

NaClO 改性多孔高铁粉煤灰脱除 SO₂ 性能

李泳佳, 郑仙荣, 田广元, 郝晓峰, 王玉莹

(太原理工大学电气与动力工程学院, 太原 030024)

摘 要: 燃煤固体废弃物粉煤灰的提质利用对缓解煤基固废堆积污染有重大意义。对高铁粉煤灰进行 CaO 水合、添加造孔剂和粘结剂、NaClO 氧化改性, 获得多孔高铁粉煤灰吸附剂 KIFA, 既优化了孔隙结构, 又促进了 K₂FeO₄ 的生成。固定床评价结果显示: KIFA 在 700 °C、5% O₂、500 mg/m³ SO₂ 的条件下具有最强的脱除 SO₂ 性能, 脱除效率维持在 93% 以上的穿透时间和硫容分别为 111.8 min 和 93.58 mg/g, 达到了超低排放标准 35 mg/m³; KIFA 脱硫前后表征结果揭示: K₂FeO₄ 是 KIFA 脱除 SO₂ 的主要活性组分, Fe(VI) 提供氧化位点, 将 SO₂ 氧化为 SO₄²⁻; NO 会促进脱硫反应正向进行, NO 可与 SO₂、CaO 生成中间产物 NO₃SO₃Ca, 进而转化为 SO₄²⁻, 提升 SO₂ 的脱除效率。

关键词: 固废利用; 高铁粉煤灰; 次氯酸钠; 高铁酸钾; 脱硫性能

中图分类号: TK X7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1792-08

网络出版时间: 2023-05-29



SO₂ Removal Performance of Porous High-Content Iron Fly Ash Modified by NaClO

LI Yongjia, ZHENG Xianrong, TIAN Guangyuan, HAO Xiaofeng, WANG Yuying

(School of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: It is of great significance for the improvement and utilization of fly ash to reduce the accumulation pollution of coal based solid waste. In this work, a porous high-content iron fly ash sorbent named KIFA was obtained via CaO hydration, addition of pore-making agent and binder, and oxidation modification by NaClO. This sorbent KIFA with an optimized pore structure can promote the formation of K₂FeO₄. The fixed-bed evaluation results show that the KIFA has the maximum SO₂ removal ability at 700 °C, 5% O₂ and 500 mg/m³ SO₂, and the breakthrough time and sulfur capacity of the removal efficiency of > 93% are 111.8 min and 93.58 mg/g, respectively, having the ultra-low emission standard of 35 mg/m³. According to the characterization results of fresh and used KIFA, K₂FeO₄ is a main active component in removing SO₂ by KIFA, and Fe(VI) provides the oxidation site, which oxidizes SO₂ to SO₄²⁻. NO can promote the forward desulfurization reaction. NO, SO₂ and CaO can form an intermediate product of NO₃SO₃Ca, which can be converted into SO₄²⁻, thus improving the removal efficiency of SO₂.

Keywords: solid waste utilization; high-content iron fly ash; sodium hypochlorite; potassium ferrate; desulfurization performance

煤炭在中国的能源结构中依然占据主体地位。燃煤电厂会产生大量的固态废弃物粉煤灰, 中国每年产生约 6 亿 t 粉煤灰^[1], 但平均利用率只有 70% 左右^[2], 因此迫切需要找到一条高效高附加值的粉煤灰利用之路。同时, 燃煤发电还会产生大量的气态污染物, 如 SO₂、NO 等, 其中 SO₂ 作为一种酸

性气体^[3], 排放到大气中会对生态环境和人体健康造成极大的危害^[4], 最新超低排放标准要求 SO₂ 排放量应低于 35 mg/m³, 因此烟气脱硫也是目前亟待解决的问题。传统的湿法脱硫具有能耗、投资和运行成本高等弊端。粉煤灰内部含有 Al₂O₃、CaO 和 Fe₂O₃ 等^[5]活性物质, 因此利用粉煤灰来脱除烟气中

收稿日期: 2022-12-01。 修订日期: 2022-12-25。

基金项目: 山西省自然科学基金项目(201901D111121)。

第一作者: 李泳佳(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 郑仙荣(1976—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-12-01. Revised date: 2022-12-25.

First author: LI Yongjia (1997—), male, Master candidate.

E-mail: liyongjia987@163.com

Correspondent author: ZHENG Xianrong (1976—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zxrty1313@126.com

的 SO₂ 是一条可行之路,还可在燃煤电厂内部实现以废治废。

粉煤灰本身脱硫效果较差,因此需要对其进行改性处理。粉煤灰内部含有较多的铁氧化物^[6-8],这些物质因其可变的化合价具有一定的氧化还原能力,可通过磁选改性的方式将其富集起来加以利用。但粉煤灰表面被一层致密的玻璃体包被,会阻止其内部物质发生化学反应^[9],因此可利用碱改性的方式破坏其表面玻璃体,将活性成分暴露出来。梁云波等^[10]通过碱磁改性的方法获得高铁粉煤灰,用于模拟烟气的脱硫研究,发现铁氧化物的富集不仅可以提供更多的活性位点,还可以优化吸附剂的孔隙结构,增强对 SO₂ 的脱除能力;Zheng 等^[11]采用金属 Mn、Ce 改性高铁粉煤灰,用于脱除模拟烟气中的 NO,结果显示 Mn、Ce 可提升吸附剂的储氧能力和氧化还原能力,且在其协同作用下可产生具有较强氧化性的 K₂FeO₄,其中的 Fe(VI)可以提供氧化位点,促进 NO 发生氧化反应。课题组前期研究均属于高铁粉煤灰低温区脱硫脱硝,铁组分综合利用率较低,且高铁粉煤灰孔隙结构普遍较差,但在研究中发现 K₂FeO₄ 作为一种氧化性较强的活性物质在脱除过程中起到重要作用。周剑飞^[12]利用 K₂FeO₄ 改性麦秆焦用于氧化脱除烟气中的单质汞,发现改性后的麦秆焦中负载了活性组分 Fe₂O₃ 和 K₂FeO₄,不仅使其比表面积及孔隙结构得到了明显改善,且由于 K₂FeO₄ 较强的氧化性,使其脱汞性能得到了显著的提高。上述研究已证明 K₂FeO₄ 因较强的氧化性能常用来氧化脱除某些物质,因此可通过提高高铁粉煤灰中 K₂FeO₄ 的含量进一步提升其脱硫性能。

