

固体生物质燃料灰成分测定方法的研究

邢秀云^{1,2}, 张克芮¹

(1.国家煤炭质量监督检验中心, 北京100013; 2.煤炭科学研究总院煤炭分析实验室, 北京100013)

摘要：基于固体生物质燃料灰成分组成与煤灰成分相类似的特点，参照国家标准GB/T 1574并结合欧盟标准DD CEN/ TS 15290，提出固体生物质燃料灰成分测定的试验方案，对选择的测定方法进行了可行性和精密度评估，为制定固体生物质燃料灰成分测定的国家标准作技术准备工作。

固体生物质能源作为一种可再生的资源，其开发利用已引起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、美国等国家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。目前世界多个国家正在积极开展固体生物质燃料特性的试验方法研究及相关标准的制定工作，其中欧盟成员国走在前列，2006年欧盟以技术规范研究草案的形式已发布了一系列有关固体生物质燃料的检验方法标准，并率先提出制定固体生物质燃料的ISO标准。目前国内对于生物质燃料的灰成分的检测大都参照GB/T 1574《煤灰成分分析方法》。虽然固体生物质燃料灰中组成成分与煤灰的组成大致相同，但在实际工作中发现，二者存在个别成分的含量高低差异显著，有些检测方法是否适应于固体生物质灰成分测定，还有待进一步深入研究，因此有必要建立针对固体生物质燃料的灰成分测定的检验标准。

该次研究的技术基础以我国煤炭检验国家标准GB/T 1574《煤灰成分分析方法》为基础^[1]，并结合欧盟标准“ DD CEN / T S 15290 : 2006 Solid biofuels-Determination of major elements ”研究固体生物质燃料灰成分的测定方法[2]。

1方法选择及确定依据

1.1灰化温度

灰化温度是灰成分分析的基础，灰化温度不同，则固体生物质燃料的燃烧和分解程度不同，因而最终测定灰中组成成分就可能不同，为使分析结果具有可比性，灰化温度采用欧盟标准，即将此项试验的灰化温度确定为550 。

1.2测定项目

根据国标GB/T

21923—2008《固体生物质燃料检验通则》规定^[3]

，对于灰中常量元素的测定规定了SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、P₂O₅、TiO₂、SO₃项目共10项，不同于欧盟标准9项，多了1项SO₃项目。

1.3测定方法选择

(1)Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、P₂O₅测定选用煤炭检测的国家标准GB/T

1574中的相关方法，采用HF

2HClO₄分解固体生物质燃料灰样，然后用原子吸收法测

定Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O₅项(与欧盟标准一致)，P₂O₅

测定采用磷钼蓝分光光度法。鉴于固体生物质燃料的灰中组成成分与煤灰相似，上述方法均为很成熟的煤炭灰成分分析方法，也同样适用于固体生物质燃料灰中Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、P₂O₅

几项指标的测定。由于其中固体生物

质燃料灰中CaO含量大都处于10%~40%，K₂O含量大都处于10%~30%，P₂O₅

含量大都为5%~10%，如此高的含量大都超出通常煤灰的检测范围，因此，在称取试样质量上对欧盟标准规定的称样量0.05g和国标GB/T 1574称样量0.10g进行考查，结果表明称样量0.05g更为适宜，一方面简化实验的操作，另一方面可降低由稀释步骤带来的稀释误差。

(2)SiO₂、Al₂O₃、TiO₂该3项指标的测定采用GB/T 1574《煤灰成分分析》中的半微量分析法，即用氢氧化钠熔融固体生物质燃料的灰样，再用盐酸

酸化后，定容，分别分取溶液，硅钼蓝分光光度法测 SiO_2 ，氟盐取代EDTA络合滴定法测 Al_2O_3 ，二安替比林甲烷分光光度法测 TiO_2 ，上述方法均为煤灰分析中的经典化学分析方法，由于固体生物质燃料灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 3项指标的含量水平与煤灰中的含量相当，故采用试验条件一致。

(3) SO_3 测定拟选用国标GB/T 1574中经典化学分析方法硫酸钡质量法和库仑电位滴定法，固体生物质燃料灰中的氯含量相对较高(1.70%~5.44%)，就库仑法而言，氯对库仑法测定 SO_3 有干扰，因此需要对库仑法测定固体生物质燃料灰中 SO_3 可行性进行考察研究。

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30~40个样品，按照选定的测定方法设计具体试验条件对固体生物质燃料灰样进行重复测定，对数据结果进行统计处理，一方面考察库仑法测定 SO_3 的可行性，一方面对选取的测试方法进行精密度评估。

