

脱硫石膏附着水影响因素研究

罗小红^{1,2}, 王栋民², 段鹏选³, 刘晓斌², 惠飞²

[1. 北新集团建材股份有限公司, 北京 10096;

2. 中国矿业大学(北京)混凝土与环境材料研究所, 北京 100083;

3. 北京市建筑材料研究总院, 北京 100041]

摘要:影响烟气脱硫石膏附着水含量的主要因素有氯离子含量和颗粒粒度分布, 如果氯离子含量较高, 颗粒粒度分布宽泛, 那么脱硫石膏的附着水含量势必较高; 而脱硫石膏中半水亚硫酸钙与附着水含量没有明显的相关关系。探讨了脱硫石膏中附着水、氯离子、可溶性氧化镁和氧化钠含量之间的关系, 发现氯离子与可溶性氧化镁和氧化钠含量之间存在很好的相关性, 即可溶性氧化镁含量较高的样品, 其中的氯离子和可溶性氧化钠含量也较高。氯离子、可溶性氧化镁、可溶性氧化钠含量与电厂真空皮带脱水、水洗环节密切相关。

关键词: 脱硫石膏; 附着水; 氯离子; 颗粒粒度分布

中图分类号: TQ177.3+5

文献标识码: B

文章编号: 1001-702X(2009)11-0035-04

Influencing factors on free moisture of flue gas desulfurization gypsum

LUO Xiaohong^{1,2}, WANG Dongmin², DUAN Pengxuan³, LIU Xiaobin², HUI Fei²

(1. Beijing New Building Material Public Limited Company, Beijing 100096, China;

2. Concrete & Environmental Material Institute, China University of Mining Technology, Beijing 100083, China;

3. Beijing Building Materials Academy, Beijing 100041, China)

Abstract: Content of chloride ion and particle size distributions are the two main decisive factors influencing the free moisture of FGD gypsum. If content of chloride ion is high and its particle size distribution is wide, the content of free moisture of a FGD gypsum sample should be relatively high. However, content of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ doesn't have an obvious relationship with free moisture. In this paper, the relationship between free moisture, chloride ion, content of soluble MgO and soluble Na₂O in the FGD gypsum is discussed. It is found that the chloride ion has good correlativity with content of soluble MgO and soluble Na₂O, i.e. for sample with relatively higher soluble MgO content, the content of chloride ion and soluble Na₂O are also higher. They all have tight relationship with process of vacuum belt dewatering and washing in power plant.

Key words: FGD gypsum; free moisture; chloride ion; particle size distribution

烟气脱硫石膏是指经过石灰石/石灰-石膏湿法脱硫产生的以二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为主要成分的材料。目前,全世界约有20个国家和地区的火电厂应用烟气脱硫系统控制 SO_2 排放,设备总装机容量相当于2.5亿~3.0亿kW,脱硫工艺以湿式石灰石/石灰-石膏法为主,约占全部工程80%以上。1台300MW的燃煤火力发电机组,按燃煤硫分1.0%计算,每年产生的脱硫石膏约为5万t,所以,烟气脱硫系统副产物

脱硫石膏量十分巨大,预计到2010年将超过5000万t。以北京地区为例,石景山热电厂、原北京国华热电厂、北京高井电厂、华能北京高碑店热电厂和京能集团京丰热电公司等5家燃煤电厂的脱硫机组装机容量约275万kW,烟气脱硫石膏的年产量约40万t。

烟气脱硫石膏作为建材利用的主要途径是用作水泥缓凝剂、制备石膏砌块、石膏板和粉刷石膏等,与欧洲石膏工业协会标准中对附着水含量小于10%要求相比,我国脱硫石膏的含水率较高,这无疑给脱硫石膏的综合利用带来难题,增加运输难度和成本,易造成水泥厂加料系统和石膏煅烧设备上料系统的堵塞,尤其是增加石膏粉煅烧系统的能耗。本文主要针对脱硫石膏中附着水含量的影响因素进行研究,同时分析了脱硫石膏中附着水、氯离子、半水亚硫酸钙、颗粒粒度分布、可溶性氧化镁和氧化钠含量之间的关系。

基金项目: 北京市委 2007-2008 年重大科技攻关项目

(D07040300650701)

