

(19) 73-78

# 间接电重量法测定电厂脱硫灰中两价硫量

Determination of Bivalence Sulfur in Power Station  
Separated Sulfur Ash by Electrogravimetric Analysis Method

徐 铭 熙

Xu Mingxi

(重庆大学化工学院, 重庆, 630044)

徐 溢

Xu Yi

X13

**A** 摘 要 利用  $S^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$  与  $Cu^{2+}$  生成盐的溶解特性, 用已知过量铜盐沉淀  $S^{2-}$ , 剩余  $Cu^{2+}$  用电量分析法测定, 间接计算  $S^{2-}$  量。方法准确, 可直接测定多价态硫化物复杂体系中两价硫量,  $S^{2-}$  量高时, 更宜采用本法测定。

关键词 脱硫灰; 两价硫; 电重量分析

中国图书资料分类法分类号 O657.11

**ABSTRACT** With the characteristic of dissolution of copper salts, the content of  $S^{2-}$  is indirectly figured out precipitating the  $S^{2-}$  adding excess copper salt and determining the left  $Cu^{2+}$  by the electrogravimetric analysis. This method is accurate to be employed to measure directly the  $S^{2-}$  content in a complex system of multi-valence sulfides, especially when the  $S^{2-}$  content is high.

**KEYWORDS** separated sulfur ash; bivalence sulfur; electrogravimetric analysis

用石灰乳喷雾进行电厂烟道气脱硫所得的脱硫灰, 其中含有多种价态硫化物, 如亚硫酸钙、硫酸钙、硫化钙等。对于不同价态硫化物的分析, 将有助于烟道气脱硫条件的选择和脱硫工艺的完善。

不同价态硫化物及其共存体系中硫的分析已有不少报道, 洪守杰采用圆盘银电极阴极溶出伏安法, 可在1000~3000倍量的  $SO_3^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$  存在下测定水中硫化物<sup>[1]</sup>; 余国泰<sup>[2]</sup>、陈德芳<sup>[3]</sup>等则分别用环炉技术和冷原子荧光间接测定法, 研究了各价态硫化物的分析方法; 郑震菲<sup>[4,5]</sup>等人研究了钠化钒渣浸取液中两价硫的分离方法及  $SO_3^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$  的分别测定问题。但至今尚无电厂烟道气脱硫灰中不同价态硫化物测定方法的报道。考虑到脱硫灰中各价态硫化物含量一般较高, 宜采用常规方法进行测定。本文在研究各价态硫共存条件的基础上, 妥善地解决了脱硫灰中各种硫化物的浸溶问题, 继而提出了间接电重量分析法在大量  $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$  存在下直接测定两价硫的含量, 所拟方法简便可靠, 具有较高的准确度和精密程度。

## 1 电厂脱硫灰成分分析

电厂脱硫灰的主要成分为亚硫酸钙、硫酸钙、氢氧化钙、碳酸钙、二氧化硅和氧化铝,其含量与石灰乳成分、取样部位及脱硫工艺等条件有关,今以四川白马电厂脱硫系统四个部位取样并经混匀缩分制得的混合样为例,测得各组分的含量见表1.

表 1 脱硫灰混合样成分分析 (%)

组分名称	含 量	组分名称	含 量	组分名称	含 量	组分名称	含 量
SiO <sub>2</sub>	19.97	CaSO <sub>4</sub>	4.49	游离水	1.66	Ti	0.42
T <sub>Fe</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 计)	2.80	CaSO <sub>3</sub>	23.90	水溶 Cl <sup>-</sup>	<0.01	残炭	/
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.66	Ca(OH) <sub>2</sub>	25.66	Pb	0.00073	CaS	0.48
CaCO <sub>3</sub>	2.87	Ta	7.44	As	0.120		
MgO	1.11	MnO	0.11	V	0.26		

## 2 硫化物的溶解性质及各价态硫化物共存条件

因硫化钙属易溶盐,在水中可视为全溶,至于这些硫化物在酸中的溶解情况,也认为是全溶的。

如果用可溶性铜盐使 S<sup>2-</sup>以 CuS 沉淀析出而与 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>分离,即使在 6 mol/L HCl 和 18 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>介质中,硫化铜的溶解也是可以忽略的<sup>[9]</sup>。

由于脱硫灰中硫化物呈不同的价态,表现出不同的氧化还原性质,介质条件改变,其氧化还原能力也将改变。为测定各价态硫化物含量,必须确保各价态硫化物不因分解试样而相互作用,导致含量的改变。通过纯盐试验的结果表明,在碱性条件下 S<sup>2-</sup>离子被氧化较为缓慢,能与 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>共存。在酸性介质中,一方面存在 S<sup>2-</sup>和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的相互作用,更重要的是导致 S<sup>2-</sup>和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的挥发损失。如果在较弱的碱性环境下,先用可溶性铜盐使 S<sup>2-</sup>生成难溶性硫化铜沉淀,再用酸酸化并完全分解试样,这既避免了 S<sup>2-</sup>以 H<sub>2</sub>S 形式的挥发损失,又消除了高价硫化物对 S<sup>2-</sup>的氧化作用,确保从各价态硫化物共存的复杂体系中直接测定 S<sup>2-</sup>含量。

