的粒度与密度的差异 ,在重力作用下大小不同的煤粒发生的自然分离和分层的现象。煤粉中密度最小的部分细粉易被三次风带进炉膛 ,故煤粉样不能反映入炉煤的真实质量。一般说来 ,煤粉样灰分含量较原煤偏高 ,发热量偏低。

(2)目前国际上普遍采用炉前煤的分析结果 ,代表电厂入炉煤质 ,而煤在制粉过程中 ,会有不同程度的氧化变化 ,挥发分含量越高 ,这种变化也就越大。DL/T 567.2—1995《入炉煤和入炉煤粉样品的采取方法》指出 :入炉煤粉样品的检测结果只用于监督制粉系统的运行工况 ,不能代表入炉原煤质量 ,并且不能用于计算煤耗。

(3)当前我国生产的入炉煤采样机在技术上日趋成熟 ,使用已相当普遍 ,例如山东电网各电厂绝大部分安装了 2 台以上各种类型的皮带采煤样机 ,各生产厂生产的产品质量不断有所改善 ,电厂运行水平也不断有所提高 ,故实现入炉煤采制样机械化已经成为可能。当然 ,入炉煤采样精密度要达到 DL/T 567—1995 的要求 ,还有相当长的路程要走 ,如达到 GB 475—1996 的要求 ,则还是能够做到的。

对入炉煤质监督的具体要求是 :

(1)对每班(一般为8h)入炉煤样进行常规特性指标分析,包括全水分、空干基水分、灰分、挥发分、高低位发热量及全硫含量的测定。

(2)每半年及年终要对入炉煤半年及全年的按月混样进行煤、灰全分析,其项目同入厂煤。电厂还应对按日的月混样进行上述常规特性指标的检测,以积累入炉煤质资料。

(3)若锅炉运行异常,则应增加检测项目,如可磨性、灰熔融性等。电厂应将煤粉细度及灰渣可燃物的检测作为经常性甚至每班必测项目,以监督锅炉的运行。

(4)随机组容量的增大及参数的提高,对入炉煤监督也要不断充实其内容,更多地采用在线检测及自动化检测仪器设备,以逐步克服当前入炉煤质检测滞后于锅炉燃烧的弊端,更好发挥煤质监督(包括入炉及入厂煤)的作用。

### 第四节 煤质检质试验室的要求

各电厂均建有煤质检测试验室,由于入厂煤与入炉煤管理机制上的不同,有的电厂入厂煤与入炉煤试验室各自独立,有的则合二为一,不管是哪一种管理机制,煤质试验室均必须具备如下基本条件。

#### 一、检测人员

煤质检测人员均必须参加国电公司统一组织的培训考核,并获得合格证书者方具有出具检测报告的资格。新人员在未取得上岗合格证前,应在有证人员的指导下,学习并掌握基本的煤质检测理论知识与操作技能。一般说来,工作一年,即可参加领证考核,以取得上岗合格证。

在对检测人员的要求中,要特别强调的是采制样人员必须具有较高的素质,因为对煤质检测结果的影响来说,关键是采样,其次就是制样。对采制样人员必须择优配备,电厂各级领导务必对此要有一个正确的认识。目前,在煤质监督中,最为薄弱的也正是采样与制样。人工采样不规范,有的样品就根本谈不上有什么代表性;另一方面,机械采制样发展还很不平衡,有些省区采煤样机投运率还很低。要加速实现机械化采制样,首先就得要有掌握机械采制样原理、运行与维修方面的人员,否则,再好的设备,也难以稳定地发挥作用。

## 二、检验项目

在入厂及入炉煤监督中,基本检测项目是:煤中的全水分、分析水分、灰分、挥发分、高低位发热量、全硫含量、煤粉细度、灰渣可燃物含量等。

对大型电厂及有条件的中型电厂来说,还应具备测定碳、氢、氮、灰熔融性、灰成分等项目的能力。至于哈氏可磨性指数、磨损指数、飞灰比电阻等项目则可由各地煤检中心来承担。

总之,入厂及入炉煤质的监督项目,电厂均应能够具备其检测能力,检测人员应该掌握其相应的检测技术。

假如本厂没有条件测定非常规检测项目,就得委托煤检中心或其他有资格的单位检测,以提供相关数据,而不应使燃料监督条例、规章制度中所规定的检测项目出现空白,也不允许擅自延长检测周期。

## 三、仪器设备

为了完成常规检测项目,煤质试验室必须配备下述仪器设备:

分析天平(一般配用电子分析天平)、鼓风干燥箱、高温炉及相配套的温控仪、库仑或红外测硫仪、微机热量计、振筛机(测定煤粉细度用)等。

对于上述常用仪器设备,除振筛机外,一般均应配备2台(套),各厂可根据煤质检测工作量决定仪器设备的配备台(套)数。

对于非常规检测项目,各厂至少要配备灰熔融性测定仪、元素测定炉或碳氢氮分析仪、哈氏可磨性测定仪、光电、比色计、火焰光度计等一套。

对任何仪器设备来说,基本要求都是一致的,即测试精密度、准确度符合标准规定要求,使用可靠性高、故障率低。只有在满足上述前提条件下,再考虑测试速度快一些、操作方便一些的仪器设备。

除了对煤质试验室有所要求外,对制样室也有具体要求。

在电力生产过程中,除对入厂煤质与入炉煤质监督外,还有一个重要方面是煤场存煤的煤质监督,这在下文中将予以阐述。

## 第四章 贮存于煤场中的煤质变化

煤运进电厂后 ,通常是在贮煤场存放一段时间才会入炉燃烧。因此 ,除了对入厂煤质及入炉煤质必须加以监督外 ,还存在煤场煤质监督问题。

煤场通常存煤量控制在 15 天燃煤量左右 ,存煤太少 ,有因缺煤而被迫停炉的危险 ;存煤太多 ,一方面增加煤场管理的难度 ,增加煤的损耗 ,又积压资金。

煤场监督管理包括很多方面内容 ,比如如何组堆 ,如何进行测温监督、防止煤堆自燃 ,如何进行煤场盘点 ,测准煤堆体积及煤的堆积温度以计算存煤量 ,煤场防风、防水应采取哪些措施等。对于煤质检测人员来说 ,应了解煤在自然条件下的质量变化情况 ,了解其变化规律是十分必要的。

加强煤场煤质监督 ,减小煤的自然损耗 ,特别是防止煤堆自燃 ,具有重要的实际意义。

电厂进煤通常都是露天存放。煤在自然条件下 ,将发生缓慢的氧化现象。当煤堆温度升至一定程度时 ,例如  $60^{\circ}\text{C}$  以上 ,则氧化反应迅速增大 ,并有导致自燃的可能。这对高挥发分的烟煤及褐煤来说 ,这种危险性更大。

煤的氧化 ,导致煤质下降是一种普遍现象。但其质量下降程度 ,则随煤质特性、特别是挥发分与含硫的高低、煤堆特点 ,特别是煤堆的大小、形状、高度及压实程度以及自然条件密切相关。

由于各种煤性质不同 ,各电厂所处条件的差异(包括煤堆状况及自然环境等) ,其煤质变化幅度有明显的差异。一般说来 ,贫煤、瘦煤为主体的混煤 ,储存 6 个月 ,发热量损失约为  $1.8\% \sim 2.0\%$  ,高挥发分的气煤、长焰煤 ,则损失约为  $5\%$  左右 ,无烟煤储存 6 个月以至更长一些时间 ,其发热量变化甚微 ,而褐煤即使储存 1 个月 ,其发热量也会明显降低。

煤的发热量发生变化 ,与其相应的煤质其他特性指标值也将发生变化 ,并呈现某种

规律性。

现以作者近年的研究实例 ,来说明在自然条件的煤质变化规律。

为了研究电厂存煤在自然条件下的煤质变化规律 ,以确定燃煤在煤场中最佳存放条件 ,计算因煤质变化而导致的经济损失 ,从而为电厂较准确地估算存煤的热值 ,探索入厂及入炉煤热值差及改善煤场管理提供依据 ,特对某电厂燃用的某矿区高挥发分烟煤进行了单独组堆。在与电厂煤场完全相同的条件下 ,放存 1 年 ,每半个月观测记录一次气象参数 ,测定煤堆不同温度 ,不同部位的温度 ,同时在煤堆四侧定点采样 ,以进行程度及各项特性指标的测定 ,从而研究其煤质变化规律 :一是存放过程中煤质与组堆时相比的下降情况 ;二是根据对上述观测数据 ,分析研究在此 1 年中的煤质变化。

第一节 试验煤堆

在电厂火车煤场一侧清理出一块约 600m<sup>2</sup>( 30m × 20m )的空地 ,作为试验煤的组堆场地 ,它与电厂煤场相距约 20m ,该试验煤与电厂用煤是在完全相同的自然条件下堆放。

组堆时 ,将一列火车运进电厂的某矿原煤 1500t 由翻车机卸于煤槽中 ,由拨煤机拨至输煤皮带送到试验煤场附近 ,用斗轮机卸煤组堆。煤堆四侧均是梯形 ,平均长度 20m ,宽 12m ,高 6m。

一、测温热电偶的埋设

在组堆过程中 ,自距地面 1、3、5m 时 ,分别在煤堆各层面两侧预埋 2 支镍铬 – 镍硅热电偶。在其瓷套管外用两端开口的金属管保护 ,将其平置于煤面上。冷端与补偿导线连接 ,并用防水自粘绝缘胶带密封 ,补偿导线一端裸露于煤堆外 ,并对正负极作好标记。

二、试验煤的特性

试验煤以高挥发分、灰分波动大为特点 ,在试验煤组堆前 ,在火车上及卸煤后进行了多次采样 ,其煤质特性指标见表 5 – 4 – 1。

表 5 – 4 – 1 试验煤的分析结果

特性指标	$A_d/\%$	$Q_{gr,d}/(MJ/kg)$	$V_d/\%$	$S_{t,d}$ 范围/%
测定均值	26.16	24.49	28.50	1.09



以上述测定均值为基准 ,观测并对照存煤的煤质变化情况。

## 第二节 试验内容与方法

### 一、气象参数的观测

在现场用便携式多功能气象仪观测开始与结束时的气温、气压、风速、风向与湿度 ,取前后 2 次测定均值作为气象参数值。

### 二、温度测量

将各热电偶补偿导线引出端用砂纸打磨 ,以除去表面氧化层 ,连接到便携式电位差计或毫伏表上 ,记录电势值并换算成对应温度。

### 三、采样分析

在煤堆四侧定点( 位于各温度测点附近 )下控 0.2m ,每侧从上、中、下交错位置上 3 点各采集 2kg 煤样 ,将四侧等高度样品合成一个总样 ,这样每次测定 ,获得 3 个总样。

先进行粒度分析后 ,再将其还原成原样 ,用于制样与化验。

煤的采样、制样与化验均按国标规定进行。每次化验  $A_d$ 、 $V_d$ 、 $Q_{gr,d}$  及  $S_{t,d}$  ,共 4 项。

粒度分析结果分为大于 25mm、大于 13 ~ 25 mm、大于 6 ~ 13mm 及小于 6mm ,共 4 挡 ,分别计算所占百分率。

## 第三节 观测试验结果

### 一、气象参数

从 2000 年 11 月至 2001 年 11 月 ,正好 1 年期间 ,所观测的结果是 :

温度 4 ~ 45℃ ,平均 21.8℃ ;

湿度 25% ~ 70% ,平均 52.8% ;  
气压 ( 998 ~ 1033 )× 10<sup>2</sup> Pa ,平均 1015 × 10<sup>2</sup> Pa ;  
风速 0.2 ~ 4.0m/s ,平均 1.54m/s ;  
风向 :东风占 44% ,东南风占 20% ,东北风占 12% ,其他占 24%。  
由于煤堆四周无任何高速杂物及树木 ,它全部暴露在阳光直射范围内 ,又是接近中午测温( 每次观测定于上午 9:30 ~ 11:30 进行 ) ,故夏季多次出现 40℃ 以上的高温。  
全年主导风向为东风 ,东风、东南风、东北风三者占 76%。

二、粒度分析结果

粒度分布结果参见表 5 - 4 - 2。

表 5 - 4 - 2 试验煤的粒度分布

测量时间	> 25mm	> 13 ~ 25mm	> 6 ~ 13mm	< 6mm
存煤 2 个月	20.5%	22.4%	24.2%	32.9%
存煤 5 个月	16.8%	19.3%	25.8%	38.1%
存煤 8 个月	13.7%	19.1%	27.3%	39.9%
存煤 11 个月	12.2%	18.5%	28.4%	40.9%
一元线性方程	$y_1 = 22.8 - 0.93x$	$y_2 = 22.8 - 0.88x$	$y_3 = 22.9 + 0.47x$	$y_4 = 31.5 + 0.86x$
相关系数 $r$	$r_1 = -0.984$	$r_2 = -0.878$	$r_3 = 0.997$	$r_4 = 0.935$

在试验中 ,因在煤堆的表层下 0.2m 采样 ,故表 5 - 4 - 2 结果反映了煤堆近表面粒度分布规律。不同粒度区间 ,其粒度所占百分率大体上均与存煤时间是线性关系 ,其中较大颗粒者与存煤时间是负相关性 ,而较小粒度者则是正相关。结果表明 :大粒度者( 大于 25mm )变化速度最快。

三、温度测量结果

温度测量结果由图 5 - 4 - 1 所示。该图为煤堆深度 3m( 煤堆中层 )温度变化曲线 ,煤堆 1m 及 5m 深度的温度变化 ,与 3m 深度具有完全相似的变化趋势。

由图 5 - 4 - 1 可以看出 :

进入 2 月份后 ,煤堆各点温度多在 20 ~ 30℃ 范围内变化 ,进入 6 月份后 ,各点温度急剧上升至 40 ~ 50℃ ,最高达 55℃ ;进入 10 月份后 ,各点温度又缓慢降低 ,但仍维持在 40℃ 左右的水平上。

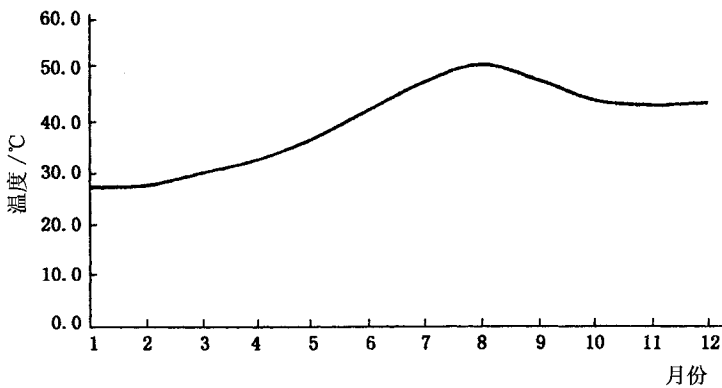


图 5-4-1 煤堆深度 3m( 煤堆中层 )温度变化曲线

四、煤质分析结果

煤质分析结果见表 5-4-3。

表 5-4-3 组堆时与同存放 1 年的煤质比较

煤质特性指标	$A_d/\%$	$Q_{gr,d}/(MJ/kg)$	$V_d/\%$	$S_{t,d}/\%$
组堆时的测定均值	26.16	24.49	28.50	1.09
存放一年测定均值	27.48	23.94	27.86	1.04
煤质变化( 绝对值 )	1.32	- 0.55	- 0.76	- 0.05
煤质变化( 相对 )	5.05	2.25	2.67	4.59

煤堆不同深度全年煤质变化见表 5-4-4。

表 5-4-4 煤堆不同深度全年煤质变化

煤质特性指标	$A_d/\%$	$Q_{gr,d}/(MJ/kg)$	$V_d/\%$	$S_{t,d}/\%$
1m 深( 煤堆上部 )	26.80	24.15	28.19	1.07
3m 深( 煤堆中部 )	27.98	23.76	27.63	1.04
5m 深( 煤堆下部 )	27.65	23.92	27.75	1.01
各层煤的平均值	27.48	23.94	27.86	1.04

由表 5-4-4 可知 ,煤堆中部 3m 处 , $A_d$  值高 ,而  $V_d$ 、 $Q_{gr,d}$ 、 $S_{t,d}$  均低 ,煤质变化幅度最大 ,这与煤堆中部温度最高密切相关 ;而煤堆深 1m 层 ,其煤质变化幅度最小 ;煤堆深 5m 层 ,煤质变化则介于二者之间。

## 第四节 煤质变化规律性分析

(1)一般说来,煤的变质程度越浅,则机械强度越小,在空气中越易风化碎裂。上述试验煤就具有上述特性。

由于试验样品取自煤堆近表面处,故气温、风速、风向、雨水等环境因素都将影响煤的粒度变化。自6月份起,雨水增多,气温升高,导致煤的粒度变化增快。在各粒度级中,尤以大于25mm的块煤变化速度最快。

煤的粒度减小,吸水性增强,加速了煤的氧化进程,增加了煤在存放中的自然损耗。

(2)温度升高是加速存煤氧化并造成自燃的关键因素,也是导致煤质下降的主要原因。

①煤堆深层温度升高与环境温度无关,而煤堆浅层因接近大气,故其温度受环境温度不同程度的影响。

第一季度,电厂地区白天气温一般在 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ ,夜间温度更低,而煤堆各层温度通常要比气温高 $20^{\circ}\text{C}$ 左右。显然,煤堆深层温度与环境温度之间不存在相关性,故某些电厂在冬季或初春时节也会发生煤堆自燃现象。

②进入雨季,煤堆温度明显上升,试验电厂所在地区一般7~9月份为多雨期,试验煤用斗轮机组堆,并未压实。煤存放半年后,一方面,机械强度减弱,致使氧化速度加快;另一方面,煤堆吸水增多,煤中硫氧化释放出的 $\text{SO}_2$ 气体与水作用形成亚硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,同时释出热量,使得煤堆局部温度升高。而温度升高后,又进一步促使氧化速度加快。如此反复循环,将使煤堆深部温度不断递升。

③雨季过后,煤中水分减少,氧化速度有所降低,煤堆深部温度变化减弱,但比春季时通常要高出 $2.0^{\circ}\text{C}$ 左右,进入冬季后温度也不会下降。

经过1年的存放,煤堆温度出现如图5-4-1所示的规律性变化。例如煤堆中部在组堆3个月后,测得最低温度为 $25^{\circ}\text{C}$ ,6个月后,为 $33^{\circ}\text{C}$ ,9个月后,为 $50^{\circ}\text{C}$ ;12个月后,为 $42^{\circ}\text{C}$ 。

为防止煤的自然,作者认为:

①电厂应加强煤堆的测温监督,改善测温手段,掌握布点与测温技术。当煤堆局部达到 $60^{\circ}\text{C}$ 左右时,要加大测温频度与测温点密度,以确定祸源区。因煤堆温度达到 $80^{\circ}\text{C}$

