

武汉理工大学

硕士学位论文

不同类型脱硫渣的主要特性及资源化利用研究

姓名：包正宇

申请学位级别：硕士

专业：材料学

指导教师：陈袁魁

20060401

## 中文摘要

干法与半干法脱硫工艺是近年发展起来的新型脱硫技术,具有流程简单、无污水排放等优点,但其副产脱硫渣生成量较高,组成上以亚硫酸钙、残余脱硫剂和部分粉煤灰为主。目前对这类脱硫渣的研究尚不多,如何有效加以资源化利用已成为当前急需解决的重要课题,也是制约相关烟气脱硫技术发展的关键因素。本文系统研究了广州恒运、武汉青山、南京下关和武汉石化等四种有代表性脱硫渣的组成、结构与基本理化特性,采用化学分析、XRD、SEM 和激光粒度分析等测试手段,测定研究了各种脱硫渣的物相组成与结构特征及化学活性,重点探讨了亚硫酸钙在不同因素影响下的稳定性问题,同时根据不同脱硫渣的特点确定其主要的资源化利用方向,进行了高硫高钙型的石化脱硫渣作水泥原料配料的研究以及恒运、青山和下关电厂三种脱硫渣作为水泥活性混合材的研究。

研究表明:石化脱硫渣对硅酸盐水泥熟料的形成具有一定的矿化作用,掺量适当可以降低烧成温度,改善熟料质量。用其替代石灰石和石膏配制硫铝酸盐熟料时,其在生料中的配比可超过 50%,并能烧制出优质熟料。恒运、青山和下关电厂三种脱硫渣的颗粒都非常细小,50%以上颗粒在  $10\mu\text{m}$  以下,比表面积很大,且都具有一定的水化活性。作为水泥活性混合材单掺时其效果与 II 级粉煤灰相近;若与矿渣微粉复配后,再掺入水泥效果更佳,水泥性能明显改善,尤其是 28d 抗折强度甚至超过纯熟料对比试样,这是由于脱硫渣与矿渣微粉两者性能上优势互补,产生了水化活性的叠加效应所致。尽管恒运脱硫渣和青山脱硫渣都属于亚硫酸钙型的脱硫渣,但由于其成分上的差异,性能也不尽相同,前者在单掺时有相当强的缓凝作用,而后者凝结速度却很快,因此我们在利用脱硫渣时必须结合不同的具体情况加以具体分析。干态脱硫渣中亚硫酸钙在自然放置条件下性能较稳定,但湿态条件时脱硫渣中亚硫酸钙在常温下就能被氧化成硫酸钙;用浓度为 3%~8% 的双氧水对恒运脱硫渣和青山脱硫渣进行处理,其中的亚硫酸钙能被迅速氧化成硫酸钙,但仍有一部分被硫酸钙产物层包裹的亚硫酸钙未被氧化。

**关键词:** 脱硫渣, 理化特性, 亚硫酸钙, 资源化利用

## Abstract

Dry and semi-dry FGD technology was a new way recently, They had a convenient process and no contaminated water, but the yield of the flue gas desulfurization outgrowthed was higher, which was formed of calcium sulfite, remainder desulfurizer and flyash mostly. Now the research on the slag was few, So how to use the ash efficiently was an important to be resolved issue, meanwhile was a key factor restrained the development of relevant FGD technology. In this paper, it was a systematical study on composing, structure, performance of physical and chemical of gas desulfurization. They were from Hengyun in Guangzhou, Qingshan in Wuhan, Xiaguan in Nanjing and Shihua in Wuhan. Chemical analysis, X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscope and Malvern Particle Size Analysis were used to study the Phase Composition, structural feature and chemical activity of several gas desulfurization. It was discussed the stability of calcium sulfite in the effect of different factors emphasisly. According to characteristics of different gas desulfurization, the most aspect of utilization used was confirmed. It was studied that Shihua gas desulfurization riched in sulfur and calcium was used as cement batching and cement raw material and the three types of gas desulfurization from Hengyun, Qingshan, Xiaguan was used as activity of cement admixture.

It was resulted that Shihua gas desulfurization had a certain mineralization effect on Portland clinker. When the content was fitting, the firing temperature could be decreased and the quality of clinker was improved. When limestone and gypsum were replaced with gas desulfurization, the content of gas desulfurization in raw materials could exceed 50% and superior clinker could be prepared. The particles of the three types of gas desulfurization from Hengyun, Qingshan, Xiaguan were small, the granularity of 50% particles was smaller than  $10\mu\text{m}$ . Their specific surface area was large, and they had certain hydration activity. When they were used as activity of cement admixture to be added single, the efficiency was approximate to that of the second class flyash. If they were added into clinker with powdered blast

furnace,the efficiency was better especially in folding strength.Although the gas desulfurization from Hengyun and Qingshan were both to type of calcium sulfite,the properties of them were different because of the difference of their component.The former had better delayed coagulation action than the that of latter.The performance of calcium sulfite in the dry gas desulfurization was stabler than the wet one.When they were treated with hydrogen peroxide of 3%~8%,the part of calcium sulfite could be oxidized.

**Keywords:**FGD slag, performance of physical and chemical, calcium sulfite, utilization

此页若属实，请申请人及导师签名。

### 独 创 性 声 明

本人声明，所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：包正宇 日期 2006.4.19

### 关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生签名：包正宇 导师签名：陈嘉庚 日期 2006.4.19

注：请将此声明装订在论文的目录前。

## 第 1 章 绪论

### 1.1 课题的主要背景

我国是一个以煤炭为主要能源的国家，其在国民经济中占有极其重要的地位。高硫煤（全硫高于 3%）约占煤炭总储量的 9.33%<sup>[1]</sup>，其主要分布在相对资源较少的南方地区，在未来的几十年内，我国能源消耗仍将处于以煤为主的格局。在我国煤炭消耗中，目前 80% 以上的煤仍未经预处理而直接燃烧<sup>[2-4]</sup>，所排放的  $\text{SO}_2$  是造成酸雨的主要原因，其严重危害了居民健康、腐蚀建筑设施、破坏生态系统，造成了巨大的经济损失，已成为制约社会可持续发展的重要因素之一，此外由于硫污染的影响使高硫煤的利用也受到很大限制。随着国家环境保护法规的加强和科技进步，燃煤脱硫技术的开发和应用就成为我国解决上述问题的关键课题。

目前，国内外通过多年研发已推出许多脱硫专门技术，在控制  $\text{SO}_2$  污染方面取得了显著的进展<sup>[5-6]</sup>。其中以燃烧后烟气脱硫技术为当前大规模商业化应用较为成功的一类脱硫技术。烟气脱硫技术虽然种类繁多，但可大致分为湿法、干法及半干法等类型。其中湿法烟气脱硫技术具有设备小、操作方便稳定、脱硫效率高、经济性较好等优点，是目前使用最广泛的烟气脱硫方法，约占已建成脱硫装置的 80% 以上。但该方法存在产生污水、易结垢堵塞及系统腐蚀等缺点；干法脱硫技术一般采用粉粒状吸收剂或催化剂来脱除烟气中的二氧化硫，具有流程简单、无含酸污水排放等优点，但其脱硫效率较低、系统设备庞大、操作复杂的缺点使其应用不多；半干法脱硫技术是近期发展较快的一类技术，这类技术对煤的适应性好，脱硫效率高且无污水及污酸排放的突出优点，是目前最受关注的一类脱硫技术。上述各类脱硫技术的共同点就是都会产生一定量的副产脱硫灰渣，由于工艺过程的差异，所产出的灰渣在组成结构及理化性能方面也具有非常大的差异，不可能用一种统一的方法加以利用，因而如何有效对不同类型的脱硫灰渣进行资源化应用的研究是国内外目前重要的研究课题。

脱硫灰渣的性能从本质上而言是决定于相应的脱硫技术，因此有必要对国内外目前应用较为广泛的几种主要脱硫技术的工艺特点进行简要分析，以便明确相关脱硫灰渣的形成原理和其可能的主要理化特性，为探讨其优化利用的理

论基础和技术途径提供相应的依据。

### 1.1.1 石灰石—石膏法

“石灰石—石膏”湿法烟气脱硫技术的工作原理为：

以磨细石灰石浆料在烟气吸收塔中吸收除尘烟气中的二氧化硫，其工作过程为首先生成亚硫酸钙，然后亚硫酸钙再氧化，形成以细小结晶状二水石膏为产物的含水浆体，经脱水处理后最终成为约含水 10%的粉状烟气脱硫石膏<sup>[7]</sup>。其基本工艺流程如图 1-1 所示：

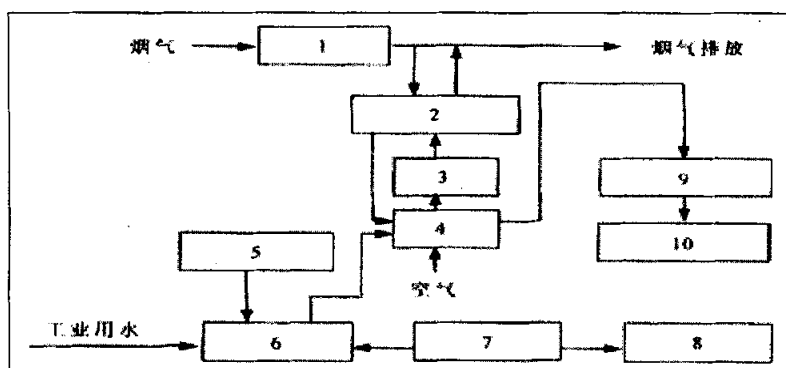


图 1-1 “石灰石—石膏”烟气脱硫工艺示意图

1—电除尘器 2—热交换器 3—除雾器 4—吸收塔 5—石灰石粉仓 6—石灰石浆池  
7—溢流浆池 8—废水处理系统 9—石膏脱水装置 10—石膏干燥及储藏

### 1.1.2 荷电干式喷射脱硫法（CDSI）

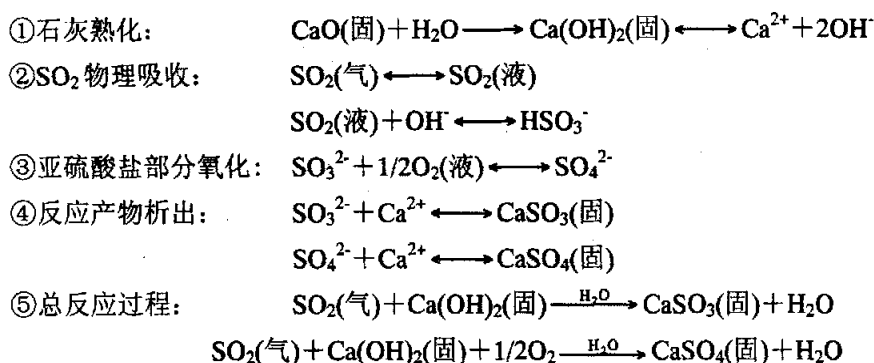
CDSI 法的投资较低、脱硫工艺简单，为纯干法脱硫，不会造成二次污水。相对传统干式方法存在的反应温度与滞留时间的矛盾，即烟气温度 200℃时，充分反应时间必须大于 4 秒，导致系统至少要有 40~60m 长的烟道，占地面积极大；另一方面烟道中吸附剂很难悬浮在烟气中与 SO<sub>2</sub> 充分反应。CDSI 系统通过结构改进解决了以上两个技术难题，使在常规烟气温度下的有效脱硫成为可能。CDSI 主要包括一个吸收剂喷射单元和一个吸收剂给料系统。吸收剂以高速流过喷射单元产生的高压静电电晕充电区，得到强大的静电荷，当吸收剂通过喷射单元的喷管被喷射到烟气流中，由于吸收剂颗粒都带同性电荷，故相互排斥，很快在烟气中扩散，形成均匀的悬浮状态，使每个粒子的表面都充分暴露于烟气中，与 SO<sub>2</sub> 完全反应的机会大增，从而提高了脱硫效率。而且粒子表面

的电晕还大大提高了吸收剂的活性,降低了同  $\text{SO}_2$  完全反应所需的滞留时间,一般在 2 秒左右即可完成慢硫化反应<sup>[8-9]</sup>。

### 1.1.3 喷雾干燥法

喷雾干燥法是采用传统的干燥工艺方法,将需要干燥的介质溶液通过喷雾装置高速旋转产生强大动能使其在高温气体中雾化,将水分蒸发后所形成的粉状固体颗粒收集下来<sup>[10]</sup>。相应的喷雾干燥脱硫法是在干燥发生的同时亦发生化学吸收反应,达到脱硫的目的。

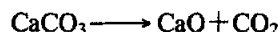
喷雾干燥脱硫反应机理如下:



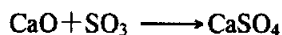
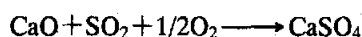
### 1.1.4 炉内喷钙尾部增湿活化法 (LIFAC)

炉内喷钙炉后活化 (LIFAC) 脱硫工艺是芬兰 FORTUM 公司开发的半干法脱硫技术。其基本脱硫工艺流程见图 1-2。该技术的特点是分成 2 级脱硫,即一级炉内喷钙脱硫和二级炉后活化脱硫<sup>[15]</sup>。具体过程为:

在炉内喷钙脱硫阶段,将石灰石粉喷入锅炉内  $900 \sim 1250^\circ\text{C}$  的区域,在该区域,碳酸钙受热立即分解:

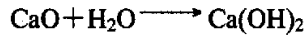


同时炉内烟气中的部分  $\text{SO}_2$  和全部的  $\text{SO}_3$  随即与新生  $\text{CaO}$  化合生成  $\text{CaSO}_4$ :

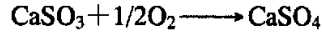


在炉后活化脱硫阶段,上述反应产物与飞灰的混合物随烟气一起进入炉后活化塔。在活化塔中进行增湿,使在炉膛内未来得及反应的部分  $\text{CaO}$  进一步活化,转化成  $\text{Ca(OH)}_2$ :





烟气中剩余的  $\text{SO}_2$  又与新生成的  $\text{Ca(OH)}_2$  快速反应，生成  $\text{CaSO}_3$ ，然后一部分再次被氧化成  $\text{CaSO}_4$ ：



