

УДК 543.257:546.13

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В УГЛЯХ

© И. В. Муравьева¹, Г. И. Бебешко²*Статья поступила 23 декабря 2016 г.*

Предложена методика ионометрического определения хлора с твердокристаллическим хлоридселективным электродом в образцах твердого минерального топлива — газовом угле и полукоксе. Оценены показатели точности методики. Правильность результатов определения подтверждена методом варьирования навески. Проведено сопоставление полученных результатов ионометрического определения хлора с нормируемыми значениями содержания хлора для образцов твердого топлива.

Ключевые слова: уголь; твердое минеральное топливо; газовый уголь; полукокс; методики аналитического контроля; хлоридселективный электрод; ионометрический метод определения хлора.

Хлор в углях относится к числу промышленно вредных элементов, вызывающих коррозию аппаратуры при энергетическом и технологическом использовании углей, например, аппаратуры ТЭЦ. Сжигание углей при содержании хлора более 0,3 % крайне затруднительно. Отмечено также влияние хлора на аппаратуру и на состав получающихся продуктов при коксовании угля. Только при содержании менее 0,015 % (фоновое содержание) хлор не оказывает практического влияния на окружающую среду и аппаратуру [1].

Кроме того, угли, как главная составная часть твердого минерального топлива, являются предметом интенсивной торговли, на них распространяется действие технического регламента по безопасности угольной продукции. Среди других требований по безопасности регламент включает нормирование по содержанию вредных примесей, в том числе, хлора. Поэтому возникает необходимость контроля содержания хлора в углях и других объектах твердого топлива.

Содержание хлора в углях обычно колеблется в пределах от 0,015 до 0,15 %. Значительно больше хлора содержат соленые угли (бурые и длиннопламенные) — 1 % и более. Основное количество хлора находится в водорастворимой форме, вероятно, в виде NaCl, хотя в ряде случаев корреляция между содержанием хлора и натрия не обнаружена. Хлор содержится также в органической части углей [1].

В данной работе объектами исследования были образцы твердого топлива — газовый уголь и полукокс, предоставленные кафедрой физической химии НИТУ «МИСиС».

Газовый уголь — это каменный уголь определенной степени углефикации, который получают как побочный продукт на газоперерабатывающих заводах

или в коксовых печах, где он отлагается на стенках печей. Газовые угли черного цвета с темно-коричневой чертой относительно вязкие, имеют отчетливую структуру. Их используют в основном как энергетическое и коммунально-бытовое топливо [2].

Полукокс — продукт, полученный в результате переработки твердых топлив (каменного и бурого углей, сланцев, торфа) нагреванием без доступа воздуха до 500 – 550 °С. Его используют как бездымное высококалорийное энергетическое топливо, добавляют в шихту коксования, а также применяют для изготовления активированного угля [3].

Предоставленные образцы были монолитными кусками весом примерно до 100 г каждый, имели следующий технический состав (табл. 1).

Как видно, образцы примерно на 50 % и более состоят из твердого углерода, имеют невысокие зольность и влажность, кроме того, газовый уголь содержит примеси серы.

Для определения хлора в твердых неорганических материалах используют различные физические и химические методы анализа [4]. В настоящее время более широкое распространение получили химические методы, многие из которых стандартизованы и гармонизированы с требованиями международных стандартов. Однако публикаций по анализу твердого топлива, в том числе, углей на содержание хлора немного [1, 5 – 7].

Для определения хлора в твердых материалах его количественно извлекают из пробы, переводят в раствор и определяют подходящим физико-химическим методом [7].

В работе [6] предлагают определять хлор в образцах твердого топлива после сжигания пробы со смесью Эшка или в калориметрической бомбе титриметрическим методом с разными вариантами индикации конечной точки титрования: меркуриметрически,

¹ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: Iravm@bk.ru

² ОАО «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: 109382@mail.ru

по Фольгарду (аргентометрически), с помощью ионо-селективного электрода. Указывают также на возможность определения хлора после пиролитического сжигания пробы угля методом ИСП-АЭС или РФА [7], однако не предлагают конкретной методики анализа.

