



基于响应面的粉煤灰湿法脱硫条件优化与机理

鞠恺 刘颖 李新 任武昂 鱼郑 唐仁龙 金鹏康 孙丽萍

引用本文:

鞠恺, 刘颖, 李新, 等. 基于响应面的粉煤灰湿法脱硫条件优化与机理[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(5): 407–422.

JU Kai, LIU Ying, LI Xin. Optimization and mechanism of wet desulfurization with fly ash based on response surface[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(5): 407–422.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0351>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

脱硫废水固化体力学特性研究

Study on mechanical properties of solidified body of desulfurization wastewater

煤炭科学技术. 2022, 50(11): 230–235 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/826b4227-8b8c-4944-831a-85ddc42b4a13>

粉煤灰基膏体充填脱氨方法研究综述

A review of fly ash-based paste filling deamination methods

煤炭科学技术. 2023, 51(6): 265–274 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0552>

粉煤灰基防渗注浆材料配比优选及其性能试验研究

Study on ratio optimization and performance test of fly ash-based impermeable grouting materials

煤炭科学技术. 2022, 50(9): 230–239 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/85097874-4e3c-434f-92df-acf35a50101a>

基于矿化反应过程三阶段划分的粉煤灰高效矿化方法研究

Study on efficient mineralization method of fly ash based on three-stage division in reaction process

煤炭科学技术. 2024, 52(6): 253–260 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0151>

生物柴油捕收剂强化粉煤灰浮选脱炭试验研究

Experimental study on biodiesel collector enhanced coal fly ash flotation decarbonization

煤炭科学技术. 2023, 51(S2): 336–343 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0190>

水泥粉煤灰基矽石胶结充填体破坏特征及强度形成机制

Failure characteristics and strength formation mechanism of cement-fly ash based cemented gangue backfill

煤炭科学技术. 2024, 52(5): 36–45 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0794>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

鞠 恺, 刘 颖, 李 新, 等. 基于响应面的粉煤灰湿法脱硫条件优化与机理[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(5): 407–422.
JU Kai, LIU Ying, LI Xin, *et al.* Optimization and mechanism of wet desulfurization with fly ash based on response surface[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(5): 407–422.

基于响应面的粉煤灰湿法脱硫条件优化与机理

鞠 恺¹, 刘 颖¹, 李 新², 任武昂¹, 鱼 郑^{1,3}, 唐仁龙⁴, 金鹏康⁵, 孙丽萍⁶

(1. 西安科技大学 建筑与土木工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西彬长矿业集团发电公司, 陕西 咸阳 712000; 3. 隆基乐业光伏科技(西咸新区)有限公司, 陕西 西安 712000; 4. 西安科技大学 能源学院, 陕西 西安 710054; 5. 西安交通大学 人居与环境工程学院, 陕西 西安 710049; 6. 陕西省现代建筑设计研究院有限公司, 陕西 西安 710024)

摘 要:为考察粉煤灰作为脱硫剂的脱硫效果与机理, 采用单因素试验与响应面法对参数粉煤灰浆液固液质量比、SO₂ 体积分数、气体流量进行分析, 并结合 X 射线荧光光谱、扫描电镜等手段探索粉煤灰湿法脱硫的反应机理。结果表明: 在一定范围内, 提高固液质量比可以通过升高 pH 的方式来提升穿透时间、SO₂ 总吸附量与单位粉煤灰浆液吸附 SO₂ 量, 但当固液质量比超过 1 : 1 后会出现穿透时间与 SO₂ 吸附量下降的现象。随着 SO₂ 体积分数增加, 粉煤灰浆液对 SO₂ 的吸附量呈现先升高后降低的趋势, SO₂ 体积分数为 750×10⁻⁶ 时取得最大吸附量 64.35 mg, 高 SO₂ 体积分数能显著降低穿透时间。提升气体流量, 穿透时间、SO₂ 总吸附量与单位质量粉煤灰浆液吸附 SO₂ 量均有所降低。以 A、B、C 分别表示因素固液质量比、SO₂ 体积分数和气体流量, AB、AC、BC 分别表示其是交互项进行响应面分析, 结果显示: 影响穿透时间因素的主次顺序为 C、B、A、BC、AC、AB; 影响 SO₂ 总吸附量因素的主次顺序为 B、A、C、AB、BC、AC; 影响单位质量粉煤灰浆液吸附 SO₂ 量因素的主次顺序为 A、B、C、AB、AC、BC。最佳脱硫工艺条件为固液质量比为 0.87、SO₂ 体积分数为 472×10⁻⁶、气体流量为 1 500 mL/min。对脱硫前后粉煤灰的 XRF 和 SEM 分析显示: 脱硫后粉煤灰硫氧化物含量显著增多, 原表面板状 Ca(OH)₂ 生成了块状和针棒状物的 CaSO₄·2H₂O 和 CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O。可能的脱硫机理为: 粉煤灰在水中溶出大量 Ca²⁺ 和 OH⁻。SiO₂ 和 Al₂O₃ 在强碱条件下与 Ca(OH)₂ 反应, 生成水化硅酸钙、水化铝酸钙等胶凝物质(C-S-H 和 C-A-H 凝胶)。当含硫烟气通入粉煤灰浆液中, SO₂ 转移至液相, 形成 H⁺, HSO₃⁻ 和 SO₃²⁻, H⁺ 与粉煤灰浆液反应, 使粉煤灰中含有的 Ca²⁺、Fe³⁺ 等元素浸出并催化氧化溶解于粉煤灰浆液中的 SO₂ 气体, 生成 H₂SO₄ 与 CaSO₄, CaSO₄ 与浆液中水分子结合后以 CaSO₄·2H₂O 形式析出。

关键词: 粉煤灰; 湿法脱硫; 固液质量比; 响应面分析; 脱硫机理

中图分类号: TP028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2025)05-0407-16

Optimization and mechanism of wet desulfurization with fly ash based on response surface

JU Kai¹, LIU Ying¹, LI Xin², REN Wuang¹, YU Zheng^{1,3}, TANG Renlong⁴, JIN Pengkang⁵, SUN Liping⁶

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Shaanxi Binchang Mining Group Power Generation Company, Xianyang 712000, China; 3. LONGi Solar Technology (Xixian New Area) Co., Ltd, Xi'an 712000, China; 4. School of Energy, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 5. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 6. Shaanxi Modern Construction Design Institute, Xi'an 710024, China)

收稿日期: 2024-03-21

策划编辑: 黄小雨

责任编辑: 黄小雨

DOI: 10.12438/cst.2024-0351

基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2024SF-YBXM-594); 西安科技大学培育基金资助项目(201724); 西安科技大学博士(后)启动基金资助项目(2018QDJ005)

作者简介: 鞠 恺(1985—), 男, 陕西西安人, 讲师, 博士。E-mail: 640674269@qq.com

通讯作者: 任武昂(1986—), 男, 陕西西安人, 副教授, 博士。E-mail: wangren004479@xust.edu.cn

Abstract: To investigate the desulfurization effect and mechanism of fly ash as a desulfurized, single factor experiment and response surface method were used to analyze the parameters of ash slurry solid-liquid mass ratio, SO_2 volume fraction, and gas flow rate, and the reaction mechanism of fly ash wet desulfurization was investigated by X-ray fluorescence spectroscopy and scanning electron microscopy. The results show that within a certain range, increasing the solid-liquid ratio can increase the penetration time, the total adsorption capacity of SO_2 , and the adsorption capacity of SO_2 per unit of fly ash slurry by increasing the pH. However, when the solid-liquid ratio exceeds 1 : 1, the penetration time and adsorption capacity of SO_2 will decrease. With the increase in SO_2 volume fraction, the adsorption capacity of fly ash slurry to SO_2 first increased and then decreased. When the SO_2 volume fraction was 750×10^{-6} , the maximum adsorption capacity was 64.35 mg. High SO_2 volume fraction can significantly reduce the penetration time. With the increase of the gas flow rate, the penetration time, the total adsorption amount of SO_2 , and the adsorption amount of SO_2 per unit mass of fly ash slurry decreased. The results of response surface analysis are shown by denoting the three factors of solid-liquid ratio, SO_2 concentration and gas flow rate as A , B and C , respectively, and their interaction terms as AB , AC and BC , respectively: the primary and secondary order of the factors affecting the penetration time were C , B , A , BC , AC , and AB . The primary and secondary order of the factors affecting the total adsorption capacity of SO_2 is B , A , C , AB , BC and AC . The primary and secondary order of factors affecting the adsorption of SO_2 per unit mass of fly ash slurry is A , B , C , AB , AC and BC . The optimum desulphurisation process conditions are as follows: the solid/liquid ratio is 0.87, the SO_2 volume fraction is 472×10^{-6} and the gas flow rate is 1 500 mL/min. XRF and SEM analysis of fly ash before and after desulfurization show that the sulfur oxide content of fly ash after desulfurization increases significantly, and the original surface plate $\text{Ca}(\text{OH})_2$ forms $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ in bulk and rod. The possible desulfurization mechanism is that fly ash dissolves a large amount of Ca^{2+} and OH^- in water. SiO_2 and Al_2O_3 react with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under strong alkaline conditions to form cementitious materials such as hydrated calcium silicate and hydrated calcium aluminate (C-S-H and C-A-H gels). When the sulfur-containing flue gas passes into the fly ash slurry, SO_2 is transferred to the liquid phase, forming H^+ , HSO_3^- and SO_3^{2-} , and H^+ reacts with the fly ash slurry, leaching Ca^{2+} , Fe^{3+} and other elements contained in the fly ash and catalyzing oxidation of SO_2 gas dissolved in the fly ash slurry to produce H_2SO_4 and CaSO_4 . After combining with water molecules in the slurry, CaSO_4 was precipitated in the form of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Key words: fly ash; wet desulfurization; solid-liquid mass ratio; response surface analysis; desulfurization mechanism

0 引 言

粉煤灰作为一种工业固废,每年的生产量巨大,其主要产生于电力、热力生产等行业^[1],长期大量堆积,不仅会造成土地资源的浪费,而且还会造成环境污染^[2]。因此,粉煤灰如何合理、有效处置的问题日益得到了广泛关注。粉煤灰的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 ,内部具有大量多孔物质,比表面积比较大,是很好的脱硫与吸附材料^[3]。传统湿法烟气脱硫工艺中常以石灰石为脱硫剂,成本较高且还会产生大量废渣和废液,易造成二次污染^[4]。有研究显示:粉煤灰可以替代石灰石作为脱硫剂进行烟气脱硫。由于电厂粉煤灰量大,将粉煤灰就地用于烟气脱硫不仅能节约成本,还是实现“以废治废”的有效途径^[5]。程水源等^[6]探究了火电厂采用 pH 为 10.0 ~ 10.5 的粉煤灰水对 SO_2 的吸收效果,并比较了氢氧化钠、氢氧化钙吸收液和电厂粉煤灰水在同样 pH 下对 SO_2 的去除效果。结果表明:与其他 2 种吸收溶液相比,粉煤灰浆液的脱硫效果最为显著,脱硫率为 65.5%。孙佩石等^[7]研究发现,褐煤粉煤灰富含碱性物质,是一种性价比较高的低浓度二氧化硫吸收剂,只需控制脱硫浆液 pH 大于 6,就可实现粉煤灰对低 SO_2 体积分数的脱除效率达到 99% 以上,得到优良的脱硫

