

烧结烟气脱硫石膏 CO/H₂ 还原 脱硫试验研究

左大文¹, 巩磊², 韦杰¹, 邓波¹, 邵兴¹, 杨世山^{1*}

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 宁波钢铁有限公司能源环保部, 浙江 宁波 315807)

摘要:通过热力学软件 Factsage7.3 对 CO/H₂ 还原 CaSO₄ 进行热力学平衡计算。计算得到 CO/H₂ 还原 CaSO₄ 生成 CaO 和 SO₂ 的最佳理论条件为: 反应温度 1 100 ℃ 以上、摩尔比 $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4) = n(\text{H}_2) : n(\text{CaSO}_4) = 1$, 过高或过低的还原剂摩尔比均不利于 CaSO₄ 的还原脱硫, 同时温度越高越有利于 CaSO₄ 的 CO/H₂ 还原脱硫。根据 Factsage7.3 计算结果, 以 N₂ 作为混合气体, 在高温炉中进行了 15 g 烧结烟气脱硫石膏的 CO/H₂ 还原脱硫试验, 考察 CO/H₂ 浓度、反应温度、反应时间、还原气体流量对脱硫石膏 CO/H₂ 还原脱硫的影响。结果表明: 有利于脱硫石膏 CO 还原脱硫的最佳条件为 CO 浓度 5%、反应温度 1 050 ℃、反应时间 30 min、气体流量 5 L/min; 有利于脱硫石膏 H₂ 还原脱硫的最佳条件为 H₂ 浓度 8%、反应温度 1 050 ℃、反应时间 30 min、气体流量为 5 L/min, 且 CO 分解还原脱硫效果较 H₂ 还原脱硫的效果要好。试验发现在 900 ℃ 以上时脱硫石膏有烧结现象发生, 且随温度升高烧结程度更重, 影响了 CO/H₂ 的还原脱硫效率。

关键词: 烧结; 烟气; 脱硫石膏; 还原脱硫; CO; H₂; 脱硫率

中图分类号: X757 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)01-0083-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Experimental studies on reduction desulfurization of FGD gypsum from iron ore sintering process using CO/H₂

Zuo Dawen¹, Gong Lei², Wei Jie¹, Deng Bo¹, Shao Xing¹, Yang Shishan^{1*}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Department of Energy and Environmental Protection, Ningbo Iron and Steel Co., Ltd., Ningbo 315807, Zhejiang, China)

Abstract: The thermodynamic equilibrium of CO/H₂ reduction of CaSO₄ was calculated through software FactSage 7.3. The optimum theoretical conditions for generation of CaO and SO₂ by CO/H₂ reduction of CaSO₄ were obtained at more than 1 100 ℃ of reaction temperature and mole ratio of $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4) = 1$ or $n(\text{H}_2) : n(\text{CaSO}_4) = 1$. The reduction agent with a too high or too low mole ratio ($n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4)$ or $n(\text{H}_2) : n(\text{CaSO}_4)$) is not beneficial to the reduction desulfurization of CaSO₄. A higher temperature is favorable for the CO/H₂ reduction desulfurization of CaSO₄. According to the thermodynamic calculation results, experimental studies on reduction desulfurization of FGD gypsum from iron ore sintering process were carried out using CO/H₂+N₂ mixture gas in a furnace, and the influences of CO/H₂ concentration, reaction temperature, reaction time and gas flow rate on the reduction desulfuriza-

收稿日期: 2020-11-25

作者简介: 左大文(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事炼铁工艺和冶金环保资源利用研究, E-mail: 1591990313@qq.com;

*通讯作者: 杨世山(1962—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事炼铁工艺、铁水预处理和冶金资源综合利用研究, E-mail: yang-shishan@ustb.edu.cn。

tion of FGD gypsum by CO/H₂ were studied. The results show that the beneficial conditions for CO reduction desulfurization of FGD gypsum are CO concentration of 5%, temperature of 1 050 °C for 30 min and gas flow rate of 5 L/min. The beneficial conditions for H₂ reduction desulfurization are H₂ concentration of 8%, temperature of 1 050 °C for 30 min and gas flow rate of 5 L/min. The efficiency of reduction desulfurization by CO is better than that by H₂. During the reduction process, FGD gypsum sinters above 900 °C and it makes a notable impact on the reduction desulfurization of the FGD gypsum.

Key words: sintering, flue gas, desulfurization gypsum, reduction desulfurization, CO, H₂, desulfurization ratio

0 引言

烧结烟气脱硫石膏是钢铁行业为避免烧结烟气中 SO₂ 排放超标,采用石灰石-石膏喷淋的方法对烧结烟气进行处理而产生的副产物,其主要成分是 CaSO₄·2H₂O,每脱除 1 t SO₂ 会产生 2.7 t 左右的脱硫石膏^[1]。随着钢铁产量上升,烧结脱硫石膏的排放量大幅增加,预计到 2020 年,脱硫石膏排放量将达到 1.0×10⁸ t^[2]。在钢铁企业中脱硫石膏一般通过堆放和填埋方式处理,不仅会占用土地,还会污染环境。实际上烧结脱硫石膏中含有大量的钙元素和硫元素,具有很高的回收价值。但由于工艺效率低、能耗高、SO₂ 回收率低、理论完善和推广应用等问题^[3],目前大部分对于烧结脱硫石膏分解还原的研究仍处于实验室 mg 级别水平。

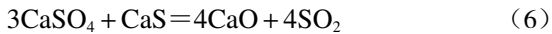
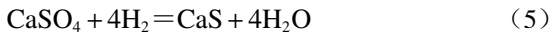
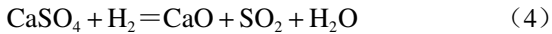
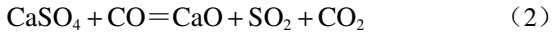
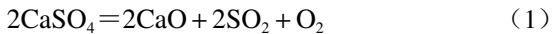
R. West 等^[4]以 200 ~ 300 mg CaSO₄ 样品为基础研究了不同气氛下 CaSO₄ 的分解反应,发现在 H₂、CO 等还原性气氛中, CaSO₄ 分解温度显著降低。Miao Zhu 等^[5]以 40 mg 石膏为样品通过 TGA 试验发现在以 CO 为主的还原性气氛中,随着 CO 体积分数的提高,脱硫率随之增加,在 CO 体积分数为 2% 时,脱硫率最高。肖海平等^[6]以 4 mg 无水分析纯 CaSO₄ 为样品,采用 TGA/SDTA851 差示热重-傅里叶变换红外光谱联用分析仪,研究不同 CO 体积分数和不同温度下 CaSO₄ 的分解反应,发现在 1 040 °C、CO 体积分数为 2% 的反应气氛中,有 60.04% 的 CaSO₄ 转化为 CaO。苏航等^[7]发现在样品 300 mg,高温配低碳条件下,石膏的分解率和脱硫率最高,1 200 °C 时,温度升高对提高脱硫率的作用不大,配碳量增加,脱硫率下降。温度在 1 100 °C,碳与 CaSO₄ 质量比为 0.8,氧化铁添加量为 10% 时,脱硫率最高,氧化钙转化率最高。郑绍聪等^[8]在氮气气氛下,研究碳还原 CaSO₄ 的还原特性。发现在煤粒径小于 150 μm,碳与 CaSO₄ 质量比为 0.8,反应温度在 1 000 °C 时,

