

石灰石的氧化钙含量超标的原因分析

曾善超

(广州恒运企业集团股份有限公司, 广东 广州 510730)

摘 要:某燃煤电厂烟气脱硫采用石灰石-石膏湿法脱硫工艺。针对在石灰石氧化钙含量测定时发现一批次的石灰石氧化钙含量超标,氧化钙含量高达 60%,且折算成碳酸钙含量则大幅超过 100%,明显不符合常理的问题。通过一系列的化学分析试验,验证了试验方法、检测试剂、试验过程以及铁铝杂质含量并不是造成氧化钙含量超标的原因。最后通过对检测原理的进一步分析和试验,得出主要原因是石灰石中掺入了生石灰或熟石灰,人为添加钙成分类似于牛奶中添加三聚氰胺,干扰了石灰石中氧化钙的测定。通过定性检测样品的水溶液是否含有钙离子,可快速有效的检测石灰石中是否掺入了生石灰或熟石灰,保证了石灰石的质量验收和脱硫系统的安全运行,很大程度上弥补了国标测定方法《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》的不足。

关键词:湿法脱硫;石灰石;氧化钙;超标

文章编号:2096-4633(2018)02-0027-05 **中图分类号:**TM63 **文献标志码:**B

我国是世界上最大的煤炭消费国^[1-4],煤炭占一次性能源消费总量的 70% 左右。随着我国经济的迅猛发展,电力需求日益增加,煤炭消耗量亦迅速攀升。从 1998 年以来,我国 SO₂ 年排放量超过美国,连续多年居世界首位。而燃煤产生的 SO₂ 排放量占 SO₂ 排放总量的 90% 以上,因此削减火电厂二氧化硫排放是控制二氧化硫排放总量的重点。

目前电厂烟气脱硫主要是湿法脱硫,湿法脱硫工艺已有几十年的发展历史^[5-9],技术上日趋成熟、完善,在国外应用脱硫工艺 85% 是湿法。湿法脱硫工艺根据吸收剂的不同又有多种不同工艺,常见的有石灰石-石膏法、海水法、氨法、双碱法、氢氧化镁法、氢氧化钠法等。其中石灰石-石膏法由于具有吸收剂资源丰富、成本低廉等优点,成为世界上应用得最多的一种烟气脱硫工艺。

某燃煤电厂两台机组为 210 MW 超高压再热凝汽式汽轮机组^[10],锅炉最大连续蒸发量为 680 t/h,过热蒸汽的出口压力为 13.7 MPa。烟气脱硫采用石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺,两炉一塔,单台锅炉最大连续蒸发量为 680 t/h。在设计煤种、锅炉最大工况(BMCR)、处理 100% 烟气量条件下脱硫装置脱硫率保证值不低于 98.7%,净烟气中 SO₂ 含量≤35 mg/Nm³。

锅炉来的原烟气经过静电除尘器除尘后^[11-13],从锅炉引风机出口送至脱硫系统,烟气从吸收塔中部

12.15 米处进入吸收塔内进行烟气脱硫。原烟气中的 SO₂ 与吸收塔浆液循环泵打入喷淋层喷淋下来的石灰石浆液逆流接触发生化学反应,生成亚硫酸钙(CaSO₃),并被氧化风机鼓入的空气强制氧化成硫酸钙,结晶后生成石膏(CaSO₄·2H₂O)。脱硫后的净烟气进入吸收塔顶部的两级除雾器,除雾器将净烟气中的浆液小雾滴进行液滴捕捉后,通过烟囱排入大气。

烟气脱硫石灰石制浆采用“干粉混水”制浆方式^[14-15],由公司购买合格的石灰石粉用汽车气力输送泵输入至石灰石粉仓。石灰石粉经过缓冲仓进入石灰石浆液箱,制成含固量为 30% 的石灰石浆液。根据吸收塔浆液 pH 值、烟气中 SO₂ 浓度、锅炉负荷、烟气量等参数控制石灰石供浆泵给浆量,将石灰石浆液打入吸收塔。

