两种脱硫灰的理化性质及其在湿法脱硫中的应用试验

张煜尧，黄亚继，李志远，高嘉炜，刘 俊，祁帅杰，赵佳琪
（东南大学 能源与环境学院，江苏 南京 211189）

摘要：为解决大型钢铁企业焦炉脱硫灰与半干法脱硫灰的处置难题，本文将两者掺混作为脱硫剂替代部分石灰石用于“石灰石－石膏”湿法脱硫工艺，通过粒度检测以及 SEM、XRF、XRD、TG-DTG 等表征方法分析脱硫灰的理化特性，并进行不同脱硫灰掺混比例下烟气温度、入口 SO_2 浓度、烟气流量、液气比和浆液 pH 值对脱硫效率的影响试验，探究最优脱硫石膏品质下脱硫灰的最佳掺混比例。结果表明：焦炉脱硫灰的粒度分布均匀，孔隙结构疏松，主要成分碳钠矾中 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 都对湿法脱硫起促进作用；两种脱硫灰掺混使用可以提高脱硫浆液的均匀性和流动性，解决半干法脱硫灰直接用于湿法脱硫存在的脱硫效率较低的问题；此外，脱硫效率随烟气温度、入口 SO_2 浓度、烟气流量的升高而降低，随液气比、pH 的升高而升高。掺混适当比例的焦炉脱硫灰可以提升脱硫性能，尤其在低温、高 SO_2 浓度和烟气流速较快时脱硫性能提升效果突出。综合而言，当焦炉脱硫灰掺混比为 5% 时，脱硫剂的脱硫效果和产生的石膏品质最好，平均脱硫效率可达 96% 以上，脱硫石膏品质仍可满足国家三级石膏标准和国家土壤污染风险管控标准。

关键词：脱硫灰；石灰石－石膏；湿法脱硫工艺；脱硫效率
中图分类号：X757；X701.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1000－8764(2024)06－0144－11
doi：10.13403/j.sjqt.2024.06.101

Physicochemical properties of two types of desulfurization ash and their application test in wet desulfurization

ZHANG Yuyao, HUANG Yaji, LI Zhiyuan, GAO Jiawei, LIU Jun, QI Shuaijie, ZHAO Jiaqi
(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 211189, Jiangsu, China)

Abstract: In order to solve the disposal problem of coke oven desulfurization ash and semi-dry desulfurization ash in large iron and steel enterprises, the two are blended as desulfurizers to replace part of the limestone in the “limestone-gypsum” wet desulfurization process, and the physical and chemical properties of desulfurization ash are analyzed by particle size detection and SEM, XRF, XRD, TG-DTG and other characterization methods, and the effects of gas temperature, inlet SO_2 concentration, gas flow, liquid-gas ratio and slurry pH value on desulfurization efficiency under different desulfurization ash blending ratios are tested in order to explore the optimal blending ratio of desulfurization ash under the optimal quality of desulfurization gypsum. The results show that the particle size distribution of coke oven desulfurization ash is uniform, the pore structure is loose, and the main components of sodium carbonate alum, Na_2SO_4 and Na_2CO_3, both play a promoting role in wet desulfurization. The blending of the two desulfurization ashes can improve the uniformity and fluidity of the desulfurization slurry, and solve the problem of low desulfurization efficiency of semi-dry desulfurization ash directly used in wet desulfurization. In addition, the desulfurization efficiency decreases with the increase of gas temperature, inlet SO_2 concentration and gas flow, and increases with the increase of liquid-gas ratio and pH value. Blending an appropriate

收稿日期：2024－06－17；**修回日期：**2024－10－10
基金项目：江苏省科技项目(BE2021701)
作者简介：张煜尧(1998—)，男，硕士研究生，从事固体废弃物资源化利用方面的研究。
通信作者：黄亚继(1974—)，教授，博士生导师，从事洁净煤和可再生能源利用技术方面的研究。

proportion of coke oven desulfurization ash can improve the desulfurization performance, especially at low temperature, high SO_2 concentration and fast gas velocity. In general, when the blending ratio of desulfurization ash in coke oven is 5%, the desulfurization effect of the desulfurizer and the quality of the gypsum produced are the best, and the average desulfurization efficiency can reach more than 96%, and the quality of desulfurization gypsum can still meet the national third-level gypsum standard and the national soil pollution risk control standard.

Key words: desulfurization ash; limestone-gypsum; wet desulfurization process; desulfurization efficiency

近年来，随着国家对环保需求的不断提升，烟气脱硫技术迅速发展，以石灰石－石膏法为代表的湿法脱硫技术因其技术的成熟性在国内市场占据重要地位，而干法、半干法脱硫技术由于投资成本较低、占地面积较小、脱硫副产物为干态的特点应用也越来越广泛[1-2]。目前，国内规模较大的钢铁企业普遍配备有自用电厂，厂区内脱硫工艺种类繁多，大型机组一般采用湿法脱硫，而中小型机组和烧结、焦炉等工序一般采用干法/半干法脱硫。按照脱硫剂的种类不同，干法/半干法的脱硫副产物可分为钠基焦炉脱硫灰(焦炉脱硫灰)和钙基半干法脱硫灰(半干法脱硫灰)，这两种脱硫灰的堆存和处置难题已长期困扰多数钢铁企业。

焦炉脱硫灰是以 Na_2CO_3 或 $NaHCO_3$ 作为脱硫剂而产生的“一级危险”固体废弃物，其主要成分包括 Na_2SO_3、Na_2SO_4 和未反应的 $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3[3]。由于焦炉烟气脱硫技术具有起步晚、要求高、工艺聚焦性强的特点，国内外针对该脱硫灰的特性和资源化利用的研究较少[4-5]。半干法脱硫灰是由 $CaSO_3$、$CaSO_4$ 和未反应的 $CaCO_3$、$Ca(OH)_2$ 组成的干粉混合物，但受不同工艺原料特性和工艺流程的影响，该脱硫灰组分波动大、性质不稳定，其在建筑、水泥、农业等方面的资源化利用存在一定困难[6-8]。夏纯洁等[9]将半干法脱硫灰作为吸附剂应用到湿法脱硫工程上，在浆液浓度为传统石灰石脱硫剂 2～3 倍的条件下使得脱硫效率超过了 95%，验证了该脱硫灰用于湿法脱硫的可行性。李泽清等[10]将脱硫灰和石灰石混合作为吸附剂，发现该脱硫灰的掺混会导致脱硫活性上升和脱硫容量下降，在掺混比低于 30% 时混合吸附剂的脱硫表现较好。贾明生等[11]、李乃霞等[12]、杨晓域等[13]研究了将半干法脱硫灰作为脱硫剂应用于湿法脱硫时的脱硫性能、消溶特性，发现存在脱硫效率较低、脱硫容量较小或浆液浓度较高等问题。