有利于碳还原磷石膏脱硫。韩翔宇等^[9]在 TG-151 加压热天平上选用 30 mg 分析纯 CaSO₄ 为样品,对加压和常压 H₂ 气氛下 CaSO₄ 的分解反应进行研究,研究发现升高温度和压力有利于 CaSO₄ 还原分解速率加快,分解产物主要为 CaS。在 1 000 °C 时 CaSO₄ 与 CaS 发生固-固反应生成 CaO。陈升等^[10]运用 HSC 软件对 H₂ 还原 CaSO₄ 进行热力学研究,发现加入 H₂ 后, CaSO₄ 反应温度降低, H₂ 浓度越低,越有利于 CaSO₄ 的反应。通过磷石膏在流化床分解炉中试验,表明当气体流量为 242 mL/min、床层高径比为 4.8、温度在 1 000 ~ 1 050 °C 时,对于流化床中 H₂ 还原 CaSO₄ 有利。前人对 CaSO₄ 回收利用做了很多研究,发现反应气氛、气体浓度、温度、添加剂等都能对 CaSO₄ 还原产生影响,但由于对烧结脱硫石膏还原脱硫的反应机理研究不足,对于烧结脱硫石膏还原脱硫最佳反应条件尚未达成一致,并未实现工业化应用。笔者采用 FactSage7.3 对 CO/H₂ 还原 CaSO₄ 反应进行热力学平衡计算,确定反应平衡状态,同时对其反应产物平衡组成计算,根据热力学计算结果在高温炉中进行了烧结脱硫石膏 CO/H₂ 的还原脱硫试验,研究不同气体浓度、不同温度等对脱硫石膏 CO/H₂ 还原脱硫的影响。通过计算脱硫率,找到脱硫石膏 CO/H₂ 还原脱硫的最佳反应条件,为烧结烟气脱硫石膏回收利用 SO₂ 和烧结厂回收再利用 CaO 奠定基础。

1 热力学理论计算

采用 FactSage7.3 软件对 CO/H₂ 还原 CaSO₄ 反应进行热力学平衡计算。在 $P_{\text{总}}=1.013\ 25\times10^5$ Pa 条件下,计算反应平衡状态,并对 CO/H₂ 还原 CaSO₄ 平衡组成进行计算。确定 CO/H₂ 还原 CaSO₄ 脱硫最佳理论条件。

CO/H₂ 还原 CaSO₄ 反应系可能会发生以下反应:



本工作还原脱硫的目的是要反应 (1)、(2)、(4) 优先发生, 而抑制反应 (3)、(5) 的发生, 使脱硫石膏中的 CaSO_4 尽量转化为 CaO 和 SO_2 , 避免转化为 CaS , 以便后续回收利用 SO_2 和烧结厂回收再利用 CaO 。

1.1 CO 还原 CaSO_4 反应热力学计算

1.1.1 CO 还原 CaSO_4 优势区图计算

在 FactSage7.3 软件 Phase diagram 模块中, 选定 Ca-O-S-C 系, 温度区间为 $700 \sim 1300^\circ\text{C}$, 各反应物产物状态和组成计量单位以及 $P_{\text{总}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 等, 以摩尔比 $n(\text{CO})/n(\text{CO}+\text{CaSO}_4) = 0 \sim 1$ 为横坐标, 以温度为纵坐标, 计算 CO 还原 CaSO_4 反应优势区图 (又称状态图), 如图 1 所示。

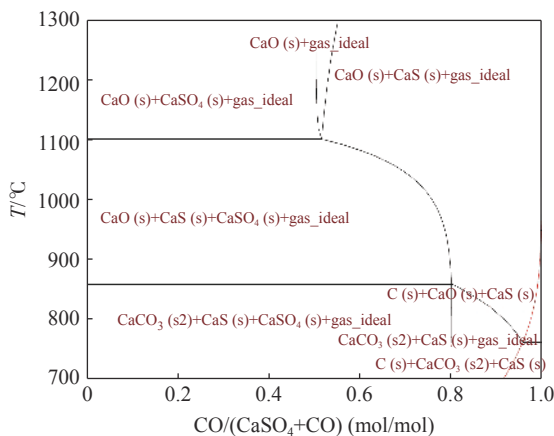


图 1 CO 还原 CaSO_4 反应优势区图

Fig. 1 Predominance area diagram of CaSO_4 reduction by CO

从图 1 看出, CO 还原 CaSO_4 反应优势区图由 6 个区域组成, 当温度低于 860°C 时, CO 还原 CaSO_4 主要生成 CaS 和 CaCO_3 ; 在 $860 \sim 1100^\circ\text{C}$ 条件下, 不论 $n(\text{CO})/n(\text{CO}+\text{CaSO}_4)$ 如何变化, 在此区间内反应产物是 CaO 和 CaS 共存, 不同的是 CaSO_4 是否完全消耗; 在 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$, $n(\text{CO})/n(\text{CO}+\text{CaSO}_4) = 0 \sim 0.5$ 时, 反应主要生成 CaO 和气体, 在 $n(\text{CO})/n(\text{CO}+\text{CaSO}_4) = 0.5 \sim 1$ 时, 反应产物为 CaO 和 CaS 共存, 出现这种情况是因为 CaSO_4 被完全消耗, CaS 无法与 CaSO_4 反应转化为 CaO ; 比 $n(\text{CO})/n(\text{CO}+\text{CaSO}_4) = 0.5$ 稍高时, 出现一个 V 形区

域, 在该区域中 CO 还原 CaSO_4 的平衡态为 CaO 和气体, 且 CaSO_4 无剩余, 此条件下脱硫率最佳。分析反应机理, 确定在 V 形区域对应的反应条件下, CO 与 CaSO_4 完全反应, 生成 CaO 和 SO_2 , 脱硫率达到最大。因而在 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{CO})/n(\text{CO}+\text{CaSO}_4) = 0 \sim 0.5$ 稍高时, CO 还原 CaSO_4 进行反应 (2), 为满足试验要求的反应条件。

1.1.2 CO 还原 CaSO_4 反应产物平衡组成计算

根据 CO 还原 CaSO_4 优势区图, 得到 CO 与 CaSO_4 完全反应, 生成 CaO 和 SO_2 最佳条件为: $n(\text{CO})/n(\text{CO}+\text{CaSO}_4) = 0.5$ 稍高, 温度 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ 。因而设定 $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4) = 0.5、1、2、4$, 温度区间为 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$, 在 FactSage7.3 软件 Equilib 模块中进行 CO 还原 CaSO_4 反应产物的平衡组成计算, 进一步探究 CO 还原 CaSO_4 脱硫反应最佳理论试验条件。计算结果如图 2 所示。

