

高硫废渣催化热解高效脱硫工艺及机理研究^①

陈浩¹, 王振坤², 朱军强^{3,4}, 周林¹, 李伟奇^{3,4}, 王忠兵^{1,3,4}, 胡文静^{3,4}, 玉增蒙^{3,4}, 周朝锋¹

(1.江西东江环保技术有限公司,江西丰城 331100; 2.中南大学湘雅二医院,湖南长沙 410012; 3.东江环保股份有限公司,广东深圳 518057; 4.广东省危险废液资源化与深度处理技术研发企业重点实验室,广东深圳 518057)

摘要: 对高硫废渣开展了催化热解脱硫研究。结果表明,以 Fe_2O_3 为固硫剂,在热解温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、热解时间 90 min 、固硫剂与废渣质量比 $1.5:1$ 条件下,总硫去除率为 85% 左右;废渣中易挥发性含硫复杂有机物转化成稳定的无机物,其中无定形硫可转化为纯度大于 95% 的晶型硫;废渣热解脱硫后尾渣中残留物主要成分为硫酸钠、炭黑等无机盐;外排废气中主要成分为 CH_4 、 C_2H_4 等简单分子有机物,以及少量的 CO 、 SO_2 、 CO_2 、 HCl 等无机化合物。热解脱硫过程主要分为 4 个阶段:① 非晶单质硫首先发生气化,并发生晶化反应;② 被有机物附着具有相对更稳定结构的单质硫与有机相的羟基或羧基键发生断裂,硫向外扩散溢出至大气中;③ 含硫有机相在亚甲基、次甲基位发生脱基团反应,生成 HCl 、 H_2S 和炭黑,并被固硫剂吸附转化为硫酸盐;④ 脱基团后造成氮杂环烃之间碳碳键不稳定,断裂成 CH_4 、 C_2H_4 等小分子有机物,以及炭黑和少量 H_2 、 $\text{C}-\text{N}/\text{C}-\text{NH}_x$ 键断裂成 NO_x/NH_3 、 $\text{C}-\text{S}/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 键断裂成 H_2S 、 SO_2 , 被固硫剂吸附并转化为硫酸盐。

关键词: 高硫废渣; 催化热解; 脱硫; 固硫剂; 无害化; 有机硫; 硫酸盐

中图分类号: X788

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.027

文章编号: 0253-6099(2024)02-0112-07

Mechanism of Efficient Desulfurization Process by Catalytic Pyrolysis for High Sulfur Waste Residue

CHEN Hao¹, WANG Zhenkun², ZHU Junqiang^{3,4}, ZHOU Lin¹, LI Weiqi^{3,4}, WANG Zhongbing^{1,3,4},
HU Wenjing^{3,4}, YU Zengmeng^{3,4}, ZHOU Chaofeng¹

(1. Jiangxi Dongjiang Environmental Protection Technology Co Ltd, Fengcheng 331100, Jiangxi, China; 2. The Second Xiangya Hospital of Central South University, Changsha 410012, Hunan, China; 3. Dongjiang Environmental Co Ltd, Shenzhen 518057, Guangdong, China; 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Hazardous Liquid Waste Reclamation and Advanced Treatment Technology Research and Development Enterprise, Shenzhen 518057, Guangdong, China)

Abstract: Based on the studies of catalytic pyrolysis for high-sulfur waste residue (HSWR), it is found that after 90 min pyrolysis at a temperature of $600\text{ }^\circ\text{C}$, with Fe_2O_3 as a sulfur fixation agent in a mass ratio of $1.5:1$ with HSWR, the total desulfurization rate can be around 85% . The volatile sulfur-containing complex organic matter in HSWR could be transformed into stable inorganic matter, among which the amorphous sulfur could be transformed into crystalline sulfur with purity over 95% . In the residue left after pyrolysis process for desulfurization, the main components include inorganic salts such as sodium sulfate and carbon black. The exhaust gas is mainly composed of simple molecular organics such as CH_4 and C_2H_4 , and a small amount of inorganic compounds such as CO , SO_2 , CO_2 and HCl . The pyrolysis process for desulfurization consists of four stages: firstly, the amorphous elemental sulfur is vaporized and then crystallized to form crystal sulfur; secondly, as for the elemental sulfur with attachment of organic matter and in a relatively more stable structure, its bond with the hydroxyl or carboxyl of organic phase is broken, leading to sulfur emitted into the atmosphere; at the third stage, the sulfur-containing organic phase is deactivated at the methylene and submethyl sites to form HCl , H_2S and carbon black, which are then adsorbed by sulfur-fixation agent and converted into sulfate; at the fourth stage, the carbon-carbon bond between nitrogen heterocyclic hydrocarbons becomes unstable after

① 收稿日期: 2023-10-29

基金项目: 广东省科技计划项目(2018B030323016)

作者简介: 陈浩(1987—),男,湖南益阳人,工程师,主要从事重金属废渣资源化及危险废物固化稳定化研究。E-mail: aiolos@dongjiang.com.cn

通信作者: 王振坤(1986—),男,湖南邵阳人,硕士,工程师,主要从事重金属生物毒性研究。E-mail: wangzhenkun@csu.edu.cn

grouping, and is broken into small organic molecules such as CH_4 and C_2H_4 , as well as carbon black and a trace of H_2 . Meanwhile, $\text{C}-\text{N}/\text{C}-\text{NH}_x$ bonds are broken into NO_x/NH_3 , and $\text{C}-\text{S}/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ bonds are broken into H_2S and SO_2 , which are then adsorbed by sulfur fixation agents and converted into sulfate.