这一过程的最终反应产物呈干粉颗粒状，一部分从活化塔底排出，其余则由电除尘器捕集。电除尘器捕集的一部分和活化塔除下的全部颗粒物还可重新回到活化塔中进行再循环处理。

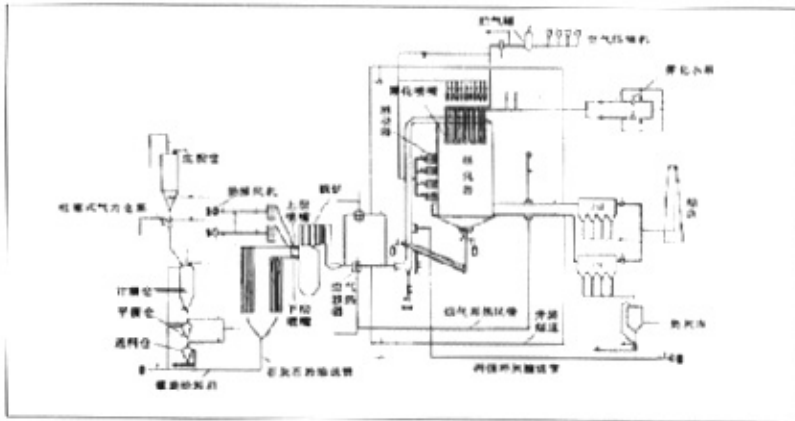


图 1-2 炉内喷钙炉后活化脱硫工艺流程图

### 1.1.5 循环流化床脱硫技术

循环流化床烟气脱硫技术是一种半干式的脱硫技术，为德国 WULFF 公司所开发。该技术以消石灰浆液作为脱硫剂，锅炉烟气从循环流化床吸收塔底部进入，在反应塔内与消石灰浆液进行脱硫反应。由于烟气中存在较多的固体颗粒，使脱硫剂浆液可以吸附在其表面，帮助形成气液两相间极大的反应表面积，从而促进相应的脱硫反应。工艺上主要以适量锅炉飞灰作循环物料，反应器内固体颗粒浓度均匀，气固混合接触良好，气固间传热、传质理想，同时通过向反应器内适量喷水，使烟气温度降至接近水蒸气分压下的饱和温度，从而大大提高脱硫效率。反应系统中的粉煤灰组分对脱硫反应也有催化作用。烟气携带部分脱硫剂颗粒进入旋风分离器，进行气固分离后，脱硫剂颗粒可返回反应塔再次参加反应，反应完全的脱硫剂颗粒从反应塔底部排出<sup>[10-14]</sup>。

塔内主要脱硫反应如下:

烟气中的  $\text{SO}_2$  向消石灰浆滴扩散:  $\text{SO}_2(\text{气}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{液})$

$\text{SO}_2$  溶解于浆滴中的水:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$

$\text{H}_2\text{SO}_3$  在碱性介质中离解:  $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}^+ + \text{HSO}_3^- \longrightarrow 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_3^{2-}$

$\text{SO}_2(\text{液}) + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{HSO}_3^-$

脱硫剂溶解:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$

形成最终产物:  $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + 1/2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

$\text{CaSO}_3 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

循环流化床脱硫技术的特点是对高硫煤适应性强、脱硫效率高,然而,其弊端是脱硫剂用量大,通常 1 吨煤燃烧脱硫需要加入 0.3~0.5 吨的石灰浆,因此其较多的副产脱硫灰渣的处理问题比较突出。

在以上几种烟气脱硫技术中,湿式石灰石—石膏法、喷雾干燥法、LIFAC 法、CDSI 法是工艺成熟、应用较广的烟气脱硫方法,其工艺流程和经济性能见表 1-1:

表 1-1 几种烟气脱硫 (FGD) 工艺经济性能比较<sup>[16-17]</sup>

工 艺 流 程	湿式石灰石 —石膏法	喷雾干 燥法	LIFAC 法	CDSI 法	WULFF 法
适用煤种含硫量 (%)	>1.5	1-3	<2	<2	>2
Ca/S	1.1	1.5	2.0	1.5	2.0
钙的利用率 (%)	>90	40-45	35-40	40-45	>45
脱硫成效 (%)	>90	80-85	70-75	60-70	>80
设备占地面积	大	中	小	极小	小
灰渣状态	湿	干	干	干	干
烟气再热	需要	不需要	不需要	不需要	不需要

## 1.2 国内外脱硫渣资源化利用的研究进展

随着环保意识的增强,世界各国对  $\text{SO}_2$  污染的控制不断强化,越来越多的燃煤电厂都采用了不同的烟气脱硫装置,与此同时也产生大量脱硫灰渣。由于其种类较多且与常规粉煤灰在组成性质上都有较大的差异,人们对其认识也不够全面深入,如何充分有效利用的问题并未解决。而随着新的烟气脱硫装置不

断投入运行,相应脱硫灰渣的产生量也会越来越多,不但须占用大量的土地,还会对环境造成二次污染。因此,对脱硫灰渣的优化利用研究已成为当前各国都急需解决的一个重要课题,也是制约烟气脱硫技术推广的重要因素。

### 1.2.1 脱硫渣资源化利用研究现状

烟气脱硫渣主要包括湿法、干法和半干法系统产生的各类脱硫渣,其中湿法脱硫产生的脱硫石膏在成分上以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主,并含有15%左右的游离水及5~10%的碳酸钙杂质。其化学成分、矿物组成、酸碱度与天然石膏类似<sup>[18-20]</sup>。国外一般都以其代替天然石膏用于建材生产,如日本和德国已将它用于生产各种建筑石膏制品以及用作水泥生产中的调凝剂等<sup>[21-23]</sup>,在荷兰还将其成功用于制作自流平楼板砂浆找平层或经微波干燥形成墙板和水泥用消石灰<sup>[24]</sup>。在欧洲的许多燃煤电厂数年前就将以湿石灰石和湿石灰烟气脱硫(FGD)法所产生的大量脱硫石膏用于生产水泥、墙板和和其他建筑材料。此外其还可以作为土壤的改良剂,J.J.Sloan的研究发现,经过两年后用脱硫灰渣改良的土壤与原土壤中的溶解化学物质几乎没有不同。因此,在农业上将脱硫灰渣用于土壤,不会对食物链和环境质量造成威胁<sup>[25]</sup>。在我国由于政策导向和天然石膏资源较丰富,故大部分脱硫石膏只是以简单堆放为主,如重庆珞璜电厂的副产石膏仅有10%用于建材;但仍有较多的研究成果表明<sup>[26-27]</sup>,这类脱硫石膏不仅可用作水泥调凝剂,还能制成石膏墙板、墙体抹灰材料、建筑石膏粉和陶瓷模型石膏等产品,具有广泛的利用潜力。

干法、半干法脱硫渣的组成结构大致类似,一般都由亚硫酸钙、硫酸钙、碳酸钙、氢氧化钙、少量氯化钙、氟化钙以及部分粉煤灰组成,其中CaO和 $\text{SO}_3$ 含量均明显高于普通粉煤灰<sup>[28-29]</sup>,但其组成和性能的变化都较大。国外对此类脱硫渣也进行了一些研究,认为也可以应用于化工建材、城市建设、土壤改良等领域,如表1-2所示<sup>[30]</sup>;我国脱硫工作起步较晚,对脱硫渣的综合利用研究尚在起步阶段。据报道<sup>[31]</sup>,国内目前有南京下关电厂、浙江钱清电厂等将其半干法脱硫渣用于公路基层建设;清华大学进行了脱硫渣调节土壤酸碱度的研究,表明其不论对石灰质或酸性的土壤都有调节作用,相比之下粉煤灰虽然在初期都能增加土壤的pH值,但是一年以后,却只对酸性土壤有效;中国环境科学研究院<sup>[32]</sup>采用高压蒸养方法将半干法脱硫渣制成了符合国家标准的建筑砌块。浙江菲达公司<sup>[33]</sup>的试验表明,南京下关电厂的LIFAC脱硫渣可代替部分矿渣用作

水泥混合材及代替部分石膏作缓凝剂；还有研究者对此类脱硫渣用于加气混凝土生产作了相应探索<sup>[34]</sup>。

表 1-2 干法和半干法脱硫灰渣在国外的应用

领 域	用 途
建 材	(1)与飞灰、水泥混合，通过固化可制造建筑材料（其掺量可达 35%）
	(2)与飞灰、纤维及硅酸盐水泥或石灰水合物，可生产制造纤维板产品
	(3)与飞灰、硅酸盐水泥及特殊添加剂，可生产出水泥地面粘合剂
	(4)能替代 40~50%的石灰石用于生产高炉水泥墙体混合材
	(5)用于水泥生产和微孔混凝土中（掺量可达 30%）
	(6)与粉煤灰混合，经制粒和适宜的温度养护，可制成混凝土外加剂
城 市 建 设	(1)作为防气味外逸材料，用于垃圾堆放场
	(2)作为吸水材料，用来处理淤泥
	(3)作为矿山建设泥浆和灌注泥浆，用于地面和地下矿山建设
	(4)作填料和回填料，用于筑路、筑堤等
化 工 生 产	(1)全部或部分地清除氯化物和游离石灰后，可生产出工业无水石膏
	(2)按传统石膏—硫酸生产方法，能生产出纯度为 94~96%的工业硫酸
农 业	作为硫磺肥料

由于脱硫渣与火电厂锅炉联系紧密，因此其利用目前主要还是借鉴粉煤灰的利用途径，一般分为两类：一类为低温利用，主要用于回填、筑路、改良酸性土壤、制造人造集料和建筑砌块等；另一类为高温利用，主要用于生产烧结砖，烧结水泥等建筑材料<sup>[35-37]</sup>。

### 1.2.2 脱硫灰渣形成过程对其综合利用的影响

脱硫方式是根据各电厂实际选用的脱硫装置而定的，实际脱硫过程和排放方式在很大程度上决定了脱硫渣的组成与性能，因而也决定了其综合利用的价值与范围。脱硫渣大体上可分为二类：①湿法产生的脱硫石膏，由于湿法脱硫技术开发时间早，应用最为广泛，故这部分脱硫石膏占总灰渣副产品的比例最大。②干法、半干法产生的脱硫渣，即脱硫产物和粉煤灰的混合物，这类技术发展很快具有一定的技术优势，其副产灰渣的产生量和所占比例今后会越来越高。湿法脱硫石膏具有很高的纯度，按照已有经验其完全可以代替天然二水石膏作

为建筑材料使用。国内目前半干法脱硫技术基本上都是从国外引进消化而来,例如南京下关电厂的LIFAC法脱硫工艺、广州恒运电厂的WULFF法脱硫工艺和山东黄岛电厂的旋转喷雾脱硫工艺等。对这类脱硫装置所产生的高硫高钙灰渣的综合利用研究较少,主要还以堆放为主,且数量较大,其潜在的二次污染危害比较突出,因此加强对其有效资源化利用的要求十分迫切。

### 1.3 本课题研究的意义

从以上有关脱硫灰渣利用技术发展的现状来看,世界各国对湿法脱硫石膏利用的技术原理、工艺途径和相关产品的性能影响都研究得比较全面系统,有关技术关键问题都得到了多数研究者比较一致的认同。但是对于干法、半干法脱硫工艺等近期发展起来的脱硫技术,由于其工艺原理的变化使得相应脱硫渣的组成主要是以亚硫酸钙、硫酸钙、脱硫剂和部分飞灰以及一些附属杂质如氯化钙和氟化钙等组成的复杂混合体系。此外,不同脱硫装置的结构差异进一步造成相应脱硫渣在成分上存在较大的波动。因此,其有效的综合利用就不可能简单化,而必须结合不同的具体情况加以具体分析,寻求有针对性的处置与利用途径,从而真正实现脱硫渣的资源化和有序化利用,变废为宝。这对于相应的脱硫技术的改进和推广具有不可忽视的作用,同时对于火电厂的安全稳定运行和生态环境保护也有着决定性的作用,进而对于全社会的可持续发展也有显著影响。

### 1.4 本课题的主要研究内容和技术路线

#### 1.4.1 课题的主要研究内容

本课题主要针对四种干法、半干法脱硫工艺产出的相应脱硫灰渣,首先通过对其各自的组成、结构和相应的基本理化性能的系统研究,明确其各自的性能特征,初步探明其可能的资源化利用途径;重点探讨亚硫酸钙型脱硫渣中影响  $\text{CaSO}_3$  稳定性的各因素及其机理;研究不同脱硫灰渣在相关建材产品生产中优化利用的理论和工艺控制参数,为其有效利用提供技术依据。

##### 1.4.1.1 不同灰渣的基本理化特性研究

(1) 化学组成与矿物组成研究。

(2) 矿物结构与形态特征及颗粒级配研究。

(3) 化学反应活性研究。

#### 1.4.1.2 亚硫酸钙型脱硫灰渣中 $\text{CaSO}_3$ 的稳定性研究

(1) 不同条件下存放时间对  $\text{CaSO}_3$  稳定性的影响。

(2) 改变干、湿环境对  $\text{CaSO}_3$  稳定性的影响。

(3) 化学处理对  $\text{CaSO}_3$  稳定性的影响。

#### 1.4.1.3 不同灰渣用于水泥生产的可行性研究

(1) 武汉石化高硫高钙型灰渣作为水泥原料配料的应用研究。

(2) 恒运、青山和下关电厂脱硫灰渣作水泥混合材与外加剂的研究。

### 1.4.2 课题的主要技术路线

通过对不同脱硫灰渣组成结构和理化性能的研究,明确其各自的性能特征,确定相应的资源化利用途径。分别探讨不同脱硫渣作为水泥原料配料对熟料煅烧、矿物结构、强度发展的影响规律,对其作用机理进行分析研究。研究不同脱硫渣作水泥外掺物的最优掺量及其对水化过程、凝结硬化过程的影响和机理,系统探索各种因素对灰渣中亚硫酸钙稳定性的影响规律,并对其作用机理进行探讨。

通过全面系统的研究,初步得出不同类型脱硫灰渣的最优利用途径,为充分利用相应的废渣,变废为宝提供了理论和技术参考依据。

## 第2章 不同脱硫灰渣的组成、结构及特性研究

干法与半干法脱硫技术适应性强、效率较高,因此近年来得到了快速的发展。其副产脱硫灰渣与传统的粉煤灰相比,在成分和性能上发生了很大的变化,并且由于该类装置的结构差异使得灰渣成分的波动较大,很难以一种简单统一的方法对其组成和性能进行判断,必须根据各自不同的具体情况进行研究评价。因此本文第一步的工作就是对相关脱硫渣的组成、结构及其理化特性进行研究和探讨。

