

# 煤中磷含量测定酸解条件优化试验研究

翟 芳 (山西焦煤汾西矿业集团有限公司, 山西 介休 032000)

**摘要:** 磷是微量元素之一——煤的有害元素。煤中的磷可以影响炼焦过程中钢作为动力燃料的冷脆性。煤中的磷可能对锅炉效率产生严重影响, 因此磷含量是煤质量的重要指标和参数。煤的磷含量通常在 0.001% 至 0.1% 之间。无机磷高达 1%, 是主要存在形式, 有机磷非常少。无机磷熔点大于 1700℃, 煤挥发时不会造成损失, 少量有机磷挥发对结果没有明显影响。GB/T216-2003 国家标准采用钼蓝分光光度法测量煤中的磷。该方法具有以下特点: 灵敏度高、结果可靠、程序简单快捷、干扰因素易于分离和消除, 适用于微量磷分析。本文在此基础上研究了煤中磷含量测定条件的优化试验, 以供参考。

**关键词:** 煤中磷含量; 测定酸解条件; 优化试验

**Abstract:** Phosphorus is one of the trace elements - harmful element of coal. Phosphorus in coal can affect the cold brittleness of steel as power fuel in coking process. Phosphorus content in coal may have a serious impact on boiler efficiency, so it is an important indicator and parameter of coal quality. Phosphorus content in coal is usually between 0.001% and 0.1%. Inorganic phosphorus is up to 1%, which is the main existing form and organic phosphorus is very high. Less. When the melting point of inorganic phosphorus is more than 1700 °C, coal volatilization will not cause loss, and little volatilization of organic phosphorus has no obvious influence on the results. GB/T216-2003 national standard uses molybdenum blue spectrophotometry to measure phosphorus in coal. This method has the following characteristics: high sensitivity, reliable results, simple procedure, easy separation and elimination of interference factors, and is suitable for trace phosphorus analysis. On this basis, the optimum test for determining phosphorus content in coal has been studied for reference.

**Key words:** phosphorus content in coal; determination of acid hydrolysis conditions; optimization test

## 0 引言

磷不仅本身是有害物质, 而且在商品煤燃烧过程中, 会在锅炉内部形成致密的结垢层, 很难清除, 影响燃煤锅炉的正常运行效率和安全性能。为强化商品煤全过程质量管理, 提高终端用煤质量, 推进煤炭高效清洁利用, 改善空气质量, 2015 年 1 月 1 日起开始执行的《商品煤质量管理暂行办法》中明确规定将磷、砷、氯、氟、汞五类有害元素作为商品煤的必检项目。煤中磷的含量一般比较低约 0.001%~0.100%, 最高不超过 1%。磷钼蓝分光光度法测定煤中磷, 是目前国内外衡量商品煤质量的重要方法之一, 如国家标准 GB/T216-2003《煤中磷的测定方法》, 经过试样灰化、用氢氟酸-硫酸分解和脱除二氧化硅, 然后加入钼酸铵和抗坏血酸, 在一定的酸度条件下生成磷钼蓝, 最后进行比色测定。该方法能够准确计量出商品煤中磷元素的含量, 为科学用煤提供依据。本文按国家标准 GB/T216-2003 的试验过程, 选取了以下几种不同的酸解条件进行了试验, 以确定在不影响结果的前提下可以提高效率的试验条件。

## 1 实验部分

### 1.1 基本原理

煤样灰化后, 用氢氟酸-硫酸将磷分解为正磷酸, 正磷酸和钼酸在酸性溶液中生成磷钼酸, 然后用抗坏血酸还原成蓝色的磷钼酸络合物。当含磷量较低时, 其蓝色强度与含磷量成正比, 并按其光度吸收量进行测量。

