



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201908071

中图分类号 X756

文献标识码 A

金明辉, 钱大益, 苏伟. CFB 烧结烟气脱硫灰亚硫酸钙热氧化条件优化[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1649-1657.

JIN Minghui, QIAN Dayi, SU Wei. Thermal oxidation conditions optimization for calcium sulfite in desulfurization ash of CFB sintered flue gas[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1649-1657.

CFB 烧结烟气脱硫灰亚硫酸钙热氧化条件优化

金明辉¹, 钱大益^{2,*}, 苏伟¹

1. 北京科技大学环境科学与工程系, 北京 100083

2. 北京科技大学信息办公室, 北京 100083

第一作者: 金明辉(1992—), 男, 硕士研究生。研究方向: 工业烟气脱硫。E-mail: 1978525510@qq.com

*通信作者: 钱大益(1967—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 工业烟气脱硫。E-mail: qday@ustb.edu.cn

摘要 循环流化床(CFB)是一种常用的半干法烟气脱硫工艺, 该工艺的副产物主要为脱硫灰。含有大量亚硫酸钙的脱硫灰较难被利用, 致使大量脱硫灰堆积, 给环境保护和企业生产带来了巨大的压力。亚硫酸钙的存在限制了脱硫灰在建材领域的应用, 只有将其氧化为硫酸钙才能实现其资源化。脱硫灰热氧化主要采用了立式管式炉, 分别考察了反应温度、反应状态、氧含量、水汽的含量对亚硫酸钙氧化的影响。结果表明: 温度对脱硫灰氧化的影响最大, 其次为气体流速、氧含量和水汽含量。反应温度与反应速率呈正相关; 增加氧气含量可以提高反应速率, 但当氧含量高于 30% 时, 反应速率趋于稳定; 反应器温度在 350 °C 时, 亚硫酸钙开始缓慢反应, 在 400 °C、无预热气流速为 75 mL·min⁻¹ 时, 亚硫酸钙最大转化效率达到 86%, 预热处理后最大转化率达到 90%; 当水汽量 < 0.88 g·L⁻¹ 时, 水汽量的增加会抑制氧化的进行; 当水汽含量 > 0.88 g·L⁻¹ 时, 则会促进反应的进行。以上结果对指导脱硫灰热氧化处理和节能环保具有理论与实践意义。

关键词 脱硫灰; 亚硫酸钙; 硫酸钙; 热氧化; 资源化

半干法脱硫工艺具有占地面积小、投资少、无废水产生、脱硫产物为干态、便于处理运输等优点^[1-2], 越来越多的企业选择该类脱硫工艺, 进而产生大量的脱硫灰。预计到 2020 年, 中国干法-半干法脱硫灰每年产生量稳定在 2×10⁷ t 左右。目前, 对此类脱硫灰国内外还没有成熟的工业化处理技术, 从而导致大量的脱硫灰没有得到合理的处理利用^[3-4], 大量露天堆放的脱硫灰会产生一定的环境风险。大量无法利用的脱硫灰不能露天堆放, 很多企业会选择填埋处置^[5-7], 而填埋处置又会造成大量资金和资源的浪费。因此, 脱硫灰已经成为限制干法-半干法脱硫发展的一项难题。

脱硫灰的粒径主要在 0.004~0.200 mm, 钢厂脱硫灰的粒径较小一些, 中位粒径 (D_{50}) 为 5~7 μm; 而电厂的脱硫灰则粒径较大些, 中位粒径为 170~200 μm^[8-10]。脱硫灰粒度相对较小, 比表面积相对较大, 具有较高的活性并适合用于生产较高品质的建材。脱硫灰的主要组分有 CaSO₃, CaCO₃, CaSO₄, Ca(OH)₂, 含量其次相对较多的是 Al₂O₃ 和 SiO₂, 此外, 还含有少量的 MgO、Fe₂O₃、Na₂O 等^[11-14], 其组成比较复杂。脱硫灰的热重分析结果^[15-17]表明: 脱硫灰中亚硫酸钙发生高效氧化的温度为 400~560 °C, 在该区间内存在明显的放热现象。

