

煤中硫酸盐硫测定方法中氯化钡加入量的探讨

井德刚, 赵桂军

(国土资源实物地质资料中心, 河北 三河 065201)

摘要: 基于硫酸钡质量法测定形态硫中硫酸盐硫所用的重金属钡离子为剧毒, 结合煤中形态硫的实际测试经验, 探讨了煤中硫酸盐硫测定方法中氯化钡的合理加入量, 指出在煤中硫酸盐硫的实际测试中加入 10% BaCl₂ 溶液 1 mL 或 1% BaCl₂ 溶液 10 mL 即可满足测试要求。

关键词: 煤; 硫酸盐硫; 测定方法; 氯化钡; 加入量

中图分类号: TQ533.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1007-7677 (2014) 04-0026-03

Discussion on dosage of BaCl₂ in determination method of sulfate sulfur of coal

JING De-gang, ZHAO Gui-jun

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

Abstract: Because that the Ba²⁺ based on BaSO₄ quality method for the determination of forms of sulfur in sulfate sulfur was toxic. This paper discussed the reasonable dosage of BaCl₂ in BaSO₄ quality method. Combined with the actual test experience, it was suggested that the reasonable dosage was 1 mL of solution with 10% of BaCl₂ or 10 mL of solution with 1% of BaCl₂.

Key words: coal; sulfate sulfur; determination method; barium chloride; dosage

1 概述

煤中硫的含量是评价煤质的重要指标之一, 不同形态硫对煤质影响不同。煤中硫的存在形态分为硫酸盐硫、硫化物硫和有机硫。煤中硫对炼焦、气化、燃烧都是有害的杂质, 所以硫分是评价煤质的重要指标之一。为了经济有效地利用煤炭资源, 国内外对煤中硫分的成因、形态、特性、反应性、含硫功能团、脱硫方法及回收利用途径等, 都进行了广泛的研究。不同形态的硫对煤质影响不同, 为了评价煤炭品质, 不但要知道煤中全硫含量, 而且要分别知道各种形态硫的含量, 因此对于形态硫的测定在工业上及煤质研究中均具有很重要的意义。

从我国煤质分析的统计结果来看, 我国煤中硫的分布形态具有一定的规律性。对于全硫含量在 0.5% 以下的煤, 多数以有机硫为主, 主要来自原始植物中的蛋白质。对于全硫大于 2% 的高硫煤, 绝大多数煤中硫的赋存形态都是以无机硫为主, 而且绝大多数是以黄铁矿硫的形态存在, 也有少数是以白铁矿硫的形态存在, 大约有 60%~70% 为硫铁矿硫, 30%~40% 属有机硫; 只有少数特殊的高硫煤中的硫是以有机硫为主。通常煤中硫酸盐硫的含量一般不超过 0.1%~0.2%, 近乎为一恒量。表 1 中列出我国高硫煤层煤样中硫的赋存情况及分

布规律。

表 1 我国煤中硫的分布规律

煤类及地区	全硫 S _{t,d} / %	硫铁矿硫 S _{p,d} / %	有机硫 S _{o,d} / %	硫酸盐硫 S _{s,d} / %	有机硫占 有率 / %
全国	2.76	1.61	1.04	0.11	37.7
动力煤	2.76	1.69	0.94	0.13	34.1
炼焦煤	2.75	1.54	1.12	0.09	40.7
华东区	2.16	1.09	0.98	0.09	45.4
中南区	3.20	1.62	1.46	0.12	45.6
西南区	3.54	2.69	0.74	0.11	20.9
西北区	2.82	1.14	1.59	0.09	56.4
华北区	2.50	1.39	0.98	0.13	39.2
东北区	2.70	1.91	0.62	0.17	23.0

