

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

# 团 体 标 准

T/CACE XXXX—2022

## 电石渣基氢氧化钙脱硫剂分析方法

Analytical method of calcium carbide slag-based calcium hydroxide desulfurizer

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国循环经济协会 发布

# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	3
2 规范性引用文件 .....	3
3 术语和定义 .....	3
4 试验的基本要求 .....	3
5 试剂和材料 .....	1
6 仪器与设备 .....	7
7 试样的制备 .....	8
8 附着水测定—干燥差减法 .....	8
9 细度的测定—筛析法 .....	8
10 氢氧化钙的测定—EDTA 滴定法 .....	8
11 氧化镁的测定—EDTA 滴定差减法 .....	9
12 三氧化二铁的测定—EDTA 直接滴定法 .....	10
13 三氧化二铝的测定—EDTA 直接滴定法 .....	10
14 二氧化硅的测定—氟硅酸钾容量法 .....	11
15 酸不溶物的测定—盐酸处理法 .....	11
16 水溶性氯离子的测定—硝酸银滴定法 .....	11
17 有效钙的测定—蔗糖钙-盐酸滴定法 .....	11
18 全硫的测定—高频感应炉燃烧后红外吸收法 .....	11
19 乙炔气的测定—气袋采样-气相色谱法 .....	11
参考文献 .....	13

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国科学院过程工程研究所提出。

本文件由中国循环经济协会归口。

本文件起草单位：中国科学院过程工程研究所、北京亘源环保有限公司、河南中孚电力有限公司、中国华能集团有限公司河南分公司。

本文件主要起草人：李会泉、李少鹏、朱干宇、杨悦、邢岗、颜坤、常永生、孟子衡、王兴国、陈艳、崔炎召、王秋剑、刘鑫辉、彭宗贵。

# 电石渣基氢氧化钙脱硫剂分析方法

## 1 范围

本文件规定了电石渣、电石渣基氢氧化钙脱硫剂的术语和定义，规定了电石渣基氢氧化钙脱硫剂的分析方法。

本文件适用于电石渣基氢氧化钙脱硫剂，电石渣的分析可参考本文件。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1345 水泥细度检验方法 筛析法

GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法

GB/T 3286.7 石灰石及白云石化学分析方法 第7部分：硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法

GB/T 5484-2012 石膏化学分析方法

GB/T 5762 建材用石灰石、生石灰和熟石灰化学分析方法

GB/T 6005 试验筛 金属丝编织网、穿孔板和电成型薄板 筛孔的基本尺寸

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 24777 化学品理化及其危险性检测实验室安全要求

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 电石渣 calcium carbide slag

电石水解获取乙炔气后的以氢氧化钙为主要成分的废渣。

### 3.2 电石渣基氢氧化钙脱硫剂 calcium carbide slag-based calcium hydroxide desulfurizer

电石渣通过风选、旋流、浮选等多种物理、化学处理方法，进行杂质分离和净化后，得到的氢氧化钙含量达到一定范围，并应用于工业烟气脱硫过程、吸收烟气中二氧化硫（SO<sub>2</sub>）的产品，也可称为电石渣脱硫剂。

## 4 试验的基本要求

GB/T 5484规定的试验基本要求适用于本文件。

## 5 试剂和材料

### 5.1 总则

本文件实验耗材应符合以下要求：

- 1) 除另有说明外，所有试剂应为分析纯或优级纯试剂；
- 2) 所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的三级水的要求。本文件中的无二氧化碳水是指新煮沸并冷却至室温的水；

- 3) 本文件中所列市售浓液体试剂的密度指 20℃的密度( $\rho$ ), 单位为克每立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ );
- 4) 在化学分子中, 所用酸或氨水, 凡未注浓度者均指市售的浓酸或浓氨水;
- 5) 用体积比表示试剂稀释程度, 例如: 盐酸(1+5)表示 1 份体积的浓盐酸与 5 份体积的水相混合。

