

钢铁行业钙基半干法脱硫灰渣资源化利用进展

钱大益^{1,2)}, 王 艳²⁾, 叶凯航²⁾, 邢 奕^{2)✉}, 苏 伟²⁾, 段淑雅²⁾

1) 伊犁师范大学化学与环境科学学院污染物化学与环境治理重点实验室, 伊宁 835000 2) 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: xingyi@ustb.edu.cn

摘 要 对首钢和唐钢循环流化床(CFB)、密相塔(DFA)烟气脱硫灰氧化改性进行了深入研究, 脱硫灰分的矿物相组成主要包括 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 平均粒径为 $7.252\ \mu\text{m}$ 、中位粒径(D_{50})为 $4.521\ \mu\text{m}$ 、80% 的粒子粒径处于 $1.039 \sim 16.162\ \mu\text{m}$ 、比表面积为 $2.25\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积相对较大, 且喷雾干燥(SDA)法脱硫灰粒径明显大于 CFB 与 DFA 法; 脱硫灰含水率 $0.02\% \sim 0.36\%$, 体积密度 $0.85 \sim 1.0\ \text{t} \cdot \text{m}^{-3}$, 容积密度 $0.55 \sim 1.0\ \text{t} \cdot \text{m}^{-3}$, 真密度 $2.25 \sim 2.69\ \text{t} \cdot \text{m}^{-3}$, 压实密度为 $1.4\ \text{t} \cdot \text{m}^{-3}$; 脱硫灰粒大小不一, 形状多为不规则的小类球体且孔道直径在 $0.1 \sim 0.2\ \mu\text{m}$ 。结合半干法脱硫灰理化性质系统表征、改性与工业化应用等成果, 系统分析目前钢铁企业及其他半干法脱硫灰资源化利用研究的主要方向和进展情况, 提出利用半干法脱硫灰制备多种新型材料实现半干法脱硫灰资源化利用。

关键词 烧结; 球团; 钙基半干法; 脱硫灰渣; 资源化利用

分类号 X701.3

Progress in the resource utilization of calcium-based semi-dry desulfurized ash in the iron and steel industry

QIAN Dayi^{1,2)}, WANG Yan²⁾, YE Kaihang²⁾, XING Yi^{2)✉}, SU Wei²⁾, DUAN Shuya²⁾

1) Key Laboratory of Pollutant Chemistry and Environmental Treatment, School of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining 835000, China

2) School of Energy Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail: xingyi@ustb.edu.cn

ABSTRACT With the introduction of an ultralow emission policy for the steel industry, nearly 70% of the steel enterprises in China have integrated desulfurization, denitrification, dust removal, and collaborative treatment transformation. The semi-dry desulfurization process, which mostly uses CaO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as the desulfurization absorber, has produced large amounts of desulfurization byproducts—desulfurized ash—which is difficult to resource. Relevant data show that China annually produces approximately 20 million tons of semi-dry desulfurized ash, which is the third largest solid waste in China. At present, the treatment of semidry desulfurized ash is mainly based on stockpiling, leading to increased land occupation. Semidry desulfurized ash has the characteristics of slow hydration reaction, strong alkalinity, and high content of metal impurities, and long-term stockpiling also causes environmental pollution; therefore, the resource utilization of semidry desulfurization byproducts has become a hot research and practical issue in the environmental field. This research team conducted in-depth research on the oxidative modification of flue gas desulfurized ash from Shougang and Tanggang circular fluidized bed (CFB) and dense phase tower (DFA). The mineral phase composition of the desulfurized ash mainly includes $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , CaCO_3 , and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, which are slightly different from those of the wet desulfurized ash

收稿日期: 2022–12–23

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(2022D01C333); 伊犁师范大学提升学科综合实力专项(22XKZZ13)

(the main composition is $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The average particle size of the desulfurized ash is $7.252\text{ }\mu\text{m}$, with a median particle size (D_{50}) of $4.521\text{ }\mu\text{m}$, and 80% of the particles are in the range of $1.039\text{--}16.162\text{ }\mu\text{m}$. The specific surface area is $2.25\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the specific surface area is relatively large, and the particle size of desulfurized ash by the spray drying absorption method is significantly larger than that of the CFB and DFA methods. The main physical characteristics of the desulfurized ash are as follows: water content, 0.02%–0.36%; bulk density, $0.85\text{--}1.0\text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$; bulk density, $0.55\text{--}1.0\text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$; true density, $2.25\text{--}2.69\text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$; and compacted density, $1.4\text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$. The desulfurized ash particles are of various sizes and mostly irregularly shaped small spheroids with many pores and pore diameters in the region of $0.1\text{--}0.2\text{ }\mu\text{m}$. This article presents the results of systematic characterization of the physical and chemical properties of semidry desulfurized ash, modification, and industrial application; systematically analyses the main directions and progress of research on the resource utilization of semidry desulfurized ash in iron and steel enterprises and other semidry desulfurized ashes; and proposes that the modification of desulfurized ash, such as the oxidation of $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ to CaSO_4 , is one of the important means to achieve resource utilization. In addition, the use of semi-dry desulfurized ash to prepare various new materials can facilitate resource utilization.

KEY WORDS sintering; pellet; calcium based semi-dry method; desulfurized ash; utilization of resources

国家统计局《2021 年国民经济和社会发展统计公报》显示, 2021 年我国钢材产量 13.37 亿吨^[1], 钢铁生产成为二氧化硫 (SO_2) 排放的主要来源之一. 中国环境状况公报(2015)显示, 工业二氧化硫排放量为 1556.7 万吨, 其中钢铁行业排放 173.6 万吨^[2]. 至 2020 年, 工业源二氧化硫排放量下降到 253.2 万吨, 占全国二氧化硫排放量的 79.6%, 其中钢铁行业排放量约占工业源的 14%^[3-4]. 随着国家超净排放标准的提高, 脱硫脱硝除尘一体化协同治理成为钢铁企业主流. 目前, 钢铁行业的烧结烟气脱硫工艺主要基于石灰石-石膏工艺^[5], 循环流化床法 (CFB) 与喷雾干燥 (SDA)^[6]、氨法^[7]、密相塔法 (DFA)^[8] 等. 其中, 半干法烟气脱硫技术因其具有反应速率快、脱硫效率高、能耗低等特点成为了主要脱硫技术^[9-10]. 该类工艺产生了大量以 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 为主的固体副产物脱硫灰, 我国半干法脱硫灰年产量 2×10^7 吨左右^[11]. 半干法脱硫灰现阶段处理以堆存为主, 导致了土地占用和土壤地下水污染等环境污染问题^[12]. 脱硫灰中 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.$

$5\text{H}_2\text{O}$ 的存在决定了脱硫灰的化学不稳定性, 即在强酸条件下, 会释放出二氧化硫进而污染环境; 在潮湿的环境里, $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 会逐渐氧化并形成水合硫酸钙, 从而致使体积膨胀^[13]. 研究表明, 大约 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 脱硫灰中部分 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 被氧化, 在 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, CaCO_3 开始分解, 分解过程在 $790\text{ }^\circ\text{C}$ 结束, 剩余的 CaSO_4 在大约 $810\text{ }^\circ\text{C}$ 继续分解^[14-18]. 因此, 开发一种经济、可靠、环境友好的半干灰分资源利用技术已迫在眉睫, 将脱硫灰中的 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 氧化成 CaSO_4 是半干法脱硫灰资源化最理想的途径.

1 脱硫灰的理化特性

半干法烟气脱硫技术的副产物脱硫灰中含有大量亚硫酸钙, 性质不稳定. 如何科学的处置和精细化利用, 是实现脱硫灰的资源化、无害化的重要途径, 是我国钢铁行业亟待解决的技术问题^[19]. 脱硫灰组成受烟气的影响较大, 钢铁行业对脱硫灰的分类依据如表 1 所示.

表 1 脱硫灰分类

Table 1 Classification of desulfurized ash

Source	Type
Flue gas sources	Sintering FGD ash, pellet FGD ash, coking FGD ash, etc.
Desulfurization process	CFB FGD ash, SDA FGD ash, DFA semi-dry FGD ash, new integrated (NID) FGD ash, etc.
Integrated flue gas sources and desulfurization processes	CFB sintered FGD ash, CFB pellet FGD ash, DFA sintered FGD ash, DFA pellet FGD ash, etc.

Notes: FGD represents the flue gas desulfurization.

(1) 脱硫灰粒径分析.

