



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

裘余丹.改性脱硫灰除氨试验与除氨率时序模型拟合分析[J].能源环境保护,2019,33(5):28-31.

QIU Yudan.Experimental study on ammonia absorption with modified desulfurized fly ash and timing model fitting analysis[J].Energy Environmental Protection,2019,33(5):28-31.

改性脱硫灰除氨试验与除氨率时序模型拟合分析

裘余丹

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201)

摘要:对火电厂粉煤灰改性后制成两种改性脱硫灰,通过试验测定了两种改性脱硫灰吸收氨气与除臭的能力。为描述吸附剂除氨率随时间的变化趋势,构建了除氨率—时序数学模型。结果表明:以10%石灰+75%粉煤灰+15%石膏并在常温消化条件下制备脱硫灰,二者吸收氨气的能力优于同类型市售吸附剂;两种脱硫灰与市售吸附剂除氨率随时间的变化趋势可分别用三次幂关系式和线性关系式进行较准确描述,模型误差较小。该除氨率—时序数学模型可用于预测脱硫灰除氨率随时间的变化趋势,并且应用于工程插值计算。

关键词:改性脱硫灰;吸附;氨气;时序分析

中图分类号:X705;X512

文献标志码:A

文章编号:1006-8759(2019)05-0028-04

Experimental study on ammonia absorption with modified desulfurized fly ash and timing model fitting analysis

QIU Yudan

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: The ammonia absorption and deodorization performance of two types of modified desulfurized fly ash, which prepared with the fly ash in thermal power plant, were tested. A model of ammonia removal rate and time was set up. The experimental results suggest that the desulfurized fly ash composed with 10% lime, 75% fly ash and 15% gyp outperform commercial absorbents on absorbing ammonia. The trend of ammonia removal rate over time can be described by a third-power equation for these two modified desulfurized fly ash, and a linear equation for the commercial absorbent with small error. This model can be applied to well predict the change of ammonia remove rate change over time and interpolation calculation in projects.

Key words: Modified desulfurized fly ash; Absorption; Ammonia; Time sequence analysis

0 引言

随着社会发展,工业废物废料利用情况日益受到关注,良好的废料循环利用有助于节能减排。电厂粉煤灰作为电厂运行过程中的一大固体废物,已有许多研究指出它可以在多个领域被回收再利用,例如制水泥、制砖、制路基材料等^[1,2]。这些回收利用场景主要集中在工业界,而

该种废料在居民日常生活中的回收利用形式尚未得到充分发掘。

在居民日常生活中,电冰箱已是家中必备的白色家电,而冰箱在贮藏鱼、肉、蛋等食品时,会不同程度产生难闻的气味。这种气味的成分非常复杂,主要是醛、酮、有机酸、酯、硫化氢、氨、胺等物质,这些物质大部分是有机物,还有一些酸性和碱性无机物^[3]。如何低成本消除冰箱臭味是一个值

得研究的问题。由于粉煤灰具有较大的比表面积,具有一定强度,且分子结构中存在大量的 Al、Si 等活性点,粉煤灰在吸附气态污染物方面具有较大的应用潜力。因此,为探究粉煤灰在居民日常生活中的回收再利用价值,本研究使用脱硫灰进行两种配方的改性,并通过试验研究了脱硫灰吸附氨气的能力,并开发了脱硫灰除氨率随时间变化趋势的数学模型。

1 试验样品特性与吸附机理分析

粉煤灰的化学成分含有 SiO_2 和 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 等碱性物质,本课题试验以浙江省萧山电厂的粉煤灰为原料以制取脱硫灰,经分析测定主要化学成分见表 1。

表 1 粉煤灰化学组成(%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	烧失量
40.16	26.64	3.53	2.12	0.90	0.24	0.71	0.22	0.33	5.89

粉煤灰的粒径范围一般在 $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$,比表面积可达 $2.7 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$,这就决定了粉煤灰具有较好的物理吸附性能。粉煤灰与吸附质间通过分子间引力产生吸附,这一作用受粉煤灰的多孔性及比表面积决定,物理吸附特征主要是吸附时粉煤灰颗粒表面能降低,放热,故在低温下可自发进行;其次是无选择性,因而对各种污染物都有一定的吸附去除能力。此外,粉煤灰分子结构中存在大量的 Al、Si 等活性点,能与吸附质通过化学键或离子键发生结合,而产生化学吸附。粉煤灰多孔碳粒结构内粘连着一定量的硅酸盐矿物玻璃体,硅酸盐矿物遇水后,可在粉煤灰表面形成水合氧化物,在不同的 pH 值下表现出正负离子和中性分子而具有静电吸附特性。

