

赤泥用于烟气湿法脱硫技术研究及工业试验^①

康泽双^{1,2}, 田野^{1,2}, 刘中凯^{1,2}, 闫琨^{1,2}, 张腾飞^{1,2}

(1.中铝郑州有色金属研究院有限公司,河南 郑州 450041; 2.国家铝冶炼工程技术研究中心,河南 郑州 450041)

摘要:针对含硫烟气严重污染大气环境及赤泥资源化利用的问题,采用赤泥湿法工艺处理含硫烟气。结果表明,赤泥处理含硫烟气的优化工艺条件为:液固比9:1、烟气温度60℃、液气比8.0 L/m³、脱硫液pH值5.6,此时烟气中SO₂浓度可从5 000 mg/m³降到35 mg/m³以下,满足超低排放标准。进行了75 t/h燃煤锅炉烟气脱硫工业试验,赤泥处理低硫烟气时,烟气中SO₂浓度从4 100 mg/m³降到30 mg/m³以下,脱除效率为99.68%;处理高硫烟气时,烟气中SO₂浓度从10 600 mg/m³降到35 mg/m³以下,脱除效率为99.89%。赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫相比,相同的烟气量及SO₂指标情况下,采用赤泥作为湿法脱硫剂脱硫运行成本比石灰石石膏法低20.05%。

关键词:赤泥; 脱硫; 烟气; 石灰石石膏法

中图分类号: X753

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.025

文章编号: 0253-6099(2023)03-0110-05

Research and Industrial Test on Wet Flue Gas Desulfurization with Red Mud

KANG Zeshuang^{1,2}, TIAN Ye^{1,2}, LIU Zhongkai^{1,2}, YAN Kun^{1,2}, ZHANG Tengfei^{1,2}

(1. Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co Ltd of CHALCO, Zhengzhou 450041, Henan, China; 2. National Engineering Research Center of Aluminum Metallurgy, Zhengzhou 450041, Henan, China)

Abstract: In order to solve problems including serious atmospheric pollution by sulfur-containing flue gas and utilization of red mud, sulfur-containing flue gas was treated by using a wet process with red mud. Under the following optimal process conditions, including liquid-solid ratio of 9:1, flue gas at a temperature of 60℃, liquid-gas ratio of 8.0 L/m³, liquid with pH of 5.6 for desulfurization, the SO₂ concentration in flue gas can be reduced from 5 000 mg/m³ to less than 35 mg/m³, meeting a standard of ultra-low emissions. In an industrial experiment on desulfurization with red mud for the flue gas from a 75 t/h coal-fired boiler, the SO₂ concentration in the low-sulfur flue gas was reduced from 4 100 mg/m³ to less than 30 mg/m³, with removal efficiency up to 99.68%; while the SO₂ concentration in the high-sulfur flue gas was reduced from 10 600 mg/m³ to less than 35 mg/m³, with a removal efficiency up to 99.89%. Based on the comparison between this wet desulfurization with red mud and with limestone-gypsum flue gas desulfurization process, it is found that the wet flue gas desulfurization process with red mud as desulfurizer can have the operation cost reduced by 20.05% for the treatment of same volume of flue gas with the same SO₂ concentration.

Key words: red mud; desulfurization; flue gas; limestone-gypsum desulfurization process

赤泥是精炼铝土矿产生的一种强碱性工业固体废弃物^[1]。因铝土矿品位、生产方法和技术水平的不同,每生产1 t氧化铝要排放1.2~1.8 t赤泥^[2-3]。随着我国氧化铝工业产量和进口铝土矿使用量逐年增加,每年产生的赤泥量越来越大。目前我国赤泥堆存量约16亿吨,且以每年0.9~1.2亿吨递增。我国赤泥综合

利用率不到10%^[4-5],目前仍缺乏能大量消纳赤泥并具有产业竞争力的关键技术。赤泥的主要处理方式仍是筑坝堆存,赤泥堆场给企业带来了巨大的经济负担,同时存在严重的环境与安全隐患。

我国能源需求不断上升,而煤炭使用量占一次性能源消费总量的65%^[6]。二氧化硫主要来源于燃煤

① 收稿日期: 2022-12-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1908802)

