工业技术

零排放环保型新型氨法脱硫工艺的研究

李 娜[1,2],付应韬[1,2],李豪生[1],付志龙[2],陈惠敏[1],郝浩博[1*]
(1.昌吉学院物理与材料科学学院,新疆 昌吉 831100;
2.中国科学院新疆理化技术研究所特殊环境功能材料与器件重点实验室,新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:通过对传统氨法脱硫工艺进行改进,成功设计了一种零排放、生态友好、经济可行的环保型新型氨法脱硫工艺。该工艺的关键在于将脱硫工艺放置在脱硫塔与预脱硫塔之间,简化了脱硫工艺,提高了脱硫效率(91.5%)。同时副产品纳米粉体硫化锌粒径均匀,具有较高的纯度,经济价值优于目前传统氨法脱硫工艺所产生的副产品硫磺和硫膏。新工艺为煤焦化厂的绿色生产、安全生产和经济生产提供了新思路。

关键词:脱硫废水;硫;废气排放;零排放;ZnS
中图分类号:TQ132.32;X773 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)06-0198-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.038

Study on novel zero emission and environmentally friendly ammonia-route desulfurization process

LI Na[1,2], *FU Ying-tao*[1,2], *LI Hao-sheng*[1], *FU Zhi-long*[2], *CHEN Hui-min*[1], *HAO Hao-bo*[1*]
(1.College of Physics and Materials Science, Changji University, Changji 831100, China;
2.Key Laboratory of Special Environmental Functional Materials and Devices, Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

Abstract:Through improving the traditional ammonia-route desulfurization process,a novel environmentally friendly ammonia-route desulfurization process with zero emission,ecological friendliness,economy and feasibility is successfully designed.The key of this process is to arrange the desulfurization process between the desulfurization tower and the pre-desulfurization tower,which simplifies the desulfurization process and improves the desulfurization efficiency (91.5%). Meanwhile,the by-product nano-powder zinc sulfide has uniform particle size and high purity,and its economic value is better than sulfur and sulfur paste by-products generated by the traditional ammonia desulfurization process.The novel process provides a new idea for green production,safe production and economic production of coal coking plant.

Key words:desulfurization wastewater; sulfur; exhaust gas emission; zero emission; ZnS

随着人们环保意识的不断增强,国家近些年也在加大环保力度,我国为实现2060年的“双碳”目标,出台了一系列政策及措施[1]。高耗能高排放企业聚集园区为重点,加快能源系统的优化和阶梯使用,重点行业节能降碳工程,提高能源资源利用效率,实施节能降碳减排技术示范工程[2]。对于煤化工企业要推动行业“碳达峰,碳中和”,严控新增炼油和传统煤化工生产能力,加强副产物高效利用,鼓励企业节能升级改造推动能量梯级利用、物料循环利用[3]。

煤焦化厂的污染主要可以分为2类,水资源污染和大气污染。针对煤焦化企业水污染方面增强进行水循环使用及优化污水处理再利用。煤焦化企业大气污染又分为点污染和面污染[4]。本文中的方向就是针对企业点污染展开研究。以企业现有的工艺和设备基础上进行改进,针对工艺参数、流程及设备选型上进行分析计算,降低荒煤气中硫含量,同时减少水体污染,增加水资源的循环再利用。增加副产物的价值,减少设备损害,使排出的废气符合国家特别排放标准甚至达到超低排放标准[5]。

湿法烟气脱硫工艺[6],特别是钙吸附剂脱硫工艺[7-8],具有资金成本较低的优势,在欧美和日本的电厂普遍采用,副产品为优质石膏,可用于墙板制造和水泥生产[9]。但随着建筑行业对石膏需求的减少并且钙基吸附脱硫效率很低,大多数焦化厂采用湿式氨法脱硫工艺[10]。氨法脱硫是常用的脱硫效

