

一种 NGD 脱硫用粉煤灰 f-CaO 含量测定方法

李 婷^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 节能工程技术研究分院,北京 100013; 2. 煤炭资源开采与环境保护国家重点实验室,北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

摘要:为探索一种 NGD 脱硫用粉煤灰脱硫活性的快速评价方法,采用蔗糖浸取 EDTA 滴定法对几种灰样中的 f-CaO 含量进行测定。在测试煤种和工况下,锅炉燃烧得到的纯粉煤灰 f-CaO 含量约为 7%,分别加入 0.5% 和 1% 熟石灰后灰样中 f-CaO 含量增加为 7.43% 和 7.89%。滴定结果与计算值一致。通过脱硫效果测试发现,样品的脱硫效率与其 f-CaO 含量的趋势一致。该测试方法得到的数据可靠且操作简单。作为评价 NGD 用粉煤灰脱硫活性的辅助手段,本方法具有很强的实用价值。

关键词:粉煤灰;脱硫活性;蔗糖-EDTA 络合滴定法;高倍率灰钙循环脱硫

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)04-0042-03

Determination of f-CaO content in fly ash for NGD desulfurization

LI Ting^{1,2,3}

(1. Coal Science and Technology Research Institute, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China; 3. Energy State Key Laboratory of Coal Efficient Utilization and Energy-Saving Equipment, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to evaluate the desulfurization activity of fly ash rapidly which was used for NGD desulfurization, the content of f-CaO in several fly ash samples were determined by sucrose extraction and EDTA titration method. Under certain conditions, the content of f-CaO of pure fly ash was about 7%. As 0.5% and 1% slaked lime were added to the ash, the content of f-CaO increased to 7.43% and 7.89%. The titration results were close to the calculated values. Through the desulfurization effect test, the desulfurization efficiency of the sample was consistent with the f-CaO content. The operation was simply. As an auxiliary means to evaluate the desulfurization activity of fly ash used in NGD desulfurization, the method had strong practical value.

Key words: fly ash; desulfurization activity; sucrose EDTA complex titration method; NGD desulfurization

0 引 言

高倍率灰钙循环脱硫^[1-2] (No Gap Desulfurization, 以下简称 NGD 脱硫) 是将锅炉燃烧产生的粉煤灰直接作为脱硫剂使用, 利用其中的碱性组分, 在潮湿降温的环境下与烟气中 SO₂、SO₃、HCl 等酸性气体发生反应后脱除。由于其他碱性氧化物含量较少, 钱玲等^[3]、陆靓燕等^[4]、李婷等^[5] 认为起脱硫作用的主要是粉煤灰中活性氧化钙及氢氧化钙 (简称 f-CaO), 因此 f-CaO 含量测定是评价粉煤灰脱硫活性的重要手段。为保证脱硫效果, 粉煤灰中 f-CaO

含量不能太低, 在 10% 左右。目前国内涉及样品氧化钙含量及活性测定方法主要有以下几种: 乙二醇法^[6-8], 主要用在建材行业, 适用电站锅炉粉煤灰游离氧化钙含量测定, CaO 的测定范围较窄 (0.01% ~ 3.50%)。冶金行业一般采用盐酸络合滴定法^[9-10] 测石灰石、白云石氧化钙含量, 但该方法测量范围要求氧化钙含量大于 25%。干法脱硫生石灰活性测定则采用如下方法^[11]: 在绝热反应器内, 测定 CaO 在水中发生消化反应放出热量的快慢, 即溶液温度升高的快慢程度。温度升高的速率与生石灰的活性有关, 温度升高的幅度越大说明有效生石灰的含量越

收稿日期: 2016-05-09; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.010

基金项目: 煤炭科学研究总院技术创新基金资助项目 (2014CX03)

作者简介: 李 婷 (1982—), 女, 山东菏泽人, 副研究员, 硕士, 主要从事煤粉工业锅炉烟气净化技术研发工作。E-mail: tingli_2008@126.com

引用格式: 李 婷. 一种 NGD 脱硫用粉煤灰 f-CaO 含量测定方法 [J]. 洁净煤技术, 2016, 22(4): 42-44, 72.

