

## 试验研究

引文格式:孙红月,史培阳,亓捷. 加压富氧下亚硫酸镁强制氧化行为研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(2): 152-159.

SUN Hongyue, SHI Peiyang, QI Jie. Forced oxidation behavior of magnesium sulfite under pressurized oxygen-enriched condition[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 152-159.

# 加压富氧下亚硫酸镁强制氧化行为研究

孙红月, 史培阳, 亓捷

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 针对镁法烟气脱硫产物氧化速率低和难利用的问题, 本文利用加压强制氧化亚硫酸镁的方法, 研究了加压条件下工艺制度对亚硫酸镁氧化行为的影响, 并借助分子动力学(MD)模拟方法, 计算了氧气在溶液中的扩散系数( $D$ ), 探究了系统相对压力(系统压力为0.1 MPa)对氧气在溶液中扩散行为的作用机制。结果表明, 高压系统中高温和酸性环境能增大氧气的扩散系数。另外, 随温度的升高, 亚硫酸镁的氧化速率呈先升高后降低的趋势, 当温度为318 K时氧化速率达到最高; 而随pH值的增大, 亚硫酸镁的氧化速率呈先降低后升高的趋势, 当pH=7.0时氧化速率达到最高。当系统相对压力为0.3 MPa、温度为301 K和pH=7.0时, 亚硫酸镁的氧化率可达到91.58%, 且其氧化速率是常压鼓泡反应的3.99倍, 该结论对于镁法脱硫产物的资源化利用具有重要参考价值。

[关键词] 亚硫酸镁; 加压富氧; 强制氧化; 分子动力学模拟

[中图分类号] X701.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0152-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.016

目前, 国内外主流的烟气脱硫技术为钙基湿法、钙基干法和镁基湿法<sup>[1]</sup>等。由于钙基烟气脱硫成本相对较低, 技术较为成熟, 但受结垢问题的制约, 因此该方法主要应用于大型烟气脱硫企业<sup>[2]</sup>。镁基湿法烟气脱硫以其设备投资低、占地少、工艺紧凑、运行可靠和效率高等优势<sup>[3-4]</sup>, 主要应用于一些小型烟气脱硫企业<sup>[5-6]</sup>。在镁法烟气脱硫工艺中, 为避免脱硫产物沉积所引起的设备堵塞和磨损等问题, 通常在硫酸镁质量分数为5%~10%时进行外排处理<sup>[2]</sup>, 这不仅造成资源的严重浪费, 还极大增

加其处理成本<sup>[7]</sup>。

氧化镁再生法和氧化回收法是外排料液传统综合利用途径<sup>[8-10]</sup>。氧化镁再生法因成本高和氧化镁产品纯度低而备受制约; 而氧化回收法在成本上明显较低, 工艺上较为简单。受硫酸盐浓度的影响, 外排浆液中硫酸镁( $MgSO_4$ )的产出率普遍低于10%<sup>[11]</sup>, 导致料液在实际应用中存在氧化率低和水资源消耗量大等问题<sup>[12-13]</sup>。目前, 国内外很多学者对亚硫酸镁的氧化进行了研究, 多为催化氧化和曝气氧化<sup>[1, 14-15]</sup>。虽然催化氧化反应速率相对较快, 但催化剂价格较为昂贵, 且催化剂的引用极易对溶液造成二次污染; 传统的曝气氧化虽避免了该问题, 但氧化低效问题并没有得到有效解决<sup>[12, 16]</sup>。为此, 亚硫酸镁的高效氧化、工艺低能耗和脱硫废水循环利用成为国内外研究的重点和难点。Wang等<sup>[17]</sup>对亚硫酸镁的非催化氧化进行了动力学研究, 发现亚硫酸镁的本征反应速率受氧气的传质控制。由于扩

[收稿日期] 2024-09-30

[第一作者] 孙红月(1998—), 女, 河北衡水人, 硕士研究生, 研究方向为镁法烟气脱硫产物的资源化综合利用。

[通信作者] 史培阳(1968—), 男, 辽宁铁岭人, 副教授。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(52074078); 辽宁省自然科学基金资助项目(2019MS127); 辽宁省科技计划联合计划(应用基础研究项目)(2023JH2/101700347)。

散系数的获取对试验条件较为苛刻,更多使用 MD 模拟来解释真实粒子间的相互作用<sup>[18]</sup>。在特定系综和分子位能函数下,通过计算分子间作用力获得溶液体系的扩散系数,进而实现对反应的快速控制。

本文基于水溶液中氧气的传质特质,利用 MD 模拟技术,通过氧气分子在溶液中的扩散系数,研究了加压条件下氧气在溶液中的扩散行为对亚硫酸镁强制氧化的作用机制。并以富氧气体作为亚硫酸镁的氧化剂,通过对氧气溶解速率的调控,达到快速氧化的目的。该方法具有投资小、成本低、设备利用率高、氧化速率快、周期短、能耗和耗水量低等特点,对于镁法脱硫产物的资源化利用具有重要作用。