为增强粉煤灰的吸附性能,本研究通过两种配方改性的粉煤灰(脱硫灰样品 1#、2#),并委托华东理工大学对脱硫灰的微结构进行了测试,分析样品共 4 个,所用仪器为美国麦克仪器公司(Micromeritics) ASAP2400 全自动表面积及空隙度测定仪。比表面积测试结果见表 2。

表 2 吸收剂及脱硫灰比表面积测试

	1#	2#	3#	4#
比表面积(m^2/g)	19.7828	22.411	4.7709	172.284

样品 1#: (10% 石灰+75% 粉煤灰+15% 石膏,消化温度:常温)改性处理后的粉煤灰(脱硫灰);样品 2#: (30% 石灰+60% 粉煤灰+10% 石膏,消化温度:常温)改性处理后的粉煤灰(脱硫

灰);样品 3#: 未经处理的原始粉煤灰;样品 4#: 市售冰箱吸收剂。

仪器分析结果显示,两种经过改性处理后的粉煤灰的比表面积均大幅度提高,说明该处理过程有助于增强粉煤灰的吸附性能。

2 脱硫灰作冰箱吸附剂试验(以除氨率为评价指标)

2.1 吸附性能评价指标

由于国内外除臭剂都以吸氨量来标定其吸附指标,本试验以吸氨量作为吸附性能的衡量指标。

2.2 仪器与试剂材料

干燥器、酸式滴定管。

所用的试剂均为分析纯。配制 NaOH 标准溶液:1N; HCl 溶液:1N;氨水溶液:0.7N;酚酞:1%;脱硫灰:表 2 中的样品 1#与样品 2#;

市售冰箱吸收剂:源达日化(天津)有限公司的樱花牌冰箱除臭剂。

2.3 试验条件与方法

本试验也采用在干燥器中密闭状态下定时吸附的方法来测定吸附剂的吸附性能(由吸氨量指标来表征)。本实验设置 4 个干燥器(如图 1 所示),前三个分别用于测试 1#、2#两种脱硫灰、市售吸附剂的吸附性能,第四个干燥器不放置吸附剂,作为对照组。实验开始时,先将需测定的定量样品分别放在每个干燥器的筛板下,然后在筛板上每个干燥器烧杯中加入已知浓度的定量氨水,然后封闭干燥器放置,定期使用 HCl 溶液滴定以测定干燥器烧杯中氨水浓度,即可得知样品的吸附氨的变化情况。除氨率计算公式如式 1、2 所示,试验结果见表 3~5。

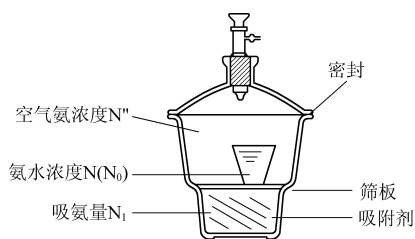


图 1 实验装置示意图

实验组吸氨量 $N_1 = \text{初始氨水浓度 } N_0 - \text{当前氨水浓度 } N - \text{空间氨浓度 } N'' = \text{初始氨水浓度 } N_0 - \text{当前氨水浓度 } N - (\text{初始氨水浓度 } N_0 - \text{对照组氨水浓度 } N) =$

