

# 均相膜电渗析脱除氨法脱硫浆液中氟离子

陈思<sup>1</sup>,董凯<sup>1</sup>,钱慧<sup>1</sup>,付志浩<sup>1</sup>,连洲洋<sup>1</sup>,卢皓<sup>2</sup>,魏无际<sup>1\*</sup>

(1.南京工业大学环境科学与工程学院,江苏南京 211816;

2.南京工业大学能源科学与工程学院,江苏南京 211816)

**摘要:**鉴于烟道气氨法脱硫浆液中 F<sup>-</sup> 的危害性,在基本不影响硫酸铵的前提下采用均相膜电渗析脱除浆液中的 F<sup>-</sup>,考察了电渗析运行参数和浆液性质对 F<sup>-</sup> 迁移量的影响,并考察了硫酸根的截留效果。结果表明,F<sup>-</sup> 迁移量随电压和循环流量的增大而增加,但过高的电压会增加能耗,过高的循环流量会降低传质的几率,降低 F<sup>-</sup> 迁移量,均相膜电渗析较佳的运行参数为电压 15 V,浓、淡液循环流量为 200 L/h。随着温度和 F<sup>-</sup> 初始质量浓度的升高,F<sup>-</sup> 迁移量增大,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量分数对 F<sup>-</sup> 迁移量影响较小。均相膜电渗析对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的截留效果较好,可以在脱除 F<sup>-</sup> 的同时更好地保留脱硫浆液中资源化回收成分硫酸铵。

**关键词:**氨法脱硫;氟离子;均相膜;电渗析;硫酸铵

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0120-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.025

## Removal of fluoride ion from ammonia-route desulfurization slurry by homogeneous membrane electrodialysis

CHEN Si<sup>1</sup>, DONG Kai<sup>1</sup>, QIAN Hui<sup>1</sup>, FU Zhi-hao<sup>1</sup>, LIAN Zhou-yang<sup>1</sup>, LU Hao<sup>2</sup>, WEI Wu-ji<sup>1\*</sup>

(1.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;

2.School of Energy Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:**In view of the harmfulness of fluoride ion (F<sup>-</sup>) in slurry generated by ammonia-route desulfurization of flue gas,the homogeneous membrane electrodialysis is employed to remove F<sup>-</sup> on the premise that ammonium sulfate is hardly affected.Influences of electrodialysis operating parameters and slurry properties on F<sup>-</sup> migration are studied and the retention effect of sulfate is also investigated.The results show that F<sup>-</sup> migration increases with the increases of voltage and circulating flow,but too high a voltage will increase energy consumption and excessive circulating flow will reduce the probability of mass transfer and the amount of F<sup>-</sup> migration.The preferred operating parameters for homogeneous membrane electrodialysis include that voltage is 15V,and the circulation flow rates of both concentrated and fresh liquid are 200 L·h<sup>-1</sup>.As the temperature and F<sup>-</sup> initial concentration increase,F<sup>-</sup> migration increases.(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration has little effect on F<sup>-</sup> migration.The homogeneous membrane electrodialysis has better retention effect on SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,and can better retain ammonium sulfate in the desulfurization slurry while removing F<sup>-</sup>.

**Key words:** ammonia-route desulfurization; fluoride ion; homogeneous membrane; electrodialysis; ammonium sulfate

氨法脱硫技术因脱硫效率高、副产物可资源化利用等优点而被越来越多地应用于火电厂烟气脱硫系统<sup>[1]</sup>。煤炭中的氟在燃烧过程中会以 HF 和 SiF<sub>4</sub> 的形式排出,然后随二氧化硫被吸收液所吸收,以 F<sup>-</sup> 的形式存在于浆液中<sup>[2-3]</sup>,经循环累计其质量浓度可达 20 g/L。高浓度的 F<sup>-</sup> 极易引起设备的腐蚀<sup>[4]</sup>,同时影响硫酸铵的结晶;若随意排放会导致水土污染并威胁动植物的生长<sup>[5-6]</sup>,我国对水中氟化物的排放要求小于 1.5 mg/L<sup>[7]</sup>。然而,目前常用的除氟方法都不能直接用于组分复杂的脱硫浆液<sup>[8-10]</sup>。课题组前期曾利用异相膜电渗析对分离脱硫浆液中的 F<sup>-</sup> 进行探索<sup>[11]</sup>,但 F<sup>-</sup> 迁移量较低。