图 2(a) 为 $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4) = 0.5$, 温度 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下, CO 还原 CaSO_4 反应产物平衡组成。由图 2(a) 知, 在 1000°C 以下时, CaSO_4 下降缓慢, CaS 摩尔量基本不变, CaO 和 SO_2 摩尔量缓慢上升, 此时少量进行反应 (3); 在 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下, CaSO_4 下降到 0.5, CaS 下降, CaO 和 SO_2 的摩尔量上升并在 1150°C 以上时, 稳定在 0.5 左右, 此时整个过程主要发生反应 (2) 和 (6); 温度高于 1100°C 时, CaS 摩尔量几乎降为 0, 此时反应产物为 CaO 和 SO_2 , 只发生反应 (2), 符合试验要求, 但 CaSO_4 剩余一半, 脱硫效率不高。

图 2(b) 为 $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4) = 1$, 温度 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下, CO 还原 CaSO_4 产物平衡组成。由图 2(b) 知, 在 980°C 以下时, CaSO_4 下降缓慢, CaS 摩尔量基本不变, CaO 和 SO_2 摩尔量缓慢上升, 此时少量进行反应 (3); $980 \sim 1100^\circ\text{C}$ 时, CaO 和 SO_2 的摩尔量急剧上升, 此时主要进行反应 (2) 和 (6); 1100°C 时, CaS 摩尔量接近 0, 在 1150°C 时, CaSO_4 摩尔量接近 0。当温度高于 1150°C , CaSO_4 几乎完全反应, 脱硫率接近 100%, 是理想的脱硫条件。

图 2(c) 为 $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4) = 2$, 温度 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下, CO 还原 CaSO_4 产物平衡组成。该平衡组成与图 2(b) 相似, 但整个过程 CaO 和 SO_2 摩尔量略有降低, CaS 摩尔量最终稳定在 0.3 左右, 脱硫率有所下降, 1100°C 以上 CaSO_4 完全消耗, CaS 稳定在 0.3, 整个过程进行反应 (2) 和 (6), 但以反应 (2) 为主。

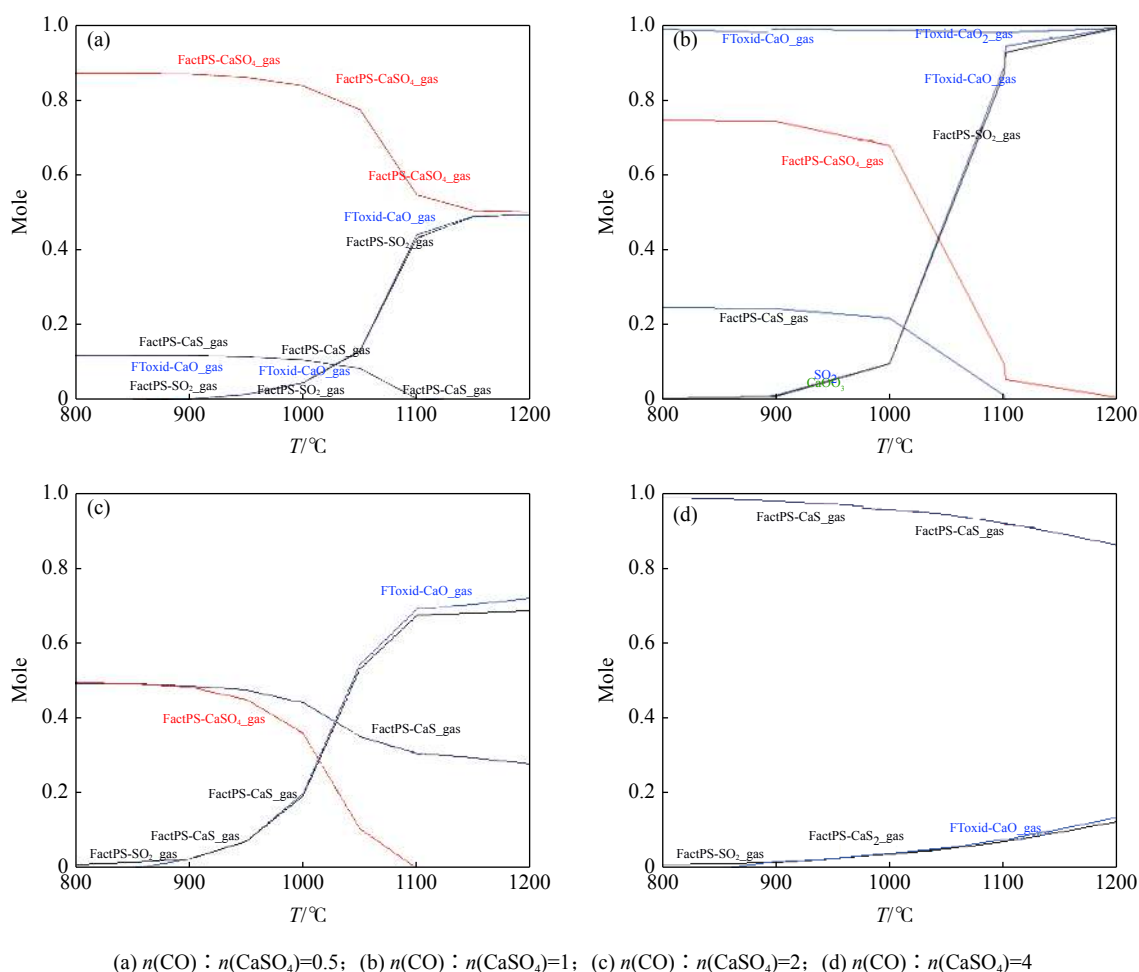
图2 CO还原CaSO₄产物平衡组成Fig. 2 Equilibrium compositions of CaSO₄ reduction by CO

图2(d)为 $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4) = 4$, 温度 800 ~ 1 200 °C 时, CO 还原 CaSO_4 产物平衡组成。由图2(d)知, CaSO_4 完全反应, CaO 和 SO_2 摩尔量很低, 且随着温度增加, CaO 和 SO_2 缓慢上升并在 1 200 °C 时, 摩尔量稳定在 0.13 左右; CaS 摩尔量很高, 且随温度升高下降缓慢, 在 1 200 °C 时, 摩尔量稳定在 0.85 左右, 脱硫率极低。分析知, 还原过程主要进行反应 (3), CaSO_4 中 S 转化到 CaS 中, 达不到脱硫效果。

1.2 H₂ 还原 CaSO₄ 反应热力学计算

1.2.1 H₂ 还原 CaSO₄ 反应优势区图计算

在 FactSage7.3 Phase diagram 模块中, 选定 Ca-O-S-H 系, 各反应物产物状态和组成计量单位, $P_{\text{总}} = 1.013 25 \times 10^5 \text{ Pa}$, 温度区间为 700 ~ 1 300 °C, 以 $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2 + \text{CaSO}_4) = 0 \sim 1$ 为横坐标, 温度为纵坐标, 计算 H₂ 还原 CaSO_4 反应优势区图, 如图3所示。

