

以工业废渣为原料制备烧结烟气吸附剂及其性能研究^①

陈书文, 胡国健, 张军红
(辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 以粉煤灰、电石渣及精炼废渣3种固体废渣为原料,通过调节废渣配比、微波改性等手段制备了烟气吸附剂。结果表明,按粉煤灰:电石渣质量比1:1进行混料,同时对精炼废渣进行微波改性处理(微波功率200 W、改性时间30 min),再按粉煤灰与电石渣总量的50%配加微波改性后的精炼废渣,在10 MPa压力下压制成型,所得烧结烟气吸附剂吸附性能较好,脱硫率达到了97.9%,脱硝率达到了93.0%。

关键词: 粉煤灰;电石渣;精炼废渣;微波改性;工业废渣;烧结烟气;吸附剂;脱硫;脱硝

中图分类号: TF09

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.026

文章编号: 0253-6099(2023)02-0114-04

Industrial Wastes Used in Preparation of Adsorbent for Flue Gas from Sintering Process and Its Performance Study

CHEN Shuwen, HU Guojian, ZHANG Junhong

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: Three kinds of solid wastes including fly ash, carbide slag and refining slag were taken as raw materials for preparing a kind of adsorbent by adopting microwave modification method and adjusting the proportions of three wastes. Fly ash was mixed with carbide slag in a mass ratio of 1:1, and refining slag was modified by microwave (with microwave power of 200 W, time of 30 min), which was then added in quantities of 50% by total weight of fly ash and carbide slag. All mixed materials were then pressed under the pressure of 10 MPa, and the prepared adsorbent showed to have a good adsorption performance, with which the desulfurization rate and denitration rate for the sintering flue gas can reach 97.9% and 93.0%, respectively.

Key words: fly ash; carbide slag; refining slag; microwave modification; industrial wastes; flue gas from sintering process; adsorbent; desulfurization; denitration

钢铁生产特别是球团烧结过程中会产生大量以SO₂与NO_x为主体的多种气体污染物^[1-3],有效控制和降低有害气体的产生与排放至今仍是难题^[4-8]。随着我国工业快速发展,工业废弃物总量不断增加,但目前相关废弃物的循环与再利用率仍相对较低(整体利用率约为50%^[9-11]),不仅浪费资源,而且废弃物的堆放也对生态环境造成破坏。影响烟气吸附与净化效果的因素很多,如吸附剂结构、材质、催化剂等。针对性选择一些废渣为原料并辅以适宜的处理,可以制备出吸附性能优异的烟气吸附材料。本文采用粉煤灰、电石渣以及精炼废渣3种废弃物为原料,通过破碎、水化、微波改

性处理等辅助手段制备吸附剂,开发了一种低成本、环保、高效烟气吸附剂制备技术与固体废物再利用方法。

1 试 验

1.1 试验原料

本试验所用原料为工业废渣,其主要化学成分如表1所示,主要物相组成如图1所示。

由图1可见,粉煤灰中除含有一定量未反应的碳以外,主要物相为CaMgSi₂O₆;电石渣物相为CaCO₃、CaO₂以及Ca(OH)₂;精炼废渣主要物相为12CaO·7Al₂O₃、3CaO·3SiO₂·Fe₂O₃、2CaO·Fe₂O₃和2CaO·SiO₂。

① 收稿日期: 2022-11-01

基金项目: 国家自然科学基金(51674139, 52074150)

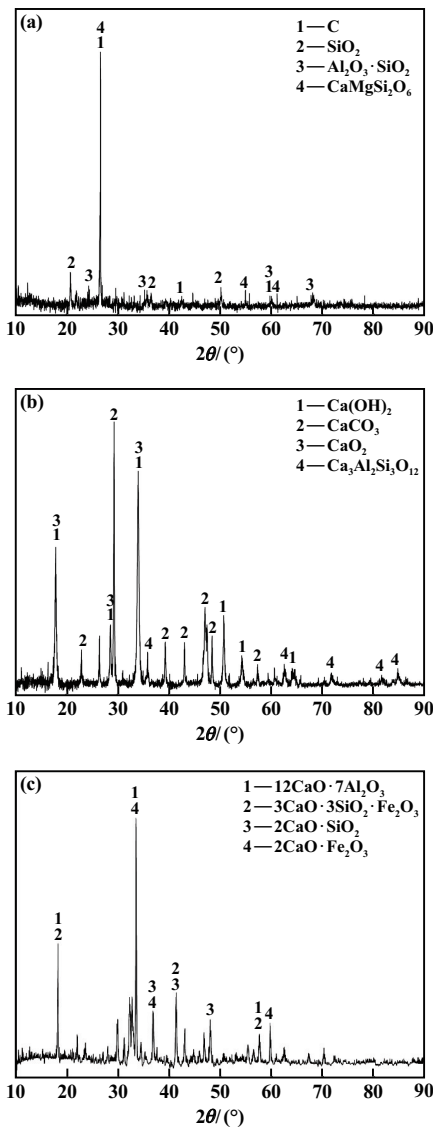
作者简介: 陈书文(1972—),女,辽宁营口人,博士,副教授,主要从事冶金资源综合利用与环保。