鉴于此,笔者采用均相膜电渗析脱除氨法脱硫

浆液中的 F<sup>-</sup>,探讨了电渗析运行参数(电压和循环流量)和浆液性质(浆液温度、F<sup>-</sup> 初始浓度和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 初始浓度)对 F<sup>-</sup> 迁移量的影响,并对比异相膜和均相膜对硫酸根的截留效果。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器和试剂

ZD-2 型电位滴定仪;pHS-2 型酸度计;L9 紫外分光光度计。NH<sub>4</sub>F 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 均为市售分析纯。

### 1.2 实验原理

电渗析脱除 F<sup>-</sup> 原理如图 1 所示。在正、负电极之间交替平行放置 20 对尺寸为 200 mm×400 mm 的

收稿日期:2018-11-14;修回日期:2019-06-09

基金项目:国家自然科学基金项目(21676144)

作者简介:陈思(1992-),男,硕士研究生,研究方向为环境设备与材料,18118823667@163.com;魏无际(1955-),男,硕士,教授,研究方向为环境设备与材料,通讯联系人,wjwei@njtech.edu.cn。

均相阴离子交换膜和阳离子交换膜,有效膜面积为 $1.6\text{ m}^2$ 。模拟脱硫浆液(淡液)进入淡室,自来水(浓液)进入浓室。通电后在直流电场的作用下,淡室中的阴离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )透过阴离子交换膜向正极迁移,受到阳离子交换膜的阻挡而汇集于浓室中;淡室中的阳离子( $\text{NH}_4^+$ )透过阳离子交换膜向负极迁移,受到阴离子膜的阻挡而汇集于浓室中。由于均相阴离子交换膜表面均一、膜孔径小,使得离子半径较小的 $\text{F}^-$ 优先通过,而离子半径稍大的 $\text{SO}_4^{2-}$ 大部分会被截留于淡液中,以此实现在基本不影响脱硫浆液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的前提下脱除浆液中的 $\text{F}^-$ 。

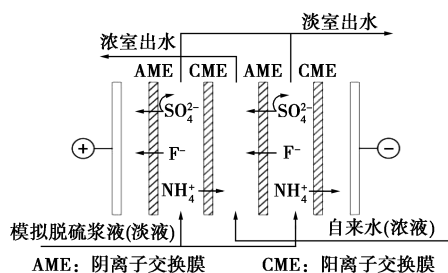


图1 电渗析脱除 $\text{F}^-$ 原理示意图

### 1.3 离子浓度的测定

采用氟离子选择性电极法测定模拟脱硫浆液中的 $\text{F}^-$ 浓度;通过铬酸钡分光光度法测定模拟脱硫浆液中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度<sup>[12]</sup>。

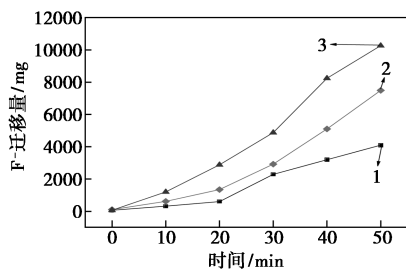
## 2 结果与讨论

### 2.1 电渗析操作参数对 $\text{F}^-$ 迁移的影响

#### 2.1.1 电压对 $\text{F}^-$ 迁移的影响

电渗析电压是离子迁移的主要推动力,直接决定了离子的迁移速度<sup>[13]</sup>。均相膜电渗析在浓、淡液循环流量为 $200\text{ L/h}$ 、模拟脱硫浆液温度为 $30^\circ\text{C}$ 、 $\text{F}^-$ 初始质量浓度为 $10\text{ g/L}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量分数为40%时,电压(9、12 V和15 V)对 $\text{F}^-$ 迁移量的影响如图2所示。迁移量 $\Delta m(\text{mg})$ 的计算式为:

$$\Delta m = C_1 V_1 - C_0 V_0 \quad (1)$$



1—9 V; 2—12 V; 3—15 V

图2 不同电压下 $\text{F}^-$ 迁移量随时间的变化

式中: $C_0$ 和 $C_1$ 分别为浓液初始和 $t$ 时刻 $\text{F}^-$ 质量浓度, $\text{mg/L}$ ;  $V_0$ 和 $V_1$ 分别为浓液初始和 $t$ 时刻的体积, $\text{L}$ 。

从图2可以看出,相同时间内 $\text{F}^-$ 迁移量随电压的增大而增大,运行50 min时 $\text{F}^-$ 迁移量超过 $10\text{ g}$ 。电压是电渗析离子迁移过程的主要动力,电压越大 $\text{F}^-$ 的迁移速度越快,迁移量越大。

另外,电渗析运行时需考虑装置的电流效率( $\eta, \%$ )和能耗( $E, \text{W}\cdot\text{h/g}$ ),其计算式分别为:

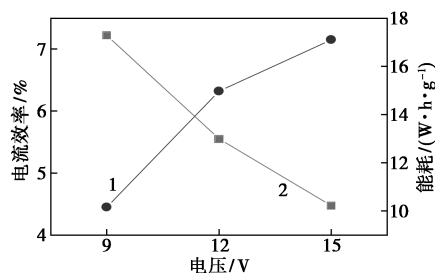
$$\eta = [(C_1 V_1 - C_0 V_0) F] / (1000 \cdot n M \int_0^t I dt) \quad (2)$$

式中: $n$ 为膜对数目; $F$ 为法拉第常数; $t$ 为时间, $\text{s}$ ;  $C_1$ 为浓室中 $t$ 时刻 $\text{F}^-$ 质量浓度, $\text{mg/L}$ ;  $C_0$ 为浓室中初始 $\text{F}^-$ 浓度, $\text{mg/L}$ ;  $V_1$ 为浓室中 $t$ 时刻的体积, $\text{L}$ ;  $V_0$ 为浓室初始体积, $\text{L}$ ;  $M$ 为摩尔质量; $I$ 为电流, $\text{A}$ 。

$$E = (\int_0^t U I dt) / \Delta m \quad (3)$$

式中: $U$ 为运行电压, $\text{V}$ ;  $I$ 为电流, $\text{A}$ ;  $t$ 为时间, $\text{s}$ ;  $\Delta m$ 为 $\text{F}^-$ 迁移量, $\text{g}$ 。

不同电压下的电流效率与能耗如图3所示。



1—电流效率; 2—能耗

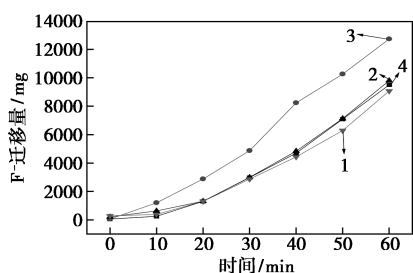
图3 不同电压下的电流效率与能耗

从图3可以看出,电流效率随着电压的增大而提高,这与离子的迁移推动力有关。此外,电压的增大有效地抑制了浓差扩散和水渗透现象,从而提高了电流效率降低了能耗。但是过高的电压会导致水电解<sup>[14]</sup>,反而会增加能耗。因此,选取15 V为电渗析的较佳运行电压。