考虑上述问题，结合焦炉脱硫灰中 Na_2SO_4 可增强 $CaCO_3$ 的溶解度、$NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 具备良好的脱硫性能等，可将这两种脱硫灰掺混作为脱硫剂部分替代石灰石用于石灰石－石膏湿法脱硫工艺，实现脱硫灰在厂区内自循环资源化利用[14-15]。为此，本文采用粒度分析以及 SEM、XRF、XRD 和 TG-DTG 表征方法研究焦炉脱硫灰和半干法脱硫灰的理化特性，分析这两种脱硫灰掺混作为脱硫剂替代石灰石进行湿法脱硫的可行性；然后不同试验条件下探究脱硫灰掺混比对湿法脱硫效率和脱硫石膏品质的影响，为钢铁企业厂区内自循环协同处置焦炉脱硫灰和半干法脱硫灰，实现脱硫灰的资源化利用提供参考。

1　材料与方法

1.1　试验材料

试验所用原料包括半干法脱硫灰、焦炉脱硫灰和石灰石。半干法脱硫灰取自上海某钢铁企业电厂燃气锅炉 150 MW 机组，该机组烟气治理采用的是新型半干法钙基脱硫工艺，脱硫灰年产量约为 3 000 t；焦炉脱硫灰取自该企业焦炉脱硫系统，其烟气治理采用的是 SDS 钠基干法脱硫工艺，脱硫灰年产量约为 1 500 t；石灰石取自该企业湿法脱硫系统所用脱硫石灰石。

按照表 1 所示的掺混比，将石灰石和脱硫灰混合后，探究不同工况条件下混合脱硫灰对湿法脱硫系统脱硫效率的影响。

1.2　试验方法与装置

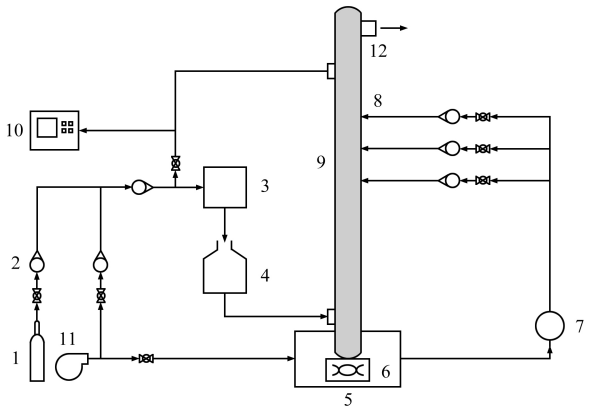
湿法脱硫喷淋试验装置如图 1 所示，主要包括烟气模拟系统、浆液循环系统、烟气检测系统和喷淋塔 4 个部分。该装置以喷淋塔为主体设备，配备有循环泵、流量计、引风机、烟气分析仪等

表 1 脱硫剂的掺混比试验方案(质量分数)

Table 1 Blending ratio test plan for desulfurization agents %

脱硫剂编号	掺混比/%		
	石灰石	焦炉脱硫灰	半干法脱硫灰
1#	50	0	50
2#	50	5	45
3#	50	15	35
4#	50	25	25

注:根据实际运行情况和预试验脱硫效果,浆液浓度设置为 10%,石灰石替代量确定为 50%。



1—气瓶;2—转子流量计;3—混气室;4—加热炉;5—浆液池;6—搅拌器;7—循环泵;8—喷淋装置;9—喷淋塔;10—烟气分析仪;11—引风机;12—烟气出口。

图 1 湿法脱硫喷淋试验装置示意

Fig. 1 Apparatus schematic of wet desulfurization spray test

辅助设备。其中,喷淋塔高度为 1.9 m,塔身直径为 0.4 m,喷淋塔内部设有除雾器、喷淋装置和吸收装置。试验方法:模拟烟气由 SO_2/N_2 和空气混合组成,经过混气室和加热炉混合均匀并加热到试验烟气温度后,通入喷淋塔(烟气流量和入口 SO_2 浓度由转子流量计控制,烟气温度由布置在喷淋塔壁身的热电偶测得);按配比将脱硫灰及溶剂倒入浆液池,搅拌混合均匀后,采用循环泵将脱硫浆液由喷淋装置打入喷淋塔内与模拟烟气混合(浆液流量由转子流量计控制);分别在混气室入口和喷淋塔出口抽取部分气体通入烟气分析仪(型号为崂应 3012H),测试入口和出口 SO_2 浓度,由此计算脱硫装置的脱硫效率。

湿法脱硫试验产生的脱硫石膏品质按照《烟气脱硫石膏》(GB/T 37785—2019)分级,附着水含量和石膏纯度按照《石膏化学分析方法》(GB/T 5484—2024)测定,氯离子含量按照《水泥化学分析方法》(GB/T 176—2017)测定。脱硫石膏中重金属含量使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,型号为 Agilent 5110)测定。首先,将(100 ± 1) mg 的脱硫石膏加入 6 mL 盐酸、2 mL 硝酸、3 mL 高氯酸和 3 mL 氢氟酸后置于石墨消解仪内消解,定容过滤后,使用 ICP-OES 测定重金属离子的浓度,从而计算脱硫石膏中重金属的含量。

使用激光粒度仪(型号为 Mastersizer 2000)测定脱硫灰的粒度分布特性,采用乙醇作为分散溶剂;使用扫描电镜(SEM,型号为 FEI Quanta 400)观察脱硫灰的微观形貌;使用 X 射线荧光分析仪(XRF,型号为 Panalytical Axios)测定脱硫灰的化学元素组成及含量;使用 X 射线衍射仪(XRD,型号为 SmartLab,功率为 3 kW)测定脱硫灰的物相组成。XRD 测试采用广角模式,测试角度为 5° ~ 70°,步长为 0.02,扫描速率为 10°/min。热重分析采用 STA 8000 同步热分析仪,温升速率为 25 K/min,测温范围为 30 ~ 1 400 ℃。

2 结果与讨论

2.1 脱硫灰的理化特性

2.1.1 粒度组成

石灰石 - 石膏湿法脱硫是一个过程复杂的气液固三相反应,影响反应速率的主要因素为吸附剂的溶解速率和 SO_2 气体的吸收速率。固体颗粒的溶解速率由反应比表面积决定,因此,脱硫灰的粒度对脱硫效率有显著影响[16]。