左右时,自燃可能随时发生,故在密切监控温度的同时,采取降温措施,以防自燃。

②燃用高挥发分、高含硫量的煤,存放时间不能太长。特别是进入雨季前,存煤量不宜过多,煤堆不宜过高。否则,不仅积压资金,也增加煤场管理难度。一旦出现自燃迹象,要及时处理,不能在已自燃的煤堆上直接泼水降低,由于加水不匀,有可能造成煤堆局部温度进一步上升,使得煤堆自燃扩大与蔓延。

煤中硫分布很不均匀,煤的平均含硫量虽然不高,但在很小范围内,由于煤矸石相对集中(煤矸石中含大量可燃的黄铁矿硫),如再加上适宜的条件,就可能在该处首先自燃。

③定期或不定期彻底清理煤场,避免局部存煤长期不动,这往往形成煤场自燃祸源区,如与主煤场连成一体,其危险性更大。对不易清理的地方,尽可能不用于存煤。

(3)在自然条件下,煤堆总体煤质有所下降,这是由于煤的粒度减小、吸水性增强、内部温度升高、氧化速度加快等一系列因素综合影响所致,而煤堆温度升高是其主要的客观原因,煤的自身挥发分及含硫量高则为其内在因素。试验煤1年中 $Q_{\text{gr.d}}$ 由24.49MJ/kg下降至23.94MJ/kg,下降率为2.25%。

由于电厂燃煤量很大,发热量下降2.25%,这是一个很大的数字,它表明电厂存煤的质量下降,将导致巨大的经济损失。

不同煤具有不同的特性,各地、各电厂的自然环境与煤场条件也各不相同,存煤在自然条件下变化程度也将有所差异,然而其变化趋势是基本一致的。由于这种试验研究,工作量大,周期长、影响因素多,故具有较大难度。继续深入这方面的试验研究,对燃用高挥发分、高含硫煤的电厂,如何做好煤场存煤管理,防止煤堆自燃,估算存煤热值损耗,均具有较大的实际意义。

## 第五章 煤的基准及其应用

对每一位煤质检测人员来说,煤的基准是最为重要的专业基础知识,它的应用贯穿于煤质管理、监督与检测的各个环节,在本书各章各节中均有所体现。

本节将对基准的含义、基准间关系、换算及应用问题加以详细阐述。读者必须在理解基准含义的基础上,熟练地掌握基准间换算的方法,了解不同基准在电力生产中的应用,这是对煤质检测人员的基本要求。

### 第一节 基准的含义及表示方法

煤所处的状态或者按需要而规定的成分组合,称为基准或简称为基。

基准有多种表示方法,但对电力用煤而言,常用的基准是:

(1)收到基准(as received basis),用符号 ar 来表示,其含义是以收到状态的煤为基准。例如电厂收到的商品煤,其各项特性指标就应该以收到基准来表示。

(2)空气干燥基准(air dried basis),用符号 ad 表示,其含义是以与空气湿度达到平衡状态的煤为基准。例如原煤样经制样后,直接送往化验室进行煤质特性指标分析的样品,就是空气干燥基准煤样,其各特性值的测定结果就应该以空气干燥基准表示。

(3)干燥基准(dry basis),用符号 d 表示。其含义是以假想无水状态的煤为基准。实际上干燥基准的煤,也就是不含水分的煤是不能稳定存在的。当干燥的煤一接触空气,就会吸收空气中的水分,直至与空气湿度相平衡,故无水状态的煤只是假想的一种状态。

(4)干燥无灰基准(dry ash-free basis),用符号  $\text{daf}$  表示,其含义是以假想无水、无灰状态的煤为基准。煤中无水、无灰,实际上就是指煤中的可燃成分。任何煤不可能没有灰,只是灰分含量有所高低不同,故无水、无灰状态的煤是不可能存在的,这种煤也只是假想的一种状态。

除上述4种常用的基准外,还有干燥无矿物基准(符号为  $\text{dmmf}$ )、恒湿无灰基准(符号为  $\text{maf}$ )、恒湿无矿物基准(符号为  $\text{m,mmf}$ )等,在此就不一一介绍了。

由以上可知,基准的符号是用英文名称的第一个字母来表示的,在书写时,它应标在特性指标的右下角,例如收到基碳用  $C_{\text{ar}}$  来表示,空气干燥基水分用  $M_{\text{ad}}$  来表示,干燥基全硫用  $S_{\text{t,d}}$  来表示,干燥无灰基挥发分用  $V_{\text{daf}}$  来表示。

最常用的发热量为弹筒、高位、低位发热量,其英文名称为:

弹筒发热量(bomb calorific value),用符号  $Q_{\text{b}}$  表示;

高位发热量(gross calorific value),用符号  $Q_{\text{gr}}$  表示;

低位发热量(net calorific value),用符号  $Q_{\text{net}}$  表示。

空气干燥基弹筒发热量,则用符号  $Q_{\text{b,ad}}$  表示;干燥基高位发热量,则用符号  $Q_{\text{gr,d}}$  表示,收到基低位发热量,则用符号  $Q_{\text{net,ar}}$  表示。

## 第二节 不同基准之间的关系

收到基准可以理解成电厂所收到的原煤所处的状态;空气干燥基准是测定煤质特性指标时试样所处的状态,干燥基准是除去了全部水分的干燥所处的状态;干燥无灰基准是假想不计算不可燃组分即只有可燃组分的煤所处的状态。

收到基与空气干燥基的差异,即相差煤的外在水分;收到基与干燥基的差异,则是相差煤的全水分;收到基与干燥无灰基的差异,则是相差全水分与收到基灰分。

空气干燥基与干燥基的差异,即相差煤的空干基水分;空气干燥基与干燥无灰基的差异,则是相差空干基水分及空干基灰分。

干燥基与干燥无灰基的差异,即相差煤的干燥基灰分。

由以上分析可知,实际上不同基准之间的关系,就是相差水分或灰分,有时则同时相差水分与灰分。

根据不同基准的含义,当某一煤质特性指标用不同基准表示时,就有不同的数值。

其中以收到基表示的数值最小 ,空气干燥基次之 ,干燥基较大 ,干燥无灰基最大。

某一煤样 ,其工业分析指标按不同基准计算的百分含量参见表 5 - 5 - 1。

表 5 - 5 - 1 某一煤样其成分按不同基准的计算值 %

成分	收到基准	空干基准	干燥基准	干燥无灰基准
水分	10.00	2.00	—	—
灰分	25.71	28.00	28.57	—
挥发分	27.55	30.00	30.61	42.86
固定碳	36.74	40.00	40.82	57.14
总和	100	100	100	100

由表 5 - 5 - 1 可以看出 :

( 1 )煤质某一特性指标当用不同基准表示时 ,其数值是不同的。随收到基→空干基→干燥基→干燥无灰基的顺序其值依次增大 ;反之 ,则依次减小。

( 2 )无论采用何种基准表示 ,煤炭各成分之和一定是 100% ,同时可以看出 ,只有采用同一基准 ,各特性指标值才可以直接相加减 ;如采用不同基准 ,则要将其换算到同一基准后进行运算。

( 3 )采用干燥基准时 ,因不含水分 ,故灰分、挥发分、固定碳三者之和为 100% ;采用干燥无灰基准时 ,因不含水分与灰分 ,故挥发分与固定碳二者之和为 100%。

由于干燥基是指没有水分的煤所处的状态 ,自然就没有干基水分这一提法。同理也没有干燥无灰基水分及干燥无灰基灰分之说。

第三节 基准的换算

在煤质检测实验室所测出的各项煤质特性指标 ,除全水分外 ,一律采用空气干燥试样 ,故其测定结果应用空气干燥基准表示 ,如  $A_{ad}$ 、 $V_{ad}$ 、 $S_{t,ad}$  等 ;煤中全水分是采用粒度小于 13mm 或小于 6mm 的试样测定 ,故其测定结果应用收到基准表示 ,即  $M_{ar}$ 。收到基水分  $M_{ar}$  常与全水分  $M_t$  相混用。

为了进行基准间的换算 ,首先在于理解基准的含义 ,搞清楚各个基准间的不同点 ,例如收到基与干燥基之间的差别 ,就在于相差全水分 ;空气干燥基与干燥无灰基之间的差别 ,就在于相差空气干燥基水分及灰分等 ,这样我们就不难掌握其换算方法 ,而不必去硬



记众多换算公式。为帮助读者更好地理解与熟练地进行基准间的换算,特举下述诸例来加以分析说明。

【例 1】已知煤的收到基灰分为 20.00%,全水分为 10.0%,求干基灰分  $A_{\text{d}}$  为多少?

解:所谓干基灰分,就是指灰分在干燥中所占的百分比。

$$A_{\text{ar}} = \frac{\text{灰分}}{\text{原煤}} = \frac{\text{灰分}}{\text{干燥} + \text{全水分}} = 20.00\%$$

本例中,全水分为 8.0%,则干燥为  $(100 - 8.0)\% = 92.0\%$ ,故干基灰分要较收到基灰分值大。

$$A_{\text{d}}(\%) = \frac{100}{100 - M_{\text{t}}} \times 20.00 = 22.22$$

由此可知,由收到基换算到干基,要乘上一个大于 1 的系数  $100/(100 - M_{\text{t}})$ ;反之,由于基换算到收到基,则要乘上一个小于 1 的系数  $(100 - M_{\text{t}})/100$ 。

【例 2】已知干基全硫为 1.09%,空干基水分  $M_{\text{ad}}$  为 1.50%,求空干基全硫  $S_{\text{t,ad}}$  为多少?

解:所谓空干基全硫,就是指全硫在空干基煤样中所占的百分比。

由于空干基煤样包含干燥与空干基水分,故全硫在空干基煤样中所占比例较在干基煤样中降低了。

$$\begin{aligned} S_{\text{t,ad}}(\%) &= \frac{100 - M_{\text{ad}}}{100} \times S_{\text{t,d}} \\ &= \frac{100 - 1.50}{100} \times 1.09 = 1.07 \end{aligned}$$

由干基换算到空干基,要乘上一个小于 1 的系数  $(100 - M_{\text{ad}})/100$ ;反之,由空干基换算到干基,要乘上一个大于 1 的系数  $100/(100 - M_{\text{ad}})$ 。

【例 3】已知干燥无灰基挥发分  $V_{\text{daf}} = 45.60\%$ ,  $M_{\text{ad}} = 2.15\%$ ,  $A_{\text{ad}} = 30.14\%$ ,求空气干燥基挥发分  $V_{\text{ad}}$  为多少?

解:干燥无灰基挥发分  $V_{\text{daf}}$  为 45.60% 的含义,就是在煤的可燃成分  $(100 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}})$  中,挥发分占 45.60%。

求  $V_{\text{ad}}$ ,也就是求包含空气干燥水分及灰分的煤中,挥发分所占的百分比。显然,由于增加了上述空干基水分及灰分,故其百分比降低了。

$$\begin{aligned} V_{\text{ad}}(\%) &= \frac{100 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}}}{100} \times V_{\text{daf}} \\ &= \frac{100 - 2.15 - 30.14}{100} \times 45.60 \end{aligned}$$

$$= 30.88$$

由此可知,由干燥无灰基换算到空气干燥基,要乘上一个小于 1 的系数  $(100 - M_{ad} - A_{ad})/100$ ;反之,由空气干燥基换算到干燥无灰基,要乘上一个大于 1 的系数  $100/(100 - M_{ad} - A_{ad})$ 。

根据上述示例,可以看出基准间的换算遵循一定的规律性:即煤质特性指标按收到基→空气干燥基→干燥基→干燥无灰基的顺序,其数值依次增大,如依上述顺序换算,则所乘系数均大于 1;反之,如依反向顺序换算,则所乘系数均小于 1。

上述大于 1 或小于 1 的系数,在分母或分子上所减去的数值,就是二者所相差的组分。而所相差的组分无非是全水分、空干基水分及灰分 3 项。如掌握这一规律,换算时就不易算错。

【例 4】 设  $V_{ad}$  为 11.64%,  $M_{ad}$  为 2.08%,  $A_{ad}$  为 23.89%,求干燥无灰基固定碳  $FC_{daf}$  为多少?

解:已知  $V_{ad}$  求  $V_{daf}$ ,首先判断  $V_{daf}$  值要大于  $V_{ad}$  值,故  $V_{ad}$  应乘上一个大于 1 的系数,空干基与干燥无灰基间相差  $M_{ad}$  及  $A_{ad}$ ,故此系数为  $100/(100 - M_{ad} - A_{ad})$ ,则:

$$\begin{aligned} V_{daf}(\%) &= \frac{100}{100 - 2.08 - 23.89} \times 11.64 \\ &= 15.72 \end{aligned}$$

$$FC_{daf}(\%) = (100 - 15.72) = 84.28$$

【例 5】 已知  $A_{ad}$  为 28.33%,  $M_{ad}$  为 1.86%,  $M_t$  为 9.2%,求  $A_{ar}$  为多少?

解:已知  $A_{ad}$  求  $A_{ar}$ ,首先判断  $A_{ad}$  值要大于  $A_{ar}$  值,故应对  $A_{ad}$  值乘上一个小于 1 的系数。

收到基是包括全水分的煤所处的状态,空干基是包括空干基水分的煤所处的状态,二者之间基本上相差外在水分。通过下述推导,我们就能进一步掌握基准间的换算。

参见本节中的例 1。

$$A_d = \frac{100}{100 - M_t} \times A_{ar} \quad (5-5-1)$$

同理,

$$A_d = \frac{100}{100 - M_{ad}} \times A_{ad} \quad (5-5-2)$$

故

$$\begin{aligned} A_{ar} \times \frac{100}{100 - M_t} &= A_{ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \\ A_{ar} &= A_{ad} \times \frac{100 - M_t}{100 - M_{ad}} \quad (5-5-3) \end{aligned}$$

$$A_{ad} = A_{ar} \times \frac{100 - M_{ad}}{100 - M_t} \tag{5-5-4}$$

将本例中各参数代入式(5-5-3) 则

$$\begin{aligned} A_{ar}(\%) &= \frac{100 - 9.2}{100 - 1.86} \times 28.33 \\ &= 26.11 \end{aligned}$$

读者注意 在各种基准的换算中 唯有收到基与空干基换算时的系数 其分子、分母上均应减去一个数 即  $M_{ad}$  或  $M_t$ 。

由收到基求空干基值 因要乘上一个大于 1 的系数 故此系数值为 $(100 - M_{ad})/(100 - M_t)$   $M_t$  值总是大于  $M_{ad}$  值 故 $(100 - M_{ad})/(100 - M_t)$ 值大于 1 ) ;反之 由空干基求收到基值 因要乘上一个小于 1 的系数 故此系数值为 $(100 - M_t)/(100 - M_{ad})$ 。 读者只要能正确判断不同基准表示同一特性指标值的大小及二者的差异 这样应乘什么样的系数就不会搞错。

基准间的换算关系汇总于表 5-5-2。

表 5-5-2 不同基准间的换算系数表

已知基	换 算 后 基			
	收到基	空气干燥基	干燥基	干燥无灰基
收到基	1	$\frac{100 - M_{ad}}{100 - M_t}$	$\frac{100}{100 - M_t}$	$\frac{100}{100 - M_t - A_{ar}}$
空气干燥基	$\frac{100 - M_t}{100 - M_{ad}}$	1	$\frac{100}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - M_{ad} - M_{ad}}$
干燥基	$\frac{100 - M_t}{100}$	$\frac{100 - M_{ad}}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A_d}$
干燥无灰基	$\frac{100 - M_t - A_{ar}}{100}$	$\frac{100 - M_{ad} - A_{ad}}{100}$	$\frac{100 - A_d}{100}$	1

基准间换算特别重要 几乎每天都要用到 故读者务必能正确而且熟练地进行不同基准间的换算。

第四节 基准的应用

一、收到基

测定煤中的全水分 因其样品粒度小于 13mm 或小于 6mm 其测定结果用收到基表示。

锅炉燃用原煤,以收到基来表示的煤质特性指标,直接反映了原煤各特性指标的情况。在电厂煤场、输煤与锅炉系统的设计中,设计部门均要求提供收到基的各指标值。

由于收到基低位发热量能实际上反映煤用来发电的净热量,故标准煤耗的计算时,它是基本参数。

## 二、空气干燥基

除全水分外,煤质试验室所出具的各项特性指标值均以空干基表示,这是因为采用空气干燥煤样来测定各指标所致。显然,空干基值是换算到其他基准的基础,故试验室提供的以空干基值表示的各项特性指标值必须测准,否则,换算到其他基准的值也不可能正确。

要保证煤质特性指标的空干基值测准,关键在于所用的样品必须真正达到空气干燥状态,如将试样在空气中连续干燥 1h,其质量变化不大于 0.1%,则认为达到空气干燥状态。如试样尚未达到空气干燥状态或因受热温度过高而使部分空干基水分失去,都将对测定结果产生不良的直接影响。

## 三、干燥基

实际上,煤的干燥状态只是将空干基煤样置于干燥箱中干燥直至空干基水分全部失去时才是如此。一旦将此干燥状态的煤样移出干燥箱,一遇空气,立即吸收空气中的水分,直接与空气中的湿分相平衡为止,故我们说,煤的干燥基也是一种假想的状态。

由于干燥基不受试样水分波动的影响,故就使得不同单位在不同环境下所测煤质特性指标值具有了可比性。例如两地的甲乙电厂同时测定一个标准煤样,该标煤样的灰分值  $A_d$  为  $(23.51 \pm 0.32)\%$ ,甲厂测得  $A_{ad}$  为 23.16%, $M_{ad}$  为 1.78%;乙厂测得的  $A_{ad}$  为 22.64%, $M_{ad}$  为 2.55%,问甲乙两厂测定结果是否准确?从甲乙两厂的  $A_{ad}$  值来看,相差  $(23.16 - 22.64)\% = 0.52\%$ ,由于两地空干基水分不同,二者不具可比性,故必须将其换算成干基后再进行比较才对。

$$\text{甲厂: } A_d (\%) = \frac{100}{100 - 1.78} \times 23.16 = 23.58$$

$$\text{乙厂: } A_d (\%) = \frac{100}{100 - 2.55} \times 22.64 = 23.23$$

甲乙两厂的  $A_d$  值与标准值相比,甲厂相差  $(23.58 - 23.51)\% = 0.07\%$ ;乙厂相差  $(23.23 - 23.51)\% = -0.28\%$ ,其差值均在标准煤样不确定度范围内,故甲乙两厂的结果均合格,当然甲厂的结果要优于乙厂。不仅在煤质指标的测定,而且在煤的采制样中,

