



烟气脱硫石膏与冶炼行业石膏渣 综合利用研究进展

潘祖超, 焦 芬, 覃文庆, 张添富, 阮博文

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 燃煤电厂烟气脱硫过程和冶炼污酸的中和过程均产生以二水硫酸钙为主要成分的固体废物, 前者称为烟气脱硫石膏, 后者通常称为石膏渣。烟气脱硫石膏在建筑材料、生产化工原料、固定二氧化碳、环境治理和土壤修复等方面得到了有益的应用, 但冶金行业石膏渣因含有砷、铜、铅、铬等有害元素而利用困难, 通常其处置方法有固化/稳定化处置、高温熔融处置、回收有价金属和作为熔剂造渣等。结合国内外烟气脱硫石膏及冶炼石膏渣综合处置的最新研究成果, 全面阐述两者的综合利用现状。分析了两类石膏渣处置与利用技术的优缺点, 探讨了应用中存在的一些问题与不足, 并提出了建议与展望。未来烟气脱硫石膏的研究重点是以减量化、高值化、扩大脱硫石膏高值化利用规模为主, 以开发高附加值产品为辅, 提高综合利用率; 冶炼行业石膏渣的无害化、资源化利用技术, 如污酸中和过程中硫酸钙晶型调控、火法-湿法协同处理以及熔炼造渣等是未来的发展方向。

关键词: 烟气脱硫石膏; 石膏渣; 污酸中和渣; 中和污泥; 无害化处置; 综合利用

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1391-12

中图分类号: TQ177.3; TF09

文献标志码: A

引文格式: 潘祖超, 焦 芬, 覃文庆, 等. 烟气脱硫石膏与冶炼行业石膏渣综合利用研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1391–1402. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36670

PAN Zu-chao, JIAO Fen, QIN Wen-qing, et al. Research progress on comprehensive utilization of flue gas desulfurization gypsum and gypsum slag in smelting industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1391–1402. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36670

石膏是一种应用广泛的工业材料, 主要成分是硫酸钙的水合物。工业生产中多个行业产生副产石膏, 包括脱硫石膏、磷石膏、钛石膏、柠檬酸石膏、镍石膏、硼石膏、铬石膏等^[1]。表1所示为重点调查的工业企业脱硫石膏产生量的行业分布^[2], 其中电力、热力行业产量约为1.1亿t, 占总量的83.3%。表2所示为2013~2019年重点调查工业企业的脱硫石膏综合利用量和利用率^[2]。

从表1和2可以看出, 我国脱硫生石膏渣综合

利用量逐年升高, 2019年我国脱硫石膏综合利用量约为9617.4万t, 利用率为71.3%。脱硫石膏的堆存占用大量土地资源, 而且对环境造成潜在危险。冶金行业石膏渣和煤电行业脱硫石膏主要成分均为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 由于冶金行业产生的石膏渣(或称为污酸中和渣、中和污泥)重金属含量较高, 与煤电行业脱硫石膏有较大的差异, 其含有的砷、镉、铅等高迁移性有毒元素造成环境污染。脱硫石膏的消纳重点在于减量化和高值化利用, 冶金石膏渣问题

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFC1909203); 国家自然科学基金资助项目(51904339, 52074355, 51974364); 战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室(2018TP1002)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2022-03-10

通信作者: 焦 芬, 教授, 博士; 电话: 13549683403; E-mail: jfen0601@126.com

表1 2019年重点调查的工业企业的脱硫石膏产生量行业分布^[2]

Table 1 Industry distribution of flue gas desulfurization gypsum production of key enterprises under investigation in 2019^[2]

Industry distribution	Production/kt
Electric power and heat production	108290
Ferrous metal smelting and calendaring processing	7840
Nonferrous metal smelting and calendaring processing	5360
Chemical raw material and chemical manufacturing	4550
Non-metallic mineral products industry	2210
Paper products industry	780
Petroleum, coal and other fuel processing	650
Others	910

表2 2013~2019年重点调查的工业企业的脱硫石膏综合利用量和利用率^[2]

Table 2 Comprehensive utilization amount and utilization rate of gas desulfurization gypsum in key enterprises under investigation from 2013 to 2019^[2]

Year	Comprehensive utilization amount/kt	Utilization rate/%
2013	67249	82.3
2014	69147	81.7
2015	75127	86.1
2016	70279	80.4
2017	79486	75.7
2018	92233	73.6
2019	96174	71.3

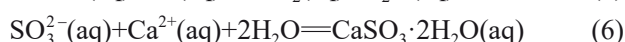
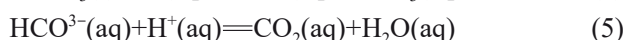
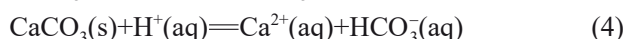
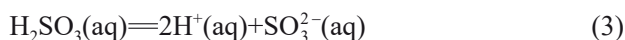
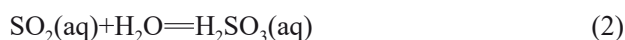
的重点在于无害化处置和资源化利用，二者的处理方法有相似之处，可互相借鉴。

1 烟气脱硫石膏和石膏渣的产生与性质

1.1 烟气脱硫石膏

电厂燃煤发电会产生含有二氧化硫的烟气，煤电行业脱硫包括可回收法和不可回收法，可回收法产生 S^0 、 H_2SO_4 和 SO_2 ，不可回收法脱硫产生烟气脱硫石膏。以石灰石为基础的湿法脱硫技术是最常

见的方法，CÓRDOBA等^[3]总结烟气脱硫过程中生成石膏的反应如式(1)~(7)所示：



以上气液反应完成后，在反应槽中进行充分氧化：

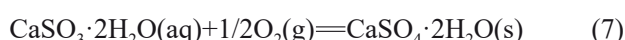


表3给出了文献中脱硫石膏^[4]和天然石膏^[5]的组成成分，二者主要成分 SO_3 和CaO含量相近，此外镁氧化物和硅氧化物含量均在3%~4%。两种石膏在950℃时的烧失量(为19%~25%)主要来自于石膏中的结合水和碳酸钙的分解。脱硫石膏和天然石膏的化学组成均为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ，这表明脱硫石膏可以替代天然石膏进行工业利用。

表3 脱硫石膏和天然石膏的化学成分对比

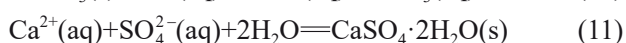
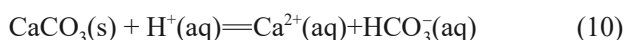
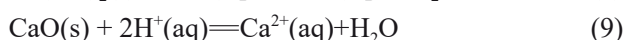
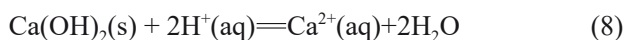
Table 3 Chemical composition of flue gas desulfurization gypsum and natural gypsum

