

文章编号: 1001-1986(2002) 04-0003-04

煤中氯赋存形态的试验研究

徐 旭, 蒋旭光, 何 杰, 严建华, 岑可法 (浙江大学热能工程研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用艾氏卡熔样—硫氰酸钾滴定法, 对我国 41 个煤中氯的含量进行测定, 并研究了煤中氯含量与挥发分、固定碳、灰分以及碱金属的关系。结果表明, 我国煤中氯含量普遍较低, 一般为 0.1%~0.2%; 煤中氯含量与煤的煤化程度有明显关系, 煤的变质程度越高, 煤中氯的含量越少。煤中氯含量与煤中水分和氟的含量无关。随着煤中碱金属含量的增加, 煤中氯含量呈下降趋势, 煤中氯与碱金属(Na, K, Ca, Mg) 等存在负相关性。煤中氯主要以有机形式存在。

关键词: 煤中氯; 赋存形态; 艾氏卡熔样—硫氰酸钾滴定法

中图分类号: P595 P618.11 **文献标识码:** A

1 引言

氯是煤中常见的有害元素, 在燃烧或热解过程中绝大部分将以 HCl 形式释放。一般认为煤中氯含量超过 0.25% 时, 就会腐蚀设备, 并在设备中产生结皮和堵塞现象, 设备长期使用低氯煤也会带来破坏作用。有文献报道, 欧洲排放的 HCl 有 75% 来自燃煤过程, 是环境中 HCl 污染的最大人为来源^[1]。

氯在煤中的赋存形式有: 以 Cl^- 形态与金属阳离子形成化合物, 如氯化钠、氯化钾等; 以游离的 Cl^- 存在于矿物颗粒间的水溶液及煤层孔隙水溶液之中; 氯离子半径与羟基 (OH^-) 离子半径 (0.14 mm) 相近, 可以取代羟基, 存在于羟基化合物的晶格中。早期的研究认为煤中氯都是以碱金属氯化物的形式存在, 可能存在少量的钙盐和镁盐氯化物^[2,3]。Cox 认为煤中氯 83% 是以无机氯化物形式存在, 17% 以离子形式存在于煤中, 基本没有共价键的

氯^[2]。Frank E. Huggins 和 Gerald P. Huffman 利用 X 射线吸收精细结构谱 (XAFs), 证明了氯主要以氯离子形式存在煤的水分中, 通过有机离子, 如极性含氮官能团或碱性羟基, 吸附在煤微孔和裂隙的表面, 这些极性官能团与显微组分存在十分强的作用力^[4]。A. Jimenez, *et. al* 研究氯在镜煤、亮煤和相关地层中的分布, 认为氯与煤中有机部分有关, 某些煤样含有以氯化钠和氯化钾形式存在的氯^[5]。M. Rosa Martinez-Tarazona *et. al* 研究西班牙中部 Asturian 煤田的两种高挥发分褐煤(氯含量约 1.0%) 中氯的存在形式, 认为氯含量与煤的灰分呈反比, 主要与煤中有机物有关, 大部分氯存在于煤的晶格里^[6]。

对煤中氯究竟以何种赋存形态存在在煤中, 国内外仍存在争议, 煤中氯的赋存形式与成煤环境、煤种、煤层、产地、成煤植物、地质条件、地下水以及地热、地压等有紧密联系。因此, 了解煤中氯的赋存形态, 有效减少煤中氯在利用过程对环境 and 设备的危

收稿日期: 2001-09-10
基金项目: 国家基础研究项目资助(G1999022211)
作者简介: 徐 旭(1974—), 女, 浙江大学博士研究生, 从事燃烧过程中污染物排放和控制的研究。

- [4] 冯新斌, 洪业扬. 煤中微量元素的环境地球化学[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(4): 235—238.
- [5] 王启超, 康淑莲, 陈春等. 东北、内蒙古东部地区煤炭中微量元素及分布规律[J]. 环境化学, 1996, 15(1): 27—35.
- [6] 王运泉, 任德貽. 煤中微量元素研究进展[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(4): 16—20.
- [7] 刘桂建, 王桂梁, 张威. 煤中微量元素的环境地球化学研究[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1999.

Geochemistry behavior of trace elements in bastard coal

XU Lei, ZHANG Hua, SANG Shu-xun

(China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: It is analyzed that geochemistry behavior of trace elements which take place during vaning and leaching in the bastard coal in the Mine of Yanzhou coal mining area. It can be found that the value of pH can affect the dropping out of the trace element from the bastard coal when using different pH values. And the concentration of the trace element in the soil has a decline trend with distance increasing from the bastard coal.

