

试验研究

# 钙基脱硫剂中钙化合物成分的分析

吴国华<sup>1</sup>, 张明慧<sup>2</sup>, 周觅<sup>3</sup>

(1. 杭州市萧山区卫生监督所, 浙江杭州 311201; 2. 浙江天蓝环保技术股份有限公司, 浙江杭州 311202; 3. 浙江省工业锅炉炉窑烟气污染控制工程技术研究中心, 浙江杭州 311202)

**摘要:** 脱硫剂的成分对其脱硫性能有很大影响, 如何准确测出钙基脱硫剂中钙化合物的组分和含量一直以来都是分析领域的一大难题。通过测定脱硫剂中的氧化钙、游离氧化钙和灼烧减量来确定其钙化合物的组分及含量, 经过反复验证, 结果表明, 该方法在测定钙基脱硫剂有效成分时, 是一种准确可行且适用范围广的方法。

**关键词:** 钙基脱硫剂; 钙化合物; 成分分析

中图分类号: O611.5 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2014)03-0015-03

## COMPONENT ANALYSIS OF CALCIUM COMPOUNDS IN CALCIUM-BASED DESULFURIZER

WU Guo-hua<sup>1</sup>, ZHANG Ming-hui<sup>2</sup>, ZHOU Mi<sup>3</sup>

(1. Hangzhou Xiaoshan District Agency for Public Health Inspection 2. Zhejiang Tianlan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311202, China; 3. Zhejiang Provincial Engineering Research Center of Industrial Boiler & Furnace Flue Gas Pollution Control, Hangzhou 311202, China)

**Abstract:** The component of desulfurizer had a great influence on the desulfurization performance. How to accurately measure the composition and content of calcium compounds in calcium-based desulfurizer was always a major problem in the analysis field. The composition and content of calcium compounds could be determined by measuring the calcium oxide, free calcium oxide and loss on ignition of desulfurizer. After repeated verification, the results showed that the method was accurate, feasible and widely applied in the determination of the effective component in calcium-based desulfurizer.

**Key word:** calcium-based sorbent; calcium compounds; component analysis

### 1 引言

钙基脱硫剂因来源广、价廉且脱硫效率高优势, 在国内外烟气脱硫和燃烧过程的脱硫技术中应用最为普遍。脱硫剂的成分对其脱硫性能有很大影响, 脱硫有效成分多, 脱硫效率相对就高<sup>[1]</sup>。钙基脱硫剂中对脱硫有效的成分为钙化合物, 包

括  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 三种钙化合物的脱硫性能也存在差异, 其中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  活性最高, 其脱硫性能也是最好的。常用的钙基脱硫剂有石灰石、生石灰、熟石灰及一些工业废渣, 如电石渣、白泥等, 通常石灰石和白泥中的钙化合物主要是  $\text{CaCO}_3$ , 生石灰中的钙化合物主要是  $\text{CaO}$ , 熟石灰和电石渣中的钙化合物主要是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>[2]</sup>。国内的钙基脱硫剂资源丰富但品质不一, 其中钙化合物

的组分和含量差别很大,直接影响脱硫过程中二氧化硫的溶解、吸收和氧化反应,也会对脱硫工艺设备及流程产生各种影响,因此准确测出钙基脱硫剂中钙化合物的组分和含量就显得非常有意义<sup>[3]</sup>。目前对钙基脱硫剂的成分分析仅能测出其中钙化合物的总量,而不能区分  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量,本研究通过测定氧化钙、游离氧化钙及灼烧减量结果,准确得出钙基脱硫剂中钙化合物的组分和含量,填补了钙基脱硫剂有效成分分析的一大空白。

## 2 实验材料和方法

### 2.1 试剂

$\text{HCl}$  (36%~38%)、酒石酸钾钠、三乙醇胺、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、蔗糖、 $\text{MgCl}_2$ 、L-半胱氨酸、乙二胺四乙酸二钠和钙红,均为分析纯; $\text{CaO}$ (99%)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (98%)、 $\text{CaCO}_3$ (99%),均为优级纯。

### 2.2 实验样品的配制

实验样品由氧化钙、氢氧化钙和碳酸钙中 1~3 种试剂配制而成,氧化钙在 800~850°C 下灼烧 1 h 后使用,氢氧化钙和碳酸钙在 45°C 烘箱烘干后使用。样品成分及编号见表 1:

表 1 样品成分

样品成分	样品编号
$\text{CaO}$	1
$\text{CaCO}_3$	2
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3
50% $\text{CaO}$ + 50% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	4
50% $\text{CaCO}_3$ + 50% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	5
60% $\text{CaO}$ + 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 20% $\text{CaCO}_3$	6

### 2.3 分析方法

#### 2.3.1 氧化钙的测定<sup>[4,5]</sup>

称取约 0.2 g 样品,置于 100 ml 烧杯中,加少量水分散,加盐酸 (1+1) 加热溶解,冷却,移入容量瓶,加水定容至 100 ml,移取适量样品于锥形瓶中,加水稀释至 100 ml,加入 5 ml 三乙醇胺溶液 (1+2)、5 ml 酒石酸钾钠溶液 (50 g/L)、10 ml 氢氧化钾溶液 (200 g/L) 和适量钙红指示剂,摇匀。用 EDTA 标准滴定溶液滴定,当溶液颜色由紫红色变为亮蓝色时即为终点。同时做空白实验。样品用盐酸加热处理后,其中的钙可全部溶出,理论上可测定出氧化钙、氢氧化钙和碳酸钙中氧化钙的总量。

计算公式如下:

$$X_{\text{cao}} = \frac{c \times (V - V_0) \times 56 \times 100}{m \times 1000 \times V_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $X_{\text{cao}}$  为氧化钙质量百分数, %;

$c$  为 EDTA 标准滴定溶液的浓度, mol/L;

$V_0$  为空白实验时消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积, ml;

$V$  为滴定样品时消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积, ml;

$V_1$  为滴定钙离子时移取的待测溶液的体积, ml; 56 为氧化钙分子量;

$m$  为所称取样品的质量, g。

#### 2.3.2 游离氧化钙的测定<sup>[6]</sup>

称取约 0.2 g 样品,置于碘量瓶中,加入 5 g 蔗糖和 50 ml 无  $\text{CO}_2$  的蒸馏水,在磁力搅拌器上搅拌 10 min 后,进行抽滤,冲洗滤膜及瓶壁,将滤液移入 250 ml 的容量瓶中,定容。移取适量样品于锥形瓶中,加水稀释至 100 ml,加入 2~3 滴氯化镁溶液 (10 g/L)、5 ml 三乙醇胺溶液 (1+2)、5 ml 酒石酸钾钠溶液 (50 g/L)、2 ml L-半胱氨酸溶液 (10 g/L)、10 ml 氢氧化钠溶液 (200 g/L) 和适量钙红指示剂,摇匀。用 EDTA 标准滴定溶液滴定,当溶液颜色由紫红色变为亮蓝色时即为终点。同时做空白实验。样品用蔗糖溶液浸取,使游离氧化钙与其它形式的钙分离,理论上可测定出氧化钙和氢氧化钙中氧化钙的总量。

计算公式如下:

$$X = \frac{c \times (V - V_0) \times 56 \times 250}{m \times 1000 \times V_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $X$  为游离氧化钙的质量百分含量, %;

$m$  为试料的质量, g;

其余符号表示同 (1) 式。

#### 2.3.3 灼烧减量的测定

按照 GB/T 3286.8-1998《石灰石、白云石化学分析方法 灼烧减量的测定》<sup>[7]</sup>测定样品灼烧减量。样品所含水分、碳酸盐经高温灼烧即分解逸出,灼烧所失去的质量即为灼烧减量,理论上灼烧减量即为样品中氢氧化钙和碳酸钙分解逸出的  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CO}_2$  的总质量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 氧化钙的测定

根据 2.3.1 中氧化钙测定方法,得出样品氧化钙含量见表 2。测定结果以氧化钙质量百分数表示,理论值为样品中所有钙化合物折算为氧化钙的质量百分数。

表 2 氧化钙测定结果 单位: %

样品编号	理论值	实测值			平均值	相对误差	相对标准偏差
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>			
1	99.0	95.7	99.6	97.9	97.7	-1.28	2.00
2	55.4	54.5	56.3	55.2	55.3	-0.12	1.64
3	74.2	71.2	73.9	72.7	72.6	-2.16	1.86
4	86.6	86.2	88.1	84.0	86.1	-0.58	2.38
5	64.8	65.0	67.2	62.6	64.9	0.21	3.54
6	85.3	85.0	87.7	85.9	86.2	1.06	1.59