石灰石是湿法脱硫的主要原料,其参与了烟气脱硫的主要化学反应,石灰石的品质对脱硫效率及脱硫设备的安全运行起了至关重要的作用,因此必须对石灰石进行入厂质量验收。质量验收主要测定石灰石中氧化钙和氧化镁含量,采用的检测方法为《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》,标准号为 GB/T 15 057.2-94,验收标准为氧化钙≥50%,氧化镁≤2%。

1 石灰石的氧化钙含量超标

自湿法脱硫投运以来,一直使用的是下属公

司自己生产的石灰石粉。2012 年下半年开始由于下属公司的石灰石产能不足,供应量不能满足生产需要,因此不定期的从外单位采购石灰石粉。11 月份在一次常规的石灰石入厂验收中发现两车石灰石的化验结果出现异常。这两车石灰石都是从外单位采购的,化验出来的结果氧化钙分别为 60.44% 和 58.37%,而氧化镁分别为 1.12% 和 1.30%。石灰石的主要成分为碳酸钙,由氧化钙换算成碳酸钙含量,则这两车的石灰石粉的碳酸钙含量分别为 107.89% 和 104.19%,而平常的石灰石的碳酸钙含量一般在 90% 到 94% 之间,此样品的碳酸钙含量已经大幅超过了 100%,这个化验结果明显不符合常理。

表 1 石灰石的氧化钙测定试验结果

Tab. 1 Test results of calcium oxide determination of carbonate

序 号	氧化钙标准值/%	甲化验员化验结果/%	乙化验员化验结果/%
1 号石灰石标样	51.32	51.51	51.38
2 号石灰石标样	52.42	52.48	52.35
3 号石灰石标样	53.40	53.52	53.61

由试验结果可以看出:甲乙两名化验员的氧化钙化验结果和标准值比较均未超过 0.30%,在允许差内,符合要求。因此试验方法,试剂,试验过程并不是造成石灰石氧化钙含量超标的原因。

1.1.2 对石灰石中氧化铁和氧化铝成分的怀疑

石灰石的主要成分是碳酸钙和碳酸镁,含有少量的氧化铁、氧化铝和二氧化硅等杂质,其中氧化铁和氧化铝会对测定氧化钙时产生干扰,因此试验方法《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》

表 2 石灰石的氧化铁和氧化铝含量

Tab. 2 Content of iron oxide and alumina in calcium carbonate

序 号	氧化铁含量/%	氧化铝含量/%
1 号氧化钙超标石灰石	0.83	0.75
2 号氧化钙超标石灰石	0.78	0.79
国家标准石灰石样品	0.81	0.83

从试验结果可以看出,氧化钙含量超标的石灰石的氧化铁和氧化铝含量和石灰石标样的铁铝成分并无明显差异,因此石灰石中氧化铁和氧化铝的成分干扰氧化钙的测定的理由不成立。

1.1.3 对石灰石中“钙”成分的怀疑

从国标测定方法《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》可以看出,氧化钙的测定原理

1.1 分析

1.1.1 对试验方法,试剂,试验过程的怀疑

测定石灰石中氧化钙含量的方法采用的是国标方法,方法为《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》,标准号为 GB/T 15 057.2 - 94,试验所用的试剂是按方法规定配制的,滴定的标液也是有合格证书的,试验人员都是经验丰富持证上岗的化验员。

为了进一步排除对试验方法,试剂,试验过程的怀疑,我们选取了三个国家标准石灰石样品,这三个标准物质都是有国家标准物质证书的,氧化钙的成分是确定的。试验过程由两名化验员采用相同的试剂,相同的方法对三个石灰石标样进行试验。试验的结果如表 1。