Chemical composition	Mass fraction/%	
	Flue gas desulfurization gypsum ^[4]	Natural gypsum ^[5]
SO_3	37.58	36.20
CaO	32.25	30.10
MgO	1.33	3.66
SiO_2	4.40	3.00
Al_2O_3	2.62	0.85
Fe_2O_3	0.73	0.25
TiO_2	—	0.04
P_2O_5	—	0.01
Loss on ignition	19.58	24.60
Total	98.49	98.71

1.2 石膏渣

有色金属多以硫化矿物的形式在自然界中成矿，因此，在其冶炼过程中会产生大量含有二氧化硫和三氧化硫的烟气。通常烟气采用两次转化、两次吸收方法制取硫酸^[6]。烟气中还夹杂有铅、砷、汞、铬和锌等重金属，制硫酸前需经烟气净化除去杂质，烟气净化过程中三氧化硫和砷、汞、铅等重

金属进入溶液形成污酸。污酸处理过程中通过加入碳酸钙、氧化钙或氢氧化钙等进行中和, 该过程伴随石膏渣(主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的生成, 通常也被称为中和渣、污酸渣, 中和污泥(下文引用文献时以原文献采用的名称叙述)。形成石膏的反应过程如式(8)~(11)所示:



理论上, 1000 kg 含 10%(质量分数)硫酸的污酸被中和后会产生 175.5 kg 二水石膏。表 4 所示为某冶炼厂^[7]中和污酸产生的中和渣的荧光分析结果, X 射线衍射结果表明其主要物相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 此外还含有一定量的重金属, 属于危险废物。由于冶炼的有价金属不同以及原料有害元素含量的变化, 石膏渣的重金属含量和种类有很大区别, 某些有价金属含量较高的石膏渣具有回收价值, 对含有毒元素的石膏渣需要进行无害化处置。

表 4 某污酸中和渣荧光分析结果^[7]

Table 4 Fluorescence analysis results of gypsum slag (mass fraction, %)^[7]

SO_3	CaO	SiO_2	As_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	PbO	CdO	HgO
37.02	42.03	3.08	0.282	6.12	2.72	0.3	0.2	0.02

2 煤电行业脱硫石膏资源化应用的研究进展

脱硫石膏主要成分和化学性质与天然石膏相似, 可替代天然石膏用作水泥的缓凝剂、土壤改良剂、农业肥料、筑堤建筑的结构填充物等, 这有利于环境的保护和社会的可持续发展。

2.1 建筑材料方面的应用

脱硫石膏在纸面石膏板中应用较多, 2010 年全球纸面石膏板的产量达 105 亿平方米, 其中约三分之一完全由脱硫石膏与废石膏制成^[8]。有学者对脱硫石膏砌块墙体作为一种内隔墙体材料进行了研究, 给出了脱硫石膏砌块各项技术性能指标和存在的不足, 并且探索了该新型墙体的市场推广和应用前景^[9-10]。WU 等^[11]在烟气脱硫石膏砌块中加入硅

酸盐熟料以提高强度和耐水性能, 硅酸盐熟料的粒径和添加量对块体性能有一定的影响。

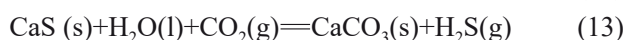
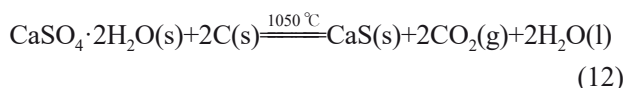
烟气脱硫石膏是替代天然石膏作为水泥缓凝剂的理想材料, 水泥中掺入适量脱硫石膏, 对改善水泥凝结时间和后期强度的增强有辅助效果^[11-13]。邢婉婉等^[14]对磷石膏、脱硫石膏、玻璃石膏等不同种类石膏进行了掺入试验, 并投入实际生产, 玻璃石膏、脱硫石膏按一定比例搭配使用可以提高白水泥白度。丁浩^[15]研究认为, 存储时间和温度都会影响脱硫石膏的脱水, 在一定温度下存储时间长会引起水泥强度的降低。虽然脱硫石膏可代替天然石膏制备水泥, 但是也有脱硫石膏水泥性能出现问题的实例^[16-17]。

脱硫石膏与矿渣、黄土和粉煤灰等掺杂可以作为路基材料, 强度可达到国家路面基层的标准^[18-20]。陈瑜等^[21]将脱硫石膏和粉煤灰按比例混合后按质量比例掺入 30% 以上, 得到的混凝土性能优于普通混凝土, 力学性能满足公路面层设计要求, 并且得到成功应用。严军等^[22]研究表明, 脱硫石膏-水泥-粉煤灰混合体系胶凝材料的初凝和终凝时间远大于普通硅酸盐水泥, 在实际生产中可增加运输距离。

综上所述, 通过调整脱硫石膏砌块的成分, 可以使石膏砌块的性能指标满足国家标准要求, 脱硫石膏砌块具有一定的发展前景和市场应用价值。此外, 脱硫石膏可替代天然石膏制备水泥以及路基材料, 并展现一定的优势。但是针对脱硫石膏不稳定、耐水性差等性质需要进行深入研究, 来改善其应用时受到的限制。在建筑材料方面的应用对脱硫石膏的减量化有重要的意义。

2.2 生产化工原料

脱硫石膏是回收硫和碳酸钙的良好资源^[23]。脱硫石膏可以通过热还原生成硫化钙(CaS), 然后在常温下进行水碳化步骤生成硫化氢(H_2S)和碳酸钙(CaCO_3)^[23-24], 或通过克劳斯法继续制取单质硫, 反应如式(12)~(14)所示:



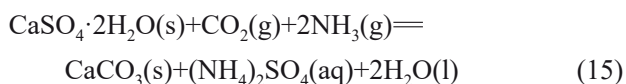
高纯度碳酸钙是一种用途广泛的添加剂, 是橡

胶、陶瓷填料、塑料、纸张、墨水、化妆品、洗涤剂、药品和食品等的添加原料,以及在电子和催化中有广泛的应用^[24],硫化氢和单质硫同样是重要的化工原料。SONG等^[25]提出了在流化床炉中加入脱硫石膏和黄铁矿生产SO₂气体的新工艺,黄铁矿的加入降低了硫酸钙的分解温度,促进了硫酸钙的自分解,提高了SO₂的浓度,SO₂气体可作为生产硫酸的原料。