## 3 间接电重量分析法测定 S<sup>2-</sup>含量

### 3.1 硫化钠溶液的配制与标定

取白色结晶状硫化钠(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O),用少量水清洗表面不纯物,抽滤去水后置于干燥器中放置 2 h。称取 6 g 此硫化钠,溶于新煮沸冷却后的水中,转入 500 ml 棕色量瓶内,定容混匀。

量取 20.00 ml  $c(\frac{1}{2}I_2)$  为 0.0824 mol/L 的碘标准溶液于 250 ml 碘量瓶中,加 90 ml 水及 1 ml 1 mol/L HCl,再准确加入 10.00 ml 由上面配制的硫化钠溶液,混匀并置暗处 3 min,用  $c$

( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) = 0.0687 mol/L 的硫代硫酸钠标液滴定至淡黄色,加1 ml 0.5%淀粉溶液,继续滴至蓝色刚消失为终点(若析出硫多,溶液将出现浑浊),耗去  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标液体积  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ,按下式计算  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液浓度。

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)V_{\text{I}_2} - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}}}$$

式中  $V_{\text{I}_2}$  和  $V_{\text{Na}_2\text{S}}$  分别为标准碘液和取用硫化钠溶液的体积。标定结果见表2。

表2  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液标定结果

$m_{\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ (g)	所取分量	$c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)V_{\text{I}_2}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/\text{ml}$	$\bar{x}/\text{ml}$	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}\right)$ /(mol·l <sup>-1</sup> )	实测浓度 (mol/L)	S <sup>2-</sup> 量 (mg/ml)
			9.45					
6.24	$\frac{10}{500}$	$0.0824 \times 20$	9.50	9.50	$0.0687 \times 9.50$	0.104	0.0995	1.59
			9.50					

表中理论浓度是将硫化钠视作纯品并按下式计算而得。

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{M(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})V_{\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}$$

硫离子浓度按下式求得：

$$p_{\text{S}^{2-}} = \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}\right)V_{\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{S}^{2-}\right)}{500}$$

根据上述可按需要配制和标定其它浓度的硫化钠溶液。

### 3.2 间接电重量分析法测 S<sup>2-</sup> 含量

铜盐可与 S<sup>2-</sup> 生成难溶硫化铜沉淀,该沉淀在非硝酸的酸性介质中均难溶解,而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 则生成可溶性铜盐而与 CuS 分离。对于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup> 等离子的共存体系,由于 S<sup>2-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 性质相近,目前尚缺乏选择性更高的分析方法。根据两者与 Cu<sup>2+</sup> 生成化合物的溶解性质并采用本文提出的间接电重量分析方法,可从 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 S<sup>2-</sup> 离子共存的复杂体系中,直接测定 S<sup>2-</sup> 离子含量,对于两价硫含量在5%以上的试样,均可用此法测定。

间接电重量分析法是用电重量分析法测定一定浓度和体积的铜盐溶液中铜的含量 ( $m_1$ ),再取此浓度同一体积的铜盐溶液与试样相混,在充分搅拌或经研磨浸溶后,使试样中硫化钙溶出并与 Cu<sup>2+</sup> 生成 CuS 沉淀。此时由于试样中有过量氢氧化钙而使溶液呈碱性,这时虽可能形成氢氧化铜沉淀,但并不影响 S<sup>2-</sup> 沉淀为硫化铜。之后用 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸化以分解试样,使 S<sup>2-</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 反应完全,将内容物过滤,沉淀用 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 1%~2% 柠檬酸洗涤,未参与反应的剩余 Cu<sup>2+</sup> 洗出后,用电重量法测其含量 ( $m_2$ ),则 ( $m_1 - m_2$ ) 为参与和 S<sup>2-</sup> 结合的铜量,间接计算出试样中 S<sup>2-</sup> 含量。

$$m_{S^{2-}} = \frac{Ar_s}{Ar_{Cu}} \times (m_1 - m_2)$$

$$\omega_{S^{2-}} = \frac{m_{S^{2-}}}{m_s}$$

式中  $Ar_s$  和  $Ar_{Cu}$  分别为硫和铜的相对原子质量,  $m_s$  为试样重量。试验中研究了沉淀  $S^{2-}$  的条件并判断了所拟分析方法的可靠性。