## 1 试验

### 1.1 试验材料及设备

试验所用原料为无水亚硫酸钠(AR, >99%)、无水氯化镁(AR, >99%)、去离子水(电导率 <5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和氧气。

试验主要设备为鼓气式高压反应釜,釜内套筒为圆柱形钛质套筒,内径 10.90 cm,高度 22.90 cm,釜体带有电热偶和可调节式机械搅拌器,釜外配有温度控制仪,可通过调节电流和电压示数来控制釜内温度和搅拌速度。

### 1.2 试验方法

由于亚硫酸镁的稳定性较差,在空气中极易氧化,因此在试验前需使用无水亚硫酸钠和无水氯化镁来配制亚硫酸镁。并对固体产物使用去离子水洗涤 3~5 次,以去除附着在亚硫酸镁固体上的可溶性盐。将过滤后的亚硫酸镁置于真空干燥箱中,在相对压力 0.00 MPa 下,333 K 恒温干燥 8 h,所制产物为  $\text{MgSO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。为保证试验的一致性和准确性,将干燥的原料置于玛瑙研钵中研磨 15 min 并使用 80 目网筛过滤(粒径均小于 178  $\mu\text{m}$ ),筛下物的组成成分列于表 1。

表 1 自制  $\text{MgSO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  成分分析(质量百分比)

成分	$\text{MgSO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mass percent)				%
	$\text{MgSO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
含量	99.65	0.15	0.12	0.11	0.07

试验前,将原料置于 2 L 的反应釜套筒中,使用

$\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH 值,控制釜内填充系数在 0.3~0.4 范围内。在开启电源前需排出釜内空气并通入富氧气体,当釜内相对压力达到所设定的参数时开启电源。在设定温度及转速下,使其以恒定的速率升温至目标温度。当达到设定温度时开启搅拌,并每隔相等时间从反应器中取出少量液体分析  $\text{MgSO}_4$  的含量,具体试验参数列于表 2。

表 2 加压氧化试验条件

Table 2 Pressurized oxidation test conditions

试验参数	值			
氧化温度/K	301	308	318	328
取样时间/min	0	20	40	50
搅拌速度/( $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )	700	800	900	1000
溶液的初始 pH 值	6.0	7.0	8.0	9.5
系统相对压力/MPa	0	0.1	0.2	0.3
去离子水容量/L	0.5			

为进一步探讨高压条件对亚硫酸镁的氧化效果,以常压鼓泡式氧化反应为依据,设置对比试验。试验按照上述步骤进行操作,在室温(301 K)下以  $0.9\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速将富氧气体通入常压鼓泡反应器中并开启搅拌( $1000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ),以该时刻为初始时刻并计时。

### 1.3 分析与模拟

溶液中镁离子含量的检测采用化学滴定法,  $\text{MgSO}_4$  质量百分比  $w$  计算见式(1),亚硫酸镁的氧化率  $\eta$  及氧化速率  $v$  计算分别见式(2)(3)。

$$w = \frac{cVM}{am} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{MrV_0c_1}{am_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$v = \frac{c_2 - c_0}{t_2 - t_0} \quad (3)$$

式中: $c$  表示标准滴定液的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  表示滴定定容后用于滴定的待测液所消耗的标准滴定液的体积, L;  $M$  表示硫酸镁的摩尔质量,  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $a$  表示定容后用于滴定的待测液体积与定容后溶液的总容积之比;  $m$  表示 1 mL 待测液的质量, g;  $Mr$  表示亚硫酸镁的摩尔质量,  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $V_0$  表示初始时刻溶液的体积, L;  $c_1$  表示定容后用于滴定的待测液中硫酸镁浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $m_0$  为初始亚硫酸镁的质量, g;  $c_2 - c_0$  为  $t_2 - t_0$  时间段内硫酸镁的浓度差,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

使用 Materials Studio 8.0 软件(Accelrys 股份有限公司,美国加利福尼亚州圣地亚哥)模拟氧气分子在溶液中的扩散特性。模拟采用 COMPASS II 力场和更为接近实测值的简单点电荷(SPC)水分子。使用 Forcite 模块构建模型,并对分子及多原子离子进行 5 000 步的几何优化以获得最低能量的结构。使用 Amorphous Cell 模块建立盒子模型。采用等温等压系综(NVT)和正则系综(NPT)分别进行 20 ps 的体系平衡,再通过 NVT 系综进行 40 ps 的 MD 模拟,模拟步长为 0.5 fs,每隔 250 步输出一帧,粒子的初始速度取自上次平衡模拟的最后一步。在模拟过程中,由于非键作用力参数的确定会消耗大部分的