也广泛应用干燥基准。例如当原煤干基灰分  $A_d > 20\%$  时,国家标准规定采样精密度的  $\pm 2\%$ 。

#### 四、干燥无灰基

干燥无灰分挥发分  $V_{daf}$  的应用最多,它的高低反映了煤的变质程度。在我国煤炭分类中, $V_{daf}$  是主要分类参数。

由于干燥无灰基不计水分及灰分,即仅考虑可燃成分,因此与锅炉燃烧及设计煤质中均要求提供  $V_{daf}$  值。所谓干燥无灰基挥发分,是指挥发分在煤的可燃组分中所占的百分比。前已指出,煤的可燃组分,从工业分析角度考虑就是挥发分与固定碳。挥发分是煤中最易燃烧的成分,而固定碳燃烧温度要比挥发分高得多,燃烧速度也慢得多,所以锅炉设计与运行人员,特别关心  $V_{daf}$  值的高低。由于

$$V_{daf} = \frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad}} \times V_{ad}$$

由试验室直接测得的挥发分用  $V_{ad}$  表示,如  $V_{ad}$  值保持不变,则其  $V_{daf}$  值随不可燃组分(主要是  $A_{ad}$ )的增大而增大;如煤中的不可燃组分保持不变,则  $V_{daf}$  值随  $V_{ad}$  值的增大而增大。有的人认为:从锅炉燃烧的角度上去看, $V_{daf}$  值总是越大越好,这是不对的。

总之,基准在煤质管理、检测及电厂存煤、输煤、制粉及锅炉设计中,应用极其广泛。本书难以尽述,望读者将本节内容作为本章的重点,深入理解基准的含义,不同基准间的区别,反复进行基准间换算练习,了解基准在不同方面的应用,将会有助于更好地掌握煤质检测技术与完成生产任务。

## 第六章 煤质检测的基本要求与一般规定

各种煤质(灰渣)特性指标的检测,均有其特定的方法与要求。另一方面,煤质特性检测又有其共同要求,国家与电力行业标准中都有若干条煤质检测的一般性规定。

了解并遵循煤质检测的基本要求与一般规定,不仅对电厂,而且对每一位煤质检验人员来说都是必要的。同时,为了避免重复,本书将其列为单独一节加以集中阐述,故本节内容对任何项目的检测来说,均具有指导意义。

### 第一节 煤质检测的基本要求

#### 一、检测方法的选择

为了保证检测结果的可靠性,通常均选用国家或行业标准所规定的检测方法。

如某一项目,标准中规定了不同的检测方法,这要根据检验的目的与性质来加以选用。例如灰分的测定,其中快速法仅限于例行监督试验,对其他性质的试验,则要选用缓慢灰化法;又如煤中全硫的测定,标准中规定有3种方法(艾士卡法、库仑法、燃烧中和法)。用于仲裁检验则应选艾士卡法,用于其他性质的试验,则可选用库仑法(燃烧中和法实际上很少使用)。

#### 二、计量器具的检定

根据国家计量法的规定,煤质试验室中各种计量器具均必须定期送国家计量检定部

门或授权检定部门进行计量检定。只有检定合格,并在有效期内的计量器具才可使用。

热量计——国家规定的强制检定的计量仪器,检定周期为 3 年;与之配套的氧弹,检定周期为 2 年;其他如氧气压力表、温度计等,则检定周期为 1 年。

天平——各类天平均为计量器具,检定周期为 1 年。

热电偶及温控仪——用于高温炉。灰熔融性测定仪上的热电偶及与之配套的温度指示仪表均定期检定,检定周期为 1 年。

标准试验筛——它是否合格,对制样、可磨性及煤粉细度测定的结果影响很大,按规定应定期检定,检定周期为 1 年。

其他的计量器具如秒表、流量计、各种温度计、滴定管等玻璃仪器均应定期检定,检定周期一般均为 1 年。

### 三、法定计量单位的应用

法定计量单位是我国计量工作的一个法规,是统一我国计量制度的一个重要规定,各行各业均必须执行。

在煤质检测中,常碰到的法定计量单位有:发热量、压力、温度、溶液浓度等。

发热量的法定计量单位是焦/克( $\text{J/g}$ )或者兆焦/千克( $\text{MJ/kg}$ )。

功、热、能的法定计量单位统一用焦耳,而过去热的单位用卡,现已废除。

压力的法定计量单位是帕( $\text{Pa}$ )或兆帕( $\text{MPa}$ ), $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$ 。过去使用的压力单位为每千克力每平方厘米( $\text{kgf/cm}^2$ ),标准大气压( $\text{atm}$ )、毫米汞柱( $\text{mmHg}$ )等均已作废。

温度的法定计量单位是“开尔文”,它是水的三相点热力学温度的  $1/273.16$ ,简称开,符号为  $\text{K}$ 。

热力学温标在温度间隔方面是与摄氏温标是一致的,当表示温差时,二者通用,而摄氏度( $^{\circ}\text{C}$ )专门用来表示摄氏温度。

浓度有各种表示方法,如物质的量浓度,即单位体积溶液中所含溶质的量,单位为摩尔每升,符号为  $\text{mol/L}$ 。以往常用的当量浓度( $N$ )、克分子浓度( $M$ )已被废除。

例  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ ,每升溶液中含有 0.1 摩尔  $\text{NaOH}$ ,即含  $0.1 \times 40 \text{ g} = 4.0 \text{ g NaOH}$ 。

如溶液浓度以质量比或体积比为基础给出时,应以质量分数或体积分数表示。

如一试剂与另一试剂(或水)以体积比或质量比混合,则以( $V_1 + V_2$ )或( $m_1 + m_2$ )表示。如(1+4)的硫酸,是指 1 体积浓硫酸与 4 体积水混合的硫酸溶液;又如(1+2)碳酸钠与氧化镁混合物,即艾士卡试剂是指 1 份碳酸钠与 2 份氧化镁混合而成。

## 四、煤质检验用试剂与水

国产化学试剂的纯度(规格)分为4级,可根据测定的具体要求选用。

一级——保证试剂(简称GR),用于基准物质;

二级——分析纯(简称AR),用于一般分析或要求较高的分析测定;

三级——化学纯(简称CP),用于要求较低的分析测定;

四级——实验试剂(简称LR),纯度较低,分析测定中很少使用。

选用时要核对试剂标签上所列不纯物含量是否符合分析测定所要求的杂质限量。

试验室用水应符合国标 GB/T 6682—1992《分析实验室用水规格和试验方法》的要求。

试验室用水分为一、二、三级。一级水用于严格要求的分析试验,二级水用于无机痕量分析等试验,三级水用于化学分析试验。

在煤质检验中,一般应用三级水,它一般用离子交换方法制取;有时也要用二级水,例如应用原子吸收法测定煤灰成分时的用水,它可用多次蒸馏或离子交换法来制取。

各级用水均使用密闭的,专用的聚乙烯容器贮存。三级水也可用密闭的、专用的玻璃容器来贮存。

## 第二节 煤质检测的一般规定

### 一、样品

火电厂对煤的质量评价,是以其对样品的检测结果为依据,故用以煤质检测的样品必须具有代表性。

#### (一)分析煤样

分析煤样应按国标 GB 474—1996《煤样制备方法》制备。

分析煤样粒度应小于0.2mm,在装瓶前,应达到空气干燥状态。

由于煤质检测的直接对象为分析煤样(可磨性、磨损性的测定除外),其检测结果均以空气干燥基准表示,故分析煤样是否处于空气干燥状态对检测结果影响很大。在制样时,在室温条件下,连续干燥1h后,煤样质量变化不超过0.1%,则为达到空气干燥状态。



(二)测定全水分的煤样

按标准规定,测定全水分的煤样为小于 13mm 的煤样 2kg 或小于 6mm 的煤样 500g。测定全水分的煤样,既可单独采取,也可在制备分析煤样过程中分取。后者在电厂中应用相当普遍,其操作要点如下:

当煤样破碎到小于 13mm 的粒度时,稍加掺合(掺合一遍),摊平后按九点法采样,取出样品量不少于 2kg,立即装入密封容器中,贴好标签,速送试验室测定全水分。

(三)测定可磨性、磨损性的煤样

参见哈氏可磨性及磨损性指数的测定方法。

二、测定

根据随机误差的统计规律,测定次数与误差之间存在下述关系(见表 5-6-1):

表 5-6-1 测定次数与误差的关系

测定次数 $n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
平均值标准差 $S_{\bar{x}}$	1	0.71	0.58	0.50	0.45	0.41	0.38	0.35	0.33	0.32

由表 5-6-1 可以看出:当重复测定接近 10 次时再增加测定次数,其平均值误差减小程度渐趋缩小。 $n$  次测定平均值的标准差  $S_{\bar{x}}$  与单次测定的标准差成正比,而与测定次数  $n$  的平方根成反比。

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

(5-6-1)

故煤质检测中,对某一项目的检测次数应作适当的规定。

(一)重复测定

所谓重复测定,是指在同一化验室,在短期内连续进行多次测定,它不包括平行测定。标准规定,在煤质检测中,所有项目均应进行重复测定。

重复测定与平行测定是有区别的,例如测定灰分时,平行测定是可以在一炉中同时测定两个相同煤样;重复测定则要求对此相同的 2 个煤样分别在 2 炉次中测定,故重复测定要比平行测定要求要高,当然花费时间也多。

在一般性的监督试验中,工业分析项目可允许进行平行测定,但考核、仲裁等检测时,仍应进行重复测定。

(二)需要水分数据检测项目的测定

煤中挥发分、氢含量的测定,需要空干基水分值加以校正计算。将空干基结果换算

成收到基或干基时,也需要全水分及空干基水分数据。这种需要水分进行校正或换算的检测项目,力求与水分的测定同时进行。如不能同时进行,前后测定时间差不应超过 7 天。

### (三)快速测定方法的应用

快速检测方法经与常规方法对比,其结果均不超过允许误差时,方可用于例行监督检查。而对于水分、灰分、灰渣可燃物等例行监督项目,后经连续 5 次以上检查性干燥或灼烧试验证明其结果均不超过允许误差时,则可免去检查性干燥与灼烧试验。

快速测定方法,不得作仲裁使用。对于现时国家标准或行业标准尚未列入的快速试验方法,使用单位要通过与标准方法的对比试验,提出报告,并要委托权威单位复验,确认此方法可用于例行监督试验,还应报上级有关部门审批同意后使用。

## 三、检测精密度与准确度

煤质检测结果是依检测的精密度与准确度来判定。

关于精密度、准确度的含义、表示方法及其二者之间的关系,在本书第七章将作详细介绍,在此从略。

## 四、检测结果的计算与表达

检测的最终结果是根据记录的各种原始数据通过计算而得到的,它最终仍用数字来表达。

在检测过程中所记录的全部数据必须是真实的,进行计算处理时,必须遵循一定的法则与规定,如有效数字的修约、运算、异常值的剔除等,这将在本书第七章中加以系统说明。

关于煤质检测结果的表达,有一点需要特别指出,望读者注意:

本书中关于煤质特性指标的检测结果,除特别予以说明者外,均以质量分数来表示。

例如空干基煤样质量为 1.0049g,灼烧至恒重后,称得灰分的质量为 0.2514g,则空干基灰分  $A_{ad}$  的质量分数为:

$$A_{ad}(\%) = \frac{0.2514}{1.0049} \times 100 = 25.02 \quad (\text{A 式})$$

或

$$A_{ad} = \frac{0.2514}{1.0049} \times 100 = 25.02(\%) \quad (\text{B 式})$$

又如某煤样干基灰分  $A_d$  为 21.66%,干基挥发分  $V_d$  为 27.34%,则干基固定碳  $FC_d$  为

$$FC_d(\%) = 100 - 21.66 - 27.34 = 51.00 \quad (\text{A 式})$$

或 
$$FC_d = 100 - 21.66 - 27.34 = 51.00(\%) \quad (\text{B 式})$$

本书中所有煤质特性指标的质量分数计算时 ,均采用 A 式表示。

五、测定值与报告值的位数

各项目测定值与其报告值通常均保留到小数点后 2 位 ,但全水分品保留到小数点后 1 位。发热量测定值到 1J/g ,报告值修约到 10J/g ;灰熔融温度测定值到 1℃ ,报告值修约到 10℃ ;可磨性指数修约到整数。

## 第七章 煤质检测的质量控制

### 第一节 误差的类型与特点

煤质检测质量是以检测结果误差的大小来衡量的。通过误差分析,可以估计它的范围,并分析引起误差的原因,从而采取必要的措施以消除或减少误差,从而有助于提高检测结果的质量及检测人员的检测技术水平。

#### 一、误差及其表示方法

##### (一)误差的含义

煤质的任何一项特性指标,如灰分、发热量等均存在一个客观存在的准确性,此值通常称为真值,而实际上的观测值难以和真值完全一致。观测值与真值或真值的估计值之间的差值,称为误差。

$$E = x - \mu \quad (5-7-1)$$

式中  $E$ ——误差;

$x$ ——观测值;

$\mu$ ——真值。

观测值  $x$  与真值相比,可能偏高,也可能偏低。当  $x$  大于  $\mu$  时,误差为正;反之,为负。 $x$  与  $\mu$  的差值越大,则说明检测误差越大,其检测结果准确性越差。

##### (二)真值

所谓真值,是指被测某一物理量或化学成分的真实值。

真值也是一种量值。在对任何一项特性指标或化学成分的检测中,其测试方法不可能完美无缺,观测条件,包括仪器设备、环境质量也不可能达到完全理想的程度。也就是说,在实际检测中,无法消除观测中的一切不足之处,故真值也只是一个理想的概念,它是无法确知的。

例如在进厂的某一批煤中,灰分或含硫量的真值究竟是多少?这就难以回答,如不知道真值,又如何判断误差?

虽则真值无法确知,但随着观测方法的改进,检测手段与环境条件的改善,检测人员技术水平的提高,可以使得观测中各个环节的质量得到有效的控制与提高,从而使得检测结果的误差不断减小,使其观测值更接近于真值。

在实际检测中,虽然通过各环节的质量控制,可使得检测结果的误差得以减小,但无法完全消除。也就是说,误差的存在是不可避免的,但我们应力求控制误差在其允许范围内,从而保证检测质量。

### (三)真值的估计值

严格地说,真值只是一个理想化的概念。任何一项特性指标或化学成分的真值是无法确知的。但我们可以通过多种办法或途径来确定它的真值估计值。

(1)采用确认的标准方法,对某一特性指标或化学成分进行多次重复测定,将其大量测定结果的平均值作为真值的估计值,例如要确定某一煤样中的全硫含量,可采用作为仲裁方法的艾士卡法对其进行多次重复测定(通常需要重复测定 120 次,至少也要有 60 次),将其测定结果的平均值就可看作真值的估计值,重复测定次数越多,此真值的估计值越接近真值。

(2)采用纯物质或以基准试剂的各成分质量分数之和为 100%,按化学式计算出各有关组分的理论质量分数作为真值的估计值,例如在煤的碳、氢含量测定中,常以蔗糖或苯甲液中的碳、氢理论质量分数作为真值的估计值,例如蔗糖的化学式是  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,故其理论含碳量为 42.11%,氢为 6.48%。

(3)采用标准样品的标准值(或称名义值)作为真值的估计值。标准样品的标准值是最接近真值的最佳值,它通常由下述方法来定值:

- ①用高准确度的绝对测定方法或权威方法定值;
- ②同 2 种以上不同原理且已知其准确可靠的方法定值;
- ③用多个有资格的试验室进行协同试验,对所得的大量数据再经数理统计方法定值。

前已指出,任何特性指标的真值是无法得知的,然而我们可以通过上述方法,得知真

值的估计值,那么测定误差,实际上就变成观测值与真值估计值之间的差值。

#### (四) 误差的表示方法

##### 1. 绝对误差

测定值与真值(真值的估计值)之间的差值,称为绝对误差,简称误差,其表达式参见式(5-7-1)。

绝对误差有正负之分,其单位与测定值单位相同。

##### 2. 相对误差

绝对误差占真值的百分率,称为相对误差,相对误差的表达式见式(5-7-2)。

$$RE = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (5-7-2)$$

例如标准煤样全硫标准值 1.47%,而测、定值为 1.38%,故绝对误差为 1.38% - 1.47%,即 -0.09%,而相对误差为  $0.09/1.47 \times 100\% = 6.1\%$ 。

由于相对误差反映的是绝对误差在真值中的百分率,故它可以更好地反映测定结果的准确度。

又如另一标准煤样全硫标准值 2.47%,而测定值为 2.38%,故绝对误差与上例相同,也为 0.09%,而相对误差 RE 则为:

$$RE = \frac{0.09}{2.47} \times 100\% = 3.6\%$$

后者与前者绝对误差值相同,但相对误差却不同。后者的测定结果的准确度要高于前者。

## 二、误差的分类及其基本特征

由于产生误差的原因不同,各种误差具有不同的性质,显示出不同的基本特征。

通常将误差分为系统误差、随机误差与过失误差三类。

#### (一) 系统误差

由于在测定过程中某些固定的原因,造成测定结果经常性偏高或偏低,出现比较恒定的正误差或负误差,这种误差称为系统误差,或者称为固定误差、可测误差,它是测定结果中的主要误差来源。

系统误差的特点是,这种误差在测定过程中按一定规律重复出现,并具有一定的方向性,表现为测定结果经常性偏高或偏低,增加测定次数并不能减小系统误差。正因为系统误差往往由确定的原因所造成,故它可以被认识,也可以被修正,而使系统误差得以消除或减小。

### (二) 随机误差

随机误差又称偶然误差或不可测误差,它是在测定过程中一些难以控制的偶然因素所引起的。所谓偶然因素,是指它对测定结果的影响变化不定,误差时正时负,时大时小,这种误差无法确定,也无法校正。

随机误差在测定操作中总是不可避免的,但随着测定次数的增加,就可发现测定数据分布呈现下述规律性:

(1) 对称性。绝对值相等而符号相反的误差出现的次数大致相等,也就是说,测定值以它们的算术平均值为中心呈对称分布。

(2) 有界性。在一定条件的有限测定值中,其误差绝对值不会超过一定的界限。

(3) 单峰性。绝对值小的误差出现的次数多,大误差出现的次数少,特大误差出现的次数更少,也就是说,随机误差以测定值的算术平均值为中心相对集中地分布。

(4) 抵偿性。在一定条件下,对同一个量的测定,随机误差的算术平均值随测定次数的增加而趋近于零。也就是说,随机误差平均值的极限值为零。

对称性、单峰性、有界性及抵偿性,也就是随机误差所具有的基本特征。

### (三) 过失误差

过失误差也称粗大误差或疏忽误差。这是在测定过程中,由于人为的差错,使用不合格的计量器具或在不符合标准规定的条件下所产生的误差。

过失误差无一定的规律性,含有过失误差的测定结果,反映其数据呈现异常偏大或偏小。只要严格地执行有关标准,在测定中仔细小心地操作,过失误差是不难避免的。

## 第二节 消除或减小误差的方法

检测结果的误差,通常是由系统误差及随机误差造成的,如何消除或减小各类误差,也就是说,如何较高测定结果的准确性,这在各项检测工作中,具有重要的实际意义。

### 一、产生系统误差的原因

系统误差为可测误差,一旦分析确定了产生系统误差原因,就可以提出消除或减小系统误差的方法。

产生系统误差的原因可归结为:

(1)测定方法误差。如果用燃烧法(包括库仑法、燃烧中和法、红外吸收法)测定煤中全硫含量,由于煤中硫酸盐在确定的试验条件下不能完全分解,致使测定结果会偏低。

(2)仪器设备误差。如某种型号的热量计,由于自身的缺陷,所测发热量常常出现偏低的倾向。

(3)计量器具误差。如某一台天平所能用的砝码不准,致使称量结果总是偏高。

(4)试剂纯度误差。如配制某一标准溶液需用高纯度的一级试剂,因实际上使用较低纯度的三级试剂来配制,这样此标准溶液的浓度将会偏低。

(5)环境条件误差。如测定发热量按标准应在 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ 范围内进行,如超越此温度范围来测定发热量,就将使测定结果偏高或偏低。

(6)人为操作误差。如某人读取温度计所示温度,会经常偏高或偏低。

系统误差产生的原因是多方面,有时好几种原因同时存在,呈现比较复杂的情况。和真值一样,系统误差也是无法完全确知的,因而它也不能完全被消除,但通过对产生误差原因的分析,采取相应的措施,可以减小误差或者被抵偿。

## 二、减小系统误差的方法

(1)对测定结果加以修正。最简单的方法是对含有系统误差的结果,加上一修正值后,就可以减小或抵偿误差的影响。如某采煤样机运行,致使原煤水分损失平均为 $1.2\%$ (绝对值),那么对通过采煤样机所测的样品水分加上 $1.2\%$ ,就使得因采煤样机的缺陷所导致煤中水分测定结果偏低的影响得到抵偿。

又如库仑法测定煤中全硫,总是呈偏低倾向,且偏低程度基本上与煤中含硫量成正比,那么就可以乘上一个 $>1$ 的系数。例如 $1.04\sim 1.06$ ,这样就减小或抵偿了由于测定方法不完善所造成的系统误差影响。

(2)进行空白试验。所谓空白试验,是指在与测定试样完全相同的条件(包括仪器、试剂、环境、操作等)下,不加试样所进行的试验,如煤中全硫的艾士卡法测定中,都须在测定结果的计算中减去空白值,以抵消所用试剂及水中存在硫而对测定结果造成偏高的影响。又如在碳、氢的标准方法(三节炉法)测定中,在计算氢含量时,必须在水分吸收剂的增重中减去水分的空白值,以消除氢值测定偏高的影响。

(3)进行比对试验。进行比对试验是检验所测样品是否存在系统误差及其大小的有效方法,此种方法对煤质检测中有着广泛的应用。例如检验某皮带采煤样机所采样品是否存在系统误差,通常采用停带样品作参比,进行比对试验。又如在试验室中,要判断快速测法是否存在系统误差及其大小,常常可采用与标准法进行比对试验,从而为对所用



设备或方法的检测结果进行修正或抵偿提供依据。

(4) 计量器具予以检定。按要求,所有计量器具必须按期由计量检定部门检定,合格者方可使用。例如温度计、天平、标准筛、氧气压力表、氧弹等这些煤质检测中的常用仪器设备均应具有有效期内的计量检定合格证书,方可用于煤质检测。只有使用合格的计量器具,才有可能使测定结果不致存在系统误差。

(5) 保持良好的环境条件。例如发热量的测定环境,一是全年应保持在  $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$  范围内;二是在测热期间,室温力求保持恒定,要防止室内温度出现较大的波动,故热量计应避免阳光的直射,热量计室内最好采用双层门窗,防止空气对流等。

### 三、产生随机误差的原因

随机误差是由于能够影响检测结果的众多无法控制或未加控制的因素,发生无法预防的微小波动所引起的。如样品不可能是绝对均匀,每次称样中,其粒度分布不可能完全一致,样品的偏析程度就会有所不同;天平受环境及人员操作的影响,会发生不定的微小漂移;在测定过程中,环境条件如温度、湿度、气压等随时都在变化,从而也就对检测结果产生微小影响;检测人员操作也不可能每次都一致,例如氧弹充氧时,充氧速度及维持一定压力的时间有快有慢,有长有短等等,故随机误差在测试操作中总是不完避免的。也可以说,随机误差可以看作是大量随机因素所造成的微小误差的总和。虽然构成随机误差的因素众多,但由于误差不一定具有同一方向性,故随机误差是各种因素微小误差的代数和,因而通常情况下,随机误差值不会太大。

### 四、减小随机误差的方法

#### (一) 正态分布

前已指出,随机误差呈现一定的规律性、对称性、单峰性、有界性与抵偿性,而正态分布曲线正反映了上述规律性。

在相同条件下重复试验的结果与检测中的随机误差,均遵从正态分布。正态分布曲线如图 5-7-1 所示。

图 5-7-1 中  $\mu$  为总体算术平均值,将其作为真值,它是曲线最高点的纵坐标,由它决定曲线的位置。

总体标准差  $\sigma$  则决定曲线的形状。以  $\mu$  为中心,测定值呈对称分布。 $\sigma$  的大小反映了测定值的分散程度。 $\sigma$  值越大,则测定值越分散;反之,则越集中。故有了真值  $\mu$  (实际上为大量测定结果的平均值)及标准偏差  $\sigma$ ,那么正态分布曲线就可完全确定下来。

随测定值  $x$  的增多 ,各测定值  $x$  对  $\mu$  的偏差互相抵消。

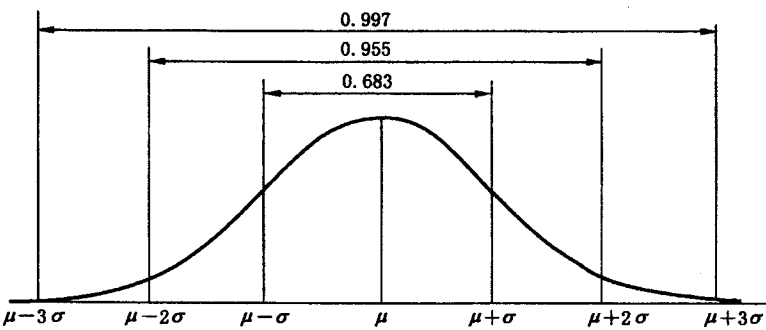


图 5-7-1 正态分布的概率区间

图中的 68.3%、95.4%、98.7% 称为置信概率。 $\mu \pm \sigma$ 、 $\mu \pm 2\sigma$ 、 $\mu \pm 3\sigma$  则称为置信范围置信区间。置信概率  $P$  也可用显著性水平  $\alpha$  来表示 ,它们之间的关系是 :

$$\alpha = 1 - P$$

正态分布总体的样本出现概率见表 5-7-1。

表 5-7-1 正态分布总体的样本出现的概率

区间 $R$	落在 $R$ 内的概率 / %	区间 $R$	落在 $R$ 内的概率 / %
$\mu \pm 1.000\sigma$	68.26	$\mu \pm 2.000\sigma$	95.44
$\mu \pm 1.645\sigma$	90.00	$\mu \pm 2.576\sigma$	99.00
$\mu \pm 1.960\sigma$	95.00	$\mu \pm 3.000\sigma$	99.73

显然 ,样本出现在区间  $R$  外的概率应为  $1 -$  在区间  $R$  内的概率。例如出现在  $\mu \pm 1.000\sigma$  外的概率为  $1 - 0.6826 = 0.3174 = 31.74\%$  ;出现在  $\mu \pm 3.000\sigma$  外的概率为  $1 - 0.9973 = 0.0027 = 0.27\%$ 。

(二)减小随机误差主要途径

减小随机误差的主要途径 ,就是进行多次重复测定。前已指出 :随机误差具有抵偿性。在一定条件下 ,对同一量的测定 ,随机误差的算术平均值随测定次数的增多而趋近于零。正基于这一特点 ,当采用不存在系统误差的方法来测定某一特性指标或化学成分时 ,其大量测定结果的平均值 ,因其随机误差趋近于零 ,故其算术平均值可以看成真值的估计值。

在实际检测中 ,测定次数的增加 ,也就耗费更多的时间、精力与费用 ,而且当测定次数超过 5 次以后 ,其平均值随机误差的减小也趋于减小 ,故在实际工作中 ,应选择适当的测定次数。测定次数与误差的关系见表 5-7-2。

表 5-7-2 测定次数与误差的关系

测定次数 $n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
平均值标准差 $S_{\bar{x}}$	1	0.71	0.58	0.50	0.45	0.41	0.38	0.35	0.33	0.32

表 5-7-2 是根据随机误差统计规律而推算出来的。它表明降低随机误差的效果随测定次数的增加而逐步减小。

当重复测定次数超过 5 次后 ,降低随机误差的效果趋缓。

$n$  次测定平均值的标准差  $S_{\bar{x}}$  与单次测定标准差  $S$  成正比 ,而与测定次数  $n$  的平方根成反比 ,即

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

( 5 - 7 - 3 )

关于标准差的概念及计算 ,将在中加以评述。

在煤质检测中 ,国家标准规定 ,除全水分一般情况下允许单次测定外 ,所有煤质特性指标均要求进行 2 次重复测定 ,取其平均值( 2 次测定值的差值必须符合该指标同一试验室的允许差 )作为最终结果报出 ,这比单次测定具有较小的随机误差。

又如在标定热容量时 ,标准规定必须重复标定 5 次 ,其极差不超过一定范围( 例如 40J/℃ ) ,取 5 次标定的平均值作为热量计的热容量。测定次数增多 ,误差减小 ,则也就意味着检测结果的准确度提高。

五、避免过失误差的方法

过失误差是可以避免的 ,只要检测人员严格按标准规定的要求选用检测方法与仪器 ,防止恶劣环境的干扰 ,仔细认真的操作就可避免过失误差。

对于含有过失误差的测定结果 ,往往表现为其数值异常偏大或偏小 ,这可通过异常值的检验将其剔除 ,故实际上表现出来的误差只是系统误差及随机误差 2 类。

第三节 检测精密度

精密度与准确度是煤质检测质量控制的核心。

精密度与准确度具有不同的含义 ,但二者之间又有密切的联系 ,本章第三节与第四节将对检测精密度与准确度分别加以阐述。

## 一、精密度的含义

表示对同一试样在完全相同的测定条件下,进行多次重复测定时,其检测结果的分散程度,故精密度是检测结果重现性的量度。

精密度的高低反映了检测结果中随机误差的大小,如果要定量地表示检测结果的随机误差,则可用检测的重复性来代替精密度。

## 二、重复性与再现性

所谓检测的重复性,是指在实际相同的测试条件下,对同一被测物理量或化学成分进行多次连续测定时,其测定结果之间的一致性。

测定结果的重复性,是检测结果质量控制的重要参数。对一特性指标的重复测定,一般为2次,所允许的分散程度或重复性界限均有明确的规定。只有在重复测定时,所得结果间的差值(一般在95%的概率下)不超过规定的重复性界限值,才考虑测定结果的准确性。

上述重复性界限,就是煤质检测标准中规定的同一试验室允许差。例如,空干基灰分  $A_{ad}$  在15%~30%时,重复性界限为0.30%;又如煤中空干基全硫  $S_{t,adn}$  小于1%时,重复性界限为0.05%。

所谓检测的再现性,是指在再现条件下,即不同试验室中,对从试样缩制最后阶段的同一试样中分取出来的具有代表性的部分所做的重复测定,所得结果平均值间的差值在特定概率下的界限值。

上述再现性界限值或称再现性临界值,也就是煤质检测标准中规定的不同试验室允许差。例如灰分在15%~30%时,其再现性界限为0.50%,全硫在<1%时,再现性界限为0.10%。

## 三、精密度的表示方法

精密度有各种表示方法,常用的是:

### (一)平均偏差

平均偏差为各观测值与其平均差值(取绝对值)的算术平均值,以  $\bar{d}$  表示。

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad (5-7-4)$$

式中  $d$ ——平均偏差;

$d_i$ ——绝对偏差,  $d_i = x_i - \bar{x}$ ;

$n$ ——测定次数；

$\sum d_i$ ——各次测定的总偏差。

设某特性指标的 5 次测定值 ,分别为 1.02%、1.03%、1.04%、1.05%、1.06% ,平均值为 1.04%。 $d_i$  分别为 - 0.02%、- 0.01%、0、0.01% 及 0.02%。 $\sum | d_i | = 0.06\%$  ,平均偏差  $\bar{d} = 0.012\%$ 。

(二)极差

极差是指一组测定值中 ,最大与最小值之差 ,通常以符号  $R$  来表示。

$$R = x_{\max} - x_{\min} \tag{5-7-5}$$

式中  $x_{\max}$  ——测定值中最大值；

$x_{\min}$  ——测定中的最小值。

上例中 ,最大值为 1.06% ,最小值为 1.02% ,故极差  $R$  为 0.04%。

极差  $R$  ,仅取决于一组测定结果中的 2 个大小极值 ,而与测定次数及其他测定值无关。因此 ,它不能全面地评价测定结果的精密度 ,但由于其计算特别简单 ,故在某些情况下也还使用。

(三)标准偏差

标准偏差或称标准差 ,它是表示精密度的最好、最为重要、应用最多的一种方法。对此本节将加以详细说明。

1. 含义及表示方法

所谓标准偏差 ,是表示单次测定值与其平均值偏离程度的一种平均偏差 ,通常以符号  $S$  来表示。

标准偏差有 2 种表达形式(见式(5-7-6)和式(5-7-7)):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \tag{5-7-6}$$

另一种表达形式 ,是

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n - 1} - \frac{(\sum x_i)^2}{n(n - 1)}} \tag{5-7-7}$$

式中  $x_i$  ——测定值；

$\bar{x}$  ——测定平均值；

$\sum x_i^2$  ——各测定值的平方和；

$(\sum x_i)^2$  ——各测定值和的平方；

$n$ ——测定次数。

在煤质检测分析中,多用式(5-7-6),而在采制样中,如计算采样精密度,则多用式(5-7-7),它不同于式(5-7-6),该式不含平均值 $\bar{x}$ 。

由式(5-7-6)可以看出,把绝对偏差 $(x_i - \bar{x})$ 平方以消去正负号,同时平方以后,可使极大值与极小值显得很突出。也就是说,标准偏差对特大及特小偏差具有很高的敏感性。将此值开方,可使量纲还原,保持与测定值相同。

式中 $n-1$ 称为自由度,其含义是在 $n$ 个数值的平均值中,有 $n-1$ 个数值是独立的,由它可以限定另一个数值。

## 2. 标准偏差的计算

设有2组数据,各有5个测值,A组为10、12、14、16、18;B组为12、13、14、15、16。两组的平均值均为14。

按照式(5-7-6),A组的标准偏差 $S_A$

$$\begin{aligned} S_A &= \sqrt{\frac{(-4)^2 + (-2)^2 + 0^2 + (+2)^2 + (+4)^2}{5-1}} \\ &= \sqrt{10} = 3.16 \\ S_B &= \sqrt{\frac{(-2)^2 + (-1)^2 + 0^2 + (+1)^2 + (+2)^2}{5-1}} \\ &= \sqrt{2.5} = 1.58 \end{aligned}$$

上例中,A、B 2组测定平均值均为14,而A组标准偏差 $S_A$ 为3.16,而 $S_B$ 为1.58。故前者精密度低,后者精密度高, $S$ 值的大小直接反映精密度的高低。 $S$ 值越大,精密度越低; $S$ 值越小,则精密度越高。

标准偏差在煤质检测技术中应用很多,如各测定值数值很大,又有几位小数,计算起来似乎很麻烦,但只要配备一具有统计功能的计算器,就可以很方便地计算出标准偏差的准确结果。

## 3. 相对标准偏差及其计算

标准偏差 $S$ 占测定平均值 $\bar{x}$ 的百分比,称为相对标准偏差,用符号RSD来表示。

例如上例中,A组的相对偏差为

$$(RSD)_A = \frac{3.16}{14} \times 100\% = 22.6\%$$

$$(RSD)_B = \frac{1.58}{14} \times 100\% = 11.3\%$$

相对标准偏差,又称变异系数,用符号 $CV$ 表示。

例如某热量计的热容量 5 次标定结果为 :10 435、10 428、10 410、10 422、10425J/℃ 按式 ( 5 - 7 - 6 ) 计算出标准偏差 S

$$S = 9.19$$

$$\bar{x} = 10424$$

$$\text{故 RSD} = \frac{9.19}{10424} \times 100\% = 0.09\%$$

我国对热量计产品 ,要求热容量重复标定 5 次 ,其相对标准偏差应小于 0.2% 的要求 ,因此 ,此台热量计为合格产品。应予指出 :有的书刊乃至标准中 ,将上述热容量标定的相对标准偏差称之为热容量重复性相对误差 ,这往往容易引起概念上的混淆。

这里还需指出 ,精密度有时被人简称为精度 ,而精度是一个很笼统又易于混淆的概念。例如某测量所得相对误差为 0.5% ,习惯上称精度为  $5 \times 10^{-3}$  ,即 5/1000 ,这表明它比  $5 \times 10^{-2}$  精度高 ,而比  $5 \times 10^{-4}$  精度低。至于说 ,它是由随机误差引起的精密度 ,还是由随机误差及系统误差综合影响的准确度则不得而知。相对误差是准确度的一种表示方法 ,显然它与精密度具有不同的含义。故在一般情况下 ,避免使用精度这一术语为准。精密度不宜简称为精度。

( 四 ) 总体标准差与方差

1. 总体标准差

标准偏差或标准差 S 是对有限次数测定而言 ,而总体标准偏差或总体标准差  $\sigma$  是对无穷多次测定而言。

式 ( 5 - 7 - 6 ) 中根号内的分母为  $n - 1$  ,如改为  $n$  ,则就成为总体标准差  $\sigma$  ,即

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \tag{ 5 - 7 - 8 }$$

在处理具体数据时 ,S 值应用较多 ,S 值故又称为样本标准偏差或实验标准偏差 ,而  $\sigma$  值则称为总体标准偏差或理论标准偏差。

由于式 ( 5 - 7 - 8 ) 与式 ( 5 - 7 - 6 ) 相比 ,分母增加 1 ,故  $\sigma$  值总是小于 S 值。当测定次数越少 ,其差值越大 ;反之 ,其差值越小。

例如对下述 2 组数据 ,计算 S 值与  $\sigma$  值 :

A 组 :40、42、44、48、50、46 ,平均值 45 ,S 值为 3.74 , $\sigma$  值为 3.42 ,差值为 0.32。

B 组 :40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50 ,平均值仍为 45 ,S 值为 3.32 , $\sigma$  值为 3.16 ,差值为 0.16。

