

· 研究简报 ·

②
122-127

脱硫灰中硫的价态分析

A VALENCE ANALYSIS OF SULFIDE IN SEPARATED SULFUR ASH

徐铭熙

Xu Mingxi

(重庆大学化工学院)

柳亚珍

Liu Yazhen

(重庆特种电机厂)

X'180.1

摘要 提出了脱硫灰中不同价态硫化物的测定方法,通过总硫量、亚硫酸盐和硫化物含量的测定,结合在二价铜盐存在下用水蒸汽蒸馏法,解决了各价态硫化物的测定。

关键词 脱硫烟尘;硫化物;价态分析

中国图书资料分类法分类号 O656.5

ABSTRACT A method of determining different valence sulfides in separated sulfur ash is presented and the problem of measuring them is solved with the measurement of the total sulfur content, the total content of sulfide and sulfurous salt and the use of the vapor distillation method in the presence of bivalence copper salt.

KEY WORDS separated sulfur ash; sulfide; valence analysis

0 引 言

SO₂是大气主要污染物之一,据1984年统计,我国每年排放SO₂量高达1500万t^[1],而近年人为排入大气的SO₂总量已达1800万t以上,其中由燃煤产生的SO₂量约占人为排放量的87%^[2]。国务院环境保护委员会第十二次会议提出“到2000年,SO₂排放量应控制在2000万t/年范围内,其浓度应分区达到国家标准”。就污染源而言,工业污染负荷所占的比例最大,其中火力发电厂因燃煤而排入大气的SO₂量最为突出,为此世界各国对消除或减缓SO₂对大气的污染作了很多的工作,我国则在煤炭洗选、电厂烟气脱硫和推广工业型煤等方面进行了广泛的研究,并取得了一定的成果。

在多种吸附或吸收电厂烟气中SO₂的固体或液态物质中,目前广泛应用的是活性炭吸附、石灰乳(悬浊)喷雾吸收和碱式硫酸铝液相吸收等。其中活性炭吸附费用贵,碱式硫酸铝液相吸收后再脱硫冷冻加压成液体SO₂,它的深度加工是目前尚待解决的课题,而石灰乳喷雾吸收,将导致烟道排气困难,且生成大量的亚硫酸钙和硫酸钙。有的研究者利用某些固体废弃物经适当的活化处理以用于烟气脱硫,如日本曾利用电厂粉煤灰经活化处理以制取新的脱硫剂^[3,4],文献[5]则介绍了硫铁矿用于脱硫资源开发的多种活化途径及研制的脱硫剂

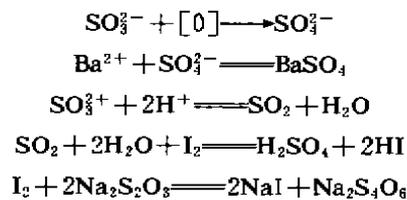
的应用情况。

石灰乳脱硫剂因其成本低廉,且具有良好的脱硫效果,如能克服排气上的困难并寻求吸收产物的综合利用,则该脱硫方法是十分有前途的。为判断这种脱硫方法的脱硫效果,改善烟气脱硫工艺以及吸收产物的综合利用,有必要对吸收塔主要部位及吸收产物中不同价态的硫化物进行分析。

煤燃烧主要生成 SO_2 和少量 SO_3 , 在供氧不充分时,可能产生很少量的 H_2S 。石灰乳喷雾吸收后分别生成 CaSO_3 、 CaSO_4 、 CaS 而沉积,对于一个大型电厂,每年沉积物近 Mt。关于脱硫灰或粉煤灰中硫量的测定,通常都指总硫量而很少有不同价态硫化物共存的复杂体系中各组分测定的报导,本文研究了不同价态硫化物的分析方法,获得了满意的效果。

1 方法原理

先用重量分析法测试样总硫量,之后在铜盐存在下用水蒸汽蒸馏—碘滴定法测亚硫酸盐含量,由差值计算硫酸盐含量。在忽略试样中硫化物存在的前提下,可用碘量法直接测定亚硫酸盐含量,再由总硫量以间接计算硫酸盐含量,有关反应如下。



