基于沸腾炉焙烧脱硫灰的复合催化热分解效应

吕文龙，王 怡，周建安，李 超
（武汉科技大学 a. 材料与冶金学院；b. 省部共建耐火材料与冶金国家重点试验室，湖北 武汉 430081）

摘要：为解决烧结烟气脱硫灰中主要成分亚硫酸钙不稳定等问题，本文利用沸腾炉对脱硫灰的催化分解效应进行了研究，其中，催化剂为硫化亚铁和硫酸亚铁配成的复合催化剂。通过对脱硫灰的催化分解过程进行热重分析，同时探讨复合催化剂配比、保温时间、反应温度、气体流量等因素对沸腾炉中脱硫灰的脱硫率及焙烧产物的影响。热重结果表明，添加复合催化剂后脱硫灰分解温度降低了 100 ℃左右。沸腾炉试验表明，当反应温度为 900 ℃，气体流量为 3 000 mL/min，复合催化剂配比为 2.5∶1，保温时间为 30 min 时，脱硫率可达 91.41%。脱硫灰催化分解生成的 SO_2 可为后续制造硫酸提供原料，焙烧产物可以作为烧结厂的原料，有效地解决了脱硫灰对环境的污染。

关键词：烧结烟气；脱硫灰；沸腾炉；复合催化剂；脱硫率
中图分类号：X757 **文献标识码：**A **文章编号：**1000－8764(2024)03－0120－07
doi：10.13403/j.sjqt.2024.03.050

Composite catalytic thermal decomposition effect based on boiling furnace roasting desulfurization ash

LÜ Wenlong, WANG Yi, ZHOU Jianan, LI Chao
(Wuhan University of Science and Technology; a. Faculty of Materials and Metallurgy; b. State Key Laboratory Refractories and Metallurgy, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: In order to solve the problem of unstable calcium sulfite, the main component of sintering exhaust gas desulfurization ash, the catalytic decomposition effect of desulfurization ash is studied by using a boiling furnace, in which the catalyst is a composite catalyst composed of ferrous sulfide and ferrous sulfate. The effects of composite catalyst ratio, holding time, reaction temperature, gas flow rate and other factors on the desulfurization rate and roasting products of desulfurization ash in the boiling furnace are discussed through the thermogravimetric analysis of the catalytic decomposition process of desulfurization ash. The thermogravimetric results show that the decomposition temperature of desulfurization ash is reduced by about 100 ℃ after the addition of composite catalysts. The boiling furnace test shows that when the reaction temperature is 900 ℃, the gas flow rate is 3 000 mL/min, the composite catalyst ratio is 2.5∶1, and the holding time is 30 min, the desulfurization rate can reach 91.41%. The SO_2 generated by the catalytic decomposition of desulfurization ash can provide raw materials for the subsequent manufacture of sulfuric acid, and the roasting product can be used as raw materials for sintering plants, effectively solving the environmental pollution of desulfurization ash.

Key words: sintering exhaust gas; desulfurization ash; boiling furnace; composite catalyst; desulfurization rate

随着冶金行业烧结工序的推广建设，为处理 SO_2 而产生的烧结烟气脱硫灰随之增加[1]。脱硫灰作为一种高钙高硫型资源，现阶段主要采取集中堆放的方式处理，尚未有成熟的工艺对其进行有效利用，不仅浪费资源，还会对环境造成污染[2]。因此，脱硫灰的高效利用受到广泛关注。

收稿日期：2023－04－11；**修回日期：**2023－05－16
作者简介：吕文龙(1995—)，男，硕士研究生，从事冶金资源综合利用方面的研究。
通信作者：周建安(1965—)，男，教授，从事冶金资源综合利用方面的研究。

目前，一些学者提出将脱硫灰利用于水泥缓凝剂[3]、烧结制砖[4]、生产胶凝材料[5]等方面，但其中的亚硫酸钙等组分的不稳定性对最终产品的性能不利，这些处理方法在工业生产中有其局限性。付冬冬等[6]利用回转窑分解脱硫灰生产 SO_2 并用来制备硫酸，但脱硫灰在回转窑中反应性不好，脱硫效率低。目前，沸腾炉焙烧硫铁矿是制备硫酸的主流工艺。本文拟在传统沸腾炉焙烧硫铁矿制备硫酸工艺的基础上，向沸腾炉炉膛中喷入添加硫化亚铁和硫酸亚铁的脱硫灰，利用沸腾炉炉膛中的高温贫氧环境实现脱硫灰的催化分解。为了探究沸腾炉焙烧脱硫灰制备硫酸的可行性，本文研究了沸腾炉焙烧脱硫灰的复合催化分解效应。

