

文章编号:1007-791X(2016)04-0348-07

焦炉烟气湿法钢渣联合脱硫脱硝工艺及机理研究

王丽秋^{1,*}, 王小方^{1,2}, 李会泉², 王晨晔², 王兴瑞², 孟子衡²

(1.燕山大学 环境与化学工程学院,河北 秦皇岛 066004;

2.中国科学院 过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室,湿法冶金清洁生产国家工程实验室,北京 100190)

摘 要:富含氧化钙和氧化镁的废钢渣有望成为低成本硫和氮氧化物的碱性吸收剂而用于废气的净化。本文测试和分析了首钢转炉钢渣的成分,将其制成钢渣浆料用于焦炉烟气的联合脱硫脱硝;设计和制作了鼓泡反应装置;研究了湿法钢渣浆料脱除 NO 和 SO₂ 的工艺和机理,并采用 HSC Chemistry 6.0 软件对相关反应做了热力学分析。结果表明,钢渣中碱性物质具有脱硫和脱硝作用;此时在反应器内的气-液-固三相体系中发生的化学脱除反应,大部分为自发放热反应;在 303.15 K 时,固含量 8% 的钢渣浆液对焦炉烟气的 SO₂ 的脱除率可达 97%,NO 的脱除率却仅为 10.1%,温度升高,SO₂ 和 NO 的脱除率下降。为了进一步解决其中 NO 脱除率低的问题,设计将氧气配入到烟气中,氧化 NO 成易于被浆料吸收和转化的氮氧化物,并同时在浆料中添加高锰酸钾做氧化助剂。结果表明,它们的存在使脱硝率得到了大幅提高,当 O₂ 体积浓度为 5%,高锰酸钾质量分数为 2% 时,SO₂ 和 NO 的总脱除率分别达到了 98% 和 96%,使焦炉烟气的联合脱硫脱硝的应用成为可能,从而为钢渣脱硫和脱硝的理论研究及实际应用奠定了良好基础。

关键词:钢渣;联合脱硫脱硝;反应热力学及机理;氧气浓度;高锰酸钾

中图分类号: X701.3 文献标识码: A DOI:10.3969/j.issn.1007-791X.2016.04.009

0 引言

随着我国氮氧化物与二氧化硫排放标准日益严格,现行国家焦化行业排放标准《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)首次对大气污染物 NO_x 规定了排放限值。焦炉的烟道气排放温度控制在 180 ℃~220 ℃之间,但是目前成熟的选择性催化还原技术(SCR)和选择性非催化还原技术(SNCR)烟气脱硝技术要求所处理烟气的温度在 300 ℃左右,且脱硝效率低,运行成本和一次性投资大。解决焦炉烟气脱硝技术的主要方法有两种,一是通过一定方式提高焦炉烟气的排放温度,但该方法能耗高,投入成本大。另一种方法是开发可行的低温 SCR 技术脱硝催化剂。对于处于低迷期的焦化行业来说,低成本焦炉烟气联合脱

硫脱硝技术的开发对焦化行业有重要意义。

我国是世界最大的钢铁生产国,2014 年我国生铁产量为 7.12 亿吨,粗钢产量为 8.26 亿吨,分别占世界总产量的 60.3% 和 50.21%。钢渣是钢铁工业的副产物,产生量是粗钢产量的 10%~15%,目前全国钢渣累积堆存量近 13.8 亿吨^[1-2]。由于成分和活性波动大、稳定性差、易磨性差^[3]等原因,钢渣的综合利用率仅为 21%^[4],远远落后于美、日、德、法等发达国家。未被利用的钢渣处于堆存和填埋状态,不仅造成生态环境的污染和破坏,更是对土地和资源的极大浪费^[5]。

钢渣的主要物相有硅酸二钙、硅酸三钙、镁橄榄石、RO 相(氧化铁、氧化镁、氧化锰形成的固熔体)和少量游离的氧化钙和氧化镁等。主要化学成分有 CaO、SiO₂、Al₂O₃、FeO、Fe₂O₃、MgO、MnO₂、P₂O₅、MnS 及 FeS 等,其中 CaO 含量为 30%~

收稿日期:2016-05-02 基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAC12B04);中科院科技服务网络计划项目(KFJ-SW-STS-178);燕山大学研究生课程建设项目(SF201412)