作者简介: 康泽双(1983—),男,河南信阳人,硕士,高级工程师,主要从事铝行业资源综合利用方面的研究。

通信作者: 田野(1994—),男,河南焦作人,硕士,工程师,主要从事环境治理及资源综合利用方面的研究。

电厂、工业锅炉、工业窑炉、交通工具及生活民用行业^[7]。燃煤是大气中二氧化硫的主要来源,占大气中二氧化硫总量的80%~90%。

赤泥为具有高碱性的固体废弃物,附碱含量高,含有CaO、Al₂O₃、Na₂O、Fe₂O₃等固硫成分;同时,赤泥粒度细小且比表面积大^[8],有较好的吸附性能,可加快化学反应速度和反应深度,符合脱硫过程中的粒度要求。根据赤泥特殊的物理化学性质,以其作为脱硫剂^[9],代替石灰石/石灰乳对烟气脱硫,不仅能大幅降低脱硫成本,而且还为赤泥的综合利用开辟了一条新途径,达到“以废治废、变废为宝、综合利用”的目的,带来良好的环境效益、经济效益和社会效益。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验原料为山西某氧化铝厂的拜耳法赤泥。采用MagiX(PANalytical)荧光分析仪分析了拜耳法赤泥的化学组成,结果如表1所示。

表1 拜耳法赤泥化学组成(质量分数) %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂
20.10	13.28	3.32	5.57	32.02	1.16	0.35	3.81

从表1可以看出,该拜耳法赤泥的主要化学成分为CaO、Al₂O₃和SiO₂,约占整个组分的65.40%,其次为Na₂O、TiO₂和Fe₂O₃,约占12.70%,此外,赤泥中还含有少量的MgO和K₂O,这些大部分为有效固硫成分。氧化铝生产过程中为降低碱耗,添加石灰量大,因此该赤泥的CaO含量是普通拜耳法赤泥的3~5倍,更有利于SO₂的吸收。

采用X'Pert PRO型X射线衍射仪测得赤泥的XRD衍射图谱如图1所示。

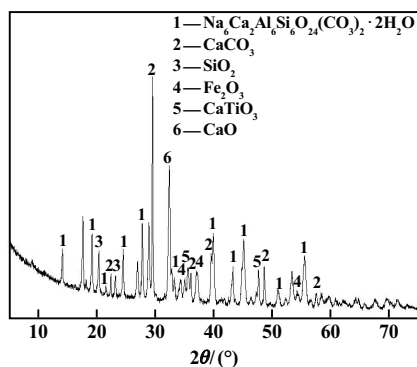


图1 拜耳法赤泥的XRD衍射图谱

由图1可以看出,拜耳法赤泥的矿物组成主要为

钙霞石($\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和方解石(CaCO_3),其次是石英(SiO_2)、赤铁矿(Fe_2O_3)和钙钛矿(CaTiO_3),以及少量的氧化钙(CaO)。此拜耳法赤泥中的方解石(CaCO_3)含量高,是吸收二氧化硫的有效成分,另外赤铁矿(Fe_2O_3)和氧化钙(CaO)也具有一定的吸硫能力。

1.2 试验方法

通过自制小型脱硫塔及模拟燃煤锅炉烟气气氛进行赤泥脱硫实验室试验,考察赤泥液固比、烟气温度、液气比、脱硫浆液pH值等因素对脱硫效率的影响。

1.3 测试方法

采用烟气分析仪实时测定进出口SO₂浓度。SO₂去除率计算公式为:

$$M = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_0 、 C_1 分别为进、出口SO₂浓度,mg/m³;M为脱硫效率,%。

2 赤泥脱硫实验室试验

2.1 液固比对脱硫效率的影响

保持烟气SO₂浓度5000 mg/m³、进塔气体总流量2.0 L/min、液气比5.0 L/m³以及烟气温度40℃,液固比对脱硫效率的影响如图2所示。

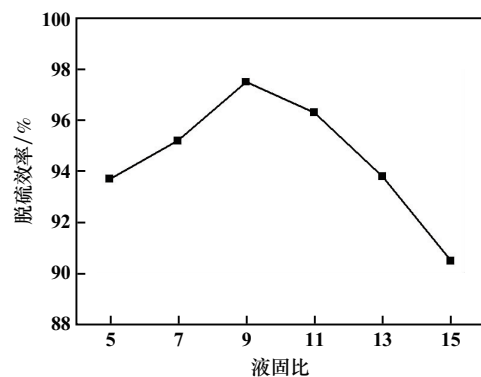


图2 液固比对脱硫效率的影响

由图2可知,随着液固比增加,脱硫效率先增大后减小。液固比较小时,随着液固比增大,浆液变稀,黏度减小,根据双模理论,此时SO₂的吸收受液膜控制,而黏度减小有利于液膜增强因子增加,反应速率增大,吸收效果会随着液固比增大而增大;液固比增加至9:1时,吸收效率达到最大值;继续增大液固比,浆液变得很稀,单位体积内可与烟气反应的有效成分减少,导致吸收效率降低。液固比过大,会延长脱硫周期,增大能耗;液固比过小,会使浆液黏度过大,塔内压降增加