收稿日期: 2009-06-19

作者简介: 罗小红,女,1984年生,江西九江人,硕士研究生。地址:北京市海淀区西三旗建材城西路16号北新集团建材股份有限公司技术中心,电话:13426323520, E-mail: lxhlin520@163.com。

1 附着水含量

烟气脱硫石膏从脱硫塔中送出时为浆液状态,需要经过真空皮带机脱水和水洗过程,所以脱硫石膏中不可避免地含有附着水。选取北京、内蒙古、山西、江苏、广东等省市 15 家电厂的烟气脱硫石膏进行试验,15 个脱硫石膏样品的附着水含量见表 1,除了 15[#] 样品附着水含量高达 20.90%,其它样品附着水含量均在 15% 以下。

表 1 15 个烟气脱硫石膏样品的附着水含量

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
附着水/%	14.05	8.28	9.93	8.80	9.13	9.90	9.95	11.93
编号	9	10	11	12	13	14	15	
附着水/%	14.98	12.00	12.66	12.32	8.38	10.15	20.90	

2 附着水含量影响因素分析

一般来说,如果脱硫石膏晶体大小均匀,当其堆积在真空皮带机上脱水时,由于其中存在较大的颗粒间隙,脱硫石膏的附着水容易脱离;相反,如果脱硫石膏晶体大小分布宽泛,或者有细小的晶体颗粒(如半水亚硫酸钙晶体、氯化钙或者氯化钙的结晶水合物)存在于脱硫石膏晶体间隙之中,势必会截断脱硫石膏滤饼在真空皮带机上的脱水通道,造成附着水含量较高。

2.1 氯离子的影响

脱硫石膏中的氯离子主要来自烟气中的 HCl 和脱硫系统循环利用的工艺水。15 个脱硫石膏样品中氯离子含量见表 2。

表 2 15 个烟气脱硫石膏样品中的氯离子含量

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
氯离子含量/ $\times 10^{-6}$	502	84	85	163	154	780	347	140
编号	9	10	11	12	13	14	15	
氯离子含量/ $\times 10^{-6}$	2580	855	2422	3663	233	53	510	

由表 2 可见,15 个脱硫石膏样品中的氯离子含量在 $53 \times 10^{-6} \sim 3663 \times 10^{-6}$ 变化,氯离子含量小于 500×10^{-6} 的样品占 50% 以上,氯离子含量最高的是 12[#] 样品,达 3663×10^{-6} 。

比较表 1 和表 2 可知,在 15 个样品中,附着水含量与氯离子含量变化具有一定的相关性,即氯离子含量较高的,通常脱硫石膏的附着水含量会增加,但也有部分样品并不符合这个规律,将在后文进行探讨。

氯离子对附着水含量的影响可以概括为以下几个方面:

(1) 在脱硫石膏晶体内部,氯离子会和钙离子结合成稳定的带有 4 个结晶水的氯化钙,把一定量的水留在了石膏晶体内部,造成石膏含水率的增大^[9];

(2) 在脱硫石膏晶体之间,残留的氯离子与钙离子形成氯化钙,堵塞游离水在晶体之间的通道,使石膏脱水变得困难;

(3) 氯化钙的吸湿性极强,不论是在脱硫石膏晶体内部还是在脱硫石膏晶体间隙,都会使得脱硫石膏不易干燥,附着水含量较高。

氯离子对脱硫系统和脱硫石膏综合利用主要的影响有:

(1) 由于氯离子会与钙离子结合形成 CaCl_2 或 CaCl_2 的结晶水合物,其吸湿性很强,造成脱硫石膏的附着水含量高,另外对于石膏砌块和石膏板的干燥非常不利,使能耗增大;

(2) 氯离子具有腐蚀性,吸收塔的内衬一般为合金钢,管道一般为塑料或玻璃钢,氯离子含量较高会影响脱硫系统的安全性和耐久性。应用在水泥中应该特别预防其对钢筋产生的锈蚀。

2.2 半水亚硫酸钙的影响

半水亚硫酸钙 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 是脱硫石膏的特有成分,是在强制氧化单元中没完全氧化成二水硫酸钙的中间产物。烟气脱硫石膏中出现大量半水亚硫酸钙,则表明脱硫系统运行不正常。15 个脱硫石膏样品中的 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 含量见表 3。