效果。郭晨夫^[8]使用改性粉煤灰对含硫废水进行脱硫试验后,发现改性粉煤灰比传统常规工艺节约了 400 元/d 的脱硫成本。尽管如此,当前对粉煤灰湿法脱硫的研究大多只考虑了单一因素的影响,而忽略各因素间的交互作用,且粉煤灰湿法脱硫机理尚未得到进一步研究。

粉煤灰脱硫的影响因素很多,比如粉煤灰的粒度、固液质量比、气体流量、 SO_2 体积分数、钙硫比、吸收温度、气液比等^[9-11]。参阅相关文献后发现在试验中主要研究、反应条件容易控制且较为重要的影响因素是固液质量比、 SO_2 体积分数和气体流量^[12-14]。因此,本试验以粉煤灰浆液作为脱硫剂,模拟湿法烟气脱硫,研究了这三者交互作用对粉煤灰脱硫性能的影响。在单因素试验基础上,利用响应面 (Box-Behnken Design, BBD) 分析作为工具,以穿透时间、 SO_2 吸附量与单位粉煤灰浆液对 SO_2 的吸附量为响应值,考察各因素及其交互作用对粉煤灰脱硫的影响。通过模型得到粉煤灰湿法脱硫的最佳脱硫效果及工况条件。进一步地,结合 XRF 和 SEM 测试分析验证与对比脱硫前后粉煤灰的化学成分和物理性质,探究了粉煤灰脱硫机理,以期后续为粉煤灰湿法脱硫提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与主要仪器

试验选用陕西某燃煤电厂产生的粉煤灰作为原料,其主要化学成分见表 1。粉煤灰中 SiO_2 、 Al_2O_3

和 CaO 含量分别为 40.66%、21.74% 和 16.16%,表明该粉煤灰属于活性较大的高钙粉煤灰。

主要仪器为: EN3 型烟气分析仪; DT 系列电子天平; 78-1 型磁力搅拌器; CS 系列气体质量流量计等。

表 1 粉煤灰化学组成及质量分数

Table 1 Chemical composition and mass fraction of fly ash

化学组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	Other
质量分数/%	40.66	21.74	12.35	16.16	1.73	3.26	0.92	1.26	0.96	0.96

1.2 试验方法

1.2.1 试验装置与测定步骤

试验装置由供气系统(气体钢瓶、气体混合罐)、吸收系统(吸收瓶、磁力搅拌器)和检测系统(烟气分析仪)3部分组成,如图 1 所示。试验模拟烟气由 SO_2 、 O_2 和 N_2 混合形成。气体流量由减压阀和气体流量计控制。通过控制流量来调节烟气中所需的气体体积分数。模拟烟气经混合罐混合后进入吸收瓶,再经吸收瓶过滤后进入烟气分析仪检测其成分。

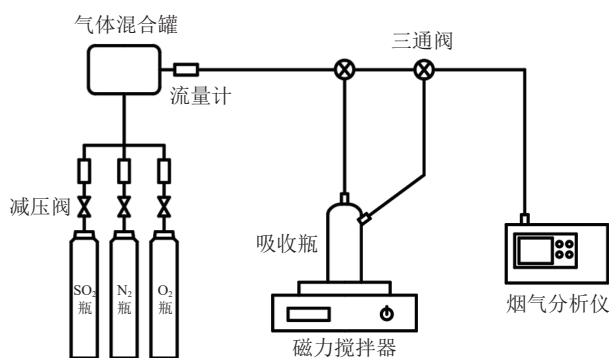


图 1 脱硫实验流程

Fig.1 Desulfurization experiment process

试验开始后将粉煤灰与水以固液质量比为 1/10、1/5、1/2、1/1、3/2 混合形成不同浓度的脱硫浆液,调节三通阀使模拟烟气进入检测系统的管路。打开气瓶阀通入 SO_2 、 O_2 和 N_2 , 调节流量计使气体体积分数达到实验所需气速时进入混合罐中混合均匀。然后切换三通阀, 打开脱硫管路, 利用烟气分析仪检测, 直至达到实验所需的 SO_2 体积分数且稳定不变后计算脱除率。依次关掉气体钢瓶总阀, 减压阀, 流量计, 并收集浆液以用于后续实验。改变条件, 重复上述试验步骤, 取得其他数据, 按照式 (1)、式 (2) 与式 (3) 分别计算脱硫效率、 SO_2 吸附量与单位质量粉煤灰浆液吸收 SO_2 质量。

1.2.2 脱硫性能测定

1) 粉煤灰湿法脱硫效率:

$$\eta = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为烟气中排放 SO_2 体积分数降低的程度, %; C_{in} 为烟气中原始 SO_2 的体积分数, 10^{-6} ; C_{out} 为处理后烟气中 SO_2 的体积分数, 10^{-6} 。

2) SO_2 吸附量的计算:

$$Q = \int_0^t \frac{C_{\text{in}} \times 2.62}{10^6} V \eta dt \quad (2)$$

式中: Q 为粉煤灰浆液所吸收烟气中 SO_2 总质量, mg; V 为通入粉煤灰中的气体流量, mL/min; t 为反应时间, min; 2.62 为在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、 1.01×10^5 Pa 下体积分数为 10^{-6} 的 SO_2 质量浓度为 2.62 mg/ m^3 。

3) 单位质量粉煤灰浆液吸收 SO_2 质量:

$$q = \frac{Q}{m} \quad (3)$$

式中: q 为单位质量粉煤灰浆液所吸收烟气中 SO_2 质量, g; Q 为粉煤灰浆液所吸收烟气中 SO_2 的总质量, mg; m 为粉煤灰浆液的质量, g。

4) 穿透时间: 在本研究中, 以出口烟气中 SO_2 体积分分数达到 13×10^{-6} 的时间作为穿透时间的定义。穿透时间的大小在一定程度上反映了粉煤灰浆液的脱硫性能。按照我国发展改革委发布的节能减排行动计划中对燃煤发电机组 SO_2 排放限值为 35 mg/ m^3 (体积分分数约为 13×10^{-6})^[15]。

1.2.3 单因素探索试验

为通过响应面法来优化粉煤灰湿法脱硫工艺条件, 以固液质量比、 SO_2 体积分分数、气体流量为控制变量考察其对粉煤灰脱硫效果的影响。之后选取各影响因素作用最佳范围进行响应面实验, 具体实验设计见表 2。

1.2.4 响应面优化试验

在单因素实验确定最优条件的基础上, 以穿透时间、 SO_2 吸附量与单位质量粉煤灰浆液吸收 SO_2 的质量为响应值, 利用 BBD 模型设计试验。试验因素与水平见表 3。

表 2 粉煤灰湿法脱硫单因素实验设计
Table 2 Single factor experimental design for wet desulfurization of fly ash

试验序号	试验目的	固液质量比	SO ₂ 体积分数/10 ⁻⁶	气体流量/(mL·min ⁻¹)
1	固液质量比对脱硫效果影响	1/10	500	2 000
2		1/5	500	2 000
3		1/2	500	2 000
4		1/1	500	2 000
5		3/2	500	2 000
6	SO ₂ 体积分数对脱硫效果影响	1/10	250	2 000
7		1/10	500	2 000
8		1/10	750	2 000
9		1/10	1 000	2 000
10		1/10	1 500	2 000
11	气体流量对脱硫效果影响	1/10	500	1 500
12		1/10	500	1 750
13		1/10	500	2 000
14		1/10	500	2 250
15		1/10	500	2 500

表 3 响应面分析试验设计
Table 3 Response surface analysis experimental design

因素及其编码		水平		
		-1	0	1
固液质量比	A	1/2	1/1	3/2
SO ₂ 体积分数/10 ⁻⁶	B	250	500	750
气体流量/(mL·min ⁻¹)	C	1 500	1 750	2 000

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 固液质量比对脱硫效率影响

调整粉煤灰浆液固液质量比梯度依次为 1/10、1/5、1/2、1/1 和 3/2, 在 SO₂ 体积分数为 500×10⁻⁶, 气体流量为 2 000 mL/min 的条件下考察固液质量比对脱硫效果的影响, 结果如图 2—图 4 所示。随着粉煤灰浆液固液质量比的增大, 穿透时间呈现出先升后降的趋势。当固液质量比从 1/10 增加到 1/1 时, 穿透时间由 1 120 s 增加至 11 770 s, 进一步当固液质量比增加到 3/2 时, 穿透时间反降至 5 455 s。类似地, 随着粉煤灰浆液固液质量比升高, SO₂ 总吸附量出现同样的趋势, 且在固液质量比为 1/1 时取得最大值 492.56 mg, 而单位粉煤灰浆液的 SO₂ 吸附量随固液质量比的增加而逐渐降低, 得到最大值 44.22 mg/g。

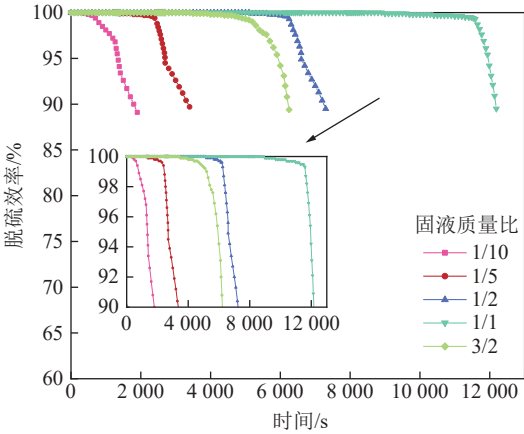


图 2 不同固液质量比对粉煤灰脱硫效率的影响
Fig.2 Effect of different solid-liquid ratios on desulfurization efficiency of fly ash

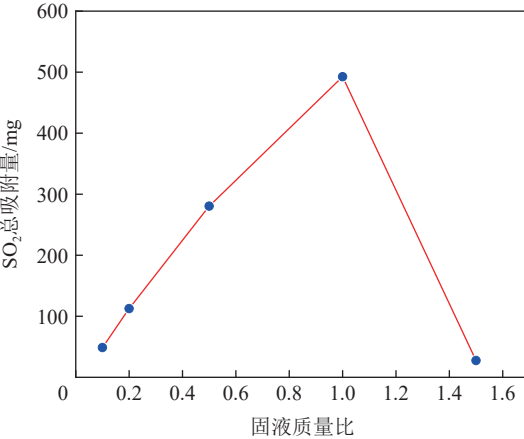


图 3 不同固液质量比条件下粉煤灰吸附 SO₂ 总量
Fig.3 Total amount of SO₂ absorbed by fly ash under different solid-liquid ratios