半干法脱硫工艺产生的脱硫灰是一种粉状固体废弃物. 由于脱硫过程或烟气中的铁含量不同, 脱硫灰分颜色也不同, 一般为红棕色、浅黄色或灰

白色. 脱硫灰中还有部分未反应的半干法脱硫剂以及脱硫副产物 (如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 呈现出灰白色. 同时, 还可以看到少量黑色碳粒^[20-21]. 利用激光粒径分析仪对 DFA 法脱硫灰粒径进行检

测(自测), 结果如图 1。

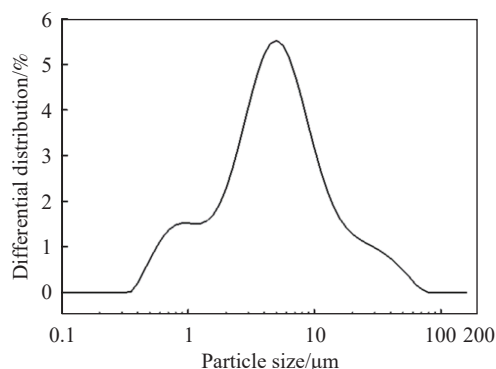


图1 脱硫灰粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution of desulfurized ash

由图 1 可得, 脱硫灰平均粒径为 $7.252 \mu\text{m}$, 中位粒径 (D_{50}) 为 $4.521 \mu\text{m}$, 80% 的粒子粒径处于 $1.039 \sim 16.162 \mu\text{m}$; 脱硫灰的比表面积为 $2.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积相对较大。李小丽^[22] 等对鞍钢炼铁厂 SDA 脱硫灰进行了检测, 脱硫灰的中位粒径 (D_{50}) 为 $6.46 \mu\text{m}$, 体积平均径为 $8.65 \mu\text{m}$, 面积平均径为 $2.96 \mu\text{m}$, 表明 SDA 法脱硫灰粒径明显大于 DFA 法。半干法脱硫灰含水率 $0.02\% \sim 0.36\%$, 体积密度 $0.85 \sim 1.0 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$, 容积密度 $0.55 \sim 1.0 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$, 真密度 $2.25 \sim 2.69 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$, 压实密度为 $1.4 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[22-23]。

(2) 脱硫灰形貌分析。

DFA 法脱硫灰的扫描电子显微镜 (SEM) 表征结果如图 2。

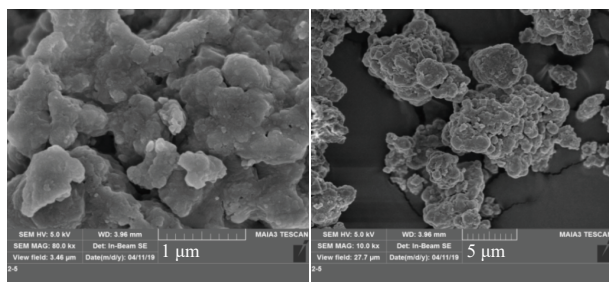


图2 不同放大倍数下脱硫灰 SEM 图

Fig.2 SEM images of desulfurized ash at different magnifications

由图 2 可以看出脱硫灰粒大小不一, 形状极不规则, 颗粒表面与珊瑚礁相似, 呈现凹凸不规则形状, 其表面很光滑, 有很多孔道, 孔道直径在 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 左右。形成这种形貌的原因是脱硫过程中 CaSO_3 和 CaCO_3 晶体在颗粒表面生成并生长成较大的颗粒, 使得脱硫灰表面凹凸不平。在高温条件下, 由于表面张力的作用, 表面颗粒收缩为近球形, 从而使表面能达到最小, 故颗粒表面十分光滑。粒子之间的碰撞使得颗粒表面结合不牢固的晶体脱落, 形成粒径较小的新颗粒, 具有相同性质的小

颗粒在高温条件下团聚为大颗粒, 故脱硫灰的颗粒结构比较松散^[24-27]。

(3) 脱硫灰成分分析。

对首钢迁钢烧结烟气脱硫灰进行 X 射线衍射 (XRD) 表征, 发现脱硫灰分的矿物相组成主要包括 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (图 3)。这与 Zaremba^[28] 等分析略有不同, 其研究结果为脱硫灰渣中硫的主要稳定成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。含量相对较多的是 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 , 还会有少量的 Fe_2O_3 、 Na_2O 等, 其中主要含硫化合物物相为性质不稳定的 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 而较稳定的 CaSO_4 所占比例较少, 其组成比较复杂, 见表 2^[21-22, 29-30]。这一点可以从 Bigham 等^[31] 的研究中得到验证, 其团队对 59 种脱硫产物进行了分析研究, 研究结果表明脱硫产物的组成存在较大的波动。马永贤^[32] 也认为虽然钢厂和电厂的脱硫灰在化学成分相近, 但在矿相组成上却不尽相同。

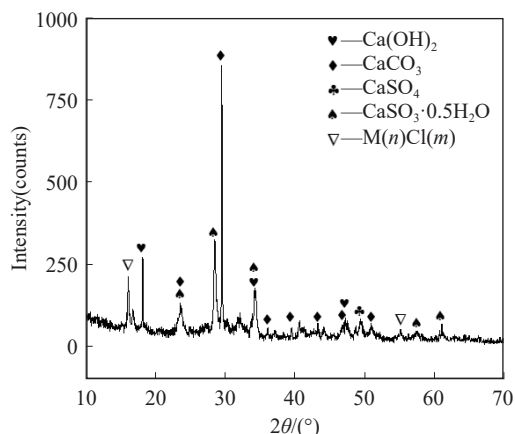


图3 脱硫灰 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of desulfurized ash

从表 2 可知, 未完全反应的钙基脱硫剂一般为游离氧化钙 (f-CaO) 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 由于脱硫灰中含有一定量的 f-CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 所以脱硫灰呈碱性, pH 值在 11 以上^[33-37]。由于 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 都很不稳定, 容易在空气中发生缓慢氧化或与 CO_2 发生反应, 这也导致脱硫灰成分结构很不稳定, 加上含有一定量的氯元素, 脱硫灰难以得到真正合理有效的利用^[29]。

由表还可以看出, 脱硫灰与天然石膏相比, 成分复杂, 包含未反应的钙类脱硫剂、金属氯化物以及可溶性杂质, 因此, 在一定程度上, 其性能不如天然石膏。

2 半干法脱硫灰资源化研究进展

半干法脱硫灰应用的研究主要集中在水泥缓

表 2 不同钢厂脱硫灰成分(质量分数)

Table 2 Components of desulfurized ash from different steel mills														%
Sources	SO ₃	CaO	CaSO ₃ / CaSO ₄	SiO ₂	Fe _x O _y	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O/ TiO ₂	CaCl ₂	KCl/ NaCl	f- CaO	Cl ⁻	Others
Shougang Qiangang Sintering (DFA)	37.88	41.5	—	6.55	0.8	0.4	0.85	1.97	0.48	—	—	—	2.31	15.35
Shougang Jingtang pellet (CFB)	30.1	50.5	—	0.537	0.224	0.103	0.648	0.372	0.083	—	—	—	10.5	6.933
Shougang Jingtang Sintering South (CFB)	25.4	54.1	—	0.522	0.654	—	1.54	0.347	2.44	—	—	—	3.34	11.657
Shougang Jingtang Sintering North (CFB)	32.7	50	—	0.723	0.31	0.524	0.93	0.847	0.738	—	—	—	2.83	10.398
Anshan Iron and Steel Works (SDA) ^[22]	—	22.43	33.12/5.7	0.94	0.58	0.853	2.19	0.31	0.21	0.94	6.32/0.33	—	—	26.93
A steel mill in Baowu (DFA) ^[21]	15	36.7	8.9	6.49	9.41	—	3.52	4.75	—	—	—	2.4	—	12.83
A steel mill in Baowu (DFA) ^[29]	16.62	48.38	—	9.41	0.75	—	2.15	4.3	0.19/0.18	—	—	—	1.06	16.96
Natural gypsum ^[30]	37–44	17–35	—	0.7–3.5	0.2–0.8	—	1.2–4.3	0.4–1.04	—	—	—	—	—	—

Notes: The sources no references are self-tests.

凝剂、生产水泥、制砖,水泥混合材料、筑路、人造轻质材料、改良土壤以及矿山填充、污泥混凝、重金属固化等方面^[30,38–40]。

2.1 建材领域

(1)脱硫灰作为水泥添加剂。

脱硫灰中由于含有大量的 f-CaO 和 SO₃²⁻, 可以提高其胶结性能, 因此, 可以将脱硫灰作为胶凝材料与水泥混合加工^[41–42], 从而引起了学者们广泛的研究兴趣, 但集中在某种特定背景下的脱硫灰及水泥熟料的试验, 忽略了对不同来源脱硫灰的考察。因此, 目前脱硫灰作为水泥应用的研究结果并不一致, 这也造成脱硫灰作为缓凝剂添加到水泥中延缓水泥凝固性能在学术上仍存在争议。

Wang 等^[43]发现活化剂、活性矿物添加剂及合适的温度可以激发脱硫灰浆活性, 提高早期抗压强度。Li 等^[44]通过粉碎和化学活化对循环流化床脱硫灰进行改性, 改性后脱硫灰可作为水泥或混凝土添加剂并且能使水泥强度得到显著提高。苏达根^[45]和刘孟贺^[46]等发现 CaSO₃ 对不同水泥熟料的凝结时间并不相同, 对 C3A(铝酸三钙, 3CaO·Al₂O₃)不具备缓凝作用, 但对 C4AF(铁铝酸四钙, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃)具有缓凝作用。林贤熊等^[47]认为脱硫灰中对水泥起主要缓凝作用的是 CaSO₃, 其水化产物的缓凝作用可与 CaSO₄ 等同, 但脱硫灰的价格却远低于 CaSO₄。苏清发等^[31]的实验也验证这一点, 与天然石膏相比较, CaSO₃ 的存在不仅可以延长缓凝时间, 还可以提高抗压强度。但王文龙等^[48]则认为脱硫灰在提高水泥强度方面不如石膏。也有研究者认为 CaSO₃ 对水泥并没有缓凝作用, 其水化产物的形成非常缓慢, 水化产物在后期易发生转化, 破坏水泥硬化结构, 降低水泥抗压