本工作以粉煤灰为原料,先经磁选获得高铁粉煤灰,又经 CaO 水合、添加造孔剂和粘结剂、NaClO 氧化改性获得多孔高铁粉煤灰吸附剂,揭示其脱除烟气中 SO₂ 的机理,为粉煤灰的提质利用提供理论基础。

1 实验

1.1 高铁粉煤灰的改性

本实验中所用粉煤灰取自山西某燃煤电厂煤粉锅炉粉煤灰,经磁选后获得富铁氧化物的高铁粉煤灰。表 1 为粉煤灰原灰与高铁粉煤灰(FA)的 X 线荧光光谱(XRF)测试结果。磁选后的粉煤灰中 Fe 的质量分数明显提高,由原来的 6.04%提升至 32.59%。

表 1 原粉煤灰和高铁粉煤灰(FA)的化学成分分析
Table 1 Chemical compositions of fly ash and fly ash with high Fe content (FA) w/%

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Other
Raw fly ash	42.17	36.84	6.04	5.70	9.25
FA	32.87	27.61	32.59	2.31	4.62

w is mass fraction.

高铁粉煤灰的改性流程如图 1 所示。首先将高铁粉煤灰(FA)与 CaO 按 5:1 的质量比在 95 °C 下水合 2 h,干燥后再与木屑造孔剂、纳基膨润土粘结剂按照 2:1:2 的质量比混合成型,在马弗炉中 500 °C 焙烧 2 h,得到多孔高铁粉煤灰(IFA);之后将其置于 NaClO 溶液和 KOH 的混合溶液中,冷水浴搅拌 1 h,洗涤至中性,过滤、干燥后得到 NaClO 改性多孔高铁粉煤灰吸附剂(KIFA)。将部分吸附剂样品研磨至 0.075 mm 后装袋,以备后续实验及表征使用。

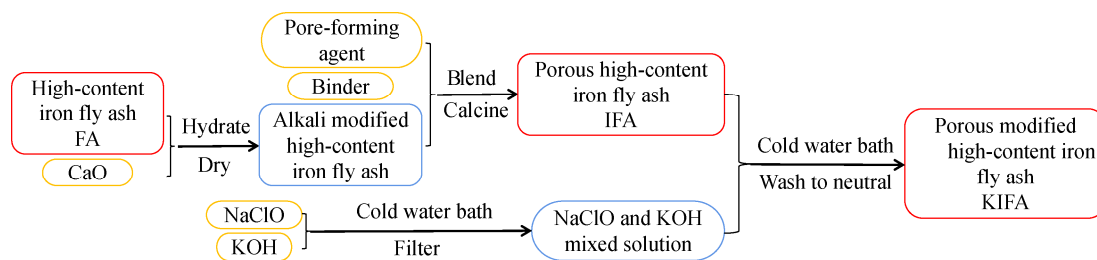


图 1 高铁粉煤灰改性流程图

Fig. 1 Flow chart of high-content iron fly ash modification

1.2 固定床评价系统和评价指标

对改性高铁粉煤灰脱除 SO₂ 的测试在图 2 所示的固定床评价系统中进行。模拟烟气总流量为 1 200 mL/min,其中 SO₂ 浓度为 500 mg/m³,O₂ 占 3%~9%,N₂ 平衡。实验温度设置为 600~750 °C,由立式管式炉控制。反应器入口及出口 SO₂ 浓度由

烟气分析仪测量,每次实验取 2 g 样品。

对高铁粉煤灰的评价指标为脱硫效率 η 、穿透时间 T_0 以及硫容 S 。当反应器出口浓度高于超低排放标准所要求的 35 mg/m³,即脱硫效率低于 93%时,认为吸附剂穿透失效,对应的时间即为穿透时间。

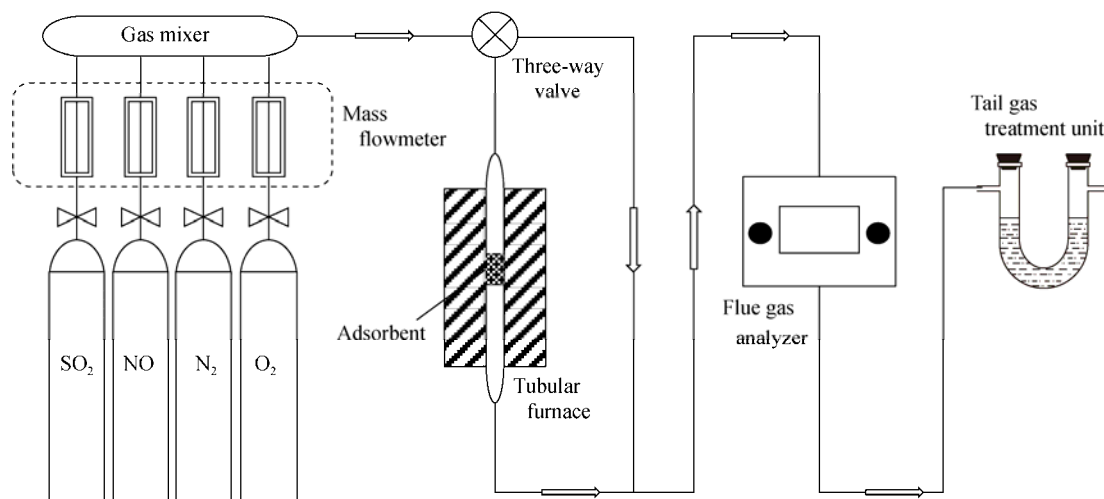


图2 固定床评价系统图

Fig. 2 Fixed-bed evaluation system diagram

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\bar{\eta} = \frac{\int_0^{T_0} \eta dt}{T_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$S = (C_0 \bar{\eta} V \times 10^{-3} T_0) / G \quad (3)$$

