

飞灰浆液脱硫特性的初步研究*

陆永琪 姚小红 郝吉明 徐 瑾 常 诚

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084 E-mail: ch-eh@263.net)

摘要 对飞灰中铁等离子的浸出特性进行了正交试验, pH 对其浸出量大小有显著影响, 在试验 pH 下限 Fe^{3+} 的浓度可达到 30mg/L. Fe^{3+} 溶液和飞灰浸出液的脱硫试验表明, Fe^{3+} 的脱硫反应符合过渡态催化氧化机理, 对 SO_2 吸收量的最佳增强作用出现在 pH=2—3. 在一台 4t/h 采暖锅炉上还进行了利用飞灰烟气脱硫的现场试验, 结果证实酸性条件下系统可达到中等程度的脱硫效果.

关键词 飞灰, 浸出液, Fe^{3+} , 脱硫反应, 催化氧化, 现场试验, 大气化学.

Experimental Study on Desulfurization Performance of Fly Ash Slurry*

Lu Yongqi Yao Xiaohong Hao Jiming Xu Jin Chang Cheng

(Dept. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua University, Beijing 100084 E-mail: ch-eh@263.net)

Abstract The orthogonal experiment was designed first to study the leaching of Fe ion in coal-fired fly ash solution. The pH value was found to be detrimental, and Fe^{3+} concentration in leachate could reach about 30mg/L in the low limit of pH. Then, the another lab experimental was conducted to investigate the SO_2 absorption with Fe^{3+} solution and fly ash acid leachate, proving the reaction mechanism of transition metal catalyzed oxidation of SO_2 . From the experiment, the maximum enhancement of absorption arose within the pH ranges of 2.0—3.0 for the solution and leachate. In sequence, an on-site test of treat flue gas from a 4 t/h space heating boiler was put forward, in which the slurry of fly ash captured from flue gas was served as absorbent. The results showed a medium-order efficiency of SO_2 removal could be attained with this system.

Keywords fly ash, leachate, Fe^{3+} , desulfurization, catalyzed oxidation, site test, atmospheric chemistry.

过度态金属对 SO_2 的液相催化氧化机理一直是大气化学研究的热点^[1-3], 由于大气气溶胶中铁的存在, 雾水的酸化得到了加速. 近来对酸雾的观测结果进一步证明了铁离子、四价硫氧化物及 pH 间确实存在着相关性^[4,5].

酸雨形成化学中 Fe^{3+} 浓度通常为 1mmol/L 的数量级, 由于飞灰与大气气溶胶颗粒成分的相似性, 利用飞灰浸取液中低浓度 Fe^{3+} 离子进行烟气脱硫是可行的. 尤其是对中小锅炉, 飞灰浸取液烟气脱硫不产生二次污染, 同时具有中等脱硫效率; 采用陶瓷防腐工艺, 在酸性条件下又可保证不堵塞、结垢, 延长寿命. 其一次投资和运行费用和 Ca 基吸着剂脱硫相当.

1 飞灰的浸取特性试验

1.1 试验仪器及方法

300ml 锥形瓶, JB-2 型磁力恒温搅拌器, pHS-25 型酸度计, Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 的测量采用原子吸收分光光度计, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 和 Na^{+} 的测量采用 DX-100 型离子色谱仪.

试验中浸取液的 pH 值由缓冲液调节控制, 所用主要药品有 HCl、 HNO_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_4$, Tris 试剂和 Na_2CO_3 . 试验用飞灰取自某采暖锅炉, 经 X 荧光分析, 得各主要氧化物含量如表 1 所示.

试验时, 飞灰和去离子水按一定比例混合加入锥形瓶, 在设定的 pH、温度、搅拌速度条件下进行浸泡, 达一定时间后, 静止 15min 后用

* 国家“九五”科技攻关课题(The National Key Science and Technology Project during Ninth Five-year Period): 96-910-01-01

陆永琪: 男, 29 岁, 博士, 讲师

收稿日期: 1998-03-16

表 1 试验用飞灰的主要成分的含量/ %

成分	SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	MnO	ZnO	固定碳
含量	19.38	18.32	8.91	1.69	0.68	0.41	0.28	0.05	0.01	47.82

0. 2μm 的滤膜进行抽滤, 并将滤液全部移入 500ml 容量瓶中稀释至刻度, 摇匀后进行不同离子浓度的测定.

1. 2 正交试验设计

正交试验共设 5 个因素, 其中所设 pH 值 4 个水平为 2. 3、5. 4、8. 2 和 11. 5, 固水比 4 个水平为 1 : 5、1 : 10、1 : 20 和 1 : 30, 浸取时间 4、8、12 和 16h, 温度 40 和 60℃ 搅拌速度 60 和 100r/min. 以 Fe³⁺ 和总金属离子的浸取率大小为指标. 试验中选用了 L₁₆(4³×2⁶) 型正交表.

