

固体生物质燃料检验方法技术研究报告

固体生物质燃料中 氯的测定方法研究

GUTI SHENGWUZHI RANLIAOZHONG
LV DE CEDINGFANGFA YANJIU

史明志 著



煤炭工业出版社

固体生物质燃料检验方法技术研究报告

固体生物质燃料中氯的测定 方 法 研 究

史明志 著

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

固体生物质燃料中氯的测定方法研究/史明志著. --北京:
煤炭工业出版社, 2011

ISBN 978 - 7 - 5020 - 3807 - 6

I. ①固… II. ①史… III. ①固体燃料: 生物燃料 -
燃烧法(空气净化) - 研究 IV. ①TK6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 036474 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
网址: www.cciph.com.cn
煤炭工业出版社印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*
开本 787mm × 960mm¹/₁₆ 印张 5¹/₂
字数 57 千字

2011 年 4 月第 1 版 2011 年 4 月第 1 次印刷
社内编号 6617 定价 16.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换

摘 要

本项目的研究目标是：建立一个适用于固体生物质燃料特征的准确可靠的氯的测定方法。

本项目研究了氧弹燃烧法、艾氏剂灼烧法、水溶液直接浸取法、高温燃烧水解法 4 种样品前处理方法，选择高温燃烧水解法作为固体生物质燃料样品的前处理方法。分析比较了离子色谱法、硫氰酸钾滴定法和电位滴定法的优劣和对我国实验室的适用性，以 Ag—AgCl 电位滴定法作为固体生物质燃料样品中氯的分析方法，并确定了其试验条件。

本方法氯的测定结果的精密度评估，重复性限为：氯含量小于 0.5% 时，重复性限 $r = 0.010\%$ ，氯含量大于 0.5% 时， $r = 0.030\%$ 。

本项目的创新点：提出了适用于固体生物质燃料特性的氯的测定方法——高温燃烧水解法—电位滴定法，填补了国内空白。该方法比欧盟技术规范 DD CEN/TS 15289—2006 的方法所需仪器设备和操作程序简单、测定速度快，测定结果稳定、自动化程度高；方法的精密度在氯含量大于 0.1% 部分优于欧盟标准。

关 键 词

固体生物质燃料中氯 氯测定方法 高温燃烧水解 电位滴定

目 录

1	研究目的和意义	1
2	国内外研究概况及国内存在的问题	2
3	研究内容	4
3.1	试验样品的前处理方法研究	4
3.2	对经过前处理的样品进行准确测定方法的 研究	5
4	试验结果及分析	6
4.1	样品前处理方法研究	6
4.1.1	氧弹燃烧法	6
4.1.2	艾氏剂灼烧法	8
4.1.3	溶液直接浸取法	9
4.1.4	高温燃烧水解法	10
4.1.5	小结	12
4.2	高温燃烧水解—电位滴定法研究的试验程序和 统计分析方法	13
4.2.1	基本试验程序	13
4.2.2	试验数据统计分析方法	14
4.3	高温燃烧水解—电位滴定法第一阶段试验 研究	17
4.3.1	烧失量试验——燃烧过程中样品质量损失	

与氯元素损失的相关性考察	17
4.3.2 溶液中氯离子含量和溶液总体积对滴定 准确度的影响	19
4.3.3 0.5 g 和 0.25 g 称样量对氯测定结果影响 和石英管中氯残留情况试验	21
4.3.4 恒温带温度对样品中氯含量测定结果的 影响试验	27
4.3.5 进样方式对氯测定结果的影响初步试验	29
4.3.6 水蒸气蒸发量对氯回收完全的影响	31
4.3.7 氧气流量对样品完全燃烧的影响	32
4.3.8 石英反应管的腐蚀情况	33
4.3.9 高温燃烧水解—电位滴定法第一阶段 试验研究小结	33
4.4 高温燃烧水解—电位滴定法第二阶段试验 结果与分析	34
4.4.1 500 mL/min 和 700 mL/min 两种氧气 流量对比试验	34
4.4.2 (0.2 ± 0.01) g 和 (0.1 ± 0.01) g 称 样量对比试验	37
4.4.3 两种进样方式对比试验	43
4.4.4 (1050 ± 10) °C 和 (1100 ± 10) °C 两种 恒温带温度对比试验	44
4.4.5 (0.1 ± 0.01) g 和 (0.100 ± 0.005) g 称 样量的精密度对比试验	53
4.4.6 方法的精密度评估试验	57
4.4.7 高温燃烧水解—电位滴定法第二阶段	

