

# 快速测试湿法烟气脱硫用石灰石反应活性方法的研究

袁娟娟, 黄萍

(国家石材产品质量监督检验中心(广东), 广东 云浮 527300)

**摘要:**为了确定湿法烟气脱硫用石灰石的活性,利用自动电位滴定仪,采用定pH法快速测定石灰石的反应活性。实践证明,该方法简单快速,容易操作,可以为我国大量企业进行烟气脱硫购买、选用石灰石提供参考。

**关键词:**烟气脱硫;石灰石反应活性;自动滴定仪

中图分类号:TM621.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0178-03

## Study of fast measurement of limestone activity used in wet flue gas desulfurization

YUAN Juan-juan, HUANG Ping

(National Stone Quality Supervision and Testing Center (Guangdong), Yunfu 527300, China)

**Abstract:** In order to determine the activity of limestone used in wet flue gas desulfurization (FGD), a quick test method is developed based on the practical work. It involves the fixed pH value method by using the automatic potentiometric titrator. The results show that this method is simple, fast and easy to operate. It can provide a reference to a large number of FGD enterprises in China to select and use limestone.

**Key words:** flue gas desulfurization; limestone reactivity; automatic titrator

二氧化硫是燃煤火力发电厂的主要污染物之一。目前石灰石-石膏法烟气脱硫(wet flue gas desulfurization, 简称WFGD)是我国各电厂采用最多的脱硫技术。石灰石是烟气湿法脱硫系统WFGD中广泛应用的吸收剂。随着排放标准《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2003)和《排污费征收管理条例》的出台,现在湿法脱硫工艺的脱硫率至少要达到95%以上,这就对吸收剂的活性提出更高的要求。由于石灰石的产地不同,石灰石的品质有很大的差异。实践证明,化学成分相近的石灰石,其在WFGD中表现出来的活性却大相径庭。所以对石灰石-石膏湿法烟气脱硫过程中使用的石灰石活性进行研究和测试是十分必要的。根据工作需要,笔者探索出一种快速测试石灰石反应活性的试验方法。同时对影响石灰石活性的粒度、CaCO<sub>3</sub>质量分数、溶液pH及相关参数进行了研究。

### 1 试验操作步骤

在室温条件下,通过石灰石与1.2 mol/L的盐酸在pH=4.0条件下反应5 min,通过中和反应的速率来测定石灰石的化学反应活性。主要方法步骤

如下。

#### 1.1 样品的制备

首先在105℃烘箱中干燥试样至恒重,在干燥器中冷至室温。再将样品破碎至粒度小于5 mm,破碎后的样品经手工混合、缩分后的试样不能小于100 g。最后经研磨工序制成粉状后全部通过325目标标准筛。

#### 1.2 试验过程

称取(1.000 0 ± 0.000 1) g样品放在150 mL烧杯中,用1 mL酒精润湿,再量取40 mL试验液(0.6 mol/L CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)与样品混合均匀,确保所有的固体试样全部呈悬浮状。然后将pH计电极插入石灰石悬浮液,烧杯放在自动滴定仪上,用1.2 mol/L的盐酸标准滴定溶液滴定,在pH=(4.0 ± 0.1)下持续滴定5 min。记录消耗的盐酸体积mL。

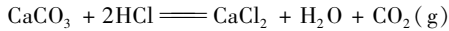
#### 1.3 控制试样

对每批试样先采用预先测定的已知活性度的2个试样检查滴定仪。最好采用1个反应试样(反应活性达75%以上)和1个非反应试样(反应活性为60%~65%)作为控制样。对于控制样的测试结果

应在  $\pm 0.75\%$  以内。

#### 1.4 计算公式

由反应式:



可得石灰石的溶解速率为:

$$D_Y = [(10^{-3} \times V \times C_{\text{HCl}} \times M_{\text{CaCO}_3}) / (m \times 2)] \times 100\%$$

式中:  $D_Y$  为石灰石的溶解速率, %;  $C_{\text{HCl}}$  为盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;  $V$  为消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, mL;  $M_{\text{CaCO}_3}$  为碳酸钙的分子质量, g/mol;  $m$  为称取的试样的质量, g。

该方法与电力行业标准 DL/T 943—2005《烟气湿法脱硫用石灰石粉反应速率的测定》<sup>[1]</sup> 中的测定方法有类似的地方, 如都是用定 pH 法测定石灰石溶解速率来反映其活性, 但他们控制的条件不同, 表征的指标不同。笔者是固定滴定的时间(5 min), 用消耗的盐酸体积来表征; 而 DL/T 943—2005 中是用测定石灰石转化分数达到 0.8 所需的时间来表征。但本方法中测定时间短, 易操作, 不用测出氧化镁的质量分数, 结果表达更直观; 电力标准中的测试方法测定时间需要 0.5 ~ 1.5 h, 并且要测出氧化镁的质量分数, 结果用试样反应分数达到 0.8 时的时间来表达, 不够直观。

