

脱硫石膏晶体形貌控制实验研究

朱清玮*, 戚婷婷, 杨正波, 陈红霞, 刘文君, 葛俊巧

北新集团建材股份有限公司, 北京

收稿日期: 2023年5月4日; 录用日期: 2023年6月23日; 发布日期: 2023年6月30日

摘要

针对湿法烟气脱硫过程中的工况参数, 就反应温度、体系pH值以及脱硫剂的浓度等因素对脱硫石膏晶体形态的影响进行了实验研究。结果表明, 随着反应温度的升高, 脱硫石膏晶体的形貌由板状向条状、棱柱状发展, 晶体的{010}面活性得到增强; 随着pH值的升高, 脱硫石膏晶体形貌从短板状到棒状再到板状发展, 合适的pH值是获得六棱柱状石膏晶体的重要保障; 脱硫剂的浓度增大, 石膏晶体形貌基本不变, 但粒径有所增大, 同时出现更多的细小的半水亚硫酸钙颗粒。

关键词

脱硫石膏, 晶体形态, 控制

Experimental Study on Controllable Morphology of FGD Gypsum Crystal

Qingwei Zhu*, Tingting Qi, Zhenbo Yang, Hongxia Chen, Wenjun Liu, Junqiao Ge

Beijing New Building Materials Public Limited Company, Beijing

Received: May 4th, 2023; accepted: Jun. 23rd, 2023; published: Jun. 30th, 2023

Abstract

The effects of reaction temperature, pH value and concentration of desulfurizer on crystal morphology of FGD gypsum were studied referring to the operating parameters of wet flue gas desulfurization. The results show that the morphology of FGD gypsum crystals developed from plate to strip and prismatic shape on account of the activity of the {010} crystal planes were enhanced with the increase of reaction temperature. With the increase of pH value, the morphology of FGD gypsum crystals grew from short plate to rod and then to plate. It is important to obtain hexagonal

*通讯作者。

prism gypsum crystal by controlling suitable pH value. The concentration of desulfurizer slurry played an unimportant role in effecting on the morphology of gypsum crystal. The gypsum particles grew accompanied by more tiny semi-aqueous calcium sulfite particles with the increase of the concentration of desulfurizer slurry.

Keywords

FGD Gypsum, Crystal Morphology, Control

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术是应用最广泛的脱硫技术,占烟气脱硫工艺的87% [1],其副产脱硫石膏已逐步成为一种重要的石膏资源,被广泛替代天然石膏,应用于各种石膏应用行业。然而,在湿法烟气脱硫过程中硫酸盐的结晶状况不仅直接影响到后续外排前脱水系统的稳定运行,更重要的是影响到副产品石膏的商业价值。因此,研究在烟气脱硫过程中对脱硫石膏晶体实施相应的调控,改善脱硫石膏品质,具有重要的现实意义。为了改善脱硫石膏的品质或脱水性能,石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺过程中石膏的结晶特性得到了广泛的关注[2] [3] [4],针对石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺过程中温度[3] [4] [5]、pH值[6]、脱硫剂浆料特性[7] [8]等因素对脱硫石膏结晶的影响方面进行了一些研究,但是针对烟气脱硫过程中如何控制石膏晶体形态,以获得高品质的脱硫石膏,目前相关研究甚少。

2. 实验部分

实验方法是:脱硫石膏的制备均在如图1所示的实验模拟装置上进行。反应器置于水浴中,反应温度由水浴控制,SO₂气体(标准瓶装气,购自北京南飞气体科技发展有限公司)由气瓶经流量计直接通入到反应器中,氧化空气由气泵提供,流量固定为5 L/min,电动持续搅拌速度为400 r/min, pH值由在线pH计监控,脱硫剂为由320目的石灰石粉(CaCO₃含量≥95%,购自河北灵寿县华硕矿产品加工厂)与去离子水混合制成的浆液,脱硫剂可以通过在线pH计自动控制蠕动泵注入反应器中,反应结束后真空抽滤,在50℃温度下干燥至恒重,取样在SU8020场发射扫描电子显微镜上进行形貌分析,在BRUCKER D8 ADVANCE X射线粉末衍射仪上进行物相分析。

