

电厂脱硫灰烧成硫铝酸盐水泥的试验研究

王文龙 董 勇 任 丽 马春元 徐夕仁

(山东大学能源与动力工程学院, 环境热工过程教育部工程研究中心, 济南 250061)

摘 要 电厂脱硫灰由于成分复杂和高硫高钙的特点, 为其综合利用造成了很多困难。试验证明, 只需添加部分 CaO 或 CaCO_3 , 用脱硫灰作生料即可在 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 左右烧成硫铝酸盐水泥。这种方式可以完全利用脱硫灰中的游离 CaO , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和含硫矿物 CaSO_3 与 CaSO_4 , 使其转化为水泥熟料矿物, 如硫铝酸钙 ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$)、硅酸二钙 (Ca_2SiO_4) 等, 还能完全利用脱硫灰中的未燃尽碳, 因而能达到物尽其用, 是一种全新高效的利用方式, 具有广阔的应用前景。

关键词 脱硫灰 综合利用 硫铝酸盐水泥

中图分类号 X77 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)06-0835-05

Experimental study on the conversion of desulfurization residues to sulfoaluminate cement

Wang Wenlong Dong Yong Ren Li Ma Chunyuan Xu Xiren

(Environmental and Thermal Process Engineering Research Center of Ministry of Education,
School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

Abstract Because of the complex compositions with high contents of sulfur and calcium, the desulfurization residues of power plants are hard to be utilized. Through experiments, it is proved that the desulfurization residues, added some CaO or CaCO_3 , can be converted to sulfoaluminate cement at about $1\ 300\ ^\circ\text{C}$. In this way, the disadvantage minerals in the desulfurization residues, such as free CaO , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as well as sulfur-containing minerals like CaSO_3 and CaSO_4 , can all be completely utilized and converted to minerals of sulfoaluminate cement clinker, such as calcium sulfoaluminate ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$) and dicalcium silicate (Ca_2SiO_4), etc. In addition, the unburned carbon in the ashes can also be made good use of. Therefore, this new utilization method, which can exert maximum value of the desulfurization residues, is a high efficiency way and may have wide prospect.

Key words FGD residues; comprehensive utilization; sulfoaluminate cement

1 脱硫灰的特性与研究现状

随着电厂脱硫技术, 特别是使用钙基脱硫剂的各种干法、半干法脱硫工艺的推广应用, 脱硫灰渣的处置与利用问题应运而生, 成为影响和制约脱硫技术推广的难题之一。

脱硫灰渣是脱硫产物和普通灰渣的混合物, 表1为南京下关电厂的干法脱硫灰, 四川白马电厂的半干法脱硫灰, 同普通粉煤灰的化学成分和矿物组成的比较^[1-3]。可以看出, 脱硫灰的化学组成中硫和钙元素的含量都较一般粉煤灰高很多, 而且这两种元素的矿物形式也比较复杂。通常在炉内喷钙的干法脱硫工艺中, 脱硫产物中的含硫物相既有 CaSO_4 也有 CaSO_3 , 另外还有一部分未完全反应的游离 CaO 。而在喷雾干燥的半干法低温脱硫工艺

中, 脱硫产物中的含硫物相则以 CaSO_3 为主, CaSO_4 含量很少; 未完全反应的钙元素一般以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形式存在; 并且由于烟气中大量 CO_2 的存在, 脱硫的同时 CaCO_3 的产生往往也不可避免。

脱硫灰渣的成分特性大大限制了其在粉煤灰传统领域的利用。首先, 作水泥混合材或混凝土掺料原本是粉煤灰利用量最大的途径之一, 然而, 过高的硫含量使脱硫灰不能再像普通粉煤灰一样直接作为水泥混合材使用或者掺加量只能相当少, 因为在普通水泥的国家标准中规定, 水泥中 SO_3 的含量不能超过 3.5%。其次, 固化于亚硫酸钙中的硫, 如果

