

文章编号:1671-6833(2013)03-0034-04

工业烟气的赤泥脱硫研究

李惠萍¹, 靳苏静¹, 李雪平², 庞皓¹, 杨金姬¹, 张军³

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南煤气(集团)有限责任公司 义马气化厂, 河南 义马 472300; 3 郑州新力电力有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要:氧化铝赤泥因排放量大、碱性强,很难被大宗利用;而工业烟气因含大量 SO₂ 必须经脱硫达标排放. 在分析测试中铝河南分公司联合法赤泥的矿物组成、化学组成、粒径等基础上,采用正交试验法和单因素法在自行设计的吸收塔 1 700 mm×60 mm 及配套装置中,考察了赤泥的液固比、烟气流量、液气比等因素对烟气中 SO₂ 吸收率的影响,对比了各影响因素的显著性,获得了最佳工艺条件:液固比 7:1, 烟气流量 3.6 m³/h, 液气比 12 L/m³. 在此条件下,赤泥吸收烟气中 SO₂ 的效率高达 95% 以上. 同时,与热电厂现行的石灰石-石膏湿法脱硫工艺对比,相同条件下赤泥脱硫的效果更好.

关键词:氧化铝赤泥, 二氧化硫, 工业烟气, 吸收

中图分类号: TQ534.9

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.03.009

0 引言

赤泥是氧化铝工业生产过程中产生的红褐色粉泥状废弃物,每生产 1 t 氧化铝就会产生 0.8 ~ 1.5 t 的干赤泥^[1]. 中国作为世界第一大氧化铝生产国,每年产生的赤泥约在 3000 万 t 以上. 中国目前赤泥堆存量为 2 亿 t,预计到 2015 年将达到 3.5 亿 t^[2]. 长期堆存不仅占用耕地,碱性赤泥还会造成土壤碱化,带来严重的环境污染和生态破坏.

我国是一个以燃煤为主要能源的国家,而且煤炭含硫量较高,大量燃煤排入大气的 SO₂ 逐年增加^[3-4]. 2008 年,中国因燃煤造成的 SO₂ 排放总量超过 2 300 万 t^[5]. 较高浓度的 SO₂ 烟气多用于制酸,然而低浓度的 SO₂ 气体处理及利用都比较困难^[6-8]. 将氧化铝赤泥用于工业烟气脱硫,是将两种有害物质相互作用,不仅可以降低赤泥的碱性,反应后的赤泥可农用硅钙肥、生产水泥^[9]、微晶玻璃等建筑材料^[10-11],同时可以降低烟气中 SO₂ 含量达标排放,实现以废治废和赤泥的资源化利用.

1 赤泥物化性质及脱硫可行性分析

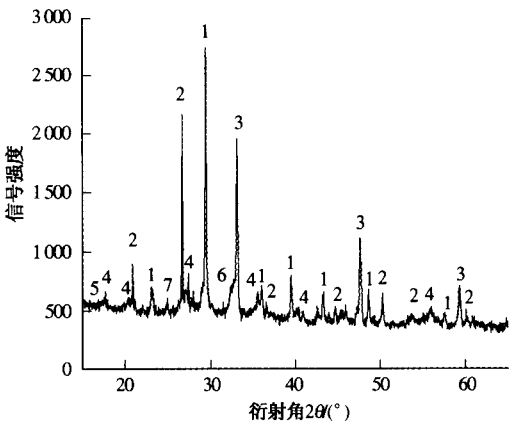
1.1 赤泥的化学组成

氧化铝的生产工艺有烧结法、拜耳法和联合

法 3 种. 本实验采用中铝公司河南分公司的联合法赤泥,它的化学成分中 Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、Na₂O 为有效固硫成分.

1.2 赤泥的矿物分析

赤泥的矿物组成复杂,其矿物成分可通过 X-射线衍射(XRD)分析技术准确鉴定. 中铝河南分公司联合法赤泥的 XRD 图和矿物组成见图 1 和表 1.



1 - 方解石; 2 - 石英; 3 - 钙钛矿; 4 - 水化石榴石;
5 - 石膏; 6 - 硅铝酸钙; 7 - 赤铁矿.

图 1 赤泥的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD pattern of red mud

收稿日期:2012-12-24; 修订日期:2013-02-01

基金项目:河南省重大公益性科研项目(101100910200)

作者简介:李惠萍(1958-),女,河南洛宁人,郑州大学教授,博士,主要从事工业废弃物资源化利用研究, E-mail: huipingli@zzu.edu.cn.