$$\text{当前氨水浓度 } N - \text{对照组氨水浓度 } N \quad (1)$$

除氨率 = 实验组吸氨量 $N_1 \div$ 对照组氨水浓度 $N \quad (2)$

上图中烧杯中配制一定浓度的定量氨水,各剂,进行各吸收时段的氨吸收试验。干燥器筛板下放置等量的改性脱硫灰及市售吸收

表3 市售吸收剂的氨去除率测定结果

时间 (h)	HCl 浓度 (N)	HCl 体积 (mL)	氨浓度 (N)	对照组 HCl 体积 (mL)	对照组氨浓度 (N)	吸氨量 (N)	氨去除率 (%)
48	0.8372	6.1	0.510692	7.4	0.619528	0.108836	17.56756757
96	0.8372	5.7	0.477204	7.1	0.594412	0.117208	19.71830986
144	0.8372	5.3	0.443716	6.7	0.560924	0.117208	20.89552239
192	0.8372	4.8	0.401856	6.5	0.54418	0.142324	26.15384615
240	0.8372	4.3	0.359996	6.2	0.519064	0.159068	30.64516129
288	0.8372	3.8	0.318136	5.9	0.493948	0.175812	35.59322034
336	0.8372	3.5	0.29302	5.7	0.477204	0.184184	38.59649123
384	0.8372	3	0.25116	5.2	0.435344	0.184184	42.30769231

表4 1#脱硫灰的氨去除率测定结果

时间 (h)	HCl 浓度 (N)	HCl 体积 (mL)	氨浓度 (N)	对照组 HCl 体积 (mL)	对照组氨浓度 (N)	吸氨量 (N)	氨去除率 (%)
48	0.8372	6.5	0.54418	7.4	0.619528	0.075348	12.16216216
96	0.8372	5.9	0.493948	7.1	0.594412	0.100464	16.90140845
144	0.8372	5.1	0.426972	6.7	0.560924	0.133952	23.88059701
192	0.8372	4.4	0.368368	6.5	0.54418	0.175812	32.30769231
240	0.8372	3.8	0.318136	6.2	0.519064	0.200928	38.70967742
288	0.8372	3.3	0.276276	5.9	0.493948	0.217672	44.06779661
336	0.8372	2.8	0.234416	5.7	0.477204	0.242788	50.87719298
384	0.8372	2.2	0.184184	5.2	0.435344	0.25116	57.69230769

表5 2#脱硫灰的氨去除率测定结果

时间 (h)	HCl 浓度 (N)	HCl 体积 (mL)	氨浓度 (N)	对照组 HCl 体积 (mL)	对照组氨浓度 (N)	吸氨量 (N)	氨去除率 (%)
48	0.8372	6.9	0.577668	7.4	0.619528	0.04186	6.756756757
96	0.8372	6.6	0.552552	7.1	0.594412	0.04186	7.042253521
144	0.8372	6	0.50232	6.7	0.560924	0.058604	10.44776119
192	0.8372	5.4	0.452088	6.5	0.54418	0.092092	16.92307692
240	0.8372	4.8	0.401856	6.2	0.519064	0.117208	22.58064516
288	0.8372	4.3	0.359996	5.9	0.493948	0.133952	27.11864407
336	0.8372	3.8	0.318136	5.7	0.477204	0.159068	33.33333333
384	0.8372	3.3	0.276276	5.2	0.435344	0.159068	36.53846154

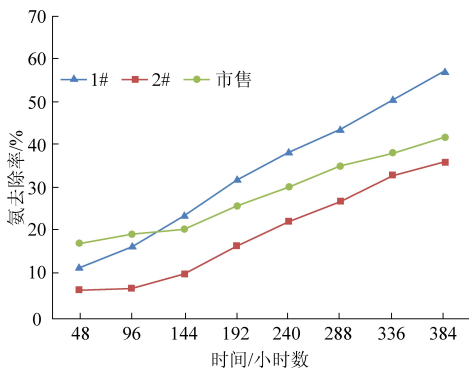


图2 1#,2#脱硫灰与市售冰箱吸附剂的氨去除率对比

3 试验结果

由上述的分析测定数据和图表可以看出,改性脱硫灰与市售的冰箱吸附剂的吸氨率指标在同一环境温度等条件下,脱硫灰的氨吸附容量和去除率与市售的活性炭冰箱吸附剂相比,脱硫灰的吸附性能基本相当或优于市售活性炭冰箱吸附剂。

在吸附能力方面,市售活性炭冰箱吸附剂主要成份为活性炭,对氨的吸附为物理吸附,而改性脱硫灰分子结构中存在大量的 Al、Si 等活性点,能

与吸附质通过化学链或离子键发生结合,而产生化学吸附,同时改性后脱硫灰大大增加了其比表面积,也进一步提高了物理吸附能力。

在吸附容量方面,市售品在384 h左右接近吸附平衡,1#脱硫灰优于市售品,说明脱硫灰起吸附作用的主要是粉煤灰成份。以上结果表明,粉煤灰颗粒脱硫灰可作为除味吸收吸附剂,其吸附容量能满足要求,但存在吸附初期吸附速率较缓慢的问题。因此本研究所制的脱硫灰有较好的生活场景应用潜力,而且是废物综合利用,具有比市售的活性炭冰箱吸收剂价格低廉的优势。

