



Subcritical hydrothermal heterogeneous oxidation of semi-dry desulfurization ash from iron ore sintering flue gas

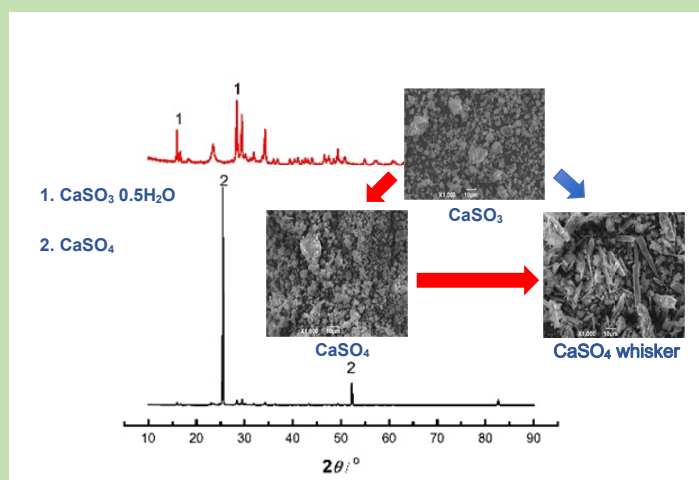
Rufei WEI¹, Longzhi CHEN³, Hongming LONG^{1,2*}, Yifan WANG¹, Jiaxin LI¹, Yafei LI¹, Ming XUAN²

1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243032, China

3. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: Oxidation modification is an effective way to improve stability of materials. In this work, the semi-dry flue gas desulfurization ash was oxidized by a new method: subcritical hydrothermal heterogeneous oxidation. The effects of reaction temperature, reaction time, initial pressure and mass ratio of solid to liquid on the oxidation of desulphurization ash were studied. The results showed that the desulphurization ash can be oxidized to calcium sulfite by subcritical hydrothermal oxidation, and the oxidation effect was well. The highest oxidation rate reached 99.70%.



The oxidation rate of calcium sulfite in desulfurization ash was improved by increasing the initial pressure, reaction temperature, reaction time and decreasing the mass ratio of solid to liquid. When the initial pressure was 4 MPa, the reaction temperature was 240 °C, the mass ratio of desulfurization ash to water was 1:20, and the reaction time was 90 min, the oxidation rate of calcium sulfite was 92.26%. In the subcritical hydrothermal system, calcium sulfite was dissolved and ionized to form Ca^{2+} and SO_3^{2-} firstly, then SO_3^{2-} was oxidized by the free oxygen in water, and finally calcium sulfate was formed. Increasing the initial pressure and decreasing the mass ratio of solid to liquid increased the dissolution and ionization quality of calcium sulfite and then increased the oxidation rate of calcium sulfite. With the decrease of mass ratio of solid to liquid, the microstructure of the sample changed obviously from spherical to fibrous. Under the conditions of initial pressure 4 MPa, temperature 240 °C, reaction time 120 min and mass ratio of solid to liquid 1:30, calcium sulfite precipitated directionally to form calcium sulfate whisker. It provided the possibility for the simultaneous synthesis of calcium sulfate whiskers by subcritical oxidation of desulfurized ash.

Key words: semi-dry desulfurization ash; comprehensive utilization; oxidation modification; hydrothermal synthesis; calcium sulfate whisker

收稿: 2018-10-08, 修回: 2018-11-16, 网络发表: 2018-12-18, Received: 2018-10-08, Revised: 2018-11-16, Published online: 2018-12-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51704004); 安徽省自然科学基金资助项目(编号: 1808085QE133)

作者简介: 魏汝飞(1985-), 男, 山东省聊城市人, 博士, 副教授, 从事冶金固废资源利用研究, E-mail: un_rain@126.com; 龙红明, 通讯联系人, E-mail: yaflhm@126.com.

引用格式: 魏汝飞, 陈龙智, 龙红明, 等. 铁矿烧结烟气半干法脱硫灰亚临界水热非均相氧化. 过程工程学报, 2019, 19(3): 603-608.

Wei R F, Chen L Z, Long H M, et al. Subcritical hydrothermal heterogeneous oxidation of semi-dry desulfurization ash from iron ore sintering flue gas (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(3): 603-608, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218291.