强度^[49–51]。

本团队对首钢和唐钢循环流化床 (CFB) 烟气脱硫灰、密相塔 (DFA) 烟气脱硫灰的氧化改性进行了深入研究, 取得一系列成果。

①针对烧结半干法脱硫灰中 CaSO₃ 在不同反应条件下干热氧化的变化规律, 研究了温度、气体中 O₂ 含量与流速、钙类化合物、铁氧化物(Fe₂O₃)、水蒸汽含量与流速等对 CaSO₃ 氧化的影响, 得出: 反应遵循阿累尼乌斯方程, 在空气氛围, 升温速度为 10 ℃·min⁻¹ 的条件下, 450 ℃、75 mL·min⁻¹ 的气体流速为经济性干热氧化的最佳工艺条件, 水汽对 CaSO₃ 氧化反应具有两面性; 钙的氧化物对 CaSO₃ 氧化反应通过抑制 O₂⁻、SO₃⁻ 自由基的生成而抑制反应进行, 三种钙类氧化物对 CaSO₃ 氧化抑制作用从弱到强为 CaCO₃ < Ca(OH)₂ < CaCl₂; Fe₂O₃ 对 CaSO₃ 的催化作用随温度、浓度变化而改变, 温度小于 450 ℃, Fe₂O₃ 质量分数大于 0.2% 时, 对氧化反应起到一定催化作用, 温度大于 450 ℃ 及催化剂浓度低于 0.2% 时, 由温度占主导地位。SEM 图显示随着 CaSO₃ 被氧化为 CaSO₄, 形貌由团簇状转变为柱状, CaCl₂ 既抑制氧化反应也抑制 CaSO₄ 的晶型, Fe₂O₃ 促进 CaSO₄ 结晶的形成。吉布斯自由能计算结果表明最有可能发生的是 CaSO₃ 氧化反应, CaSO₃ 分解为 CaO 和 SO₂ 反应在 0 ~ 600 ℃ 无法发生; CaSO₃ 氧化过程中活性位点的数量与温度有关, 当温度在 350 ~ 450 ℃ 时, 该反应为一级反应, 当温度大于 450 ℃ 时, 反应在 5 min 左右迅速完成, 无法确定其反应级数。

②在研究脱硫灰特性的基础上, 筛选出催化效果相对较好的 CuSO₄、CuO、MnSO₄ 和 MnO, 探究温度、O₂ 含量、流速、含量和水蒸汽对 CaSO₃

催化氧化的影响。铜和锰两种元素对 CaSO_3 具有较好的催化氧化性能, 膨化态有利于反应的进行; 催化转化效率与温度正相关; $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CuO 的催化效果最佳, 且随着氧含量的提高催化反应效率急剧提高, 水汽对不同催化剂的影响存在较大差异; $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 MnO 的催化效果最佳, 氮氧比 4 : 1、气速 $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, 15 min 催化转化效率趋于饱和, 达 93%, 水汽的加入不利于催化反应的进行; 除 CuO 外, 催化剂含量的提高均有利于提升催化转化率。催化剂和氧含量的增加促进反应的快速进行, 使物料内温度快速提升, 进而提高催化转化效率。温度较低时, 催化剂能够使普通的氧分子转化为活化分子, 促进脱硫灰颗粒内部 CaSO_3 的氧化; 当温度较高时, 脱硫灰颗粒的团聚作用使其体积收缩, 孔道体积减小, 使得脱硫灰内部的 CaSO_3 无法接触到氧气, 一定程度上降低了 CaSO_3 的转化率。

③以 $\text{CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 10% $\text{CaCl}_2\text{--CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 三种物质为对象, 利用热重-差热分析 (TG-DSC) 动力学及 Kissinger、Ozawa、Crane 和 Coats-Redfern 方程等几种非等温动力学分析方法, 对 CaSO_3 及其混合物氧化动力学特性进行研究。分析 CaSO_3 氧化反应过程, 气-固反应机理, 计算反应最概然机理函数和动力学参数。结果显示: $\text{CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中氧化分为两个阶段, 第一阶段在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 前, $\text{CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 吸热失去结晶水, 第二阶段 CaSO_3 与氧气反应生成 CaSO_4 放出热量, 属于三维扩散控制的气-固反应, 前者表观活化能 (E_a) 为 $205.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子 (A) 为 $6.791\times 10^{12}\text{ s}^{-1}$, 后者 E_a 为 $195.62\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A 为 $2.51\times 10^{12}\text{ s}^{-1}$, 两者 E_a 和 A 相差不大; 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线对应的峰值温度均低于 $\text{CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 说明 Fe_2O_3 促进氧化反应进行。质量分数 10% $\text{CaCl}_2\text{--CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中氧化与上述两种物质有明显不同, 属三维扩散 (球形对称) 控制的气-固反应机理, 反应分为三个阶段, 第一阶段发生在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以前, 样品吸热脱除自由水, 第二、三阶段与上述两种物质相同, 但 DSC 曲线对应的峰值温度高于前二者, 说

明 CaCl_2 抑制氧化反应的进行, E_a 为 $243.98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A 为 $5.67\times 10^{15}\text{ s}^{-1}$ 。

④为了产业化应用, 本团队与北京北科环境工程有限公司合作, 开展了工业化应用中试, 取得良好效果。对首钢迁钢 DFA 烧结脱硫灰采用三段回转窑氧化装置进行了工业化中试, 氧化改性产物送国家建筑装饰材料安全监督检查中心进行检验, 结果如表 3。可知, SO_3 质量分数由氧化前的 4.91% 增加到氧化后的 30.36%, 氧化转化率为 94.82%, 说明改性后脱硫灰可用于建材、建筑、装修等领域, 且经某水泥厂工业生产试用, 产品完全符合相关标准, 为脱硫灰市场应用开辟了新途径。

目前, 亚硫酸钙对水泥是否有缓凝性能尚有争议, 有学者认为亚硫酸钙溶解度低、抑制水化的矿物质形成速度缓慢, 因此不具备缓凝作用^[49-50,52]。而王昕等^[53]认为 CaSO_3 对水泥具有缓凝的作用, 凝结时间随 CaSO_3 含量的增加而延长。

半干法脱硫灰对水泥是否具有缓凝作用, 取决于两个因素: 一是脱硫灰中亚硫酸钙与硫酸钙的含量, 二是作用的水泥类型。

(2) 脱硫灰用于生产水泥。

硫铝酸盐水泥是以硫铝酸钙和硅酸二钙为主要矿物组成的新型水泥, 被称为第三系列水泥。由于硫铝酸盐水泥煅烧温度 ($1250\text{ }^\circ\text{C}$) 低于传统硅酸盐水泥 ($1350\sim 1450\text{ }^\circ\text{C}$), 且具有早强、高强、高抗渗、高抗冻等特性受到建筑材料领域重视。脱硫灰与硫铝酸盐水泥具有相同的元素组成, 被应用于硫铝酸盐水泥^[54-56]。

潘红樱等^[57]认为, 由于脱硫灰中含有丰富的钙类化合物, 如 $\text{CaSO}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaSO_4 和 CaO , 制备出的复合水泥和砂浆具有较好的抗渗性。陈袁魁等^[58]对高钙脱硫灰作为原材料烧制水泥熟料进行了研究, 随着脱硫灰的掺量增大, 熟料中 f-CaO 含量大幅度下降, 熟料的烧结性能得到明显的改善。王文龙等^[59]利用电厂燃煤脱硫灰作为硫铝酸盐水泥熟料中 SO_3 的来源, 烧制的硫铝酸盐水泥熟料 28 d 抗压强度可达到 78.6 MPa。王宇才等^[60]利用脱硫灰、石灰石、铝矾土为主要原料烧制得到的硫铝酸盐水泥熟料, 其 28 d 抗压强度为 67.5 MPa。

表 3 CaSO_3 最终氧化产物成分分析 (质量分数)

Table 3 Composition analysis of the final oxidation products of CaSO_3												%
Ingredients	Loss	CaO	SO_3	SiO_2	Fe_2O_3	Cl	Na_2O	MgO	K_2O	Al_2O_3	Full sulfur	Oxidation rate/%
Before oxidation	15.35	41.5	4.91	6.55	0.8	2.31	0.40	0.85	0.48	1.97	32.97	—
After oxidation	14.17	39.9	30.36	6.30	0.77	2.42	0.39	0.82	0.46	1.89	31.70	94.82

任丽等^[61-62]用钢厂脱硫灰为原料烧制硫铝酸盐水泥, 煅烧煤耗降低了 25%, 达到 52.5R 等级普通硅酸盐水泥的强度要求. Xia 等^[63]在水热合成中加入过氧化氢、氢氧化物和玻璃粉, 可以实现 CaSO_3 的稳定以及脱硫灰的固化, 在工业生产中若能大量使用水热法生产水泥则可以减少热能消耗. Gong 等^[64]以水泥熟料、高炉矿渣和脱硫灰为原料制备出一系列矿渣水泥, 结果表明 CaSO_3 对矿渣水泥有明显的缓凝作用且水泥各方面性能均达标.

国外已开发一种使用高铝、高碳粉煤灰与烟气脱硫产物生产硫铝酸钙水泥的生产工艺, 产出的水泥成为普通硅酸盐水泥的替代品^[65]. 在英国贸工部、欧洲煤钢联盟、英国 Mitsui Babcock 能源有限公司、意大利 AnsaldoRicerche s.r.l, 荷兰 TNO 建筑工程所研究部及英国 Optimat 有限公司资助下, 欧洲国家还合作开发出用烟气脱硫灰渣和粉煤灰生产硫铝酸盐水泥的新工艺^[17].

(3) 脱硫灰用于制砖.

