

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.09.009

铁矿烧结过程料层对 SO₂ 的吸附作用机理^{*}

潘 建^{**} 朱德庆 薛子兴 春铁军 阮志勇

(中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙, 410083)

摘 要 铁矿烧结烟气中的 SO₂ 来源于含铁原料和燃料中硫在高温下的分解和氧化, 而烧结混合料对 SO₂ 具有强烈的吸附作用. 本文采用动态法研究了烧结混合料对 SO₂ 的吸附机理和吸附动力学, 结果表明在低碱度和低吸附量时, 表现吸附速度与吸附量呈线性关系, 吸附动力学曲线遵从一级反应动力学方程; 并且在吸附初期, 当混合料碱度越高且 CaO 来源于生石灰时, 均有利于烧结混合料对烟气中 SO₂ 的多相反应吸附.

关键词 铁矿烧结, SO₂, 烟气, 吸附.

钢铁工业是能耗大户, 也是污染大户^[1-2], 我国钢铁工业外排 SO₂ 废气占全国的 7.5%, 居工业行业第 3 位. 钢铁生产系统排放的 SO₂ 约 40%—60% 来自烧结厂^[3-4], 而我国是以烧结矿为高炉主要炉料的国家之一, 2010 年烧结矿产量达到 7.2 亿吨, 居世界第一位. 面对如此大的污染源, 不得不从经济和技术角度寻找适宜的解决办法, 减少烧结过程 SO₂ 总量的排放, 达到清洁生产及环境保护的多重目的. 目前, 对烧结烟气 SO₂ 排放控制主要有以下 3 种方法: 低硫原料配入法、高烟囱稀释排放法以及烟气脱硫法^[5]. 而这 3 种方法中烟气脱硫是最为有效的 SO₂ 减排技术. 烧结过程烟气具有以下特点^[6-8]: 烧结机头部烟气流量大, 一般一吨成品烧结矿为 1500—2500 Nm³·t⁻¹^[8] 或 350000—1600000 m³·h⁻¹; 机头烟气 SO₂ 浓度低, 根据原料和燃料差异而变化, 一般在 1000—3000 mg·m⁻³, 或者更低; 烟气含尘高, 烟气温度高 (150 ℃ 左右). 从而导致烧结烟气净化处理的经济效益较差, 成为烧结脱硫技术发展的主要障碍.

因此, 找出烧结过程 SO₂ 的排放规律, 采取针对性的措施尤为关键. 有学者认为^[9], 烧结烟气中 SO₂ 的排放具有以下规律, 即硫化物、硫酸盐热分解生成 SO₂—烧结料层吸附 SO₂—再分解—SO₂ 解吸附过程不断循环, 直至烧结过程结束. 但并未就烧结料层对 SO₂ 的吸附进行深入研究, 基于此, 本文模拟烧结过程, 对烧结料层 (原始混合料带) 对 SO₂ 吸附作用的机理进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料性能

烧结所用原料化学成分、焦粉工业分析和元素质量分析分别见表 1 和表 2. 含铁原料为 A、B、C、D 粉矿和 E、F 铁精粉, 除 C 粉矿外, 其他都是典型的高铁低硅原料, Fe_(total) 在 62% 以上, SiO₂ 含量小于 4.0%. 含铁原料中 A、B、C、D 粉矿和 E 铁精粉的 S 含量均在 0.05% 以下, 属于低硫原料; 而 F 铁精粉中 S 含量为 0.85%, 属于高硫原料, 所以矿石中硫的析出是烧结烟气中 SO₂ 的重要来源. 所用熔剂包括蛇纹石、白云石、石灰石和生石灰, 其中石灰石和生石灰含硫量高于 0.05%.

烧结用固体燃料为焦粉, 焦粉含硫量为 0.32%, 因此烧结过程中焦粉中硫含量的释放也是烟气中 SO₂ 的主要来源之一. 而由硫的形态分析结果可知, F 铁精粉和焦粉中的硫主要为黄铁矿硫, 占到了各自总含硫量的 90% 左右.