Key words: high-sulfur waste residue (HSWR); catalytic pyrolysis, desulfurization; sulfur fixation agent; harmless; organic sulfur; sulfate

精细化工是当今化学工业中最具活力的新兴领域之一,是新材料的重要组成部分^[1]。化工行业规模的快速增长,伴随着大量废物的产生和排放,高硫废渣(HSWR)就是典型的伴生废物之一^[2-4]。高硫废渣具有来源广、形态多样、硫含量高^[5]、热值高、pH值低^[6]、有毒^[7-9]等特点,目前处理此类废物的主要方法是焚烧炉处理^[10-12],但由于高温焚烧处置过程中易产生酸性气体(二氧化硫、三氧化硫、氮氧化物、氯化氢等),极易造成大气环境二次污染^[13-15]。此外,焚烧过程中对焚烧炉及配套设备腐蚀严重,缩短高温焚烧处理装备寿命^[16-17]。目前此类废物大量堆积,始终无法实现规模化处理,亟须寻找高硫废渣处置技术的突破口^[18-20]。

本文以典型精细化工行业产生的高硫废渣为研究对象,以废渣中硫的无害化脱除为考核目标,提出催化热解脱硫无害化处置技术,重点考察各影响因素对脱硫效果的影响,建立热解脱硫无害化处理热解机理模型,可为高硫废渣的清洁无害化处理提供新的工艺路线和理论基础。

1 实验原料及方法

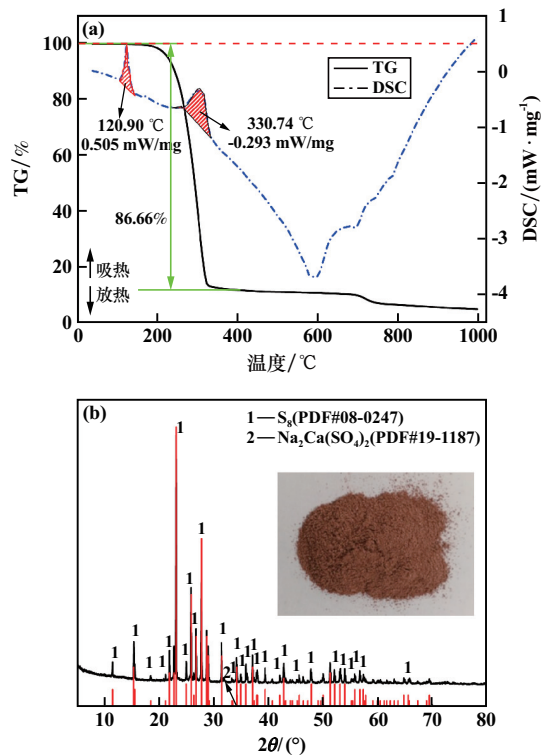
1.1 实验原料

实验原料取自某固体废物处置公司收集的来自某农药生产企业产生的废渣,热值为 12.54 kJ/g,主要组成元素为铁、钠、钙、硫及氯等(见表 1)。高硫废渣 TG-DSC 分析及 XRD 图谱^[5]见图 1。该类高硫渣中硫主要以 3 种形态存在:无定形聚集态硫、含硫无机盐如硫酸盐、含巯基和甲基巯基的氮杂环有机化合物,且在高温下表现出明显的热不稳定性。

表 1 高硫废渣原料主要化学元素组成(质量分数) %

Ca	Fe	Mg	Na	S	Cl
0.010	0.075	0.021	1.051	82.372	5.62
Si	P	Ca	Cd	Cu	K
0.009	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005

主要药剂包括氧化钙、氧化锌、氧化铁、锌粉、铜粉、铁粉,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;主要仪器设备为气氛管式炉(合肥科晶 OTF-1200X)。



(a) TG-DSC 图; (b) XRD 图谱

图 1 高硫废渣 TG-DSC 图和 XRD 图谱

1.2 实验方法

将高硫渣原料按照表 2 实验方案配料,并在玛瑙研钵研磨混合均匀。然后将混合物料装入刚玉坩埚(内径 30 mm, 外径 35 mm, 高度 37 mm)中置于气氛管式炉,以相应的升温速率升至实验温度并恒温一段时间。为杜绝氧气的影响,整个反应在氩气气氛下进行,氩气气体流量 50 mL/min。反应结束后继续通入氩气至炉内温度降至室温取出,并对焙烧样品进行预处理后进行相应分析。