焦炉和半干法脱硫灰的粒度分布如表 2 所示。由表 2 可知,与半干法脱硫灰相比,焦炉脱硫灰的 $D_{[4,3]}$ 较小,80% 的颗粒粒度为 3.643 ~ 26.884 μm,其粒度分布更加集中,颗粒大小更加均匀,与半干法脱硫灰掺混进行湿法脱硫时有利于提高吸附剂在脱硫塔中的流动性和分散性,避免颗粒聚集造成的反应热点或无效区;半干法脱硫灰的 $D_{[3,2]}$ 较小,50% 的颗粒粒径小于 6.839 μm,细小颗粒占比更多,颗粒的比表面积更大,其在 SO_2 的吸

表 2　两种脱硫灰的粒度以及比表面积

Table 2　Particle size and specific surface area of two types of desulfurization ash

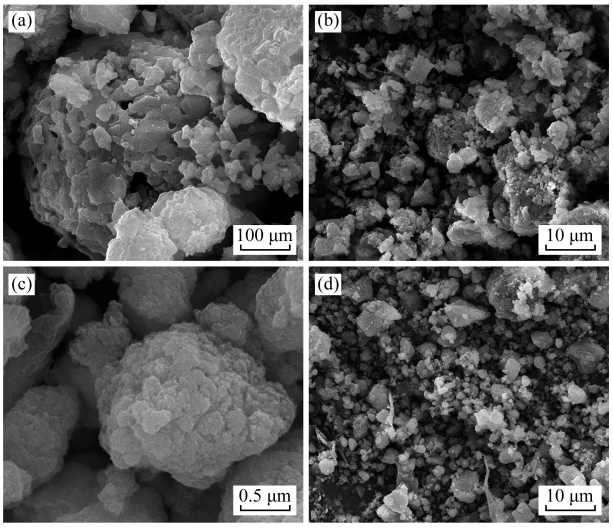
样品名称	$D_{[3,2]}$/μm	$D_{[4,3]}$/μm	d_{10}/μm	d_{50}/μm	d_{90}/μm	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)
焦炉脱硫灰	6.940	15.084	3.643	12.489	26.884	0.864
半干法脱硫灰	3.161	23.425	1.157	6.839	64.552	1.9

注：$D_{[3,2]}$为表面积加权平均粒度，反映颗粒的表面活性；$D_{[4,3]}$为体积加权平均粒度，反映粒度分布的均匀性；d_{10}为粒度累积分布(0～100%)中 10% 所对应的直径，d_{50}和 d_{90}同理。

附过程中能提供更多的吸附点位，有利于提高脱硫剂的脱硫反应活性。此外，本文试验所使用的脱硫灰满足《清洁生产标准 钢铁行业(烧结)》(HJ/T 426—2008)中关于 <60 μm 颗粒 90% 过筛率的要求，未另作研磨处理 。

2.1.2　微观形貌

不同放大倍数下两种脱硫灰的 SEM 分析结果如图 2 所示。由图 2 可知，焦炉脱硫灰大多呈球形多孔状颗粒，表面光滑，结构疏散。在较高的温度和压力条件下，由于表面张力的作用，焦炉脱硫灰颗粒的表面收缩成较为光滑的球面。焦炉脱硫灰更疏散的孔隙结构在脱硫时有利于吸附性能的提升及保持反应的连续性。半干法脱硫灰颗粒多数呈近球形，结构较为紧密，表面更加粗糙，黏结性更强，其在脱硫过程中可能在表面吸附粉煤灰和脱硫产物，从而形成致密的结构，阻止脱硫反应的进一步发生，导致内部有残留的有效脱硫物质[17-19]。



(a) 焦炉脱硫灰(10 万倍)；(b) 焦炉脱硫灰(5 千倍)；(c) 半干法脱硫灰(2 万倍)；(d) 半干法脱硫灰(5 千倍)

图 2　不同倍数下两种脱硫灰的 SEM 分析

Fig. 2　SEM analysis of two types of desulfurization ash at different magnifications

2.1.3　化学元素

两种脱硫灰样品的化学元素组成及含量如表 3 所示。由表 3 可见：焦炉脱硫灰中含量最高的两种元素为 Na 和 S，这两种元素的质量分数之和超过 90%，属于典型的高钠高硫型复合物，此外，Cl 的含量也相对较高，还含有少量的 Si、Ca、Mg、Al、Fe 等元素；半干法脱硫灰中含量最高的两种元素为 Ca、S，这两种元素的质量分数之和超过 95%，属于典型的高钙高硫型复合物，还含有少量的 Si、Mg、Cl、Al、Fe 等元素。两种脱硫灰中富含 Ca、Na、S 元素，若直接填埋则会浪费其在农业、建筑等领域的利用价值；此外，还含一定量的 Si、Mg、Al、Fe 等元素，这些元素在脱硫灰中通常以氧化物的形式存在。研究表明，适宜浓度的 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 能促进石灰石的溶解[20]。

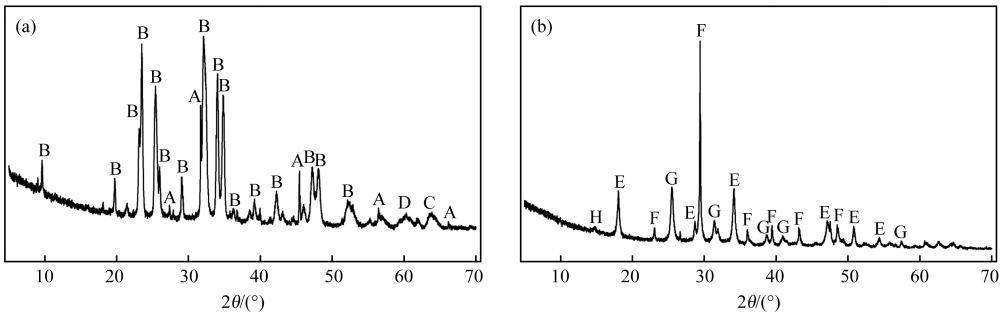
2.1.4　物相组成

两种脱硫灰的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可见：焦炉脱硫灰中主要物相成分为$Na_6(CO_3)(SO_4)_2$(碳钠矾)和 NaCl，Mg、Al、P 等元素以 $Na_2Al_6P_2O_{15} \cdot 10H_2O$、$Na_{0.3}Mg_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 6H_2O$

表 3　两种脱硫灰中化学元素分析(质量分数)

Table 3　Chemical element analysis in two types of desulfurization ash　　%

样品名称	Na	Ca	S	Cl	Si	Mg	Al	Fe
焦炉脱硫灰	44.42	1.22	45.64	5.78	1.30	0.63	0.14	0.07
半干法脱硫灰	0	83.47	13.67	0.37	1.00	0.57	0.36	0.35