2. 方差

在采样、制样、化验的误差传递分析中,常用方差来表示试验变量的变异性。所谓方差是指标准偏差  $S$  或总体标准偏差  $\sigma$  的平方,即  $S^2$  或  $\sigma^2$ 。

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (5-7-9)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \quad (5-7-10)$$

方差具有加和性。所谓加和性,或称可加性,是指 2 个相互独立的随机变量  $x$  与  $y$  之和或差的方差等于它们的方差和或差(见式(5-7-11))

$$S_{x \pm y}^2 = S_x^2 \pm S_y^2 \quad (5-7-11)$$

煤质检测结果的可靠性,取决于采样、制样与化验 3 个环节的完成情况。对煤质最终结果的影响来说,以采样最大,制样次之,化验最小。采制化的总精密度  $S_o$  则由采样精密度  $S_s$  和制样、化验精密度  $S_{da}$  所构成,按照方差的加和性,则

$$S_o^2 = S_s^2 + S_{da}^2 \quad (5-7-12)$$

标准偏差  $S$  是精密度最好也是应用最多的表示方法。由于检测结果不存在系统误差的话,则精密度与准确度是一致的,可以通用的。故在没有系统误差的前提下,标准偏差  $S$  或  $\sigma$ , 方差  $S^2$  或总体方差  $\sigma^2$  不仅可以用来表征精密度,也可用来表征准确度。

若以方差来表示误差的话,采制化 3 个环节对煤质检测结果的影响来说,分别占 80%、16% 及 4%。

#### 四、精密度的控制方法

在煤质检测的质量控制中,首要任务就是控制检测精密度,其次才是准确度。前者反映检测过程中随机误差的大小,后者则反映系统误差与随机误差的综合影响。

在煤质检测中,通常选用标准试验方法。首先在于方法自身不会产生系统误差,这样精密度的高低,即随机误差的大小,将对测定结果往往起着决定性的作用。

前已指出:系统误差可来自多个方面。除方法误差外,还可能有仪器误差、试剂误差、观测误差等,故方法自身不存在系统误差,并不能说明检测过程中就不存在引起系统误差的因素。

对同一组测定结果,精密度的控制通常采用允许差法及控制图法。

##### (一) 允许差法

前文介绍重复性与再现性时,已经讲到这一点,现再加以适当补充说明。



无论是同一试验室允许差( 重复性界限 )还是不同试验室允许差( 再现性界限 )是对确定的试验方法及被测含量区间而规定的 ,试验方法与被测含量不同 ,允许差也就不同。

例如国家标准 GB/T 214—1996《煤中全硫的测定方法》对煤中全硫含量测定的精密度规定如表 5－7－3。

表 5－7－3 全硫测定精密度规定

$S_t/\%$	重复性 $S_{t,rel}/\%$	再现性 $S_{t,d}/\%$
< 1	0.05	0.15
1 ~ 4	0.10	0.25
> 4	0.20	0.35

重复性是指同一试验室中 ,对某一指标进行重复测定 ,看其差值是否合格 ,故用空气干燥基表示其指标值 ,而再现性是指不同试验室中 ,对同一指标进行测定。为消除环境条件的影响 ,故采用干燥基表示其指标值 ,这样在不同条件的检测结果更具可比性。

重复精密度即同一试验室的允许差 ,是在确定条件下( 方法、仪器、环境等 ) ,由重复测定结果的临界值  $d_n$  所决定。所谓临界值 ,就是  $n$  次测定结果的极差  $R$  与标准差  $S$  的比值( 见式( 5－7－13) )。因为允许差是指重复测定结果所允许的最大差值 ,故极差  $R$  可用允许差  $T$  来取代。

$$d_n = \frac{R}{S} = \frac{T}{S}$$

( 5－7－13 )

在置信概率为 95%的条件下 ,不同试验次数与临界值的关系参见表 5－7－4。

表 5－7－4 不同试验次数  $n$  与其临界值

重复测定次数 $n$	2	3	4	5	6
临界值 $d_n$	2.77	3.32	3.63	3.83	4.03

当进行 2 次重复测定时 ,其临界值  $d_n$  为

$$\frac{T}{S} = 2.77$$

即

$$T = 2.77S$$

( 5－7－14 )

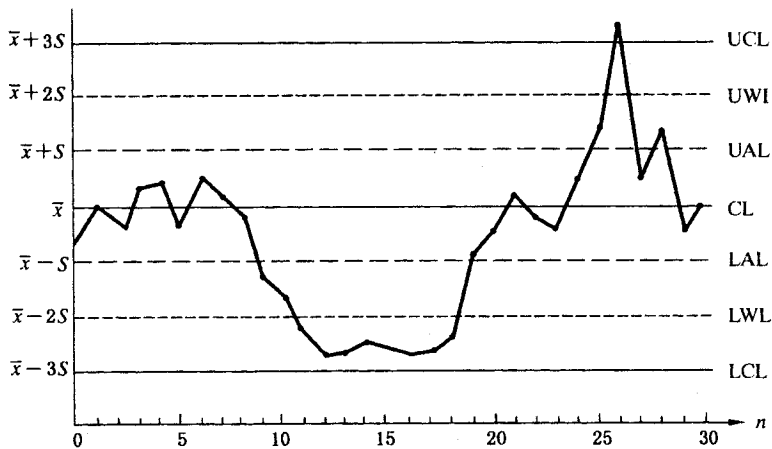
而进行 3 次重复测定时 ,则最大允许差为 3.32 $S$ 。由于试验条件确定 ,标准差  $S$  可以看成是一个不变的量 ,故 3 次重复测定最大允许差应为 2 次重复测定的最大允许差  $T$  的 3.32/2.77 = 1.19≈1.2 倍。同样可以计算 4 次、5 次重复测定的允许差应为 2 次重复测定允许差  $T$  的 1.3 倍及 1.4 倍。在煤质检测中 ,正是执行这一规定来判定重复精密度是

否合乎标准要求。

例如在同一试验室、高位发热量测定允许差即重复精密度规定为  $150\text{J/g}$  ,如 2 次测定结果分别为  $24150\text{J/g}$  及  $24320\text{J/g}$  ,二者相差  $170\text{J/g}$  ,也就是重复测定精密度不合格 ,此时不能取上述 2 个测值的平均值  $24235\text{J/g}$  作为检测结果 ,而必须再测第 3 次。如第 3 次测定值为  $24250\text{J/g}$  ,此时判定重复精密度的标准了不是  $150\text{J/g}$  ,而应是  $1.2 \times 150 = 180\text{J/g}$  。上述 3 次测定结果的最大差值在  $180\text{J/g}$  以内 ,故判为精密度合格 ,取此 3 次测定结果的平均值  $24240\text{J/g}$  作为检测结果。

## (二)控制图法

为了保证检测结果的质量 ,可采用同一试验方法对一个控制煤样(通常为组成及其特性与待测煤样相近的标准煤样)在相同试验条件下于短时间内进行重复测定 ,在剔除异常值后对如图 5-7-2 所示的 30 个测定结果求出平均值  $\bar{x}$  与标准差  $S$  ,绘制出精密度控制图。



- UAL(LAL)—— $\bar{x} \pm 1S$  ;
- UWI(LWL)—— $\bar{x} \pm 2S$  ,上下警戒限 ;
- UCI(LCL)—— $\bar{x} \pm 3S$  ,上下控制限 ;
- CL——中心线 ,即标准样品的标准值

图 5-7-2 精密度控制图

为了绘制精密度控制图 ,可每天对控制样测定一次 ,其测定结果在图 5-7-2 中标出来 ,将各点连成一折线 ,它反映了测试条件的波动情况。

在一般情况下 ,测定值多位于  $\bar{x} \pm 2S$  之内 ,即上下警戒限范围内。如果连续几天的测定值超出警戒限或者某一天测定值超出控制限  $\bar{x} \pm 3S$  ,则应对检测条件加以检查 ,直

至恢复到  $\bar{x} \pm 2S$  内。

由于控制样选用标准煤样 ,故图 5 - 7 - 2 不仅可控制精密度 ,而且可控制准确度。图中的  $\bar{x}$  值以标准煤样的标准值(名义值)  $\mu$  来代替 ,此图就成为全面质量控制图。

当控制样的结果能稳定地处于  $\mu \pm 2S$ (或标准煤样的不确定度)范围内 ,则就可以对待测试样进行测定 ,其检测质量就能得到保证。故该图对用于日常检测质量的控制具有实际意义。

## 第四节 检测准确度

煤质检测的目的 ,就在于获得准确的检测结果。对某一特性指标或化学成分的检测 ,只有精密度符合要求的前提下 ,才考虑准确度。

### 一、准确度的含义

前已指出 :准确度表示测定值与真值之间的符合程度。由于真值不可知 ,故准确度实际上就是测定值与真值估计值之间的符合程度。

系统误差及随机误差都将影响准确度 ,测定结果准确。就是指它既不偏离真值的估计值 ,测定值又不分散。

经过多次重复测定 ,则随机误差可近于消除 ,此时所得到的测定平均值与真值估计值之间的差异 ,即准确度主要由系统误差所决定。

### 二、不确定度

不确定度  $\Delta x$  用以表征被测定值所处的量值范围 ,也就是说测定值的误差范围。如被测样品是标准煤样的话 ,其标准值  $\mu$  相当于真值 ,但真值只是一个期望值 ,实际上是无法得到的。标准煤样的标准值并不是一个确定的值 ,而是在一定范围内波动 ,此波动范围也就是标准煤样的误差范围 ,或称该标准煤样的不确定度 ,即

$$x = \mu \pm \Delta x \quad (5 - 7 - 15)$$

重复测定的波动性是遵循随机规律的 ,也就是说 ,不确定度是随机概率的函数。在不同概率条件下 ,不确定度是不同的。通常煤质检测中采用 95% 的概率来确定不确定度值。

不确定度的问题相当复杂,曾经有过很多的争议。通常所说误差和准确度是从相反的角度来表达检测结果。一般说来,精密度由随机误差来决定;而准确度由系统误差与随机误差的综合影响决定。然而系统误差与随机误差有时很难区分,在某种条件下,这2种误差还会转化,有时还受到检测人员主观判断的影响,给准确度的判断造成困难。当前国际上普遍接受下述定义:

所谓不确定度,是指由于检测误差的存在而被检测值不能肯定的程度。它是测量结果的一个组成部分,它表明被测样品的存在范围,也就是误差的出现范围。

根据上述定义,得知检测结果不是一个确定的值,而是存在一个波动范围,即不确定度。因而标准煤样的每一特性指标值均给出了不确定度值,例如某标准煤样  $A_d$  为 24.80%,不确定度为  $\pm 0.30\%$ ,也就是该标准煤样的灰分值  $A_a = 24.80\% \pm 0.30\%$  (标准值  $\pm$  不确定度值),也就是该标准煤样的  $A_d$  的波动范围为 24.50% ~ 25.10%。如对它进行测定,其值落在此范围内,就判为准确度合格;否则,为不合格,因为通常不确定度是指在 95% 概率条件下确定的,这就意味着这一推断的可靠性只有 95%,例如 100 次测定中,有 95 次可期望其测定结果落在此范围内,还有 5% 会出现在此范围以外。

在煤质检测中,如测定值  $x$  接近真值(真值的估计值),则其准确度高,如测定值  $x$  与真值  $\mu$  一致,即  $x = \mu$  时,  $\Delta x = 0$ ,自然准确度高。

由以上可知:不确定度  $\pm \Delta x = x - \mu$ ,不确定度越大,也就是测定值与真值之间的差值越大,亦即误差越大,准确度越低;反之,不确定度越小,也就是误差越小,准确度越高。故对准确度的评定,用不确定度来衡量。不确定度并不是某一特定误差所造成的,它包含各种误差的综合因素,故这种不确定度称为总不确定度。

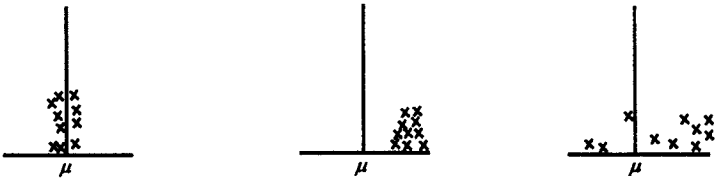
### 三、精密度与准确度

前已指出,精密度用偏差来衡量,它是由随机误差决定的;准确度则用误差来衡量,它是由随机误差与系统误差决定的,只有消除了系统误差后,精密度才与准确度相一致。

精密度与准确度是两个不同的概念,但它们之间有着密切的联系。精密度高,不等于准确度高,而准确度高,则说明精密度高或至少也符合标准规定的要求。例如某一标准煤样的标准值为  $2.75\% \pm 0.08\%$ ,对此标准煤样重复测定 2 次,其  $S_{i,d}$  均为 2.12%,这说明检测结果精密度很高,然而准确度却不合格,其测量严重偏低。

准确度与精密度的定性关系参见图 5-7-3。

准确度与精密度之间的定量联系,可通过图 5-7-1 所示的正态分布曲线来加以说明。



(a) 准确度与精密度的均高;(b) 精密度高, 但准确度低;(c) 精密度与准确度均低

图 5-7-3 准确度与精密度的关系

在不存在系统误差的前提下,测定结果服从正态分布规律。

前已指出  $\mu$  代表无限多次测定结果的平均值  $\sigma$  为无限多次测定的总体标准差。数理方法证明:误差在  $\pm 1\sigma$ 、 $\pm 2\sigma$ 、 $\pm 3\sigma$  区间内出现的概率分别为 68.3%、95.5% 及 99.7%。

在煤质检测中,多选用 95% 的置信概率,即显著性水平  $\alpha$  为  $1 - 95\% = 0.05$  作为统计推断的准则,也就是说,在全部测值中,测值  $x$  与真值  $\mu$  的差值,有 95% 不超过  $\pm 2\sigma$ 。

由于实际测定不可能是无限次,所以总体标准差  $\sigma$  可用标准差  $S$  来代替。煤质检测通常又取 95% 的置信概率,故不确定度  $\Delta x$  可近似地表达为:

$$\Delta x = 2S \tag{5-7-16}$$

因此  $x = \mu \pm \Delta x$  可写成

$$x = \mu \pm 2S \tag{5-7-17}$$

如实测值  $x$  落在  $\mu \pm 2S$  区间内,通常作为评定准确度是否合格的界限。这样准确度与精密度之间通过标准差而加以定量联系,这在煤质检测工作中有着广泛的应用。

四、准确度的评价方法

(一)用标准物质来评价准确度

应用标准物质或标准煤样来评价检测结果的准确度是最常用的方法。

例如在热量测定中,通过反标苯甲酸的热值来判断发热量测定结果的准确性。国标 GB/T 213—1996《煤的发热量测定方法》中规定,标准煤样测试结果与标准值之差都在不确定度范围内,或将苯甲酸作为样品进行 5 次或 5 次以上的测试,其平均值与标准热值相差不超过 50J/g。

又如在碳、氢测定中,可用标准苯甲酸或蔗糖用以评定检测结果的准确性。例如苯甲酸的分子式为  $C_6H_5COOH$ ,其式量为 122.12,其中碳的质量分数为  $84.07/122.12$  为 68.84%,氢的质量分数为  $6.048/122.12$  为 4.95%。这可以看成其准试剂苯甲酸中碳、

氢的理论含量。如对其实测结果与理论值相比,且重复精密度符合要求的前提下,碳的差值不超过 $\pm 0.30\%$ ,氢的差值不超过 $\pm 0.10\%$ ,则检测准确度评为合格。

目前煤质检测中,大部分质量指标均有相应的标准煤样,如灰分、挥发分、碳、氢、氮、全硫、可磨性、灰熔融性、灰成分等。在测定未知样前或同时测定一个含量相近的标准煤样作为控制样,这是保证检测结果准确性的常用方法。

## (二)用不同或标准方法来评价准确度

一般说来,具有不同原理的检测方法,具有相同的不准确性的可能性很小,因而可应用原理不同的检测方法对同一样品进行测定,如能获得相同的结果,则可将它作为真值的估计值。

当采用不同方法对同一样品进行重复测定时,所得结果一致,即统计检验时,不存在显著性差异(参见本章第五节),则认为上述检测方法是可靠的,其检测结果均具有较高的准确性。

当采用标准方法与待评方法进行测试对比,然后对2组数据进行显著性检验,确定二者之间有无显著性差异,如无显著性差异,则认为待评的方法是准确的。

例如对皮带采煤样机的性能检验时,将机械采样样品与停带人工采样样品的灰分一一进行对比,从而确定该采煤样机所采样品是否与停带人工采样样品灰分相一致。如一致,则可作出机械采样可代替停带人工采样的结论。

又如评价某一快速测灰方法,则可选用标准测灰方法与被检验的方法对同一试样进行对比试验,分别得出2组数据,然后进行显著性检验,看是否存在显著性差异,如没有显著性差异,则被检验的方法认为是可靠的,用它检测灰分与应用标准方法所得结果均具有相同的准确性,具体实例参见本章第五节。

## (三)应用加标回收来评价准确性

所谓加标回收,就是在样品中加入标准物质,测定其回收率(%),这是试验室中常用而又方便的评价准确度的一种方法。

例如要检查煤中含硫量测定是否准确,就可在煤样中加入一定量的硫华。而硫华就是纯物质,含硫量认为是100%,那么用同一测定方法测定,其煤样中硫含量的增大值相对于加入硫华量的百分率,则为硫的回收率(%),它可由式(5-7-18)计算:

$$\text{回收率} = \frac{x_2 - x_1}{B} \times 100\% \quad (5-7-18)$$

式中  $x_1$ ——原煤样中被测物质的量;

$x_2$ ——原煤样中加入标准物质后被测物质的量;

$B$ ——所加入标准物质的量。

如回收率接近 100% ,则表明测定误差小 ,准确度高 ;反之 ,则误差大 ,准确度低。

如某煤样中全硫的测定结果为 2.08% ,加入 10.0mg 硫华后 ,测得全硫为 3.07% ,则硫的回收率为 99% ,计算如下 :

煤样中全硫为 2.08% ,即 1g( 1000mg )煤样中含硫 20.8mg ;加入硫华后测得全硫为 3.07% ,即 1000mg 煤样中含硫 30.7mg ,按式 ( 5 - 7 - 18 ) 则 :

$$\text{回收率} = \frac{30.7 - 20.8}{10.0} \times 100\% = 99\%。$$

## 第五节 常用数理统计方法

对于一个被测定体系 ,可用 2 个特征值来加以描述 :一是集中特征值 ,即平均值  $\bar{x}$  ;另一是分散特征值 ,即标准差  $S$ 。判断准确度与精密度的高低 ,关键是其平均值对真值的偏离程度。

