

大理石切削粉泥在烟气脱硫中的应用

张 桓^{1,3}, 胡天龙^{1,3}, 刘鸿泉^{1,3}, 廖 雷^{1,3*}, 覃爱苗²

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;

3. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室(区级), 广西 桂林 541004)

摘要:分别以大理石粉和石灰石粉为脱硫剂,与超纯水配制吸收剂,模拟烟气脱硫实验。结果表明,大理石粉浆脱硫效率始终比石灰石粉浆高。通过扫描电镜、X 射线荧光光谱、X 射线粉末衍射仪、粒度分布仪分析样品表面形貌及结构。结果表明,大理石粉表面更为光滑平整,晶体组成以方解石为主;大理石粉中脱硫有效成分 CaO 含量比石灰石粉高 6.571%;在方解石含量相近的条件下,大理石粉中难溶解组分白云石、SiO₂ 以及 Al₂O₃ 含量比石灰石粉更低;大理石粉粒度分布更集中,其平均粒径远低于石灰石粉。大理石粉浆液的脱硫效率等于或高于石灰石粉浆液。

关键词:大理石粉;石灰石粉;烟气脱硫;方解石;粒度分布

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0169-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.034

Application of marble cutting powder mud in flue gas desulfurization

ZHANG Huan^{1,3}, HU Tian-long^{1,3}, LIU Hong-quan^{1,3}, LIAO Lei^{1,3*}, QIN Ai-miao²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

3. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Marble powder and limestone powder are respectively used as desulfurizers to prepare absorbents with ultra pure water, which are then used in simulating flue gas desulfurization experiment. Results show that the desulfurization efficiency by marble powder is always higher than that by limestone powder. The surface morphology, composition and structure of powder samples are analyzed by means of scanning electron microscopy, X-ray fluorescence spectrometry, X-ray powder diffraction, and particle size distribution instrument. It is found that marble powder has a smoother surface and its main crystal composition is calcite. The content of CaO in marble powder, which is the effective component to remove sulfur, is 6.571% higher than that in limestone powder. Under the condition of similar calcite content, the contents of insoluble components in marble powder such as dolomite, SiO₂ and Al₂O₃ are lower than that in limestone powder. Marble powder has a more concentrated particle size distribution, and its average particle size is far lower than that of limestone powder.

Key words: marble powder; limestone powder; flue gas desulfurization; calcite; particle size distribution

SO₂ 是我国形成雾霾和酸雨的一种主要大气污染物。在我国 SO₂ 的排放中,以火电厂排放所占比例最大^[1]。火电厂排放的烟气具有 SO₂ 浓度高、气量大等特点。控制火电厂 SO₂ 排放的技术主要有:燃烧前脱硫、燃烧中脱硫及燃烧后脱硫。湿法烟气脱硫(WFGD)作为目前控制 SO₂ 排放最成熟的手段得到了广泛的推广^[2-5]。但是常规的 WFGD 技术具有投资大、运行费用高(见表 1)等缺点,使其在应用上受到很大的限制。当前,WFGD 技术研究的主要目标是通过废物再利用以达到降低脱硫成本、提高脱硫效率的目的^[6-7]。

表 1 石灰石-石膏法脱硫装置年运行费用(600 MW 机组)

项目	消耗量	费用/万元
石灰石/t	8×5000=40000	-400
电/(kW·h)	6250×5000=3.125×10 ⁷	-1562.5
水/t	113×5000=565000	-197.75
汽	0	0
石膏/t	10.21×5000=51050	255.25
年运行费用合计/万元		-1905
单位容量运行成本/(元·kW ⁻¹)		-31.75

湿法烟气脱硫工艺主要是使用石灰石(CaCO₃)、石灰(CaO)或碳酸钠(Na₂CO₃)等浆液作

收稿日期:2021-03-04;修回日期:2021-05-29

基金项目:国家自然科学基金(51468011)

作者简介:张桓(1996-),男,硕士研究生,研究方向为大气污染控制,854488470@qq.com;廖雷(1968-),男,博士,教授,研究方向为大气污染控制,通讯联系人,fangqiu2001@163.com。