收稿日期: 2007-10-31; 修订日期: 2008-01-15

作者简介: 王文龙(1977~), 男, 博士, 副教授, 主要从事燃烧污染控制及固体废弃物综合利用领域的研究。

E-mail: wwenlong@sdu.edu.cn

利用得不合理,还有可能使 SO_2 释放出来,造成二次污染,使脱硫工艺前功尽弃,例如用脱硫灰在高温下生产砖瓦材料就会造成这种现象。再有,脱硫灰中游离氧化钙含量高时,则会在长期水化过程中不断

生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 体积不断膨胀,进而在使用中造成安定性不良的问题,因此这也是脱硫灰在建材领域利用的一个障碍。

表1 脱硫灰同一般粉煤灰的化学成分和矿物组成的比较

Table 1 Chemical and mineral compositions of desulfurization residues and common fly ash

成分	化学组成 (%)							矿物组成 (%)				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	烧失量	f-CaO	CaSO_4	CaSO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3
干法脱硫灰	41.23	23.54	4.02	14.37	0.97	7.38	7.68	3.31	5.59	6.14	—	—
半干法脱硫灰	35.73	17.86	6.12	12.50	3.63	6.75	8.64	—	0.3	8.15	14.09	2.0
普通粉煤灰	34~60	16.5~35	1.5~15.4	0.8~10.4	0.7~0.8	0~1.1	1~10	—	—	—	—	—

专门针对脱硫灰特性进行的研究开发主要是用作水泥缓凝剂。 CaSO_4 确实具有缓凝作用,但 CaSO_3 是否具有缓凝作用目前尚有争执^[4~7]。即使脱硫灰确实可以作为水泥缓凝剂使用,相对于脱硫灰巨大的数量而言,其利用量也是微乎其微。

鉴于以上原因,目前大量的脱硫灰中,只有少部分得到初级的利用,绝大部分被抛弃,既破坏环境又占用土地,还直接影响着脱硫工艺的应用和推广。因此,深入研究脱硫灰的特性,寻找适合其特点的高效便捷的利用形式,是一个非常重要的研究课题。

2 试验研究

2.1 试验介绍

本研究针对脱硫灰成分复杂,负面影响因素过多难以利用的问题,根据脱硫灰高硫高钙的成分组成特性,认为用脱硫灰作主要组分生产硫铝酸盐水泥,是对脱硫灰进行高效利用的一种全新方式。

硫铝酸盐水泥是一个新的水泥系列,号称第三系列水泥。硫铝酸盐水泥熟料以石灰石、矾土和石膏为生产原料,经 $1\,300 \sim 1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧而成,熟料的主要矿物是硫铝酸钙和硅酸二钙。该种水泥以其熟料的矿物组成不同于其他品种水泥,由此构成其早强、高强、高抗渗、高抗冻、耐腐蚀和低碱性等基本特性,并可在很大范围内调整其膨胀性能。由于其良好的性能和低温煅烧条件,因此硫铝酸盐水泥正在受到世界各国的广泛关注^[8]。

硫铝酸盐水泥熟料的元素组成主要是 Ca、Si、Al、Fe、S 和 O 等,而这恰恰也是脱硫灰的元素组成,两者所不同的只是元素含量,因此本文作者提出用脱硫灰作主要组分生产硫铝酸盐水泥源于两者具有

既成的完美融合点。

用脱硫灰作生料生产硫铝酸盐水泥,其中的含硫矿物正好可以作为水泥熟料中所需硫元素的来源;而其中的游离 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CaCO_3 都可以直接作为所需 CaO 的来源;粉煤灰部分则可提供所需的 SiO_2 和 Al_2O_3 ;另外,灰渣中通常都有一部分未燃尽的残留碳,其在灰渣的常规利用方式中往往作用都是负面的,而用脱硫灰作生料则可以在其高温烧成过程中进一步燃烧,得到充分利用。