1. 3 试验结果及分析

以总金属离子溶出量为指标的正交试验结果见图 1. 图 1 中的 3 条曲线分别反映了 pH 值、灰水添加比和浸取时间的影响. 在总溶出金属中, 大部分是 Ca²⁺ 离子, 在各试验条件下均占总溶出金属量的 80% 以上, 其次为 Mg²⁺ 和 Al³⁺ 离子, 约占 15% 左右. 由图 1 可见, 金属溶出量与 pH 值呈明显的负相关性, 当 pH= 11. 5 时, 可能由于金属离子形成了不溶的氢氧化物, 溶液中已无金属离子存在. 总溶出量还随固水比的增加而增加. 而时间的影响在超过 8h 后, 呈现出相反的规律. 进一步的方差分析的 F 检验表明, pH 值在 α= 0. 05 水平上是显著的, 固水比在 α= 0. 25 水平上是显著的, 而浸取时间的显著性更低. 试验还发现, 搅拌时间和温度的变化对金属溶出量只略有影响, 其显著性水平最低. 图 2 给出了以 Fe³⁺ 的浸取特性为指标的正交试验结果. 由图 2 可见, Fe³⁺ 溶出量同样随

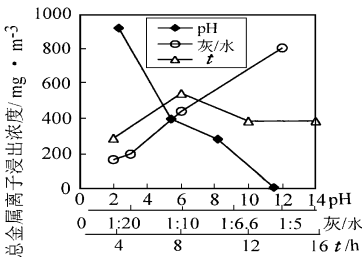


图 1 总金属离子的溶出特性

pH 值的减少而显著增加, 即提高酸度有利于 Fe³⁺ 的溶出, 在碱性条件下, 试样中已检测不到 Fe³⁺ 离子的存在, 进一步的显著性分析表明, pH 值在水平 α= 0. 05 上是显著的. 固水比和时间的影响表明, 在固水比达 1 : 10 时, Fe³⁺ 的浸出量已趋于平衡; 当浸取时间超过 8h 以后, 其影响也已不甚明显.

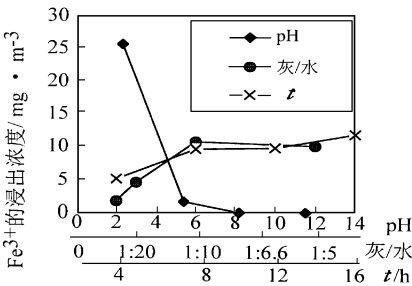


图 2 Fe³⁺ 的溶出特性

由于粉煤灰的多相性, 各元素在颗粒中的分布是不均匀的, 显微分析表明, 表面嵌埋的细粒和水晶体可能含有易溶元素的无机盐, 如 Ca²⁺、Mg²⁺、As³⁺ 等, 而 Fe³⁺、Al³⁺ 等分布在整个灰粒中. 由于表层的溶解速度要比内层基体快, 因此, 在本试验条件下, Fe³⁺ 的溶出量一般在 30mg/L 以下, 远远小于 Ga²⁺、Mg²⁺ 等离子的溶出浓度.

2 含 Fe³⁺ 溶液及飞灰浸取液的脱硫试验

2. 1 试验装置

由供气系统、反应器、浓度分析和记录仪 4 部分组成(见图 3). 反应器内装 50ml 吸收液, 由气流鼓泡通过, 进气中 SO₂/ 空气混合气的流量为 1L/min, 出气 SO₂ 浓度变化由 TE-46 型脉冲荧光 SO₂ 分析仪连续在线监测, 并由记录仪记录 30min. 试验在室温下进行. 试验用标气购自中国计量科学院, SO₂ 浓度为 973ml/m³. 实验中试样 pH 值由配制甘氨酸/ 稀酸缓冲液调节. 试样用 Fe³⁺ 由优级纯 FeCl₃ 药剂与去离子水配制而成, 飞灰浸取液由飞灰在设定条件下

