

脱硫灰资源化再利用研究

Study on resource reuse of desulfurization ash

胡迪飞 (浙江天蓝环保技术股份有限公司, 浙江 杭州 311202)

毛明春 (新疆天业(集团)有限公司, 新疆 石河子 832021)

Hu Difei (Zhejiang Tianlan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhejiang Hangzhou 311202)

Mao Mingchun (Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Xinjiang Shihezi 832021)

摘要: 对脱硫灰组成特性以及脱硫容量进行研究, 研究结果表明脱硫灰中碱性物质含量高可用于湿法烟气脱硫, 并且通过控制脱硫灰中灰分可以有效提高脱硫灰的脱硫容量和脱硫效率。

关键词: 脱硫灰; 脱硫容量; 脱硫效率

Abstract: The research results on the composition characteristics and desulfurization activity of desulfurization ash, show that the content of alkaline substances in desulfurization ash is high, which can be used for wet flue gas desulfurization, and the desulfurization capacity and desulfurization efficiency of desulfurization ash can be effectively improved by controlling the ash content in desulfurization ash.

Key words: Desulfurized fly ash; Desulfurization capacity; Desulfurization efficiency

随着经济发展, 垃圾围城现象越来越严重, 垃圾焚烧已取代垃圾填埋成为我国主要的垃圾处理方式。垃圾焚烧会产生大量污染物, 污染物包括产生 SO_2 、 HCl 、 NO_x 、 CO 等污染气体以及飞灰、重金属和二噁英等污染物质。目前我国垃圾焚烧烟气脱酸技术主要以 SDA 为主, 该技术具有运行费用低、占地面积小、脱酸效率高、无废水产生等优点, 在垃圾焚烧发电业应用非常广泛。

脱硫灰是脱硫产物和飞灰的混合物^[1], 是一种浅灰色粉末。由于脱硫灰成分复杂, 物理、化学性质不稳定^[2-4], 其利用方式和范围受到了严格限制。首先, 过高的亚硫酸钙含量使其在用作水泥混凝土掺和料时受到限制, 因此脱硫灰渣不能直接作为水泥混和材料使用, 只能少量掺加; 其次, 利用不合理, 比如煅烧温度过高等, 就可能释放出二氧化硫, 造成二次污染; 再者, 脱硫灰中游离氧化钙含量较高, 会在长期水化过程中不断生成氢氧化钙, 致使含脱硫灰渣材料的制品体积不断膨胀, 以至于开裂。目前国内对于脱硫灰以堆弃处理方式为主, 长时间堆弃不仅占用大量土地, 还容易对土壤和水源造成二次污染。

本文采用脱硫灰作为湿法烟气脱硫吸收剂, 通过对脱硫灰组成特性以及脱硫活性进行研究, 探索脱硫灰资源化利用的可行方法。

1 实验研究

1.1 实验装置

实验装置如图 1, 由四口烧瓶、双搅拌釜通过管路、蠕动泵连接成一个闭路循环系统。调节各参数控制浆液系统 pH 值、二氧化硫浓度、模拟气体流量、釜内液面及浆液浓度稳定, 测定进出口二氧化硫浓度。

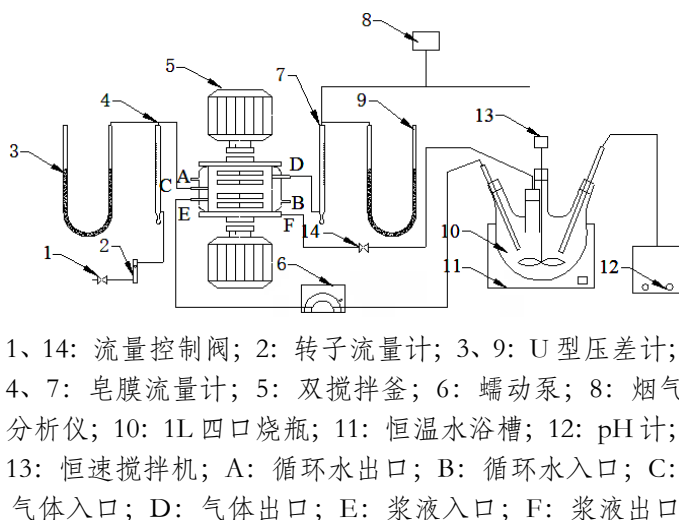


图 1 实验装置

1.2 实验条件

实验流程: 称取样品总量 $2.00 \pm 0.01\text{g}$, 配制成浓度为 2‰ 的浆液 1L, 置于四口烧瓶内。设定搅拌器搅拌强度 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 浆液温度控制在 50°C 。利用稀硫酸控制浆液 pH 值, 开启空气泵, 调节流量计使空气量为 $60\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1.3 计算公式