从图3看出, H₂ 还原 CaSO_4 反应优势区图由 4 个区域组成, 700 ~ 1 100 °C 以下, H₂ 还原 CaSO_4 反

应产物主要为 CaS 和 CaO , 不同的是随着 $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2 + \text{CaSO}_4)$ 增加, CaSO_4 逐渐消耗完全, 此时为反应 (4) 和 (5) 的竞争反应阶段。在温度为 1 100 ~ 1 300 °C, $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2 + \text{CaSO}_4) = 0 \sim 0.5$ 时, H₂ 还原 CaSO_4 反应主要产物为 CaO 和气体, 在 $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2 + \text{CaSO}_4) = 0.5 \sim 1$ 时, 反应产物为 CaS 、 CaO 和气体。在 $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2 + \text{CaSO}_4) = 0.5$ 稍高出现一个 V 形区域, 在该区域中 H₂ 还原 CaSO_4 平衡组成部分为 CaO 和气体, 判断在该 V 形区域中 H₂ 与 CaSO_4 完全反应生成 CaO 和 SO_2 。在该区域中 H₂ 与 CaSO_4 恰好完全反应, 无 H₂ 和 CaSO_4 剩余, 生成 CaO 和 SO_2 , 此时 H₂ 还原 CaSO_4 反应脱硫率最高。综合优势区组成, 发现在 $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2 + \text{CaSO}_4) = 0 \sim 0.5$ 稍高、1 100 ~ 1 300 °C 满足最佳试验条件要求。

1.2.2 H₂ 还原 CaSO₄ 反应产物平衡组成计算

根据 H₂ 还原 CaSO_4 优势区图, 在 $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2 + \text{CaSO}_4) = 0.5$ 稍高、1 100 ~ 1 300 °C 时, H₂ 和 CaSO_4 完全反应生成 CaO 和 SO_2 。由上述结论, 在 FactSage7.3

软件 Equilib 模块中以 $n(\text{H}_2)/n(\text{CaSO}_4)=0.5、1、2、4$, 温度 $800 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 进行 H_2 还原 CaSO_4 产物平衡组成计算, 如图 4 所示。

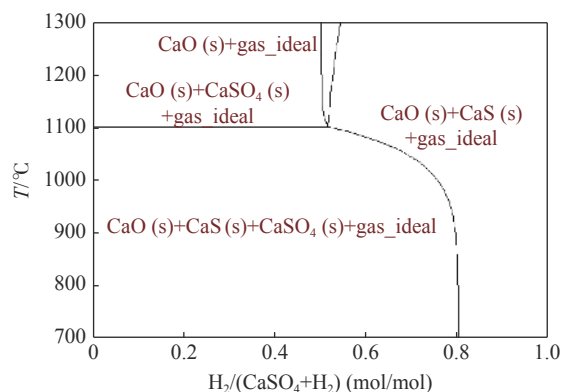


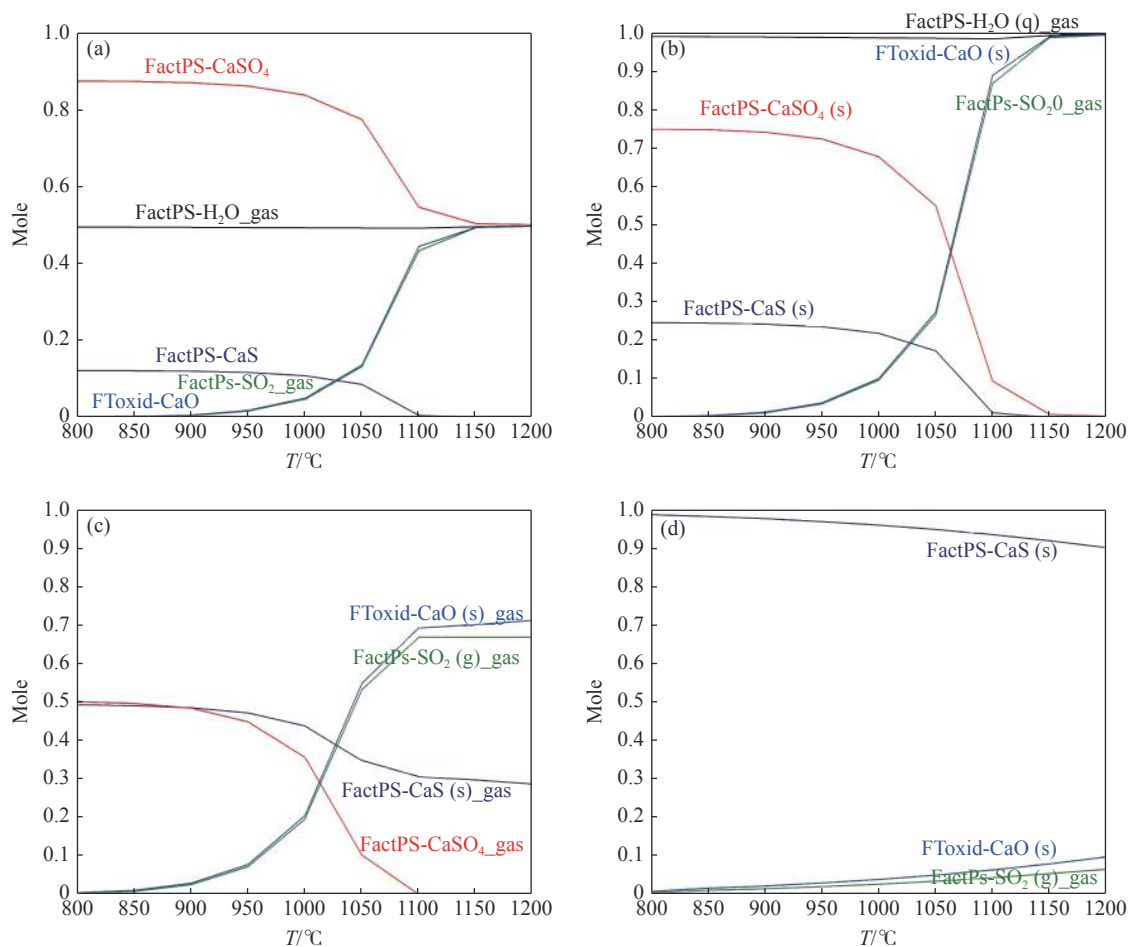
图 3 H_2 还原 CaSO_4 反应优势区图

Fig. 3 Predominance area diagram of CaSO_4 reduction by H_2

图 4(a) 为 $n(\text{H}_2)/n(\text{CaSO}_4)=0.5$ 、温度 $800 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2 还原 CaSO_4 平衡组成。由图 4(a) 知, 在 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, CaSO_4 摩尔量缓慢下降, CaS 稳定

在 0.13 , CaO 和 SO_2 增长缓慢, 此时反应主要产物为 CaS , 反应 (4) 少量发生; 在 $1\,050 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CaSO_4 和 CaS 下降, CaO 和 SO_2 增加, 且 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CaS 摩尔量降为 0 , 此时开始完全进行反应 (4), $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 CaO 和 SO_2 摩尔量稳定在 0.5 , CaSO_4 剩余一半, 脱硫率接近 50% , 脱硫效率不佳。