式中： C_0 和 C 分别为石英管反应器入口和出口的 SO_2 浓度，单位为 mg/m^3 ； V 为模拟烟气总流量，1 200 mL/min； G 为高铁灰质量，2 g。

1.3 表征仪器

用 Miniflex 600 型 X 射线衍射仪(XRD)测定高铁粉煤灰吸附剂中物相组成，采用正压法压片，测试靶材为铜靶，扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$ ，扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ ；用 ASAP-2460 型氮气吸附仪(BET)分析高铁粉煤灰吸附剂孔隙结构，脱气温度为 350°C ，脱气时间为 6 h；用 Nicolet iS20 型 Fourier 红外光谱仪(FTIR)测试高铁粉煤灰吸附剂中的物质基团，采用 KBr 压片测试法，波数范围为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数为 32，分辨率 4 cm^{-1} ；用 Axios 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定高铁粉煤灰吸附剂中的元素类型和含量；用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光子能谱仪(XPS)高铁粉煤灰吸附剂中元素的价态及其含量变化，以 $\text{C}1\text{s}=284.80\text{ eV}$ 为标准进行荷电校准。

2 结果与讨论

2.1 FA、IFA 与 KIFA 脱硫效果对比

在固定床评价系统上对 FA、IFA 和 KIFA 进行脱除 SO_2 测试，脱除温度为 700°C ，烟气总流量为 1 200 mL/min， O_2 体积浓度为 5%， SO_2 浓度为 $500\text{ mg}/\text{m}^3$ ， N_2 平衡，实验结果如图 3 和表 2 所示。

由图 3 和表 2 可知，高铁粉煤灰 FA 脱除 SO_2

的性能较差，通过水合 CaO 并添加造孔剂、粘结剂后的 IFA 脱硫性能有明显提升，而经过 NaClO 改性后的 KIFA 脱除效果提升更加显著。FA 最高脱除效率只有 94.2%，维持 2 min 后便迅速下降，无法满足超低排放需求；IFA 在 93%以上的脱除效率维持了 85.2 min，硫容为 $71.31\text{ mg}/\text{g}$ ，均达到了 FA 的 37 倍左右；而 KIFA 最高脱除效率达到了 99%以上，且满足超低排放标准的穿透时间近 2 h，随后效率才缓慢下降，对应的硫容为 $93.58\text{ mg}/\text{g}$ ，较 IFA 提升了 31.2%，是 FA 的 48 倍左右。

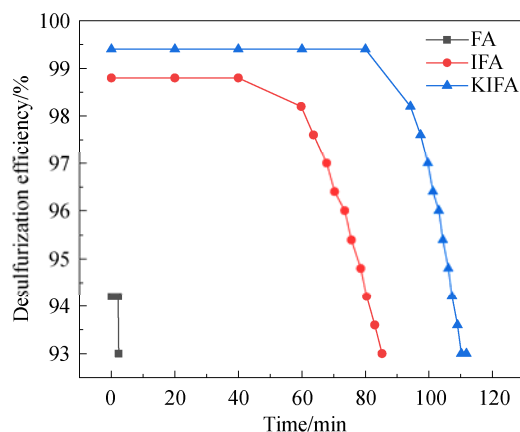


图3 FA、IFA 与 KIFA 的脱硫效率曲线

Fig. 3 Desulfurization efficiency curve of FA, IFA and KIFA

表2 FA、IFA 与 KIFA 的穿透时间及硫容

Table 2 Breakthrough time and sulfur capacity of FA, IFA and KIFA

High-content iron fly ash	Breakthrough time/min	Sulfur capacity/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
FA	2.3	1.93
IFA	85.2	71.31
KIFA	111.8	93.58

2.2 FA、IFA 和 KIFA 脱硫前后物相及特征对比

不同改性高铁粉煤灰具有不同的 SO₂ 脱除性能,这与其物理化学特性密切相关。首先对 FA、IFA、KIFA 及脱硫后的样品(FA-SO₂、IFA-SO₂、KIFA-SO₂)的孔隙结构进行 BET 表征,结果如表 3 所示。

表 3 FA、IFA 与 KIFA 脱硫前后的孔隙结构参数
Table 3 Pore structure parameters of FA, IFA and KIFA before and after desulfurization

High-content iron fly ash	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Aperture/nm
FA	2.8	0.007	12.20
IFA	20.5	0.059	9.34
KIFA	20.3	0.062	9.52
FA-SO ₂	1.2	0.021	17.51
IFA-SO ₂	18.6	0.042	16.37
KIFA-SO ₂	17.9	0.046	15.28

由表 3 可知, IFA 和 KIFA 比 FA 具有更发达的孔隙结构,比表面积均为 FA 的 7.3 倍左右,孔容更是达到其 8 倍以上,而孔径均有所减小,说明添加造孔剂改性对改善高铁粉煤灰的孔隙结构有积极作用,比表面积的提升可以暴露出更多的活性组分,为 SO₂ 提供更大的接触面积,增加其被捕捉的机会;孔容的增大有利于 SO₂ 气体与金属组分的活性中心相结合,增加其反应空间^[13]。造孔剂在高温时可分解为气体,气体逸出后会在高铁灰内部形成微小的孔道^[14],扩充其孔容并增大比表面积,这对气固两相脱硫反应至关重要,主要会影响 SO₂ 气体向固体表面及孔隙的扩散^[15]。KIFA 与 IFA 孔隙结构差别不大,说明使用 NaClO 氧化改性不会破坏高铁粉煤灰的孔结构。对比脱硫前后的 KIFA,脱硫后比表面积有所减小,这是由于孔道内部烧结所致,但脱硫活性降低的比率远高于比表面积降低的比率,由此推测高铁粉煤灰脱除 SO₂ 的过程中主要发生了化学反应,反应活性位点的消耗导致脱硫效率的降低。另外 SO₂ 分子直径约为 0.246 nm,更容易被微孔捕捉到,而 KIFA 平均孔径为 9.52 nm,介孔较多,不利于对 SO₂ 的物理吸附,因此也印证了高铁粉煤灰主要以化学反应的方式脱除 SO₂。