铁矿烧结烟气半干法脱硫灰亚临界水热非均相氧化

魏汝飞¹, 陈龙智³, 龙红明^{1,2*}, 王毅璠¹, 李家新¹, 李亚飞¹, 宣明²

1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032
2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243032
3. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

摘 要: 采用亚临界水热氧化法对铁矿烧结烟气半干法脱硫灰进行氧化, 采用单因素变量法考察初始压强、温度、固液比、反应时间对脱硫灰中 CaSO_3 氧化的影响。结果表明, 适当增加初始压强、提高氧化温度、降低固液比及增加氧化时间可有效改善脱硫灰中 CaSO_3 的氧化效果, 温度对 CaSO_3 氧化影响最显著。在初始压强 4 MPa、反应温度 240 ℃、反应时间 120 min、固液质量比为 1:30 的条件下, 脱硫灰中 CaSO_4 定向析出, 呈纤维状, 为脱硫灰水热氧化同步合成 CaSO_4 晶须提供了可能。
关键词: 半干法脱硫灰; 综合利用; 氧化改性; 水热合成; 硫酸钙晶须
中图分类号: TF09 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)03-0603-06

1 前言

烧结工序是钢铁冶炼过程中排放的硫氧化物的主要来源, 排放的 SO_2 约占整个生产流程的 50%~80%, 严重污染环境^[1]。烧结烟气末端脱硫处理是控制 SO_2 排放的主要手段。近年来, 各大钢铁企业都配备了各种烧结烟气脱硫设备。半干法脱硫技术作为烟气脱硫研究的热点, 在国内外应用普遍, 脱硫效率可达 80%以上, 设备投资费用和运营成本也较低, 设备占地面积不大, 整个脱硫过程耗水量较少, 重点是不会出现二次污染。目前, 主要的铁矿烧结烟气半干法脱硫工艺有喷雾干燥法、循环流化床法、烟道喷射法及 MEROS 法等^[2]。

半干法脱硫灰因含大量 CaSO_3 难以有效利用。国内外学者开展了系列研究, 文献^[3-5]对脱硫灰在水泥行业中的应用进行了研究, 徐胜光等^[6]、柯亮等^[7]研究了脱硫灰在农业中的应用, 但直接利用效果不好, 且量小。 CaSO_3 不稳定是限制脱硫灰资源化利用的主要原因, 一般先将其氧化改性为 CaSO_4 , 再进行利用。脱硫灰的氧化分为两种形式, 一种是火法氧化, 另一种是溶液湿法氧化。姚璐等^[8]对半干法脱硫灰进行火法氧化, 氧化温度高于 350 ℃ 时 CaSO_3 氧化率高于 85%, 低于 90 ℃ 时 CaSO_3 氧化率低于 2.2%。不少学者在溶液中对脱硫灰进行氧化。杨亚新等^[9]比较了 45 ℃ 下 4 种催化剂对 CaSO_3

的催化氧化性能, 结果显示, 随催化剂用量增加氧化速率增大, 反应 42 h 后 CaSO_3 含量低于 5%, CaSO_3 的氧化速率也随温度升高而加快。Lancia 等^[10]对不加催化剂的非均相饱和 CaSO_3 浆液的氧化过程进行了研究, 发现氧化生成的 CaSO_4 不会抑制 CaSO_3 氧化, CaSO_3 的氧化速率也基本不随 CaSO_4 转化而减慢。杨剑等^[11]发现锰离子对 CaSO_3 的氧化速率及终点氧化率有显著影响。综上, 火法氧化脱硫灰的氧化率高, 但高温会增加能耗; 而溶液湿法脱硫灰需很长时间才能完成氧化, 效率低。亟需开发一种新的低能耗高效率的氧化方法。

本工作提出一种新的脱硫灰氧化方法—亚临界水热氧化法, 研究了反应温度、反应时间、初始压强及固液比等因素对脱硫灰氧化效果的影响规律。

2 实验

2.1 实验原料

以某钢铁企业铁矿烧结烟气半干法脱硫灰为研究对象, 其化学成分如表 1 所示。按国家标准 GB/T2007.1 取样, 样品置于 80 目(180 μm)洁净水筛中, 用去离子水冲洗至大部分细粉通过, 将筛下物过 200 目(74 μm)水筛, 用强磁棒去除其中部分磁性杂质, 于 120 ℃ 烘箱中烘干备用。

