

高温燃烧水解 - 电位滴定法测定固体生物质燃料中氯的试验条件初步研究

史明志, 杨华玉

(国家煤炭质量监督检验中心, 北京 100013)

摘要: 分析比较了国内外固体生物质燃料中氯的测定方法, 选择以 Ag - AgCl 电位滴定法作为固体生物质燃料中氯的最佳测定方法, 并通过试验研究初步确定了高温燃烧水解 - 电位滴定法测定固体生物质燃料中氯的试验条件, 为下一步制定相应的国家标准奠定了基础。

关键词: 固体生物; 质燃料; 高温燃烧水解; 电位滴定法

中图分类号: TQ533

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2010)02-0062-05

为了适应固体生物质燃料应用快速发展的需要, 制定固体生物质燃料中氯测定的国家标准, 开展了固体生物质燃料中氯测定方法系列研究, 此研究为系列研究二。根据系列一^[1]的研究结果, 高温燃烧水解法是目前固体生物质样品处理的首选方法。

目前国内外测定固体燃料中氯的方法有欧盟的离子色谱法^[2]、硫氰酸钾滴定法和中国国家标准的电位滴定法, 其中电位滴定法所需仪器设备简单, 测定速度快, 准确度高, 因此, 电位滴定法为首选方法。

笔者针对高温燃料水解 - 电位滴定法用于测定固体生物质燃料中的氯进行试验研究。其测定原理是: 试样在氧气和水蒸汽混合气流中燃烧和水解, 氯全部转化为氯化物并定量溶于水中。以 Ag 为指示电极, Ag - AgCl 为参比电极, 用标准硝酸银

电位法直接滴定冷凝液中的氯离子, 根据硝酸银用量计算试样中氯含量。

研究内容包括: 研究溶液中氯离子含量、溶液总体积与滴定准确度的关系; 研究样品在燃烧过程中的质量损失和氯损失的关系; 研究确定燃烧水解的称样量、恒温带温度、进样方式、水蒸汽蒸发量和氧气流量等具体试验条件。

1 试验

1.1 试验设备及主要试剂

马弗炉, 管式高温炉, 电位滴定装置, 氯化钠、硝酸银(工作基准), 硝酸钾等。

1.2 试验条件

试验条件见表 1 和表 2。

表 1 氯测定实验条件及待考察试验条件

试验项目	试验条件					考察试验条件
	样品数/个	称样量/g	恒温带温度/°C	O ₂ 流量/(mL·min ⁻¹)	水蒸汽量/(mL·min ⁻¹)	
称样量	约 20		1100	500	2	0.5g 和 0.25g, 30min 空蒸
恒温带温度	3~5	0.20		500	2	950~1100, 4 种
进样方式	3~5	0.20	1050	500	2	4 种进样方式
水蒸汽蒸发量	1	0.20	1050	500		3.5mL/min; 2.0mL/min
氧气流量	1~2	0.20	1050		2	500mL/min; 700mL/min

收稿日期: 2010-02-10

作者简介: 史明志(1963—), 女, 河南许昌人, 工程师, 从事煤质化验工作。

表2 各试验条件对应进样方式

试验项目	瓷舟在石英管中的位置/cm	停留时间/min	对应炉温/℃
称样量	0.5g (0~7) (6~13) (15~22) (27~33)	5.5.5.15	200.500.850.1100
	0.25g (3~10) (6~13) (15~22) (27~33)		300.500.850.1100
恒温带 温度/℃ 待察	(950±10)	5.5.5.15	200.400.600.950
	(1000±10)		250.400.600.1000
	(1050±10)		300.420.700.1050
	(1100±10)		400.550.850.1100
进样方 式待察	方式1 (3~10) (6~13) (15~22) (27~33)	5.5.5.15	300.420.700.1050
	方式2 (3~10) (11~18) (19~26) (27~33)		300.600.900.1050
	方式3 (3~10) (6~13) (15~22) (27~33)	10.10.5.15	300.420.700.1050
	方式4 (3~10) (6~13) (15~22) (27~33)	8.8.5.15	300.420.700.1050
水蒸汽量 氧气流量	(3~10) (6~13) (15~22) (27~33)	5.5.5.15	300.420.700.1050

1.3 结果计算

$$Cl_{ad} = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 0.03545}{m} \quad (1)$$

式中: V_1 ——标定终点电位时的硝酸银用量, mL; V_2 ——滴定样品溶液时的硝酸银用量, mL; c ——标准硝酸银溶液浓度, 0.01411 mmol/mL; 0.03545——氯的毫摩尔质量, g/mmol; m ——试样质量, g。

