

SCR 脱硝对粉煤灰 pH 值的影响

何小龙¹, 祝海波², 张宇³, 王智³

- (1. 攀钢集团工程技术有限公司, 四川 攀枝花 617000;
2. 攀枝花环业商品混凝土有限责任公司, 四川 攀枝花 617000;
3. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要: SCR 脱硝后粉煤灰的 pH 值较未脱硝粉煤灰降低, 尤其是脱硝超细灰 pH 值降低更加明显, SCR 脱硝后粉煤灰酸碱度改变的原因尚不清楚。本文以某电厂未脱硝二级粉煤灰、脱硝二级粉煤灰和超细粉煤灰作为研究对象, 利用水泥化学分析方法、XRD 衍射分析仪等手段研究粉煤灰化学组成、矿物组成等性质, 从而探究 SCR 脱硝对粉煤灰尤其是超细灰酸碱度改变的原因。结果表明, 粉煤灰脱硝氨氮副产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 富集, 是造成粉煤灰 pH 值改变的主要原因; 而超细灰氨氮副产物更为集中, CaO 含量相对减少, SO_3 含量相对增加, 使超细灰 pH 降低更加明显。

关键词: SCR 脱硝; pH 值; 粉煤灰; 超细灰

doi: 10. 3969/j. issn. 1000-6532. 2017. 06. 027

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)06-0124-03

燃煤电厂为了控制氨氮排放, 烟气必须脱硝才能排放, 多脱硝采用选择性催化还原脱硝脱硝 (SCR) 技术, 脱硝反应器位于燃煤锅炉和除尘器之间, 部分厂家建有超细粉煤灰分离收集装置^[1-2], 因此目前水泥混凝土工程中应用的粉煤灰多为脱硝后的粉煤。脱硝粉煤灰使用过程中已经出现一些异常现象, 如原材料检测时发现刺鼻气味, 浇筑后冒出刺激性气泡, 水泥凝结时间延长, 试件或工程实体浇筑后出现“涨模”现象, 前期研究表明造成类似工程问题的主要原因是脱硝后粉煤灰理化性质的改变, 严重影响了粉煤灰尤其是超细灰的使用^[3-6]。最近我们的研究和部分电厂发现脱硝后粉煤灰 pH 值较脱硝之前有所降低, 超细灰 pH 值则显著低于一级、二级灰, 甚至超细粉煤灰表现出了强酸性, 其规律、原因和影响不明确。论文针对脱硝粉煤灰尤其是超细灰 pH 值的变化规律和其酸碱度改变的具体原因进行分析探究, 从而使脱硝后的粉煤灰尤其是超细灰在水泥混凝土中的应用理论更加完善。

1 试验

1.1 原材料

本文选取某电厂脱硝与未脱硝粉煤灰作为试验原材料, 样品包括: 二级灰 F1 (未脱硝)、二级灰 DF1 (脱硝)、二级灰 DF2 (脱硝)、二级灰 DF3 (脱硝)、超细灰 DF4 (脱硝)、超细灰 DF5 (脱硝)。二级粉煤灰

的比表面积平均为 $380 \text{ m}^2/\text{kg}$, 超细粉煤灰比表面积平均为 $1800 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

1.2 试验方法

1.2.1 pH 值

采用取出固液萃取法测定 pH 值, 具体步骤如下: 将选择的试样破碎, 充分研磨, 过筛 (用 0.08 mm 方孔筛), 称取 10 g 准备好的粉体试样, 加入 10 倍重量的蒸馏水中, 用橡皮塞塞紧以防碳化, 每隔约 5 min 震动均匀一次, 2 h 后用滤纸过滤, 使用 pHS-3C 型酸度计测定滤液的 pH 值。

1.2.2 化学组成

化学组成按照 GB/T 176-2008《水泥化学分析方法》。

1.2.3 矿物组成

X 射线衍射仪型号为日本理学 D/MAX-III C, 衍射阳极靶为金属钴, 扫描步进角为 0.2° , 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 衍射样品细度小于 $80 \mu\text{m}$ 。

1.2.4 粉煤灰 NH_3 含量

称取 5 g 粉煤灰样品, 加入到 50 mL 无氨水中, 搅拌 20 min , 用长颈漏斗过滤, 取滤液, 按照《水质氨氮的测定 水杨酸分光光度法》测定粉煤灰所含 NH_3 的总含量。

2 脱硝粉煤灰 pH 值的变化规律

粉煤灰的 pH 值是其基本性能指标之一, 其变

化规律不仅可以直接反应粉煤灰的水化反应,对于研究粉煤灰-水泥体系的水化反应进程也有很好的参考价值。粉煤灰溶解后CaO等活性成分溶解加快,反应迅速,pH值变化较快;随着时间的延长,CaO溶解速度减慢, SiO_2 参与活性反应,消耗 OH^- ,pH值继续变化^[7-8]。本文对所收集的具代表性的6个粉煤灰样品pH值在1h内和7d内的变化规律进行了测试,结果见图1、2,该脱硝粉煤灰pH值显著低于未脱硝粉煤灰,尤其是超细粉煤灰pH值更是低至5.0左右,且经过对电厂超细灰样品pH值大量测试发现,其pH值基本稳定在4.0~6.0之间,如此低的pH值是否会影响水泥混凝土的正常使用值得探究。在1h内和7d内,未脱硝二级灰pH值均高于其他脱硝二级灰,在1h内,未脱硝二级灰pH的增长速度亦高于脱硝二级灰,且在7d内的前段时间,未脱硝二级灰pH值的增长速度仍然高于脱硝二级灰。而两种脱硝超细粉煤灰在1h内和7d内的pH均保持在4.0~6.0的很低范围。

