

湿式烟气脱硫中石灰石反应活性

朱天乐¹, 李曜¹, 凌炫¹, 刘宏菊¹, 徐凤刚², 刘汉强²

(1. 北京航空航天大学环境工程系, 北京 100083; 2. 北京国电龙源环保工程有限公司, 北京 100761)

摘要: 在分析选自国内不同地区天然石灰石化学组成的基础上, 对具有不同 CaCO_3 含量的石灰石进行了孔结构表征, 并采用硫酸滴定法和气液吸收法, 考察了石灰石的脱硫反应活性。结果表明, 石灰石的比表面都在 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右。投加硫酸溶液到石灰石浆液后, 浆液 pH 迅速下降到最低值, 随后回升。随着石灰石 CaCO_3 含量提高或粒径减小, pH 回升速率增大。石灰石 CaCO_3 含量愈高或粒径愈小, 气液吸收反应器出口检测到 SO_2 之前所经历的反应时间愈长, 出口 SO_2 浓度上升愈快。硫酸滴定法与气液吸收法测得的石灰石反应活性具有相同的规律。与颗粒比表面相比, CaCO_3 含量对脱硫反应活性的影响更大。当粒径较大时 ($< 300 \sim 360$ 目), 粒径对石灰石脱硫反应活性的影响较大, 反之较小。

关键词: 石灰石; 反应活性; 滴定; 吸收; 湿式烟气脱硫

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0015-04

Reactivity of the Limestone in Wet Flue Gas Desulfurization

ZHU Tianle¹, LI Yao¹, LING Xuan¹, LIU Hong-ju¹, XU Feng-gang², LIU Han-qiang²

(1. Department of Environmental Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 2. Beijing SP Longyuan Environment Engineering Co. Ltd., Beijing 100761, China)

Abstract: On the basis of the analysis of chemical components of the natural limestones from different deposits in China, the pore structures of the typical limestones, with the different CaCO_3 content, were examined. The reactivity of the limestones was investigated by sulfuric acid titration and gas-liquid absorption methods. The research results showed that the specific surface area of the natural limestones studied in this work was about $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$. It was seen that the pH of the limestone slurry rapidly decreased and then back up when the sulfuric acid was added. The higher the CaCO_3 content was, or the smaller the particle size was, the larger the pH back-up rate was, and similarly the faster the SO_2 concentration of the reactor outlet increased. The Reactivity of the limestone obtained by the sulfuric acid titration had the same features as that obtained by the gas liquid absorption. Compared with the specific surface area, the CaCO_3 content had more effect on the reactivity of the limestones. The particle size of the limestones had a significant effect on the reactivity when the particle size was relatively large, that is less than $300 \sim 360$ mesh, vice versa.

Key words: limestone; reactivity; titration; absorption; wet flue gas desulfurization

我国通过部分引进国外技术, 已经建成不同规模的湿式石灰石-石膏烟气脱硫系统, 成为烟气脱硫的主流技术。然而, 在脱硫剂石灰石的选择方面, 尚缺乏科学的方法。因此, 开展石灰石脱硫反应活性研究, 摸清影响石灰石脱硫反应活性的主要因素, 对于优化脱硫工艺, 提高脱硫效果, 降低脱硫成本具有积极的意义。

石灰石脱硫反应活性主要取决于化学组成、比表面、粒径及其分布等因素。国外学者采用加酸滴定法, 对石灰石反应活性进行了研究^[1~5]。本文将在分析代表性天然石灰石的化学组成和比表面的基础上, 采用硫酸滴定法和气液吸收法, 考察代表性石灰石的反应活性, 以及硫酸滴定法和气液吸收法在评价石灰石反应活性方面的一致性, 并建立石灰石的

理化特性与脱硫反应活性的关系。

1 材料与方法

1.1 样品采集和物化性能分析

分别从江苏宜兴、北京石景山、辽宁辽阳和广西武宣采集了石灰石样品, 采用络合滴定法和火焰原子吸收光谱法, 对其 CaCO_3 和 MgCO_3 含量进行分析, 结果如表 1 所示, 并进行了孔结构表征和活性研究。孔结构采用压汞法测定, 在美国麦克 (Micromeritics) 公司 AutoPore IV 9500 型压汞仪上测定。

收稿日期: 2004-12-24; 修订日期: 2005-02-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2001 AA642020)

作者简介: 朱天乐(1963~), 男, 博士, 副教授, 主要从事大气污染控制方面的研究工作, E-mail: zhutl@buaa.edu.cn

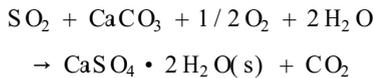
表 1 石灰石样品的化学组成 / %

Table 1 Chemical composition of limestone / %

来源	CaCO ₃	MgCO ₃
江苏宜兴	97.80	0.74
北京石景山	96.93	1.05
辽宁辽阳	90.64	3.18
广西武宣	79.16	20.54