Key words: bastard coal; trace element; geochemistry

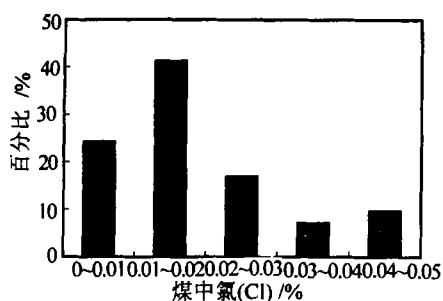


图 1 煤中氯含量的分布图

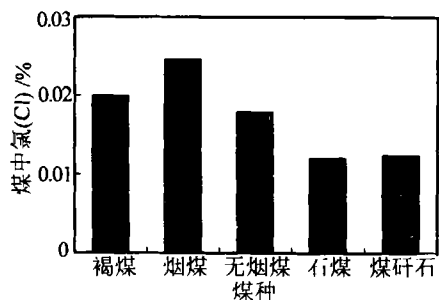


图 2 不同煤种的氯含量

害是一件非常有意义的工作。

2 试验部分

本文采用艾氏卡熔样—硫氰酸钾滴定(伏尔哈德法)(GB/T3558-1996)^[7]对 40 多个煤样进行氯分析。取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥基煤样 1 g, 放入内盛 3 g 艾氏卡混合剂的坩埚中混匀, 再用 2 g 艾氏卡混合剂混合覆盖, 将坩埚送入马弗炉逐渐由室温升温至 $680 \pm 20^\circ\text{C}$, 加热 3 h 将煤中氯转化为氯化物。用沸水浸取, 在酸性介质中加入过量的硝酸银溶液, 硫酸铁铵作指示剂, 硫氰酸钾溶液滴定, 通过计算硝酸银溶液的实际消耗量计算煤中氯的含量, 同时对试验煤样进行工业分析、元素分析、煤中氯和煤灰氧化物分析。

3 结果及分析

3.1 煤中氯的含量

图 1 给出了煤中氯含量的分布。从图中可见我国煤样的氯含量较低, 平均含量为 0.0197%, 试验煤样的氯含量都在 0.050% 以下, 其中含量小于 0.01% 的煤样占 24%, 范围 0.01% ~ 0.02% 的约占 41%, 0.02% ~ 0.03% 的约占 17%, 0.03% ~ 0.04% 的约占 7%, 0.04% ~ 0.05% 的约占 10%。图 2 为不同煤种的氯含量比较, 石煤和煤矸石的氯含量较低, 并且比较接近, 平均约为 0.0125%。烟煤的平均氯含量最高, 约为 0.0246%, 褐煤次之。

氯含量较高的煤样主要来自河南、山西、四川和

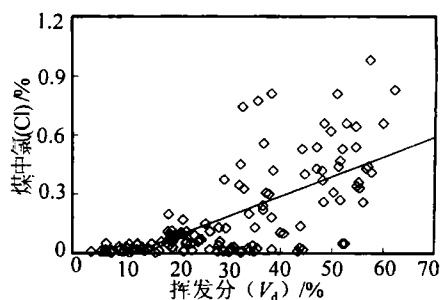


图 3 煤中氯含量与挥发分的关系

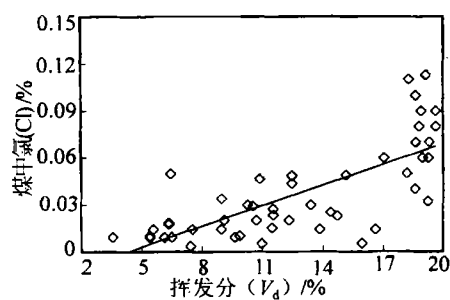


图 4 煤中氯含量与挥发分(< 20%) 的关系

辽宁等地, 赵峰华认为山西煤中氯含量偏高的原因是山西的煤层属于华北石炭二叠纪, 华北气候干旱导致了煤中氯的富集, 而华南气候潮湿导致了煤中氯的淋出^[13]。除了气候的影响以外, 岩浆热液等也会影响附近煤矿的氯含量。煤中氯可能来源于碱性、偏碱性岩浆晚期热液, 四川煤层氯含量偏高是与当地存在陆地盐有一定关系。