收稿日期:2023-09-03;**修回日期**:2024-03-28
基金项目:新疆维吾尔自治区高校基本科研业务费项目(XJEDU2022P114);新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2022D01B202);新疆维吾尔自治区科协资助学会重点项目(XHXM000168)
作者简介:李娜(1997-),女,硕士生;郝浩博(1995-),男,硕士,讲师,研究方向为材料化工,通讯联系人,130622658@qq.com。

率最高的湿法脱硫工艺之一。传统的氨法脱硫工艺主要脱硫原理是用工业级氨水(8%~18%)或碱性溶液吸收烟气中的 H_2S[11]或酸性气体,产生酸碱中和反应。在炼焦过程中,原煤中 30%~50%的硫转化为其他硫化物与 NH_3[12]和 HCN[13]一起形成气体杂质。传统氨法脱硫不仅会使用对环境有害的脱硫剂[14],而且还会产生大量脱硫废水[15],处理难度较大(年产焦炭 100 万 t 的焦化厂,每年会产生废水约 7 300 m^3)。含硫废水中的杂质会腐蚀和堵塞管道[16],这将大大缩短脱硫设备的使用寿命[17]。此外,传统氨法脱硫的副产品大多是低附加值产品,如硫化铵、硫酸铵和硫磺。尽管现在硫酸铵可以用作肥料,但会加速土壤硬化[18],对环境产生间接性的污染。因此,改善传统氨法脱硫工艺迫在眉睫,意义重大。

本文中涉及的新型氨法脱硫工艺不仅解决了煤焦化过程中的上述问题,而且给煤焦化厂带来了经济效益。与传统氨法脱硫工艺相比,改进的新型氨法脱硫工艺具有以下优点。

(1)脱硫塔内没有空气压缩系统。传统氨法脱硫工艺产生的脱硫废水成分复杂,而新型氨法脱硫工艺产生的脱硫液中硫的存在形式只有 S^{2-},大大降低了产品 ZnS 中杂质的含量。

(2)新型氨法脱硫工艺生产过程中不添加脱硫剂,去除有机物,防止水质的二次污染。

(3)传统氨法脱硫工艺的副产品一般是廉价的氨化合物和硫磺,新型氨法脱硫工艺的副产物是 ZnS,价格是硫磺的 10 倍以上[19]。

(4)经新型氨法脱硫工艺处理后的脱硫废水硫含量降低了 91.5%,且优化改造后的系统是闭环系统,无废水废气产生,不会造成氨逃逸等现象,实现了零排放,无污染。

传统氨法脱硫工艺产生大量高含硫难降解含硫废水,本文中通过对传统氨法脱硫工艺的改进[20],改进的新型氨法脱硫工艺的整个反应体系的反应原理可以表示如下:

$$H_2S + 2NH_3 \cdot H_2O = (NH_4)_2S + 2H_2O \quad (1)$$

$$(NH_4)_2S + Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O = ZnS + 2NH_4CH_3COO + 2H_2O \quad (2)$$

新型氨法脱硫工艺改变了脱硫液中含有的化学成分,避免脱硫剂引起的废水化学成分复杂化和二次环境污染问题,同时也改变了产生副盐的阻塞问题;在含硫废水合成硫化锌的过程中,通过调节温度和 pH 可以有效实现硫化锌的可控合成,增加了副产物的经济价值,对焦化企业的现代新型化工产业结构建设有着巨大的贡献。

1　材料和方法

1.1　材料

实验中所使用的脱硫废水来自新疆本土煤焦化工企业,并通过以下方法获得。通过将小直径烟气管(ϕ10 mm)延伸到 25 L 工业氨水(8%~18%)中获得脱硫废水。烟气用氨水吸收约 30 min,关闭烟气管道阀门。目的是在短时间内增加氨溶液中 H_2S 的浓度。烟气被氨水吸收约 30 min 后,吸收效率下降,臭鸡蛋的气味被闻到并从烟气管道中去除。实验用 800 mL 脱硫废水作结晶反应的硫源。