### 1.2 测量方法

#### 1.2.1 煤样灰化

煤的磷含量是用所谓的煤取样法测定的。因为煤中磷主要是无机磷, 无机磷沸点大于 1700℃, 在煤样灰化过程中不会因挥发而流失。严格按照 GB/T212-2008 中规定的缓慢灰化法进行灰化操作, 然后将灰样研磨至全部通过 0.1mm 圆孔筛。

#### 1.2.2 盐酸-氢氟酸水解灰样品

将上述所有灰样(以上)加入聚四氟乙烯坩埚中, 加入 2mL 的盐酸和 10mL 的氢氟酸, 放在电热板上, 在不同温度下进行水解, 直至用完氢氟酸的白烟(但不干燥利用分离水将坩埚物质转移到 100mL 容量瓶中, 在室温下冷却, 确定容量, 准备真空溶液。

#### 1.2.3 硫酸-氢氟酸样品

将上述所有灰样移至聚四氟乙烯坩埚中, 加入 2mL 硫酸和 5mL 氢氟酸, 放在电热板上, 在不同温度下进行酸解, 直至氢氟酸白烟冒尽; 冷却, 加入 0.5mL 硫酸, 加热蒸发直至硫酸蒸发(但不干燥), 冷却, 加入几滴冷水, 搅拌, 然后加入 20mL 热水, 加热至沸腾, 记录酸液溶解时间。利用 100mL 容量瓶内的水洗涤坩埚内融物, 在室温下清洗坩埚, 稀释至刻度, 混合、澄清备用。同时准备一个空解决方案。

### 1.3 实验设备

①智能温控马弗炉(SDTGA2000): 带有温度自动

控制器，并能保温  $815 \pm 10^\circ\text{C}$ ；②精密石墨恒温电热板（LCS）：温度可控；③可见分光光度计（L3S）。

## 2 结果

### 2.1 酸解注意事项

粉煤灰含量低，磷含量极低（0.006%~0.035%），因此灰样质量得到适当提高，根据国家标准方法的最大值，灰样一般称为 0.1g（即 0.0002g）。当硫酸-氟化物分解成灰时，不应蒸汽干燥，否则可溶性磷酸盐会转化为不溶性磷氧化物，结果偏低。在分解灰样时，必须在大约  $100^\circ\text{C}$  的低温下开始消化，以使氢氟酸和硅能够充分作用，使  $\text{SiF}_4$  生成并逸出。温度太高，氢氟酸容易分解（沸点  $120^\circ\text{C}$ ），硅不能完全去除。当白烟耗尽时，升高温度，有助于硫酸分解灰样。经过灰样处理后，由于所产生的碱性金属硫酸盐的溶解度较低，所得到的溶液并不总是清晰透明的。此时应放置溶液过夜，或使用干燥过滤器。

### 2.2 干扰因素的影响和消除

蓝色钼法测量煤中的磷，主要干扰因素是硅、砷和锆。硅干扰：一般采用分离方法，样品由硫酸-氢氟酸分解成国家标准方法，硅和氢氟酸生产  $\text{SiF}_4$  进行处置。干扰砷和锆：煤的砷含量通常低于  $8 \mu\text{g/g}$ ，而煤的砷含量主要集中在  $0\sim 3 \mu\text{g/g}$  之间；根据 GB/T212-2008 煤炭工业分析方法中定义的慢烧法，煤中锆含量一般在  $0\sim 20 \mu\text{g/g}$  之间，煤样品加热至  $815 \pm 10^\circ\text{C}$ ，其中  $\text{GeO}$  在  $710^\circ\text{C}$  升华， $\text{GeS}_2$  在  $600^\circ\text{C}$  以上升华， $\text{GeS}$  在  $430^\circ\text{C}$  升华，所以锆在  $815 \pm 10^\circ\text{C}$  前升华消失，可以消除对砷和锆的残余干扰。当颜色清晰时，受控硫酸浓度为  $1.8\text{mol/l}$ ，在这种酸下，只有磷钼酸生成，并被抗坏血酸还原成蓝色的，砷和锆在这种酸下与钼酸铵不起作用，还原时也不会显色。砷和锆被消除。