3.2 煤中氯与煤阶的关系

为了全面、系统地认识煤中氯特性, 对本次试验得到的 40 多组数据, 结合国内外公开发表文献中煤中氯数据^[2-5,8-12], 共 167 组数据进行了分析, 得到了煤中氯与煤阶的关系。

图 3 ~ 图 7 是煤中氯含量与煤的挥发分、固定碳、灰分、水分之间的关系。煤中氯含量与挥发分呈正比, 挥发分越高, 煤中氯的含量越高。(图 3、4) 图 5 为煤中氯含量与固定碳之间的关系。总体来说, 固定碳含量与煤中氯的含量存在一个反比关系, 固定碳含量越高, 煤中氯含量减少。从图 6 可以看出, 煤中氯含量与灰分存在一个反比的关系, 灰分在 0 ~ 40% 范围内, 煤中氯的变化较大, 当灰分大于 40% 以后, 煤中氯的含量都落在 0.2% 的范围以内, 而当灰分继续增大到 65% 以后, 煤中氯的含量很低, 接近零。通常认为越低的灰分暗示着越高的氯含量, 表明煤中氯的存在形式与煤的有机成分有关, 这与其他学者研究高氯煤所得的结论相似。

图 7 为煤的水分与氯含量的关系, 水分接近零时, 煤中氯含量较低。据文献报道, 煤中氯与煤样内

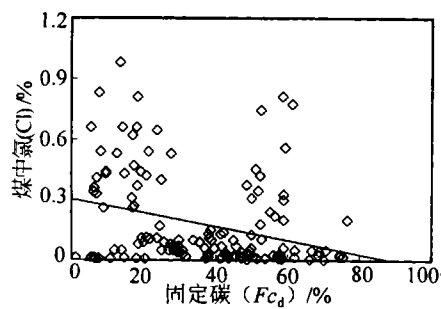


图 5 煤中氯含量与固定碳的关系

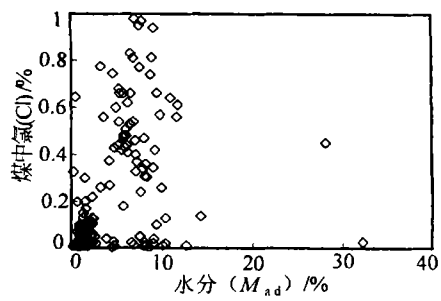


图 7 煤中氯含量与水分的关系

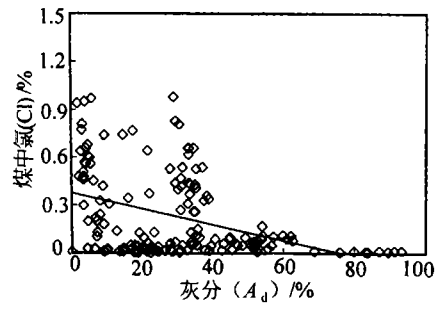


图 6 煤中氯含量与灰分的关系

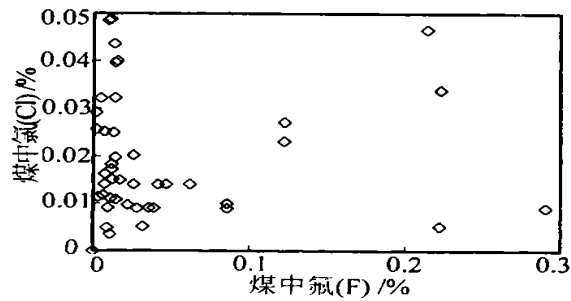
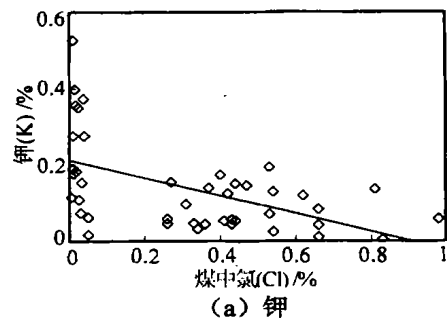
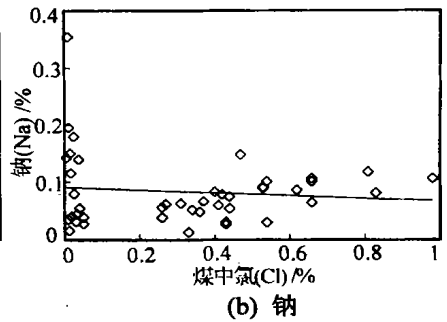