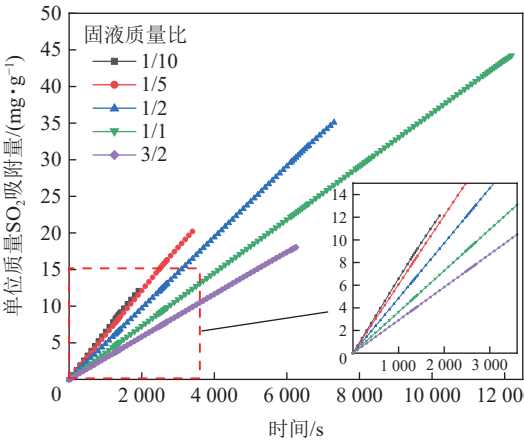
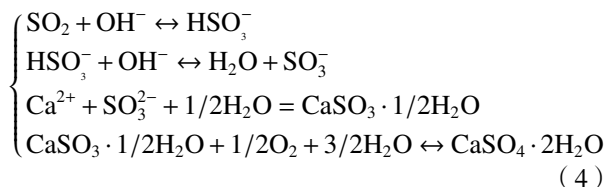


图 4 不同固液质量比对单位质量粉煤灰浆液吸附 SO₂ 量的影响
Fig.4 Effect of different solid liquid ratios on the amount of SO₂ adsorbed by unit mass fly ash slurry

上述现象可能是：随着固液质量比增加，粉煤灰浆液中含有的碱性物质成分越多，使得浆液 pH 升高，溶解于水中的 Ca^{2+} 浓度升高有利于与 SO_2 接触反应，提高了脱硫效率，其 Ca^{2+} 促进脱硫的反应方程式如式 (4) 所示：



为验证上述观点，测定不同固液质量比条件下的 pH，结果如图 5 所示：当固液质量比从 1/10 增到 1/1 时，随着溶解碱份的量越多，pH 不断升高，导致持续脱硫时间与穿透时间变长^[16]。当固液质量比增加到 3/2 时，pH 开始下降，变化趋势与图 3 相似。分析认为：随着固液质量比的增大，粉煤灰的含量持续增加，且水量降低，水中可溶解的粉煤灰达到饱和，尽管粉煤灰的量在增加，但不能完全溶于水中，液相中的 Ca^{2+} 浓度不变甚至减小，不能和 SO_2 充分接触反应^[17]。此时，对 SO_2 的吸收由酸碱中和与氧化反应转变为物理吸附与化学吸收相结合，导致高固液质量比条件下脱硫效率下降、穿透时间也随之降低，粉煤灰吸收 SO_2 总量也开始下降^[10-11]。

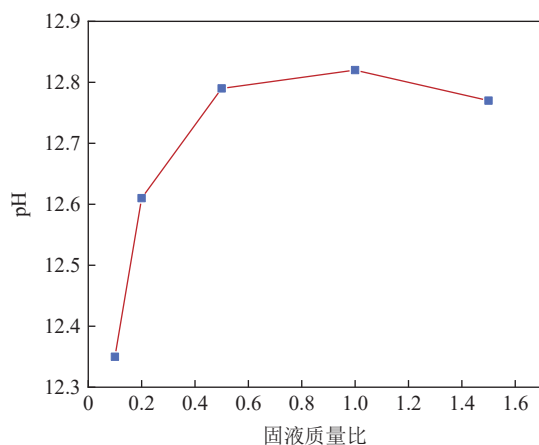


图 5 不同固液质量比对粉煤灰浆液 pH 的影响

Fig.5 Effect of different solid-liquid ratios on the pH of fly ash slurry

2.1.2 SO_2 体积分数对脱硫效率影响

在固液质量比为 1/10，气体流量为 2 000 mL/min 的条件下，将 SO_2 体积分数梯度依次调整为 250×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 750×10^{-6} 、 $1\,000 \times 10^{-6}$ 、 $1\,500 \times 10^{-6}$ ，考察 SO_2 体积分数对脱硫效果影响，结果如图 6 所示。随着 SO_2 体积分数升高，浆液的穿透时间分别为 2 090、1 320、935、660、345 s。当 SO_2 体积分数增至 $1\,500 \times 10^{-6}$ 时，穿透时间下降了 83%，表明 SO_2 体积分数对穿透时间影响十分显著。分析其原因可

能为：高 SO_2 体积分数条件下， SO_2 分子扩散能力加强，导致粉煤灰颗粒的吸附位迅速被占据，同时使液相中 OH^- 消耗速率增加，pH 降低，按照离子水合平衡定律，pH 越低 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀越少，可溶性 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 离子质量浓度越高^[16]，进而加速粉煤灰中碱性物质 Ca^{2+} 的析出，生成的脱硫产物 CaSO_4 会快速堵塞孔隙，造成二氧化硫扩散困难，不利于脱除 SO_2 ^[18]。张东平等^[16] 研究表明 pH 的降低加快了 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 离子的浸出速率且可溶出的钙镁碱份 (Ca^{2+} 沉淀物的质量分数) 的溶出量增加。此外，由于改性粉煤灰对二氧化硫的吸附处于一个动态平衡阶段，分子间的引力作用相对较弱，气体浓度过大会导致气体分子的解吸量也相对增大，减弱了吸附效果^[19]。 SO_2 体积分数升高还导致其与脱硫浆液的接触时间缩短，使脱硫效果变差^[20]。

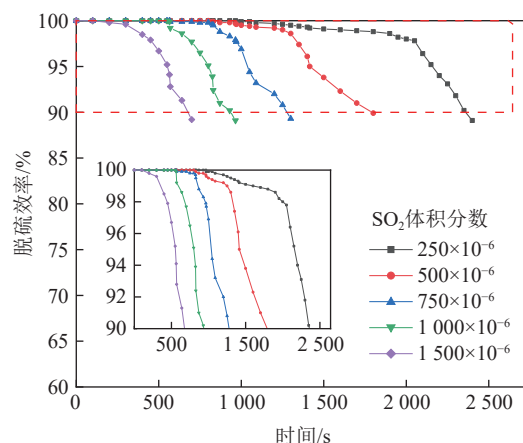


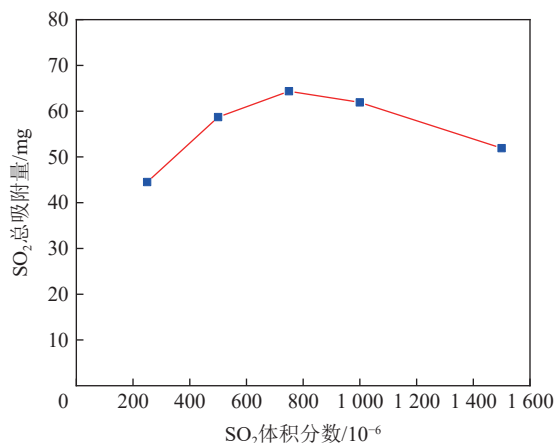
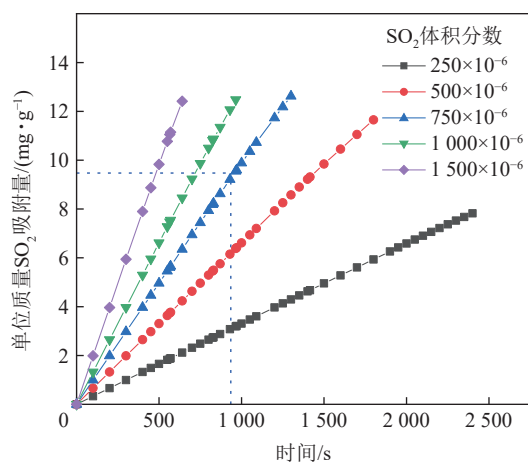
图 6 不同 SO_2 体积分数对粉煤灰脱硫效率的影响

Fig.6 The effect of different SO_2 volume fraction on the desulfurization efficiency of fly ash

由图 7 可知，随着 SO_2 体积分数的增加，粉煤灰浆液对 SO_2 的吸附量呈现先升后降的趋势， SO_2 体积分数为 750×10^{-6} 时取得最大吸附量 64.35 mg。这可能是因为：当 SO_2 体积分数较低时，体积分数升高会增加吸收过程中的传质能力，使液相对 SO_2 吸收速度加快^[21]；当 SO_2 体积分数增加到 750×10^{-6} 时，粉煤灰浆液的吸附速率增加使其极易达到饱和状态，反而使脱硫效果下降^[18]。由于低 SO_2 体积分数粉煤灰浆液长时间保持较高的脱硫效率，所以当 SO_2 体积分数为 750×10^{-6} 时，穿透时间为 935 s，单位质量粉煤灰浆液吸附 SO_2 最大值达到 9.75 mg/g，结果如图 8 所示。

2.1.3 气体流量对脱硫效率影响

在 SO_2 体积分数为 500×10^{-6} ，固液质量比为 1/10 的条件下，将气体流量梯度依次调整为 1 500、1 750、2 000、2 250、2 500 mL/min，考察气体流量对

图 7 不同 SO_2 体积分数下粉煤灰吸附 SO_2 总量Fig.7 Total amount of SO_2 absorbed by fly ash under different SO_2 volume fraction图 8 不同 SO_2 体积分数对单位质量粉煤灰浆液吸附 SO_2 量的影响Fig.8 Effect of different SO_2 volume fraction on amount of SO_2 adsorbed by unit Mass fly ash slurry

脱硫效果的影响,结果如图 9 所示。在上述条件下,穿透时间依次为 2 135、1 515、1 115、830、785 s,穿透时间降幅依次为: 29%、26%、25% 和 5%。随着气体流量增加,穿透时间呈下降趋势。

由图 10 可知, SO_2 吸附量随着气体流量的升高而降低,当气体流量为 1 500 mL/min 时,穿透时间可达 2 135 s, SO_2 吸收效率下降, SO_2 的最大吸附量为 68.71 mg。其原因可能是:一方面,由于气体流量升高,导致混合气体中的 SO_2 不能被吸附剂充分吸附就穿过吸附柱,缩短了 SO_2 在粉煤灰浆液中的停留时间,与气液相接触时间变短,使有效碰撞减少, SO_2 与粉煤灰浆液尚未完全反应就脱离系统,导致穿透时间与 SO_2 吸附总量下降^[22]。另一方面,较大的气体流速使分子间作用力不足以吸引 SO_2 分子,使吸附速率大于吸附速率,脱硫率迅速降低^[9]。