1.2　主要设备

本文中所用新型氨法脱硫的主要设备是蒸汽加热搅拌罐,蒸汽加热搅拌罐内镶有 2 000 mL 聚四氟乙烯内衬。具有 200 r/min 固定速度的轴向四叶片搅拌器在液相中产生高度混合。主要功能是将脱硫废水中的硫脱除并转化为硫化锌。蒸汽加热搅拌罐是一个封闭的反应器,以避免脱硫过程中氨的损失和二次环境污染。该搅拌罐由罐体、浴仓、保温仓构成,为保证该搅拌罐的自动化生产,又配备了加热系统和搅拌系统,具体设计参数如下。

1.2.1　搅拌罐罐体

(1)搅拌罐料仓设计

罐体设计为套罐,套罐分为 2 个区域料仓和浴仓,料仓为物料反应的罐体,浴仓是为料仓加热的罐体。方便卸料将料仓设计为椎形底立式圆筒罐体。

设计料仓时可以视料仓为间歇静态仓体,受热区域方便制作,加热时对罐体侧面进行加热,并且为了增加受热面积,$H_{料}/D_{料}$ 尽量大。

为了方便卸料且易于粒子堆积,料仓的锥形底的锥度=$D_{料}:L_{料}=1:0.2$;取设计反应容积 V_1/实际反应容积 $V_2=1.5$ 倍;实际反应容积 $V_2=3\ m^3$,则设计反应容积 $V_1=3\ m^3\times1.5=4.5\ m^3$;取 $H_{料}/D_{料}=1.5$。

$$V_2 = V_{柱} + V_{锥} = 4.5\ m^3 \quad (3)$$

$$V_{柱} = \pi(D_{料}/2)^2 \times H_{料} \quad (4)$$

$$V_{柱} = (1/3)\pi(D_{料}/2)^2 \times L_{料} \quad (5)$$

$$V_2 = \pi(D_{料}/2)^2 \times H_{料} + (1/3)\pi(D_{料}/2)^2 \times 0.2H_{料} \quad (6)$$

$$V_2 = (16/15)\pi(D_{料}/2)^2 \times 1.5D_{料} = \pi(2D_{料}^3/2) = 4.5\ m^3 \quad (7)$$

则 $D_{料}=1.53$ m，取 $L_{料}=0.306$ m，则 $H_{料}=D_{料}\times 1.5=2.295$ m≈2.3 m，罐底距地面 1 m，则搅拌罐总高为 $H_{料总}=3.3$ m。

所以设计的工业搅拌罐的尺寸为：直径 $D_{料}=1\ 530$ mm；总高 $H_{料总}=3\ 300$ mm；体积 $V_{料}=4.5\ m^3$。

(2)搅拌罐浴仓

搅拌罐浴仓为加热热源罐体，浴仓为圆筒罐体，在浴仓和料仓之间要安装通蒸汽环形管和电加热装置，设计时要将安装加热装置的宽度留出来，宽度设置在加热棒 DN40 的螺纹安装外径为 47 mm，所以预留出 60 mm 的宽度安装搅拌罐浴仓，在保温仓的中间空隙处添加聚氨酯作为保温材料。

1.2.2 搅拌罐加热系统

搅拌罐加热系统主要由加热热源、温度控制器、导热介质组成。根据实验反应条件及企业现有的生产条件加入企业中锅炉房内产生的水蒸汽作为加热热源。蒸汽温度在 80~220℃，为了保证反应的正常进行，本研究依然加入 4 根 220 V 功率为 9 kW 材质为 304 不锈钢的加热棒作为辅助加热或备用加热热源。料仓与浴仓的夹层区域为加热区域即浴区，浴区内要加装不锈钢蒸汽环形管，以水蒸汽作为加热热源，为了加快升温速率选取通气环形管直径 $\varphi=25$ mm，环形管的每层间距取 150 mm。在进行加热时双重加热机制进一步加快了反应溶液的升温速率。

搅拌罐的温度控制器为温控阀，以此来保证反应溶液能够保持加热并到设定温度保持恒温。因为需要加热的反应液温度在 80℃，所以本研究使用水作为导热介质，但是选用水作为导热介质就要注意水位的变化，要定期加水保证液位高度，防止加热棒干烧损坏。

