烧结半干法脱硫灰资源化利用研究与实践

苏 航，邵久刚，毛 瑞，李 涛
(江苏省沙钢钢铁研究院有限公司，江苏 张家港 215625)

摘要：烧结半干法脱硫副产物脱硫灰因其成分复杂，组分含量波动大，一直未能得到充分利用。本文提出将脱硫灰替代部分熔剂返回烧结，新生成的含硫烟气导入活性炭脱硫塔后制取硫酸的新方法，并开展了工业试验。结果表明：在烧结过程中，脱硫灰主要发生分解还原反应，脱硫灰带入的硫 97% 进入烧结烟气中。脱硫灰的加入对烧结矿成分和质量以及成品率影响不大，固体燃料消耗略微升高，但当加入量大于 0.15% 后，烧结机利用系数下降明显；活性炭脱硫脱硝系统因设计富余能力较大，对系统脱硫效率影响不大，但后续制酸系统余量不足，当脱硫灰加入量超过 0.15% 后，实际硫酸产量下降 25%；脱硫灰进入烧结处理完全可行，但加入量不宜超过原料配比的 0.15%。

关键词：烧结；半干法；脱硫灰；资源化利用
中图分类号：X757；TF046.4；TK115 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2023)01－0036－08
doi：10.13403/j.sjqt.2023.01.006

Research and practice on resource utilization of sintering semi-dry desulfurization ash

SU Hang，SHAO Jiugang，MAO Rui，LI Tao
(*Jiangsu Shagang Iron and Steel Research Institute Co.，Ltd.，Zhangjiagang* 215625，*Jiangsu*，*China*)

Abstract：The sintering semi-dry desulfurization by-product，desulfurization ash，has not been fully utilized due to its complex composition and large fluctuation of component content. A new method for preparing sulfuric acid after the newly generated sulfur-containing flue gas is introduced into the activated carbon desulfurization tower instead of part of the fusing agent is proposed，and industrial tests are carried out. The results show that during the sintering process，desulfurization ash mainly undergoes decomposition and reduction reaction，and 97% sulfur brought by desulfurization ash enters the sintering flue gas. Adding desulfurization ash has little effect on the composition，quality and yield of sinters，and the consumption of solid fuel increases slightly，but when the addition is greater than 0.15% and the utilization factor of the sinter machine drops significantly. Due to the large design surplus capacity of activated carbon desulfurization and denitrification system，the desulfurization efficiency of the system has little impact，but the residual amount of subsequent acid production system is insufficient，and when the amount of desulfurization ash added exceeds 0.15%，the actual sulfuric acid production decreases by 25%. It is completely feasible for desulfurization ash to enter the sintering treatment，but the amount of addition should not exceed 0.15% of the raw material ratio.

Key words：sintering；semi-dry process；desulfurization ash；resource utilization

目前，钢铁企业 SO_2 排放量位居全国工业 SO_2 总排放量的第二位，约占总量的 11%，仅次于燃煤发电[1]。其中，烧结工序外排 SO_2 占钢铁生产总排放量的 60% 以上，是钢铁生产过程中 SO_2 的主要排放源[2]。近年来，随着生态环境部、国家发展改革委员会等多部门发布

收稿日期：2021－12－29；**修回日期**：2022－01－20
作者简介：苏 航(1994—)，男，初级工程师，从事冶金烟气脱硫脱硝及固废资源化利用方面的工作。
通信作者：邵久刚(1987—)，男，工程师，从事冶金烟气脱硫脱硝及固废资源化利用方面的工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》，国家环保政策不断加码，而半干法烟气脱硫技术经过 30 多年的发展，因其工艺简单，不产生废水等优点[3-4]，在钢铁企业中被广泛应用。但该工艺产生大量的半干法脱硫灰副产物，通常采用堆存处理，不仅占用大量土地，还易对土壤和地下水造成污染[5]。