机时,因此静电相互作用力的计算选用 Ewald 方法,范德华相互作用力的计算选用 Atom based 方法,在等温 MD 模拟中选用 Andersen 温度控制方法。通过 MD 模拟直接获取均方位移(MSD),如式(4)所示,并根据式(5)计算氧气在溶液中的  $D$  值,具体模拟参数列于表 3。

$$MSD = [r^2(t)] = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right] \quad (4)$$

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (5)$$

式中: $N$  为系统中所有的扩散粒子个数; $r_i(t)$  代表第  $i$  个粒子的位置向量。

表 3 分子动力学模拟参数方案

Table 3 Molecular dynamics simulation parameter scheme

方案编号	$N_{O_2}$	$N_{H_2O}$	$N_{Mg^{2+}}$	$N_{SO_4^{2-}}$	$N_{H_3O^+}$	$N_{OH^-}$	$P/MPa$	$T/K$
No. 1	3	765	—	—	—	—	0, 0.3 0.6, 0.9	298
No. 2	3	765	—	—	—	—	0.3	298, 318, 338, 358
No. 3	3	765, 763, 761, 759	—	0, 1, 2, 3	0, 2, 4, 6	—	0.3	298
No. 4	3	765	0, 1, 3, 5	—	—	0, 2, 6, 10	0.3	298

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子动力学模拟

氧气在纯水中的扩散系数由 MSD 曲线获得, 298 K 时氧气在水中的扩散系数已由诸多学者测出。Lü 等<sup>[18]</sup>通过 MD 模拟的方法获得, Bai 等<sup>[19]</sup>根据溶液的  $k_L$ 、动态黏度和密度计算得到。图 1 为不同溶液环境对氧气扩散的影响的结果图, 根据图 1(a) 中的数据点, 发现 2~15 ps 内的 MSD 曲线具有较强的线性相关性, 在 30 ps 时出现了不规则的波动, 这些非线性点在计算扩散系数时被遗弃。根据图 1(d), 发现常温常压下氧气在水中的扩散系数在试验测量值和模拟值的合理范围内, 且随着系统相对压力的增大呈单调降低的趋势, 系统相对压力为 0.9 MPa 时, 扩散系数降低近 4 倍, 这是因为压力升高会增大  $O_2$  和  $H_2O$  之间的水和作用, 从而降低氧气在溶液中的扩散系数。图 1(b) 和(e) 展示了在系统相对压力为 0.3 MPa 时, 溶液温度对水中氧气扩散的影响, 随着温度升高, 氧气的扩散系数呈曲线增

长趋势, 说明氧气的扩散对温度较为敏感, 升温可促进溶液中氧气的扩散。这是因为温度的升高加快了分子的热运动, 增大了分子动能, 进而提高氧气分子的扩散速率。

图 1(c) 和(f) 展示了相对压力为 0.3 MPa 时酸性和碱性环境对氧气在溶液中扩散的影响, 由图 1(c) 可得出, MSD 随时间变化的曲线具有良好的线性相关性。在图 1(f) 中, 随着溶液碱性的增强, 氧气的扩散系数逐渐降低, 这与 Lü<sup>[18]</sup>, Liu<sup>[20]</sup> 和 Manaka 等<sup>[21]</sup> 的结论一致。由此可得出, 在高压环境下, 酸性条件有利于气液间的传质扩散, 而碱性溶液会抑制氧气的传质扩散。这是因为氧气属于非极性分子, 不同环境下的非极性分子在水中的溶解形式不同。溶解主要分为气体分子在水中以游离态存在形式的间隙填充溶解和气体分子与水结合存在形式的水和溶解<sup>[22]</sup>。在酸性溶液中, 带有正电荷的氢离子与氧气发生相互作用, 抑制了氧气与水分子的水合, 进而提高了其扩散系数。而在碱性溶液中, 一方面, 由于浓碱性溶液中颗粒相互作用的加强, 阴阳离子