实验所用 SO₂ 标准气体为: 浓度 2947 mg·m⁻³, 气瓶体积 8 L, 压力 (10 ± 0.5) MPa; 所用 N₂ 为: 工业氮气 (普氮 I 类一级, GB 3864-83). 两种气体均由长沙德盛气体有限公司配置提供.

2012 年 11 月 16 日收稿.

^{*} 高等学校博士点新教师基金 (200805331038); 国家自然科学基金 (50274072) 资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: pjcsu@csu.edu.cn.

表 1 原料化学成分分析(%)

Table 1 Chemical composition of the raw materials

矿种	Fe _(total)	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	S	P	烧失量
A	62.30	—	3.59	0.02	0.10	0.033	0.054	5.03
B	63.56	0.41	3.05	0.14	0.081	0.024	0.073	3.20
C	57.61	0.24	5.06	0.092	0.12	0.010	0.043	10.18
D	65.87	0.24	3.76	0.085	0.031	0.006	0.026	0.63
E	68.02	0.58	1.38	0.034	0.085	0.004	0.024	0.64
F	65.30	30.23	3.31	2.17	1.13	0.850	0.056	1.82
蛇纹石	6.25	2.47	37.07	5.44	33.43	0.040	0.025	13.09
白云石	0.96	—	2.05	34.65	16.29	0.021	0.018	45.18
石灰石	0.34	—	1.00	54.08	0.66	0.090	0.003	42.76
生石灰	0.28	—	2.31	73.69	1.53	0.073	0.007	21.49
焦粉	3.02	—	6.98	0.59	0.16	0.320	0.038	83.13
返矿	60.69	6.34	4.00	7.08	1.23	0.010	—	0.005

表 2 焦粉的工业分析和元素质量分析(空气干燥基)(%)

Table 2 Industrial and elemental analysis(Air-dry basis)(%)

试样	水分	灰分	S _(total)	C	H	N	O
焦粉	0.24	16.87	0.32	79.45	1.34	0.70	1.08

1.2 研究方法

1.2.1 吸附实验研究方法

根据实验要求,按照烧结矿 TFe 含量为 58.8%,SiO₂ 含量为 4.4%,MgO 含量为 1.5%,碱度(*R*)为 1.8—2.4,混合料 S 含量为 0.10% 的目标成分进行配料. 混合料水分控制在 8.5%,人工配料混匀后,用圆筒混合机制粒 3 min 得到烧结用混合料.

采用动态法研究烧结用混合料对 SO₂ 的吸附作用,包括吸附特性和吸附动力学,实验装置见图 1.

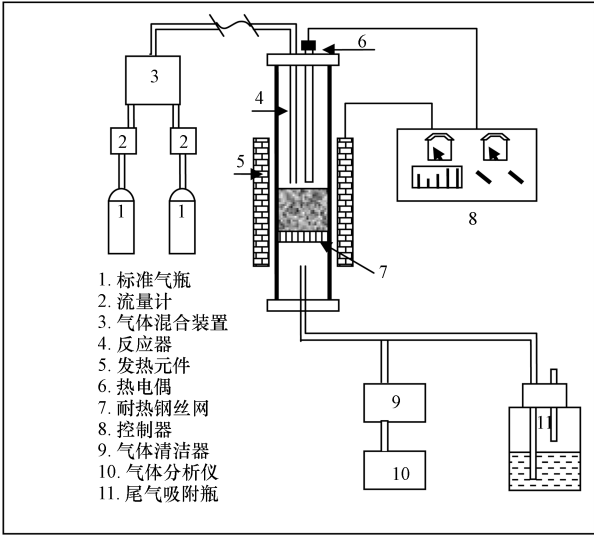


图 1 烧结混合料吸附 SO₂ 研究装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sinter mixture SO₂ adsorption experiment setup

先在反应器底部放置一耐热钢丝网,然后将 50 g 混合料装入装置中,反应器上端气体入口与装有 SO₂ 标准气及 N₂ 的气瓶相连,通过减压阀和流量计控制通入的气体流量为 2.0 L·min⁻¹;混合料和 SO₂ 标准气体温度均为 298 K,反应器下端气体入口与烟气分析仪相连,用烟气分析仪分析通过混合料后的气体中 SO₂ 的浓度,由此与标准气的 SO₂ 浓度对比,计算不同条件下不同时间混合料对 SO₂ 的吸附量.

$$A = \frac{(C_0 - C_t) \times t \times u}{m} \quad (1)$$

其中, A 为 t 时刻混合料对 SO_2 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为标准气 SO_2 浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_t 为反应装置下端出口气体中 SO_2 浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; t 为时间, min ; u 为气体流速, $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; m 为混合料质量, g .