综上所述,由于脱硫石膏中含有钙、硫元素,通过还原、氧化等反应生产硫化氢、硫单质和高纯碳酸钙等产物,可进行循环利用以及高附加值利用,具有较高的经济效益和环境效益。脱硫石膏还原分解过程中的反应复杂,影响因素较多,探索脱硫石膏反应的气氛及其反应规律,控制副反应的发生,是脱硫石膏实现循环利用和高值化的必要条件。

2.3 固定二氧化碳

脱硫石膏可用于固定二氧化碳减轻温室效应,同时对脱硫石膏进行资源化利用。谭文轶等^[26]以脱硫石膏为原料,与(NH₄)₂CO₃反应制备(NH₄)₂SO₄。ZHAO等^[27]利用磷石膏与二氧化碳和氨气反应制备硫酸铵和碳酸钙,反应方程如(15)所示:



其研究表明,提高CO₂压力,在5 min时间内可获得高达97%的转化率。DING等^[28]在优化条件下1000 kg磷石膏可生产510 kg高纯度碳酸钙,固定22 kg二氧化碳,并且通过调节碳化温度和氨水用量可以得到不同形态和形貌的碳酸钙。RAHMANI^[29]的研究结果表明,1.4 mol/L单乙醇胺比2 mol/L硫酸的CO₂吸收比大,使方解石沉淀能耗更低,为工业废料中富含钙和富含铁、钡、镁的碳酸盐矿物的沉淀提供了新的思路。ZHANG等^[30]通过实验研究了温度和CO₂分压对CO₂吸收容量的影响,结果表明溶液中90%的钙离子转化为碳酸钙CaCO₃,温度降低和CO₂分压升高均能促进CO₂的吸收,而CO₂分压对捕获能力的影响大于温度。以上研究表明石膏在二氧化碳固定具有潜在的应用价值,通过碳化工艺转化为高附加值的碳酸钙等产品,但是需要关注能耗问题。另外,若产物纯度不满足要求,单纯利用脱硫石膏固定二氧化碳是不经

济的。

2.4 制备硫酸钙晶须

硫酸钙晶须(α -半水石膏)具有耐高温、高抗拉强度、高弹性模量等优异的性能,被广泛应用于造纸原料、复合材料增强(如塑料、橡胶、聚氨酯等)、摩擦材料和环境工程等工业^[31]。以石膏为原料制备 α -半水石膏的常用方法包括水热法^[32-33]、常压盐(酸)液法^[34]和常压醇水溶液法^[35-36]。用脱硫石膏制备硫酸钙晶须,既可以实现其资源化又可提高产品附加值。汪潇^[34]用某电厂脱硫石膏通过预处理工艺获得了高品质脱硫石膏,然后采用水热法制备了硫酸钙晶须,研究了几种氯盐和硫酸盐作为媒晶剂对脱硫石膏溶解度、结晶形貌的影响。媒晶剂引入的阳离子、阴离子暂时与晶核表面的SO₄²⁻、Ca²⁺吸附,降低了吸附面晶格能,随后晶格离子逐渐取代媒晶剂,促进了晶须的快速生长。ZHANG等^[37]研究发现随着CuCl₂浓度的增加,样品的初晶结构由单斜晶变为六方晶,再变为单斜晶。CAO等^[38]基于水热法中硫酸钙晶须摩尔分数随时间的变化规律建立了转变动力学的自催化动力学模型。管青军等^[35]以甘油水溶液为介质,苹果酸为媒晶剂,进行晶型调控,制备了短柱状 α -半水石膏。

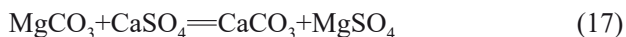
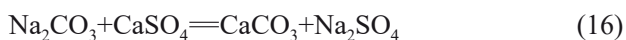
制备硫酸钙晶须(α -半水石膏)是实现烟气脱硫石膏高附加值利用的重要途径。目前 α -半水石膏的制备的蒸压法、加压水热法等需要高温高压条件,反应过程能耗较高,探究常温下的 α -半水石膏制备方法,避免严苛条件是研究的重要方向。此外,消除脱硫石膏中杂质金属离子如铁离子等对产品质量的负面影响是需要攻克的问题。

2.5 土壤修复

烟气脱硫石膏已被公认为是一种提高盐碱地土壤质量的可行材料^[39],并且已经被用作酸性土壤的改性剂^[40]。WANG等^[41]对脱硫石膏在农业方面的应用做了全面的综述,针对受损土壤(如钠质土壤、酸性土壤、矿区土壤、侵蚀土壤等)存在可交换Na⁺、高pH、土壤结构差、表面板结、肥力低等问题,通过添加脱硫石膏可提高土壤聚集稳定性、导水率、渗透性等,降低土壤板结,改善土壤状态。脱硫石膏加入土壤后可改变土壤酸碱性、吸附性、盐碱度等众多理化参数,并进一步响到土壤体系中

物质的赋存形态^[42]。

脱硫石膏主成分(硫酸钙)与待改良盐碱土成分的基本化学反应方程如式(16)~(19)所示^[40]:



$\pm [\text{Na}]$, $\pm [\text{Mg}]$, $\pm [\text{Ca}]$ 为土壤中可交换离子。土壤胶体中的钠、镁离子被钙离子取代后土壤颗粒容易聚集增大,增加土壤孔隙度和含水率^[43]。

砷、铅和镉是最常见的无机土壤污染物。污染土壤稳定的主要机制包括沉淀、吸附和络合,酸性pH条件下污染物的迁移性好,提高土壤pH值是一种常见的修复方法。罗遥^[44]研究了脱硫石膏对酸化森林土壤的修复,脱硫石膏不仅抑制了土壤汞的排放,而且降低了土壤中汞的移动性,脱硫石膏的施加明显提高了土壤溶液的 Ca^{2+} 浓度和pH值,增加了土壤的盐基饱和度,从而对土壤起到了改良作用。曹玉萍^[42]研究认为,脱硫石膏不同程度地降低了土壤表层中水溶态、可交换态和碳酸盐结合态重金属(砷、镉和汞)的含量,并由土壤表层向深层迁移转化,但是施用量可能对深层次土壤甚至地下水有较大风险,并且随着用量增加风险增大。CHEN等^[45]研究了干法烟气脱硫产品在煤矿废弃土地复垦中的应用,经过20年的治理,地表径流水的pH值由3左右升高到7,地表径流和地面水中Ca、S和B含量普遍增加,采用脱硫石膏对酸性地表煤矿场可以提供长期有效的修复。