且容易结垢,造成设备操作能力下降。因此,液固比9:1较合适。

2.2 烟气温度对脱硫效率的影响

赤泥浆液液固比9:1,其他条件不变,烟气温度对脱硫效率的影响如图3所示。

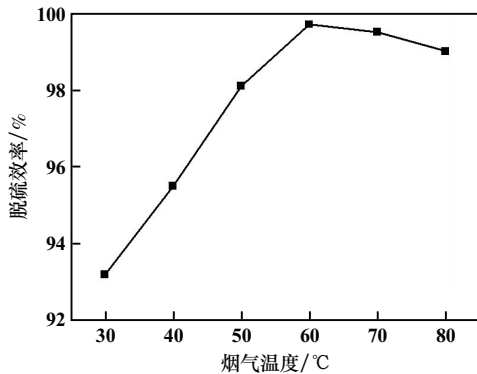
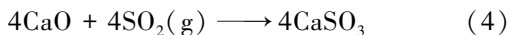
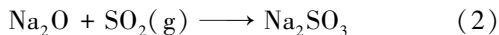


图3 烟气温度对脱硫效率的影响

从图3可知,随着烟气温度升高,SO₂脱除效率逐渐增大,这是因为温度升高,能加速下列反应的进行:



但烟气温度过高,SO₂气体溶解度减小,在溶液中的质量浓度降低,导致其利用率降低,尾气中SO₂浓度增大,脱硫效率会降低,并且升高温度会增大能耗,经济成本增加。适宜的烟气温度为60℃。

2.3 液气比对脱硫效率的影响

烟气温度60℃,其他条件不变,液气比对脱硫效率的影响如图4所示。

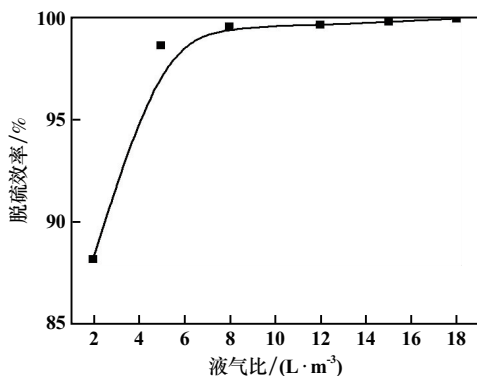


图4 液气比对脱硫效率的影响

从图4可以看出,赤泥浆液脱硫效率随液气比增加而增加。气体流量2.0 L/min时,液气比从2.0 L/m³增加到18.0 L/m³,脱硫效率由88.2%增加到99.9%。液气比增大意味着浆液循环量增大,而对于喷淋塔而言,浆液液滴比表面积与循环浆液量成正比。液滴比

表面积增加,液膜增强因子增大,总传质系数增加,脱硫效率增加。但在湿法脱硫系统中,液气比增大意味着喷淋塔内压力损失增加和风机能耗增大,设备投资和操作费用增加。从图4可看出,脱硫效率随着液气比的增大而增大,但液气比大于12 L/m³后,脱硫效率增加不明显。因此,液气比应控制在8.0~12.0 L/m³。

2.4 赤泥料浆 pH 值与脱硫时间的对应关系

通过单因素试验,得到SO₂浓度5 000 mg/m³时赤泥脱硫的优化条件为:进塔气体总流量2.0 L/min、赤泥浆液液固比9:1、烟气温度60℃、液气比8.0 L/m³。在此条件下进行试验,分析脱硫时间对赤泥料浆pH值的影响,以及赤泥料浆pH值对烟气脱硫效率的影响。赤泥料浆pH值与脱硫时间的对应关系如图5所示。料浆pH值随着脱硫时间延长不断下降。一开始pH值下降速度很快,随后降幅趋缓,直到pH=5.6后,pH值下降速度又开始加快,pH值低于4.6以后,曲线变得更加平缓,此时赤泥料浆已变成酸性,SO₂脱除效率极低。这是由于脱硫初期,主要是赤泥的附着碱与SO₂发生酸碱中和反应^[10],pH值下降极快;中间阶段,赤泥中的方解石参与脱硫反应,同时发生物理吸附和化学吸附,pH值下降较缓慢;pH值低于5.6后,物理吸附趋于饱和,主要靠化学吸附,pH值又开始快速下降;最后,物理吸附和化学吸附作用趋于饱和,pH值趋于稳定。