### 2.1 四种脱硫渣的来源与形成过程

本文试验所用的四种脱硫渣分别取自南京下关电厂、武汉石化自备电厂、广州恒运电厂和武汉青山热电厂。

下关电厂脱硫渣为 LIFAC 脱硫工艺产出的副产品,为干态粉状物,其形成过程参见绪论 1.1.4。

武汉石化自备电厂采用的是循环流化床锅炉脱硫工艺,燃料品种为石油焦,其热量达到 30095kJ/kg,灰份仅为 1.6%。脱硫剂为石灰石粉,该工艺对燃料适应性好,流化床工作温度在 850~950℃,恰好处于石灰石脱硫效果最佳的温度区间,一般能保证脱硫效率达到 90%以上。锅炉运行时将粒度为 0.2~1.5mm 的石灰石粉与粉碎至平均粒径 1mm 左右的石油焦按一定比例共同喂入锅炉,在燃烧过程中同时进行脱硫反应,使放出的  $\text{SO}_2$  与  $\text{CaO}$  化合生成脱硫灰渣,该脱硫渣为干态深灰色粉状物。

广州恒运电厂采用的是炉后循环流化床脱硫工艺,在锅炉和除尘器之间安装了一个流化吸收塔,烟气从塔底部流化床进入,同时喷入消石灰浆,塔内烟气流速较高,故吸收剂在塔内呈悬浮流化态,烟气与吸收剂及再循环的物料不断相互混合,将烟气中的  $\text{SO}_2$  吸收,生成亚硫酸钙。在吸收塔中物料的密度很高,颗粒间不断发生碰撞而粉碎,使符合要求的细颗粒随烟气进入除尘器被收集,粗颗粒仍滞留在流化床底部。被除尘器收集下来的大部分固体颗粒又返回吸收塔内,继续参与脱硫反应。

武汉青山热电厂与恒运电厂所采用的脱硫工艺相同,故脱硫渣的形成过程也与后者相同。

## 2.2 几种脱硫渣的化学组成特点

众所周之,任何材料的性能与用途从本质上而言,都是决定于其化学组成的,那么脱硫渣也不例外。因此要想切实的用好脱硫渣,首先必须探明各种脱硫渣的化学组成特点。对上述四种脱硫灰渣的化学组成分别进行相应的化学全分析,有关结果见表 2-1:

表 2-1 四种脱硫渣的化学组成 (wt%)

名称	LOSS	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	CaO	其它
南京下关	8.62	3.72	23.18	43.84	1.46	4.35	—	15.18	4.0
武汉石化	33.16	0.57	1.50	0.05	0.92	11.81	—	46.86	6.94
广州恒运	9.54	1.89	17.18	21.50	3.17	1.99	15.63	28.07	0.65
武汉青山	10.39	2.85	19.86	22.20	2.98	1.01	6.68	30.01	7.41

考察表 2-1 中各脱硫渣的化学成分可以发现,虽然均为脱硫副产品,但它们彼此在化学组成上却存在很大的差异。如武汉石化脱硫渣组成中钙和硫的含量相对较高,尤其是 CaO 高达 46.86%,但相应的硅、铝、铁含量却非常低,这不仅与普通粉煤灰的组成特点差别很大,也不同于一般石灰石和石膏的化学组成特点,分析认为主要原因在于石油焦的灰份很低而含硫较高,与石灰石脱硫剂反应后就得到高钙、高硫型的脱硫渣,同时该渣的烧失量高达 33.16%,估计部分石灰石未完全分解;下关电厂地处南京市区,对环保要求十分严格,一般不适于采用高硫煤,同时 LIFAC 脱硫装置所适应的煤种含硫量也较低,加之烟气中掺有一定比例的飞灰,所以该脱硫渣在化学组成上与普通粉煤灰比较相近,表现出高硅、高铝的组成特点,而硫的含量却比较低;恒运脱硫渣在化学组成上的特点是 CaO 和 SO<sub>2</sub> 含量比较高,同时 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也较多,体现出脱硫剂 Ca(OH)<sub>2</sub> 和烟气中 SO<sub>2</sub> 反应较充分,同时由于部分飞灰颗粒参与脱硫反应使其与常规粉煤灰在组成上有相似性;青山电厂脱硫渣在化学组成上与恒运脱硫渣相比,SO<sub>2</sub> 含量较少,钙、硅、铝等含量均较高,虽然同为亚硫酸钙型脱硫渣,估计所用燃料中的硫含量相对较低。

通过对上述几种脱硫渣的化学组成的分析,我们不难发现,四种脱硫渣的 CaO 含量都比较高,除石化渣的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量很低外,其它三种脱硫渣两者的含量也都比较高,各种渣均含有一定量的硫分,这些化学成分均与常规水泥的主要化学成分相似,显然将其利用方向定位于水泥生产的有关方面是合



适的。不过恒运脱硫渣中的  $\text{SO}_2$  含量很高, 比其它几种渣高出不少, 因为亚硫酸钙是一种不稳定的化学物质, 其对水泥材料各种性能影响的报道很少见, 因此这一点有必要重点研究。

## 2.3 几种脱硫渣的矿物组成与结构特征

### 2.3.1 南京脱硫渣的矿物组成

我们对南京脱硫渣进行 XRD 鉴定, X-射线衍射仪型号为 D/MAX-III A, 扫描速度为  $10^\circ/\text{分}$ , 靶为铜靶, 扫描角度为  $0\sim 70^\circ$ , 试验中所用南京脱硫渣的 XRD 鉴定结果见图 2-1:

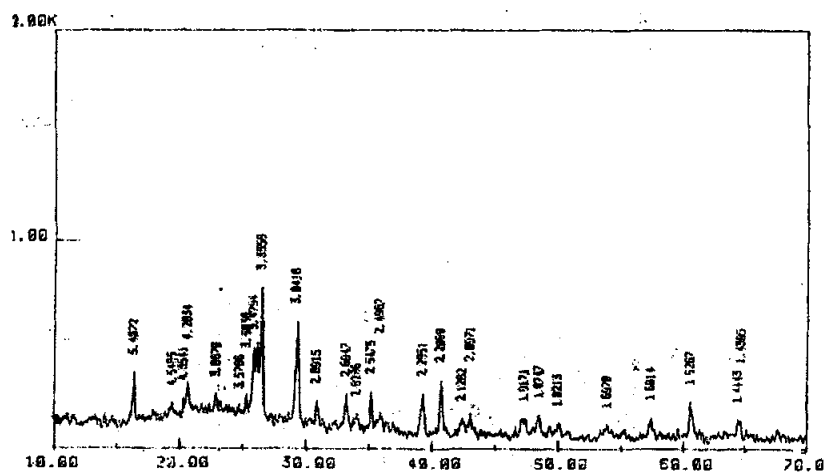


图 2-1 南京脱硫渣的 XRD 分析

根据矿物特征峰  $d$  值判断, 该脱硫渣的主要矿物相为:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaCO}_3$ 。

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 4.2834, 3.0416, 2.8915, 2.6947, 2.0971, 1.8747

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 2.6286, 1.9171, 1.6978

$\text{SiO}_2$  : 3.3558, 4.2834, 2.4967

$\text{CaCO}_3$  : 3.0416, 2.4967, 2.0971, 1.9171, 1.8747

根据 XRD 图谱中相应的矿物特征峰强度和尖锐程度可以看出南京脱硫渣中结晶程度和含量较高的矿物为:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这也与化学分析的结果相吻合。

### 2.3.2 武汉石化脱硫渣的矿物组成

本次试验所用武汉石化脱硫渣通过 XRD 方法进行了分析, 其结果如下, 见图 2-2:

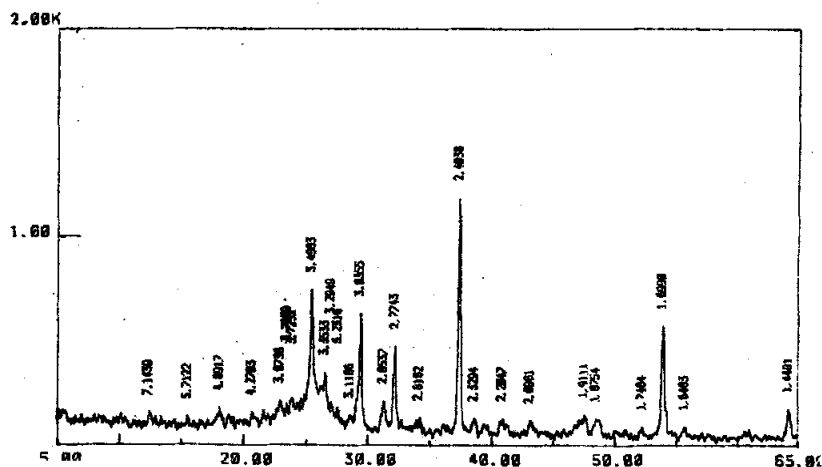


图 2-2 武汉石化脱硫渣的 XRD 分析

通过分析该脱硫渣 XRD 图谱对应的矿物特征峰  $d$  值判断, 其主要的矿物相为:  $\text{CaO}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$ 。

$\text{CaO}$  : 2.4038, 2.7743, 1.6990, 1.4491

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 3.4983, 2.8537, 2.3294, 2.2047

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 2.6182, 4.8917, 1.9111, 1.4491

$\text{CaCO}_3$  : 3.0355, 2.0961, 1.9111, 1.8754

我们可以看出其中没有发现亚硫酸钙的特征峰, 这也与化学分析的结果相一致。

### 2.3.3 恒运脱硫渣的矿物组成及结构特征

对恒运脱硫渣的矿物相组成进行化学物相分析, 结果列于表 2-2:

表 2-2 恒运脱硫渣的物相化学分析 (wt%)

化学组成	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaSO}_3$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{CaCO}_3$	其它
含量	6.19	23.46	3.38	0.83	0.25	18.56	47.36

另外还对该脱硫渣进行 XRD 鉴定, 其鉴定结果见图 2-3:

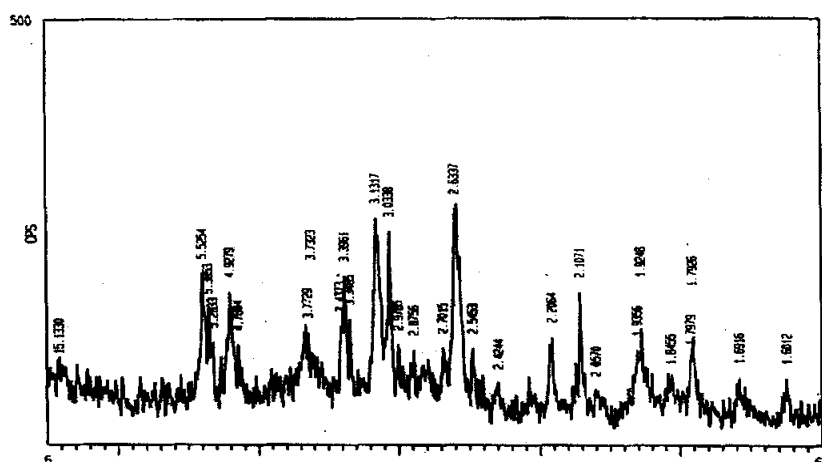


图 2-3 恒运脱硫渣的 XRD 分析

根据矿物特征峰  $d$  值判断, 其主要的组成物相有:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}_4(\text{OH})\text{Cl}$  和  $\alpha$ -石英。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 2.6337, 4.9279, 1.9248, 1.7979

$\text{CaSO}_3$  : 3.1317, 2.5453, 2.1071, 1.9356

$\text{CaSO}_4$  : 3.4373, 2.8756, 2.2064, 1.8455

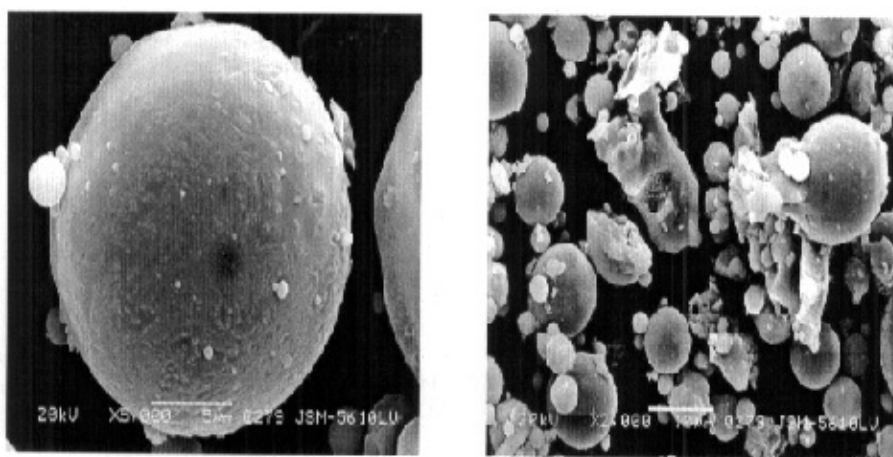
$\text{CaCO}_3$  : 2.7015, 3.3485, 3.3961, 2.0570

$\text{Ca}_4(\text{OH})\text{Cl}$  : 3.0338, 1.7926, 5.5254

$\alpha$ -石英 : 3.3485, 2.1071

由 XRD 图谱的分析可见, 该脱硫渣中  $\text{CaSO}_3$  矿物较多, 同时还存在  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\alpha$ -石英等矿物, 这与化学分析的结果相一致。

同时我们还对该渣进行了扫描电镜分析, 电镜的型号为 JSM-5610LV, 其 SEM 照片见图 2-4:



(1) ×5000 倍

(2) ×2000 倍

图 2-4 恒运脱硫渣的 SEM 图

从图 2-4 的观察可知，该脱硫渣中主要还是以球形粉煤灰颗粒为主，但在球形颗粒的表面可以明显的看到布满了一些细小的微晶物质，显然这是脱硫过程中以粉煤灰颗粒为载体吸附液态脱硫剂与烟气中的  $\text{SO}_2$  化合生成亚硫酸钙产物，由于反应时间较短，生成的亚硫酸钙尺寸均很小，多在  $1\mu\text{m}$  左右。