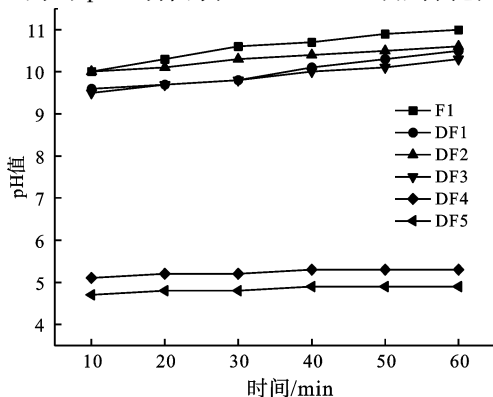


图1 粉煤灰样品1h内pH值变化
Fig.1 pH change of fly ash in 1 hour

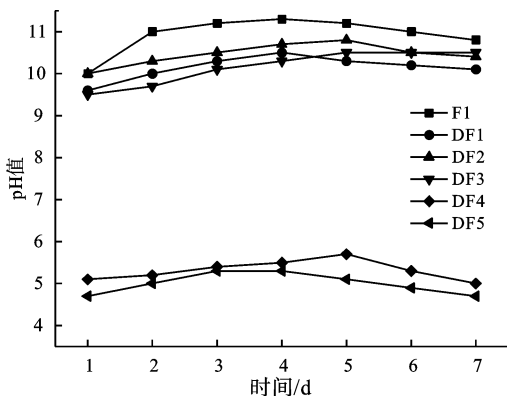


图2 粉煤灰样品7d内pH值变化
Fig.2 pH change of fly ash in 7 days

超细灰经过分选后粒径显著低于普通灰,且相比原灰、一级灰和二级灰,其各化学成分的含量可能产生了较大的变化,尤其是脱硝氨氮副产物在粉煤

灰中富集状况变化可能更为明显,本文将对影响超细灰pH的原因分析探究,从而掌握脱硝对超细灰pH的影响机制。

3 脱硝粉煤灰pH值异常原因

3.1 化学组成

粉煤灰样品化学组成见表1,另外,利用纳氏试剂分光光度法对粉煤灰样品进行了氨氮检测,氨氮含量以 NH_3 计,检测结果见表1。从表中看出,脱硝二级灰检测出一定量的 NH_3 ,而超细灰 NH_3 含量则显著高于脱硝二级灰,可见粉煤灰在分选过程富集了脱硝氨氮副产物, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 溶于水后均显强酸性,硫酸盐的富集可能是超细灰pH显著降低的最主要原因。

表1 二级粉煤灰和超细粉煤灰样品化学组成及 NH_3 含量/%

样品	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	NH_3
F1	44.97	16.95	24.15	3.43	1.96	1.48	/
DF1	44.68	14.95	23.78	2.63	2.51	1.71	0.0135
DF2	44.03	16.82	23.82	2.73	1.96	2.30	0.0123
DF3	45.05	14.08	24.67	2.11	2.52	1.74	0.0217
DF4	46.17	11.54	26.28	1.89	2.70	2.65	0.1532
DF5	46.19	11.61	25.29	1.93	2.63	2.73	0.1792

普通粉煤灰pH值主要由其活性化学成分CaO等决定,且CaO是使粉煤灰显碱性的最主要成分。从化学组成中可看出,脱硝二级灰CaO含量显著低于未脱硝二级灰,脱硝超细灰又明显低于脱硝二级灰,可见脱硝粉煤灰粒径越小,CaO含量越少。超细灰 Al_2O_3 和 SiO_2 含量亦高于普通粉煤灰,之前学者研究表明^[8],经粉磨、分选的超细粉煤灰玻璃体表面可溶性 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量增多,降低了粉煤灰溶解早期pH值。另外脱硝粉煤灰 SO_3 的含量显著高于普通粉煤灰,脱硝超细灰 SO_3 含量更是高达2.65%和2.73%,都显著高于全国普通粉煤灰0.3%的水平,这主要是由于该电厂采用高硫煤燃烧导致的结果, SO_3 会与氨氮反应生成强酸性脱硝氨氮副产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的生成量^[6],是影响粉煤灰酸碱度重要因素。

3.2 矿物组成

利用X衍射射线光谱仪对样品测试发现(见图3),未脱硝二级灰和脱硝二级灰主要矿物成分为莫来石、石英,而脱硝粉煤灰中还发现了重铵矾晶体。按3.1的化学分析结果和已有粉煤灰的矿物组成统计结果,还应有磁铁矿。