В данной работе опробован ионометрический метод определения хлора в углях, который имеет ряд преимуществ: простота выполнения измерений, невысокая стоимость приборов, экспрессность, так как продолжительность анализа в основном определяется временем подготовки пробы, на само измерение тратится несколько минут. Кроме того, в ионометрическом анализе не используют драгоценный металл — серебро, а также токсичные реактивы.

Хлоридселективный электрод «Эком-Cl» («Эконикс», Москва), применяемый в работе, имел твердокристаллическую мембрану из смеси AgCl и Ag_2S . Контакт хлоридсеребряного электрода сравнения марки ЭВЛ-1М3.1 с измерительным электродом осуществляли с помощью электролитического мостика, заполненного раствором нитрата калия с концентрацией 1 моль/дм³. Ионометрическим преобразователем служил микропроцессорный иономер «Эксперт 001» («Эконикс», Москва), позволяющий автоматически рассчитывать концентрации ионов. Значение pH раствора контролировали с помощью стеклянного электрода (ЭСЛ-43-07).

Для получения гомогенной и легко переводимой в раствор пробы размер частиц угля не должен превышать 212 мкм [6, 7], поэтому образцы углей измельчали на вибромельнице марки Herzog HSM 100 H (Германия) с механическим зажимом контейнера.

Размер частиц контролировали с помощью лазерного анализатора частиц Cilas 1090 (Франция). Результаты измерения представлены в виде зависимости доли общего объема пробы от размера частиц. Установлено, что 90 % общего объема пробы газового угля и полукокса содержится в частицах, которые соответственно меньше 87,0 и 65,0 мкм, а 50 % — в частицах, которые меньше соответственно 22,0 и 20,0 мкм. Следовательно, размеры измельченного газового угля и полукокса в основном составляли 22,0 – 87,0 и 20,0 – 65,0 мкм соответственно.

В работе определяли состав минеральной части образцов. Образцы углей прессовали в «таблетку» на гидравлическом прессе (Herzog) при давлении 250 кН, и проводили рентгеновские исследования

с использованием аналитического комплекса ARL 9900 Workstation IP3600. Установлено, что минеральная часть газового угля в основном представлена кварцем (SiO_2) и глинами каолиновой группы $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, а полукокса — кварцем (SiO_2) и магнетитом (Fe_3O_4).

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об отсутствии в минеральной части углей мешающих компонентов для ионометрического определения хлора.

В данной работе пробы разлагали путем спекания с карбонатом калия — натрия (KNaCO_3), который плавится при более низкой температуре, чем смесь Эшка и образует гомогенный, легко выщелачиваемый спек. Это более простой, эффективный и к тому же универсальный способ, так как он подходит для перевода в раствор фтора, контроль содержания которого в твердом топливе также важен и необходим с точки зрения защиты окружающей среды [7, 8]. Используемый способ, как и другие способы высокотемпературного разложения твердого топлива, позволяет устранить влияние ионов двух- и четырехвалентной серы, к которым хлоридселективный электрод проявляет более высокую чувствительность, чем к хлорид-ионам.

Ход определения состоял в следующем.

На дно кварцевого тигля помещали ровным слоем 0,5 г KNaCO_3 . Навеску топлива массой 1 г взвешивали в стаканчике для взвешивания и тщательно перемешивали с 2 г KNaCO_3 . Полученную смесь переносили в кварцевый тигель, разравнивали содержимое осторожным постукиванием тигля о твердую поверхность, и насыпали сверху ровным слоем еще 0,5 г KNaCO_3 . Тигель с навеской помещали в холодную муфельную печь и увеличивали температуру печи до $(685 \pm 25)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Эту температуру поддерживали в течение 2,5 ч. После этого тигель вынимали из печи и давали ему остыть.