脱硫灰无法大量应用的主要原因是其中含有大量的亚硫酸钙, 亚硫酸钙在潮湿的环境下可以

与氧气发生缓慢的氧化反应,产生二水硫酸钙,从而造成体积膨胀,使建材的强度和稳定性下降,进而严重影响其在建筑材料中的应用^[18]。亚硫酸钙在水泥中水化较慢,不会很快凝结硬化,会造成水泥和建材的缓凝^[19]。当温度高于 800 °C 或脱硫灰处于强酸环境时,亚硫酸钙则会分解释放出二氧化硫,造成二次污染。要想实现脱硫灰的资源化利用,就必须将脱硫灰中的亚硫酸钙氧化成硫酸钙,变成脱硫石膏,用脱硫石膏代替天然石膏应用于建材中,最终实现脱硫灰的资源化利用。通过加热使脱硫灰中亚硫酸钙氧化为硫酸钙是最直接、最有可能快速进入生产实践阶段的处理方法。本研究以应用最为广泛的循环流化床工艺的脱硫灰为实验材料,对主要的热氧化影响因素进行了探究,为脱硫灰热氧化提供了准确的最优工艺参数,为脱硫灰氧化的工业化生产提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

本实验脱硫灰取自于中国河北省某钢厂的烧结烟气循环流化床脱硫灰,为干燥的细小粉末,其颜色为淡黄色。实验试剂:碘、碘化钾、碘酸钾、硫代硫酸钠、无水碳酸钠、醋酸钠、磷酸、醋酸、10 g·L⁻¹ 淀粉溶液等,除碘酸钾为优级纯外,其他均为分析纯。

利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF)、X 射线衍射仪 (XRD)、激光粒度分布仪、热重-质谱分析 (TG-MAS)、扫描电子显微镜 (SEM) 对脱硫灰样品进行了多种分析,多角度了解脱硫灰的理化特性。实验装置如图 1 所示。

1.2 实验方法

实验材料化学分析方法采用的是 GB/T 5484-2012 中的碘量法和在詹鹏等^[20]的脱硫灰分析方法基础上改进的方法,实验证明改进后的碘量法稳定可靠,误差范围更小。

实验考察了不同氧化状态对脱硫灰氧化的影响。①静固态:实验主要考察了温度对亚硫酸钙氧化的影响,并为后期优化实验提供数据支撑。分别设定反应温度为 100、200、300、350、400、450、500、550 和 600 °C,每批次共 5 组,每隔 30 min 取出 1 组。②膨化态:实验主要考察了不同膨化程度(即反应气体流速)对脱硫灰氧化的影响。设定氮氧比为 4:1,气速分别为 25、50、75、100、125、250、375、500 mL·min⁻¹,反应温度为 350 °C,反应时间分别为 30 min 和 60 min。

在进行不同温度对脱硫灰中亚硫酸钙氧化的影响研究时,设定氮氧比=3:2,气速为 250 mL·min⁻¹,反应温度分别为 200、300、350、400、450 °C,反应时间为 30 min。

在进行不同含氧量对脱硫灰中亚硫酸钙氧化的影响研究时,主要考察了 400 °C 和 450 °C 条件下氧含量对亚硫酸钙氧化的影响。设定氮氧比(常温常压下反应气中氮气与氧气的比值)为 3:2、3.5:1、4:1 和 4.5:0.5,气速为 250 mL·min⁻¹,反应时间为 30 min。

实验考察了水汽含量对脱硫灰中亚硫酸钙氧化的影响。①在进行水汽量恒定、气速不同的影

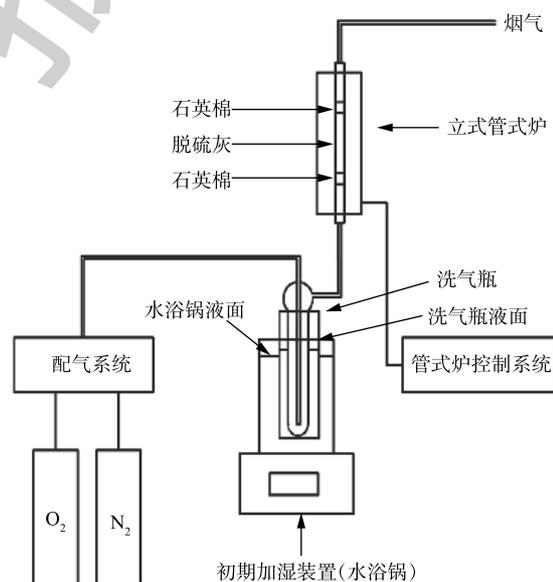


图 1 反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction device

响实验时, 设定反应温度为 400 ℃, 氮氧比为 4:1, 气速分别为 25、50、75、100、125、250、375、500 mL·min⁻¹, 反应时间为 30 min, 让气体通过装有恒温 80 ℃ 蒸馏水的洗气瓶, 使气体中带有少量且恒定的水汽。②在进行气速恒定、水汽量不同的影响实验时, 设定反应温度为 400 ℃, 氮氧比为 4:1, 气速为 75 mL·min⁻¹, 反应时间为 30 min。让气体通过定量加水的汽化加热管, 使气体中带有少量的水汽。