1.3 分析方法

采用 Netzsch ST449F3 型热分析仪(TG-DSC)分析样品的热行为特征。采用 X 射线衍射仪分析烧样品的相演变和结构特征^[21]。利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析样品尾气。利用 ICP-AES 定量分析热解渣中总硫残留量以及废渣全元素^[22],采用 EA 定量分析废渣中主要元素。样品中元素含量按式(1)计算。

表2 高硫废渣热解脱硫实验反应条件

编号	原料/g	热解温度/℃	保温时间/min	固硫剂种类	配料比(固硫剂:废渣)
A1	5	200	60	无	/
A2	5	300	60	无	/
A3	5	400	60	无	/
A4	5	500	60	无	/
A5	5	600	60	无	/
A6	5	700	60	无	/
B1	5	600	10	无	/
B2	5	600	20	无	/
B3	5	600	30	无	/
B4	5	600	60	无	/
B5	5	600	90	无	/
B6	5	600	120	无	/
C1	5+5=10	600	90	CaO	1:1
C2	5+5=10	600	90	Zn粉	1:1
C3	5+5=10	600	90	Fe ₂ O ₃	1:1
C4	5+5=10	600	90	Fe粉	1:1
C5	5+5=10	600	90	ZnO	1:1
C6	5+5=10	600	90	Cu粉	1:1
D1	5	600	90		0.5:1
D2	5	600	90		1:1
D3	5	600	90	CaO或Fe ₂ O ₃	1.5:1
D4	5	600	90		2:1
D5	5	600	90		2.5:1

$$\varepsilon = \frac{C \times V \times 10^{-3}}{G} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ε 为样品中元素含量,%; C 为测试液体定容体积,mL; V 为测试元素浓度,mg/L; G 为样品质量,g。

2 实验结果与讨论

2.1 高硫废渣催化热解工艺研究

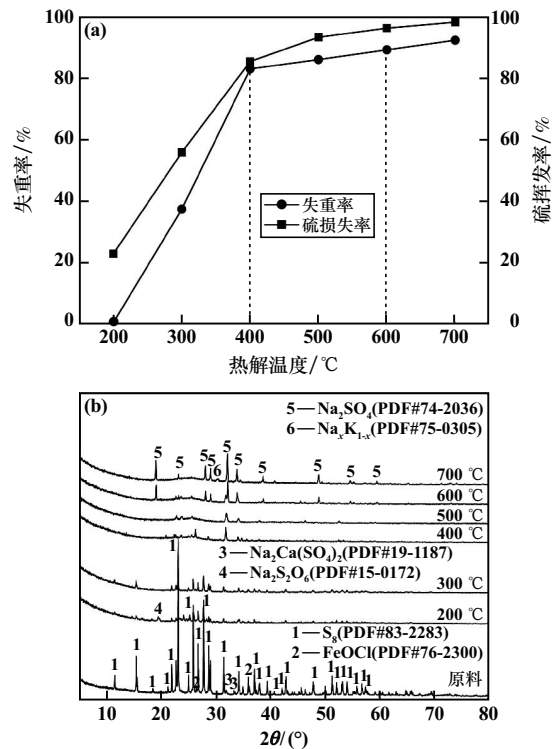
以高硫废渣为原料,以硫挥发率和尾气中二氧化硫排放浓度为考核指标,考察热解温度、保温时间、升温速率、固硫剂用量等因素的影响。

2.1.1 热解温度实验

温度是影响硫挥发和有机物热解的关键因素。根据表2中A组实验条件,进行热解温度实验,结果见图2。首先随着温度升高,硫挥发率快速升高,在400℃时硫挥发率可达到85.58%;400℃之后,硫挥发率上升趋势变缓,600℃达到96.45%,700℃达到98.39%。随着温度升高,对应单质硫的峰快速减弱,400℃时,出现对应硫酸钠的新峰,且随着温度升高,该峰峰强迅速增强,在700℃时,就只有硫酸钠对应的峰了。

综合图2(a)、(b)可知,400℃前,主要是无机类的单质硫挥发,但从400℃开始,有机类硫物质开始热解,释放的硫氧基团与金属离子形成硫酸盐滞留在尾渣中,这也解释了样品在400℃后的失重率开始变缓