当然,单靠脱硫灰本身不一定能达到硫铝酸盐水泥熟料所要求的元素组成,需要对脱硫灰的元素组成进行调整。

2.2 试验材料与方法

为便于试验研究,采取用普通粉煤灰与相应含硫矿物配制脱硫灰的方式。所用粉煤灰取自济南黄台电厂,粉煤灰化学成分如下: SiO_2 48.96%, Al_2O_3 31.86%, Fe_2O_3 6.11%, CaO 2.58%, MgO 1.42%, SO_3 1.20%, 烧失量 6.79%, 总计 98.92%。所用 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaO 和 CaCO_3 均为分析纯, $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为化学纯。

配料时直接配制可进行煅烧试验的水泥生料形式,表2为配料方案。其中,配料1~6为同一系列,均在粉煤灰里掺加 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaO , 但 CaO 的掺加量逐渐增加。配料7是将配料5中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 替换为相同摩尔数的 $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 配料8则是将配料5中的 CaO 替换为相同摩尔数的 CaCO_3 。

配料1~8均在 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温电阻炉中煅烧 30 min, 在空气中快速冷却到室温,然后将所得样品1~8研磨加工后分别进行化学分析和 X 射线衍射

分析,还对最佳样品进行了强度性能测试。

表2 配料方案
Table 2 Blending sheet (%)

名称	粉煤灰	CaSO ₄ · 2H ₂ O	CaSO ₃ · 2H ₂ O	CaO	CaCO ₃
配料1	45.83	13.06	0	41.11	0
配料2	43.29	13.03	0	43.68	0
配料3	42.11	13.05	0	44.84	0
配料4	40.97	13.11	0	45.92	0
配料5	39.94	13.06	0	47	0
配料6	38.94	13.05	0	48.01	0
配料7	40.55	0	11.72	47.73	0
配料8	29.16	9.54	0	0	61.3

3 结果分析与讨论

3.1 化学分析

对样品的化学分析主要是测定了样品中的 SO₃ 含量和游离 CaO 含量,表3为测定结果。

表3 样品1~8的化学分析结果
Table 3 Chemical analysis results of sample 1~8 (%)

样品	1	2	3	4	5	6	7	8
SO ₃	0.87	1.66	2.99	4.12	4.23	4.31	3.68	3.40
CaO	0.15	0.06	0.07	0.30	0.22	0.29	0.07	0.07
固硫率	10.79	20.72	37.34	51.31	52.96	54.09	46.51	42.56

固硫率的计算按下式进行:

$$FSR = S_b \times (A + B + C - V) / (A \times S_a + 100 \times B \times M_{SO_3} / M_B)$$

其中:A为样品配料中粉煤灰的质量;B为样品配料中掺加的 CaSO₄ · 2H₂O 或 CaSO₃ · 2H₂O 的量;C为样品配料中掺加的 CaO 或 CaCO₃ 的量;V为样品配料煅烧过程中可挥发的质量(包括 H₂O 和 CO₂);S_a为粉煤灰的 SO₃ 含量;S_b为烧成样品中的 SO₃ 含量;M为摩尔质量;FSR表示固硫率^[3]。

样品1~8的游离 CaO 含量都很低,均低于1%,表明固相反应都比较完全。图1为样品1~6的固硫率随 CaO 掺加量增加的变化,可以看到,固硫率在不断提高,且样品4、5、6的固硫率能稳定在50%以上。再由表4中数据看到,样品7由于配料时用亚硫酸钙代替了硫酸钙,固硫率与样品5相比有所降低,可能是亚硫酸钙分解的缘故。而样品8配料时用碳酸钙代替氧化钙,固硫率也低于样品5,应是由于碳酸钙需要分解后才能参与固相反应,使得硫损失增加。