根据脱硫灰的热重曲线规律可知, 脱硫灰随温度的升高, 失重越大, 且不同脱硫灰含水率存在一定差异。为简化计算, 本研究忽略了不同温度对脱硫灰减重的影响, 用氧化转化前后样本中亚硫酸钙含量变化率(简称转化率或氧化率)来表示脱硫灰的氧化程度, 根据式(1)进行计算。

$$C = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为脱硫灰中亚硫酸钙的转化率; C_1 为反应前脱硫灰中亚硫酸钙的质量分数; C_2 为反应后脱硫灰中亚硫酸钙的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 脱硫灰理化特性

根据表1和图2可知, 脱硫灰的主要成分为半水合亚硫酸钙、碳酸钙、氢氧化钙和硫酸钙。由图3可知, 脱硫灰平均粒径为 7.252 μm, 中位粒径(D_{50})为 4.521 μm, 80%的粒子粒径为 1.039~16.162 μm。根据实验升温速率为 10 ℃·min⁻¹的热重-质谱图(图4)可知: 300~400 ℃为 CaSO₃·0.5H₂O 失水和 Ca(OH)₂ 分解的失重区间; 550~700 ℃为 CaCO₃ 分解失重区间; 750~900 ℃为 CaSO₃ 分解失重区间; 1100~1200 ℃为 CaSO₄ 分解区间。在 600 ℃后边有一个微弱的 SO₂ 的峰, 这部分变化可能是由于脱硫灰中少量的硫酸亚铁分解造成的。根据空气氛围热重曲线(图5)可知: 当小于 300 ℃时, 主要为脱硫灰中的吸附水和部分结合水蒸发失重; 300~450 ℃为 CaSO₃·0.5H₂O 失去结晶水和

表1 脱硫灰元素分析结果
Table 1 Results of desulfurization ash element analysis %

样品	CaO	SO ₃	CO ₂	Cl	K ₂ O	MgO	N	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	F	Al ₂ O ₃
1号样	50.1	28.3	10.8	3.7	2.2	1.0	0.77	0.85	0.60	0.56	0.26	0.42
2号样	53.7	27.2	9.48	3.68	1.26	1.13	0.88	0.52	0.48	0.48	0.40	0.35

注: 1号样为实验所用脱硫灰; 2号样与1号样为同种工艺但来源于不同工厂的脱硫灰。

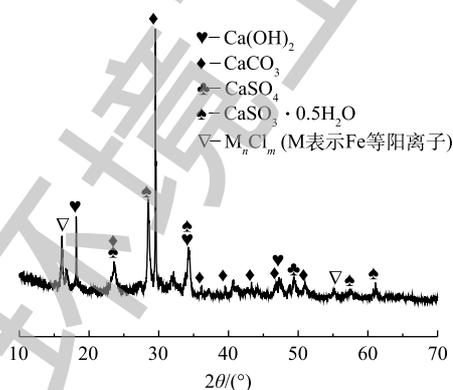


图2 循环流化床烟气脱硫灰 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of flue gas desulfurization ash in circulating fluidized bed

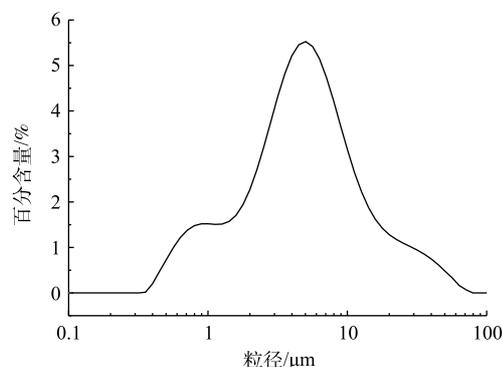


图3 脱硫灰粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of desulfurization ash

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解的失重区间; 450~550 °C 为 CaSO_3 氧化增重区间; 550~700 °C 为 CaCO_3 分解失重区间; 1 100~1 300 °C 为 CaSO_4 分解区间。但对于脱硫灰氧化而言, 在 450~550 °C 内, 只是氧化增量大于失重量, 即为氧化速率较大的温度区间, 但脱硫灰开始明显氧化的温度肯定小于 450 °C。由脱硫灰的 SEM 表征结果 (图 6) 可以看出, 由脱硫灰大小不一, 形状极不规则, 但表面很光滑。脱硫灰粒子有很多孔道, 孔道直径在 0.1~0.2 μm 左右。细小而多孔的脱硫灰有较大的比表面积, 从而可以与气体接触更加充分, 故有较强的表面活性。