的原因。因此,为确保高硫废渣中有机物的热解效率,热解温度控制在600℃较适宜。



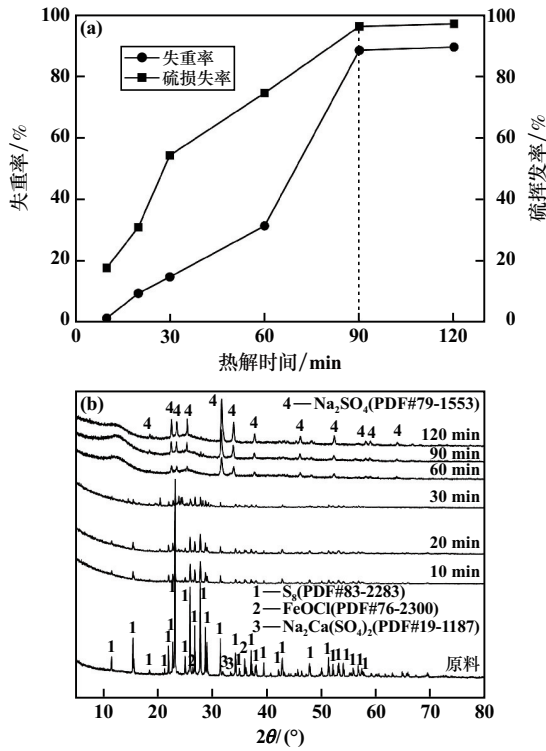
(a) 样品失重率和硫挥发率; (b) 样品 XRD 图谱
图2 热解温度对高硫废渣中硫的影响

2.1.2 热解时间实验

确定热解温度600℃,根据表2中B组实验条件,进行热解保温时间实验,结果见图3。保温时间对硫挥发率的影响非常明显。保温10min,硫挥发率仅17.74%;90min后达到96.35%;继续延长保温时间至120min,硫挥发率增加不明显,表明保温90min后,废渣中的无机硫和有机硫基本热解和气化。保温10min后,对应硫的特征峰已明显变弱;到60min时,该峰已基本消失,出现对应硫酸钠的峰;且随着保温时间延长,对应硫酸钠的峰强增强,峰型变得尖锐,表明高硫废渣在热解过程中不断产生硫酸钠物相,且该物质的含量随保温时间延长而增加,晶型也变得更好。综上分析,在600℃热解温度下,控制保温时间90min较适宜。

2.1.3 固硫剂种类及用量实验

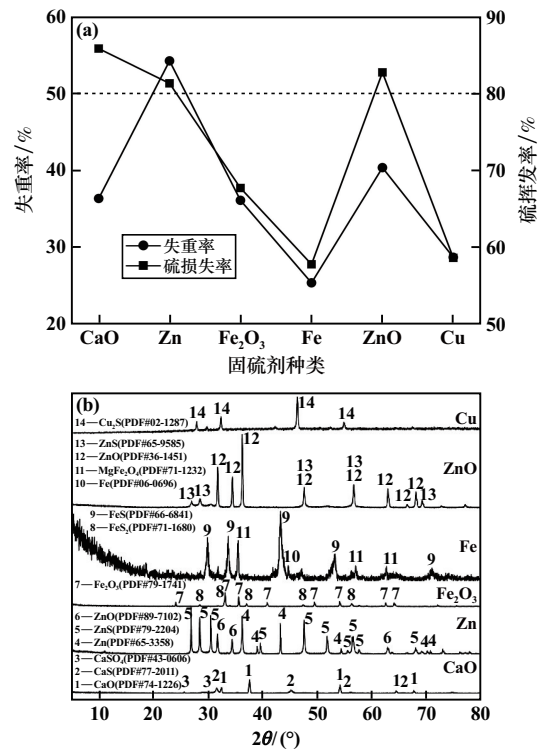
根据前面的单因素实验结果可知,在600℃、保温90min条件,高硫废渣中硫挥发率可达到97%以上。但高挥发率意味着进入烟尘的硫增加,为确保尾气达标排放,需尽量减少不凝含硫物的产生和排放。高硫废渣在无氧条件下进行热解,单质硫不会被氧化为二氧化硫,只有有机含硫基团热解产生一定量的硫化氢和二氧化硫。因此,在热解过程中,需添加一定的固硫