3. 结果与讨论

3.1. 反应温度的影响

为研究反应温度对脱硫石膏晶体的影响,取100 g的石灰石粉与1000 mL水混合制成石灰石浆液,在不同水浴温度下反应7小时,整个体系的pH值保持在5.1~5.7,所得样品的物相通过X射线衍射(XRD)表征,如图2所示,其形貌通过扫描电子显微镜观察,如图3所示。物相分析发现,反应温度在35℃~85℃所得到产物的XRD曲线上衍射峰均为二水石膏(CaSO₄·2H₂O,对应卡片33-0311),未见其它的明显衍射峰,说明该实验得到了纯度较高的脱硫石膏产物。由SEM图可以看出,随着温度的升高,脱硫石膏晶体的形貌由板状→条状→柱状发展,当反应温度为35℃和45℃时,主要生长晶面为{010}面,而其它晶面,

尤其是 $\{110\}$ 面发育很差,因而得到的产物主要是厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 左右、宽度为 $50\ \mu\text{m}$ 左右的板状晶体(如图3(a)和图3(b))。当反应温度为 55°C 和 65°C 时, $\{010\}$ 面的生长有所减弱,石膏晶体的其它晶面得到了一定的发育,主要表现的是 $\{110\}$ 面的生长,晶体厚度明显增大,得到的是条状的石膏晶体(如图3(c)和图3(d))。继续增大反应温度到 75°C 和 85°C , $\{010\}$ 面和 $\{110\}$ 面的生长达到了均衡, $\{103\}$ 面和 $\{111\}$ 面生长更快,最终得到了六棱柱状的石膏晶体(如图3(e)和图3(f))。这是由于晶体的各个晶面具有各向异性,石膏晶体的各个晶面的能量与活性存在差异,不同的反应温度下各个晶面生长的速率不同,最终表现出了不同的晶体形貌。当温度较高时, $\{010\}$ 获得了足够的能量,其相对生长速率得到了加快,因此,晶体形貌由板状经条状过渡到棱柱状。