### 3.2.1 铜盐溶液中 $Cu^{2+}$ 量的测定

吸取10.00 ml 浓度为5%的  $CuSO_4$  溶液于200 ml 高型杯中,加5 ml 1+1的  $H_2SO_4$ 、12 ml 50%  $NH_4NO_3$ 、20 ml 1+1  $HNO_3$ ,用水稀释至总体积约为180 ml。插入铂阳极和已知重量的铂网阴极,按常法在2.8~3.2 V 和0.5~1.0 A 电流下电解(电解后期可以适当增大电流强度以缩短电解时间),经约45 min 后,在不切断电源的情况下将电极对提高电解液,用水冲洗电极并将电极转入另一盛满蒸馏水的烧杯中,充分洗去电极上残留的电解液,切断电源,取下铂网置入无水乙醇中稍振荡后取出,用热风吹干,冷至室温后称重,由铂网增重求出10.00 ml 铜盐溶液中铜含量,结果见表3。在上述条件下电解45 min,铜已基本沉积完全<sup>[7]</sup>,10.00 ml 铜盐溶液中铜量为0.2250克。

表 3 10.00 ml 铜盐溶液中铜含量 (g)

测 次	$V_{CuSO_4}/ml$	铂网质量	铂网及析出铜量	析出铜量	$\bar{x}$
1	10.00	9.4645	9.6895	0.2250	
2	10.00	9.4645	9.6892	0.2247	0.2250
3	10.00	9.4641	9.6895	0.2254	

### 3.2.2 硫化钠标准溶液中 $S^{2-}$ 量的测定

表 4  $Na_2S$  标准溶液中  $S^{2-}$  量的间接电重量法测定结果 (mg)

$c(Na_2S_2 \cdot 9H_2O)$ (mol/L)	$V_{Na_2S \cdot 9H_2O}$ (ml)	$V_{H_2SO_4}$ (ml)	$m(S^{2-})$	参加反应 铜量	相当的 $S^{2-}$ 量	$\bar{x}$	收率 (%)	相对误差 (%)
0.0995		0		15.1	7.6			
	5.00	0	8.0	14.8	7.5	7.5	93.8	-6.3
		0		14.8	7.5			
		10		14.5	7.3			
	5.00	10	8.0	15.6	7.8	7.5	93.8	-6.3
		10		14.5	7.3			
0.514		0		77.5	39.1			
	5.00	0	41.1	78.2	39.5	39.1	95.1	-4.9
		0		77.0	38.8			
		10		78.5	39.6			
	5.00	10	41.1	79.0	40.0	39.4	95.9	-4.1
		10		76.8	38.7			

由于必须在酸性介质中分解试样,而酸性环境又易造成  $S^{2-}$  离子以  $H_2S$  形成挥发损失。为避免这种情况,应先在碱性条件下加入已知过量的铜盐,使试样中的  $S^{2-}$  (主要以  $CaS$  状态存在)尽可能地与  $Cu^{2+}$  反应,然后再酸化,这既有利于分解试样,又防止了  $H_2S$  的挥发损失,所以在硫化钠标液中硫量测定时,也按此条件进行处理。测定时分别吸取不同浓度硫化钠标准溶液 5.00 ml 分置于 150 ml 磨口锥形瓶中,各加 10.00 ml 已知铜量的铜盐溶液,加水约 30 ml,充分摇动并放置 2~3 min。将内容物过滤,滤液收集于 200 ml 高型烧杯中,用 1%  $H_2SO_4$  或 1~2% 柠檬酸洗涤锥形瓶和沉淀,洗液收集于同一高型烧杯中。按[3.2.1]所述加入  $H_2SO_4$ 、 $NH_4NO_3$  和  $HNO_3$ ,并在同样条件下电解,求出参加反应的铜量,再间接计算  $Na_2S$  溶液中  $S^{2-}$  量。

在已知过量铜盐溶液中加入  $Na_2S$  标准溶液后,经充分振荡和稍放置后,再加  $c(H_2SO_4) = 2 \text{ mol/L}$  溶液 10 ml,立即盖上瓶塞,摇匀,放置 2~3 min,同法测  $S^{2-}$  量。两种处理方法测得结果见表 4。

硫化钠的浓度是用碘量法标定的,因硫化钠中可能含有少量  $SO_3^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ ,致使间接电重量法测出的硫量一般稍低于碘量法计算出的硫量,从这点出发,可认为间接电重量法测量  $S^{2-}$  时,能有效避免  $SO_3^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$  的干扰,它应优于碘量法,所测结果更具可靠性。