(a) 样品失重率和硫挥发率; (b) 样品 XRD 图谱

图 3 热解时间对高硫废渣中硫的影响

应趋势, 选取 CaO 或 Fe_2O_3 作为添加剂较佳。



(a) 样品失重率和硫挥发率; (b) 样品 XRD 图谱

图 4 固硫剂种类对高硫废渣中硫的影响

剂对这类不凝气体进行吸收。

将不同类型添加剂与高硫废渣分别按 1:1 配比混合磨匀(见表 2 中 C 组实验), 升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 90 min, 固硫剂种类实验结果见图 4。从图 4(a) 可以看出, 利用 CaO 、 Zn 粉、 Fe_2O_3 、 Fe 粉、 ZnO 、 Cu 粉为添加剂时, 总硫挥发率分别为 85.87%、81.34%、67.73%、57.78%、82.77%、58.63%, 较无添加剂样品的硫挥发率均有降低, 其中 Fe 粉作为添加剂的硫挥发率最低。根据热力学计算, 理论上 Zn 粉作为添加剂的效果最佳, 但实际上硫挥发率仍有 81.34%。其原因与锌或产物的挥发有关。添加 Zn 粉的样品失重率超过 50%, 表明必然有部分 Zn 粉或产物硫化锌挥发。而且, 实验中发现, 达到一定温度后, Zn 粉与高硫渣会在短时间内剧烈反应产生大量的烟尘, 根据 XRD 分析结果(见图 5), 烟尘冷凝物主要为硫化锌和硫, 这些烟尘短时间内大量挥发和冷凝易造成堵管, 不宜作为添加剂。从图 4(b) 可以看出, 高硫渣中加入各添加剂后的物相变化为: ① CaO 产物: CaS 、 CaSO_4 和 CaO ; ② Zn 粉产物: Zn 、 ZnS 、 ZnO (可能吸附渣中有机物氧); ③ Fe_2O_3 产物: Fe_2O_3 、 FeS_2 ; ④ Fe 粉产物: Fe 、 FeS_2 、 MgFe_2O_4 ; ⑤ ZnO 产物: ZnO 、 ZnS ; ⑥ Cu 产物: Cu_2S 。可见, 各添加剂的主要产物均为金属硫化物, 这与热解气氛有关。结合 XRD 结果和综合效率, 和对硫、二氧化硫、硫化氢的反

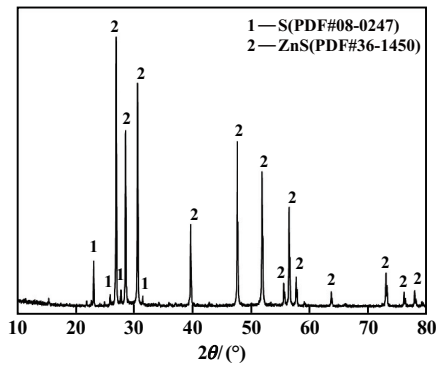


图 5 Zn 粉作为固硫剂时产生的烟尘冷凝物 XRD 图谱

确定 CaO 或 Fe_2O_3 为固硫剂, 根据表 2 中 D 组实验方案, 分别将 CaO 或 Fe_2O_3 与高硫渣混料后在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 90 min, 实验结果见图 6。可以看出, 以 CaO 为固硫剂时, 由于 CaO 属于不易挥发物, 随着添加量增加, 混合原料中挥发物成分的理论占比逐渐降低, 从配料比 0.5:1 时的 66.67% 降至配料比 2.5:1 时的 28.57%。混合原料经高温热解后, 配料比 0.5:1 样品的失重率为 54.6%, 相应的硫挥发率为 96.93%; 而配料比 2.5:1 样品的失重率为 15.43%, 相应的硫挥发率为 58.31%。可见, 原料中硫挥发率随 CaO 添加量增加明显降低, CaO 起到明显的固硫作用。因此, 从固硫效果而言, 增

大 CaO 添加量,有利于降低硫的挥发,但却会增加尾渣质量,不利于后续尾渣处置。综合硫挥发效果和尾渣质量变化,选取配料比 1.5:1 比较适合,该条件下硫挥发率为 70.25%。

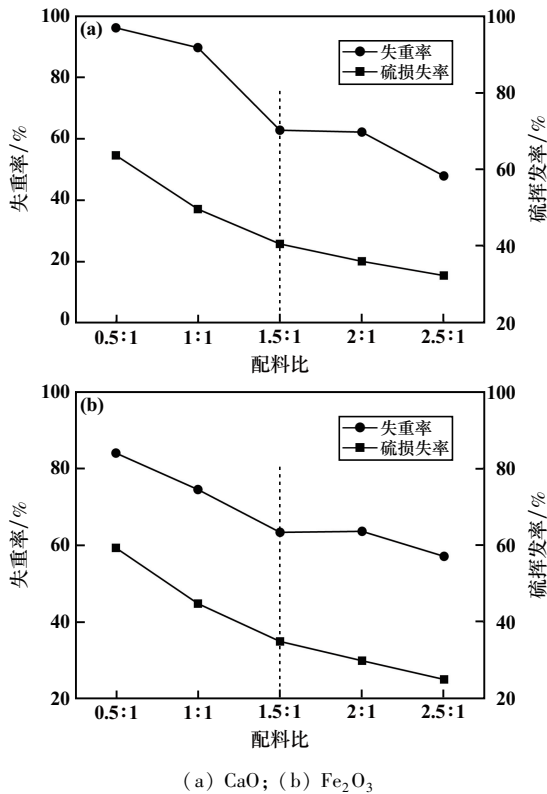


图6 添加剂配比对高硫渣中硫去除效果的影响

以 Fe₂O₃ 为固硫剂时,硫挥发率随着 Fe₂O₃ 用量增加而持续降低,表明增大 Fe₂O₃ 用量有利于抑制硫的挥发。配料比 0.5:1、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1 对应的硫挥发率分别为 83.83%、74.39%、63.3%、63.54%、57.07%。可见,添加比例小于 1.5:1 时,硫挥发率降幅明显,继续提高配料比,虽然硫挥发率仍降低,但降幅明显缩小,而与此同时会使尾渣质量增多,不利于尾渣后续处理。因此,控制配料比 1.5:1 较佳。