在实际测定中 ,这种偏离是不可避免的 ,但我们期望其偏离程度不要超过一定的界限 ,这在统计检验中称为临界值。如偏离程度在临界值之内 ,说明测定值与真值之间不存在显著性差异( 这与选择的置信概率  $P$  或显著性水平  $\alpha$  有关 ) ,说明测定结果准确 ;否则 ,测定结果不准确。

数理统计是以概率论为理论基础 ,它对采制样、测试误差分析、判断检测精密度与准确度以及如何进行数据处理等方面均作出了规定 ,故数理统计方法是煤质检测中的一种基础知识 ,也是一种有效的工具。

数理统计是一门专门的学科 ,它涉及较深的理论及数学知识。本书只是对常用的数理统计方法中的  $F$  检验法与  $t$  检验法加以介绍 ,列举若干实例 ,以使读者了解它们在煤质检测中如何应用。

### 一、名词解释

#### (一) 总体与样本

我们研究对象的全体叫总体 ,其中一个单位则叫做个体。例如在煤质检测中 ,其测定值的全体是一个总体 ,而每一个测定值则是一个个体。

总体的一部分称为样本。数理统计方法就是应用概率论的结果 ,通过样本来了解与判断总体统计特性的科学方法。

## (二) 概率与数理统计

所谓概率,它是反映随机事件发生的可能性大小的量。一般概率范围在 0 与 1 之间,必然发生的事件概率为 1,而不可能发生的事件概率为 0,概率通常以符号  $P$  来表示。例如  $P$  小于等于 0.95,表示事件发生的可能性小于 95%。

数理统计以概率论为其理论基础,是概率论的具体应用。它是通过少量的试验,对所得试验数据加以统计分析,研究某个随机变量的分布与统计特征。

## (三) 统计量

样本的函数,称为统计量。在数理统计中常用的统计量有样本的均值  $\bar{x}$ 、标准差  $S$ 、方差  $S^2$ 、极差  $R$ 、相对标准偏差  $RSD$  等。

## (四) 正态分布及其参数的估计

可谓正态分布,是指连续随机变量的概率分布。在相同条件下,重复测定的结果和检测中的随机误差均遵从正态分布。正态分布曲线参见图 5-7-1,前文已作过介绍与说明。

知道了某一随机变量的正态分布的均值及标准偏差,这一正态分布就可完全确定。通过来自正态分布的样本,就可估计正态分布参数  $\mu$  和  $\sigma$ 。

## (五) 显著性水平与置信水平

在统计检验中给定的很小的概率  $\alpha$ ,称为显著性水平。当原假设正确时,被拒绝的概率的最大值用  $\alpha$  来表示。在煤质检测中,通常  $\alpha$  取 0.05,有时也取 0.10、0.01 等。

置信水平,它与显著性水平相对应,为  $1 - \alpha$  值。例如显著性水平为 0.05,置信水平就是 0.95。它表示可以有多大把握去否定一个假设。

## (六) 双侧检验与单侧检验

统计检验有 2 种。一种是只研究总体均值  $\bar{x}$  是否等于已知值  $\mu$ ,至于二者谁大谁小,对所研究的问题并不重要,此时的检验应为双侧检验;如需要研究总体均值是否显著大于或小于  $\mu$ ,这时的检验应为单侧检验。

## (七) 临界值及临界值表

在统计检验中,根据假设确定的统计量  $T_\alpha$  称为显著性水平  $\alpha$  时的临界值。 $\alpha$  取值不同,自然临界值也就不同。根据不同的检验目的与检验方法,编制了各种统计检验的临界值表。在进行统计检验时,我们将要查阅这些临界值表,以判断检验结果。

在煤质检测中,常用的有  $F$  检验临界值  $F_\alpha$  表,简称  $F$  表; $t$  分布双侧分位数  $t_\alpha$  表,简称  $t$  表。



## 二、常用的统计检验方法

常用的统计检验方法有  $F$  检验法及  $t$  检验法。它们可以用来评判检测结果的精密度与准确度。由于数理统计是一门理论性很强、计算又很深的专门学科,故本书只是对统计检验中 2 种常用检验方法如何应用及其对结果如何判定,结合具体实例来加以说明,至于它们的原理、推导过程及更多方面的应用,请读者参阅有关数理统计专著,本书将不多述。

### (一) $F$ 检验法

$F$  检验法可用于比较不同条件下,例如不同检测方法,不同仪器设备,不同操作人员,不同环境条件等所测定的 2 组数据是否具有相同的精密度。

$F$  检验的程序是:

(1) 先求出 2 组测定的方差  $S_1^2$  及  $S_2^2$ ,再求二者的比值  $F$ ,但必须令  $F > 1$ 。

$$F = S_1^2 / S_2^2 \quad (S_1^2 > S_2^2)$$

(2) 由  $F$  表查出临界值  $F_{\alpha, f_1, f_2}$ ,  $\alpha$  为显著性水平,通常取 0.05,  $f_1$  与  $f_2$  分别为第一及第二自由度,  $f_1 = n_1 - 1$ ,  $f_2 = n_2 - 1$ ,  $n_1$  为大方差  $S_1^2$  的测定次数,  $n_2$  为小方差  $S_2^2$  的测定次数。

(3) 如只要求二者没有显著性差异,则应用双侧检验。查  $F$  表时,应将选定的  $\alpha$  值除 2,即查  $F_{\alpha/2, f_1, f_2}$ ;如要确定 2 个方差中的一个显著大于或小于另一个,则查  $F_{\alpha, f_1, f_2}$ ,即  $\alpha$  值不变。

(4) 当计算的  $F$  值小于由  $F$  表查出的临界值,则认为二者精密度无显著性差异;否则,则认为二者精密度有着显著的不同。

【例 1】应用 2 台热量计测定同一煤样发热量各测 8 次,其测定结果如下:

第 1 台热量计的测定结果为 24020、24080、24110、24090、24080、24070、24130、24060J/g;第 2 台热量计的测定结果为 24160、24110、24040、24060、24080、24090、24020、24080J/g。问此 2 台热量计所测发热量是否具有相同的精密度?

检验程序如下:

$$\textcircled{1} S_1 = 33, \quad S_1^2 = 1089$$

$$S_2 = 43, \quad S_2^2 = 1849$$

$$\textcircled{2} F = S_2^2 / S_1^2 = 1.70$$

③ 此为双侧检验,自由度  $f_1 = f_2 = 7$

④ 给定  $\alpha = 0.05$ ,查  $F$  表(见表 5-7-5),  $F_{0.025, 7, 7} = 4.99$

⑤  $1.70 < F_{0.025, 7, 7}$  ,故 2 台热量计测定发热量具有相同的精密度 ,或者说精密度之间没有显著性差异。

【例 2】测定灰中  $MgO$  时,为了解添加掩蔽剂对测定结果的影响,进行了添加掩蔽剂 10 次及不添加掩蔽剂 11 次试验,得到的标准差  $S_1$ (添加掩蔽剂)及  $S_2$ (不添加掩蔽剂)分别为 0.25 及 0.18,问添加掩蔽剂后,其测定结果的精密度是否会显著性降低?

按例 1 相同的程序检验：

①  $S_1^2 = 0.0625$  (添加掩蔽剂)

$$S_2^2 = 0.0324 \quad (\text{不添加掩蔽剂})$$

添加掩蔽剂后,标准差  $S$  值增大,说明精密度有所降低,但二者是否具有显著性差异,还需作  $F$  检验。

$$\textcircled{2} F = S_1^2 / S_2^2 = 1.93$$

③此为单侧检验,  $f_1 = 9, f_2 = 10$

④给定  $\alpha = 0.05$ , 查  $F$  表(见表 5-7-6),  $F_{0.05, 9, 10} = 3.02$

⑤  $1.93 < F_{0.05, 9, 10}$ , 故认为添加掩蔽剂后测定结果的精密度没有显著性的降低。

表 5-7-5  $F$  临界值表 $\alpha = 0.025$ 

$f_1 \backslash f_2$	3	4	5	6	7	8	9	10	20	40	60	120
3	15.4	15.1	14.9	14.7	14.6	14.5	14.5	14.4	14.2	14.0	14.0	13.9
4	9.98	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.90	8.84	8.56	8.41	8.36	8.31
5	7.66	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.68	6.62	6.33	6.18	6.12	6.07
6	6.60	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.52	5.46	5.17	5.01	4.96	4.90
7	5.89	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.82	4.76	4.47	4.31	4.25	4.20
8	5.42	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.36	4.30	4.00	3.84	3.78	3.73
9	5.08	4.72	4.48	4.32	4.20	4.10	4.03	3.96	3.67	3.51	3.45	3.39
10	4.83	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.78	3.72	3.42	3.26	3.20	3.14
20	3.86	3.51	3.29	3.13	3.01	2.91	2.84	2.77	2.46	2.29	2.22	2.16
40	3.46	3.13	2.90	2.74	2.62	2.53	2.45	2.39	2.07	1.88	1.80	1.72
60	3.34	3.01	2.79	2.63	2.51	2.41	2.33	2.27	1.94	1.74	1.67	1.58
120	3.23	2.89	2.67	2.52	2.39	2.30	2.22	2.16	1.82	1.61	1.43	1.43

表 5-7-6 *F* 临界值表  $\alpha = 0.05$

<div><div><div><div><div><div></div></div></div><div><div><span><i>f</i><sub>1</sub></span></div><div><span><i>f</i><sub>2</sub></span></div></div></div><div></div></div></div>	3	4	5	6	7	8	9	10	20	40	60	120
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.66	8.59	8.57	8.55
4	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.80	5.72	5.69	5.66
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.56	4.46	4.43	4.40
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.87	3.77	3.74	3.70
7	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.44	3.34	3.30	3.27
8	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.15	3.04	3.01	2.97
9	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	2.94	2.83	2.79	2.75
10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.77	2.66	2.62	2.58
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.12	1.99	1.95	1.90
40	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	1.84	1.69	1.64	1.58
60	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.75	1.59	1.53	1.47
120	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.66	1.50	1.43	1.35

(二)*t* 检验法

*t* 检验法常用以对被测体系平均值与真值的比较、2 组平均值的比较、不同检测条件的比较等。

用于不同的检验目的 ,*t* 检验法程序也略有不同 ,现结合实例来说明 *t* 检验法的应用。

1. 用于平均值与真值的比较

一组测定结果的平均值与真值作比较 ,实际上就是判定结果的准确度 ,如平均值与真值之间不存在显著性差异 ,则说明此测定结果是准确的。

【例 1】 用已知含硫量 1.66% 的标准煤样检验一台测硫仪 ,共测 8 次 ,其所测结果为 1.64、1.72、1.65、1.73、1.71、1.69、1.67、1.62%。问所测结果的平均值是否与标准煤样的标准值相一致？

检验程序如下：

①按式(5-7-19)计算统计量 *t* 值

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S}$$

(5-7-19)

式中  $\bar{x}$ ——测定平均值；  
 $S$ ——测定值标准差；  
 $\mu$ ——标准煤样的标准值；  
 $n$ ——测定次数。

$\bar{x} = 1.68\%$  , $S = 0.04$  , $\mu = 1.66\%$  , $n = 8$  将上述各值代入式( 5 - 7 - 19 ) 则

$$t = \frac{0.02\sqrt{8}}{0.04} = 1.41$$

②由于不必考虑测定平均值与标准值谁大谁小 ,故为双侧检验。

③给定  $\alpha = 0.05$  ,由  $t$  值表( 见表 5 - 7 - 7 )查得  $t_{0.05,7} = 2.36$

④比较  $t$  值与  $t_{0.05,7}$  ,由于  $1.41 < t_{0.05,7}$  ,故二者之间不存在显著性差异 ,也就是说 ,该测硫仪所测结果是准确的。

表 5 - 7 - 7  $t$  临界值表

$\alpha$ $f$	0.20	0.10	0.05
1	3.078	6.314	12.706
2	1.886	2.920	4.303
3	1.638	2.253	3.182
4	1.533	2.132	2.776
5	1.476	2.015	2.571
6	1.440	1.943	2.447
7	1.415	1.895	2.365
8	1.397	1.860	2.306
9	1.383	1.833	2.262
10	1.372	1.812	2.228
20	1.325	1.725	2.086
40	1.303	1.684	2.021
60	1.296	1.671	2.000

需要指出 :显著性水平  $\alpha$  可以任选 ,一般  $\alpha$  选 0.05 ,评判标准如下 :

- $|t| < t_{0.05}$ ——无显著性差异；  
 $t_{0.05} < |t| < t_{0.01}$ ——有显著性差异；

$|t| < t_{0.01}$ ——有非常显著性的差异。

前已指出： $\alpha$  与置信概率  $P$  成互补关系， $\alpha = 0.01$ ，即  $P = 0.99$ 。置信概率越大，测定结果落入其中的可能性也越大，准确度也越低；反之， $\alpha$  值越大，即  $P$  值越小，测定结果落入其中的可能性越小，准确度也越高。

$t$  检验也有双侧与单侧之分，如为单侧检验，需将  $\alpha$  乘 2，即查  $t_{2\alpha, f}$  值比较。

2. 两组测定结果平均值的比较

【例 2】2 位化验员应用同一台热量计，用同一批号的苯甲酸各标定热容量 5 次，它们分别是：

A：10434、10472、10465、14445、10470J/℃

B：10418、10436、10456、10455、10433J/℃

问此工人所标热容量是否显著性不同？

检验程序如下：

①为了进行 2 个平均值的比较，首先应作  $F$  检验，如 2 个体系方差无显著性差异后，再作平均值的  $t$  检验。

$$S_A = S_1 = 18.12 \qquad \bar{x}_1 = 10457$$

$$S_B = S_2 = 16.04 \qquad \bar{x}_2 = 10440$$

$$F = 18.12^2 / 16.04^2 = 1.28$$

查  $F$  表， $F_{0.025, 4, 4} = 9.60$ ，此处  $\alpha$  取 0.05，本题为双侧检验。

$1.28 < F_{0.025, 4, 4}$ ，故 2 人所标定的热容量精密度不存在显著性差异，也就是说是一致的，从而可以进行  $t$  检验。

②为了进行  $t$  检验，按式 (5-7-20) 和式 (5-7-21) 计算统计量  $t$  值：

$$t = \frac{(\bar{x}_2 - \bar{x}_1)}{S} \sqrt{\frac{n_2 \times n_1}{n_2 + n_1}} \qquad (5-7-20)$$

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \qquad (5-7-21)$$

先求出  $\bar{S}$  值。

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{4 \times 18.12^2 + 4 \times 16.04^2}{5 + 5 - 2}} = 17.10$$

$$t = \frac{|10440 - 10457|}{17.10} \times \sqrt{\frac{5 \times 5}{5 + 5}} = 1.57$$

③由于题意是问工人所标热容量是否有显著性不同，故为双侧检验。给定  $\alpha = 0.05$ ，查  $t$  值表  $t_{0.05, 8} = 2.31$

④由于  $1.57 < t_{0.05, 8}$  ,故 2 人所标热容量不存在显著性差异。

【例 3】如上例 2 人所标热容量各 5 次,其结果分别是:

A: 14105、14140、14128、14133、14134J/°C;

B: 14172、14163、14159、14148、14148J/°C。

问工人所标热容量是否显著性不同?

按例 2 相同的程序:

$$\textcircled{1} S_A = S_1 = 13.55 \quad \bar{x}_1 = 14128$$

$$S_B = S_2 = 10.27 \quad \bar{x}_2 = 14158$$

$$F = 13.55^2 / 10.27^2 = 1.74$$

由于  $1.74 < F_{0.025, 4, 4}$  ,故此工人标定热容量精密度是一致的。

②按式(5-7-22)求  $\bar{S} = 12.02$

$$t = \frac{30}{12.02} = \sqrt{\frac{25}{10}} = 3.95$$

③令  $\alpha = 0.05$  ,双侧检验,故  $t_{0.05, 8} = 2.31$

④由于  $3.95 > t_{0.05, 8}$  ,故 2 人所标热容量存在显著性差异。究竟哪一个人的标定结果正确,则可通过反标苯甲酸来加以判定。

此例也再一次说明,测定结果精密度一致不等于准确度也一致,也就是说,精密度高,不一定准确度也高。

【例 4】要确定某方法测定全硫含量的回收率应用该法 8 次回收率的实测平均值为 88.7% ,标准偏差为 9.6% ,问该法全硫回收率能否达到 100% ?