2 试验结果及分析

2.1 溶液中氯离子含量和溶液总体积对电位滴定准确度的影响

固体生物质燃料中的氯大多远高于煤, 按测定煤中氯的称样量(0.5 g), 高温水解收集液中氯离子含量比煤高许多, 不一定能准确滴定。试验在同与煤中氯测定时溶液酸度和总离子强度的溶液中加入不同量的标准氯化钠, 电位滴定溶液中氯, 考察滴定的准确度, 为确定称样量提供参考。各种试剂加入量和试验结果见表3, 计算方法见式(1)。

表3 数据表明: 溶液中氯为 2.00 mg 和 5.00 mg 时, 回收率在 99.5% ~ 100.5% 之间, 稳定且准确度高。溶液中氯为 10 mg 和 15.0 mg 时, 回收率分别在 97.5% ~ 102.1% 和 96.7% ~ 103.3% 之间, 波动较大, 误差也较大, 原因是银电极上附了厚厚的氯化银沉淀, 可能影响了银电极的敏感性, 于是在银电极上有氯化银附着时, 用水冲洗。改进操作后再做加入氯 10mg 和 15mg 的试验, 结果见表3。结果表明: 氯回收率在 99.6% ~ 100.3% 之间, 结果稳定且准确度高。

综上所述, 只要溶液酸度和总离子强度在规定范围内, 在滴定过程中保持电极清洁, 被测溶液体积为 150 mL 和 200 mL, 溶液中氯离子的含量小于 15.0 mg, Ag - AgCl 电位滴定法测氯的准确度可以保障。只是溶液中氯含量大于 5.00 mg 时, 消耗标准硝酸银溶液超过 10 mL, 需用第二管, 还要冲洗电极, 操作较麻烦, 增加了产生误差的机会, 试验中应尽可能避免收集液中的氯含量高于 5 mg。

表3 不同氯离子含量和溶液总体积的滴定准确度

溶液总体积		(150 ± 10) mL		(200 ± 10) mL			
加稀硫酸(1+23)(v+v)		1.00mL		1.35 mL			
加饱和硝酸钾溶液		3.00mL		4.00mL			
滴定终点电位加标准氯溶液(0.20g/mL)		5mL		5mL			
加入标准 Cl							
体积/mL	质量/mg	相当试样氯含量(0.5g)	试验次数	测定值/mg	回收率/%	测定值/mg	回收率/%
5.00	1.0						
10.00	2.0	0.20	12	1.99 ~ 2.01	99.5 ~ 100.5	1.99 ~ 2.01	99.5 ~ 100.5
25.00	5.0	0.80	12	4.99 ~ 5.01	99.5 ~ 100.5	1.99 ~ 2.01	99.5 ~ 100.5
50.00	10.0	1.80	9	9.75 ~ 10.10	97.5 ~ 101.0	9.96 ~ 10.21	99.6 ~ 102.1
75.00	15.0	2.80	12	14.51 ~ 15.01	96.7 ~ 100.1	14.95 ~ 15.5	99.7 ~ 103.3

冲洗电极后溶液中氯离子含量和溶液总体积的滴定准确度

50.00	10.0	1.80	12	9.98 ~ 10.02	99.8 ~ 100.2	9.96 ~ 10.03	99.6 ~ 100.3
75.00	15.0	2.80	12	14.99 ~ 15.04	99.9 ~ 100.3	14.95 ~ 15.05	99.7 ~ 100.3

2.2 烧失量试验—燃烧过程中样品质量损失与氯元素损失的相关性考察

试验主要用于了解固体生物质燃料的组成特征,确定样品在马弗炉中燃烧的各温度段的质量损失及与氯损失的关系,为高温燃烧水解的进样方式提供依据。计算烧失量—损失的质量占原样的百分率,并测定剩余的灰中氯含量。试验结果见表4、表5。

表4 各温度段烧失量数据

序号	样号	种类	烧失量/%				
			200 °C	550 °C	600 °C	700 °C	815 °C
1	070218	棉花杆	93.73	95.22	95.53	95.98	95.95
2	072211	稻秸壳	91.08	94.22	94.65	94.92	94.90
3	072411	皇竹草	93.49	95.00	95.38	96.19	97.54
...							
8	082491	玉米杆	92.75	95.91	96.09	96.24	96.28