Спек выщелачивали кипящей водой (~30 см³) в стакан объемом 250 см³, ставили на водяную баню, закрывали покровным стеклом и кипятили 5 – 7 мин. На стакане объемом 150 см³ делали метку на 80 см³. В этот стакан фильтровали пробу через фильтр «синяя лента», предварительно смоченный кипящей водой. Осадок на фильтре несколько раз промывали горячей водой. Для удаления карбонатов фильтрат нейтрализовывали азотной кислотой (1:1) до обесцвечивания индикатора α -динитрофенола [9], закрывали покровным стеклом и кипятили раствор около 5 мин. В данных условиях удаляются карбонаты, а хлориды щелочных металлов полностью переходят в раствор. Остывший раствор переносили в колбу объемом 100 см³.

В стакан объемом 50 см³ вносили пипеткой 15 см³ полученного раствора пробы, 15 см³ 1 М раствора KNO_3 (буферный раствор, регулирующий общую ионную силу) и перемешивали. Погружали в полученный раствор хлоридселективный электрод, предварительно выдержанный в растворе KCl с концентрацией

Таблица 1. Технический состав исследуемых образцов

Показатель технического анализа	Значение показателя, %	
	Газовый уголь	Полукокс
Влага	4,13	1
Сера	0,37	—
Зольность	10	10
Выход летучих веществ	37	10
Нелетучий углерод	48,5	79

Таблица 2. Результаты ионометрического определения хлора методом варьирования навески ($n = 10$; $P = 0,95$)

Образец	Навеска, г	Массовая доля хлора ($x_{\text{ср}} \pm \Delta$), %
Газовый уголь	$1,0000 \pm 0,0005$	$0,020 \pm 0,004$
	$1,5000 \pm 0,0005$	$0,018 \pm 0,004$
Полукокс	$1,0000 \pm 0,0005$	$0,022 \pm 0,005$
	$1,5000 \pm 0,0005$	$0,021 \pm 0,004$

10^{-3} моль/дм³, и контактный мостик от электрода сравнения.

Концентрацию хлора в пробе находили по градуировочному графику. Для градуирования электродной системы последовательно измеряли потенциал электродной пары (E) в градуировочных растворах хлорида калия (KCl) в порядке возрастания молярной концентрации хлорид-ионов от 10^{-4} до 10^{-3} моль/дм³ на фоне такого же буферного раствора, регулирующего ионную силу, как и в растворе пробы.

Для оценки правильности выбранной методики определения хлора в угольной продукции использовали метод варьирования навески (табл. 2).

Как видно, при варьировании навески от 1 до 1,5 г среднее значение содержания хлора, как и границы погрешности определения, практически не изменяются, что свидетельствует о правильности методики.

Метрологические характеристики методики ионометрического определения хлора в образцах угольной продукции, рассчитанные в соответствии с требованиями РМГ 61–2010 [10], приведены в табл. 3.

Результаты определения хлора в исследуемых образцах получены без учета влаги (без пересчета на сухое вещество). Однако, как следует из данных технического состава (см. табл. 1), содержание влаги в образцах незначительно и практически не сказывается на полученных значениях массовой доли хлора.

Полученные содержания хлора (0,020 % в газовом угле и 0,022 % в полукоксе) сравнимы с нормируемыми значениями для образцов твердого топлива по ГОСТ 32464 [7] и ГОСТ Р 54239 [11] — 0,60 и 0,01 – 0,15 % соответственно.

На основании сравнения можно сделать вывод, что содержание хлора не превышает установленных нормируемых значений, что подтверждает безопасность исследованных образцов газового угля и полукокса в отношении содержания хлора при их последующем энергетическом использовании.

Таблица 3. Метрологические характеристики методики ионометрического определения хлора в образцах угольной продукции ($n = 10$; $P = 0,95$)

Образец	Массовая доля хлора, %	Значения характеристик, % отн.		
		Относительное стандартное отклонение повторяемости S_r	Относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности $S_{i(TC)}$	$\pm \Delta$
Газовый уголь	0,020	7	10	20
Полукокс	0,022	7	11	22

В связи с тем, что в предложенной методике в процессе пробоподготовки устраняется мешающее влияние сопутствующих компонентов и практически полностью удаляется основа пробы, методика может быть рекомендована для анализа не только углей, но и других образцов твердого топлива.