表 1 铁矿烧结烟气半干法脱硫灰的主要成分

Table 1 Composition of semi-dry desulfurization ash from iron ore sintering flue gas					
Component	$\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCl_2
Content/wt%	60.0	<2.0	30.0	6.1	1.7

2.2 实验方法

用电子天平称取不同量脱硫灰, 精确到 1 mg, 加入烧杯中, 加入 400 mL 去离子水, 放入高压反应釜(示意图见图 1)中, 打开高压氧气瓶阀门, 通入纯度为

99.99%的氧气, 调节阀门, 达到指定压力后关闭阀门, 开始升温。反应釜升温前的压强为初始压强, 初始压强越大表示初始通入的氧气越多。考察不同反应温度、反应时间、初始压强及固液比条件下脱硫灰的氧化效果。

反应结束, 冷却后取出样品, 抽真空后过滤、干燥, 采用碘量法测定 CaSO_3 含量, 计算氧化率。

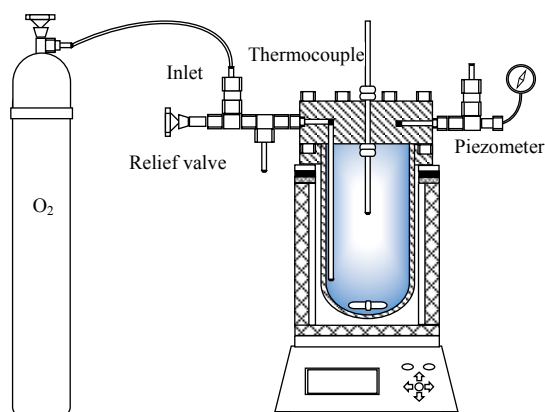


图1 恒温磁力搅拌高压反应釜示意图

Fig.1 Diagram of thermostatic magnetic stirring high pressure reactor

氧化率 η 计算公式推导过程如下: 设 1 g 半干法脱硫灰中 CaSO_3 含量为 ω_0 , 氧化后脱硫灰中 CaSO_3 含量为 ω_1 。悬浊液中 CaSO_3 氧化反应总方程式为 $\text{CaSO}_3 + 0.5\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$, 则氧化得到的 O_2 质量 $m_0 = 16\omega_0\eta/120$, 氧化后脱硫灰中 CaSO_3 的质量 $m_1 = \omega_0(1-\eta) = \omega_1(1+m_0)$, 得:

$$\eta = 15(\omega_0 - \omega_1) / [\omega_0(2\omega_1 + 15)] \times 100\%$$

用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克公司)和 JSM-6490LV 扫描电镜(SEM, 日本电子公司)对样品进行结构和形貌分析。

3 结果与讨论

3.1 脱硫灰氧化前后的物相

对氧化前后脱硫灰的物相进行分析, 其 XRD 谱如图 2 所示, 图中压强为反应体系初始压强(4 MPa)、温度为分散体系温度、时间为 120 min、固液比(S/L)为脱

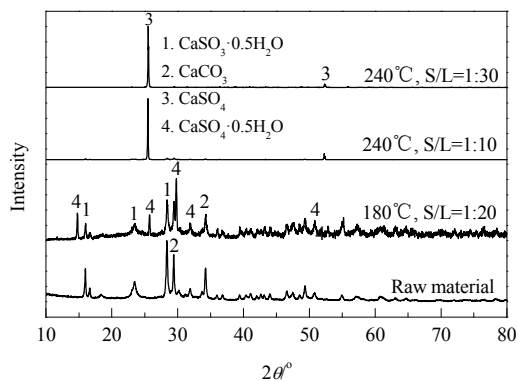


图2 4 MPa 下氧化 120 min 前后脱硫灰的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of the samples before and after oxidation at 4 MPa for 120 min