## 5.2 高纯空气

纯度99.999%。

## 5.3 高纯氮气

纯度99.999%。

## 5.4 高纯氢气

纯度99.99%。

## 5.5 盐酸溶液

### 5.6 盐酸(1+1)、盐酸(1+5)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.12 进行配制。

### 5.7 硫酸(1+1)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.14.1 进行配制。

### 5.8 氨水(1+1)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.16 进行配制。

### 5.9 三乙醇胺(1+2)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.18 进行配制。

### 5.10 氢氧化钾溶液(200g/L)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.22 进行配制。

### 5.11 氟化钾溶液(20g/L)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.37 进行配制。

## 5.12 缓冲溶液

### 5.12.1 pH3.0 的缓冲溶液

按照 GB/T 5484-2012 中 5.29 进行配制。

### 5.12.2 pH4.3 的缓冲溶液

按照 GB/T 5484-2012 中 5.30 进行配制。

### 5.12.3 pH10 的缓冲溶液

按照 GB/T 5484-2012 中 5.31 进行配制。

### 5.13 酒石酸钾钠溶液(100g/L)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.32 进行配制。

### 5.14 碳酸钙标准溶液 $[c(\text{CaCO}_3)=0.024\text{mol/L}]$

按照 GB/T 5484-2012 中 5.56 进行配制。

#### 5.15 EDTA 标准滴定溶液 [ $c(\text{EDTA})=0.015\text{mol/L}$ ]

按照 GB/T 5484-2012 中 5.57 进行配制和计算。

#### 5.16 硫酸铜标准滴定溶液 [ $c(\text{CuSO}_4)=0.015\text{mol/L}$ ]

按照 GB/T 5484-2012 中 5.58 进行配制和计算。

#### 5.17 EDTA-铜溶液

按照 GB/T 5484-2012 中 5.65 进行配制和计算。

#### 5.18 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP 混合指示剂)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.66 进行配制。

#### 5.19 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(简称 KB 混合指示剂)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.67 进行配制。

#### 5.20 磺基水杨酸钠指示剂溶液(10g/L)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.69 进行配制。

#### 5.21 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚指示剂溶液(简称 PAN 指示剂溶液)(2g/L)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.70 进行配制。

#### 5.22 溴酚蓝指示剂溶液(2g/L)

按照 GB/T 5484-2012 中 5.72 进行配制。

### 6 仪器与设备

#### 6.1 天平

精确至 0.0001g。

#### 6.2 天平

精确至 0.01g。

#### 6.3 镍坩埚

带盖, 容量 25mL~30mL。

#### 6.4 银坩埚

带盖, 容量 30mL。

#### 6.5 干燥器

内装变色硅胶。

#### 6.6 干燥箱

可控制 105℃~110℃温度。

#### 6.7 高温炉

隔焰加热炉, 在炉膛外围进行电阻加热。应使用温度控制器。准确控制炉温, 并定期进行计量。可控制 650℃~700℃、800℃、850℃、950℃~1000℃温度。

#### 6.8 玻璃量器

滴定管、容量瓶、移液管。

## 6.9 采样气袋

表面光滑程度和化学惰性相当于或优于 PVF 聚氟乙烯材质的薄膜气袋，有可接上采样外管的聚四氟乙烯树脂材质的接头，该接头同时也是一个可开启和关闭，使气袋内与外界空气连通和隔绝的阀门装置。采样气袋的容积至少 1L，根据分析方法所需的最少样品体积来确定采样气袋的容积规格。