通过加入三乙醇胺来掩蔽铁和铝的干扰^[16-17]。通过分析,我们怀疑石灰石中的氧化铁和氧化铝的含量过大而干扰了氧化钙的测定。

为了进一步排除对石灰石中氧化铁和氧化铝成分的怀疑,我们对两个氧化钙含量超标的石灰石和一个国家标准石灰石样品进行氧化铁和氧化铝的测定试验,氧化铁含量的测定采用邻二氮杂菲分光光度法^[18],氧化铝含量的测定采用 EDTA 滴定法^[19],试验结果如表 2。

是^[20]:试样经盐酸、氢氟酸和高氯酸的分解,以三乙醇胺掩蔽铁、铝等干扰因素,在 pH 大于 12.5 的溶液中,以钙羧酸作为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定钙。试验测定的实质是检测钙离子的含量,通过钙离子折算成碳酸钙的含量,而不是直接测定碳酸钙成分。检测方法具有一定的局限性,它把滴定出来的钙离子等同于碳酸钙含有的钙离子,如果溶液中的钙离子并不

是全部来自于碳酸钙中的“钙”,而是其他物质溶解出来的钙离子,那检测结果就会出现错误。

石灰石是不溶于水的,石灰石的水溶液中不应该含有钙离子。为了检测样品的水溶液中有无钙离子的存在,我们对两个氧化钙超标的石灰石和一个石灰石标样进行水溶性钙离子的检测试验。检测方法为:在强碱溶液中($\text{pH} > 12.5$),使镁离子生成氢氧化镁沉淀后,用 EDTA 单独与钙离子作用生成稳定的无色络合物。滴定时用钙红指示剂,由酒红色

滴定到蓝色,即到终点。若无钙离子,加入指示剂后则显示蓝色。试验步骤:取石灰石粉 10 g,加入 100 mL 水,电磁搅拌 10 min,静置 5 min 后,取上层 50 mL 澄清溶液,加入 5 mL 2 mol/L 氢氧化钠溶液和 0.05 g 钙红指示剂,摇匀。两份氧化钙超标的石灰石的水溶液呈现酒红色,而石灰石标样的水溶液则显示蓝色。酒红色的溶液再用 0.02 mol/L EDTA 标准溶液滴定至蓝色,记录 EDTA 的用量。试验结果如表 3。

表 3 定性检测钙离子试验结果

Tab. 3 Calciumion test results of qualitative determination

序 号	水溶液加入钙红指示剂	消耗 EDTA 的量/mL
1 号超标石灰石	酒红色	8.5
2 号超标石灰石	酒红色	7.8
石灰石标样	蓝色	0

试验结果分析,两个氧化钙超标的石灰石的水溶液中含有钙离子,而碳酸钙是不溶于水的,水溶液中不应该含有钙离子的,因此可以判断氧化钙超标的石灰石中含有可以溶于水的钙的化合物。

为了进一步定性分析此含钙物质的化学组成,我们从常见的可溶于水的含钙化合物进行定性分析,例如生石灰(氧化钙)或熟石灰(氢氧化钙),如果石灰石粉添加了生石灰或熟石灰,其水溶液显强碱性,含有氢氧根。我们分三步进行验证。第一步用 pH 计测定水溶液的 pH 值。第二步水溶液中加

入酚酞,观察是否会变红,水溶液的 $\text{pH} > 10$ 时酚酞显红色。第三步在水溶液中加入氯化铁,观察是否有红褐色沉淀出现,如果有红褐色沉淀出现,则说明溶液中含有氢氧根。试验步骤:取石灰石粉 10 g,加入 100 mL 水,电磁搅拌 10 min,静置 5 min 后,用 pH 计测定水溶液的 pH 值,再分别取两份澄清溶液 20 mL 加入比色管中,第一份溶液中加入两滴 0.1% 酚酞指示剂,观察是否变红。第二份溶液加入 1 mL 10% 氯化铁溶液,观察是否出现红褐色沉淀。试验结果如下表 4。

