

## 菱镁矿对火电厂烟气脱硫效率的影响

田琳, 连娜, 陈淑江, 李国华

(辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院 鞍山 114051)

**摘要:** 为了探讨菱镁矿应用于火电厂湿法烟气脱硫的可能性, 将不同等级菱镁矿加工成 200 目细粉, 加蒸馏水配成质量分数为 15% 的脱硫剂浆液, 在实验室内采用  $x(\text{SO}_2) : x(\text{N}_2) = 1 : 570$ 、 $\text{SO}_2$  浓度为  $5004 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  的标准气体作为模拟气体进行烟气脱硫实验。研究了不同等级菱镁矿的脱硫性能、浆液 pH 值对脱硫率的影响。结果表明: 随着反应时间的延长, 菱镁矿浆液脱硫率逐渐降低; 在相同脱硫时间内, 不同浆液的脱硫率按菱镁矿等级排序是: 一级菱镁矿 > 特级菱镁矿 > 二级菱镁矿 > 三级菱镁矿 > 风化石; 各种浆液 10 min 内脱硫率为: 特级菱镁矿浆液 89% , 一级菱镁矿浆液 91% , 二级菱镁矿浆液 77% , 三级菱镁矿浆液 87% , 风化石浆液 50% ; 随着反应时间的延长, 脱硫剂浆液 pH 值逐渐降低; pH 值介于 4.6 ~ 6 之间时, 浆液脱硫效果良好, 脱硫率比较稳定, 适用于火电厂湿法烟气脱硫工艺。

**关键词:** 菱镁矿; 脱硫剂; 湿法烟气脱硫

中图分类号: TD985

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2014)02-0351-04

## Effect of Magnesite on Desulfurization Efficiency of Flue Gas in Heat-engine Plant

TIAN Lin, LIAN Na, CHEN Shu-jiang, LI Guo-hua

(College of Engineering of High Temperature Material and Magnesium Resources,  
University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:** In order to study the effect of magnesite tailings on desulfurization efficiency of flue gas in heat-engine plant, different grades magnesite powder were prepared to make 15 mass% desulfurizers slurry with water. The experimental flue gas contained  $5004 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_2$  with  $x(\text{SO}_2) : x(\text{N}_2) = 1 : 570$ . The desulfurization efficiency of different grades magnesite and the effect of pH on desulfurization efficiency were studied. The results show as follow: Desulfurization efficiency decreases with the extension of reaction time; with the same reaction time, the desulfurization efficiency order of different grades magnesite slurry is: First grade > Super grade > Second grade > Third grade > Wind fossil; the desulfurization efficiencies within 10 min are: super grade 89%, first grade 91%, second grade 87%, third grade 77%, and wind fossil 50%; The pH value of slurry decreases with the extension of reaction time; the desulfurization is good when  $\text{pH} = 4.6-6$ .

**Key words:** magnesite tailings; desulfurization efficiency; wet flue gas desulfurization

### 1 引 言

菱镁矿的主要成分是  $\text{MgCO}_3$ , 在我国储量丰富, 开采加工后被广泛应用于钢铁冶金、建材、化工等领域<sup>[1-2]</sup>, 许多学者对于菱镁矿资源的综合利用进行了研究<sup>[3-6]</sup>, 并取得了良好的进展。火电厂湿式镁法烟气

作者简介: 田琳(1977-)女, 副教授, 主要从事冶金用耐火材料及原料方面的研究。E-mail: tianlingui96@163.com

脱硫中脱硫剂主要是工业氧化镁,相对成本较高,如果将菱镁矿应用到火电厂湿法烟气脱硫工艺中,不仅是菱镁矿资源利用的一个重要新途径,同时也能解决镁法烟气脱硫中镁剂来源问题。

因此,本工作中以不同等级菱镁矿作为烟气脱硫剂,研究了在相同脱硫条件下各种脱硫剂脱硫效率随时间的变化、在反应过程中浆液 pH 值随时间的变化和 pH 值对脱硫率产生的影响,以评估菱镁矿用于火电厂湿法烟气脱硫工艺的可能性。