表 3 15 个烟气脱硫石膏样品中的 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 含量

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 含量/%	0.03	0.29	0.02	0.03	0.02	0.03	0.05	0.05
编号	9	10	11	12	13	14	15	
$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 含量/%	0.03	<0.01	0.03	0.06	0.03	0.02	0.02	

由表 3 可见,15 个脱硫石膏样品中的 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 含量在 0.01%~0.29% 变化, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 含量小于 0.04% 的样品约占 70%,2[#] 样品中的 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 含量最高,达 0.29%。

比较表 1 和表 3 可知, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 的含量与附着水含量没有明显的相关性,即 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 不会影响烟气脱硫石膏的附着水含量,尤其明显的是 2[#] 和 15[#] 样品。这与通常认为半水亚硫酸钙细小晶体颗粒夹杂在烟气脱硫石膏颗粒之间阻碍真空皮带脱水,从而造成脱硫石膏附着水含量增大的观点不吻合。

2.3 颗粒粒度分布的影响

脱硫石膏的结晶析出是在溶液中完成的,化学反应生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在高浓度浆液中结晶析出,当脱硫塔中浆液到达一定的浓度时排出脱硫系统,所以结晶均一、颗粒分布过窄、级配较差^[9],这是由脱硫系统决定的,也是后续工序运行尤其是脱水环节的必要条件。如果石膏颗粒大小不一,细小的颗粒填补在大颗粒之间的空隙,将会严重影响真空皮带机的脱水和水洗工艺,进而会增加附着水、氯离子、可溶性氧化镁和氧化钠的含量。15 个脱硫石膏样品的颗粒粒度分布参数见表 4。

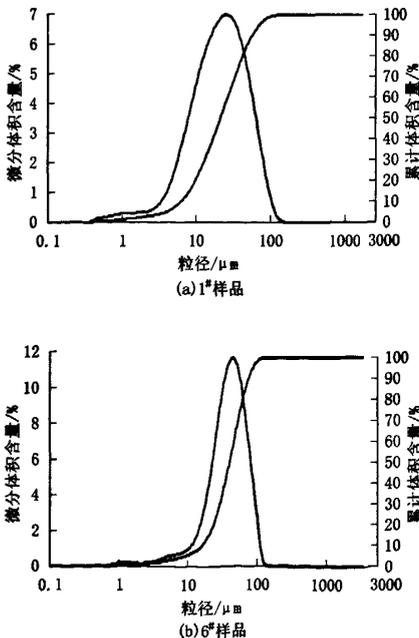
表4 15个烟气脱硫石膏样品的颗粒粒度特征参数

编号	$d_{0.1}$ / μm	$d_{0.5}$ / μm	$d_{0.9}$ / μm	比表面积 / m^2/kg	编号	$d_{0.1}$ / μm	$d_{0.5}$ / μm	$d_{0.9}$ / μm	比表面积 / m^2/kg
1	6.7	22.8	61.0	513	9	13.0	34.9	68.9	291
2	13.6	37.8	69.4	303	10	15.4	35.5	63.5	282
3	10.2	26.1	53.9	382	11	15.2	32.8	69.5	273
4	17.9	35.2	62.3	249	12	19.6	43.9	82.3	223
5	16.4	34.2	62.1	260	13	22.5	43.2	74.9	178
6	12.2	28.6	52.1	338	14	11.5	31.7	63.9	370
7	19.2	48.3	87.6	236	15	9.8	45.9	110.2	316
8	23.8	46.5	80.5	198					

由表4可知,烟气脱硫石膏的细端颗粒集中在10~20 μm ,平均粒径集中在25~45 μm ,粗端粒径为60~90 μm ,比表面积为200~350 m^2/kg 。

烟气脱硫石膏的附着水含量与氯离子存在密切关系,但是氯离子并不是唯一影响脱硫石膏附着水含量的因素,烟气脱硫石膏的附着水含量与其颗粒粒径分布之间存在着紧密的联系。颗粒分布范围越宽泛,晶体大小、形状越多样化,“脱水通道”被堵塞或者截断,越不利于脱水;相反,晶体的大小、形状均一性好,则在真空皮带上留出的“脱水通道”就越多,越利于脱水。