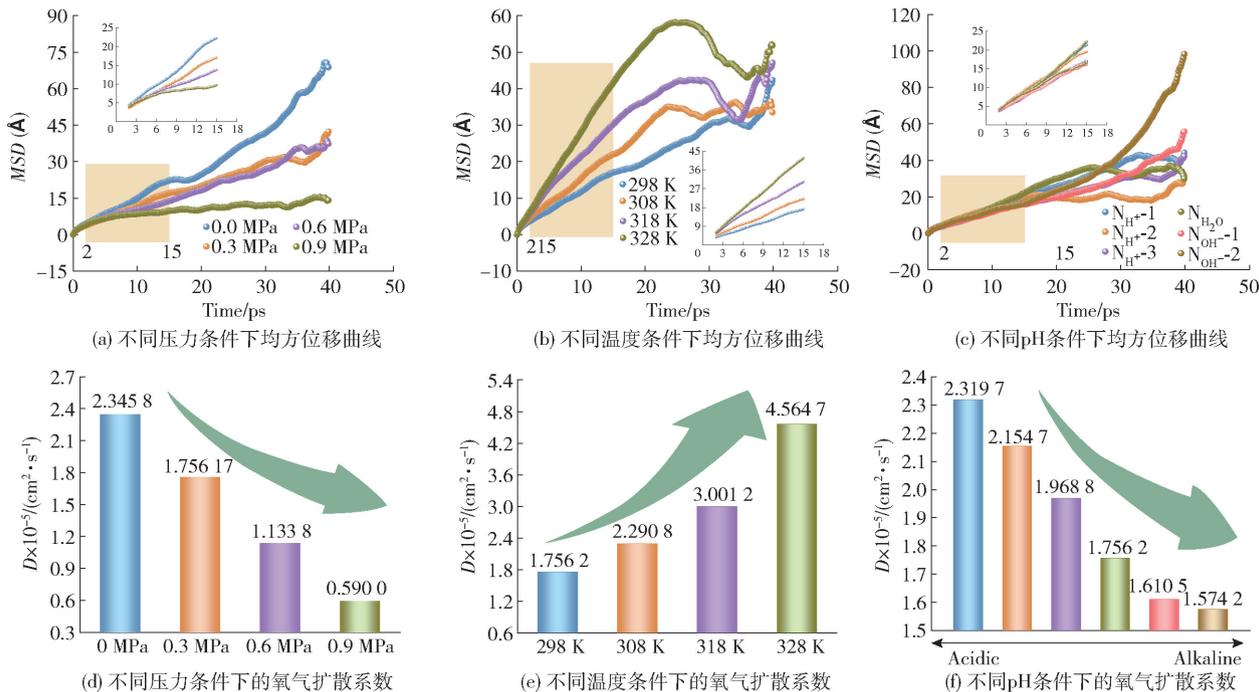


图1 不同溶液环境对氧气扩散的影响

Fig. 1 Influence of different solution environments on oxygen diffusion

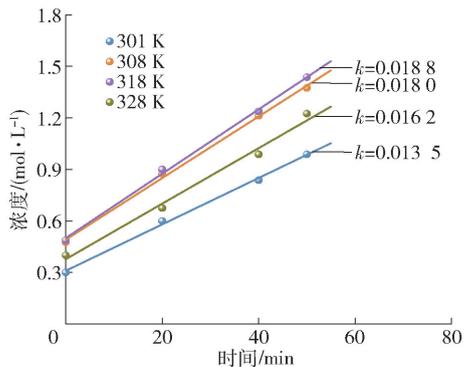
和水形成的氢键数量增多,限制了氧气分子的运动,进而降低氧气的迁移率<sup>[18]</sup>。另一方面,碱浓度的升高使溶液变得更加结构化,这进一步降低了氧分子的迁移率,最终导致氧气扩散系数降低<sup>[18]</sup>。

## 2.2 高压非催化氧化

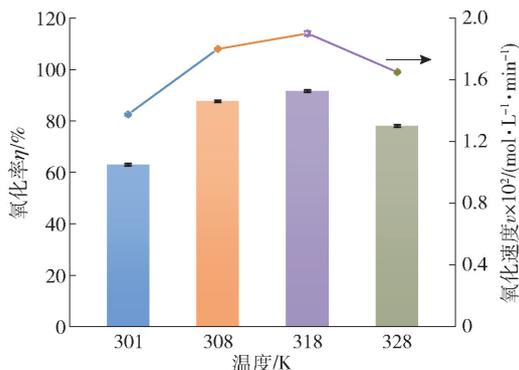
图2为温度对 $\text{MgSO}_3$ 高压氧化的影响。图2(a)和(b)展示了液固比3:1、系统相对压力0.1 MPa、转速 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、pH值=6.0下,不同温度的亚硫酸镁氧化情况,结果表明,温度对亚硫酸镁的高压氧化速率有较大影响。在上述条件下,溶液中硫酸镁浓度随时间延长不断增大,反应50 min时各温度组的浓度均高于 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;且随着温度升高,亚硫酸镁的氧化率及氧化速率呈先增大后减小的趋势,在318 K时达到最大,分别为91.58%和 $0.0190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。这主要是由于在高温环境下,亚硫酸镁的溶解度增大,氧气的扩散加强,从而提高了氧和溶质的碰撞几率。与此同时,作为非极性分子的氧气更容易形成氧气分子的聚集体,当氧气分子的聚集体积足够大时,气泡受水浮力的影响移出液相,抑制氧气由气相到液相的传质,进而降低氧气的溶解度<sup>[23]</sup>。因此,当温度低于318 K时,随着温度的不断升高,亚硫酸镁的氧化率和氧化速率均增加,说

明在该条件下氧气的扩散和亚硫酸镁的溶解起主要作用;当温度高于318 K时,随着温度升高,亚硫酸镁的氧化率及氧化速率均迅速降低,说明高温环境下亚硫酸镁的氧化反应受控于氧气的溶解度。