硫灰与水的质量比。从图可明显看出, 脱硫灰原料主要为钙基化合物, 包括 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 , 其中 CaSO_3 的衍射峰最强, 为主要物相。180 °C、固液比 S/L=1:20 时主要物质为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 , 其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰最强, 表明其含量大, 原料中的 CaSO_3 大部分已被氧化为 CaSO_4 。240 °C、固液比为 1:10 和 1:30 时 CaSO_3 的衍射峰消失, 表明其已被完全氧化成 CaSO_4 。

3.2 反应条件对脱硫灰中 CaSO_3 氧化率的影响

3.2.1 初始压强的影响

图 3 为不同初始压强下半干法脱硫灰的氧化情况, 反应温度 240 °C, 反应时间 120 min, 固液质量比为 1:20。从图可以看出, 在一定范围内随初始压强增加, 脱硫灰中 CaSO_3 的氧化率提高, 即增加初始压强可改善脱硫灰中 CaSO_3 的氧化效果。初始压强为 2 MPa 时, 氧化率明显提高。240 °C 时水的饱和蒸汽压为 3.34 MPa, 初始压强下体系内的水多为液态, 处于亚临界状态, 压强越大液态水的比例越多, CaSO_3 在体系中溶解的量就越多, 因此随初始压强增加, CaSO_3 氧化率增加。

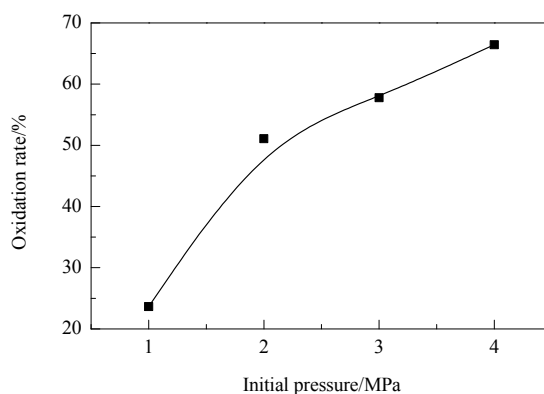


图3 初始压强对 CaSO_3 氧化率的影响

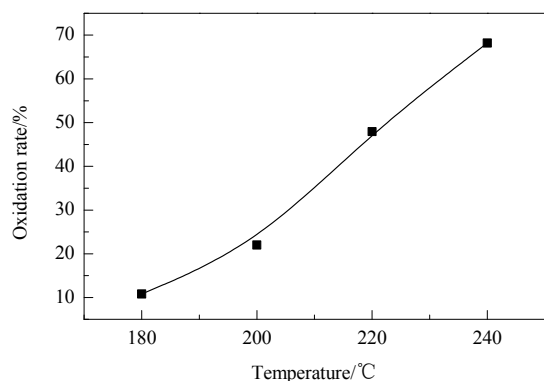
Fig.3 Effect of initial pressure on oxidation rate of CaSO_3

3.2.2 反应温度的影响

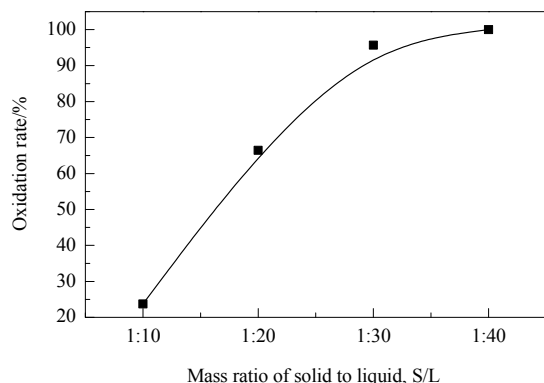
初始压强 4 MPa, 反应时间 120 min, 固液质量比 1:20、不同反应温度下脱硫灰中 CaSO_3 氧化率的变化见图 4。从图可以明显看出, 在其它条件不变的情况下, 适当提高氧化温度可显著改善脱硫灰中 CaSO_3 的氧化效果, 有利于提高 CaSO_3 氧化率。

3.2.3 固液比的影响

初始压强 4 MPa、反应温度 240 °C、反应时间 120 min 的条件下, CaSO_3 氧化率随固液质量比的变化见图 5, 可见 CaSO_3 氧化率随固液质量比(S/L)降低而提高。固液质量比从 1:10 降至 1:20, CaSO_3 氧化率从 23.72% 升至 66.43%。固液质量比为 1:30 时, CaSO_3 含量降到