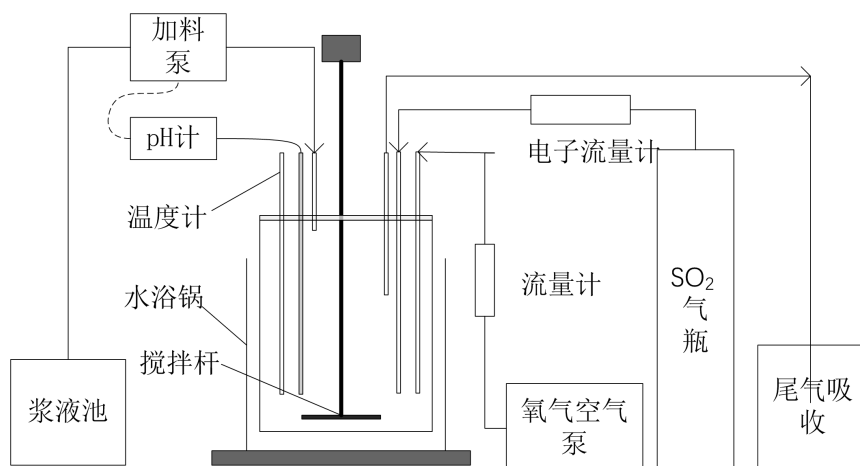


Figure 1. Simulation experimental device for FGD
图1. 脱硫反应模拟实验装置

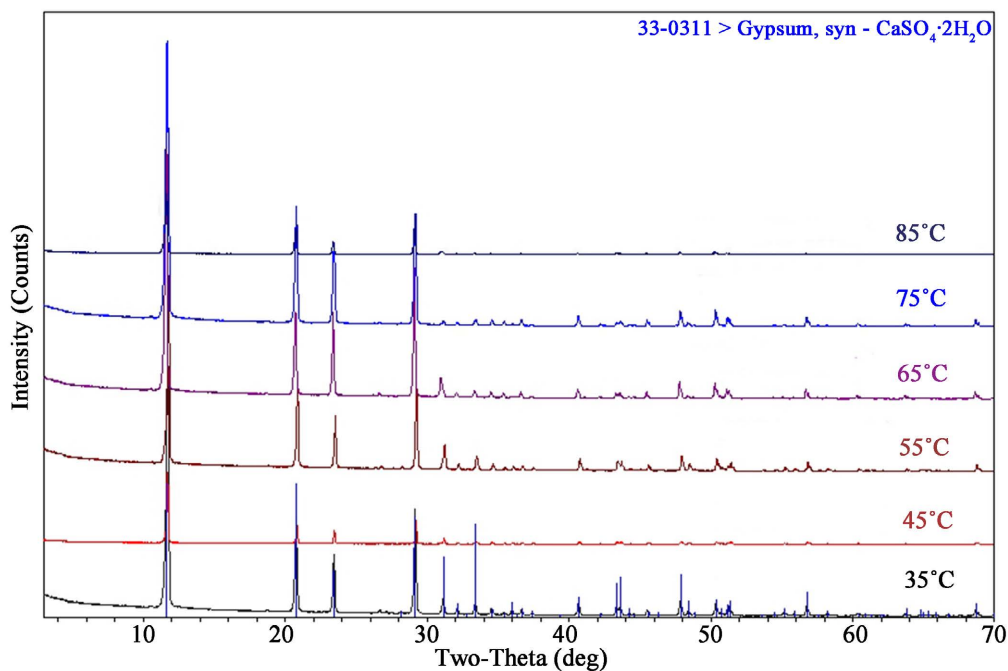


Figure 2. XRD patterns of gypsum crystals prepared at different temperatures
图2. 不同温度下制备的石膏晶体 XRD 图