由表 2 可见,氧化钙、碳酸钙和氢氧化钙中的钙均可被测出,而三个混合样品所测结果也与理论值接近,因此,所测氧化钙为样品中氧化钙、氢氧化钙和碳酸钙中氧化钙含量之和,这与 2.3.1 中推测相符。

### 3.2 游离钙的测定

根据 2.3.2 中游离氧化钙测定方法,得出样品游离氧化钙含量见表 3。测定结果以氧化钙质量百分数表示,理论值为样品中氧化钙和氢氧化钙折算为氧化钙的质量百分数。

表 3 游离氧化钙测定结果 单位: %

样品编号	理论值	实测值			平均值	相对误差	相对标准偏差
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>			
1	99.0	95.1	96.4	97.9	96.5	-2.56	1.45
2	0	0.01	0	0.02	0.01	—	100
3	74.2	69.8	70.9	71.2	70.6	-4.81	1.04
4	86.6	84.1	85.3	87.0	85.5	-1.31	1.70
5	37.1	35.4	38.9	37.7	37.3	0.63	4.76
6	74.2	72.7	77.2	75.8	75.2	1.39	3.06

由表 3 可见,氧化钙和氢氧化钙中的钙均可被测出,而碳酸钙中的钙不可测出,而三个混合样品所测结果也与理论值接近,因此,所测有效氧化钙为样品中氧化钙和氢氧化钙中氧化钙含量之和,这与 2.3.2 中推测相符。3 号和 6 号样品误差较大,重现性较差,可能和空气中二氧化碳干扰有关。

### 3.3 灼烧减量的测定

根据 2.3.3 中灼烧减量测定方法,得出样品灼烧减量见表 4。测定结果以灼烧减量质量百分数表示,理论值为样品中 H<sub>2</sub>O 与 CO<sub>2</sub> 的质量百分数之和。

由表 4 可见,氧化钙无灼烧减量,碳酸钙中灼

烧减量为二氧化碳的含量,氢氧化钙中灼烧减量为水的含量,而三个混合样品所测结果也与理论值接近,因此,所测灼烧减量为氢氧化钙和碳酸钙分解逸出的 H<sub>2</sub>O 与 CO<sub>2</sub> 含量之和。灼烧减量之和,这与 2.3.3 中推测相符。从表中结果可看出,6 个样品灼烧减量的误差都较大,重现性较差,可能与样品灼烧不均匀有关。

表 4 灼烧减量测定结果 单位: %

样品编号	理论值	实测值			平均值	相对误差	相对标准偏差
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>			
1	0	0.01	0.01	0.02	0.01	—	43.3
2	43.56	41.6	42.7	43.4	42.6	-2.28	2.13
3	23.8	22.8	23.5	22.4	22.9	-3.78	4.43
4	11.9	11.4	11.6	12.3	11.8	-1.12	4.02
5	33.7	33.4	33.8	35.2	34.1	1.29	2.77
6	13.48	13.92	13.79	13.58	13.8	2.10	1.25

### 3.4 混合钙化合物成分分析

根据表 2、表 3 和表 4 的实验数据,推出混合样中氧化钙、氢氧化钙和碳酸钙含量见表 5。计算公式如下:

$$W_{CaCO_3}(\%) = \frac{A-B}{56} \times 100 \quad (3)$$

$$X_{Ca(OH)_2}(\%) = \frac{C-44 \times \frac{W_{CaCO_3}}{100}}{18} \times 74 \quad (4)$$

$$W_{CaO}(\%) = A - 56 \times \frac{W_{CaCO_3}}{100} - 56 \times \frac{W_{Ca(OH)_2}}{74} \quad (5)$$

式中: A 为氧化钙质量百分数, %;

B 为有效氧化钙质量百分数, %;

C 为灼烧减量质量百分数, %;

56 为氧化钙分子量;

18 为水分子量;

44 为二氧化碳分子量;

74 为氢氧化钙分子量;

100 为碳酸钙分子量。

表 5 混合样成分结果 单位: %

样品编号	理论 CaO		理论 Ca(OH) <sub>2</sub>		理论 CaCO <sub>3</sub>	
	理论	实测	理论	实测	理论	实测
4	49.58	50.25	48.92	46.58	0	1.07
5	0	-1.37	49.09	51.10	49.46	49.29
6	59.39	59.15	19.57	21.21	19.82	19.64

由表 5 可见,实测成分结果与理论结果基本

(下转第 7 页)

研究,它已在处理污水和发电等方面显示出良好的前景,相信在不远的将来一定会取得突破性进展!