某些来源的脱硫石膏包含大量的植物生长必需的营养素,如钙、铁、镁、钾、硒、锰、铜、硼和钼等,可以改善退化土壤的理化性质,促进植物生长,提高作物品质^[41]。但是它不能代替化肥或有机肥,过量施加会导致土壤中盐分积累,从而影响植物的生长。同时,脱硫石膏添加后土地上的有毒微量元素的浓度应受到监测,控制在既定的标准限度内。

2.6 水处理方面的应用

苟晓琴等^[46]、KANG等^[47]利用脱硫石膏释放的钙离子与氟离子结合生成氟化钙沉淀,实现了含氟废水中氟离子的去除,氟化钙以壳状均匀地包裹在石膏表面,除氟率达到93%以上。马义等^[48]以脱硫

石膏为吸附剂,在静态吸附条件下从温度和pH值等方面考察了脱硫石膏对多种重金属离子(Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+})的吸附能力,发现脱硫石膏对重金属离子具有相当可观的吸附容量。YAN等^[49]研究了脱硫石膏吸附去除废水中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的可行性,在pH值为5.0~7.0时,对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量均为最佳,吸附过程均符合准二级吸附模型,对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为161.3 mg/g和32.57 mg/g,对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附平衡能较好地用Langmuir等温线模型来描述。KANG等^[50]研究了烟气脱硫石膏去除白钨矿浮选废水中的硅酸盐,烟气脱硫石膏能释放足够的钙离子形成硅酸钙,初始pH值是影响钙离子释放和沉淀反应的关键因素。

利用脱硫石膏吸附污水中的重金属离子实现了“以废治废”。需要注意的是,吸附重金属之后的脱硫石膏浸出毒性是否符合《GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》中规定的量。因此,需要考虑脱硫石膏在吸附重金属过程中从一般废物转变为危险废物的问题。

3 冶金行业石膏渣的处理

冶金行业烟气洗涤过程中产生大量污酸废水,传统处理方法有石灰中和法、硫化中和法等,中和每吨废水大概产生30~40 kg石膏渣^[51]。石膏渣与脱硫石膏主要成分相同,但冶金行业石膏渣中含有大量重金属,属于危险废物。目前石膏渣处置方向包括无害化处置和资源化处置。

3.1 固化/稳定化处置

固化/稳定化处置是将危险废物包裹在稳定或惰性的材料中使之稳定,被认为是对有毒有害废弃物有效的处理方法^[52]。在河道污泥、焚烧飞灰处理中有广泛的应用^[53-55]。众多研究^[56-57]采用水泥固化法对冶炼石膏渣中重金属进行固化/稳定化后浸出毒性低于国家标准所规定的量。徐媛^[58]在传统水泥固化的基础上,添加玻璃粉、高锰酸钾、铁锰氧化物等不同添加剂对污酸渣的固化展开研究,试图探寻改善传统水泥固化的强化机制。结果表明,将 As^{3+} 氧化为 As^{5+} 后再进行固化的效果更好,不同添加剂的加入均能减少水泥用量,其中铁锰氧化物的添加显著增大了水泥固化稳定性。但铁锰氧化剂复

杂的制备过程使其难有工业化前景,可以尝试寻找廉价替代物如含铁锰渣等。

由于石膏具有胶凝性,可与粉煤灰配合用于生产低端建筑材料,实现石膏渣的无害化和资源化。李辕成^[56]研究表明水泥和磷酸钙盐通过物理包裹方式将重金属污泥稳定化,形成具有一定机械强度的水泥固化体,经固化处理后的铜污泥中胶凝成份与水泥等原料配合,在生产建筑墙体制品中得到应用。LI等^[59]研究了冶炼炉渣、水泥熟料和石灰石组成的矿渣基固化剂稳定含砷污泥的方法,确定最佳黏结剂质量比后,将黏结剂与砷污泥质量比为1:1混合制成砖块,砖块单轴抗压强度达到9.30 MPa,砷的浸出量小于5 mg/L,达到安全水平。此外,污酸中和渣可用于筑路、制成水泥等。固化产物生产的建筑砌块、凝胶材料等虽然在实验室条件下达到了稳定无毒,但是应用在实际应用中,砌砖会经历酸雨、人为破坏等考验,具有很大的安全隐患,如何保持砖块长久的稳定无害性是亟待解决的难题。

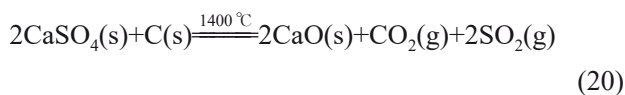
固化/稳定化技术降低了有毒有害重金属对环境的污染,在固化的同时生产砌块等建筑材料,实现了污酸渣等固体废物的无害化和资源化。但是固化产物生产的砌砖不能长久稳定,有效添加剂制备的过程复杂制约了固化/稳定化技术的资源化发展。污酸中和渣的体量大,固定化后占据填埋空间浪费土地资源,因此,固化/稳定化处置前进行减量化也是有必要的。

3.2 高温熔融处置

硫酸钙在高温下可进行碳热还原,可实现减量化以及资源化利用。利用熔点调控技术与Ca-Si-Al三相体系熔融特性进行高温烧结可使重金属在玻璃基质中固化稳定^[60]。

岳阳^[60]对电镀污泥、酸洗污泥、焚烧飞灰、危险废物焚烧炉渣等重金属类危险废物进行组分配伍和高温协同处置,利用焚烧飞灰中大量氯盐易形成重金属氯盐挥发特点,实现混合物重金属挥发富集回收。在高温烧结过程中通过调控Ca-Si-Al系新矿物相的生成,引导矿物相对重金属进行晶格束缚固化稳定,利用高温还原气氛对重金属还原分离。

廖天鹏^[61]使用煤粉还原分解铜冶炼污泥,推测反应的方程如(20)所示:



污泥在熔融过程中,大部分重金属被固定在熔融渣内,渣体积明显减小,溶渣致密性大大提高,使得其浸出特性降低而满足环保要求。熔融玻璃化处理后,可用于混凝土的骨料、路基材料、建筑与装饰材料等,实现固体废弃物的资源化利用,但是反应高于1300 °C还原运行成本很高。

3.3 有价金属回收

污酸中和渣中的有价金属回收技术目前研究较少,主要是由于中和渣中的有价金属具有品位低、成分复杂、分离困难等特点。石膏渣中的有价金属回收包括湿法处理和火法处理;湿法包括酸性浸出、碱性浸出等;火法包括氧化焙烧、还原焙烧、真空焙烧等。由于有价金属含量较低,火法回收能耗较高,存在污染,经济效益较低。张艺婷等^[62]对中和渣中有价金属湿法回收做了详尽的综述,其中包括硫酸浸出FeS沉砷^[63]、硫酸浸出-铜粉还原回收砷^[64]、硫酸浸出-硫化沉淀回收镍钴锌^[65]等。