运用 FTIR 傅立叶红外光谱仪(NEXUS670 FT-IR 型)测定烧结混合料吸附 SO_2 前后的红外光谱图, 分析 SO_2 在混合料中吸附变化.

1.2.2 混合料对 SO_2 吸附动力学研究方法

烧结混合料对 SO_2 的作用可简单分为两个过程: 吸附、脱除. 具体为:

- (1) SO_2 气体从气相内部向与混合料接触的界面扩散.
- (2) SO_2 气体被混合料(固体或液体)吸附, 包括吸附和化学反应, 形成中间产物.
- (3) 亚硫酸盐、硫酸盐的热解.
- (4) SO_2 气体从混合料中解吸脱附.
- (5) SO_2 向气相扩散进入下一个吸附、脱除过程.

由于各过程的内部又有各自的作用历程, 各步速度不同, 有些步骤很快可以看成一步. 一般高温时常以界面扩散控制为主, 而常温或低温时则以吸附过程的界面化学反应步骤控制. 多相反应为界面化学反应步骤控制时, 其反应速率与各作用物在接触界面处的浓度(表面浓度或界面浓度)的关系也遵从质量作用定律^[10]. 因此, 一定的固-气反应和一定温度条件下, 烧结混合料对 SO_2 的多相反应吸附速度与 SO_2 气体浓度 C 呈正比, 与烧结混合料的总表面积 $S_{\text{总}}$ 呈正比. 因此, 界面化学反应步骤控制的多相反应速率为:

$$\xi_{\text{反应}} = -\text{d}C/\text{d}t = kC_s S_{\text{总}} \quad (2)$$

其中, C_s 为气体作用物在固体表面的浓度; $S_{\text{总}}$ 为固体物质或固体作用物的总表面积; k 为反应速率常数.

为了更接近烧结的实际过程, 本实验采用动态法研究烧结混合料对 SO_2 的吸附, 即混合料对 SO_2 的吸附过程处于流动非平衡体系, 与外界环境存在物质的交换, 因此它的速率方程和非流动体系不同. 如果假设烧结混合料对 SO_2 的吸附在流动非平衡状态下仍可以用一级动力学微分方程来拟合, 而且假设混合料吸附 SO_2 的速度不仅与 SO_2 初始浓度呈正比, 也与混合料中与 SO_2 发生吸附反应的吸附点呈正比, 则流动非平衡体系中烧结混合料对 SO_2 吸附的速率方程可表示为:

$$\frac{\text{d}A}{\text{d}t} = KC_0(A_0 - A) \quad (3)$$

其中, A 为 t 时刻混合料对 SO_2 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K 为烧结混合料对 SO_2 的多相反应吸附速率常数; C_0 为 SO_2 气体的初始浓度(动态法中为常数), $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; A_0 为混合料对 SO_2 气体的理论饱和吸附量, 混合料质量一定时也为常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

实际上(3)式为一个二级反应的微分方程, 但在动态法实验中, C_0 保持不变, 吸附速度可以看成只与 $(A_0 - A)$ 呈正比, 即为假一级动力学反应来处理. 对(3)式进一步改写为:

$$\frac{1}{C_0} \frac{\text{d}A}{\text{d}t} = KA_0 - KA \quad (4)$$

其中, $\frac{1}{C_0} \frac{\text{d}A}{\text{d}t}$ 实际上也表示吸附速度. 由于式(3)中吸附速度 $\frac{\text{d}A}{\text{d}t}$ 是一个微分变化率, 需采用数值分析方法进行计算, 其计算方法如下: 假设 A 为 t 的函数关系, 可以用下面的多次方程来表示:

$$A = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + \cdots \quad (5)$$

其中, $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, \cdots$ 为方程中各项的系数, 应用 CurveExpert 软件对试验数据 A 和 t 进行最小二乘法回归计算, 以确定这些系数的取值. 然后以 A 对 t 求导则得到吸附速度 $\frac{\text{d}A}{\text{d}t}$ 的表达式:

$$\frac{\text{d}A}{\text{d}t} = a_1 + 2a_2 t + 3a_3 t^2 + 4a_4 t^3 + \cdots \quad (6)$$