粉煤灰制备蒸压砖技术已相对成熟, 而脱硫灰与粉煤灰化学性质相似, 因此, 可以借鉴粉煤灰制砖技术将脱硫灰制备成蒸压砖. 高孝钱^[66]经过实验探究发现双氧水作为氧化剂要优于过硫酸铵对脱硫灰的氧化, 制作砖体时添加过硫酸铵会释放氨气, 造成砖体开裂, 以 50% 改性后脱硫灰和 50% 矿渣为原料, 氧化钙为激发剂, 砂子为骨料制作的砖体可达到 M20 砖体的抗压强度、干燥收缩等级. 李佩欣等^[67]将氧化改性后脱硫灰按比例与粉煤灰等混合制成蒸压砖, 其在强度、碳化和抗冻性能等方面得到明显改善. Fu 等^[68]在掺杂质量分数 2% 的 TiO_2 、 O_2 体积分数 20% 的条件下对脱硫灰进行氧化试验, 最终脱硫灰中 41.25% (质量分数) CaSO_3 转化成 CaSO_4 , 这种方法既提升脱硫灰利用率, 也减轻 CaSO_3 对砖体结构的影响且制备的砖体强度达到了 MU10 的强度等级. 刘素霞等^[69]以工业废渣为原料研制新型墙体材料, 各类原料配比: 脱硫灰质量分数 30% ~ 40%, 粉煤灰 35% ~ 45%, 电石渣 8%, 水料配比 0.58, 养护时间为 10 h, 制备的蒸压加气砖符合 GB11968—2006 的标准 B06 的要求. 王锡德等^[70]利用煤粉炉渣及循环流化床锅炉脱硫灰生产蒸压砖, 脱硫灰使用量不超过 20% (质量分数) 时生产蒸压砖符合要求, 当脱硫灰质量分数超过 30% 时会影响产品稳定性. 梁宝瑞等^[71]利用预处理后的钢厂脱硫灰制作了蒸压加气混凝土砖块, 可以降低砖块的干燥收缩值和导热系数, 同时提高砖块的抗冻性能和保温隔热性. 王红梅等^[72]和

张凡等^[73]用蒸养法粉煤灰制砖工艺研究了脱硫灰渣蒸养制砖, 认为脱硫灰渣、锅炉炉渣和砂子的最佳质量配比为 25 : 45 : 30, 产品抗压强度最高可达 30 MPa, 且成本比粉煤灰砖低 15%. 邱振中^[9]对干法脱硫灰制备的蒸压加气混凝土砌块进行性能研究, 探讨了多种因素对制备蒸压加气混凝土砌块性能工艺的影响. 杨昊等^[74]将改性脱硫灰加入原料中制备建筑填充料, 可以促进原料中矿渣水化反应并维持一定强度. 付应利等^[75]成功将半干法脱硫灰中 CaSO_3 进行了氧化转化, 生产的蒸压砖能达到 JC239—2001《粉煤灰砖》MU10 强度等级. 因而脱硫灰制备蒸压砖技术具有可行性, 但由于脱硫灰掺量较少以及市场要求等原因, 限制了脱硫灰制备蒸压砖技术的发展.

(4) 建材行业其他应用.

半干法脱硫灰除生产水泥添加剂、水泥和制砖外, 还可以用于生产建筑混合材料、缓凝剂、人造轻质材料和筑路等.

半干法脱硫灰是半水亚硫酸钙、消石灰、碳酸钙等钙基化合物及粉煤灰的混合物, 消石灰与粉煤灰加水后, 会发生类水泥的胶凝性反应生成水化硅酸钙, 从而产生强度, 具有路基材料应用的理论可行性^[76]. 杨士珏等^[77]将电厂脱硫灰作为原料制备的轻质建筑砂浆具有优秀的抗渗、抗裂和抗氯离子渗透的性能. 掺杂流化床燃煤脱硫灰制备出的混凝土细骨料抗弯强度增强, 同时补偿了混凝土的收缩, 但缺点是凝结时间延长, 初凝一般要 10 ~ 20 h, 终凝要 30 ~ 60 h, 甚至更长^[78-79]. 武猛^[80]用烧结半干法脱硫灰替代部分石灰和粉煤灰制作路基材料, 掺杂质量分数为 15% 时产品各个龄期的强度均要大于掺杂质量分数为 20% 时的强度. 陈袁魁等^[81]掺杂质量分数 20% 半干法脱硫灰配制出的矿物聚合材料, 7 d 抗压强度大于 24 MPa, 28 d 抗压强度为 ~ 37 MPa. 湛军等^[82]将掺杂脱硫灰制作的路基材料应用于镇江至溧阳高速公路工程. 周维等^[83]研究表明干法脱硫灰在复合灰中所占的比例不宜超过 1/3. 李静猷等^[84]利用脱硫灰中的漂珠作为水泥轻质骨料, 制备出轻质外墙保温隔声砂浆, 该建材具有较好保温和隔音效果. Wu 等^[85]对现有脱硫灰进行改性, 通过添加稳定剂和热化学等手段提高脱硫灰的稳定性, 取得了较好的进展. 薛永杰等^[86]用半干法脱硫灰配制控制性低强度材料, 用于管沟回填, 28 d 抗压强度约 8.4 MPa. Wang 等^[43]采用激活剂、活性矿物掺合料和温度等方法激活脱硫灰的自胶凝性, 结果表明, 通过有机化学

激活剂与无机矿物掺合剂的组合, 脱硫灰砂浆的 7 和 28 d 抗压强度分别可达 20 和 22.3 MPa, 且适当的提高养护温度仍可提高强度. Li 等^[87]研究了烟气脱硫灰添加量对粉煤灰混凝土中钢筋减吸临界氯化物含量 (C_{crit}) 的影响, 添加脱硫灰可减小临界孔径, 抑制氯离子的迁移, 提高的耐氯化物能力, 抵消低 C_{crit} 带来的负面影响, 从而延缓腐蚀的发生.

2.2 农业生产领域方面

脱硫灰特有的物理性质和化学成分可使土壤容重、比重和饱和导水率显著增加, 通透性得以改善. 其中, Ca、Mg、Al、Fe、S、K、P、Mo、N、Mn 等元素可作为土壤中营养物质, 硫化物为部分植物提供所需的硫肥.

盐碱土壤是地球上广泛分布的重要土地资源, 占地面积 $9.5 \times 10^7 \text{ hm}^2$, 占全球总面积的近 25%. 由于脱硫灰中含有的 Ca^{2+} 可以代换盐碱土中的 Na^+ 实现盐碱土的改良, 且对植物无毒副作用, 适度的溶解性和易于搬运的特点, 使得脱硫灰成为最常见的盐碱地改良剂^[64,88]. Clark 等^[89]认为脱硫灰渣中含有 CaO 或 CaCO_3 等碱性物质, 可用于中和土壤的酸性, 同时还能提供植物生长所需的微量元素, 使土壤变得松缓并能阻止高磷土壤中磷的流失. 脱硫灰呈高度碱性, 可通过形成 AlSO_4^- 降低铝化合物对植物的毒性, 对酸性土壤有益. 目前, 中国酸性土壤的总面积约为 $2.04 \times 10^8 \text{ hm}^2$, 其中 5.6% 分布在广东省^[90-91]. He 等^[92]利用钾长石或石灰粉作为改性剂与脱硫灰在一定温度下煅烧, 改性后脱硫灰可以有效改善土壤 pH, 增加土壤中有效磷、钾、钙、镁、硅的含量, 并降低土壤中有效镉和铅的浓度, 同时提高水稻和谷物的产量. 牛花朋和王兢等^[93-94]研究认为脱硫灰对污泥等有机固体废弃物具有钝化作用, 有效减轻或缓解污泥中的重金属在土壤和植物器官中的累积, 大量降低污泥中的有机污染物和病原菌 (如大肠菌) 的含量. 为了验证脱硫灰渣中的 Pb、Ni、Cr 浓度高时是否会对植物或者动物造成毒害, 美国明尼苏达大学的 Sloan 等^[95]在 $3 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ 的土地上种植紫花苜蓿进行了研究, 发现脱硫灰渣在不会对食物链和环境质量造成威胁. 脱硫灰作为土壤改良剂时, 不能够直接使用, 需要附着在其他基材上, 才能够有效的发挥作用^[96]. He 等^[92]利用煅烧干/半干烟道气脱硫渣、钾长石和石灰石粉的混合物制备烟气脱硫渣 (MFGDR), 可有效提高土壤 pH、有效磷、有效钾、有效钙、有效镁和有效硅含量, 降低土壤

有效 Cd 和有效铅含量, 秸秆和籽粒产量分别提高了 11.2% ~ 29.2% 和 16.9% ~ 26.0% 且水稻籽粒中 Hg、As 和 Pb 浓度显著降低. Sengsingkham 等^[97]利用烟气脱硫废物配以生物炭改善泰国南省退化土壤的质量, 脱硫废物和生物炭的质量浓度分别为 5% ~ 25% 和 5% ~ 30%. 结果表明, 土壤质量得到改善, pH 值由 5.7 提高到 7.37, 降低了土壤的容重, 有利于植物的生长.

2.3 其他应用与研究

半干法脱硫灰还被用于湿法脱硫、废水处理、污泥调理剂等多方面, 另外, 还有众多学者利用半干法脱硫灰制备各种新型材料, 丰富了资源化利用的途径.

半干法脱硫灰富含 CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 以及 CaSO_3 等碱性物质, 粒度较细, 可以作为湿法烟气脱硫吸收剂. 夏纯洁等^[98]在新疆天富 $2 \times 30 \text{ MW}$ 湿法烟气脱硫工程上, 以半干法脱硫灰代替电石渣、石灰石进行湿法烟气脱硫, 当入口 SO_2 质量浓度低于 $150 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 脱硫效率大于 95%. 李泽清等^[99]将脱硫灰与石灰石混合制备脱硫剂, 脱硫灰掺加质量分数不超过 30% 时脱硫效率高且稳定. 卢丽君等^[100]研究了 SDA 脱硫灰应用于石灰石石膏法, 在温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 10 min, pH 为 5 的条件下, 石灰石溶解效果最佳, 但脱硫灰无法完全代替石灰石作为脱硫剂使用, 脱硫灰添加质量分数在 30% ~ 40% 之间不会影响石灰石的溶解率.

采矿业产生酸性矿井排水 (AMD) 且含有大量重金属, 污染河流杀死水生生物和植物, 半干法烟气脱硫灰具有较低水力传导率, 可以限制酸性废水从地下矿井中渗出, 还具有高碱度, 当水从矿井渗出时, 会中和 AMD 的酸性水, 因而, 被选作矿井密封施工的材料. Rudisell 等^[101]等对脱硫灰回填矿井进行了为期两个月观察, 发现脱硫灰能有效降低酸性矿井废水的排出, 减少矿井废水对土地的污染, 改善废弃矿山的水文地质条件, 并且矿井中钙浓度保持不变, 填充材料脱硫灰保持完好无损, 不会溶解到矿井水中.