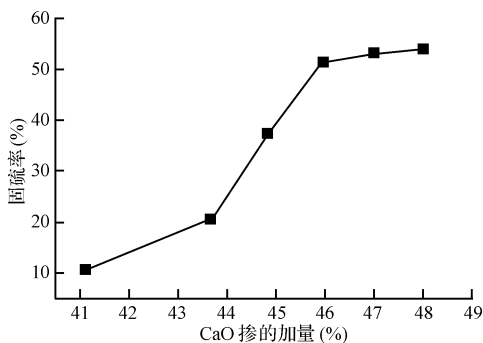


图1 固硫率随 CaO 掺加量的变化

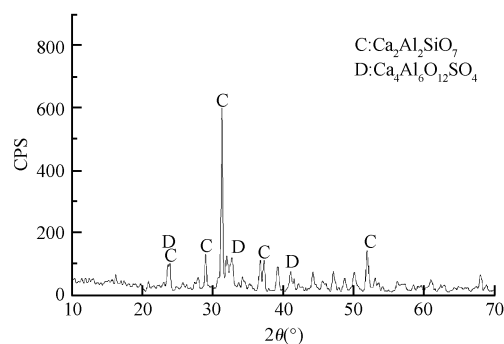
Fig. 1 Change of FSR with amount of CaO blended in initial materials

3.2 X射线衍射分析

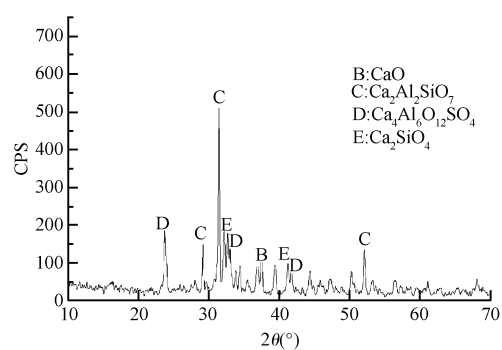
图2分别示出了样品1~8的X衍射图谱。在样品1的图谱中,主要矿物成分是钙铝黄长石(Ca₂Al₂SiO₇)和硫铝酸钙(Ca₄Al₆O₁₂SO₄)两种物质,且Ca₂Al₂SiO₇的峰值最为突出;随着CaO含量的增加,在图谱2中出现了硅酸二钙(Ca₂SiO₄),且在图谱3~图谱6中其峰值强度不断加强,同时Ca₂Al₂SiO₇的峰值逐渐减弱,至样品5和6主要矿物成分成了Ca₂SiO₄和Ca₄Al₆O₁₂SO₄。其次,在各个样品的X衍射图谱中CaO的特征峰都不明显,说明CaO反应都比较完全,这与用化学方法测定的游离CaO含量都很低相吻合。再有,CaSO₄的特征峰在各图谱中也不明显,含硫矿物主要是Ca₄Al₆O₁₂SO₄,而Ca₄Al₆O₁₂SO₄是高温稳定型矿物,在1400℃以上才会发生分解,可见良好固硫效果的实现正是硫元素以这种矿物形式固化的结果。

硅酸二钙和硫铝酸钙都具有很强的水硬性,是硫铝酸盐水泥熟料的主要矿物,而钙铝黄长石不具有水硬性^[8-10]。样品5和6的矿物组成都以Ca₂SiO₄和Ca₄Al₆O₁₂SO₄为主,这正是硫铝酸盐水泥的特性,说明这两个样品的配料组成比较恰当,也证明用以CaSO₄为含硫矿物的脱硫灰确实可以烧成硫铝酸盐水泥。

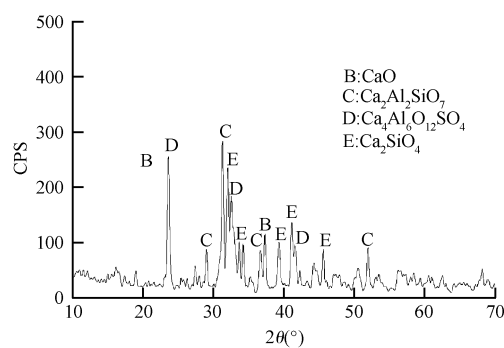
样品7和样品8的X衍射图谱与样品5类似,也是以硅酸二钙和硫铝酸钙为主要矿物成分,说明用亚硫酸钙和碳酸钙进行配料同样能烧成硫铝酸盐水泥。用亚硫酸钙配料证明此技术也适用于以CaSO₃为含硫矿物的脱硫灰。工业生产水泥必然以石灰石为原料,因此碳酸钙的配料试验可以证明此技术的工业可行性。