1.2.3 搅拌罐搅拌系统

搅拌装置包括搅拌杆、搅拌桨叶、搅拌电机 3 部分组成。搅拌杆的长度取 $L_{拌杆}=H_{料}=2.3$ m；搅拌杆直径 $D_{拌杆}=50$ mm；搅拌桨叶长度的选取主要取决于溶液的黏度，溶液黏度不大的情况下，单片桨叶长度 $L_{桨}$ 与料仓的内径 $D_{料}$ 比值范围 0.15~0.25。为了搅拌效果，单片桨叶长度 $L_{桨}$ 与料仓内径 $D_{料}$ 之比取 $L_{桨}/D_{料}=0.25$。单片桨叶长度 $L_{桨}=0.382\ 5$ m≈0.38 m。

因制备 ZnS 搅拌时混合液的状态属于浊液搅拌，要求该反应搅拌时反应液达到均匀悬浮状态，在桨叶设计时必须使用多层桨叶。本文中选取双层桨叶，第一层桨叶位于距搅拌杆顶端 1/3 处，第二层桨叶位于搅拌杆底端。搅拌电机为保证搅拌的效率，要求搅拌转速不低于 50 r/min，所以本文中选取可调电机，转速 15~110 r/min，工业用电 380 V 三相防爆电机，搅拌电机功率 11 kW，采用立式凸缘马达，这种马达采用无声齿轮，具有型小量轻、移动方便等特点。对搅拌罐的尺寸进行绘图设计，设计的蒸汽加热搅拌反应罐如图 1 所示。

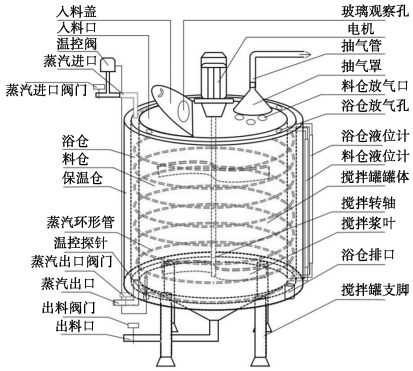


图 1 蒸汽加热搅拌反应罐

如图 1 所示，因为物料在进行反应时温度会升高，产生蒸汽会使得反应罐内压力增大，因此需要增加通气孔，使得罐内外压强保持一致。因此设置浴仓放气孔和料仓放气口。

1.3 新型氨法脱硫工艺

基于传统氨法脱硫工艺的缺点，本文中进行了氨法脱硫新工艺的设计和改进，提出了新型氨法脱硫工艺方案。新型工艺流程如图 2 所示。

改进后的新型氨法脱硫工艺见图 2 中虚线部分所示，荒煤气从预脱硫塔顶端出来后先进入喷淋塔底部自下而上，而工业氨水循环槽内的氨水通过高压泵机，泵至喷淋塔顶部，自上而下进行 2 层喷淋，使得除尘后的荒煤气逆向充分接触，将荒煤气的含硫气体使用工业氨水进行吸收，对荒煤气进行一次初脱硫，荒煤气再进入脱硫塔内进行脱硫处理。如图 2 中虚线部分所示，新型氨法脱硫工艺中的工业氨水通过泵可以循环吸收荒煤气，在经过一定时间的循环后将吸收后的饱和氨水泵至搅拌反应罐内同时加入锌源配置槽内的醋酸锌溶液进行搅拌保温反应，反应后的溶液进入离心设备离心，硫化锌产物从离心设备下方排出后进行干燥处理，离心出的上清液输送至工业氨水稀释槽内，用于稀释氨水稀释槽