试验研究小结	64
5 试验方法的确立	65
6 技术总结和创新点	66
6.1 技术总结	66
6.2 创新点	68
 附录 固体生物质燃料中氯的测定方法	 69
参考文献	77

1 研究目的和意义

作为可再生能源——固体生物质燃料的资源范围非常广泛，一般来说是纤维素类废弃物、能源植物。其中废弃物包括农业生产副产物（如秸秆、玉米芯、稻壳等）、原木采伐及木材加工剩余物（如树枝、树皮、锯末、树叶等）、农副产品加工的废弃物、人畜粪便、水生植物等。其氯元素的含量范围较大，为 0 ~ 3%，氯主要以氯离子的形态存在，可能有少量的氯是与生物质的有机质结合而存在。测定固体生物质燃料中氯的意义在于：a) 固体生物质燃料中氯含量的高低，反映出钾钠钙等元素含量的高低；b) 固体生物质中氯、钾、钙作为主要的有害元素，会造成气化、发电设备运行故障，严重腐蚀设备，降低发电效率，在气化中氯导致催化剂中毒，氯化氢释放到大气中会形成酸雨，引发环境问题。因此，需要研究固体生物质燃料中氯的测定方法，为固体生物质燃料利用的科研和生产提供准确数据，变有害元素为有利利用提供支持。

2 国内外研究概况及国内存在的问题

目前,国际上部分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。国际标准化组织和我国都还未建立成熟的、现行有效的检验方法和相关标准。欧盟已发布 DD CEN/TS 15289—2006《固体生物质燃料中全硫和氯测定方法》技术规范——研究草案,试图在欧共体国家试用后形成正式的标准或技术规范。其在我国是否适用,需要研究。

我国由于无固体生物质燃料检验方法和标准可依,目前对于固体生物质燃料的检验大多参照煤炭的检验方法,其中氯的检验参照 GB/T 3558《煤中氯的测定方法》。

目前国内外正在使用的固体燃料中氯的测定方法(包括煤中氯的测定方法)见表 1。

虽然固体生物质燃料和煤炭都是固体燃料,固体生物质燃料的特性和检验方法与固体矿物燃料——煤炭的特性和检验方法有许多相似之处,但由于它们在结构和成分组成上有明显的差异,煤炭特性检验方法不能完全适用于固体生物质燃料的检验。特别是氯,固体生物质燃料中氯含量大多比煤中氯含量高许多,含量范围也宽许多,加之生物质燃料密度小、挥发分高、易爆燃,所以需对当前的试验方法进行深入研究,寻求适宜的试验条件,才能建立一个专用的、适用于固体生物质燃料的氯测定方法。

表 1 目前国内外正在使用的固体燃料中氯的测定方法

测定样品	固体生物质燃料		煤	
方 法	氧弹中燃烧—离子色谱法 (DD CEN/TS 15289—2006)		高温燃烧水解—电位滴定法 (GB/T 3558—1996 方法 A)	艾氏剂熔样—硫氰酸钾滴定法 [GB/T 3558—1996 方法 B ISO 587 : 1997 (E)]
			氧弹中燃烧—氯离子选择法 (ASTM : D 4208—02, 2007)	
样品处理方法	方法 A: 氧弹燃烧法 方法 B: 密闭容器消解酸溶法		高温燃烧水解法	艾氏剂灼烧法
			氧弹中燃烧	
测定方法	离子色谱法		电位滴定法	硫氰酸钾滴定法
表示结果单位	mg/kg		%	
重复性限	$Cl_d \leq 500 \text{ mg/kg}$	50 mg/kg	GB/T 3558—1996	
	$Cl_d > 500 \text{ mg/kg}$	平均结果的 10%	$Cl_{ad}, \%$	0.010%