孔隙结构的优化只能在一定程度上提升 KIFA 对 SO₂ 的脱除性能,其内部的物质组成对脱除 SO₂ 也至关重要。图 4 为磁选前后粉煤灰的 XRD 谱,磁选前的粉煤灰以莫来石和石英为主要成分,只有少量的铁氧化物,而磁选后的高铁粉煤灰中出现了较多 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄,说明 FA 中的铁组分主要是以具有磁性的磁铁矿(Fe₃O₄)及磁赤铁矿(γ-Fe₂O₃)的形

式存在的。

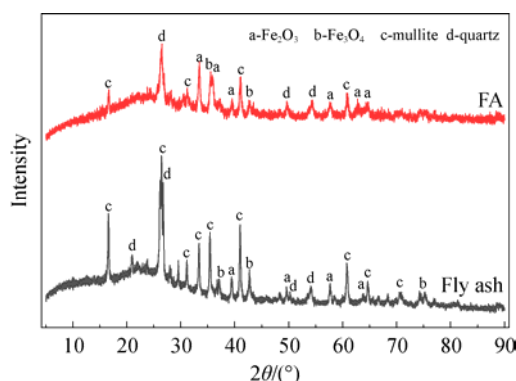


图 4 粉煤灰原灰与 FA 的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of fly ash and FA

为了揭示 KIFA 脱除 SO₂ 机理,对 FA 和 KIFA 及其脱硫后的样品(FA-SO₂、KIFA-SO₂)分别进行了 XRD 表征,如图 5 所示。

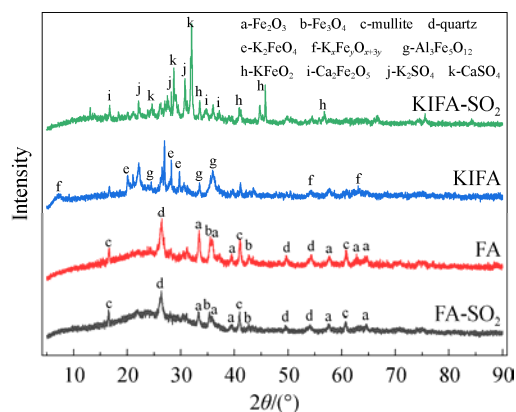
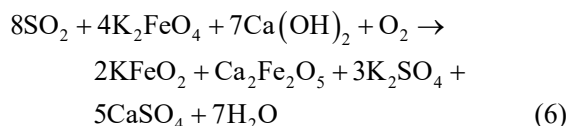
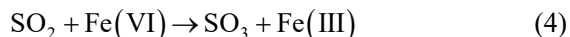


图 5 FA 和 KIFA 脱硫前后 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of FA and KIFA before and after desulfurization

FA 的成分主要以莫来石、石英、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 为主,脱硫前后基本没有发生变化,说明其没有与 SO₂ 发生化学反应的活性组分,结合前文提到其孔隙结构较差,这就是 FA 脱硫效果差的原因。经过 NaClO 改性后的 KIFA 分别在 20.8°、28.1°及 30.1°处出现了许多 K₂FeO₄ 的峰^[16],证明通过 NaClO 改性的高铁粉煤灰中,出现了+6 价的 Fe,因此具有较强的氧化性。脱硫反应后, K₂FeO₄ 的峰消失,在 28.7°、32°、45.8°等位置出现了 KFeO₂ 的衍射峰^[17],在 16.8°、34.6°、37.2°等位置上出现了 Ca₂Fe₂O₅ 的峰^[18],这些衍射峰的出现,说明+6 价的 Fe 发生了还原反应,转化为了+3 价。还原反应一定是和氧化反应同时进行的,在 27.5°、39.1°、30.8°等位置出现了 K₂SO₄ 的峰^[19],同时在 24.6°、66.5°等位置出

现了 CaSO_4 的峰^[20], 这些物质中的 S 均以 SO_4^{2-} 的形式出现, 说明烟气中的 SO_2 被氧化为了 SO_4^{2-} , 继而与 K^+ 、 Ca^{2+} 等金属离子结合在一起, 达到了脱除的效果。

因此推测脱硫反应的相关化学方程式为:



高价态的 Fe 具有较强的氧化性, 而烟气中的 SO_2 是一种具有较强还原性的气体, 因此二者更容易发生氧化还原反应。 K_2FeO_4 中的 Fe(VI) 在 KIFA 表面提供氧化位点, 在这些氧化位点的帮助下, SO_2 被转化为高价态的 S(+6 价)。据反应方程式(6), SO_2 与 K_2FeO_4 反应生成了 CaSO_4 和 K_2SO_4 , 硫的价态由 SO_2 中的 +4 价转化为 SO_4^{2-} 中的 +6 价, 这也充分证明了 SO_2 发生了氧化反应。 K_2FeO_4 中的 Fe(VI) 转化为 KFeO_2 中的 Fe(III), 说明 Fe 发生了还原反应。显然, Fe(VI) 为 SO_2 的氧化提供了氧化位点, 促进了脱硫反应的进行。基于以上分析可以得到: K_2FeO_4 是改性多孔高铁粉煤灰 KIFA 脱除烟气中 SO_2 的主要活性成分, SO_2 最终以 SO_4^{2-} 的形态被脱除掉。

为进一步验证上述反应机理, 对 KIFA 和 KIFA- SO_2 进行了 FTIR 表征, 探究其反应前后的官能团种类和含量的变化, 相关红外光谱如图 6 所示。