LI Ting. Determination of f-CaO content in fly ash for NGD desulfurization [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 42-44, 72.

高。周屈兰等^[12]在高钙粉煤灰烟气脱硫试验研究中,曾用盐酸滴定法对高钙粉煤灰中 f-CaO 的含量进行测定。笔者曾采用亚硫酸滴定法^[13]测定脱硫活性组分的含量,但这种方法得到的结果偏高,主要因为在溶液状态下,亚硫酸还溶解其他非脱硫活性物。高炉喷吹行业采用蔗糖浸取 EDTA 滴定法^[14]测定高炉渣中游离氧化钙的含量,测定质量分数为 0.5% ~ 30%。经对比,本文最终采用蔗糖-EDTA 滴定法对几种脱硫用粉煤灰的 f-CaO 含量进行测定,并对滴定结果进行分析。

1 测定对象

试验所涉及 4 种粉煤灰样均取自神东某锅炉房配套 40 t/h 煤粉锅炉的 NGD 脱硫装置。灰样 1 和灰样 2 分别为取自不同时间段,锅炉燃烧同一煤种产生的粉煤灰;向循环灰中均匀加入一定量的熟石灰得到灰样 3、灰样 4,两者的掺入量分别为 0.5% 和 1%。

2 测定试验

2.1 测定原理

用蔗糖溶液将粉煤灰中活性钙(氧化钙/氢氧化钙)有选择性的浸取出,游离氧化钙和氢氧化钙与蔗糖溶液反应生成溶解性很大的蔗糖钙,而粉煤灰样品中的硫酸钙、亚硫酸钙、硅酸钙、碳酸钙等其他钙盐不与蔗糖反应。

用 EDTA 滴定时,以三乙醇胺掩蔽铁、铝、锰等干扰元素,原因是三乙醇胺与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 等金属离子形成的络合物比这些金属离子与 EDTA 生成的络合物更稳定。

用氢氧化钠溶液调节溶液酸碱度, $\text{pH} = 12 \sim 13$ 时, Mg^{2+} 转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀析出,而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀与 EDTA 不反应,在该 pH 值下进行络合滴定,排除 Mg^{2+} 对 Ca^{2+} 测定结果的干扰。

钙羧酸指示剂在 pH 为 12.6 ~ 13,能与 Ca^{2+} 形成酒红色络合物,使溶液呈红色,而指示剂自身呈纯蓝色。当滴定开始后,随着乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的不断加入,溶液中的 Ca^{2+} 逐渐被滴定,接近计量点时,游离的 Ca^{2+} 被滴定完后,EDTA 则夺取与指示剂结合的 Ca^{2+} 使指示剂游离出来,溶液的颜色由红色变为蓝色,到达指示终点。

2.2 试剂及仪器

试剂:1+1 盐酸溶液,200 g/L 蔗糖溶液,1+1 三

乙醇胺溶液,200 g/L 氢氧化钠,10 g/L 氯化镁溶液,钙羧酸指示剂,氧化钙标准溶液,EDTA 标准滴定溶液。

主要仪器:酸式滴定管,容量瓶,烧杯,锥形瓶,移液管,电子天平,干燥箱,振荡器,布式漏斗,中速滤纸等。

2.3 试验步骤

1) 试剂制备

指示剂的制备:称取 0.1 g 钙羧酸指示剂(或钙羧酸钠),与 10 g 干燥氯化钠混合、研细,干燥后密闭保存。

氧化钙标准溶液的配制(1.00 mg/mL):称取约 0.446 2 g 预先经 105 °C 烘过 2 h 的碳酸钙,精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加入约 50 mL 水,盖上表面皿,沿杯口滴加 20 mL 盐酸,并加热使碳酸钙全部溶解。加热煮沸 1 ~ 2 min,溶液冷却至室温。移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀备用。