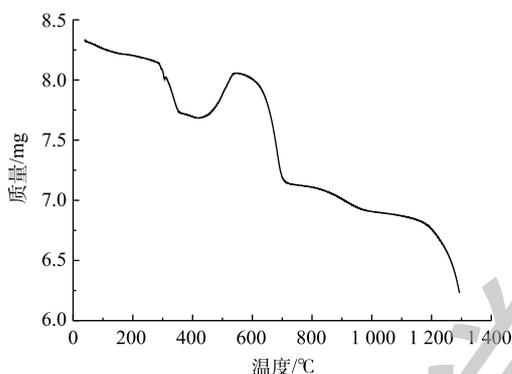


图 5 空气氛围下脱硫灰热重曲线

Fig. 5 Thermogravimetric curve of desulfurization ash in air atmosphere

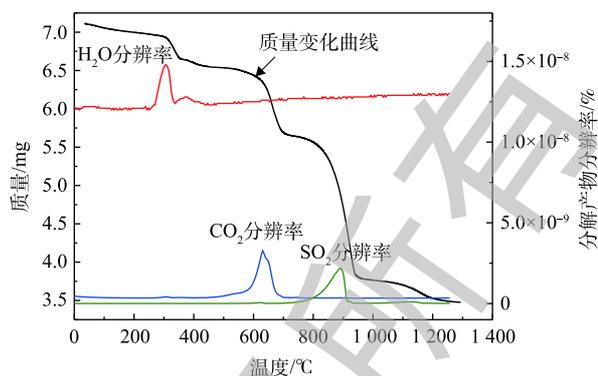


图 4 氩气氛围下脱硫灰热重联质谱检测

Fig. 4 Thermal recombination mass spectrometry detection of desulfurization ash in argon atmosphere

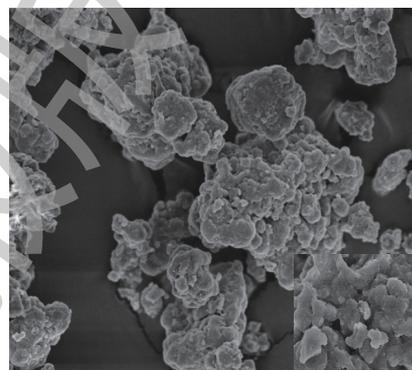


图 6 脱硫灰扫描电镜图

Fig. 6 Scanning electron microscope image of desulfurized ash

2.2 氧化状态

膨化态是介于静固态和流化态之间的一种形态。该状态下固体之间空隙较大, 气固接触相对比较充分, 不需要大量的气体使之保持该种状态, 即废气量小。通入反应气体的流速越大, 气固接触就越充分。静固态实验是在马弗炉中空气氛围下完成的。膨化态实验是模拟工业无预热氧化条件在立式管式炉中进行的, 即反应气体进入反应器前的温度为室温。

在静固态时, 由图 7 可知: 当温度小于 300 °C 时, 亚硫酸钙氧化增重远远小于该温度下的失重, 表现出转化率小于零的现象; 当温度高于 350 °C 时, 脱硫灰发生了明显的氧化反应, 但反应速率并没有达到最大; 温度在 350~400 °C 时, 在 30~90 min 内以恒定速率进行氧化反应, 90 min 以后反应趋于饱和。产生该现象可能的原因是温度升高时脱硫灰发生了团聚反应^[21-22]。此过程中脱硫灰整体体积变小、密度增大、孔隙减小、且反应速率比较慢, 导致内部亚硫酸钙无法与氧气充分地接触, 故其不能被继续氧化。当温度高于 450 °C 时, 氧化速率足够大, 在脱硫灰团聚完成之前就已经完成氧化, 在 30 min 内, 反应趋于相对完全, 此时氧化转化率在 92% 以上。根据不同温度下的氧化转化率对比可知, 温度越高, 氧化速率提升越快。

在膨化态时, 由图 8 中 30 min 对应的曲线可知, 当流速在 75 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时反应速率最大, 氧化转化率为 86%, 而由 60 min 对应的曲线可知, 在 50~100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 反应速率接近, 氧化转化率为 88%。造成这种现象的原因可能有 2 点: 其一是该条件下的最大氧化效率为 88%, 虽然在不同流速下