KE等^[66]开发的铅锌冶炼废水处理中和渣水热硫化-浮选回收金属硫化物的方法。以含硫浸出渣作为硫源对中和渣进行球磨混合硫化,然后浮选分离回收金属,研究了含硫浸出渣和中和渣的质量比、硫的用量和球磨时间对硫化的影响,以及一系列优化硫化-浮选的方法,实现中和渣中铅锌回收和残渣的稳定无害化^[66-68]。

由于中和渣中的有价金属品位低,成分复杂,因此,火法与湿法结合的处置方法能获得更好的处理效果。ZHANG等^[69]采用硫化焙烧-盐酸浸出联合工艺处理富锌中和污泥,并进行了详细的热力学分析。在700 °C下用碳粉将焙烧渣中锌转化为硫化物,同时将硫酸钙转化为方解石和硫化钙,然后对焙烧样品进行盐酸浸出,钙锌分离。浸出渣主要由闪锌矿和纤锌矿组成,可作为锌冶炼的原料。该工艺结合还原焙烧和湿法浸出两种方法,提供了回收有价金属和硫酸钙高值利用的新思路。

中和渣中有价金属的贫、杂等特点使回收困难。火法回收能耗较高,存在环境污染,湿法回收废液量大,分离工序复杂,整体经济效益较低。目前,冶炼中和渣的提取有价金属技术难以实现工业

化,综合考虑危险固废处理成本、金属回收价值和提取有价值金属后的中和渣的利用等方面或可实现整体经济效益。

3.4 熔炼造渣

华鼎铜业^[70]将含砷中和渣烘干后返回熔炼炉中充当造渣剂。炉渣与一定量的含砷中和渣在高温下熔融,通过高温改变砷的赋存状态以及改变砷的毒性,有害元素砷被固定化,中和渣得到无害化处置。这种方法具有安全、成本低、市场竞争力高等优势。侯马北铜公司^[71]在生产过程中采用 $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ 三元渣系,使用中和渣替代石灰石熔剂返回奥斯麦特熔炼炉,减少了石灰石的使用,回收了铜、硫等有价值元素,消除了砷、铅等有害元素对环境的污染。中和渣替代石灰石熔剂解决中和渣堆存的环境问题,降低石灰石的消耗。需要注意,加入过多钙会使渣熔点升高,同时熔渣的黏度上升,难以操作,甚至发生熔炼故障^[72],因此需要控制中和渣的配入量。

污酸中和渣作为冶炼熔剂成功应用在生产实践中,实现了中和渣的随产随消,具有较强的工业应用前景。但是,硫酸钙在还原炉或氧化炉内进行的反应尚不明确,在有金属元素存在的高温下其反应机理需要进一步研究,若硫酸钙分解产生三氧化硫将继续产生污酸,形成闭路循环。此外,应重点关注硫元素和其他杂质金属的走向,避免杂质循环累积。

4 结语

1) 燃煤电厂是烟气脱硫石膏的重要来源,脱硫石膏在混凝土、石膏板、水泥、土壤修复、合成化学原料和水处理等方面有广泛的研究和应用。每年产生的脱硫石膏仍未能完全利用,脱硫石膏堆存量持续增加。

2) 应该继续加强脱硫石膏在生产混泥土、水泥和新型建筑材料等领域的利用,在保证环境安全的前提下,探索脱硫石膏在土壤修复、井下充填、路基材料等领域的应用。加强开发脱硫石膏制备石膏晶须、合成化学原料等方面的研究,扩大脱硫石膏高值化利用规模。

3) 冶炼行业污酸中和过程产生的石膏渣主要成

分与烟气脱硫石膏相同。其中含有砷、铅、铬、铜、氟、氯等有害元素,属于危险废物,对环境污染严重,处理方法有固化/稳定化、回收有价值金属、用作冶炼造渣熔剂等。

4) 冶炼行业产生的石膏渣相比于脱硫石膏应用受限,去除有害元素后的石膏渣可充分借鉴脱硫石膏的利用方法,在当前已有的基础上寻找利用方案和新应用途径。此外,在源头的中和过程中进行石膏渣的无害化产出将有利于后续处理;石膏渣的火法-湿法协同处理回收有价值金属和高值利用是有前景的途径之一;石膏渣作为熔剂在冶炼中应用可实现石膏渣的零排放。

REFERENCES

- [1] 李逸晨. 石膏行业的发展现状及趋势[J]. 硫酸工业, 2019(11): 1-7, 13.
LI Yi-chen. Development status and trend of gypsum industry[J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(11): 1-7, 13.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[EB/OL]. [2021-06-15]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/gtfwwrfz/>.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. National Annual Report on Prevention and Control of Environmental Pollution by Solid Waste in Large and Medium Cities[EB/OL]. [2021-06-15]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/gtfwwrfz/>.
- [3] CORDOBA P. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physico-chemical control processes of wet limestone FGDs[J]. Fuel, 2015, 144(15): 274-286.
- [4] 卢前明, 王雪晴, 付少君, 等. 脱硫石膏对污泥灰胶凝体系强度及微观结构的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2021, 42(3): 99-104.
LU Qian-ming, WANG Xue-qing, FU Shao-jun, et al. Effect of desulphurization gypsum on the strength and microstructure of the sludge ash cementitious system[J]. Journal of Zhengzhou University(Engineering Science), 2021, 42(3): 99-104.
- [5] TELESKA A, MARROCCOLI M, CALABRESE D, et al. Flue gas desulfurization gypsum and coal fly ash as basic components of prefabricated building materials[J]. Waste Management, 2013, 33(3): 628-633.
- [6] 龙红卫. 韶关冶炼厂低浓度烟气两转两吸制酸工艺的研究