## 6.10 气相色谱仪

具有分流不分流进样口，可程序升温，配有氢火焰离子化检测器（FID）。色谱数据处理工作站或与仪器相匹配的积分仪。

## 6.11 色谱柱

可以选择内径 0.53mm，15.0 μm 膜厚，50m 长，氧化铝毛细柱或其他等效毛细柱。

## 7 试样的制备

### 7.1 附着水试样的制备

试样应具有代表性和均匀性，按 GB/T 2007.1 的方法取样。试样应不少于 100g，密封保存。该试样用于附着水的测定。

### 7.2 化学分析试样的制备

取 200g 试样，在 105℃～110℃ 条件下烘干至恒量。采用四分法或缩分器将试样缩分至约 50g，研磨至全部通过孔径为 150 μm 方孔筛，然后充分混匀，装入试样瓶中，密封保存以防止吸潮。该试样用于除附着水以外的化学分析。

## 8 附着水测定—干燥差减法

### 8.1 方法提要

试样在 105℃～110℃ 下烘干失去的附着水分。

### 8.2 分析步骤

称取约 100g 试样 (m)，精确到 0.01g，置于预先 105℃～110℃ 下干燥至恒重的托盘中，放入 105℃～110℃ 电热恒温干燥箱中干燥 1h。取出托盘并放入干燥器中，冷却至室温后称量。重复上述操作，直至恒重 (两次称量之差不超过 0.1g) (m<sub>1</sub>)。

### 8.3 结果的计算与表示

附着水含量的质量分数  $\omega_{\text{附着水}}$  按式 (1) 计算：

$$\omega_{\text{附着水}} = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中：

m——干燥前试样的质量，单位为克 (g)；

m<sub>1</sub>——干燥后试样的质量，单位为克 (g)。

## 9 细度的测定—筛析法

按照 GB/T 1345 中规定的方法进行测定。

## 10 氢氧化钙的测定—EDTA 滴定法

### 10.1 方法提要

在酸性溶液中加入适量的氟化钾，以抑制硅酸的干扰。在pH13以上的强碱性溶液中，以三乙醇胺为掩蔽剂，用钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂，用EDTA标准滴定溶液滴定。

## 10.2 分析步骤

称取约 0.5g 试样 ( $m_2$ )，精确至 0.0001g，置于镍坩埚或银坩埚中，加 6g~7g 氢氧化钾，盖上坩埚盖(留有缝隙)，放在电炉上加热熔融 20min~30min，期间摇动 1~2 次。取出冷却，将坩埚放入已盛有约 100mL 沸水的 300mL 烧杯中，盖上表面皿，在电炉上适当加热，待熔块完全浸出后，取出坩埚，用水冲洗坩埚和盖。在搅拌下一次加入 25mL~30mL 盐酸，再加入 1mL 硝酸，用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸，冷却至室温后，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此为溶液 A。

从溶液A中吸取25.0mL溶液放入400mL烧杯中，加入2mL氟化钾溶液(见5.11)(氟化钾溶液的加入量视试样中二氧化硅含量而定)，搅拌并放置2min以上。然后加水稀释至约200mL。加入5mL三乙醇胺溶液(1+2)(见5.9)及少许的CMP混合指示剂(5.18)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见5.10)至出现绿色荧光后再过量5mL~8mL，用EDTA标准液滴定溶液(见5.15)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色( $V_1$ )。

## 10.3 结果的计算与表示

氧化钙和氢氧化钙的质量分数 $\omega_{\text{CaO}}$ 和 $\omega_{\text{Ca(OH)}_2}$ 按式(2)和式(3)计算：

$$\omega_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times (V_1 - V_{01}) \times 10}{m_2 \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times (V_1 - V_{01})}{m_2} \dots\dots\dots (2)$$

$$\omega_{\text{Ca(OH)}_2} = \omega_{\text{CaO}} \times \frac{74}{56} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$\omega_{\text{CaO}}$ -----氧化钙的质量分数，%；

$\omega_{\text{Ca(OH)}_2}$ -----氢氧化钙的质量分数，%；

$T_{\text{CaO}}$ -----EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$V_1$ -----滴定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_{01}$ -----空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$m_2$ -----试料的质量，单位为克(g)；

10-----全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 11 氧化镁的测定—EDTA 滴定差减法