①已知  $\bar{x} = 88.7\%$  ,  $S = 9.6\%$  ,  $n = 8$

②按式(5-7-19)计算统计量  $t$  值

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

$$t = \frac{|88.7 - 100|}{9.6} \sqrt{8} = 3.33$$

③因问回收率能否达到 100% ,故为单侧检验,给定  $\alpha = 0.05$  ,查  $t$  值表,  $t_{0.10, 7} = 1.90$

④由于  $3.33 > t_{0.10, 7}$  ,故该方法回收率达不到 100%。

### (三)成对对比检验

【例 5】用 5 种含硫量不同的标准煤样来考核某试验室测硫水平是否合格,对该试验室的分析结果是:

标 煤 号	1	2	3	4	5
标 准 值	0.38	1.22	2.33	3.42	4.19
测 定 值	0.37	1.23	2.37	3.45	4.16
差 值	- 0.01	+ 0.01	+ 0.04	+ 0.03	+ 0.03

问该试验室测硫水平是否合格？

①先计算差值的平均值  $\bar{d}$

$$\bar{d} = \sum d_i/n = + 0.02$$

②再求差值的标准差  $S_d$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}} = 0.02$$

③计算统计量  $t$  值

$$t = \bar{d}\sqrt{n}/S_d = 0.02\sqrt{5}/0.02 = 2.24$$

4. 给定  $\alpha = 0.05$  ,因是单侧检验 , $t_{0.10, 4, 2.13}$  ,由于  $t$  值  $2.24 > 2.13$  ,故认为该试验室测硫水平不合格。

从上述测定数据来看 ,各个标样的测值与标准值的差值均很小 ,怎么会不合格呢 ?这往往引起人们怀疑检验方法的可靠性。由计算  $t$  值的公式看 , $t$  值随  $\bar{d}$  值增大而增大 ,随  $S_d$  值增大而减小。在本例中 , $t$  值所以超过临界值 ,是因为  $S_d$  值较小之故。 $S_d$  值小 ,表示测值与标准值的差值越小 ,按理说应为越准确 ,故将该试验室评为测硫不合格是令人难以接受的 ,这种现象在煤质检测中不时可以碰到。这种现象在数理统计上称为统计上的显著性 ,但无实际意义 ,出现这种情况 ,要结合实际情况予以评判 ,不要轻率地作出结论。

又如研制了一种价格低廉、操作方便的新仪器 ,因其存在显著性差异 ,即  $t$  值超过临界值 ,能否能应用还要加以分析。 $t$  值较大 ,一种可能是  $\bar{d}$  值较大 ,另一种可能是  $S_d$  值较小。如因精密度提高 ,致使  $S_d$  值增大 ,这就是属于统计上的显著性而无实际意义 ;如确因  $\bar{d}$  值较大 ,则可通过校正等办法加以修正 ,该新方法仍然可以得到应用。

第六节 数理统计的应用

数理统计方法在煤质检测中有着广泛的应用 ,本章第五节主要是介绍了  $F$  检验法与

$t$  检验法 ,它们属于统计检验的范畴。由第五节也可看出 ,在实际应用中 ,样本的观测值为基本依据 ,但又很少直接利用样本的观测值 ,而是利用由它们计算出来的统计量 ,如  $\bar{x}$ 、 $S$ 、 $F$  值 , $t$  值等来对具体问题如精密度、准确度等加以判定。由此观之 ,这些统计量都是观测值的函数。

数理统计方法包含很多内容。本书只是就其应用最多的一些问题加以阐述 ,望读者能正确地掌握其方法。在煤质检测技术中 ,除第五节所述应用  $F$  检验法与  $t$  检验法判断精密度与准确度外 ,还有一些常见问题如系统误差检验、2 个随机变量之间的相关性等也需借助于数理统计方法加以检验 ,故本节就数理统计方法在煤质检测中的应用结合具体实例作进一步的说明。

一、系统误差检验

系统误差检验是煤质检测中经常要碰到的问题 ,例如某采煤样机所采样品有无系统误差 ,制样过程中缩分装置有无系统误差、某一新的或非标准化验方法有无系统误差等 ,煤质检测人员应该掌握系统误差的检验方法。

对一台皮带采煤样机来说 ,机械与停带人工采样样品一一对应 ,作为一组 ,共采集 20 组分别制样与化验  $M_{ad}$  及  $A_{ad}$  ,从而计算出  $A_d$  值。其结果列于表 5-7-8 中。

表 5-7-8 2 种采样方法对比示例

组别	机械采样 $A_d/\%$	停带人工采样 $A_d/\%$	2 种采样方法 $\Delta A_d/\%$	组别	机械采样 $A_d/\%$	停带人工采样 $A_d/\%$	2 种采样方法 $\Delta A_d/\%$
1	27.19	26.61	0.58	12	25.37	25.35	0.02
2	24.91	24.51	0.40	13	31.06	31.46	-0.40
3	23.77	25.18	-1.41	14	30.38	30.53	-0.15
4	24.81	27.35	-2.54	15	30.08	29.87	0.21
5	25.77	28.45	-2.68	16	31.07	29.96	1.11
6	23.70	24.65	-0.95	17	25.43	24.03	1.40
7	24.52	23.42	1.10	18	26.40	29.36	-2.96
8	26.73	27.04	-0.31	19	26.08	26.32	-0.24
9	26.02	27.19	-1.17	20	26.68	25.36	1.32
10	27.27	27.30	-0.03	平均	26.64	27.01	-0.37
11	25.57	26.38	-0.81				

(一) 精密度检验

应用  $F$  检验法对 2 种采样方法精密度的一致性进行检验。



机械采样标准差  $S_{\text{机}} = 2.30$

停带人工采样标准差  $S_{\text{人}} = 2.28$

$$F = S_{\text{机}}^2 / S_{\text{人}}^2 = 1.02$$

给定显著性水平  $\alpha$  为 0.05 ,因是双侧检验查  $F$  表  $F_{0.025, 19, 19} = 2.51$

由于  $1.02 < F_{0.025, 19, 19}$  ,故说明 2 种采样方法精密度之间无显著性差异 ,即精密度具有一致性。

## (二) 灰分平均值一致性检验

先求出  $S_{\text{机}}$  与  $S_{\text{人}}$  的平均标准差  $\bar{S}$  :

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n_{\text{机}} - 1)S_{\text{机}}^2 + (n_{\text{人}} - 1)S_{\text{人}}^2}{(n_{\text{机}} + n_{\text{人}} - 2)}} = 2.29$$

再按下式计算统计量  $t$  值 :

$$t = \frac{|\bar{A}_{\text{机}} - \bar{A}_{\text{人}}|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_{\text{机}} \times n_{\text{人}}}{n_{\text{机}} + n_{\text{人}}}} = 0.51$$

此为双侧检验 ,给定显著性水平  $\alpha$  为 0.05 ,查  $t$  值表  $t_{0.05, 38} = 2.02$

由于  $0.51 < t_{0.05, 38}$  ,故二者灰分平均值具有一致性。

## (三) 系统误差检验

系统误差是利用 2 种不同采样方法所采样品  $A_{\text{d}}$  之间是否存在显著性差异来判断的。

先求出 2 种采样方法  $A_{\text{d}}$  差值的平均值  $\bar{d}$  :

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum (A_{\text{机}} - A_{\text{人}}) = -0.37$$

再计算  $A_{\text{d}}$  差值的方差  $S_{\text{d}}^2$

$$S_{\text{d}}^2 = \frac{1}{n-1} \left( \sum d^2 - \frac{(\sum d)^2}{n} \right) = 1.66$$

$$S_{\text{d}} = 1.29$$

最后计算统计量  $t$  值 :

$$t = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n}}{S_{\text{d}}} = 1.28$$

给定显著性水平  $\alpha = 0.05$  ,此为双侧检验 ,查  $t$  值表  $t_{0.05, 19} = 2.09$ 。

由于  $1.28 < t_{0.05, 19}$  ,故二者无显著性差异 ,机械采样不存在系统误差。

## (四) 置信范围的检验

2 种采样方法  $A_{\text{d}}$  差值的置信范围  $D$  按式 (5-7-22) 计算 :

$$D = \bar{d} \pm t_{a,d} \frac{S_d}{\sqrt{n}} \quad (5-7-22)$$

将上述各参数代入,则

$$\begin{aligned} D(\%) &= -0.37 \pm t_{0.05,19} \times \frac{1.29}{\sqrt{20}} \\ &= -0.37 \pm 0.60 \end{aligned}$$

计算表明:两者  $A_d$  差值在 95% 的概率下为 0.23% ~ -0.97% 内。

由此可得出结论:机械采样与停带人工采样精密度、灰分平均值均具有一致性,且不存在系统误差,故机械采样可代替人工采样。

## 二、标准曲线与一元回归方程

在煤质检测中,经常会碰到相互间存在一定联系的变量,如煤中灰分与发热量、煤中挥发分与氢含量、比色分析中的吸光度与被测物浓度之间均存在一定关系。研究变量相互关系的统计方法,称为回归分析。而在煤质检测质量控制中,应用最多的是一元线性回归分析。

理论上某 2 个变量之间应是直线关系,但由于实际测定中存在引起随机误差的各种因素,实测的数据往往在直角坐标系中并不完全处于一条直线上,总有一些点偏离此直线。采用回归法可以求出对各坐标点的误差都是最小的直线方程式,这样也就可以绘制出一条标准曲线。

### (一)一元线性回归方程

直线方程的一般表达形式为:

$$y = a + bx \quad (5-7-23)$$

式中  $x$ ——自变量;

$y$ ——因变量;

$a$ ——直线的截距;

$b$ ——直线的斜率。

式(5-7-23)称为一元线性回归方程。当上述方程建立后,就可根据实测值  $y_0$  去估计相对应的自变量  $x_0$ 。

$$x_0 = y_0 - a/b$$

为了制作一条标准曲线,通常应不少于 5 个测点,设测点数为  $n$ ,则直线在  $x$  轴上的截距  $a$  及直线的斜率  $k$  (在回归方程中称为回归系数)由式(5-7-24)和式(5-7-25)求

得：

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \qquad (5-7-25)$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \qquad (5-7-25)$$

【例 1】 已知标准物质的含量为  $x$  ,测得其对应量为  $y$  ,计算  $x^2$ 、 $y^2$ 、 $xy$  及其总和如下：

$n$	$x$	$y$	$x^2$	$y^2$	$xy$
1	0	0	0	0	0
2	4	42	16	1764	168
3	10	86	100	7396	860
4	20	162	400	26244	3240
5	30	234	900	54756	7020
6	40	292	1600	85264	11680
2	104	816	3016	175424	22968

将上式各值代入式( 5-7-24 )及( 5-7-25 ) ,则

$$a = \frac{3016 \times 816 - 104 \times 22968}{6 \times 3016 - (104)^2} = 9.94$$

$$b = \frac{6 \times 22968 - 104 \times 816}{6 \times 3016 - (104)^2} = 7.27$$

故  $y = 7.27x + 9.94$

(二)标准曲线的绘制

在绘制标准曲线时 ,可任选三个数 0 ,10 ,20 ,则  $y$  的计算值分别为：

$$x = 0 \qquad y_0 = 9.94$$

$$x = 10 \qquad y_1 = 7.27 \times 10 + 9.94 = 82.6$$

$$x = 20 \qquad y_2 = 7.27 \times 20 + 9.94 = 155.3$$

由此可绘制出一标准曲线 ,如图 5-7-4 所示。

上述直线对所有实测数据来说 ,是误差最小的一条直线 ,因而应用一元线性回归方程或根据此方程能绘制的标准曲线有助于提高检测结果的准确度。

应用回归方程时 ,其适用范围一般限于原来观测数据的变动范围 ,不能任意扩展延伸 ,回归方程主要用于质量控制、监督管理、数据处理等 ,不宜用回归方程的计算代替实

际检测。

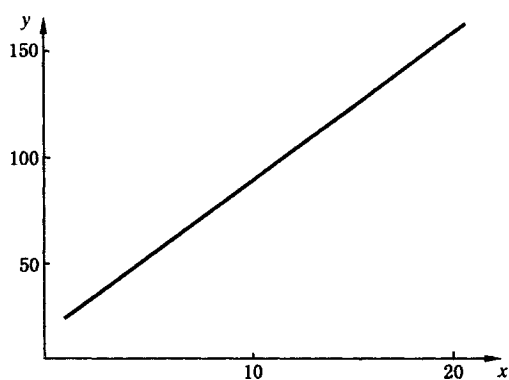
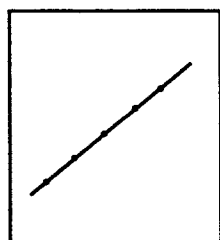
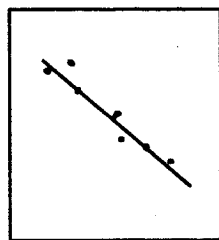


图 5-7-4 标准曲线图

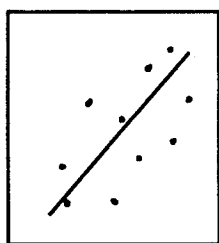
虽然回归直线的计算比较麻烦,但应用具回归功能的计算器,就可大大提高计算速度,并减少或避免计算中出现的人为差错。



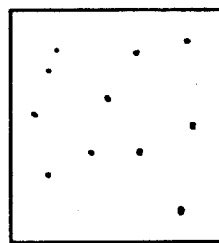
(a)  $r=1.0$



(b)  $r=-0.9$



(c)  $r=0.5$



(d)  $r=0$

图 5-7-5 不同相关系数示意图

(三)相关性

自变量  $x$  与因变量  $y$  之间的线性关系可用相关系数  $r$  去度量,  $r$  的表达式为:

$$r = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

对上例的相关系数的计算如下:

$$r = \frac{6 \times 22968 - 104 \times 816}{\sqrt{[6 \times 3016 - 104^2][6 \times 175424 - 816^2]}} = 0.998$$

相关系数  $r$  取值有 3 种情况:

- (1)  $r = 0$ ,  $y$  与  $x$  毫无线性关系;
  - (2)  $|r| = 1$ ,  $y$  与  $x$  完全线性相关,  $r = 1$  完全正相关,  $r = -1$  完全负相关;
  - (3)  $0 < |r| < 1$ ,  $x$  与  $y$  之间呈现一定的相关性,  $r > 0$  为正相关,  $r < 0$  为负相关。
- 不同相关系数示意图如图 5-7-5 所示。

## 第七节 检测数据处理方法

在煤质检测中,将获得大量的检测数据,从原始检测数据的记录,直至检测结果的计算,都必须进行数据处理,如对异常值的剔除,实测数据的修约,有效数字的记录与运算等均得遵循一定的原则与方法。本节将对此加以阐述,以便读者在煤质检测实践中加以应用。

### 一、异常值的剔除

通常对某一特性指标进行多次重复测定时常常会出现偏离平均值的一些可疑数据,对这些偏离平均值较为明显的数值是否保留还是舍弃,对平均值、标准差等的计算结果有着很大的影响,从而就很难对检测精密度与准确度给予客观的评价。

可疑值的出现,多半是检测中存在过失误差所造成。前已指出,只要检测人员使用合格的计量器具,按标准规定要求细心操作,过失误差是可以避免的,从而也就可以大大减少检测中异常值出现的次数。如保留上述可疑值并不是真正反映了检测结果。如何判断可疑值,以决定是保留还是舍弃,需遵循一定的方法。常用的是格鲁布斯法(Grubbs)及狄克逊法(Dixon)。现结合具体实例来加以说明其应用范围与方法。

## (一) 格鲁布斯法(Grubbs)

该法用于多组测定均值一致性检验及剔除离群均值,也可用于一组测定值一致性检验及剔除离群值。

## 1. 多组测定均值一致性检验及剔除离群值

【例 1】有 10 个试验室测定同一标准煤样的全硫含量,各试验室 6 次测定的平均值分别为:1.50、1.54、1.64、1.71、1.62、1.83、1.49、1.72、1.61、1.59%,检验最大值 1.83% 是否是离群值?

检验程序如下:

①将 10 个试验室的测定均值由小至大的顺序排列,分别以  $x_1, x_2, \dots, x_{10}$  表示,最大值  $\bar{x}_{\max}$  为 1.83%, 最小值  $\bar{x}_{\min}$  为 1.49%。

②计算总均值  $\bar{x}$  及均值标准差  $S_d$ :

$$\bar{x} = 1.62$$

$$S_d = 0.106$$

③可疑值为最大均值  $\bar{x}_{\max}$  时,按式 5-7-24 计算统计量  $T$ 。

$$T = \frac{\bar{x}_{\max} - \bar{x}}{S_d} \quad (5-7-26)$$

$$= 1.83 - 1.62 / 0.106 = 1.98$$

④根据显著性水平  $\alpha$  及测定值的组数  $m$ ,由 Grubbs 临界值  $T_\alpha$  表查出临界值  $T_\alpha$ 。本例中  $m = 10$ ,  $\alpha = 0.05$ ,  $T_{0.05, 10} = 2.18$ ,  $T_{0.01, 10} = 2.41$ 。

⑤若  $T > T_{0.01}$ , 则可疑值为离群均值,应予以剔除;

若  $T_{0.05} < T < T_{0.01}$ , 则可疑均值为偏离群值;

若  $T \leq T_{0.05}$ , 则可疑均值为正常值,应予以保留。

本例中最大均值  $\bar{x}_{\max}$ , 其统计量  $T$  为 1.98。

## 2. 一组测定值一致性检验及剔除异常值

一组测定值一致性检验与异常值剔除方法与上述例 1 所示方法基本相同,且更为简单。

【例 2】检验 F 列一组煤中发热量的测定结果:25060、25090、26170、26220、24080、26260J/g,问最小值 24080J/g 是不是离群值?

检验程序同例 1。

①将测定值由小至大的顺序排列,即 24080、25060、25090、26170、26220 及 26260J/g。

②计算均值与标准差：

$\bar{x} = 25480, S = 856$

③可疑值为最小值  $x_{\min}$  时 按式(5-7-27)计算统计量  $T$ ：

$$T = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{S} \tag{5-7-27}$$

$= 25480 - 24080/856 = 1.64$

④给定  $\alpha = 0.05$  查  $T_{\alpha}$  表  $T_{0.05,6} = 1.82$ 。

⑤由于  $T < T_{0.05,6}$  故最小值 24080J/g 不是离群值 不应剔除。

Grubbs 临界值  $T_{\alpha}$  表参见表 5-7-9。

表 5-7-9 Grubbs 临界值  $T_{\alpha}$  表

$\alpha \backslash n$	3	4	5	6	7	8	9	10	20	25	30	40
0.01	1.16	1.49	1.75	1.94	2.10	2.22	2.32	2.41	2.88	3.01	3.10	3.24
0.05	1.15	1.46	1.67	1.82	1.94	2.03	2.11	2.18	2.56	2.66	2.74	2.87

在应用 Grubbs 方法检验异常值时 要注意下列情况：

①当有 2 个及以上相邻的可疑值时 先应检验内侧的一个数据 如内侧数据是离群值 自然外侧数据更应剔除。

②有 2 个及以上位于平均值两侧的可疑值时 应分别进行检验。如先检验的可疑值为离群值 则在检验另一可疑值时 测定次数  $n$  应减小 显著性水平  $\alpha$  应选 0.01。

③用于多组测定值均值一致性检验时 如可疑值为最小均值时 统计量  $T$  按式(5-7-28)计算：

$$T = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{\min}}{S_x} \tag{5-7-28}$$

④用于一组测定值一致性检验时 如可疑值为最大值时 统计量  $T$  则按式(5-7-29)计算：

$$T = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{S} \tag{5-7-29}$$

(二)狄克逊法(Dixon)

它也用于一组测定值的一致性检验及剔除离群值。

Dixon 检验法又称  $Q$  检验法 检验程序如下：

①将重复测定的  $n$  个值 由小到大依次排列为  $x_1、x_2、\dots、x_n$ 。

②按照 Dixon 检验统计量  $Q$  计算公式求出  $Q$  值 ,参见表 5 - 7 - 10。

表 5 - 7 - 10 Dixon 检验统计量  $Q$  计算式

$n$ 值范围	可疑值为最小值 $x_1$ 时	可疑值为最大值 $x_n$ 时
3 ~ 7	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$
8 ~ 10	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$
11 ~ 13	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$
14 ~ 15	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$

③根据给定的显著性水平  $\alpha$  及测定次数  $n$  ,由 Dixon 检验临界值  $Q_\alpha$  表(表 5 - 7 - 11、表 5 - 7 - 12 )查出临界值  $Q_\alpha$ 。

④如果计算的  $Q > Q_{0.01}$  ,则可疑值为离群值 ;

如  $Q_{0.05} < Q < Q_{0.01}$  ,则可疑值为偏离值 ;

如  $Q \leq Q_{0.05}$  ,则可疑值为正常值。

表 5 - 7 - 11 Dixon 检验临界值  $Q_\alpha$  表(一)

$\alpha \backslash n$ 范围 $n$ 值	3 ~ 7					8 ~ 10			11 ~ 13		
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0.01	0.99	0.89	0.78	0.70	0.64	0.68	0.64	0.60	0.68	0.64	0.62
0.05	0.94	0.76	0.64	0.57	0.51	0.55	0.51	0.48	0.58	0.55	0.52

表 5 - 7 - 12 Dixon 检验临界值  $Q_\alpha$  表(二)