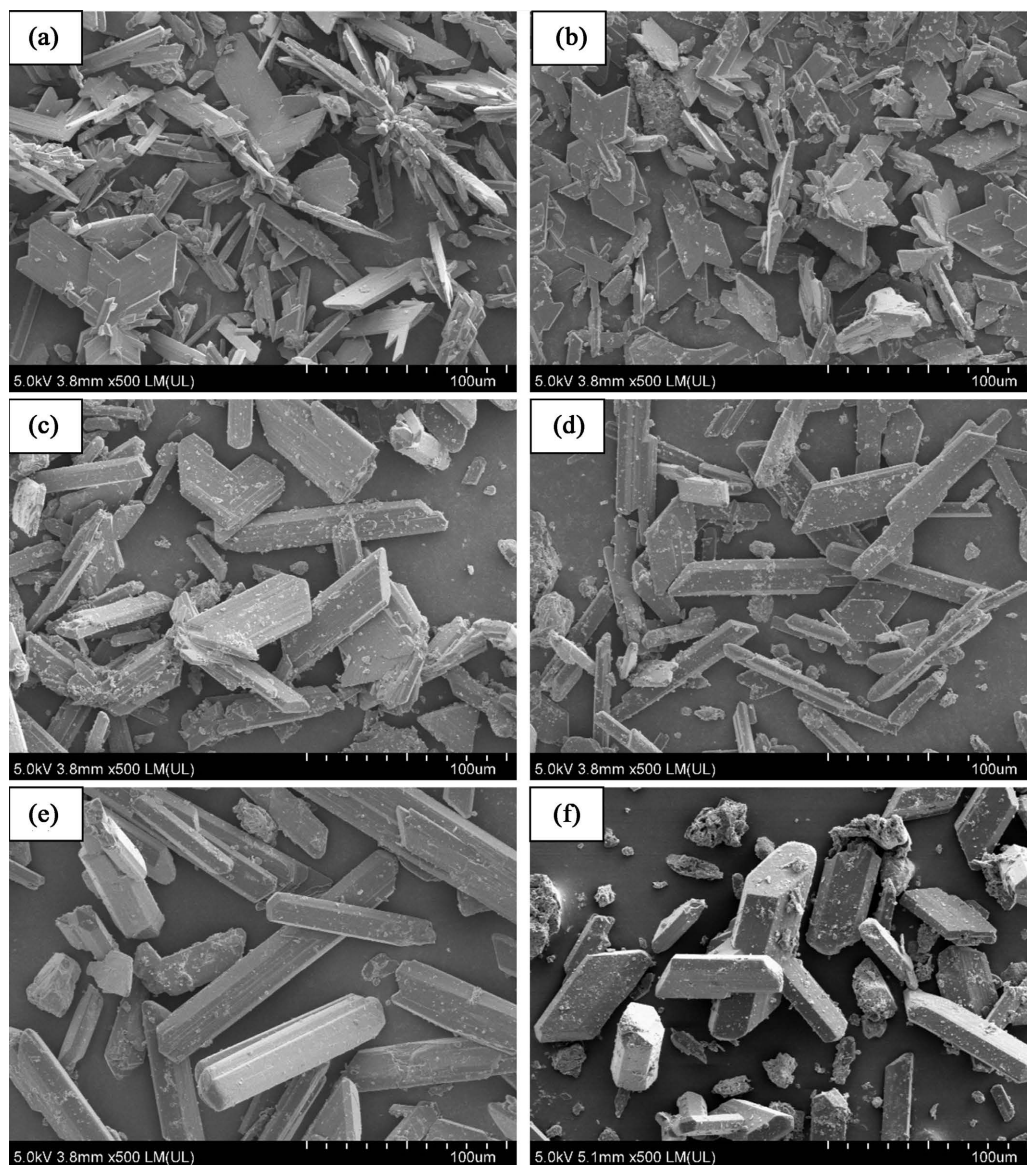


Figure 3. SEM images of gypsum crystals prepared at different temperatures (a) 35°C; (b) 45°C; (c) 55°C; (d) 65°C; (e) 75°C; (f) 85°C

图 3. 不同温度下制备的石膏晶体 SEM 图。(a) 35°C; (b) 45°C; (c) 55°C; (d) 65°C; (e) 75°C; (f) 85°C

3.2. pH 值的影响

pH 值是烟气脱硫生产工艺中需要控制的一个极其重要的参数,它关系到脱硫效率及石膏的生成品质。高的浆液 pH 值有利于提高二氧化硫吸收率,但设备结垢现象明显增多且不利于石灰石的溶解,并且浆液中的 H^+ 持续变低,浆液中会析出 $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$ 并包裹在石灰石表面,使得石灰石的活性降低。二氧化硫吸收速率随着 pH 值的降低会逐渐减缓,在 pH 值低于 4 时趋近于 0。浆液 pH 值过低时,石灰石颗粒可能会被 F-Al 络合物包裹,导致了石灰石溶解速率的降低,也会影响石灰石的利用率。

本研究对于 pH 值 = 4.6~5.6 对脱硫石膏晶体形态的进行了研究,实验温度控制在 75°C,反应时间为 8 小时。样品的 SEM 图如图 4 所示,由 SEM 照片可以看出,随着 pH 值的升高,脱硫石膏晶体的形貌由板状 → 柱状 → 板状发展。低的 pH 值(4.6)时,得到的是板状的晶体(如图 4(a)所示),晶体的 {010} 面发