洗涤剂,在反应塔中对烟气进行洗涤,从而除去烟气中的 SO_2 。

大理石材加工切锯过程中采用清水冲洗进行降温和降尘,会产生大量的石粉浆液进入冷却液循环池,因此需加入絮凝剂及时进行絮凝澄清处理,以便使冷却液可循环利用^[8]。而被沉淀下来的大理石切削粉泥是一种固体废物,若随意堆放,干燥后会随风飘散形成扬尘,在雨天随雨水流进河流形成“牛奶河”^[9],造成环境污染。大量学者研究了大理石粉的特性以寻求有效的回收利用方式,陈高丰等^[10]采用再生黏土砖粉和大理石废粉共同取代部分水泥制备了复合胶凝材料,可以制备出具有更高强度和性能的混凝土。王建昭等^[11]以不饱和聚酯为粘结剂,与石英砂、方解石、大理石粉搅拌混合,浇铸成人造大理石,是一种新型建筑材料。蔡娜等^[12]利用各类石粉制成仿石涂料或仿石漆,其处理工艺简单、设备投资小、处理石粉效率高,也是目前各类石粉回收利用的最佳用途。大理石是由石灰岩、白云质灰岩、白云岩等碳酸盐岩经区域变质作用和接触变质作用形成,主要由方解石和白云石组成^[13]。利用其含有大量碳酸钙的性质特点,本文应用大理石切削粉泥进行烟气脱硫实验,探究大理石切削粉泥用于烟气脱硫的效果以及替代石灰石矿石、石灰或碳酸钠等传统烟气脱硫剂进行烟气脱硫的可行性,为大理石材加工行业废物利用、降低烟气脱硫成本提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

石灰石矿粉脱硫剂,华润火电厂;冷却液循环池底泥,广西贺州富川县莲山镇某大理石材加工厂; $1\ 500\ \text{mg}/\text{m}^3$ SO_2 标准气、 $1\ 500\ \text{mg}/\text{m}^3$ SO_2 ,肇庆市高能达;氨基磺酸氨,AR,天津光复。

集热式磁力搅拌器,DF-2 型,金坛大地仪器; 鼓风干燥箱,GZX-9240MBE,上海博迅;pH 计,UB-7 型,丹佛电子。

采用 JEOL IEM-2100F 型扫描电镜(SEM)对样品进行形貌测试;采用 ZSX PRIMUS II 型 X 射线荧光光谱仪对样品进行 XRF 分析;采用 XPERT PRO 型 X 射线衍射仪进行 XRD 实验;采用 Malvern 激光粒度仪对样品进行粒度分布测量。

1.2 样品预处理

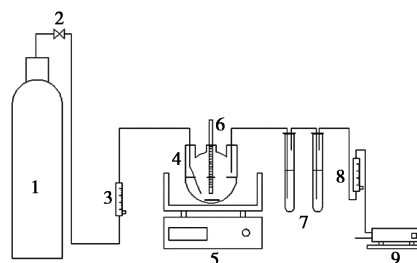
大理石粉泥:取广西贺州市富川县莲山镇某大理石材加工厂冷却液循环池底泥,放入鼓风干燥

箱 100°C 下烘干 24 h,冷却后研磨过 200 目筛备用。

石灰石矿粉:取自贺州市华润火电厂脱硫剂,研磨后过 200 目筛备用。

1.3 SO_2 收集及浓度测定方法

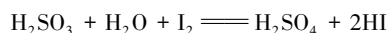
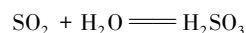
利用自制烟气脱硫实验装置(图 1 所示)模拟火电厂中的鼓泡塔。以 500 mL 三口烧瓶作为反应器,分别加入预处理后的 0.5 g 大理石粉和 0.5 g 石灰石矿粉做对比实验,再各自加入 250 mL 超纯水,并将三口烧瓶放置于带磁力搅拌功能的水浴锅中。调节水浴锅温度至 40°C ,磁力搅拌器速度为 $800\ \text{r}/\text{min}$ 。由转子流量计控制,以 $0.5\ \text{L}/\text{min}$ 的气速通入浓度为 $1\ 500\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的 SO_2 标准气体至三口烧瓶中样品浆液底部进行鼓泡脱硫反应,并记录其 pH。



1— SO_2 标准气;2—针型阀;3—转子流量计;4—三口烧瓶;
5—集热式磁力搅拌器;6—温度计;7—采样吸收管;
8—转子流量计;9—隔膜真空泵

图 1 烟气脱硫实验装置

采样装置由 2 个装有氨基磺酸氨混合液的吸收瓶、转子流量计及真空隔膜泵组成。大部分 SO_2 在反应器中被吸收,未吸收的尾气使用多孔玻板吸收瓶处理,持续通气采样 15 min 后对吸收瓶中液体进行检测,检测分析方法采用《固定污染源排气中二氧化硫的测定——碘量法》^[14]。烟气中的 SO_2 被氨基磺酸氨混合液吸收,使用 $0.001\ 0\ \text{mol}/\text{L}$ 的碘标准溶液进行滴定,按滴定量计算 SO_2 浓度。反应式如下:



将尾气中的 SO_2 收集至吸收瓶后,以碘量法分析, SO_2 浓度计算公式为:

$$c' = [(V - V_0) \times c(0.5\text{I}_2) \times 32] / V_{\text{nd}} \times 1\ 000 \quad (1)$$

式中: c' 为标准状况下干烟气 SO_2 浓度, mg/m^3 ; $c(0.5\text{I}_2)$ 为碘标准溶液浓度, mol/L ; V_{nd} 为标准状况下干烟气的采样体积, L; 32 为 $1\ \text{L}\ 1\ \text{mol}/\text{L}$ 碘标准溶液 (0.5I_2) 相当于 SO_2 (0.5SO_2) 的质量, g。

脱硫效率按式(2)计算:

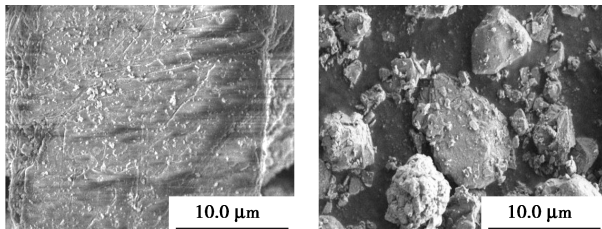
$$\eta = (c - c') / c \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为脱硫效率,%; c 为进气口 SO_2 浓度, mg/m^3 ; c' 为反应器出口尾气 SO_2 浓度, 由式(1)计算, mg/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 2 为大理石粉、石灰石粉的 SEM 图。由图 2 可知,大理石和石灰石 2 种矿粉的形貌特征差距较大,大理石粉表面结构光滑,以结晶粗大的方解石菱形块体为主,晶面平整,可达几十微米以上,且有部分白色絮状物质附于晶体表面;石灰石粉表面结构粗糙零散,除了方解石晶体之外还含有多种杂质晶体,晶体组分较为复杂。



(a) 大理石粉 (b) 石灰石粉

图 2 SEM 图

2.2 样品成分分析

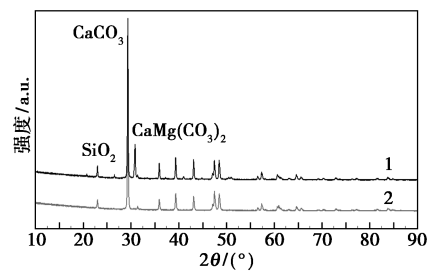
表 2 为 XRF 检测结果。可知大理石粉中脱硫主要成分 CaO 达到了 57.767%, 比石灰石中 CaO 含量高 6.571%, 而大理石粉中的 Al_2O_3 和 SiO_2 含量都低于石灰石粉中含量。一般火电厂运营时脱硫浆液 pH 保持在 5.5~5.7, Al_2O_3 在此 pH 范围下基本不溶解,因此在脱硫反应时可能会覆盖在脱硫剂表面,导致 H^+ 与脱硫剂有效接触面积减少,抑制其溶解从而降低脱硫效率; SiO_2 虽不具有脱硫的能力,但其本身属于难溶物质,反应过程中也会沉淀覆盖

表 2 大理石粉和石灰石粉的 XRF 检测结果

成分	大理石粉泥/%	石灰石矿粉/%
CaO	57.767	51.196
SiO ₂	17.543	19.795
MgO	0.773	2.031
TiO ₂	0.028	0.056
P ₂ O ₅	0.015	0.019
Na ₂ O	0.060	0.070
Al ₂ O ₃	0	1.241
K ₂ O	0	0.349

在脱硫剂颗粒表面,影响脱硫效率。从 XRF 结果分析可以看出,在脱硫反应中,大理石粉比石灰石粉更易溶解,更易与 SO_2 完全反应。

湿法烟气脱硫工艺中,脱硫剂晶体构成对其与 SO_2 的反应效率非常重要,脱硫剂应具有足够的反应活性以保证能有效去除 SO_2 [15-16]。图 3 为大理石粉和石灰石粉的 XRD 图谱。通过对比二者组成特点可知,在 2θ 为 23° 、 30° 、 36° 、 40° 、 47° 以及 49° 处都代表样品中方解石 (CaCO_3) 的结晶程度及含量, 31° 代表样品中白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] 的结晶程度及含量 [17]。由分析可知,大理石粉和石灰石粉中方解石的含量和结晶程度相似,但是大理石粉中白云石以及 SiO_2 的含量和结晶程度都低于石灰石粉,白云石和 SiO_2 较低的结晶度与含量都决定了样品更易溶解,从而大理石粉更易与 SO_2 完全反应。



