

## 石灰石脱硫影响因素

免责声明：上海矿山破碎机网：<http://www.jawcrusher.biz>本着自由、分享的原则整理以下内容于互联网，若有侵权请联系我们删除！

上海矿山破碎机网提供沙石厂粉碎设备、石料生产线、矿石破碎线、制砂生产线、磨粉生产线、建筑垃圾回收等多项破碎筛分一条龙服务。

联系我们：您可以通过在线咨询与我们取得联系！周一至周日全天竭诚为您服务。



更多相关设备问题，生产线配置，设备报价，设备参数等问题

可以**免费咨询**在线客服帮您解答 | 24小时免费客服在线

一分钟解决您的疑惑

**点击咨询**



### 石灰石脱硫影响因素

高压磨粉机设备是石灰石脱硫用到的主要设备，哪些因素会影响到脱硫制粉的效率呢？首先是石灰石的品位，石灰石品位由CaO含量来确定，纯石灰石的CaO最高含量为%左右，石灰石的纯度越高，脱硫效率越好。由于石灰石的消溶反应是固液两相反应，石灰石颗粒与其反应速率比表面积成正比，因此，较细的石灰石颗粒的消溶性能较好，各种相关的反应速率较高，脱硫的效率及石灰石利用率较高，但石灰石的粒度愈小，破碎的能耗愈高。石灰石脱硫影响因素具有强大的磨粉能力，产量高，出粉细度可调，通筛率可以达到%以上，欢迎各位新老用户来我厂实地参观考察，选购设备。关键词：烟气脱硫,石灰石活性,溶解我国SO<sub>2</sub>污染非常严重，为控制酸雨和SO<sub>2</sub>污染，我国相继颁布实施了《火电厂大气污染物排放标准》（GB133 - 003）和《排污费征收管理条例》等法规，排放标准日趋严格。石灰石/石膏湿法烟气脱硫工艺（WFGD）技术成熟,具有吸收剂资源丰富价格低廉脱硫效率高等优点，是目前控制酸雨和SO<sub>2</sub>污染最有效的手段。石灰石是石灰石/石膏法WFGD中的吸收剂，对于石灰石活性的研究，不仅有利于在WFGD系统设计阶段选择合适的吸收剂，而且可以在运行阶段确定最优运行操作参数，进而降低投资与运行费用，因此开展石灰石活性研究意义重大。

## 脱硫石灰石

从国内来看，选用石灰石时主要从CaCO<sub>3</sub>含量粒径和可磨性等方面来考虑，尚无法为工程上的石灰石选择提供足够的指导。国外主要技术提供商及研究单位虽提出了一些判断标准，但在国内应用中都出现了一些问题，例如按照国外判别标准选取石灰石，运行过程中发生系统脱硫效率达不到保证值浆液pH值偏低石膏中CaCO<sub>3</sub>残留过多等现象，这主要是国内外机组运行方式和石灰石特性的差异造成的。广泛收集国内典型石灰石样品进行实验研究，建立判别标准，结合国情确立合理运行参数，对于我国石灰石/石膏WFGD的发展有重要意义。石灰石活性的研究概况石灰石/石膏湿法脱硫过程可以划分为三个阶段：溶质SO<sub>2</sub>由气相主体扩散到气液两相界面气相的一侧；SO<sub>2</sub>在相界面上的溶解，并转入液相；SO<sub>2</sub>电离，同时剩余的SO<sub>2</sub>由液相界面扩散到液相主体；石灰石的溶解电离与扩散；反应产物向液相主体的扩散及反应产物沉淀的生成。步骤是快速离子反应，由化学动力学可知总化学反应速率由步骤和气相中SO<sub>2</sub>的扩散（气相阻力，如式~所示）和石灰石固体的液相溶解（液相阻力，如式~所示）决定的。降低液相阻力可以提高化学反应速率，进而提高整体系统性能，对于石灰石活性的研究都是从降低石灰石溶解的液相阻力入手的。国外石灰石活性研究情况.1石灰石物理性质对活性的影响石灰石中主要有效成分是CaCO<sub>3</sub>，因此石灰石中CaCO<sub>3</sub>的含量对活性有重要影响。由于白云石（MgCO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>）比方解石（CaCO<sub>3</sub>）的溶解速率低~倍，当石灰石纯度较低（CaCO<sub>3</sub>含量%wt）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。

## 石灰石脱硫

MgCO<sub>3</sub>含量过高时，石灰石脱硫影响因素还容易产生大量可溶的MgSO<sub>4</sub>，减小SO<sub>2</sub>气相扩散的化学反应推动力，严重影响石灰石化学活性，因此设计时对石灰石中CaCO<sub>3</sub>含量一般要求高于%。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，如图所示。Chan和Roche11e采用定pH值滴定法研究石灰石溶解特性，发现石灰石溶解速率是溶液组成粒径分布的函数，与其表面粗糙度等无关。

对于纯度较高的石灰石（CaCO<sub>3</sub>含量 > wt%），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。采用定pH值研究活性的研究都得出粒径越小活性越大的结论~，通过测定pH值和粒径随时间变化研究活性时也得出相同结论~。

石灰石所处运行环境对活性的影响pH值不仅影响SO<sub>2</sub>的吸收和亚硫酸钙的氧化，也影响石灰石溶解，因此对石灰石活性有极重要的影响。很多研究者都建立了石灰石溶解的数学模型，如H<sup>+</sup>传质控制模型和传质/表面反应共

同控制模型，模型计算结果能很好的与实验结果吻合，这些模型都很好地解释pH值对于溶解的影响<sup>[1]</sup>。pH值低虽然有利于石灰石溶解，但从SO<sub>2</sub>气相扩散来说，pH值低时H<sup>+</sup>浓度高，会使气相阻力增加，对脱硫反应有抑制作用。研究发现，SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>的存在可提高石灰石溶解率，但当SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度超过一定值时，又会降低溶解率，如图所示<sup>[2]</sup>。