作者简介: * 王丽秋(1964-),女,黑龙江海伦人,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为太阳能电池染料光敏材料、生物有机荧光探针、生物新能源材料及绿色化学工艺,Email: liqiawang@tom.com。

60%^[6-7],有望成为低成本脱硫脱硝剂。1996年,吴忠标^[8]以旋流板塔为吸收器进行钢渣湿法脱硫,效率为50%~70%,同时提出了钢渣湿法脱硫反应机理。丁希楼等^[9]研究的钢渣湿法脱硫率高达85%以上。何志军等^[10]将钢渣-粉煤灰复合吸附剂用微波法处理后,用于烟气联合脱硫脱硝, SO_2 和 NO_x 的脱除率分别为70.9%和69.6%。刘盛余等^[11]用柠檬酸作为添加剂使钢渣湿法脱硫率达到了80%。目前钢渣脱硫技术已进入产业化阶段,内蒙古包钢西北创业实业发展有限责任公司和河北唐山德龙钢铁有限公司分别建成二氧化硫年处理量7 000吨和6 600吨的钢渣脱硫装置,装置运行稳定。在钢渣脱硫的过程中,研究者们还发现钢渣浆液对烟气有脱硝作用,但效率很低,相关报道也较少。

本文通过实验和HSC Chemistry 6.0软件对钢渣湿法脱硫脱硝的气-液-固三相复杂反应体系和工艺进行了分析和研究。当以固含量8%钢渣浆液为吸收剂,在小型鼓泡反应器中进行钢渣湿法烟气的净化,实现了联合脱硫脱硝,在脱硫率可达98%的同时,可使脱硝率高达96%,为烟气脱硫脱硝技术的深入研究和实际应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

转炉钢渣来自首钢迁安钢铁有限责任公司,并经球磨处理使粒度小于75 μm 。 NO 标准气体(体积分数1.6%,平衡气 N_2 ,北京氮普北分气体工业有限公司), SO_2 标准气体(体积分数0.5%,平衡气 N_2 ,北京氮普北分气体工业有限公司),高纯氮气(体积分数 $\geq 99.99\%$,北京氮普北分气体工业有限公司),高纯氧气(体积分数 $\geq 99.99\%$,北京氮普北分气体工业有限公司),高锰酸钾(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),去离子水(Millipore纯水仪,电阻高于0.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$,密理博中国有限公司制备)。

采用D07-7K型质量流量控制器(北京七星华创电子股份有限公司)对气体进行流量控制,采用顺序扫描AXIOS型X射线荧光光谱仪(XRF,荷兰PANalytical B.V.公司,电压60 kV,电流50 mA)分析钢渣的化学成分,用X'Pert PRO MPD型多功

能X射线衍射仪(XRD,荷兰PANalytical公司)分析钢渣物相组成,用YXQM-ZL型行星式球磨机(长沙米淇仪器设备有限公司,工作电压220 V)粉磨钢渣,用拍击式标准振筛机(河南新乡市大汉振动机械有限公司)筛分粒径小于75 μm 钢渣,用LC-D型气体质谱仪(美国AMETEK公司,Trend mode)分析模拟烟气组成,用C-MAG型加热磁力搅拌器(美国IKA公司)加热和搅拌反应浆液。

1.2 焦炉烟气钢渣湿法联合脱硫脱硝装置

焦炉烟气钢渣湿法联合脱硫脱硝装置与流程如图1所示,主要分为烟气发生系统、自制鼓泡反应器和气体检测系统。烟气发生系统由来自钢瓶流量可控制的 SO_2 标准气体、 NO 标准气体、高纯氮气和氧气以及混合器组成,在混合器中各种气体得以充分混合并起到缓冲和保持气流稳定的作用。鼓泡反应器高15 cm,体积275 mL,进气管内径为2 mm,进气管与鼓泡反应器底部相通,烟气以小气泡的形式鼓入浆液。反应器的底部设有磁力加热搅拌器,用于加热和搅拌反应器内钢渣浆液。气体检测系统主要由气体质谱仪和计算机分析处理部分组成。

