

生物质电站固体生物质燃料中氯含量的测定

陈伟¹, 张宏亮², 张吉范³, 梁汉贤¹, 钟丁平³, 李宇春⁴, 李薇⁵, 孙贯中⁵

(1.广东粤电湛江生物质发电有限公司, 广东湛江524099; 2.广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东广州510600; 3.广东科立恩环保科技有限公司, 广东广州510600; 4.长沙理工大学, 湖南长沙410015; 5.华北电力大学, 北京102206)

摘要: 为实现生物质电站固体生物质燃料中氯元素快速准确检测, 本文通过正交试验确定样品前处理的最佳试验条件, 明确色谱条

件, 建立了KOH碱熔-

离子色谱测定氯含量方法。氯离子的线性范围为1~100

mg·L⁻¹, 检出限为3.8mg·kg⁻¹

, 加标平均回收率为97.85%, 精密度为1.05%, 测定标准样品氯含量与标准值相符, 标准方法对比无显著性差异。结论: KOH碱熔法-离子色谱法测定氯含量具备良好的精密度和准确度, 可应用于生物质电站固体生物质燃料的检测。

随着世界化石燃料逐步枯竭, 环境问题日益严峻, 作为一种取之不尽的绿色可再生能源, 生物质能受到包括中国在内的世界各国高度重视。中国颁布了一系列生物质能发展政策和配套措施, 促使生物质能发电迅速发展, 目前我国生物质发电总装机容量为850万kW, 根据国家《可再生能源中长期规划》到2020年生物质电站装机容量要达3000万kW规模, 发展前景广泛^[1]。

氯是固体生物质燃料中有害成分

, 通常情况植物中积累的氯的浓度为0.2%~2.0%^[2]

。固体生物质燃料中Cl主要以KCl、NaCl、水合氯化镁(

MgCl₂·6H₂

O)等无机物的形态存在, 少量以有机物形式存在。Cl在燃烧和热解过程中主要以HCl气体的方式释放。HCl气体对锅炉会产生严重的腐蚀^[3], Cl₂

的形成则加速高温腐蚀, HCl还容易在电厂烟道的出口处形成露点腐蚀, 并且燃烧产物氯化氢释放到大气中形成酸雨引发环境问题。

目前氯离子方法有艾氏卡混合剂熔样-硫氢酸钾滴定法^[4-5]、高温燃烧水解-电位滴定法^[6]

、离子色谱法等, 艾氏卡混合剂熔样处理样品, 由于我国市售艾氏剂中水溶性氯含量较高很难满足生物质中氯测定要求^[7]。高温燃烧水解-电位滴定法是我国国标推荐方法, 测定原理是将固体生物质燃料试样在氧气和水蒸气混合流中燃烧和水解, 试样中氯全部转化为氯化物并定量地溶于水中。以银为指示电极, 银-氯化银为参比电极, 用标准硝酸银电位法直接滴定冷凝液中的氯离子, 根据标准硝酸银滴定溶液用量计算固体生物质燃料中氯含量。高温燃料水解-电位滴定法操作繁琐, 其利用电位突变来指示滴定终点, 影响因素较多, 如在滴定过程中生成的AgCl絮状沉淀容易沉积在银电极和双盐桥电极的测定端, 使测量池的电势值不能正确给出, 因而影响对终点的判断。离子色谱法(IC)是

^[8-10], 因此, 本文研究采用KOH碱熔-离子色谱法测定固体生物质燃料氯元素含量。

1 实验部分

1.1 样品制备与处理

1.1.1 样品制备 选用广东湛江生物质电厂固体生物质燃料: 玉米秸秆、桉树木质生物质、草类生物质、花生壳, 根据GB/T28730-2012方法^[11]