### 2.3 实验结果

不同酸解条件平行样测试平均值结果如表 1 所示。

表 1

酸解条件	A1/%	A2/%	A3/%	A4/%	A5/%	A6/%	A7/%
GBW11115	0.032	0.030	0.034	0.032	0.031	0.030	0.031 ±
与标准值差	0.001	0	0.003	0.001	0	-0.001	0.002
GBW11116	0.006	0.007	0.009	0.007	0.008	0.007	0.007 ±
与标准值差	-0.001	0	0.002	0	0.001	0	0.002
GBW11117	0.092	0.09	0.095	0.092	0.093	0.092	0.091 ±
与标准值差	0.001	-0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002

### 2.4 注意事项

①用氢氟酸-硫酸分解灰样时不要蒸干，否则会

可溶性的磷酸盐变成不溶性的磷氧化物，从而导致结果偏低；②显色后最好在 4h 以内比色，不要放置时间过长，否则吸光度会有下降的趋势；③还原剂抗坏血酸要现用现配。

## 3 讨论

①在确定煤中磷含量时，将高温短寿命酸法与低温长寿命酸法相比较，测量结果在标准值的不确定范围内，高温酸度降低在今后对煤炭样品进行测试时，样品中磷的浓度可以用高温短寿命酸法测量；②盐酸-氢氟酸的最佳条件为  $250^\circ\text{C}$ 、2h 酸解时间、硫酸-氢氟酸的最佳条件为  $240^\circ\text{C}$  和 2h 酸解时间，两种高温酸的测量值无显著差异，可予更换。

## 4 结束语

①磷钼蓝分光光度法测定煤中磷，按国家标准 GB/T216-2003《煤中磷的测定方法》的试验过程，在灰的酸解环节中，可以采用硫酸-氢氟酸，高温（ $250^\circ\text{C}$ ）短时间（2h）消解灰样，三个不同含量水平试样测定结果均在标准值的不确定范围内，并且提高了测试效率；②当采用盐酸-氢氟酸消解灰样时，温度太高或高温段时间太长，盐酸部分分解导致试液酸度不够，难以消除锆、砷的干扰；氢氟酸部分分解导致硅不易除尽，存在硅的干扰。以上干扰造成测试结果偏高。

## 参考文献：

- 李阳芬, 张翠, 黄芹第, 尤云氏. 煤中磷含量测定酸解条件优化试验研究 [J]. 化工管理, 2019(16):27-28.
- 师源. 煤中磷测定的国标方法应用及注意事项 [J]. 中国检验检测, 2019,27(02):36-38+9.
- 张博, 郑艳丽. 不同酸解条件对煤中磷含量测定的影响研究 [J]. 煤质技术, 2018(03):47-49+69.
- 于光. 煤中磷的测定 [C]// 全国煤质分析学术交流暨能力验证总结会议. 全国煤炭标准化技术委员会, 2006.
- 秦晓楠, 吕庆奎, 王丽. 煤中磷的测定现状及其比较 [J]. 山东化工, 2012,41(07):47-48.
- 田晓莉, 屈志英. 煤中磷测定方法的应用及改进 [J]. 西部煤化工, 2008(02):59-60.
- 胡博. 关于煤中磷的测定方法比较 [J]. 科技创新导报, 2008(14):105-105.
- 马尊美, 席维实. 关于煤中磷的测定方法中的几个问题 [J]. 煤炭科学技术, 1983(05):40-41.
- 晋菊芳, 陈捷兰. 煤中磷含量的测定方法的比较 [J]. 煤炭分析及利用, 1987(02):29-31.
- 高鑫. 煤中磷含量的测定及影响因素研究 [J]. 中国化工贸易, 2019,11(29):71+73.

## 作者简介：

翟芳（1984-），女，汉族，山西晋中人，本科，中级工程师，研究方向：煤炭煤质研究与化验技术。