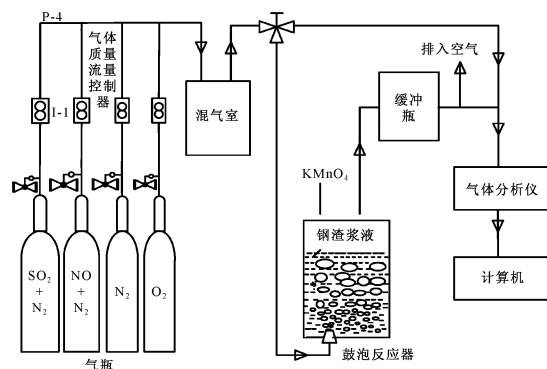


图1 焦炉烟气钢渣湿法联合脱硫脱硝装置与流程示意图

Fig.1 Equipment and flow scheme of the steel slag desulfurization and denitration of coke oven flue gas

1.3 钢渣浆料的配制及其联合脱硫脱硝工艺

在250 g去离子水中加入22 g粒径小于75 μm 钢渣细粉,配制成固含量8%的钢渣浆料液,将钢渣浆料加入到鼓泡反应器中。各路气体按照一定比例在混合室中充分混合,形成初始 NO 体积浓度为1 000 ppm、初始 SO_2 体积浓度为233 ppm的模拟烟气。烟气总流量为24 L/h, SO_2 标准气体流量为25.0 mL/min, NO 标准气体流量为

18.7 mL/min,高纯氧气体积分数为0%、5%、10%、15%、20%时对应的流量依次为0 mL/min、20 mL/min、40 mL/min、60 mL/min、80 mL/min,其余为高纯氮气。首先,烟气经旁路进入气体检测系统,测得反应前烟气组成。待气体信号稳定后,关闭气体旁路,使烟气进入鼓泡反应器,磁力搅拌转速控制在300 r/min。烟气中的NO和SO₂气体在反应器中被钢渣浆液吸收,净化后的烟气主体经尾气吸收装置处理后排入大气,另一小部分进入气体检测系统,测得净化反应后烟气的组成。

1.4 SO₂ 和 NO 脱除率的计算方法

在一定稀的气体浓度范围内,气体质谱仪的仪器响应值与气体体积浓度呈线性关系,根据反应前后SO₂和NO的响应值变化,分别求出反应前

后SO₂和NO体积浓度,进而求出SO₂和NO脱除率。计算方法为

$$\eta = \frac{\varphi_0 - \varphi_1}{\varphi_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, η 为SO₂或NO脱除率; φ_0 为反应前SO₂或NO体积浓度,mg/Nm³; φ_1 为反应后SO₂或NO体积浓度,mg/Nm³。

2 结果与讨论

2.1 钢渣化学组成及物相分析

采用X射线荧光光谱仪(XRF)和X射线衍射仪(XRD)对所用钢渣进行化学组成和物相分析,结果见表1和图2。

表1 钢渣化学组成(质量分数)

Tab.1 Composition of the steel slag

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	其他
54.85	15.16	11.30	7.74	6.58	1.22	0.81	0.62	0.38	1.34

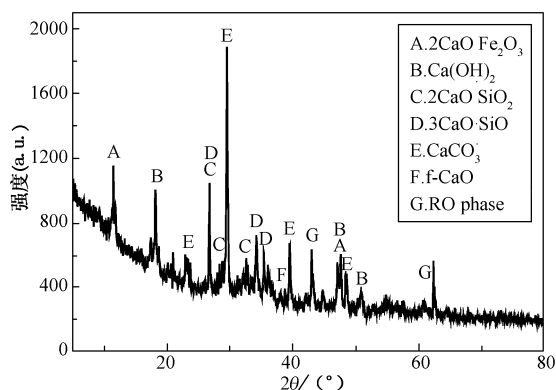


图2 钢渣的XRD图

Fig.2 XRD pattern of the steel slag

由表1和图2可知,钢渣中CaO总含量高达54.85%,MgO总含量为6.58%,其中钙主要以碳酸钙、铁酸钙(2CaO·Fe₂O₃)、硅酸二钙(2CaO·SiO₂)、硅酸三钙(3CaO·SiO₂)、RO相(FeO、MgO、MnO形成的固溶体)和游离氧化钙的物相形式存在。

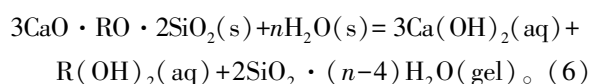
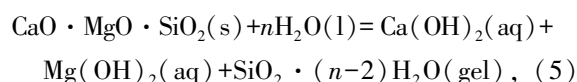
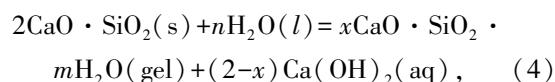
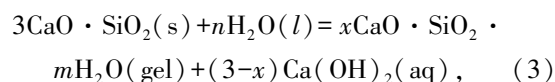
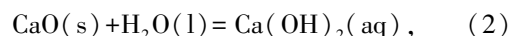
2.2 脱除反应机理及热力学分析