制备出小于0.5mm样品约20g, 全部通过0.5mm筛, 混匀, 达到空气干燥状态后装入样品瓶, 密封保存, 备用。

1.1.2 样品处理 称取一定量样品(精确到0.0002g)置于坩锅中, 加1.0g±0.1g氢氧化钾, 使其分布均匀, 放入高温电炉中低温灰化, 取出, 放冷。于坩锅中加20mL水, 溶解试样, 将此溶液转移至100mL容量瓶中, 用20mL水分数次洗涤坩锅, 并入容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀, 经0.45 μm微孔滤膜过滤后备用。空白同样处理。

1.2 仪器与试剂

离子色谱仪: Metrohm930离子色谱仪(瑞士万通公司); MetrosepA16-150色谱柱(150mm×4mm, 耐压20MPa), Metrohm858自动进样器进样, Metrohm853MCS二氧化碳抑制器; 分析天平: BP121S, 北京赛多利斯仪器有限公司; 超纯水仪: Milli-Q, 美国密理博公司; 高温电炉: 5E-MF6000, 长沙开元仪器有限公司。切割式粉碎仪: CM200, 北京格瑞德曼仪器设备有限公司。

氯离子标准溶液: 质量浓度1000mg·L⁻¹, 购于国家标准物质研究中心。

超纯水: 电导率小于1μS/cm; KOH: 优级纯, 临用前研碎。

植物生物质标准样品GBW07603, 购于国家标准物质研究中心。

1.3 试验方法

1.3.1 色谱分析条件

淋洗液: 7.5mMNa₂CO₃/0.75mMNaOH; 流速: 0.6mL·min⁻¹
; 进样体积: 20μL; 柱压: 0~20MPa; 柱温: 室温; 检测方式: 电导检测。

1.3.2 KOH碱熔法试验方法 KOH碱熔法提取生物质中氯, 选取生物质样品重量、灰化温度和灰化时间三个因素进行试验, 采用正交试验设计选用L₉(3⁴)正交试验表。

1.3.3 离子色谱试验方法 取等体积的试样溶液, 注入离子色谱仪中, 记录色谱图, 以色谱峰面积积分值进行定量。

按公式(1) 计算试样中氯的质量分数(%)

$$w = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: C —试液中氯浓度, 单位为毫克每升(mg·L⁻¹); C_0 —空白试验中氯浓度, 单位为毫克每升(mg·L⁻¹); V —试液体积, 单位为毫升(mL); m —试样质量, 单位为克(g)。

2 结果与讨论

2.1 KOH碱熔法试验条件正交试验结果

生物质中的氯以各种形态存在,
用KOH碱熔是让氯转化为CL-进行离子色谱测定^[12]

。选择玉米秸秆生物质样品开展正交试验, 对生物质样品重量(0.30g, 0.5g, 0.7g)、灰化温度(200 和500 、200 和550 、250 和550)和灰化时间(30min和10min、30min和30min、30min和50min)做3因素三水平正交试验, 试验结果见表1。

表1 KOH 碱熔法正交试验结果与分析

Table 1 Orthogonal test results and analysis of KOH alkali fusion method

序号	样品重量, g	灰化温度, °C	灰化时间, min	CL 含量, mg · kg ⁻¹
1	0.3	200°C 和 500°C	30min 和 10min	326.29
2	0.3	250°C 和 550°C	30min 和 30min	323.68
3	0.3	200°C 和 550°C	30min 和 50min	301.94
4	0.5	200°C 和 500°C	30min 和 30min	336.26
5	0.5	250°C 和 550°C	30min 和 50min	295.98
6	0.5	200°C 和 550°C	30min 和 10min	361.25
7	0.7	200°C 和 500°C	30min 和 50min	319.88
8	0.7	250°C 和 550°C	30min 和 10min	319.26
9	0.7	200°C 和 550°C	30min 和 30min	340.67
均值 K1	317.30	327.48	335.60	
均值 K2	331.16	334.62	333.54	
均值 K3	326.60	312.97	305.93	
极差 R	41.58	64.95	89.01	