基于沸腾炉炉膛中高温贫氧的特性，本研究在氩气气氛下进行，采用的复合催化剂为硫化亚铁和硫酸亚铁，其中硫化亚铁成本低，硫酸亚铁则为生产钛白的工业副产物，以此作为催化剂可以减少固体废弃物的堆放问题。试验首先对脱硫灰的催化分解过程进行了热重分析，然后以沸腾炉作为反应器研究了复合催化剂配比、保温时间、反应温度、气体流量等因素对脱硫灰催化分解效果的影响，以期为沸腾炉高效分解脱硫灰实际生产提供参考。

1　试验材料与方法

1.1　试验材料

试验所采用的脱硫灰为南京某钢铁厂烧结工序所产的脱硫副产品，其外观呈现灰色，形似水泥，其 SEM、XRD 以及粒度分布分别如图 1 ~ 3 所示。由图 1 可知，脱硫灰颗粒大多呈现不规则多孔状。由图 2 可看出，脱硫灰主要由氯化钾(KCl)、氢氧化钙[$Ca(OH)_2$]、碳酸钙($CaCO_3$)、半水亚硫酸钙($CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$)及二水硫酸钙($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)组成，其中硫主要以 $CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$ 的形式存在。脱硫灰主要化学组成如表 1 所示。由表 1 可知，该脱硫灰主要成分为 CaO，含量达 54.1%，S 主要以 $CaSO_3$ 的形式存在。试验以 FeS_2、$FeSO_4$ 作为热重试验的催化剂，FeS、$FeSO_4$ 作为沸腾炉试验的催化剂。相关研究表明，FeS_2 在高温主要分解为 FeS[7]。因此，为了排除 FeS_2 中杂质对试验结果的影响，故试验采用 FeS 与 $FeSO_4$ 作为复合催化剂。此外，由图 3 可看出，脱硫灰的粒径范围为 0.020 ~ 82.889 μm，d_{50}(中值粒径)为 9.226 μm，脱硫灰粒径主要集中在3.311 ~ 26.303 μm。由于试验样品为钢厂现场取样，粒度分布不均匀，为使其粒径能够均匀分布于坐标轴上，故选取特殊点来对其进行表征。

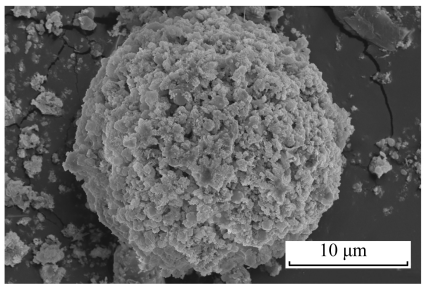
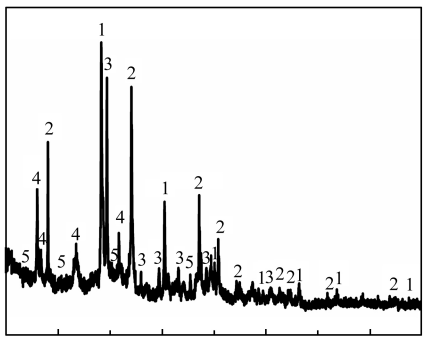


图 1　脱硫灰 SEM 分析

Fig. 1　SEM analysis of desulfurization ash



1—KCl；2—$Ca(OH)_2$；3—$CaCO_3$；
4—$CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$；5—$CaSO_4 \cdot 2H_2O$。