表5 各温度段烧失量后生成灰中氯相对原样质量的含量数据

序号	样号	种类	原样品氯含量 Cl _d /%	氯含量 Cl _d /%				
				200 °C	550 °C	600 °C	700 °C	815 °C
1	070218	棉花杆	0.422	0.213	0.195	0.144	0.001	0.001
2	072211	稻秸壳	0.698	0.356	0.201	0.210	0.014	0.009
3	072411	皇竹草	0.690	0.493	0.387	0.281	0.017	0.003
...								
8	082491	玉米杆	0.494	0.189	0.157	0.063	0.009	0.002

表4、表5结果表明:在燃烧水解过程中,200 °C左右样品质量损失已达90%以上,约有50%的氯随未燃烧的黑色烟雾进入大气。在600 °C,样品质量损失95%以上,氯元素损失也达到95%以上。由试验结果得出:固体生物质燃料中挥发分高且绝大部分在600 °C以下逸出,燃烧过程中样品质量损失伴随着氯元素的损失。因此在水解反应中,应该延长样品在200 °C ~ 600 °C温度区停留时间,以使水蒸汽及时捕捉释放出的氯^[3]。

2.3 高温燃料水解法处理样品条件试验

2.3.1 0.5 g和0.25 g称样量对氯测定结果影响和石英管中氯残留情况试验

大多数固体生物质燃料中氯含量比煤高很多,且样品燃烧速度快,使用测煤中氯的0.5 g称样量,存在喷燃,挥发物逸出到回收瓶中,石英管中有残留氯等问题,因此,进行称样量0.5 g和0.25 g影响试验。试验结果和现象见表6和表7。

表6 称样量为0.5g试验数据

序号	样号	种类	样品质量 /g	Cl _d /%	Cl _d 平均值 /%	一次空蒸 Cl _d /%	二次空蒸 Cl _d /%
1	081502	小麦杆	0.5024	1.401	1.401	0.034	
2	070057	玉米杆	0.5035	0.941	0.940	0.047	0.001
			0.5020	0.939		0.024	
回收溶液中有黑色漂浮物,回收瓶内壁有黑色粘性物,石英管起泡面积增大较快							
3	070428	玉米杆	0.5017	0.533	0.540	0.010	0.001
			0.5032	0.547		0.010	
4	080763	皇竹草	0.5049	0.323		0.021	
			第二个样品有明显的明火火焰,燃烧剧烈,回收溶液中有挥发物气味,滴定没有终点				
5	081653	红柳枝	0.5021	0.267	0.276		
			0.5000	0.285			
第一个样品在炉口预热2min后每1cm/min推进一次,发生严重喷燃,石英管和回收装置全被染黑,作废。第二个和第三个样品预热4min,未喷燃							

6	0907K14	芦苇	0.5031	0.161	0.182	0.001
			0.4983	0.202		0.002

进深0cm处石英管内壁有黑色挥发物附着。瓷舟位于进深(0~7)cm停留5min,后0.5cm/min推进一次,才未喷溅,回收瓶中未见黑色挥发物

表7 称样量0.25g试验数据

序号	样号	种类	Cl _d /%	Cl _{pd} /%	空蒸 Cl _d /%	试验现象
1	081502	小麦杆	1.460	1.456	0.030	①未出现喷燃 ②由于进样第一位置改为(3~10)cm,炉口石英管未出现黑色挥发物附着 ③打开回收瓶时,大部分样品试验,都能闻到挥发物的味道
2	0906K11	玉米杆	1.456			
3	070428	玉米杆	0.926	0.940	0.020	
			0.954			
...			0.546	0.553	0.010	
			0.560			
19	0907K14	芦苇	0.187	0.191	0.002	
			0.194			

表6数据表明:①发生喷燃的样品较多;②挥发物燃烧不完全,进入回收瓶干扰滴定;③氯含量小于0.2%的样品,石英管中还有残留;④燃烧水解过程对石英管腐蚀严重,炉口处石英管内壁有黑色附着物,应为析出的挥发物未燃烧冷凝在管壁上。

表7数据表明:称样量为0.25g时,挥发物燃烧不完全,进入回收瓶干扰滴定;氯含量小于0.2%的样品,石英管中仍有氯残留;石英管腐蚀情况明显减轻,进深第一位置“(3~10)cm”未发现石英管内壁有黑色附着物。

0.5g和0.25g称样量试验小结:

(1)不论氯含量多少的固体生物质燃料样品,0.5g和0.25g的称样量都不合适,因此需要进行第二阶段(0.2±0.01)g和(0.1±0.01)g称样量

试验。

(2)将进样方式的瓷舟第一位置进深“(0~7)cm”改为“(3~10)cm”,见表2,以保证析出的挥发物能完全燃烧。

(3)用0.25g称样量后,石英管腐蚀情况明显减轻。

2.3.2 恒温带温度对样品中氯含量测定结果的影响试验

煤高温燃烧水解要求高温炉恒温带为(1100±10)℃。固体生物质燃料与煤相比,未经变质作用,燃烧分解应该更容易,为更好回收固体生物质燃料中氯,延长石英管寿命,进行该试验。试验结果及试验现象见表8。

表8 4种恒温带温度试验数据

样号	恒温带/℃	Cl _d /%	\bar{Cl}_d /%	试验现象
0907K14	950	0.170	0.159	回收液总体积约100mL,溶液微黄,挥发物未完全燃烧
0906K11		0.889	0.879	
0907K14	1000	0.170	0.159	回收液总体积约110mL,溶液微黄,挥发物未完全燃烧。
0906K11		0.879	0.899	
0906K11	1050	0.936	0.938	回收液总体积(140±10)mL,无味无色
0906K11		0.938	0.943	
0906K11	1100	0.909	0.896	回收液总体积(140±10)mL,无味无色
0906K11		0.925	0.918	

表8结果表明:1)恒温带温度为950℃和1000℃时,不能满足要求长度的(X±10)℃的恒温带;因反应温度低,反应速度较慢,回收液总体积约

100~110mL,不能满足(140±10)mL的要求,且样品中析出挥发物未完全燃烧,使吸收液微黄,结果偏低。2)恒温带温度设定为1050℃和1100℃时,

均能满足要求长度的 $(X \pm 10)^\circ\text{C}$ 的恒温带;因反应温度高,反应速度快,回收液总体积约 (140 ± 10) mL,满足后续试验的要求;样品中挥发物燃烧完全,吸收液无色无味。由此确定,恒温带温度不能低于 1050°C ,恒温带 $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ 和 $(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的

选择需要进行第二阶段试验。

2.3.3 进样方式对氯测定结果的影响初步试验

为防止喷燃、防止挥发物过快析出而不能完全燃烧,氯释放过快或量较多而不能被完全回收,进行该试验。试验结果见表9。

表9 4种进样方式的氯测定结果

进样方式	样号	$\text{Cl}_d/\%$				$\text{Cl}_{dj}/\%$	回收液总体积/mL
1	0906Kt1	0.936	0.928	0.938	0.943	0.936	(140 ± 10) mL
2	0906Kt1	0.920	0.904	0.925	0.947	0.924	(140 ± 10) mL
3	0906Kt1	0.922	0.928	0.934	0.935	0.930	(170 ± 10) mL
4	0906Kt1	0.929	0.916	0.925	0.922	0.923	(160 ± 10) mL

表9数据表明:4种进样方式氯测定结果无明显差别。但进样方式3和方式4延长了试验时间,降低了工作效率;方式1与方式2的燃烧水解反应总时间均为30 min,选定进样方式1和进样方式2

做进一步研究。

2.3.4 水蒸汽蒸发量对氯回收完全的影响

为了使水蒸汽更好地捕捉燃烧中释放出的氯,进行该试验。试验结果现象见表10。

表10 水蒸汽蒸发量试验数据

水蒸汽蒸发量/mL	样号	样品质量/g	$\text{Cl}_d/\%$	$\text{Cl}_{dj}/\%$	试验现象
3.5	0907Kt3	0.1990	0.026	0.026	回收液呈明显的黄色,有未被燃烧的挥发物进入回收瓶中。
2.0	0907Kt3	0.2084	0.035	0.035	

表10结果表明:水蒸汽量 $3.5\text{ mL}/\text{min}$ 过大,影响了氧气与样品的燃烧反应,使挥发物未燃烧完全进入回收瓶中,影响电位滴定,导致结果偏低。由此确定:水蒸汽量以 $2.0\text{ mL}/\text{min}$ 为宜, $3.5\text{ mL}/\text{min}$

不能使用。

2.3.5 氧气流量对样品完全燃烧的影响

为了研究氧气流量对样品的充分燃烧的影响,进行该试验。试验结果见表11。

表11 氧气流量对某些样品完全燃烧影响试验数据

水蒸汽蒸发量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	样号	$\text{Cl}_d/\%$	$\text{Cl}_{dj}/\%$	试验现象
	0907Kt4	0.186	0.175	0.180
	0907Kt4	0.181	0.186	0.184