1.3.1 脱硫容量计算

①被吸收二氧化硫总质量:

在双搅拌釜实验装置上, 通过测定进出口二氧化硫浓度, 流速, 温度, 压力等, 计算脱硫剂的脱硫容量。

$$m_{\text{SO}_2} = \sum_1^{m(\text{pH}=4.0)} \frac{Q}{22.4} \times y \times 10^{-6} \times 64.1 \times \tau_m \times \eta \quad (1)$$

式中:

Q — 气流量 (L/min);

m — 取样次数;

τ_m — 两次取样时间间隔;

η — 两次取样时间间隔内平均脱硫效率。

②脱硫容量:

吸收剂脱硫容量 w_s :

$$w_s = m_{SO_2} / W_a \quad (2)$$

1.3.2 气液传质系数

气相总传质系数计算公式:

$$K = \frac{(c_{\text{进口}SO_2} - c_{\text{出口}SO_2}) \times Q}{p \times s_{\text{吸收面积}} \times M_{SO_2} \text{ 摩尔质量}} \quad (3)$$

其中:

Q — 双搅拌釜内单位时间气体流量, mL/s;

p — 气相中二氧化硫分压, Pa;

s — 双搅拌釜内气液接触面积, $s = 2.64 / 1000 m^2$;

$c_{\text{进口}SO_2}$, $c_{\text{出口}SO_2}$ — 标况下气体中进出口二氧化硫浓度, g/mL;

M_{SO_2} 摩尔质量— 二氧化硫摩尔质量, g/mol;

K — 气相总传质系数, $mol / (m^2 \cdot s \cdot Pa)$ 。

2 实验结果分析

2.1 组分分析

表 1 不同样品脱硫灰成分分析

样品	总钙 (%)	残钙 (%)	SO ₂ (%)	SO ₃ (%)	酸不溶物 (%)	游离钙 (%)	氯离子 (%)
1	30.1	23.0	2.4	3.2	44.0	16.1	0.2
2	22.2	16.1	1.5	3.2	52.7	8.4	0.2
3	39.0	28.3	7.1	1.6	26.4	11.0	0.2
4	40.3	26.1	11.9	1.5	18.7	11.1	0.3
5	34.3	17.6	13.6	1.9	25.5	7.8	0.3
6	42.8	25.2	12.9	2.4	14.6	13.2	0.3
7	45.7	30.9	11.7	14.0	1.8	22.2	0.6
8	45.1	28.6	5.4	18.3	4.6	26.7	0.6
9	47.1	34.3	11.5	12.6	0.4	28.5	0.4
石灰石	75.3	74.5	-	-	-	74.6	-

由上可知, 首先各地不同电厂半干法脱硫灰的成分差异较大。含量变化最大的组分是亚硫酸钙、硫酸钙及酸不溶物, 其次残钙、游离钙、氯离子等的含量变化也较明显。这就造成了脱硫灰渣性质不稳定。

其次, 脱硫灰渣属于高钙高硫型物质, 主要组分中残钙 (包括游离氧化钙、氢氧化钙及碳酸钙)、游离氧化钙及亚硫酸钙的含量较高。无论是氧化钙、氢氧化钙, 还是碳酸钙、亚硫酸钙, 均为碱性物质, 均具有一定的二氧化硫吸收能力。

然后, 脱硫灰渣是经过半干法脱硫反应的副产物, 在半干法脱硫过程, 烟气中的氯化物进入脱硫灰, 这就使的脱硫灰渣中氯离子含量高于石灰石、石灰、及电石渣等湿法脱硫吸收剂。脱硫吸收剂中氯离子含量高, 对脱硫系统中氯离子浓度控制不利。

由上所述, 脱硫灰渣中碱性物质含量高, 可以用于湿法烟气脱硫, 实现脱硫灰的资源化再利用。但是脱硫

灰渣中氯离子、飞灰含量较高, 且成分差异较大, 不稳定, 这些又在一定程度上限制了脱硫灰渣的大规模应用。

2.2 脱硫灰含量对脱硫活性的影响

从图 2 可知, 石灰石和脱硫灰的混合脱硫剂的脱硫活性随脱硫灰含量的增加而增大, 其中样品 8 与石灰石的混合脱硫剂的脱硫活性相对较高。这是因为半干法脱硫过程中喷入的脱硫剂为 CaO 或 Ca(OH)₂, 50℃时其溶解度约是 CaCO₃ 溶解度的 100 倍, 这就使石灰石和脱硫灰的混合脱硫剂的脱硫活性随脱硫灰含量的增加而增大; 此外, 在脱硫灰形成过程消石灰、水, 脱硫副产物、粉煤灰等会互相粘附、包裹在一起, 这就使粉煤灰含量较低的样品 8 的脱硫活性相对较高。