## 2 试验

### 2.1 脱硫剂制备

试验所用不同等级菱镁矿的化学组成(质量分数)见表1。

表1 不同等级菱镁矿化学组成

Tab.1 Composition of different grade magnesite

No.	Name	MgO/%	CaO/%	SiO <sub>2</sub> /%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Burning reduction/%
1#	Super grade	47.69	0.49	0.18	0.35	0.07	51.22
2#	First grade	47.19	0.65	0.42	0.35	0.17	51.22
3#	Second grade	46.89	0.6	0.85	0.46	0.05	51.15
4#	Third grade	44.64	0.54	0.68	0.39	0.12	53.63
5#	Wind fossil	42.82	3.32	3.92	1.12	0.52	46.89

将不同等级菱镁矿经颚式破碎机粗破后,再经对辊破碎机细破,过200目(0.074 mm)筛后,加蒸馏水分别配制成细粉质量均为15%的1#~5#脱硫剂浆液以备使用。

### 2.2 试验装置

湿法烟气脱硫试验装置示意图见图1。钢瓶(1)内装的是  $x(\text{SO}_2):x(\text{N}_2)=1:570$  模拟烟气,其中  $\text{SO}_2$  浓度为  $5004 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。转子流量计(2)和(5)用于控制烟气流量,脱硫剂浆液装在脱硫反应器(3)中,脱硫剂浆液的温度由恒温水浴锅(8)控制,由两个50 mL的多孔玻板吸收瓶(6)串联起来对脱硫后烟气进行采样,多孔吸收瓶(6)内各装30 mL 氨基磺酸铵吸收液,锥形瓶(7)内装一定量的 NaOH 溶液,用于尾气吸收。

### 2.3 试验步骤

分别将30 mL的不同等级菱镁矿制成的脱硫剂浆液加入反应器中,连接好整套装置并保证其不漏气。

开启水浴加热,设定恒温温度。当恒温水浴达到设定温度后,开启烟气钢瓶,调节流量计使烟气流量  $Q_0$  为  $0.24 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,开始计时。通气一定时间后关闭烟气钢瓶,取出玻板吸收瓶内的吸收液,用碘量法<sup>[7]</sup>测定其中的  $\text{SO}_2$  量,以标准状况下单位体积原始烟气经过脱硫后残余的  $\text{SO}_2$  量  $c'$  计:

$$c' = \frac{(V-V_0) \times c(\frac{1}{2}I_2) \times 32.0}{V_{nd}} \times 1000 \quad (1)$$

式中:  $c'$  -标准状况下单位体积原始烟气脱硫后的残余  $\text{SO}_2$  量  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

$V$  -滴定玻板吸收瓶内吸收液所消耗的碘标准溶液的量  $\text{mL}$ ;

$V_0$  -空白试验所消耗的碘标准溶液的量  $\text{mL}$ ;

$c(\frac{1}{2}I_2)$  -碘标准溶液的浓度  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

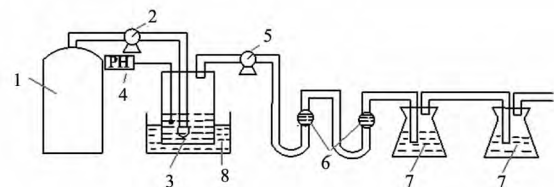


图1 湿法烟气脱硫装置示意图 1- $\text{SO}_2$ - $\text{N}_2$  混合气体; 2、5-转子流量计; 3-脱硫反应器; 4-pH计; 6-玻板吸收瓶; 7-NaOH 吸收液; 8-水浴锅

Fig. 1 Reaction system of wet flue gas desulfurization

32.0-与 1 L 1 mol · L<sup>-1</sup>碘标准溶液(  $\frac{1}{2}I_2$  ) 相当的二氧化硫(  $\frac{1}{2}SO_2$  ) 的质量 g;

$V_{nd}$  -标准状况下原烟气的体积( L ) ,  $V_{nd} = Q_0 \times t$  (  $t$  为脱硫时间 min) 。

然后根据标准状况下原始烟气中 SO<sub>2</sub> 的浓度  $c_0$ ( 5004 mg · m<sup>-3</sup> ) 计算脱硫期间  $t$  的平均脱硫率  $P$ :

$$P = ( 1 - c' / c_0 ) 100\% \tag{2}$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同等级菱镁矿对脱硫性能的影响