表 4 定性检测氢氧根试验结果

Tab. 4 Hydroxide test results of qualitative detection

序 号	pH	加入两滴 0.1% 酚酞指示剂	加入 1 mL 10% 氯化铁溶液
1 号超标石灰石	12.88	变红	生成红褐色沉淀
2 号超标石灰石	12.73	变红	生成红褐色沉淀
石灰石标样	9.95	无变化	无变化

试验结果分析:两个氧化钙超标的石灰石的水溶液呈强碱性,含有氢氧根。石灰石标样的水溶液则是弱碱性,不含氢氧根。

综合以上试验分析,此氧化钙超标的石灰石的水溶液中含有钙离子和氢氧根离子,生石灰或熟石灰经水溶解后含有钙离子和氢氧根离子,因此可以判断此石灰石掺进了生石灰或熟石灰。试验方法《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》只测定水溶液钙离子含量,通过钙离子含量折算出碳酸钙的含量,样品中所有含钙物质中所含的钙元素

都被转化成碳酸钙含量,这就造成了个别不法商家向石灰石中添加含钙物质如生石灰或熟石灰,就可以明显提高碳酸钙含量,可以把不合格的石灰石变成“合格产品”,类似于牛奶中掺进三聚氰胺。掺进的生石灰或熟石灰直接干扰了对石灰石氧化钙的测定,而且其水溶液是强碱性的,不但影响电厂脱硫运行人员对浆液 pH 值的控制,而且会腐蚀脱硫设备,危害相当大。

1.2 改进措施

国标测定方法《化工用石灰石中氧化钙和氧

化镁含量的测定》有一定的局限性,只测定水溶液中钙离子含量,无法区分碳酸钙中的钙还是非碳酸钙中的钙,我们可以根据碳酸钙是不溶于水的特性,对试验方法进行一些改进。改进的措施就是在测定石灰石氧化钙含量前,先定性检测样品中的水溶液中是否含有钙离子。具体试验步骤如下:取石灰石粉 10 g,加入 100 mL 水,电磁搅拌 10 min,静置 5 min 后,取上层 50 mL 澄清溶液,加入 5 mL 2 mol/L 氢氧化钠溶液和 0.05 g 钙红指示剂,摇匀,观察溶液的颜色。若溶液呈蓝色,说明溶液中没有钙离子,样品中没有掺入生石灰或者熟石灰;若溶液呈酒红色,则说明溶液中含有钙离子,样品中掺入了生石灰或者熟石灰。此措施可快速有效的检测石灰石中是否掺入了生石灰或熟石灰,保证了石灰石的质量验收。

2 结语

国标测定方法《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》有一定的局限性,只测定水溶液中钙离子含量,样品中所有含钙物质中的钙元素都被转化成碳酸钙含量,钙元素并不是完全来自于碳酸钙,有可能来自于氧化钙或者氢氧化钙,这就造成有不法商家往石灰石中添加生石灰或者熟石灰,干扰石灰石的质量验收。

使用国标方法《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》对石灰石氧化钙含量进行测定前,先定性检测样品的水溶液是否含有钙离子,可快速有效的检测石灰石中是否掺入了生石灰或熟石灰,排除了生石灰或熟石灰的干扰,保证了石灰石的质量验收,很大程度上弥补了国标测定方法《化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定》的不足。

参考文献:

- [1] 王力,高苑辉,何玉才. 湿法脱硫烟气再加热问题的探讨[J]. 广东电力,2000,13(5):14-16.
WANG Li,GAO Yuanhui,HE Yucai. Reheat of wet desulphurized flue gas[J]. Guangdong Electric Power,2000,13(5):14-16.
- [2] 曾东瑜,陈凡植,郭洁茹,李丽. 国产化是我国未来烟气脱硫的发展方向[J]. 广东电力,2004,17(1):10-14+78.
ZENG Dongyu,CHEN Fanbo,GUO Jieru,ET AL. Indigenization is the trend for FGD development in China[J]. Guangdong Electric Power,2004,17(1):10-14+78.
- [3] 梁礼信,张志正. 循环流化床脱硫和煤粉炉烟气湿法脱硫的比较[J]. 广东电力,2003,16(5):29-32.
LIANG Lixin, ZHANG Zhizheng. A comparison between CFB boiler desulphurization and wet flue gas desulphurization for pulverized coal fired boilers[J]. Guangdong Electric Power,2003,16(5):29-32.
- [4] 张强,许世森,郭振锁,等. 湿法氧化镁烟气脱硫技术在我国的发展前景[J]. 热力发电 2005,34(8):9-11.
ZHANG Qiang, XU Shisen, GUO Zhensuo, et al. Development prospect of wet flue gas desulfuration technology by using in our country[J]. Thermal Power Generation. 2005,34(8):9-11.
- [5] 李森,余娟丽,惠世恩,等. 湿法脱硫系统中烟气排放问题的探讨[J]. 热力发电 2003,32(11):2-5.
LI Sen, YU Juanli, Shi Huien, et al. An approach to the gas discharge problem of wet FGD system [J]. Thermal Power Generation. 2003,32(11):2-5.
- [6] 王正江,杨宝红,王璟,等. 国产湿法脱硫废水处理系统的研究与应用[J]. 热力发电 2005,34(5):7-10.
WANG Zhengjiang, YANG Baohong, WANG Jing, et al. Study on and application of localized treatment system for waste water from wet desulfuration facility[J]. Thermal Power Generation. 2005,34(5):7-10.
- [7] 何育东,林勇,曾德勇. 湿法脱硫烟气通过自然通风冷却塔排放技术的探讨[J]. 热力发电 2005,34(1):7-10.
HE Yudong, LIN Yong, ZENG Deyong. An approach to the technology of discharging flue gas through natural draftcooling tower after wet desulfuration[J]. Thermal Power Generation. 2005,34(1):7-10.
- [8] 王清智. 脱硫制浆系统旋流器优化运行的分析方法[J]. 贵州电力技术. 2016.19(9):58-60
WANG Qingzhi. Analytical method for optimal operation of centrifugal settling separator in desulfurization slurry preparation system[J]. Guizhou Electric Power Technology. 2016,19(9):58-60.
- [9] 赵旭东,吴少华,马春元,等. 湿法脱硫除尘一体化装置应用中的问题及解决措施[J]. 热能动力工程. 2002,17(2):186-188.
ZHAO Xudong, WU Shaohua, MA Chunyuan, et al. Some problems concerning the use of an integrated wet desulfurization and dust separation device as well as measures taken for their resolution [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy And Power. 2002,17(2):186-188.
- [10] 田凤国,吴江,章明川,等. 一种新的湿法脱硫强制氧化技术[J]. 热能动力工程. 2004,19(3):230-233.
TIAN Fengguo, WU Jiang, ZHANG Mingchuan, et al. New technology of forced oxidation for a wet flue-gas desulfurization system[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy And Power. 2004,19(3):230-233.
- [11] 罗传奎,沈又幸. 利用冷却塔排放湿法脱硫锅炉净烟气的技术[J]. 热能动力工程. 2000,15(1):65-66.
LUO Chuankui, SHEN Youxin, et al. New technology featuring the