2.2.1 脱硫反应分析

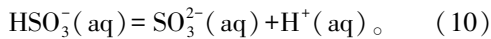
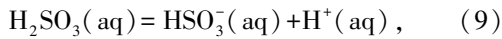
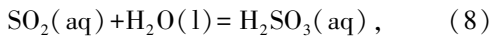
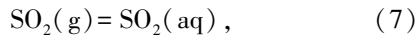
钢渣湿法联合脱硫脱硝是在鼓泡反应器内通过钢渣浆液与SO₂和NO进行气-液-固三相脱除反应而完成的。可以近似认为系统处于恒压条件

下,则钢渣脱硫反应过程机理^[14]如下:在反应初始阶段,SO₂缓慢在钢渣料浆中溶解,形成H₂SO₃,随后H₂SO₃发生电离。钢渣中的f-CaO、f-MgO与水反应生成Ca(OH)₂和Mg(OH)₂。由于反应初始浆液碱性较强,FeO和Fe₂O₃难以溶解,不易发生反应。当净化过程进行到中期阶段时,f-CaO和f-MgO基本耗尽,钢渣中硅酸三钙、硅酸二钙等矿物水化生成的Ca(OH)₂与H₂SO₃反应。同时随着反应的进行,浆液pH值不断下降,当浆液pH值降至2.0~4.5时,FeO和Fe₂O₃开始与H₂SO₃反应生成FeSO₃和Fe₂(SO₃)₃。净化的最后阶段,反应活性组分基本耗尽,以水的物理吸收为主。相关反应方程式如下:

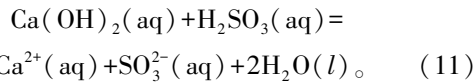
1) 钢渣的水化反应^[15-16]:



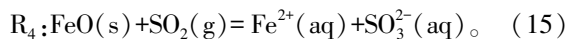
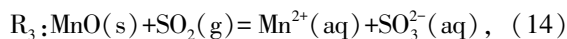
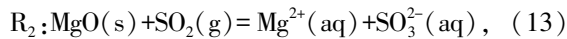
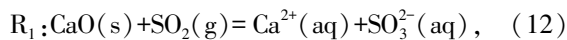
2) SO_2 的溶解与 H_2SO_3 的电离:



3) 钢渣水化后生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 H_2SO_3 发生反应:

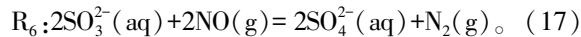
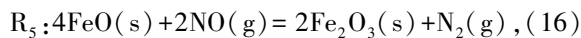


4) 钢渣中的 CaO 、 MgO 、 MnO 、 FeO 脱除 SO_2 的反应方程式:



5) 脱硝反应:

烟气中的氮氧化物 90% 以上是 NO , NO 在钢渣浆液中的溶解与吸收比较难, 主要发生 NO 与 FeO 、 SO_3^{2-} 的反应, 反应方程式如下:



反应方程式中的 g 表示气态, aq 表示物质溶于液态中, l 表示液态, s 表示固体, gel 表示凝胶态。

2.2.2 脱硫和脱硝反应的热力学分析

反应焓变作为一个描述反应系统的状态函数, 恒压条件下, 在数值上等于恒压反应热。在恒温恒压不做非体积功的条件下, 通常用反应的吉布斯(Gibbs)自由能变作为反应发生自发性和反应限度的判断标准。脱硫脱硝反应焓变随温度变化的热力学计算结果见图 3。在 298.15~353.15 K 温度范围内, 反应 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 的焓变均小于 0, 说明反应是放热反应。根据 Le Chatelier 原理, 升温不利于钢渣联合脱硫脱硝反应的发生。在相同温度下, 反应热效应大小顺序为 $\text{R}_5 > \text{R}_6 > \text{R}_1 > \text{R}_2 > \text{R}_3 > \text{R}_4$, 其中反应 R_5 的热效应最大, R_4 热效应最小。

脱硫脱硝反应 Gibbs 自由能变随温度变化见图 4。在 298.15~353.15 K 温度范围内, $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 的 Gibbs 自由能变 $\Delta_{\text{r,m}} G < 0$, 说明钢渣联合脱硫脱硝反应在该温度范围内可自发进行。温度升高, $\Delta_{\text{r,m}} G$ 逐渐增大, 反应程度随温度的升高而降低, 升