1[#]和6[#]样品的颗粒粒度分布曲线见图1。

图1 1[#]和6[#]样品的颗粒粒度分布曲线

以15[#]、1[#]和6[#]样品为例,通过表4和图1可以发现,15[#]、1[#]和6[#]的颗粒粒度分布是从宽泛逐渐集中的。三者的氯离子

含量在15个样品中属于同一个数量级,且15[#]样品和1[#]样品的氯离子含量十分接近,但是随着颗粒粒度分布的逐渐集中,附着水含量逐渐减小,1[#]样品比15[#]样品的附着水减少了近32.8%,6[#]样品比1[#]样品的附着水含量减少了29.5%,尽管其氯离子含量比1[#]样品高出近 300×10^{-6} 。所以,烟气脱硫石膏的颗粒粒度分布对脱硫石膏的附着水含量有非常重要的影响。

2[#]和9[#]样品、5[#]和10[#]样品、7[#]和12[#]样品的颗粒粒度分布相似,将以上3组样品的颗粒特征分布参数、氯离子含量和附着水含量进行综合比较发现,2[#]和9[#]样品颗粒粒度分布极为相似,但是9[#]的氯离子含量几乎是2[#]样品的30倍,相应的附着水含量9[#]样品比2[#]样品高出近80.9%;10[#]样品的氯离子含量是5[#]样品的5.5倍左右,相应的附着水含量高出近31.4%;12[#]样品的附着水含量比7[#]样品高出近23.8%。

在讨论氯离子含量与附着水含量关系时,1[#]、11[#]、12[#]、15[#]不符合随着氯离子含量增加附着水含量相应增加的规律,1[#]和15[#]样品在前面已经讨论过,由于其非常宽泛的颗粒粒度分布影响了其脱水过程,造成附着水含量增加;对于11[#]、12[#]样品而言,虽然氯离子含量分别高达 2422×10^{-6} 和 3663×10^{-6} ,但由于其颗粒粒度分布均匀,晶体大小集中在40 μm 左右,故其附着水含量仅分别为12.66%和12.32%。

3 脱硫石膏各项指标的有机联系

电厂在实际运行中附着水含量是十分重要的控制参数,可以表征脱硫系统是否正常运行以及脱硫石膏品质的高低。研究发现,脱硫石膏的附着水主要由氯离子和颗粒粒度分布决定,同时发现脱硫石膏的可溶性氧化镁、氧化钠的含量与氯离子或者说与附着水含量之间存在紧密的联系,可溶性氧化镁、氧化钠会引起脱硫石膏制品的起粉、泛霜。

3.1 可溶性氧化镁和氯离子含量的关系(见图2)

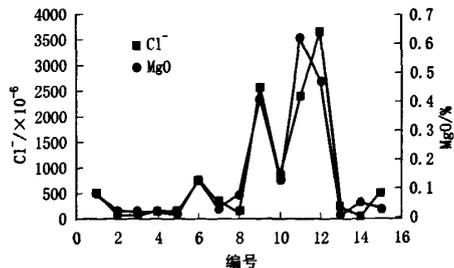


图2 可溶性氧化镁和氯离子含量的关系

由图2可见,可溶性氧化镁和氯离子含量呈现明显的相关性,氯离子含量较高的12[#]、9[#]、11[#]样品中可溶性氧化镁含量也较高,而且15个样品中,两者含量的变化趋势基本一致。氯离子和可溶性氧化镁来源并不相同,当电厂的水洗设备没

有开启或者运行不正常的时候,会同时使得氯离子和可溶性氧化镁的含量增加。所以,对于氯离子而言,水洗工艺的正常运行尤为重要;对于可溶性氧化镁和可溶性氧化钠而言,除了控制脱硫剂石灰石的品质外,同样需要电厂水洗工艺的正常运行,而且水洗工艺控制更为重要。

3.2 可溶性氧化镁和可溶性氧化钠含量的关系(见图3)