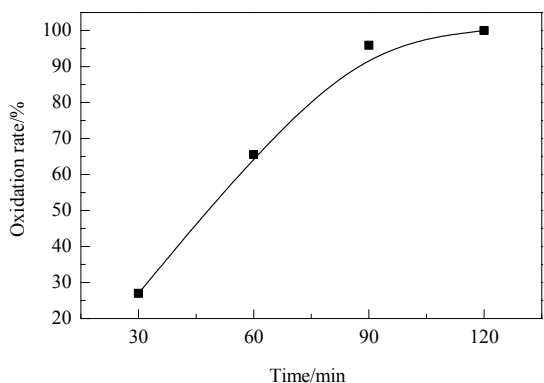
图 4 反应温度对 CaSO_3 氧化率的影响Fig.4 Effect of reaction temperature on oxidation rate of CaSO_3

2.5%, 降低幅度较大, 此时 CaSO_3 氧化率达 95.70%, 比固液比为 1:20 时提高了 29.27%。但固液比为 1:40 时, 尽管 CaSO_3 氧化率达 99.60%, CaSO_3 含量减小幅度却很小, 即继续降低固液比不能显著提升 CaSO_3 氧化率。

图 5 固液比对 CaSO_3 氧化率的影响Fig.5 Effect of solid-liquid ratio on oxidation rate of CaSO_3

3.2.4 反应时间的影响

图 6 为氧化不同时间后脱硫灰中 CaSO_3 的氧化情况, 初始压强为 4 MPa, 反应温度为 240 °C, 固液质量

图 6 反应时间对 CaSO_3 氧化率的影响Fig.6 Effect of reaction time on oxidation rate of CaSO_3

比为 1:20。从图可看出, 氧化温时间从 30 min 延长至 60 min, CaSO_3 氧化率从 28.60% 升到 67.36%。氧化时间继续增加到 90 min, CaSO_3 氧化率高达 92.26%, 几乎全部被氧化。继续增加氧化时间至 120 min, CaSO_3 含量降至 0.30%。可以看出, 在一定范围内随反应时间增加, 脱硫灰中 CaSO_3 氧化率提高。

目前脱硫灰火法氧化温度需高于 450 °C。湿法氧化温度低, 会产生大量水, 废水中无酸碱成分, 简单处理可循环利用, 在后续工程应用中需增加废水循环工序。

3.3 脱硫灰亚临界氧化机理

为进一步研究脱硫灰的氧化机理, 在氧气流量 20 mL/min、升温速率 10 °C/min 条件下对脱硫灰进行热重分析, 结果如图 7 所示。升温过程中有 2 个明显的失重阶段和一个增重阶段, 300~400 °C 附近的失重为 CaSO_3 失去结晶水, 400~500 °C 的增重为 CaSO_3 氧化成 CaSO_4 , 700~800 °C 的失重为未完全氧化的 CaSO_3 受热分解。 CaSO_3 固体发生氧化反应需在 400 °C 以上, 425 °C 时氧化速率最大, 而本实验温度均低于 240 °C, 因此, 热力学上不具备 CaSO_3 固体直接氧化的条件。

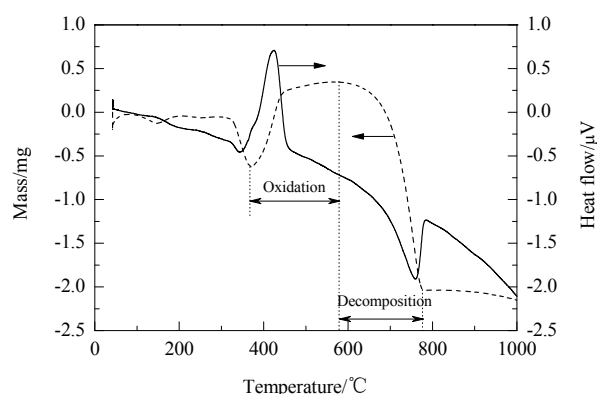
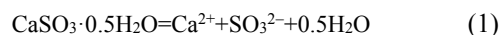