2.1.4 高硫废渣催化热解综合实验

通过上述研究,得到高硫废渣催化热解无害化处理的适宜工艺条件为:以 Fe₂O₃ 为添加剂,控制配料比为 1.5:1,热解温度为 600 °C,热解时间为 90 min。在此优化条件下,以同一批次高硫废渣为原料进行热解实验,热解前后渣相中主要成分变化见图 7。可以看出,在该工艺参数下,硫综合去除率 85% 左右,总硫、有机碳含量明显降低,而总碳、氟化物和硫酸盐含量明显升高。其原因是渣中有机碳热解后发生碳化现象;氟化物含量明显升高,说明热解过程中含氟化合物没

有发生气化,而是始终滞留在渣相中。

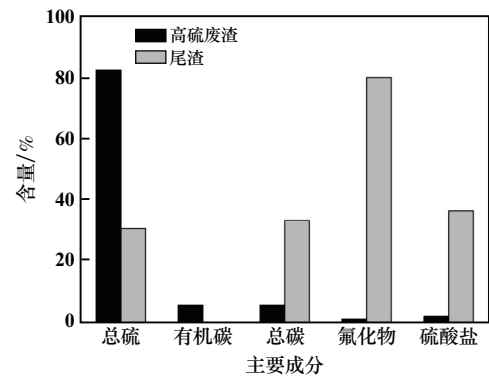


图7 优化条件下高硫废渣热解前后渣相中主要成分含量

2.2 热解产物矿物学特征研究

2.2.1 废渣

由图 1 可知,原料硫主要赋存物相为无定形聚集态硫、含硫无机盐如硫酸盐、含巯基和甲基巯基的氮杂环有机化合物。经高温热解后,尾渣中赋存的物相只有硫酸钠等含硫无机盐,见图 8。热解后物相发生了明显变化,表明滞留在渣中的硫基本以稳定态的硫酸盐形式存在。

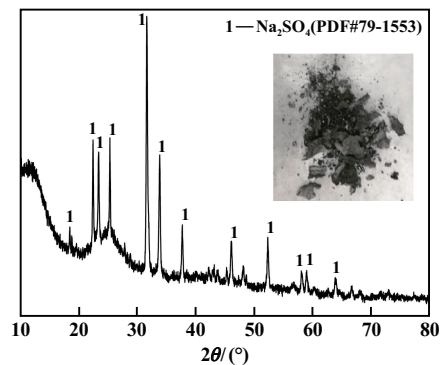


图8 热解产物的 XRD 图谱

2.2.2 废气冷凝物物化特性

对收集的废气冷凝物进行 XRD 分析和元素分析,结果见图 9。冷凝物中只有单质硫单一物相。与原料相比,其外观颜色比原料淡,有明显的金属光泽,纯度达到 95%,可作为二次硫资源利用。

2.2.3 尾气中主要成分

利用烟气分析仪对热解气态产物进行在线分析,结果见图 10。可以看出,外排废气中除了二氧化硫、硫化氢等考核污染物因子外,主要成分为甲烷等短链有机物和一氧化碳,以及少量氢气。而且各污染物基本从 500 °C 开始出现,在 600 °C 时达到最高,表明热解反应中有机物热解的高峰期在 600 °C 左右,此时, C₂H₄ 浓度为 1.0mole%、CO 浓度为 0.022 mole%。这

也证明了前面条件实验中将热解温度设定为 600 ℃ 是正确的。通过 GC-MS 对外排废气进一步分析可知(见图 11), 烟气中主要以甲烷为主, 浓度为 0.73%。