2 分析方法及试验结果

2.1 总硫量测定

由于试样中含有硫酸盐及较多的亚硫酸盐,不宜采用燃烧碘量法测定硫的总量,即使用艾士卡法测定硫量,也会因亚硫酸盐分解而使测定结果显著偏低。为避免上述缺点,可在刚玉坩埚中先置入2g固体氢氧化钠,再放入0.1—0.2g(准确至0.0002g)试样,均匀滴入几滴30% H_2O_2 以尽可能氧化试样中的亚硫酸盐。缓慢加热蒸发并使氢氧化钠熔融,稍冷后加入1.5g过氧化钠,于650℃熔融10min后取出,用水浸取熔块,盐酸酸化,在 $c(\text{HCl}) = (0.05—0.1)\text{mol/L}$ 介质中用钡盐沉淀 SO_4^{2-} ,并按重法测硫的操作程序测定脱硫灰中的总硫量,结果见表1。

表1 脱硫灰中总硫量

| 脱硫灰编号 | 试样重(g) | BaSO_4 的 4次测定平均值(g) | S% |
|----------------|--------|---------------------------------|------|
| 1 [#] | 0.2000 | 0.1014 | 6.96 |
| 2 [#] | 0.2000 | 0.1083 | 7.44 |
| 3 [#] | 0.2000 | 0.0823 | 5.65 |

对于上述脱硫灰试样,采用艾士卡法或燃烧法测定硫量,其结果均显著偏低,且精密度很差。通过亚硫酸盐及标准加入回收试验,表明了熔融分解试样时,未导致亚硫酸盐的损失,证明了测定结果的可靠性。

2.2 亚硫酸盐及硫化物含量测定

于试样中加入已知过量的标准碘液使 SO_3^{2-} 和 S^{2-} 定量地与 I_2 反应,之后酸化溶液,用标准硫代硫酸钠滴定剩余 I_2 ,间接计算 SO_3^{2-} 和 S^{2-} 的含量。若试样中硫化物含量很低而可予忽略时,则可直接测定亚硫酸盐含量。脱硫灰中若存在 $\text{Fe}(\text{II})$ 化物,也不致对测定结果产生影响。

2.2.1 亚硫酸盐溶液的回收试验

配制亚硫酸钠溶液用标准碘液标定后,其浓度为 $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.00854 \text{ mol/L}$ 。

准确吸取标准碘液 25ml 于 250 ml 碘量瓶中,加水至总体积约 100ml,再加入 6mol/L HCl 3 ml,在充分摇动下加入 20.00 ml 已标定的亚硫酸钠溶液于碘液中,经充分摇动后,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色,加 1% 淀粉液 1ml,继续滴定至溶液兰色恰好消失为终点,计算亚硫酸盐的回收率结果见表 2。

表 2 亚硫酸盐回收率 ($V_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 20.00\text{ml}$)

| 测次 | $c(\text{I}_2/2)$ (mol/L) | V_{I_2} (ml) | $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (mol/L) | 滴定时用去 $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (ml) | SO_3^{2-} 回收率 | \bar{x} (%) |
|----|------------------------------|-----------------------|---|---|------------------------|---------------|
| 1 | | | | 8.30 | 100.3% | |
| 2 | | | | 8.35 | 100.0% | |
| 3 | 0.01024 | 25.00 | 0.01021 | 8.30 | 100.3% | 100.0 |
| 4 | | | | 8.40 | 99.70% | |
| 5 | | | | 8.40 | 99.70% | |

20.00ml $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.00854 \text{ mol/L}$ 溶液中含 SO_3^{2-} 的质量为

$$\begin{aligned} m(\text{SO}_3^{2-}) &= c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3) V_{\text{Na}_2\text{SO}_3} M(\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}) \\ &= 0.00854 \times 0.02 \times 40 = 6.83 \text{ mg} \end{aligned}$$

回滴法按下法计算 SO_3^{2-} 含量

$$m^*(\text{SO}_3^{2-}) = [c(\frac{1}{2}\text{I}_2)V_{\text{I}_2} - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}] \times M(\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-})$$

结果表明亚硫酸盐回收是完全的,可用回滴法测亚硫酸盐含量。

2.2.2 硫化钠总还原能力的测定

因硫化钠试样中通常含有 Na_2SO_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等还原性物质^[6],在用回滴法测硫化物含量时,实际上是测定试样中上述各种还原性物质的总量,即所谓的总还原能力(以硫化钠的百分含量表示)。

于 250 ml 碘量瓶中准确加入 25 ml 标准碘液,加水至总体积约 100 ml,再加入 6 mol/L HCl 3ml。在充分摇动下加入 5.00 ml 硫化钠溶液(1g/L),继续摇动使反应完全,然后用标准硫代硫酸钠溶液回滴至溶液呈浅黄色,加入 1% 淀粉液 1ml,继续滴定至溶液兰色恰好消失

