赤泥与矿井废水在烟气脱硝中的应用*

孙详彧[1,2] 盛彦清[2] 张培青[1]

(1. 烟台大学 化学化工学院,山东 烟台 264005; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所,山东 烟台 264003)

摘要: 以湿法脱硫工艺为基础,将工业废弃物赤泥以及矿井废水联合制成脱硝吸收液。利用鼓泡反应装置,考察了不同因素及氧化剂对吸收液脱硝效率(DN)的影响。结果表明:温度超过50 ℃不利于氧化吸收的进行;在弱酸性或碱性条件下吸收液具有较高的反应活性;低浓度的SO_2对DN有促进作用,高浓度的SO_2对DN有抑制作用。反应条件优化后,吸收液的DN高达48%。此外,发现$NaClO_2$是较为理想的添加剂,可将吸收液的DN提高至70%。

关键词: 烟气脱硝;赤泥;矿井废水;以废治废

DOI: 10.13205/j.hjgc.201701020

APPLICATION OF THE RED MUD AND MINERAL WASTE WATER IN FLUE GAS DENITRIFICATION

SUN Xiang-yu[1,2], SHENG Yan-qing[2], ZHANG Pei-qing[1]

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;
2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Science, Yantai 264003, China)

Abstract: In this study, new absorption liquid, based on wet flue gas desulphurization process, was made by combining red mud and mine wastewater to achieve the simultaneous desulfurization and denitration. The main factors and oxide absorbers' influence on denitration (DN) efficiency, within the bubbling reactor was studied. The results showed that the temperature exceeding 50 ℃ was not beneficial for the denitration, and the activity of absorption liquid was comparatively higher under acidic or alkaline condition. Low concentration of SO_2 could promote denitration, while excessive SO_2 would lead to the inhibition effect. In optimal conditions, the denitration efficiency remained 48%. Besides, the results showed that $NaClO_2$ was an excellent oxidant and sorbent, by which the denitration efficiency could be up to 70%.

Keywords: flue gas denitration; red mud; mine wastewater; using waste to treat waste

0 引 言

氮氧化物(NO_x)是大气主要污染物之一,它的排放会引发一系列的环境污染问题。NO_x绝大部分来源于煤炭燃烧,而我国又是世界上最大的煤炭生产国与消费国[1],预计到2020年,我国NO_x排放总量将达到2 900万t[2]。因此,NO_x的合理控制与治理势在必行。

2011年颁布的GB 13223—2011《火电厂大气污染排放标准》将燃煤机组的NO_x排放量限制在100 mg/m^{3}以内,这对烟气脱硝技术提出了较高的要求[3]。2015年两会期间,李克强总理对NO_x的排放控制做出了进一步强调[4],这标志着NO_x将成为国家下一阶段污染治理的重点,烟气脱硝会具有广阔的市场前景。

目前国内外有大量的烟气脱硝技术。选择性催化还原(SCR)是目前脱氮率最高的技术,脱氮率可达80%以上[3,5],但是我国存在大部分机组未预留脱硝空间[6],催化剂制造技术匮乏[3],劣质高硫煤易导致催化剂堵塞、中毒[7]等现实问题,因此该工艺短期内无法实现大规模应用。选择性非催化还原(SNCR)造价低,适应性较强,适合老旧机组改造[6],但是脱硝率低,氨逃逸严重[8]。目前我国湿法脱硫工业较为发达,若能对湿法脱硫设备进行简单改造实现同步脱硫脱硝,这样可节约大量投资运行费用。

赤泥是氧化铝制造工业中产生的强碱性固体废

* 国家自然科学基金(41373100);山东省科技惠民计划(2013kjhm060308)。
收稿日期:2016-02-18

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

弃物，中国每年赤泥的产生量在3 000万t以上。由于缺乏多渠道化利用方法，堆积的赤泥已经占用了大量土地并产生了严重的环境问题[9-10]。目前，国内外有大量将赤泥应用于烟气脱硫的研究，结果表明赤泥具有较强的固硫能力[11-13]。

