

针对湿式镁法脱硫结晶产品脱色工艺研究

姚洪岩 鲜杰 邹洪伟 江汇 纪怡
承德信通首承科技有限责任公司 河北 承德 068250

摘要：工业上采用湿式镁法脱硫获得的硫酸镁溶液，经过蒸发浓缩结晶后获得的产品存在着颜色变色等问题。研究了经过脱硫废液后液体各指标及颜色的对比情况，采用ICP-OES测定了样品中离子的浓度范围，确定了相应液体中各离子浓度的变化情况。再针对相应溶液获得硫酸镁产品进行指标分析，通过产品颜色的对比，采用XRF测试了过滤前后硫酸镁样品的元素组成，确定了产品中各元素的占比情况；通过XRD对烘干后滤渣物相进行了测试，确定了滤渣的物相分析，最终确定红色物质为硒单质。

关键词：湿式镁法脱硫；硫酸镁；脱色；精密过滤

1 项目背景

镁法脱硫技术是以活性氧化镁为基础原料的湿法脱硫工艺，具有环境友好、脱硫效率高、资源利用率高、投资费用少、运行费用低等优点^[1]。镁法脱硫技术成熟，资源优势显著。利用副产物制备的硫酸镁产品在各个领域具有广阔的发展前景，尤其在建筑业、农业等方面有着巨大的战略优势^[2]。

目前采用镁法脱硫技术来脱除氧化球团烟气中的硫，并副产硫酸镁产品。但现产硫酸镁产品存在颜色泛红的问题^[3]，无法达到国标GB/T26568-2011《农业用硫酸镁》对外观的要求。

本项目针对目前该工艺硫酸镁产品颜色泛红的问题，以其提供的水样及固体产品为原料，开展了原料成份与指标分析、脱色方式考察、不同脱色方式得到的产品颜色稳定性研究等工作，验证了精密过滤的可行性与效果，并获得了过滤滤渣的相关物性参数，为精密过滤设备^[4]的工业选型提供了依据。

2 实验方法

将脱硫液充分曝气后，进行精密过滤操作，于不同过滤时间分别取曝气原液与曝气过滤^[5]液各约500mL，在电炉上蒸发浓缩至约100mL，室温下冷却结晶，待硫酸镁晶体完全析出后过滤，过滤后产品放置于室温下，观察颜色变化。

本次工业验证试验共处理了五批原始脱硫液水样及一批山上二号池水样，五批原始脱硫液水样中的第一批水样未完全曝气；第二批水样持续曝气至过滤结束；第三至第五批水样曝气至溶液中亚硫酸根浓度低于0.2g/L后停止曝气，然后进行精密过滤。第一批水样使用的滤布过滤精度为3-4 μ m，其余水样使用的滤布过滤精度均为0.5 μ m。

3 实验结果

3.1 精密过滤前后水样指标对比

3.1.1 颜色变化

各批水样精密过滤前后颜色变化可知，过滤前，曝气原液均为浑浊液体，使用过滤精度为3-4 μ m的滤布，无法完全去除悬浮物（第一批水样）；使用过滤精度为0.5 μ m的滤布，过滤后水样均变为无色透明澄清溶液。

各批水样室温下放置不同时间后可以得知第一批水样曝气原液放置15天后开始泛红，而过滤液放置30天后才开始泛红，说明过滤后水样泛红速度慢于过滤前水样，放置50天后水样颜色与放置30天时无明显变化，说明水样完全显色后再延长放置时间，颜色不会发生明显变化。第二批水样放置40天后曝气原液颜色泛红，而过滤液仍为澄清溶液；第三至第五批水样过滤前后溶液颜色均未泛红；山上水样放置20天后原液颜色泛红，而处理液为澄清透明溶液。

3.1.2 精密过滤前后水样指标变化

在前期实验室小试研究的基础上，本次试验采用ICP-OES测定了样品中的Se、Fe和As离子含量（其中标样浓度范围为0.5~5mg/L）。不同批次水样中Se、Fe和As离子含量变化如表1所示。

表1 不同批次水样精密过滤前后指标变化

水样		离子浓度 (mg/L)		
		Se	Fe	As
第一批	原液	2.695	4.785	0.6075
	过滤液	0.961	1.355	0.145
第二批	原液	4.805	0.604	0.4525
	过滤液	4.458	未检出	0.3675
第三批	原液	1.652	0.077	0.052
	过滤液	1.419	未检出	0.043