4 脱硫灰除氨率的时序数学模型分析探究

由本文第四节的试验结果可以看出,随时间推移,吸附剂的除氨率并非完全非线性上升,而是呈现一定的变化规律与变化趋势。本研究使用线性函数与三次幂函数构建了吸附剂的除氨率-时序模型(如式3与式4所示),分别对本研究中使用的三种吸附剂的除氨率-时序趋势进行了拟合与定量分析。为定量评估拟合效果,本研究使用决定系数(R^2)与均方根变异系数($CV(RMSE)$)两个模型误差评价指标对时序模型的准确性(计算方法如式5和式6所示)。拟合趋势线如图3所示,拟合误差结果如表6所示。

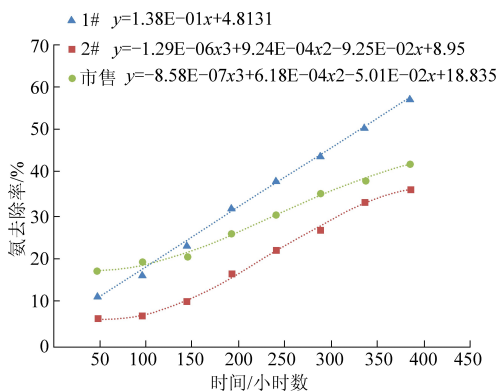


图3 吸附剂的除氨率-时序模型拟合趋势线与拟合后的模型

表6 除氨率-时序模型拟合误差

误差指标	1#脱硫灰	2#脱硫灰	市售吸附剂
R^2	0.9987	0.9975	0.9982
CV(RMSE)	2.16 %	2.70 %	1.83 %

$$y = kx + d \quad (3)$$

$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2} \quad (5)$$

$$CV(RMSE) = \frac{\sqrt{m \sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - y_i)^2}}{\sum_{i=1}^m y_i} \quad (6)$$

式中:

y 为实测除氨率, x 为吸附小时数, a, b, c, d, k 为模型中的待定系数(需要使用实测数据拟合确定), \hat{y}_i 为拟合完成的模型预测出的除氨率, m 为数据点个数, i 表示第 i 个数据点。

由表6可以看出,拟合结果的决定系数 R^2 均在0.99以上,均方根变异系数控制在5%以下,说明本研究提出的除氨率-时序数学模型可以准确地描述本研究中3种吸附剂的除氨率随时间的变化趋势。

5 结论

本研究使用两种脱硫剂分别对电厂粉煤灰进行脱硫处理,并实测了其除氨能力。试验结果表明,对比市售吸附剂,使用脱硫剂(10%石灰+75%粉煤灰+15%石膏,消化温度:常温)处理后的粉煤灰(1#脱硫灰)前期吸附速率较慢,但全过程的吸附能力和总吸附量更优。相比于市售活性炭吸附,除氨336 h后,1#脱硫灰的除氨率可达到50%以上,比市售吸附剂高出12%,除氨384 h后1#脱硫灰除氨率可达到57%,比市售吸附剂高出15%,这是因为脱硫灰相比活性炭具有独特的化学吸附性能。因此脱硫灰具有被应用于生活场景除臭的潜力。此外,本研究提出了吸附剂的除氨率-时序数学模型,该模型能通过线性关系式与三次幂关系式准确描述本研究中涉及的三种吸附剂的除氨率随时间的变化趋势。因此,该模型可被应用于预测脱硫灰吸附剂的除氨率随时间的变化趋势以及工程插值计算。

参考文献

- [1] 王昱华. 免煅烧工业废渣复合胶凝材料的探索与开发[J]. 建筑科技, 2018, 2(5): 70-74.
- [2] 田刚, 王红梅, 张凡. 脱硫灰的综合利用[J]. 能源环境保护, 2003, 17(6): 49-53.
- [3] 刘思科. 电冰箱除臭剂除臭性能的测试方式[J]. 家用电器科技, 2001, 1(7): 66-68.