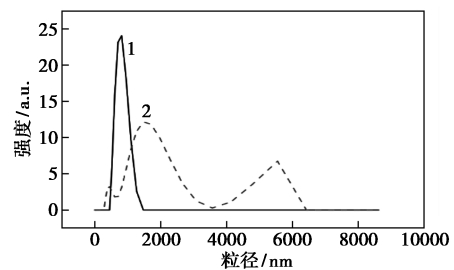
1—石灰石;2—大理石

图 3 大理石粉、石灰石粉的 XRD 图谱

综上所述,单从成分和晶相分析判断,大理石粉比石灰石粉更易与 SO_2 完全反应,因此大理石粉存在取代石灰石粉进行烟气脱硫的潜力。

2.3 粒度对比分析

图 4、图 5 分别是大理石粉和石灰石粉的粒度分布图以及平均粒度对比。由图可知,大理石粉的粒度分布比石灰石粉更加集中,且大理石粉的平均粒度远低于石灰石粉,这是由于大理石粉是在大理石切割时产生的,被钢锯切磨后产生的废粉粒度较



1—大理石粉末;2—石灰石粉末

图 4 粒度分布图

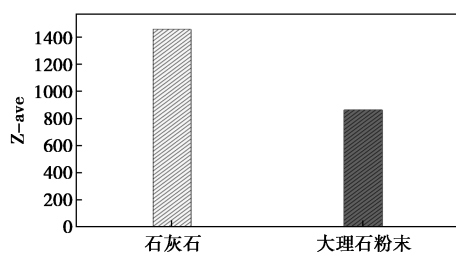
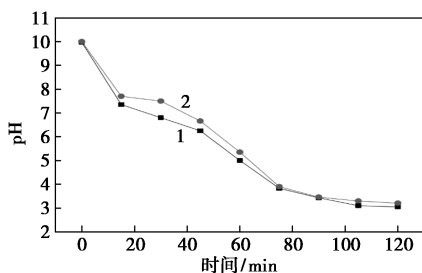


图 5 平均粒度

小。现有的研究表明脱硫剂颗粒的粒度分布会对其反应活性造成较大影响^[18-20]。这是因为粒径较小的脱硫剂颗粒具有更大的比表面积,在进行脱硫反应时与 SO_2 的有效接触面积更大,更利于脱硫剂与 SO_2 的充分反应。

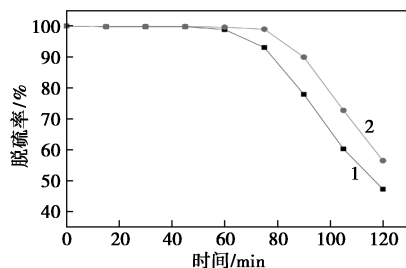
2.4 不同样品脱硫效率分析

SO_2 标准气体进入反应器进行烟气脱硫实验,反应器内 2 种样品浆液的 pH 与脱硫率随时间的变化情况如图 6、图 7 所示。在反应初期 0~45 min 时,由于脱硫浆液中的 CaCO_3 处于饱和状态,且还存在过量未溶解石灰石粉和大理石粉,因此脱硫效率都维持在 99% 以上。当反应进入 45~75 min 阶段,随着浆液 pH 的降低,脱硫效率开始缓慢降低,但是 2 种浆液中都还存在一部分未溶解 CaCO_3 ,随着 pH 继续降低,提高了 CaCO_3 的溶解速率,因此脱硫效率还能维持在 90% 以上。当反应进入 75 min 后,虽然浆液中 CaCO_3 的溶解速率进一步提高,



