

《石灰石法烟气脱硫浆液及石膏中硫酸钙 的测定 滴定法》编制说明

（征求意见稿）

标准编制组

2025 年 10 月

目 录

1 工作概况.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 主要工作.....	1
2 标准制订的必要性和意义.....	2
3 标准编制原则及标准编制依据.....	3
3.1 相关参考标准.....	3
3.2 标准编制原则.....	3
3.3 标准编制依据.....	3
4 制定标准的主要技术要求.....	4
4.1 标准测定范围.....	4
4.2 关于用水规格.....	4
4.3 关于使用试剂的选择.....	4
4.4 试样预处理.....	4
4.5 亚硫酸钙的测定.....	5
5 精密度确定（重复性限）	5
6 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系.....	5
7 重大分歧意见的处理经过和依据.....	5

1 工作概况

1.1 任务来源

中国煤炭加工利用协会 2024 年 5 月 6 日下达了《石灰石法烟气脱硫浆液及石膏中硫酸钙的测定方法 快速滴定法》团体标准制订计划，计划编号 2024010。该标准计划由中国煤炭加工利用协会提出并归口管理，由国能包头煤化工有限责任公司组织编制工作。

1.2 主要工作过程

标准计划任务下达后，由中国煤炭加工利用协会牵头组织有关生产企业、科研院所和质量检测机构等单位的专家及技术人员成立标准制订起草组，主要开展了以下工作：

（1）2024 年 5 月，编制计划下达。

（2）2024 年 6 月，成立了标准编制工作组，工作组召开了第一次会议，确定标准制订思路与框架、主要内容，以及标准制订调研的资料清单。

（3）2024 年 7 月至 2024 年 9 月，工作组对国能新疆化工、榆林化工、包头化工等地石灰石法烟气脱硫浆液及石膏的生产企业进行实地调研。工作组对 MTO 级甲醇中钾钠的分析方法进行了解，并提供该分析方法进行样品的实际检测，通过多次分析检验该分析方法的适用性，并总结归纳优缺点。

（4）2024 年 9 月，组织召开了《石灰石法烟气脱硫浆液及石膏中硫酸钙的测定方法 快速滴定法》启动说明会。启动会上，编制组对标准制定的背景、主要内容、现阶段进展及后续工作规划进行了详细汇报。十余位专家对初稿提出宝贵建议。

（5）2024 年 10 月-2025 年 10 月，按照启动会上专家意见，将标准名称修改为《石灰石法烟气脱硫浆液及石膏中硫酸钙的测定 滴定法》，在充分考虑分析方法的便捷性、准确度及实用性等的基础上，形成了团体标准征求意见稿。

2 标准制订的必要性和意义

硫酸钙是脱硫反应的最终产物，其含量直接反映化学反应效率。通过监测硫酸钙生成量，可以判断 SO_2 是否被充分吸收，并及时调整石灰石投加量、浆液 pH 值等关键参数，确保脱硫系统稳定运行。硫酸钙的结晶状态和浓度会影响设备运行，过高浓度易导致结垢堵塞，而结晶形态则关系脱水效率，定期测定可预防设备损坏。硫酸钙纯度决定了脱硫石膏的资源化价值，高纯度石膏可作为建材原料，实现废物利用。这些测定工作为工艺控制、设备维护和副产品利用提供了关键依据，直接影响脱硫系统的运行效率、经济效益和环保合规性。石灰石法烟气脱硫浆液及石膏中硫酸钙的测定工作构成了脱硫系统运行监控的核心环节，直接影响着电厂的经济效益、设备寿命和环保合规性。因此，准确高效地测定石灰石法烟气脱硫浆液及石膏中硫酸钙至关重要。

现已开展的此类分析主要由各厂家自行制定的企标或分析方法进行项目的测定，但是由于没有统一的仪器、方法、参数及操作步骤等要求，造成测定数据没有可比性，具有很大的不确定性，缺乏可靠性，无法指导对石灰石法烟气脱硫生产运行过程中的质量控制。

国家标准 GB/T 5484-2012《石膏化学分析方法》于 2024 年 11 月 1 日实施，该标准规定了天然石膏、硬石膏和工业副产品石膏化学分析方法。该标准通过 EDTA 络合滴定或仪器分析法，例如原子吸收光谱法测定石膏中的钙离子含量，再根据化学计量关系计算硫酸钙的含量。EDTA 络合滴定法虽然能检测硫酸钙，但该方法并未考虑一下干扰因素：（1）亚硫酸钙在酸性条件下可能被氧化为 SO_4^{2-} ，导致硫酸钙结果偏高；（2）EDTA 滴定法会同时检测 CaCO_3 中的钙，导致硫酸钙结果偏高；（3）高浓度 Cl^- 可能腐蚀仪器或干扰滴定终点；（4）飞灰或金属离子如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等可能干扰 EDTA 滴定。还有脱硫浆液在测定硫酸钙的预处理方法并未指出。仪器分析方法效率高但设备要求高，设备费用昂贵。所以该标准不适用于石灰石法烟气脱硫浆液及石膏中硫酸钙的测定。因此，制定本标准很有必要。

行业标准 HJ/T179-2005《火电厂烟气脱硫工程技术规范 石灰石/石灰-石膏法》，该标准由中国生态环境部发布，于 2005 年 10 月 1 日起实施，对火电厂烟气脱硫工程的设计、施工、验收和运行提出了明确要求。该标准系统规定了脱硫