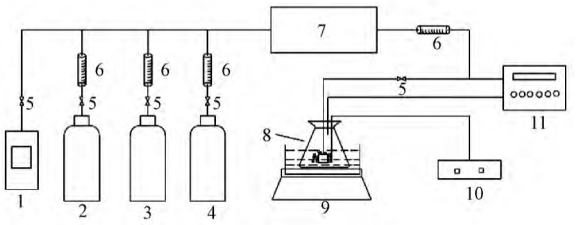
矿井废水在我国内陆矿区分布广泛且外排量巨大，但目前有效利用率仅为20%左右[14]。其中高矿化度的矿井水水质偏碱性，含大量无机盐离子[15]，具有很强的阴离子吸收能力。

已经有相关研究将赤泥与矿井废水联合制成脱硫剂并对其脱硫能力进行评价[16]，但是，对其脱硝能力的研究还较少。本研究将赤泥和矿井废水联合制成脱硝吸收液，对其不同条件下的脱硝效率(DN)进行评价，并对其脱硝条件进行优化。旨在探求一种低成本的脱硫脱硝技术，同时为赤泥矿井废水的多渠道化利用提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 实验流程

实验装置如图1所示。根据实验需要，选择性开启空气泵、NO钢瓶、N_2钢瓶、SO_2钢瓶的阀门，使各种气体通过流量计进入混合器，混合均匀后即为模拟烟气，使用手持式烟气分析仪(ECOM-CN，德国rbr)对模拟烟气的成分进行测定。将模拟烟气通入鼓泡反应器，在吸收瓶内经砂芯曝气头分散后形成均匀的小气泡，与吸收瓶内吸收液进行充分均匀的洗脱反应。最后，在尾气出口处对尾气成分进行分析，并计算脱硝效率。每5 min记录1次数据。



1—空气泵；2—NO钢瓶；3—N_2钢瓶；4—SO_2钢瓶；5—阀门；6—流量计；7—混合器；8—鼓泡反应器；9—恒温水浴锅；10—pH计；11—手持式烟气分析仪。

图1 实验流程

Fig. 1 The process of experimental apparatus

经分析测定，NO气体与空气混合，在进入吸收瓶前的氧化度可达4%～7%，与实际烟气中NO的氧化度5%～10%[17]较为符合。

本实验定义的脱硝脱硫效率为式(1)—式(2)：

$$\text{脱硝效率 DN} = \frac{C_{\text{in},NO_x} - C_{\text{out},NO_x}}{C_{\text{in},NO_x}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{脱硫效率 DS} = \frac{C_{\text{in},SO_2} - C_{\text{out},SO_2}}{C_{\text{in},SO_2}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：C_{in}为反应前的气体浓度，mg/m^3；C_{out}为反应后的气体浓度，mg/m^3。

1.2 实验内容

1) 设置$L_9(3^4)$正交实验，研究吸收液中赤泥的质量浓度，模拟烟气流速，烟气中NO_x浓度3个因素对DN的影响。

2) 对由正交实验获得的较为优化的实验条件进行单因素验证，并分析各因素对DN的作用规律，以获得更为优化的吸收条件。

3) 进一步探究温度、pH值、SO_2浓度等对DN的影响，向工业应用的最终目标更进一步。

4) 研究不同添加剂对吸收液DN的影响，并筛选出较为适合的添加剂。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

设计$L_9(3^4)$正交实验，以吸收液赤泥的质量浓度(A)，气体流量(B)，气体NO_x浓度(C)和空列(D)为因素，分别以$A_1=8\%$，$A_2=10\%$，$A_3=12\%$；$B_1=0.4$ L/min，$B_2=0.6$ L/min，$B_3=0.8$ L/min；$C_1=400$ mg/m^3，$C_2=600$ mg/m^3，$C_3=800$ mg/m^{3}为水平。结果如表1所示。

表1 正交实验结果

Table 1 The result of orthogonal experiments

实验号	因素				DN
	A/%	B/(L·min^{-1})	C/(mg·m^{-3})	D	
1	8	0.4	400	1	39.1
2	8	0.6	600	2	46.0
3	8	0.8	800	3	37.8
4	10	0.6	800	1	48.0
5	10	0.8	400	2	34.4
6	10	0.4	600	3	46.7
7	12	0.8	600	1	36.0
8	12	0.4	800	2	52.5
9	12	0.6	400	3	39.9
k_{1j}	122.9	138.3	113.4	123.1	
k_{2j}	129.1	133.9	128.7	132.9	
k_{3j}	128.4	108.2	138.3	124.4	
R_j	6.2	30.1	24.9	9.8	