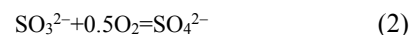
图 7 脱硫灰氧化的热重-差热曲线

Fig.7 TG-DTA curves of desulfurization ash

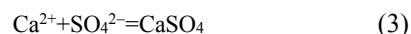
本实验在水悬浊液中进行, CaSO_3 溶解度非常低, 18 °C 时仅为 43 μg/mL, 因此脱硫灰中的 CaSO_3 在水悬浊液中主要以分子形式存在, 以离子形式存在的非常微量, 即发生以下反应:



SO_3^{2-} 在水溶液中能与水中溶解的氧反应, 这是钙基湿法脱硫的主要反应^[4], 反应式如下:



反应生成的 SO_4^{2-} 再与 Ca^{2+} 结合生成 CaSO_4 :



由于 CaSO_3 溶解度非常低, 反应(1)的速率非常缓

慢，限制了整个氧化反应，25℃下反应 20 h 后，CaSO₃ 的氧化率仍低于 5%。添加不同催化剂后氧化效果有所改善，但完全氧化需 40 h 以上^[13]。

本研究的亚临界水热体系中，初始压强为 4 MPa，反应温度为 240℃，固液质量比为 1:20，CaSO₃ 完全氧化的时间仅为 1.5 h。在亚临界水热体系中，水主要为液态，且体系压强越大，液态水越多，水中溶解的 CaSO₃ 就越多，因此增加初始压强可提高 CaSO₃ 的氧化率(图 3)。通过降低固液比，即提高单位质量 CaSO₃ 的水添加

量，也可使溶于水的 CaSO₃ 增加，因此降低固液比可提高 CaSO₃ 的氧化率(图 5)。提高反应温度和增加反应时间都可加速反应(2)进行，因此可提高 CaSO₃ 的氧化率(图 4, 6)。因此，在亚临界水热体系中，脱硫灰中 CaSO₃ 的氧化机理仍为反应(1)~(3)。