浸泡过滤而制得。

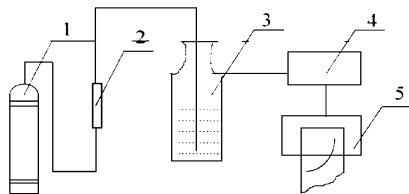


图3 脱硫反应试验流程

1. SO₂混合气钢瓶 2. 流量计 3. 反应器
4. TE-40型SO₂分析仪 5. 数据记录

2.2 试验结果及分析

(1) Fe³⁺浓度的影响 配制与飞灰浸取液Fe³⁺浓度大小相当的Fe³⁺标准溶液, 试验中溶液由缓冲液调节pH值至2.3, 并与相同pH值的不含Fe³⁺的空白溶液进行比较, 试验结果见图4。图4中的曲线1为空白试验的吸收曲线, 累计30min的SO₂吸收量为0.155mmol, 而浓度为10、25、50和100mg/L的Fe³⁺溶液的吸收到量分别为0.535、0.676、0.762和0.943mmol。由此可见, Fe³⁺的催化吸收效果十分明显, 在不加入其它碱性物质的条件下, SO₂吸收量随Fe³⁺浓度的增加而增加。

图4中的曲线3为飞灰浸取液的脱硫试验结果。所用飞灰特性同表1, 浸取时飞灰与水的混合比为1:20, pH值2.3, 浸取16h后Fe³⁺浓度为3.7mg/L。由图4可知, 其30min的SO₂吸收量为0.578mmol, 介于浓度为10mg/L和25mg/L的Fe³⁺溶液的吸收到量之间, 表明Fe³⁺离子在反应中遵循相同的作用机制。

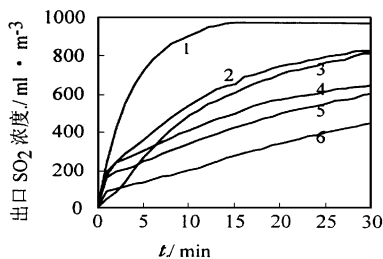


图4 Fe³⁺浓度对脱硫特性的影响

1. 空白水样 2. Fe³⁺ = 10mg/L 3. 飞灰浸取液
4. Fe³⁺ = 25mg/L 5. Fe³⁺ = 50mg/L 6. Fe³⁺ = 100mg/L

(2) 脱硫反应机理的分析 Fe³⁺对SO₂的

吸收作用可能的2种反应机理为氧化还原机理和催化氧化, 包括自由基机理和半导体催化机理。分析表明, 铁的液相反应符合半导体催化(或过渡态催化)机理, SO₂氧化速率大小受老化产生的活性产物浓度控制, 并随老化产物的耗净而失去脱硫作用^[6, 7]。飞灰中的碱性溶出物也有可能发生酸碱中和而除去部分SO₂, 这种作用可能对褐煤飞灰尤为明显。但在本试验中, 由于pH值由缓冲液调节, 飞灰浸取液中含Ca²⁺、Mg²⁺等的碱性物质在pH调整过程中就已消耗掉, 不能再继续存在并起吸收作用, 也就排除了碱性溶出物的可能影响。可见, 试验结果综合反映了浸取液中Fe³⁺的催化氧化作用。

(3) pH值的影响 pH的影响大小以30min内Fe³⁺溶液或飞灰浸取液的净SO₂吸收量来表示, 试验结果见图5。此处的净吸收量特指已扣除相同条件下空白水溶液的吸收。试验中Fe³⁺溶液浓度为10mg/L, 飞灰浸取液的制备同上。

由图5可见, 在pH=2—3.7范围内, SO₂吸收量并不呈单调变化规律。对于Fe³⁺溶液, 吸收量的峰值出现在pH=2.5—3.0, 而对于飞灰浸取液, 峰值出现在pH=2.0—3.5。pH过大或过小, 都不利于净吸收能力的提高。

按照Fe³⁺离子的水合平衡关系, 随初始pH值的减少, 生成氢氧化物的量减少, 因此增加了可溶性Fe³⁺离子浓度。由于起液相催化作用的主要是Fe³⁺, 因此, 吸硫速率随pH值的减小而增大。另一方面, 就SO₂气体吸收而言, 其总溶解度大小也取决于H₂SO₃→HSO₃⁻的离解快慢, 显然, 在低pH值条件下由于离解作用导致的溶解增强受到抑制, 因而pH过低也将造成SO₂吸收量的减少。

3 现场试验

3.1 脱硫试验系统

现场为一容量为4t/h的采暖锅炉, 脱硫试验装置的流程见图6。试验系统包括文丘里除尘器, 填料吸收塔, 沉淀池, 风机和水循环系统5部分。试验时, 由文丘里捕集的飞灰排入沉淀

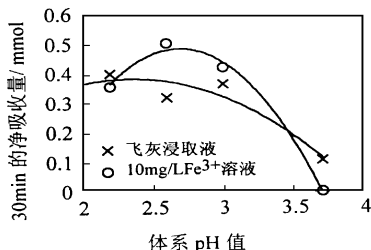


图5 pH 值对脱硫特性的影响

池, 飞灰在池中可保证数 h 的停留和混合时间, 池中的浸取液被不断送到吸收塔, 经喷嘴喷淋与气流逆流运动, 进行 SO_2 的吸收. 试验过程中无其它碱性物质加入.