高温对反应不利。除反应 R_4 的吉布斯自由能变大于 -40 kJ/mol 外, 其它 5 个反应的温度范围内 $\Delta_{\text{r,m}} G$ 均小于 -40 kJ/mol , 说明这 5 个反应进行得相对比较完全。相同温度下, 反应进行程度大小顺序为 $\text{R}_6 > \text{R}_5 > \text{R}_1 > \text{R}_2 > \text{R}_3 > \text{R}_4$ 。

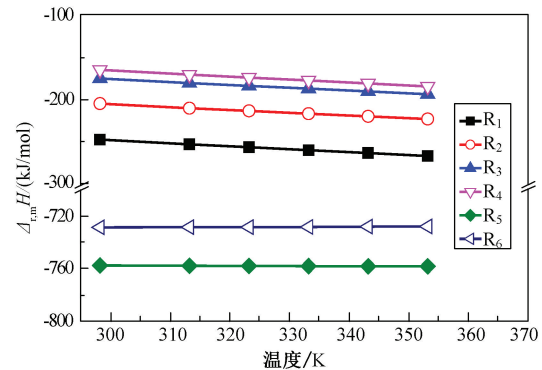


图 3 脱硫脱硝反应焓变随温度变化曲线

Fig.3 Effect of temperature on enthalpy of desulfurization and denitration reactions

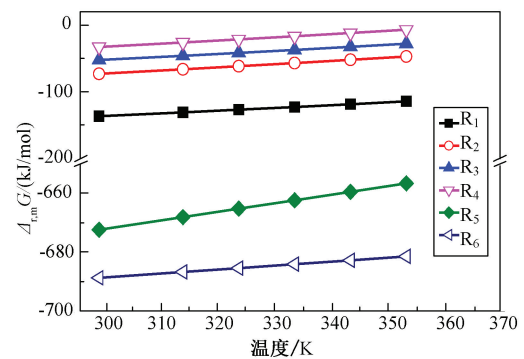


图 4 脱硫脱硝反应 Gibbs 自由能变随温度变化曲线

Fig.4 Effect of temperature on Gibbs free energy of desulfurization and denitration reactions

2.2.3 实验与计算结果对比分析

在固含量 8% 的钢渣浆液鼓泡反应器中进行的模拟烟气联合脱硫脱硝实验结果见图 5 和图 6, 从中可以看出, 在 303.15 K 时, 钢渣浆液对焦炉烟气的 SO_2 的脱除率可达 97%, 对 NO 的脱除率却仅为 10.1%。

图 5 为 SO_2 脱除率随反应温度的变化曲线。在 303.15~353.15 K 温度范围内, 有较高的脱除率, 可达 92% 以上, 与热力学分析结果相吻合。但随反应温度的升高, 脱除率降低, 其原因主要为: 1) 脱除反应为放热反应, 升温不利于反应平衡向正向进行; 2) 升温会降低烟气中 SO_2 在钢渣浆液中的溶解度。脱除率的实验值低于理论值, 可能

是因为钢渣脱硫实际反应未达到反应理论平衡程度的缘故。

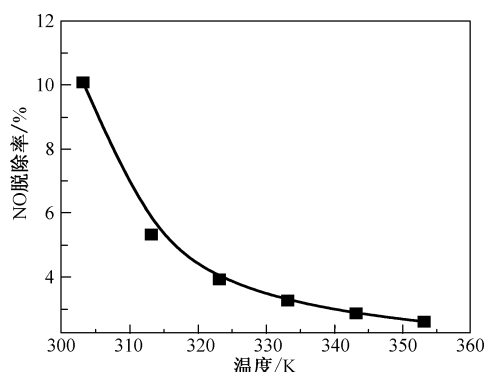


图5 NO脱除率随温度变化曲线

Fig.5 Variation curve of removal efficiency of NO with temperature

图6为NO脱除率随反应温度的变化曲线。在303.15~353.15 K温度范围内,NO脱除率随反应温度的升高而降低,353.15 K时NO脱除率有最小值为2.8%,实验结果与热力学分析结果变化趋势相同。实验所得脱除率远低于热力学计算结果,原因是热力学计算平衡分压的公式Van't Hoff公式表达的是反应平衡常数与温度的关系,而在指定条件下,钢渣脱硝速率非常慢,需要相当长的时间才能达到反应的平衡,即钢渣脱硝过程并非由热力学控制,而是受扩散作用和反应动力学控制。