（a）焦炉脱硫灰；（b）半干法脱硫灰

A—NaCl；B—$Na_6(CO_3)(SO_4)_2$；C—$Na_2Al_6P_2O_{15}\cdot 10H_2O$；D—$Na_{0.3}Mg_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2\cdot 6H_2O$；E—$Ca(OH)_2$；F—$CaCO_3$；G—$CaSO_4$；H—$CaSO_4\cdot 0.5H_2O$。

图3 两种脱硫灰的XRD图谱

Fig. 3 XRD spectra of two types of desulfurization ash

等复杂化合物形式存在。其中，碳钠矾的化学性质和 Na_2CO_3 与 Na_2SO_4 的混合物相同[21]。研究表明，Na_2SO_4 作为添加剂，可以显著提升 $CaCO_3$ 的溶解度，促进脱硫反应正向进行[14]。当 Na_2SO_4 浓度上升至0.05 mol/L时这种促进作用达到饱和；同时，碳钠矾中 Na_2CO_3 作为常见的钠基脱硫剂，在水中的溶解度更高，溶液的碱性更强，脱硫反应速率更快[15]。而NaCl作为吸湿性盐，在脱硫反应中可以增加吸收剂表面液膜的含水量，从而促进 SO_2 的吸收[22]。然而，焦炉脱硫灰中Na和Cl元素含量较高，若掺量过多会对脱硫石膏和脱硫废水的品质造成一定影响[23]。因此，探究焦炉脱硫灰的掺量对脱硫效率和脱硫石膏品质的影响至关重要。

半干法脱硫灰晶相主要成分为 $CaCO_3$、$Ca(OH)_2$，此外，还含有一些脱硫产物 $CaSO_4$、$CaSO_4\cdot 0.5H_2O$。$CaCO_3$ 和 $Ca(OH)_2$ 是最常见的钙基湿法脱硫剂，表明半干法脱硫灰中含有大量的有效脱硫成分，这与前人将半干法脱硫灰用于湿法脱硫时得到的结论无异。

2.1.5 SO_2 吸收能力

通过表征分析，发现两种脱硫灰中分别存在一定量的 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 与 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$，其作为有效脱硫物质可以吸收 SO_2。两种脱硫灰掺混进行湿法脱硫时，其中的有效脱硫物质吸收 SO_2 时分别发生如下反应。

$$4NaHCO_3 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$2Na_2CO_3 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2CO_2 \quad (2)$$

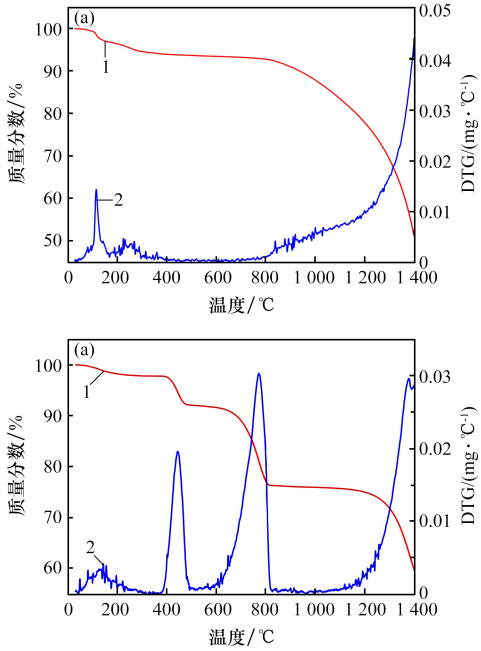
$$2Ca(OH)_2 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4 + 2H_2O \quad (3)$$

$$2CaCO_3 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4 + 2CO_2 \quad (4)$$

本文通过TG-DTG曲线分析两种脱硫灰的热稳定性，计算得出其有效脱硫物质的含量，并与石灰石的最大脱硫容量进行对比，分析脱硫灰吸收 SO_2 的能力。

焦炉脱硫灰的TG-DTG曲线如图4(a)所示。图4(a)存在3个失重区间：第一个失重区间大约在100～170 ℃，这部分质量损失是由样品中水分蒸发所导致，质量损失了大约4%；第二个失重区间大约在200～300 ℃，$NaHCO_3$ 的受热分解温度为270 ℃，这部分质量损失主要是焦炉脱硫灰中未反应完全的 $NaHCO_3$ 受热分解所导致，质量损失了大约3%（通过计算得出 $NaHCO_3$ 质量分数约为8%）；第三个失重区间大约在850～1 400 ℃，在该区间失重将持续进行。该区间发生的热分解反应较复杂，这部分质量损失主要是由于 Na_2CO_3 分解（853～1 280 ℃）、Na单质挥发（883 ℃）以及 O_2 挥发失重，质量损失了大约42%（通过计算得出 Na_2CO_3 质量分数约为35%）。焦炉脱硫灰中有效脱硫物质 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 的总质量分数约为43%。

半干法脱硫灰的TG-DTG曲线如图4(b)所示。图4(b)存在4个失重区间：第一个失重区间大约在50～200 ℃，这部分质量损失是由样品中水分蒸发所导致，质量损失了大约2.5%；第二个失重



（a）焦炉脱硫灰；（b）半干法脱硫灰

1—TG；2—DTG。

图 4　两种脱硫灰的 TG-DTG 分析

Fig. 4　TG-DTG analysis of two types of desulfurization ash

区间大约在 400 ~ 480 ℃，这部分质量损失主要是样品中未反应完全的 $Ca(OH)_2$ 分解，$Ca(OH)_2$ 中的 OH^- 以水的形式被消耗，质量损失了大约 6%（通过计算得出 $Ca(OH)_2$ 质量分数约为 25%）；第三个失重区间大约在 580 ~ 820 ℃，这部分质量损失主要是样品中未反应完全的 $CaCO_3$ 分解，$CaCO_3$ 受热分解为 CaO 和 CO_2，质量损失了大约 16%（通过计算得出 $CaCO_3$ 质量分数约为 36%）；第四个失重区间大约在 1 100 ~ 1 400 ℃，这部分质量损失主要是由于 $CaSO_3$ 发生了分解反应，质量损失了大约 15%（通过计算得出 $CaSO_3$ 和 $CaSO_4$ 质量分数约为 33%）。半干法脱硫灰中有效脱硫物质 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 的总质量分数约为 61%。

经过 TG-DTG 曲线分析，确定焦炉脱硫灰中存在 8% $NaHCO_3$ 和 35% Na_2CO_3，半干法脱硫灰中存在 25% $Ca(OH)_2$ 和 36% $CaCO_3$。以此计算两种脱硫灰的最大脱硫容量：焦炉脱硫灰为 3.78 mmol/g、半干法脱硫灰为 6.87 mmol/g。而石灰石的最大脱硫容量为 9.99 mmol/g，由此可见，两种脱硫灰均具有一定的脱硫能力。理论上而言，将两种脱硫灰掺混进行湿法脱硫具备可行性。但与石灰石相比，焦炉脱硫灰的有效脱硫物质含量较低、脱硫容量较小，尤其是脱硫容量仅为半干法脱硫灰的 55%。因此，为保证脱硫浆液的脱硫容量，控制焦炉脱硫灰的掺量是解决问题的关键。