表1 联合法赤泥的矿物组成
Tab.1 Mineral component of red mud

序号	物相	化学式	质量分数/%
1	方解石	CaCO ₃	30
2	水化石榴石	3CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · 4H ₂ O	28
3	石英	SiO ₂	13
4	硅铝酸钙	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	10
5	赤铁矿	Fe ₂ O ₃	9
6	钙钛矿	CaTiO ₃	8
7	生石膏	CaSO ₄	2

1.3 赤泥的粒度分析

用 Winner2000B 激光粒度分析仪对中铝河南分公司的联合法赤泥进行了粒度分析,如图2所示。

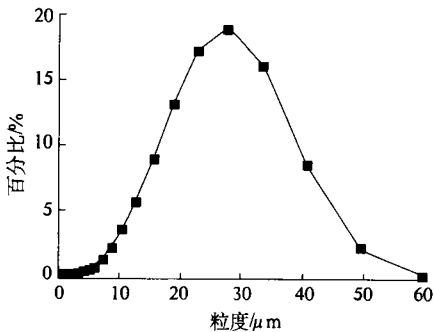


图2 中铝公司河南分公司赤泥粒度分布图
Fig.2 Grain-size distribution of red mud from Henan Branch of China Aluminum Co.

由2图可知,粒径在40.72 μm 以下的赤泥占到97%以上.赤泥比石灰石粒度(43~74 μm)更细,SO₂ 气体与吸收剂颗粒之间的接触面积更大,对烟气脱硫更有利。

2 实验部分

实验在郑州新力电力有限公司现场搭建的实验室进行,所用烟气由2#增压风机出口引出,其中SO₂ 浓度平均为1 900 mg · m⁻³,浓度较低,利用困难.实验采用自行设计的1 700 mm × 60 mm 玻璃吸收塔装置,配置了实验所需的浆液循环泵、离心风压机、浆液及烟气流量计、阀门等设备及部件,采用正交试验,分析了液固比、烟气流量、液气比等因素对SO₂ 吸收率的影响.装置及工艺流程如图3所示。

原烟气经空气压缩机升压后,通过气体流量计计量,进入吸收塔并和塔内雾状液滴充分接触脱硫后再经管道排入大气.在烟气出口使用德国 rbr 公司生产的 Ecom - J2KN 手持式烟气分析仪测定烟气中SO₂ 的含量.循环槽内的浆液通过阀门控制流量,由液体流量计计量后泵入塔上部的

喷淋装置内,浆液再通过喷淋装置在吸收塔内形成雾状与烟气逆流接触,进行传质、传热后,下落入浆液循环槽.实验中每隔10 min 测定一次浆液槽中浆液的pH 值和出口烟气SO₂ 的浓度。

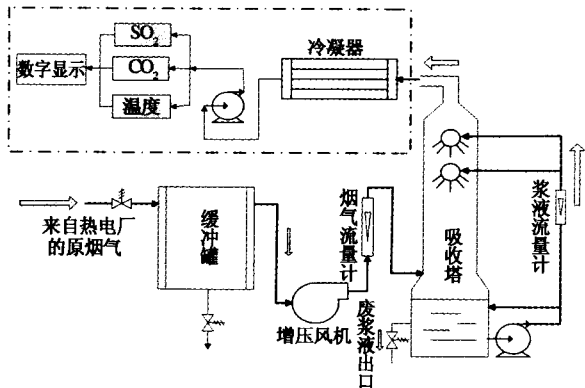


图3 脱硫工艺流程图
Fig.3 The process flow chart of desulfurization

3 实验结果与分析

3.1 正交试验方案及结果

采用L₉(3⁴)正交试验方案研究液固比(A)、液气比(B)、烟气流量(C)和空列(D)对烟气中SO₂ 吸收率η(SO₂)的综合影响规律和显著度,正交试验结果见表2。

表2 正交试验结果
Tab.2 Results of orthogonal experiments

水平	因素				吸收效率 η(SO ₂)/%
	A/(kg /kg)	B/(L · m ⁻³)	C/(m ³ · h ⁻¹)	空列 D	
1	5:1	8	2.8	1	93.1
2	5:1	10	3.6	2	95.8
3	5:1	12	4.4	3	94.8
4	7:1	10	2.8	3	95.8
5	7:1	12	3.6	1	98.8
6	7:1	8	4.4	2	93.9
7	9:1	12	2.8	2	96.1
8	9:1	8	3.6	3	95.4
9	9:1	10	4.4	1	95.1
M _{1j}	283.7	285.0	282.4	287.0	Σ η(SO ₂) = 858.8
M _{2j}	288.5	290.0	286.7	285.8	
M _{3j}	286.6	283.8	289.7	285.0	
m _{1j}	94.57	95.00	94.13	95.67	— η(SO ₂)
m _{2j}	96.17	96.67	95.57	95.27	
m _{3j}	95.53	94.60	96.57	95.33	
R _j (极差)	1.600	2.070	2.430	0.400	Σ S _j
S _j (方差)	3.896	7.209	8.976	0.280	= 20.361

由此可见影响赤泥脱硫效果的因素主次顺序为:液气比>烟气流量>液固比.由于赤泥的脱硫

效果越高越好,从表数据来看,操作条件应定在 $A_2B_2C_3D_1$,即液固质量比为 7:1 (kg/kg),烟气流量为 $3.6\text{ m}^3/\text{h}$,液气比为 $12\text{ L}/\text{m}^3$,其脱硫效率为 98.8%.