3 研 究 内 容

固体物料元素分析方法中关键的两个步骤即为样品的前处理和被测元素的定量测定。因此本项目将分两个阶段进行研究。第一阶段：试验样品的前处理方法研究；第二阶段：选定分析方法的试验条件研究。总目的是使样品中的氯全部转化为适宜测定的形态，然后被准确测定。

3.1 试验样品的前处理方法研究

由表 1 得知，当前用于固体燃料样品前处理的方法有：氧弹燃烧法，密闭容器消解酸溶法，高温燃烧水解法和艾氏剂灼烧法；另有资料表明，煤中的氯为水溶性，也可考虑直接用水浸取。根据我国国情和仪器设备状况，本研究拟对氧弹燃烧法、艾氏剂灼烧法、溶液直接浸取法和高温燃烧水解法 4 种样品处理方法进行试验，探索目前国内外各种固体燃料中氯的测定方法中的样品处理方法对我国固体生物质燃料中氯测定的适用情况，以选择合适的样品处理方法。

以上 4 种样品前处理方法中，高温燃烧水解法为研究的主要对象，其内容包括以下试验条件的研究：①称样量影响试验；②进样方式影响试验；③高温带温度影响试验；④氧气流量影响试验；⑤水蒸气发生量影响试验。

3.2 对经过前处理的样品进行准确测定方法的研究

从表 1 还可看出, 目前用于测定固体燃料中氯的分析方法有离子色谱法、电位滴定法和硫氰酸钾滴定法。其中, 离子色谱法需要较昂贵的专门仪器设备, 我国大多数实验室都没有, 且操作程序比较复杂; 硫氰酸钾滴定法需较复杂的、繁琐的样品前处理过程; 电位滴定法所需仪器设备简单, 样品前处理程序简单, 测定速度较快速, 可人工操作, 也可自动进样、自动滴定, 易实现自动化。目前, 电位滴定法已成为我国煤中氯测定的主要分析方法, 是国家标准 GB/T 3558 煤中氯的测定方法中的首选方法。因此, 本项目研究选定电位滴定法作为研究对象。

总之, 通过对样品前处理和准确测定方法的试验条件研究, 提出适用于固体生物质燃料中氯测定的最佳试验条件和方法, 为制定方法标准奠定基础。

4 试验结果及分析

本研究所用分析试样为粒度 $<1\text{ mm}$ 、均匀的空气干燥基固体生物质燃料样品。

4.1 样品前处理方法研究

4.1.1 氧弹燃烧法

氧弹燃烧法处理样品的基本步骤是：准确称取 1 g 分析试样于坩埚内，放入氧弹中，在氧弹中放入一定量的水，向氧弹内缓慢充入氧气至氧弹内压力达到 $2.8\sim3.0\text{ MPa}$ ，然后将其放入热量计中。点燃试样，直至燃烧完全。称样前和燃烧完全打开氧弹后，用去离子水清洗盛样品的坩埚，清洗氧弹内壁和氧弹电极。燃烧试验结束后，给氧弹缓慢放气，将氧弹内溶液转移到 100 mL 容量瓶中，总体积控制在 $80\sim90\text{ mL}$ ；加水稀释至 100 mL 。之后，用单标线移液管吸取原液 10 mL （含量低于 0.1% 的样品，吸 20 mL ），置于 200 mL 烧杯中，按 GB/T 3558 的方法处理烧杯中溶液（4.2.1），然后进行电位滴定。