## 2 石灰石反应活性测试时间的确定

笔者进行了长达 2 000 s (约 0.5 h) 的测试, 记录了石灰石消耗体积与时间的关系, 结果如图 1 所示。从图 1 中可看出, 在 300 s (5 min) 时, 经计算石灰石反应活性已达到了 85% 以上, 随着反应的进行, 反应越来越慢, 盐酸消耗体积越来越趋于平衡, 也就是反应活性变化越来越小, 可见在 5 min 时测得的石灰石的反应活性已可以代表其活性强弱。所以确定 5 min 为测试时间, 方法简单快速。

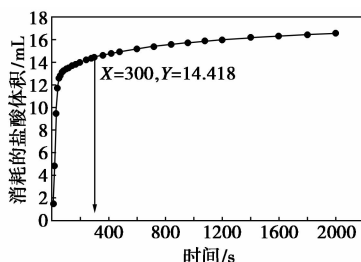


图 1 石灰石反应活性与时间的关系

## 3 影响石灰石反应活性因素的研究

### 3.1 $\text{CaCO}_3$ 质量分数对反应速率的影响

石灰石中主要有效成分是  $\text{CaCO}_3$ , 因此石灰石

中  $\text{CaCO}_3$  的质量分数对活性有重要影响。石灰石中  $\text{CaCO}_3$  质量分数越高, 其活性越大。由于白云石 ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) 比方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 的溶解速率低 3 ~ 10 倍, 当石灰石纯度较低 ( $\text{CaCO}_3$  质量分数  $< 85\%$ ) 或者要求对石灰石要有较高的利用率时, 白云石等杂质会大大降低石灰石的溶解<sup>[2]</sup>。在实际应用中,  $\text{MgCO}_3$  质量分数过高时, 还容易产生大量可溶的  $\text{MgSO}_3$ , 减小  $\text{SO}_2$  气相扩散的化学反应推动力, 严重影响石灰石化学活性, 因此石灰石中  $\text{CaCO}_3$  质量分数一般要求高于 90%。但当  $\text{CaCO}_3$  质量分数达到 95% 以上时, 这时  $\text{CaCO}_3$  与盐酸的反应不是完全的正比关系, 如表 1 所示。因为其反应速率还与石灰石的结构有关, 石灰石形成的地质年代越晚, 存在的微晶结构越多, 因此结构越疏松, 能提供更多的反应面积, 活性就越高<sup>[3]</sup>。

表 1 石灰石质量分数与反应活性的关系

样品序号	试样粒径/目	$\text{CaCO}_3$ 质量分数/%	5 min 反应活性/%
1	325	96.64	78.13
2	325	97.69	75.21
3	325	97.12	74.72
4	325	96.81	65.17
5	325	98.44	79.28

### 3.2 细度对 5 min 反应活性的影响

对于纯度较高的石灰石 ( $\text{CaCO}_3$  质量分数  $> 85\%$ ), 石灰石粒径对石灰石活性的影响远大于石灰石的种类和成分的影响<sup>[3]</sup>。石灰石粒径越小, 比表面积越大, 液固接触越充分, 从而能有效降低液相阻力, 故石灰石活性就越好<sup>[4]</sup>, 如图 2 所示。从表 2 中可以看出, 100 目与 325 目相比, 石灰石反应活性相差很大, 325 目的样品的反应活性将近是 100 目样品的 2 倍。

表 2 细度与反应活性的关系

序号	试样粒径/目	起始 pH	反应时间/min	质量/g	CaO 质量分数/%	MgO 质量分数/%	反应活性/%
1	100	10.13	5	0.9968	54.52	0.32	40.13
2	200	10.09	5	0.9995	54.52	0.32	59.72
3	250	10.01	5	0.9987	54.52	0.32	70.34
4	325	9.96	5	0.9943	54.52	0.32	73.11
5	400	10.02	5	0.9973	54.52	0.32	75.85

粒径越细越好, 但由此会加大磨制能耗成本。

石灰石粉的细度应根据粒径对溶解的影响和磨制能耗以及实际脱硫系统综合优化确定,对于燃烧中低含硫量燃料煤质,石灰石粉的细度应保证 250 目筛余小于 10%;对于燃烧中高含硫量煤质,石灰石粉的细度宜保证 325 目筛余小于 10%。