EDTA 标准滴定溶液配置及标定:称取约 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA 二钠)溶于 100 mL 水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水定容混匀后备用。移取 10 mL 氧化钙标准溶液于锥形瓶中,加入 10 mL 氢氧化钠溶液和少量的钙指示剂以 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。

2) 试样溶液配制

称取约 0.500 0 g 粉煤灰样,置于带塞的锥形瓶中,加入 50 mL 蔗糖溶液,于振荡器上振荡 30 min 后取下。

将悬浮液用布式漏斗过滤至烧杯中,并用蒸馏水多次洗涤滤渣,之后将滤液和洗涤液一并转入 250 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀以备用。

3) 氧化钙测定

用移液管移取 25.00 mL 试样溶液置于锥形瓶中,加入 2 ~ 3 滴氯化镁溶液、5 mL 三乙醇胺溶液,20 mL 氢氧化钠溶液,加 0.3 g 钙羧酸指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至由酒红色变纯蓝色为终点。平行制样滴定 3 次,取平均值。

4) 进行空白试验。

2.4 计算方法

1) 单位体积 EDTA 标准溶液相当于氧化钙的质量按式(1)计算

$$T = \frac{V_1 C}{V} \quad (1)$$

式中, T 为单位体积 EDTA 标准滴定液相当于氧化钙的质量, mg/mL; V 为滴定消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL; V_1 为移取氧化钙标准溶液的体积, mL; C 为氧化钙标准溶液的浓度, mg/mL。

2) 氧化钙质量分数按式(2)计算

$$w(\text{CaO}) = \frac{T(V - V_0)}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中, V_0 为滴定空白消耗 EDTA 标准滴定溶液体积, mL; m 为分取试样质量, g。

3 结果与讨论

分别对以上 4 种灰样进行灰成分分析及 EDTA 滴定试验, 计算得到试样中总含钙量(统一折算成 CaO 含量)及 f-CaO 质量含量, 结果见表 1。在 40 t/h NGD 脱硫装置上对测试用粉煤灰的脱硫效果进行测试, 结果见表 2。

表 1 灰样 CaO 及 f-CaO 含量

Table 1 Contents of CaO and f-CaO

测定样品	CaO 质量 分数/%	f-CaO 质量分数/%	
		滴定值	计算值
灰样 1	19.1	6.85	6.96*
灰样 2	14.9	7.07	6.96*
灰样 3	16.1	7.43	7.4***
灰样 4	20.5	7.89	8.0***

注: * 实测平均值; ** 计算公式为 $(6.96+0.5)/(100+0.5) \times 100=7.4\%$; *** 计算公式为 $(6.96+1)/(100+1) \times 100=8.0\%$ 。

表 2 不同灰样脱硫效果

Table 2 Desulfurization effect of different ash samples

测定 样品	进口 SO ₂ 浓度 (9% O ₂)/(mg · m ⁻³)	出口 SO ₂ 浓度 (9% O ₂)/(mg · m ⁻³)	脱硫效 率/%
灰样 1	354	113	68
灰样 2	385	129	66
灰样 3	385	36	91
灰样 4	377	0	100

注: 测试工况为脱硫反应器进口平均烟温 135 °C, 出口平均烟温 80 °C; 锅炉负荷 75%。

通过表 2 可以看到, 灰样 1 和灰样 2 的脱硫效率接近, 平均为 67%; 加入熟石灰后脱硫效率有所提高, 灰样 3 的脱硫效率为 91%, 循环灰样 4 后烟气中排放 SO₂ 浓度趋近于零。可见, 样品脱硫效率与其中 f-CaO 含量的变化趋势一致。这也从应用效果方面验证了该测试方法作为判定粉煤灰脱硫活性的手段是可行的。

4 结 论

1) 作为 NGD 脱硫剂, 粉煤灰中 f-CaO 含量是反应脱硫活性的关键因素。本文采用的蔗糖-EDTA 滴定测试法对几种灰样进行测试。在测试煤种和工况下, 锅炉燃烧得到的纯粉煤灰 f-CaO 含量约为 7%, 分别加入 0.5% 和 1% 熟石灰后灰样中 f-CaO 含量增加为 7.4% 和 8.0%。滴定结果与计算值接近。