实验前 30 min 氧化速率有所不同,但在反应 60 min 后均达到了最大值,其二是在该条件下气固接触更加充分,且氧化放热能使大部分亚硫酸钙完成热氧化。当气速大于 $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,脱硫灰呈现沸腾状态,气固接触更加充分。但室温空气进入反应器后会使得反应器内温度略有降低,并带走亚硫酸钙的氧化热,从而致使氧化效率明显降低。当气速小于 $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,曲线呈现为倒 U 或 V 型,其原因是:气速较小时反应器内的氧含量达不到氧化反应的需氧要求,且气固接触程度不高,从而致使氧化效率较低;当气速大于 $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,石英管内的脱硫灰被气流分成若干份,每份脱硫灰内部的亚硫酸钙接触到氧气的概率明显降低,即气固完全接触的程度有所降低,从而导致氧化效率降低。

通过对同一温度下的实验结果对比可知,流化态氧化效果比静固态的氧化效果更好,且在流化态较低速时,转化率的提升幅度为 2~3 倍。综上所述,适当提高气固接触程度对氧化反应具有较大的影响。在室温反应气体进入反应器时,并不是接触程度越高越好,而是存在 1 个最佳的气速值,根据以上研究结果,本研究的最佳气速为 $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.3 温度的影响

该部分实验条件是在 40% 氧含量(高氧)的条件下进行的,旨在探究该条件下亚硫酸钙氧化反应对温度的响应情况。由图 9 可知,提高氧含量可降低脱硫灰初始氧化温度,可整体提高氧化效率。300 °C 时静态固态氧化反应不明显。当氧含量提升至空气的 2 倍后,300 °C 时即发生了明显的氧化反应,表明初始氧化温度有所降低。反应在 120~150 min 时,氧化转化率可提升至 55%,这是由于脉冲进气带来的振动效果在较长时间的积累导致气固接触更加充分造成的。当温度为 350 °C 时,30 min 氧化转化率为 85%,与静固态实验相比氧化转化率提升了近 60%;当反应时间大于 60 min 时,转化率略有提高,但提高的效果并不显著,氧化转化率在 90%~92%,此时与静固态 450 °C 处理效果相近;当温度高于 400 °C 时,氧化转化率可达 94%;在 400~450 °C 时,最大氧化转化率在 96%~97%,此时反应达到最大转化率。