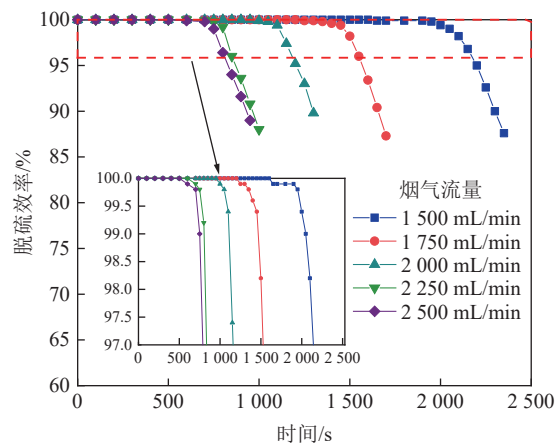
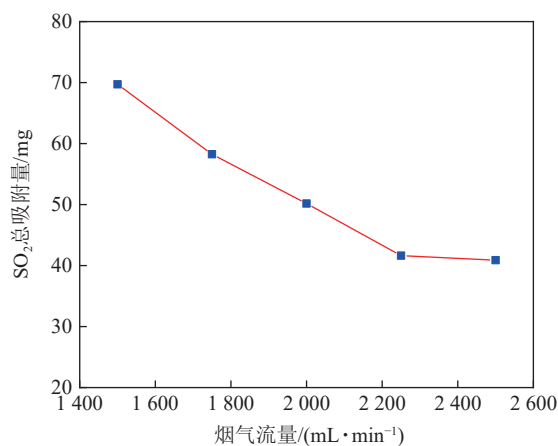
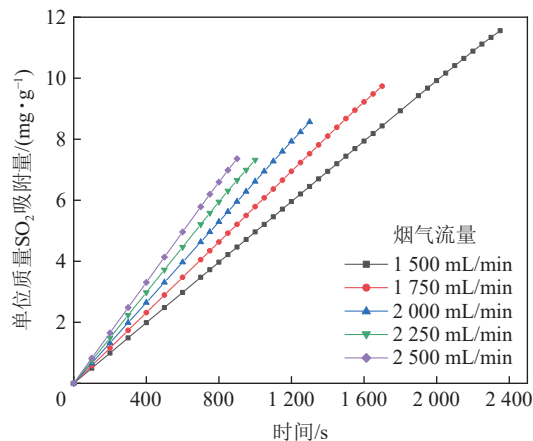


图 9 不同烟气流量对粉煤灰脱硫效率的影响

Fig.9 Effect of different flue gas flowrates on desulfurization efficiency of fly ash

图 10 不同烟气流量下粉煤灰吸附 SO_2 总量Fig.10 Total amount of SO_2 absorbed by fly ash under different flue gas flow rates

如图 11 所示,当脱硫反应开始时,单位粉煤灰浆液 SO_2 吸附量随气体流量升高而增加。这是因为

图 11 不同烟气流量对单位质量粉煤灰浆液吸附 SO_2 量的影响Fig.11 Effect of different flue gas flowrates on the amount of SO_2 adsorbed by unit mass fly ash slurry

气体流量升高强化了 SO_2 扩散能力,使其与粉煤灰浆液的反应加快,促进了单位粉煤灰浆液的 SO_2 吸附量的增加^[23]。尽管如此,随着吸附速率加快,粉煤灰浆液很容易达到饱和^[24],粉煤灰浆液与 SO_2 生成的脱硫产物包裹在粉煤灰颗粒表面,反而对 SO_2 去除起到抑制作用,使脱硫效率下降^[25]。低烟气流量的粉煤灰浆液则可持续保持较高的脱硫效率,这也佐证了图 9 中所观测的现象。

综上,在气体流量为 1 500 mL/min 时,穿透时间可达 2 135 s,单位质量粉煤灰浆液对 SO_2 最大吸附量为 10.41 mg/g。

2.2 响应面优化试验

2.2.1 试验设计与结果

在单因素试验结果基础上,对所确定的单因素水平通过 BBD 模型设计 17 组试验。试验设计与结果见表 4。

表 4 Box-Behnken 试验方案及结果
Table 4 Box-Behnken experimental plan and results

试验组别	固液质量比	SO_2 体积分数/ 10^{-6}	气体流量/(mL · min ⁻¹)	穿透时间/s	SO_2 吸附量/mg	单位质量 SO_2 吸附量/(mg · g ⁻¹)
1	1/2	250	1 750	12 450	229.86	25.54
2	3/2	250	1 750	10 565	201.84	13.46
3	1/2	750	1 750	5 640	323.24	35.92
4	3/2	750	1 750	3 970	227.53	15.17
5	1/2	500	1 500	11 255	368.60	40.96
6	3/2	500	1 500	9 450	309.49	20.63
7	1/2	500	2 000	7 030	306.98	34.11
8	3/2	500	2 000	5 785	252.61	16.84
9	1/1	250	1 500	19 325	316.45	26.37
10	1/1	750	1 500	8 540	419.53	34.96
11	1/1	250	2 000	12 450	271.83	22.65
12	1/1	750	2 000	5 895	386.12	32.18
13	1/1	500	1 750	11 455	437.68	36.47
14	1/1	500	1 750	11 110	430.49	35.87
15	1/1	500	1 750	12 090	461.94	38.49
16	1/1	500	1 750	11 005	420.48	35.04
17	1/1	500	1 750	11 975	457.54	38.13

2.2.2 模型建立及方差分析

1)穿透时间的多项式回归模拟。采用 Box-Behnken 模型对表 4 中的试验结果进行二次多项拟合,可以得到以穿透时间 T 为响应值的多元二次回归方程,如式 (5) 所示。

$$T = 11\,527 - 825.62A - 3\,843.12B - 2\,176.25C + 53.75AB + 140AC + 1\,057.5BC - 3\,271.63A^2 - 99.13B^2 + 124.63C^2 \quad (5)$$

其中, T 为响应值穿透时间, A 、 B 、 C 分别为因素固液质量比、 SO_2 体积分数和气体流量, AB 、 AC 、 BC 是交互项, A^2 、 B^2 、 C^2 二次项, 11 527 为常数项。

由表 5 可知, 响应值 T 的回归模型非常显著 ($P < 0.01$), 失拟项不显著 ($P > 0.05$), 表明该模型的可靠

性极高^[26]。 R^2 为 0.984 8 (> 0.9), 说明了预测值与实测值之间的相关性很好^[27]。 矫正决定系数 R^2_{Adj} 为 0.965 2, 表明此模型可以解释 96.52% 的响应值变化。 A 、 B 和 C 对 T 的线性效应显著 ($P < 0.05$)。 方程一次项系数能够反映自变量本身的效应值大小, 由此可得各因素对穿透时间的影响强弱顺序为: SO_2 体积分数 $>$ 气体流量 $>$ 固液质量比。 二次项 BC 的 P 值小于 0.05, 表明 SO_2 体积分数与气体流量交互作用显著, SO_2 体积分数与固液质量比交互不显著, 气体流量与固液质量比交互不显著。 A^2 的 P 值小于 0.01, 表明固液质量比对穿透时间的影响是非线性的。

2) SO_2 吸附量的多项式回归模拟。 以固液质量比、 SO_2 体积分数、气体流量为自变量, SO_2 吸附量为响应值 S , 得到各影响因素与 SO_2 吸附量之间的多

表 5 穿透时间的回归方程模型方差分析
Table 5 Analysis of variance in linear regression equation models with penetration time

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	<i>P</i>	显著性
模型	2.115×10 ⁸	9	2.350×10 ⁷	50.31	< 0.000 1	显著
<i>A</i>	5.43×10 ⁶	1	5.453×10 ⁶	11.68	0.011 2	
<i>B</i>	1.182×10 ⁸	1	1.182×10 ⁸	253.03	< 0.000 1	
<i>C</i>	3.789×10 ⁷	1	3.789×10 ⁷	81.14	< 0.000 1	
<i>AB</i>	11 556.25	1	11 556.62	0.024 7	0.879 4	
<i>AC</i>	78 400	1	78 400	0.167 9	0.694 2	
<i>BC</i>	4.473×10 ⁶	1	4.473×10 ⁶	9.58	0.017 4	
<i>A</i> ²	4.507×10 ⁷	1	4.507×10 ⁷	96.51	< 0.000 1	
<i>B</i> ²	41 371.64	1	41 371.64	0.088 6	0.774 6	
<i>C</i> ²	65 395.33	1	65 395.33	0.140 0	0.719 3	
残差	3.269×10 ⁶	7	4.670×10 ⁵			
失拟差	2.300×10 ⁶	3	7.665×10 ⁵	3.16	0.147 5	不显著
净误差	9.692×10 ⁵	4	2.423×10 ⁵			
总差	2.147×10 ⁸	16				

注： $R^2=0.984\ 8$ ， $R^2_{\text{Adj}}=0.965\ 2$ ， $R^2_{\text{Pred}}=0.821\ 6$ ， $P_{\text{Adeq}}=28.79$ 。

元二次回归方程，如式 (6) 所示。

$$S = 441.63 - 29.65A + 42.06B - 24.57C - 16.92AB + 1.19AC + 2.8BC - 117.54A^2 - 78.47B^2 - 14.67C^2 \quad (6)$$

由表 6 可知，响应值 *S* 的回归模型非常显著 (模型 $P<0.01$)，失拟项不显著 ($P>0.05$)，表明该模型极显著和可靠^[26]。 R^2 为 0.977 9(>0.9)，说明了预测值与

实测值之间的相关性很好^[27]。矫正决定系数 R^2_{adj} 为 0.949 4，表明此模型可以解释 94.94% 的响应值变化。*A*、*B* 和 *C* 对 *T* 的线性效应极显著 ($P<0.01$)。同上可判断出，各因素对 SO₂ 吸附量的影响强弱顺序为：SO₂ 体积分数>固液质量比>气体流量。 A^2 与 B^2 的 *P* 值均小于 0.01，表明固液质量比与 SO₂ 体积分数对 SO₂ 吸附量的影响是非线性的。

表 6 SO₂ 吸附量的回归方程模型方差分析
Table 6 Regression equation model analysis of variance for SO₂ adsorption capacity

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	<i>P</i>	显著性
模型	1.184×10 ⁵	9	13 154.47	34.38	< 0.000 1	显著
<i>A</i>	7 034.11	1	7 034.11	18.38	0.003 6	
<i>B</i>	14 149.97	1	14 149.97	36.98	0.000 5	
<i>C</i>	4 827.87	1	4 827.87	12.62	0.009 3	
<i>AB</i>	1 145.26	1	1 145.26	2.99	0.127 2	
<i>AC</i>	5.64	1	5.64	0.014 7	0.906 8	
<i>BC</i>	31.45	1	31.45	0.082 2	0.782 6	
<i>A</i> ²	58 166.40	1	58 166.40	152.01	< 0.000 1	
<i>B</i> ²	25 929.13	1	25 929.13	67.76	< 0.000 1	
<i>C</i> ²	906.50	1	906.50	2.37	0.167 7	
残差	2 678.47	7	382.64			
失拟差	1 428.90	3	475.30	1.52	0.339 1	不显著
净误差	1 252.57	4	313.14			
总差	1.211×10 ⁵	16				