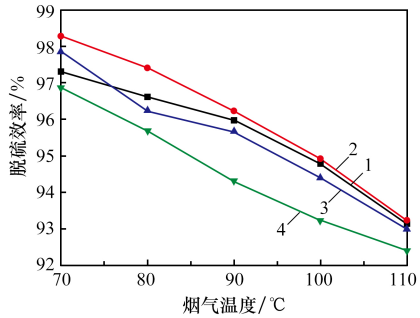
综上所述，焦炉脱硫灰的粒度分布、孔隙结构特性及活性成分使其在与半干法脱硫灰掺混时具备提高脱硫剂脱硫效率的潜力，但过量的焦炉脱硫灰可能会导致浆液脱硫容量降低、脱硫效率下降，并且脱硫石膏的品质也受影响。因此，通过湿法脱硫试验探究焦炉脱硫灰的掺混比对不同工况下脱硫剂的脱硫效率和石膏品质的影响至关重要。

2.2　两种脱硫灰掺混的湿法脱硫试验

2.2.1　烟气温度对脱硫效率的影响

烟气温度是 SO_2 吸收过程的重要影响因素之一。脱硫反应属于放热反应，温度升高会导致吉布斯自由能绝对值降低，SO_2 在水中的溶解度降低，这将阻碍气液之间的传质，导致脱硫反应活性下降[24]。通常，脱硫系统入口烟气温度控制在 100 ~ 160 ℃最为合适。

在烟气流量为 10 m^3/h、烟气浓度为 2 000 mg/m^3、液气比为 15 L/m^3 的工况条件下，烟气温度对脱硫效率的影响如图 5 所示。由图 5 可见，脱硫剂的脱硫效率随着烟气温度的升高而降低。其中，焦炉脱硫灰掺混比为 5% 时脱硫效率最高。因此，可以提高半干法脱硫灰的掺混比来提高湿法脱硫的脱硫效率，尤其在烟气温度较低时提高效果更加明显，这是由于焦炉脱硫灰中 Na_2SO_4 在低温、SO_2 水溶性高时，通过促进石灰石的溶解来



脱硫剂编号：1—1#；2—2#；3—3#；4—4#。

图 5　烟气温度对脱硫效率的影响

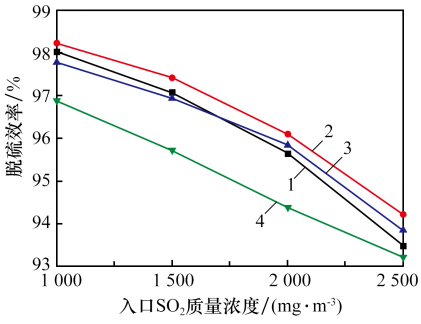
Fig. 5　Effect of flue gas temperature on desulfurization efficiency

提高脱硫反应效率。但随着掺混比的增大，半干法脱硫灰掺混比超过 15% 时脱硫剂的脱硫效率明显下降。

2.2.2 入口 SO_2 浓度对脱硫效率的影响

从化学反应的角度考虑，随着 SO_2 浓度的升高，即反应物浓度增大，脱硫反应速率增快，化学平衡整体向正反应方向移动。但根据平衡移动原理，SO_2 的转化率反而减小；从传质学的角度考虑，由于吸收剂的量不变，SO_2 浓度的升高，液膜的吸收阻力也随之增大，即 SO_2 分压的增加使气液吸收反应的增强因子减小，导致反应的总传质系数减小，因此脱硫效率反而降低[24]。

烟气温度为 70 ℃、烟气流量为 10 m^3/h、液气比为 15 L/m^3 的工况条件下，入口 SO_2 浓度对脱硫效率的影响如图 6 所示。由图 6 可见，脱硫剂的脱硫效率随着入口 SO_2 浓度升高而降低。其中，焦炉脱硫灰掺混比为 5% 时脱硫效率最高，在入口 SO_2 质量浓度为 1 000 mg/m^3 时脱硫效率达到 98.22%。随着入口 SO_2 浓度的增大，掺混有焦炉脱硫灰的脱硫剂脱硫效率下降更加平缓，当入口 SO_2 质量浓度超过 2 000 mg/m^3 后，2#、3#脱硫剂脱硫性能均优于 1#脱硫剂。这可能归因于焦炉脱硫灰的有效组分为 Na_2CO_3 等钠盐，其溶解度高、碱性更强，在脱硫负荷增大时具有更好的脱硫性能。



脱硫剂编号：1—1#；2—2#；3—3#；4—4#。

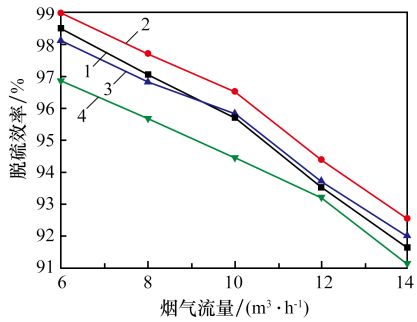
图 6 入口 SO_2 浓度对脱硫效率的影响

Fig. 6 Effect of inlet SO_2 concentration on desulfurization efficiency

2.2.3 烟气流量对脱硫效率的影响

烟气流速会影响 SO_2 吸收。一方面，烟气流速增大，可以增强烟气与石灰石浆液之间的流动，减弱烟气与脱硫浆液之间膜的厚度，加强气液传质，提高脱硫效率[25]；另一方面，烟气流速增大也会导致烟气在脱硫系统中停留的时间变短，烟气脱硫反应不完全，脱硫效率因此降低。

在烟气温度为 70 ℃、烟气质量浓度为 2 000 mg/m^3、液气比为 15 L/m^3 工况条件下，烟气流量对脱硫效率的影响如图 7 所示。由图 7 可见，受试验台喷淋塔高度限制，烟气流量的增大导致气液反应时间大幅度降低，脱硫剂的脱硫效率随着烟气流量的升高而显著降低。其中，焦炉脱硫灰掺混比为 5% 时脱硫效率最高，平均脱硫效率可以达到 96% 以上。随着烟气流量的增大，2#、3#脱硫剂脱硫性能均优于 1#脱硫剂。掺混焦炉脱硫灰在一定程度上可以增强烟气停留时间较短时脱硫剂的脱硫能力，这可能是因为脱硫浆液中浓度适宜的 Na_2SO_4 可以促进石灰石的溶解，同时焦炉脱硫灰中的吸湿性盐(NaCl)可以增加吸收剂表面液膜的含水量，在较短的接触时间内吸收更多的 SO_2，因此，在脱硫系统负荷增大时系统有更高的脱硫效率。