半干法脱硫灰中的亚硫酸盐可以还原废水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$, 再加上碱性物质中和, 通过沉淀去除 Cr, 实现以废治废目的. 王梅等^[102]在模拟含铬废水中加入 $0.06 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$ 脱硫灰时, 水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度由 10.00 降至 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率达 98%. 张志杰等^[103]利用亚硫酸钙型脱硫灰处理铝材生产中的含铬废水, 亚硫酸根与六价铬作用, 将六价铬离子还原为三价, 三价铬再与添加的氢氧化钠生成

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, CaSO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等提供钙离子与废水中的氟离子反应生成 CaF_2 沉淀, 加入絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM)后, 两种沉淀物均能快速沉淀, 实现水固分离, 达到废水处理的目。Fang 等^[104] 用半干法脱硫灰去除废水中的铬和钒, $\text{Cr}(\text{VI})$ 、总 Cr 和 V 的残留质量浓度分别为 0.163、0.395 和 $0.155 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并用脱硫副产物石膏制备了硫酸钙晶须, 铬沉淀污泥经过煅烧后可作为铬资源(Cr_2O_3 质量分数约为 83%), 该工艺充分实现了废物的资源化, 减少了对环境的污染。

半干法脱硫灰对污泥具有一定的混凝效果, 适合用于污泥脱水性能的调理。陈巍等^[105-107] 发现脱硫灰具有架桥作用, 降低了水的过滤阻力, 其碱性成分对于剥离部分解散絮体、溶解细胞有一定作用, 能使部分聚苯乙烯泡沫(EPS)从污泥表面脱离进入液相, 脱硫灰中 CaO 能改变污泥颗粒表面特性, 增强絮体的凝聚, 有利于污泥絮体的增大和沉降, 这些特点均有利于脱硫灰提高污泥的脱水性能, 而后将脱硫灰与其他物质联合调理污泥效果均优于脱硫灰单独调理, 脱硫灰- FeCl_3 联合可使毛细吸水时间降低 98%, 滤饼含水率降低 16%; 臭氧-脱硫灰- FeCl_3 联合可使脱水速度提高 83%, 脱水程度提高 15%; 电解-脱硫灰- FeCl_3 联合改善可使污泥脱水速度提高 92%, 脱水程度提高 15%。台明青等^[108] 通过响应曲面法得到调理污泥最佳条件是脉冲条件(PUWU)作用时间、高铁酸钾和脱硫灰投加量分别为 35 s、 $1.25 \text{ mL} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ 和 $2 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, 污泥沉降比大于 30%, 脱水性能得到明显改善。杨国友等^[109] 通过脱硫灰改性和微波作用使污泥的含水率降低, 从而达到填埋标准。邢奕等^[110] 用脱硫灰调理生活污水, 使污泥比阻下降 47%, 污泥粒径减小, 脱水性能提高。

Zhao 等^[111] 研究了烧结脱硫灰制备铁氧体钙的反应机理。形成铁氧体钙的最佳原料质量配比为烧结产生的脱硫灰 30.4%、铁矿石 31.7%、高炉粉尘 11.1%、石墨 26.8%, 99% 的脱硫灰可回收利用。Zhou 等^[112] 采用半干法烟气脱硫灰, 以铁矿石烧结为原料, 在水热条件下一步法制备了硫酸钙晶须, 得到了平均直径小于 $0.8 \mu\text{m}$ 、平均长径比大于 $140 \mu\text{m}$ 的硫酸钙晶须产品。Sun 等^[113] 以半干法烟气脱硫灰为原料, 采用常压酸化法合成了硫酸钙晶须(CSW), CSW 的宽度为 $3 \sim 22 \mu\text{m}$, 纵横比为 $25 \sim 80$ 。王梅等^[114] 利用某钢铁厂的半干法烧结烟气脱硫灰通过液-液法和气-液法两种工艺制备轻质碳酸钙。产品符合工业微细沉淀碳酸钙产品

标准(HG/T2776—2010)及工业沉淀碳酸钙产品标准(GB/T2226—2000)标准。苏达根等^[115] 利用脱硫渣及钙质废石粉所烧制出的陶瓷, 抗折强度可达到 11 MPa, 吸水率为 80% 左右。Zhou 等^[116] 提出了在硫酸生产过程中将钢厂半干法烧结烟气脱硫灰加入沸腾炉中获得 SO_2 的新工艺, 压力、温度和含氧量是影响灰分中 CaSO_3 分解的关键因素, 较低的压力和含氧量和较高的温度有利于 CaSO_3 的分解, 可在实际硫酸加工厂中实现应用。

3 半干法脱硫灰的应用展望

(1) 半干法脱硫灰微观呈现颗粒大小不一, 形状极不规则, 表面光滑且包含直径 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 左右孔道; 颗粒结构比较松散、含水率低; 矿物相组成主要包括 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 其次是 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 , 还有少量的 Fe_2O_3 和 Na_2O 等; 具体矿物组成及比例受烟气来源、脱硫工艺和运行工况等影响较大, $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 都很不稳定, 容易在空气中发生缓慢氧化或与 CO_2 发生反应。

(2) 半干法脱硫灰除用于生产水泥添加剂、水泥和制砖外, 还用于生产建筑混合材料、缓凝剂、人造轻质材料和筑路等, 且已在国内各地实现局部工业推广应用。目前, 亚硫酸钙对水泥是否有缓凝性能尚有争议, 而硫酸钙具有缓凝作用是毋庸置疑的, 脱硫灰的缓凝作用, 取决于脱硫灰中亚硫酸钙与硫酸钙的含量和水泥类型。因此, 对脱硫灰进行改性, 如将 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 氧化为 CaSO_4 是实现资源化应用的重要手段之一。

(3) 半干法脱硫灰特有的物理性质和化学成分, 尤其是富含 Ca、Mg、Al、Fe、S、K、P、Mo、N、Mn 等元素可作为土壤中营养物质, 从而应用于土壤改良。同时, 还被用于湿法脱硫、废水处理、污泥调理剂等多方面, 另外, 还有众多学者利用半干法脱硫灰制备多种新型材料, 丰富了资源化利用的途径。

参 考 文 献

- [1] National Statistical Office. 2021 national economic and social development statistical bulletin [EB/OL]. (2022-02-28) [2022-12-23]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1726005152208486329&wfr=spider&for=pc> (国家统计局. 2021 年国民经济和社会发展统计公报 [EB/OL]. (2022-02-28) [2022-12-23]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1726005152208486329&wfr=spider&for=pc>)
- [2] Ministry of Environmental Protection of People's Republic of