2) 通过脱硫效果测试发现, 样品脱硫效率与其中 f-CaO 含量的变化趋势一致。

3) 试验结果证实, 本测定结果可靠, 且操作简单。为消除滴定过程中的人为误差, 后续还可考虑采用电位滴定仪进行滴定。作为评价 NGD 用粉煤灰脱硫活性的辅助手段, 该方法具有很强的实用价值。

参考文献 (References):

- [1] 冯现河, 尚庆雨, 王乃继, 等. 新型大容量高效煤粉蒸汽锅炉 [J]. 工业锅炉, 2013(2): 8-14.
Feng Xianhe, Shang Qingyu, Wang Naiji, et al. A new type of high capacity and high efficiency steam boiler [J]. Industrial Boiler, 2013(2): 8-14.
- [2] 罗伟, 何海军, 纪任山, 等. 高倍率灰钙循环耦合脱硫除尘技术研究 [J]. 煤化工, 2012(5): 73-75.
Luo Wei, He Haijun, Ji Renshan, et al. Research on high rate ash and calcium circulation coupling desulfurization and dust removal technology [J]. Coal Chemical Industry, 2012(5): 73-75.
- [3] 钱玲, 侯浩波. 简述粉煤灰在烟气脱硫方面的应用 [J]. 粉煤灰综合利用, 2005(2): 46-47.
Qian Ling, Hou Haobo. Application of fly ash in flue gas desulfurization [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2005(2): 46-47.
- [4] 陆靓燕, 陈延林, 鲍秀婷, 等. 粉煤灰对二氧化硫吸附性能的研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2007(1): 16-18.
Lu Liangyan, Chen Yanlin, Bao Xiuting, et al. Study on the adsorption performance of fly ash to sulfur dioxide Study on the adsorption performance of fly ash to sulfur dioxide [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2007, (1): 16-18.
- [5] 李婷, 肖翠微, 张鑫, 等. 粉煤灰在燃煤锅炉烟气脱硫中的应用 [J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 82-84.
Li Ting, Xiao Cuiwei, Zhang Xin, et al. Application of fly ash in flue gas desulfurization of coal-fired boiler [J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(5): 82-84.
- [6] DL/T 498—1992. 粉煤灰游离氧化钙测定方法 [S].
- [7] 张丽军. 用 f-CaO 测定仪快速测定粉煤灰中的游离氧化钙 [J]. 粉煤灰综合利用, 2012(5): 28-30.

(下转第 72 页)

化后,可以在较低的用量条件下获得更好的综合分选效果,微乳捕收剂 LY 和超声微乳捕收剂 ULY 的节油率分别达到 72.22% 和 73.96%。

3) 超声微乳捕收剂 ULY 和微乳捕收剂 LY 相比,在获得相似分选指标的情况下, ULY 的用量比 LY 低 50 g/t,说明采用超声作为微乳化方式所形成的更加细小的油滴,有利于提高分选效率,从而进一步降低微乳捕收剂耗量。

参考文献 (References):

[1] Polat M, Polat H, Chander S. Physical and chemical interactions in coal flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 72(1): 199-213.

[2] Tao D, Li B, Johnson S, *et al.* A flotation study of refuse pond coal slurry [J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 76(3): 201-210.

[3] Danielsson I, Lindman B. The definition of microemulsion [J]. *Colloids and Surfaces*, 1981, 3(4): 391-392.

[4] Hoar T, Schulman J. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle [J]. *Nature*, 1943, 152: 102-103.

[5] Ahmed H A, Drzymala J. Upgrading difficult-to-float coal using microemulsion [J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2012, 29(2): 88-96.

[6] 王运来, 李琳, 韩瑞, 等. 煤泥微乳捕收剂浮选性能试验研究 [J]. *选煤技术*, 2014(6): 9-11, 29.

Wang Yunlai, Li Lin, Han Rui, *et al.* Experimental research on micro-emulsion collector on coal flotation [J]. *Coal Preparation Technology*, 2014(6): 9-11, 29.

