

# 固体生物质燃料灰中三氧化硫测定方法的研究

邢秀云<sup>1,2</sup>

(1.国家煤炭质量监督检验中心,北京 100013; 2.煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

摘要：针对固体生物质燃料灰中三氧化硫的测定方法进行经典化学分析法硫酸钡质量法和库仑电位滴定法的比对考察实验，并对其测定结果进行统计分析，指出采用硫酸钡质量法测定固体生物质燃料灰中三氧化硫更为准确可靠。同时对硫酸钡质量法的测定方法进行精密度评估，为固体生物质燃料灰成分国家标准制定提供技术依据。

随着全球矿物能源的快速消耗，固体生物质能源作为一种清洁、可再生的资源，其开发利用已引起了世界各国的高度重视。固体生物质能源的主要用途之一就是将其直接燃烧发电，目前中国、欧盟多国和美国等国都建有燃烧固体生物质燃料的发电厂。

固体生物质燃料的灰成分指标是固体生物质燃料直接燃烧发电利用中的一项必要指标，根据此指标可预测固体生物质燃料灰渣的熔融、结渣习性，从而指导锅炉工艺。近年来我国正在研究制定固体生物质燃料的各项检测方法国家标准，下面就固体生物质燃料灰中的三氧化硫测试方法进行的研究分析，提出适合的测试方法并对其精密度进行评估。

固体生物质燃料灰中三氧化硫(SO<sub>3</sub>)的测定，拟选用国标GB/T 1574中的经典化学分析方法硫酸钡质量法和库仑电位滴定法<sup>[1]</sup>

。固体生物质燃料灰中的氯含量相对较高(在1.50%~5.44%)，就基金项目：质检公益性行业科研专项(10-228)库仑法而言，高含量的氯对库仑法测定SO<sub>3</sub>可能产生干扰，因此需要对库仑法测定固体生物质燃料灰中SO<sub>3</sub>的可行性进行考察研究，并对上述2种方法的测试结果进行分析比较。

## 1 试验方法原理

### 1.1 硫酸钡质量法原理

用盐酸萃取灰样中的硫，将溶液过滤，滤液用氢氧化铵中和并沉淀铁，过滤后的溶液加氯化钡生成硫酸钡沉淀，根据硫酸钡质量计算三氧化硫的含量<sup>[2]</sup>。

### 1.2 库仑滴定法原理

灰样在1150 高温和催化剂作用下，于净化过的空气流中燃烧，煤灰中的硫酸盐分解为二氧化硫和少量的三氧化硫，被空气流带到库仑定硫仪的电解池内与水化合生成亚硫酸及少量硫酸，仪器自动电解碘化钾溶液生成的碘氧化滴定亚硫酸，根据电解产生碘消耗的电量转换为相应的硫含量，将硫含量换算成灰样中的三氧化硫百分含量<sup>[2]</sup>。

## 2 试验步骤

选取各种生物质燃料包括稻壳、树皮、树枝、秸秆、木屑、玉米芯、玉米杆、甘蔗皮、草叶、木头等21个样品，按照选定的2种测定方法分别对固体生物质燃料灰样中的SO<sub>3</sub>进行重复测定，对数据结果进行统计处理，一方面考察库仑法测定SO<sub>3</sub>的可行性，一方面对选取的测试方法进行精密度评估。具体试验步骤<sup>[3]</sup>如下：

(1) 将样品于550 下进行完全灰化；

(2) 库化滴定法称取(45~55) Mg灰样，硫酸钡质量法称取0.3g灰样，分别按GB/T 1574—2007中硫酸钡质量法和库仑滴定法规定的方法分别测试。

## 3 库仑滴定法测定SO<sub>3</sub>的可行性评估

采用硫酸钡质量法和库仑滴定法测定各生物质燃料中的SO<sub>3</sub>含量，其对比结果汇总及统计详见表1。

表 1 硫酸钡质量法和库仑法测定生物质中 SO<sub>3</sub> 的结果比对

样号	样品名称	库仑法 SO <sub>3</sub> /%	硫酸钡质量法 SO <sub>3</sub> /%	差值 <i>d<sub>i</sub></i>
1	皇竹草	3.05	3.30	-0.25
2	玉米秆	1.19	1.35	-0.16
3	棉花秆	2.24	2.52	-0.28
4	向日葵秆	0.69	1.85	-1.16
5	稻壳	0.59	0.68	-0.09
6	稻壳	0.60	0.62	-0.02
7	棉花秆	2.15	2.70	-0.55
8	杨树皮	0.88	1.52	-0.64
9	甘蔗皮	5.65	6.20	-0.55
10	桉树皮	0.38	0.88	-0.50
11	棉花秆	5.84	6.42	-0.58
12	葵花秆	0.00	1.86	-1.86
13	棉花秆	6.24	7.04	-0.80
14	木屑	0.85	0.92	-0.07
15	小麦秸秆	3.82	4.15	-0.33
16	玉米芯	5.25	5.56	-0.31
17	玉米秸秆	1.21	1.71	-0.50
18	麦秆糠	1.10	1.32	-0.22
19	压缩秸秆	2.45	2.64	-0.19
20	稻壳	0.38	0.60	-0.22
21	玉米秆	0.50	1.63	-1.13
平均差值 $\bar{d}$			-0.50	
差值的标准差 $S_d$			0.44	
$t$			5.21	