由式(2)~(5)即可计算出任一时间 t 时的吸附速度. 一般情况下式(4)中取到 t^4 项时, 方程都能很好地拟合实验曲线. 若以 $\frac{1}{C_0} \frac{\text{d}A}{\text{d}t}$ 对 A 作图, 曲线能够反映吸附过程中瞬时的变化, 例如表面的变化, 吸附

机制的改变. 如果图形为一直线,说明吸附为假一级动力学过程,其直线斜率即为多相反应吸附表观速率常数 K ,当 $\frac{1}{C_0} \frac{dA}{dt} = 0$ 时,此时的吸附量称为理论饱和吸附量.

2 结果与讨论

2.1 混合料对 SO₂ 的吸附特性

在 $R=1.8$,混合料含水 8.5%,混合料含硫量 0.10% 的条件下,将 50 g 混合料装入图 1 所示装置中,通入浓度为 $2947 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 SO₂ 标准气,混合料和 SO₂ 标准气体温度均为 298 K,吸附时间对混合料吸附 SO₂ 气体的影响如图 2 所示.

由图 2 可知,与未装混合料的空白实验所测 SO₂ 浓度相比,装有混合料的试验所测得吸附装置出口的 SO₂ 浓度远低于 $2947 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,最高只有 $1405 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 由此可证明,混合料对 SO₂ 气体具有吸附作用,能使通过混合料料层的气体浓度降低.

烧结混合料中物相复杂,既有固体存在,也有液体存在,因而吸附 SO₂ 气体的反应除了存在固体(或液体)表面上有气体的吸附过程外,还有固体(或液体)与气体的反应,如反应式(7)—(12). 同时还有可能存在焦炭对 SO₂ 和水汽的物理吸附. 烧结混合料吸附 SO₂ 前后的红外光谱分析结果示于图 3.

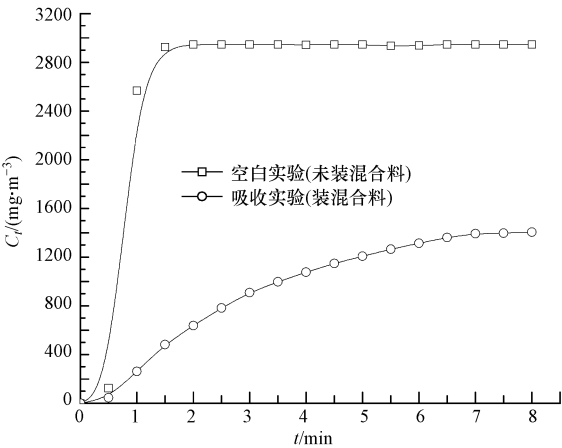
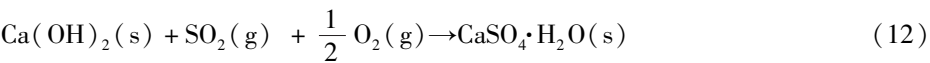
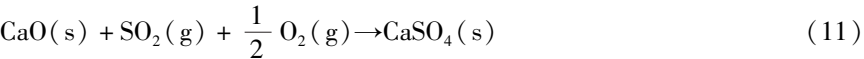
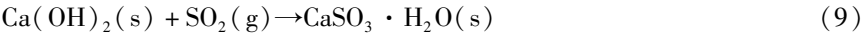
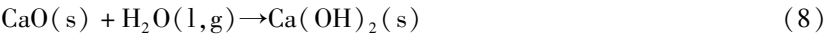