- China. 'Waste gas' in environment statistics annual report [EB/OL]. (2019-05-29) [2022-12-23]. http://www.mee.gov.cn/home/jrtt_1/201905/t20190529_704841.shtml
(中华人民共和国生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. (2019-05-29) [2022-12-23]. http://www.mee.gov.cn/home/jrtt_1/201905/t20190529_704841.shtml)
- [3] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2020 Annual report on ecological and environmental statistics in China [EB/OL]. (2022-02-18) [2022-12-23]. https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202202/t20220218_969391.shtml
(中华人民共和国生态环境部. 2020 年中国生态环境统计年报 [EB/OL]. (2022-02-18) [2022-12-23]. https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/202202/t20220218_969391.shtml)
- [4] Guangming Net. Achieving milestones! China's 145 million tons of steel production capacity completed ultra-low emission transformation [EB/OL]. (2022-03-15) [2022-12-23]. <https://m.gmw.cn/baijia/2022-03/15/1302846405.html>
(光明网. 取得阶段性成果! 我国 1.45 亿吨钢铁产能完成超低排放改造 [EB/OL]. (2022-03-15) [2022-12-23]. <https://m.gmw.cn/baijia/2022-03/15/1302846405.html>)
- [5] Zhou L, Liu Y, Luo L Y, et al. Improving the removal of fine particles by chemical agglomeration during the limestone-gypsum wet flue gas desulfurization process. *J Environ Sci*, 2019, 80: 35
- [6] Deng, Ansart, Baeyens, et al. Flue gas desulphurization in circulating fluidized beds. *Energies*, 2019, 12(20): 3908
- [7] Febrisiantosa A, Ravindran B, Choi H. The effect of co-additives (biochar and FGD gypsum) on ammonia volatilization during the composting of livestock waste. *Sustainability*, 2018, 10(3): 795
- [8] Wang Y M, Yang X J, Fu P B, et al. Application of gas cyclone-liquid jet absorption separator for flue-gas desulfurization. *Aerosol Air Qual Res*, 2017, 17(11): 2705
- [9] Qiu Z Z. Experimental study on preparation of aerated concrete block by dry desulfurization ash. *Brick-Tile*, 2018(11): 115
(邱振中. 利用干法脱硫灰制备加气混凝土砌块的试验研究. 砖瓦, 2018(11): 115)
- [10] Wei R F, Zhu Y L, Zhou D, et al. Impurity removal and hydrothermal heterogeneous cryogenic rapid oxidation of semi-dry desulfurization ash from iron ore sintering flue gas. *Chin J Process Eng*, 2021, 21(8): 951
(魏汝飞, 朱玉龙, 周笛, 等. 铁矿烧结烟气半干法脱硫灰除杂及水热非均相低温快速氧化. 过程工程学报, 2021, 21(8): 951)
- [11] Feng Q B. Study on calcium sulfite flue-gas gypsum producing high strength environmental painted gypsum. *China Concr Cem Prod*, 2013(2): 57
(冯启彪. 亚硫酸钙型脱硫石膏生产高强环保型粉刷石膏的研究. 混凝土与水泥制品, 2013(2): 57)
- [12] Shi T, Li Z X, Guo J, et al. Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites—A review. *Constr Build Mater*, 2019, 202(30): 290
- [13] Shi L, Xu P Z, Xie K Z, et al. Preparation of a modified flue gas desulphurization residue and its effect on pot sorghum growth and acidic soil amelioration. *J Hazard Mater*, 2011, 192(3): 978
- [14] Guo B, Bian J F, Ren A L. Study on oxidation of calcium sulfate in the desulfurization ash of semi-dry sintering flue gas. *Environ Pollut Contr*, 2009, 31(7): 1
(郭斌, 卞京凤, 任爱玲. 半干法烧结烟气脱硫灰中亚硫酸钙氧化研究. 环境污染与防治, 2009, 31(7): 1)
- [15] Zhou X F, Lang C Y, Chen X P, et al. Influence of activator on microstructure of the desulfurization ash cement. *Bull Chin Ceram Soc*, 2015, 34(5): 1435
(周向飞, 郎春燕, 陈小平等. 激发脱硫灰渣对水泥微观结构的影响. 硅酸盐通报, 2015, 34(5): 1435)
- [16] Bian J F. *Study on the Modified Process of Sintering Flue Gas Desulfurization Ash by Circulating Fluidized Bed* [Dissertation]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2009
(卞京凤. 循环流化床烧结烟气脱硫灰改性工艺研究 [学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2009)
- [17] Duan S Y, Liao H Q, Cheng F Q, et al. Investigation into the synergistic effects in hydrated gelling systems containing fly ash, desulfurization gypsum and steel slag. *Constr Build Mater*, 2018, 187: 1113
- [18] Li X D. Study on comprehensive utilization of desulfurization ash and its application in cement production in our factory. *Guangdong Build Mater*, 2013, 29(5): 7
(李向东. 脱硫灰综合利用的研究及在我厂水泥生产中的应用. 广东建材, 2013, 29(5): 7)
- [19] Hu W. *Study on Preparation of New Wall Materials by Desulfurization Ash and Slag* [Dissertation]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2018
(胡伟. 脱硫灰与矿渣耦合制备新型墙体材料的研究 [学位论文]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018)
- [20] Dong J Y, Zhang T T, Fu Y P, et al. Research on development and performance of new green wall foamed bricks. *N Build Mater*, 2019, 46(7): 67
(董峻岩, 张天天, 傅宇丕, 等. 新型绿色墙体发泡砖的研制与性能研究. 新型建筑材料, 2019, 46(7): 67)
- [21] Sun P H. Study on characteristics of dry desulfurization ash from dense flow absorber. *Environ Eng*, 2019, 37: 739
(孙鹏辉. 密相塔干法脱硫灰的特性研究. 环境工程, 2019, 37: 739)
- [22] Li X L, Jin Y C. Study on sintering technology of semi dry sintering flue gas desulphurization ash // *Proceedings of the 11th CSM Steel Congress*. Beijing, 2017: 275
(李小丽, 金勇成. 半干法烧结烟气脱硫灰回配烧结技术研究 // 第十一届中国钢铁年会论文集. 北京, 2017: 275)
- [23] Bao Z Y. *Comprehensive Utilization and Major Characteristics of Different Types Ashes after Desulfurization* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006
(包正宇. 不同类型脱硫渣的主要特性及资源化利用研究 [学

- 位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2006)
- [24] Zhou T T, Feng X X, Xie Y T, et al. Research on preparation of unburned planting ceramsite with fly ash and desulfurization ash. *Cem Technol*, 2020(5): 99
(周婷婷, 封孝信, 谢元涛, 等. 粉煤灰-脱硫灰制备免烧种植陶粒的研究. 水泥技术, 2020(5): 99)
- [25] Su Q F. Experimental research on preparing autoclaved brick by dry desulphurization ash. *Brick-Tile*, 2017(12): 13
(苏清发. 利用干法脱硫灰制备蒸压砖的试验研究. 砖瓦, 2017(12): 13)
- [26] Wu Q, You R R, Clark M, et al. Pb(II) removal from aqueous solution by a low-cost adsorbent dry desulfurization slag. *Appl Surf Sci*, 2014, 314: 129
- [27] Ji X K. *Utilization and Some Properties of Circulating Fluidized Bed Combustion Ashes* [Dissertation]. Chongqing: Chongqing University, 2007
(纪宪坤. 流化床燃煤固硫灰渣几种特性利用研究 [学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2007)
- [28] Zaremba T, Mokrosz W, Hehlmann J, et al. Properties of the wastes produced in the semi-dry FGD installation. *J Therm Anal Calorim*, 2008, 93(2): 439
- [29] Li S, Xu B, Yang Q. Experimental study on road performance of sintered desulphurization ash asphalt mix. *Transp Sci Technol*, 2020(4): 124
(李帅, 徐兵, 杨群. 烧结脱硫灰沥青混合料路用性能试验研究. 交通科技, 2020(4): 124)
- [30] Liu Z W. Study on desulfurized ash of sintering flue gas as BF slag cement retarder. *Cem Eng*, 2010(6): 74
(刘智伟. 烧结烟气脱硫灰用作矿渣水泥缓凝剂的研究. 水泥工程, 2010(6): 74)
- [31] Bigham J M, Kost D A, Stehouwer R C, et al. Mineralogical and engineering characteristics of dry flue gas desulfurization products. *Fuel*, 2005, 84(14-15): 1839
- [32] Ma Y X. *Preparation of Ecological Building Materials by Semi-dry FGD Ash and Process Parameter Optimization* [Dissertation]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2010
(马永贤. 半干法脱硫灰制备生态建材及工艺参数优化 [学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2010)
- [33] Su Q F, Chen Y R, Wu M Z. Experimental study of desulphurization residues as retarder of Portland cement. *Cement*, 2014(10): 7
(苏清发, 陈永瑞, 吴慕正. 脱硫灰用作硅酸盐水泥缓凝剂的试验研究. 水泥, 2014(10): 7)
- [34] Dong Y, Ren X, Zhang S, et al. Research on oxidation of CaSO_3 in dry desulphurization slag. *Environ Eng*, 2012, 30(6): 95
- [35] Yu X Y. *A Preliminary Study on the Conversion of Semi-dry FGD Ashes Based on its Characteristics* [Dissertation]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013
(余欣雨. 半干法脱硫灰渣性质、组成分析及转化初步研究 [学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2013)
- [36] Cheng C M, Amaya M, Lin S S, et al. Leaching characterization of dry flue gas desulfurization materials produced from different flue gas sources in China. *Fuel*, 2017, 204: 195
- [37] Zhang Y J, Feng G R, Zhang M, et al. Residual coal exploitation and its impact on sustainable development of the coal industry in China. *Energy Policy*, 2016, 96: 534
- [38] Zhao X J, Xing Y, Jia J Y, et al. A study on utilization of sintered desulfurized slag as cement retarder. *Cement*, 2012(7): 10
(赵秀娟, 邢奕, 贾建勇, 等. 烧结烟气脱硫灰作水泥缓凝剂的试验研究. 水泥, 2012(7): 10)
- [39] Guo B, Gao J X, Ren A L, et al. Study on preparing cementing materials with sintering FGD ash. *Chin J Environ Eng*, 2009, 3(6): 1113
(郭斌, 高竞轩, 任爱玲, 等. 利用烧结脱硫灰制备胶凝材料的研究. 环境工程学报, 2009, 3(6): 1113)
- [40] Sun P H, Feng X P, Song C Y, et al. The reaction performance study on compound powder of sinter flue gas desulphurized ash and slag. *Energy Environ Prot*, 2010, 24(5): 13
(孙鹏辉, 冯向鹏, 宋存义, 等. 烧结烟气脱硫灰-矿渣复合粉反应性能的研究. 能源环境保护, 2010, 24(5): 13)
- [41] Qian J S, Zheng H W, Song Y M, et al. Special properties of fly ash and slag of fluidized bed coal combustion. *J Chin Ceram Soc*, 2008(10): 1396
- [42] Song Y M, Qian J S, Wang Z, et al. Self-cementing mechanism of CFBC coal ashes at early ages. *J Wuhan Univ Technol*, 2008, 23(3): 338
- [43] Wang C Q, Tan K F, Xu X X, et al. Effect of activators, admixtures and temperature on the early hydration performance of desulfurization ash. *Constr Build Mater*, 2014, 70: 322
- [44] Li X G, Chen Q B, Ma B G, et al. Utilization of modified CFBC desulfurization ash as an admixture in blended cements: Physico-mechanical and hydration characteristics. *Fuel*, 2012, 102: 674
- [45] Su D G, Liu H M, Zhu J H, et al. Effect of desulphurize slag on setting time of cement. *Cement*, 2005(5): 1
(苏达根, 刘辉敏, 朱锦辉, 等. 烟气脱硫灰对水泥凝结时间的影响. 水泥, 2005(5): 1)
- [46] Liu M H, Li H. The experimental study about dry-method desulphurized ash as cement mixture. *J Luoyang Technol Coll*, 2007, 17(5): 1
(刘孟贺, 李辉. 干法脱硫灰用作水泥混合材的试验研究. 洛阳工业高等专科学校学报, 2007, 17(5): 1)
- [47] Lin X X, Ye G R. Study of calcium sulphite FGD by-product used as cement retarder. *Coal Ash China*, 2003, 15(2): 15
(林贤熊, 叶光锐. 排烟脱硫副产品亚硫酸钙作水泥缓凝剂的研究. 粉煤灰, 2003, 15(2): 15)
- [48] Wang W L, Ren L, Dong Y, et al. Utilization of by-product of gas desulfurization with semi-dry process for Portland cement retarder. *Cement*, 2008(3): 1
(王文龙, 任丽, 董勇, 等. 半干法烟气脱硫产物对水泥缓凝作用的研究. 水泥, 2008(3): 1)
- [49] Yao J K, Yang L Q, Jiang N P, et al. Effect of calcium sulfite on