煤中硫酸盐硫主要存在的形式是石膏 (CaSO₄ · H₂O), 也有少量硫酸亚铁 (FeSO₄ · 7H₂O) 及极少量的其他硫酸盐; 硫化物硫中绝大多数以黄铁矿形态存在, 所以通常称硫化物硫为黄铁矿硫, 还有少量白铁矿, 其分子式都是 FeS₂; 煤中有机硫组成很复杂, 主要以硫醚、二硫化物、噻吩类杂环硫化物和硫醚化合物等组成。鉴于煤中硫的存在形态, 用稀盐酸溶解硫酸盐硫, 而硫化铁硫和有机硫均不与稀盐酸作用的原理, 用稀盐酸煮沸煤样浸出硫酸盐硫, 然后使其生成硫酸钡沉淀, 根据硫酸钡的质量, 计算出煤中硫酸盐硫的含量^[1-3]。

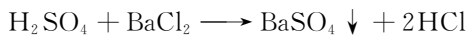
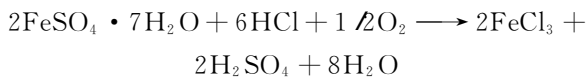
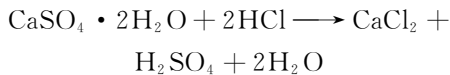
用硫酸钡质量法测定煤中硫酸盐硫含量是行业

内普遍采用的方法,该方法准确度高,适用范围广、成本低,受环境影响较小。但是钡离子的过多加入,会导致过量的钡离子流入到环境中,对环境造成污染。保护环境和节约资源已经是全人类的共识,以下根据我国煤炭资源中全硫和各形态硫的含量情况中硫酸盐硫最大含量,通过 GB/T215—2003 在测试中所加 BaCl₂ 量和煤中硫酸盐硫最大含量计算出应加 BaCl₂ 量,2种方法对同一样品进行测试,依据科学计算和测试结果重点探讨加入氯化钡的最大量,以期达到节约资源和减少对环境造成的污染。

2 实验部分

2.1 基本原理^[4,5]

反应式如下:



按下式计算:

$$S_{s, ad} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.1374}{m} \times 100$$

式中 $S_{s, ad}$ ——空气干燥煤样中硫酸盐硫含量, %;

m_1 ——硫酸钡沉淀的质量, g;

m_2 ——空白试验中硫酸钡的质量, g;

0.1374——硫酸钡换成硫的系数,由下式计算而得:

$$\frac{\text{S的相对原子质量}}{\text{BaCO}_4\text{的相对分子量}} = \frac{32.064}{233.40} = 0.1374$$

m ——煤样的质量, g。

从我国煤质分析的统计结果来看,煤中硫酸盐硫含量本身较少,近乎为一恒量,一般不超过 0.1%~0.2%,在长期的实际测量记录中最高达 0.35%,假使所称样成分中最高所含 $S_{s, ad}$ 量为 0.5%,从而可知煤中 SO_4^{2-} 离子最高物质的量为

$$n_{\max} = \frac{(0.0000 \times 0.0050) \text{ g}}{32.065 \text{ g/mol}} = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

从沉淀反应过程中可知,若使 1 mol SO_4^{2-} 离子沉淀至少需 1 mol Ba^{2+} 离子,那么以煤中最高所含 $S_{s, ad}$ 量为 0.5% 计算,那么所需加入 BaCl_2 质量为:

$$m_{\max} = n_{\max} (S_{s, ad}) \times M(\text{BaCl}_2) =$$

$$1.56 \times 10^{-4} \times 208.233 \text{ (g)} = 3.25 \times 10^{-2} \text{ (g)}$$

下面实验在 2 组中分别加 GB/T 215—2003 中规定的 10 mL/100 g 和 1 mL/100 g 对同一煤样进行测试。

2.2 仪器和试剂

2.2.1 仪器

分析天平和马弗炉等。

2.2.2 主要试剂

盐酸溶液:浓度 $c(\text{HCl})$ 为 5 mol/L;

氨水溶液:体积比为 1+1;