### 3.3 石灰石所处的运行环境对 5 min 反应活性的影响

#### 3.3.1 搅拌速度

搅拌速度影响  $H^+$  和  $Ca^{2+}$  的扩散速度,从而影响石灰石溶解速度。搅拌强度增加,石灰石浆液的液固相之间接触也更充分,因而强化了石灰石的溶解。笔者发现,搅拌速率加快,石灰石的溶解速率常数随之加快,与 Shin Min Shih 研究结果一致<sup>[5]</sup>。但是搅拌速度对活性有影响,但远不如 pH 影响大,如图 2 所示。搅拌速度一经确定,实验过程中不能随意调整,以免造成误差。

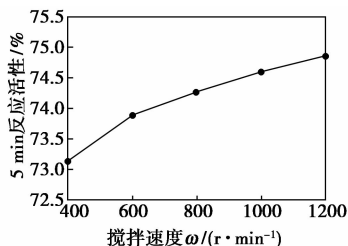


图 2 搅拌速度与反应活性的关系

#### 3.3.2 溶液中的 $Cl^-$

溶液中  $Cl^-$  会抑制石灰石的溶解,而且随着  $Cl^-$  浓度的升高,将增大溶液的离子强度,抑制  $H^+$  的扩散,从而降低石灰石的溶解速率。因此运行时应确保  $Cl^-$  浓度处于稳定范围内。本实验中,使用 40 mL 0.6 mol/L 的  $CaCl_2$  溶液为试验液,一是为了让石灰石悬浮液的起始 pH 控制在 10.0 ~ 10.2,二是保持了  $Cl^-$  浓度处于稳定范围内。为了试验在相同情况下比较不同石灰石的反应活性,并尽量保持每次配液时  $CaCl_2$  溶液 pH 的稳定。

#### 3.3.3 pH

$H^+$  扩散对石灰石溶解有重要影响,因此对石灰石活性有极重要的影响。pH 越低,液相阻力越低,越有利于石灰石的溶解。本实验中,在确定时间为 5 min,样品细度为 325 目,搅拌速度为 800 r/min,研究了不同 pH 对石灰石反应活性的影响,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,pH 越低,越有利于石灰石的溶解。当 pH = 3 时,5 min 内石灰石反应活性达到 95%;当 pH = 5 时,在 5 min 内石灰石反应活性

才达到 25% 左右。pH 低虽然有利于石灰石溶解,但从实际生产过程中  $SO_2$  气相扩散来说,pH 低时  $H^+$  浓度高,会使气相阻力增加,对脱硫反应有抑制作用。因此在确定浆液 pH 时,必须综合考虑气相阻力和液相阻力两个方面。综合上述结果和实际生产,控制 pH 在 (4.0 ± 0.1) 范围内滴定。

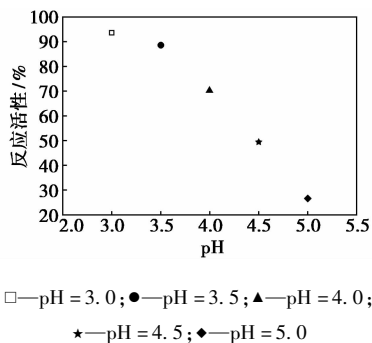


图 3 pH 与反应活性的关系

## 4 结论

为保证脱硫反应效果,目前对于石灰石及其运行环境一般有如下要求:石灰石中  $CaCO_3$  质量分数 > 90%,且形成地质年代较晚;石灰石粒径越小活性越高,综合考虑能耗,一般都在 250 ~ 325 目;pH 高不利于石灰石溶解,浆液 pH 控制在 4.0 左右;控制  $Cl^-$  的浓度,稳定石灰石悬浮液的起始 pH 在 10 ~ 10.2 之间;加强搅拌,确保  $H^+$  的良好扩散。

石灰石反应活性的快速方法容易操作,具有可行性,可以用于生产控制。设计阶段和原料供应环节选择合适的石灰石对于优化工艺参数以及科学研究等均具有重要意义。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. DL/T 943—2005, 烟气湿法脱硫用石灰石粉反应速率的测定[S]. 北京:中国电力出版社,2005.
- [2] Gary T R, Pui K R Chan, Anthony T T. Limestone dissolution in flue gas desulphurization processes[C]. Department of Chemical Engineering, U. S. Department of Commerce, NTIS, 1983.
- [3] Charlotte Brogren, Hans T Karlsson. A model for prediction of limestone dissolution in wet flue gas desulphurization applications[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 3889 - 3897.
- [4] 钟毅, 林永明, 高翔, 等. 石灰石/石膏湿法烟气脱硫系统石灰石活性影响因素研究[J]. 电站系统工程, 2005, 21(4): 1 - 4.
- [5] Shin-Min Shih, Jyh-Ping Lin, Gwo-Yuan Shiau. Dissolution rates of limestone of different sources[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, B79: 159 - 171. ■