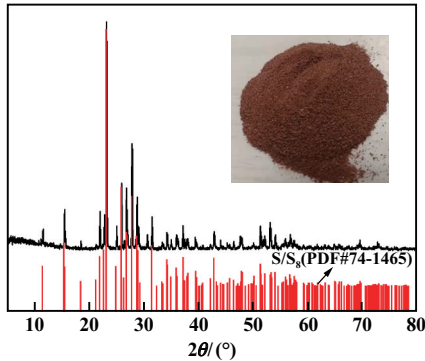


图 9 废气冷凝物外貌及 XRD 图谱

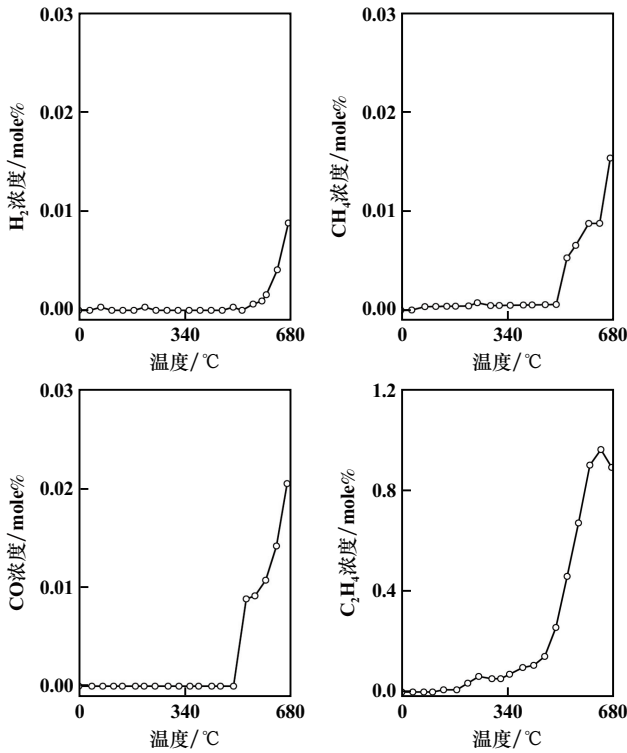


图 10 气态热解产物(H₂、CH₄、CO 和 C₂H₄) 的浓度分布

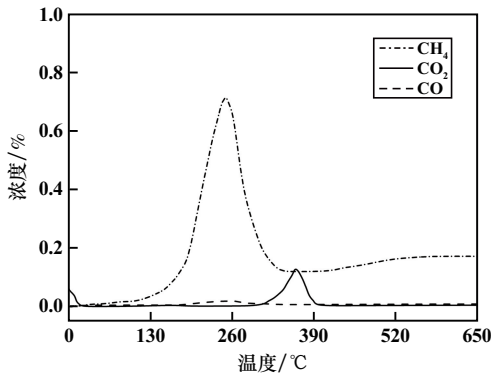


图 11 外排尾气 GC-MS 分析结果

2.3 热解机理推测

综合上述研究, 推测热解过程中硫的主要反应历程分为 4 个阶段: ① 硫气化所需温度较低, 150~200 ℃ 时, 表面未被有机物附着的非晶单质态硫首先发生气化, 在此过程中, 硫的非晶结构发生晶化, 形成八原子环结构的晶体硫(S₈); ② 被有机物附着的单质硫具有相对稳定的结构, 温度继续升高时, 硫与有机相的羟基或羧基键发生断裂, 硫向外扩散溢出至大气中; ③ 含硫有机相在亚甲基、次甲基位发生脱基团反应, 生成 H₂S 和炭黑; ④ 脱基团后造成氮杂环烃缺之间 C=C/C—C/N/C—NH_x/C—SO₃H 键不稳定, C=C/C—C 键断裂成 CH₄、C₂H₄ 等小分子有机物, 以及炭黑和少量 H₂, C—N/C—NH_x 键断裂成 NO_x/NH₃, C—S/C—SO₃H 键断裂成 H₂S、SO₂ 等。其机理见图 12。

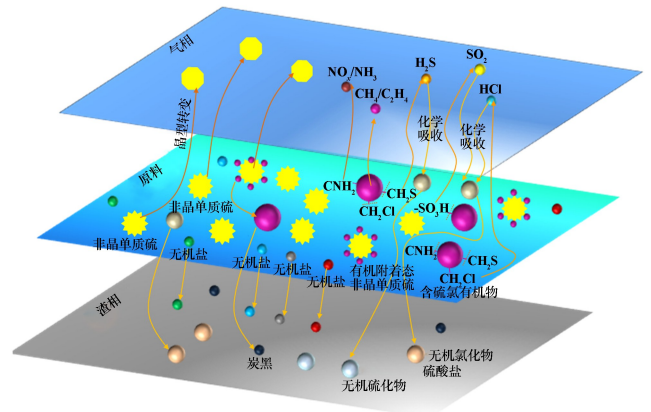


图 12 高硫渣热解机理示意

3 结 论

1) 热解脱硫的优化工艺参数为: 热解温度 600 ℃, 热解时间 90 min, 以 Fe₂O₃ 为固硫剂, 添加剂与高硫废渣质量比为 1.5:1, 此时硫去除率 85% 左右; 废渣中易挥发性含硫复杂有机物转化成稳定的无机物, 其中无定形硫转化成纯度 95% 以上的晶型硫, 可作为二次资源利用。

2) 高硫废渣经热解脱硫后尾渣中残留主要成分为硫酸钠等无机盐; 外排废气中主要成分为 CH₄、C₂H₄ 等简单分子有机物, 以及少量的 CO、SO₂、CO₂、HCl 等无机化合物。

3) 高硫渣热解脱硫机理主要分为 4 个阶段: ① 表面未被有机物附着的非晶单质态硫首先发生气化, 并发生晶化反应, 形成八原子环结构的晶体硫(S₈); ② 被有机物附着具有相对更稳定结构的单质硫与有机相的羟基或羧基键发生断裂, 硫向外扩散溢出

至大气中;③含硫氯有机相在亚甲基、次甲基位发生脱基团反应,生成HCl、H₂S和炭黑;④脱基团后造成氮杂环烃缺之间碳碳键不稳定,断裂成CH₄、C₂H₄等小分子有机物,以及炭黑和少量H₂,C—N/C—NH_x键断裂成NO_x/NH₃,C—S/C—SO₃H键断裂成H₂S、SO₂,被固硫剂吸附并转化为硫酸盐。