从表1可知，影响KOH碱熔法提取生物质中氯的最大影响因素是灰化时间，其次是灰化温度，温度和时间决定了提取生物质中氯的效率。采用两段式灰化目的是避免生物质样品高温爆燃，样品溅出坩埚从而导致氯损失。研究结果表明最佳碱熔试验条件为生物质样品重量0.5g，灰化温度为200 和550 ，灰化时间30min和10min。

2.2 色谱条件

本文采用7.5mM Na₂CO₃+0.75mM NaOH作为淋洗液，并使用二氧化碳抑制器。总运行时间32min，其中氯离子在8min出峰。碳酸盐淋洗液经过抑制器抑制后转变为碳酸，会有部分电离出H⁺和CO₃。而OH⁻淋洗液经过抑制器抑制后转变为水，这样背景电导低，灵敏度高。使用二氧化碳抑制器可将样品中的甲酸、乙酸等小分子的有机酸有效分离，样品离子色谱图无干扰。

按最佳碱熔试验条件对玉米秸秆生物质样品进行提取氯元素，提取液连续11次进样，氯离子平均保留时间为7.91min，保留时间相对标准偏差为0.45%，峰面积相对标准偏差为0.547%。玉米秸秆生物质样品重复性试验氯离子色谱图和生物质标准样品(GBW07603)氯离子色谱图见图1和见图2。