续表:

水样		离子浓度 (mg/L)		
		Se	Fe	As
第四批	原液	1.247	0.005	0.033
	过滤液	0.859	未检出	0.037
第五批	原液	2.047	0.328	0.047
	过滤液	2.147	未检出	0.045
山上水样	原液	9.6575	12.3625	0.6775
	处理液	2.07	未检出	0.3375

由表1结果可知,第一批水样过滤前后三种元素含量均有明显变化,第二至第五批及山上水样过滤前后铁元素含量降低明显。对比第一批和第二批水样的曝气过滤液,发现铁元素的存在对水样颜色泛红有较大的影响。

基于此分析,向第二批水样曝气过滤液中分别加入二价铁(硫酸亚铁)和三价铁(硫酸铁),添加比例为8mL水样加入0.01g的硫酸亚铁或硫酸铁,并于室温下放置,观察颜色变化,发现加铁之后水样颜色均有了明显的变化。将加铁后水样过滤,并测试其中Se和Fe的含量,结果列于表2中。

3.2 精密过滤前后硫酸镁产品指标对比

3.2.1 颜色对比

各批水样精密过滤前后取样获得的硫酸镁产品颜色对比可以看出,除第一批水样外,其余水样精密过滤处理前后,硫酸镁产品颜色有极大的改善。以第二批水样为例,放置不同时间后,硫酸镁产品颜色可以看出,精密过滤后硫酸镁产品室温下放置40天后,仍未出现颜色泛红或泛黄现象,其余水样得到的硫酸镁产品颜色随时间变化与第二批水样结果一致。

表2 第二批水样曝气过滤液加铁后离子浓度变化

水样	离子浓度	
	Se	Fe
曝气过滤液	4.458	未检出
曝气过滤液加Fe ²⁺	未检出	232.6
曝气过滤液加Fe ³⁺	未检出	267.5

3.2.2 精密过滤前后硫酸镁样品指标变化

采用XRF测试了过滤前后硫酸镁样品的元素组成,结果如表3所示。现场样品颜色为微红色,山上水样得到的产品颜色为鲜红色,处理后产品均为白色,元素含量结果发现处理前后样品中Fe和Se、元素含量差距较大,结合水样指标对比可以看出Fe和Se是引起硫酸镁颜色附着的关键因素。

表3 硫酸镁产品指标对比

含量 (%)	硫酸镁产品				
	现场样品(面)	现场样品(球)	山上水样曝气原液结晶	山上水样处理液结晶	第二批水样过滤液结晶
O	48.991	50.735	50.948	53.207	52.981
S	24.149	25.013	25.06	27.328	27.238
Mg	18.424	19.181	17.226	18.038	17.65
Ca	0.623	0.546	0.49	0.839	1.332
Cl	6.532	3.48	4.411	0.449	0.496
F	0.194	0	0	0	0
Si	0.019	0.019	0.031	0.048	0.042
Br	0.029	0.026	0.024	0.003	0.003
Na	0.394	0.352	0.186	0.074	0
Fe	0.022	0.015	0.023	0	0
Se	0.01	0.004	0.019	0	0
Al	0.008		0.01	0	0

3.3 滤渣分析

3.3.1 滤渣含水率与堆密度

测定了不同批次水样精密过滤滤渣的含水率和堆密度,同时测定了不同批次水样的固含量,结果列于表4中,发现水样固含量在9.36~27.88×10⁻³g/L之间,滤渣平均含水率(以湿渣计)在70~80%之间,滤渣堆密度为1.08~1.12kg/L。

表4 水样固含量、滤渣含水率及堆密度测试结果

水样	固含量 (g/L)	滤渣含水率 (以湿渣计, %)	滤渣堆密度 (kg/L)
第一批	10.27×10 ⁻³	71.15	1.10
第二批	27.88×10 ⁻³	71.59	1.08
第三批	9.36×10 ⁻³	78.25	1.12
第四批	10.13×10 ⁻³	76.17	1.09
第五批	18.85×10 ⁻³	70.57	1.10