目前很难测定亚临界水热体系中 CaSO₃ 的溶解度，有待进一步验证。

3.4 脱硫灰亚临界氧化同步合成硫酸钙晶须初探

对氧化前后脱硫灰的微观结构进行了观察，如图 8

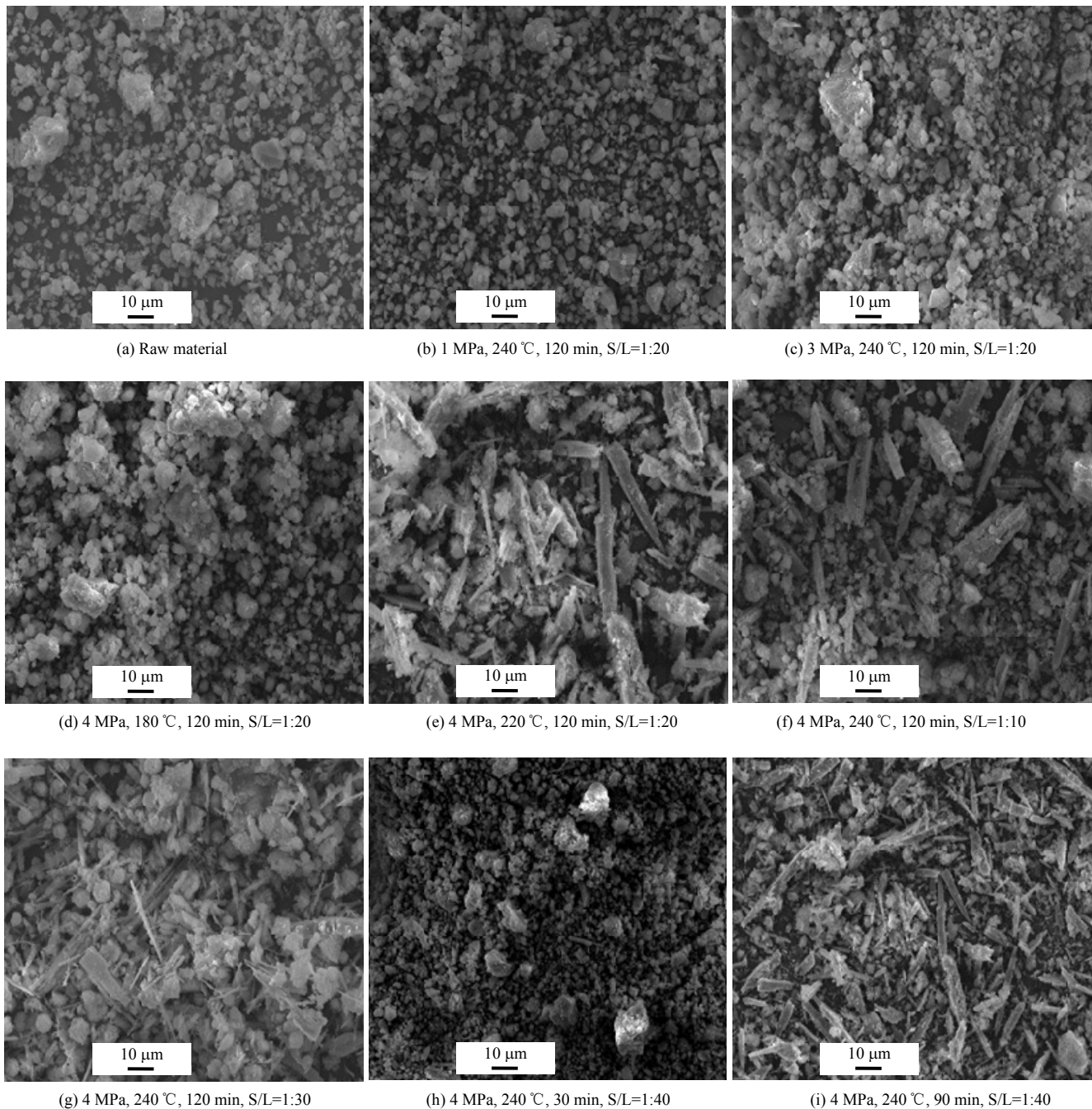


图 8 脱硫灰氧化前后的电镜扫描照片
Fig.8 SEM images of desulfurization ash before and after oxidation

所示。脱硫灰在不同水热条件下氧化后产物的形貌不同。不同初始压强下样品的微观形貌与原料相似,以团块状物相为主[图 8(b), 8(c)]。180℃时样品的形貌与原料相似[图 8(d)], 220℃时开始出现纤维状 CaSO_4 , 即 CaSO_4 晶须[图 8(e)]。不同固液比下反应后样品有许多纤维状 CaSO_4 结晶析出, 固液比越小纤维状物质越多, 纤维越细[图 8(f), 8(g)]。氧化 30 min 时虽然 CaSO_3 被氧化成 CaSO_4 , 但其形貌仍为球状[图 8(h)], 反应时间增至 90 min, 球形变成纤维状[图 8(i)], 表明 CaSO_3 先被氧化成 CaSO_4 , CaSO_4 定向生长, 最终生成 CaSO_4 晶须。虽然本研究所得 CaSO_4 晶须长径比不高, 但表明脱硫灰亚临界氧化同步合成 CaSO_4 晶须是可能的。

综上所述, 固液比降低将会增加水热氧化的能耗, 增加氧化成本, 但若在水热氧化过程中得到 CaSO_4 晶须(价格 2000~6000 元/t), 将大大提高该方法工程化应用的经济性。

4 结 论

提出了一种新的脱硫灰氧化方法——水热氧化法, 研究了反应温度、反应时间、初始压强及固液比对脱硫灰氧化效果的影响规律, 得到如下结论:

(1) 通过亚临界水热氧化, 脱硫灰中的 CaSO_3 被氧化成 CaSO_4 , 氧化效果良好, 氧化率最高可达 99.70%。

(2) 增加初始压强、提高反应温度、降低固液比及增加反应时间都可提高半干法烧结烟气脱硫灰中 CaSO_3 的氧化率。在初始压强 4 MPa、反应温度 240℃、固液质量比 1:20、反应 90 min 的条件下, CaSO_3 氧化率为 92.26%。

(3) 亚临界水热体系中, CaSO_3 先溶解电离形成 Ca^{2+} 和 SO_3^{2-} , SO_3^{2-} 再与水中的游离氧发生氧化反应, 最终生成 CaSO_4 。增加初始压强和降低固液比都可增加 CaSO_3 溶解电离量, 提高其氧化率。