### 2.3.4 武汉青山脱硫渣的矿物组成及结构特征

本次试验所用武汉青山脱硫渣通过 XRD 方法进行了分析，其结果见图 2-5：

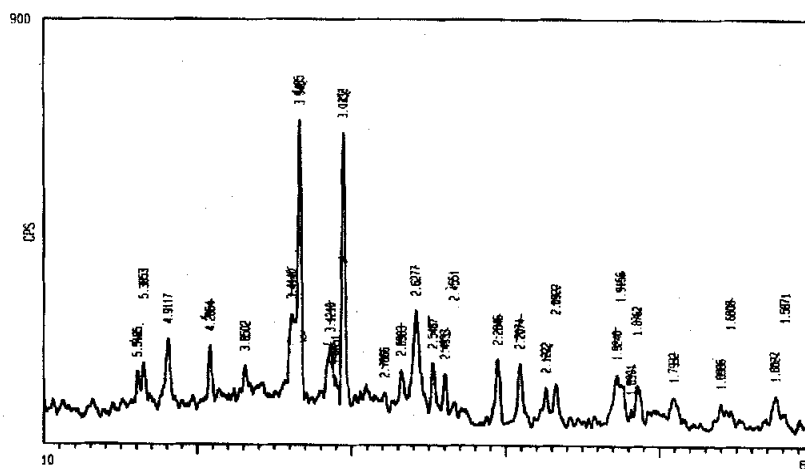


图 2-5 武汉青山脱硫渣的 XRD 分析

我们通过分析脱硫渣 XRD 衍射图矿物特征峰  $d$  值判断, 其主要的组成物相有:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{CaSO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$  和  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{SiO}_2$  : 3.3485, 3.0851, 2.5467, 2.4933, 1.7932, 1.5871

$\text{CaCO}_3$  : 3.0338, 3.4140, 2.4933, 2.2846, 1.9156, 1.8762, 1.8901, 1.6027, 1.5871

$\text{Ca(OH)}_2$  : 2.6277, 1.9240, 1.7932, 1.6808

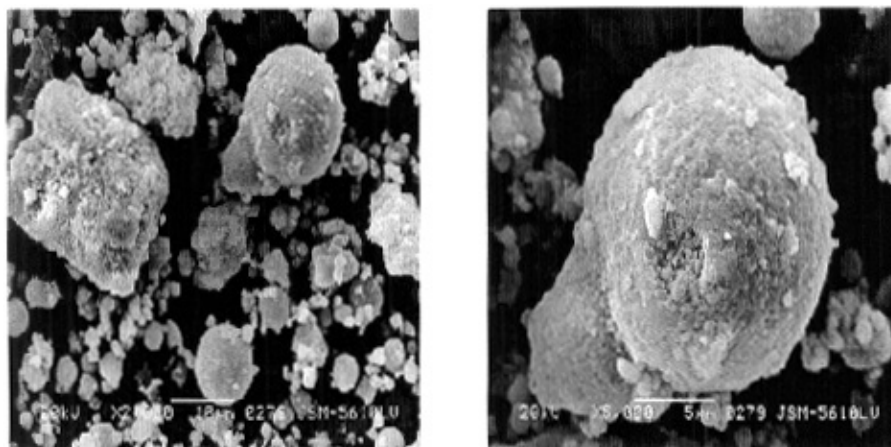
$\text{CaSO}_3$  : 3.1210, 2.0922, 2.1222

$\text{CaSO}_4$  : 2.7866, 2.2074, 1.6986

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 5.5185, 4.2664, 2.6983

根据 XRD 图谱中相应的矿物特征峰强度和尖锐程度可以看出青山脱硫渣中结晶程度和含量较高的矿物为:  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 。

同时我们对武汉青山电厂脱硫渣采用电子显微镜进行 SEM 分析, 其结果如下, 见图 2-6:



(1)  $\times 2000$  倍

(2)  $\times 5000$  倍

图 2-6 青山脱硫渣的 SEM 图

从图 2-6 的观察可知, 该脱硫渣中主要也是以球形粉煤灰颗粒为主, 同时在球形颗粒的表面也可以明显的看到一些细小的微晶物质, 显然这也是脱硫过程中以粉煤灰颗粒为载体吸附液态脱硫剂与烟气中的  $\text{SO}_2$  化合生成亚硫酸钙产物, 由于反应时间较短, 生成的亚硫酸钙尺寸均很小, 多在  $1\mu\text{m}$  左右。另外,

与恒运脱硫渣的 SEM 图片相比，其细小的微晶物质明显少于恒运脱硫渣，显然这是由于以粉煤灰颗粒为载体吸附液态脱硫剂与烟气中的  $\text{SO}_2$  化合生成亚硫酸钙产物较少而导致的。

## 2.4 脱硫渣的细度和颗粒分布

脱硫渣从外观来看，粒度非常的细，我们采用型号为 Malvern 激光衍射粒度分析仪分别测得恒运脱硫渣和青山脱硫渣的粒度分布结果见图 2-7 和图 2-8：

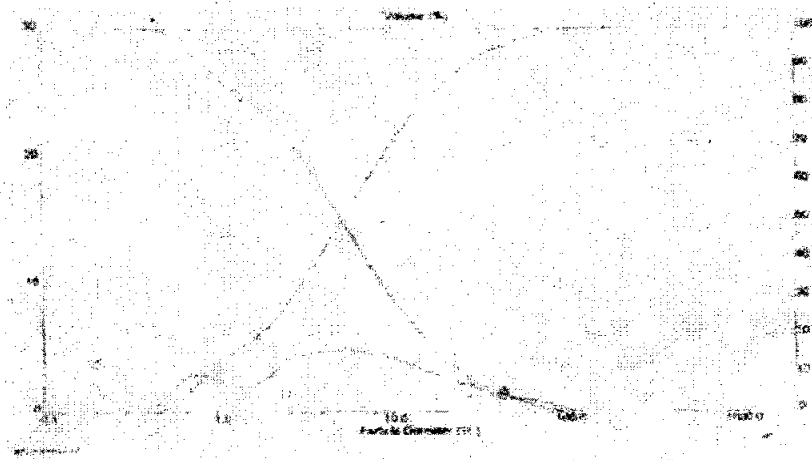


图 2-7 恒运脱硫渣的激光粒度分布

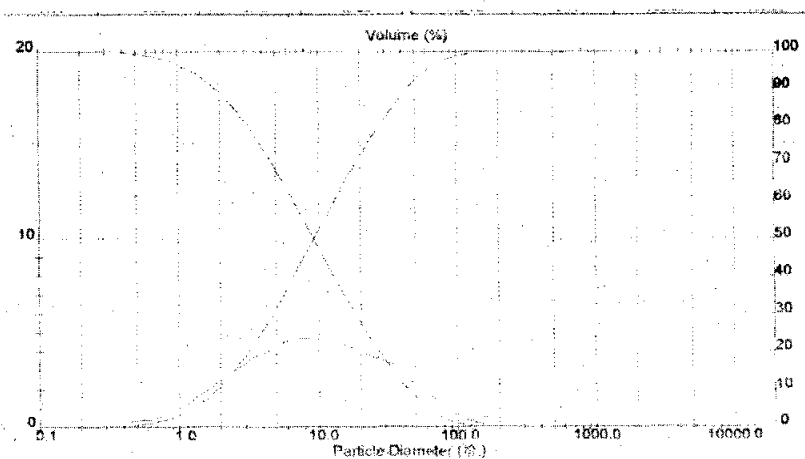


图 2-8 青山脱硫渣的激光粒度分布

分析上面两图，可得出两种脱硫渣的细度和粒径分布见表 2-3：

表 2-3 两种脱硫渣的细度和粒径分布 (wt%)

粒度范围 / $\mu\text{m}$	0.20~ 0.86	0.86~ 2.23	2.23~ 10.27	10.27~ 32.29	32.29~ 83.87	83.87~ 122.87
恒运脱硫渣	9.77	15.31	43.24	24.59	6.64	0.44
青山脱硫渣	2.34	10.44	40.40	30.60	14.18	2.04

由上述两表可见，两种脱硫渣都是非常细的粒状物，有 50%的颗粒尺寸小于  $10\mu\text{m}$ ，它们的中位径为  $9\mu\text{m}$  甚至更细，它们的粒径明显低于市场销售的磨细粉煤灰。从中我们亦可以看出青山脱硫渣要比恒运脱硫渣的粒径稍大。

## 2.5 相关脱硫渣的活性试验

通过以上化学组成、矿物组成和颗粒组成的检测，可以初步认定石化脱硫渣烧失量很高，显然不适于作为水泥的矿物外掺物加以利用。但其它三种渣在组成和细度上都与常规火山灰混合材相近，为了判断他们是否能够作为水泥的活性混合材，根据火山灰材料活性评价的 28d 抗压强度比方法<sup>[38-39]</sup>，采用湖北世纪新峰水泥公司日产 2500t/d 新型干法生产线的正常熟料粉( $80\mu\text{m}$  筛余 3%)，分别掺入 30%的恒运脱硫渣、南京下关脱硫渣和青山脱硫渣，配制成相应的水泥试样，进行 28d 胶砂试体抗压强度比试验， $R_a$  为掺 30%脱硫渣试体的 28d 抗压强度值， $R_0$  为纯硅酸盐水泥胶砂 28d 抗压强度值。相关试验结果为：恒运脱硫渣的 28d 抗压强度比为： $A=R_1/R_0=45.22/57.91=0.78>0.75$ ；南京脱硫渣的相应检测值为： $B=R_2/R_0=45.78/57.91=0.79>0.75$ ，青山脱硫渣的相应检测值为： $C=R_3/R_0=44.10/57.91=0.76>0.75$ ，他们均符合一般火山灰活性材料的活性要求，表明这三种脱硫渣具有火山灰活性。

## 本章小结

- (1) 四种脱硫渣的  $\text{CaO}$  含量都比较高，除石化渣的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量很低外，其它三种脱硫渣两者的含量也都比较高，各种渣均含有一定量的硫分，这些化学成分均与常规水泥的主要化学成分相似，显然将其利用方向定位于水泥生产的有关方面是合适的。
- (2) 南京脱硫渣属于高硅高铝型脱硫渣，武汉石化脱硫渣属于高硫高钙型脱硫

渣，而广州恒运脱硫渣和青山脱硫渣属于亚硫酸钙型脱硫渣。

(3) 恒运脱硫渣和青山脱硫渣都是非常细的粒状物，有 50%的颗粒尺寸小于  $10\mu\text{m}$ ，它们的中位径为  $9\mu\text{m}$  甚至更细，它们的粒径明显低于市场销售的磨细粉煤灰。

(4) 恒运脱硫渣、南京脱硫渣和青山脱硫渣均符合一般火山灰活性材料的活性要求，表明这三种脱硫渣具有火山灰活性。



### 第3章 亚硫酸钙型脱硫渣中 $\text{CaSO}_3$ 的稳定性研究

目前多数半干法脱硫系统的主要脱硫产物均为亚硫酸钙，与湿法脱硫直接生成脱硫石膏的情况发生了很大变化。由于亚硫酸盐不是硫酸盐的最稳定形式，在不同的条件下，可能发生分解或氧化反应，易引起系统的不稳定变化。因此对于半干法脱硫渣而言，其较高的亚硫酸钙含量对灰渣混合物的性能影响会十分明显，这一组成特点也使人们对于将其用于水泥混凝土产品的生产存在一定的疑虑。本文针对这一问题对脱硫渣中  $\text{CaSO}_3$  稳定性的各种影响因素进行了一些初步的探讨<sup>[40-41]</sup>。

#### 3.1 高温氧化气氛和酸性条件下纯 $\text{CaSO}_3$ 的稳定性

由于  $\text{CaSO}_3$  本身的化学特性决定其在不同的条件下有可能会发生氧化反应生成  $\text{CaSO}_4$ ，也有可能发生分解放出  $\text{SO}_2$ 。那么在什么具体条件下  $\text{CaSO}_3$  会发生什么具体的变化，一些研究者已经做了相关探索<sup>[42-43]</sup>。

##### 3.1.1 高温氧化气氛下纯 $\text{CaSO}_3$ 的稳定性

首先对于温度的影响， $\text{CaSO}_3$  在不同的温度下的稳定性不仅决定于温度的高低，还会受到气氛的明显制约。在高温氧化气氛条件下，亚硫酸钙即变得很不稳定，能快速的转化成硫酸钙，北京工商大学王玉慧等的相关实验结果见表 3-1：

表 3-1 高温条件下  $\text{CaSO}_3$  的氧化数据

气氛	$\text{CaSO}_3$ 量 /mg	起始反应 温度/℃	反应温度 区域/℃	反应增重量 /mg	反应转化率 /%
空气中	11.8	494	494~513	1.45	92.16
含氧 5%	6.2	490	490~636	0.80	96.77
含氧 10%	8.5	506	506~554	1.05	92.65

由表 3-1 的结果可见，亚硫酸钙在高温下很不稳定。加热至 490℃ 就开始氧化，如果氧气充足（即在空气中）可迅速被氧化成硫酸钙，至 513℃ 完全氧化；如果氧气不充足，虽氧化速度较慢，但也可以完全被氧化成硫酸钙，氧浓度为 5% 时，至 636℃ 完全氧化；氧浓度为 10% 时，至 554℃ 完全氧化。

### 3.1.2 酸性条件下脱硫渣中 $\text{CaSO}_3$ 的稳定性

通常在酸性介质中,  $\text{CaSO}_3$  容易分解放出  $\text{SO}_2$ , 那么在不同的 pH 值条件下其具有怎样的分解规律, 也是值得关注的问题。钱枫等人采用了两种酸性溶液。一种为缓冲溶液, 可以保持稳定的酸度, 由  $\text{HAc}$  和  $\text{NaAc}$  配制成 pH 值分别为 7.0、5.7、4.5、3.6 的四种缓冲溶液; 另一种为酸液, 由  $\text{H}_2\text{SO}_4$  配制成 pH 值分别为 3.0、2.0、1.0 的三种酸液。将含亚硫酸钙混合试样(计算  $\text{CaSO}_3$  含量为 10.6%)与水按 10:1 液固比混合搅拌, 测得其  $\text{pH}=11.8$ , 然后将上述不同 pH 值的缓冲溶液和酸性溶液分别加入, 测得亚硫酸钙分解率见表 3-2:

表 3-2 不同 pH 值的缓冲溶液和酸性溶液中  $\text{CaSO}_3$  的分解率 %

pH 值	缓冲溶液中 $\text{CaSO}_3$ 的分解率	酸性溶液中 $\text{CaSO}_3$ 的分解率
7.0	0.169	—
5.7	0.128	—
4.5	1.689	—
3.6	47.453	—
3.0	—	0
2.0	—	0.147
1.0	—	92.429