- the hydration of cement. *Cement*, 2001(11): 1
(姚建可, 杨利群, 蒋年平, 等. 亚硫酸钙对水泥水化性能的影响. 水泥, 2001(11): 1)
- [50] Lagosz A, Malolepszy J. Tricalcium aluminate hydration in the presence of calcium sulfite hemihydrate. *Cem Concr Res*, 2003, 33(3): 333
- [51] Motzet H, Pöllmann H. Synthesis and characterisation of sulfite-containing AFm phases in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Cem Concr Res*, 1999, 29(7): 1005
- [52] Tao Z D, Geng H R, Yang Z X, et al. Study on using $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ flue gas desulfo-gypsum as retarder. *Cem Eng*, 2004(6): 11
(陶珍东, 耿浩然, 杨中喜, 等. 亚硫酸钙烟气脱硫石膏作缓凝剂的研究. 水泥工程, 2004(6): 11)
- [53] Wang X, Yan B L, Liu C, et al. Study of the influence of calcium sulfite on cement performance and its optimization disposal. *Bull Chin Ceram Soc*, 2010, 29(6): 1421
(王昕, 颜碧兰, 刘晨, 等. 亚硫酸钙对水泥性能影响及其优化方法研究. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1421)
- [54] Martín-Sedeño M C, Cuberos A J M, De la Torre Á G, et al. Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration. *Cem Concr Res*, 2010, 40(3): 359
- [55] Chen I A, Juenger M C G. Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(8): 893
- [56] El-Didamony H, Heikal M, Khalil K A. Characteristics of cement pastes containing sulpoaluminate and belite prepared from nano-materials. *Constr Build Mater*, 2013, 38: 14
- [57] Pan H Y. Utilization of fly ash and desulfurization residue. *China Coal*, 2000, 26(1): 59
(潘红樱. 飞灰和脱硫残渣的利用. 中国煤炭, 2000, 26(1): 59)
- [58] Chen Y K, Bao Z Y, Long S Z. Utilize desulphurized high-calcium slag as cement raw material. *Cem Eng*, 2006(4): 10
(陈袁魁, 包正宇, 龙世宗. 高钙脱硫灰渣用作水泥原料的研究. 水泥工程, 2006(4): 10)
- [59] Wang W L, Dong Y, Ren L, et al. Experimental study on the conversion of desulfurization residues to sulpoaluminate cement. *Chin J Environ Eng*, 2008, 2(6): 835
(王文龙, 董勇, 任丽, 等. 电厂脱硫灰烧成硫铝酸盐水泥的试验研究. 环境工程学报, 2008, 2(6): 835)
- [60] Wang Y C, Li J H, Wang H L. Preparation of sulpoaluminate cement clinkers from wet flue gas desulphurized slag. *Environ Sci Technol*, 2010, 33(5): 129
(王宇才, 李金洪, 王浩林. 湿法脱硫渣制备硫铝酸盐水泥的实验研究. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 129)
- [61] Ren L. *Experimental Study on Sulfoaluminate Cement Production with Semi-dry FGD By-products* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2009
(任丽. 半干法脱硫副产物烧制硫铝酸盐水泥的试验研究 [学位论文]. 济南: 山东大学, 2009)
- [62] Ren L, Wang W L, Zhang H Y, et al. Pilot test of sulfoaluminate cement production using the semi-dry desulfurization residues. *J Power Eng*, 2009, 29(3): 302
(任丽, 王文龙, 张慧艳, 等. 半干法脱硫灰烧制硫铝酸盐水泥的中试试验. 动力工程, 2009, 29(3): 302)
- [63] Xia Z R, Lin J, Chi Y W, et al. Hydrothermal solidification mechanism of calcareous materials and resource utilization of desulfurization ash. *Glass Phys Chem*, 2020, 46: 53
- [64] Gong G Z, Ye S F, Li J H, et al. Study on CaSO_3 and CaO as additives of slag cement. *Adv Mater Res*, 2013, 634-638: 297
- [65] Hu S G, He Y J, Lu L N, et al. Effect of fine steel slag powder on the early hydration process of Portland cement. *J Wuhan Univ Technol*, 2006, 21(1): 147
- [66] Gao X Q. *Investigation on the Utilization of Desulfurization Ash as Walling Material* [Dissertation]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2013
(高孝钱. 半干法脱硫灰在墙体材料中的应用研究 [学位论文]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2013)
- [67] Li P X, Zhang Z G, Wang Z, et al. Autoclaved brick from semi-dry flue gas desulfurization slag. *Fly Ash Compr Util*, 2010, 23(6): 44
(李佩欣, 张志国, 王哲, 等. 半干法烟气脱硫灰制蒸压砖. 粉煤灰综合利用, 2010, 23(6): 44)
- [68] Fu Y L, Mu Y, Zhao F Q. Semi-dry desulfurization ash modification and application in autoclaved brick. *Adv Mater Res*, 2012, 549: 762
- [69] Liu S X, Wang Y L, Wang W D. Research on preparation of autoclaved aerated concrete block with desulfurized fly ash and slag. *Coal Ash*, 2012, 24(3): 4
(刘素霞, 王雨利, 王卫东. 利用脱硫粉煤灰和炉渣制备蒸压加气混凝土砌块的研究. 粉煤灰, 2012, 24(3): 4)
- [70] Wang X D, Zhang Y L, Cao G T, et al. Application of pulverized coal slag & CFB desulphurized fly ash in steam-curing bricks. *Fly Ash Compr Util*, 2011, 24(4): 43
(王锡德, 张玉林, 曹桂棠, 等. 煤粉炉渣及循环流化床锅炉脱硫灰在蒸养砖中的应用. 粉煤灰综合利用, 2011, 24(4): 43)
- [71] Liang B R, Song C Y, Mao Y N, et al. Manufacture of autoclaved aerated concrete using FGD ash as calcareous material. *Tech Equip Environ Pollut Contr*, 2012, 6(4): 1358
(梁宝瑞, 宋存义, 毛妍妮, 等. 脱硫灰用作钙质材料制备蒸压加气混凝土砖块. 环境工程学报, 2012, 6(4): 1358)
- [72] Wang H M, Wang F, Zhang F. Experimental study on semi-dry FGD residues for brick making. *Res Environ Sci*, 2004, 17(1): 74
(王红梅, 王凡, 张凡. 半干半湿法脱硫灰制砖实验研究. 环境科学研究, 2004, 17(1): 74)
- [73] Zhang F, Wang F, Liu Y, et al. Study on the comprehensive utilization of semi-dry and semi-wet flue gas desulphurization ash // *Building Materials and Green Building*. Chongqing, 2009: 420
(张凡, 王凡, 刘宇, 等. 半干半湿法烟气脱硫灰综合利用研究 // 房建材料与绿色建筑. 中国重庆, 2009: 420)
- [74] Yang H, Wang Z Q, Zhan B G. Modification of desulfurization ash and its effect on properties of slag based filling materials. *Met*