图 2　脱硫灰 XRD 分析

Fig. 2　XRD analysis of desulfurization ash

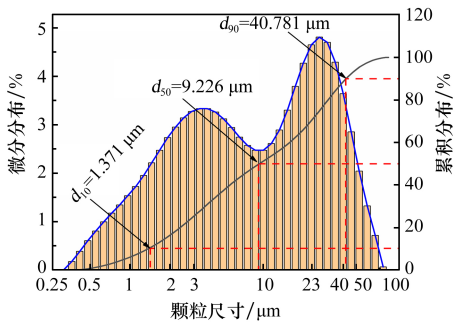


图 3　脱硫灰粒度分布

Fig. 3　Particle size distribution of sintering flue gas desulfurization ash

表 1 脱硫灰主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical component of sintering flue gas desulfurization ash %

CaO	S	Cl	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	其它	烧损
54.1	8.92	7.16	3.93	1.23	0.818	0.803	0.607	0.373	0.529	21.6

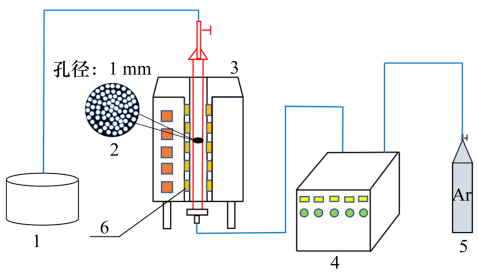
1.2 试验方法

研究采用的试验装置为高温立式管式炉(VTL1500-IV),使用带有多孔隔板的耐高温石英管作为炉内物料盛放装置,以此来模拟沸腾炉中反应条件,试验装置如图 4 所示。试验材料均过 0.074 μm 孔径的筛子,每次试验取脱硫灰 10 g,并将其与配置好的复合催化剂充分混匀,然后将混匀后的样品置于石英管的多孔隔板上,样品提前放入炉内并随炉升温到设定温度,试验过程中氩气从炉底持续通入,为反应物料提供保护性气氛和使物料沸腾的动力,研究催化剂配比($FeS: FeSO_4 = \lambda$)、反应温度(T)、保温时间(t)、气体流量(Q)对脱硫率的影响,试验方案如表 2 所示。试验完成后等待样品冷却至室温,收集固体产物并对其及进行检测分析。

表 2 试验方案

Table 2 Experimental scheme

因素	试验值	备注
λ(质量比)	10:1、5:1、2.5:1、1:1、1:2.5、1:5、1:10	Q 为 3 000 mL/min,T 为 900 ℃,t 为 30 min
T/℃	700、800、900、1000	λ 为 2.5:1
t/min	10、20、30、40、50	λ 为 2.5:1
Q/(mL·min^{-1})	1 500、2 000、2 500、3 000、3 500	λ 为 2.5:1



1—尾气处理装置;2—多孔隔板;3—高温立式管式炉;4—流量控制柜;5—氩气;6—热电偶。

图 4 试验装置示意

Fig. 4 Experimental device diagram

1.3 分析方法

本文采用热重分析仪(Discovery TGA 5500)对脱硫灰的热失重情况进行研究,测试气氛为氩气,气体流速为 50 mL/min,升温速率为 10 ℃/min,反应终止温度为 1 400 ℃。焙烧产物中活性 w(CaO)采用蔗糖法进行检测[8];w(TFe)采用 ICP-AES 进行测量。固体产物中残硫量采用高频红外碳硫分析仪(HSC-801A)进行检测;参照 GB/T 5484—2012,对脱硫率进行计算[9]:

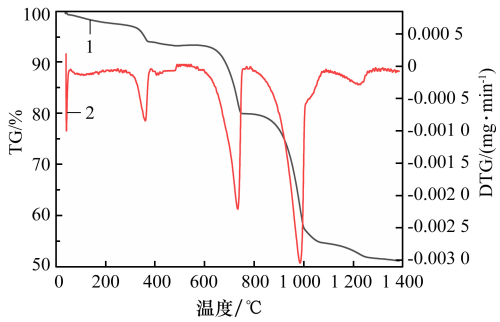
$$脱硫率 = \frac{m_1X_1 - m_2X_2}{m_1X_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:m_1 为煅烧前样品质量,g;m_2 为煅烧后样品质量,g;X_1 为煅烧前样品硫质量分数,%;X_2 为煅烧后样品硫质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 脱硫灰热重分析