为终点。按下式计算硫化钠的质量分数。

$$\omega(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{[c(\frac{1}{2}\text{I}_2)V_{\text{I}_2} - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}] \times M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S})}{\frac{1}{1000} \times 5 \times 1000}$$

测定结果见表3

表3 硫化钠总还原能力的测定结果 $\omega(\text{Na}_2\text{S})$

| 测次 | $V_{\text{Na}_2\text{S}}$ (ml) | $m(\text{Na}_2\text{S})$ (mg) | $c(\text{I}_2/2)$ (mol/L) | V_{I_2} (ml) | $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (mol/L) | $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (ml) | $\omega(\text{Na}_2\text{S})$ | \bar{X} (%) |
|----|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|--|--|-------------------------------|---------------|
| 1 | | | | | | 12.85 | 97.56 | |
| 2 | 5.00 | 5.0 | 0.1024 | 25.00 | 0.01021 | 12.90 | 96.68 | 97.18 |
| 3 | | | | | | 12.90 | 96.68 | |
| 4 | | | | | | 12.80 | 97.80 | |

测定结果的精密度好,以 Na_2S 表示的还原性物质质量在97%以上。

3 试样分析

于 250 ml 锥形瓶中,置入搅拌子,加入 5 ml 5% KI 溶液,然后准确加入 25.00ml 标准碘溶液,再将 0.1~0.2g (视脱硫灰中亚硫酸盐含量而定并称准至 $\pm 0.1\text{mg}$) 试样转入锥形瓶中,用水冲洗瓶壁,塞上橡皮塞,磁力搅拌 3min,取下橡皮塞,加入 $C(\text{HCl})=6\text{ mol/L}$ 4.0 ml,立即塞紧橡皮塞,充分振荡 1~2min 后,取下橡皮塞,用水冲洗橡皮塞及瓶壁,补加水至体积约 100 ml,用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至浅黄色,加 1ml(1%) 淀粉溶液,继续滴定至溶液兰色消失为终点。脱硫灰试样分析结果见表4。

表4 脱硫灰中 SO_3^{2-} 含量的测定结果

| 试样号 | 样重 (g) | $c(\text{I}_2/2)$ (mol/L) | $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (mol/L) | SO_3^{2-} (%) | 标准偏差 | \bar{X} (%) | SO_3^{2-} 中 S 量在总硫中占的百分数 |
|-----|--------|---------------------------|--|------------------------|-------|---------------|-----------------------------------|
| 1" | 0.1000 | 0.1024 | 0.1021 | 15.44 15.39 | 0.039 | 15.43 | 88.65 |
| | | | | 15.45 15.44 | | | |
| | | | | 15.47 15.40 | | | |
| 2" | 0.1000 | 0.1024 | 0.1021 | 15.93 15.90 | 0.032 | 15.92 | 85.59 |
| | | | | 15.89 15.97 | | | |
| | | | | 15.93 15.90 | | | |
| 3" | 0.1000 | 0.1024 | 0.1021 | 5.68 5.71 | 0.032 | 5.68 | 40.21 |
| | | | | 5.63 5.74 | | | |
| | | | | 5.66 5.68 | | | |

上述脱硫灰试样分析中,由于试样中 S^{2-} 含量很低,一般在 0.4% 以下,故未考虑硫化

物对测定的影响。当脱硫灰中硫化物含量高时,可在铜盐存在下用水蒸汽蒸馏法直接测定亚硫酸盐含量,或先测出硫化物含量后再从本法测定结果中予以扣除。

4 标准加入回收试验

于3#试样中加入已知量的硫化钠,按前述试样分析的方法和操作过程,测定亚硫酸盐和硫化物的总量,结果见表5。

表 5 亚硫酸盐和硫化物总量

| 试 样 | 测次 | 样重(g) 或样量(ml) | C(I ₂ /2) (mol/L) | 加入碘液 V _{I₂} (ml) | c(Na ₂ S ₂ O ₄) (mol/L) | 回滴用去 V _{Na₂S₂O₄} (ml) | V _{Na₂S₂O₄} /(ml) (\bar{X}) |
|------------------------|----|------------------|---------------------------------|---|--|--|--|
| 3# | 1 | | | | | 36.10 | |
| | 2 | 0.1000g | 0.01024 | 50.00 | 0.1021 | 36.25 | 36.17 |
| | 3 | | | | | 36.15 | |
| Na ₂ S | 1 | | | | | 12.65 | |
| | 2 | 5.00ml | 0.01024 | 25.00 | 0.01021 | 12.90 | 12.65 |
| | 3 | | | | | 12.80 | |
| 3# + Na ₂ S | 1 | | | | | 48.95 | |
| | 2 | 0.1000g + 5.00ml | 0.01024 | 75.00 | 0.01021 | 48.95 | 48.97 |
| | 3 | | | | | 48.00 | |