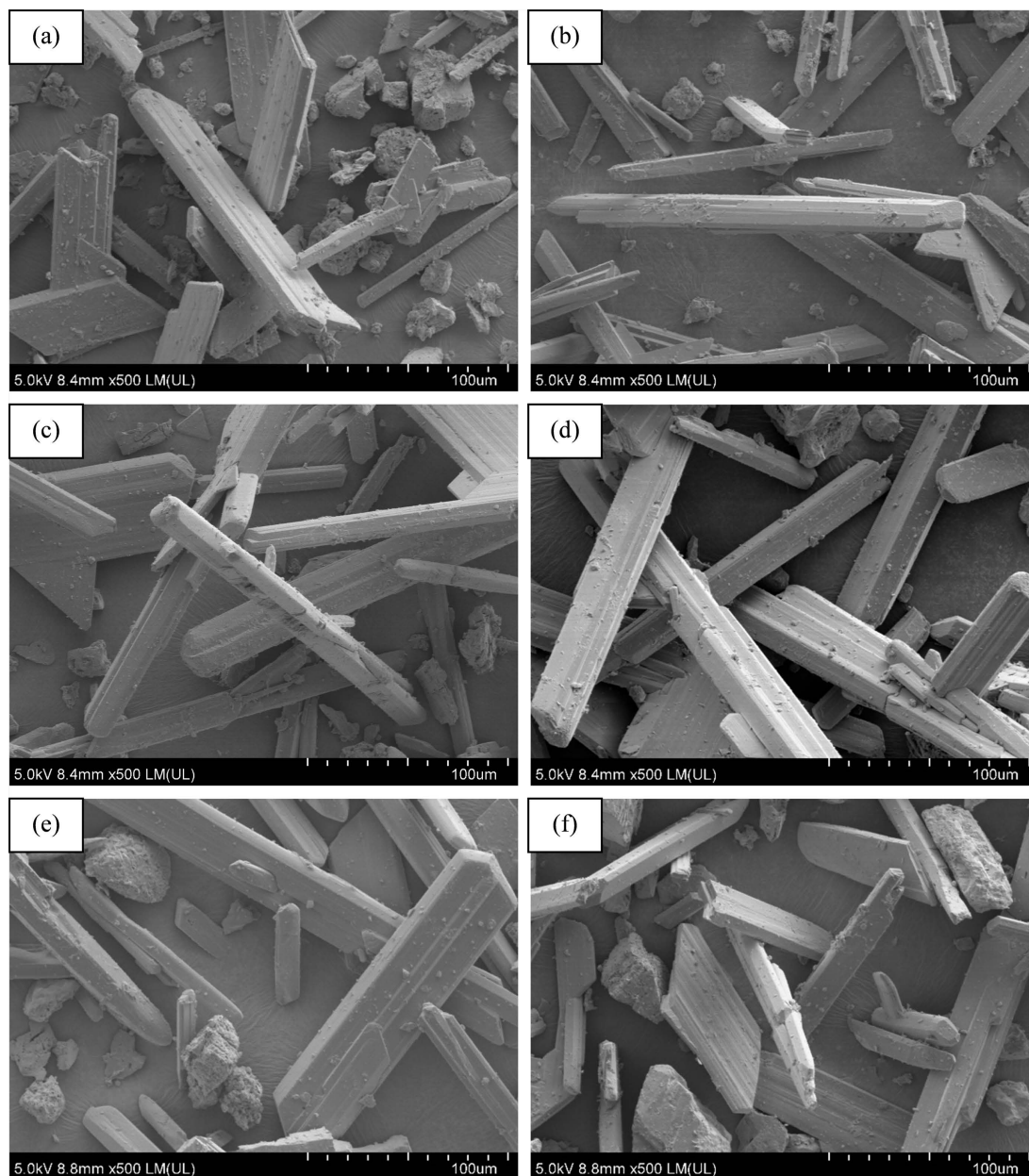


Figure 4. SEM images of gypsum crystals prepared at different pH values (a) pH = 4.6; (b) pH = 4.8; (c) pH = 5.0; (d) pH = 5.2; (e) pH = 5.4; (f) pH = 5.6

图 4. 不同 pH 值下制备的石膏晶体 SEM 照片。(a) pH = 4.6; (b) pH = 4.8; (c) pH = 5.0; (d) pH = 5.2; (e) pH = 5.4; (f) pH = 5.6

育不佳,而其它晶面生长的相对更好。当 pH 值增大时,晶体宽度变窄,长度增大,向柱状晶体发展。当 pH 值为 5.2 时,得到了比较均匀的六棱柱状晶体,如图 4(d)。但更高的 pH 值又不利于 {010} 面的生长,晶体形貌又呈现以板状为主,如图 4(e)和图 4(f)。低的 pH 值不利于 SO_2 的吸收, SO_4^{2-} 离子浓度相对较低,而高的 pH 值不利于石灰石的溶解, Ca^{2+} 浓度会相对较低,这些均影响到石膏晶体的 {010} 面生长速率,从而得到了板状的晶体。尽管不同 pH 值条件下所得到的产物形貌存在差异,但其物相分析结果显示, XRD 曲线完全一致(如图 5 所示),经卡片 33-0311 对照,物相均为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,且未见其它衍射峰出现,为较纯的二水硫酸钙。