近年来，国内外专家学者主要研究利用半干法脱硫灰制备水泥混凝土[6]、复配矿渣微粉[7]、生产蒸压砖[8]、改良土壤[9]以及氧化改性后作水泥缓释剂[10]等。但因为半干法脱硫灰成分复杂，尤其含有游离 CaO 和 K、Na、Cl 等有害元素，大大限制了其在建材行业的应用前景，未能大规模工业应用。左大文等[11]对烧结脱硫石膏进行分解还原实验，得到物质的量比 $n(CO):n(CaSO_4)=1$，当温度为 1 050 ℃，煅烧 30 min 时，脱硫石膏还原脱硫效率最高。张安贵等[12]利用烧结脱硫石膏在还原性气氛下制备铁酸钙并释放出 SO_2。茅沈栋等[13]对脱硫灰进行还原煅烧实验，得到在惰性或弱还原性气氛下，亚硫酸钙能分解生成 CaO 和 SO_2。基于此，本文通过热力学计算研究脱硫灰在烧结过程中的反应机理，试验开展脱硫灰替代部分熔剂进行烧结生产，烟气中的 SO_2 通过活性炭脱硫系统制备成硫酸，使脱硫灰中的 Ca 和 S 资源得到最大化利用，为半干法脱硫灰处理提供一种新方法。

1　试验原料和方法

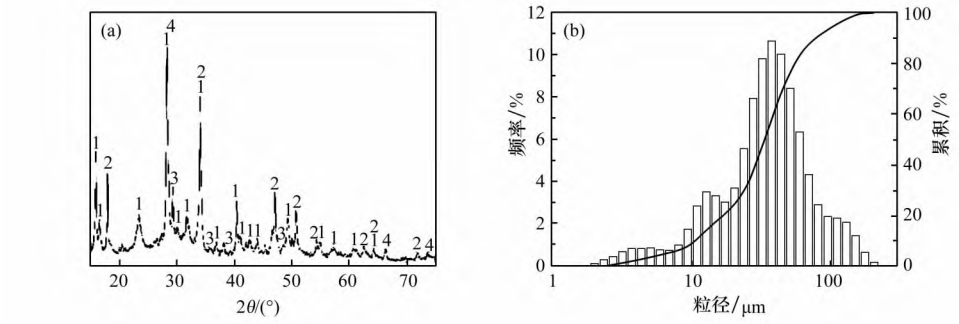
1.1　试验原料

试验所用半干法脱硫灰来自钢铁厂烧结烟气旋转喷雾干燥法(Spray Dryer Absorber，SDA)脱硫系统，石灰石和生石灰来自烧结厂原料熔剂仓，并采用 C/S 分析仪、X 射线荧光光谱、X 射线衍射光谱、激光粒度仪、热重分析仪等设备分别分析样品物相、质量分数、粒度以及热稳定性等基础特性。各原料主要化学成分、物相结构及粒径如表 1 与图 1 所示。由表 1 可以看出，脱硫灰主要化学成分中 CaO 质量分数与石灰石接近，高达 51.4%，略低于生石灰，是一种潜在的烧结熔剂。而根据图 1 结果可知，脱硫灰的矿物组成主要为 $CaSO_3\cdot0.5H_2O$、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$ 和 KCl，粒径分布为 2 ~ 200 μm，平均粒径为 33.4 μm，是一种高钙高硫、粒径较细的固体废弃物。

表 1　原料主要化学成分(质量分数)

Table 1　Main chemical components of raw materials　　%

原料名称	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	CaO	SO_3	Fe_2O_3	Cl
脱硫灰	0.78	0.41	3.69	0.279	2.75	51.4	30.5	1.12	4.93
石灰石	3.29	1.31	1.41	—	—	51.2	—	—	—
生石灰	1.43	0.17	1.65	—	—	75.0	—	—	—



(a)　物相结构；(b)　粒径

1—$CaSO_3\cdot0.5H_2O$；2—$Ca(OH)_2$；3—$CaCO_3$；4—KCl。

图 1　脱硫灰的物相结构及粒径

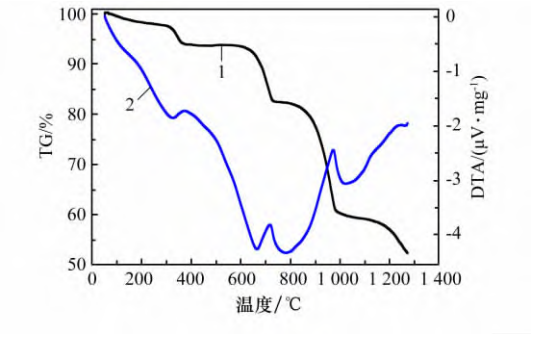
Fig. 1　The phase structure and particle size of desulfurization ash