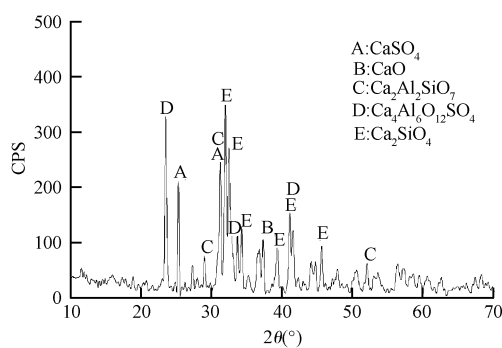
样品 1 的 X 衍射图谱



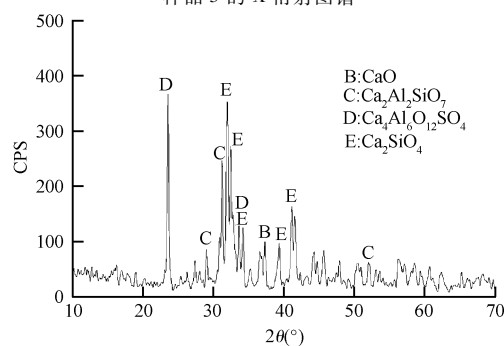
样品 2 的 X 衍射图谱



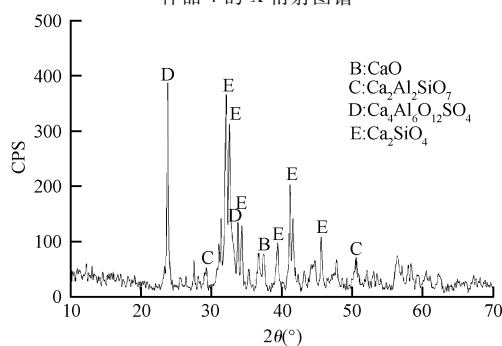
样品 3 的 X 衍射图谱



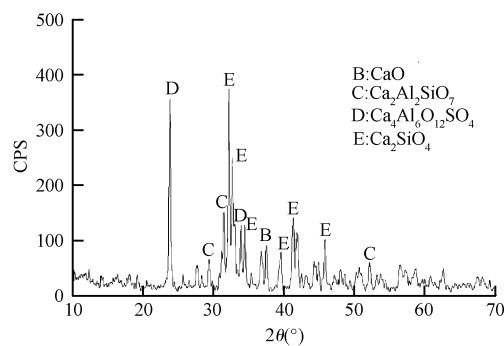
样品 4 的 X 衍射图谱



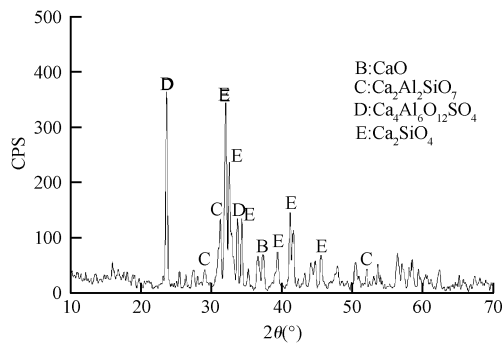
样品 5 的 X 衍射图谱



样品 6 的 X 衍射图谱



样品 7 的 X 衍射图谱



样品 8 的 X 衍射图谱

图 2 样品 1~8 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffractograms of sample 1~8

3.3 机械强度分析

由于样品 5 的矿物组成最接近于硫铝酸盐水泥,因此对它的机械强度性能进行了测试。为便于比较,把试验所得样品 5 与取自山东水泥厂的优质硅酸盐水泥熟料(用于生产 52.5 标号的水泥产品)按不同比例混合后,进行强度性能测试。测试采用净浆方式,制成 20 mm × 20 mm × 20 mm 的试块,在水泥标准养护箱内养护 1 d 后脱模,之后放入 20 ℃ 水中养护至 3 d、7 d 和 28 d 后分别测试抗压强度,每次测量 6 个试块取平均值。表 4 为样品 5 和水泥厂水泥熟料的混合比例以及强度测试结果。