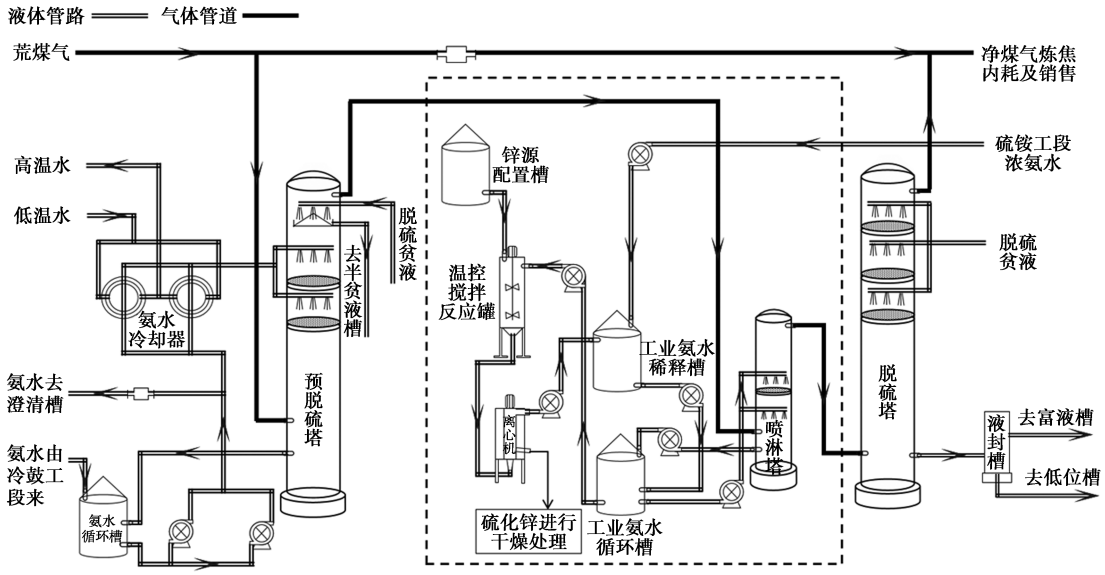


图 2　新型氨法脱硫工艺流程示意图

内来自硫铵工段的工业浓氨水(浓度 20%),将工业浓氨水稀释到 5%~6%之间。然后重新导入到工业氨水循环槽内,进行再次循环喷淋吸收荒煤气中 H_2S。

1.4　脱硫方法

以下实验操作在蒸汽加热搅拌罐中完成。本文中使用的所有试剂均为工业级,完全模拟了工厂的生产过程。采用上述工艺制备了硫化锌粉末。在该过程中,首先将 900 L $Zn(CH_3OO)_2\cdot 2H_2O$ 水溶液(0.02 mol/mL)和 900 L 脱硫废水(体积比为 V_S : V_{Zn} = 1 :9)混合在一起,将溶液转移到 2 000 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,随后滴加浓氨水($NH_3\cdot H_2O$)以将整个溶液的 pH 调节至 8.0~8.3,搅拌 30 min。将不锈钢高压釜密封并在 80℃下保持 4 h,然后逐渐冷却至室温。最后,过滤产物用去离子水洗涤 3~4 次,然后在 105℃下干燥 2 h,最后研磨约 10 min,收集所得样品(ZnS)。

1.5　副产品分析

采用亚甲基蓝分光光度法测定脱硫废水处理前后的总硫含量[21]。使用紫外-可见分光光度计(T6-1610E,中国 PERSEE)记录紫外-可见吸收光谱。用 CuKα(λ = 1.540 6)的(BRUKER, D8, ADVANCE) XRD 照射获得 X 射线衍射谱。管电压为 40 kV,40 mA,扫描速度为 10°/min,扫描范围(2θ)为 10°~80°。最后用 Jade 软件对所得数据进行分析,计算出晶粒尺寸和晶格常数。用 X 射线能谱仪(EDS,德国 Bruker Nano GmbH Berlin)结合扫描电子显微镜(SEM,德国 Zeiss SUPRA55VP)观察样品的微观结构和微表面形貌,选取 3 个点对样品元素进行定性和半定量分析。使用透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2100)拍摄样品的 TEM 照片,并使用 Gatan digital microscopy 软件对 TEM 照片进行分析。