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

此外，试验为研究半干法脱硫灰在高温下的分解过程，将脱硫灰在惰性气氛下进行热重试验，结果如图 2 所示。

由图 2 可知，脱硫灰随着温度的升高而呈阶梯型失重，总共分为 3 个反应阶段，均为吸热反应，失重高达 43%。第一阶段，在 180 ~ 360 ℃范围内，脱硫灰中的 $CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$ 发生结晶水脱除反应；第二阶段，在 600 ~ 800 ℃范围内，主要发生 $Ca(OH)_2$ 分解反应；第三阶段，在 800 ~ 1 000 ℃范围内，主要发生 $CaCO_3$、$CaSO_3$ 分解反应。

然而在实际烧结过程中，脱硫灰的反应气氛复杂多变，利用热力学软件计算脱硫灰在烧结过程中发生的反应(1) ~ (7) 的吉布斯自由能，结果如表 2 所示。



1—TG；2—DTA。

图 2 半干法脱硫灰在惰性气氛下的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curve of semi-dry desulfurization ash under inert atmosphere

表 2 半干法脱硫灰在烧结过程中发生的各反应标准吉布斯自由能

Table 2 The standard Gibbs free energy of each reaction of semi-dry desulfurization ash during the sintering process

化学反应	反应方程式	$\Delta G/(J \cdot mol^{-1})$	反应温度/K
1	$CaSO_3 \cdot 0.5H_2O = CaSO_3 + 0.5H_2O$	$244.4 - 0.51T$	>479.2
2	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$	$108.2 - 0.14T$	>772.9
3	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	$178.14 - 0.16T$	>1 113.3
4	$CaSO_3 = CaO + SO_2$	$226.31 - 0.18T$	>1 257.3
5	$CaSO_3 + 1/2O_2 = CaSO_4$	$-556.6 + 0.195T$	<2 854.4
6	$C + CO_2 = 2CO$	$174.76 - 0.18T$	>971.0
7	$CaSO_4 + CO = CaO + SO_2 + CO_2$	$222.7 - 0.19T$	>1 172.1

由表 2 可以看出：标态下脱硫灰中的 $CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$ 在温度大于 204 ℃开始分解，但在实际试验条件下 180 ℃反应就已经开始，当温度上升到 475 ℃后，$Ca(OH)_2$ 开始分解，$CaCO_3$ 和 $CaSO_3$ 分别在温度大于 815 ℃、959 ℃条件下开始分解，因此整个烧结过程中，反应式(1) ~ (4) 均会发生，与图 2 热重结果相对应；刚开始在烧结上部氧化气氛下，还会发生反应式(5) 中的反应，部分 $CaSO_3$ 被氧化成 $CaSO_4$；而随着烧结时间的增加，到了料层中下部，碳粉大量燃烧，发生反应式(6)，在高温下生成大量 CO，当脱硫灰周围的反应气氛变成弱还原性气氛时，被氧化的 $CaSO_4$ 在温度大于 874℃的条件下，也会分解脱硫生成 CaO，发生反应式(7)。此时，脱硫灰带入的 Ca 完全进入烧结矿中，完成资源的回收利用，而 S 则以 SO_2 的形式进入烧结烟气中，成为后续制备硫酸的原料。因此，根据热力学结果半干法脱硫灰进入烧结是完全可行的。

1.2 试验方法

试验主要以烧结机原料结构为基准，在不改变配矿结构前提下，以脱硫灰替代石灰石，开展配加 0.15%、0.20% 和 0.30% 脱硫灰的工业试验，进一步探索脱硫灰配入烧结工序后对烧结生产、活性炭脱硫脱硝及制酸系统的影响，重点跟踪烧结工艺 S 元素变化规律，综合分析其加入烧结进行生产的可行性。工业试验期间，烧结负压控制在 15.5 ~ 16.0 kPa，料层为 800 mm，机速为 1.5 ~ 1.8 m/s，混合料水分为 8.0%~8.5%，点火温度为 1 050 ℃，上料量为 750 t/h。具体试验方案见表 3，各方案中脱硫灰配加量逐渐增加，石灰石配加量逐渐减少。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　脱硫灰配入烧结替代石灰石工业试验配料方案(干基)(质量分数)