氯化钡溶液:100 g/L;

硫氰酸钾溶液:20 g/L;

硝酸银溶液,10 g/L;

乙醇:95%以上;

甲基橙溶液:2 g/L。

2.3 分析步骤

(1) 准确称取 20 份粒度小于 0.2 mm 的同一空气干燥煤样 (1 ± 0.1) g (称准到 0.000 2 g), 分别置于 20 个三角瓶中,另取 4 个空三角瓶作为空白试验,分别加入 (0.5~1) mL 乙醇润湿煤样,然后加入 50 mL 盐酸溶液,盖上小三角漏斗,摇匀,在电热板上加热,煮沸 30 min。

(2) 稍冷后,用蒸馏水冲洗小三角漏斗,先用倾斜法通过慢速定性滤纸过滤,用热水洗煤样数次,然后将煤样全部转移到滤纸上,并用热水洗到无铁离子为止(用硫氰酸钾溶液检查,如溶液无色说明无铁离子)。过滤过程中如有煤粉穿过滤纸,则重新过滤,如滤液呈黄色,需加入 0.1 g 铝粉或锌粉,微热使黄色消失后再过滤,用水洗到无氯离子为止[用硝酸银溶液检查,如溶液不浑浊,说明无氯离子]。过滤完毕后,将煤样与滤纸一起叠好后放入原三角瓶中,供测定硫化铁硫用。

(3) 向滤液中加入 2 或 3 滴甲基橙指示剂,用氨水中和至微碱性(溶液呈黄色),再加盐酸调制溶液成微酸性(溶液成红色)再过量 2 mL,调整溶液到 200 mL 左右,加热至沸腾,每 10 个煤样和 2 个空白样为一组在不断搅拌下分别滴加 10% 氯化钡溶液 10 mL 和 1 mL,放置过夜。

(4) 用慢速定量滤纸过滤,并用热水洗到无氯离子为止。

(5) 将沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,先在低温下灰化滤纸,然后在 (800~850)°C 灼烧 40 min,取出坩埚,在空气中稍稍冷却后,放入干

燥器中冷却至室温,称量。

2.4 方法精确度

方法精确度详见表2。

表2 方法精确度

重复性限 ($S_{s,ad}$) /%	再现性临界差 ($S_{s,ad}$) /%
0.03	0.10

3 结果与讨论

3.1 实验结果

加入不同氯化钡的实验测试结果详见表3。

表3 加入不同量氯化钡的测试结果比对

序号	样重 / g	10% BaCl ₂ 溶液 10 mL $S_{s,ad}$ /%	1% BaCl ₂ 溶 液 10 mL $S_{s,ad}$ /%
1	1.000 0	0.11	0.10
2	1.000 0	0.11	0.11
3	1.000 0	0.12	0.11
4	1.000 0	0.11	0.12
5	1.000 0	0.10	0.11
6	1.000 0	0.12	0.11
7	1.000 0	0.11	0.10
8	1.000 0	0.11	0.12
9	1.000 0	0.10	0.11
10	1.000 0	0.11	0.11
$S_{s,ad}$ 平均值 /%		0.11	0.11
标准偏差		6.67×10^{-3}	6.67×10^{-3}

从表3比对试验可以看出,加10% BaCl₂溶液10 mL和加1% BaCl₂溶液10 mL所测 $S_{s,ad}$ (%)数据结果均在方法精确度范围控制之内,标准偏差均为 6.67×10^{-3} ,表明其重复性较好。

3.2 加入 BaCl₂ 质量

2组分析中分别加入100 g/L BaCl₂溶液10 mL和1 mL,可知所加入 BaCl₂ 质量为:

$$m_1 = (100 \times 0.01) \text{ g} = 1.00 \text{ g}$$

$$m_2 = (100 \times 0.001) \text{ g} = 0.10 \text{ g}$$

3.3 溶液中反应剩余 Ba²⁺ 理论浓度

假使所称样成分中最高所含 $S_{s,ad}$ 量为0.5%,从而可知滤液中 SO₄²⁻ 离子最高物质的量为:

$$n_{\max} = \frac{(1.0000 \times 0.0050) \text{ g}}{32.065 \text{ g/mol}} = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