### 11.1 方法提要

在pH10的溶液中，以酒石酸钾钠、三乙醇胺为掩蔽剂，用酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂，用EDTA标准滴定溶液滴定。

### 11.2 分析步骤

从10.2溶液A中吸取25.00mL溶液于400mL烧杯中，加水稀释至约200mL，依次加入1mL酒石酸钾钠(见5.13)溶液和5mL三乙醇胺(1+2)，搅拌，加入25mLpH10缓冲溶液(见5.12.3)及少许的酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂(见5.19)，用EDTA标准滴定溶液(见5.15)滴定，近终点时应缓慢滴定至纯蓝色( $V_2$ )。

### 11.3 结果的计算与表示

氧化镁的质量分数 $\omega_{\text{MgO}}$ 按式(4)计算：

$$\omega_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times [(V_2 - V_{02}) - (V_1 - V_{01})] \times 10}{m_2 \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{MgO}} \times [(V_2 - V_{02}) - (V_1 - V_{01})]}{m_2} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\omega_{\text{MgO}}$ -----氧化镁的质量分数，%；

$T_{\text{MgO}}$ -----EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$V_2$ -----滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_{02}$ -----滴定钙、镁总量时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为(mL)；

$V_1$ -----按 10.2 测定氢氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_{01}$ -----按 10.2 测定氢氧化钙时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$m_2$ -----10.2 中试料的质量，单位为克(g)；

10-----全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 12 三氧化二铁的测定—EDTA 直接滴定法

### 12.1 方法提要

在pH为1.8~2.0、温度为60℃~70℃的溶液中，以磺基水杨酸钠为指示剂，用EDTA标准滴定溶液滴定。

### 12.2 分析步骤

从 10.2 溶液 A 中吸取 50.00mL 溶液放入 300mL 烧杯中，加水稀释至约 100mL，用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调节溶液的 pH 值在 1.8~2.0 之间(用精密 pH 试纸检验或酸度计)。将溶液加热至 70℃，加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(见 5.20)，用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.15)缓慢地滴定至无色或亮黄色( $V_3$ ) (终点时溶液温度应不低于 60℃，终点前溶液降至近 60℃时，须再加热至 65℃~70℃)。保留此溶液供测定三氧化二铝(13.2)用。

### 12.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数 $\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ，按式(5)计算：

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times (V_3 - V_{03}) \times 5}{m_2 \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times (V_3 - V_{03}) \times 0.5}{m_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ -----三氧化二铁质量分数，%；

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ -----EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$V_3$ -----滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_{03}$ -----空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$m_2$ -----10.2 中试料的质量，单位为克(g)；

5-----全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 13 三氧化二铝的测定—EDTA 直接滴定法

### 13.1 方法提要

于滴定铁后的溶液中，调节pH值至3.0，在煮沸下以EDTA-铜和PAN为指示剂，用EDTA标准滴定溶液滴定。

### 13.2 分析步骤

将12.2中测完铁的溶液加水稀释至约200mL,加入1~2滴溴酚蓝指示剂溶液(见5.22),滴加氨水(1+1)至溶液出现蓝紫色,再滴加盐酸(1+1)至黄色。加入15mL pH 3.0的缓冲溶液(见5.12.1),加热煮沸并保持微沸1min,加入10滴EDTA-铜溶液(见5.17)及2~3滴PAN指示剂溶液(见5.21),用EDTA标准滴定溶液(见5.15)滴定至红色消失。继续煮沸,滴定,直至溶液经煮沸后红色不再出现呈稳定的亮黄色为止( $V_4$ )。

### 13.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数 $\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,按式(6)计算:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_4 - V_{04}) \times 5}{m_2 \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_4 - V_{04}) \times 0.5}{m_2} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -----三氧化二铝质量分数, %;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -----EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

$V_4$ -----滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_{04}$ -----空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m_2$ -----10.2 中试料的质量,单位为克(g);