- 究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- LONG Hong-wei. Study on sulphuric acid production process of low concentration flue gas by double-conversion and double-absorption technology in Shaoguan Smelter[D]. Changsha: Central South University, 2005.
- [7] 戴慧敏. 污酸中和渣制备高性能建筑胶凝材料的研究[J]. 湖南有色金属, 2017, 33(2): 48-51, 72.
- DAI Hui-min. Study on preparation of high performance building cementitious materials with neutralization slag[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2017, 33(2): 48-51, 72.
- [8] 沈家熹. 发达国家用脱硫石膏与废石膏制纸面石膏板的进程与经验[J]. 新型建筑材料, 2012, 39(1): 12-16.
- SHEN Rong-xi. Progress and experience of using FGD gypsum and waste gypsum for plasterboard production in developed countries[J]. New Building Materials, 2012, 39(1): 12-16.
- [9] 刚家斌. 脱硫石膏基材新型砌块性能及综合评价研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- GANG Jia-bin. The research of construction technology and comprehensive evaluation for new block of desulfurization gypsum material[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.
- [10] 张欣欣. 新型脱硫石膏砌块的制备及其性能研究[J]. 矿冶, 2019, 28(2): 65-67.
- ZHANG Xin-xin. Study on preparation and properties of desulfurization gypsum block[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(2): 65-67.
- [11] WU Qi-sheng, MA Hong-en, CHEN Qiu-jing, et al. Preparation of waterproof block by silicate clinker modified FGD gypsum[J]. Construction and Building Materials, 2019, 214: 318-325.
- [12] 赵风文, 胡建华, 曾平平, 等. 基于正交试验的碱基-磷石膏胶结充填体配比优化[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 1096-1105.
- ZHAO Feng-wen, HU Jian-hua, ZENG Ping-ping, et al. Optimization research of base-phosphogypsum cemented backfill ratio based on orthogonal test[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 1096-1105.
- [13] 陈秋松, 张琦, 齐冲冲, 等. 磷石膏充填体强度和浸出毒性的温变规律[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 1084-1095.
- CHEN Qiu-song, ZHANG Qi, QI Chong-chong, et al. Temperature-depending characteristics of strength and leaching toxicity of phosphogypsum-based cemented paste backfill[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 1084-1095.
- [14] 邢婉婉, 杨莉荣, 龙继承, 等. 不同石膏对白水泥性能的影响[J]. 水泥, 2019(S1): 31-34.
- XING Wan-wan, YANG Li-rong, LONG Ji-cheng, et al. Effect of different gypsum on white cement performance[J]. Cement, 2019(S1): 31-34.
- [15] 丁浩. 储存温度和时间对脱硫石膏脱水 and 水泥性能的影响[J]. 水泥, 2019(6): 2-4.
- DING Hao. Effect of temperature and storage time on desulfurized gypsum dehydration and cement properties[J]. Cement, 2019(6): 2-4.
- [16] 马健. 脱硫石膏水分大对水泥性能的影响及改造措施[J]. 中国水泥, 2018(8): 107.
- MA Jian. Effect to cement performance by high moisture of desulfurization gypsum and its modification method[J]. China Cement, 2018(8): 107.
- [17] 李承光. 库内水泥强度异常下降的原因分析及解决措施[J]. 水泥, 2019(1): 34-37.
- LI Cheng-guang. Analysis and treatment of cement strength reduction in silo[J]. Cement, 2019(1): 34-37.
- [18] 张豫川, 乔子秦, 高飞, 等. 工业废渣复合固化黄土强度特性及影响因素研究[J]. 长江科学院院报, 2019, 36(3): 103-109.
- ZHANG Yu-chuan, QIAO Zi-qin, GAO Fei, et al. Loess solidified by industrial waste residue composite curing agent: Strength performance and influential factors[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2019, 36(3): 103-109.
- [19] 郭晓璐, 施惠生. 脱硫石膏粉煤灰地聚合物抗压强度和反应机理[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2012, 40(4): 573-577.
- GUO Xiao-lu, SHI Hui-sheng. Compressive strength and mechanism of geopolymers from flue gas desulfurization gypsum and fly ash[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2012, 40(4): 573-577.
- [20] 张翔, 何廷树, 何娟. 硅酸盐水泥-粉煤灰-脱硫石膏复合材料的性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 796-799.
- ZHANG Xiang, HE Ting-shu, HE Juan. Study on the properties of portland cement-fly ash-desulfurization gypsum composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(4): 796-799.
- [21] 陈瑜, 高英力. 公路面层脱硫石膏-粉煤灰混凝土试验研究与应用[J]. 山东大学学报(工学版), 2010, 40(6): 72-75, 81.
- CHEN Yu, GAO Ying-li. Experimental study and application

- of desulfurization gypsum-fly ash concrete for highway pavement[J]. Journal of Shandong University(Engineering Science), 2010, 40(6): 72–75, 81.
- [22] 严 军, 陆青清, 曹亚东. 脱硫石膏与粉煤灰在水泥稳定碎石基层的应用研究[J]. 中国市政工程, 2014(2): 6–8, 104–105.
- YAN Jun, LU Qing-qing, CAO Ya-dong. Study on the cement stabilized base with desulfurization gypsum and fly ash[J]. China Municipal Engineering, 2014(2): 6–8, 104–105.
- [23] BROOKS M W, LYNN S. Recovery of calcium carbonate and hydrogen sulfide from waste calcium sulfide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(10): 4236–4242.
- [24] DE BEER M, DOUCET F J, MAREE J P, et al. Synthesis of high-purity precipitated calcium carbonate during the process of recovery of elemental sulphur from gypsum waste [J]. Waste Management, 2015, 46: 619–627.
- [25] SONG Wei-ming, ZHOU Jia-nan, WANG Bao, et al. New insight into investigation of reduction of desulfurization ash by pyrite for clean generation SO₂[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 253: 120026.
- [26] 谭文轶, 郭菲菲, 曹 鹏, 等. 湿法烟气脱硫石膏制备硫酸铵[J]. 化工环保, 2011, 31(3): 252–255.
- TAN Wen-yi, GUO Fei-fei, CAO Peng, et al. Preparation of ammonium sulfate from wet flue gas desulfurization gypsum[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2011, 31(3): 252–255.
- [27] ZHAO Hong-tao, LI Hui-quan, BAO Wei-jun, et al. Experimental study of enhanced phosphogypsum carbonation with ammonia under increased CO₂ pressure[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2015, 11: 10–19.
- [28] DING Wen-jin, CHEN Qiu-ju, SUN Hong-juan, et al. Modified mineral carbonation of phosphogypsum for CO₂ sequestration[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2019, 34: 507–515.
- [29] RAHMANI O. An experimental study of accelerated mineral carbonation of industrial waste red gypsum for CO₂ sequestration[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 35: 265–271.
- [30] ZHANG Wei, ZHANG Feng-zhen, MA Li-ping, et al. CO₂ capture and process reinforcement by hydrolysate of phosphogypsum decomposition products[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 36: 253–262.
- [31] 蒋慧媛. 石膏晶须的制备及应用[J]. 上海建材, 2014(2): 19–20.
- JIANG Hui-yuan. Preparation and application of gypsum whisker[J]. Shanghai Building Materials, 2014(2): 19–20.
- [32] 吴 峰, 吴硕琮, 马家玉, 等. 金属离子对水热法制备半水硫酸钙晶须的形貌及粒径的影响[J]. 化工进展, 2018, 37(4): 1536–1543.
- WU Feng, WU Shuo-cong, MA Jia-yu, et al. Effect of metal ions on crystal morphology and size of calcium sulfate hemihydrate whiskers prepared by hydrothermal method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(4): 1536–1543.
- [33] 赵 辉, 张群朝, 蒋 涛, 等. 常压水热法下钛白石膏的脱水速率与产物形貌[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 3030–3035.
- ZHAO Hui, ZHANG Qun-chao, JIANG Tao, et al. Dehydrating rate of titanium gypsum and crystal morphology of α -hemihydrate titanium gypsum by atmospheric hydrothermal method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(5): 3030–3035.
- [34] 汪 潇. 脱硫石膏制备硫酸钙晶须媒晶剂的筛选及作用机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- WANG Xiao. Selection of the crystal modifier in the preparation of calcium sulfate whisker from the FGD gypsum and its mechanism[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [35] 管青军, 孙 伟, 余伟健, 等. 苹果酸和甘油作用下 α -半水石膏晶体形貌和粒度的协同调控研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 1–8.
- GUAN Qing-jun, SUN Wei, YU Wei-jian, et al. Synergistic regulation of crystal morphology and particle size of α -hemihydrate gypsum under the action of malic acid and glycerol[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 1–8.
- [36] 董胤喆. 常压醇盐体系由脱硫石膏制备 α -半水石膏的工艺条件研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.
- DONG Yin-zhe. Study on the preparation conditions of α -hemihydrate gypsum from flue gas desulfurization gypsum in alcohol-salt system under normal pressure[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019.
- [37] ZHANG Xiao-ting, WANG Xiao, JIN Biao, et al. Crystal structure formation of hemihydrate calcium sulfate whiskers (HH-CSWs) prepared using FGD gypsum[J]. Polyhedron, 2019, 173: 114140.
- [38] CAO Bo-lun, WANG Xiao, ZHAN Xiao-ting, et al. A readily monitored and controllable hydrothermal system for the facile, cost-effective transformation of FGD gypsum to calcium sulfate hemihydrate whiskers[J]. Particuology, 2021,