选用2个氯含量适中的样品，分别用两种型号的量热仪 A 和 B，用氧弹燃烧法分解样品，然后用电位滴定法测定氯含量；每一样品重复测定 $2\sim4$ 次。将其结果与用高温燃烧水解—电位滴定法的测定结果进行比较，比较结果见表2。

表2的实验结果表明：

表2 氧弹燃烧法与高温燃烧水解法分解样品结果比较

样 号	分解样品方法	$Cl_d/\%$				Cl_d 平均值/ %
		测 定 次 数				
		1	2	3	4	
081653	氧弹法（量热仪 A）	0.322	0.329	0.326	0.333	0.328
	高温燃烧水解法	0.337	0.340	0.335	0.322	0.334
090106 玉米秆	氧弹法（量热仪 B）	0.763	0.851			0.807
	高温燃烧水解法	0.933	0.981			0.957

(1) 使用量热仪 A 用氧弹燃烧法分解样品时:

① 两种分解样品方法的测定结果比较接近;

② 在对多个样品进行试验时, 在不喷燃的情况下, 在打开氧弹时, 几乎所有的试验氧弹壁上都附着有未被燃烧的黑色挥发物;

③ 在对多个样品进行试验时, 在包纸的情况下, 经常因为较严重的喷燃导致试验无法进行, 试验的成功率比较低。

(2) 使用量热仪 B 用氧弹燃烧法分解样品时:

① 该进口仪器喷燃、挥发物不完全燃烧的几率较小;

② 因为氧弹的结构原因, 燃烧试验结束后给氧弹放气时, 带出一些液滴, 导致回收液损失, 而使结果偏低。

综合仪器 A 和 B 的试验分析结果, 用欧盟技术规范 DD CEN/TS 15289—2006 提供的氧弹法分解样品方法对量热仪的型号和氧弹的结构要求比较高, 不是所有的量热仪都适合做固体生物质燃料中氯的测定, 我们也不具备离子色谱仪, 因此暂时放弃该方法的研究。

如果有既能使固体生物质燃料顺利地完全燃烧, 又能在氧弹

放气时不损失样品溶液的氧弹量热仪，对灰分低的固体生物质燃料，氧弹法分解样品不失为一种分解样品的好方法，以后条件具备时再做研究。

4.1.2 艾氏剂灼烧法

艾氏剂灼烧法处理样品的基本步骤是：将煤样和艾氏卡混合剂混合，于室温下放入马弗炉中缓慢升温至 $(680 \pm 20)^\circ\text{C}$ 灼烧 3 个小时，将氯转化为氯化物。然后进行后续测定。艾氏剂熔样—硫氰酸钾滴定法是成熟的测定固体燃料中氯的方法。理论上分析，艾氏剂与试验样品混匀后在高温下灼烧，可以将固体样品中各种形态的氯转化为可溶性氯离子，被溶液定量浸取，是一种经典的样品处理方法。但近年来发现我国市场上销售的艾氏剂中氯的空白值很高，可能影响最终的试验结果。故能否采用这个方法，需首先对艾氏剂中氯含量进行测定。

从两个不同的试剂瓶中分别称 0.2 g 艾氏剂，置于 200 mL 烧杯中，加 20 ~ 30 mL 热水，充分搅拌，使氯溶解；通过中速定性滤纸过滤，用水洗涤沉淀，直到无氯离子为止（用 1% AgNO_3 检验），滤液体积控制在 (140 ± 10) mL，按 GB/T 3558 的要求处理溶液，进行电位滴定。两瓶艾氏剂中的氯含量测定数据见表 3。

表 3 艾氏剂中水溶性氯含量测定表

瓶 号	20031116-1-1	20031116-1-2	20031116-2-1	20031116-2-2
氯含量/%	0.225	0.206	0.223	0.235