今以回滴各试样所剩余碘量时耗去硫代硫酸钠标准溶液体积的平均值作为测定的结果,则回收率可按式计算。

$$Z = \frac{\bar{Y} - \bar{X}}{a} \cdot 100\% = \frac{48.97 - 36.17}{12.85} \cdot 100\% = 99.61\%$$

式中 \bar{Y} —混合样测定值的平均值;
 \bar{X} —试样测定值的平均值;
 a —加入的标准含量(平均值)。

从计算结果知回收率是十分满意的,采用本文所述方法可准确地测定脱硫灰中硫化物和亚硫酸盐的含量,当试样中硫化物含量很低而可予忽略时,则可直接测定脱硫灰中亚硫酸根含量。

5 水蒸汽蒸馏法测亚硫酸盐含量

在酸性介质中,用普通的蒸馏方法使亚硫酸盐分解并逸出 SO₂,一般蒸馏时间长,且难于达到蒸馏完全的效果。试验结果表明,对于25ml 含亚硫酸钠120mg 的溶液,用普通蒸馏法蒸馏20min,其回收率为87%;蒸馏30min 时为94%,继续增长蒸馏时间其回收率增长很慢。所以可认为用普通蒸馏法测定脱硫灰中亚硫酸盐含量是不妥的,采用水蒸汽蒸馏的方法提高了 SO₂ 的收率,且明显地缩短了蒸馏的时间,在合理选择溶样酸和控制好酸的用量及蒸馏时水蒸汽流量的情况下经5min 蒸馏,对上述亚硫酸盐溶液,其 SO₂ 回收率可达96.6%。蒸馏

出的 SO_2 可用含碘的淀粉溶液吸收或用氨基磺酸铵—硫酸铵溶液吸收(淀粉液作指示剂), 最后用标准碘液滴定并求得亚硫酸根含量。

水蒸汽蒸馏法实质上也是测定脱硫灰中亚硫酸盐和硫化物的含量, 若在蒸馏时先加足够过量的2价铜盐(硫酸铜), 适当地通入少量水蒸汽使与试样充分相混, 此时试样中的硫化物基本上转变为难溶性的硫化铜沉淀, 再加溶样酸使与亚硫酸盐反应, 释放出的 SO_2 随水蒸汽逸出, 经冷凝而被吸收液所吸收, 并同时用标准碘液滴定以求得亚硫酸根含量。

在铜盐存在下, 用水蒸汽蒸馏法测定1[#]、3[#]脱硫灰中亚硫酸根含量, 其平均值分别为15.10%和5.40%。于1[#]、3[#]脱硫灰试样中加入2.0ml Na_2S 溶液(1g/L), 仍在铜盐存在下进行水蒸汽蒸馏, 测出的 SO_3^{2-} 含量为15.25%和5.35%, 表明硫化物对亚硫酸盐测定的干扰已基本消除, 可用此法直接测定脱硫灰中亚硫酸盐含量。

水蒸汽蒸馏法测定亚硫酸盐或亚硫酸盐与硫化物的含量, 其精密度尚不理想, 必须严格控制酸度及水蒸汽通入量, 吸收液也应注意冷却以免影响 SO_2 的吸收, 对于 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 共存体系, 采用本方法测 SO_3^{2-} 含量或用差减的方法分别测定两组分含量, 是可行而有意义的。

参 考 文 献

- 1 王兆熊, 郭崇涛编著, 化工环境保护和三废治理技术, 北京: 化学工业出版社, 1984, 520
- 2 孙佩石, 宁平等, 利用褐煤灰净化低浓度 SO_2 烟气, 化工环保, 1991, 11(3): 179
- 3 户田一夫, 北海道电力における技術革新のあゆみ, 电气评论, 1986, 71(1)223号第1号: 24~26
- 4 户田一夫, 北海道电力における技術革新のあゆみ, 电气评论, 1987, 72, 第246号, 第1号: 8~9
- 5 苗茂谦, 郭汉贤, 硫铁矿灰活化途径及在脱硫方面的应用前景, 化工环保, 1989, 9(3): 157~163
- 6 成都科技大学, 浙江大学编, 分析化学实验, 北京: 高等教育出版社, 1984, 120