图 2 吸附时间对混合料吸附 SO₂ 气体的影响

Fig. 2 Effect of time on the adsorption of SO₂ by the sinter mixture

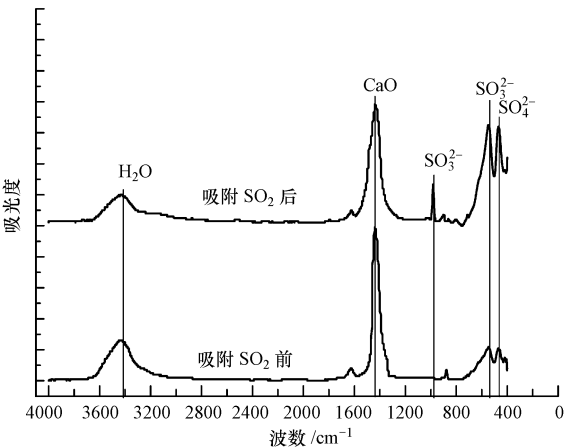


图 3 混合料试样吸附 SO₂ 前后红外光谱分析

Fig. 3 The infrared spectroscopy analysis of the sinter mixture before and after SO₂ adsorption

时黎明等^[11]研究认为,CaO 吸附烟气中 SO₂ 脱硫时,600 ℃ 以下脱硫反应产物以 CaSO₃ 为主,700 ℃ 以上脱硫反应产物以 CaSO₄ 为主. 光谱图中特征频率为 3400 cm^{-1} 、 $1423.67\text{--}1477.62 \text{ cm}^{-1}$ 、 980 cm^{-1} 、 500 cm^{-1} 、 460 cm^{-1} 的峰分别对应 H₂O、CaO、SO₃²⁻ 和 SO₄²⁻. 由图 3 可见,与混合料吸附 SO₂ 前的红外光谱曲线相比,混合料吸附 SO₂ 后 SO₃²⁻ 和 SO₄²⁻ 特征峰加强,而 H₂O 和 CaO 特征峰有所减弱,由此表明,混合料吸附 SO₂ 时,H₂O 和 CaO 发生了形态或含量的变化,参与了混合料吸附 SO₂ 的化学反应过程,而混合料吸附 SO₂ 后形成的主要物质是 CaSO₃ 和 CaSO₄.

因此,烧结混合料对 SO₂的吸附作用不是单纯意义上的吸附,而是属于界面化学反应步骤控制的多相反应的吸附,既有物理吸附,也有化学吸附和化学反应.

2.2 混合料对 SO₂的吸附动力学

多相反应表观速率常数 *K* 主要受到固体或液体作用物的总表面积等因素影响. 而影响到混合料总表面积的因素主要是 CaO 和 Ca(OH)₂ 的含量以及混合料粒度等. 此外,石灰石在大气中的分解温度约为 530 ℃,在原始混合料带、过湿带及干燥预热带前期很难分解出具有活性的 CaO,只有在料层温度超过石灰石的开始分解温度后才能分解出大量的 CaO,因此,CaO 的来源也是影响多相反应吸附速率常数的因素之一.

2.2.1 混合料碱度对 SO₂吸附率常数的影响

在 SO₂浓度为 2947 mg·m⁻³,烟气流量 2 × 10⁻³ m³·min⁻¹,混合料质量为 50 g,水分 8.5% 的条件下,通过石灰石和生石灰调整混合料碱度时混合料对 SO₂的吸附量随时间的变化见图 4.

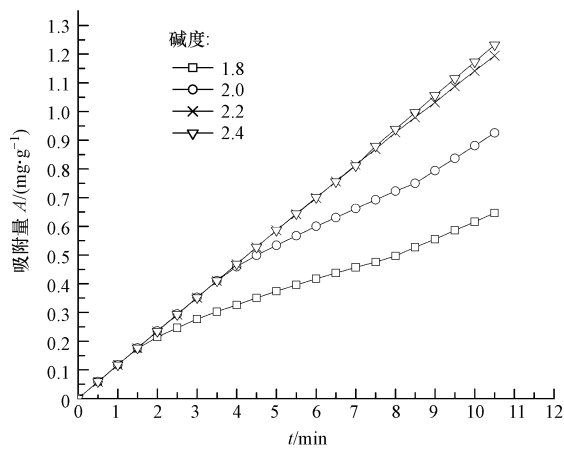


图 4 不同碱度的混合料在不同时间对 SO₂的吸附量

Fig. 4 The adsorption of SO₂ at different times on the sinter mixtures of different basicity

由图 4 可知,在吸附时间一定时,混合料碱度越高,混合料中不同形态的 CaO 含量越高,混合料对 SO₂的吸附量越高;或者碱度越高,达到一定的吸附量所需时间越短. 因此,碱度对混合料吸附 SO₂有显著的影响.