1.2 硫酸滴定法考察石灰石脱硫反应活性

湿式石灰石-石膏法烟气脱硫主要涉及 SO₂ 吸收、石灰石溶解、中和和亚硫酸钙氧化 4 个过程,总反应为:



投加硫酸与石灰石浆液作用,生成石膏的反应与上述过程类似,因此,通过测量投加硫酸溶液后,浆液 pH 值与反应时间的关系,进而得到投加酸后 pH 值回升速率,即浆液 pH 对时间的导数,用 $d\text{pH}/dt$ 表示,可以比较不同石灰石的脱硫反应活性。回升速率越大,活性越好,反之亦然。pH 值用 E-201-C 型 pH 复合电极检测。

本研究中,采用分批投加硫酸溶液到石灰石浆液中,测定浆液 pH 值与反应时间关系的方法,考察了石灰石样品的反应活性。浆液浓度为 0.05%,由石灰石与蒸馏水混合而成。硫酸溶液浓度为 0.25 mol/L,分 5 次投加,每次 4 mL。测定过程中维持浆液温度为 25℃,搅拌速率为 350 r/min,搅拌浆尺寸为 5 cm × 4 cm。

1.3 气液吸收法考察石灰石脱硫反应活性

石灰石浆液吸收 SO₂ 的性能考察在多孔板鼓泡吸收塔中实现。塔内浆液量 100 mL,浓度 5 g/L,温度维持在 40℃。反应气由 18% O₂, 8% CO₂, 3 500 mg/m³ SO₂、其余为 N₂ 组成,反应气量 1 270 mL/min,由基于质量流量计控制的配气系统实现。通过测量反应器出口 SO₂ 浓度随时间的变化,比较代表性石灰石样品的活性。其中,SO₂ 浓度用英国 Kane-May 公司生产的单气体分析仪(SGA 94-SO₂)测定。

在本研究中,比较 CaCO₃ 含量不同的代表石灰石的反应活性时,所用石灰石的粒径皆为 300 ~ 360 目;比较不同粒径石灰石的反应活性时,所用石灰石粒径分别为 160 ~ 200 目、200 ~ 250 目、250 ~ 300 目、300 ~ 360 目和大于 360 目,通过机械研磨和筛分获得。

2 结果和讨论

2.1 样品孔结构表征

测得 4 种代表性样品的比表面积如表 2 所示,4 种样品的比表面积介于 1.636 5 ~ 1.987 8 m²/g 之间。比较表 1 与表 2 可以看出,两者之间呈现的总体趋势是,样品 CaCO₃ 含量低或 MgCO₃ 含量高对应的比表面积大。

表 2 石灰石样品的比表面积

Table 2 Specific surface of limestone

来源	比表面积 / m ² ·g ⁻¹
江苏宜兴	1.6365
北京石景山	1.6425
辽宁辽阳	1.9498
广西武宣	1.9878

图 1 给出了代表性石灰石样品的孔径(d_p)分布,可以看出,天然石灰石样品的孔主要分布在 1 100 nm 左右。

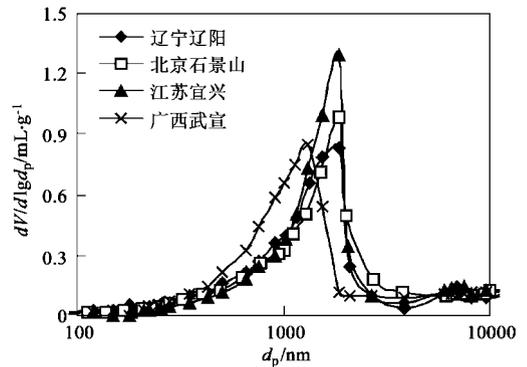


图 1 代表性石灰石样品的孔径分布

Fig. 1 Pore distribution of typical limestones

2.2 基于硫酸滴定的石灰石反应活性

实验测得当分批投加硫酸溶液时,不同石灰石浆液样品 pH 值与反应时间的关系皆呈现图 2 所示规律。投加酸后,pH 值迅速降至最低点,然后缓慢回升。随着投加酸的批次增加,对应最低 pH 值和 pH 回升速率均下降。

图 3 给出了对应于不同 CaCO₃ 含量的 4 个代表性样品,当分批投加硫酸溶液时,浆液 pH 回升速率与投酸次数之间的关系。

比较表 1 和图 3 可以看出,样品 CaCO₃ 含量越高,pH 值回升速率越大,样品 CaCO₃ 含量与 pH 回升速率具有较好的相关性。随着投加硫酸溶液次数

增加, pH 回升速度下降. 这可能是由于随着反应进行, 反应产物覆盖在石灰石颗粒表面, 或因为产物体积膨胀, 导致石灰石颗粒微孔被堵塞. 另外, 石灰石颗粒粒径不断减小, 与浆液接触的石灰石颗粒表面积相应减小, 这些因素都导致 CaCO_3 溶解速率降低.