3.2 单因素考察实验

由正交试验得到脱硫的最佳条件,下面采用单因素实验进行验证.

3.2.1 液气比的影响

保持赤泥浆液液固比 7:1、烟气流量 $3.6\text{ m}^3/\text{h}$,改变浆液流量,测量不同液气比下的脱硫率,获得吸收塔出口处脱硫率与液气比的关系曲线,如图 4 所示.

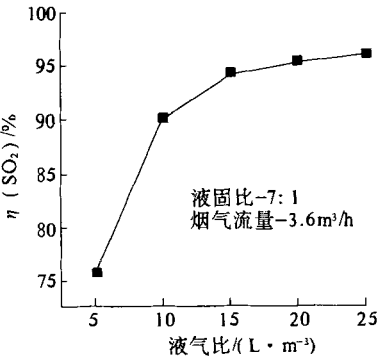


图 4 SO₂ 吸收率与液气比的关系
Fig.4 The relationship between absorption efficiency and liquid-gas ratio

由图 4 可知,在不同液气比下,脱硫率随着液气比增加而增加;但液气比太大会使气体阻力过大,不利于气体和赤泥颗粒的充分接触反应.综合考虑,取液气比 $12\text{ L}/\text{m}^3$ 较合适.

3.2.2 液固比的影响

SO₂ 与赤泥中的碱反应,是一个扩散传质和化学反应的综合结果.随着液固比的变化,矿浆吸收体系黏度必定发生变化,这将影响 SO₂ 的吸收率.保持液气比 $12\text{ L}/\text{m}^3$ 、烟气流量 $3.6\text{ m}^3/\text{h}$ 不变,改变赤泥浆液的液固比,测量脱硫率,相应关系曲线见图 5 所示.

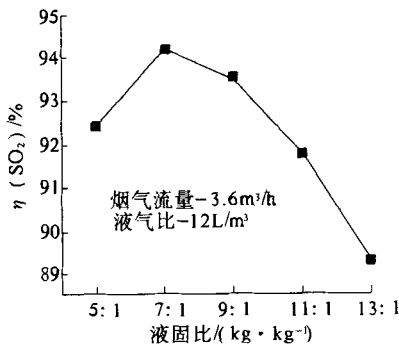


图 5 SO₂ 吸收率与液固比的关系
Fig.5 The relationship between absorption efficiency and liquid-solid ratio

由图 5 可知,随着液固比的增加,脱硫率先增大后减小,出现一极大值 94.3%.当液固比为 5:1 时,浆液浓度过高,黏度太大,反应速率较低,脱硫效果不好;但液固比过高,浆液太稀,同样导致脱硫率不高.

3.2.3 烟气流量的影响

在浆液液固比为 7:1,液气比为 $12\text{ L}/\text{m}^3$ 的条件下,SO₂ 吸收效率随烟气流量的关系变化见图 6.

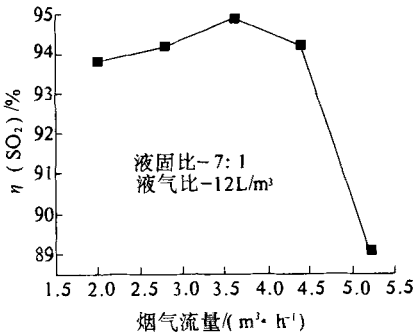


图 6 SO₂ 吸收率与烟气流量的关系
Fig.6 The relationship between absorption efficiency and flue gas flow

从图 6 可看出,保持其他参数不变,赤泥的脱硫率随烟气流量的增加缓慢增加,当达到极大值后减小.烟气流量增加意味着气速增加,提高气速可提高气液两相的湍动程度,减小烟气与液滴间的膜厚度,提高了传质系数,可提高脱硫效率.另外,气量太大,气-液接触时间缩短,甚至造成烟气短路,未参与反应的 SO₂ 被烟气带出,导致脱硫效率下降.因此,烟气流量在 $3.5\sim4.5\text{ m}^3/\text{h}$ 之间最适宜.

3.3 烟气的赤泥脱硫与石灰石法对比

在液固比为 7:1 (赤泥和石灰石质量均为 150 g),浆液流量为 $45\text{ L}/\text{h}$,烟气流量为 $3.6\text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下,石灰石与赤泥浆液的 SO₂ 吸收率随时间变化的关系见图 7.