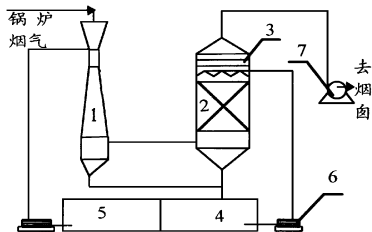


图6 现场脱硫试验系统流程

1. 文丘里除尘器 2. 填料塔 3. 除雾器
4. 初沉池 5. 清液池 6. 风机 7. 水泵

现场试验中锅炉的运行负荷为 85%, 进入脱硫系统的烟气量为 $6880\text{Nm}^3/\text{h}$, 进气 SO_2 浓度在 $573\text{—}883\text{ml}/\text{m}^3$ 间波动. 文丘里除尘器的液气比控制为 $0.5\text{L}/\text{Nm}^3$, 吸收塔中控制为 $1\text{L}/\text{Nm}^3$. 试验期间系统 pH 值稳定在 2.1—2.5 内. 烟气 SO_2 浓度采用碘量法测量, 并取 3 次平行样的平均值, 采样每隔 1h 进行 1 次.

3.2 试验结果及分析

图 7 给出了测试结果, 由于多种因素的作用, 系统脱硫率在一定范围内发生波动. 由图 7 可见, 系统的最高脱硫效率达 87.7%, 最低脱硫效率为 45.4%, 试验期间的平均脱硫率为 58.4%, 飞灰浆液脱硫可达到中等程度的脱硫效率.

试验过程中还对沉淀池中的水样进行了分析, 各主要离子的浓度为: Fe^{3+} : $175\text{mg}/\text{L}$; Fe^{2+} : $67.5\text{mg}/\text{L}$; SO_4^{2-} : $2677\text{mg}/\text{L}$; Al^{3+} : $32.5\text{mg}/\text{L}$, 在试样中未检测出 SO_3^{2-} 的浓度.

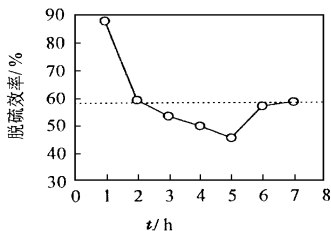


图7 飞灰脱硫效率的现场试验结果

试验中对粉尘负荷的监测表明, 进气中飞灰浓度为 $2.02\text{g}/\text{Nm}^3$, 系统除尘效率达 93.6%. 根据表 1 中的飞灰成分分析结果, 即使碱性物质全部溶出, 用于脱硫的量仅为 $6.8\text{mol}/\text{h}$ (以 Ca 计), 假设其全部转化最多也只能达到 9.1% 的脱硫效率. 这也表明, 飞灰脱硫的主要机理不是酸碱中和或物理溶解, 起主要作用的是 Fe^{3+} 离子的催化氧化反应.

4 结论

(1) 飞灰中金属离子的浸出量大小主要取决于 pH 值和灰水比, 低 pH 值、高灰水比条件下浸出液 Fe^{3+} 离子浓度可超过 $30\text{mg}/\text{L}$.

(2) 低浓度 Fe^{3+} 溶液的脱硫反应主要按过渡态催化氧化机理进行, 飞灰浸取液脱硫也符合这一反应机理.

(3) 在 pH 值 2.5—3.0 范围内, 溶液中 Fe^{3+} 对吸硫有最大的增强作用; 飞灰浸取液相应的最佳 pH 值范围为 2.0—2.5.

(4) 现场试验表明, 用飞灰在酸性条件下对低硫煤烟气脱硫可达中等程度的脱硫效率.

参考文献

- 1 Brandt C et al. Kinetics and Mechanism of the Iron (III)-Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV) Oxides in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, 1994, **33**(4): 687_701
- 2 Brandt C et al. Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 119_190
- 3 Martin B L et al. Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Solution: the Iron-Manganese Synergism. *Atmos. Environ.*, 1991, **25**(10): 2395_2399
- 4 Behra P et al. Evidence for Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water Drops. *Nature*, 1990, **344**(29): 419_420
- 5 Zhuang G et al. Link Between Iron and Sulphur Cycles Suggested by Detection of $\text{Fe}(\text{II})$ in Remote Marine Aerosols. *Nature*, 1992, **355**(6): 537_539
- 6 Erel Y et al. Redox Chemistry of Iron in Fog and Stratus Clouds. *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**(D10): 18423_18434
- 7 Faust B C et al. Photocatalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Suspension of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(17): 6471_6387