通信作者: 张军红(1970—),女,黑龙江牡丹江人,博士,教授,主要从事冶金资源综合利用与环保。

可见,这些原料中除含有大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaO 等碱性物质外,还含有 CaO_2 等强氧化性物质,并且原料中的 Fe 、 Si 、 Al 等化合物在吸附过程中具有潜在催化效果^[12-13]。

表 1 工业废渣主要化学成分(质量分数) %

名称	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	LOI	其他
粉煤灰	55.78	15.15	4.87	5.75	15.11	3.34
电石渣	6.16	2.14	65.37	—	—	26.33
精炼渣	13.49	28.26	48.59	7.72	—	1.94



(a) 粉煤灰; (b) 电石渣; (c) 精炼废渣

图 1 工业废渣 XRD 图谱

1.2 试验方案与设计

试验流程与方法如图 2 所示。首先,对 3 种废渣进行破碎与细化处理,使废渣粒度小于 0.074 mm。然

后,将粉煤灰与电石渣粉末按一定质量比进行均匀混料,并采用水浴加热装置对废渣进行水化处理,确保粉煤灰与电石渣充分水化,以改善粉煤灰与电石渣的化学活性与原始结构,水化温度为 95 ℃。待充分水化后,再将样品快速烘干,使其脱水干燥,以提升废渣比表面积,并且废渣中含有的部分结晶水也可以增强烟气吸附与过滤效果。为改善并提升精炼废渣在烟气吸附反应中的活性与催化效果,利用微波的非热效应对精炼废渣进行适度的改性处理,待改性完成后,再按一定质量比与充分干燥后的粉煤灰与电石渣混合粉末进行二次混合,随后压制成型,压制力为 10 MPa,压坯(吸附剂)尺寸为直径 20 mm、高度 30 mm。最后,将制备出的吸附剂置于烟气测试装置内进行吸附性能检测。测试过程中以 SO_2 和 NO 两种常见烟气为研究对象,通过氮气静态稀释法进行动态混合配气来模拟实际烧结过程中的烟气成分与浓度,以此还原和展现吸附剂对烟气的吸附效果。其中, SO_2 与 NO 的有效浓度分别控制在 $5\ 500 \times 10^{-6}$ 和 $3\ 200 \times 10^{-6}$ 。

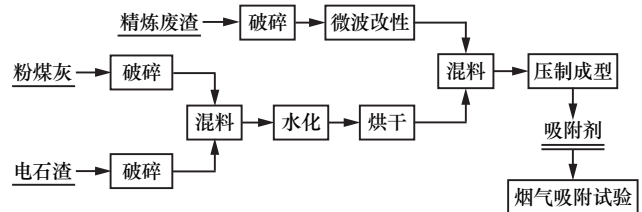


图 2 试验流程与方法

1.3 影响因素考察

为适度简化试验,采用正交试验法,主要考察水化时粉煤灰与电石渣的配比(粉:电)、精炼废渣加入比例、微波改性精炼废渣功率与时间对吸附剂制备效果的影响。表 2 为烧结烟气吸附剂制备时的四因素三水平正交表。

表 2 烧结烟气吸附剂制备的因素与水平表

水平	粉:电 (A)	精炼废渣比例 (B)/%	微波改性功率 (C)/W	微波改性时间 (D)/min
1	0.5	20	200	5
2	1.0	50	500	15
3	2.0	80	800	30