表 4 强度性能测试结果

Table 4 Results of mechanical strength test

名 称	水灰比	水泥厂水泥 熟料 (%)	样品 5 (%)	抗压强度 (MPa)		
				3 d	7 d	28 d
1 [#]	0.30	0	100	56.2	58.6	78.6
2 [#]	0.32	30	70	51.5	55.0	76.6
3 [#]	0.32	50	50	49.8	54.9	75.7
4 [#]	0.30	100	0	39.9	52.4	60.7

可以看出,样品 5 具有良好的抗压强度性能,100% 使用样品 5 的 1[#]试样强度最高,早期和后期强度均表现优异,3 d 抗压强度达到 56 MPa,28 d 则接近 80 MPa。全部使用水泥厂熟料的 4[#]试样,强度结果最低,其中有未掺加石膏原因,造成最佳强度没能发挥出来,但由于测试条件相同,说明样品 5 的强度性能优于水泥厂的水泥熟料。将样品 5 与水泥厂熟料按不同比例混合的 2[#]、3[#]试样各龄期的抗压强度也高于 4[#],表明将硫铝酸盐水泥熟料和硅酸盐水泥熟料搭配使用也具有可行性。

4 结 论

电厂脱硫灰由于成分组成和物理性质的特殊性,为其综合利用造成了种种障碍和困难,以至于目前国内外都还没有找到最佳的利用方式。

本试验证明,只需添加部分 CaO 或 CaCO₃,用

脱硫灰作生料即可烧成硫铝酸盐水泥。脱硫灰中的含硫矿物正好可以作为水泥熟料中所需硫元素的来源;其中的游离 CaO、Ca(OH)₂ 以及 CaCO₃ 都可以直接作为所需 CaO 的来源;粉煤灰部分则可提供所需的 SiO₂ 和 Al₂O₃;另外,灰中未燃尽的残留碳,也可以进一步燃烧,充分释放热值。

可见,用脱硫灰作生料生产硫铝酸盐水泥,不但完全不受脱硫灰成分复杂和高硫高钙的特点的限制,还能对其各种成分进行高效利用,达到物尽其用,因此具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 钱骏,徐强. 干法脱硫灰渣的性能及应用探索. 粉煤灰, **2003**, 15(5): 43 ~ 46
- [2] 黄平,李仕莲. 喷雾脱硫灰的理化特性. 电力环境保护, **1991**, 7(3): 6 ~ 9
- [3] Wenlong Wang, Zhongyang Luo, Zhenglun Shi, Kefa Cen. A preliminary study on zero solid waste generation from pulverized coal combustion (PCC). Waste Management and Research, **2003**, 21(3): 243 ~ 248
- [4] 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 ~ 17
- [5] 傅伯和,葛介龙,郑月华. 干法脱硫灰用作水泥混合材及缓凝剂的可行性研究. 电力环境保护, **2000**, 16(4): 35 ~ 38
- [6] 姚建可,杨利群. 亚硫酸钙对水泥水化性能的影响. 水泥, **2001**, (11): 1 ~ 3
- [7] Lagosz A., Malolepszy J. Tricalcium aluminate hydration in the presence of calcium sulfite hemihydrate. Cement and Concrete Research, **2003**, 33: 333 ~ 339
- [8] 王燕谋,苏慕珍,张量. 硫铝酸盐水泥. 北京工业大学出版社, **1999**
- [9] 沈威,黄文熙,闵盘荣. 水泥工艺学. 武汉工业大学出版社, **1992**
- [10] El-Didamony H., Sharara A. M., Helmy I. M. Hydration characteristics of β -C₂S in the presence of some accelerators. Cement and Concrete Research, **1996**, 26(8): 1179 ~ 1187