脱硫灰的热失重分析如图 5 所示。由图 5 可知:当温度在 25 ~ 200 ℃时,脱硫灰样品质量减少了 3.73%,此时质量损失主要是由于脱硫灰样品表面吸附水及其结晶水的脱除引起;当温度在 200 ~ 500 ℃时,该样品出现了第二次失重,质量损失为 4.23%,这主要是由于样品中 $Ca(OH)_2$ 受热分解为水和氧化钙;当温度在 500 ~ 800 ℃时,质量损失为 13.25%,该阶段的质量损失由脱硫灰样品中的 $CaCO_3$ 受热分解引起;当温度在 800 ~ 1 100 ℃时,脱硫灰质量损失为 25.61%,这是由于样品中的 $CaSO_3$ 受热分解为 CaO 和 SO_2;当温



1—TG;2—DTG。

图 5 脱硫灰热重分析

Fig. 5 Thermogravimetric analysis of desulfurization ash

度在 1 100 ~ 1 400 ℃时，样品质量损失为 2.66%，此时质量损失主要是由于脱硫灰中 $CaSO_4$ 受热分解为 CaO 和 SO_2 所致。

脱硫灰添加催化剂后的热重分析如图 6 所示。由图 6 可知：图 6(b)A 区域脱硫灰中 $CaSO_3$ 的分解温度为 975 ℃，单独添加 FeS_2、$FeSO_4$ 时，脱硫灰中 $CaSO_3$ 的分解温度分别降低了 11 ℃、6 ℃，对比复合催化剂与单独添加某种催化剂，可以看出 $CaSO_3$ 的分解温度降低 100 ℃左右；图 6(b)B 区域脱硫灰中 $CaSO_4$ 的分解温度为1 210 ℃，单独添加 FeS_2 时，脱硫灰中 $CaSO_4$ 的分解温度降低了 60 ℃，单独添加 $FeSO_4$ 时，脱硫灰中 $CaSO_4$ 的分解温度增加了 39 ℃，对比复合催化剂与单独添加某种催化剂，可以看出 $CaSO_4$ 的分解温度降低 54 ℃左右。因此采用 FeS_2 与 $FeSO_4$ 配制成复合催化剂对脱硫灰进行催化分解效果要优于单独添加某种催化剂。

2.2　催化剂配比对脱硫率及焙烧产物的影响

催化剂配比对脱硫率及焙烧产物的影响分别如图 7、8 所示。由图 7 可知，随着复合催化剂中 $FeSO_4$ 添加量的减少，脱硫率呈现上升趋势。当催化剂配比由 1∶10 变化到 2.5∶1 时，脱硫率由 48.61% 增加至 91.41%。此时 $FeSO_4$ 受热分解生成较少量的氧化铁，且与 $FeSO_4$ 对脱硫灰的分解起到协同效果。随着 $FeSO_4$ 的量继续增加，脱硫率开始下降，这是由于此时 $FeSO_4$ 在高温下发生分解反应，产生的 Fe_2O_3 量较多[式(2)]，使得脱硫灰中 $CaSO_3$ 氧化生成更为稳定的 $CaSO_4$，从而脱硫率下降。故应严格控制 $FeSO_4$ 的加入量。由此可得，催化剂最佳配比为 2.5∶1。

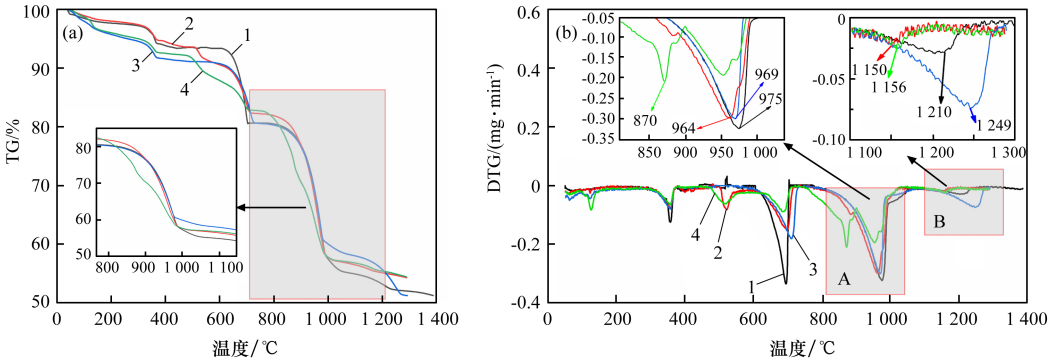
$$2FeSO_4 \xrightarrow{\triangle} Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3 \qquad (2)$$