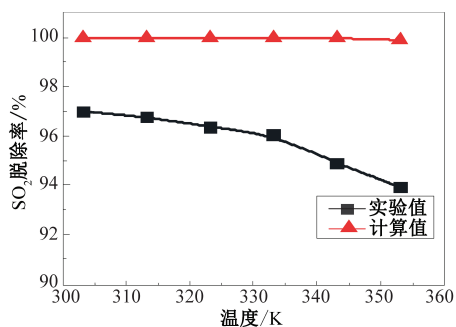


图6 SO₂脱除率随温度变化曲线

Fig.6 Variation curves of removal efficiency of SO₂ with temperature

2.3 氧气的配入对烟气中NO和SO₂脱除率的影响

在反应温度为303.15 K,钢渣浆料固含量8%,气液比2.86 L/L,钢渣粒度小于75 μm,烟气流速2.12 m/s,初始NO体积浓度1 000 ppm,初始SO₂体积浓度233 ppm条件下,研究了氧气体积浓

度对钢渣湿法NO和SO₂的脱除率的影响,其中氧气体积浓度分别为0%、5%、10%、15%、20%,结果见图7。在未通氧气的条件下,NO脱除率仅为10%,随着烟气中氧气的加入及体积浓度的增大,NO脱除率逐渐提高。当氧气体积浓度为5%时,NO脱除率迅速增加到50.4%,当氧气体积浓度为20%时,NO脱除率则高达93.5%。由此说明,烟气中氧气的存在可大幅度提高钢渣湿法的脱硝效率,其原因可能是氧气促进NO的氧化,生成易于吸收和转化的氮氧化物,可能发生的反应如下:

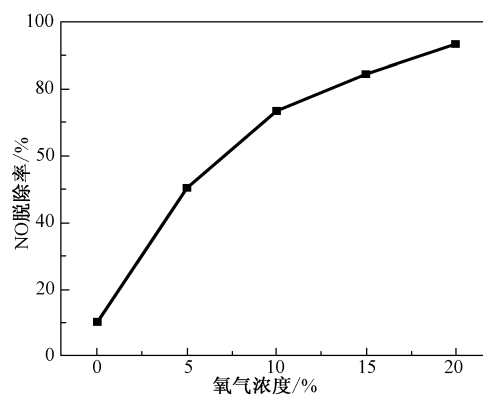
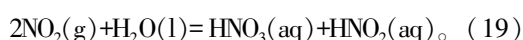
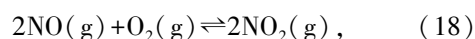