表1中的k_{1j}、k_{2j}、k_{3j}分别为不同因素在同一水平下DN的相加项，Rj表示水平变化对DN的影响。由正交实验结果可知，影响吸收液脱硝效果的因素依次为：气体流量>气体NO_x浓度>吸收液中赤泥的质量浓度，应选取较为优化的吸收条件为$A_2B_1C_3$。由于B_2水平

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

下的 DN 相加项与 B_1 相差很小，为了提高单位时间烟气处理量，应选择 B_2 为较为优化的条件。最终得出较为优化的吸收条件为 $A_2B_2C_3$，正交实验第 4 组即为此条件，平均 DN 为 48%。

2.2　单因素考察实验

取吸收液中赤泥含量为 10%，气体流量为 0.6 L/min，气体 NO_x 浓度为 800 mg/m^3 为基础条件，进行控制变量单因素考察实验以获得更为优化的吸收条件。

2.2.1　吸收液中赤泥浓度对 DN 的影响

在基础条件下，只改变吸收液中赤泥的浓度，获得赤泥质量浓度对 DN 的影响曲线，如图 2 所示。

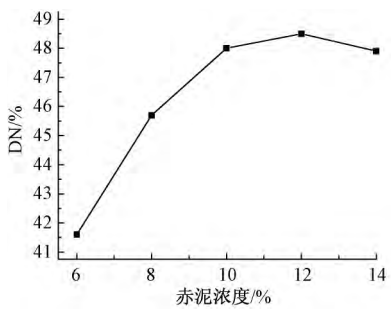


图 2　赤泥质量浓度对 DN 的影响曲线

Fig. 2　The effect of red mud concentration on DN

由图 2 可以看出: 在较低浓度范围内，DN 随着吸收液中赤泥浓度的增大而增大，但是在浓度超过 12% 后却呈下降趋势。这是由于当赤泥浓度达到一定值后，吸收液的黏度会有所增大从而使气液两相的传质面积有所下降; 同时由于过饱和程度过大，砂芯曝气头产生的搅拌效果有限，部分赤泥沉淀到吸收瓶底部未能参加反应，造成赤泥的浪费。综上所述，吸收液中的赤泥浓度定为 10% ~12% 较为适宜。

2.2.2　气体流量对 DN 的影响

在基础条件下，只改变气体流量，获得气体流量对 DN 的影响曲线，如图 3 所示。

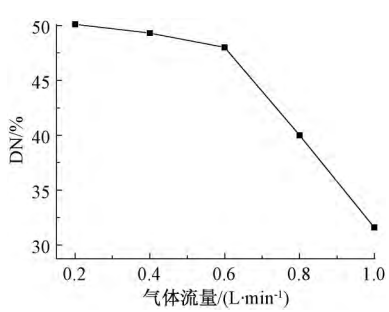


图 3　气体流速对 DN 的影响曲线

Fig. 3　The effect of gas flow rate on DN

由图 3 可知: 在其他参数不变的情况下，DN 随着烟气流量的增加而减小。起初 DN 下降的较为缓慢，当烟气流量达到 0.6 L/min 后迅速下降。DN 下降的原因可能是随着气速的增大，气液接触时间变短导致反应不够充分，甚至由于气量太大，造成了气体短路，使大量 NO_x 未参加反应就被带出。而起初 DN 下降缓慢的原因可能是: 随着气速的增加，气液两相的湍动程度逐渐增大，降低了气液两相之间的膜厚度，从而使传质增强[13]，一定程度上缓解了脱硝效率的急剧下降。综合考虑脱硝效率与单位时间气体处理量，气体量应控制在 0.6 L/min。