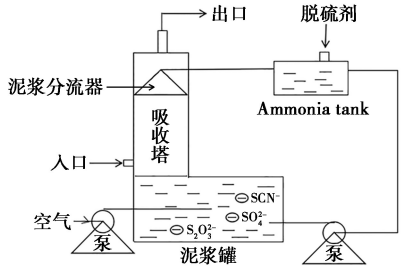
2　结果和讨论

2.1　传统氨法脱硫工艺和新型氨法脱硫工艺的比较

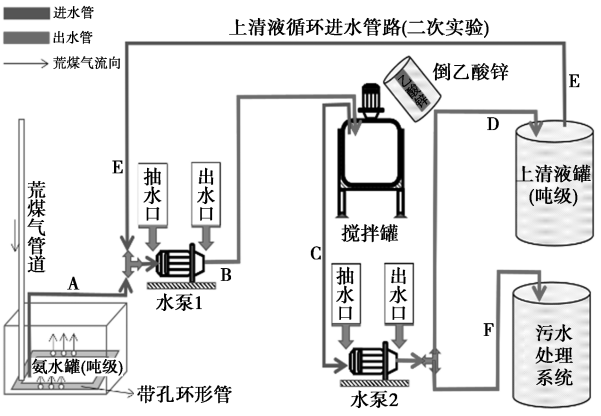
本文中旨在研究改良传统氨法脱硫工艺对脱硫废水中硫的脱除效率,实现硫向 ZnS 功能材料的转化。与传统氨法脱硫工艺[图 3(a)]相比,开发新型氨法脱硫工艺[图 3(b)]的设备和工艺的主要区别如下。

(1)空气压缩系统从原来的脱硫工艺中去除。脱硫废水的主要化学成分由 SCN^-、$S_2O_3^{2-}$、S 转变为 S^{2-}。

(2)工艺用水中未添加任何脱硫剂用于烟气的喷淋吸收,解决了外加脱硫剂造成的水污染。



(a)传统氨法脱硫工艺



(b)新型氨法脱硫工艺

图 3　脱硫设备

(3)在原脱硫工艺中增加结晶器。不仅能够脱硫,而且将硫转化为高附加值的 ZnS 功能材料。

上述结果表明,新型氨法脱硫工艺从本质上改变了氨法脱硫系统中脱硫液的化学成分,从而从根本上解决了废水中大量硫所带来的环境污染和生产问题。

2.2　新型氨法脱硫工艺的脱硫效率

新型氨法脱硫工艺对脱硫废水中总硫的去除率可达 91.5%以上。脱硫效率的细节记录在表 1 中。一定量脱硫废水的脱硫周期仅需 8 h。脱硫效率(De.)通过以下公式计算[22]:

$$De.(\%) = \frac{\text{(反应前废液中总硫密度 - 反应后废液中总硫密度)}}{\text{反应前废液中总硫密度}} \quad (8)$$

表 1　新型氨法脱硫工艺脱硫前后脱硫废水中总硫含量

脱硫方案	硫化物类型	pH	总硫化物含量/(mg·L^{-1})			
			脱硫前	反应一次	反应二次	反应三次
传统氨法脱硫	SCN^- $S_2O_3^{2-}$ S	7.65	0.490	0.2940	—	—
新型氨法脱硫	S^{2-}	9.32	0.071	0.0063	0.006	0.005

2.3　副产物的表征

2.3.1　透射电镜分析

为了证明新型氨法脱硫工艺制备的 ZnS 粉末的形貌和结构,用透射电镜对新型氨法脱硫工艺制备的 ZnS 粉末进行了测试。ZnS 粉末在不同放大倍数下的 TEM 图像如图 4 所示,图 4(a)可以直观地看出所制备的 ZnS 粉末为纳米级,具有较为完整的微球结构。图 4(b)是样品某一区域的高分辨率透射电镜图像,显示在该区域可以观察到 3 种类型的清晰晶面。为了更准确地确定合成样品 ZnS 粉末的晶体学信息,使用 Gatan digital microscopy 软件对 TEM 照片进行分析[23]。在图 4(c)、(d)中,晶格间距为 0.31、0.19、0.16 nm,对应立方 ZnS(JCPDS No.05-0566,a=5.406,F-43 m)的(111)、(220)、(311)晶面。结果表明,通过新型氨法脱硫工艺可以获得纳米 ZnS 粉体材料,证实了从化学成分复杂的脱硫废液中脱除硫并回收硫的可行性。