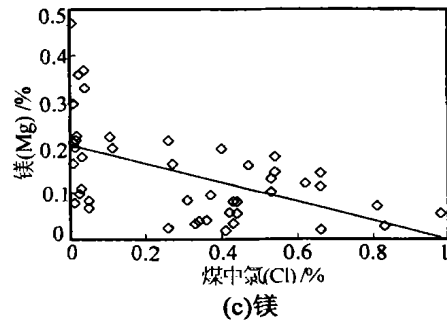
图 8 煤中氯与氟含量的关系



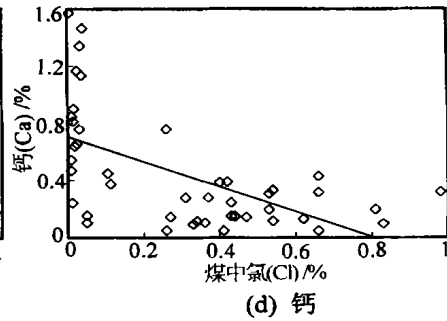
(a) 钾



(b) 钠



(c) 镁



(d) 钙

图 9 煤中氯与原煤中碱金属含量的关系

在水分有关。但是, 煤样分析得到的是外在水分, 很难确定水分与煤中氯的关系。

氟(F)和氯(Cl)是化学性质非常活泼的非金属元素, 存在形式相似。有研究认为我国煤中微量元素氟和氯在煤中的含量大小呈互为消长关系^[9]。然而, 在图 8 中氯与氟的关系不能说明这一点。

3.3 煤中氯含量与碱金属的关系

图 9 为煤中氯含量和碱金属 Na、K、Ca、Mg 之间的关系。由图可见, 煤中氯含量与碱金属 Na、K、Mg、Ca 之间存在反比的关系, 说明碱金属越高并不

代表煤中氯的含量越高, 在煤样中碱金属氯化物可能不存在, 或者存在相当少。表 1 为原煤氯含量与碱金属氯化物的摩尔比值 (Na/Cl, Ca/Cl, K/Cl, Mg/Cl), 表中氯含量比 Na、K、Ca、Mg 含量高, 说明在煤样中存在富集于有机成分中的氯。

Na/Cl, Ca/Cl, K/Cl, Mg/Cl 的化学计量值为 0.648, 0.563, 1.103 和 0.338。对氯含量高的煤样 (Na/Cl < 0.648, Ca/Cl < 0.563, K/Cl < 1.103, Mg/Cl < 0.338), 碱金属氯化物的摩尔比值小, 说明碱金属含量远远小于煤中氯的含量, 必定在煤样中存在着有

表 1 煤中氯含量与 Mg Ca K Na 的摩尔比值

No.	Cl/%	Mg/Cl	Ca/Cl	K/Cl	Na/Cl
1	0.005	299.74	601.24	47.52	
2	0.009	93.97	89.71	51.41	58.85
3	0.009	51.99	103.13	18.19	5.85
4	0.010	60.15	145.95	24.25	29.28
5	0.012	19.90	36.94	13.59	2.14
6	0.014	40.87	100.02	24.98	16.05
7	0.017	38.62	96.82	19.58	10.83
8	0.019	35.85	61.06	8.91	3.37
9	0.024	44.72	49.02	13.35	11.68
10	0.025	11.75	83.25	3.93	4.94
11	0.030	10.90	45.18	2.24	1.64
12	0.033	16.10	72.38	4.22	2.09
13	0.037	29.48	54.51	9.18	5.82
14	0.040	24.46	65.30	6.28	2.12
15	0.050	4.04	5.50	0.32	1.22
16	0.050	4.96	3.72	1.13	0.86
17	0.113	5.18	5.92	10.38	0.91
18	0.260	2.44	5.18	0.16	0.34
19	0.270	1.79	0.97	0.52	0.35
20	0.310	0.81	1.62	0.28	0.32
21	0.330	0.30	0.51	0.13	0.07
22	0.340	0.35	0.60	0.09	0.24
23	0.360	0.34	0.52	0.11	0.21
24	0.370	0.77	1.35	0.34	0.28
25	0.400	1.45	1.71	0.39	0.32
26	0.410	0.14	0.22	0.12	0.23
27	0.420	0.41	1.65	0.27	0.29
28	0.430	0.57	1.02	0.09	0.11
29	0.430	0.24	0.62	0.12	0.10
30	0.440	0.55	0.60	0.31	0.26
31	0.440	0.38	0.61	0.11	0.19
32	0.530	0.73	1.03	0.33	0.27
33	0.530	0.57	0.65	0.12	0.26
34	0.540	0.80	1.09	0.22	0.29
35	0.540	0.98	0.39	0.04	0.09
36	0.620	0.58	0.38	0.17	0.22
37	0.660	0.65	1.16	0.06	0.25
38	0.660	0.51	0.86	0.11	0.24
39	0.660	0.09	0.13	0.02	0.15
40	0.810	0.26	0.44	0.15	0.23
41	0.830	0.10	0.21	0.01	0.15
42	0.980	0.17	0.58	0.05	0.17