- discharge of desulfurized gas via a cooling tower for boilers with a flue gas wet desulfurization system[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy And Power. 2000,15(1):65-66.
- [12] 杜谦,吴少华,刘辉,等. 湿法烟气脱硫吸收塔循环氧化槽的改进[J]. 热能动力工程. 2005,20(1):85-88.
DU Qian, WU Shaohua, LIU Hui, et al. An improvement on the circulation oxidation tank of an absorption tower for wet flue-gas desulfurization[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy And Power. 2005,20(1):85-88.
- [13] 汪洪涛,吴少华,赛俊聪,等. 湿法烟气脱硫系统中的低温腐蚀及烟气再热问题[J]. 热能动力工程. 2002,17(5):469-471.
WANG Hongtao, WU Shaohua, SAI Juncong, et al. Low-temperature corrosion and flue-gas reheat problems in a wet-method flue gas desulfurization system[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy And Power. 2002,17(5):469-471.
- [14] 曾庭华,马斌,廖永进,等. 湿法烟气脱硫系统对发电机组运行的影响研究[J]. 热能动力工程. 2003,18(1):93-96.
ZENG Tinghua, MA Bin, LIAO Yongjin, et al. Research on the influence of wet-process flue gas desulfurization (FGD) system on the operation of a power plant[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy And Power. 2003,18(1):93-96.
- [15] 乔力. 电子束湿法烟气脱硫工艺[J]. 热能动力工程. 2002,17(4):405-407.
QIAO Li. Electronic beam and wet method-based flue gas desulfurization technology[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power. 2002,17(4):405-407.
- [16] 卢福平. 循环流化床锅炉石灰石给料系统堵管原因分析及处理[J]. 内蒙古电力技术, 2017,35(3):50-53.
LU Fuping. Cause Analysis and treatment of limestone feed system blockage of circulating fluidized bed boiler[J]. Inner Mongolia Electric Power, 2017,35(03):50-53.
- [17] 田浩臣,蔡琳,蒋婷,等. 电厂SCR脱硝系统与石灰石-石膏湿法脱硫系统故障分析[J]. 广东电力, 2017,30(1):11-16+21.
TIAN Haochen, CAI Lin, JIANG Ting, et al. Analysis on faults of scr denitration system and limestone-gypsum wet desulfuration system in power plant[J]. Guangdong Electric Power, 2017,30(1):11-16+21.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 石灰石及白云石化学分析方法:第4部分:氧化铁含量的测定:GB/T 3286.4-2012[S]. 北京:中国标准出版社 2013:5.
- [19] 国家质量技术监督局. 石灰石及白云石化学分析方法氧化铝量的测定:GB/T 3286.3-1998[S]. 北京:中国标准出版社 1999:7.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 化工用石灰石中氧化钙和氧化镁含量的测定:GB/T 15057.2-94[S]. 北京:中国标准出版社 1994:10.

收稿日期:2017-12-16

作者简介:



曾善超(1983),男,工学学士,化学助理工程师,主要从事电厂化学工作。

(本文责任编辑:范斌)

Analysis of the cause of excessive calcium oxide content in calcium carbonate

ZENG Shanchao

(Guangzhou Hengyun Enterprises Holding Ltd., Guangzhou 510730 Guangzhou, China)

Abstract: The desulfurization process of flue gas desulfurization of a coal-fired power plant is made of limestone-gypsum wet process, according to the determination of lime calcium oxide content, a batch of limestone calcium oxide content exceeds the standard, which the content of calcium oxide is as high as 60%, the amount of calcium carbonate is more than 100%, It's obviously not common sense. Through a series of chemical analysis experiments, it is verified that the test method, reagent, test process and content of iron and aluminum impurities are not the cause of excessive calcium oxide content. Finally, the test principle is further analyzed and tested, the main reason is that the limestone is mixed with quicklime or lime, artificial addition of calcium is similar to the addition of melamine in milk, it interferes with the determination of calcium oxide in limestone. The aqueous solution of the sample is qualitatively tested whether it contains calcium ions, a quick and effective test of whether the limestone is mixed with quicklime or lime, the quality acceptance of limestone and the safe operation of desulfurization system are guaranteed, to a large extent, it makes up for the deficiency of the determination of the content of calcium oxide and magnesia in limestone.

Key words: wet desulphurization; calcium carbonate; calcium oxide; excessive