#### 2.1.2 循环流量对 $\text{F}^-$ 迁移的影响

循环流量会改变离子交换膜间溶液的流动状态,从而影响离子的迁移。均相膜电渗析在电压为15 V、模拟脱硫浆液温度为 $30^\circ\text{C}$ 、 $\text{F}^-$ 初始质量浓度为 $10\text{ g/L}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量分数为40%时,循环流量(100、150、200 L/h和250 L/h)对 $\text{F}^-$ 迁移量的影响如图4所示。

从图4可以看出,在循环流量低于 $200\text{ L/h}$ 时, $\text{F}^-$ 的迁移量随着循环流量的增加而增加,但是,当



1—100 L/h; 2—150 L/h; 3—200 L/h; 4—250 L/h

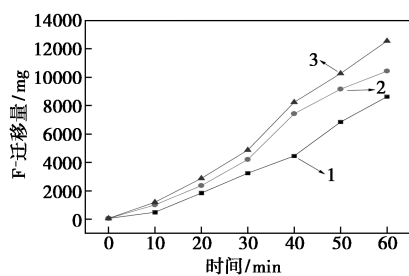
图 4 不同循环流量下  $F^-$  迁移量随时间的变化

循环流量为 250 L/h 时迁移量反而下降。这是由于循环流量较小时,随着循环流量的增加,溶液的湍流程度增强,离子交换膜表面的边界层变薄,离子更容易迁移进入膜内,因此迁移量增加;但是当溶液循环流量过高时,因为浆液在隔室中流动的方向与离子在交换膜中迁移的方向垂直,缩短了离子在膜边界层的停留时间,离子来不及迁移至膜内就被冲走,降低了传质的几率<sup>[15]</sup>,  $F^-$  的迁移量下降。

## 2.2 浆液性质对 $F^-$ 迁移的影响

### 2.2.1 浆液温度对 $F^-$ 迁移的影响

温度的变化会引起溶液黏度的变化,也会影响离子的运动及水和离子半径的大小<sup>[16]</sup>。均相膜电渗析在电压为 15 V、浓淡液循环流量为 200 L/h、 $F^-$  初始质量浓度为 10 g/L、 $(NH_4)_2SO_4$  质量分数为 40% 时,浆液温度(10、20℃ 和 30℃)对  $F^-$  迁移量的影响如图 5 所示。



1—10℃; 2—20℃; 3—30℃

图 5 不同温度下  $F^-$  迁移量随时间的变化

从图 5 可以看出,随着温度的升高  $F^-$  的迁移量随之增大。这是因为温度升高加速了  $F^-$  在溶液中的热运动,降低了溶液电阻;同时使得溶液的黏度降低,提高了  $F^-$  在溶液中的扩散速度;同时会使均相膜发生一定程度的膨胀,  $F^-$  更加容易在膜内进行迁移,因此迁移量增大。但是温度过高会破坏均相膜结构,因此,综合实验结果和均相膜所能承受的温度极限,选取浆液温度为 30℃。

### 2.2.2 $F^-$ 初始质量浓度对 $F^-$ 迁移的影响

现场脱硫浆液中  $F^-$  质量浓度会随时间的变化而浮动,所以要考虑  $F^-$  初始质量浓度对迁移量的影响。在电压为 15 V、浓淡液循环流量为 200 L/h、浆液温度为 30℃、 $(NH_4)_2SO_4$  质量分数为 40% 的条件下,考察  $F^-$  初始质量浓度(5、10、15、20 g/L 和 25 g/L)在均相膜电渗析运行 30 min 时的迁移量,结果如图 6 所示。