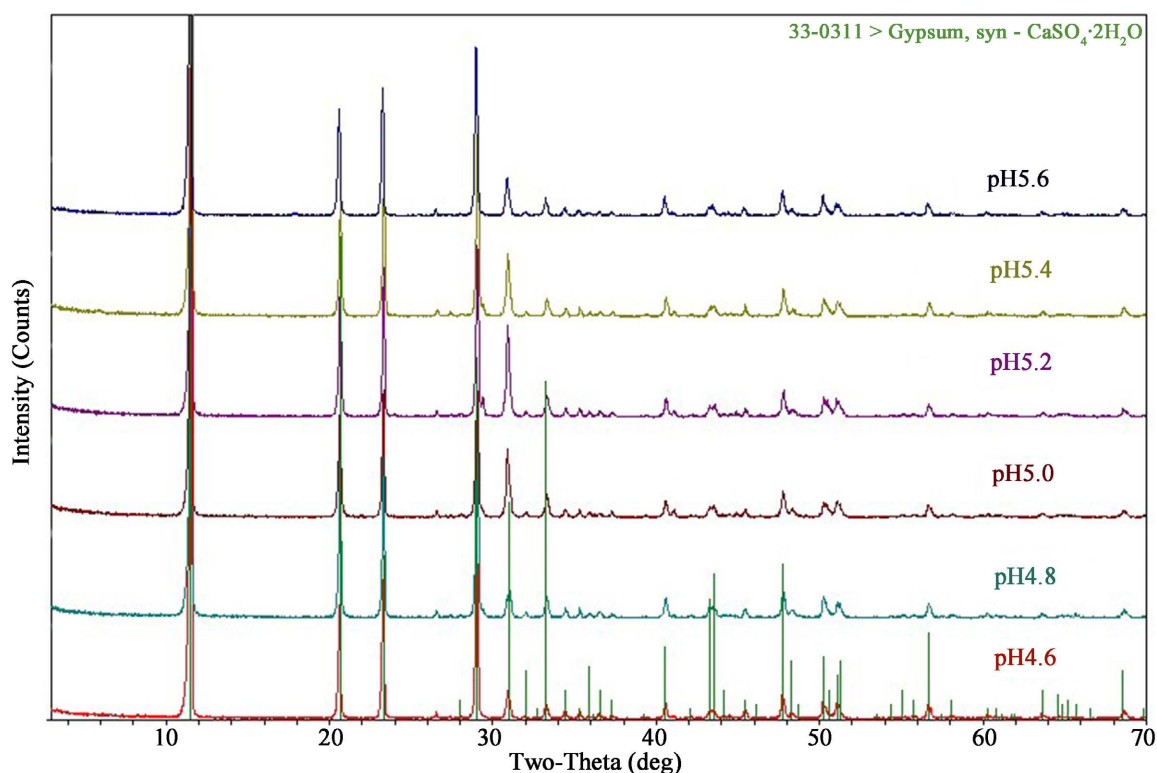


Figure 5. XRD patterns of gypsum crystals prepared at different pH values

图 5. 不同 pH 值下制备的石膏晶体 XRD 曲线

3.3. 脱硫剂浆料浓度的影响

对于脱硫反应, 石灰石浆料浓度的增大, 反应体系中钙离子的浓度增大, 脱硫反应过程中就会产生更多的硫酸钙晶核, 这样就会产生更多的粒度较小的石膏晶体, 同时钙离子浓度的增大, 晶体生长的速率也随之增大, 这样就会出现少量的更大粒度的晶体。如图 6 所示, 随着石灰石浆料浓度的增大, 出现更大粒度的晶体, 同时存在更多的细小颗粒, 这是由于反应物浓度增大, 加快了反应速率, 一部分快速在原晶体上继续生长, 同时生成更多的晶核, 一部分亚硫酸氢根离子得不到及时氧化而最终生成了细小的难溶于水的亚硫酸钙晶体沉淀出来, 这样就造成了更大粒度的晶体和更多细小颗粒的出现。

另一方面, 石灰石浓度的增大, 吸收二氧化硫产生的亚硫酸钙浓度更大, 在 7 个小时的反应时间里便可能出现部分亚硫酸钙未被完全氧化的现象, 通过 XRD 分析, 当石灰石浆料浓度在 20% 以上时, 衍射曲线上出现了半水亚硫酸钙的衍射峰, 如图 7 所示, 这说明石灰石浆料浓度较大时, 反应速率的加快, 生成更多的亚硫酸氢根离子, 部分得不到及时氧化而生成了难溶的半水亚硫酸钙析出来。