Table 3　Ingredient scheme of industrial test of desulfurization ash mixed into sintering instead of limestone (dry basis)　%

试验方案	混匀矿	返矿	脱硫灰	生石灰	白云石	焦粉	石灰石
基准	65.8	20.2	0	3.3	4.3	3.4	3.00
试验一	65.9	20.1	0.15	3.2	4.4	3.4	2.85
试验二	65.7	20.5	0.20	3.2	4.0	3.6	2.80
试验三	65.8	20.2	0.30	3.1	4.2	3.7	2.70

2　结果与讨论

2.1　不同脱硫灰配比对烧结指标的影响

为了研究工业试验期间烧结矿成分变化波动情况，对烧结矿进行跟踪取样，并对其成分进行化验，综合对比分析脱硫灰不同配比下烧结矿中 S、Ca 等元素质量分数的变化趋势，结果如表 5 所示。

表 5　不同脱硫灰配比烧结矿试样主要化学成分及碱度

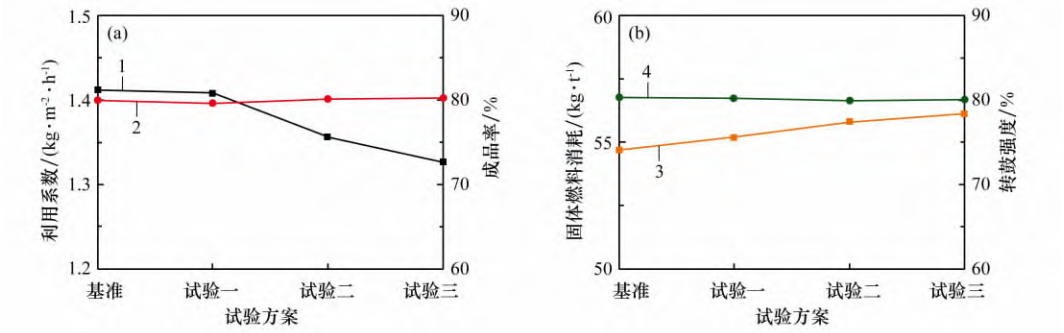
Table 5　Main chemical composition and alkalinity of sinter samples with different desulfurization ash ratio

试验方案	质量分数/%							碱度
	TFe	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	P	S	
基准	56.98	5.47	9.75	1.93	1.89	0.061	0.014	1.78
试验一	56.78	5.48	9.99	1.95	1.86	0.063	0.017	1.82
试验二	56.51	5.69	10.31	1.95	1.75	0.059	0.018	1.81
试验三	56.32	5.78	10.47	2.01	1.70	0.059	0.020	1.81

由表 5 可知，试验期间烧结矿碱度控制在 1.8 左右，配加脱硫灰后，烧结矿的化学成分变化不大，SiO_2、CaO、Al_2O_3、S 质量分数略有升高，而 MgO 质量分数略微下降，其中 S 质量分数随着脱硫灰配比的增加从 0.014% 增加到 0.020%，说明脱硫灰中的 S 仅有少量进入到烧结矿中，不会引起烧结矿 S 质量分数的剧烈升高。

鉴于烧结生产优劣主要是通过利用系数、成品率、固体燃料消耗、转鼓强度等技术指标来综合评价。因此，根据添加不同配比脱硫灰时的烧结生产数据，计算得到不同经济技术指标，具体如图 3 与表 6 所示。

从图 3 可以看出：当脱硫灰加入量为 0.15% 时，烧结机利用系数与基准期对比相差不大，利用系数只减少了 0.004，而随着脱硫灰加入量越来越多，烧结机利用系数急剧下降，与基准比最大相差 6%［图 3(a)］，这主要是因为脱硫灰在替代石灰石过程中，因粒度较细，黏结性差，不易制粒等特点，易造成料层透气



1—利用系数；2—成品率；3—固体燃料消耗；4—转鼓强度。

图 3　各方案试样主要指标对比

Fig. 3　Comparison of main indicators of each program

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表6 各试样烧结矿粒径分布和抗磨指数

Table 6 Sinter particle size distribution and anti-wear index of each sample

试验方案	质量分数/%					平均粒径/mm	抗磨指数/%
	<5 mm	[5,10) mm	[10,25) mm	[25,40) mm	≥40 mm		
基准	11.53	14.68	39.36	21.91	12.52	19.38	5.60
试验一	6.48	12.48	48.39	26.35	6.30	17.90	5.20
试验二	7.31	20.46	43.93	20.70	7.60	19.73	6.20
试验三	6.96	19.79	47.92	20.88	4.45	19.98	6.13