- 54: 173–180.
- [39] LIAO Ren-kuan, YU Hao-liang, LIN H, et al. A quantitative study on three-dimensional pore parameters and physical properties of sodic soils restored by FGD gypsum and leaching water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 248: 109303.
- [40] WANG S J, CHEN Q, LI Y, et al. Research on saline-alkali soil amelioration with FGD gypsum[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, 121: 82–92.
- [41] WANG Jin, YANG Pei-ling. Potential flue gas desulfurization gypsum utilization in agriculture: A comprehensive review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1969–1978.
- [42] 曹玉萍. 脱硫石膏土壤修复系统典型污染物生物有效性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2019.
- CAO Yu-ping. Bioavailability of typical pollutants in soils repaired by flue gas desulphurization gypsum[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2019.
- [43] ZHAO Yong-gan, ZHANG Wen-chao, WANG Shu-juan, et al. Effects of soil moisture on the reclamation of sodic soil by flue gas desulfurization gypsum[J]. *Geoderma*, 2020, 375: 114485.
- [44] 罗 遥. 脱硫石膏对酸化森林土壤的修复研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
- LUO Yao. Effects of flue gas desulfurization gypsum on acidified forest soil[D]. Beijing: Tsinghua University, 2012.
- [45] CHEN Li-ming, STEHOUWER R, TONG Xiao-gang, et al. Surface coal mine land reclamation using a dry flue gas desulfurization product: short-term and long-term water responses[J]. *Chemosphere*, 2015, 34: 459–465.
- [46] 苟晓琴, 韩海生, 孙 伟, 等. 氟离子在脱硫石膏表面的吸附转化行为及高浓度含氟废水净化技术[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(2): 97–101.
- GOU Xiao-qin, HAN Hai-sheng, SUN Wei, et al. Adsorption and conversion behavior of fluoride ions on FGD gypsum surface and purification technology for high-fluoride-content wastewater[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(2): 97–101.
- [47] KANG Jian-hua, GOU xiao-qin, HU Yue-hua, et al. Efficient utilisation of flue gas desulfurization gypsum as a potential material for fluoride removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 344–352.
- [48] 马 义, 杨 晋, 韩凤兰, 等. 脱硫石膏吸附水体中重金属离子行为的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(6): 1868–1876, 1896.
- MA Yi, YANG Jin, HAN Feng-lan, et al. Adsorption behavior of heavy metal ions by desulfurization gypsum in water[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(6): 1868–1876, 1896.
- [49] YAN Yu-bo, LI Qiao, SUN Xiu-yun, et al. Recycling flue gas desulphurization (FGD) gypsum for removal of Pb(II) and Cd(II) from wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 457: 86–95.
- [50] KANG Jian-hua, HU Yue-hua, SUN wei, et al. Utilisation of FGD gypsum for silicate removal from scheelite flotation wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 272–279.
- [51] 蒋国民. 有色冶炼污酸废水气液硫化资源化治理新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2017.
- JIANG Guo-min. New technology of resourceful treatment of acidic wastewater from non-ferrous metallurgy by gas-liquid sulfidation[D]. Changsha: Central South University, 2017.
- [52] RANDALL P M. Arsenic encapsulation using Portland cement with ferrous sulfate/lime and Terra-Bond™ technologies-Microcharacterization and leaching studies[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 420: 300–312.
- [53] 李 磊, 乔 琳, 刘振生, 等. 燃煤电厂湿法脱硫污泥处置与固化技术研究进展[J]. *华电技术*, 2020, 42(3): 72–77.
- LI Lei, QIAO Lin, LIU Zhen-sheng, et al. Progress in research on the treatment and solidification of wet desulfurized sludge in coal-fired power plants[J]. *Huadian Technology*, 2020, 42(3): 72–77.
- [54] 罗 刚, 漆磊廷, 段腾腾, 等. 基于污泥固化稳定化处理技术重金属污染河道底泥处置路线[J]. *城市道桥与防洪*, 2019(9): 125–128, 16.
- LUO Gang, QI Lei-ting, DUAN Teng-teng, et al. Disposal route of river sediments polluted by heavy metals based on sludge solidification and stabilization technology[J]. *Urban Roads Bridges & Flood Control*, 2019(9): 125–128, 16.
- [55] 吴翔宇. 固化/稳定化生活垃圾焚烧飞灰中重金属镉和铅的长期稳定性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- WU Xiang-yu. Long-term stability of Cd and Pb in solidified/stabilized municipal solid waste incineration fly ash[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020.
- [56] 李轶成. 铜冶炼污泥固化/稳定化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- LI Yuan-cheng. Study on solidified/stabilized of copper smelting sludge[D]. Kunming: Kunming University of