脱硫温度为 60 °C 时 , 不同等级菱镁矿制成的脱硫剂浆液脱硫率随时间变化曲线见图 2 。可以看出: 随着脱硫时间的延长 , 同一种浆液脱硫率逐渐减少; 在相同脱硫时间内 , 不同浆液脱硫率按菱镁矿等级排序是: 一级菱镁矿 > 特级菱镁矿 > 二级菱镁矿 > 三级菱镁矿 > 风化石。各种浆液 10 min 内平均脱硫率为: 特级菱镁矿浆液 89% , 一级菱镁矿浆液 91% , 二级菱镁矿浆液 87% , 三级菱镁矿浆液 77% , 风化石浆液 50% 。

烟气通过脱硫剂浆液 , 发生反应的方程式如( 3 )

所示:



相同脱硫条件下 , 镁含量直接决定脱硫剂的脱硫效率。相同质量分数的脱硫剂镁含量越高 , 则同浓度脱硫剂浆液中参与反应的 MgCO<sub>3</sub> 含量越高 , 越有利于脱硫反应的进行 , 所以整体上看特级矿和一级矿的脱硫率最高 , 镁含量最低的风化石脱硫率最低。当镁含量相近时 , 脱硫剂杂质对脱硫率也有一定影响 , 在酸性环境中 , 少量 Ca<sup>2+</sup> 和 SiO<sub>2</sub> 反应生成水合硅酸钙凝胶 , 此物质是无定形态 , 比表面积较大 , 可以增大菱镁矿与酸液的接触面积 , 促进菱镁矿颗粒溶解 , 增强脱硫能力 , 所以相同时间内 , 一级菱镁矿脱硫率略高于特级菱镁矿。

随着反应时间的延长 , 反应物 MgCO<sub>3</sub> 含量逐渐降低 , 生成物 MgSO<sub>3</sub> 含量升高 , 反应速度减慢 , 脱硫率逐渐减小。

#### 3.2 脱硫剂浆液 pH 值变化以及 pH 值对脱硫效率的影响

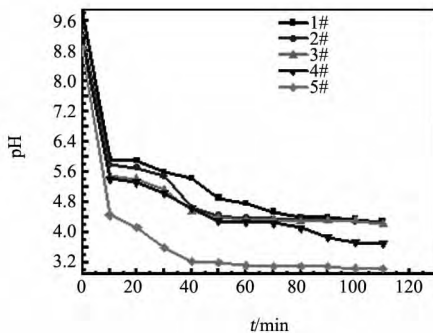


图 3 浆液 pH 值随时间的变化  
Fig. 3 pH of slurry at different time

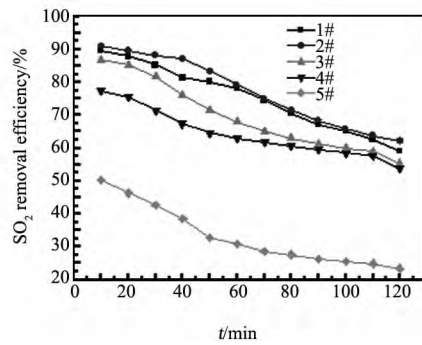


图 2 脱硫时间对浆液脱硫率的影响  
Fig. 2 Effect of SO<sub>2</sub> removal time on its removal efficiency of slurry

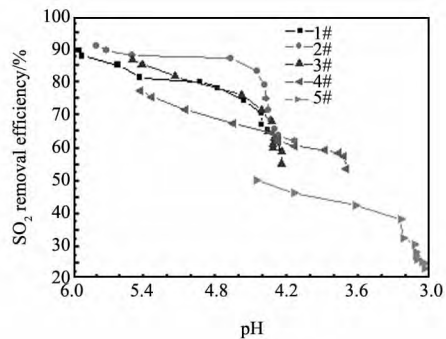


图 4 反应过程中浆液 pH 值和脱硫率关系  
Fig. 4 The relationship of pH and SO<sub>2</sub> removal efficiency