[7] 贺兰鸿, 解维伟, 郭美玲, 等. 新型微乳液在煤泥浮选中的应用研究 [J]. *煤炭工程*, 2011, 43(12): 97-99.

He Lanhong, Xie Weiwei, Guo Meiling, *et al.* Applied study on

new micro-emulsion to slime floatation [J]. *Coal Engineering*, 2011, 43(12): 97-99.

[8] 李涵. MECC 煤泥微乳捕收剂的制备与性能研究 [J]. *煤炭技术*, 2015, 34(7): 315-317.

Li Han. Resarch on prearation and property of MECC coal slime micro-emulsion collector [J]. *Coal Technology*, 2015, 34(7): 315-317.

[9] 李琳, 刘炯天, 王运来, 等. 阴-非离子表面活性剂微乳捕收剂的制备及应用 [J]. *煤炭学报*, 2014, 39(11): 2315-2320.

Li Lin, Liu Jiongtian, Wang Yunlai, *et al.* Preparation and application of anionic-nonionic surfactant microemulsified collector [J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(11): 2315-2320.

[10] Abismal I B, Canselier J P, Wilhelm A M, *et al.* Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, 6(1): 75-83.

[11] McClements D J. Principles of ultrasonic droplet size determination in emulsions [J]. *Langmuir*, 1996, 12(14): 3454-3461.

[12] Moussatov A, Granger C, Dubus B. Cone-like bubble formation in ultrasonic cavitation field [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, 10(4): 191-195.

[13] Allegra J, Hawley S. Attenuation of sound in suspensions and emulsions: theory and experiments [J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1972, 51(5): 1545-1564.

[14] McClements D J. Ultrasonic characterisation of emulsions and suspensions [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1991, 37(1/2): 33-72.

[15] Higgins D M, Skauen D M. Influence of power on quality of emulsions prepared by ultrasound [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1972, 61(10): 1567-1570.

[16] Kentish S, Wooster T, Ashokkumar M, *et al.* The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2008, 9(2): 170-175.

(上接第 44 页)

Zhang Lijun. Rapid determination of free calcium oxide in fly ash by f-CaO [J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2012(5): 28-30.

[8] 胡永安. 活性氧化钙含量企业标准测定方法的研究 [J]. *宿州学院学报*, 2011, 26(11): 61-64.

Hu Yongan. Study on standard method for determination of calcium oxide content in active calcium oxide [J]. *Journal of Suzhou University*, 2011, 26(11): 61-64.

[9] GB/T 3286.1—1988, 石灰石、白云石化学分析方法氧化钙量和氧化镁量的测定 [S].

[10] 刘立权. 干法脱硫用生石灰活性测定方法 [J]. *中国环保产业*, 2004(4): 34-35.

Liu Liqian. Method for determination of active lime for dry desulfurization [J]. *China Environmental Protection Industry*, 2004(4): 34-35.

[11] 王轶. NID 消化过程特点及生石灰活性的测定与分析 [J].

中国环保产业, 2006(8): 25-27.

Wang Yi. Activated determination and analysis of quicklime used in NID technology for slaking [J]. *China Environmental Protection Industry*, 2006, (8): 25-27.

[12] 周屈兰, 刘尧祥, 惠世恩. 高钙粉煤灰直接应用于烟气脱硫的试验研究 [J]. *动力工程*, 2007, 27(1): 117-121.

Zhou Qulan, Liu Yaoxiang, Hui Shien. Experimental study of FGD with fly ash containing high free CaO content directly [J]. *Journal of Power Engineering*, 2007, 27(1): 117-121.

[13] 李婷. NGD 脱硫用粉煤灰脱硫活性测定方法研究 [J]. *洁净煤技术*, 2015, 21(4): 85-86, 103.

Li Ting. Determination method of fly ash desulfurization activity of NGD desulfurization [J]. *Clean Coal Technology*, 2015, 21(4): 85-86, 103.

[14] CSM 08012004—2005, 高炉渣-游离氧化钙含量的测定-蔗糖浸取 EDTA 滴定法 [S].