注： $R^2=0.977\ 9$ ， $R^2_{\text{Adj}}=0.949\ 4$ ， $R^2_{\text{Pred}}=0.795\ 4$ ， $P_{\text{Adeq}}=16.716\ 8$ 。

3)单位质量浆液 SO_2 吸附量的多项式回归模拟。以固液质量比、 SO_2 体积分数、气体流量为自变量,单位质量浆液 SO_2 吸附量为响应值 D ,得到各影响因素与单位浆液 SO_2 吸附量之间的多元二次回归方程,如如式 (7) 所示。

$$D = 63.8 - 8.8A + 3.78B - 2.14C - 2.17AB + 0.7639AC + 0.2337BC - 7.59A^2 - 6.69B^2 - 1.07C^2 \quad (7)$$

由表 7 可知,响应值 D 的回归模型非常显著 (模

型 $P < 0.01$),失拟项不显著 ($P > 0.05$),表明模型非常显著。 R^2 为 0.985 8 (> 0.9),说明了预测值与实测值之间的相关性很好^[27]。校正决定系数 R^2_{adj} 为 0.967 5,表明此模型可以解释 96.75% 的响应值变化。 A 、 B 和 C 对 T 的线性效应极显著 ($P < 0.01$)。同上可判断出,各因素对单位浆液 SO_2 吸附量的影响强弱顺序为:固液质量比 $> \text{SO}_2$ 体积分数 $>$ 气体流量。 A^2 与 B^2 的 P 值均小于 0.01,说明固液质量比与 SO_2 体积分数对单位浆液 SO_2 吸附量的影响是非线性的。

表 7 单位质量 SO_2 吸附量的回归方程模型方差分析

Table 7 Regression equation model variance analysis of SO_2 adsorption capacity per unit mass of slurry

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	1 261.69	9	140.19	53.89	$< 0.000\ 1$	显著
A	619.92	1	619.92	238.32	$< 0.000\ 1$	
B	114.03	1	114.03	43.84	0.000 3	
C	36.73	1	36.73	14.12	0.007 1	
AB	18.76	1	18.76	7.21	0.031 3	
AC	2.23	1	2.23	0.897 3	0.375 1	
BC	0.218 4	1	0.218 4	0.084	0.780 4	
A^2	242.81	1	242.81	93.35	$< 0.000\ 1$	
B^2	188.35	1	188.35	72.41	$< 0.000\ 1$	
C^2	4.86	1	4.86	1.87	0.214 1	
残差	18.21	7	2.60			
失拟差	9.51	3	3.17	1.46	0.352 1	不显著
净误差	8.70	4	2.17			
总差	1 279.89	16				

注: $R^2=0.985\ 8$, $R^2_{\text{Adj}}=0.967\ 5$, $R^2_{\text{Pred}}=0.870\ 5$, $P_{\text{Adeq}}=22.422\ 6$ 。

2.2.3 响应面分析

1)各因素相互作用对穿透时间的影响。固液质量比、 SO_2 体积分数和气体流量两两交互作用对穿透时间的影响结果如图 12 所示。由图 12a 可知,当气体流量一定时,在固液质量比为 0.5 ~ 1.1 g/mL 的范围内,穿透时间随 SO_2 体积分数的减小而增大,在 SO_2 体积分数为 250×10^{-6} ~ 750×10^{-6} 的范围内,穿透时间随固液质量比的增大呈现出先增后减的趋势;由图 12b 可知,当 SO_2 体积分数一定时,在固液质量比为 0.5 ~ 1.1 g/mL 的范围内,穿透时间随气体流量的减小而增大,在气体流量为 1 500 ~ 2 000 mL/min 的范围内,穿透时间随固液质量比的增大呈现出先增后减的趋势;由图 12c 可知,当固液质量比一定时,在 SO_2 体积分数为 250×10^{-6} ~ 750×10^{-6} 的范围内,穿透时间随气体流量的减小而增大,在气体流量为 1 500 ~ 2 000 mL/min 的范围内,穿透时间随 SO_2 体

积分数的增大而减小。

2)各因素相互作用对 SO_2 吸附量的影响。固液质量比、 SO_2 体积分数和气体流量两两交互作用对 SO_2 吸附量的影响结果如图 13 所示。由图 13a 可知,当气体流量一定时,在固液质量比为 0.5 ~ 1.1 g/mL 的范围内, SO_2 吸附量随 SO_2 体积分数的增大呈现出先增后减的趋势,在 SO_2 体积分数为 250×10^{-6} ~ 750×10^{-6} 的范围内, SO_2 吸附量随固液质量比的增大呈现出先增后减的趋势;由图 13b 可知,当 SO_2 体积分数一定时,在固液质量比为 0.5 ~ 1.1 g/mL 的范围内, SO_2 吸附量随气体流量的增大而减小,在气体流量为 1 500 ~ 2 000 mL/min 的范围内, SO_2 吸附量随固液质量比的增大呈现出先增后减的趋势;由图 13c 可知,当固液质量比一定时,在 SO_2 体积分数为 250×10^{-6} ~ 750×10^{-6} 的范围内, SO_2 吸附量随气体流量的增大而减小,在气体流量为 1 500 ~ 2 000 mL/min