性差，且脱硫灰不具备提高烧结混匀料料温的强化作用，因此，脱硫灰的大量加入造成了利用系数的下降；烧结矿成品率与基准期对比相差不大[图3(b)]；随着加入脱硫灰量的增加，烧结过程中的固体燃料消耗也逐渐增加，从54.7 kg/t上升到56.1 kg/t，增加了2.6%[图3(c)]。结合表2中的热力学计算，脱硫灰的分解温度比石灰石的分解温度高144 ℃，因此，与基准样相比较，加入脱硫灰后烧结过程中需要增加燃料消耗来提供脱硫灰受热分解所需要的热量。

同时，由表6可知，烧结矿的粒径主要为10~25 mm，并且随着脱硫灰量的增加，烧结矿平均粒径提高0.6 mm，抗磨指数从5.6%升高到6.2%。结合图3(d)，与基准相比，烧结矿的转鼓强度基本相当，仍然保持在80%以上，满足入炉强度要求。脱硫灰平均粒径为33.4 μm，小于石灰石粒径，更容易混匀。

综合以上分析，配加脱硫灰后，烧结矿的化学成分变化不大，烧结矿中只增加了少量的S，且对转鼓强度影响不大，固体燃料消耗随着脱硫灰加入量而略微升高，但烧结机利用系数和烧结矿成品率在脱硫灰配加量大于0.15%时明显下降。

2.2 不同脱硫灰配比对活性炭脱硫脱硝及制酸系统的影响

工业试验中，烧结机后接活性炭脱硫脱硝系统，烧结烟气进入吸收塔吸附净化后，达标的洁净烟气排入大气，而被活性焦吸附的SO_2在再生塔解析后，进入制酸系统制取93% H_2SO_4外卖处理。因此，在烧结原料中加入脱硫灰，烧结烟气中的SO_2质量浓度必定会升高，这对活性炭工艺的脱硫脱硝能力和后续H_2SO_4的生产能力是一个考验。根据脱硫脱硝系统工艺参数设计指标来分析脱硫灰加入烧结的可能性，具体见表7。

由表7可知，理论上活性焦工艺处理SO_2、NO_x和粉尘质量浓度的范围小于2 000、400和70 mg/m^3。而在实际未加脱硫灰烧结生产过程中，烟气中的SO_2平均质量浓度大约600 mg/m^3，远小于设计指标，大量活性炭在吸附塔内未饱和吸附，未能充分发挥设备潜力，工艺设备余量很大。因此如果将脱硫灰加入烧结中，增加

表7 烧结脱硫脱硝系统工艺参数

Table 7 Process parameters of sintering desulfurization and denitration system

项目	设计值	备注
主抽风机入口烟气量/(10^4 m^3·h^{-1})	330	实际风量约为设计的80%~85%
主抽风机出口烟气温度/℃	130	正常范围为120~150 ℃
SO_2质量浓度/(mg·m^{-3})	≤2 000	实际生产约为600 mg/m^3
NO_x质量浓度/(mg·m^{-3})	≤400	—
粉尘质量浓度/(mg·m^{-3})	≤70	—
年作业时间/d	330	—
烧结烟气含氧量/%	15~16	—
烧结烟气含水率/%	10~12	—

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

了烟气中 SO_2 质量浓度，既处理了固废，又提高了活性炭工艺设备的利用率，还增加了硫酸的产量，因此脱硫灰加入烧结是可行的。

脱硫脱硝监控采集的 SO_2、NO_x 以及颗粒物质量浓度等数据是实时变化的，波动较大。将未掺脱硫灰的烧结烟气进入活性炭系统前后 SO_2、NO_x 以及颗粒物质量浓度等数据取平均值作为基准组；将掺 0.15%、0.20%、0.30% 脱硫灰的烧结烟气进入活性炭系统前后 SO_2、NO_x 以及颗粒物质量浓度等数据取平均值作为试验一、试验二、试验三数据，与基准进行分析比较，结果见表 8。