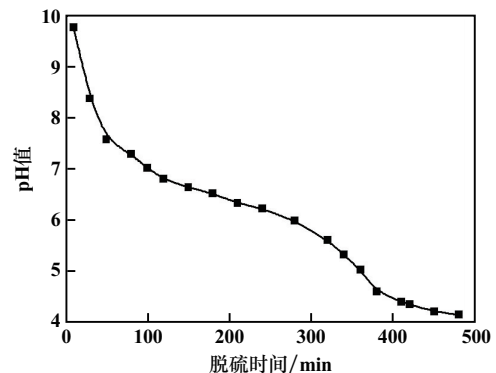


图5 赤泥料浆 pH 值与脱硫时间的对应关系

2.5 烟气脱硫效率与赤泥料浆 pH 值的对应关系

烟气脱硫效率与赤泥料浆pH值的对应关系如图6所示。赤泥pH值小于5.0时脱硫效率低(<90%),且pH值越低脱硫效率越低;赤泥料浆pH值大于5.6时,脱硫效率稳定在99%以上,吸收塔出口烟气可满足排放标准要求。这是由于赤泥料浆pH值大于5.6时,能同时发生物理吸附和化学吸附,赤泥具有极好的脱硫能力;pH值在4.6~5.6时,物理吸附作用变弱,主要依靠化学吸附,脱硫效率变低;pH值低于4.6,赤泥吸附

作用趋于饱和,脱硫效率急剧下降。因此,保持赤泥料浆 pH>5.6 可使脱硫效率高于 99%。

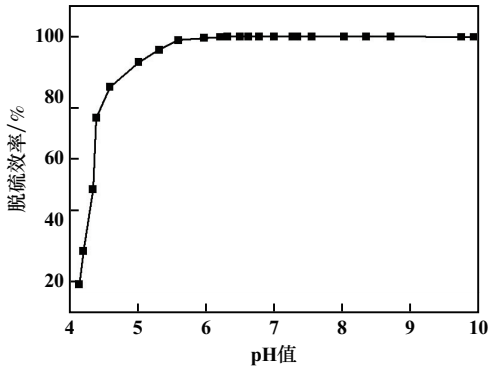


图6 脱硫效率与赤泥料浆 pH 值的对应关系

3 赤泥脱硫工业试验

3.1 燃煤锅炉烟气参数

在 75 t/h 燃煤锅炉上开展了赤泥烟气脱硫技术应用,燃煤锅炉烟气参数见表 2。

表 2 75 t/h 燃煤锅炉烟气参数

参数名称	单位	数值	
		低硫煤	高硫煤
进塔烟气温度	℃	95~98	95~107
含湿量	%	~6	~6
工况流量	m ³ /h	38 000~82 000	27 000~38 000
标干流量	m ³ /h	27 960~60 330	20 000~28 200
O ₂ 浓度	%	10.2	10.7
SO ₂ 浓度	mg/m ³	4 100~4 500	8 700~10 600
NO 浓度	mg/m ³	95~100	95~252
H ₂ S 浓度	mg/m ³	360~400	680~798

3.2 低硫烟气脱硫工业试验

利用赤泥对低硫烟气进行湿法脱硫,研究不同烟气量下赤泥对 SO₂ 和 H₂S 的脱除效率,结果见表 3。试验条件为:进塔烟气温度 98 ℃,赤泥浆液浓度 13.6%,开 2 台循环泵,总流量为 240 m³/h,初始赤泥浆液 pH 值为 8.92,浆液温度 29.1 ℃。

表 3 不同烟气量下赤泥对低硫烟气的脱硫效果

烟气量/ (m ³ ·h ⁻¹)	液气比/ (L·m ⁻³)	出塔口浓度/(mg·m ⁻³)		出塔烟气 温度/℃	脱硫效率/%	
		SO ₂	H ₂ S		SO ₂	H ₂ S
38 000	6.32	0~13	0	33	99.84	100.00
55 000	4.36	0~13	0	38	99.84	100.00
82 000	2.93	9~17	1~6	38	99.68	99.03