从上表中可以看出, 缓冲溶液的 pH 值高于 5.7 时几乎没有  $\text{CaSO}_3$  分解放出  $\text{SO}_2$ , 随着缓冲溶液 pH 值的降低,  $\text{CaSO}_3$  的分解率均随之增加。当缓冲溶液的  $\text{pH}=3.6$  时,  $\text{CaSO}_3$  的分解率达到了 40% 以上。当外界为酸性非缓冲体系时, pH 值为 2 和 3 时几乎没有  $\text{CaSO}_3$  分解放出  $\text{SO}_2$ , 和缓冲溶液  $\text{pH}=3.6$  时测定的结果形成反差, 考虑到可能是混合试样具有碱性, 和酸液发生了中和, 于是对加入酸液反应后测定其体系的 pH 值, 结果发现, pH 值为 3 和 2 的酸液反应后体系为强碱性 (pH 值为 11~12), 而 pH 值为 1 的酸液反应后体系为强酸性 (pH 值为 2~3), 正好解释了  $\text{CaSO}_3$  没有发生分解的原因, 由此推断, 当酸液的 pH 值大于 3 时,  $\text{CaSO}_3$  不会分解。而酸液的 pH 值为 1.0 时,  $\text{CaSO}_3$  的分解率达到 90% 以上。由此可知, 无论是缓冲体系还是非缓冲体系,  $\text{CaSO}_3$  的分解都取决于反应体系的 pH 值, 两者是一致的,  $\text{CaSO}_3$  的分解率随其反应体系的 pH 值的降低而增加。

为了验证上述结果, 本文也进行了类似的实验, 将恒运电厂实际的脱硫渣

作为实验试样,测得其原始亚硫酸钙含量为 33.01%,分别用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  配制  $\text{pH}=3$  和  $\text{pH}=1$  的酸液,将水与脱硫渣试样按 10:1 液固比混合并搅拌,然后测定其  $\text{pH}$  值,所得结果为 12.85。然后各取干脱硫渣 3g 置于烧杯中,分别加入适量的两种酸液静置四个小时后,再置于烘箱中于  $105^\circ\text{C}$  下烘干 2 个小时,用碘量法<sup>[44-45]</sup>测定其亚硫酸钙含量,测定结果见表 3-3:

表 3-3 不同  $\text{pH}$  值的酸性溶液中  $\text{CaSO}_3$  的分解<sup>\*</sup> %

PH 值	酸性溶液中 $\text{CaSO}_3$ 的分解率	脱硫渣中 $\text{CaSO}_3$ 的含量
3	0.39	32.88
1	83.88	5.32

\* 初始  $\text{CaSO}_3$  百分含量: 33.01%

从表 3-3 的结果可以发现,当脱硫渣加入  $\text{pH}$  值为 3 的酸液时,其亚硫酸钙的含量基本没有变化,由原来的 33.01%降低到 32.88%,分解率仅为 0.39%,而当加入  $\text{pH}$  值为 1 的强酸液时,脱硫渣中亚硫酸钙的分解程度大大增强,其含量则由 33.01%降至 5.32%,分解率达到 83.88%。虽然从结果上恒运脱硫渣  $\text{CaSO}_3$  分解率比钱枫等人的研究结果稍低一些,但是总体趋势却是一致的,并且恒运脱硫渣的碱性相对要强一些,也会影响亚硫酸钙的分解。综上分析我们可以认为,钙基脱硫渣中的  $\text{CaSO}_3$  虽然具有在酸性条件下释放  $\text{SO}_2$  的不稳定性,但是一般当  $\text{pH}$  值足够高的时候,其基本上不会发生强烈的分解,从本实验的条件来看,酸液  $\text{pH}$  值为 3 时,对亚硫酸钙的分解作用就很小,而脱硫渣本身均属于强碱性体系,  $\text{pH}$  值超过 12,因此在一般的弱酸环境下仍具有较高的稳定性。

### 3.2 不同置放条件下存放时间对 $\text{CaSO}_3$ 稳定性的影响

在电厂的实际条件下,所排放的脱硫渣一般既可能储存于灰场中,也可能存放于密封的灰库中,存放时间也不确定,主要受到自然气候条件的影响。因此脱硫渣中的亚硫酸钙在这种实际条件下的稳定性研究更具实际意义,对脱硫渣的实际应用效果也是必须认真考虑的问题。本文重点针对脱硫渣的实际情况模拟不同的置放条件,较全面的考察了脱硫渣中  $\text{CaSO}_3$  的变化情况。

#### 3.2.1 敞开与密封条件下 $\text{CaSO}_3$ 的稳定性

首先我们模拟了敞开式灰场和密封式灰库的条件,将恒运脱硫渣分别置

放于敞开的搪瓷试验盘和密封的塑料瓶中, 分别置放 3d、60d 和 90d, 到达相关龄期后, 分别采用碘量法对亚硫酸钙的含量变化进行测定, 并与原始空白样进行对比, 各试样亚硫酸钙含量随着时间变化的结果见表 3-4:

表 3-4 敞开与密封条件下恒运脱硫渣中  $\text{CaSO}_3$  的稳定性<sup>\*</sup> %

编号	密封	敞开	放置时间/d
1	33.02	33.00	3
2	31.52	31.34	60
3	31.26	31.18	90

\* 初始  $\text{CaSO}_3$  百分含量: 33.01%

由上表可知, 干态恒运脱硫渣无论密封在塑料瓶中还是在敞开的搪瓷试验盘中放置 3d、60d 或 90d 后, 其  $\text{CaSO}_3$  含量变化不大, 说明干态脱硫渣在自然放置条件下, 不易被氧化, 性质比较稳定。但是敞开放置的还是比密封放置的容易氧化。此外, 随着存放时间的延长,  $\text{CaSO}_3$  的含量有减小的趋势, 这是因为表面生成的硫酸钙形成致密的产物层而阻碍了亚硫酸钙与氧气的继续反应导致的。

### 3.2.2 干、湿环境下 $\text{CaSO}_3$ 的稳定性

我们将置放于搪瓷试验盘中的恒运脱硫渣分别放在室内和暴露在室外窗台两种环境下, 室外的试样完全存在于自然气候中, 并被雨水浇湿。两试样分别置放至 3d、60d 和 90d 龄期, 到达相关龄期后, 也分别采用碘量法对其亚硫酸钙的含量进行测定, 并与原始空白样进行对比, 各试样亚硫酸钙含量随着时间变化的结果见表 3-5:

表 3-5 干、湿态环境下恒运脱硫渣中  $\text{CaSO}_3$  的稳定性<sup>\*</sup> %

编号	干态	湿态	放置时间/d
4	33.00	30.05	3
5	31.34	28.52	60
6	31.18	27.34	90

\* 初始  $\text{CaSO}_3$  百分含量: 33.01%

由上表可知, 室内干态脱硫渣中  $\text{CaSO}_3$  含量随置放时间的延长变化不大, 其氧化率 3d 时仅为 0.03%, 60d 后只有 5.06%, 90d 氧化率为 5.54%, 相对于 60d 情况基本变化不大, 这表明尽管亚硫酸钙具有自动氧化转变成  $\text{CaSO}_4$  的趋势,

但在室内比较干燥的环境条件下,呈紧密堆积态的脱硫灰渣与空气接触的表面有限,与亚硫酸钙发生反应的几率并不是很高,当表面部分亚硫酸钙被氧化形成硫酸钙产物层后,将阻碍内部的亚硫酸钙与氧气继续反应;但露天置放的湿态脱硫渣中  $\text{CaSO}_3$  转化率相对显著增大,3d 转化率为 8.97%,60d 转化率为 13.60%,90d 转化率为 17.08%,造成这种差别的原因主要是由于脱硫渣被水打湿后一方面吸附水中的氧,另一方面由于水的渗透性也使得氧能深入到脱硫渣物料的内层之间,进一步促进亚硫酸钙的氧化反应。在常温下湿态脱硫渣中的  $\text{CaSO}_3$  就能被氧化成硫酸钙,其自然氧化的速度随着时间的增长即氧化程度的增加而缓慢,这是因为表面生成的硫酸钙形成致密的产物层而阻碍了亚硫酸钙与氧气的反应导致的。

将恒运脱硫渣室内密封 3#和湿态 6#进行 XRD 鉴定,结果见图 3-1 和 3-2:

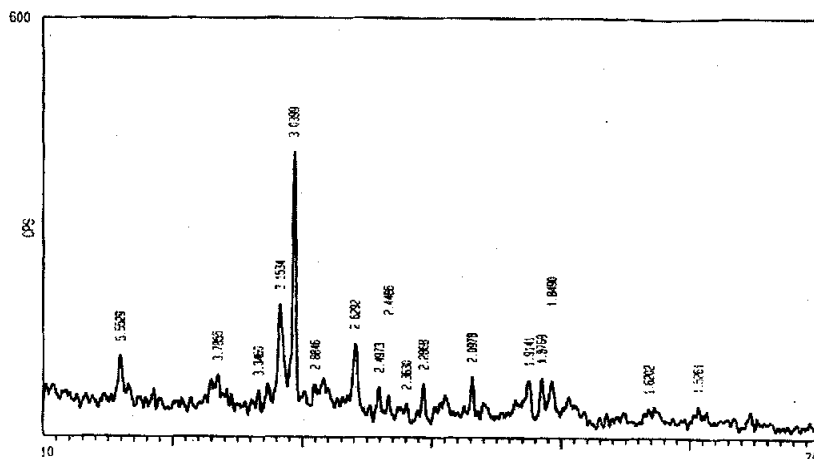


图 3-1 恒运脱硫渣室内密封 3#的 XRD 图谱

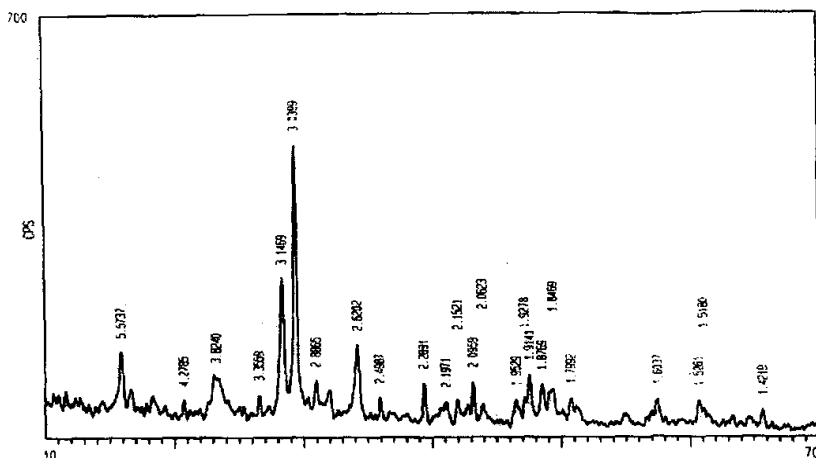


图 3-2 恒运脱硫渣湿态 6# 的 XRD 图谱

从图 3-1 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰  $d$  值判断, 室内密封 3# 的主要物相分别为:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

$\text{CaCO}_3$  : 3.0399, 2.2868, 2.0978

$\text{CaSO}_3$  : 3.1543

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 2.8846

$\text{SiO}_2$  : 3.3460, 2.4973, 1.8490

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 2.6292

从图 3-2 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰  $d$  值判断, 湿态 6# 的主要物相分别为:  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_3$ 、和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

$\text{CaCO}_3$  : 3.0399, 2.2891, 2.0959, 1.9141

$\text{CaSO}_3$  : 3.1469

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 4.2785, 2.8865

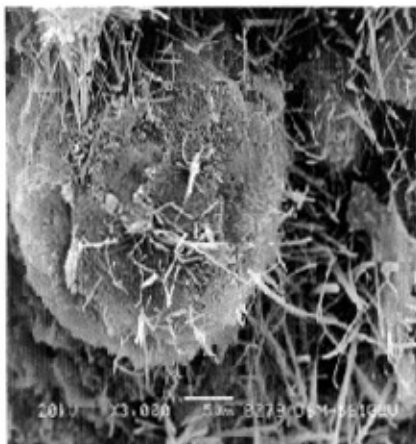
$\text{CaSO}_4$  : 3.8240, 2.1971

$\text{SiO}_2$  : 3.3559, 1.8469

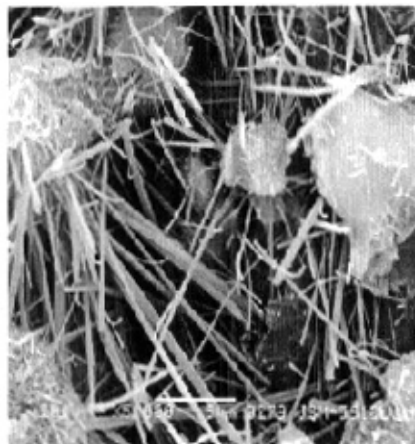
$\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 2.6202

图 3-1 与第 2 章中图 2-3 恒运原状脱硫渣的 XRD 图谱相比较, 两者主要物相差别不大, 这是因为在室内密闭环境下, 脱硫渣很难与空气接触, 不易被氧化。反观图 3-2 中湿态 6#, 与恒运原状脱硫渣相比, 其对应的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的特征峰明显增强, 这表明露天潮湿置放条件容易使  $\text{CaSO}_3$  被氧化同时吸收水份而形成  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

为了进一步说明不同条件下脱硫渣物相的变化规律，将上述两个试样进行 SEM 形貌观察，SEM 照片分别见图 3-3 与图 3-4:

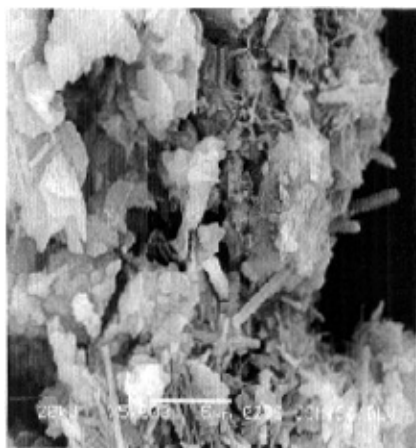


(1) ×3000 倍

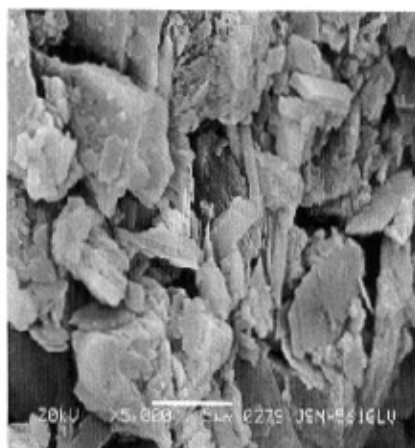


(2) ×5000 倍

图 3-3 恒运脱硫渣室内密封 3#的 SEM 图



(1) ×5000 倍



(2) ×5000 倍

图 3-4 恒运脱硫渣湿态 6#的 SEM 图

由 SEM 照片的观察可以明显的发现不同置放条件下脱硫渣物相形貌发生了很大的变化。室内密封置放的 3#球形粉煤灰颗粒依然可见，但其表面和间隙之间却形成了一些针状晶体物质，我们认为这是由于氧化和碳化反应所生成的

$\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$ ; 再看湿态 6# 的 SEM 图片, 由于充分暴露于空气和水分中, 脱硫渣中的  $\text{CaSO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  不仅会发生更多的氧化和碳化反应, 而且在含水条件下晶体的生长条件显著改善, 促进了硫酸钙、碳酸钙、氢氧化钙等粗大晶体的形成, 因而从 SEM 照片中可见体系中形成了较多的棒状、片状和板状晶体, 使系统结构变得十分密实。

### 3.3 化学处理条件下脱硫渣中 $\text{CaSO}_3$ 的稳定性

通过以上有关的研究结果, 不难看出脱硫渣中亚硫酸钙在常规环境条件下稳定性是比较好的, 但其潜在的不稳定趋势又是肯定的, 这对于其用于水泥混凝土等材料的长期安全稳定性仍然是一个引人注目的问题<sup>[46-49]</sup>。那么能否通过比较简便易行的化学处理方法促进亚硫酸钙快速转化为硫酸钙也是很有研究价值的。过氧化氢(双氧水)是一种较强的氧化剂, 特别是在碱性条件下其氧化能力更突出。我们对双氧水与脱硫渣的相互作用进行了研究。采用市售浓度为 30% 的双氧水化学试剂, 分别配制成质量浓度为 3%、5% 和 8% 的三种双氧水溶液, 将恒运和青山电厂两种脱硫渣分别与不同浓度的双氧水溶液按 10: 1 的液固比混合、搅拌后静置 4 或 8 小时, 然后再将其灰样置于烘箱中于 105℃ 烘干 4 个小时, 均记为氧化反应时间。随后对各试样以碘量法测定其亚硫酸钙含量, 所得结果见表 3-6:

表 3-6 亚硫酸钙在双氧水中的氧化数据<sup>\*</sup> %

编号	广州恒运脱硫渣			武汉青山脱硫渣			氧化时间/h
	3% $\text{H}_2\text{O}_2$	5% $\text{H}_2\text{O}_2$	8% $\text{H}_2\text{O}_2$	3% $\text{H}_2\text{O}_2$	5% $\text{H}_2\text{O}_2$	8% $\text{H}_2\text{O}_2$	
1	29.01	25.34	22.24	10.93	8.72	7.05	8
2	28.62	22.85	18.37	10.72	7.33	5.56	12

\* 1. 广州恒运脱硫渣初始  $\text{CaSO}_3$  百分含量: 31.26%

2. 武汉青山脱硫渣初始  $\text{CaSO}_3$  百分含量: 12.52%

由上表的结果与两种脱硫渣原始  $\text{CaSO}_3$  百分含量相比可知, 随着氧化反应时间的延长和双氧水浓度的增加, 两种脱硫渣中  $\text{CaSO}_3$  百分含量都变少了。但其氧化速度与时间的关系并非线性关系, 而是随时间延长其氧化程度逐渐降低, 据分析这应该是由于颗粒表面生成的硫酸钙形成了致密的产物层从而阻碍了双氧水向内部继续扩散。同时还可以看出, 尽管提高双氧水的浓度, 能使  $\text{CaSO}_3$



转化率有所提高,但作用并不十分显著,仍有较多的  $\text{CaSO}_3$  存在,究其原因估计主要是在该反应中存在一个电离平衡反应:  $\text{CaSO}_3 \longleftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ 。在该反应中  $\text{CaSO}_3$  离解的速度小于其被氧化的速度;另外由于脱硫渣中的  $\text{CaSO}_4$  也会离解出的少量  $\text{Ca}^{2+}$ ,其会促使上述电离平衡向左移动,故  $\text{CaSO}_3$  就不可能完全被氧化。

将 8%双氧水氧化 12h 的恒运和青山脱硫渣试样作 X-射线衍射分析,其结果分别见图 3-5 和图 3-6:

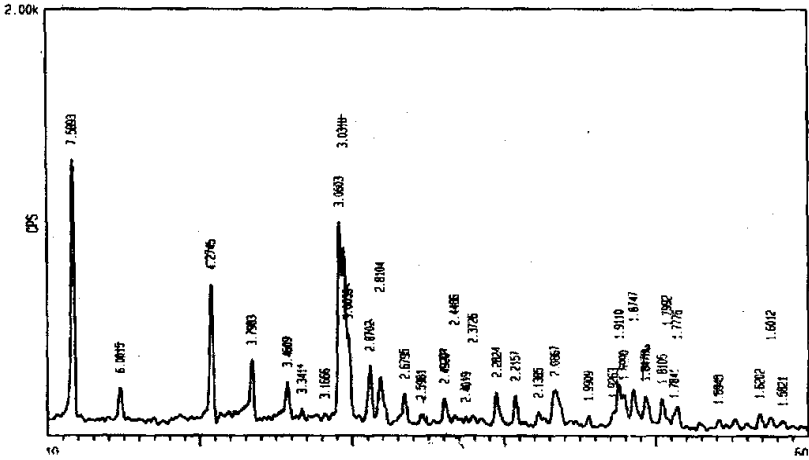


图 3-5 8%双氧水氧化 12h 的恒运脱硫渣的 XRD 图谱

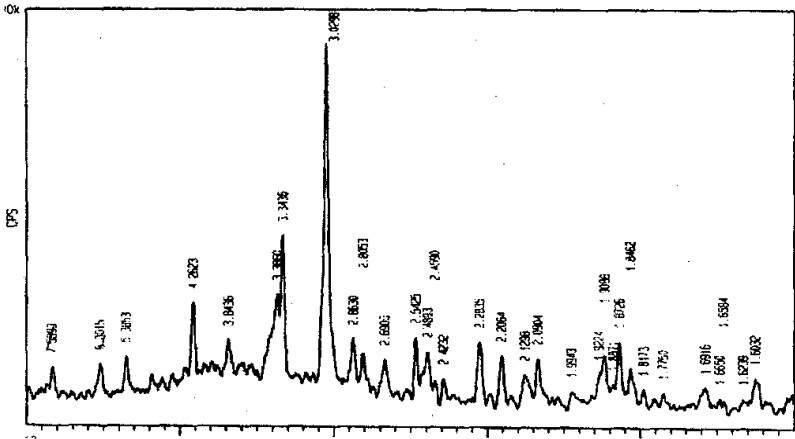


图 3-6 8%双氧水氧化 12h 的青山脱硫渣的 XRD 图谱

我们通过分析氧化后脱硫渣 XRD 衍射图矿物特征峰 d 值判断,其主要的组

成物相有:

图 3-5 中:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 7.5893, 4.2725, 3.0603, 2.8702, 2.6795

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 3.0039

$\text{CaSO}_4$  : 6.0015, 3.0318, 3.4609, 2.8104, 1.6945

$\text{SiO}_2$  : 3.3411, 2.4920, 1.8476, 1.8105

$\text{CaSO}_3$  : 2.5981, 1.9263

图 3-6 中:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 7.5893, 4.2623

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 6.0015

$\text{CaSO}_4$  : 3.8436, 3.0298, 2.8630, 2.8053, 2.5425

$\text{SiO}_2$  : 3.3860, 3.3436, 2.4893, 1.8173

$\text{CaSO}_3$  : 2.0904

$\text{CaCO}_3$  : 2.2835

通过与两种脱硫渣的原状试样的 XRD 图谱图 2-3 和图 2-5 对照分析, 可以发现经双氧水处理后两种渣中的  $\text{CaSO}_3$  特征峰都明显减弱, 说明相当一部分亚硫酸钙转化成  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 。以上研究结果证明双氧水对脱硫渣中亚硫酸钙具有相当强的氧化作用, 这就给我们解决  $\text{CaSO}_3$  的不稳定的问题提供了一个可供选择的途径<sup>[50]</sup>。

## 本章小结

- (1) 在高温氧化气氛条件下, 亚硫酸钙即变得很不稳定, 能快速的转化成硫酸钙。
- (2) 钙基脱硫渣中的  $\text{CaSO}_3$  虽然具有在酸性条件下释放  $\text{SO}_2$  的不稳定性, 但是一般当 PH 值足够高的时候, 其基本上不会发生强烈的分解, 而脱硫渣本身均属于强碱性体系, PH 值超过 12, 因此在一般的弱酸环境下仍具有较高的稳定性。
- (3) 干态脱硫渣中亚硫酸钙在自然放置条件下, 不易被氧化, 性能稳定, 湿态脱硫渣中亚硫酸钙在常温下就能被氧化成硫酸钙, 其自然氧化的速度随着时间的增长即氧化程度的增加而缓慢。
- (4) 在用双氧水氧化恒运脱硫渣和青山脱硫渣时, 随着双氧水浓度的升高和氧化时间的延长, 脱硫渣中亚硫酸钙含量越来越少, 其氧化速度随着时间的增长即氧化程度的增加而缓慢, 一部分的亚硫酸钙被氧化成硫酸钙, 但仍有一部分被包裹在硫酸钙颗粒内没有被氧化。

## 第 4 章 不同脱硫渣用于水泥生产的研究

通过以上对四种不同类型的脱硫渣组成结构和基本理化性能较为系统的研究,四种脱硫渣的化学组成基本上都与水泥材料的组成大体一致,而水泥作为最基本的建筑材料不仅用量巨大,而且与各种工业废渣的相容性最好,因此将脱硫渣的资源化利用方向定为用于水泥生产显然是适宜的。而四种脱硫渣中武汉石化渣具有高钙高硫的特点但烧失量也很高,不适于作为矿物掺合料直接掺入水泥;南京脱硫渣的组成与普通粉煤灰十分近似,具有一定的火山灰活性;广州恒运脱硫渣和青山脱硫渣均属于亚硫酸型脱硫渣,除亚硫酸钙含量较高外,还具有钙硅铝元素较高的特点,并且上述脱硫渣均为干粉状,颗粒尺寸细小。因此根据各种脱硫渣的具体特点分别研究了将其作为水泥原料和矿物掺合料的可行性。

### 4.1 其它试验材料

#### 4.1.1 石灰石、铁矿和粘土

本试验所采用的石灰石、铁矿和粘土均为工业原料,取自武汉市叠峰水泥公司,其化学成分见表 4-1:

表 4-1 石灰石、铁矿和粘土化学成分 (wt%)

名称	LOSS	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	其它
石灰石	43.17	1.75	0.36	0.57	51.28	0.94	1.93
粘土	4.22	69.37	15.02	5.76	2.27	1.38	1.98
铁矿	2.83	11.84	4.88	70.01	4.57	3.17	2.70

#### 4.1.2 水泥熟料

试验中采用了两种水泥熟料,分别为湖北世纪新峰水泥公司 2500t/d 和 1000t/d 预分解窑生产线的正常熟料,我们将 2500t/d 生产线的熟料定为 1#熟料,1000t/d 生产线的熟料定为 2#熟料,其化学成分和率值见表 4-2:

表 4-2 水泥熟料化学成分及率值

编号	化 学 成 分/%						率 值			
	LOSS	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	SM	IM	KH	f-CaO
1#	0.84	66.24	2.71	5.32	22.14	1.83	2.76	1.96	0.91	0.32
2#	0.67	65.89	3.41	5.09	22.50	1.88	2.65	1.50	0.89	1.05

### 4.1.3 天然石膏

本试验所采用的缓凝石膏为湖北世纪新峰水泥公司的天然二水石膏，其化学成分见表 4-3：

表 4-3 天然石膏化学成分 (wt%)

化学组成	LOSS	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>
含量	19.82	20.79	2.83	6.80	24.27	4.03	16.50

### 4.1.4 粉煤灰

本试验采用了武钢自备电厂的干排Ⅱ级粉煤灰，其化学成分见表 4-4：

表 4-4 粉煤灰化学成分 (wt%)

化学组成	LOSS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
含量	6.21	28.91	5.31	6.93	1.27	54.01

### 4.1.5 矿渣微粉

本试验所用矿渣微粉为华新水泥武钢粉磨厂的微粉产品，其有关品质参数见表 4-5：

表 4-5 矿渣微粉化学成分

化学成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含量/%	33.0	16.3	37.07	9.83	0.098	0.91	0.17	0.28
质量系数	1.9							
比表面积 (m <sup>2</sup> /kg)	430							

注：质量系数 ( $K = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{TiO}_2$ )

#### 4.1.6 化学试剂

为了在研究中方便的进行一些组成调整,还采用了  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  化学纯试剂 (含量>97%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化学纯试剂 (含量>93.48%)。

### 4.2 武汉石化脱硫灰渣作为水泥原料配料的研究

根据武汉石化脱硫渣的组成特点,首先进行了以其作为水泥原料参与配料烧制硅酸盐水泥熟料和硫铝酸盐水泥熟料的研究。

#### 4.2.1 替代石灰石配制硅酸盐水泥生料

根据该脱硫渣的高钙特点,分别以其替代不同比例的石灰石进行配料,相应的配合比及计算三率值列于表 4-6。首先按 GB9965-88 方法对各配料组成试样进行生料易烧性试验,在此基础上经调整优化后再烧制相应的熟料试样进行相关物理力学性能检测与研究。

表 4-6 脱硫渣替代石灰石的各配料方案

配比% 样号	石灰石	脱硫渣	粘土	铁矿	KH	SM	IM
A <sub>0</sub>	80.52	0	17.80	1.68	0.92	2.45	1.14
A <sub>1</sub>	70.20	10.00	18.00	1.80	0.90	2.34	1.16
A <sub>2</sub>	65.30	15.00	18.00	1.70	0.90	2.33	1.21
A <sub>3</sub>	8.00	72.35	18.00	1.65	0.87	1.96	1.47