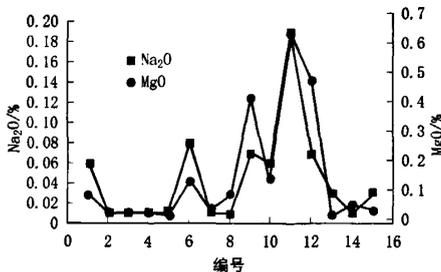


图3 可溶性氧化镁和可溶性氧化钠含量的关系

由图3可见,在所取的15个样品中,可溶性氧化镁和氧化钠的含量呈现较好的相关性,即可溶性氧化镁含量较高的样品可溶性氧化钠的含量也较高。严格来说,可溶性氧化镁和氧化钠的含量与脱硫剂石灰石的品质以及电厂水洗工艺和真空皮带机的运行有关,图3中虽然没有将脱硫剂石灰石的品质以及其中的可溶性氧化镁和氧化钠含量关联考虑,但是如果水洗工艺不能正常运行,那么其中可溶性氧化镁和氧化钠含量都会比较高。所以,电厂只要严格控制水洗工艺和真空皮带机的运行,就可以将可溶性氧化镁和氧化钠的含量控制在较低的水平。

4 结论

(1)影响烟气脱硫石膏附着水含量的主要因素有氯离子含量和颗粒粒度分布。如果氯离子含量较高,颗粒粒度分布宽泛,那么脱硫石膏的附着水含量势必会较高;当脱硫石膏颗粒粒度分布特征相近时,氯离子含量高的样品附着水含量较高,同时氯离子含量和颗粒粒度分布这2个参数相互影响,不能断定哪个参数是影响附着水的关键因素。

(2)脱硫石膏中半水亚硫酸钙与附着水含量没有明显的相关性。

(3)脱硫石膏中的可溶性氧化镁与氯离子含量、可溶性氧化钠之间存在明显的相关性,即可溶性氧化镁含量较高的样品,其中的氯离子和可溶性氧化钠的含量也较高。氯离子、可溶性氧化镁、可溶性氧化钠的含量与电厂真空皮带脱水、水洗环节密切相关。

参考文献:

- [1] 田贺忠,郝吉明.燃煤电厂烟气脱硫石膏综合利用途径及潜力分析[J].中国电力,2006,39(2):64-69.
- [2] 凌晓晖,欧跃海,施存有.我国纸面石膏板的发展历程及现状[J].新型建筑材料,2007(8):1-5.
- [3] 尹连庆,徐峥.氯离子对脱硫石膏脱水影响研究及机理探讨[J].粉煤灰,2008(3):12-17.
- [4] Harm H, Hüller R, Kersten H J. 25 years experience gained in the European gypsum industry with the use of FGD gypsum[J]. Sonderdruck aus cement international, 2004(4):92-102. ▲

巴斯夫打造“降耗节能屋”使用新材料降低能耗

日前,德国巴斯夫公司研发出“降耗节能屋”,因其每年每平方米使用面积消耗的采暖耗油量不超过3L,又被称为“三升屋”。

据悉,“降耗节能屋”首先加强了建筑物围护结构的保温性能,在外墙和屋顶包贴了高效隔热保温材料 Neopor。这种新型材料在相同密度和保温隔热性能下,比普通聚苯乙烯板材薄20%。外窗上则采用了充满惰性气体的三玻塑框窗,充填了聚氨酯内芯,大大提高了保温隔热性能。

屋顶阁楼上设置了热回收装置。新鲜空气通过顶部通路输入,与排出的热空气换热后进入室内各个房间。这种可调节的新风系统每一时间都有新风送入。室内空气也可通过管道系统经过热回收装置后排出。冬季采暖时,85%的热量可回收利用。

包含相变储能技术的隔热砂浆含有可以蓄热的微粒状石蜡,当室外太热,热量向室内传播的过程中,石蜡遇热而熔融,内墙隔热层密度加大,使室温上升减缓;当室温下降时,熔融的石蜡向室内释放热量。这种隔热砂浆的蓄热作用如同室内空气调节系统,涂覆于2个房间的内墙表面,作为室内的冬季保温和夏季制冷材料,可使室内温度平均保持在22℃,湿度保持在40%~60%。

此外,“降耗节能屋”还使用了聚合物膜状燃料电池,先将天然气转换为富氢可燃气体,再在燃料电池炉中燃烧,剩余的天然气可在催化剂的作用下充分燃烧。这种方法比传统供热系统的污染物排放量更少。(曲)