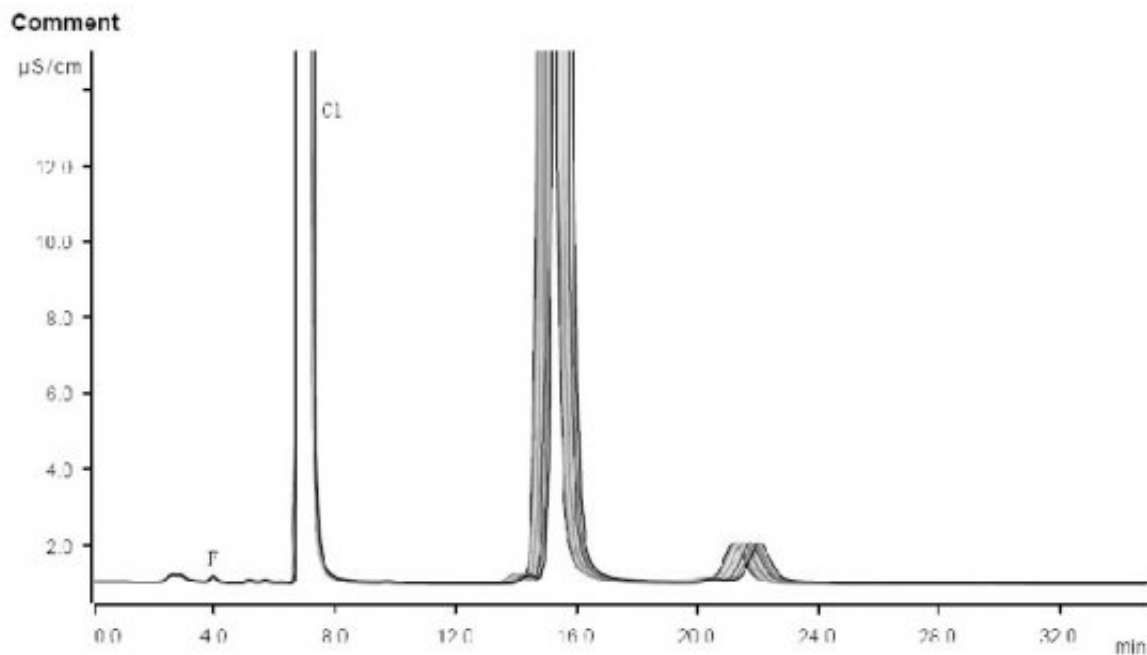


图1 氯离子重复性试验色谱图

Fig.1 Chromatogram of chloride ion repeatability test

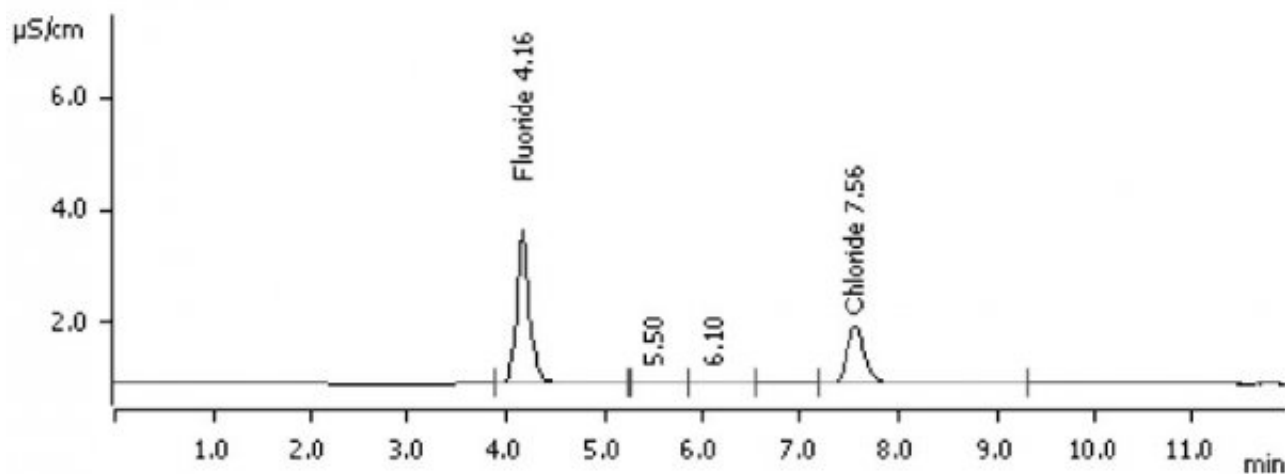


图2 植物生物质标准样品溶液氯离子色谱图

Fig.2 Chloride ion chromatogram of standard
sample solution of plant biomass

从图1和图2中可以看出，氯离子色谱图具备较好的峰形和适当的保留时间，没有水负峰对氯离子干扰。

图3是桉树木质生物质样品氯离子色谱图。

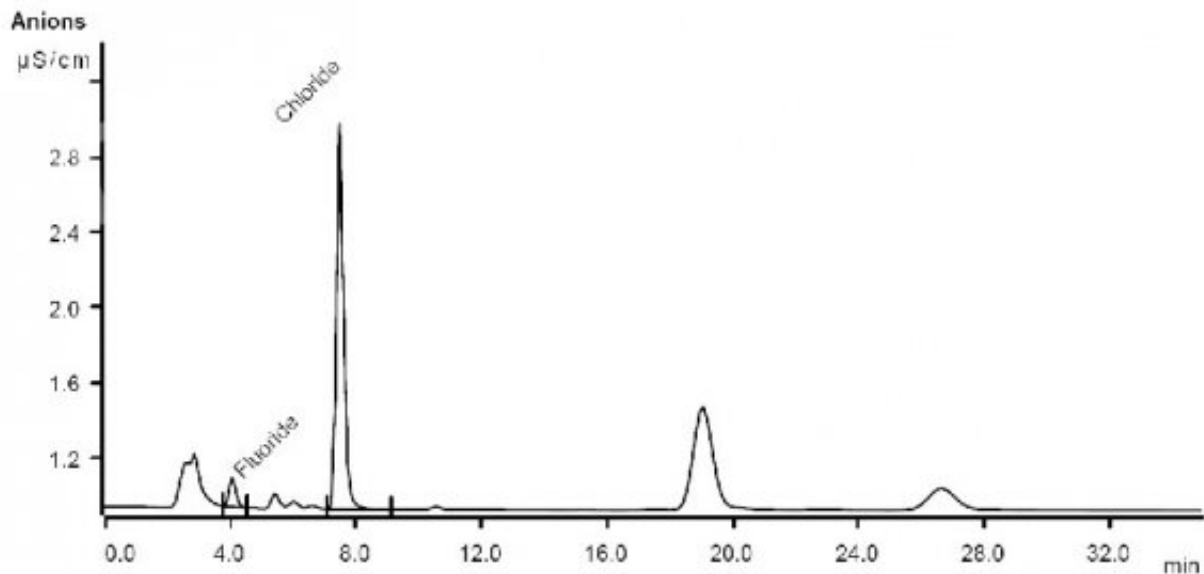


图 3 桉树木质生物质样品氯离子色谱图

Fig.3 Chloride ion chromatogram of Eucalyptus
biomass samples (Cl^- : $2.10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

从图3桉树样品氯离子色谱图中可以看出，样品中还有其他阴离子，如硝酸根离子、硫酸根离子，但分离彻底，不影响氯出峰。

2.3线性方程与检出限

将氯离子标准溶液($1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

)配制成不同浓度氯($1, 5, 10, 20, 40, 60, 100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