2.4 氧含量的影响

氧含量的增加有利于反应的进行,但温度对反应的影响更大一些。由图 10 可知,随着

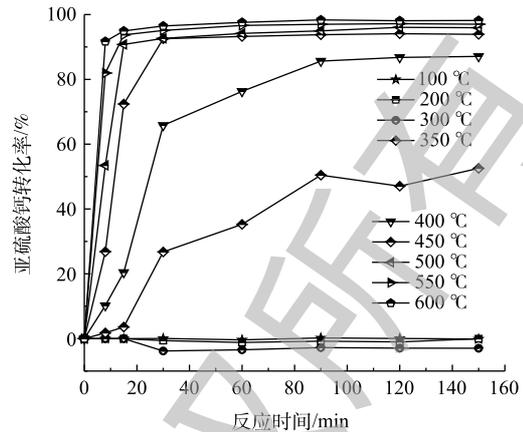


图 7 静固态不同温度对亚硫酸钙转化率的影响

Fig. 7 Effects of different temperature on calcium sulfite

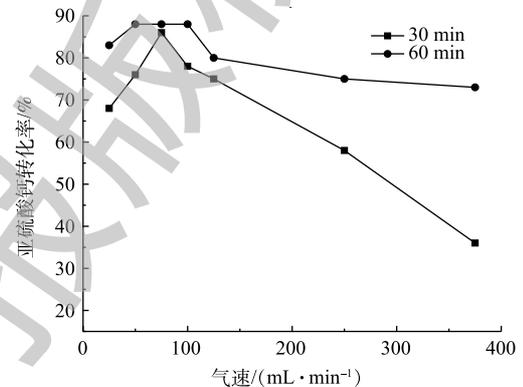


图 8 400 °C 时亚硫酸钙转化率随气速的变化

Fig. 8 Changes of calcium sulfite conversion rate with gas velocity at 400 °C

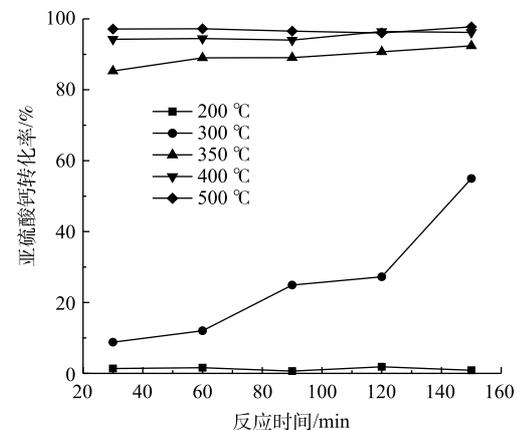


图 9 不同温度对亚硫酸钙转化率的影响

Fig. 9 Effects of different temperature on conversion rate of calcium sulfite

氧含量的提高,反应效率均得到了不同程度的提高。当温度为400℃时,氧含量的提高对反应转化率的影响更大一些。氮氧比在4.5:0.5时,30 min的亚硫酸钙转化率在16%左右;当氮氧比提升至3.5:1.5时,亚硫酸钙转化率提升至85%左右,亚硫酸钙转化率大约提升了69%,反应速率得到了显著提升。当温度为450℃,氮氧比为4.5:0.5时,30 min的亚硫酸钙转化率在85%左右;当氮氧比提升至3.5:1.5时,亚硫酸钙转化率提升至93%左右;此时氮氧比的提升同样使得转化率得到一定的提升,但亚硫酸钙转化率仅提升了8%左右,提升的显著程度并没有像400℃时那样大。将图10(a)和图10(b)中任意对应点进行比较可知:450℃的转化率恒大于等于400℃的转化率,当氮氧比在3:2时,温度的提升致使转化率提升了8%左右;当氮氧比在3.5:1.5时,温度的提升致使转化率提升也是8%左右。由此可知:当氮氧比小于3.5:1.5时,温度从400℃提升至450℃时对转化率的影响是一定的,且转化率提高在8%左右;当氮氧比大于4:1时,温度对转化率的影响十分显著;氮氧比为4.5:0.5时,450℃的最低转化率为85%,而400℃的最低转化率为17%,最高为71%。以上结果充分表明,当氧含量较低时,亚硫酸钙充分氧化所需的温度则需更高。

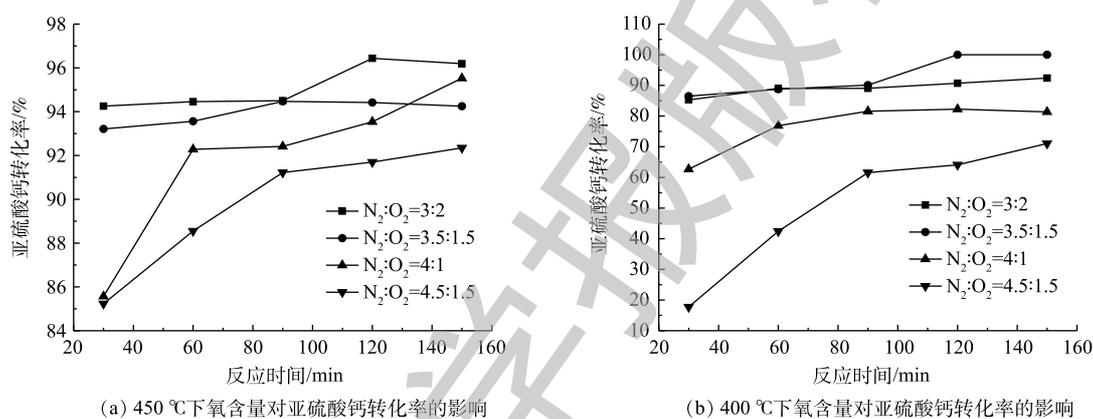


图10 不同氧含量对亚硫酸钙转化率的影响

Fig. 10 Effects of oxygen content on the conversion rate of calcium sulfite

2.5 水汽含量的影响

为方便实验的进行和数据的分析,本研究中水汽含量为常温常压下每升配气中加入蒸馏水的质量。由图11(a)可知,当气体流速小于100 mL·min⁻¹时,水汽的加入降低了氧化反应的效率;而气体流速大于100 mL·min⁻¹,水汽的加入提高了氧化反应的效率。造成这种现象的原因是:当气流较小时,带入水汽的量很少,而有限的水汽在该条件下与脱硫灰中的吸水性物质优先发生了反应,从而抑制了亚硫酸钙的氧化;当气体流速增大,带入的水汽足够多时,未进行上述反应的水汽通过某种特殊的反应过程促进了亚硫酸钙和氧气的反应。为证明该猜测,对实验进行了一定改进,从而使少量气体能够带有大量的水汽,此时气速为75 mL·min⁻¹。由图11(b)可知:当水汽量小于0.88 g·L⁻¹时,转化率随水汽量的增加而降低,最低转化率为49.42%,转化率明显降低了;当水汽量为1.03 g·L⁻¹和1.33 g·L⁻¹时,转化率分别为92.01%和92.47%。该实验结果不仅证明了上述观点的正确性,而且还可以说明,当水汽量较多时,水汽可以促进氧化反应的进行,如果继续增加水汽含量,转化率的改变并不会太大。产生这种结果的原因是:一方面大量水汽的加入会使气速增加,气固接触更加充分;另一方面则使得亚硫酸钙稳定性发生变化,进而使氧化反应变得更加容易进行。