表 3 试验结果表明：所测试的艾氏剂中，水溶性氯含量较高，所测样品平均值为 0.222%。测煤中氯时艾氏剂总用量为 5 g，

则空白中总氯含量达 $5 \times 0.222\% = 0.0111 \text{ g}$ 。而固体生物质燃料中氯以较高的 2% 计、称样量为 1 g 时,计其总氯量为 0.02 g;空白值将为样品中氯含量的 1/2 以上。且大部分固体生物质燃料样品中氯含量都在 1.5% 以下,空白值所占比例将更大。显然,当前我国市售的艾氏剂很难满足固体生物质燃料中氯测定方法的要求,故目前暂不考虑使用艾氏剂灼烧法处理样品。

4.1.3 溶液直接浸取法

有文献表明,固体生物质燃料中,氯主要以水溶性氯离子形式存在。本项目对其进行稀硫酸浸取和水浸取试验,考察两种方法可否定量回收固体生物质燃料样品中的氯,以确定可用此法进行样品的前处理。

选取不同种类,氯含量为低、中、高的固体生物质燃料样品 9 个进行稀硫酸溶液直接浸取法试验。称取 1 g 分析试样(称准至 0.0002 g)于烧杯中,加 5 mL (1 + 23) (v + v) 稀硫酸、50 mL 去离子水,盖上表面皿,在电热板上缓慢加热到微沸,保持 30 min。取下,冷却至室温后过滤,用 200 mL 容量瓶接收滤液 180 mL 左右,定容。吸取母液 20 mL 于 200 mL 的烧杯中,按电位滴定法要求处理烧杯中溶液,进行电位滴定,测定浸取液中氯含量,并将其换算为试样中的质量百分数。同时测定试剂空白值和试样的分析水。

去离子水浸取试验:除了不加稀硫酸,其余操作同稀硫酸浸取试验。

另外,用经改进的高温燃烧水解—电位滴定法测定这 9 个样品的氯含量,以其作为结果比较的基础。

两种溶液浸取法的氯测定结果和高温燃烧水解—电位滴定法的测定结果见表 4。

表 4 稀硫酸浸取、去离子水浸取和高温燃烧水解处理样品结果比较

序号	样 号	品 种	稀 H_2SO_4 浸取 $\text{Cl}_d/\%$	去离子水浸取 $\text{Cl}_d/\%$	高温水解 $\text{Cl}_{d\text{H}_2\text{O}}/\%$
1	090564	木屑	0.005	0.020	0.008
2	081420	杨树皮	0.009	0.015	0.034
3	090107K14	芦苇	0.180	0.182	0.184
4	090590	木屑	0.301	0.323	0.333
5	090567	稻秸秆	0.582	0.607	0.577
6	090106K17	向日葵	0.840	0.869	0.873
7	090464	稻草	1.149	1.154	1.179
8	090566	麦秸秆	1.239	1.246	1.236
9	081602	麦草 0.5	0.847	0.836	0.848
平 均 值			0.572	0.584	0.586

表 4 试验结果表明：所选的 9 个不同的固体生物质燃料样品中，氯绝大部分是以水溶性氯离子的形式存在；两种溶液浸取样品所得氯测定值与高温燃烧水解法的测定值相近，证明固体生物质燃料中的氯大部分溶于稀硫酸和去离子水中。

但该方法需煮沸溶液，而在煮沸溶液过程中，纤维素和半纤维素类生物质部分发生水解，导致过滤比较困难；同时部分水解物可透过滤纸，使滤液浑浊，会对滴定终点形成干扰。表 4 数据也证明了这一点，即溶液直接浸取法结果与高温水解法结果比较，有时偏低，有时偏高，其差异有不少大于方法的精密度。因此，本研究不考虑用溶液直接浸取法处理样品。

4.1.4 高温燃烧水解法

高温燃烧水解法处理样品（基本试验程序见 4.2.1）已由前