H<sup>+</sup>传质/表面反应共同控制模型认为，当溶液中含有SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>时，石灰石溶解受H<sup>+</sup>从液相主体向石灰石颗粒表面的传质和表面反应共同控制，SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>的存在可以补充颗粒表面溶解反应所消耗的H<sup>+</sup>，从而促进了石灰石的溶解，但是当SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>超过一定值时，CaSO<sub>3</sub>在石灰石表面的溶解抑制了CaCO<sub>3</sub>的溶解，导致石灰石溶解度下降。

溶液中的Cl<sup>-</sup>会抑制石灰石的溶解，而且随着Cl<sup>-</sup>浓度的升高，溶解速率降低，而SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的作用完全相反。Ukawa认为当溶液中含有Cl<sup>-</sup>时，将增大溶液的离子强度，抑制H<sup>+</sup>的扩散，从而降低石灰石的溶解速率；而当含有SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>时，由于HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>的生成，为H<sup>+</sup>从液相主体向石灰石颗粒表面的扩散提供了新的通道，从而促进了溶解。一般认为吸收塔中浆液吸收SO<sub>2</sub>的速率与水的吸收速率相当，均为气膜和液膜共同控制，Cl<sup>-</sup>比HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>具有更大的扩散系数，液膜中的Cl<sup>-</sup>会排斥HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，影响SO<sub>2</sub>的物理吸收和化学吸收。此外Cl<sup>-</sup>的存在不仅影响CaSO<sub>3</sub>的溶解，同时也会造成强烈的腐蚀性，因此运行时应加强废水排放，确保Cl<sup>-</sup>浓度处于稳定范围内。运行过程中烟尘中的Al<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>和Zn<sup>2+</sup>等离子会在吸收塔不断富集，具有强配位能力的Cl<sup>-</sup>/F<sup>-</sup>在高浓度下会迅速与这些金属离子发生配位反应，形成配位络合物，这些络合物会包覆石灰石，影响其化学活性。Toshikatsu发现Al<sup>3+</sup>与F<sup>-</sup>单独存在时，对于石灰石活性影响不大，但是当石灰石脱硫影响因素们共存时，较小浓度下活性就急剧下降，如图所示。

Gage也发现了类似的现象，并认为Al<sup>3+</sup>与F<sup>-</sup>共存时发生配位反应生成不可溶络合物氟磷灰石，该络合物紧密包覆于石灰石颗粒表面，强烈阻碍了石灰石的传质过程，影响活性。因此在运行过程中要尽量降低烟气中飞灰含量，适当增大废水排放，减少Al<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>和Zn<sup>2+</sup>与Cl<sup>-</sup>/F<sup>-</sup>发生配位反应的几率。

一些石灰石溶解的数学模型（如H<sup>+</sup>传质控制模型，膜理论模型等）都很好地解释了CO<sub>2</sub>分压的促溶作用<sup>[6]</sup>。

ShinMinShih研究发现搅拌速率加快，石灰石的溶解速率常数随之加快，如图所示，H<sup>+</sup>传质/表面反应共同控制模型很好地解释了这一现象。国内的研究状况国内石灰石活性研究开展较晚，石灰石脱硫影响因素还处于起步阶段，主要都是在实验室的小型试验台上开展的实验研究；研究的石灰石样品较少，缺乏典型性；未开展有针对性的结合工程应用的石灰石活性研究，故缺乏对WFGD设计与运行优化具有指导意义的成果。目前主要研究了石

灰石粒径石灰石浆液pH值石灰石浆液中离子搅拌速率和温度对石灰石活性的影响，得到和国外研究者类似的结论。目前浙江大学热能工程研究所与浙江大学蓝天环保设备工程有限公司针对承担的多个MWMW机组WFGD工程，正全面地开展石灰石活性的研究。

结论影响石灰石活性的因素主要有物理性质（CaCO<sub>3</sub>含量粒径地质年代）及其所处运行环境（浆液pH值浆液中所含离子CO<sub>2</sub>分压温度搅拌速率等）。

国外对于石灰石活性经多年的研究，取得了一些有指导意义的成果；国内由于研究起步晚，受条件所限，目前石灰石脱硫影响因素还缺乏对工程有指导意义的成果。

必须借鉴国内外研究成果，搜集典型样品建立石灰石活性数据库，结合国内机组运行情况确定运行参数，为WFGD运行优化提供依据。建议收集国内的典型石灰石样品进行活性研究，并建立典型石灰石样品数据库，提出石灰石活性判别标准，为石灰石/石膏WFGD的设计提供重要的参考依据。

### 影响石灰石

由于国内外机组的运行情况差异较大，如机组经常调峰运行，运行煤种不稳定，因此必须结合国情，确定符合国情的WFGD运行参数，保证系统性能最优化。 $\text{Ca/S摩尔比} = \frac{\text{脱硫剂消耗量} \times \text{CaO的含量}(\%) }{\text{燃料消耗量} \times \text{S的含量}(\%)}$ 的增加，脱硫效率增加。最佳值为-床温的影响床温改变时会改变脱硫反应速度改变脱硫产物的结构分布等，影响脱硫剂的利用率和脱硫效率。飞灰再循环延长了石灰石在炉内的停留时间，提高了脱硫剂利用率，尤其是细小颗粒；压力的影响运行实践表明，增加压力可改善脱硫效率，提高硫酸盐的反应速度。

原文地址：<http://jawcrusher.biz/psj/MxwzShiHuiX3hCH.html>