图7 O₂体积浓度对NO脱除率的影响

Fig.7 Effect of volume concentration of O₂ on NO removal rate

图8为氧气体积浓度对SO₂脱除率的影响,从中可以看出,烟气中氧气的存在对SO₂脱除率影响较小,SO₂脱除率维持在95%左右。

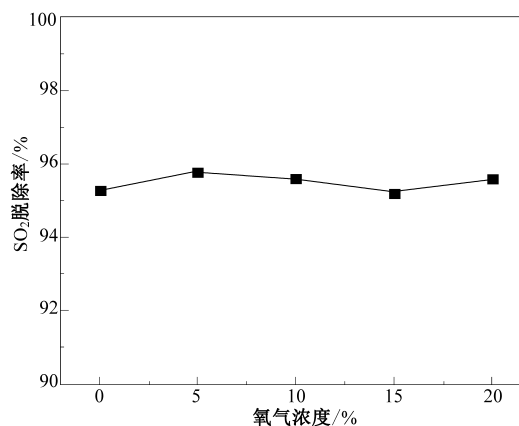


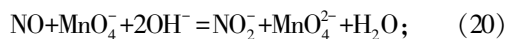
图8 O₂体积浓度对SO₂脱除率的影响

Fig.8 Effect of volume concentration of O₂ on SO₂ removal rate

2.4 高锰酸钾 NO 和 SO₂ 脱除率的影响

根据氧气对 NO 脱除的作用原理,设计将高锰酸钾作为氧化助剂加入到钢渣浆液中,以进一步提高 NO 的脱除率。在反应温度 303.15 K,钢渣浆料固含量 8%,气液比 2.86 L/L,钢渣粒度小于 75 μm,烟气流速 2.12 m/s,初始 NO 体积浓度 1 000 ppm,初始 SO₂ 体积浓度 233 ppm,氧气体积浓度 5%条件下研究了氧化助剂高锰酸钾对钢渣湿法 NO 和 SO₂ 的脱除率的影响,其中高锰酸钾占钢渣浆料的质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%,结果见图 9。由此可知,高锰酸钾的加入增大了 NO 的脱除率,随反应时间的变化趋势为在 0~15 min 内 NO 脱除率迅速增大,而 15 min 后变化不明显。高锰酸钾占钢渣浆料的质量分数越大,NO 脱除率增大越明显,不同质量分数的高锰酸钾对 NO 脱除率的影响趋势基本相同。当氧气体积浓度为 5%,高锰酸钾质量分数由 0.1%增大到 0.2%时,NO 脱除率可由 60%增大到 71%,高锰酸钾质量分数增大到 2%时,NO 脱除率高达 96%,可能的反应如下:

碱性条件下:



弱碱性或中性条件下^[17]:



酸性条件下^[18]:

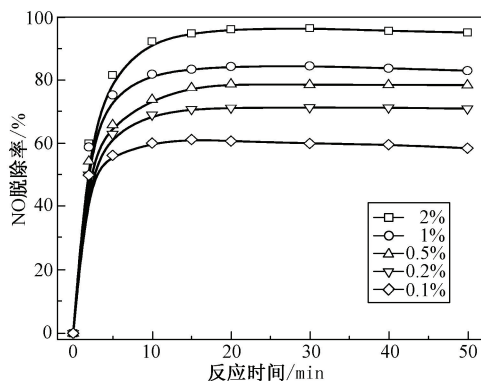
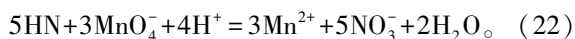


图 9 KMnO₄ 质量分数对 NO 脱除率的影响

Fig.9 Effect of mass fraction of KMnO₄ on NO removal rate

由图 10 可知,高锰酸钾质量分数对 SO₂ 脱除率影响较小,且不同质量分数的高锰酸钾对 SO₂ 脱除率随时间变化趋势也基本一致。

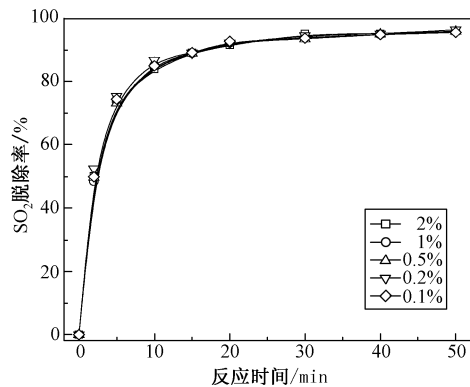


图 10 KMnO₄ 质量分数对 SO₂ 脱除率的影响

Fig.10 Effect of mass fraction of KMnO₄ on SO₂ removal rate

3 结论

1) 钢渣可用于烟气的湿法脱硫脱硝。在 298.15~353.15 K 温度范围内,大部分脱硫脱硝反应焓变和吉布斯自由能函数变小于零,为自发放热反应,温度升高,SO₂ 和 NO 脱除率降低。

2) 烟气中氧气的存在可使 NO 转化为易溶的氮氧化物,利于钢渣浆液的吸收,对脱硝有明显的促进作用;配入的氧气体积浓度越大,NO 脱除率越高;温度为 303.15 K,当氧气体积浓度由 0%增大到 5%时,NO 脱除率可由 10.1%提高到 50.4%,氧气体积浓度为 20%时,NO 脱除率高达 93.5%。

3) 同时在钢渣浆液中加入高锰酸钾可起到助氧化的作用,可进一步提高 SO₂ 和 NO 脱除效果,脱除率随高锰酸钾质量分数的增大而增高。

4) 采用鼓泡反应器,氧气体积浓度为 5%,高锰酸钾质量分数为 2%,在 303.15 K 下,烟气与固含量 8%的钢渣浆液作用 3 h,可使 SO₂ 和 NO 的总脱除率分别达到 98%和 96%。