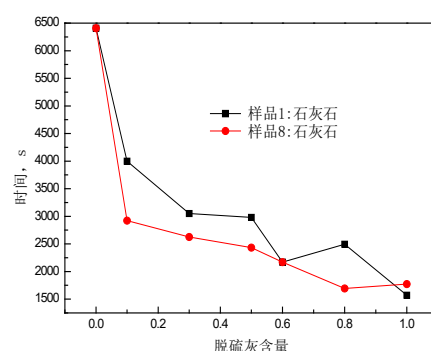


图 2 混合脱硫剂的脱硫容量

2.3 脱硫灰含量对脱硫容量的影响

表 2 各脱硫剂的脱硫容量

样品	石灰石	样品 8	样品 1
脱硫容量 / (SO ₂ /g/ 脱硫剂 g)	1.3	0.9	0.4

对不同脱硫剂样品脱硫容量试验, 结果如表 2 所示, 对比石灰石的脱硫容量 1.3g SO₂/g, 脱硫灰的脱硫容量明显较低。

因此, 通过在样品中添加石灰石来提高脱硫灰的脱硫容量。如图 3 所示, 混合脱硫剂的脱硫容量随脱硫灰含量的减小而增大, 并且样品 8 和石灰石的混合脱硫剂的脱硫容量明显高于样品 1 和石灰石的混合脱硫剂的脱硫容量。这由于样品 8 中灰分含量低, CaSO₃、CaSO₄ 和 CaO 的含量相对较高, 而这些组分都有利于二氧化硫的吸收。

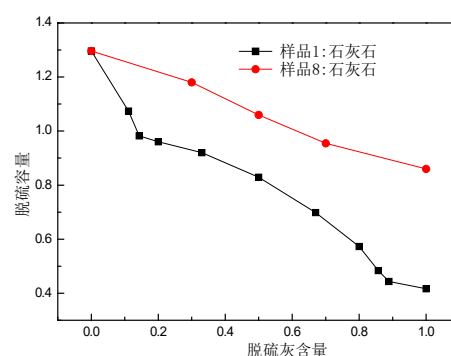


图 3 混合脱硫剂的脱硫容量

由上可知, 脱硫灰中飞灰含量较高, 当脱硫灰的质量比较高时, 飞灰所占质量比就相应的较大, 有效脱硫剂成分少, 因此混合脱硫剂的脱硫容量较小。

2.4 脱硫灰含量对二氧化硫吸收传质反应的影响

通过表1和表2分析可知,脱硫灰中灰分含量越低,脱硫灰的脱硫容量相对越高,有效控制脱硫灰中灰分含量,可以提高脱硫灰的脱硫容量。

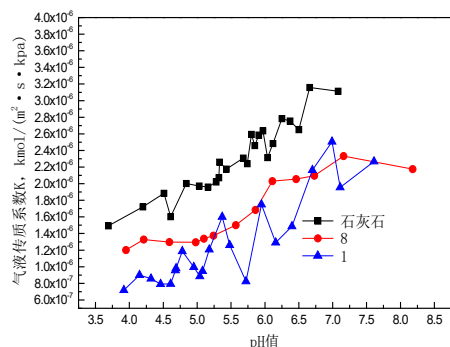


图4 各脱硫剂的气液传质系数变化

各样品传质反应实验结果如图4所示,相同pH值下,脱硫灰的气液传质系数低于石灰石脱硫剂的气液传质系数,样品1的气液传质系数低于样品8的气液传质系数。由此可见,脱硫灰中的飞灰等杂质影响了二氧化硫的吸收能力,应对烟气中灰分含量加以控制。

2.5 脱硫灰对脱硫效率的影响

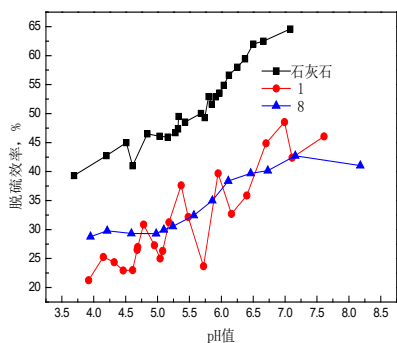


图5 各脱硫剂的脱硫效率变化

各样品脱硫效率如图5所示,以脱硫灰为脱硫剂,其脱硫效率低于石灰石脱硫剂的脱硫效率,样品8的脱硫效率随pH值的降低而平稳降低,但是样品1的脱硫效率随pH值的降低波动很大,不稳定。由此可见,脱硫灰中的飞灰等杂质不仅影响脱硫效率,也影响了脱硫运行的稳定性,应对灰分含量加以控制。