图 4(b) 为 $n(\text{H}_2)/n(\text{CaSO}_4)=1$ 、温度 $800 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2 还原 CaSO_4 平衡组成。由图 4(b) 知, 此时 H_2 还原 CaSO_4 的反应可以分为两个部分, 在 $800 \sim 1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 此时 CaO 和 SO_2 摩尔量增长缓慢。 CaS 摩尔量基本不变, 此时反应主要产物为 CaS , 以反应 (5) 为主, 反应 (4) 少量发生; 在 $1\,050 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 此时 CaO 和 SO_2 摩尔量急剧增加, 在 $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$ 达到 1 。同时 CaS 也较快下降, 在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 接近降为 0 。在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上只发生反应 (4), CaSO_4 接近完全消耗, 脱硫率接近 100% 。脱硫效率最佳, 是理想的脱硫条件。



(a) $n(\text{H}_2) : n(\text{CaSO}_4)=0.5$; (b) $n(\text{H}_2) : n(\text{CaSO}_4)=1$; (c) $n(\text{H}_2) : n(\text{CaSO}_4)=2$; (d) $n(\text{H}_2) : n(\text{CaSO}_4)=4$

图 4 H_2 还原 CaSO_4 产物平衡组成

Fig. 4 Equilibrium compositions of CaSO_4 reduction by H_2

图 4(c) 为 $n(\text{H}_2)/n(\text{CaSO}_4)=2$, 温度 800 ~ 1 200 °C 时, H_2 还原 CaSO_4 平衡组成。该结果与图 4(b) 类似, 但 CaO 和 SO_2 产量下降, 在 1 200 °C 时, CaO 和 SO_2 摩尔量在 0.7 左右; CaS 量随温度升高下降缓慢, 1 200 °C 时, 保持在 0.3 左右。 CaSO_4 在 1 100 °C 降为 0。脱硫率较图 4(b) 有所下降, 整个过程发生反应 (4) 和 (6), 但以反应 (4) 为主。

图 4(d) 为 $n(\text{H}_2)/n(\text{CaSO}_4)=4$, 温度 800 ~ 1 200 °C 时, H_2 还原 CaSO_4 平衡组成。由图 4(d) 知, CaSO_4 完全消耗, CaS 摩尔量很高, 且随温度升高下降很缓慢, 最终稳定在 0.9 左右。 CaO 和 SO_2 量较少, 且随温度升高增长很缓慢, 摩尔量最终稳定在 0.1 左右, 脱硫率非常低。从图中可以看出, 整个过

程主要发生反应 (5), 达不到脱硫目的。

2 试验

2.1 试验原料及准备

根据 FactSage7.3 软件热力学计算结果, 在 240 °C 温度条件下, 将烧结烟气脱硫石膏中的结晶水脱除形成干基样品, 在高温钼丝炉中进行烧结烟气脱硫石膏 CO/H_2 还原试验, 研究反应温度、气体浓度、还原气体流量、反应时间等对烧结烟气脱硫石膏 CO/H_2 还原脱硫的影响。试验采用的烧结烟气脱硫石膏由宁波钢铁公司提供, 其干基化学成分见表 1。由脱硫石膏中全硫量为 20.70%, 计算其中 CaSO_4 的含量为 87.98%。

表 1 烧结烟气脱硫石膏化学成分
Table 1 Compositions of FGD gypsum

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TFe	P	(SO ₃)	全S
38.40	1.71	0.21	0.25	0.23	≤0.003	(51.75)	20.70

试验在高温钼丝炉中进行, 用单铂铑热电偶测温, 用 DKW-702 温控仪控制温度, 控温精度 ±5 °C。将脱硫石膏平铺于底部带有透气孔的特制长刚玉坩埚反应器中, 坩埚反应器内径 48 mm、高度 500 mm 伸出炉外以利于密封。脱硫石膏与透气孔之间再铺垫三层 149 μm (100 目) 钢丝网, 以利气流分布并防样品撒漏。试验中坩埚底部通入混合气体 ($\text{CO}+\text{N}_2$ 或 H_2+N_2) 还原。坩埚反应器顶部出口用软橡胶塞密封, 反应器与钼丝炉管之间通过密封圈和防爆泥密封。

2.2 试验方案

采用单因素试验法, 在上述理论计算、预备试验和探索研究^[11-12]的基础上, 依次递进研究四因素: CO/H_2 浓度、反应温度、反应时间、还原气体流量对烧结烟气脱硫石膏 CO/H_2 还原脱硫的影响。因素水平值选取为: CO/H_2 浓度 0% ~ 10%, 反应温度 850 ~ 1 100 °C、反应时间 15 ~ 60 min、气体流量 2.0 ~ 6.5 L/min, 并根据结果情况酌情适当增加试验炉数。预备试验采用 30 g 脱硫石膏样品, 由脱硫石膏中 CaSO_4 含量为 87.98%, 计算其中 CaSO_4 摩尔量为 0.194 mol, 根据 FactSage7.3 热力学计算 CO 还原 CaSO_4 脱硫最佳反应条件为 $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4)=1$ 、温度 1 100 °C 以上。取整将 CO 量设置为 0.2 mol, 在试验条件为样品 30 g、反应时间 30 min、气体流量 5 L/min, 1 050 °C 下, 对 CO 浓度的影响进行预

备试验。发现在 900 °C 以上时样品有烧结现象发生, 降低了样品层透气性, 影响气体还原, 从而导致失重率和脱硫率很低。故修改试验方案, 将样品质量降为 15 g, 以减薄样品层厚度 (相应地气体的还原能力增强了), 降低烧结现象的影响。

3 试验结果与分析

烧结烟气脱硫石膏 CO 和 H_2 还原脱硫试验结果用失重率表示反应过程中脱硫石膏还原脱硫效果, 用按失重率计算的 FGD 分解率表示反应过程中脱硫石膏的还原脱硫率。失重率和分解率计算如下:

$$R_{wl} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

$$\eta_{dc} = \frac{32}{80} \times \frac{(M_i - M_f)}{M_i \times S_i} \times 100$$

式中, R_{wl} 表示失重率 (%); M_i 表示反应前样品质量 (g); M_f 表示反应后样品质量 (g); η_{dc} 表示 FGD 分解率即脱硫率 (%); S_i 表示样品中初始硫含量 (%)。

3.1 CO 还原脱硫试验结果与分析

3.1.1 CO 浓度对脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响

CO 浓度对烧结烟气脱硫石膏还原脱硫的影响见图 5。由图 5 可知, 烧结烟气脱硫石膏在纯 N_2 气氛中, 失重率和脱硫率远低于 CO 还原气氛下的失重率和脱硫率, 说明在还原气氛下有利于烧结烟气脱硫石膏分解还原脱硫。随着 CO 浓度升高, 失重率

和脱硫率变化趋势基本相同, 均呈现先增加后降低的趋势, 且当 CO 浓度为 5% 时, 失重率和脱硫率达到最大, 分别为 41.32% 和 79.86%, 此时脱硫石膏的还原脱硫效果最佳, CO 浓度过高或者过低均不利于脱硫石膏的分解还原脱硫。