由图 8 可知，随着复合催化剂中硫酸亚铁含量的降低，焙烧产物中残硫量也随之降低，说明此时脱硫灰中亚硫酸钙主要发生分解反应，生成 SO_2 气体逸出，导致被氧化生成稳定的硫酸钙含量减少，残硫量降低。焙烧产物中 w(TFe)与复合催化剂中两种催化剂的变化关系呈现正相关，此时焙烧产物中 w(TFe)主要受硫酸亚铁加入量的影响。活性 w(CaO)也随着硫酸亚铁含量的降低呈现升高的趋势，此时复合催化剂对亚硫酸钙主要起到分解作用，生成活性较高的 CaO。随着硫化亚铁量的增多，此时较高活性的 CaO 又会与生成的 SO_2 重新反应生成硫酸钙[10]，导致活性 w(CaO)含量下降。

2.3　保温时间对脱硫率及焙烧产物的影响

保温时间对脱硫率及焙烧产物的影响分别如图 9、10 所示。由图 9 可知，随着保温时间从 10 min增加到 30 min，样品的脱硫率呈现上升趋势，这是由于在该阶段随着保温时间的增加，反应物间反应更充分。当保温时间超过 30 min 后，反应物中的残硫量已经很少，SO_2 的逸散较为缓慢，因此当保温时间从 30 min 增加到 50 min 时，脱硫率基本稳定在 90% 左右。

由图 10 可知，随着保温时间的延长，焙烧产物中的w(TFe)含量、活性w(CaO)均呈增加趋势，



(a) TG；(b) DTG

1—基准(未添加催化剂)；2—FeS_2；3—$FeSO_4$；4—FeS_2 – $FeSO_4$。

图 6　不同催化剂配比下脱硫灰的热重分析

Fig. 6　Thermogravimetric analysis of desulfurization ash under different catalyst ratios

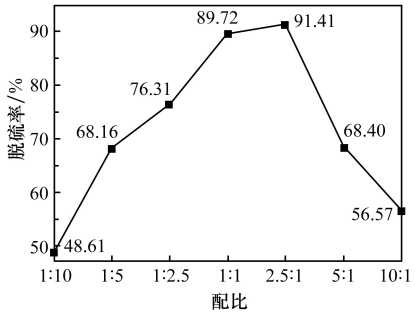
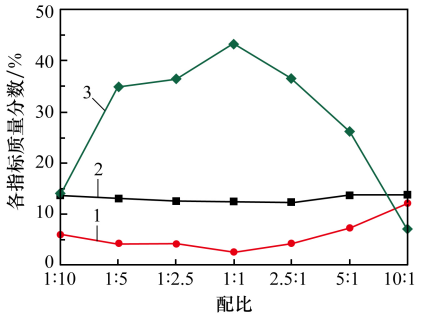


图 7 催化剂配比对脱硫率的影响

Fig. 7 Influence of catalyst ratio on desulfurization rate



1—w(TFe)；2—残硫量；3—w(CaO)。

图 8 催化剂配比对焙烧产物各指标的影响

Fig. 8 Influence of catalyst ratio on each index of desulfurization ash roasting products

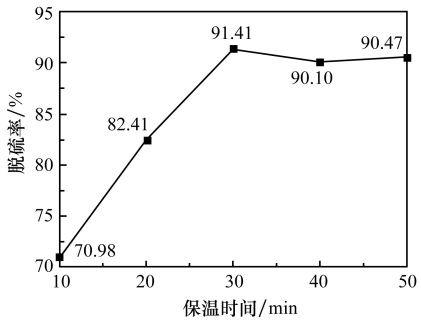
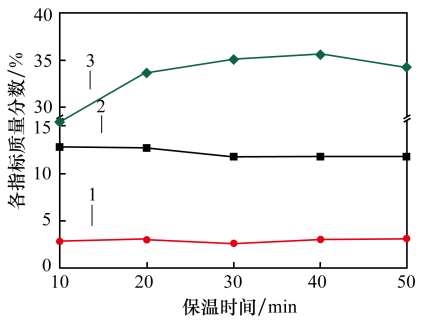