图3(a)和(b)为液固比3:1、系统相对压力0.1 MPa、温度301 K、pH=6.0条件下,不同转速的亚硫酸镁氧化情况。由图3(a)可知,常温下硫酸镁浓度随时间的延长呈线性增加的趋势,说明在相同温度条件下,亚硫酸镁的氧化速率均为定值。根据图3(b),随转速的增大,亚硫酸镁的氧化率及氧化速率均呈现出先升高后趋于平缓的趋势,并且在液固比3:1、反应温度301 K、系统相对压力0.1 MPa、pH=6.0的条件下,当转速由 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 增大到 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,氧化速率由 $0.0136 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $0.0202 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,氧化50 min后,其氧化率也由原来的66.90%升至90.51%。这是因为随着溶液中溶解氧的消耗,气相中的氧气不断被溶解,而氧气与溶液的接触面积直接影响了氧气的溶解速度,在较低的搅拌速度下,溶液形成较为安静的紊流层,此时氧气与溶液的接触面积较小,而在较高的转速下溶液表面会形成较为剧烈的湍流现象,氧气与湍流溶液所接触的面积增大,同时也增加了气液相



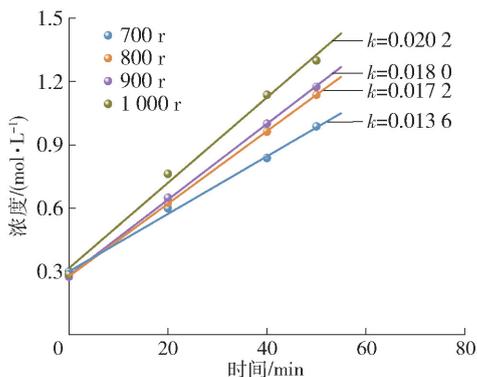
(a) 硫酸镁浓度变化



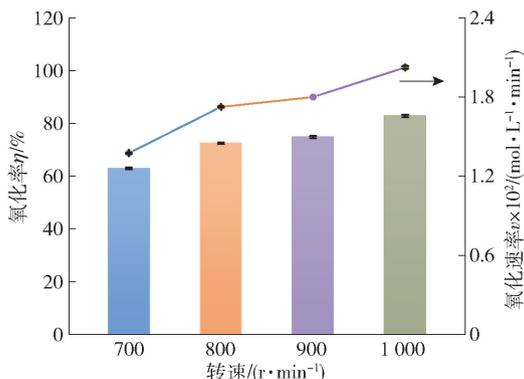
(b) 亚硫酸镁氧化率及氧化速率变化

图2 温度对 MgSO<sub>3</sub> 高压氧化的影响

Fig. 2 Effect of temperature on high pressure oxidation of MgSO<sub>3</sub>



(a) 硫酸镁浓度变化



(b) 亚硫酸镁氧化率及氧化速率变化

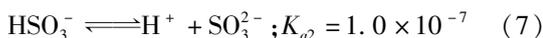
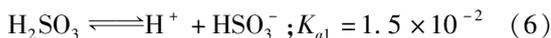
图3 转速对 MgSO<sub>3</sub> 高压氧化的影响

Fig. 3 Effect of rotating speed on high pressure oxidation of MgSO<sub>3</sub>

间的对流传质,导致氧化速率随转速的增加而增大。

图4(a)和(b)展示了 pH 对 MgSO<sub>3</sub> 高压氧化的影响作用。从图4(a)中可以看出,在常温高压系统中硫酸镁浓度随时间的延长呈曲线上升的趋势,氧化反应也逐渐趋于缓慢,并且随着溶液 pH 值的升高,硫酸镁的初始浓度减小,这是由初始时刻时 MgSO<sub>3</sub> 和硫酸反应生成硫酸镁所致。根据图4(b),在系统相对压力为 0.1 MPa 时,亚硫酸镁的氧化率随 pH 值的升高呈现出先缓慢升高后迅速降低的趋势,并在 pH = 7.0 时达到最大,在该条件下,氧化 50 min 时的氧化率为 86.81%。可见,酸性和碱性环境均不利于高压氧化反应的进行,这与 Wang 等<sup>[17]</sup> 的常压氧化结论一致,说明压力增加并不能改变氧化的最佳 pH 值。在酸性条件下,尽管氧气的扩散系数增大,但是由于在一定条件下亚硫酸镁溶度积  $K_{sp}$  为常数,溶液中的 S(IV) 主要以  $SO_3^{2-}$  和  $HSO_3^-$  的形式存在。溶液中的  $H^+$  与  $SO_3^{2-}$  和  $HSO_3^-$  反应生成  $HSO_3^-$  和  $H_2SO_3$ , 常温下  $H_2SO_3$  分解为  $SO_2$  和  $H_2O$ ,