2 试验结果与分析

2.1 正交试验结果

表 3 为烧结烟气吸附剂制备的正交试验结果,其中烟气吸附与脱除效果根据烟气吸附前后的 NO 、 SO_2 浓度变化进行折算。

表3 正交试验结果

序号	A	B	C	D	脱硫率/%	脱硝率/%
1	0.5	20	200	5	87.1	68.2
2	0.5	50	500	15	90.9	75.6
3	0.5	80	800	30	88.4	71.2
4	1.0	20	500	30	92.7	79.9
5	1.0	50	800	5	90.2	74.8
6	1.0	80	200	15	93.9	82.2
7	2.0	20	800	15	82.6	68.0
8	2.0	50	200	30	91.1	76.3
9	2.0	80	500	5	84.5	64.6
\bar{k}_{11}	88.800	87.467	90.700	87.267		
\bar{k}_{12}	92.267	90.733	89.367	89.133		
\bar{k}_{13}	86.067	88.933	87.067	90.733		
R_1	6.200	3.266	3.633	3.466		
\bar{k}_{21}	71.667	72.033	75.567	69.200		
\bar{k}_{22}	78.967	75.567	73.367	75.267		
\bar{k}_{23}	69.633	72.667	71.333	75.800		
R_2	9.334	3.534	4.234	6.600		

由表3可知,采用工业废渣所制备的吸附剂可以很好地起到烟气吸附与净化作用。但受不同原料配比以及微波处理条件的影响,所制备吸附剂的脱硫和脱硝效果也有一定差别。试验6条件下所制备的吸附剂脱硫率与脱硝率相对较好,分别达到93.9%和82.2%。试验7条件下所制备的吸附剂脱硫效果差,脱硫率仅82.6%。试验9条件下所制备的吸附剂脱硝效果差,脱硝率仅64.6%。

影响吸附剂脱硫效果的因素由高至低依次为:粉:电>微波改性功率>微波改性时间>精炼废渣配加比例。从极差变化幅度来看,粉:电的极差值明显高于其余3种因素。可见,粉煤灰与电石渣的配加比例与水化过程是影响所制备烧结烟气吸附剂脱硫性能的最主要因素。

各因素对吸附剂脱硝效果的影响由高至低依次为:粉:电>微波改性时间>微波改性功率>精炼废渣配加比例。

基于以上吸附试验结果可知,粉煤灰与电石渣的比例对吸附剂的烟气吸附效果影响较大,其次则是对精炼废渣的微波改性条件。即:在适宜的粉煤灰与电石渣配比以及精炼废渣添加量时可以充分协调并发挥所制备吸附剂在烟气吸附中的物理吸附与化学吸附能力;同时,适宜的微波改性条件也可有效激发精炼废渣中的有益成分的活性与催化能力,促进并提升吸附剂在化学吸附过程中的效果。此外,微波具有非热效应,改性过程中也会使吸附剂内大尺寸的团聚体在微波影响下逐渐破碎、细化和分散,增加吸附剂自身的比表面

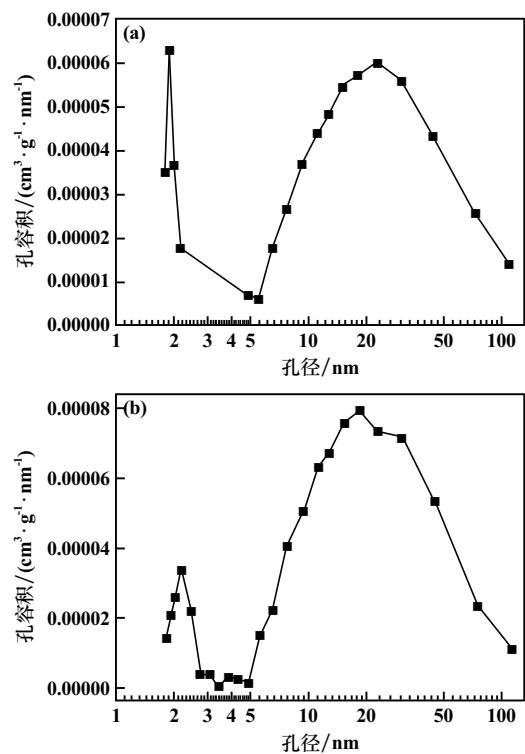
积,再次提升吸附剂与烟气的有效接触面积以及反应效果。但同时,不合理的废渣配比以及微波改性条件也将限制吸附剂的吸附性能。例如:微波也具有热效应,若改性功率过高或改性时间过长,精炼废渣则还可能会因受热升温导致废渣出现二次团聚^[13]。而此时,精炼废渣的性能不但未得到改善与提升,反而出现恶化下降的现象。比如试验3与试验7,在微波改性功率800 W、改性时间分别为15 min及30 min时,很可能是微波改性过度而导致吸附剂的脱硫与脱硝效果明显降低。