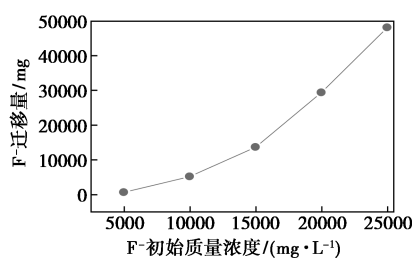
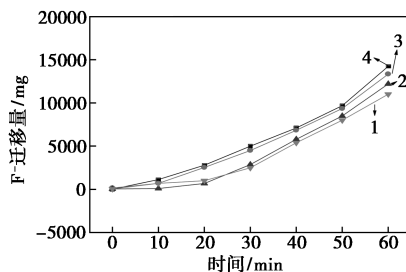


图 6 不同  $F^-$  初始质量浓度下  $F^-$  的迁移量

从图 6 可以看出,随着  $F^-$  初始质量浓度的增加  $F^-$  迁移量增加。这是因为  $F^-$  初始质量浓度增加,溶液中可迁移的  $F^-$  总量增加;另外,溶液的电导率也随之上升,离子在膜堆中传质的电阻下降<sup>[17]</sup>,因此,单位时间  $F^-$  迁移量增大。

### 2.2.3 $(NH_4)_2SO_4$ 初始质量分数对 $F^-$ 迁移量的影响

现场的脱硫浆液存在大量硫酸铵,其电离出来的  $SO_4^{2-}$  会与  $F^-$  产生竞争传质。均相膜电渗析在电压为 15 V、浓淡液循环流量为 200 L/h、模拟脱硫浆液温度为 30℃、 $F^-$  初始质量浓度为 10 g/L 时,  $(NH_4)_2SO_4$  质量分数(10%、20%、30% 和 40%)对  $F^-$  迁移量的影响如图 7 所示。



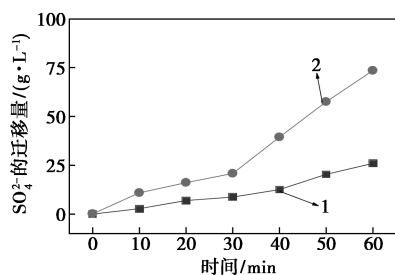
1—10%; 2—20%; 3—30%; 4—40%

图 7 不同  $(NH_4)_2SO_4$  初始质量分数下  $F^-$  的迁移量

从图 7 中可以看出,随着硫酸铵质量分数的增加,  $F^-$  的迁移量略微增加,因为硫酸铵质量分数的增加提高了溶液的电导率,但是  $SO_4^{2-}$  的离子半径比  $F^-$  大,所以整体上对  $F^-$  的迁移量影响不大。

### 2.3 均相膜与异相膜对 $\text{SO}_4^{2-}$ 截留效果对比

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  是氨法脱硫可资源化利用物质,浆液脱氟不能对其产生较大影响,因此有必要讨论膜对  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留效果。在电压为 15 V、浓淡液循环流量为 200 L/h、模拟脱硫浆液温度为 30℃、 $\text{F}^-$  初始质量浓度为 10 g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量分数为 40% 条件下,均相膜与异相膜对  $\text{SO}_4^{2-}$  迁移量的影响如图 8 所示。



1—均相膜;2—异相膜

图 8 均相膜和异相膜下  $\text{SO}_4^{2-}$  的迁移量

从图 8 可以看出,  $\text{SO}_4^{2-}$  的迁移量随着时间的增加而增加,但异相膜对  $\text{SO}_4^{2-}$  的迁移量与增加速度均比均相膜大很多,当电渗析运行 60 min 时,异相膜  $\text{SO}_4^{2-}$  的迁移量是均相膜迁移量的 3 倍左右。异相膜是离子交换活性基团通过黏合剂以物理的方式与膜状高分子母体结合在一起,均相膜不含有黏合剂,离子交换基团与膜状高分子母体以化学键的方式结合,整体结构更均一,膜的孔径较小,使得离子半径较大的  $\text{SO}_4^{2-}$  较难透过均相阴离子交换膜。因此,均相膜对  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留效果优于异相膜,可以更好地保留脱硫浆液中资源化回收成分硫酸铵。