降低了  $SO_3^{2-}$  的浓度,进而降低反应速率。另外,随着 pH 值的降低,  $O_2$  的溶解度降低<sup>[24]</sup>, 因此氧化反应速率明显下降。碱性条件下溶液中的离子根据电离式(6)(7)达到平衡。根据式(10),随着 pH 值的升高,亚硫酸镁的溶解度随  $\delta_0$  的增大而减小,由于  $\delta_0$  大于  $\delta_1$ ,  $HSO_3^-$  更容易被氧化为  $SO_4^{2-}$ 。在高 pH 值条件下,溶液中  $SO_3^{2-}$  浓度的升高降低了  $HSO_3^-$  的浓度,导致氧气在溶液中的扩散和其由气相到液相的传质变得更加困难<sup>[18]</sup>, 因此在碱性条件下,氧化反应受控于亚硫酸镁的溶解度、氧气的溶解和氧气的扩散。



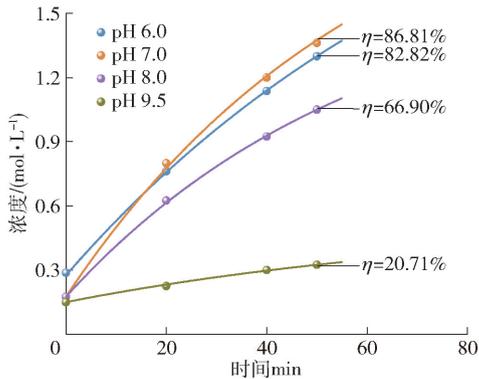
$SO_3^{2-}$  和  $HSO_3^-$  的分配系数分别表示为式(8)(9)。

$$\delta_0 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} \quad (8)$$

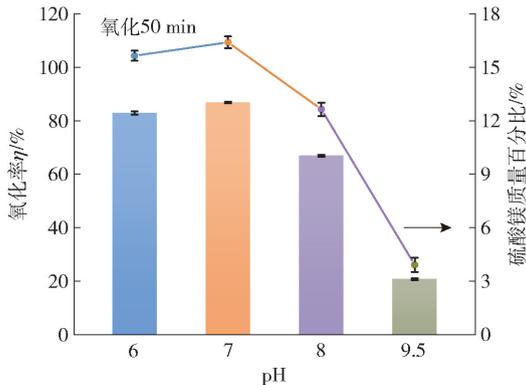
$$\delta_1 = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (9)$$

$\text{MgSO}_3$ 最大溶解度定义为式(10)。

$$S_{\text{MgSO}_3} = [\text{Mg}^{2+}] = [\text{SO}_3^{2-}] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{\delta_0}} \quad (10)$$



(a) 硫酸镁浓度变化



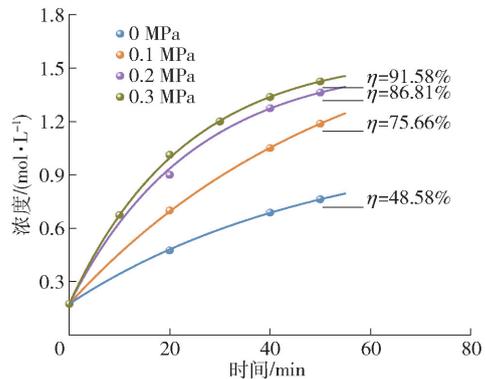
(b) 亚硫酸镁氧化率及硫酸镁质量百分比

图4 溶液 pH 值对  $\text{MgSO}_3$  常温氧化的影响

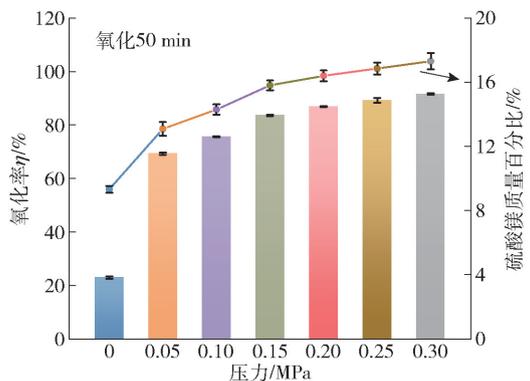
Fig. 4 Effects of pH value of solution on oxidation of  $\text{MgSO}_3$  at room temperature

图5(a)(b)展示了系统相对压力对  $\text{MgSO}_3$  常温氧化的影响作用,发现不同压力下硫酸镁浓度随时间的延长均呈曲线升高的趋势,但氧化速率呈降低的趋势。此外亚硫酸镁的常压鼓泡氧化效率极低,在温度 301 K、转速  $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、pH = 7.0、液固比 3:1 的条件下,氧化 50 min 时仅达到 22.94%,而改进的高压氧化方法极大提升了氧气利用率和氧化速率,当系统相对压力升至 0.3 MPa 时,氧化 50 min 时的氧化率提升至 91.58%。这是因为在常压鼓泡氧化反应过程中,鼓入的氧气在溶液中停留时间较短,仅有少部分被溶液吸收,大部分的氧气则随着气泡的上浮被带出溶液,减少了气液传质时间,降低了氧气的溶解速率,因此,在鼓泡氧化系统中氧气的溶解