2.2 烟气吸附行为分析

为验证前者的推测,选择吸附过程中效果较好的试验6与较差的试验7吸附剂样品进行进一步分析,结果见表4和图3。

表4 吸附剂比表面积和孔容积

序号	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
6	9.037 5	2.941 6	0.047 0	0.001 59
7	7.060 3	0.770 6	0.033 6	0.000 61

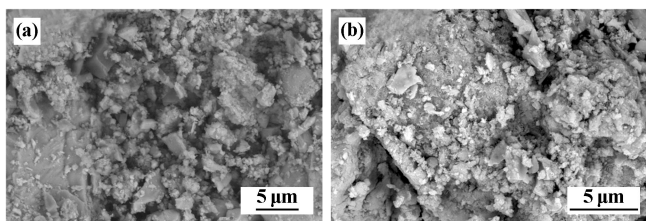


(a) 试验6; (b) 试验7

图3 不同吸附剂的介孔孔径分布

由表4和图3可知,试验6所制备吸附剂具有更高的比表面积、孔容积、微孔面积以及微孔容积,表明试验6所制备吸附剂拥有更多的微小孔隙。

图4为不同条件下所制备烟气吸附剂的微观形貌。由图4可见,制备的吸附剂自身结构紧凑,受粉煤灰与电石渣充分水化与精炼渣微波改性的影响,这些废渣的结构受到破坏,其内壁形成了更多的微孔与介孔结构。在烟气吸附与净化过程中,这些孔隙可以提供更多的烟气流动的通道;而吸附剂自身微孔面积与比表面积增大,也更有助于提升烟气在吸附剂上的滞留时间以及与吸附剂表面充分接触的概率,也使得吸附剂自身物理吸附与净化烟气能力得到显著提升。此外,受微波改性的影响,精炼渣中 Fe_2O_3 等具有催化效果的分子及分子团簇得到激发,促进烟气中的有害气体(如 SO_2 和 NO 等)与吸附剂间的化学反应,达到高效吸附烟气内有害气体并且净化烟气的目的。对比发现,试验7所得吸附剂结构更为致密、空隙较少且颗粒间黏结明显,这也印证了有关微波过度改性导致吸附剂性能降低的推测。



(a) 试验 6; (b) 试验 7
图4 吸附剂微观形貌

图5为吸附剂在烟气吸附后的主要物相组成。吸附试验后吸附剂中成分以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaSO_4 为主。这也表明,本试验制备的吸附剂具有良好的化学吸附效果,可以与烟气中的 SO_2 和 NO 气体发生充分的化学反应。

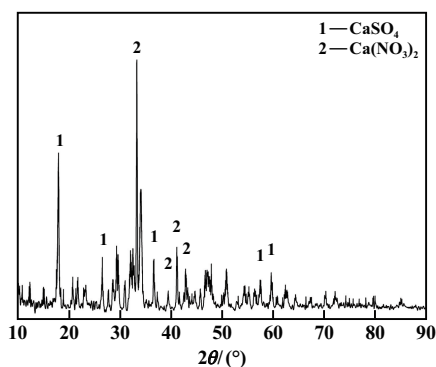


图5 吸附试验后吸附剂的X射线衍射图谱

2.3 优化试验

结合上述分析与试验结果,对吸附剂制备方案进行优化,即:原料中粉:电为1:1、精炼废渣微波改性功

率200 W、改性时间30 min,改性后的精炼废渣按粉煤灰与电石渣总量的50%进行配加、混匀、再压制成型。并将优化条件下制备的吸附剂进行烟气吸附试验,结果见表5。