3.3.2 滤渣物相分析

采用XRD对烘干后滤渣物相进行了测试,发现滤渣均无定形的,未出现强峰。

3.3.3 滤渣成份分析

采用XRF对烘干后滤渣成份进行了分析,结果列于

表5中。由表中结果可知滤渣中主要元素为O、Fe、Mg、S等,与板框过滤渣相比,Fe、Ca和Se含量差距较大。第一批水样和山上水样滤渣中砷含量较高,通过测试发现除尘灰中As的含量高达8.038%,推测滤渣中As含量高于矿粉原料有关。

表5 滤渣元素分析结果

元素含量 (%)	滤渣						
	第一批	第二批	第三批	第四批	第五批	山上样	板框
O	44.789	38.802	41.917	41.102	40.235	33.878	40.493
Fe	14.998	23.315	7.821	27.677	11.605	10.808	3.264
Mg	11.154	22.269	32.856	27.677	26.609	12.732	20.378
S	6.693	7.128	10.222	9.035	9.041	7.037	8.043
F	1.488	2.04	3.023	3.037	6.966	6.199	10.933
Cl	0.588	1.545	1.145	0.642	0.833	2.588	0.345
Mn	0.173	0.81	1.378	0.967	0.126	0.038	0.057
Ca	0.613	0.748	0.424	0.843	0.691	0.305	6.124
Zn	0.12	0.323	0.096	0.138	0.059	0.02	0.006
Mo	0	0.173	0.018	0	0.204	0.045	0.008
Al	0.176	0.162	0.094	0.213	0.352	0.184	1.038
Se	0.077	0.138	0.025	0.052	0.023	0.085	0.003
Na	0	0.102	0.152	0.189	0.147	0.195	0.108
Ni	0.057	0.081	0.033	0.052	0.034	0	0.041
Si	3.599	2.059	0.703	1.984	2.82	1.918	8.767
P	0.083	0.043	0.041	0	0.086	0.04	0.042
As	15.161	0	0	0	0	23.805	0.013

3.4 红色物质分析

红色物质的物相分析结果如图1所示,显示为硒单质。

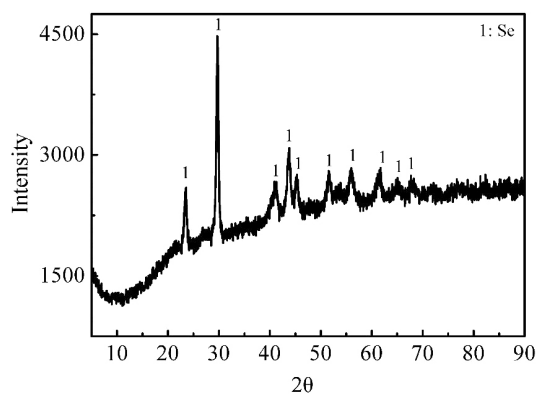


图1 红色物质XRD检测结果

结束语

通过本次试验的研究,主要得出如下结论:

(1) 分别以脱硫原液、脱硫深度曝气液、脱硫曝气液及硫酸镁结晶母液等六批次四种水样为原料,经精密过滤后均得到澄清透明溶液,进一步蒸发结晶得到白色硫酸镁晶体。过滤液及硫酸镁晶体在室温下放置30天以

上,颜色未发生明显变化。由此可见,精密过滤可以达到脱除硫酸镁产品颜色附着的效果;

(2) 单质硒是造成硫酸镁晶体颜色泛红的主要成分;二价铁的存在可促进单质硒的生成并形成三价铁沉淀,造成硫酸镁晶体颜色泛黄;重金属砷的含量对硫酸镁晶体的颜色无影响。通过精密过滤脱除单质硒和三价铁沉淀后,可使硫酸镁晶体颜色稳定达标。

参考文献

- [1]开发绿色可循环烟气治理技术—浅议镁法烟气脱硫副产物硫酸镁回收与利用.
- [2]冯雅丽等,镁法脱硫及脱硫产物多元化利用研究现状.无机盐工业,2019.51(3):第1-6页.
- [3]张亚斌,镁法脱硫系统脱硫液中重金属的去除研究.无机盐工业,2014.46(1):第49-51页.
- [4]宋显洪与宋志黎,化工生产上的液体精密过滤与最新过滤技术.化工装备技术,2003.24(3):第8-12页.
- [5]林静雯等,镁法脱硫产物亚硫酸镁氧化生成硫酸镁.沈阳大学学报(自然科学版),2023.35(4):第279-286页.