$\alpha \backslash n$	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0.01	0.64	0.62	0.60	0.58	0.56	0.55	0.54	0.52	0.51	0.50	0.50	0.49
0.05	0.55	0.52	0.51	0.49	0.48	0.46	0.45	0.44	0.43	0.42	0.41	0.40

由上可知 :Grubbs 与 Dixon 检验法在计算统计量  $T$  与  $Q$  值时 ,前者要求平均值与标准差 ,后者则直接应用最大、次大、最小、次小等观测值。由于现在普遍应用计算器来计算平均值与标准差 ,故 Grubbs 检验法还是比较方便的 ,应用也更多。



二、有效数字及其运算

(一)有效数字的含义

所谓有效数字 ,是指在检测中所能得到的具有实际意义的数字 ,它不仅表示测值的大小 ,而且反映测值的准确程度。

例如应用分析天平称得坩埚为 21.3456g ,称量的最后一位数 6 是不定数字 ,它可能是 5 ,也可能是 7 ,而前 5 位数字均是可靠数字。不定数字与可靠数字之和 ,构成有效数字。21.3456 则为 6 位有效数字。

不定数字在小数点后第 4 位 ,其相对误差为  $0.0001/21.3456 \times 100\% = 0.00047\%$  ;如用托盘天平称得坩埚为 21.3g ,则为 3 位有效数字 ,其相对误差为  $0.1/21.3 \times 100\% = 0.47\%$ 。二者准确度相差 1000 倍。

(二)数字 0 的性质

数字 0 是不是有效数字 ,应视具体情况而定。

(1) 0 在数字前 ,只是起定位作用 ,它不是有效数字。如 0.000128 前面的 4 个 0 均不是有效数字 ,因为它只表示小数点的位置 ,而与测定准确度无关。如将单位缩小 1000 倍 ,就成为 0.128 ,如缩小 10000 倍 ,则成为 1.28 ,有效位数只有 3 位 ,类似的情况 414、41.4、4.14、0.414、0.00414、0.000414 等数均为 3 位有效数字。

(2) 小数点后末位的 0 为有效数字 :

2.4800            5 位有效数字

8.260            4 位有效数字

0.120            小数点前的 0 不是有效数字 ,而未位数的 0 则是有效数字 ,故 0.120 为 3 位有效数字。

(3) 位于有效数字中间的 0 为有效数字 :

101            3 位有效数字

11.006            5 位有效数字

2.302004            7 位有效数字

(4) 以 0 结尾的整数 ,有效数字较难判定。例如 1500 ,其有效数字不好确定 ,它可能是 2 位、3 位或 4 位有效数字 ,它可根据测定值的准确程度写成指数形式 ,如 :

$1.5 \times 10^3$             2 位有效数字

$1.50 \times 10^3$             3 位有效数字

$1.500 \times 10^3$             4 位有效数字

又如 298800 将它写成 :

$2.988 \times 10^5$           4 位有效数字

$2.9880 \times 10^5$         5 位有效数字

$2.98800 \times 10^5$        6 位有效数字

对于很大及很小的数字,用 0 表示位数不太方便,如 1000000 可写成  $10^6$ , 1000000000 可写成  $10^9$ 。当用 10 的乘方表示时,有效数字全部写出,后面用乘方表示。上述两例即是如此。

有效数字可以反映某一检测方法准确度范围,测试结果中有效位数,应与该方法的检测准确度相适应。不应在运算中利用增加保留小数点后的位数来表示准确度的提高。

### (三)有效数字的记录、修约与运算

#### 1. 有效数字的记录

在记录检测数据时,只保留 1 位不定数字,如滴定管放出的溶液为 12.45 mL,其中小数点后一位 4 是可靠数字,小数点后二位 5 则是不定数字,故计算滴定液体积时,小数点后保留到第 2 位。又如应用分析天平称量时,可称准到 0.001 g,而 0.0001 g (0.1 mg) 为不定数字,故称量记录应为 21.0020 g、0.9987 g 等。如用分析天平称量正好为 1 g,应写成 1.0000 g。在这里,小数点后 4 个 0 均是有效数字。1.0000 g 的称量准确度为 1 g 的 10000 倍;当然用托盘天平称量 1 g 的物品,也不应写成 1.0 g 或 1.00 g。

#### 2. 有效数字的修约

有效数字的修约,应采取“四舍六入五留双”法则,弃去多余位数。

(1) 在拟舍弃的数字中,若左边第 1 个数字小于 5,则舍弃,也就是所拟保留的末位数字不变。如 14.2185 修约到保留 1 位小数,则为 14.2。

(2) 在拟舍弃的数字中,若左边第 1 个数字大于 5,则进 1,也就是所拟保留的末位数字加上 1,如 142.687 修约到保留 1 位小数,则为 142.7。

(3) 在拟舍弃的数字中,若左边第 1 个数字为 5,而拟保留的数字末位数是奇数,则进 1;是偶数(含 0),则舍弃。若 5 后面的数字并非全部是 0,则进 1。

如将以下数字保留小数点后 2 位,则 11.055 应修约为 11.06, 67.265 应修约为 67.26, 22.0051 应修约为 22.01。

(4) 在拟舍弃的数字中,若左边第 1 个数字为 5,而其后面的数字均为 0,则所拟保留的末位数为奇数,则进 1;若为偶数(含 0),则舍弃。

如将以下数字保留到小数点后一位,则 0.3500 修约为 0.4, 0.65000 修约为 0.6, 又如 4.0500 修约为 4.0。

(5)拟舍弃的数字并非单纯一个数字时,不得对该数字连续修约,应根据所拟舍弃的数字中左边第1个数字的大小按上述原则处理。

如将41.4885修约为整数时,应为41;而不是41.4885 $\longrightarrow$ 41.488 $\longrightarrow$ 41.49 $\longrightarrow$ 41.5 $\longrightarrow$ 42。

### 3. 有效数字的运算

(1)加减法运算时,有效数字的保留,应以小数点后最少的数字为依据。

如 $1.0082 + 23.24 - 13.5$ 应以小数点后一位进行取舍,即 $1.0 + 23.2 - 13.5 = 10.7$ ;又如 $2.0064 + 15.05 - 8.019$ 应以小数后二位进行取舍,即 $2.01 + 15.05 - 8.02 = 9.04$ 。

(2)乘除法运算时,所得结果的有效数字以有效数字位数最小或相对误差最大的数为依据。

如 $0.0162 \times 15.41 \div 2.0782$ 这3个数中,0.0162为3位有效数字,故计算结果为3位有效数字,舍弃多余的数字。

$$0.0162 \times 15.41 / 2.0782 = 0.120$$

在实际计算中,可将各数值修约到比最小有效数字者多保留1位,本例中即修约到有效数字4位,但计算结果仍应为3位有效数字。

$$0.0162 \times 15.41 / 2.078 = 0.120$$

上述3个数的相对误差是:

$$0.0162 : \pm 0.0001 / 0.0162 \times 100\%$$

$$= \pm 0.617\%$$

$$15.41 : \pm 0.01 / 15.41 \times 100\% = \pm 0.065\%$$

$$2.0782 : \pm 0.0001 / 2.0782 \times 100\%$$

$$= \pm 0.005\%$$

相对误差以0.0162为最大,计算结果的有效位数就决定于0.0162的有效位数,也就是3位,故上例中应用上述2种方法计算,其结果均应为3位有效数字。

(3)乘方与开方时,原测定值有几位有效数字,其计算结果就保留相一致的有效数字。

如 $3.85^2 = 14.8225$ ,应保留3位有效数字,即14.8;如 $\sqrt{95.42} = 9.768316129$ 保留4位有效数字即9.768。

(4)在计算式中,如 $\sqrt{5}$ , $1/3$ 及某些常数 $\pi$ 等的有效数字可看成是无限的。这类数值在计算中需要几位就可以写几位。

## 第八节 标准煤样及其应用

煤质检测的目的,就在于获得准确的检测结果。而检测结果的准确性是以误差的大小来量度。从理论上讲,误差是测定值与真值之间的差值,由于真值是不可知的,故误差实际上就是测定值与真值估计值之间的差值。

标准参考物质(Standard reference material)简称 SRM 的名义值,通常就视为真值的估计值。所谓名义值是指标准参考物质的特性参数值。

在煤质检测中所用的标准参考物质有标准苯甲酸、纯蔗糖、硫华、基准 EDTA。标准煤样等,但应用最广泛的还是标准煤样。所谓标准煤样,是指具有高度均匀性,良好稳定性及准确量值的煤样。本节将就标准煤样的特点及其应用结合实例加以阐述。

### 一、标准煤样的特性与名义值的确定

#### (一)标准煤样的特性

标准煤样作为标准参考物质,它应具有如下特性:

- (1)由公认的权威机构鉴定,国家质检总局批准发行(附有编号及证书)。
- (2)应具有良好的使用特性,如基体代表性均匀性、稳定性等。
- (3)具有一定的产量或贮量,以保证一定时期,一定范围内使用。
- (4)名义值定值准确可靠,具有与测定相当的准确度水平。

此外,作为标准参考物质,还要考虑运输安全及计量系统的追溯能力,价格也不能太高。

#### (二)标准煤样名义值的确定

标准参考物质的名义值,通常用下述方法之一来加以确定:

- (1)应用高精密度仪器,严格控制操作条件的绝对测定法。
- (2)使用 2 种以上具有不同原理,互相独立的准确可靠方法。
- (3)由若干有资格的试验室采用标准试验方法进行协作试验。

所谓有资格的试验室,一般在我国是指获得国家质量监督检验检疫总局计量认证合格证书的试验室或者获得中国实验室认可委员会认可证书的试验室,国内有一些煤质试验单位具有上述双重资格证书。

电力系统研制并广为使用的标准煤样为国家二级标准煤样 GBW(E),它有 10 多种规格。作者参与了上述标准煤样的研制,作者所在单位也是标准煤样名义值的定值单位之一,并每年参加名义值的追踪试验。

电力系统研制的标准煤样的原始样,采集于各地区燃用不同煤源电厂的制粉系统,这比在一般制样室借助一些小型制粉设备加工的样品具有更好的使用特性,特别是基体的代表性、稳定性方面更是如此。

电力系统所研制的标准煤样名义值系采用等精度协同试验来定值。也就是参与研制的各个试验室按照同一标准方法,根据相同的操作要求,对同一煤样的某一特性指标如灰分、全硫、挥发分、高位发热量等进行相同次数(均为 8 次)的重复测定,对各试验室所提供的大量测试数据借助于计算机进行了统计处理,最后确定了标准煤样的名义值及不确定度。有关公式见式(5-7-30)和式(5-7-31)。

$$\hat{\mu} = \bar{P} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L P_i \quad (5-7-30)$$

式中  $\hat{\mu}$ ——真值的估计值,即标准煤样的名义值;  
 $L$ ——参加定值的试验室数;  
 $\bar{P}$ ——各组合格数据平均值(剔除异常值)的均值,即名义值。

不确定度

$$\Delta = \pm t_{\alpha,f} S_p \quad (5-7-31)$$

式中  $S_p$ ——标准煤样名义值的标准差;  
 $t_{\alpha,f}$ ——为  $t$  分布概率系数,从  $t$  分布临界值表查出;  
 $\alpha$ ——显著性水平,这里选 0.05;  
 $f$ ——自由度,  $f = L - 1$ 。

由表 5-7-7 可知:  $t_{0.05,60} = 2.00$ ,  $t_{0.05,20} = 2.086$ ,  $t_{0.05,40} = 2.021$ ,故标准煤样的不确定度约相当于  $2S_p$ 。

其实,这一点具有普遍性。某一特性值的测定误差在  $\pm 2\sigma$  内的概率为 95.5%(参见图 5-7-1 正态分布概率区间),既然给出显著性水平  $\alpha$  为 0.05,即置信概率为 0.95,故不确定度约相当于 2 倍的标准差。

为了确保标准煤样的长期、稳定地使用,每年由若干有资格的试验室,其中大部分为标准煤样定值试验室参与对标准煤样的追踪试验,每年一次向用户公布依据追踪试验所得的结果,从而对标准煤样的名义值作出必要的修正。

一般说来,煤的变质程度越深,例如无烟煤、贫煤等。名义值稳定,每年变化幅度很

小,而煤的变质程度很浅。例如气肥煤、长焰煤等名义值稳定性相对要差一点,每年变化幅度可能稍大一点。另一方面,煤质特性的各个指标值的变化幅度并不是一致的,它们各有差异。

煤是一种不均匀的大宗固体物料,良好的均匀性是标准煤样应具有的基本特性之一。煤中灰分及含硫量能较好地反映煤的不均匀程度,由于灰分测定方法准确度高,操作又较简便,故我们选择灰分这一指标来检验标准煤样的均匀度。标准煤样的均匀度是用灰分测定值的方差  $\sigma^2$  来度量,它表示灰分含量这一随机变量围绕平均值的离散程度。 $\sigma^2$  值越小,则煤样越均匀;反之,均匀度越差。

在标准煤样制备时,装瓶前、装瓶后均进行多次均匀性检验,以确保用户能使用的同一编号的标样名义值完全一致。为了避免环境条件的影响,各特性指标值一律用干基表示。

## 二、标准煤样的应用

标准煤样有着多方面应用,现择其主要方面加以说明。

### (一) 用于煤质检测的质量控制

这是标准煤样应用最普遍的一个方面,这最能体现标准煤样的应用价值与效益。

在本章第三节中介绍了精密度控制图(本章图 5-7-2),同时指出,当控制样采用标准煤样时,此图又可控制准确度。

在煤质检测中,为了保证所测结果准确。往往先对其含量与待测煤样大体一致的标准煤样进行测定,通常可重复测定 2 次,如测定结果精密度符合要求,其平均值落在标准煤样不确定度范围内,则表示测定结果准确。

例如,某标准煤样挥发分的名义值  $V_d = 27.22\% \pm 0.41\%$ ,实测值  $V_{ad} = 25.84\%$  及  $25.56\%$  平均值  $V_{ad} = 25.70\%$ ,测出的  $M_{ad}$  为  $1.82\%$ ,故  $V_{ad}$  换算成  $V_d$  后为  $26.18\%$ ,测定值只有落在  $26.81\% \sim 27.63\%$  范围内才算准确度符合要求。通过标准煤样检验,表明该试验室测定挥发分值偏低,且偏低程度较大,这将有助于查明原因,消除缺陷,提高检测水平。

### (二) 用于测试仪器或测试方法的校准或鉴定

如果要对某一特性指标用新测试仪器或方法进行校准或鉴定,则可选用多个含量不同的标准煤样进行多次重复测定,对其结果利用数理统计方法加以检验。看其测定结果是否均落在标准煤样范围内,以判断其测试仪器或方法的可靠性。

例如,新购一台红外测硫仪,为了验收该仪器,可对全硫含量高低不同的标准煤样来

进行测定,根据测定结果来加以评价。例如选用 4 种标准煤样,其名义值分别为:

0.67% ± 0.03% (1 号标煤样)

1.49% ± 0.05% (2 号标煤样)

2.73% ± 0.06% (3 号标煤样)

3.81% ± 0.08% (4 号标煤样)

对每一标准煤样重复测定 6 次,各次测定的精密度全都符合标准要求,但其平均值分别为 0.69%、1.47%、2.63%、3.69%。对照标准煤样的名义值,表明 1 号与 2 号标煤测定的平均值落在不确定度范围内,应为合格;而 3 号及 4 号标准煤样测定的平均值均落在不确定度范围外,为不合格,结果偏低。

检验表明:该仪器测高硫时,结果偏低,此时就应检查偏低原因,例如是不是采用单点校准所致?或是其他什么原因所造成?

### (三)用于煤质检验人员技术水平的考核

不同级别的人员应该掌握相应项目的检测技术,例如对初级工来说,不仅要能进行发热量测定,并要求测准,那么就可让被考核人员测定密码标准煤样(被考人员不知名义值),如测定结果精密度符合标准要求,其平均值又落在密码标准煤样不确定度范围内,也就是测定准确度合格,则说明该人员的测试技术水平达到要求。测定平均值与名义值的差值越小,则准确度越高,考核获分也越高。

### (四)用于煤质检验的判断分析

当对煤质检验结果发生争议时,就需进行判断分析,以判定哪一方的测定结果可靠。由于标准煤样名义值就是真值的估计值,争议双方可在仲裁部门监督下采用标准煤样各自进行测定,谁的实测结果接近标准煤样的名义值,则说明它的结果是准确的。对标样实测的结果与名义值相距越远,则准确度越差。

如上述工作由仲裁单位来执行,仲裁单位也是先用标准煤样检查自身测定结果的准确性,然后对争议双方的样品进行测定。仲裁单位的测定结果与哪一方测定结果相一致,则说明这一方结果准确。

标准煤样还可用于大范围内的煤质统检,以检验各试验室的质量管理等很多方面,本书就不一一列举。

## 三、使用标准煤样的注意事项

(1)标准煤样必须在有效期内使用。例如,有的单位所使用的标准煤样,其名义值还是 3 年前定值的,这是不行的。标准煤样用户要及时向标准煤样供应商或生产单位索取

最新的定值数据表。

(2)标准煤样要选用与待测煤样挥发分含量大体相当者,也就是煤的变质程度相近。其次所选的标准煤样其含量与待测煤样的含量,既不能相差太大,也不必苛求二者必须十分接近,只要相差不大就可使用。标准煤样种类有限,不可能找到与待测煤样含量吻合者。

(3)每次称好标准煤样后,要将瓶盖盖严,防止灰尘及其他异物的污染,用毕放在干燥的避光的地方保存。由于标准煤样中各特性指标值均用干基表示,故每次使用时,均得测定空干基水分,以便将直接的测定结果换成干基表示。不能长时间使用一固定的空干基水分值。

(4)对煤的变质程度相近的标准煤样,按一定比例混合均匀,其特性指标的名义值及不确定度可通过加权计算得知。例如1号标准煤样 $A_d$ 为 $24.64\% \pm 0.30\%$ ,2号标准煤样 $A_d$ 为 $30.26\% \pm 0.40\%$ ,如它们1:1等量混合,则其混合标准煤样的灰分 $A_d$ 为 $27.45\% \pm 0.35\%$ ;又如它们以3:7的比例混合,则混合标准煤样的灰分 $A_d$ 为 $(24.64 \times 0.3 + 30.26 \times 0.7)\% \pm (0.30 \times 0.3 + 0.40 \times 0.7)\% = 28.57\% \pm 0.37\%$ 。

如果要求不是特别高的话,这种方法可以解决标准煤样规格不足的问题,有助于在实际检测工作中扩大应用。这种做法,毕竟增加了称样与混样操作而带来的误差因素,因而在可能条件下,还是使用原装标准煤样。如果在配制混合标准煤样时,称量能够用分析天平称准,又能保证混合均匀,这样就使上述误差减至最小,其混合标准煤样的名义值仍然是可以看作真值的估计值而加以应用。