具体试验步骤如下：

(1)将样品于550℃下进行完全灰化。

(2)称取0.1g灰样，依照GB/T 1574—2007中的半微量分析法进行灰样的处理，及测试母液的制取工作，然后分别用硅钼蓝分光光度法测试 SiO_2 ，氟盐取代EDTA络合滴定法测试 Al_2O_3 、二安替比林甲烷分光光度法测 TiO_2 。

(3)称取0.05g灰样，依照GB/T 1574—2007中的原子吸收法规定的分析步骤进行灰样的处理及测试母液的制取工作。从母液中分别分取2mL溶液(用于CaO、MgO测定)、10mL溶液(用于 Fe_2O_3 测定)、1mL溶液(用于 K_2O 测定)、10mL溶液(用于 Na_2O 测定)至100mL容量瓶中，按照GB/T 1574规定分别测定 Fe_2O_3 、CaO、MgO、 K_2O 、 Na_2O 。

(4)从步骤(3)制定的母液中分取1mL溶液至50mL容量瓶中，按GB/T 1574—2007中磷钼蓝分光光度法测定 P_2O_5 。

(5) SO_3 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 各项测定方法评估

3.1 库仑滴定法测定 SO_3 的可行性评估用统计量t检验两种方法(硫酸钡质量法和库仑滴定法)试验结果间是否存在显著性差异，检验公式如下：

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

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

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

式中， d_i 为一个样品两种方法测值之差， d 为两种结果之差的平均值； n 为样品个数， S_d 为两种结果差值的标准差。

根据上述公式(1)、(2)、(3)计算，30种样品两种测试方法(以库仑滴定法结果减去硫酸钡质量法结果)平均差值 $d=-0.50$ ，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，两种方法结果的差值 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 ，因此两种方法不可互相替代，原因可能是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，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。

3.2 各项测定方法精密度评估

精密度评估公式如下：

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

$$r = 2.8 \cdot S_r \quad (5)$$

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。

3.2.1 SiO_2 测定方法的精密度评估

实验选取了37个不同种类的生物质样品进行试验，测值范围由2.66%至87.00%，其中7个样品测值不大于10.00%，20个样品测值位于10.00%~60.00%，10个样品测值大于60.00%，由于测值分布范围较广，故采用分段统计进行数据分别处理。

当 SiO_2

含量 $\leq 10.00\%$ 时，公式(4)、(5)计算的标准差 $S_r=0.047$ ，重复性限 $r=0.13$ 。当 $10.00\% < \text{SiO}_2$ 含量 $\leq 60.00\%$ ，公式(4)、(5)计算的标准差 $S_r=0.165$ ，重复性限 $r=0.47$ 。当 SiO_2 含量 $>60.00\%$ 时，公式(4)、(5)计算的标准差 $S_r=0.275$ ，重复性限 $r=0.78$ 。

分段统计的重复性限均小于GB/T 1574—2007中规定的重复性限，因此测试方法精密度良好。

3.2.2 Al₂O₃测定方法的精密度评估

37个不同种类的生物质样品Al₂O₃

测值中，其中36个测值均小于10%，仅1个测值大于10%为11.54%，测值范围为0.53%~11.54%，由精密度评估公式得：标准差Sr=0.068，重复性限r=0.19，重复性限小于GB/T 1574—2007中规定的重复性限0.60，因此该方法精密度良好。

3.2.3 Fe₂O₃测定方法的精密度评估

37个Fe₂O₃

测试数据中，35个数值小于5.00%，测量范围为0.32%~4.74%，仅有2个测值大于5.00%，分别为6.40%和7.75%，因此以5.00%为界分段进行精密度评估。小于5.00%时35个实验数值的重复测定的标准差Sr=0.052，重复性限r=0.15；大于5.00%时，仅有的两次测定重复差分别为0.22和0.03，分段统计的精密度结果均小于GB/T 1574—2007中规定的精密度值，因此该方法精密度良好。

3.2.4 CaO测定方法的精密度评估

37个CaO测试数据中，7个测值范围小于5.00%(含量范围为0.98%~4.91%)，7个测值范围位于5.00%~10.00%(含量范围为5.34%~7.72%)，23个测值大于10.00%(含量范围为10.50%~43.16%)。当CaO ≤5.00%时，7个样品的重复测定的差值均小于0.20(此值为煤灰标准GB/T 1574规定的CaO ≤5.00%时的重复性限)；当5.00%<CaO ≤10.00%时，7个样品的重复测定的差值有一个为0.41，其余均小于0.40，煤灰国标规定在此区间的重复性限为0.40，因此在上述两含量范围内，该方法的重复性限与煤灰标准基本相当。