### 3 结论

(1)  $\text{F}^-$  迁移量随着电压的增大而增加,但过高的电压会导致水解而增加能耗;随着循环流量的增加  $\text{F}^-$  迁移量增加,但过高的循环流量会降低传质的几率,使得  $\text{F}^-$  迁移量下降。均相膜电渗析较佳的运行参数为电压为 15 V,浓、淡液循环流量为 200 L/h。

(2) 随着温度和  $\text{F}^-$  初始质量浓度的升高,  $\text{F}^-$  迁移量增大,而  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  质量分数的增加对  $\text{F}^-$  迁移量影响较小。

(3) 与异相膜相比,均相膜电渗析对  $\text{SO}_4^{2-}$  的截留效果更好,可以在脱除  $\text{F}^-$  的同时更好地保留脱硫浆液中资源化回收成分硫酸铵。

### 参考文献

- [1] Huang R, Ran Y, Hao W, *et al.* Investigation on the removal of  $\text{SO}_3$  in ammonia-based WFGD system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 537-543.
- [2] Wang G, Luo Z, Zhang J, *et al.* Modes of occurrence of fluorine by extraction and SEM method in a coal-fired power plant from inner Mongolia, China [J]. *Minerals*, 2015, 5(4): 863-869.
- [3] Guo Shaoqing, Yang Jianli; Liu Zhenyu, *et al.* The fate of fluorine and chlorine during thermal treatment of coals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7886-7889.
- [4] Wang S D, Wang Q, Li J, *et al.* Study of N-1L corrosion of carbon steel in acidic desulfurizer performance [J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2014, 670-671: 37-40.
- [5] Khandare A L, Rao G S. Uptake of fluoride aluminum and molybdenum by some vegetables from irrigation water [J]. *Journal of Human Ecology*, 2017, 19(4): 283-288.
- [6] 陈丽慧,熊治廷. 水体氟污染的植物修复与毒性 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(4): 60-63.
- [7] 王菲菲,李琴,王先良,等. 我国《地表水环境质量标准》历次修订概要及启示 [J]. *环境与可持续发展*, 2014, 39(1): 28-31.
- [8] 戴喆男,周勇,赵婷,等. 饮用水及含氟废水处理技术机理及研究进展 [J]. *水处理技术*, 2012, 38(4): 7-11.
- [9] Ravulapalli S, Kunta R. Defluoridation studies using active carbon derived from the barks of *Ficus racemosa*, plant [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, 193: 58-66.
- [10] Shen J, Richards B S, Schäfer A I. Renewable energy powered membrane technology: Case study of St. dorcas borehole in tanzania demonstrating fluoride removal via nanofiltration/reverse osmosis [J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 170: 445-452.
- [11] 董凯,罗正维,郭牧林,等. 电渗析法脱除氨法烟气脱硫浆液中的氟离子 [J]. *化工环保*, 2018, 38(2): 175-179.
- [12] 吕程. 烟道气氨法脱硫浆液中四种阴离子检测方法的初探 [D]. 南京: 南京工业大学, 2013.
- [13] Camacho L M, Fox J A, Ajedegba J O. Optimization of electrodialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology [J]. *Desalination*, 2017, 403: 136-143.
- [14] Barros K S, Scarazzato T, Tenório J A S, *et al.* Evaluation of the effect of the solution concentration and membrane morphology on the transport properties of  $\text{Cu}(\text{II})$  through two monopolar cation-exchange membranes [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 193: 184-192.
- [15] Frioui S, Oumeddour R, Lacour S. Highly selective extraction of metal ions from dilute solutions by hybrid electrodialysis technology [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 174: 264-274.
- [16] 李露,苏立永,邵天宝,等. 纳滤技术在海水淡化中的应用实验研究(II) [J]. *水处理技术*, 2016, (12): 100-103.
- [17] 管国锋,赵汝涛. 化工原理. 第4版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015. ■