

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2015032602
孙详或, 盛彦清, 张培青. 赤泥与矿井废水在烟气脱硫中的应用[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1958-1960

赤泥与矿井废水在烟气脱硫中的应用*

孙详或^{1,2} 盛彦清² 张培青^{1**}

(1. 烟台大学化学化工学院, 烟台, 264005; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 烟台, 264003)

摘 要 通过洗脱实验评价了工业废弃物赤泥、矿井废水对二氧化硫(SO₂)的吸收能力,并将两者联合制成脱硫剂.实验结果表明,对于SO₂含量为20000 mg·m⁻³的模拟烟气,当赤泥-矿井废水脱硫剂中固体投加浓度从0 mg·L⁻¹提高到800 mg·L⁻¹时,其对SO₂的吸收量从372 mg·L⁻¹提高到978 mg·L⁻¹.矿井废水与赤泥的联合使用具有较高的脱硫效率,较低的脱硫成本,可实现以废治废的目的.
关键词 脱硫, 矿井废水, 赤泥, 以废治废.

二氧化硫(SO₂)是大气污染物之一,其主要来源为煤炭燃烧.传统的石灰-石膏烟气脱硫法成本较高且固废量较大,寻求其廉价高效替代品一直是该领域研究热点.赤泥是一种工业废弃物,呈强碱性,含有大量Ca、Al、Fe等金属离子,可以有效吸收SO₂.同时由于赤泥具有大的比表面积,也会对SO₂产生吸附作用.近年来,国内外出现了一些关于赤泥应用于烟气脱硫方面的研究,并取得了良好的研究结果^[1].高矿化度矿井废水是煤矿开采过程中产生的废水,呈碱性,其中含有的HCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺等离子会对SO₂的吸收起促进作用.目前国内外将该类废水应用于烟气脱硫的相关研究较少.
本研究的主要内容包括以下3个方面:(1)将赤泥与自来水制成脱硫剂进行脱硫实验,以石灰-自来水脱硫剂作对比,评价赤泥的脱硫能力;(2)利用矿井废水进行烟气脱硫实验,评价矿井废水的脱硫能力.(3)将赤泥与矿井废水联合制成赤泥-矿井废水脱硫剂进行脱硫实验,并与赤泥-自来水脱硫剂进行对比,评价赤泥-矿井废水脱硫剂的脱硫能力.最终为烟气中SO₂的有效处理以及赤泥、矿井废水的综合利用提供技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验材料分析

本实验所用赤泥是山东铝业公司(淄博)采用烧结法冶炼氧化铝过程中产生的废渣.自然堆存的原始块状赤泥经烘干粉碎并研磨制成100目左右的粉末,其主要成分经能谱仪(Hitachi S-4800型)分析,结果如表1所示.

表 1 赤泥主要成分

元素	Si	O	Mg	Al	Fe	Ca
质量百分含量/%	7.02	31.27	0.20	10.61	3.09	15.86

本实验所用矿井废水为西北地区某煤矿常见高矿化度矿井废水.该矿井废水主要水质指标如表2所示.

表 2 矿井废水主要成分

检测项目	溶解性总固体	总硬度	氯化物	硫酸盐	悬浮物	化学需氧量	总磷	氨氮
检测结果/(mg·L ⁻¹)	5658.0	1431.7	851.7	2284.7	56.0	158.1	3.8	0.6

1.2 模拟烟气及脱硫剂制备

本实验所用烟气为模拟烟气,配制方法为将空气注入30 L气体采样袋中,通入标准SO₂气体.静置48 h使其混合均匀.采用碘量法测定混合气中SO₂浓度.本次配置的模拟烟气中SO₂含量约为20000 mg·m⁻³.
将一定量的赤泥粉末分别投入1 L自来水和1 L矿井废水中,制成设定浓度(0、100、200、300、400、500、600、700、800 mg·L⁻¹)的赤泥-自来水和赤泥-矿井废水脱硫剂;将一定量的石灰粉末投入1 L自来水中,制成设定浓度(0、100、200、300、400、500、600、700、800 mg·L⁻¹)的石灰-自来水脱硫剂.