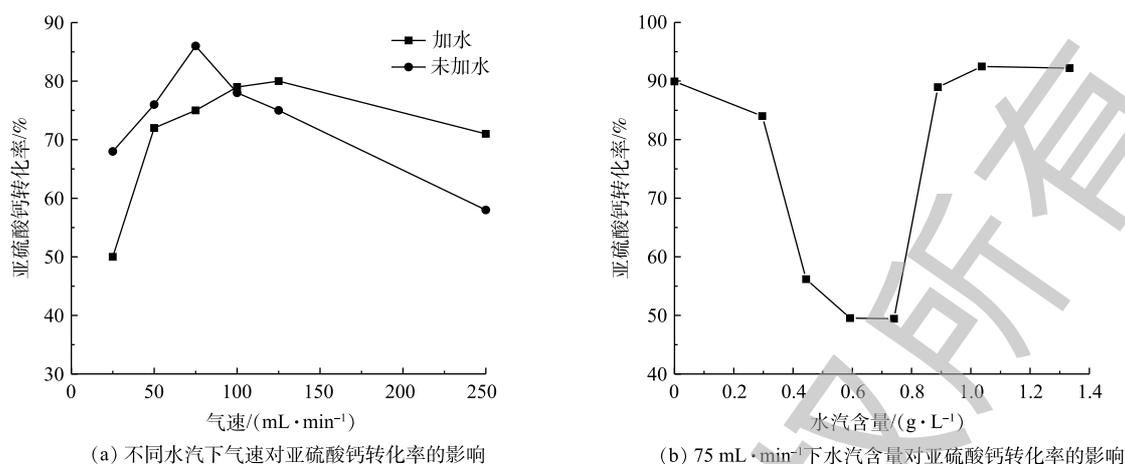


图 11 水汽含量对亚硫酸钙转化率的影响

Fig. 11 Effects of water vapor content on conversion rate of calcium sulfite

3 结论

1) 脱硫灰中亚硫酸钙的氧化转化率随温度的增加而增加, 气固接触越充分, 氧化转化率相对越高。气体速度通过对气固接触状态和反应器中温度的影响, 进而影响亚硫酸钙的氧化。脱硫灰中亚硫酸钙氧化的最优工艺条件: 温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氮氧比为 4:1、气速为 $75\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2) 当氧化温度较低时, 氧含量的增加可以较大程度地提高氧化效率, 提升幅度在 6% 左右; 在较高的温度下, 氧含量对反应的影响较弱。

3) 水汽对亚硫酸钙氧化反应的影响具有双面性。当水汽含量 $< 0.88\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随水汽含量的增加, 转化效率逐渐降低; 当水蒸气量 $> 0.88\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 水汽的加入使得转化效率略有提高, 但水汽含量的增加对转化效率增加的影响是有限的。

参考文献

- [1] LIU R, GUO B, REN A, et al. The chemical and oxidation characteristics of semi-dry flue gas desulfurization ash from a steel factory[J]. *Waste Management and Research*, 2010, 28: 865-871.
- [2] 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.
- [3] LIANG H, SHI L, YANG G. Improving sludge dewaterability by adding the semi-dry flue gas desulfurization residue under microwave radiation[J]. *Clean -Soil, Air, Water*, 2014, 42(9): 1239-1247.
- [4] HE J, SHI L. Modified flue gas desulfurization residue (MFGDR): A new type of acidic soil ameliorant and its effect on rice planting[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2012, 24: 159-167.
- [5] MA X, KANEKO T, TASHIMO T, et al. Use of limestone for SO_2 removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55: 4643-4652.
- [6] WANG X, LI Y, ZHU T, et al. Simulation of the heterogeneous semi-dry flue gas desulfurization in a pilot CFB riser using the