参考文献:

- [1] Vázquez-Céspedes S, Betori R C, Cismesia M A, et al. Heterogeneous catalysis for cross-coupling reactions: an underutilized powerful and sustainable tool in the fine chemical industry? [J]. *Organic Process Research & Development*, 2021,25(4):740-753.
- [2] ZHANG J, LV J, KAI D, et al. Facile and green synthesis of novel porous g-C₃N₄/Ag₃PO₄ composite with enhanced visible light photocatalysis[J]. *Ceramics International*, 2017,43(1):1522-1529.
- [3] 杨忠红. 浅析我国精细化工的总现状与发展趋势[J]. *广东化工*, 2016,43(24):96-97.
- [4] 陈家铭,黄秀琼. 我国精细化工的发展现状与趋势概述[J]. *广东蚕业*, 2018,52(1):137-141.
- [5] WANG Z, JIE F, LI W, et al. Investigation of the occurrence characteristics of organic components in high-sulfur waste residues (HSWR) [J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022,10:978559.
- [6] 王学海,方向晨,刘忠生. 催化还原二氧化硫为单质硫的研究进展[J]. *化工进展*, 2010(7):1209-1214.
- [7] ZHAO Y, ZHUANG X, Ahmad S, et al. Biotreatment of high-salinity wastewater: current methods and future directions[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2020,36(3):37.
- [8] Tceab C, Asab C. Highly efficient as-synthesized and oxidized multi-walled carbon nanotubes for copper(II) and zinc(II) ion adsorption in a batch and fixed-bed process[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021,15:2848-2872.
- [9] 马魁堂,冯 续. 脱氯剂的选型及工业应用[J]. *工业催化*, 2002(5):20-22.
- [10] Egbosiuba T C, Abdulkareem A S, Kovo A S, et al. Enhanced adsorption of As(V) and Mn(VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chemosphere*, 2020,254:126780.
- [11] 康泽双,田野,刘中凯,等. 赤泥用于烟气湿法脱硫技术研究及工业试验[J]. *矿冶工程*, 2023,43(3):110-114.
- [12] 谢 蕾,宋文强,邢张溪,等. 低品位含金硫酸渣氯化焙烧浸出工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2022,42(5):119-123.
- [13] Tanaka Y, ZHANG Q, Saito F. Mechanochemical dechlorination of chlorinated compounds[J]. *Journal of Materials ence*, 2004,39(16-17):5497-5501.
- [14] 解庆范,陈楷翰,郑志福,等. 高能球磨还原法对废水中邻氯苯酚的脱氯研究[J]. *工业用水与废水*, 2009,40(3):30-32.
- [15] 周 虹,陈洪龄. 机械化学法降解2,4,6-三氯苯酚[J]. *环境科学与技术*, 2008,31(1):100-102.
- [16] LIU Z, WANG G, LI P, et al. Investigation on combustion of high-sulfur coal catalyzed with industrial waste slags[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019,92(3):621-629.
- [17] 邹廷信,聂 程,毛拥军. 某进口软锰矿还原焙烧,浸出实验研究[J]. *矿冶工程*, 2022(3):42-46.
- [18] Raymundo-PiEro E, Cazorla-Amorós D, Lecea S M D, et al. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the SO₂ oxidation step[J]. *Carbon*, 2000,38(3):335-344.
- [19] Mentzen B F, Bergeret G, Emerich H, et al. Reactive intermediates of the reduction of SO₂ on activated carbon[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2010,16(10):824-830.
- [20] Bejarano C A, Jia C Q, Chung K H. A study on carbothermal reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur using oilsands fluid coke[J]. *Environmental ence & Technology*, 2001,35(4):800-804.
- [21] WANG Z, LIANG Y, PENG N, et al. The non-isothermal kinetics of zinc ferrite reduction with carbon monoxide[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019,136(5):2157-2164.
- [22] 付海阔,沈恒冠,刘 一,等. 氢氧化镍中间品与硫化镍中间品的联合浸出[J]. *矿冶工程*, 2023,43(1):110-113.
- 引用本文: 陈 浩,王振坤,朱军强,等. 高硫废渣催化热解高效脱硫工艺及机理研究[J]. *矿冶工程*, 2024,44(2):112-118.

关于检测学术不端的公告

为弘扬良好学术风气,保护知识产权,防止抄袭、伪造、篡改、不当署名、一稿多投、一个学术成果多篇发表等学术不端行为,本刊与中国学术期刊(光盘版)电子杂志社合作,由中国学术期刊(光盘版)电子杂志社学术不端文献检测中心对本刊网络版刊登的文章进行系统检测,并按照“《中国学术期刊网络出版总库》删除学术不端文献暂行办法”,对出现以上学术不端行为的文章作出严肃处理。

特此公告!

矿冶工程杂志编辑部

2024年4月