随着烟气量增加,SO₂ 和 H₂S 脱除效率逐渐降低。在此工况条件下,在满足 SO₂ 浓度低于 35 mg/m³ 排放

浓度下,适宜的反应液气比为 2.93 L/m³,对应的烟气处理量为 82 000 m³/h,此时 SO₂ 脱除效率为 99.68%,H₂S 脱除效率为 99.03%。

3.3 高硫烟气脱硫工业试验

采用赤泥对高硫烟气进行脱硫,研究不同工况烟气量下赤泥对 SO₂ 和 H₂S 的脱除效率以及赤泥浆液浓度对脱硫效果的影响,结果如表 4 所示。试验条件为:赤泥浆液浓度 7.60%~14.78%,初始赤泥浆液 pH 值 10.2~11.8,开 2 台循环泵,总流量 240 m³/h。

表 4 高硫烟气不同烟气量下的脱硫效果

烟气量/ (m ³ ·h ⁻¹)	液气比/ (L·m ⁻³)	出塔口浓度/(mg·m ⁻³)		出塔烟气 温度/℃	脱硫效率/%		浆液 浓度/%
		SO ₂	H ₂ S		SO ₂	H ₂ S	
27 000	8.89	0~22	0~8	36	99.89	99.46	14.78
31 000	7.74	43~85	7~10	35	99.36	98.87	10.77
31 000	7.74	11~28	2~10	35	99.44	99.03	12.46
35 000	6.86	180~300	22~31	33	97.60	96.67	10.77
38 000	6.32	280~370	30~42	36	96.75	95.20	7.60

通过高硫烟气脱硫工业试验可知:

1) 在满足 SO₂ 浓度低于 35 mg/m³ 排放浓度下,适宜的液气比为 8.89 L/m³,SO₂ 浓度从 10 000 mg/m³ 降到 22 mg/m³ 以下,脱除效率 99.89%。但随着烟气量增加,在循环泵额定流量情况下,脱硫塔内液气比下降,导致脱硫效率降低。

2) 同等烟气量状况下,随着赤泥浆液浓度升高,浆液中所含有效脱硫成分增多,脱硫效率随之增加。但考虑到过高赤泥浆液浓度会使烟气含尘量增加以及影响循环泵和搅拌浆正常运行,浆液浓度应控制在 10%~13%。

3.4 经济分析

以烟气量 50 000 m³/h,SO₂ 初始浓度 3 000 mg/m³ 为例,分别采用赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫,技术参数对比见表 5。

表 5 赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫技术参数对比

参数名称	单位	数值	
		赤泥湿法脱硫	石灰石石膏法脱硫
烟气量	m ³ /h	50 000	50 000
SO ₂ 初始浓度	mg/Nm ³	3 000	3 000
SO ₂ 排放浓度	mg/Nm ³	35	35
SO ₂ 脱除效率	%	98.83	98.83
脱硫剂消耗量	kg/h	988.33	280.69
液固比	kg/kg	9	6~9
脱硫塔流速	m/s	2.8~3.2	2.8~3.2
液气比	L/m ³	8~10	14~18
运行电耗	kW·h	350	550
水耗	t/h	1.5	1.5

技术经济分析中,赤泥原料暂不计成本(不含运输),石灰石、电、水单价分别按 500 元/t、0.5 元/t、3 元/t 计算,赤泥脱硫副产物按一般固体废弃物计不考虑经济效益,石灰石石膏法脱硫副产物石膏按 20 元/t 计,采用赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫技术运行成本对比见表 6。

表 6 赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫运行成本对比

名称	单位	赤泥湿法脱硫	石灰石石膏法脱硫	备注
脱硫剂消耗量	kg/h	988.33	280.69	
脱硫剂单价	元/t	0.00	500.00	
脱硫剂总价	元/h	0.00	0.01	
运行电耗	kW·h	420	550	
电价	元/t	0.50	0.50	
电总价	元/h	210.00	275.00	
水耗	t/h	1.8	1.5	
水价	元/t	3.00	3.00	
水总价	元/h	5.40	4.50	
脱硫副产物	kg/h	1 166.23	421.04	
脱硫副产物单价	元/t	0.00	20.00	
脱硫副产物总价	元/h	0.00	-8.42	效益减冲
合计	元/h	215.40	271.09	