## 参考文献

- [1] Logan B E. Biological extracting energy from wastewater: biohydrogen production and microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(9): 160A-167A.
- [2] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(7): 2281-2285.
- [3] Min B, Kim J R, Oh S E, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells [J]. Wat Res, 2005, 39(20): 4961-4968.
- [4] 尤世界, 赵庆良, 姜珺秋. 废水同步生物处理与生物燃料电池发电研究[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1786-1790.
- [5] 王鑫, 冯玉杰, 曲有鹏, 李冬梅, 李贺, 任南琪. 温度对啤酒废水微生物燃料电池产电性能的影响 [J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3128-3132.
- [6] 叶晔捷, 宋天顺, 徐源, 陈英文, 祝社民, 沈树宝. 用高浓度对苯二甲酸溶液产电的微生物燃料电池 [J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1221-1226.

- [7] 詹亚力, 王琴, 闫光绪, 郭绍辉. 高锰酸钾作阴极的微生物燃料电池[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29: 559-563.
- [8] 骆海萍等. 以苯酚为燃料的微生物燃料电池产电特性[J]. 环境科学学报, 2009, 30(4): 1279-1283.
- [9] 詹亚力, 王琴, 张佩佩. 高锰酸钾作阴极的微生物燃料电池[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(1): 1-5.
- [10] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 黄霞, 彭尹明, 王硕, 巩前明, 梁吉. 碳纳米管阳极微生物燃料电池产电特性的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2356-2360.
- [11] 黄霞, 范明志, 梁鹏, 曹效鑫. 微生物燃料电池阳极特性对产电性能的影响[J]. 中国给排水, 2007, 23(3): 8-13.
- [12] Cheng S, Liu H, Logan B E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and GoTMP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 364-369.
- [13] Clauwaer P, vander H D, Boon N, et al. Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(21): 7564-7569.
- [14] 冯玉杰, 王鑫, 李贺, 任南琪. 乙酸钠为基质的微生物燃料电池产电过程[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(12): 1890-1894.
- [15] Liu Z D, Lian J, Du Z W, et al. Construction of sugar based microbial fuel cells by dissimilatory metal reduction bacteria[J]. Chin J Biotechnol, 2006, 22(1): 131-137.

(上接第 17 页)

符合,存在一定的误差,但在可接受范围内。4号样品氢氧化钙实测值略低于理论值而碳酸钙实测值略高于理论值,可能是样品中有少量氢氧化钙吸收了空气中的二氧化碳转变为碳酸钙;6号样品氢氧化钙实测值略高,可能是因为样品中有少量氧化钙吸水转变为氢氧化钙。

## 4 结论

酸溶法所测定的氧化钙结果为脱硫剂中氧化钙、氢氧化钙和碳酸钙中氧化钙含量之和,蔗糖浸取法所测游离氧化钙结果为脱硫剂中氧化钙和氢氧化钙中氧化钙含量之和,灼烧减量所测结果为脱硫剂中氢氧化钙和碳酸钙分解逸出的  $H_2O$  与  $CO_2$  含量之和。通过测定脱硫剂中的氧化钙、游离氧化钙和灼烧减量,可推算出脱硫剂中氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙的具体含量,为脱硫剂中钙化合物组分和含量的准确测定提供了一个

切实可行的方法,为脱硫工程的设计和运行提供了可靠的参考依据。

## 参考文献

- [1] 陈兴滨. 中国燃煤电站锅炉燃烧前脱硫技术分析[J]. 福建能源开发与节约, 2001(1): 44-46.
- [2] 郭东明. 脱硫工程技术与设备 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 5-6.
- [3] 石景燕, 武玉霞. 一种钙基脱硫剂主次量及杂质元素的同时测定法[P]. CN: 101598673 B, 2010-10-20.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. 石灰石及白云石化学分析方法第 1 部分: 氧化钙和氧化镁含量的测定 络合滴定法和火焰原子吸收光谱法(GB/T 3286.1-2012)[S]. 2012.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法(GB/T 15452-2009)[S]. 2009.
- [6] 中国金属学会. 高炉渣 游离氧化钙含量的测定 蔗糖浸取 EDTA 滴定法(CSM 08 01 20 04-2005)[S]. 2005.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. 石灰石、白云石化学分析方法 灼烧减量的测定(GB/T 3286.8-1998)[S]. 1998.