表5 优化试验结果

试验条件	脱硫率/%	脱硝率/%
优化试验	97.9	93.0
正交试验最优值	93.9	82.2

经优化,所制备烟气吸附剂的脱硫、脱硝效果均得到了改善。在优化试验条件下,所制备吸附剂的脱硫率达97.9%,脱硝率达93.0%。与正交试验最优值相比,分别提升了4.26%和13.14%,提升与改进效果明显。

3 结论

1) 适宜的废渣配比可充分发挥其在烟气吸附中的物理吸附与化学吸附能力。充分水化与干燥可形成微孔与介孔结构,不仅有助于提升烟气在吸附剂上的滞留时间以及与吸附剂表面充分接触的概率,同时也可提升吸附剂自身的物理吸附能力。

2) 适宜的微波改性条件可有效激发精炼废渣中有益成分的活性与催化能力,促进并提升吸附剂的化学吸附效果。此外,微波具有非热效应,改性过程中使吸附剂内大尺寸的团聚体逐渐破碎、细化和分散,增加吸附剂比表面积,再次提升吸附剂与烟气的有效接触面积以及反应效果。

3) 在本试验条件下,当粉煤灰与电石渣质量比1:1,精炼废渣微波改性功率200 W、改性时间30 min,改性后的精炼废渣按粉煤灰与电石渣总量的50%进行配加与混匀后再压制成型,所制备吸附剂效果较好,此时吸附剂的脱硫效率可达97.9%、脱硝效率可达93.0%。

参考文献:

- [1] 吴海涛. 烧结烟气脱硫存在的问题及源头控制的设想[J]. 中国冶金, 2011(11):9-11.
- [2] 闫伯骏,邢奕,路培,等. 钢铁行业烧结烟气多污染物协同净化技术研究进展[J]. 工程科学学报, 2018,40(7):767-775.
- [3] 杨光,张淑会,杨艳双. 烧结烟气中气态污染物的减排技术现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2021(1):45-56.
- [4] 曹新龙,王世磊,李运姣,等. 天然低品位锰矿烟气脱硫脱硝一体化研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):76-81.
- [5] 梁磊. 烧结烟气低温SCR脱硝催化剂的制备及试验研究[J]. 烧结球团, 2021,46(3):86-92.
- [6] 魏淑娟,王爽,周然. 我国烧结烟气脱硫现状及脱硝技术研究[J]. 环境工程, 2014,32(2):95-97.

(下转第129页)

- [7] López J, Gibert O, Cortina J L. Integration of membrane technologies to enhance the sustainability in the treatment of metal-containing acidic liquid wastes. An overview[J]. Separation and Purification Technology, 2021,265:118485.
- [8] 朱秋华,褚仁雪,张 蓉,等.膜分离技术处理紫金某铜矿含铜酸性废水[J].有色冶金设计与研究,2011,32(2):45-47.
- [9] 张旭东,徐晓军.铜矿山含铜酸性废水微电解处理方法的研究[J].云南冶金,2012,41(1):61-65.
- [10] 孙彬彬,张兴勇,韩云亮,等. Sb^{3+} -OH⁻体系中锌粉置换锡的动力学[J].湿法冶金,2019,38(5):385-390.
- [11] Karavasteva M. The effect of magnesium and zinc on indium cementation kinetics and deposit morphology in the presence of and without nonylphenylpolyethylene glycol[J]. Hydrometallurgy, 2014,150:47-51.
- [12] 靳朝辉.离子交换动力学研究[D].天津:天津大学化工学院,2004.

引用本文:李 懋,曾 娟,李 立.湖南某含铜酸性废水资源化处理实验研究[J].矿冶工程,2023,43(2):125-129.

(上接第117页)

- [7] 范晓慧,姚佳文,甘 敏,等.活性炭净化烧结烟气过程的性能演变规律[J].矿冶工程,2019,39(6):70-74.
- [8] 易正明,覃佳卓,邓植丹,等.烧结加湿燃烧对NO_x排放影响的研究[J].矿冶工程,2020,40(4):84-87.
- [9] 于先坤.冶金固废资源化利用现状及发展[J].金属矿山,2015,44(2):177-180.
- [10] 罗 羊,唐朝波,陈永明,等.含铅固废协同冶炼过程PbO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃-ZnO五元渣系相平衡研究[J].矿冶工程,2020,40(1):88-91.
- [11] 陈泉源,柳欢欢.钢铁工业固体废弃物资源化途径[J].矿冶工程,2007,27(3):49-56.
- [12] 袁宏涛.钢渣用于烧结烟气脱硫的热力学及动力学研究[D].唐山:华北理工大学冶金与能源学院,2016.
- [13] ZHANG J H, HE Z J, TIAN C, et al. Preparation the porous ceramic for flue gas adsorption by microwave treatment of industrial waste[J]. Journal of the Ceramic Society Japan, 2020,128(7):404-409.