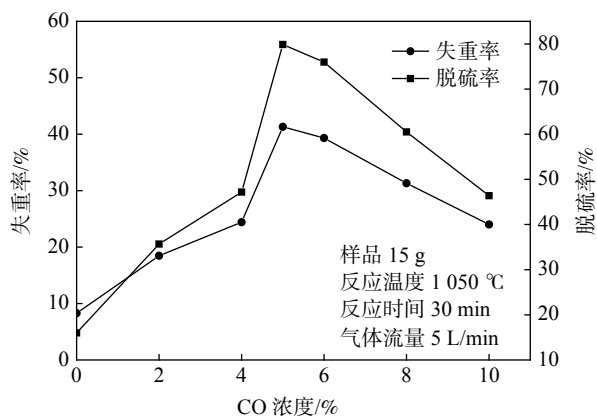


图 5 CO 浓度对烧结烟气脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响
Fig. 5 Influence of CO concentration on reduction desulfurization of FGD gypsum

3.1.2 反应温度对脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响

反应温度对烧结烟气脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响见图 6。由图 6 可知, 脱硫石膏失重率和脱硫率随着温度的升高呈现先增加后降低的趋势, 1000 ~ 1050 °C, 温度对脱硫石膏 CO 还原影响较大。当温度为 1050 °C 时, 脱硫石膏的失重率和脱硫率达到最大, 分解还原脱硫效果最佳。理论上随着温度升高, 反应的化学反应速率增加, 反应速率加快, 但温度高于 1050 °C 时, 脱硫石膏失重率和脱硫率有所下降, 这是因为试验中样品出现烧结现象, 且随着温度升高, 烧结程度更重, 降低了样品层的透气性, 反应动力学条件变坏, 致使脱硫石膏的失重率和脱硫率下降。

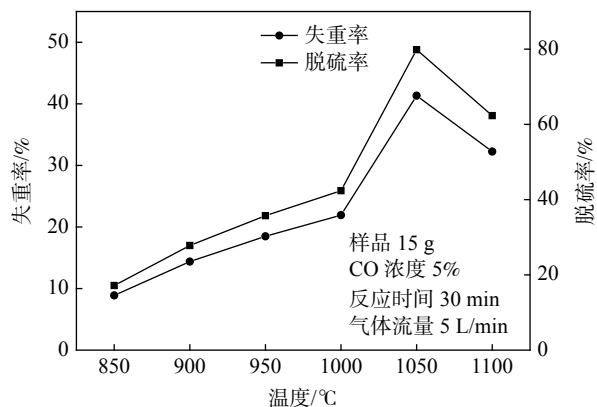


图 6 反应温度对烧结烟气脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响
Fig. 6 Influence of reaction temperature on CO reduction desulfurization of FGD gypsum

3.1.3 反应时间对脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响

反应时间对烧结烟气脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响见图 7。由图 7 可知, 随着反应时间的延长, 脱硫石膏的失重率和脱硫率呈现先增加后降低再增加的趋势, 在反应时间为 30 min 时, 脱硫石膏的失重率和脱硫率最大, 分别达到 41.32% 和 79.86%, 随后逐渐下降; 当反应时间大于 45 min 时, 脱硫石膏失重率和脱硫率又略微上升, 60 min 时失重率和脱硫率增加到 32.64% 和 63.07%, 但均低于 30 min 的。结合文献考虑 30 min 时反应已达到表观平衡, 试验误差出现波动。综合考虑能耗和成本, 反应时间以 30 min 为最佳。

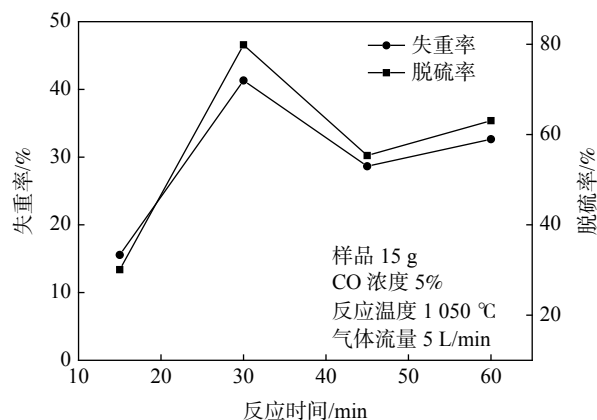


图 7 反应时间对烧结烟气脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响
Fig. 7 Influence of reaction time on CO reduction desulfurization of FGD gypsum

3.1.4 气体流量对脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响

还原气体流量对烧结烟气脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响见图 8。由图 8 可知, 随着气体流量增加, 脱硫石膏失重率和脱硫率先增加后降低, 当气体流量为 5 L/min 时, 脱硫石膏的失重率和脱硫率达到最大。当气体流量大于 5 L/min 时, 随着气体流量的增加, 失重率和脱硫率急剧下降。分析原因是由于随气体流量增加, 抑制了脱硫石膏还原成 CaO 和 SO₂, 此时 CaSO₄ 中的 S 被转化成 CaS, 故失重率和脱硫率降低。因而, 气体流量过高或者过低均不利于烧结烟气脱硫石膏的分解还原脱硫, 最佳的气体流量以 5 L/min 为宜。

3.2 H₂ 还原脱硫试验结果与分析

由于 H₂ 与 CO 同为还原性气体, 在脱硫石膏还原脱硫试验中具有共性, 且根据氧势图, 在 810 °C 以上时, H₂ 的还原能力较 CO 强, 根据脱硫石膏 CO 还原脱硫试验结果, 选择 H₂ 浓度对烧结烟气脱硫石膏还原脱硫影响的单因素试验基础条件为: 样

品 15 g, 温度 1 050 ℃, 气体流量 5 L/min, 反应时间 30 min。

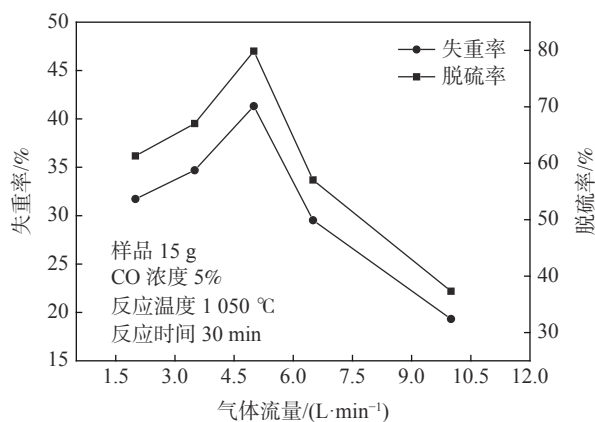


图 8 气体流量对烧结烟气脱硫石膏 CO 还原脱硫的影响
Fig. 8 Influence of gas flow rate on CO reduction desulfurization of FGD gypsum