从表 4 数据知酸化后的试样并未造成  $S^{2-}$  的损失。事实上,酸化过程中用定性方法检查是否有  $H_2S$  逸出时也得到了否定的结果。

### 3.2.3 $SO_3^{2-}$ 对 $S^{2-}$ 测定的干扰

硫酸铜及亚硫酸铜均属可溶性盐,在已知过量铜盐沉淀  $S^{2-}$  离子时,两者均不消耗  $Cu^{2+}$ ,故不影响  $S^{2-}$  的间接电重量测定。试验时以亚硫酸氢钠溶液代替硫化钠溶液,或在硫化钠和亚硫酸氢钠的混合溶液中加入已知过量铜盐,按前述方法求出参加反应的铜量。结果表明亚硫酸根完全不参与和  $Cu^{2+}$  的反应,不消耗铜盐,析出铜量为 0.2244 克。而在两者的混合溶液中,电解后析出铜量减少,参与反应的铜量十分接近硫化钠中  $S^{2-}$  离子所相当的铜量。限于篇幅,在此不再赘述。

## 4 试样分析及结果

准确称取电厂脱硫灰 0.5~2 g 于 150 ml 磨口锥形瓶中,加水 10 ml,摇动使试样分散,加已知过量  $CuSO_4$  10.00 ml 和水 20 ml,充分振荡并放置 2~3 min,再加  $c(H_2SO_4) = 2 \text{ mol/L}$  溶液 10 ml,立即盖上瓶塞,继续振荡 1~2 min,稍静置后将内容物过滤,滤液收集于 200 ml 高型烧杯中。锥形瓶及沉淀用 1%  $H_2SO_4$  或 1~2% 柠檬酸洗涤,使容器和沉淀上未参与反应的  $Cu^{2+}$  均洗入滤液中。按[3.2.1]所述方法和条件经 45 min 电解后,求得参加反应的铜量,并间接计算试样中  $S^{2-}$  量,同时进行标准加入回收试验,其结果见表 5。

表 5 脱硫灰中  $S^{2-}$  的测定及标准加入回收试验结果 (mg)

试样	测次	样重(g)	加入铜量	加入 $S^{2-}$ 量(a)	测定的 $S^{2-}$ $\frac{D}{V}$	$\bar{x}$	收率		$\omega_{S^{2-}}$ (%)
							$\frac{\bar{y}-\bar{x}}{a} \times 100\%$		
新灰1 <sup>a</sup>	1			0	6.5				
	2	1.0000	225.0	0	7.2	6.9	/	6.9	
	3			0	7.0				
	1			7.5	15.6				
	2	1.0000	225.0	7.5	14.0	$\bar{y}=14.8$	105.0	/	
	3			7.5	14.8				
混合样2 <sup>a</sup>	1			0	7.2				
	2	2.0000	225.0	0	7.8	7.6	/	3.8	
	3			0	7.8				
	1			7.5	15.4				
	2	2.0000	225.0	7.5	15.0	15.3	103	/	
	3			7.5	15.5				
合成样3 <sup>a</sup>	1				84.5				
	2	0.5000	225.0	/	85.7	85.4	/	170.8	
	3				86.0				

## 5 结 论

间接电重量分析法可以从  $S^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$  共存的复杂体系中直接测定  $S^{2-}$  含量,方法准确度高且具较高精密度,适于两价硫量在5%以上的试样分析,含  $S^{2-}$  量愈高,测定结果相对误差愈小。

试验中准确量取铜盐标准溶液,并在完全一致的情况下将量取的铜盐标液转入烧杯或电解池中是至关重要的,特别是对低  $S^{2-}$  试样的分析,更是如此。其次在沉淀的转移和洗涤过程中,要充分洗出来参与反应的  $Cu^{2+}$ ,并注意切勿造成滤液和洗液的损失,否则将使测定结果偏高。试样中若有金属铁等活泼金属,将与  $Cu^{2+}$  发生置换反应而消耗  $Cu^{2+}$  离子。

## 参 考 文 献

- 1 洪守杰,用圆盘银电极阴极溶出法测定水中硫化物.工业水处理,1985,5(3):34~37
- 2 余国泰,环护技术在硫的状态研究中的应用: $S^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 和  $SO_4^{2-}$ 的测定.环境科学丛刊,1989,10(3):56~9
- 3 陈德芳,冷原子荧光间接测定无机含硫化物各种价态的硫.南京大学学报,1985,21(2):259~300
- 4 郑震菲,徐素蕊,钠化钒渣浸取液中两价硫的测定.冶金分析,1984,5:31~33
- 5 郑震菲,徐素蕊,钠化钒渣浸取液中硫氧阴离子的测定.冶金分析,1986,6(3):1~5
- 6 杭州大学化学系分析教研室,分析化学手册(第一分册).北京,化学工业出版社,1979,28
- 7 徐铭熙,代大煜,硫酸铜研磨浸溶——电重量分析法测定高钛炉渣中金属铁.理化检验(化学分册),1989,25(3):148~150