5-----全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 14 二氧化硅的测定—氟硅酸钾容量法

按照GB/T 5484中规定的氟硅酸钾容量法进行测定。

## 15 酸不溶物的测定—盐酸处理法

按照GB/T 5484中规定的盐酸处理法进行测定。

## 16 水溶性氯离子的测定—硝酸银滴定法

按照GB/T 5484中规定的硝酸银滴定法进行测定。

## 17 有效钙的测定—蔗糖钙-盐酸滴定法

按照GB/T 5762中规定的蔗糖钙-盐酸滴定法进行测定。

## 18 全硫的测定—高频感应炉燃烧后红外吸收法

按照GB/T 3286.7中规定的高频感应炉燃烧后红外吸收法进行测定。

## 19 乙炔气的测定—气袋采样-气相色谱法

### 19.1 方法提要

乙炔气体用气袋采样,定量注入气相色谱仪,经毛细管色谱柱分离,用氢火焰离子化检测器测定,以标准样品色谱峰的保留时间定性,峰高(或峰面积)外标法定量。

在优化后的色谱条件下未见有明显的干扰物质,如对定性结果有疑问,可采用GC/MS或双柱定性。

### 19.2 分析步骤

#### 19.2.1 样品采集和保存

采用双联气袋换气法进行电石渣基脱硫剂中逸出乙炔气的采集。具体采集方法为:

常压条件下,在三口烧瓶两侧分别连接气袋,气袋中充入一定量空气后关闭阀门,在烧瓶中加入一定质量的试料( $m_3$ )和水,加入磁子,密封,打开气袋阀门,搅拌。一段时间后,将两个气袋内气体相互挤压置换(至少置换七次),置换完成后收集气袋内气体。

将采集好的气袋样品在室温条件下，避光保存，24h内分析完毕。

### 19.2.2 仪器参考分析条件

柱温：初始温度60℃，保持3min，以每分钟10℃的速率升至140℃，保留2min；不分流进样；载体流量：高纯氮气8mL/min；进样口温度220℃；检测器温度250℃。

### 19.2.3 标准曲线的绘制

分别取乙炔标准气体0.1mL、0.5mL、1mL、4mL、7mL、10mL，配制成100mL系列标准气体。

将配置好的标准气体通过气袋进样仪(或气密注射器)进样，从低浓度到高浓度依次测定。取1mL进样，以峰面积(峰高)为纵坐标，目标物的浓度为横坐标，绘制校准曲线。

### 19.2.4 样品测定

按工作曲线(19.2.3)相同条件，取1mL气体样品进样，按绘制校准曲线相同的条件进行样品分析。每个样品重复三次，求峰面积(峰高)平均值。

按校准曲线(19.2.3)相同条件，将零级空气充入采样气袋，得到空白样品，按样品测定方法进行空白试验。

## 19.3 结果的计算与表示

根据测得固定污染源废气中目标化合物的峰面积(峰高)，从校准曲线直接计算乙炔气的浓度。乙炔气的浓度和逸出量按式(7)和式(8)计算：

$$\varphi = \frac{H-b}{a} \times I \quad (7)$$

$$\omega_{\text{乙炔气}} = \frac{\varphi \times V}{m_3} \quad (8)$$

式中：

$\varphi$ -----乙炔气浓度，%；

H-----测得乙炔气的峰面积；

I-----稀释倍数；

a-----校准曲线方程的斜率；

b-----校准曲线方程的截距；

V-----气袋采样收集乙炔气的总体积，单位为毫升(mL)；

$m_3$ -----试料的质量，单位为克(g)；

$\omega_{\text{乙炔气}}$ -----乙炔气逸出量，单位为毫升每克(mL/g)。

参 考 文 献

- [1]GB/T 176 水泥化学分析方法
  - [2]GB/T 37785 烟气脱硫石膏
  - [3]DB 31/933 大气污染物综合排放标准
  - [4]HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
-