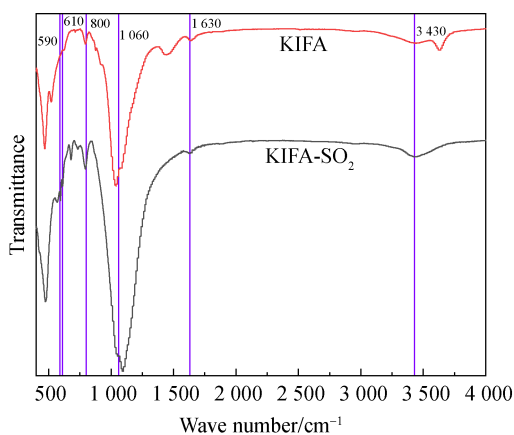


图 6 KIFA 脱硫前后的 FTIR 谱

Fig. 6 FTIR spectra of KIFA before and after desulfurization

KIFA 谱显示, 在 800 cm^{-1} 左右出现 Fe—O 键的特征衍射峰, 证明存在 K_2FeO_4 晶体^[21]。脱硫反应后该峰的强度有所增强, 说明其参与了化学反应;

在 KIFA- SO_2 的 610 cm^{-1} 位置上出现了 Fe—O 键的特征峰, 说明脱硫反应后铁组分的质量分数出现变化, 这也与 XRD 表征结果及反应方程式分析一致。 $900\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 区域内是 Si—O 键及 S—O 键的伸缩振动吸收峰, 反应前后强度的变化主要是由于 KIFA 吸收 SO_2 后, S—O 键增多引起, 这与前文分析中反应生成 CaSO_4 和 K_2SO_4 一致, 证实了 SO_2 被氧化成为了 SO_4^{2-} ; KIFA- SO_2 在 590 cm^{-1} 的位置上出现较弱的 S—O 键不对称变角特征吸收峰^[22], 这也证明了 SO_4^{2-} 的存在, 进一步印证了 SO_2 最终以 SO_4^{2-} 的形态被脱除掉。在 650 cm^{-1} 范围以内的是 Si—O 键的弯曲振动及 Al—O 键的拉伸振动峰, 这一区域在脱硫反应前后无明显变化。在 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 为 C=O 伸缩振动峰, 这是因为高铁粉煤灰与 CaO 水合过程中, 空气中的 CO_2 与 Ca(OH)_2 反应生成 CaCO_3 所致。在 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处属于 O—H 键的伸缩振动峰^[23], 这是水合过程产生的羟基, 可为 KIFA 脱除 SO_2 提供活性中心。

为探究脱硫前后 Fe 的价态及其含量变化, 对 KIFA 和 KIFA- SO_2 进行了 XPS 表征, 表征结果如图 7 所示。由图 7 可见, Fe2p 轨道上存在 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 2 个主峰。在 KIFA 中, $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的结合能出现在 $710.3\text{ eV}(\text{Fe}^{2+})$ 和 $713\text{ eV}(\text{Fe}^{6+})$, $\text{Fe}2p_{1/2}$ 结合能出现在 $723.6\text{ eV}(\text{Fe}^{3+})$ 。而在 KIFA- SO_2 中, $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的结合能出现在 $710.5\text{ eV}(\text{Fe}^{2+})$ 和 $714.7\text{ eV}(\text{Fe}^{6+})$, $\text{Fe}2p_{1/2}$ 结合能出现在 $724\text{ eV}(\text{Fe}^{3+})$, 均向高结合能方向转移。通过积分计算, 脱硫后的 Fe^{6+}/Fe 的最大比值由脱硫前的 40.4% 降至 18.7%, 而 Fe^{3+}/Fe 由 36.7% 提升至 51.2%, 这也证明了高价态的 Fe(VI) 为脱除 SO_2 的活性成分, 脱硫反应后其被还原为 Fe(III), 也进一步验证了前文所述的反应机理。

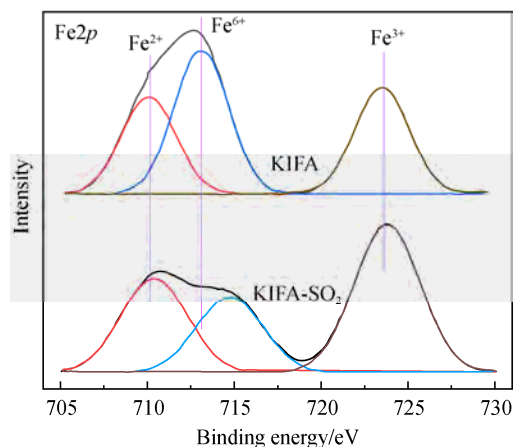


图 7 KIFA 脱硫前后的 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of KIFA before and after desulfurization

结果显示利用铁氧化物质量分数高的高铁粉煤灰,采用 NaClO 改性法可以制备出较高含量 K₂FeO₄ 的吸附剂,实现对 SO₂ 的高效率脱除,以此满足超低排放标准要求。

2.3 脱除温度对 KIFA 脱除 SO₂ 性能的影响

以化学反应方式脱硫的行为会受脱除温度的影响,因此在模拟烟气总流量为 1 200 mL/min, 500 mg/m³ SO₂、5%O₂ 和 N₂ 平衡的条件下,在脱除温度分别为 750、700、650 °C 及 600 °C 下进行 SO₂ 脱除实验,结果如图 8 和表 4 所示。