1—石灰石粉;2—大理石粉

图 6 pH 随时间变化曲线



1—石灰石粉;2—大理石粉

图 7 脱硫效率随时间变化曲线

但由于浆液中的脱硫剂被消耗,浆液无法维持适宜的 pH,导致浆液脱硫效率迅速下降。

由图中还可看出,大理石粉浆液脱硫效率随时间而下降的速度要慢于石灰石粉浆液,且大理石粉浆液的脱硫效率始终高于石灰石粉浆液,大理石粉浆液的 pH 下降速率也小于石灰石粉浆液。这是由于同样是 0.5 g 样品,大理石中有效脱硫成分 CaO 含量远远高于石灰石中 CaO 的含量。且大理石粉的粒度小于石灰石,其粉末比表面积更大,与液相中 SO_2 的有效接触面积更大。因此大理石粉浆液的脱硫效率始终高于石灰石粉浆液。

3 结论

将超纯水与大理石粉以及石灰石粉分别混合作为 2 种吸收剂,模拟烟气脱硫实验,实验表明 2 种吸收剂的脱硫效率随通气时间增加逐渐降低,但大理石粉浆液脱硫效率始终高于石灰石粉浆液,大理石粉浆液的 pH 下降速率也小于石灰石粉浆液。

通过 SEM、XRF、XRD、粒度分布测量对大理石粉和石灰石粉的结构性能进行表征。结果表明,大理石粉中有效脱硫成分 CaO 含量达到 57.77%,高于石灰石粉中的 51.20%,且大理石粉中 SiO_2 、 TiO_2 及 Al_2O_3 的含量都低于石灰石粉。在方解石含量相近的条件下,大理石粉中较低的白云石含量决定了其较好的溶解性能和脱硫性能。从粒度分布分析,大理石粉末粒度分布比石灰石粉更为集中,大理石平均粒度也远低于石灰石粉末,使得大理石粉具有更大的比表面积,更有利于脱硫剂与 SO_2 的反应。

综上所述,大理石切削粉泥的脱硫效率高于传统石灰石脱硫剂,选用大理石粉作为脱硫剂更为经济环保,方案可行。

参考文献

- [1] 于伟静,马超,谭闻瀛,等.燃煤电厂白色烟羽控制研究进展[J].化工进展,2020,39(S1):232-241.
- [2] Wang K, Liu Y. Characteristics of condensable particulate matter before and after wet flue gas desulfurization and wet electrostatic precipitator from ultra-low emission coal-fired power plants in China[J].Fuel,2020,278:61-69.
- [3] 欧阳丽华,庄焯,刘科伟,等.燃煤电厂湿烟羽降雨成因分析[J].环境科学,2015,36(6):1975-1985.
- [4] Ogenga D O, Mbarawa M M, Lee K T, et al. Sulphur dioxide removal using South African limestone/siliceous materials[J].Fuel,2010,89(9):2549-2555.

(下转第 178 页)

- 能[J].北京航空航天大学学报,2018,44(9):4-13.
- [5] 韩思聪,白二雷,郭创,等.苯丙乳液基水泥复合道面填缝料力学性能研究[J].硅酸盐通报,2018,37(11):31-37,42.
- [6] 朱从进,白二雷,许金余,等.灰粉比对苯丙乳液基水泥复合填缝料剪切性能的影响[J].硅酸盐通报,2017,36(8):2576-2582.
- [7] Meng B X, Xu J Y, Gu C, *et al.* Effect of VAE latex powder addition on tensile and shear properties of styrene-acrylate based cement composite joint compound [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 242(2): 1-8.
- [8] Wang T J, Xu J Y, Zhu C J, *et al.* Comparative study on the effects of various modified admixtures on the mechanical properties of styrene-acrylic emulsion-based cement composite materials [J]. Materials, 2020, 13(1): 1-19.
- [9] 彭光,许金余,任韦波.硅烷偶联剂改性苯丙乳液水泥复合材料的力学性能及孔隙结构[J].硅酸盐通报,2018,37(10):3076-3081.
- [10] Bai E L, Liu G J, Xu J Y, *et al.* Tensile and fixed elongation properties of polymer-based cement flexible composite under water/corrosive solution environment [J]. Materials, 2020, 13(9): 1-16.
- [11] Lou C X, Xu J Y, Liu S L, *et al.* Effects of external environments on the fixed elongation and tensile properties of the VAE emulsion-cement composite joint sealant [J]. Materials, 2020, 13(14): 1-20.
- [12] 刘高杰,白二雷,许金余,等.不同粉液比苯丙乳液水泥复合填缝料剪切性能试验研究[J].铁道科学与工程学报,2020,17(3):615-622.
- [13] 王志航,许金余,张彤,等.碳纤维改性聚合物水泥复合填缝材料拉伸力学性能研究[J/OL].化工新型材料,2021,(12):1-10 [2021-04-07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210302.1340.004.html>.
- [14] 王志航,许金余,孟欣,等.高温环境下聚合物水泥复合填缝料性能研究[J/OL].化工新型材料,2022,(3):1-13 [2021-04-07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210302.1021.002.html>.
- [15] Wang Zhihang, Xu Jinyu, Meng Xin, *et al.* Effect of VAE emulsion and inorganic fillers on the properties of styrene-acrylic emulsion based cement composite joint sealant [J]. Construction and Building Materials, 2021, 286: 1-15.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 13477—2002 建筑密封材料试验方法[S].北京:中国质检出版社,2002.
- [17] 王腾蛟,许金余,朱从进,等.灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料静态力学性能及破坏形态的影响[J].复合材料学报,2020,37(9):2324-2335.
- [18] 何曼君,张红东,陈维孝,等.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2015.
- [19] 王培名,赵国荣,张国防.聚合物水泥混凝土的微观结构的研究进展[J].硅酸盐学报,2014,42(5):653-660.
- [20] 徐峰,刘林军.聚合物水泥基建材与应用[M].北京:中国建筑工业出版社,2010.
- [21] Ohama Y. Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes [J]. ACI Materials Journal, 1987, 84(6): 511-518.
- [22] Wang Zhihang, Xu Jinyu, Meng Xin, *et al.* Effect of ultraviolet aging on the bonding and tensile properties of polymer-cement composite [J]. Journal of Renewable Materials, 2021, 9(6): 1157-1168. ■