参考文献

- [1] 中国废钢铁应用协会冶金渣开发利用工作委员会. 2013-2014 年全国钢铁渣数据统计表[J].中国废钢铁, 2015 (1): 36.
- [2] 于先坤, 杨洪, 华绍广. 冶金固废资源化利用现状及发展[J]. 金属矿山, 2015 (2): 177-180.
- [3] 甄云璞, 苍大强, 宗燕兵, 等. 钢渣在建筑材料中的易磨性和稳定性研究[J]. 环境工程学报, 2009, 27(6): 105-108.
- [4] 朱桂林, 张淑苓, 陈旭斌, 等. 钢铁渣综合利用科技创新与循环经济、节能减排[J]. 冶金环境保护, 2012(1): 27-33.
- [5] Motz H, Geiseler J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources [J]. Waste Management, 2001, 21(3): 285-293.
- [6] Xing Hongwei, Long Yue, Li Xiu, et al. The experimental study on

- grinding properties of gas quenching steel slag [J]. *Advanced Materials Research*.2011, 189-193: 612-617.
- [7] Zhang Zuoshun, Lian Fang, Ma Laijun, et al. Effects of quicklime and iron tailings as modifier on composition and properties of steel slag [J]. *Journal of Iron and Steel Research(International)*, 2015, 22(1): 15-20.
- [8] 吴忠标, 潘学良, 钟丽. 钢渣湿法脱硫试验研究[J]. *环境工程*, 1996, 14(6): 17-22.
- [9] 丁希楼, 郭应春, 唐胜卫, 等. 废钢渣粉渣湿法脱硫工艺实验研究[J]. *环境工程*, 2009, 27(3): 99-102..
- [10] He Zhijun, Jin Yonglong, Liu Jinxin. Study on desulfurization and denitration of with industry solid waste by microwave [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 194-196: 2169-2174.
- [11] 刘盛余, 邱伟, 王雪婷, 等. 柠檬酸强化钢渣湿法烧结烟气脱硫及机理[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3): 1323-1328.
- [12] 雷仲存. 工业脱硫技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 173-176.
- [13] 章開, 王夔, 周润亚, 等. 无机化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1987: 485.
- [14] Wang Qiang, Shi Mengxiao, Zhang Zengqi. Hydration properties of steel slag under autoclaved condition [J]. *Journal of Thermal-analysis and Calorimetry*, 2015, 120: 1241-1248.
- [15] Chu Hsin, Chien Tsung Wen, Li Shelby Yahui. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 275(1/2/ 3): 127-135.
- [16] Guo Ruitang, Yu Yueliang, Pan Weiguo, et al. Absorption of NO by aqueous solutions of KMnO₄/H₂SO₄ [J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(13): 2085-2089.

Research on technical method and mechanism of combined desulfurization and denitrification of flue gas from coking furnace with steel slag

WANG Li-qiu¹, WANG Xiao-fang^{1,2}, LI Hui-quan², WANG Chen-ye², WANG Xing-rui², MENG Zi-heng²

(1.School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China;

2.Key Laboratory of Green Process and Engineering and National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Scrap steel slag rich in calcium oxide and magnesium oxide is expected to become a low-cost alkaline absorber of sulfur dioxide and nitrogen oxides for the purification of exhaust gas. In this paper, the composition of steel slag from Shougang Company for the slag slurry was analyzed. A kind of bubbling reactor with the slurry for the removal of NO and SO₂ was designed and manufactured, and the corresponding reaction thermodynamic was analyzed with HSC chemistry 6.0 software. Alkaline substances in the steel slag played an effective role in desulfurization and denitration of flue gas and the chemical reactions among them in the gas-liquid-solid three-phase system in the reactor were spontaneously exothermic. The results showed that the slag slurry with 8% solid content had high desulfurization rate of 97% and denitration rate of 10.1% for the coke oven flue gas at 303.15 K, and the removal rates of SO₂ and NO decreased with increasing temperature. For resolving the problem of low NO removal effect further, oxygen was mixed in the flue gas to convert NO into the substances easily absorbed in the slurry, and KMO₄ was added as assistant oxidant in the slurry. The results exhibited that the presence of them significantly improved the effect of the removal of NO, and the overall removal rates of SO₂ and NO under 5% (volume concentration) O₂ and 2% (mass fraction) KMO₄ were 98% and 96%, respectively, and this might be benefit theoretically and practically for the desulfurization and denitrification of coke oven flue gas by steel slag in the future.

Key words: steel smelting slag; combined desulfurization and denitrification; reaction thermodynamics and mechanism; oxygen concentration; KMnO₄