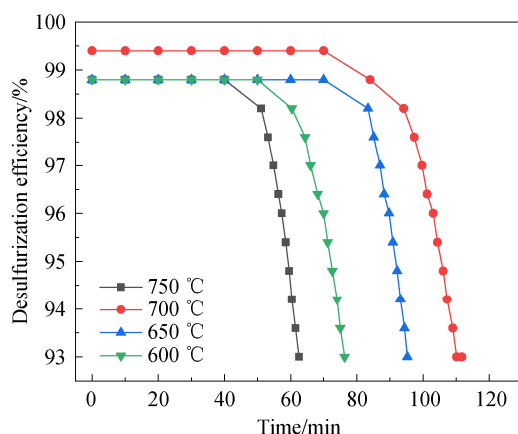


图 8 脱除温度对 KIFA 脱除 SO₂ 效率的影响

Fig. 8 Effect of removal temperature on SO₂ removal efficiency of KIFA

表 4 脱除温度对 KIFA 穿透时间和硫容的影响

Table 4 Effect of removal temperature on KIFA breakthrough time and sulfur capacity

Removal temperature/°C	Breakthrough time/min	Sulfur capacity/(mg·g ⁻¹)
750	62.5	52.31
700	111.8	93.58
650	95.3	79.77
600	76.3	63.86

显然, KIFA 脱除 SO₂ 性能受温度影响较大, 脱硫能力随温度增加先提升后降低, 在 700 °C 时脱硫效果最佳, 脱除效率在 93% 以上的穿透时间将近 2 h, 硫容达到了 93.58 mg/g, 且最高脱除效率高于 99%, 并在最高效率维持了 84 min。当温度升高时, 分子的运动越来越剧烈, 分子间碰撞的几率升高, 化学反应进行得更快, 反应效率提高, 但温度过高时, 会使 KIFA 内部孔道内出现烧结团聚现象^[24], 孔结构坍塌, 孔隙结构遭到破坏, 孔容减小, 反应空间被限制, 导致反应无法继续进行, 使得反应效率快速下降。

表 5 为 KIFA 在不同温度下脱硫后的 BET 表征结果。750 °C 脱除后的 KIFA-SO₂ 比表面积下降非常

明显, 孔容也由 0.062 cm³/g 缩小为 0.016 cm³/g。图 9 为不同温度脱硫后 KIFA-SO₂ 的 XRD 谱。通过对比发现 750 °C 脱硫后生成的 KFeO₂、CaSO₄ 等物质相较于 700 °C 都有所减少, 根据反应方程式(6), SO₂ 的脱除量也随之减少, 因此脱除效果较差, 这与上文分析结果具有一致性。

表 5 不同温度脱硫后 KIFA-SO₂ 的孔隙结构参数

Table 5 Pore structure parameters of KIFA-SO₂ after desulfurization at different temperatures

Temperature/°C	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Aperture/nm
700	17.9	0.046	15.28
750	6.2	0.016	9.34

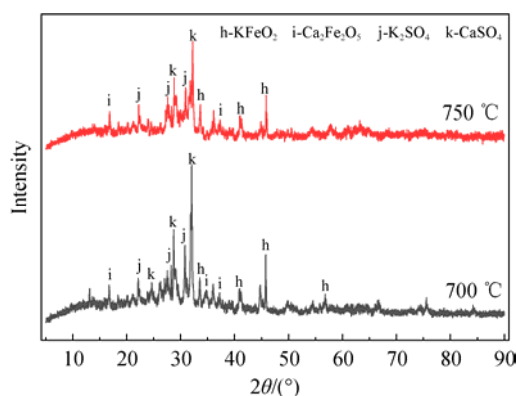


图 9 不同温度脱硫前后 KIFA-SO₂ 的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of KIFA-SO₂ after desulfurization at different temperatures

2.4 氧气浓度对 KIFA 脱除 SO₂ 性能的影响

根据式(6)可知, O₂ 浓度对 KIFA 脱除 SO₂ 性能也有较大影响。在最佳脱除温度 700 °C, 模拟烟气总流量为 1 200 mL/min, 500 mg/m³ SO₂ 和 N₂ 为平衡气的条件下, O₂ 浓度设置为 3%、5%、7% 及 9% 时分别进行脱除 SO₂ 实验, 结果如图 10 和表 6 所示。

实验结果显示, 在 1 h 时间内 O₂ 浓度对 KIFA 脱除 SO₂ 性能影响并不显著, 3%~9% 的 O₂ 浓度均可使其保持较高的脱除效率, 最高效率均在 99% 左右, 这是因为在实验刚开始时, KIFA 表面的活性位点数量相差不多且都很充足, 消耗 O₂ 的速率也基本一致。但 1 h 以后, O₂ 浓度为 9% 时 KIFA 脱除效率最先开始下降, 因为表面脱除位点被过快消耗掉, 剩余的活性位点不足以保证最高脱除效率。O₂ 浓度为 5% 时达到最大硫容 93.58 mg/g, 穿透时间最长为 111.8 min。显然合适的氧浓度可以有效地补充金属活性物质中失去的晶格氧^[25], 促进式(6)的进行。

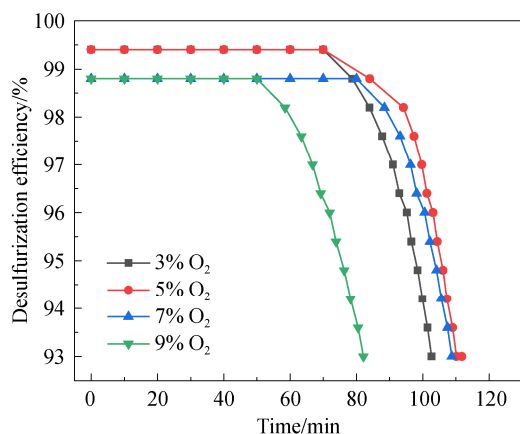
图 10 氧气浓度对 KIFA 脱除 SO₂ 效率的影响Fig. 10 Effect of oxygen concentration on SO₂ removal efficiency of KIFA

表 6 氧气浓度对 KIFA 穿透时间和硫容的影响

Table 6 Effect of oxygen concentration on KIFA breakthrough time and sulfur capacity

Oxygen concentration/%	Breakthrough time/min	Sulfur capacity/(mg·g ⁻¹)
3	102.6	85.87
5	111.8	93.58
7	108.7	90.98
9	82.1	68.72