(上接第 172 页)

- [5] 刘玉凤,杨利芳,焦倩.煤气脱硫工艺的发展现状[J].广州化工,2020,48(10):24-25,60.
- [6] Valle-Zermeño R D, Niubó M, Formosa J, *et al.* Synergistic effect of the parameters affecting wet flue gas desulfurization using magnesium oxides by-products [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 268-277.
- [7] 王茜雯,王磊磊,吴昊,等.脱硫净烟气降温冷凝促进 WFGD 系统后次生细颗粒物的脱除[J].中南大学学报(自然科学版),2021,52(1):303-312.
- [8] 段珍华,黄冬丽,肖建庄,等.石材废弃物的处置利用现状及对策探究[J].硅酸盐通报,2020,39(8):2441-2448.
- [9] 雷鸣.区域矿业水污染防治与水循环经济发展——昆明“牛奶河”事件的启示[J].环境保护,2013,41(16):56-58.
- [10] 陈高丰,高建明,赵亚松.再生黏土砖粉-石灰石粉-水泥胶凝材料性能研究[J].东南大学学报(自然科学版),2020,50(5):858-865.
- [11] 王建昭,刘广录,卢金山,等.大理石废料制备人造石的研究[J].科技风,2017,(9):155-157.
- [12] 蔡娜,王毓华,李旭东,等.广东某石材加工废料综合回收试验研究[J].矿产综合利用,2016,(3):88-92.
- [13] Yang B, Yin W Z, Zhu Z L, *et al.* Differential adsorption of hydrolytic polymaleic anhydride as an eco-friendly depressant for the selective flotation of apatite from dolomite [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 256: 117.
- [14] 国家环境保护总局.HJ/T 56—2000 CN 固定污染源排气中二氧化硫的测定-碘量法[S].北京:中国标准出版社,2000:1-4.
- [15] 冯宇,李阳,卢建军,等.高温煤气脱硫剂发展现状研究[J].天然气化工(C1 化学与化工),2018,43(4):119-125.
- [16] Yin L, Guo J. Study on wet FGD limestone quality [A]. 2011 Third International Conference on Measuring Technology and Mechatronics [C]. IEEE Computer Society, 2011.
- [17] Emre Altun N. Assessment of marble waste utilization as an alternative sorbent to limestone for SO₂ control [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 128(2): 461-470.
- [18] 侯大伟,潘丹萍,周心澄,等.石灰石-石膏法脱硫过程中浆液雾化夹带与细颗粒排放的关系[J].化工学报,2018,69(4):1714-1722.
- [19] 印传磊,杨丽梅,田春阳,等.KR 铁水脱硫剂逸散及搅拌器黏渣分析[J].钢铁,2020,55(1):34-37,71.
- [20] 马双忱,华继洲,苟发全,等.白泥脱硫浆液与石膏理化特性[J].化工进展,2016,35(S2):381-388. ■