- Mine*, 2018(11): 193
(杨昊, 王志强, 詹炳根. 脱硫灰渣的改性及其对矿渣基充填料性能的影响研究. 金属矿山, 2018(11): 193)
- [75] Fu Y L, Mu Y, Zhang Z G, et al. Modification of semi-dry flue gas desulfurization ash and its application. *Environ Sci Technol*, 2013, 36(2): 155
(付应利, 穆琰, 张志国, 等. 半干法烟气脱硫灰改性及应用. 环境科学与技术, 2013, 36(2): 155)
- [76] Chen Y R, Lai Y Q, Fan W D, et al. Application research on dry FGD by-product used as subgrade materials. *Fly Ash Compr Util*, 2018, 31(4): 78
(陈永瑞, 赖毅强, 范卫东, 等. 干法脱硫灰用作路基材料的应用研究. 粉煤灰综合利用, 2018, 31(4): 78)
- [77] Yang S J, Xia D T, Yuan W X. Experimental study based on ash in power plant to produce green mortar. *Constr Technol*, 2018, 47(18): 102
(杨士珏, 夏多田, 元文新. 基于电厂灰渣制备绿色砂浆的试验研究. 施工技术, 2018, 47(18): 102)
- [78] Wang Z. *Study on Properties and Utilization in Building Materials of Bottom Ashes from Circulating Fluidized Bed Combustion* [Dissertation]. Chongqing: Chongqing University, 2002
(王智. 流化床燃煤固硫渣特性及其建材资源化研究 [学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2002)
- [79] Burwell S M, Kissel R K, Bland A E, et al. Fluidized bed combustion ash concrete // *12th International Conference on Fluidized Bed Combustion*. San Diego, 1993: 847
- [80] Wu M. Application of sintering dry desulfurization ash in recycled stone subgrade materials. *China Resour Compr Util*, 2017, 35(8): 47
(武猛. 烧结干法脱硫灰在再生石路基材料中应用. 中国资源综合利用, 2017, 35(8): 47)
- [81] Chen Y K, Zhu T S. Study on preparation of geopolymer by the FGD residues. *China Resour Compr Util*, 2008, 26(3): 15
(陈袁魁, 朱同松. 脱硫灰渣用于制备矿物聚合材料的研究. 中国资源综合利用, 2008, 26(3): 15)
- [82] Chen J. *Characteristics and Utilization of Roadbed Soft Soil Improved with the Desulfurized Fly Ash in Construction Highway* [Dissertation]. Nanjing: Hohai University, 2007
(湛军. 脱硫灰改良路基软土特性研究及工程应用 [学位论文]. 南京: 河海大学, 2007)
- [83] Zhou W, Jiang Z W, Gu W F. Study of the application of dry FGD ash as admixture of concrete. *Coal Ash*, 2017, 29(1): 4
(周维, 蒋正武, 顾文飞. 干法脱硫灰用作混凝土掺合料的应用研究. 粉煤灰, 2017, 29(1): 4)
- [84] Li J Y, Huang D X, Xu D, et al. Experimental and properties research on desulfurization ash floating bead mortar for external thermal insulation and sound isolation. *Fly Ash Compr Util*, 2018, 31(4): 65
(李静猷, 黄德祥, 徐东, 等. 轻质脱硫灰漂珠外墙保温隔声砂浆的制备及性能研究. 粉煤灰综合利用, 2018, 31(4): 65)
- [85] Wu Q S, Ma H E, Chen Q J, et al. Effect of silane modified styrene-acrylic emulsion on the waterproof properties of flue gas desulfurization gypsum. *Constr Build Mater*, 2019, 197: 506
- [86] Xue Y J, Li X H, Hou H B. Study of preparation of new controllable low-strength material with desulphated slag. *Coal Ash*, 2009, 21(2): 20
(薛永杰, 李雄浩, 侯浩波. 脱硫灰渣制备新型控制性低强度材料的研究. 粉煤灰, 2009, 21(2): 20)
- [87] Li C Z, Jiang L H. Effect of flue gas desulfurization gypsum addition on critical chloride content for rebar corrosion in fly ash concrete. *Constr Build Mater*, 2021, 286: 122963
- [88] Mao Y M, Li X P, Dick W A, et al. Remediation of saline-sodic soil with flue gas desulfurization gypsum in a reclaimed tidal flat of southeast China. *J Environ Sci*, 2016, 45: 224
- [89] Clark R B, Ritchey K D, Baligar V C. Benefits and constraints for use of FGD products on agricultural land. *Fuel*, 2001, 80(6): 821
- [90] Guo X L, Shi H S. Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in cement and concrete. *Constr Build Mater*, 2008, 22(7): 1471
- [91] Ritchey K D, Korcak R F, Feldhake C M, et al. Calcium sulfate or coal combustion by-product spread on the soil surface to reduce evaporation, mitigate subsoil acidity and improve plant growth. *Plant Soil*, 1996, 182(2): 209
- [92] He J Y, Shi L. Modified flue gas desulfurization residue (MFGDR)-A new type of acidic soil ameliorant and its effect on rice planting. *J Clean Prod*, 2012, 24: 159
- [93] Niu H P, Li S R, Shen J F, et al. Advances in the utilization of mixtures of fly ash and biosolids in soil amendment. *Earth Environ*, 2006, 34(2): 27
(牛花朋, 李胜荣, 申俊峰, 等. 粉煤灰与若干有机固体废弃物配施改良土壤的研究进展. 地球与环境, 2006, 34(2): 27)
- [94] Wang J, Ni W. Solidification of soil with industrial solid wastes. *Met Mine*, 2010(6): 186
(王兢, 倪文. 几种工业固体废弃物对土壤的固化作用. 金属矿山, 2010(6): 186)
- [95] Sloan J J, Dowdy R H, Dolan M S, et al. Plant and soil responses to field-applied flue gas desulfurization residue. *Fuel*, 1999, 78(2): 169
- [96] Dong W J, Xu P Z, Zhang R Z, et al. Effects of soil amendments on soil properties and population quality of rice in cold waterlogged paddy field. *Chin J Eco Agric*, 2013, 21(7): 810
(董稳军, 徐培智, 张仁陟, 等. 土壤改良剂对冷浸田土壤特性和水稻群体质量的影响. 中国生态农业学报, 2013, 21(7): 810)
- [97] Sengsingkhom T, Trung Phan N, Tiyyon P, et al. Application of biochar coupled with FGD waste for waste management in agriculture improvement. *IOP Conf Ser:Earth Environ Sci*, 2019, 268(1): 012042
- [98] Xia C J, Liu X L, Mo J S, et al. Applied research of semi-dry desulfurization ash in wet FGD. *Environ Sci Technol*, 2016,

- 29(2): 25
(夏纯洁, 刘兴利, 莫建松, 等. 半干法脱硫灰在湿法脱硫方面的应用研究. 环境科技, 2016, 29(2): 25)
- [99] Li Z Q, Ye T, Liu X Y, et al. Research on the desulfurization performance of desulfurization fly ash-limestone mixture absorbent. *Guangdong Chem Ind*, 2018, 45(14): 83
(李泽清, 叶涛, 刘学炎, 等. 基于脱硫灰+石灰石混合脱硫剂的脱硫性能研究. 广东化工, 2018, 45(14): 83)
- [100] Lu L J, Kang L C, Li L K, et al. Study on influences of SDA desulphurized ash produced by wet desulphurization on limestone dissolution characteristic. *Wuhan Iron Steel Corp Technol*, 2017, 55(2): 40
(卢丽君, 康凌晨, 李丽坤, 等. 湿法脱硫工艺下 SDA 脱硫灰对石灰石的溶解特性研究. 武钢技术, 2017, 55(2): 40)
- [101] Rudisell M T, Stuart B J, Novak G, et al. Use of flue gas desulfurization by-product for mine sealing and abatement of acid mine drainage. *Fuel*, 2001, 80(6): 837
- [102] Wang M, Wang Z X. Treatment of chromium-containing wastewater from iron ore sintering flue gas desulphurisation ash. *Environ Protec of Chem Ind*, 2017, 37(2): 243
(王梅, 王智潇. 铁矿石烧结烟气脱硫灰处理含铬废水. 化工环保, 2017, 37(2): 243)
- [103] Zhang Z J, Su D G, Zhong M F, et al. Treatment of aluminium profile chromizing wastewater using calcium sulfite typed flue gas desulfurization residue. *Light Alloy Fabr Technol*, 2009, 37(11): 24
(张志杰, 苏达根, 钟明峰, 等. 亚硫酸钙型脱硫灰处理铝材生产中的铬化废水. 轻合金加工技术, 2009, 37(11): 24)
- [104] Fang D A, Liao X, Zhang X F, et al. A novel resource utilization of the calcium-based semi-dry flue gas desulfurization ash: As a reductant to remove chromium and vanadium from vanadium industrial wastewater. *J Hazard Mater*, 2018, 342: 436
- [105] Chen W, Chen Y, Xing Y, et al. Combined effect of desulfurization ash- FeCl_3 on sludge dewatering performance. *Chin J Eng*, 2015, 37(9): 1239
(陈巍, 陈月, 邢奕, 等. 脱硫灰- FeCl_3 联合作用改善污泥的脱水性能. 工程科学学报, 2015, 37(9): 1239)
- [106] Chen W, Xing Y, Chen Y, et al. Effect of ozone-desulfurization ash- FeCl_3 on sludge dewatering performance. *Environ Eng*, 2016, 34(3): 121
(陈巍, 邢奕, 陈月, 等. O_3 -脱硫灰- FeCl_3 联合调理对污泥脱水性能的影响. 环境工程, 2016, 34(3): 121)
- [107] Chen W, Xing Y, Chen Y, et al. Effect of electrolysis-desulfurization ash- FeCl_3 on dewaterability of sludge. *Chem Reag*, 2016, 38(5): 399
(陈巍, 邢奕, 陈月, 等. 电解-脱硫灰- FeCl_3 联合调理对污泥脱水性能的影响. 化学试剂, 2016, 38(5): 399)
- [108] Tai M Q, Dong K. Improving dewatering performance of sludge by PUWU, potassium ferrate and desulfurization ash. *J Nanyang Inst Technol*, 2020, 12(2): 54
(台明青, 董昆. PUWU、高铁酸钾和脱硫灰改善污泥脱水性能研究. 南阳理工学院学报, 2020, 12(2): 54)
- [109] Yang G Y. *The Study of Desulphurization Ash Combined with Microwave Irradiation Improve the Sludge Dewaterability* [Dissertation]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011
(杨国友. 脱硫灰与微波辐射协同作用改善污泥脱水性能的研究 [学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2011)
- [110] Xing Y, Hong C, Zhao F. Dewatering performance of sludge modified by desulfurization ash. *CIESC J*, 2013, 64(5): 1810
(邢奕, 洪晨, 赵凡. 脱硫灰调理对污泥脱水性能的影响. 化工学报, 2013, 64(5): 1810)
- [111] Zhao J, Su H, Zuo H B, et al. The mechanism of preparation calcium ferrite from desulfurization gypsum produced in sintering. *J Clean Prod*, 2020, 267: 122002
- [112] Zhou D, Wei R F, Zhu Y L, et al. Calcium sulfate whisker one-step preparation using semi-dry flue gas desulfurization ash and directional growth control. *J Clean Prod*, 2021, 290: 125754
- [113] Sun H J, Tan D Y, Peng T J, et al. Preparation of calcium sulfate whisker by atmospheric acidification method from flue gas desulfurization gypsum. *Procedia Environ Sci*, 2016, 31: 621
- [114] Wang M, Jiang S H, Jin W J, et al. Study on the resource utilization of semi-dry sintering flue gas desulphurization ash // *Proceedings of 2015 Annual Meeting of Chinese Society for Environmental Sciences*. Shenzhen, 2015: 293
(王梅, 姜诗慧, 金婉婧, 等. 半干法烧结烟气脱硫灰的资源化利用研究//中国环境科学学会学术年会论文集. 深圳, 2015: 293)
- [115] Su D G, Zhao Y. Preparation of ceramics from desulphurization slag and waste stone powders. *J South China Univ Technol Nat Sci Ed*, 2010, 38(7): 117
(苏达根, 赵勇. 利用脱硫渣及钙质废石粉制备陶瓷. 华南理工大学学报(自然科学版), 2010, 38(7): 117)
- [116] Zhou J N, Ding B, Tang C, et al. Utilization of semi-dry sintering flue gas desulfurized ash for SO_2 generation during sulfuric acid production using boiling furnace. *Chem Eng J*, 2017, 327: 914