4. 结论

1) 反应温度对石膏晶体形态影响非常明显, 反应温度较低($\leq 45^{\circ}\text{C}$)时, 脱硫石膏晶体的形貌呈板状, 继续升高温度($\leq 65^{\circ}\text{C}$), 石膏晶体出现条状, 较高温度($\geq 75^{\circ}\text{C}$)下, 石膏晶体形貌为柱状, 晶体的 $\{010\}$ 面活性随着温度的升高而增强。

2) 浆液 pH 值影响石灰石溶解度和 SO_2 的吸收, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 在体系中比例受到影响, 进而影响石膏 $\{010\}$ 晶面的生长速率, 随着 pH 值的升高, 脱硫石膏晶体形貌从短板状到棒状再到板状发展, 合适的 pH 值是获得六棱柱状石膏晶体的重要保障。

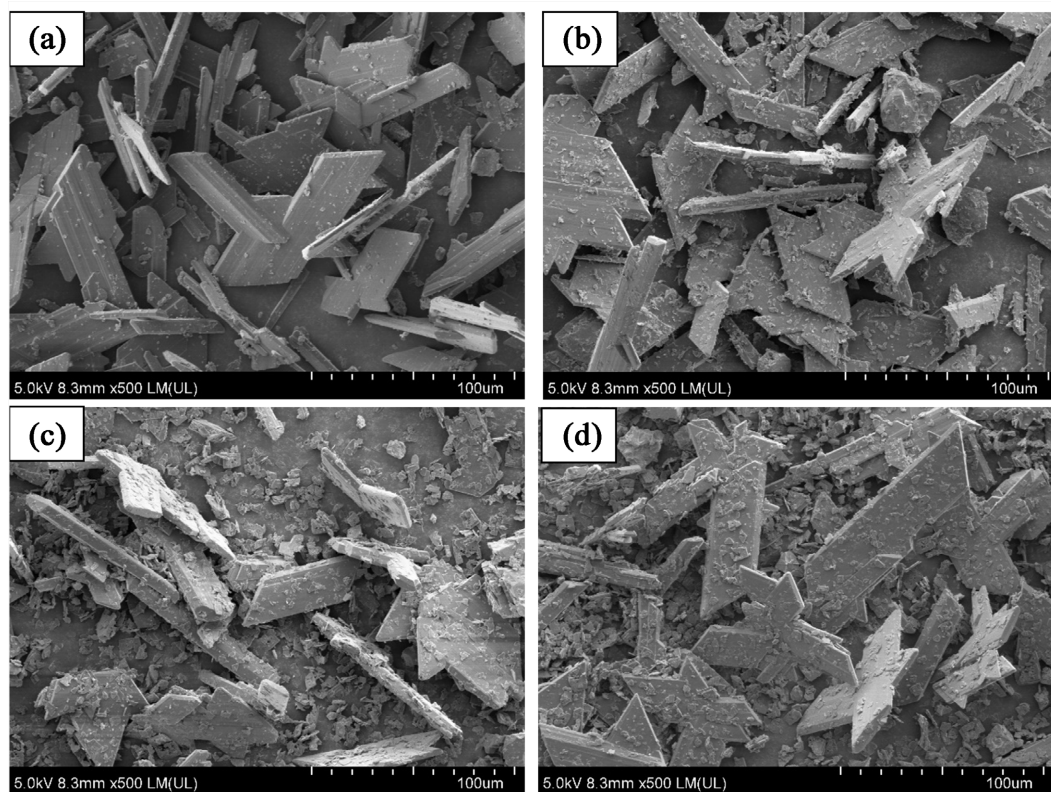


Figure 6. SEM images of gypsum crystals prepared with different concentrations of desulfurizer (a)15%; (b) 20%; (c) 25%; (d) 30%