表9数据表明:2种氧气流量试验结果无明显差别,其选择需要进行进一步试验。

对比试验。进一步研究内容见下一篇文章(系列研究三)。

3 结 语

(1)在一定条件下Ag - AgCl电位滴定法测氯的准确度可以保障,但试验中应尽可能避免收集液中的氯含量高于5 mg。

(2)水蒸汽蒸发量: $2.0\text{ mL}/\text{min}$ 。需要进一步试验确定的条件是:① $500\text{ mL}/\text{min}$ 和 $700\text{ mL}/\text{min}$ 氧气流量对比试验;②0.20 g和0.10 g称样量对比试验;③表2中方式1和方式2进样方式对比试验。④ $(1050 \pm 10)^\circ\text{C}$ 和 $(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$ 2种恒温带温度

参考文献:

- [1] 史明志,固体生物质燃料氯含量测定中样品处理方法研究[J].煤质技术,2009(6).
- [2] 欧盟技术规范《固生燃料-全硫和氯测定方法》,DD CEN/TS 15289-2006.
- [3] 段云龙,煤中氯的测定方法(GB/T 3558-1996)标准说明,《煤炭试验方法标准及其说明》,第3版.

(下转第61页)

20 % 和 G 值为 75 ~ 85。

配煤的挥发分和最终收缩度:一般配煤的挥发分为 25 % ~ 30 % ,最终收缩度为 30 % ~ 40 % 。挥发分高于 35 % 时,即使配煤的粘结性很好,也很难得到高强度的焦炭;挥发分和最终收缩度分别低于 25 % 、30 % 时,在配煤粘结性很好的条件下,虽能得到高强度焦炭,但因容易产生炼焦膨胀压力大和焦饼收缩小,造成炉墙受损和推焦困难。

配煤中煤岩组分的比例:一般配煤的显微组分中活性组分应占主要部分,惰性组分也应有适当比例。惰性组分的比例因煤化度不同而异,当配煤的平均最大反射率 R_{\max} 小于 1.3 时,以 30 % ~ 32 % 为好;当 R_{\max} 大于 1.3 时,以 25 % ~ 30 % 为好。

目前精煤多属复杂混煤,这样对生产使用该煤带来麻烦,其一,如果复杂混煤按中国传统的煤分类方法即按可燃基挥发分和粘结指数评定,确定了煤种,在配煤中往往不能起到该煤种的真正作用,影响焦炭质量。更主要的是复杂混煤由几种或多种不同变质程度煤混合而成,混合比例不稳定,导

致该煤性质波动,对生产十分不利。根据上述情况,为保证焦炭质量必须把好原料关,建议在供煤允许的情况下采购一些不仅挥发分和粘结指数符合煤分类要求且煤质组分分布亦属单一的煤种。

4 结 论

(1) 煤的变质程度、煤中的杂质、煤的结焦性能对焦炭反应性的影响起最主要的作用。

(2) 配煤性质和配煤结构是保证焦炭反应性稳定的前提条件。

随着人们对焦炭反应性研究的不断深入和对焦炭显微组织结构的不认识,对焦炭热性质研究的重点将逐渐转移到如何降低焦炭的反应性和提高焦炭热强度方面。

参考文献:

- [1] 李运勇,唐小平. 焦炭强度影响因素研究[J]. 煤炭科学技术, 2001, 29(4): 23 - 26.

The influence of coal quality and blending structure on coke thermal property

XUE Shi-ke¹, XIE Chun-de², MA Yan-li³

(1. Hebei Institute of Vocational Technique, Shijiazhuang 050091, China;

2. Hebei Iron & Steel Group Handan Iron and Steel Coking Plant, Handan 056031, China;

3. Hebei Jinrun Gas Heat Engineering Design and Consultation Co., Ltd., Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: The thermal reaction of coke and thermal evaluation of coke strength which are effected by many factors are important indicators of thermal properties. Analyze these two indicators from coal quality and blending structure according to steady datas from Handan Iron & Steel Group, Han Bao's coking plant.

Key words: thermal reaction; heat intensity; coal quality; coal structure

(上接第 66 页)

Condition for the existence of chlorine by the high temperature combustion hydrolysis-potentiometric titration

SHI Ming-zhi, YANG Hua-Yu

(China Coal Quality Test Center, Beijing 100013, China)

Abstract: Analyze the determination of chlorine existed in solid biomass at home and abroad. Choose the method of Ag-AgCl potentiometric titration to determine chlorine content. The best condition of this method is determined primarily. This lay the foundation of formulate national standards.

Key words: solid biomass; high temperature combustion hydrolysis; potentiometric titration