湿法烟气脱硫中 pH 值是一个重要的操作参数。如果脱硫剂的 pH 值波动幅度大不仅影响整个系统的脱硫率 , 而且系统的稳定性难于控制<sup>[8]</sup>。为了研究菱镁矿对浆液 pH 值的影响 , 将 1# ~ 5# 浆液在 60 °C 时分别脱硫 , 每隔十分钟记录一次 pH 值 , 并测定脱硫率 , 得到浆液 pH 值随时间变化曲线如图 3 所示 , 不同浆液

pH 值对应的脱硫率如图 4 所示。

由图 3 可知,随着反应时间的延长,各种浆液 pH 值均呈下降趋势,曲线大致分为三个阶段:反应开始 10 min 之内 pH 值迅速下降,浆液由碱性变为酸性;10~30 min pH 值下降缓慢;30 min 后 pH 值变化不大。由图 4 可知,浆液 pH 值高则对应的脱硫率高。pH 值介于 4.6~6 之间时,浆液脱硫效果良好,脱硫率比较稳定。当 pH < 4.6 时,所有浆液的脱硫率迅速下降。

SO<sub>2</sub> 迅速溶于水,产生大量的 H<sup>+</sup>,使浆液 pH 值迅速下降,由碱性变为酸性。在反应初期浆液中 MgCO<sub>3</sub> 含量相对较高,电离产生的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 不断地与 H<sup>+</sup> 结合(见反应 4),缓解了浆液 pH 值的降低,促进了 SO<sub>2</sub> 的化学吸收;随着反应时间延长 MgCO<sub>3</sub> 逐渐被消耗,SO<sub>2</sub> 水解产生的 H<sup>+</sup> 不断累积,使浆液不断酸化,pH 值加速下降,反应物减少,SO<sub>2</sub> 吸收速率降低,导致脱硫率迅速下降;当 MgCO<sub>3</sub> 消耗殆尽,SO<sub>2</sub> 不断溶于水,浆液 pH 值呈现强酸性,此阶段 SO<sub>2</sub> 主要依靠水的物理吸收,脱硫率很低。



## 4 结 论

(1) 随着脱硫时间的延长,同一种脱硫剂浆液脱硫率逐渐减少;在相同脱硫时间内,不同浆液脱硫率按菱镁矿等级排序为:一级菱镁矿 > 特级菱镁矿 > 二级菱镁矿 > 三级菱镁矿 > 风化石。试验范围内各种浆液 10 min 内脱硫率为:特级菱镁矿浆液 89%,一级菱镁矿浆液 91%,二级菱镁矿浆液 87%,三级菱镁矿浆液 77%,风化石浆液 50%;

(2) 随着反应时间的延长,浆液 pH 值逐渐降低。pH 值介于 4.6~6 之间时,浆液脱硫效果良好,脱硫率比较稳定,表明各种等级菱镁矿及其粉料均可用于火电厂湿式烟气脱硫工艺,提高矿产资源的综合利用率。

## 参 考 文 献

- [1] 王兆敏. 中国菱镁矿现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, (5): 6-8.
- [2] 石建军, 李银文, 王 鹏, 等. 中国菱镁矿选矿现状分析[J]. 轻金属, 2011, 增刊: 51-53.
- [3] 徐 薇, 蔡 勇, 陈白珍, 等. 用低品位菱镁矿制取高纯镁砂[J]. 中南大学学报, 2006, 37(4): 698-702.
- [4] 张兴业. 提高我国菱镁矿资源利用率的途径[J]. 矿产保护与利用, 2008, (4): 23-25.
- [5] 张伟党, 钱海燕, 孔庆刚. 菱镁矿制备活性氧化镁研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(5): 9-11.
- [6] 钟香崇. 我国镁质耐火材料发展的战略思考[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(3): 91-95.
- [7] 国家环境保护总局. HJ/T56-2000. 固定污染源排气中二氧化硫的测定[S]. 北京: 国家环境保护总局, 2001.
- [8] 刘盛余, 刘晓飞, 肖文德. 添加有机酸强化粗颗粒石灰石烟气脱硫[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 927-931.