速率为速控环节。在高压系统中,压力的增大促进了氧气分子和溶液中水分子的水合作用,抑制了氧气的扩散,虽然这对氧气的扩散是不利的,但是增大压力时增加了氧气的溶解度,导致亚硫酸镁的总氧化反应速率随压力的升高而增大,这与 2.1 部分结论一致,说明氧化速率与氧气的溶解度有关。



(a) 硫酸镁浓度变化



(b) 亚硫酸镁氧化率及硫酸镁质量百分比

图5 系统相对压力对  $\text{MgSO}_3$  常温氧化的影响

Fig. 5 Effects of relative pressure of system on oxidation of  $\text{MgSO}_3$  at room temperature

### 3 结论

1) 溶液中氧气的扩散受多种因素控制,增大系统压力会增大溶液黏度,降低其扩散系数。高压系统中,在 298 ~ 358 K 温度范围内,升温会加剧水分子的热运动,促进氧气在溶液中的扩散。高压酸性系统中,  $\text{O}_2$  与  $\text{H}^+$  的相互作用会抑制  $\text{O}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的水和反应,进而促进  $\text{O}_2$  的扩散。高压碱性溶液中,阴阳离子与水分子形成的氢键会限制氧分子的扩散,同时碱浓度的升高会促进溶液结构化,阻碍氧气的扩散。

2) 加压富氧法具有氧化速率快和氧气利用率

高的优势,当温度低于 318 K 时,升温对亚硫酸镁的氧化起促进作用,而高于 318 K 时,升温对亚硫酸镁的氧化起抑制作用,温度对氧气溶解度的影响作用会强于氧气在水中扩散的影响作用。

3) 高压系统下,随搅拌速度的加快,亚硫酸镁的氧化率及氧化速率均先迅速升高后趋于平缓,该过程受控于氧气的溶解速率,适当增大转速有利于氧化反应的进行。

4) 在高压系统下,中性反应条件下的亚硫酸镁氧化效果较好,与常压氧化时的最优 pH 值保持一致。在酸性环境下不利于氧气的溶解,在碱性环境中不利于  $\text{MgSO}_3$  的溶解。

5) 高压系统下,在温度 301 K、转速  $1\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、pH = 7.0 和液固比 3:1 的体系中,系统相对压力由 0 MPa 升至 0.3 MPa 后,氧化 50 min 时可使亚硫酸镁的氧化率由 22.94% 升高至 91.58%,增大压力会促进  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的相互作用,提高  $\text{O}_2$  在溶液中的溶解度。