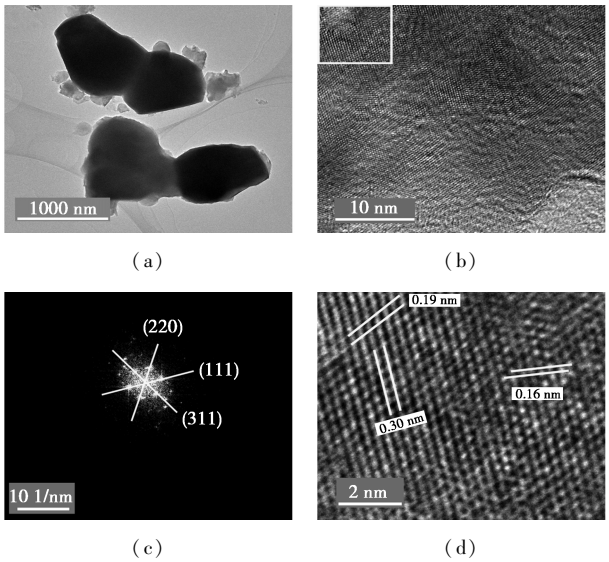


图 4　不同倍数下 ZnS 纳米粉体的 TEM 图像

2.3.2　XRD 分析

为了确定新型氨法脱硫工艺生成的 ZnS 样品的晶体结构,对新型氨法脱硫工艺得到的 ZnS 粉末进行 XRD 测试,如图 5 所示。在图 5 中,所有衍射峰都可以被索引到立方相的标准图案 ZnS 结构(JCPDS NO.05-0566,a=5.406 Å)[24]。主要衍射峰位于 2θ 28.5°、47.5°、56.4°,分别对应(111)、(220)、(311)面的反射,与透射电镜检测结果一致。ZnS 粉末的颜色是浅黄色,说明新型氨法脱硫工艺所生产的纳米 ZnS 粉体含少量杂质,为了进一步标定新型氨法脱硫工艺所生产的 ZnS 粉体的纯度,本文中按照国标 GB/T 31194—2014《高纯工业品硫化

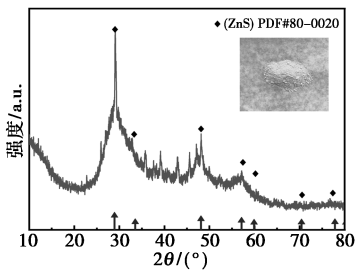


图 5　ZnS 纳米粉体的 XRD 图谱

锌检测标准》对样品的纯度进行检测,结果显示新型氨法脱硫工艺所生产的纳米 ZnS 粉体纯度在93%左右。

3　结论

针对煤焦化企业传统氨法脱硫工艺所生产的含硫废水开展研究,以含硫废水中硫的资源化利用问题为切入点,设计了一种新型氨法脱硫工艺。设计的新型氨法脱硫工艺工作过程中不会生成副盐,不会阻塞设备,人工操作少,操作风险低,产生的污水可以循环利用,副产物 ZnS 的纯度和产率相对较高,在解决煤焦化厂产生的硫污染方面有着突出的贡献。新型氨法脱硫工艺的脱硫效率达到 91.5%,可实现废水中低附加值硫向高附加值硫化锌(ZnS)的转化。与传统的氨法脱硫工艺相比,新型氨法脱硫工艺的实施不需要添加昂贵的脱硫催化剂,不产生低附加值的硫酸铵、石膏等盐类和高危硫磺,为煤焦化厂的绿色生产、安全生产和经济生产提供了新思路。

参考文献

[1] 张艳,米江涛.硫含量分析在焦炉煤气制甲醇中的重要性[J].化工管理,2014,(23):163.

[2] 夏东进.浅谈国内煤化工技术的现状和发展方向[J].科技创新导报,2020,17(2):39-41.