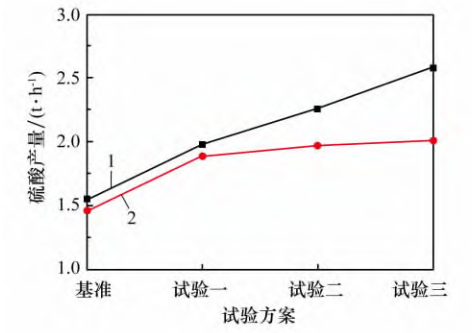
表 8　活性炭脱硫脱硝烟气进出口工艺参数

Table 8　Import and export process parameters of desulfurization and denitrification flue gas of activated carbon

参数	基准	试验一	试验二	试验三
烟气入口 SO_2 质量浓度/($mg\cdot m^{-3}$)	599.43	743.83	863.00	1 013.26
烟气出口 SO_2 质量浓度/($mg\cdot m^{-3}$)	1.04	1.12	1.45	1.87
烟气入口 NO_x 质量浓度/($mg\cdot m^{-3}$)	266.48	260.94	276.20	274.11
烟气出口 NO_x 质量浓度/($mg\cdot m^{-3}$)	33.72	42.09	26.56	23.17
烟气入口颗粒物质量浓度/($mg\cdot m^{-3}$)	49.15	50.76	41.68	39.45
烟气出口颗粒物质量浓度/($mg\cdot m^{-3}$)	6.68	5.35	3.03	3.67
烟气出口流量/($10^4\ m^3\cdot h^{-1}$)	259.570 78	266.358 89	262.026 20	255.563 64
O_2 体积浓度/%	15.84	15.79	16.17	16.68
脱硫率/%	99.83	99.85	99.87	99.88

由表 8 可知，试验一、试验二和试验三与基准比较，烟气中的 SO_2 质量浓度分别升高了 24.1%、43.8% 和 69.0%，出口 SO_2 质量浓度为 1 ~ 2 mg/m^3，活性炭工艺脱硫效率高达 99.8% 以上。脱硫灰的掺入量对烟气中氮氧化物和颗粒物质量浓度没有明显影响，外排烟气中的 SO_2、NO_x 和颗粒物质量浓度均能达标排放。

根据表 8 中活性炭脱硫脱硝系统 SO_2 进出口质量浓度数据，进一步计算制酸系统生产 H_2SO_4 的理论产量，并与实际生产数据对比，以此来评价对制酸系统的影响，结果如图 4 所示。



1—理论产量；2—实际产量。

图 4　各方案条件下硫酸实际和理论产量

Fig. 4　Actual and theoretical output of sulfuric acid under different scheme conditions

从图 4 中可以看出，随着脱硫灰加入量的增加，H_2SO_4 理论和实际产量都逐渐升高，但不同之处在于 H_2SO_4 理论产量与脱硫灰加入量呈线性增长关系，而 H_2SO_4 实际产量则随着脱硫灰加入量的增加逐渐趋于平稳。经计算，H_2SO_4 理论和实际产量在不同试验条件下分别相差 0.09、0.09、0.29 和 0.57 t/h，换言之烟气中的 S 转换成 H_2SO_4 的转化率分别为 94.2%、95.5%、87.2% 和 75.0%，也就是脱硫灰加入量越大，烟气中的 S 制备成 H_2SO_4 的转化率越小，这说明制酸转化过程中存在限制性环节。

转化工段是制酸工艺最重要的一个工段，其主要将 SO_2 转化为 SO_3，其工艺流程见图 5。由图 5 可知，图中 SO_2 气体经过净化和干吸两个工段后，进入转化器，进入转化器前需要严格控制烟气温度。其主要原因：① 温度对 SO_2 转化成 SO_3 的反应影响很大，在一定温度范围内，SO_2 的转化率较高；② 温度过高，催化器等反应设备容易损坏。因此转化器第一段进口温度控制在(420 ± 5) ℃，此时，部分 SO_2 转化为 SO_3，进而被吸收制成 H_2SO_4，放出大量热量；而未转化的 SO_2 经换热器降温后，进入转