##### 4.2.1.1 易烧性试验结果与分析

按 GB9965-88 方法,对上述 A 组生料试样进行易烧性试验,相关结果列于表 4-7:

表 4-7 A 组试样的易烧性试验结果

样号	f-CaO/℃	1350℃时 f-CaO/%	1400℃时 f-CaO/%	1450℃时 f-CaO/%
A <sub>0</sub>		2.81	1.56	0.75
A <sub>1</sub>		2.45	0.58	0.16
A <sub>2</sub>		2.07	0.56	0.16
A <sub>3</sub>		1.31	0.28	0.04

由表 4-7 的试验结果反映出较明显的规律性, 相对于空白对照样 A<sub>0</sub>, 随着脱硫渣配入量的增加, 生料易烧性明显改善, 尤其是 A<sub>3</sub> 样, 1350℃时相应的 f-CaO/%仅为 1.31%, 至 1450℃更降至 0.04%, 表明脱硫渣的参与对熟料的形成具有较强的促进作用。另外从各煅烧试样的外观形态观察还可发现加入脱硫渣的试样高温液相量显著增加, 特别是其中 A<sub>3</sub> 样试体在 1400℃时已出现较多液相, 1450℃时更出现烧流状态。初步反映出以脱硫渣替代部分石灰石配料烧制硅酸盐水泥熟料的技术方向是可行的。在此基础上本着多掺脱硫渣的原则, 对 A<sub>0</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 样的配料方案, 进行进一步的对比探索研究。

#### 4.2.1.2 相关熟料试样的矿物结构与力学性能

将各种原料预先破碎至适宜细度, 按表 4-6 中 A<sub>0</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> 的配比进行配料后经实验小磨粉磨成 80μm 筛余 8%~10%的生料粉再压制成Φ40×5mm 试饼, 置于硅钼棒炉中煅烧, 参考前期易烧性试验的结果, 空白对比样 A<sub>0</sub> 的煅烧温度确定为 1400℃, 掺脱硫渣的 A<sub>2</sub> 和 A<sub>3</sub> 试样烧成温度均定为 1380℃, 升温速率 200—250℃/h, 在规定烧成温度下保温 45min, 熟料出炉后吹风急冷。

将各熟料试样以振动磨粉磨至比表面积  $350 \pm 10 \text{ m}^2/\text{kg}$ , 再次测定各试样的 f-CaO 含量, 并对其进行 XRD 检测, 结果见图 4-1、4-2、4-3:

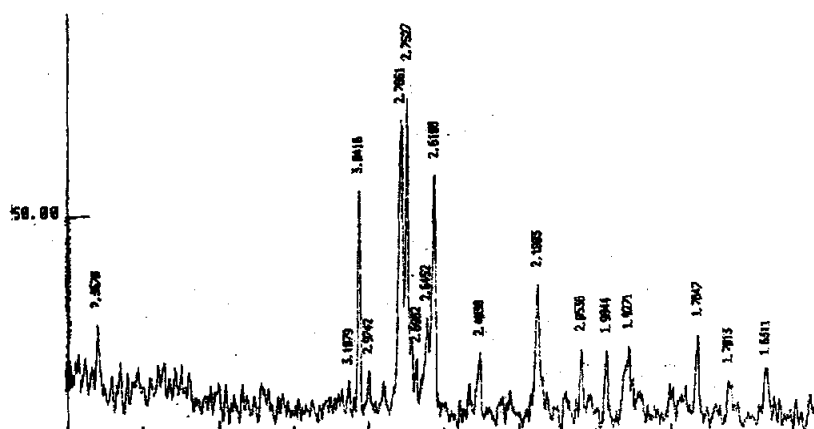


图 4-1 A<sub>0</sub> 试样煅烧后的 XRD 图谱

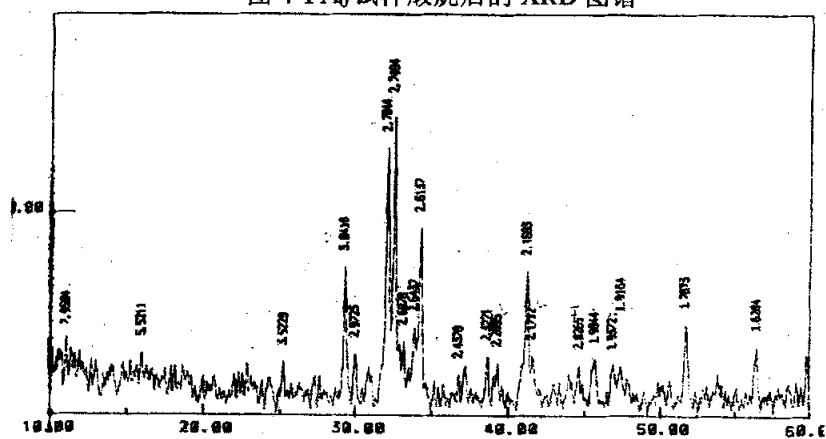


图 4-2 A<sub>2</sub> 试样煅烧后的 XRD 图谱

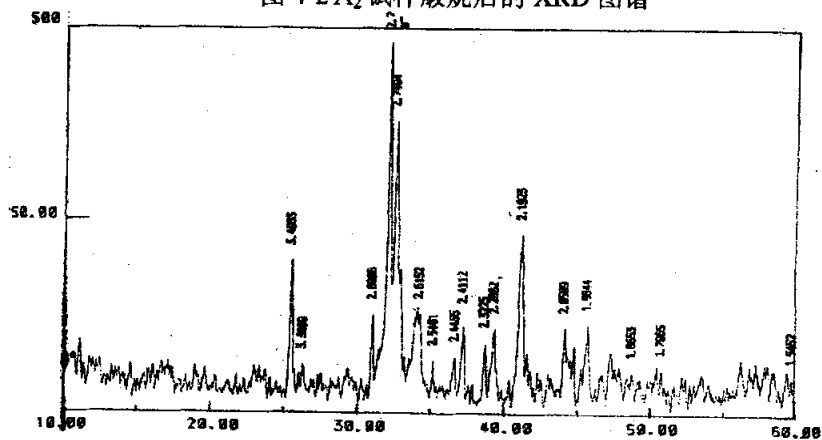


图 4-3 A<sub>3</sub> 试样煅烧后的 XRD 图谱

以化学纯  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  调整各试样的  $\text{SO}_3$  含量, 进行  $2 \times 2 \times 2$  净浆小试体抗压强度检测, 相关结果见表 4-8:

表 4-8  $A_0$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  试样的相关检测数据

样号	烧成温度 ℃	f-CaO %	理论 $\text{SO}_3$ %	抗压强度 (MPa)		比表面积 $\text{m}^2/\text{kg}$
				3d	28d	
$A_0$	1400	1.98	0.05	48.1	62.0	353
$A_2$	1380	1.22	1.77	44.3	57.5	346
$A_3$	1380	1.38	8.54	39.0	46.0	341

从以上各试样的 XRD 图谱观察比较, 可以发现,  $A_0$  空白样的主要矿物组成为:  $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$  和  $\text{CaO}$ , 其中游离氧化钙对应的 2.4038 特征峰比较明显, 加入 15% 石化渣的  $A_2$  试样其矿物组成为:  $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$ , 但游离氧化钙特征峰不明显, 说明其对游离氧化钙的吸收更完全,  $A_3$  试样是基本以脱硫渣取代石灰石的配料方案, 从其 XRD 图谱来看, 虽然游离氧化钙的特征峰并不明显, 但  $\text{C}_3\text{S}$  对应的 1.76 特征峰基本没有出现, 而出现了很强的  $\text{CaSO}_4$  特征峰 3.4983, 2.3225, 1.8685, 表明在  $A_3$  试样配料的条件下,  $\text{C}_3\text{S}$  基本没有形成而是以  $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$  及  $\text{CaSO}_4$  为主要矿物组成。从强度增进率来看, 空白样  $A_0$  不论早期或后期强度均最高, 掺脱硫渣配料的试样强度均比前者降低, 特别是脱硫渣比例很高的情况, 相应试样的强度下降明显。

#### 4.2.1.3 石化脱硫渣影响机理的探讨

石化脱硫渣的钙和硫含量都比较高, 而硫酸钙对熟料的煅烧具有矿化作用, 能够在较低温度下产生较多的液相量并显著降低液相粘度, 因而其有助于 A 矿的形成和晶体生长, 从我们的易烧性试验结果也证明了这一规律。但是试验中随着脱硫渣掺量的增加, 虽然从熟料试样外观上看其烧结状况比较理想, 相应的强度发展却并不理想, 这与脱硫渣掺入比例过高引入了过多的  $\text{SO}_3$  有密切关系, 前人关于硫化物对熟料煅烧的影响作了较多的研究, 发现  $\text{SO}_3$  虽然具有矿化作用, 但其容易促使  $\text{C}_3\text{S}$  形成过大的晶体降低其水硬活性, 另外当体系中  $\text{SO}_3$  过多时, 一般超过 5.3% 时<sup>[51]</sup>, 其会优先固溶于硅酸二钙中, 阻止其进一步生成  $\text{C}_3\text{S}$ 。根据理论计算  $A_2$  试样的  $\text{SO}_3$  含量为 1.77%,  $A_3$  试样的  $\text{SO}_3$  含量为 8.54%, 显然其中的硫含量均偏高, 特别是  $A_3$  试样中过量的硫甚至形成了较多的  $\text{CaSO}_4$ , 对  $\text{C}_3\text{S}$  的形成不仅没有促进作用反而具有很强的副作用。此外掺脱硫渣试样的



煅烧温度相对较低，同样不利于熟料矿物的形成与完善，因此以石化脱硫渣作石灰石原料的替代物由于硫的影响其掺量不能太高。从本试验结果来看，配料时在原料的总配合比中不宜超过 15%。

## 4.2.2 作硫铝酸盐水泥原料的探讨

硫铝酸盐水泥是一种早强快硬型水泥，其熟料多以石灰石、石膏和铝质原料经适当配合煅烧而成。那么石化脱硫渣恰好具有高钙高硫的组成特点，是否可以作为硫铝酸盐水泥配料的替代原料呢？我们又进行了以下试验探索。

### 4.2.2.1 配料方案

以石灰石、石化脱硫渣为基本原料，用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和无水硫酸钙化学纯试剂作调整原料，按碱度系数  $C_m=1$ 、铝硫比  $P=3.82$  的率值控制进行配料，配制了两组硫铝酸盐生料试样，具体配合比见表 4-9：

表 4-9 硫铝酸盐生料试样配料方案 (wt%)

样号	石灰石	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaSO}_4$	石化脱硫渣	碱度系数 $C_m$	铝硫比 $P$
$C_1$	0	38.11	5.67	56.22	1	3.82
$C_2$	4.52	38.31	7.02	50.15	1	3.82

### 4.2.2.2 试验与结果

为了减少试验工作量，首先将石灰石单独磨细至  $80\mu\text{m}$  筛余为 5.2%，与脱硫渣及化学试剂按  $C_1$ 、 $C_2$  试样的配料方案各配制 100g 生料，分别混匀。将相应的生料粉用易烧性试验模具压制成型后送入硅钼棒电炉中煅烧，煅烧温度确定为  $1320^\circ\text{C}$ ，升温速率  $200-250^\circ\text{C}/\text{h}$ ，在规定烧成温度下保温 45min，熟料出炉后吹风急冷。然后对两个熟料试样分别进行游离氧化钙测定以判断煅烧状况的优劣，其检测结果见表 4-10：

表 4-10 C 组熟料试样游离氧化钙含量

样号	碱度系数 $C_m$	铝硫比 $P$	煅烧温度 $^\circ\text{C}$	$f\text{-CaO}\%$
$C_1$	1	3.82	1320	2.36
$C_2$	1	3.82	1320	0.56

根据表 4-10 中的测定结果发现， $C_1$  试样的游离氧化钙含量为 2.36%，明显高于  $C_2$  试样 0.56% 的相应值，由此认为  $C_2$  配方更优，故确定按  $C_2$  配方烧制熟

料大样进行  $2 \times 2 \times 2$  净浆小试体抗压强度检测, 结果列于表 4-11:

表 4-11  $C_2$  试样的净浆抗压强度测定结果

样号	抗压强度 (MPa)		
	1d	3d	28d
$C_2$	41.6	66.2	75.1

从  $C_2$  试样的强度发展规律看十分理想, 其 1d 抗压强度即达到 41.6MPa, 具有明显的早强特征, 3d 和 28d 强度继续稳定增长, 最终达到 75MPa 以上, 力学性能优良, 该试样的生料中脱硫渣的配入比例达到了 50.15%, 这对于石化高钙高硫脱硫渣的大量有效利用显然具有良好的参考价值。

### 4.3 恒运、青山和下关电厂脱硫灰渣作水泥混合材与外加剂的研究

恒运、青山和下关电厂脱硫灰渣均为半干法脱硫工艺副产品, 尽管在组成上不尽相同, 但因形成过程类似, 脱硫渣组成上都有部分粉煤灰颗粒、脱硫产物及残余脱硫剂颗粒。因此三种脱硫渣中  $CaO$ 、 $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  的含量也都比较高, 且各种渣均含有一定量的硫分, 这些组分与常规水泥中的主要化学成分相似, 且都有一定的水硬活性, 显然利用其组成与性能上的这些特点将其定位于水泥生产的活性混合材和外加剂是有可能的。为了区分各种脱硫渣在性能上的细微差别, 更好的发挥其有利的性能, 在这一部分我们分别进行了不同脱硫渣单独掺入水泥和与矿渣微粉复合掺入水泥的研究。分别探讨了脱硫渣的掺入对水泥物理力学性能、水化凝结与硬化性能的影响, 并对其影响机理作了相应的探讨。

#### 4.3.1 单掺脱硫渣的研究

由于脱硫渣在性能上与粉煤灰有些近似, 故在水化特性方面主要呈现火山灰特性, 另外以其作为水泥活性混合材的研究和应用目前还较少见, 为了探明其具体的水化活性特征, 我们将三种脱硫渣和武钢自备电厂干排 II 级粉煤灰进行了单掺对比试验。熟料为湖北世纪新峰水泥公司的 1000t/d 生产线生产的 2# 熟料。