[3] 国务院印发.2030 年前碳达峰行动方案[J].中国科技奖励,2021,(12):7-15.

[4] 郭琳霞.浅谈焦化厂的环境污染环境保护与[J].太原科技,2005,(1):25-28.

[5] 任毅,邓中明.PHOSAM 吸氨后的酸气生产黄血盐工艺的探讨[J].四川冶金,1999,(4):45-47.

[6] 徐雷.钢铁行业烧结烟气脱硫脱硝技术[J].环境与生活,2014,(10):164-166.

[7] Kallinikos L E,Farsari E I,Spartinos D N,*et al*.Simulation of the operation of an industrial wet flue gas desulfurization system[J].Fuel Processing Technology,2010,91(12):1794-1802.

[8] Zhao S,Pudasainee D,Duan Y,*et al*.A review on mercury in coal combustion process:Content and occurrence forms in coal,transformation,sampling methods,emission and control technologies[J].Progress in Energy and Combustion Science,2019,73:26-64.

[9] Wansom P S W.Water resistant blended cements containing flue-gas desulfurization gypsum,Portland cement and fly ash for structural applications[J].Cement & Concrete Composites,2019,103:134-148.

[10] 茹林,杨洁红,晋旭东.氨法烟气脱硫中$(NH_4)_2SO_3$溶液吸收NO 的研究[J].科技与创新,2014,(4):105-108.

[11] Chen C Y,Tsai T H,Chang C H,*et al*.Airlift bioreactor system for simultaneous removal of hydrogen sulfide and ammonia from synthetic and actual waste gases[J].Journal of Environmental Science & Health Part A Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering,2018,53(8):694-701.

[12] Zhang H,Niu J,Guo Y,*et al*.Recirculating coking by-products and waste for cost-effective activated carbon (AC) production and its application for treatment of SO_2 and wastewater in coke-making plant[J].Journal of Cleaner Production,2020,280(446):1-39.

[13] Martínková L,Chmátal M.The integration of cyanide hydratase and tyrosinase catalysts enables effective degradation of cyanide and phenol in coking wastewaters[J].Water Res,2016,102:90-95.

[14] 汤志刚,周长城,陈成.乙二胺/磷酸溶液化学吸收法烟气脱硫的研究[J].高校化学工程学报,2005,19(3):285-291.

[15] 王芳.焦炉煤气脱硫废液资源化处理研究[D].长春:东北师范大学,2012.

[16] Mo J,Wu Z,Cheng C,*et al*.Oxidation inhibition of sulfite in dual alkali flue gas desulfurization system[J].Journal of Environmental Sciences,2007,2:100-105.

[17] Yu J,Song C,Dou J,*et al*.Sulfidation behavior of Fe-Zn sorbents supported on lignite char during coke oven gas desulfurization.Energy Sources [J].Part A:Recovery,Utilization and Environmental Effects,2015,37(21):2360-2366.

[18] Chou M I M,Bruinius J A,Benig V,*et al*.Producing ammonium sulfate from flue gas desulfurization by-products [J].Energy Sources,2005,27(11):1061-1071.

[19] Davini P.Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product[J].Carbon,2003,41(2):277-284.

[20] Blázquez E,Baeza J A,Gabriel D,*et al*.Treatment of real flue gas desulfurization wastewater in an autotrophic biocathode in view of elemental sulfur recovery:Microbial communities involved[J].Science of the Total Environment,2019,657:945-952.

[21] GB/T 16489—1996.水质硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法[S].

[22] 付志龙.煤焦化脱硫废液中硫的再利用及硫化锌的合成[C].昌吉:昌吉学院,2019.

[23] Zhou Q,Li L,Xin Z,*et al*.Visible light response and heterostructure of composite CdS@ ZnS-ZnO to enhance its photocatalytic activity [J].Journal of Alloys and Compounds,2019,813:1-13.

[24] Quynh Hoa T T,Vu L V,Canh T D,*et al*.Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method[J].J Phys:Conf Ser,2009,187(1):1-6.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。