吸附速度 $\frac{dA}{dt}$ 微分方程中系数值如表 3 所示.

表 3 不同碱度时 $\frac{dA}{dt}$ 微分方程中系数值

Table 3 The coefficient of differential equation($\frac{dA}{dt}$) at different basicity

系数	碱度 1.8	碱度 2.0	碱度 2.2	碱度 2.4
<i>a</i> ₀	-0.0013	-0.0018	0.0002	-0.0006
<i>a</i> ₁	0.1410	0.1185	0.1158	0.1196
<i>a</i> ₂	-0.0208	0.0048	0.0008	-0.0011
<i>a</i> ₃	0.0018	-0.0020	-0.0001	0.0001
<i>a</i> ₄	-4.7325 × 10 ⁻⁵	0.0001	4.0212 × 10 ⁻⁶	-5.6117 × 10 ⁻⁶
<i>R</i> ² (相关性)	0.9999	0.9999	1.0000	1.0000
SE	3.05 × 10 ⁻³	5.19 × 10 ⁻³	9.36 × 10 ⁻⁴	2.30 × 10 ⁻³

$\frac{1}{C_0} \frac{dA}{dt}$ 与 *A* 的关系如图 5 所示. 由图 5 可知,在碱度较低(1.8—2.0)的条件下,当混合料吸附 SO₂ 吸附量较小时,表观吸附速度随吸附量增加而下降. 当吸附量增加到一定值时,吸附速度保持不变. 因此,在低碱度时,随着吸附量增加,吸附动力学曲线遵从一级反应动力学方程逐渐向零级反应动力学方程转变. 随着碱度提高,吸附速度升高,在高碱度(2.2—2.4)的条件下,随着吸附量的增加,表观吸附速度变

化不大,吸附动力学曲线遵从一级反应动力学方程.

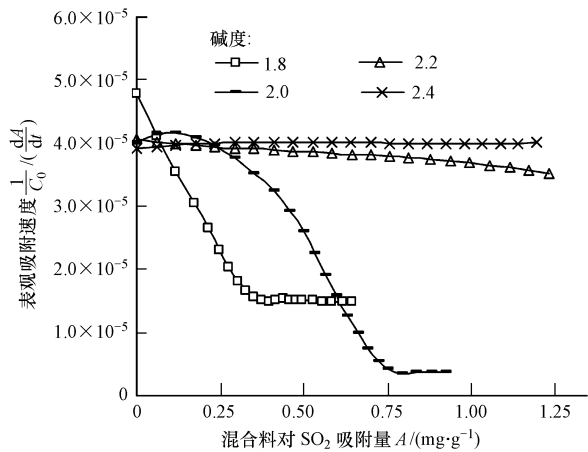


图5 不同碱度对混合料吸附 SO₂ 动力学曲线的影响

Fig.5 Effect of basicity on the kinetics of SO₂ adsorption on the mixture

在碱度 $R=1.8\text{—}2.0$ 范围内呈现不同的反应类型,对于碱度 1.8 的混合料而言,吸附量 A 在 $0\text{—}0.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内,表观吸附速度与吸附量 A 呈线性关系,符合一级反应,其反应速率方程为:

$A=0\text{—}0.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时:
$$\frac{1}{C_0} \frac{dA}{dt} = -9 \times 10^{-5} A + 5 \times 10^{-5} \tag{13}$$

而吸附量 A 在 $0.30\text{—}0.75\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内,表观吸附速度与吸附量 A 的关系符合零级反应,其反应速率方程为:

$A=0.30\text{—}0.75\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时:
$$\frac{1}{C_0} \frac{dA}{dt} = 1.5 \times 10^{-5} \tag{14}$$

当碱度 $2.2\text{—}2.4$ 时,在吸附量 $0\text{—}1.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内,表观吸附速度与吸附量 A 呈线性关系,符合一级反应,其反应速率方程为:

碱度 $=2.2$ 时:
$$\frac{1}{C_0} \frac{dA}{dt} = -4 \times 10^{-6} A + 4 \times 10^{-5} \tag{15}$$

碱度 $=2.4$ 时:
$$\frac{1}{C_0} \frac{dA}{dt} = -2 \times 10^{-7} A + 4 \times 10^{-5} \tag{16}$$

这主要是因为通 SO₂ 气体前,混合料中既存在 Ca(OH)₂ 胶体,也存在 CaO 等可吸附 SO₂ 的物质. 但由 CaO 消化生成的 Ca(OH)₂ 胶体平均比表面积达 $300000\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$,比消化前的比表面积增大近 100 倍,因而相对其他物质而言具有更强的吸附能力. 当通入 SO₂ 气体时,Ca(OH)₂ 胶体的强烈吸附作用使吸附速度较大. 随着吸附的进行,高碱度混合料由于仍有大量的 Ca(OH)₂ 胶体存在,吸附速度可保持在较高的水平;而对于较低碱度的混合料能提供吸附 SO₂ 的 Ca(OH)₂ 胶体活性位置越来越少,吸附速度急剧下降. 然而随着吸附过程的进行,SO₂ 气体在混合料颗粒的外表层和其孔隙的内表层中进行扩散时可能被 CaO 等物质吸附,因此仍可保持一定的吸附速度,但要低于吸附初期的吸附速度. 此外,烧结过程时间较短,高碱度混合料对 SO₂ 气体的吸附一直维持在较高吸附速度的阶段,而且混合料也很难达到饱和吸附状态,这也解释了碱度对烧结烟气中 SO₂ 排放及对烧结过程脱硫率影响的差异.

2.2.2 CaO 来源对 SO₂ 吸附率常数的影响

上述结果表明,碱度对混合料吸附 SO₂ 动力学存在显著影响,而烧结碱度通常指二元碱度 (CaO/SiO₂),其中 CaO 常来源于石灰石和生石灰. 在固定混合料质量 50 g ,碱度为 1.8,混合料含水 8.5% 的条件下,考察采用石灰石、石灰石和生石灰、生石灰调整混合料碱度的 3 种情况时,混合料对 SO₂ 气体的吸附及 CaO 的来源对混合料吸附 SO₂ 初期动力学曲线的影响,结果如图 6 所示.

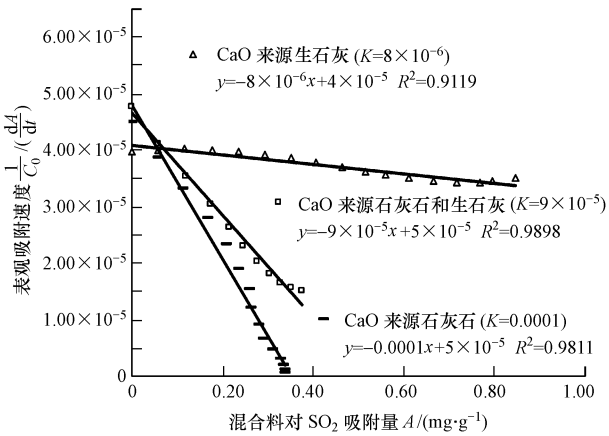


图 6 CaO 的来源对吸附初期混合料吸附 SO₂ 速率的影响

Fig. 6 Effect of CaO sources on the adsorption rate of SO₂ on the mixture during the initial adsorption phase

由图 6 可知,在吸附阶段初期,不同 CaO 来源的混合料对 SO₂ 的吸附都遵从一级反应动力学方程. 表观速率常数 K 值的大小反映了随着混合料对 SO₂ 吸附量的增加,吸附速度降低的快慢. 当 CaO 来源于石灰石的混合料,其 K 值最大,表明混合料吸附 SO₂ 时的吸附速度降低得最快;CaO 来源于生石灰的混合料,其 K 值最小,表明混合料吸附 SO₂ 时的吸附速度降低得最慢;CaO 既来源于生石灰也来源于石灰石的混合料,其吸附速度的降低幅度介于这两者之间. 此外,当 CaO 全部来源于生石灰时,其吸附速度的变化规律与高碱度时相似,吸附动力学曲线向水平直线变化,吸附速度基本不随吸附量的变化而变化. 这也反映出混合料对 SO₂ 吸附量越大,吸附速度受吸附量的影响越小.