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

化器第二段，二段进口温度控制在(460 ± 5) ℃；仍未转化的 SO_2 进入转化器第三段、第四段，三、四段温度各控制在(445 ± 5) ℃与(415 ± 5) ℃。当烟气中的 SO_2 质量浓度升高到一定程度时，SO_2 转化为 H_2SO_4 放出的热量太多时，会超过换热器(水循环系统)所能降温的极限，导致 SO_2 转化率降低，未能转化的 SO_2 重新导入活性炭脱硫脱硝系统中再次被吸附解析直至制成 H_2SO_4。这不仅是制酸工艺的一个限制性环节，也是脱硫灰加入烧结的一个限制性环节。因此，根据制酸系统生产能力，脱硫灰加入量不超过0.15%时是保证 H_2SO_4 长期稳定生产的前提。

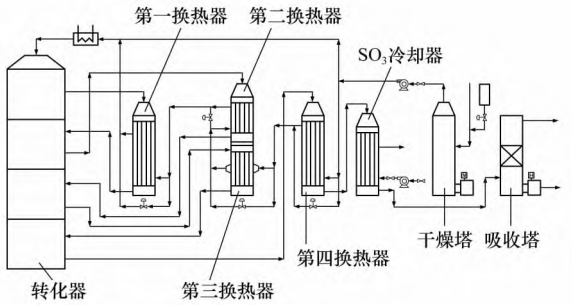


图5 转化工段的工艺流程

Fig. 5 Process flow of the transfer section

综合以上分析可知，该活性炭脱硫脱硝系统处理 SO_2 能力富余量较大。因此，当在试验中加入脱硫灰配比不大于0.3%时，系统的 SO_2 脱除率均能达到99.8%以上，符合国家超低排放的限制要求。但后续制酸系统存在限制性环节，当脱硫灰加入量大于0.15%时，转化器温度过高，超过换热器工作极限，转化效率下降，不能保障其长期稳定运行。

2.3 不同脱硫灰配比对烧结工艺S平衡影响

脱硫灰加入烧结工序不可避免会造成S负荷的提高，为了更好地掌握S元素在不同比例脱硫灰烧结中的演变规律，对试验基准和试验一、试验二和试验三进行S平衡计算，结果如表9所示。

由表9可知：未加脱硫灰时，烧结中的S主要来自于燃料和混匀矿，76.62%的S进入烟气中，剩下的硫进入烧结矿；而随着脱硫灰的加入，试验一、二、三脱硫灰带入的S分别增加216.20、259.60和416.25 kg/h，在烧结原料中的S占比分别升高到23.86%、25.96%和37.11%，烟气中的S分别占比79.10%、81.84%和83.18%，而烧结矿中S略微升高，但占比降低了6.7%，这充分说明脱硫灰在烧结过程中被分解，产生的 SO_2 主要进入烟气中。烟气中的 SO_2 全部被活性炭吸附，作为制酸原料，制成 H_2SO_4 产品外卖，外排的 SO_2 几乎可以忽略不计。这与表2中脱硫灰分解脱硫的反应机理相一致。

表9 工业试验期间烧结S元素平衡表

Table 9 Sintered sulfur element balance sheet during the industrial test

方案	总收入/(kg·h^{-1})	总支出/(kg·h^{-1})	相对误差/%
基准	735.18	689.07	6.27
试验一	906.29	848.68	6.36
试验二	999.94	936.00	6.39
试验三	1121.61	1054.38	5.99

3 结 论

(1) 在惰性气氛升温条件下，半干法脱硫灰在烧结中先后经历 $CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$ 脱除结晶水，$Ca(OH)_2$、$CaCO_3$、$CaSO_3$ 分解失重等反应。部分 $CaSO_3$ 在烧结中先氧化成 $CaSO_4$，然后在烧结中下部还原气氛中，温度874 ℃以上时，$CaSO_4$ 发生分解脱硫反应。

(2) 通过烧结硫平衡分析，与基准组对比，加入不同配比脱硫灰后，收入项中混匀矿和燃料带入的S占比明显减少，而支出项中烧结矿带走的S与脱硫灰加入量的关系不大，大部分脱硫灰带入的S被烧结烟气带走，与反应机理一致。

(3) 当脱硫灰加入配比大于0.15%时，烧结机利用系数明显下降，制酸系统实际 H_2SO_4 产量比理论产量减少25%，且设备不能保持长期稳定运行。因此，建议脱硫灰加入配比不宜超过0.15%。

参考文献:

[1] 杨亚欣,马玉香,任爱玲,等. 烧结烟气脱硫技术及脱硫产

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

物综合利用研究进展[J]. 环境科学导刊,2009,28(6):67 - 70.
YANG Yaxin, MA Yuxiang, REN Ailing, et al. Research progress in sintering flue gas desulfurization technology and comprehensive utilization of desulfurization products[J]. Environmental Science Survey,2009,28(6):67 - 70.