图 9 保温时间对脱硫率的影响

Fig. 9 Influence of holding time on desulfurization rate



1—w(TFe)；2—残硫量；3—w(CaO)。

图 10 保温时间对焙烧产物各指标的影响

Fig. 10 Influence of holding time on each index of desulfurization ash roasting products

这是因为更长的保温时间可以使各反应物间充分接触，进而反应更加充分。其中，脱硫灰的分解率在保温时间为 30 min 时达到最大，在这之后随着保温时间的延长，各指标含量的变化并不是特别明显，说明此时反应物间已经达到最大反应限度。综合考虑脱硫率、焙烧产物的各指标含量和能耗因素，确定最佳保温时间为 30 min。

2.4 反应温度对脱硫率及焙烧产物的影响

反应温度对脱硫率的影响如图 11 所示。由图 11 可知，当反应温度在 700 ~ 900 ℃时，脱硫率呈现上升趋势，最大增量为 10.71%。当反应温度继续增大，脱硫率开始有下降的趋势。随着反应温度的升高，加快了化学反应速率，导致脱硫率的升高。当反应温度为 900 ℃时，脱硫率最大，为 91.41%。当温度继续增大，此时未完全分解的 $CaSO_3$ 发生歧化反应生成分解温度更高的 $CaSO_4$，使得脱硫率下降[11]，反应如式(3)所示。

$$4CaSO_3 \rightarrow 3CaSO_4 + CaS \quad (3)$$

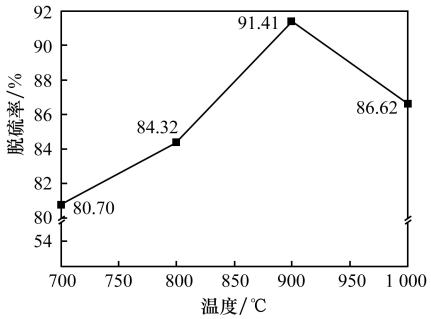


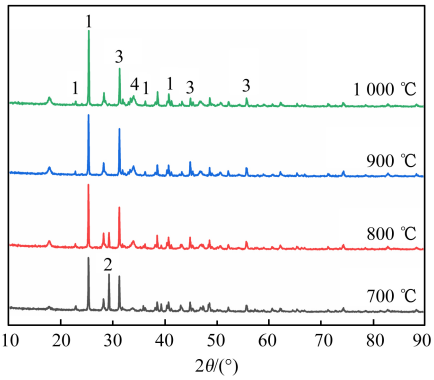
图 11 反应温度对脱硫率的影响

Fig. 11 Influence of reaction temperature on desulfurization rate

反应温度对焙烧产物的影响分别如图 12、13 所示。由图 12 可知，脱硫灰焙烧产物中主要物相为 CaS、$CaSO_4$、CaO 和 $CaCO_3$。在 700 ℃时，产物中残留含量较高的 $CaCO_3$，由于此时温度过低，脱硫灰样品中的 $CaCO_3$ 没有完全分解，到 900 ℃时 $CaCO_3$ 分解完全，其峰值消失。随着温度升高 $CaSO_4$ 的含量也在增加，此时由于随着温度升高，复合催化剂中 $FeSO_4$ 分解完全，$CaSO_3$ 被其氧化为 $CaSO_4$ 的量也在随之增加。

此外，由图 13 可知，随着反应温度的升高，其残硫量整体呈现先下降后上升的趋势，活性 w(CaO)呈先上升后下降的趋势，说明温度对其反

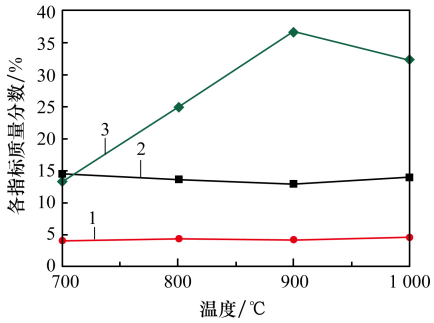
应速率有着较大的影响。且随着反应温度的升高，反应产物中 w(TFe)整体上呈增加趋势，这是由于随着反应温度的增高，反应物中更多的 S 元素以气体的形式逸出，反应产物中的 w(S)降低，这导致反应产物中其它元素的占比增高，w(TFe)也相应的增高。