从表 5~6 对比分析可以发现,相同的烟气量及 SO₂ 指标情况下,采用赤泥作为湿法脱硫剂,液气比、运行电耗比石灰石石膏法低,但赤泥用量比石灰石用量大。但赤泥就地取材,因此赤泥脱硫整体运行成本比石灰石石膏法低约 20.05%。

4 结 论

1) 通过赤泥脱硫实验室试验,获得 SO₂ 浓度 5 000 mg/m³ 时赤泥用于烟气湿法脱硫的优化条件为:液固比 9:1、烟气温度 60 ℃、液气比 8.0 L/m³、脱硫过程中保证赤泥料浆 pH>5.6,此时脱硫效率达 99% 以上,烟气 SO₂ 浓度下降至 35 mg/m³ 以下,满足超低

排放标准要求。

2) 通过在 75 t/h 燃煤锅炉上进行工业试验,采用赤泥处理低硫烟气,当液气比 2.93 L/m³ 时,SO₂ 浓度从 4 800 mg/m³ 下降到 30 mg/m³ 以下,脱除效率 99.68%;处理高硫烟气时,当液气比 8.89 L/m³ 时,SO₂ 浓度从 10 600 mg/m³ 降到 22 mg/m³ 以下,脱除效率 99.89%。

3) 通过赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫运行成本对比,相同的烟气量及 SO₂ 指标下,赤泥脱硫运行成本比石灰石石膏法低约 20.05%。

参考文献:

- [1] 刘 钦,周新涛,黄 静,等. 赤泥吸附重金属离子性能及其机理研究进展[J]. 化工进展, 2021,40(6):3455-3465.
- [2] 毛 润,张鹏飞,胡超杰,等. 拜耳法赤泥磁化焙烧理论与实践问题探讨[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):38-42.
- [3] Kobya M, Oncel M S, Demirbas E, et al. The application of electro-coagulation process for treatment of the red mud dam wastewater from Bayer's process[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014,2(4):2211-2220.
- [4] 李 彬,张宝华,宁 平,等. 赤泥资源化利用和安全处理现状与展望[J]. 化工进展, 2018,37(2):714-723.
- [5] 张颖异,徐洪军,程相利,等. 高铁型铝土矿和高铁赤泥的综合利用[J]. 矿业研究与开发, 2015,35(6):30-35.
- [6] 于 颖. 基于 5G 互联网的高可靠性采煤机通信系统研究与展望[J]. 智能矿山, 2022,3(4):61-66.
- [7] 李建国,李运姣,曹新龙,等. 天然氧化锰矿烟气脱硫机理研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(5):79-83.
- [8] 叶 楠. 拜耳法赤泥活化预处理制备地聚物及形成强度机理研究[D]. 武汉:华中科技大学环境科学与工程学院, 2016.
- [9] 雷小丽,吴幼娥,曾 伟,等. 无机添加剂改性对赤泥脱硫的影响[J]. 环境科学与技术, 2021,44(5):124-131.
- [10] 张腾飞,康泽双,刘中凯,等. 氧化铝厂赤泥制备脱硫剂及其脱硫性能研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):89-92.

引用本文: 康泽双,田野,刘中凯,等. 赤泥用于烟气湿法脱硫技术研究及工业试验[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):110-114.

(上接第 109 页)

- [10] 吴颖超,杜进桥,田 杰,等. 废旧磷酸铁锂正极材料的硫酸熟化-水浸工艺研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(5):116-120.
- [11] Alexandru S, Jack J, Vi K S. Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries[J]. Procedia CIRP, 2015,29(C):752-757.
- [12] FAN E, LI L, ZHANG X, et al. Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-Ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018,6(8):11029-11035.
- [13] QIN X, YANG G, CAI F, et al. Recovery and Reuse of Spent LiFe-

PO₄ Batteries[J]. Journal of New Materials For Electrochemical Systems, 2019,22(3):119-124.

- [14] 付中梦,巩勤学,王 杜,等. 从废旧磷酸铁锂正极片中回收铁、锂[J]. 矿冶, 2020,29(5):104-107.
- [15] 姚送送,吴国庆,王 浩,等. 磷酸铁锂电池粉选择性提锂工艺[J]. 电池, 2021,51(5):538-541.

引用本文: 刘孟杰,范广新,尹金佩,等. 从废旧磷酸铁锂中选择性提锂制备碳酸锂的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):106-109.