

氧弹法测定固体生物质燃料中氯含量的研究

党民团¹, 薛晓艳²

(1渭南师范学院化学与生命科学学院, 陕西渭南714000; 2渭南市环境保护监测站, 陕西渭南714000)

摘要: 试验了用氧弹法测定固体生物质燃料中氯含量的新方法, 确定了最佳灰化条件。该方法操作简便、快捷、成本低, 分析精度及准确度满足相关行业要求, 值得进一步研究、推广。

近年来, 以农作物秸秆、木材加工废弃物、沙生植物等为资源的生物质能利用在我国呈快速发展之势, 这类物质中所含的Cl在发电过程中会导致发电设备的严重腐蚀和催化剂中毒, 产生的HCl释放到大气中形成酸雨引发环境问题, 因此, 建立准确、可靠的固体生物质燃料中氯的测定方法, 对燃烧工艺设计和燃烧过程控制、环境保护等具有重要意义。目前, 我国尚未建立成熟的检验方法和相关标准, 本文以氧弹燃烧—银量滴定法测定固体生物质中的氯含量, 旨在为相关研究和标准的制定提供参考。

1 仪器及试剂

1.1 仪器

量热仪、氧弹、充氧器(长沙仪器厂生产); BSS224型电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统公司); 电热鼓风恒温干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); 微量滴定管; 移液管。

1.2 试剂

标准硫氰酸钾溶液: $C(KSCN)=0.0025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 标准硝酸银溶液: $C(\text{AgNO}_3)=0.0025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
; NaOH溶液: $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
; 酚酞乙醇溶液: 1%; 饱和硫酸铁铵溶液; 硝基苯; 硝酸(42%, $\rho=1.4$); 标准煤样由陕西省能源质检中心提供。分析用水均为去离子交换水, 实验用生物燃料均源自本地。

2 实验方法

取适量于烘箱中 100 ± 2 干燥的样品粉碎至0.2mm(120目)得分析样品; 准确称取分析样品1g左右(准确至0.0002g), 放入氧弹燃烧皿中, 连接好点火丝后置于内盛15mL蒸馏水的氧弹中, 旋紧氧弹盖, 充 O_2 放入量热计内筒中点火, 10min后打开氧弹, 把吸收液倒入250mL的锥形瓶中, 用水冲洗氧弹3-4次, 洗液并入锥形瓶中, 控制总体积为500mL, 以备下步分析使用。

向试液中加入1滴酚酞指示剂, 若溶液显示无色, 用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液调为红色, 用浓硝酸调至红色消失再过量3mL; 在不断搅拌下, 用移液管准确加入标准硝酸银溶液, 静置3-5min后加入3mL硝基苯, 充分摇动1min, 加入2mL硫酸铁铵溶液, 用KSCN标准溶液滴定, 当溶液由乳白色变为浅橙—粉红色, 即为终点, 记下消耗KSCN标准溶液体积。

在相同条件下同时进行空白实验。

$$\text{氯含量按下式计算: } \text{Cl}_{\text{ad}}\% = \frac{0.03545c(V_2 - V_1)}{m} \times 100\%$$

式中： $\text{Cl}_{\text{ad}}\%$ ——分析样品中氯含量；

0.03545——氯的毫摩尔质量， $\text{g} \cdot (\text{mmol})^{-1}$ ；

C——KSCN 的物质量浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

V_1 ——测定样品时 KSCN 溶液用量，mL；

V_2 ——空白实验时 KSCN 溶液用量，mL；

m——样品质量，g.

3结果与讨论

3.1充氧压力

保持充 O_2

时间2min(足以保证实现内外压平衡的时间)、改变充 O_2

压力分别为0.6、0.8、1.0、1.2、1.5MPa进行实验，发现充 O_2

压力大于1.0MPa时样品均能完全燃烧，小于煤样实验的2.8MPa，说明生物质燃料较煤样易于灰化，本实验选择1.2MPa。

3.2放气时间

样品在氧弹内燃烧后生成的氯化物被水完全吸收是保证分析结果的关键之一。为了试验放气时间对

$^{-1}\text{AgNO}_3$

溶液的双联球的吸收瓶中，发现溶液混浊程度随放气时间延长而递减，6min以上时，1.5g以下样品均不显混浊。这是因为样品瞬间完全燃烧后产生的HCl气体浓度大、弹体温度升高使吸收速率变小所致，随着时间延长，弹体温度下降，HCl的溶解度及溶解速率增加，最终被完全吸收，本实验选择放气时间为点火后10min。

3.3吸收液用量

正常情况下，1体积的水可吸收500体积的HCl，生物质类燃料中的氯含量通常在0-2%，理论上分析，仅需少量蒸馏水就足以保证对正常实验样品生成氯化物的吸收。为检验吸收液用量对分析结果的影响，选择放气时间为10min、改变吸收水的体积分别为5、10、15、20mL，按3.2方法试验，发现氧弹排出废气中均无HCl，说明操作条件下5mL以上水就足以保证对生成HCl的定量吸收。考虑到燃烧灰烬中固体物的溶解，本实验取15mL去离子水作为吸收液。

3.4精密度实验

取不同种类的固体生物质(麦草、玉米秆、木屑、柳枝)样品，在确定的实验条件下进行重复性实验，测定结果如表1。

表1 氧弹燃烧法对某些样品 Cl_{ad} 的精密度实验结果

样品名称	Cl_{ad} 测量值/%						平均值/%	标准偏差	RSD %
	1	2	3	4	5	6			
麦草	1.391	1.420	1.407	1.386	1.399	1.413	1.403	0.01193	0.85
玉米秆	0.945	0.934	0.956	0.924	0.937	0.947	0.940	0.01006	1.07
废木屑	0.301	0.316	0.299	0.308	0.284	0.294	0.300	0.01011	3.37
柳枝	0.264	0.279	0.268	0.283	0.251	0.255	0.267	0.01161	4.35

方法的相对标准偏差在0.85%-4.35%之间，分析结果与国标规定的煤中氯的测定精密度一致。

但随样品中氯含量的减小，精确度有降低的趋势，增加低含量样品的取样量可提高分析精度，在实际应用中可根据分析要求适当增加取样量以获得更理想的精度，此推断已被我们进行的初步实验所证实。

3.5回收率实验

在已知 Cl_{ad} 含量的生物质燃料样品中加入 Cl_{ad} 相对含量为 1.086×10^{-3} 的国家标准煤样(GBW11120)，按实验方法进行加标回收率实验，回收率在91.0%-101.3%之间，分析结果见表2。

表2 加标回收实验结果(n=6)

样品	Cl_{ad} 原始含量/%	加入量/ $\mu g \cdot g^{-1}$	测得总量/%	回收率/%
麦草	1.403	1.195	1.415	100.4
		271.5	1.429	95.8
玉米秆	0.940	108.6	0.950	91.0
		325.8	0.973	101.3

4结论

在氧弹的密闭富氧条件下完全灰化固体生物质后可实现其中氯含量的准确，与已报道的分析方法相比，该操作程序简便、省时，试剂用量少，在实验操作条件下，可得到满意的分析结果，进一步加强研究，有望在工业分析中获得广泛应用并成为新标准方法的可能。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/111261.html>