3.2.1 H₂ 浓度对脱硫石膏 H₂ 还原脱硫的影响

H₂ 浓度对烧结烟气脱硫石膏还原脱硫的影响见图 9。由图 9 可知, 随着 H₂ 浓度逐渐增加, 脱硫石膏失重率和脱硫率呈现先增加后降低的趋势。当 H₂ 浓度增加到 8% 时, 失重率和脱硫率均达到最大, 分别为 34.69% 和 67.03%, 且 H₂ 还原脱硫效果较 CO 脱硫效果差。说明过高或者过低的 H₂ 浓度均不利于脱硫石膏的还原脱硫。H₂ 浓度为 8% 时, 烧结烟气脱硫石膏还原脱硫效果最佳。

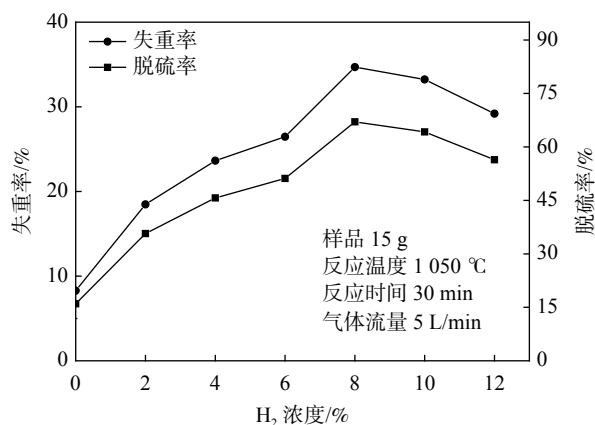


图 9 H₂ 浓度对烧结烟气脱硫石膏还原脱硫的影响
Fig. 9 Influence of H₂ concentration on reduction desulfurization of FGD gypsum

3.2.2 反应温度对脱硫石膏 H₂ 还原脱硫的影响

反应温度对烧结烟气脱硫石膏 H₂ 还原脱硫的影响见图 10。由图 10 看出, 随着反应温度升高, 脱硫石膏失重率和脱硫率呈现先增加后降低的趋势, 当温度在 850 ~ 1 050 ℃ 时, 失重率和脱硫率逐渐增大, 在温度为 1 050 ℃ 时达到最大。分析温度升高,

提高了反应速率, 使样品失重率和脱硫率增加。当温度高于 1 050 ℃ 时, 样品失重率和脱硫率均降低, 考虑与 CO 的还原情况一样, 脱硫石膏的烧结现象降低了样品层的透气性, 因而出现当温度高于 1 050 ℃ 时, 脱硫石膏的失重率和脱硫率反而有所下降。

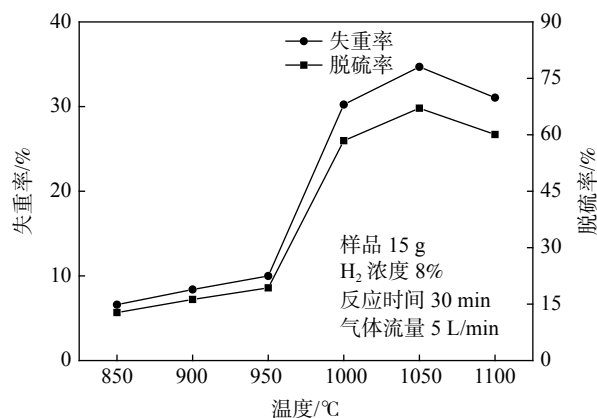


图 10 反应温度对烧结烟气脱硫石膏 H₂ 还原脱硫影响
Fig. 10 Influence of reaction temperature on H₂ reduction desulfurization of FGD gypsum

3.2.3 反应时间对脱硫石膏 H₂ 还原脱硫的影响

反应时间对烧结烟气脱硫石膏 H₂ 还原脱硫的影响见图 11。由图 11 可见, 随着反应时间的延长, 脱硫石膏的失重率和脱硫率呈现一个折线上升的趋势。在反应时间为 30 min 时, 脱硫石膏的失重率和脱硫率达到第一个顶点, 随后有所降低。在反应时间大于 45 min 时, 脱硫石膏的失重率和脱硫率又升高, 在 60 min 时达到第二个顶点。根据化学反应动力学, 反应时间越长, 反应越完全, 因而样品失重率和脱硫率呈现总体上升的趋势。考虑两个顶点失重率和脱硫率相差不大, 同时考虑能耗和成本, 选 30 min 为烧结烟气脱硫石膏 H₂ 还原脱硫的最佳反应时间。

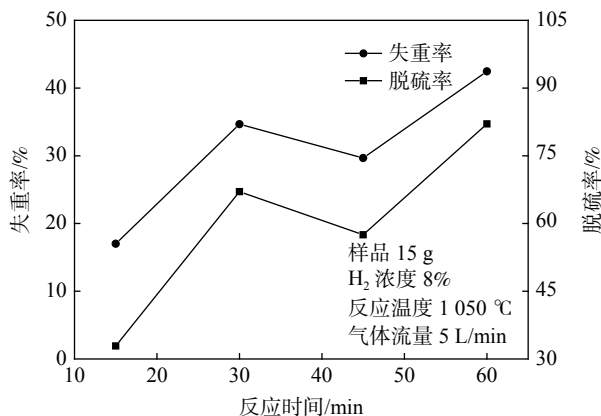


图 11 反应时间对烧结烟气脱硫石膏 H₂ 还原脱硫的影响
Fig. 11 Influence of reaction time on H₂ reduction desulfurization of FGD gypsum

3.2.4 气体流量对脱硫石膏 H_2 还原脱硫的影响

还原气体流量对烧结烟气脱硫石膏 H_2 还原脱硫的影响见图 12。由图 12 可知, 随着气体流量的增加, 脱硫石膏的失重率和脱硫率呈现先增加后降低的趋势, 在气体流量为 2~5 L/min 时, 脱硫石膏失重率和脱硫率逐渐增大, 当气体流量为 5 L/min 时达到最大, 分析在此区间内, 气体流量增加促进脱硫石膏 H_2 还原反应生成 CaO 和 SO_2 , 使样品失重率和脱硫率上升。当气体流量大于 5 L/min 时, 脱硫石膏 H_2 还原生成 CaO 和 SO_2 反应受抑制, 生成 CaS 的反应发展, 样品失重率和脱硫率又下降。因而过高或过低的气体流量均不利于脱硫石膏的还原脱硫, 气体流量在 5 L/min 时, 还原脱硫效果最好。

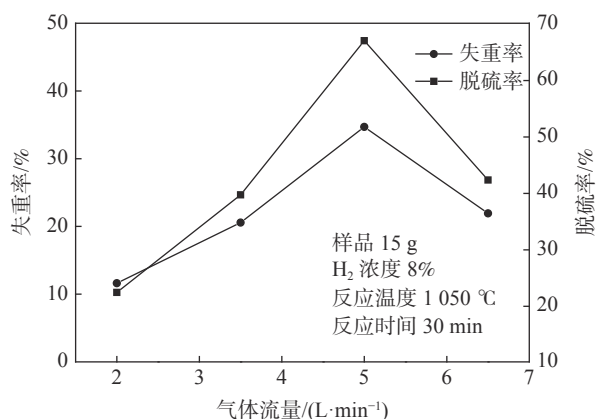


图 12 气体流量对烧结烟气脱硫石膏 H_2 还原脱硫影响

Fig. 12 Influence of gas flow rate on H_2 reduction desulfurization of FGD gypsum