1—$CaSO_4$；2—$CaCO_3$；3—CaS；4—CaO。

图 12　不同反应温度焙烧产物的 XRD 图谱

Fig. 12　XRD patterns of calcined products at different reaction temperatures



1—w(TFe)；2—残硫量；3—w(CaO)。

图 13　反应温度对焙烧产物各指标的影响

Fig. 13　Influence of reaction temperatures on each index of desulfurization ash roasting products

2.5　氩气流量对脱硫率及焙烧产物的影响

氩气流量对脱硫率的影响如图 14 所示。由图 14 可知，当流量在 1 500 ~ 3 000 mL/min 时，随着氩气流量的增加，脱硫率呈现上升的趋势。在 3 000 mL/min 时达到最大，最大值为91.41%，此时达到最佳反应效果。当氩气流量超过 3 000 mL/min时，脱硫率开始有下降的趋势。当氩气流量较小时，反应物料在沸腾炉内沸腾效果并不明显，脱硫灰与催化剂间接触的概率较小，反应物间没有充分接触，导致此时脱硫率较低。当氩气流量过大，脱硫率进一步下降：一方面由于氩气流量过大，增大了反应物间距离，使得反应物间接触不充分；另一方面，随着氩气流量的增加，相当于通入了大量冷气体，带走了使反应顺利发生的部分热量，从而使得脱硫率降低[12]。

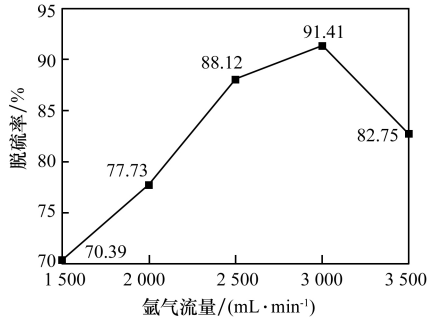
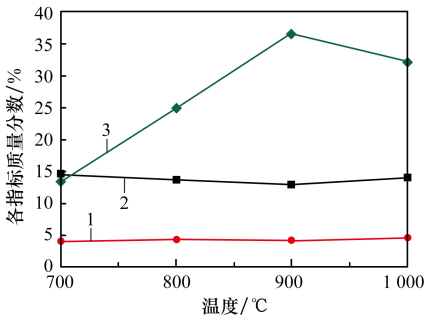


图 14　氩气流量对脱硫率的影响

Fig. 14　Influence of argon gas flow rate on desulfurization rate

氩气流量对焙烧产物的影响分别如图 15 所示。由图 15 可知，随着氩气流量的不断增加，焙烧产物中残硫量在下降，这是由于随着气体流量增大，各物料的沸腾效果也在逐渐改善，各反应物间相互接触的几率增大，反应概率增加，使得脱硫灰分解的几率变大。但是气体流量继续增大，残硫量开始出现升高的趋势，这是由于随着气体流量的继续增大，增大了各反应物间距离，使得它们反应的效率下降，导致残硫量升高，结合能耗方面考虑，最佳气体流量为 3 000 mL/min，此时产物中活性 w(CaO)维持在较高水平，有利于其作为烧结原料。w(TFe)由于受 $FeSO_4$ 添加量影响较大，故在硫酸亚铁含量固定的条件下，其含量变化并不明显。



1—w(TFe)；2—残硫量；3—w(CaO)。

图 15　氩气流量对焙烧产物各指标的影响

Fig. 15　Influence of argon gas flow rate on each index of desulfurization ash roasting products

3 结 论

（1）添加复合催化剂对脱硫灰的催化分解效果要优于单独添加某种催化剂，当配比 FeS∶$FeSO_4$ 为2.5∶1时，能使脱硫灰中 $CaSO_3$ 分解温度降低大约100 ℃。

（2）沸腾炉的沸腾效果有效改善了反应物料的动力学条件。试验最佳反应条件：反应温度为900 ℃，气体流量为3 000 mL/min，复合催化剂配比为2.5∶1，保温时间为30 min。