机形态的氯。对于氯含量低($\text{Na/Cl} > 0.648$, $\text{Ca/Cl} > 0.563$, $\text{K/Cl} > 1.103$, $\text{Mg/Cl} > 0.338$) 的煤样, 碱金属氯化物摩尔比值大, 在这种情况下存在碱金属的氯化

物, 不可忽视。而多余的 Na, K, Ca, Mg 主要存在于煤样的矿物质中, 如伊利石和高岭土等。

4 结论

总之, 我国煤中氯含量普遍较低, 一般为 0.1%~0.2%; 煤中氯含量与煤的煤化程度有关, 煤的变质程度越高, 煤中氯的含量越少。煤中氯含量与煤的水分和氟的含量无关。随着煤中碱金属含量的增加, 煤中氯含量呈下降趋势, 煤中氯与碱金属 (Na, K, Ca, Mg) 存在负相关性。试验结果认为煤中氯的存在与煤中有机物有关。

参考文献

[1] 徐旭, 蒋旭光, 何杰等. 煤中氯的赋存形态与释放特性的研究进展[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 1-5.

[2] Cox J A. Chemical extraction-based and ion chromatographic methods for the determination of chlorine in coal[J]. Science and Technology, 1991, 17: 31-38.

[3] Daybell G N, Pringle W J S. The mode of occurrence of chlorine in coal[J]. Fuel, 1958, 37: 283-292.

[4] Huggins F E, Huffman G P. Chlorine in coal: an XAFs spectroscopic investigation[J]. Fuel, 1995, 74: 556-569.

[5] Jimenez A, Martinez-Tarazona M R, Suarez-Ruiz I. The mode of occurrence and origin of chlorine in puertollano coal (Spain) [J]. Fuel, 1999, 78: 1559-1565.

[6] Martinez-Tarazona M R, Palacios J M *et al.* The mode of occurrence of chlorine in high volatile bituminous coals from the Asturian central coalfield[J]. Fuel, 1988, 67: 1624-1628.

[7] 高干亮, 邱蔚. GB/T358-1996, 煤中氯的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.

[8] 赵锋华, 任德贻, 张旺. 煤中氯的地球化学特征及逐级化学提取[J]. 中国矿业大学学报, 1999, 28(1): 61-64.

[9] 鲁百合. 我国煤层中氟和氯的赋存特征[J]. 煤田地质与勘探, 1996, 24(1): 9-12.

[10] 李文华, 熊飞, 蒋英. 微量有害元素在高硫煤中的存在状态[J]. 煤化工, 1994, 4: 20-23.

[11] 李寒旭, Pan Weiping, Jennifer Keene. TGA-FTIR 联用技术对煤燃烧过程中氯的析出特性的研究[J]. 煤炭转化, 1996, 19(3): 40-50.

[12] Martinez-Tarazona R, Cardin J M. The indirect determinant of chlorine in coal by atomic absorption spectrophotometry[J]. Fuel, 1986, 65: 1705-1708.

Experimental research on present form of chlorine in coal

XU Xu, JIANG Xu-guang, HE Jie, YAN Jian-hua, CEN Ke-fa

(Institution of Thermal Power Engineering of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The concentrations of chlorine in 41 coal samples from China are determined by Ascaka-Volhad method. The result shows that Chinese coals are not chlorine-rich ones compared with those from other countries, which ranging commonly from 0.1% to 0.2%. Negative relationships have been obtained by carrying out studies on the relationship between chlorine content and coal rank, alkali metals. No relations are found between chlorine in coals with moisture and fluorine in coals. From the results, an association of chlorine with the organic fraction of coal has been inferred.

Key words: chlorine in coal; occurrence forms; Ascaka-Volhad method