3 结论

烧结混合料对 SO₂ 具有强烈的吸附作用,包括混合料吸附 SO₂ 和化学反应形成 CaSO₃ 和 CaSO₄ 两个环节. 碱度较低时,随着吸附量增加,吸附动力学曲线遵从一级反应动力学方程逐渐向零级反应动力学方程转变. 随着碱度提高,吸附速度升高,碱度较高的条件下吸附动力学曲线遵从一级反应动力学方程. 并且在吸附初期,当混合料碱度越高且 CaO 来源于生石灰时,均有利于混合料对烟气中 SO₂ 的多相反应吸附过程.

参 考 文 献

[1] 刘超,王立新,徐宏志,等. 中国钢铁工艺与清洁生产[J]. 中国工程科学, 2001 (9):77-80

[2] 张夏,郭占成. 我国钢铁工业能耗与大气污染物排放量[J]. 钢铁,1999,34(7):63-68

[3] 宋伟民. 钢铁联合企业控制二氧化硫污染的探讨[J]. 钢铁,1999,34(7):66-69

[4] 郝继峰,汪莉,宋存义. 钢铁厂烧结烟气脱硫技术的探讨[J]. 太原理工大学学报, 2005,36(4):491-494

[5] 郝继峰,宋存义,钱大益,等. 烧结烟气脱硫技术的研究[J]. 钢铁,2006,41(8):76-79

[6] Information Centre for Enviromental Licensing. Dutch notes on BAT for the production of primary iron and steel [R]. Berlin: The Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Directorate for Air and Energy,Department of Industry,1997

[7] Environmental Protection Agency(UBA). Comments on the draft ‘Dutch notes on best available techniques for pollution prevention and control in the production of primary iron and steel [R]. Berlin: Environmental Protection Agency of Germany, 1997

[8] Environmental Resources Management. Technical note on best available techniques to reduce emissions of pollutants into the air from sinter plants, pelletisation and blast furnace [R]. Brussels: European Commission, 1995

[9] 潘建,朱德庆,崔瑜,等. 铁矿烧结烟气中 SO₂ 的排放规律[J]. 中南大学自然科学版, 2011,42(6):1495-1499

[10] 李世丰,张永光. 表面化学[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1989

[11] 时黎明,徐旭常. 蒸气活化钙基吸附剂用于干法烟气脱硫的实验研究[J]. 工程热物理学报, 1999, 20(2):242-246

Mechanism of SO₂ adsorption on mixture bed
layer during iron ores sintering

PAN Jian* ZHU Deqing XUE Zixing CHUN Tiejun RUAN Zhiyong
(School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, 410083, China)

ABSTRACT

The emission of SO₂ rises to a peak value rapidly before the sintering end point and then declines dramatically no matter how the parameters of sinter technology and the properties of raw material change. The emission of SO₂ is controlled by the mechanism of transfer and cycling enrichment which consists of sulphide and sulphate pyrogenation formation—sinter bed adsorption—repyrogenation—desorption of SO₂. It is revealed that the self-sustaining characteristics of SO₂ emission is resulted from the selective adsorption of SO₂ by the sinter bed. While in iron ores sintering, SO₂ in the flue gas originates from the pyrogenation and oxidation of sulphur compounds in iron ores and coke breeze at high temperature, and the sinter mixture has a strong adsorption capacity for SO₂. In this paper the adsorption mechanism and kinetics of SO₂ on sinter bed were studied by adopting dynamic methods. The results show that the relationship between apparent adsorption rate and adsorption capacity agrees linearly in the low adsorption amount at low basicity of sinter mixture, and the adsorption kinetic curve obeys with the first order reaction kinetics equation. Meanwhile, at the initial stage of adsorption, the multiphase reaction was enhanced by an increase of basicity, especially with CaO originating from burnt lime.

Keywords: Iron ore sintering, SO₂ flue gas, abatement emissions of flue gas, adsorption.