脱硫剂编号：1—1#；2—2#；3—3#；4—4#。

图 7 烟气流量对脱硫效率的影响

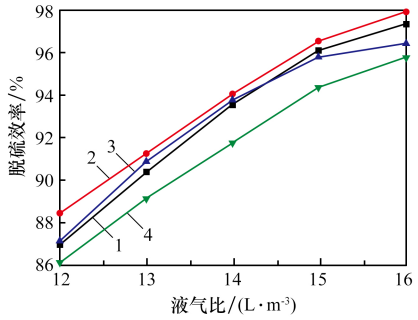
Fig. 7 Effect of flue gas flow rate on desulfurization efficiency

2.2.4 液气比对脱硫效率的影响

液气比是单位体积的烟气所对应的脱硫浆液循环量的比值，其对 SO_2 吸收有着相当重要的影响。脱硫浆液循环量的大小决定了 SO_2 吸收表面积的大小。随着液气比的增加，单位体积的 SO_2 接触到的喷淋塔脱硫浆液的质量增大，即喷淋密度随之增大，这将导致气液相间的接触面积增大，传质单元数增大，因此，脱硫效率增加。

烟气温度为 70 ℃、烟气流量为 10 m^3/h、入口 SO_2 质量浓度为 2 000 mg/m^3 工况条件下，液气比对脱硫效率的影响如图 8 所示。由图 8 可见，

脱硫剂的脱硫效率随着液气比的升高而显著提高，当液气比从 12 L/m^3 提升到 16 L/m^3 时，脱硫效率增长了 9%~10%。其中，随液气比的提升，未掺混焦炉脱硫灰的 1$^{\#}$脱硫剂的脱硫效率提高效果更好，但仍然低于掺混比为 5% 时的 2$^{\#}$脱硫剂。分析原因认为，液气比的增加扩大了气液间的接触面积，从而提高脱硫效率，然而这种作用在掺混焦炉脱硫灰时被减弱。这可以说明，掺混焦炉脱硫灰同样具备增大气液间接触面积的作用，而这种作用可能是焦炉脱硫灰中有效脱硫成分在浆液中的溶解度更大导致，或者可能归因于焦炉脱硫灰的粒度特性和孔隙结构对浆液流动性和均匀性的提高。



脱硫剂编号：1—1$^{\#}$；2—2$^{\#}$；3—3$^{\#}$；4—4$^{\#}$。

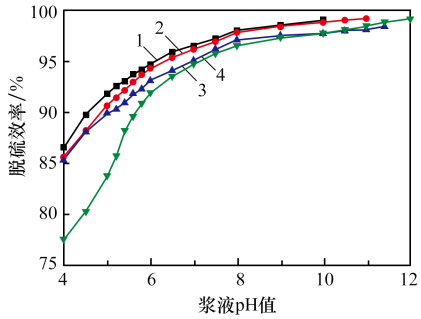
图 8　液气比对脱硫效率的影响

Fig. 8　Effect of liquid to gas ratio on desulfurization efficiency

2.2.5　浆液 pH 值对脱硫效率的影响

pH 值是酸碱中和反应的重要影响因素，H^+ 的浓度差是脱硫反应主要驱动力。一方面，随着脱硫浆液 pH 值的降低，脱硫剂尤其是半干法脱硫灰中碱性物质的溶解阻力减小，溶解速率升高，因此脱硫效率增加；另一方面，随着脱硫浆液 pH 值的降低，SO_2 的溶解度减小，液相传质系数增大，因此脱硫效率降低。

烟气温度为 70 ℃、烟气流量为 10 m^3/h、SO_2 质量浓度为 2 000 mg/m^3、液气比为 15 L/m^3 工况条件下，浆液 pH 值对脱硫效率的影响如图 9 所示。由图 9 可见，掺混有焦炉脱硫灰的脱硫剂的初始浆液 pH 值更高，脱硫性能更好。但随着脱硫反应的进行，由于焦炉脱硫灰中有效脱硫成分少、脱硫容量小，掺混有焦炉脱硫灰的脱硫剂脱硫效率下降反而更快。焦炉脱硫灰掺混比越大，脱硫效率下降趋势越明显。因此，在掺混两种脱硫灰用作脱硫剂替代部分石灰石用于湿法脱硫时应注意浆液 pH 值的调控。在不造成管道堵塞、装置磨损和系统结垢的前提下，尽可能地提高浆液浓度在较高 pH 条件下（pH 值在 6~7 左右）进行脱硫反应。



脱硫剂编号：1—1$^{\#}$；2—2$^{\#}$；3—3$^{\#}$；4—4$^{\#}$。

图 9　浆液 pH 对脱硫效率的影响

Fig. 9　Effect of slurry pH on desulfurization efficiency

2.2.6　掺混比对脱硫石膏品质的影响

焦炉脱硫灰中氯元素含量较高，这将会导致脱硫浆液中氯离子含量上升，同时造成脱硫石膏中氯离子含量增加，从而导致脱硫石膏的附着水含量上升。此外，氯离子可以改变脱硫石膏的结晶形态，其会与石膏中的钙离子形成氯化钙，形成排除水分更难的针状晶体，最终导致脱硫石膏脱水困难。由于焦炉脱硫灰是钠基脱硫灰，脱硫浆液中 Na_2SO_4 和 Na_2SO_3 等钠盐含量的增加会影响石膏晶体的生长过程，改变石膏的结晶形态，导致晶体结构不规则和晶粒细化，造成更多的杂质生成，使得石膏纯度下降。

脱硫石膏品质分析结果如表 4 所示。由表 4 可见，掺混焦炉脱硫灰会对脱硫石膏品质造成一定程度的影响。当掺混比较小时，掺混焦炉脱硫灰对脱硫石膏品质的影响甚微，但随着掺混比的增大，氯离子含量增加，脱硫石膏中附着水含量增加，石膏纯度下降，脱硫石膏的品质恶化。与 1$^{\#}$脱硫剂石膏品质相比，掺混 5% 的焦炉脱硫灰（2$^{\#}$脱硫剂）导致石膏附着水含量略微增加，纯度稍有下降，而氯离子含量几乎不变，仍然符合国家三级石膏标准。但随着焦炉脱硫灰掺混比的增大，3$^{\#}$、4$^{\#}$脱硫剂石膏附着水含量增加，纯度明显下降，氯离子含量显著增加，脱硫石膏品质恶化严重。尤其是 4$^{\#}$脱硫剂石膏的附着水质量分数增