（3）在沸腾炉中使用复合催化剂对脱硫灰进行催化分解可生成 SO_2，可为生产硫酸提供原料，焙烧产物则可以作为烧结工序的原料，能够使得脱硫灰得到有效利用。

参考文献：

[1] 张沈裔,夏月辉,张婷婷,等. 脱硫灰基土体固化剂对稳定土性能的影响研究[J]. 建筑科技,2021,5(6):53－58;63.
ZHANG Shenyi, XIA Yuehui, ZHANG Tingting, et al. Study on the effect of desulfurization ash-based soil stabilizer on the properties of stabilized soil[J]. Building Technology,2021,5(6):53－58;63.

[2] 张志国. 半干法烟气脱硫灰资源化利用技术研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2012:7－18.
ZHANG Zhiguo. Study on resource utilization technology of semi-dry flue gas desulfurization ash[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology,2012:7－18.

[3] 苏清发,蔡宏云,陈永瑞,等. 氧化脱硫灰用作水泥缓凝剂的适应性研究[J]. 新型建筑材料,2021,48(7):85－88.
SU Qingfa,CAI Hongyun,CHEN Yongrui,et al. Study on adaptability of oxidation desulfurization ash as cement retarder[J]. New Building Materials,2021,48(7):85－88.

[4] 王红梅,王凡,张凡. 半干半湿法脱硫灰制砖实验研究[J]. 环境科学研究,2004(1):74－76;80.
WANG Hongmei, WANG Fan, ZHANG Fan. Experimental study on semi-dry and semi-wet desulfurization ash brick making[J]. Environmental Science,2004(1):74－76;80.

[5] 王鑫. 无水石膏对脱硫灰－矿渣胶凝材料性能的影响[J]. 四川建材,2022,48(11):5－7.
WANG Xin. Effect of anhydrous gypsum on properties of desulfurization ash-slag cementitious material[J]. Sichuan Building Materials,2022,48(11):5－7.

[6] 付冬冬,管学茂,房晶瑞,等. 回转窑内半干法脱硫灰中 $CaSO_3$ 的氧化与分解特性[J]. 硅酸盐通报,2020,39(7):2178－2183.
FU Dongdong, GUAN Xuemao, FANG Jinrui, et al. Oxidation and decomposition characteristics of $CaSO_3$ in semi-dry desulfurization ash in rotary kiln[J]. Silicate Bulletin,2020,39(7):2178－2183.

[7] CROMPTON J W, FLOWERS G E, KIRSTE D, et al. Clay mineral precipitation and low silica in glacier meltwaters explored through reaction-path modelling[J]. Journal of Glaciology, 2017, 61(230): 1061－1078.

[8] 车巨龙. 蔗糖法测定石灰石中活性氧化钙含量的试验研究[J]. 山西化工,2022,42(2):74－75;91.
CHE Julong. Experimental study on determination of active calcium oxide content in limestone by sucrose method[J]. Shanxi Chemical Industry, 2022, 42(2): 74－75;91.

[9] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5484—2012 石膏化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2013:8.
China National Standardization Administration. GB/T 5484—2012 Chemical analysis methods for gypsum[S]. Beijing: China Standard Publishing House,2013:8.

[10] 张佩芳,黄学敏. 含氧化铁粉粒状脱硫剂的脱硫性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2004(2):163－165.
ZHANG Peifang, HUANG Xuemin. Study on desulfurization performance of granular desulfurizer containing iron oxide powder[J]. Journal of Xi'an University of Architecture and Technology (Natural Science Edition),2004(2):163－165.

[11] 贾明生,刘高珍,张乾熙,等. 球团脱硫灰中主要杂质组分对脱硫性能影响研究[J]. 当代化工,2022,51(4):882－886.
JIA Mingsheng, LIU Gaozhen, ZHANG Qianxi, et al. Study on the influence of main impurity components in pellet desulfurization ash on desulfurization performance[J]. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51(4): 882－886.

[12] SONG Weiming, ZHOU Jianan, WANG Bao, et al. New insight into investigation of reduction of desulfurization ash by pyrite for clean generation SO_2[J]. Journal of Cleaner Production,2020,253:1－13.