从沉淀反应过程中可知,若使1 mol SO₄²⁻ 离子沉淀至少需1 mol Ba²⁺ 离子,那么所需加入 BaCl₂ 质量为:

$$m_{\max} = n_{\max} (S_{s,ad}) \times M (\text{BaCl}_2) =$$

$$1.56 \times 10^{-4} \times 208.33 (\text{g}) = 3.25 \times 10^{-2} (\text{g})$$

加入100 g/L BaCl₂ 10 mL组溶液中剩余 BaCl₂

理论浓度:

$$C_1 (\text{Ba}^{2+}) = \frac{m_1 - m_{\max}}{V_0 \times M (\text{BaCl}_2)} =$$

$$\left(\frac{1 - 3.25 \times 10^{-2}}{0.20 \times 208.233} \right) \text{ mol/L} =$$

$$2.32 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

式中 V_0 ——分析步骤(1.3.3)中稀释大致体积200 mL。

加入100 g/L BaCl₂ 1 mL组溶液中剩余 BaCl₂

理论浓度:

$$C_2 (\text{Ba}^{2+}) = \frac{m_2 - m_{\max}}{V_0 \times M (\text{BaCl}_2)} =$$

$$\left(\frac{0.1 - 3.25 \times 10^{-2}}{0.20 \times 208.233} \right) \text{ mol/L} = 2.32 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

式中 V_0 ——分析步骤(1.3.3)中稀释大致体积200 mL。

3.4 综合考虑

常温下硫酸钡的溶度积 K_{sp} 为 1.1×10^{-10} (标准情况下为 1.07×10^{-10}), 室温条件下的溶度积确定了平衡中 Ba²⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度的乘积恒为常数 1.1×10^{-10} 。

2组实验中溶液中结余的 Ba²⁺ 离子浓度均远大于常温下硫酸钡溶度积常数 1.1×10^{-10} , 说明加入10 mL和1 mL 10% BaCl₂ 溶液均是足量的。

以假使所称样成分中最高所含 $S_{s,ad}$ 量为0.5%计,所需加入 3.25×10^{-2} g BaCl₂ 不及 GB/T 215—2003 中硫酸盐硫测定法中所加 BaCl₂ 质量的1/20。实际测试中所消耗 BaCl₂ 质量远小于0.1g,因此在测试中加入10% BaCl₂ 溶液1 mL已足够。

因此,在实际的煤中硫酸盐硫实验分析中加入10 g/L BaCl₂ 溶液即可。

4 结 语

综上所述,在进行煤中硫酸盐硫的测试中, BaCl₂ 实际加入只需加10% BaCl₂ 溶液1 mL,或者1% BaCl₂ 溶液10 mL,那么每测试1个样至少可以节省1.8g BaCl₂ (煤质测试中规定必须测双样)。因此合理添加 BaCl₂ 不仅减少了试剂的浪费,也可减少由于过多加入 BaCl₂ 形成的可溶性钡化物流入环境后对水质造成的污染。

(下转第37页)

最后由于神木资源供应的不稳定及大同煤由于京唐地理位置造成的与兖州气煤资源的价格倒挂而终止,但是在西山焦化 7.63 m 焦炉上成功使用此 2 种煤本身对于焦化行业的同行们具有重要的启示作用。即使在大型的 7.63 m 焦炉上,依然可以使用一般不用于炼焦的弱黏结煤资源而炼制出合格的焦炭,并且节约的配煤成本每年约 1 204.95 万元。对于扩大该型焦炉可用的炼焦煤资源的种类、降低配煤成本以实现炼焦煤资源的可持续发展具有重要意义。