2.2.3　气体中 NO_x 浓度对 DN 的影响

在基础条件下，只改变 NO_x 浓度，获得气体中 NO_x 浓度对 DN 的影响曲线，如图 4 所示。

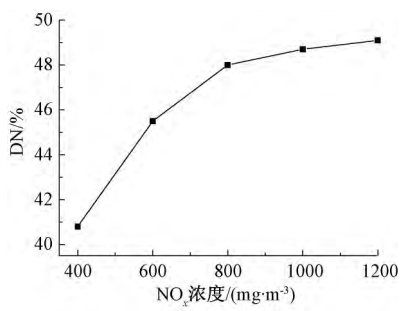


图 4　气体中 NO_x 浓度对 DN 的影响曲线

Fig. 4　The effect of NO_x concentrations on DN

由图 4 可知: 当 NO_x 浓度由 400 mg/m^3 逐渐增加到 800 mg/m^3 时，DN 也由 40.8% 增大到 48%，但同时可以看出，当 NO_x 浓度超过 800 mg/m^3 后 DN 的增速明显变缓。这是由于当 NO_x 浓度在较低浓度范围内，动力学对 NO_x 的吸收贡献较大[18]，随着 NO_x 浓度的增大，气液两相间的传质推动力增大，因而提高了 NO_x 的去除率。但是在浓度过高时，由于液相中有效成分消耗量大，因此导致传质阻力变大，DN 增速减缓。实际工业锅炉的 NO_x 含量为 500 ~ 1 000 mg/m^3[19]，赤泥矿井废水吸收液与实际应用的需求较符合。

2.3　实际应用适应性研究

为了向工业应用目标进一步靠拢，本实验考虑了同时脱硫脱硝的实际环境，进一步探究了温度、pH 值对 DN 的影响以及同时脱硫脱硝时 DS 和 DN 的关系。

2.3.1　反应温度对 DN 的影响

在基础条件下，改变反应温度，获得反应温度对 DN 的影响曲线，如图 5 所示。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

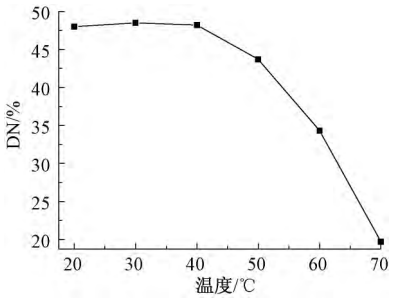


图5 反应温度对DN的影响曲线

Fig. 5 The effect of reaction temperature on DN

由图5可知:当温度超过40 ℃后,DN随反应温度的升高而急剧下降。产生这种现象的原因可能是:温度的上升会极大程度的减小NO_x的溶解度,而NO_x的吸收速率主要受限于液膜传质速率,因此,温度的上升会降低NO_x的吸收。同时,由于NO_x的氧化过程ΔH为负值[19],升高温度也会抑制反应的进行。虽然温度的上升会提高反应速率,但是上述两种抑制作用超过了反应速率提高的促进作用,最终导致DN急剧下降。

实验表明,赤泥矿井废水吸收液较为适宜的脱硝温度在40 ℃以下。在实际工业应用中一般将喷淋装置布置在省煤器和空预器之后,此时烟气的热量已经极大程度的被回收利用,吸收液温度较低。因此,赤泥矿井废水吸收液的脱硝温度与实际应用较为符合。

2.3.2 pH对DN的影响

在基础条件下,改变反应初始pH,获得反应初始pH对DN的影响曲线,如图6所示。

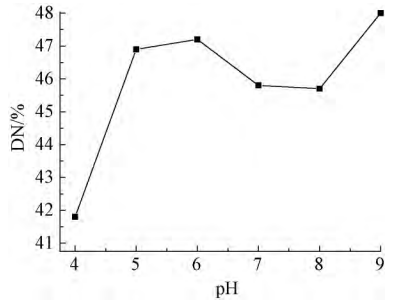


图6 反应初始pH对DN的影响曲线

Fig. 6 The effect of initial pH values on DN

由图6可知:随着反应初始pH由酸性向碱性逐渐变化,DN先急剧上升,在pH为5~6时达到较高水平,然后略微减小,当pH高于8时,又呈上升趋势。这种现象出现的原因可能是:在pH<5时,强酸性消耗了赤泥与矿井废水中的有效脱硝成分,导致其化学反应能力急剧下降。在pH为5~6呈弱酸性时,对有效成分的破坏能力较弱,但弱酸性促进了$CaCO_3$等有效成分的溶出[21],同时弱酸性还有疏通孔道,扩大孔容的作用,这都会使吸收液的脱硝能力变强。在偏碱性时,吸收液与酸性气体的反应能力提高,极大降低了传质阻力,因此脱硝能力获得了提高。

在湿式烟气脱硫应用中,为了防止塔内结垢,一般将pH控制在5.8~6.2[20],赤泥矿井废水吸收液在此范围内具有较高的脱硝活性。由此可见,赤泥矿井废水吸收液的适宜脱硝pH值与实际应用较为符合。