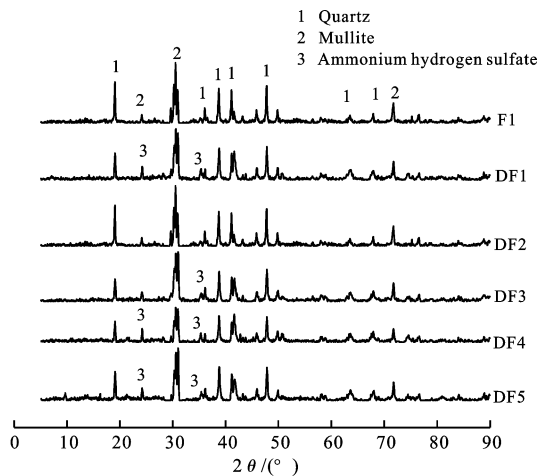


图3 粉煤灰 XRD 分析

Fig 3 X-ray diffraction(XRD) patterns of fly ash

脱硝粉煤灰中发现重铵矾晶体的存在, 主要是因为粉煤灰在脱硝反应器停留, 脱硝副产物主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 ^[6]。SCR 脱硝反应器温度在 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 范围, 脱硝副产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 熔点一般为 513°C 左右, 故 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在主要为干态粉末, 与粉煤灰基本无黏附, 吸附量小; 而另外一脱硝副产物 NH_4HSO_4 熔点为 147°C 、沸点为 350°C , 在反应器中 NH_4HSO_4 主要以液态或气态形式存在, 而液态 NH_4HSO_4 粘附性极强, 极易吸附于粉煤灰颗粒上, 随着粉煤灰颗粒越细, 其表面吸附能力越, 对脱硝粉煤灰的酸碱度影响越明显; 最终 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 随烟气和粉煤灰被除尘器收集集中^[4-10], 综合对脱硝粉煤灰的酸碱度产生影响。

Effect of SCR Denitration on pH of Fly Ash

He Xiaolong¹, Zhu Haibo², Zhang Yu³, Wang Zhi³

(1. Engineering Ltd., Pangang Group, Panzhihua, Sichuan, China;

2. Panzhihua Huanye Commercial Concrete Limited Liability Company, Panzhihua, Sichuan, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing, China)

Abstract: The pH of fly ash is decreased after SCR denitrification, and the superfine fly ash is more obvious. However, the reason is still unclear. In the paper, the second grade fly ash, second grade and super fine fly ash after SCR denitrification were used. By X-ray diffraction and cement chemical analysis method, the chemical composition and mineral composition of fly ash were done in order to find the reason why SCR denitrification causes the pH decrease of fly ash, especially superfine fly ash. It was showed that enrichment of nitrate nitrogen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4HSO_4 , caused by the SCR denitrification in fly ash, is the main reason of fly ash pH change, and that is more significant in superfine fly ash, while the content of CaO is reducing, content of SO_3 is increasing, the pH of superfine fly ash decreases more obviously.

Keywords: SCR denitration; pH; Fly ash; Super fine fly ash

4 结 论

(1) SCR 脱硝降低粉煤灰的粉煤灰 pH 值, 尤其是超细脱硝灰 pH 值降低更加明显;

(2) SCR 脱硝降低粉煤灰 pH 值主要是脱硝氨氮副产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 在粉煤灰中富集, 而超细灰比表面积大, 氨氮副产物更为集中, CaO 含量相对减少, SO_3 含量相对增加, 使超细灰 pH 值降低更加明显。

参考文献:

- [1] 马忠云, 陈慧雁, 刘振强, 等. 烟气 SCR 法脱硝工艺流程的设计与应用[J]. 电力建设, 2008, 29(6): 53-56.
- [2] 吴碧君, 王述刚, 方志星, 等. 烟气脱硝工艺及其化学反应原理分析[J]. 热力发电, 2006, 35(11): 59-60.
- [3] 黄洪财. 粉煤灰氨味问题成因的调查研究[J]. 新型建筑材料, 2013, 40(12): 23-25.
- [4] 王穆君, 徐玲玲, 刘方, 等. 脱硝粉煤灰对水泥性能影响的研究[J]. 新型建筑材料, 2011, 38(6): 12-14.
- [5] 张宇, 王智等. 燃煤电厂脱硝工艺对其粉煤灰性质的影响[J]. 非金属矿.
- [6] 张宇, 王智等脱硝后粉煤灰中氨氮物质的性质探讨[J]. 粉煤灰.
- [7] 毕银丽, 胡振琪, 刘杰, 等. 粉煤灰和煤矸石长期浸水后 pH 的动态变化[J]. 能源环境保护, 2003, 17(3): 20-21.
- [8] 曾法强, 楼国权. 粉煤灰在水和碱溶液中 pH 值的变化研究[J]. 中外公路, 2010, 30(3): 281-284.
- [9] 朱崇兵, 金保升, 李锋, 等. SO_2 氧化对 SCR 法烟气脱硝的影响[J]. 锅炉技术, 2008, 39(3): 68-72.
- [10] 梁登科. 脱硝过程伴生硫酸氢氨对于烟气灰颗粒性质影响的实验研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.