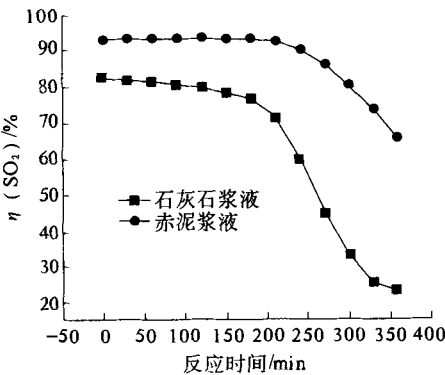


图 7 赤泥脱硫与石灰石脱硫效果对比
Fig.7 Comparison on desulfurization effect of red mud and limestone

由图7可看出,石灰石浆液的吸收率在开始的3 h内稳定在82.2%~83%之间,之后迅速下降。而赤泥的吸收率在开始后4 h都保持在93%左右,之后赤泥的吸收率缓慢下降,故无论从吸收效率还是吸收时间来说,赤泥的脱硫效果优于目前采用的石灰石-石膏湿法。

4 结论

将联合法赤泥用于处理热电厂的烟气,可以实现以废治废和资源的综合利用。采用自行设计的吸收塔获得最佳的脱硫工艺条件:液固比为7:1,烟气流量为 $3.6\text{ m}^3/\text{h}$,液气比为 $12\text{ L}/\text{m}^3$ 。在此条件下赤泥脱硫率可以达到95%以上,可以实现热电厂烟气达标排放。

对比赤泥脱硫和目前采用的石灰石-石膏法,可知在脱硫效率和反应时间上,赤泥脱硫都要优于石灰石-石膏法。赤泥用于烟气脱硫具有很好的社会效益、经济效益和环境效益。

参考文献:

- [1] 顾明明,栗伟. Al_2O_3 赤泥综合利用关键技术与推广应用研究[J]. 中国有色冶金:A卷,2011(2):49-53.
- [2] 王红梅. 赤泥的综合利用[J]. 能源与节能,2011,75(12):58-60.
- [3] 马祥麟. 火力发电厂烟气脱硫现状与对策[J]. 广东化工,2012(2):139-141.
- [4] 王卓雅,赵跃民,高淑玲. 论中国燃煤污染及其防治[J]. 煤炭技术,2004,23(7):4-6.
- [5] 焦红光,胡正彬. 浅谈我国燃煤污染危害及其防治[J]. 选煤技术,2004(2):3-6.
- [6] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京:科学出版社,2002.
- [7] 马晓晓. 浅谈工业燃煤二氧化硫污染防治对策[J]. 民营科技,2010(2):95.
- [8] 南相莉,张延安,吴易全,等. 拜耳赤泥吸收低浓度二氧化硫的研究[J]. 东北大学学报:自然科学版,2010,31(7):986-989.
- [9] TSAKIRIDIS P E. AGATZINI-LEONARDOU S, OUSTADAKIS P. Red mud addition in the raw meal for the production of portland cement clinker[J]. J Hazard Mater, 2004, 116 (1/2):103-110.
- [10] 位朋,李惠萍,靳苏静,等. 氧化铝赤泥用于工业烟气脱硫的研究[J]. 化工进展,2011,30(增刊):344-347.
- [11] 杨会智,孙洪巍,陈昌平,等. 烧结法制备赤泥微晶玻璃的研究[J]. 轻金属,2007(4):22-24.

Study on Industrial Flue Gas Desulfurization(FGD) by Alumina Red Mud

LI Hui-ping¹, JIN Su-jing¹, LI Xue-ping², PANG Hao¹, YANG Jin-ji¹, ZHANG Jun³

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Yima Gasification Plant, Henan Gas (Group) Co. Ltd., Yima 472300, China; 3. Zhengzhou Xinli Power Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Alumina red mud has not been utilized effectively due to its high emission and strong alkaline. Industrial flue gas which has high SO_2 should be desulfurized to meet up to the standards. The mineral component, chemical composition, grain size and microstructure of alumina red mud from Henan Branch of China Aluminum Co. were determined in this article. The orthogonal experiments and single factor experiments have been done in the self-designed $1700 \times 60\text{ mm}$ glass absorption device which accessories were installed in the laboratory. The influential factors such as liquid-solid ratio, flue gas flow, and liquid-gas ratio were examined through the orthogonal tests. The optimal conditions: liquid-solid ratio is 7:1 (kg/kg), flue gas flow is $3.6\text{ m}^3/\text{h}$ liquid-gas ratio and $12\text{ L}/\text{m}^3$. Under these conditions, the maximum efficiency of FGD is more than 95%. At the same time, compared with the current limestone-gypsum wet method, under the same conditions red mud has a better absorption effects.

Key words: alumina red mud; sulfur dioxide; industrial flue gas; absorption