引用本文:陈文书,胡国健,张军红.以工业废渣为原料制备烧结烟气吸附剂及其性能研究[J].矿冶工程,2023,43(2):114-117.

(上接第124页)

- [36] ZHU X, NIU Z, LI W, et al. A novel process for recovery of aluminum, iron, vanadium, scandium, titanium and silicon from red mud[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020,8(2):11-21.
- [37] 袁承业.有机萃取剂的研究(II) N-208对铀离子的萃取性能[J].原子能科学技术,1962,4(3):191-196.
- [38] 张乐华,庄海兴,谷万成,等.从煤灰的浸出浆体中萃取铀与从萃余浆体中沉淀铀[J].铀矿冶,1982(3):18-24.
- [39] 邹小平,张邦胜,张 磊,等.酸性加压浸出液中铀的萃取分离[J].中国资源综合利用,2014,32(4):13-16.
- [40] 肖朝龙,肖连生,龚柏凡.采用N235从镍钼矿盐酸浸出液中萃取铀的研究[J].中国铝业,2011,35(2):7-11.
- [41] 朱 薇,肖连生,肖 超,等.N235萃取镍钼矿硫酸浸出液中铀的研究[J].稀有金属与硬质合金,2010,38(1):5-9.
- [42] 周新文,刘东新,唐丽霞. Alamine304-1从酸性废水中萃取铀的研究[J].中国铝业,2007,31(5):45-47.
- [43] Parhi P K, Park K H, Kim H I, et al. Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I[J]. Hydrometallurgy, 2011,105(3-4):195-200.
- [44] 张永明,牛玉清,支梅峰,等.铀反萃取界面污染物成因分析及消除研究[J].铀矿冶,2020,39(2):87-91.
- [45] LIU X, LIANG J, XU J. Simplified chinese TRPO process to extract and recover transuranium elements from high level liquid waste[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2004,22(2):163-173.
- [46] Iatsenko N G, Palant A A, Petrova V A. Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors[J]. Hydrometallurgy, 2001,60(1):1-5.
- [47] An J W, Lee Y H, Kim S J, et al. Production of high purity molybdenum compounds from a Cu-Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 1: Laboratory studies [J]. Minerals Engineering, 2009,22(12):1020-1025.
- [48] Mahandra H, Singh R, Gupta B. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of molybdenum from spent hydrodesulfurization catalyst using Cyphos IL 104[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018,65:213-223.
- [49] Zhu Z, Tulpatowicz K, Pranolo Y, et al. Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101[J]. Hydrometallurgy, 2015,154:72-77.
- [50] Singh R, Mahandra H, Gupta B. Optimization of a solvent extraction route for the recovery of Mo from petroleum refinery spent catalyst using Cyphos IL102[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2018(1):1-19.
- [51] Shakib B, Torab-Mostaedi M, Outokesh M, et al. Direct extraction of Mo(VI) from sulfate solution by synergistic extractants in the rotation column[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020,28(2):445-455.
- [52] Marie C, Vanel V, Watanabe S, et al. Behavior of molybdenum(VI) in {DMDOHEMA-HDEHP/nitric acid} liquid-liquid extraction systems[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2016,34(5):407-421.
- [53] ZHANG H, HUA J, LIU Z, et al. Improving the separation of molybdenum from iron in acidic sulfate solutions due to the antagonistic effect[J]. Hydrometallurgy, 2019,186:187-191.
- [54] ZENG L, YANG T, YI X, et al. Separation of molybdenum and tungsten from iron in hydrochloric-phosphoric acid solutions using solvent extraction with TBP and P507[J]. Hydrometallurgy, 2020,198:105500.

引用本文:李 飞,彭苗苗,胡智怡,等.酸溶液中溶剂萃取法分离钼(VI)/铁(III)的研究进展[J].矿冶工程,2023,43(2):118-124.