工艺的设计、运行及副产物处理要求，包含了关键参数，如脱硫效率 $\geq 95\%$ 、石膏纯度 $\geq 90\%$ ，确保高效 SO_2 减排与副产物资源化利用；同时，标准为石灰石的回收和防止环境污染提供了理论依据。现针对该标准中方法和本草案中的方法进行比较：第一点：该标准中循环泵、氧化风机等设备电耗大，能耗高，脱硫废水含重金属、氯离子等，需单独处理，废水处理流程复杂，存在系统堵塞和腐蚀风险高，吸收塔、浆液罐等设备需要较大空间。吸收剂使用的较多，操作繁琐，因此本方法不选用吸收的方法。滴定法能耗相对较低，操作相对比较简单，检测线满足使用需要，比较容易普及，我们草案中的方法也是基于滴定法开展的，因此做重点讨论。第二点：该方法中未直接规定石灰石法浆液或石膏中硫酸钙的具体测定方法，该方法以石灰石或石灰为吸收剂，与烟气中的 SO_2 反应生成亚硫酸钙，进一步氧化为石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），实现脱硫。并未提出直接检测脱硫石膏中硫酸钙的检测方法。因此，寻找一种能直接分析，且耗时短的方法很有必要。

3 标准编制原则及标准编制依据

3.1 相关参考标准

GB/T 5484 石膏化学分析方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3.2 标准编制原则

标准制定本着“先进性、科学性和适用性”原则，制定过程做到统一、协调、优化，同时确保方法的准确性、实用性、可行性，既符合国内外发展的需要，也满足国内目前的实际供需情况。

3.3 标准编制依据

查询国内外相关标准资料，参考现有标准，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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定和要求起草标准文本。

4 制定标准的主要技术要求

4.1 标准测定范围

本文件规定了石灰石法烟气脱硫产生的浆液和石膏中硫酸钙测定涉及到的原理、试剂、仪器设备、试样预处理、测定步骤及结果计算等内容。

本文件适用于石灰石法烟气脱硫产生的浆液和石膏中硫酸钙的测定。

4.2 关于用水规格

根据 GB/T 《石灰石法烟气脱硫浆液及石膏中硫酸钙的测定 滴定法》中对“水”的规定：进行试验分析时，所用水应符合 GB/T 6682 中一级水的规格。

4.3 关于使用试剂的选择

本方法所使用的试剂有：过氧化氢：质量分数为 30%。氢型阳离子交换树脂：001×7。三水合高氯酸钡为优级纯。偶氮磺-III 指示剂：0.1%。硫酸溶液：0.005 mol/L；丙酮和异丙醇均为分析纯级别。本方法采用高氯酸钡滴定法 测定硫酸盐含量，主要试剂包括：过氧化氢（ H_2O_2 ，30%）用于氧化亚硫酸盐，氢型阳离子交换树脂去除阳离子干扰，高氯酸钡标准溶液（ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ）作为滴定剂，偶氮磺-III 作指示剂，终点由紫红变天蓝色，并用盐酸（1 mol/L）调节 pH。操作时需确保氧化完全、树脂有效交换，并准确判断滴定终点。

4.4 试样预处理

脱硫浆液含大量游离水，直接测定会导致结果偏差。通过真空抽滤和干燥处理，将样品转化为空气干燥基，确保后续称量和反应基于固体质量计算，提高数据可比性。此外，脱硫浆液及石膏中可能含亚硫酸钙（若不预处理直接滴定，会导致检测出的硫酸钙含量低于真实值。本方法还加入过氧化氢确保亚硫酸盐完全氧化为硫酸盐，该步骤要求对样品进行干燥处理。干燥后的样品更易被过氧化氢氧化，且避免水分稀释效应，使之与阳离子交换树脂的接触更充分，保证后续离子交换和滴定步骤的准确性。石膏中可能含未反应的石灰石或其他杂质，干燥后

通过溶解、过滤可分离不溶物，避免干扰滴定终点判断。总之试样的预处理通过脱水、氧化、均质化等步骤，消除水分和亚硫酸盐的影响，确保测定真实性。

4.5 亚硫酸钙的测定

脱硫浆液及石膏中同时存在硫酸钙和亚硫酸钙。通过测定亚硫酸钙的含量，可以准确排出其对硫酸钙测定的干扰，从而得到真实的硫酸钙含量。若不单独测定亚硫酸钙，会导致硫酸钙的测定结果偏高。本方法测定亚硫酸钠参考 GB/T 548《石膏化学分析方法》，其中明确要求对亚硫酸盐测定方法，如碘量法。

5 精密度确定（重复性限）

1. 重复性限

取平行测定结果的算数平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2%。

2. 再现性限

样品	石膏方法 1	石膏方法 2	浆液方法 1	浆液方法 2
有效实验室数	12	9	13	9
总平均值的估计%	90.10	90.24	90.54	90.71
再现性标准差（ S_R ）	0.0027	0.0064	0.0058	0.0099
再现性限（ R ）	0.00756	0.0179	0.0162	0.0277

本方法要求硫酸钙的质量分数重现性限不高于 0.2%；再现性限不高于 0.3%。

6 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准内容、技术指标科学合理，至标准编制之日尚未发现与计划编制标准相冲突的现行法律、法规和强制性国家标准。

7 重大分歧意见的处理经过和依据

无。