(4) 随固液质量比降低, 样品的微观形貌由球状变为纤维状, 在初始压强 4 MPa、温度 240℃、反应时间 120 min, 固液质量比为 1:30 的条件下, CaSO_4 定向析出形成晶须。

参考文献

- [1] 刘征建, 张建良, 杨天钧. 烧结烟气脱硫技术的研究与发展 [J]. 中国冶金, 2009, 19(2): 1-5.
- Liu Z J, Zhang J L, Yang T J. Research and development of

- sintering flue gas desulphurization technology [J]. China Metallurgy, 2009, 19(2): 1-5.
- [2] 贺亮, 张少峰. 半干法烟气脱硫技术研究现状及进展 [J]. 天津化工, 2007, 21(2): 18-20.
- He L, Zhang S F. Research status and development of semi-dry flue gas desulfurization technology [J]. Tianjin Chemical, 2007, 21(2): 18-20.
- [3] 陈袁魁, 包正宇, 龙世宗, 等. 高钙脱硫灰渣用作水泥原料的研究 [J]. 水泥工程, 2006, (4): 10-12.
- Chen Y K, Bao Z Y, Long S Z, et al. Study on high calcium desulfurization ash used as cement raw material [J]. Cement Engineering, 2006, (4): 10-12.
- [4] 杨亚欣, 马玉香, 任爱玲, 等. 烧结烟气脱硫技术及脱硫产物综合利用研究进展 [J]. 环境科学导刊, 2009, 28(6): 67-70.
- Yang Y X, Ma Y X, Ren A L, et al. Research progress on sintering flue gas desulfurization technology and comprehensive utilization of desulfurization products [J]. Environmental Science Guide, 2009, 28(6): 67-70.
- [5] 林贤熊, 叶光锐. 排烟脱硫副产品亚硫酸钙作水泥缓凝剂的研究 [J]. 粉煤灰, 2003, (2): 15-17.
- Lin X X, Ye G R. Study on calcium sulfite as a cement retarder for by-product of flue gas desulfurization [J]. Fly Ash, 2003, (2): 15-17.
- [6] 徐胜光, 李淑仪, 蓝佩玲, 等. 燃煤烟气脱硫副产物对花生作物营养效应及其机理 [J]. 生态环境, 2003, 12(4): 415-418.
- Xu S G, Li S Y, Lan P L, et al. Nutritional effects and mechanism of by-products from coal-fired flue gas desulfurization on peanut crops [J]. Ecosystem, 2003, 12(4): 415-418.
- [7] 柯亮, 石林, 耿曼. 脱硫灰渣与钾长石混合焙烧制钾复合肥的研究 [J]. 化工矿物与加工, 2007, 36(7): 17-20.
- Ke L, Shi L, Geng M. Study on the preparation of potassium compound fertilizer by desulfurization ash and potash feldspar [J]. Chemical Minerals and Processing, 2007, 36(7): 17-20.
- [8] 姚璐, 刘清才, 方诗惠, 等. 半干法烧结烟气脱硫灰的氧化改性 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3147-3151.
- Yao L, Liu Q C, Fang S H, et al. Oxidation modification of semi-dry sintering flue gas desulfurization ash [J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 3147-3151.
- [9] 杨新亚, 张丽英, 刘洪波. 干法与半干法脱硫渣中亚硫酸钙的低温催化氧化的研究 [J]. 粉煤灰, 2006, 12(4): 10-12.
- Yang X Y, Zhang L Y, Liu H B. Study on low temperature catalytic oxidation of calcium sulfite in dry and semi-dry [J]. Fly Ash, 2006, 12(4): 10-12.
- [10] Lancia A, Musmarra D, Pepe F. Uncatalyzed heterogeneous oxidation of calcium bisulfite [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 16(51): 3889-3896.
- [11] 杨剑, 文娟, 董凌燕, 等. 烟气脱硫过程锰催化氧化亚硫酸钙的研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(9): 109-112.
- Yang J, Wen J, Dong L Y, et al. Manganese catalytic oxidation of calcium sulfite in flue gas desulfurization process [J]. Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(9): 109-112.