2015年3月26日收稿.
* 国家自然科学基金(41373100);山东省科技惠民计划(2013kjhm060308)资助.
** 通讯联系人, Tel:13573578952; E-mail: zhangpqytu@126.com

1.3 脱硫剂评价实验

利用橡胶管将模拟烟气袋、脱硫瓶与尾气吸收瓶串联,向脱硫瓶中加入 1 L 脱硫剂,并利用转子搅拌器以 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度搅拌,确保脱硫剂充分混合均匀.在脱硫瓶底部以 $5\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的气速通入模拟烟气并持续搅拌.脱硫后的模拟烟气进入尾气吸收瓶,用碘量法滴定尾气吸收液以检测脱硫瓶出口的 SO_2 浓度,当浓度超过 $400\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (GB13233—2003 大气污染物排放标准)时,记录此时通入的 SO_2 的量,即为吸收量.同时测定脱硫剂脱硫后的 pH.

2 结果与讨论

2.1 评价赤泥对 SO_2 的吸收能力

利用赤泥-自来水脱硫剂进行脱硫实验,测出其在不同固体投加浓度下对 SO_2 的吸收量及脱硫后的 pH,并将结果与石灰-自来水脱硫剂进行对比,结果如图 1 所示.在赤泥-自来水脱硫剂中,当固体投加浓度从 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐步提高到 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,每升脱硫剂对 SO_2 的吸收量从 276 mg 增加到 600 mg ,表明赤泥对 SO_2 具有较强吸收作用.其原因可能是:赤泥使脱硫剂呈碱性,有利于促进 SO_2 的气液吸收过程;赤泥具有较强的物理吸附能力;赤泥中含有的大量 CaO 可以与 H_2SO_3 发生化学反应产生固硫效果;赤泥中含有的大量 Al 、 Fe 等金属离子对阴离子有较高的吸收活性.

从赤泥-自来水与石灰-自来水脱硫剂的对比结果中可以看出,在固体投加浓度相同的条件下,石灰-自来水脱硫剂对 SO_2 的吸收量大于赤泥-自来水脱硫剂的吸收量,且石灰-自来水脱硫剂脱硫后的 pH 也大于赤泥-自来水脱硫剂脱硫后的 pH,更易被中和处理达到排放标准.这表明赤泥-自来水脱硫剂的脱硫效果弱于石灰-自来水脱硫剂的脱硫效果.因此,有研究采取一定方法活化赤泥以提高其脱硫能力^[2],但会使脱硫成本大幅增加.本研究从改变赤泥脱硫剂溶剂的角度出发,尝试以新的思路提高赤泥的烟气脱硫效率.

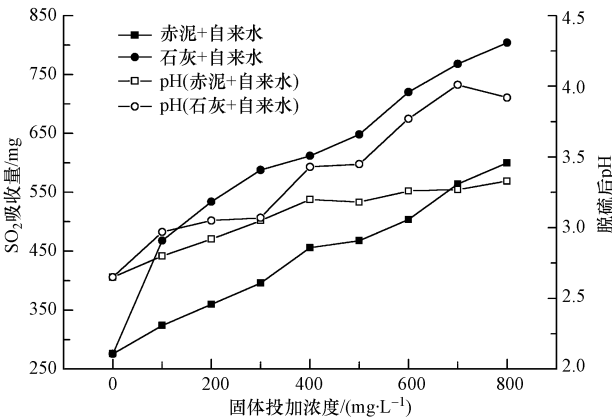


图 1 赤泥与石灰脱硫能力对比

2.2 评价矿井废水对 SO_2 的吸收能力

用纯矿井废水作为脱硫剂进行 SO_2 吸收实验,记录其对 SO_2 的吸收量以及脱硫前后的 pH,同时以纯自来水作为脱硫剂进行对比实验,结果如表 3 所示.每升矿井废水对 SO_2 的吸收量为 372 mg ,而自来水对 SO_2 的吸收量为 276 mg .矿井废水脱硫后的 pH 值为 2.95,高于自来水脱硫后的 pH 值 2.65,更易被中和处理以达到排放标准.结果表明矿井废水对 SO_2 有着较高的吸收能力,原因可能是:矿井废水呈天然碱性,对 SO_2 的吸收起促进作用;矿井废水中含有的 HCO_3^- 离子有利于促进 SO_2 的吸收;矿井废水中含有的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子可以与 SO_3^{2-} 发生化学反应起到固硫效果.因此,矿井废水适合作为烟气脱硫剂的溶剂.