[2] 郝素菊,蒋武锋,张玉柱,等. 减少烧结生产中 SO_2 污染的方法[J]. 河北联合大学学报(自然科学版),2006,28(2):14 - 17.
HAO Suju, JIANG Wufeng, ZHANG Yuzhu, et al. Methods to reduce SO_2 pollution in sintering production[J]. Journal of Hebei United University(Natural Science Edition),2006,28(2):14 - 17.

[3] 黄东生,王荣恩,汤楚贵. 烧结烟气脱硫技术探讨[J]. 烧结球团,2008,43(3):6 - 10.
HUANG Dongsheng, WANG Rongen, TANG Chugui. Discussion on sintering flue gas desulfurization technology[J]. Sintering and Pelletizing,2008,43(3):6 - 10.

[4] 纪光辉. 烧结烟气超低排放技术应用及展望[J]. 烧结球团,2018,43(2):59 - 63.
JI Guanghui. Application and prospect of ultra-low emission technology of sintering flue gas[J]. Sintering and Pelletizing,2018,43(2):59 - 63.

[5] 周茂军,张代华. 宝钢烧结烟气超低排放技术应用及分析[J]. 烧结球团,2019,44(3):58 - 63.
ZHOU Maojun, ZHANG Daihua. Application and analysis of Baosteel sintering flue gas ultra-low emission technology[J]. Sintering and Pelletizing,2019,44(3):58 - 63.

[6] QIAO X C, POON C S, CHEESEMAN C. Use of flue gas desulphurisation (FGD) waste and rejected fly ash in waste stabilization/solidification systems[J]. Waste Management,2006,26(2):141 - 149.

[7] 杨利香. 烧结干法脱硫灰激发高炉矿粉活性及其机理研究[J]. 材料导报,2018,32(A01):6.
YANG Lixiang. Sintering dry desulfurization ash stimulates the activity of blast furnace ore powder and its mechanism[J]. Materials Reports,2018,32(A01):6.

[8] 苏清发,蒋亚兵,吴慕正,等. NID 半干法脱硫灰生产蒸压砖中试实验研究[J]. 环境工程学报,2014,8(9):3996 - 4000.
SU Qingfa, JIANG Yabing, WU Muzheng, et al. Pilot test study on the production of autoclaved bricks from NID semi-dry desulfurization ash[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2014,8(9):3996 - 4000.

[9] SLOAN J J, DOWDY R H, DOLAN M S, et al. Plant and soil responses to field-applied flue gas desulfurization residue[J]. Fuel,1999.

[10] 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 Lu, LIU Qingcai, FANG Shihui, et al. Oxidation modification of flue gas desulfurization ash from semi-dry sintering[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2016,10(6):3147 - 3151.

[11] 左大文,巩磊,韦杰,等. 烧结烟气脱硫石膏 CO/H_2 还原脱硫试验研究[J]. 钢铁钒钛,2021,42(1):83 - 92.
ZUO Dawen, GONG Lei, WEI Jie, et al. Experimental study on CO/H_2 reduction desulfurization of sintered flue gas desulfurization gypsum[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2021,42(1):83 - 92.

[12] 张安贵. 冶金烧结工序脱硫石膏制备铁酸钙的基础研究[D]. 太原: 太原理工大学,2018.
ZHANG Angui. Basic research on the preparation of calcium ferrite from desulfurized gypsum in metallurgical sintering process[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology,2018.

[13] 茅沈栋,苏航,王飞,等. 烧结 SDA 脱硫灰还原煅烧解析 SO_2 过程分析[J]. 钢铁研究学报,2020,32(7):610 - 617.
MAO Shendong, SU Hang, WANG Fei, et al. Analysis of SO_2 process analysis by reduction and calcination of sintered SDA desulfurization ash[J]. Journal of Iron and Steel Research,2020,32(7):610 - 617.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net