加了7.2%，石膏纯度下降了8.74%，氯离子含量急剧上升，石膏品质未满足国家三级石膏标准。

表4 脱硫石膏品质分析结果

Table 4 Quality analysis results of desulfurization gypsum

脱硫剂编号	附着水质量分数/%	纯度/%	氯离子含量/(mg·kg^{-1})
1#	10.51	90.33	224
2#	10.73	89.06	217
3#	12.33	86.74	285
4#	17.71	81.59	586
三级标准	15.00	85.00	600

将脱硫石膏中重金属含量与《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)中相关标准进行对比，得到分析结果如表5所示。由表5可见，掺混焦炉脱硫灰，对脱硫石膏中重金属含量存在一定影响。焦炉脱硫灰中的Cr、Cu、Ni、Pb和Zn等重金属元素在脱硫反应过程中迁移到脱硫石膏中，其中，Ni和Zn元素的重金属迁移量最多。尽管掺混焦炉脱硫灰会导致脱硫石膏中重金属含量增大，但仍不超出土壤污染最大风险筛选值，因此，掺混焦炉脱硫灰不影响石膏在农业方面的资源化利用。此外，从焦炉脱硫灰迁移到脱硫石膏中的Zn、Cu等微量元素有利于其在盐碱地改良等方面的应用[26]。

表5 脱硫石膏重金属含量

Table 5 Heavy metal content of desulfurization gypsum

mg/kg

脱硫剂编号	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1#	24.00	0.33	7.58	0.33	0	0	22.75
2#	20.92	0.40	226.58	6.50	164.67	28.08	165.75
3#	18.76	0.34	78.90	2.89	178.60	5.34	149.77
4#	26.49	0.52	221.70	4.81	145.90	10.23	275.64
最大风险筛选值	40.00	0.6	350.00	200.00	190.00	240.00	300.00

3 结 论

(1) 通过表征分析和试验探究实现了焦炉脱硫灰与半干法脱硫灰掺混在石灰石－石膏湿法脱硫方面的应用，解决了钢铁企业两种脱硫灰的资源化利用问题，不仅降低脱硫成本和脱硫灰处置费用，还将脱硫灰转化为附加值更高的脱硫石膏，实现了“变废为宝”。

(2) 通过表征分析发现，焦炉脱硫灰具有均匀分布的粒度和更疏松的孔隙结构，掺混制成的脱硫浆液的均匀性和扩散性更佳。焦炉脱硫灰的主要成分为$Na_6(CO_3)(SO_4)_2$，可以促进半干法脱硫灰和石灰石中的$CaCO_3$溶解和具有更高的脱硫反应活性，解决了半干法脱硫灰脱硫效率较低的问题。

(3) 通过湿法脱硫试验发现，脱硫效率随着烟气温度、入口SO_2浓度、烟气流量的升高而降低，随着液气比、pH的升高而升高。焦炉脱硫灰掺混比为5%可以提高半干法脱硫灰的脱硫效率，尤其在低温、高SO_2浓度和烟气流速较快时脱硫效率的提升效果显著，平均脱硫效率保持在96%以上，最大脱硫效率可以达到99%。

(4) 通过分析品质发现，掺混比不超过15%时脱硫石膏的附着水含量、纯度、氯离子含量满足国家三级石膏标准。但掺混比为25%时会影响石膏纯度和氯离子含量，造成石膏脱水困难。在焦炉脱硫灰掺混比不超过25%时，脱硫石膏仍满足国家土壤污染风险管控标准。

参考文献：

[1] 杜家芝,曹顺安. 湿法烟气脱硫技术的现状与进展[J]. 应用化工,2019,48(6):1495－1500.
DU Jiazhi, CAO Shun'an. Research status and progress of wet flue gas desulfurization technology[J]. Applied Chemical Industry,2019,48(6):1495－1500.

[2] LI X K, HAN J R, LIU Y, et al. Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology[J]. Separation and Purification Technology,2022,281:119849.

[3] 樊琪,马国强. 焦炉烟道气脱硫脱硝技术进展与分析[J]. 山西化工,2022,42(2):36－40.
FAN Qi, MA Guoqiang. Application progress and analysis of coke oven flue gas desulfurization and denitrification technology[J]. Shanxi Chemical Industry,2022,42(2):36－40.

[4] 蒋家安,徐兵,於林锋. 宝钢湛江钢铁焦炉脱硫灰基本性能研究[J]. 建筑科技,2017,1(5):53－55.
JIANG Jia'an, XU Bing, YU Linfeng. Study of basic

properties of desulphurization ash discharged from Baosteel's Zhanjiang iron and steel coke oven[J]. Building Technology,2017,1(5):53 – 55.

[5] 李红耀,杨瑞平. 焦炉烟气脱硫灰资源化利用试验研究[J]. 山西焦煤科技,2021,45(4):9 – 12.
LI Hongyao, YANG Ruiping. Experimental research on resource utilization of coke oven flue gas desulfurization ash[J]. Shanxi Coking Coal Science & Technology, 2021,45(4):9 – 12.

[6] ZAREMBA T, MOKROSZ W, HEHLMANN J, et al. Properties of the wastes produced in the semi-dry FGD installation[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2008,93(2):439 – 443.

[7] FANG D A, LIAO X, ZHANG X F, et al. A novel resource utilization of the calcium-based semi-dry flue gas desulfurization ash: As a reductant to remove chromium and vanadium from vanadium industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342:436 – 445.

[8] MENG D X, WEI R F, ZHANG F H, et al. Resource utilization of flue gas calcium-based desulfurization ash: A comprehensive review[J]. Journal of Iron and Steel Research International,2023,30(3):405 – 418.

[9] 夏纯洁,刘兴利,莫建松,等. 半干法脱硫灰在湿法脱硫方面的应用研究[J]. 环境科技,2016,29(2):25 – 28.
XIA Chunjie, LIU Xingli, MO Jiansong, et al. Applied research of semi-dry desulfurization ash in wet FGD[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 29(2): 25 – 28.

[10] 李泽清,叶涛,刘学炎,等. 基于脱硫灰 + 石灰石混合脱硫剂的脱硫性能研究[J]. 广东化工,2018,45(14):83 – 84;64.
LI Zeqing, YE Tao, LIU Xueyan, et al. Research on the desulfurization performance of desulfurization fly ash-limestone mixture absorbent[J]. Guangdong Chemical Industry,2018,45(14):83 – 84;64.