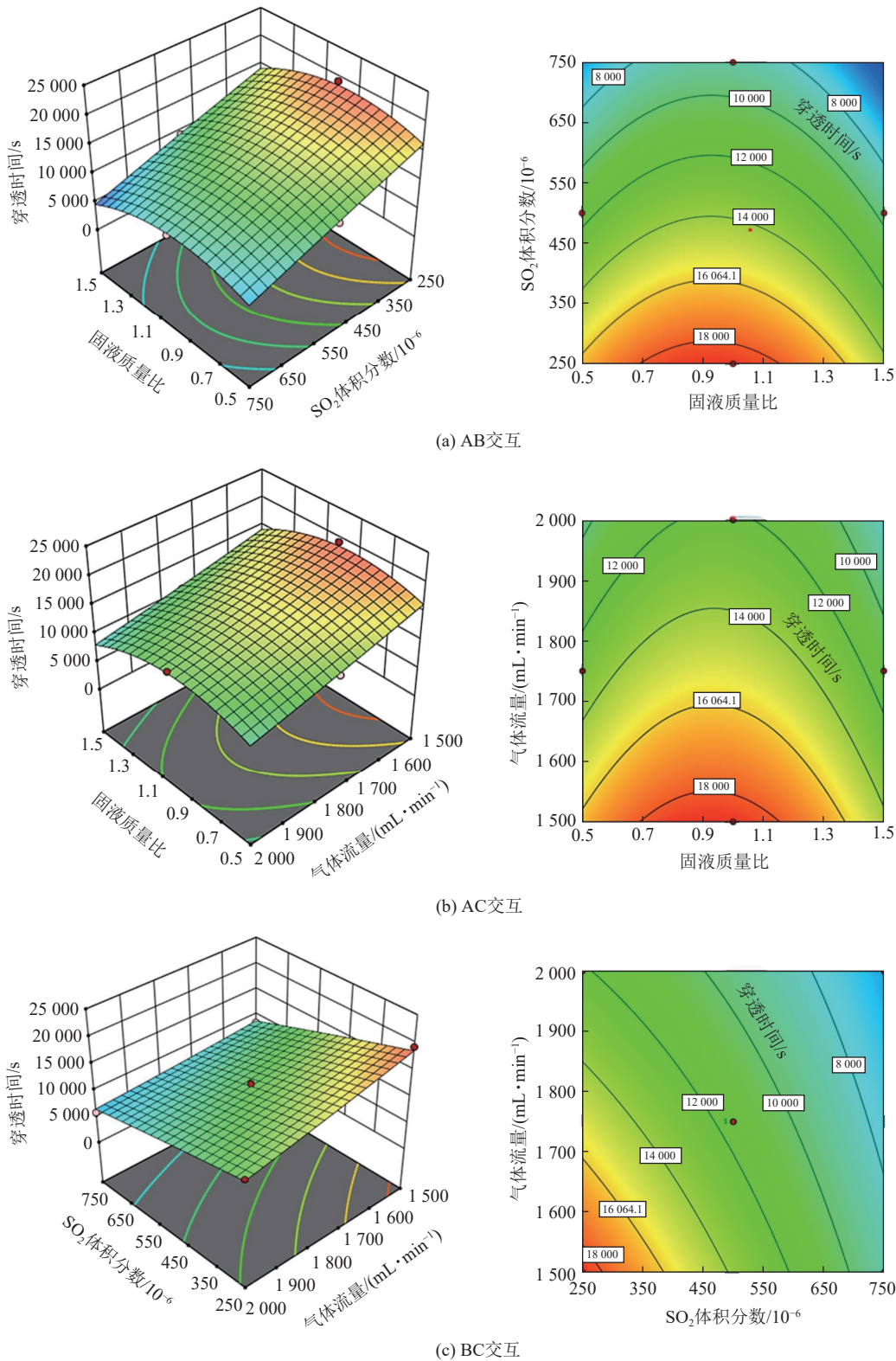


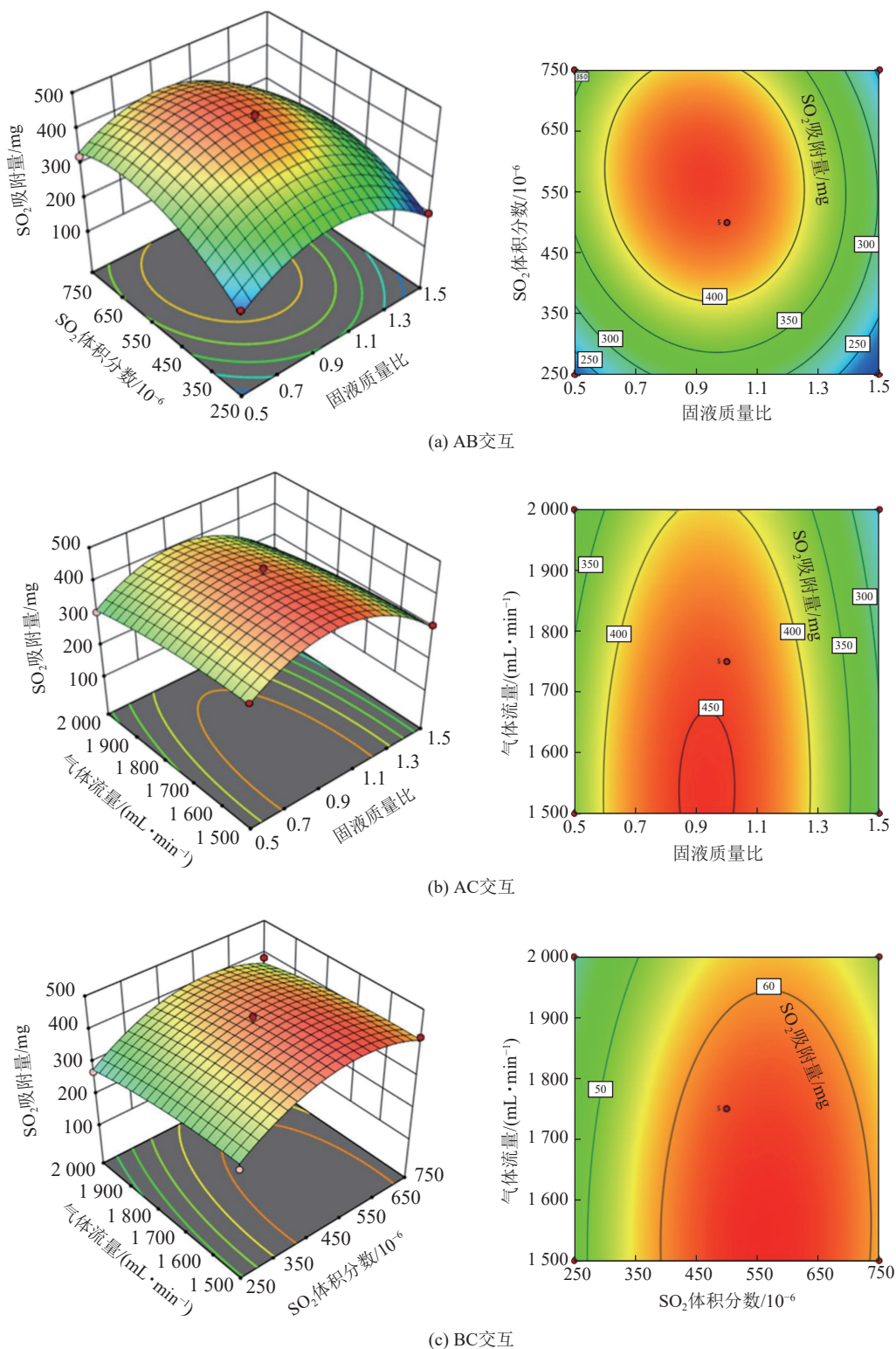
图 12 各因素相互作用对穿透时间的影响

Fig.12 Influence of interaction of various factors on penetration time

的范围内, SO_2 吸附量随 SO_2 体积分数的增大呈现出先增后减的趋势。

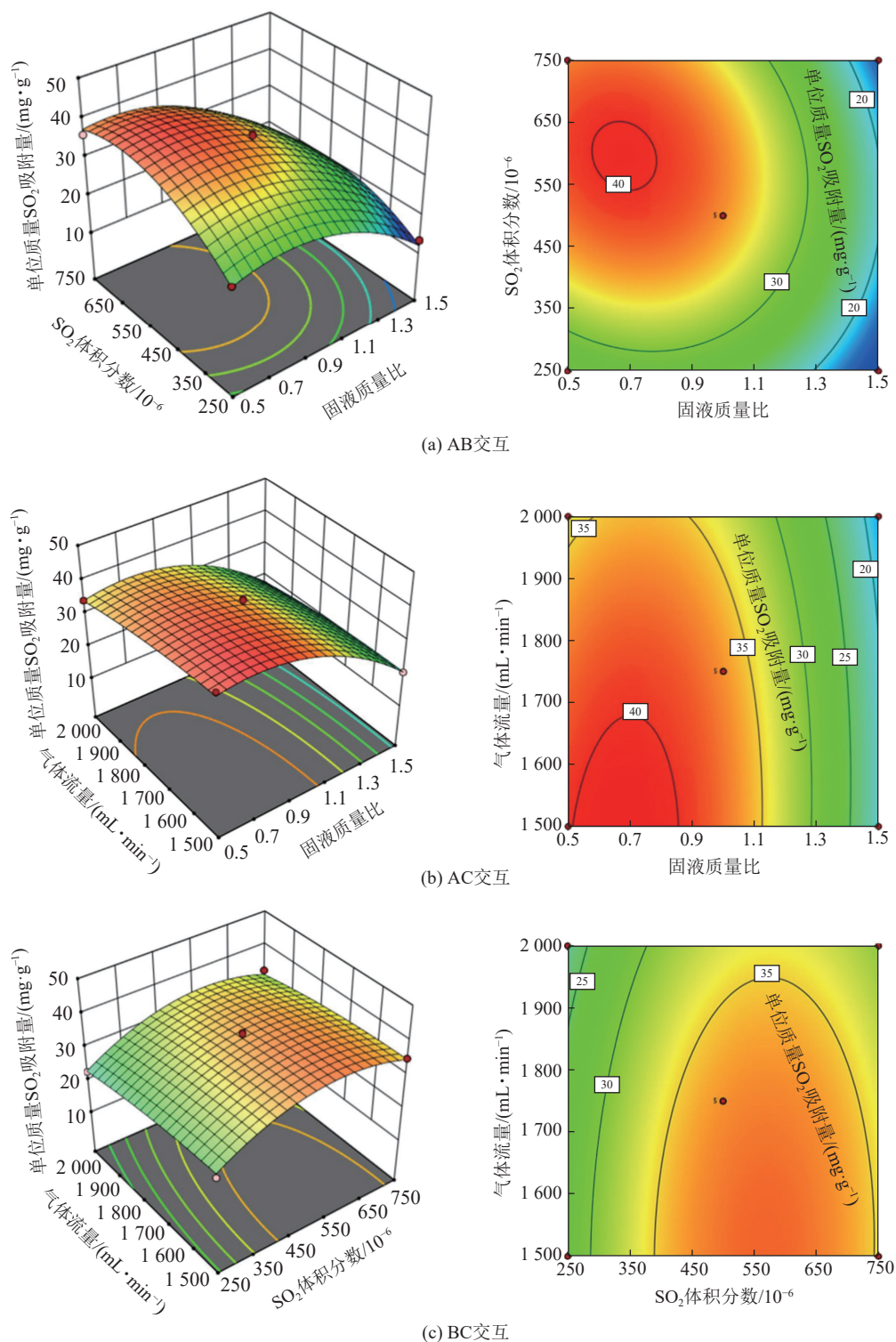
3)各因素相互作用对单位质量浆液 SO_2 吸附量的影响。固液质量比、 SO_2 体积分数和气体流量两两交互作用对单位质量 SO_2 吸附量的影响结果如

图 14 所示。由图 14a 可知, 当气体流量一定时, 在固液质量比为 $0.5 \sim 1.1 \text{ g/mL}$ 的范围内, 单位质量浆液 SO_2 吸附量随 SO_2 体积分数的增大呈现出先增后减的趋势, 在 SO_2 体积分数为 $250 \times 10^{-6} \sim 750 \times 10^{-6}$ 的范围内, SO_2 吸附量随固液质量比的增大呈现出先

图 13 各因素相互作用对 SO_2 吸附量的影响Fig.13 Influence of interaction of various factors on adsorption capacity of SO_2

增后减的趋势;由图 14b 可知,当 SO_2 体积分数一定时,在固液质量比为 $0.5 \sim 1.1 \text{ g/mL}$ 的范围内, SO_2 吸附量随气体流量的增大而减小,在气体流量为 $1500 \sim 2000 \text{ mL/min}$ 的范围内, SO_2 吸附量随固液质量比的增大呈现出先增后减的趋势;由图 14c 可知,当固液

质量比一定时,在 SO_2 体积分数为 $250 \times 10^{-6} \sim 750 \times 10^{-6}$ 的范围内, SO_2 吸附量随气体流量的增大而减小;在气体流量为 $1500 \sim 2000 \text{ mL/min}$ 的范围内, SO_2 吸附量随 SO_2 体积分数的增大呈现出先增后减的趋势。

图 14 各因素相互作用对单位质量浆液 SO_2 吸附量的影响Fig.14 Influence of interaction of various factors on adsorption capacity of SO_2 per unit mass of slurry

2.2.4 条件优化及实验验证

通过上述分析得到最佳实验条件,即固液质量比为 0.87, SO_2 体积分数为 471.95×10^{-6} , 气体流量为 1 500 mL/min。在该条件下, 预测的穿透时间、 SO_2 吸附量以及单位质量 SO_2 吸附量分别为 14 405.56 s、

445.61 mg 与 39.32 mg/g。

为验证结果的可靠性对优化结果进行 3 次平行试验, 结果见表 8。试验值与预测值之间的误差均在 4% 以下, 表明预测值和实际值之间具有很好的拟合性, 证明试验模型真实且可靠。

表 8 平行实验结果
Table 8 Parallel experimental results

序号	固液质量比	SO ₂ 体积 分数/10 ⁻⁶	气体流量/ (mL · min ⁻¹)	穿透 时间/s	穿透时间 误差率/%	SO ₂ 吸附 量/mg	SO ₂ 吸附量 误差率/%	单位质量SO ₂ 吸附量/(mg · g ⁻¹)	单位质量SO ₂ 吸附量误差率/%
T1	0.87	472	1 500	14 555	1.04	450.03	0.99	40.11	2.02
T2	0.87	472	1 500	13 885	-3.60	429.28	-3.67	38.26	-2.76
T3	0.87	472	1 500	14 440	0.24	446.44	0.19	39.79	1.20

2.3 粉煤灰湿法脱硫机理

2.3.1 XRF 分析

为研究粉煤灰湿法脱硫机理,对脱硫前后粉煤灰进行 XRF 分析,结果如图 15 所示。脱硫前后粉煤灰的化学成分主要是 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 CaO, 占总量 70% 以上,并含有微量的 MgO、K₂O 和 Na₂O 等氧化物。与脱硫前相比,脱硫后粉煤灰中 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 含量有所降低,由 40.66%、21.74%、12.35% 降至 31.57%、16.71% 和 10.86%。CaO 含量由 16.16% 升至 17.71%,硫氧化物含量显著增多,由 3.26% 升至 17.85%。SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量下降可能是由于脱硫过程中形成的硫酸腐蚀了玻璃体的致密表面,溶解了粉煤灰内部的玻璃体,导致活性 SiO₂、Al₂O₃ 溶解于液相中,从而提高粉煤灰的水化反应程度^[28]。反应机理如图 16 所示:在 H⁺ 的侵蚀下,粉煤灰表面的可溶性方钠石溶解,表面结构受到破坏,导致内部的无定形硅和铝硅酸盐发生溶解^[28]。由于粉煤灰中的 Fe 元素的浸出导致了在粉煤灰湿法脱硫过程中 Fe₂O₃ 的降低。目前有研究表明 Fe³⁺ 对 SO₂ 的氧化起催化作用,此催化作用是一个非常复杂的链式反应过程,该反应方程如式 (8) 所示^[29-30],这就意味着粉煤灰浆液对烟气中 SO₂ 的去除还起到催化剂的作用。硫氧化物含量增加则是在脱硫过程中,SO₂ 和粉煤灰中游离氧化钙反应,生成的 CaSO₃、