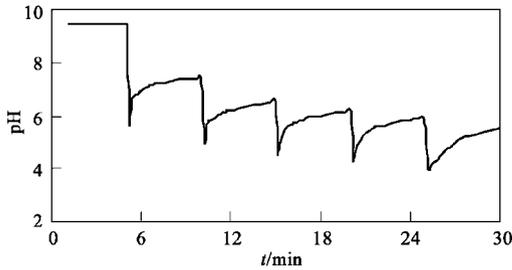


图 2 投加酸后, pH 与反应时间 t 的典型关系
Fig. 2 Typical pH-time relationship

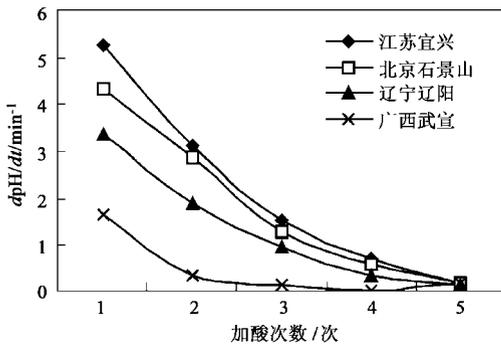


图 3 样品 CaCO_3 含量对 pH 回升速率的影响
Fig. 3 Effect of CaCO_3 content on pH-time derivative

样品粒径对 pH 回升速率具有类似的影响, 图 4 给出了对应于不同粒径的江苏宜兴石灰石样品, 当分批投加硫酸溶液时, 浆液 pH 回升速率与投加硫酸溶液次数之间的关系. 可以看出, 第 1 次投加酸后, 不同粒径样品的 pH 回升速率差异显著, 样品粒径越小, pH 回升速率越大, 显然, 这是小粒径样品与浆液接触表面更大, 使得石灰石与硫酸的反应速率更高所致.

2.3 基于气液吸收的石灰石反应活性

将含有 SO_2 的反应气通入鼓泡反应器, 由于 SO_2 被溶解并与石灰浆液作用, 在起始阶段一定时间内, 反应器出口检测不到 SO_2 . 反应一定时间后, 出口出现 SO_2 , 并随着反应时间增长, 浓度逐渐上升. 图 5 和图 6 分别给出了不同 CaCO_3 含量样品

和不同粒径江苏宜兴样品的出口 SO_2 浓度与反应时间之间的关系.