- two-fluid model[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 264: 479-486.
- [7] LI X, CHEN Q, MA B, et al. Utilization of modified CFBC desulfurization ash as an admixture in blended cements: Physico-mechanical and hydration characteristics[J]. *Fuel*, 2012, 102: 674-680.
- [8] DUABN S, LIAO H, CHENG F, et al. Investigation into the synergistic effects in hydrated gelling systems containing fly ash, desulfurization gypsum and steel slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 187: 1113-1120.
- [9] KOST D A, BIGHAM J M, STEHOUWER R C, et al. Chemical and physical properties of dry flue gas desulfurization products[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34: 676-686.
- [10] 李茜. 半干法脱硫灰中CaSO₃低温转化技术研究[J]. *河北工业科技*, 2010, 27(2): 118-135.
- [11] DONG Y, REN X, ZHANG S, et al. Research on oxidation of CaSO₃ in dry desulfurization slag[J]. *Environmental Engineering*, 2012, 30(6): 95-97.
- [12] 康凌晨, 卢丽君, 李富智, 等. 半干法烧结烟气脱硫灰的化学成分分析方法研究[J]. *化学工程与装备*, 2016, 45(10): 210-212.
- [13] BIGHAM J M, KOST D A R, STEHOUWER C, et al. Mineralogical and engineering characteristics of dry flue gas desulfurization products[J]. *Fuel*, 2005, 84: 1839-1848.
- [14] 董悦, 任旭, 张硕, 等. 干法脱硫渣中亚硫酸钙氧化研究[J]. *环境工程*, 2012, 30(6): 95-97.
- [15] CHENG C, AMAYA M, LIN S, et al. Leaching characterization of dry flue gas desulfurization materials produced from different flue gas sources in China[J]. *Fuel*, 2017, 204: 195-205.
- [16] SHI L, XU P, XIE K, et al. Preparation of a modified flue gas desulfurization residue and its effect on pot sorghum growth and acidic soil amelioration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192: 978-985.
- [17] 郭斌, 卞京凤, 任爱玲. 半干法烧结烟气脱硫灰中亚硫酸钙氧化研究[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(7): 1-4.
- [18] PAULA R, MEDEIROS J L, QUEIROZ O, et al. Fluidized bed treatment of residues of semi-dry flue gas desulfurization units of coal-fired power plants for conversion of sulfites to sulfates[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 143: 173-187.
- [19] CAILLAHUA M C, MOURA F J. Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for portland cement[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, 7(2): 190-197.
- [20] 詹鹏, 杨新亚. 高碱性烟气脱硫灰中亚硫酸钙含量分析方法[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(3): 155-159.
- [21] 纪宪坤. 流化床燃煤固硫灰渣几种特性利用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [22] LIU H, FENG Y, LIU H, et al. Study of the bed agglomeration in the straw-fired fluidized bed[J]. *Energy Sources*, 2010, 32(15): 1470-1478.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Thermal oxidation conditions optimization for calcium sulfite in desulfurization ash of CFB sintered flue gas

JIN Minghui¹, QIAN Dayi^{2*}, SU Wei¹

1. Department of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Office of Informatization, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

*Corresponding author, E-mail: qday@ustb.edu.cn

Abstract Circulating fluidized bed (CFB) is a commonly used semi-dry flue gas desulfurization process, in which desulfurized ash is the main by-product. Desulfurization ash containing a large amount of calcium sulfite is difficult to be utilized, which results in a large amount of desulfurization ash accumulation and brings a great pressure on environmental protection and enterprise production. The presence of calcium sulfite limits the application of desulfurization ash in the field of building materials, its resource utilization will be achieved only by the oxidation of calcium sulfite to calcium sulfate. In this study, the vertical tube furnace was mainly used in the desulfurization ash thermal oxidation experiments, and the effects of reaction temperature, reaction state, oxygen content and water vapor content on the oxidation of calcium sulfite were investigated. The results showed that the temperature had the greatest influence on the desulfurization ash oxidation, followed by the gas flow rate, oxygen content and water vapor content. The reaction temperature was positively correlated with the reaction rate. Increasing the oxygen content could raise the reaction rate, but the reaction rate reached stable when the oxygen content was higher than 30%. At the reactor temperature of 350 °C, the reaction of calcium sulfite began slowly. At the heat speed of 75 mL·min⁻¹ without 400 °C preheating, the maximum conversion efficiency of calcium sulfite reached 86%, while the maximum conversion rate after preheating treatment reached 90%. When the water vapor volume was greater than zero and less than 0.88 g·L⁻¹, the increase of water vapor quantity could inhibit oxidation. However, at the water vapor content greater than 0.88 g·L⁻¹, the reaction was promoted. The results of this study have important theoretical and practical significance for guiding thermal oxidation treatment of desulfurized ash, energy conservation and environmental protection.

Keywords desulfurization ash; calcium sulfite; calcium sulfate; thermal oxidation; resource utilization