#### [参考文献]

- [1] LI X K, HAN J R, LIU Y, et al. Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119849.
- [2] YAN M W, SHI Y T. Thermal and economic analysis of multi-effect concentration system by utilizing waste heat of flue gas for magnesium desulfurization wastewater[J]. Energies, 2020, 13(20): 1-20.
- [3] WANG L D, FANG Z M, QI T Y, et al. Short-range ordered  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$  for boosting sulfite oxidation: Performance and mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 571(7): 90-99.
- [4] TIAN H J, CHE Y X, XU S N, et al. Electro-assisted catalytic oxidation of flue gas desulfurization-derived magnesium sulfite using cobalt ferrite as catalyst under moderate condition[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 382(2): 135745.
- [5] LIU Y Z, SHI P Y, MEI X H, et al. Separation of boron and magnesium by stepwise crystallization of sulfuric acid leachate of high-magnesium borate minerals[J]. Hydrometallurgy, 2021, 204(9): 105703.
- [6] ZHANG J L, FU H Y, LIU Y X, et al. Review on biomass metallurgy: pretreatment technology, metallurgical mechanism and process design[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2022, 29(6): 1133-1149.
- [7] RODRIGUES I N, MEDEIROS J L, ARAÚJO O D F. Sulfite removal from flue-gas desulfurization residues of coal-fired power plants: oxidation experiments and kinetic parameters estimation[J]. Energy Reports, 2021, 7: 8142-8151.
- [8] GENG N, WANG F, HE D, et al. Novel cobalt-based MOF facilitating reclaiming byproduct in wet magnesia desulfurization with ultrahigh dispersity and catalytic activity[J]. Fuel, 2023, 341(6): 127021.
- [9] LIU Y Z, SHI P Y, JIANG M F. Hydrothermal recovery and reuse of oxidated by-products in magnesium flue gas desulfurization: Experimental studies and molecular dynamics simulation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 108099.
- [10] XING L, LI M, QI T Y, et al. Construction of confined bifunctional 2D material for efficient sulfur resource recovery and  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption in desulfurization[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(7): 4531-4541.
- [11] WANG Y G, QI T Y, HU M X, et al. Simultaneous catalysis of sulfite oxidation and uptake of heavy metals by bifunctional activated carbon fiber in magnesia desulfurization[J]. Catalysts, 2020, 10(2): 244.
- [12] 林静雯, 吴国昊, 牛晓巍, 等. 镁法脱硫产物亚硫酸镁氧化生成硫酸镁[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2023, 35(4): 279-286.  
LIN Jingwen, WU Guohao, NIU Xiaowei, et al. Sulfite oxidation of magnesium desulfurization to magnesium sulfate from magnesia[J]. Journal of Shenyang University (Natural Science), 2023, 35(4): 279-286.
- [13] LI M, GUO Q, XING L, et al. Cobalt-based metal-organic frameworks promoting magnesium sulfite oxidation with ultrahigh catalytic activity and stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 559(2): 88-95.
- [14] 黄金晶, 沈芸, 钱雅洁. 高级氧化体系中自由基模拟的研究进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(6): 133-139.  
HUANG Jinjing, SHEN Yun, QIAN Yajie. Research progress on radical simulation in advanced oxidation processes[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(6): 133-139.
- [15] XING L, LIU J, QI T Y, et al. Superior energy-saving catalyst of  $\text{Mn}@\text{ZIF}67$  for reclaiming byproduct in wet magnesia desulfurization[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 275(10): 119143.
- [16] QI T Y, ZHANG S, ZHANG J Z, et al. In situ reconstruction of active catalysis sites triggered by chromium immobilization for sulfite oxidation[J]. Environmental Science and Technology, 2023, 57(9): 3905-3916.
- [17] 汪黎东, 马永亮, 袁钢, 等. 多相条件下亚硫酸镁非催化氧化反应动力学及机理[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(8): 1172-1178.  
WANG Lidong, MA Yongliang, YUAN Gang, et al. Mechanism and kinetics of uncatalyzed oxidation of magnesium sulfite under heterogeneous conditions[J]. Science China Chemistry, 2010, 40(8): 1172-1178.
- [18] LÜ Y Q, ZHENG S L, WANG S N, et al. Structure and diffusivity of oxygen in concentrated alkali-metal hydroxide

- solutions; a molecular dynamics simulation study [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(6): 1045–53.
- [19] BAI M, LIU Z B, ZHAN L T, et al. Effect of chemical agents on the diffusion behavior of oxygen in groundwater under combined remediation technique of air sparging and soil flushing [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2023, 234(11): 680.
- [20] LIU L J, WANG Z H, DU H, et al. Intensified decomposition of vanadium slag via aeration in concentrated NaOH solution [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 160(3): 1–7.
- [21] MANAKA M. Comparison of rate laws for the oxidation of five pyrites by dissolved oxygen in acidic solution [J]. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2007, 102(1): 24–38.
- [22] 韩健. 单组份气体溶气法气泡的生成机理和试验研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2015.
- HAN Jian. The formation mechanism and test research of micro gas bubbles in one-component dissolved air method [D]. Changsha: Xi'an Shiyou University, 2015.
- [23] HOGIKYAN A, RESPLANDY L, LIU M F, et al. Hydrological cycle amplification reshapes warming-driven oxygen loss in the Atlantic Ocean [J]. *Nat Clim Chang*, 2024, 21(1): 82–90.
- [24] HOGIKYAN A, RESPLANDY L, LIU M F, et al. Hydrological cycle amplification reshapes warming-driven oxygen loss in the Atlantic Ocean [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2014, 43(3): 033102.

## Forced oxidation behavior of magnesium sulfite under pressurized oxygen-enriched condition

SUN Hongyue, SHI Peiyang, QI Jie

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education),  
Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Aiming at the low oxidation rate and difficult utilization of magnesium flue gas desulfurization products, this paper studied the influence of the process system on the oxidation behavior of magnesium sulfite under pressure by using the method of forced oxidation of magnesium sulfite under pressure, and calculated the diffusion coefficient (D) of oxygen in solution by means of molecular dynamics (MD) simulation method, and explored the mechanism of system relative pressure (System pressure is 0.1 MPa) on the diffusion behavior of oxygen in solution. The results show that high temperature and acidic environment in high pressure system can increase the diffusion coefficient of oxygen. In addition, with the increase of temperature, the oxidation rate of magnesium sulfite increased first and then decreased, and reached the highest when the temperature was 318 K, while with the increase of pH value, the oxidation rate of magnesium sulfite decreased first and then increased, and reached the highest when pH = 7.0. When the system relative pressure is 0.3 MPa, the temperature is 301 K and pH is 7.0, the oxidation rate of magnesium sulfite can reach 91.58%, and the oxidation rate is 3.99 times that of atmospheric bubbling reaction, which plays an important role in the resource utilization of magnesium desulfurization products.

**Key words:** magnesium sulfite; pressurized oxygen enrichment; forced oxidation; molecular dynamics simulation