用统计量t检验硫酸钡质量法和库仑滴定法该2种方法的试验结果间是否存在显著性差异，检验公式见式(1)~式

(3)。

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum d_i \quad (1)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \times \sqrt{n} \quad (3)$$

式中， $d_i$  为一个样品两种方法测值之差， $\bar{d}$  为 2 种结果之差的平均值， $n$  为样品个数， $S_d$  为 2 种结果差值的标准差。

根据上述公式 (1)、(2)、(3) 计算，21 种样品 2 种测试方法（以库仑滴定法结果减去硫酸钡质量法结果）平均差值  $\bar{d}$  为  $-0.50$ ，差值的标准值  $S_d = 0.44$ ； $t = 5.21$ ，查表得  $t_{0.05,20} = 2.09$ ，因  $t > t_{0.05,20}$ ，表明 2 种方法间存在显著性差异，库仑滴定法测值均低于硫酸钡质量法；2 种方法结果的差值  $d$  的 95% 置信区间为  $0.42 \sim -1.42$ ，其最大端值远大于国标 GB/T 1574—2007 规定的再现性临界差  $0.60$ ，因此该 2 种方法不可互相替代，因固体生物质燃料灰中高含量氯对库仑法测定三氧化硫存在干扰，致使三氧化硫测值偏低，故库仑滴定法不适用于固体生物质燃料灰中三氧化硫的测定。固体生物质燃料灰中的三氧化硫的测定应采用 GB/T 1574—2007 中的硫酸钡质量法。

氯对库仑法测硫的影响总结分析如下：灰样经高温燃烧后，灰中的部分氯分解生成氯气，随载气一同进入电解池，由于氯的电极电位高于碘的电极电位，所以氧化态 $Cl_2$ 可以将I-氧化生成 $I_2$ ，此部分 $I_2$ 并不是由电解I-得到，从而使硫的测定结果偏低。

煤中氯含量一般都很低（含量小于0.1%）低含量的氯在水中的溶解度很小，加上电解液的酸性，氯对库仑法测硫的影响均可忽略不计，固体生物质燃料中氯含量一般范围为0.5%~1.5%，由于富集作用，灰中氯含量可达1.7%~5.5%，甚至更高，高含量的氯将增加在水中的溶解度，对测定将带来较大的干扰。

#### 4硫酸钡质量法测定 $SO_3$ 精密度评估

硫酸钡质量法测定 $SO_3$ 精密度评估公式如下：

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum w_i^2}{2n}} \quad (4)$$

$$r = 2\sqrt{2}S_r \quad (5)$$

其中： $w_i$  为两次重复测值之差， $n$  为样品数， $S_r$  为重复测定的标准差， $r$  为重复性限。

根据式（4）、（5）对 21 个各固体生物质燃料灰样中  $SO_3$  的测值进行计算，测试数据的  $S_r = 0.03$ ， $r = 0.08$ 。重复性限远小于煤灰标准 GB/T 1574 中规定的  $SO_3$  重复性限 0.30，因此评价硫酸钡质量法测定  $SO_3$  精密度良好，测值稳定可靠。

#### 5结语

以国家标准GB/T 1574—2007《煤灰成分分析方法》为基础，笔者对固体生物质燃料灰成分中 $SO_3$ 的测定方法进行研究，主要研究成果体现于以下几个方面。

- （1）考察了采用库仑滴定法测定固体生物质燃料中 $SO_3$ 的可行性，结论为不可行。
- （2）对硫酸钡质量法测定 $SO_3$ 精密度进行评估，结论为精密度良好。

上述研究选定硫酸钡质量法测定固体生物质灰中的 $SO_3$ 的含量，该方法操作易于实现，便于实验室间开展采用，为我国制定固体生物质燃料灰成分测定方法提供有力的技术依据。

#### 参考文献：

- [1]GB/T 1574—2007，煤灰成分分析方法[S].

[2]李英华.煤质分析应用技术指南（第2版）[M].北京：中国标准出版社，2009.

[3]GB/T 21923—2008，固体生物质燃料检验通则[S].

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/115850.html>