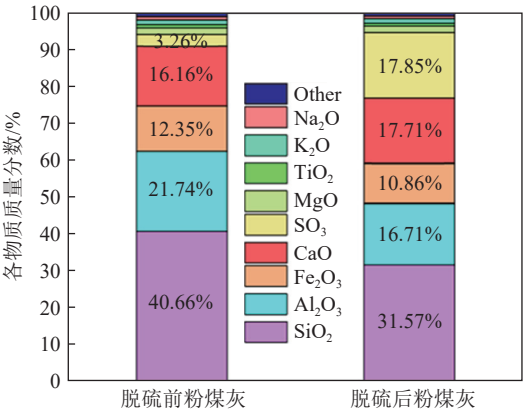


图 15 脱硫前后粉煤灰化学成分及各物质质量分数

Fig.15 Chemical composition of fly ash before and after desulfurization and mass fraction of each substance

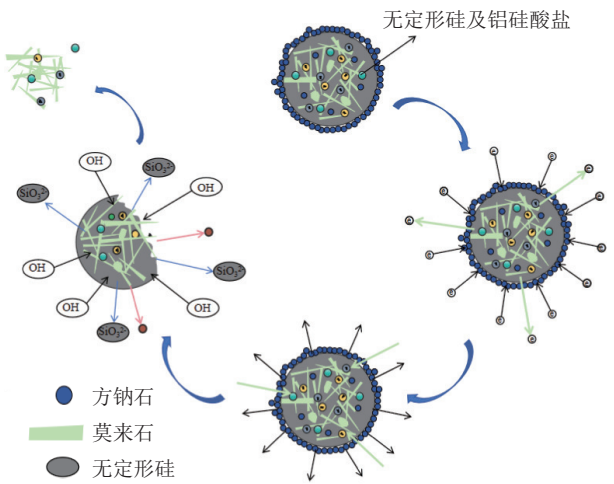
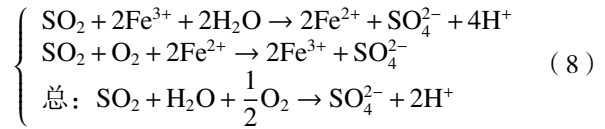


图 16 酸激发粉煤灰反应机理示意

Fig.16 Schematic of acid-excited fly ash reaction mechanism

CaSO₄ 和 CaSO₄ · 2H₂O 留存在粉煤灰中。



2.3.2 SEM 分析

脱硫前后粉煤灰的微观形貌如图 17 所示。脱硫前,粉煤灰为球状颗粒,表面附着有大量板状的 Ca(OH)₂。脱硫后的粉煤灰变为扁平状,表面板状的 Ca(OH)₂ 消失,有大量块状和针棒状物质生成。结合上文 XRF 检测结果与文献分析可知^[31],形成的块状和结晶状物质为 CaSO₄ · 2H₂O 和 CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O(钙矾石)。

2.3.3 机理分析

综合上述试验结果,推测粉煤灰湿法脱硫的机理为:当粉煤灰加入水中后,所含的碱性物质迅速溶出大量的 Ca²⁺和 OH⁻,形成富含钙的强碱性浆液。在这种环境下,粉煤灰中玻璃体结构被破坏, SiO₂ 和 Al₂O₃ 溶出至液相与 Ca(OH)₂ 反应形成 C-S-H 与 C-A-H。这些化合物可通过增大比表面积的方式促进气体扩散^[32]。

当含硫烟气通入粉煤灰浆液中时,SO₂ 从气相扩散至液相后快速溶解在水中生成 H₂SO₃, H₂SO₃ 不稳

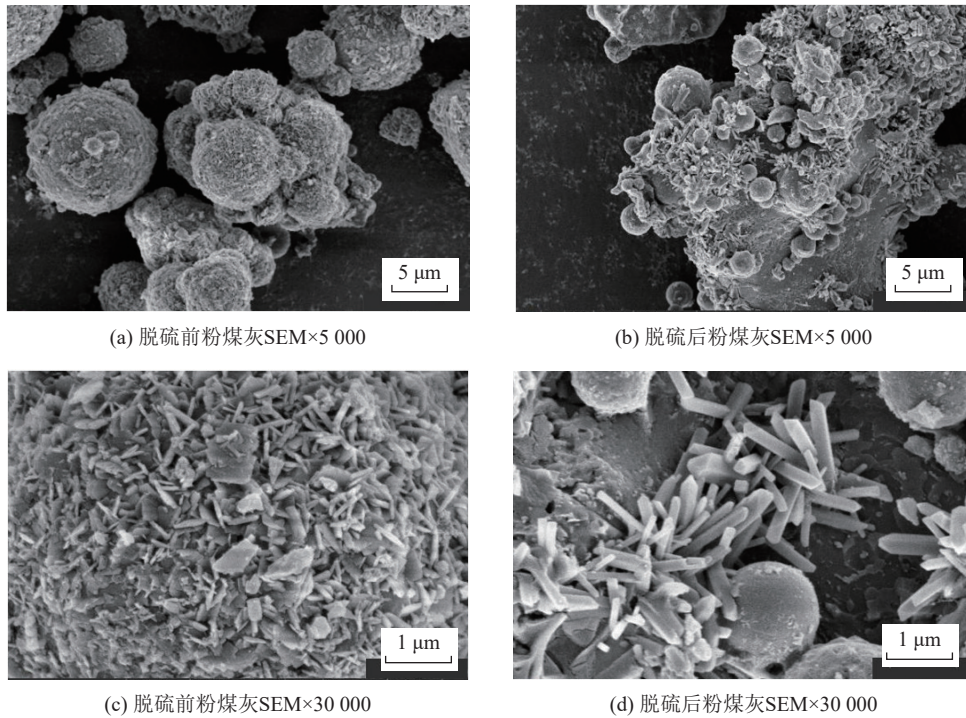
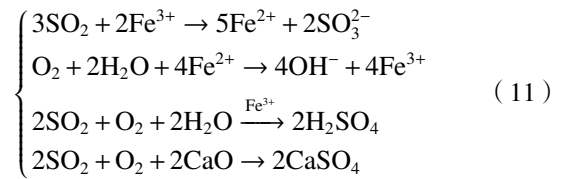
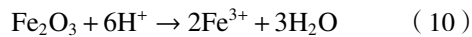
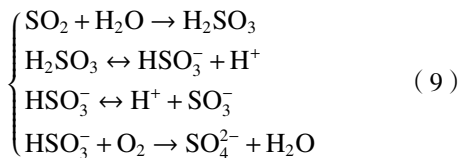


图 17 脱硫前、后粉煤灰 SEM 对比

Fig.17 SEM comparison of fly ash before and after desulfurization

定易分解为 H^+ , HSO_3^- 和 SO_3^{2-} [33]。 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 氧化后生成稀硫酸, 其反应方程式如式 (9) 所示。生成的 H^+ 与粉煤灰反应, 使粉煤灰中含有的 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属元素浸出到浆液中 [34], 如式 (10) 所示。 SO_2 气体溶解在粉煤灰浆液中后在 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 作用下, 被催化氧化为 H_2SO_4 与 $CaSO_4$, 如式 (11) 所示。



所生成的 $CaSO_4$ 与浆液中水分子结合以 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 形式析出。此外 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 还能与水化铝酸钙结合生成 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (钙矾石) 晶体 [35]。如式 (12) 与式 (13) 所示。综上, 粉煤灰湿法脱硫机制图 18 所示。

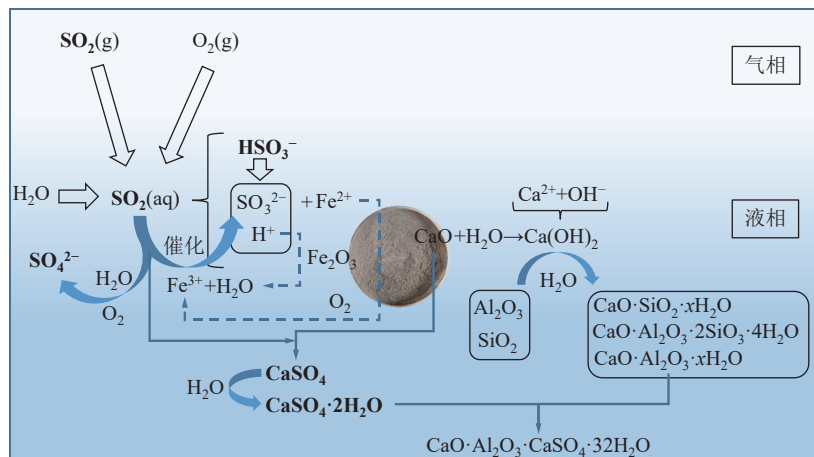
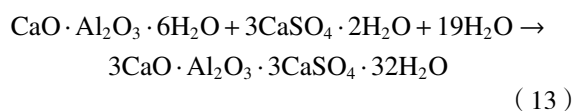


图 18 粉煤灰湿法脱硫反应示意

Fig.18 Wet desulfurization reaction of fly ash schematic



3 结 论

1) 采用控制变量法对固液质量比、SO₂ 体积分数和气体流量进行影响因素实验发现: 当固液质量比为 1/1 时, 穿透时间、SO₂ 总吸附量与单位粉煤灰浆液的 SO₂ 吸附量得到最大值的 11 770 s、492.56 mg 和 44.22 mg/g; 在不同 SO₂ 体积分数梯度条件下, 随着 SO₂ 体积分数升高, 穿透时间变短, SO₂ 总吸附量和单位质量粉煤灰浆液吸附 SO₂ 量呈现先升高后降低的趋势, SO₂ 体积分数为 750×10⁻⁶ 时取得了最大吸附量 64.35 mg。随着气体流量升高, 穿透时间、SO₂ 总吸附量与单位质量粉煤灰浆液吸附 SO₂ 量降低。气体流量为 1 500 mL/min 时, 穿透时间为 2 135 s, 单位质量粉煤灰浆液对 SO₂ 最大吸附量为 10.41 mg/g。

2) 利用响应面分析, 得到最佳实验条件: 固液质量比为 0.87, SO₂ 体积分数为 471.95×10⁻⁶, 气体流量为 1 500 mL/min。实验值与预测值之间的误差均在 4% 以内, 具有较好的拟合性。

3) 对脱硫前后粉煤灰进行 XRF 和 SEM 分析显示: 脱硫后粉煤灰中 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 含量有所降低, 硫氧化物含量显著增多。微观形态变为扁平状, 原板状 Ca(OH)₂ 生成块状和针棒状物的 CaSO₄ · 2H₂O 和 CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O。表明烟气中的 SO₂ 主要与粉煤灰中的 Ca²⁺ 反应, 以析出 CaSO₄ · 2H₂O 的形式完成脱硫。

参考文献(References):

- [1] 黄根, 王宾, 徐宏祥, 等. 粉煤灰综合利用与提质技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 32–37.
HUANG Gen, WANG Bin, XU Hongxiang, et al. Research progress on comprehensive utilization and upgrading technologies of fly ash[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 32–37.
- [2] 李博琦, 谢贤, 吕晋芳等. 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 153–160.
LI Boqi, XIE Xian, LV Jinfang, et al. Research progress and prospect of comprehensive utilization of fly ash resources[J]. Mineral protection and utilization, 2020, 40(5): 153–160.
- [3] 杜家芝, 曹顺安. 湿法烟气脱硫技术的现状与进展[J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1495–1500.
DU Jiazhi, CAO Shun'an. Research status and progress of wet fly gas desulfurization technology[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(6): 1495–1500.
- [4] 于清航, 徐振刚, 王永刚等. 钙硫比对粉煤灰脱硫及煤粉燃烧特

性的影响[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(12): 223–229.