表 3 矿井废水与自来水脱硫能力对比

	脱硫前 pH	吸收量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	脱硫后 pH
自来水	7.35	276	2.65
矿井废水	8.07	372	2.95

2.3 赤泥与矿井废水联合脱硫实验

对比不同固体投加浓度下赤泥-矿井废水脱硫剂和赤泥-自来水脱硫剂对 SO_2 的吸收量和脱硫后的 pH.实验结果如图 2 所示.随着赤泥投加浓度从 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,每升赤泥-矿井废水脱硫剂对 SO_2 的吸收量从 372 mg 增加到 978 mg ,而赤泥-自来水脱硫剂对 SO_2 的吸收量从 276 mg 增加到 600 mg .且赤泥-矿井废水脱硫剂脱硫后的 pH 高于赤泥-自来水脱硫剂脱硫后的 pH,更易中和处理达到排放标准.表明赤泥-矿井废水脱硫剂对 SO_2 具有更好的吸收能力.同时可以发现,随着固体投加浓度的增加,两种脱硫剂对 SO_2 的吸收量的差值也在增大,差值从赤泥浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 84 mg

增加到 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 378 mg , 这表明矿井废水和赤泥相结合在 SO_2 吸收过程中产生了互相促进作用. 这种促进作用产生的原因可能是赤泥中含有的铁、铝离子在碱性环境中聚集成固体颗粒形成胶核, 经过一系列离子吸附之后成为了带正电荷的胶粒, 带正电荷的胶粒吸附大量阴离子 (包括 SO_3^{2-}) 形成胶团. 矿井废水中的大量电解质离子 (K^+ 、 Na^+ 等) 促使胶团聚沉. 这一过程会直接固定 SO_3^{2-} 离子, 促进 SO_2 的吸收过程.

在实验过程中发现, 随着固体含量增大, 赤泥-自来水脱硫剂吸收 SO_2 之前的 pH 在不断上升, 如图 3 所示, 由 pH 7.35 增加到了 pH 8.61. 而赤泥-矿井废水脱硫剂吸收前的 pH 变化较为平缓. 这表明矿井废水具有缓冲脱硫剂 pH 的作用, 原因可能是矿井废水中含有大量具有缓冲作用的 HCO_3^- . 矿井废水的这种缓冲作用在工业化应用过程中可能会对防止设备腐蚀, 避免塔内结垢具有重要意义.

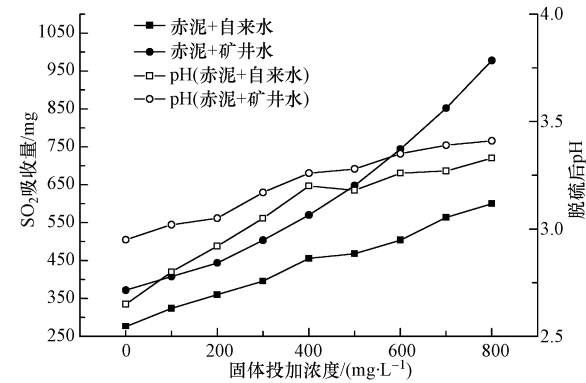


图 2 赤泥-自来水与赤泥-矿井废水
脱硫能力对比

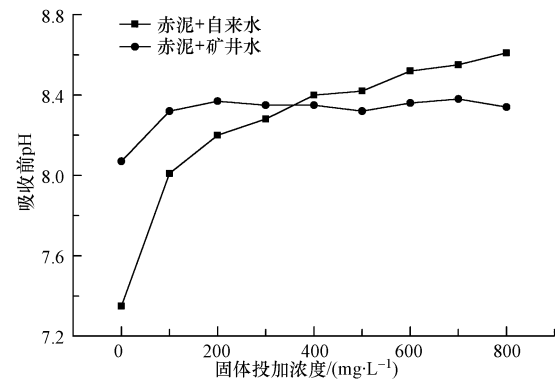


图 3 赤泥-自来水与赤泥-矿井水脱硫剂
吸收前的 pH 对比

3 结论

实验表明高矿化度矿井废水具有较强的烟气脱硫能力, 且具有缓冲吸收液 pH 的效果, 赤泥与矿井废水联合脱硫过程中, 两者存在着相互促进作用. 赤泥与矿井废水联合制成脱硫剂具有较强的烟气脱硫能力. 实验预期得到证实.

参 考 文 献

[1] 吕常胜, 王家伟, 路长远, 等. 拜耳法赤泥脱硫概述[J]. 广州化工, 2012, 40(18): 20-22

[2] 卓九凤, 康静文, 田建民, 等. 赤泥在环境污染治理中的应用及资源化途径[J]. 科技情报开发与经济, 2010, 20(4): 136-139