2.5 NO 对 KIFA 脱除 SO₂ 性能的影响

燃煤烟气中也存在 NO，有学者研究发现 NO 的存在会促进 SO₂ 的脱除^[26]。因此，在前文得到的 KIFA 最佳脱除 SO₂ 的条件(700 °C、5%O₂、N₂ 平衡)下，通入 100 mg/m³ NO，测试 KIFA 脱除 SO₂ 效率的变化。结果如图 11 和表 7 所示。

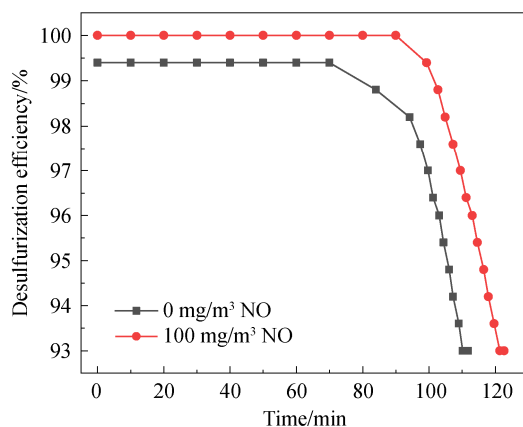
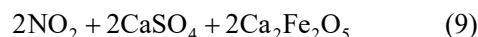
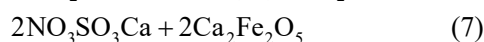
图 11 NO 对 KIFA 脱除 SO₂ 效率的影响Fig. 11 Effect of NO on SO₂ removal efficiency of KIFA

表 7 NO 对 KIFA 穿透时间和硫容的影响

Table 7 Effect of NO on KIFA breakthrough time and sulfur capacity

NO mass flow/ (mg·m ⁻³)	Breakthrough time/min	Sulfur capacity/ (mg·g ⁻¹)
0	111.8	93.58
100	122.7	102.70

结果显示，当有 NO 存在时，KIFA 脱除 SO₂ 性能有了较大提升，且能实现 100% 脱除，穿透时间达到 122.7 min，硫容为 102.70 mg/g，均提升了 10% 左右。有研究表明^[27]：在 SO₂ 及 NO 联合脱除过程中，会生成 1 种中间产物 NO₃SO₃Ca，它由 SO₂ 和 NO 结合在一起产生，因此 NO 存在可以消耗烟气中的 SO₂，提高其被脱除的效率。但 NO₃SO₃Ca 较不稳定，会进一步转化成 CaSO₄ 和 NO₂，因此 SO₂ 最终还是以 SO₄²⁻ 的形式被脱除掉，这也与前文的反应方程式(6)一致，且在尾部烟气分析仪中检测到了部分的 NO₂，即证明了上述原因。相关的反应方程式为：



根据式(7)和式(8)，Fe(VI)同样为脱除 SO₂ 的活性物质，NO 的存在会促进反应的正向进行。另外，SO₂ 的分子极性大于 NO 分子，且 SO₂ 的相对分子直径为 0.246 nm，小于 NO 的相对分子直径 0.317 nm，在 KIFA 脱除过程中，SO₂ 更容易被捕捉到。因此通入 NO 进行联合脱除会提高 KIFA 对 SO₂ 的脱除性能。

3 结论

1) CaO 水合+添加造孔剂和粘结剂+NaClO 联合改性多孔高铁粉煤灰可优化孔隙结构，比表面积及孔容比 FA 提升了 7~8 倍，还可促进活性组分 K₂FeO₄ 的生成，均可大幅度提升脱除 SO₂ 性能。

2) KIFA 在 700 °C、5%O₂、500 mg/m³ SO₂ 的条件下，对 SO₂ 具有最强的脱除性能，脱硫效率维持在 93% 以上的穿透时间和硫容分别为 111.8 min 和 93.58 mg/g，达到了超低排放标准 35 mg/m³。

3) KIFA 脱除 SO₂ 过程中发生了氧化还原反应，高铁价态的 K₂FeO₄ 是其中的主要活性成分，Fe(VI) 在 KIFA 表面提供氧化位点，促进 SO₂ 发生氧化反应，高价态的 Fe 还原为低价态，SO₂ 被氧化为 SO₄²⁻，并与 Ca²⁺、K⁺ 等阳离子结合后被脱除掉。

4) 燃煤烟气中的 NO 有助于提高 KIFA 脱除 SO₂ 的能力，SO₂ 可与 NO、CaO 反应生成中间产物 NO₃SO₃Ca，再进一步转化为 CaSO₄，且 NO 不会与 SO₂ 发生竞争反应，而是会促进脱硫反应正向进行。

参考文献:

- [1] 汤倩. 粉煤灰利用研究现状及其在环境保护中的应用[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(5): 41–43.
TANG Qian. China Resour Compr Util(in Chinese), 2020, 38(5): 41–43.
- [2] 姜龙. 燃煤电厂粉煤灰综合利用现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 31–39.
JIANG Long. Clean Coal Technol(in Chinese), 2020, 26(4): 31–39.
- [3] 曹冬梅. 我国SO₂污染、危害及控制技术[J]. 环境科学导刊, 2013, 32(2): 73–74.
CAO Dongmei. Environ Sci Survey(in Chinese), 2013, 32(2): 73–74.
- [4] SRIVASTAVA RK, JOZEWICZ W. Flue gas desulfurization: The state of the art[J]. J Air Waste Manag Assoc, 2001, 51(12): 1676–1688.
- [5] EROL M, KUCUKBAYRAK S, ERSOY-MERICBOYU A. Characterization of sintered coal fly ashes[J]. Fuel, 2008, 87(7): 1334–1340.
- [6] 杨立寨, 祁海鹰, 由长福, 等. 中温条件下氧化铁对氧化钙脱硫的活化作用[J]. 化工学报, 2003, 54(5): 86–90.
YANG Lizhai, QI Haiying, YOU Changfu, et al. J Chem Industry Eng(in Chinese), 2003, 54(5): 86–90.
- [7] 宁美. 粉煤灰的磁选及其性质对比研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
NING Mei. Magnetic separation of fly ash and comparison of its properties(in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [8] 梁云波, 郑仙荣, 谭焱么, 等. Mn-Ce修饰高铁灰吸附剂脱除NO_x性能的实验研究[J]. 洁净煤技术, 2021(1): 50–58.
LIANG Yunbo, ZHENG Xianrong, TAN Yuyao, et al. Clean Coal Technol(in Chinese), 2021(1): 50–58.
- [9] LIN R B, SHIN-MIN SHIH, LIU C F. Structural properties and reactivity of Ca(OH)₂/Fly Ash sorbents for flue gas desulfurization[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(7): 1350–1356.
- [10] 梁云波. 改性高铁灰吸附剂制备及其联合脱硫脱硝性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
LIANG Yunbo. Preparation of Modified High Iron Ash Adsorbent and Its Combined Desulfurization and Denitration Performance(in Chinese, dissertation). Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [11] ZHENG X R, TAN Y Y, LI Y J, et al. Effect of metal components on NO removal performance of modified high-content iron fly ash MnCe/HIFACa[J]. Fuel, 2022, 321(7): 1–10.
- [12] 周剑飞. 类芬顿试剂、活化过硫酸铵和高铁酸钾氧化脱除烟气中单质汞的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
ZHOU Jianfei. Study on oxidative removal of mercury from flue gas by fenton like reagent, activated ammonium persulfate and potassium ferrate(in Chinese, dissertation). Zhenjiang: Jiangsu university, 2017.
- [13] 蒋海燕, 郑仙荣, 樊保国, 等. 熔盐法制备Mn-Ce/FA吸附剂及其脱除SO₂的研究[J]. 化学工程, 2020, 48(7): 28–33.
JIANG Haiyan, ZHENG Xianrong, FAN Baoguo, et al. Chem Eng China(in Chinese), 2020, 48(7): 28–33.
- [14] 刘现卓, 赵长遂, 钱晓东, 等. 孔隙结构对石灰石脱硫性能的影响[J]. 热能动力工程, 2004, 19(1): 77–80.
LIU Xianzhuo, ZHAO Changsui, QIAN Xiaodong, et al. J Eng Therm Energy Power(in Chinese), 2004, 19(1): 77–80.
- [15] 吴庭枫. 微波处理不同造孔剂制备多孔粉煤灰陶粒研究[J]. 工业安
全与环保, 2019, 45(1): 99–102.
WU Tingfeng. Ind Saf Environ Prot(in Chinese), 2019, 45(1): 99–102.
- [16] 黎司, 虞丹尼, 吉芳英, 等. 高铁酸钾的制备及其表征方法的研究进展[J]. 化工时刊, 2014, 28(11): 40–43.
LI Si, YU Danni, JI Fangying, et al. Chem Ind Times(in Chinese), 2014, 28(11): 40–43.
- [17] 王亚琢, 周翔, 修磊, 等. 高铁酸钾改性生物炭的制备及其对水体中Cd(II)的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2021, 30(12): 2380–2386.
WANG Yazhuo, ZHOU Xiang, XIU Lei, et al. Ecol Environ Sci(in Chinese), 2021, 30(12): 2380–2386.
- [18] 张国柱. 复合铁酸钙相组成及其理化特性的研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2017.
ZHANG Guozhu. Study on phase composition and physicochemical properties of compound calcium ferrite(in Chinese, dissertation). Tangshan: North China University of Technology, 2017.
- [19] 刘晓红, 高新愿, 胡海燕, 等. 甲醇介质中用硫酸钠制备硫酸钾[J]. 南昌大学学报(工科版), 2017, 39(1): 13–15.
LIU Xiaohong, GAO Xinyuan, HU Haiyan, et al. J Nanchang Univ Eng Technol(in Chinese), 2017, 39(1): 13–15.
- [20] 谭焱么, 郑仙荣, 田广元, 等. Mn-Ce高铁灰脱除SO₂的机理研究[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(5): 89–97.
TAN Yuyao, ZHENG Xianrong, TIAN Guangyuan, et al. Clean Coal Technol(in Chinese), 2023, 29(5): 89–97.
- [21] 郑怀礼, 邓琳莉, 吉芳英, 等. 高铁酸钾制备新方法 with 光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2646–2649.
ZHENG Huaili, DENG Linli, JI Fangying, et al. Spectrosc Spectr Anal(in Chinese), 2010, 30(10): 2646–2649.
- [22] 何鑫, 厉安昕, 张进. 漫反射傅里叶变换红外光谱法同时分析土壤中SO₄²⁻和NO₃⁻的含量[J]. 分析试验室, 2015, 34(12): 1428–1431.
HE Xin, LI Anxin, ZHANG Jin. Chin J Anal Lab(in Chinese), 2015, 34(12): 1428–1431.
- [23] YANG B C, MA S X, CUI R J, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ with H₂O₂ catalyzed by alkali magnetism modified fly ash: High efficiency, low cost and catalytic mechanism[J]. Chem Eng J, 2019, 359: 233–243.
- [24] CHEN S, QIN C X, WANG T, et al. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism[J]. J Mol Liq, 2019, 285(1): 62–74.
- [25] JIA L, FAN B G, YAO Y X, et al. Study on the element mercury adsorption characteristics and mechanism of iron-based modified biochar materials[J]. Energy Fuels, 2018, 32(12): 54–66.
- [26] 李军. 半焦负载锰铜吸附剂的制备及其联合脱除烟气中SO₂和NO的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
LI Jun. Preparation of manganese copper adsorbent loaded on semi coke and its combined removal of SO₂ and NO from flue gas(in Chinese, dissertation). Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [27] 王志鹏. NO_x和SO₂在Ca(OH)₂表面脱除机理与应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2019.
WANG Zhipeng. Study on removal mechanism and application of NO_x and SO₂ on Ca(OH)₂ surface(in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2019.