[11] 贾明生,刘高珍,张乾熙,等. 球团脱硫灰在湿法脱硫中的消溶特性[J]. 应用化工,2021,50(8):2148 – 2151.
JIA Mingsheng, LIU Gaozhen, ZHANG Qianxi, et al. Dissolving characteristics of pellet desulfurization ash in wet desulfurization[J]. Applied Chemical Industry, 2021,50(8):2148 – 2151.

[12] 李乃霞,韩飞,刘翠甜. 钙基脱硫灰在石灰石 – 石膏湿法脱硫系统中的应用[J]. 烧结球团,2024,49(1):113 – 118.
LI Naixia, HAN Fei, LIU Cuitian. Application of calcium-based desulfurization ash in limestone-gypsum wet desulfurization system[J]. Sintering and Pelletizing, 2024,49(1):113 – 118.

[13] 杨晓域,黄亚继,顾立群,等. 半干法脱硫灰在湿法脱硫方面的实验研究[J]. 应用化工,2022,51(12):3580 – 3585;3591.
YANG Xiaoyu, HUANG Yaji, GU Liqun, et al. Experimental study on wet desulphurization of semi-dry desulphurization ash[J]. Applied Chemical Industry, 2022,51(12):3580 – 3585;3591.

[14] 孙文寿,孟韵,谭天恩. 湿式石灰石烟气脱硫过程添加剂对传质的影响[J]. 青岛大学学报(工程技术版),2006,21(3):33 – 37.
SUN Wenshou, MENG Yun, TAN Tian'en. Effects of additives on mass transfer in wet limestone flue gas desulfurization process[J]. Journal of Qingdao University (Engineering & Technology Edition),2006,21(3):33 – 37.

[15] 郭士义,潘卫国,康迪. 基于钙基和钠基喷雾半干法烟气脱硫技术的经济性研究[J]. 动力工程学报,2020,40(5):412 – 418;432.
GUO Shiyi, PAN Weiguo, KANG Di. Techno-economic study on semi-dry flue gas desulfurization by calcium-based and sodium-based solutions[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering,2020,40(5):412 – 418, 432.

[16] XIANG W, HAN B P, ZHOU D, et al. Study on the physicochemical properties of desulfurization ash from two different coal fired power plants[C]//2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. Piscataway:IEEE,2010:1 – 3.

[17] 郭斌,卞京凤,任爱玲,等. 烧结烟气半干法脱硫灰理化特性[J]. 中南大学学报(自然科学版),2010,41(1):387 – 392.
GUO Bin, BIAN Jingfeng, REN Ailing, et al. Physical and chemical properties of semi-sintering flue gas desulfurization ash[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(1): 387 – 392.

[18] 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 semi-dry desulfurization ash from sintering flue gas[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2016,10(6):3147 – 3151.

[19] WU Q,YOU R R,CLARK M,et al. Pb(II) removal from aqueous solution by a low-cost adsorbent dry desulfurization slag[J]. Applied Surface Science,2014,314:129 – 137.

[20] 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. Influence of main impurity components in pellet desulfurization ash on desulfurization performance[J]. Contemporary Chemical Industry,2022,51(4):882 – 886.

[21] 张响飞. Na_2CO_3,Na_2SO_4 和 NaCl 混合物溶解动力学研究[D]. 西宁:中国科学院大学,2017.
ZHANG Xiangfei. Dissolution kinetics of salt mixture (Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + NaCl) in pure water[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences,2017.

[22] 李锦时,吕娜,耿莹莹. 钙钠耦合半干法脱硫影响因素实验研究[C]//第二十一届大气污染防治技术研讨会论文集. 杭州:中国环境科学学会,2017:89 – 94.
LI Jinshi,LÜ Na,GENG Yingying. Experimental study on the influencing factors of calcium-sodium coupled semi-dry desulfurization[C]//Proceedings of the 21st Symposium on Air Pollution Control Technology. Hangzhou: Chinese Society of Environmental Sciences, 2017:89 – 94.

[23] 马双忱,于伟静,贾绍广,等. 燃煤电厂脱硫废水处理技术研究与应用进展[J]. 化工进展,2016,35(1):255 – 262.
MA Shuangchen, YU Weijing, JIA Shaoguang, et al. Research and application progresses of flue gas desulfurization(FGD) wastewater treatment technologies in coal-fired plants[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2016,35(1):255 – 262.

[24] 刘艳,焦晓峰,温高. 湿法烟气脱硫机理分析探讨[J]. 热力发电,2006,35(1):25 – 27;33.
LIU Yan, JIAO Xiaofeng, WEN Gao. An approach to mechanism analysis of wet flue gas desulfuration[J]. Thermal Power Generation,2006,35(1):25 – 27;33.

[25] 马双忱,别璇,黄星,等. 基于中温烟气多污染物控制的烟气脱硫实验[J]. 化工进展,2018,37(增刊1):205 – 212.
MA Shuangchen, BIE Xuan, HUANG Xing, et al. Desulfurization Experiment analysis based on control of multiple pollutants in flue gas at medium temperature [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2018,37(Suppl 1):205 – 212.

[26] 李丽君,张强,刘平,等. 火电厂烟气脱硫石膏重金属含量监测与分析[J]. 水土保持学报,2015,29(2):209 – 214.
LI Lijun, ZHANG Qiang, LIU Ping, et al. Survey and analysis of heavy metals in FGD gypsum from coal-fired power plants[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015,29(2):209 – 214.

(上接第128页)

China Aviation Planning and Design Institute (Group) Co.,Ltd. Handbook of industrial and civil power supply and distribution design[M]. 4th ed. Beijing: China Electric Power Press,2016:10 – 19.

[12] 张松波. 我国金属矿山碳排放现状及降碳路径探讨[J]. 冶金经济与管理,2022(4):8 – 11.
ZHANG Songbo. Carbon emission status and carbon reduction path of metal mines in China[J]. Metallurgical economy and management,2022(4):8 – 11.

(上接第143页)

[13] 海坤,尹晓春,刘隆键,等. 烧结烟气SCR脱硝系统流场模拟及导流结构优化[J]. 低碳化学与化工,2023,48(4):89 – 95.
HAI Kun, YIN Xiaochun, LIU Longjian, et al. Sintered flue gas SCR denitrification system flow field simulation and inflow structure optimization[J]. Natural Gas Chemical Industry,2023,48(4):89 – 95.

[14] BOSCH H, JANSSEN F. Catalytic reduction of nitrogen oxides: A review on the fundamentals and technology [J]. ChemInform,1988,2(4):198831346.

[15] 李晓芸,赵毅,王修彦. 火电厂有害气体控制技术[M]. 北京:中国水利水电出版社,2005.
LI Xiaoyun, ZHAO Yi, WANG Xiuyan. Harmful gas control technology in thermal power plant[M]. Beijing: China Water & Power Press,2005.