2.3.3 DN和DS的关系

为了研究吸收过程中SO_2和NO_x是否存在相互促进或竞争关系,设计同时脱硫脱硝实验。在基础条件下,保持NO_x浓度不变,通入不同浓度的SO_2,考察SO_2存在对DN的影响;保持SO_2浓度不变,通入不同浓度的NO_x,考察NO_x的存在对DS的影响,结果如表2所示。

表2 DS与DN的关系

Table 2 Relationship between DS and DN

SO_2存在对DN的影响		NO_x存在对DS的影响	
$C(SO_2)$/(mg·m^{-3})	DN/%	$C(NO_x)$/(mg·m^{-3})	DS
0	45.2	0	98.8
1 000	46.0	400	98.8
1 500	45.0	600	99.0
2 000	42.4	800	99.0

由表2可知:在NO_x浓度分别为0,400,600,800 mg/m^{3}时,DS几乎无变化,即NO_x的存在对SO_2的吸收影响较小。而SO_2的存在对DN的影响较明显。当SO_2浓度为1 000 mg/m^{3}时,DN提高了0.8%,这是由于SO_2溶于水后产生的SO_3^{2-}和HSO_3^-可与NO_x发生反应[22],进而提高NO_x的吸收率。但是当SO_2浓度上升到2 000 mg/m^{3}时,DN下降了2.8%,这是由于NO_2的氧化电极电势高于SO_2的氧化电极电势,大量的SO_2优先发生氧化反应从而使NO_x氧化困难[23]。

2.4 添加剂对DN的影响

为了进一步提高脱硝效率,将常见的添加剂硝酸、$KMnO_4$、H_2O_2以及$NaClO_2$与赤泥矿井废水吸收液相结合,考察添加剂的作用效果,如图7所示。

由图7可知:$KMnO_4$和$NaClO_2$对DN有较好的促进效果,在浓度为1%时分别将吸收液的脱硝效率提高到73.1%和70.0%,这是由于$KMnO_4$和$NaClO_2$具有极强的氧化性,可以将NO_x迅速氧化为NO_2^-或NO_3^-,从而极大的减小了液相传质阻力,但是当液相

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

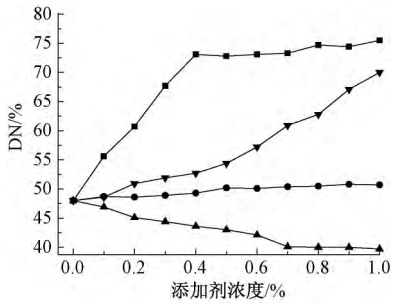


图 7　不同添加剂浓度对 DN 的影响曲线

Fig. 7　The effect of different additives and their concentration on DN

传质阻力减小到一定程度时，NO 的溶解速率成为主要限制因素，因此 DN 应控制在一定范围内[23]。H_2O_2 的添加 DN 几乎无影响，这是由于 H_2O_2 在反应条件下的还原电势低于 NO_3^- 的还原电势，因此无法将 NO_x 氧化。而 HNO_3 的加入反而对吸收液的 DN 有抑制作用。

从对 DN 的促进效果来看，$KMnO_4$ 和 $NaClO_2$ 较适合作为吸收液的添加剂，由于 $KMnO_4$ 的价格偏高且色度较大，从价格以及后续水处理的角度分析，本研究认为 $NaClO_2$ 是最为适宜的赤泥矿井废水吸收液添加剂。

3　结　论

1) 赤泥矿井废水吸收液具有良好的烟气脱硝效果，在实验得出的优化条件下对 NO_x 的去除率达到 48% 以上。去除率随烟气浓度的增大而上升，在烟气浓度为 400 mg/m^3 时去除率在 40% 以上; 当烟气流量超过 0.6 L/min 时对 DN 的影响较大，流量上升会使 NO_x 脱除效率迅速下降，实际应用中应将烟气流速控制在一定范围内。

2) 在超过 40 ℃后，温度上升会使 NO_x 的吸收效率下降，应将反应温度控制在 40 ℃以下。强酸性环境对 NO_x 的吸收有抑制作用，弱酸性及碱性环境对 NO_x 的吸收有促进作用。低浓度 SO_2 对 NO_x 的吸收有促进作用，而高浓度 SO_2 对 NO_x 的吸收有抑制作用。

3) $KMnO_4$ 和 $NaClO_2$ 的加入会使 NO_x 的吸收率上升，在浓度为 1% 时，上升幅度分别为 27.5% 和 22%，H_2O_2 对 NO_x 的吸收无明显促进效果，而 HNO_3 对 NO_x 的吸收具有抑制作用。从成本及后续处理方面综合考虑，$NaClO_2$ 为较为适宜的添加剂。

参考文献

[1]　高续春，代宏哲，马亚军. 燃煤烟气联合脱硫脱硝技术的研究进展 [J]. 当代化工，2015，44(10): 2371-2373.