4 结论

通过 CO 和 H_2 还原 CaSO_4 的热力学计算与 15 g 烧结烟气脱硫石膏的脱硫试验研究, 得到结论如下:

1) 由热力学软件 FactSage7.3 计算得知, CO 还原 CaSO_4 生成 CaO 和 SO_2 最佳热力学条件为: 反应温度 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 摩尔比 $n(\text{CO}) : n(\text{CaSO}_4) = 1$ 。 H_2 还原 CaSO_4 生成 CaO 和 SO_2 最佳热力学条件为: 反应温度 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上, $n(\text{H}_2) : n(\text{CaSO}_4) = 1$ 。还原剂 CO 和 H_2 摩尔比过高或过低均不利于 CaSO_4 的还原脱硫, 温度越高越有利于 CaSO_4 的 H_2/CO 还原脱硫。

2) 还原气氛中脱硫石膏的 CO/H_2 还原脱硫效果比纯氮气气氛下要好。15 g 脱硫石膏 CO 还原脱硫的最佳条件为: CO 浓度 5%, 反应温度 1 050 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 30 min, 气体流量 5 L/min。

3) 15 g 脱硫石膏 H_2 还原脱硫的最佳条件为: H_2 浓度 8%, 反应温度 1 050 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 30 min, 气体流量 5 L/min。

4) 脱硫石膏 CO 还原脱硫效果较 H_2 还原脱硫的效果要好。试验发现在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以上时脱硫石膏有烧结现象发生, 且随温度升高烧结程度更重。烧结现象影响了 CO/H_2 的还原脱硫效率。

参考文献

- [1] Meng Lingjia, Ji Zhonghai, Chen Jin. Advance of the thermal decomposition of industrial by-product gypsum[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(2): 626–633.
(孟令佳, 吉忠海, 陈津. 工业副产石膏热分解脱硫的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 626–633.)
- [2] Han Lingcui, Wang Yongchang. Development of chemical gypsum industry depends on the integration of energy saving and emission reduction with comprehensive utilization[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25(6): 11–13, 21.
(韩灵翠, 王永昌. 节能减排与综合利用并重是化学石膏产业发展方向[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(6): 11–13, 21.)
- [3] Hu Zhenyu, Wang Jian, Zhang Xian, et al. Comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. China Mine Engineering, 2004, 33(4): 41–44.
(胡振玉, 王健, 张先, 等. 磷石膏的综合利用[J]. 中国矿山工程, 2004, 33(4): 41–44.)
- [4] Richard R. West and Willard J. Sutton Thermography of gypsum[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1954, 37(5): 221–224.
- [5] Miao Zhu, Yang Hairui, Wu Yuxin, et al. Experimental studies on decomposing properties of desulfurization gypsum in a thermogravimetric analyzer and multiatmosphere fluidized beds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(15): 5419–5423.
- [6] Xiao Haiping, Zhou Junhu, Cao Xinyu, et al. Experiments and model of the decomposition of CaSO_4 under CO atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(2): 150–154.

- (肖海平, 周俊虎, 曹欣玉, 等. CaSO_4 在 CO 气氛下的平行竞争反应试验与模型研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(2): 150–154.)
- [7] Su Hang, Zuo Haibin, Zhao Jun. Desulphurization of gypsum at high temperature[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(7): 68–73.
(苏航, 左海滨, 赵骏. 石膏在高温下的分解脱硫研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(7): 68–73.)
- [8] Zheng Shaocong, Ning Ping, Wang Fan, *et al.* Study on preparation of sulfur dioxide and lime by thermal decomposition of phosphogypsum[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2013, 45(9): 45–47.
(郑绍聪, 宁平, 汪帆, 等. 磷石膏热分解制备二氧化硫和氧化钙研究[J]. *无机盐工业*, 2013, 45(9): 45–47.)
- [9] Han Xiangyu, Chen Haokan, Li Baoqing. Thermogravimetric study on the reductive decomposition of calcium sulfate with pure H_2 at high temperature[J]. *Coal Conversion*, 2000, 23(2): 72–75.
(韩翔宇, 陈皓侃, 李保庆. CaSO_4 氢气下还原分解的热重研究[J]. *煤炭转化*, 2000, 23(2): 72–75.)
- [10] Chen Sheng, Liu Shaowen. Thermodynamic study on reductive decomposition of calcium sulfate with hydrogen[J]. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2012, 33(5): 7–11.
(陈升, 刘少文. 氢气还原分解硫酸钙的热力学研究[J]. *化学工业与工程技术*, 2012, 33(5): 7–11.)
- [11] Shao Xing, Gong Lei, Cao Yuexi, *et al.* Study on properties of FGD gypsum from iron sintering process[J]. *Zhejiang Metallurgy*, 2018, (1): 28–32.
(邵兴, 巩磊, 曹悦曦, 等. 烧结废气脱硫石膏性能探究[J]. *浙江冶金*, 2018, (1): 28–32.)
- [12] Deng Bo, Gong Lei. Preliminary experimental study on decomposition and reduction of FGD gypsum from iron sintering process[J]. *Zhejiang Metallurgy*, 2019, (1): 9–13.
(邓波, 巩磊. 烧结废气脱硫石膏分解与还原试验初探[J]. *浙江冶金*, 2019, (1): 9–13.)

编辑 杨冬梅

(上接第 15 页)

- [26] Fan C, Yang H, Zhu Q, *et al.* Selective hydrolysis of trace TiCl_4 from VOCl_3 for preparation of high purity V_2O_5 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 185: 196–201.
- [27] Lassègue P, Noé L, Monthieux M, *et al.* Fluidized bed chemical vapor deposition of copper nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 331: 129–136.
- [28] Ke Chen Z, Jing Wang L, Wang H, *et al.* Effect of microstructure on impact resistance of chemical vapor deposited SiC coating on graphite substrate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 380: 125076.
- [29] Liu X, Wang W, Zhang H, *et al.* La-doped diamond films prepared through microwave plasma chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 692: 137620.
- [30] Vahlas C, Caussat B, Serp P, *et al.* Principles and applications of CVD powder technology[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, 53(1–2): 1–72.
- [31] Gao J M, Song X F, Hu J, *et al.* Superhydrophobic graphenic carbon nanowalls fabricated by one-step PECVD[J]. *Materials Letters*, 2016, 184: 273–277.
- [32] Fan C, Xu J, Yang H, *et al.* High-purity, low-Cl V_2O_5 via the gaseous hydrolysis of VOCl_3 in a fluidized bed[J]. *Particuology*, 2020, 49: 9–15.
- [33] Fan Chuanlin, Zhu Qingshan, Yang Haitao. A system and method for preparation of high purity vanadium pentoxide powder by chlorination method, China: CN107555478 A[P]. 2017-06-13.
(范川林, 朱庆山, 杨海涛. 一种氯化法制备高纯五氧化二钒粉体的系统及方法, 中国: CN107555478 A[P]. 2017-06-13.)

编辑 杨冬梅