YU Qinghang, XU Zhengang, WANG Yonggang, et al. Effect of calciumsulfur ratio on desulfurization of fly ash and combustion characteristics of pulverized coal[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(12): 223–229.

- [5] 杨志杰, 孙俊民, 刁美玲, 等. 粉煤灰提铝后硅钙渣用于烟气脱硫反应机理探讨[J]. 轻金属, 2018(9): 17–20.
YANG Zhijie, SUN Junmin, DIAO Meiling, et al. Discussion on reaction mechanism of flue gas desulfurization with silicate-calcium slag generated in process of extracting alumina from fly ash[J]. Light Metals, 2018(9): 17–20.
- [6] 程水源, 郑自保, 郝瑞霞, 等. 用电厂粉煤灰水脱除烟道气 SO₂ 的研究[J]. 河北科技大学学报, 1999, 20(1): 63–65, 75.
CHENG Shuiyuan, ZHENG Zibao, HAO Ruixia, et al. Study on SO₂ removal from flue gas with fly ash water from power plant[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 1999, 20(1): 63–65, 75.
- [7] 孙佩石, 宁平, 吴晓明. 粉煤灰净化低浓度 SO₂ 烟气试验研究[J]. 环境科学研究, 1990, 3(4): 17–22.
SUN Peishi, NING Ping, WU Xiaoming. Removal of sulfur dioxide in low concentration in waste gases by brown coal ash[J]. Research of Environmental Sciences, 1990, 3(4): 17–22.
- [8] 郭晨夫. 改性粉煤灰在脱硫废水处理工艺中的应用[J]. 现代工业经济和信息化, 2022, 12(4): 146–147, 152.
GUO Chenfu. Application of modified fly ash in desulphurization wastewater treatment process[J]. Modern industrial economy and informatization, 2022, 12(4): 146–147, 152.
- [9] 郭慧娟, 李水娥, 李慧赢. 改性粉煤灰对 SO₂ 的吸附试验研究[J]. 金属矿山, 2018(6): 187–191.
GUO Huixian, LI Shuie, LI Huiying. Experimental study on adsorption of SO₂ by modified fly ash[J]. Metal Mine, 2018(6): 187–191.
- [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.
ZHANG Tengfei, KANG Zeshuang, LIU Zhongkai, et al. Preparation and performance of desulfurizer from red mud of alumina plant[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(2): 89–92.
- [11] 姜恩柱, 姚梅, 耿娜, 等. 微波焙烧磷矿湿法催化氧化脱硫反应条件优化[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(3): 141–150.
JIANG Enzhu, YAO Mei, GENG Na, et al. Optimization of reaction conditions for wet catalytic oxidation desulfurization of phosphate rock calcined by microwave[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45(3): 141–150.
- [12] CAI Z Y, DU B, DAI X D, et al. Coupling of alkaline and mechanical modified fly ash for HCl and SO₂ removal in the municipal solid waste incineration plant[J]. Fuel, 2023, 346: 128354.
- [13] QI L Q, WANG X, WANG W, et al. Mercury removal from coal combustion flue gas by pyrite-modified fly ash adsorbent[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(26): 39228–39238.
- [14] XU G L, CHEN F H, QIAN Y J, et al. Experimental investigation of removal of SO₃ from flue gas with modified fly ash adsorb-

- ents[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(19): 16656–16672.
- [15] 国家发展改革委, 环境保护部. 国家能源局关于印发《煤电节能减排升级与改造行动计划(2014—2020 年)》的通知[J]. 中华人民共和国国务院公报, 2015(5): 65–71.
- [16] 张东平, 李乾军, 刘献锋, 等. 湿法烟气脱硫石膏-飞灰浆液的浸出与传质特性[J]. 动力工程学报, 2011, 31(10): 761–767.
ZHANG Dongping, LI Qianjun, LIU Xianfeng, et al. Mass transfer and leaching behavior of gypsum-fly ash slurry for wet flue gas desulphurization[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2011, 31(10): 761–767.
- [17] 陆强, 吴亚昌, 徐明新, 等. 粉煤灰活化及其制备多孔催化材料的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 1–12.
LU Qiang, WU Yachang, XU Mingxin, et al. Research progress of fly ash activation and its application in the porous catalytic materials[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(3): 1–12.
- [18] 马豫, 于丽丽, 唐晓龙, 等. 低浓度硫化氢液相催化氧化动力学实验研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2009, 34(3): 79–82.
MA Yu, YU Lili, TANG Xiaolong, et al. Study on reaction kinetics of liquid phase catalytic oxidation of low-concentration hydrogen sulfide[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology)*, 2009, 34(3): 79–82.
- [19] 李容, 施丽丽, 刘军, 等. 新型改性粉煤灰对燃煤烟气中二氧化硫的吸附性能研究[J]. 当代化工, 2022, 51(10): 2312–2315, 2321.
LI Rong, SHI Lili, LIU Jun, et al. Study on adsorption performance of new modified fly ash for sulfur dioxide in coal-fired flue gas[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2022, 51(10): 2312–2315, 2321.
- [20] 李澜, 俞树荣, 陈学福, 等. 改性负载 MnO 凹凸棒石的脱硫实验研究[J]. 矿物岩石, 2011, 31(4): 19–24.
LI Lan, YU Shurong, CHEN Xuefu, et al. Experimental study on the desulfurization of MnO modified attapulgite[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2011, 31(4): 19–24.
- [21] 张兴惠, 杨姣姣, 都亚茹. 活性炭纤维氧化改性后的脱硫性能[J]. 化工进展, 2019, 38(11): 5151–5157.
ZHANG Xinghui, YANG Jiaojiao, DU Yaru. Desulfurization performance of activated carbon fiber after oxidation modification[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(11): 5151–5157.
- [22] 马先林, 付全军, 罗蜀峰, 等. 湿法磷酸脱硫工艺研究[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(4): 7–9.
MA Xianlin, FU Quanjin, LUO Shufeng, et al. Study on desulfurization process of wet-process phosphoric acid[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2015, 30(4): 7–9.
- [23] 赵文滔, 赵毅, 李钊, 等. 燃煤烟气三氧化硫协同脱除技术研究进展[J]. 热力发电, 2021, 50(4): 7–13.
ZHAO Wentao, ZHAO Yi, LI Zhao, et al. Research progress of cooperative removal of sulfur trioxide from coal-fired flue gas[J]. *Thermal Power Generation*, 2021, 50(4): 7–13.
- [24] 崔名双, 周建明, 张鑫, 等. 半干法脱硫剂的性能及脱硫机理[J]. 煤炭转化, 2019, 42(3): 55–61.
CUI Mingshuang, ZHOU Jianming, ZHANG Xin, et al. Performance and desulfurization mechanism of semi-dry desulfurizer[J]. *Coal Conversion*, 2019, 42(3): 55–61.
- [25] 郭静静, 郭世平, 高波. 金属镁冶炼还原渣脱硫性能[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(6): 68–73.
GUO Jingjing, GUO Shiping, GAO Bo. Desulfurization performance of magnesium reduction slag[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(6): 68–73.
- [26] ZHANG Q, WANG C R, JIANG L X, et al. Impact of dissolved oxygen on the microbial community structure of an intermittent biological aerated filter (IBAF) and the removal efficiency of gasification wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 255: 198–20.
- [27] MIRZABE G H, KESHTKAR A R. Application of response surface methodology for thorium adsorption on PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES nanohybrid adsorbent[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 26: 277–285.
- [28] 马鹏传, 李兴, 温振宇等. 粉煤灰的活性激发与机理研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(10): 28–35.
MA Pengchuan, LI Xing, WEN Zhenyu, et al. Research progress on the activation and mechanism of fly ash[J]. *Inorganic salt industry*, 2021, 53(10): 28–35.
- [29] BAO J C, LI K, NING P, et al. Study on the role of copper converter slag in simultaneously removing SO₂ and NO_x using KMnO₄/copper converter slag slurry[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 108: 33–43.
- [30] 孙文寿, 蔡杰, 陈侠. 煤浆催化氧化法烟气脱硫研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(7): 34–36, 117.
SUN Wenshou, CAI Jie, CHEN Xia. Flue gas desulfurization through catalytic oxidation of coal slurry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(7): 34–36, 117.
- [31] LEI D Y, GUO L P, SUN W, et al. Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 153: 765–773.
- [32] 张源, 王志军, 熊路长, 等. 煤-矸坑口电厂粉煤灰物化特性实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(1): 224–230.
ZHANG Yuan, WAN Zhijun, XIONG Luchang, et al. Experimental study on physical and chemical properties of fly ash in coal and gangue pithead power plant[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(1): 224–230.
- [33] 宫少卿. 烟气脱硫技术探究[J]. 煤炭与化工, 2018, 41(5): 144–148.
GONG Shaoqing. Research on flue gas desulfurization technology[J]. *Coal and Chemical Industry*, 2018, 41(5): 144–148.
- [34] 梁成波, 解田, 杨林, 等. 磷酸分解磷矿过程中金属元素的浸出规律研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(11): 49–54.
LIANG Chengbo, JIE Tian, YANG Lin, et al. Leaching law of metal elements in the process of phosphate rock decomposition by phosphoric acid[J]. *Inorganic salt industry*, 2021, 53(11): 49–54.
- [35] 陆青清. 脱硫石膏水泥稳定碎石减缩与增强行为机制[J]. 吉林大学学报(工学版), 2021, 51(1): 252–258.
LU Qingqing. Reduction and reinforcement mechanism of FGD gypsum cement stabilized macadam[J]. *Journal of Jilin University Science(engineering edition)*, 2021, 51(1): 252–258.