[2]　徐青，郑章靖，凌长明，等. 氮氧化物污染现状和控制措施 [J]. 安徽农业科学，2010，38(29): 16388-16391.

[3]　顾卫荣，周明吉，马薇. 燃煤烟气脱硝技术的研究进展 [J]. 化工进展，2012，39(9): 2084-2092.

[4]　赵悦，刘文辉，于宁，等. 氮氧化物处理技术及其在催化剂生产中的应用 [J]. 当代化工，2015，44(10): 2431-2434.

[5]　于千. 国内外 SCR 催化剂应用概述 [J]. 应用化工，2010，39(6): 921-924，28.

[6]　王方群，杜云贵，刘艺，等. 国内燃煤电厂烟气脱硝发展现状及建议 [J]. 电力环境保护，2007，23(3): 20-23.

[7]　姜烨，高翔，吴卫红，等. 选择性催化还原脱硝催化剂失活研究综述 [J]. 中国电机工程学报，2013，33(14): 18-31，13.

[8]　王天泽，楚英豪，郭家秀，等. 烟气脱硝技术应用现状与研究进展 [J]. 四川环境，2012，31(3): 106-110.

[9]　Zhao Y, Yue Q, Li Q, et al. Characterization of red mud granular adsorbent (RMGA) and its performance on phosphate removal from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 193/194: 161-168.

[10]　Zhou H L, Li D Y, Tian Y J, et al. Extraction of scandium from red mud by modified activated carbon and kinetics study [J]. Rare Metals, 2008, 27(3): 223-227.

[11]　Uysal B Z, Aksahin I, Yucel H. Sorption of SO_2 on metal-oxides in a fluidized-bed [J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(3): 434-439.

[12]　南相莉，张廷安，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.

[13]　李惠萍，靳苏静，李雪平，等. 工业烟气的赤泥脱硫研究 [J]. 郑州大学学报. 工学版. 2013，34(3): 34-37.

[14]　何绪文，李福勤. 煤矿矿井水处理新技术及发展趋势 [J]. 煤炭科学技术，2010，38(11): 17-22，52.

[15]　王平. 国内煤矿矿井水处理技术研究现状 [J]. 同煤科技，2008(1): 1-4，7.

[16]　孙详彧，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): 1-3.

[17]　谢红银，熊源泉，郑守忠，等. 尿素/铵根溶液湿法同时脱硫脱硝特性实验研究 [J]. 西安交通大学学报，2011，45(12): 123-128.

[18]　王琼，胡将军，邹鹏. $NaClO_2$ 湿法烟气脱硫脱硝技术研究 [J]. 电力环境保护，2005，21(2): 4-6.

[19]　秦毅红，蔡守珂，何汉兵，等. $NaClO_2$ 碱性溶液脱硝的热力学计算与实验研究 [J]. 环境保护科学，2012，38(6): 1-5.

[20]　陈定盛，岑超平，唐志雄，等. 尿素 - 石灰湿法烟气脱硝的影响因素 [J]. 动力工程，2009，29(6): 580-584.

[21]　杨利锦，郭华明. 活化赤泥的除氟性能 [J]. 环境工程学报，2012，6(11): 3981-3987.

[22]　Zheng C, Xu C, Zhang Y, et al. Nitrogen oxide absorption and nitrite/nitrate formation in limestone slurry for WFGD system [J]. Applied Energy, 2014, 129: 187-194.

[23]　肖灵，程斌，莫建松，等. 次氯酸钠湿法烟气脱硝及同时脱硫脱硝技术研究 [J]. 环境科学学报，2011，31(6): 1175-1180.

第一作者: 孙详彧(1990 -)，男，硕士，主要研究方向为赤泥的综合利用及烟气脱硫脱硝。1040417178@qq.com

通信作者: 盛彦清(1975 -)，男，博士，研究员，主要从事海岸带水污染防治技术及硫循环研究工作。yqsheng@yic.ac.cn

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net