图 6. 不同脱硫剂浓度制备的石膏 SEM 图. (a)15%; (b) 20%; (c) 25%; (d) 30%

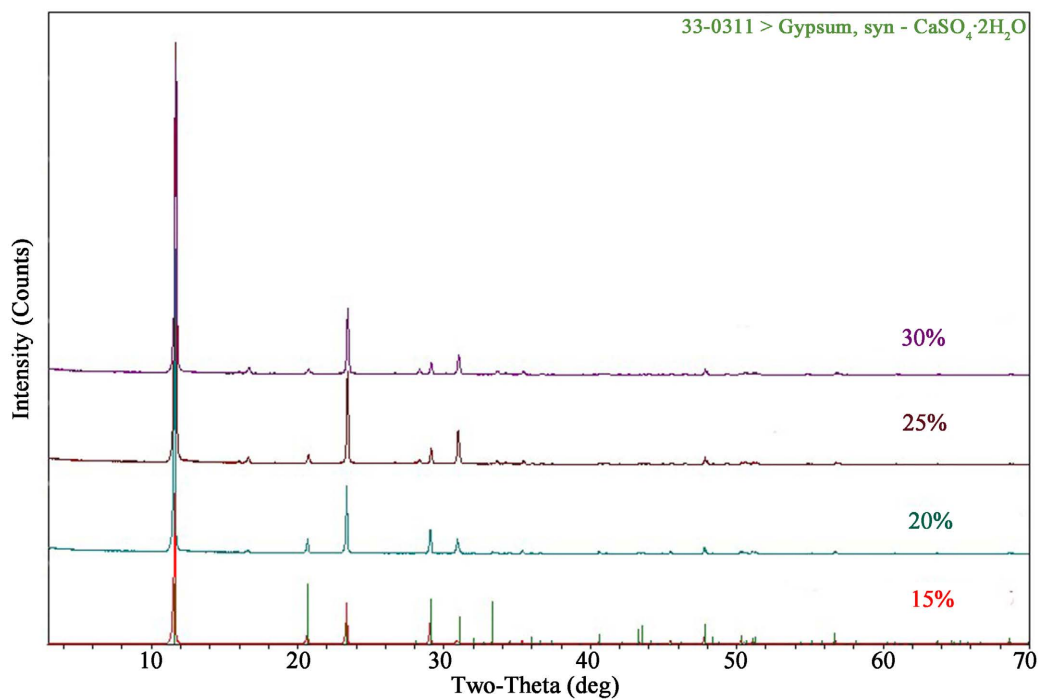


Figure 7. XRD patterns of gypsum prepared with different slurry concentrations

图 7. 不同浆料浓度制备的石膏 XRD 图

3) 脱硫剂的浓度对石膏晶体形貌影响很小, 浓度增大, 石膏晶体形貌基本不变, 粒径有所增大, 脱硫剂的浓度大, Ca/S 大, 产生更多的晶核, 同时半水亚硫酸钙颗粒得不到充分的氧化。

基金项目

中国建材集团攻关专项资助项目(221HX2223)对本研究工作提供了资金支持。

参考文献

- [1] 吕丽娜. 基于石灰石石膏湿法烟气脱硫技术的脱硫添加剂研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [2] 张飞宇. 湿法烟气脱硫石膏成核与结晶特性研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2021.
- [3] 刘亚明, 潘丹萍, 徐齐胜, 等. 石灰石石膏法脱硫浆液结晶特性研究[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(4): 985-991.
- [4] 徐宏建, 潘卫国, 郭瑞堂, 等. 石灰石/石膏湿法脱硫中温度和金属离子对石膏结晶特性的影响[J]. 中国机电工程学报, 2010, 30(26): 29-34.
- [5] 石少晴, 余琬冰, 蒋惠梦, 等. 湿法脱硫系统中二水硫酸钙结晶特性分析[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 104-108.
- [6] Han, B., Yue, T., Jing, P., *et al.* (2014) Study on Comprehensive Utilization Status and Technical Route of FGD Gypsum from Coal-Fired Power Plants. *Applied Mechanics and Materials*, **675**, 713-717.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.675-677.713>
- [7] 张伟, 孙忠伟. 湿法烟气脱硫的石灰石消溶特性研究[J]. 节能, 2006(1): 16-17.
- [8] 章明朗. 脱硫石灰石微粉生产工艺分析[J]. 水泥科技, 2006(1): 37-38.