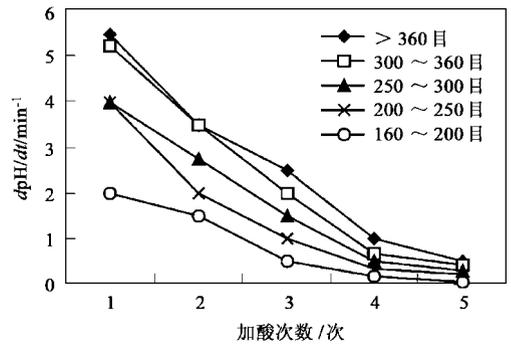


图 4 样品粒径对 pH 回升速率的影响
Fig. 4 Effect of particle size on pH-time derivative

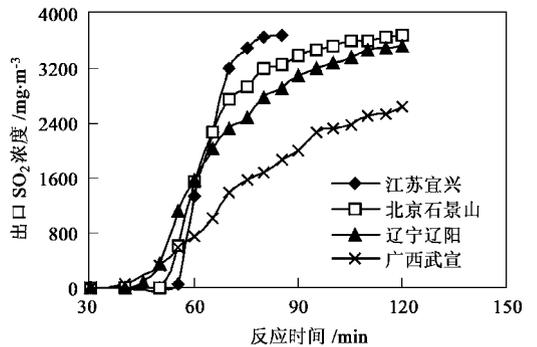


图 5 样品 CaCO_3 含量对 SO_2 吸收的影响
Fig. 5 Effect of CaCO_3 content on SO_2 adsorption

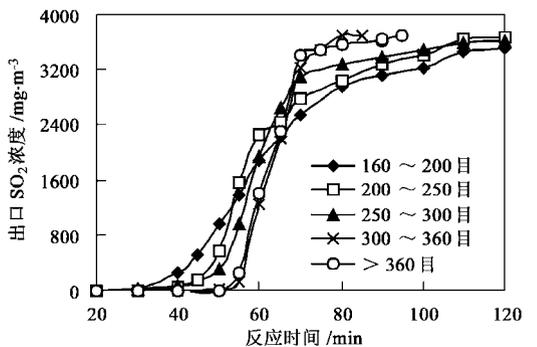


图 6 样品粒径对 SO_2 吸收的影响
Fig. 6 Effect of particle size on SO_2 absorption

从理论上分析, CaCO_3 含量提高或比表面增大, 都能促进与溶解在液相的 SO_2 反应. 从图 5 可以看出, 反应器出口检测到 SO_2 的先后顺序是广西武宣 \rightarrow 辽宁辽阳 \rightarrow 北京石景山 \rightarrow 江苏宜兴, SO_2 上升速率顺序恰好相反. 由于 CaCO_3 含量排序为江苏宜兴

>北京石景山>辽宁辽阳>广西武宣(表1),而比表面排序恰好相反(表2).由此,可以推得样品 CaCO_3 含量对 SO_2 吸收的影响大于比表面, CaCO_3 含量愈大,吸收 SO_2 的速率愈高.从图6可以看出,颗粒尺寸影响的总体趋势是,随着粒径减小, SO_2 上升速率增大,出口检测到 SO_2 之前经历的反应时间增长,这表明小的石灰石粒径对于 SO_2 吸收是有利的.值得注意的是,当粒径较大时($<300 \sim 360$ 目),不同粒径范围样品出口 SO_2 上升速率和出口检测到 SO_2 前经历的反应时间差异较大;当粒径较小时($\geq 300 \sim 360$ 目),不同粒径范围样品出口 SO_2 上升速率和出口检测到 SO_2 前经历的反应时间差异非常小.由于样品粒径与研磨能耗成反比,粒径愈小,研磨能耗愈高.因此,在确定石灰石粒径时,应权衡脱硫效果和研磨能耗2方面的因素.

硫酸滴定的 pH 回升速率和气液吸收反应的出口 SO_2 浓度上升速率皆可用来表示石灰石的反应活性.上述实验表明,pH 回升速率与出口 SO_2 浓度上升速率具有良好的一致性,即 pH 回升速率高的石灰石,其出口 SO_2 上升速率也高,反之亦然.因此,2种方法皆可用于评价石灰石的脱硫反应活性.从操作来看,硫酸滴定法要比气液吸收法简便得多,不失为一种易行的脱硫剂反应活性评价方法.

3 结论

(1) 石灰石样品的比表面和孔体积分别为 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.65 \text{ mL}/\text{g}$ 左右,而且具有 CaCO_3 含量

愈大,比表面愈小的总体趋势.

(2) 石灰石 CaCO_3 含量愈大,粒径愈小,其脱硫反应活性愈高,具体表现为在硫酸滴定中,pH 回升速率大;在气液吸收中,出口检测到 SO_2 之前经历的反应时间长, SO_2 浓度上升快.

(3) 当粒径较大时($<300 \sim 360$ 目),粒径对石灰石脱硫反应活性影响较大,反之较小.与样品比表面相比,其 CaCO_3 含量对脱硫反应活性的影响更大.

(4) pH 回升速率与出口 SO_2 浓度上升速率具有良好的一致性,因此,硫酸滴定法和气液吸收反应法皆可用于评价石灰石的脱硫反应活性,硫酸滴定法更具有简便易行的优点.

参考文献:

- [1] Ahlbeck J, Engman T, Falten S, Vihma M. A method for measuring the reactivity of absorbents for wet flue gas desulfurization [J]. Chem. Eng. Sci., 1993, 48 (20): 3479 ~ 3484 .
- [2] Ahlbeck J, Engman T, Falten S, Vihma M. Measuring the reactivity of limestone for wet flue-gas desulfurization [J]. Chem. Eng. Sci., 1995, 50 (7): 1081 ~ 1089 .
- [3] Hartwig R C, Loepfert R H. A pH-state procedure for evaluating reactivity of agricultural limestone [J]. Soil Sci. Soc. AM. J., 2002, 39 (2): 283 ~ 303 .
- [4] Shih S M, Lin J P, Shiau G Y. Dissolution rates of limestone of different sources [J]. J. Hazardous Materials B, 2000, 79(1) : 159 ~ 171 .
- [5] Hosten C, Gulsun M. Reactivity of limestones from different sources in Turkey [J]. Minerals Engineering, 2004, 17(1) : 97 ~ 99 .