当CaO含量大于10.00%时，计算的重复性限r=0.90，稍高于GB/T 1574—2007中规定的重复性限0.80，23个大于10.00%含量的样品中，有11个样品的CaO含量大于20.00%。由实验结果可以看出，与煤灰相比，固体生物质燃料灰中CaO的含量普遍处于高含量范围，远大于煤灰中的CaO含量，精密度大小与含量的范围存在线性相关性，因此该范围内的精密度值稍大于煤灰精密度值属于正常情况，方法对测值不存在问题。

3.2.5 MgO测定方法的精密度评估

5个样品MgO含量小于2.00%，含量范围为0.29%~1.99%，重复差均小于煤灰标准在此范围规定的0.20；32个样品含量大于2.00%，含量范围为2.17%~10.96%，计算的重复性限为0.17，小于煤灰标准规定的0.20，因此该方法精密度良好。

3.2.6 K₂O测定方法的精密度评估

37个样品K₂O

O含

量范围为

3.96%~25.72%，其

中13个样品小于10.00%，24个样品大于

10.00%，可以看出，固体生物质燃料的K₂O

O含量普遍高于其在煤灰中的含量，并且

大多处于高值范围，因此煤灰中K₂O

O的分段统计精密度不适用于固体生物质燃料。以10.00%为界分段统计，小于10.00%时，计算重复性限为0.22，大于10.00%时，重复性限为0.64，相对于固体生物质燃料K₂O含量偏高的情况，此方法精密度良好。

3.2.7 Na₂O测定方法的精密度评估

14个样品Na₂O

O含量小于1.00%(含量范围0.21%~0.78%)，23个样品Na₂O

O含量大于1.00%(含量范围1.11%~18.90%)，计算当小于1.00%时的重复性限为0.08，当大于1.00%时重复性限为0.19，均小于GB/T 1574—2007中规定重复性限0.10和0.20，因此方法的精密度良好。

3.2.8 P₂O₅测定方法的精密度评估

5个样品P₂O₅

含量小于1.00%，

含量范围为0.18%~0.94%，重复差

均小于煤灰标准规定的重复性限0.05；当1.00%<P₂O₅

5.00%时，含量范围为1.02%~4.00%，23个样品在此范围，计算重复性限为0.08，小于煤灰标准规定的0.15；9个样品P₂O₅含量大于5.00%，含量范围为5.38%~14.04%，计算重复性限为0.32，因此方法的精密度良好。

3.2.9 TiO₂测定方法的精密度评估

37个样品的TiO₂含量均小于1.00%，含量范围为0.00%~0.55%，计算重复性限为0.03，小于煤灰标准规定的0.10，因此方法的精密度良好。

3.2.10 SO₃测定方法的精密度评估

选取了18个样品进行了SO₃测定，有14个样品SO₃

含量小于5.00%，含量范围为0.60%~4.15%，有4个样品SO₃

含量大于5.00%，含量范围为5.56%~7.04%。当SO₃

不大于5.00%时，重复性限为0.08，小于煤灰标准规

定的0.20；当SO₃大于5.00%时，4个测值的重复测定差均小于煤灰标准规定的0.30，因此方法精密度良好。

4技术总结及项目创新

该研究项目以GB/T 1574—2007《煤灰成分分析方法》为基础，参照并结合欧盟标准“DD CEN /TS15290：2006 Solid Biofuels-Determination of major elements”，研究固体生物质燃料灰成分的测定方法，主要研究成果体现于以下几个方面。

(1)针对固体生物质燃料的特点，确立了测定固体生物质燃料灰成分的灰化温度为550。

(2)考察了采用库仑滴定法测定固体生物质燃料中SO₃的可行性，结论为不可行。

(3)针对固体生物质燃料灰样中CaO、K₂O、P₂O₅高含量较多的情况，测定Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、P₂O₅ 6项时，将称样量由0.1g改为0.05g。

(4)对选取的测定方法(原子吸收法测定Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂

O，磷钼蓝分光光度法测定P₂O₅，硅钼蓝分光光度法测SiO₂

，氟盐取代EDTA络合滴定法测Al₂O₃，二安替比林甲烷分光光度法测TiO₂

，硫酸钡质量法测定SO₃)进行了精密度评估，结论为各测定方法的精密度良好，方法准确可靠。

该项目的创新之处在于，研究制定的《固体生物质燃料灰成分的试验方法》既考虑国内检验情况，又考察了国际上的相关标准，方法具有可操作性强又便于推广的特点，该项研究填补了国内在此方面研究领域的空白。

参考文献：

[1]GB/T 1574—2007，煤灰成分分析方法[S].

[2]DD CEN /TS15290：2006 Solid Biofuels-Determination of major elements[S].

[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/115917.html>