Таким образом, разработанная экспрессная и простая в исполнении методика ионометрического определения хлора в углях позволяет контролировать безопасность твердого минерального топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авгушевич И. В., Броневец Т. М., Головин Г. С. и др. Стандартные методы испытаний углей. — М.: НТК «Трек», 2008. — 368 с.
2. Богословский Б. М., Змий П. Н., Зыков Д. Д. и др. Общая химическая технология органических веществ — М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1955. — 464 с.
3. Химическая энциклопедия. Т. 4 / Гл. ред. Зефилов Н. С. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — 639 с.
4. Бебешко Г. И., Карпов Ю. А. Современные методы определения хлора в неорганических веществах (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 11. С. 3 – 10.
5. Содном Н., Гэрбиш Ш., Маслов О. Д. и др. Инструментальный активационный метод анализа хлора в углях. — Дубна: ОИАИ, 1987. — 8 с.
6. ГОСТ 9326–2002 (ИСО 587–97). Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
7. ГОСТ Р 54239–2010 (ИСО 23380:2008). Топливо твердое минеральное. Выбор методов определения микроэлементов. — М.: Стандартинформ, 2011.
8. Муравьева И. В., Бебешко Г. И. Определение содержания фтора в отходах производства алюминия / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 7. С. 13 – 16.
9. Бебешко Г. И., Кононова Е. Г., Нестерина Е. М. Ионометрическое определение хлора в горных породах и почвах. Инструкция НСАМ № 358-Х. — М.: ВИМС, 1994. — 11 с.
10. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012.
11. ГОСТ 32464–2013. Угли бурые, каменные и антрацит. Общие технические требования. — М.: Стандартинформ, 2015.

UDC 543.257:546.13

CONTROL OF CHLORINE CONTENT IN COALS

© I. V. Muravyeva and G. I. Bebeshko

Submitted December 23, 2016.

We developed a method of chlorine ionometric determination using solid state membrane chloride-selective electrode in the samples of solid mineral fuels: gas coal and semi-coke. The accuracy of the method is evaluated. Correctness of the determination is confirmed by variation of weighted amount. The results obtained by ionometric determination of chlorine are compared with the rated values of chlorine content in solid mineral fuels.

Keywords: coal; solid mineral fuels; gas coal; semi-coke; methods of analytical control; chloride-selective; ionometric method of chlorine determination.

REFERENCES

1. Avgushevich I. V., Bronovets T. M., Golovin G. S., et al. Standard test methods of coals. — Moscow: NTK "Track", 2008. — 368 p. [in Russian].
2. Bogoslovskii B. M., Zmii P. N., Zykov D. D., et al. The general chemical technology of organic substances. — Moscow: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo khimicheskoi literatury, 1955. — 464 p. [in Russian].
3. Zefirov N. S. (ed.). Chemical encyclopedia. Vol. 4. — Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya éntsiklopediya, 1995. — 639 p. [in Russian].
4. Bebeshko G. I., Karpov Yu. A. Current methods of determination of chlorine in inorganic substances (overview) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 11. P. 3 – 10 [in Russian].
5. Sodnom N., Gërbish Sh., Maslov O. D., et al. A tool activation method of the analysis of chlorine in coals. — Dubna: OIYaI, 1987. — 8 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST 9326–2002 (ISO 587–97). Solid mineral fuels. Methods of chlorine determination. — Moscow: IPK Izd-vo standartov, 2002 [in Russian].
7. RF State Standard GOST R 54239–2010 (ISO 23380:2008). Solid mineral fuels. Selection of methods for the determination of trace elements. — Moscow: Standartinform, 2011 [in Russian].
8. Muravyeva I. V., Bebeshko G. I. Determination of fluorine in aluminum production wastes / Inorganic materials. 2014. Vol. 50. N 14. P. 1408 – 1411.
9. Bebeshko G. I., Kononova E. G., Nesterina E. M. Ionometric determination of chlorine in rocks and soils. Instruction of NSAM N 358-Kh. — Moscow: VIMS, 1994. — 11 p. [in Russian].
10. RMG 61–2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2012 [in Russian].
11. RF State Standard GOST 32464–2013. Brown coals, hard coals and anthracites. General technical requirements. — Moscow: Standartinform, 2015 [in Russian].