)工作标准溶液，在选定的色谱条件下分析氯工作标准溶液，以氯的浓度为纵坐标，峰面积为横坐标，绘制标准曲线，见图4。

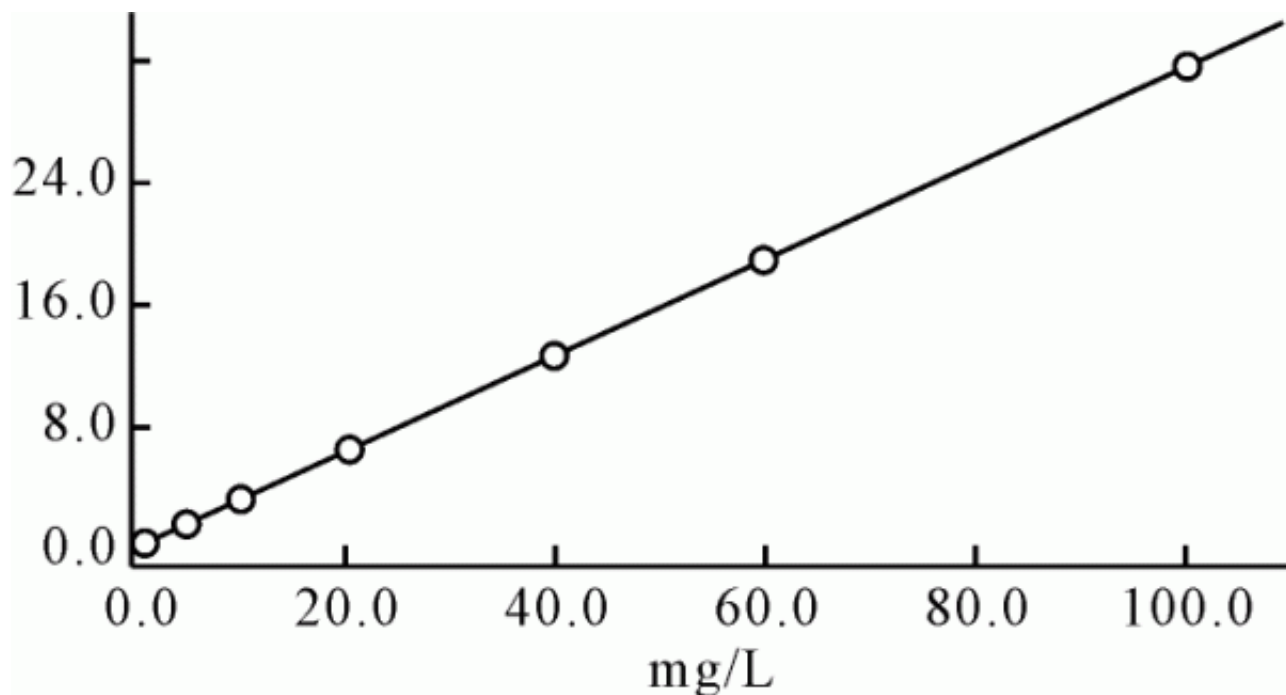


图 4 氯工作标准溶液曲线

Fig.4 Working standard solution curve

结果表明，1 ~ 100mg · L⁻¹范围内氯浓度x(mg · L⁻¹)与峰面积Y(μ S.min)有良好的线性关系，线性回归方程为Y=0.0156235x-0.109402，相关系数0.9999，相对标准偏差1.56%。

重复 7 次空白试验, 计算平行测定的标准偏差 S, 按公式 (2)^[13] 计算氯离子检出限 MDL 为 0.019mg · L⁻¹。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad \text{公式 (2)}$$

当样品取样量为0.5g，定容至100mL，则最低检出量为3.8mg · kg⁻¹。增加称样量和减少定容体积可提高样品的检出限^[14]。

2.4方法精密度与准确度

采用植物生物质标准样品(GBW07603)评价本方法的精密度和准确度。GBW07603标准样品的标准值为1.92%。

2.4.1方法精密度

在最佳前处理条件下对植物生物质标准样品GBW07603提取氯，用选用的色谱条件重复测定6次，结果见表2。

表 2 植物标准物质 GBW07603 中氯测定结果

Table 2 Determination of chlorine in plant standard substance GBW07603

次数	重复试验次数						统计结果		
	1	2	3	4	5	6	平均值 $\bar{x}$	标准偏差 S_x	RSD, %
氯含量, %	1.92	1.91	1.88	1.92	1.89	1.88	1.90	0.02	1.05

植物标准物质氯测定结果相对标准偏差为1.05%，该结果在生物质中氯的测定方法规定的范围内，说明分析方法重复性较好。

2.4.2 方法准确度 计算氯测定结果平均值与

标准物质标准值之差： $\bar{d} = 1.90 - 1.92 = -0.02$

计算统计量 t_c ：

$$t_c = \frac{|\bar{d}| \times \sqrt{n}}{S_n} = \frac{0.02 \times \sqrt{6}}{0.02} = 2.45$$

查 t 临界值表得知 $t_{0.05,5} = 2.571$, $t_c < t_{0.05,5}$,
KOH 碱熔-离子色谱法测定的标准物质
GBW07603 中氯元素含量与标准值不存在显著性
差异,说明方法准确度高。

2.5加标回收试验

准确称取3种生物质样品各6份，分

别加入1mL浓度为500、1000、2500 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

的氯标准溶液，按照最佳前处理条件进行试验，根据样品中氯离子的已知含量和加入的氯离子含量计算其回收率，结果见表3。

表 3 样品加标回收试验 ($n=6$)

Table 3 Sample spiked recovery test ($n=6$)

样品	本底值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	添加量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	测定值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	回收率, %	RSD, %
木质生物质	1.295	1.0	2.272	98.22	1.96
草类生物质	2.649	2.5	5.048	96.19	1.38
花生壳	0.591	0.5	1.086	99.15	2.29

表3结

果表明三种

生物质样品加标回收率

在96.19 ~ 99.15%，平均加标回收率为97.85%，符合国家标准回收率范围^[15]，测试结果理想，方法准确。

2.6 KOH碱熔-离子色谱法与高温燃烧水解-电位滴定法对比试验

高温燃料水解-电位滴定法是国标GB/T30729-2014推荐方法。为验证KOH碱熔-离子色谱法准确性，开展本方法与国标推荐方法对比试验，取木质生物质样品6份，同时用两种方法测定氯含量，结果见表4。