- Science and Technology, 2014.
- [57] 谭 聪,肖筱瑜,孙 伟,等.铜冶炼污泥中砷的固化/稳定化处理[J].矿产与地质,2020,34(3): 579–582, 589.
- TAN Cong, XIAO Xiao-yu, SUN Wei, et al. The solidificating/stabilizing treatment of arsenic element in copper smelting sludge[J]. Mineral Resources and Geology, 2020, 34(3): 579–582, 589.
- [58] 徐 媛.含砷石膏渣水泥固化及强化机制研究[D].昆明:昆明理工大学,2017.
- XU Yuan. Study on solidification and strengthening mechanism of cement containing as gypsum slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [59] LI Yuan-cheng, MIN Xiao-bo, CHAI Li-yuan, et al. Co-treatment of gypsum sludge and Pb/Zn smelting slag for the solidification of sludge containing arsenic and heavy metals[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 181: 756–761.
- [60] 岳 阳.典型重金属类危险废物高温协同处置工艺优化及其污染控制[D].上海:上海大学,2019.
- YUE Yang. Process optimization and pollution control of heavy metal hazardous waste high temperature co-treatment[D]. Shanghai: Shanghai University, 2019.
- [61] 廖天鹏.铜冶炼污泥资源化利用基础研究[D].昆明:昆明理工大学,2014.
- LIAO Tian-peng. Basic research on resource utilization of copper smelting sludge[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [62] 张艺婷,尹少华,李浩宇,等.中和渣资源化利用研究进展[J].可持续发展,2000,10(4): 501–506.
- ZHANG Yi-ting, YI Shao-hua, LI Hao-yu, et al. Research progress on resource utilization of neutralization slag[J]. Sustainable Development, 2020, 10(4): 501–506.
- [63] 蒋中国.从铜中和渣中回收砷的试验研究[J].湿法冶金,2013,32(1): 41–43.
- JIANG Zhong-guo. Recovery of arsenic from copper neutral slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(1): 41–43.
- [64] 郑雅杰,乐红春,孙召明.铜阳极泥处理过程中中和渣中砷的提取与制备[J].中国有色金属学报,2012,22(8): 2360–2365.
- ZHENG Ya-jie, LE Hong-chun, SUN Zhao-ming. Extraction and preparation of tellurium from neutralization sludge of process for treatment of anode slime[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2360–2365.
- [65] 王玮玮,唐建文,刘 国,等.红土镍矿冶炼中和渣中镍元素、钴元素、铜元素及锌元素的回收方法.北京:CN107739829A[P].2018–02–27.
- WANG Wei-wei, TANG Jian-wen, LIU Guo, et al. A method for recovering nickel, cobalt, copper and zinc from neutralization slag in laterite nickel smelting. Beijing: CN107739829A[P]. 2018–02–27.
- [66] KE Yong, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, et al. Sulfidation of heavy-metal-containing neutralization sludge using zinc leaching residue as the sulfur source for metal recovery and stabilization[J]. Minerals Engineering, 2014, 61(6): 105–112.
- [67] CHAI Li-yuan, KE Yong, MIN Xiao-bo, et al. Separation and recovery of ZnS from sulfidized neutralization sludge via the hydration conversion of CaSO_4 into bulk $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 154: 76–81.
- [68] LIANG Yan-jie, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, et al. Hydrothermal sulfidation and floatation treatment of heavy-metal-containing sludge for recovery and stabilization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217/218(3): 307–314.
- [69] ZHANG Tian-fu, LIU Wei, HAN Jun-wei, et al. Selective separation of calcium from zinc-rich neutralization sludge by sulfidation roasting and HCl leaching[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118064.
- [70] 袁俊智,赵雅卿.铜冶炼污酸中和渣无害化处理[J].有色冶金节能,2020,36(5): 67–71.
- YUAN Jun-zhi, ZHAO Ya-qing. Harmless treatment of neutralizing slag of waste acid in copper smelting[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2020, 36(5): 67–71.
- [71] 武战强.奥斯麦特炉处理中和渣的生产试验[J].铜业工程,2018(1): 83–86.
- WU Zhan-qiang. Production test of Ausmelt furnace treating neutralization dregs[J]. Copper Engineering, 2018(1): 83–86.
- [72] 胡巧生.论高硅铁比高钙渣型对提高金精矿的处理量与降低渣含铅的作用[J].有色冶炼,1992,21(2): 36–41.
- HU Qiao-sheng. The effect of high silicon iron ratio high calcium slag type on improving the treatment capacity of gold concentrate and reducing the lead content of slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 1992, 21(2): 36–41.

Research progress on comprehensive utilization of flue gas desulfurization gypsum and gypsum slag in smelting industry

PAN Zu-chao, JIAO Fen, QIN Wen-qing, ZHANG Tian-fu, RUAN Bo-wen

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The flue gas desulfurization process of coal-fired power plants and the neutralization process of smelting acid wastewater are accompanied by the generation of solid waste with calcium sulfate dihydrate as the main component. The former is called flue gas desulfurization gypsum (FGDG), whereas the latter is usually termed as gypsum slag. FGDG has been used in various ways, such as in building materials, production of chemical raw materials, carbon dioxide sequestration, environmental treatment, and soil remediation. Gypsum slag is difficult to use because it contains arsenic, copper, lead, chromium, and other harmful elements. The usual treatment methods are solidification/stabilization treatment, high-temperature melting treatment, recovery of valuable metals, and the use of slagging agents. Combined with the latest research results on their comprehensive treatment, the utilization status of FGDG and gypsum slag was comprehensively described. This paper analyzed the advantages and disadvantages of disposal and utilization technology, discussed several problems and deficiencies existing in their application, and put forward suggestions. Future research should focus on FGDG minimization, expansion of the high-value utilization scale, and development of high value-added products to improve the comprehensive utilization rate. The technologies of harmless and resource utilization of gypsum slag, such as calcium-sulfate crystal regulation, pyrometallurgical wet synergistic treatment, and the use of slagging agents, are the future development directions.

Key words: flue gas desulfurization gypsum; gypsum slag; sewage acid neutralizing residue; neutralization sludge; harmless disposal; comprehensive utilization

Foundation item: Project(2020YFC1909203) supported by the National Key Research and Development Program of China; Projects(51904339, 52074355, 51974364) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2018TP1002) supported by the Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficiency Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2022-03-10

Corresponding author: JIAO Fen; Tel: +86-13549683403; E-mail: jfen0601@126.com

(编辑 龙怀中)