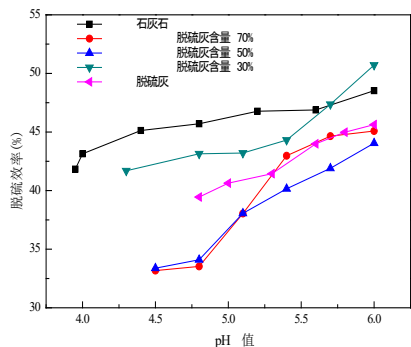


图6 脱硫灰含量对混合脱硫剂脱硫效率的影响

混合脱硫剂脱硫效率的影响如图6所示,随着脱硫灰质量分数的增大,混合脱硫剂的脱硫效率先增大或不变后逐渐降低。主要是由于脱硫灰中飞灰等杂质含量较

高,混合脱硫剂中脱硫灰的含量越高,其中飞灰等杂质的含量就越高,脱硫灰中氧化钙、氢氧化钙的活性较高,反应快,当脱硫灰含量较低,≥30%时,混合脱硫剂中的氢氧化钙、氧化钙等组分促使反应快速进行,碳酸钙组分又保证了脱硫剂的脱硫能力,因此混合脱硫剂的脱硫效率相对较高。

2.6 混合脱硫浆液浓度对脱硫效率的影响

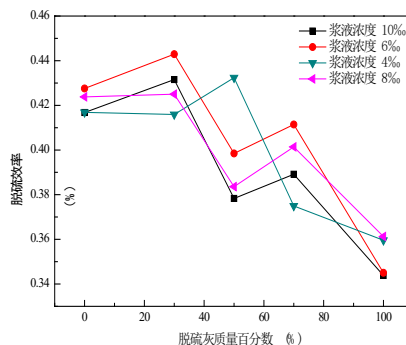


图7 脱硫灰含量对混合脱硫剂脱硫效率的影响

脱硫灰含量对混合脱硫剂脱硫效率的影响如图7所示。随着脱硫灰质量分数的增大,混合脱硫剂的脱硫效率先增大或不变后逐渐降低。主要是由于脱硫灰中飞灰等杂质含量较高,混合脱硫剂中脱硫灰的含量越高,其中飞灰等杂质的含量就越高,

3 总结

①脱硫灰渣中碱性物质含量高,可以用于湿法烟气脱硫,实现脱硫灰的资源化再利用。但是脱硫灰渣中氯离子、飞灰含量较高,且成分差异较大,不稳定,这些又在一定程度上限制了脱硫灰渣的大规模应用;②脱硫灰中灰分含量越低,脱硫灰的脱硫容量相对越高,有效控制脱硫灰中灰分含量,可以提高脱硫灰的脱硫容量。同时脱硫灰中的飞灰等杂质还影响了脱硫运行的稳定性;③随着脱硫灰质量分数的增大,混合脱硫剂的脱硫效率逐渐降低,当脱硫灰质量百分数≥30%时,混合脱硫剂的脱硫效率相对较高;④脱硫灰渣中飞灰是影响脱硫灰品质的重要影响因素之一。脱硫灰渣用于湿法烟气脱硫时,可采取的适宜方式应严格控制脱硫灰渣中飞灰的含量,提高脱硫灰渣的品质。

参考文献:

- [1] 周栋,韩宝平. 燃煤电厂脱硫灰渣理化特性研究 [D]. 北京: 洁净煤技术, 2009, 16(2): 93-96.
- [2] 钱骏,徐强. 干法脱硫灰渣的性能及应用探索 [J]. 粉煤灰, 2003(5): 43-46.
- [3] 黄平,李仕莲. 喷雾脱硫灰的理化特性 [J]. 电力环境保护, 1991, 7(3): 6-9.
- [4] Wenlong Wang, et al. A preliminary study on zero solid waste generation from pulverized coal combustion(PCC) [J]. Waste Management and Research, 2003, 21(3): 243-248.

作者简介:

胡迪飞(1982-),男,汉族,湖南岳阳人,学历:本科,现有职称:助理工程师,研究方向:大气污染控制技术。