表4 KOH碱熔-离子色谱法与高温燃烧水解-电位滴定法结果对比

Table 4 Comparison of the results of KOH alkali fusion ion chromatography with high temperature combustion hydrolysis potentiometric titration

样品编号	离子色谱法, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	高温燃烧水解-电位滴定法, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
1	1.20	1.35
2	1.26	1.29
3	1.28	1.33
4	1.35	1.37
5	1.33	1.30
6	1.31	1.28
平均值	1.29	1.32
标准偏差 $S, \%$	0.054	0.036

取 α 为 0.05, S_1 代表离子色谱法标准偏差, S_2 代表高温燃烧水解电位滴定法标准偏差, $F = S_1^2 / S_2^2 = 0.054^2 / 0.036^2 = 2.25 < F_{0.95}(5, 5) = 5.05$

可知两种方法的精密度无显著性差异，表明本方法可以替代国标推荐方法用于生物质样品氯测定，样品分析结果准确可靠。

3结论

在一定试验条件下固体生物质燃料与KOH高温反应，然后用离子色谱法测定提取液中氯含量，样品溶液在 $1 \sim 100 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

范围内呈良好线性关系，线性回归方程为 $Y = 0.0156235x - 0.109402$ ，相关系数0.9999，加标平均回收率为97.85%，精密度为1.05%，标准样品测定结果合格，标准方法对比无显著性差异，证明KOH碱熔法-离子色谱法方法精密度和准确度较高。该方法操作简单、重复性好、准确度高，可应用于生物质电站固体生物质燃料中氯的测定。

参考文献：

[1]宋景慧，湛志刚，马晓茜，等，生物质燃料发电技术，1版[M].北京：中国电力出版社，2013：11-12.

[2]Werkelin J, Skrifvars BJ, Zevenhoven M, et al. Chemical forms of ash—forming elements in wood—biomass fuels[J]. Fuel, 2010, (89): 481-493.

[3]黄阳波，张宏亮，朱浩，等.水浸取-

离子色谱法测定固体生物质燃料中氯含量的研究[J].可再生能源，2014，32(11)：1742-1745.

[4]煤中氯的测定方法，GB/T3558-2014[S].2014.

[5]李海燕，汤治，杨秋燕.艾氏卡熔样与氧弹分解预处理方式检测煤中氯含量的比较分析[J].浙江电力，2014，9：53-55.

[6]乔柱，姜郁，王恒，等.高温燃烧水解-离子色谱法同时测定煤中氟和氯[J].煤质技术，2015，(1)：6-9.

[7]史明志.固体生物质燃料氯含量测定中样品处理方法研究[J].煤质技术，2009，(6)：36-42.

[8]Li S W，Yu H，Ma Y J. Rapid determination of trifluoromethanesulfonate and p-toluenesulfonate by ion-pair chromatography using a reversed-phase silica-based monolithic column：application to the analysis of ionic liquids[J].Chromatographia，2011，74(11-12)：759-765.

[9]索卫国，郭磊，廖堃，等，碱熔离子色谱法同时测定烟叶中氯和硫的含量[J]，中国烟草学报，2011，17(6)：1-3.

[10]李朦，于泓，刘峰.离子色谱法-间接紫外检测离子液体中三种含氟酸根阴离子[J].化学研究与应用，2015，27(3)：251-255.

[11]固体生物质燃料样品制备方法，GB/T28730-2012[S].2012：1-9.

[12]孙翠香，黄赛花，毕鸿亮，等.碱熔-离子色谱法同时测定植株中氯和硫的含量[J].光谱实验室，2007，24(4)：583-586.

[13]环境监测、分析方法标准制修订技术导则，HJ168-2010[S].2010：12-13.

[14]固体生物质燃料中氯的测定方法，GB/T30729-2014[S].2014：7.

[15]实验室质量控制规范：食品理化检测，GB/T27404-2008[S].2008：26.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/136851.html>