4 石油焦的应用

西山焦化公司目前的焦炭强度较好,但尽管其焦炭质量在一段时间内灰分基本上稳定在 12.4% 左右,硫分稳定在 0.8% 以下,国内炼焦煤资源灰分和硫分持续上升的趋势仍导致西山焦化焦炭灰分和硫分持续上升的压力。因此,为了逐步稳定或进一步改进焦炭的灰分和硫分,公司提出使用石油焦以进一步降低焦炭灰分和硫分及增加焦炭强度的整体设想并付诸实施。

4.1 西山焦化使用石油焦的整体情况

西山焦化公司使用的石油焦质量规格具体如下:干基灰分、干燥无灰基挥发分及干基一硫含量分别为 0.61%, 13.26%, 0.61%, 而其 X, Y 及 G 值分别为 15.0 mm, 0 mm 及 2。工艺性质接近瘦煤,在炼焦配煤中作瘦化剂使用,使用比例长期稳定在 3%~4%,个别情况下高达 5%~6%。采用石油焦后发现焦炭灰分下降 0.29%,硫分基本持平,冷强度稳定,热性能明显改善(反应性降低 1.58%,反应后强度上升 2.3%);粒度大于 60 mm 焦炭占比有所下降,小于 60 mm 焦炭占比

(上接第 28 页)

环境污染在目前的经济发展过程中越来越得到社会上的广泛重视,在分析测试中产生的废气、废液和废渣污染也不可忽视。由于实验室产生的废气、废液和废渣种类繁多,各种污染的处理方法不一,因此在测试过程中应当重视试剂的合理化用量以减少环境污染。

参考文献:

- [1] 唐军. 煤炭实验仪器设备、采样制样、试验方法及标准实用手册 [M]. 黑龙江文化出版社, 2005.

有所上升,平均块度下降 1.5 mm。

4.2 石油焦对焦炭质量的作用

西山焦化公司的生产实践表明,在配煤中使用一定量的石油焦,对于焦炭的质量有积极作用,主要表现在以下 3 个方面:① 可降低焦炭的灰分,即抵消其它煤种灰分上升带来的焦炭灰分上升的作用,而硫分基本持平。② 可改善焦炭的热态强度,抗碎强度不变,反应性降低,反应后强度提高,有利于高炉生产。③ 使用石油焦每年节约配煤成本 5 290.13 万元。

5 结 语

适应 5 500 m³ 大型高炉要求的 7.63 m 焦炉配煤技术研究项目,从所取得的研究成果及实际应用效果来看,其具有非常好的应用前景。

用 200 kg 实验焦炉系统研究 7.63 m 焦炉开炉方案的设计和生配煤方案,制定并提供了操作性强的指标。其与已有的 4.3 m 焦炉开炉方案相比较,可节省大量的人力和物力,仅依靠实验焦炉制定的配煤方案开炉,为国内同行业提供可借鉴的经验。7.63 m 焦炉开炉方案和正常生配煤的指标范围值可作为焦化行业内研究和制定 7.63 m 焦炉配煤方案的参考。弱黏结煤资源和石油焦在 7.63 m 焦炉炼焦生产中成功使用的经验同样也可作为国内外 7.63 m 焦炉的配煤工作提供一定的借鉴。

作者简介:张竹英(1974-),女,山西忻州人,工程师,目前在西山煤电(集团)有限责任公司从事焦化管理研究工作。

(收稿日期:2014-04-01)

- [2] 李英华. 煤质分析应用技术指南 [M]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [3] 杨金和, 陈文敏, 段云龙. 煤炭化验手册 [M]. 北京:煤炭工业出版社, 2004.
- [4] 段云龙. 煤炭试验方法标准及其说明 [M]. 北京:中国标准出版社, 2004.
- [5] GB/T215—2003. 煤中各种形态硫的测定方法 [S].

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

(收稿日期:2013-12-17)