#### 4.3.1.1 亚硫酸钙型脱硫渣对水泥凝结性能的影响

在三种脱硫渣中, 恒运和青山电厂脱硫渣的亚硫酸钙含量相对较高, 其是否对水泥具有缓凝作用, 需不需要另掺缓凝石膏, 首先进行了这两种渣对水泥凝结时间影响的探索试验, 将两种渣分别按 30%的比例与 70%熟料粉配合并混匀, 按 GB1346—2001 方法, 测定其标准稠度用水量和凝结时间, 结果见表 4-12:

表 4-12 恒运渣和青山渣单掺 30%时标准稠度和凝结时间

脱硫渣种类	标准稠度 用水量%	凝结时间	
		初凝 (min)	终凝 (min)
恒运电厂渣	31.10	275	425
青山电厂渣	32.50	25	83

从上表的结果可见, 虽然都没有外掺缓凝石膏, 但两种渣对水泥的凝结性能影响的差别却很大, 恒运脱硫渣掺入后具有非常强的缓凝作用<sup>[52]</sup>, 初凝即达到 275min, 终凝更是延迟至 425min, 显然在该水泥体系中, 不宜再掺缓凝石膏。反观青山脱硫渣对水泥的缓凝效果就很小, 初凝时间仅为 25min, 达不到国家标准不低于 45min 的最低要求, 因此必须加入适量的缓凝石膏。

#### 4.3.1.2 单掺脱硫渣水泥试样的对比试验

根据以上试验结果, 在单掺混合材的试验方案中, 掺恒运脱硫渣的 D<sub>2</sub> 试样不外掺缓凝石膏, 其它各试样都掺入一定量的缓凝石膏, 具体设计方案见表 4-13:

表 4-13 单掺混合材的配合比方案

样号	混合材 种类	水泥配合比 %				水泥中 SO <sub>3</sub> %
		熟料	脱硫渣	粉煤灰	石膏	
K <sub>0</sub>	—	95	—	—	5	0.83
D <sub>1</sub>	下关电厂	65	30	—	5	2.13
D <sub>2</sub>	恒运电厂	70	30	—	—	5.29
D <sub>3</sub>	青山电厂	65	30	—	5	3.13
D <sub>4</sub>	武钢粉煤灰	65	—	30	5	0.83

将各组分材料按照表 4-13 的配合比进行配合并混匀后, 按照 GB1346—2001 和 GB/T17671-1999 规定的方法, 分别进行相应的物理力学性能检测<sup>[53]</sup>, 所得

结果见表 4-14:

表 4-14 单掺各试样物理力学性能检测结果

编 号	强 度 (MPa)				标准稠 度用水 量	凝 结 时 间		安 定 性
	抗 压 强 度		抗 折 强 度			初 凝 (min)	终 凝 (min)	
	3d	28d	3d	28d				
K <sub>0</sub>	36.50	57.80	5.47	8.53	28.57	83	130	合 格
D <sub>1</sub>	26.73	45.60	3.51	6.70	29.80	121	249	合 格
D <sub>2</sub>	28.90	44.93	3.54	7.18	31.19	275	425	合 格
D <sub>3</sub>	27.35	42.10	3.39	7.31	30.88	75	155	合 格
D <sub>4</sub>	28.15	46.65	3.90	7.40	29.00	90	315	合 格

根据表 4-14 中的各项检测结果,可以看出各试样的安定性检验均为合格,说明各种脱硫渣对水泥的安定性没有明显的不良影响。从标准稠度需水量的数据来看,也都在正常范围之内,单掺恒运渣和青山渣的 D<sub>2</sub>、D<sub>3</sub> 试样的需水量相对要高一些,说明水泥浆要达到相同的流动度时需要更多的水,估计这与上述两种脱硫渣中含有较多的 CaO 和硫酸盐有关,并且这类物质结晶都很细小,加上这类脱硫渣颗粒粒径也很小,比表面积很大,因此对水的吸附和反应能力都更强一些。

从掺脱硫渣的各试样的强度发展来看,与空白样 K<sub>0</sub> 相比,在抗压强度方面,下降较为明显,但一般最低也能达到 K<sub>0</sub> 样相应龄期强度值的 70% 以上,而抗折强度的变化也有类似的规律,但其 28d 强度值与 K<sub>0</sub> 样的强度更为接近。再与单掺 II 级粉煤灰的 D<sub>4</sub> 样相比,掺脱硫渣试样的强度情况基本与之非常接近,这表明三种脱硫渣与该 II 级粉煤灰在品质上是十分接近的。

在凝结性能方面,掺恒运电厂脱硫渣的 D<sub>2</sub> 试样的凝结速度明显缓慢,且该试样并未外掺缓凝石膏,由此说明其一方面体系中含硫量明显高于其它试样,同时亚硫酸钙也具有很明显的延缓凝结的效果。除 D<sub>2</sub> 试样以外,其它两种掺脱硫渣试样的凝结特点与掺 II 级粉煤灰的 D<sub>4</sub> 样十分相似。综上所述,三种脱硫渣单掺条件下水泥的性能与粉煤灰硅酸盐水泥大体一致,表明它们作为火山灰质混合材用于水泥生产没有明显的不利影响。

### 4.3.2 脱硫渣与矿渣微粉复掺的研究

通过以上单掺脱硫渣的试验研究,我们可以初步确定试验所用的三种脱硫渣都具有一定的水硬活性,能够基本上达到 II 级粉煤灰的实际品质。但是作为恒运电厂脱硫渣而言,其总硫含量和亚硫酸钙含量均比较高,在单掺 30%该渣且不加缓凝石膏的条件下,水泥中硫含量按  $\text{SO}_3$  计达到 5.29%,超出了 GB1344—1999 中所规定的水泥品种中  $\text{SO}_3$  最高不得超过 4.0% 的限量。尽管相应的试样安定性合格,其脱硫渣掺量也不能提高。粒化高炉矿渣是炼铁过程中的副产品,也是用量最大的优质水泥活性混合材之一,从其基本结构特征来看,组成上玻璃体含量一般超过 85% 以上,具有潜在的水硬活性,但一般将磨细矿渣单独与水混合时,却只有非常缓慢微弱的水化反应,只有在水泥、石灰、石膏等碱性和硫酸盐激发剂的激发下才能够比较快速的水化,体现出较高的水硬性。从恒运脱硫渣的组成特点来看,恰好其组成上含有较多的氧化钙和硫酸盐,且在结构上都为发育不够完善的细小晶体,由此我们设想将恒运脱硫渣和矿渣微粉进行复配后与熟料混合,看是否可以发挥各自的优点达到取长补短,进一步改善水泥性能的目的。

#### 4.3.2.1 复掺方案的确定

将 1#熟料粉、武钢粉磨厂矿渣微粉和恒运脱硫渣按不同配合比配制成 F 组试样,具体配比方案见表 4-15:

表 4-15 复掺混合材的配比方案

样号	水泥配合比 %			水泥中 $\text{SO}_3\%$	混合材总掺量%
	熟料	恒运脱硫渣	矿渣微粉		
F <sub>1</sub>	55	10	35	1.76	45
F <sub>2</sub>	55	15	30	2.64	45
F <sub>3</sub>	55	20	25	3.52	45

#### 4.3.2.2 物理力学性能检测研究

将各 F 组各试样按照 GB1346—2001 和 GB/T17671-1999 规定的方法,分别进行相应的物理力学性能检测,所得结果见表 4-16:

表 4-16 F 组试样物理力学性能检测结果

编 号	强 度 (MPa)				标准稠 度用水 量	凝 结 时 间		安 定 性
	抗 压 强 度		抗 折 强 度			初 凝 (min)	终 凝 (min)	
	3d	28d	3d	28d				
K <sub>0</sub>	36.50	57.80	5.47	8.53	28.57	83	130	合 格
F <sub>1</sub>	28.13	54.65	5.15	9.69	31.25	328	450	合 格
F <sub>2</sub>	27.86	55.21	5.02	9.27	30.94	387	500	合 格
F <sub>3</sub>	24.85	49.78	4.44	7.93	30.10	413	524	合 格

从表 4-16 的检测结果不难看出将脱硫渣与矿渣微粉复掺之后, 水泥总体性能有明显的改善, 尤其是力学性能。F 组试样的混合材总掺入量均为 45%, 较上述单掺方案各试样混合材掺量均提高 15%, 但不论抗折和抗压强度的增进率 F 组试样均比单掺的 D 组试样明显提高。尤其是抗折强度, 在 3d 龄期各复掺试样的相应强度值已达到空白样 K<sub>0</sub> 相应强度值的 81%~94%, 到 28d 龄期 F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub> 试样的相应强度均已超过 K<sub>0</sub> 样, 分别达到其强度值的 114%和 109%。至于抗压强度, 与单掺脱硫渣的 D 组试样相比, 早期强度相差不大, 后期强度则明显高于 D 组试样的相应值, 但其中脱硫渣掺量最高的 F<sub>3</sub> 试样各龄期的强度还是明显低于 F 组其它试样的相应值。

从标准稠度看, F 组试样与 D 组试样基本相当, 考虑到其混合材掺量有所提高, 这一规律也在意料之中。与 D 组试样相比, F 组试样在凝结性能方面表现出普遍凝结比较缓慢的特点, 因为恒运脱硫渣的硫含量较高, 所以 F 组试样均未外掺调凝石膏, 那么影响该组试样凝结速度的决定因素还是恒运脱硫渣。

#### 4.3.2.3 F 组试样早期水化研究

为了进一步揭示复掺条件下混合材对水泥早期水化和凝结硬化的影响<sup>[54]</sup>, 对 F 组胶砂 3d 水化试样进行 XRD 鉴定, 其结果分别见图 4-4、图 4-5 和图 4-6:

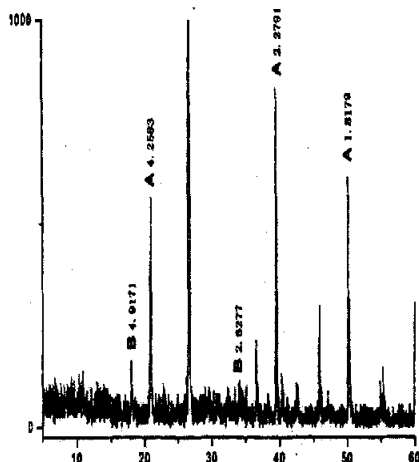


图 4-4 F<sub>1</sub> 试样 3d 水化产物 XRD

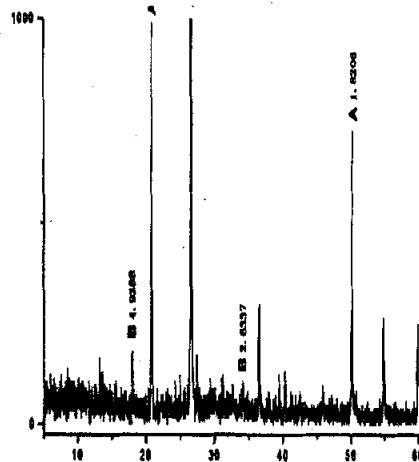


图 4-5 F<sub>2</sub> 试样 3d 水化产物 XRD

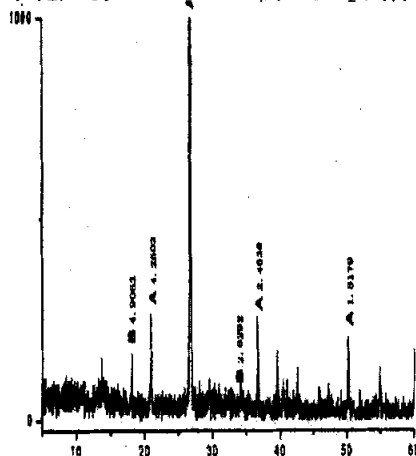


图 4-6 F<sub>3</sub> 试样 3d 水化产物 XRD

图 4-4 中，石英特征峰 (A) 值 : 4.2583, 3.3460, 2.2791, 1.8179

氢氧化钙特征峰 (B) 值: 4.9177, 2.6277

图 4-5 中，石英特征峰 (A) 值 : 4.2704, 3.3534, 1.8206

氢氧化钙特征峰 (B) 值: 4.9388, 2.6337

图 4-6 中，石英特征峰 (A) 值 : 4.2502, 3.3411, 2.4538, 1.8179

氢氧化钙特征峰 (B) 值: 4.9063, 2.6292

观察图 4-4 至图 4-6 中的各物相特征峰,发现以上图谱中的物相基本上都是石英和氢氧化钙的特征峰,其它水化产物均不明显,究其原因主要是因为胶砂试体中加入了较多的标准砂,其结晶完善,衍射特征峰尖锐;此外由于体系中

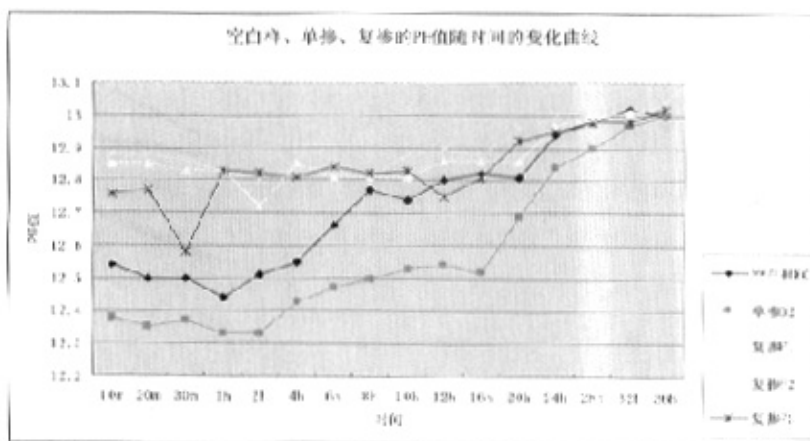
还含有较多的钙质组分，在溶液中会迅速溶解达到过饱和而析晶，但这也从另一个角度反映出液相的碱度较高，给予矿渣活性的激发有一个较好的环境。在水化早期各种水化产物的生成量尚不多、结晶也不完善、粒径细小，很容易被结晶二氧化硅的强峰所掩盖，但是仔细比较三个水化样中石英和氢氧化钙特征峰的相对强弱，仍然可以发现随着配比中脱硫渣掺量的增加，从  $F_1$  到  $F_3$  试样的相应石英峰强度逐渐变弱，再次证明脱硫渣对早期水化体系的碱环境有较大的加强作用。

上述早期水化试样的 XRD 检测由于是胶砂条件对水化产物的鉴别受到石英等粗大晶体特征峰的干扰，不能够清晰的反映出实际水化产物的真实情况。水化液相 pH 值的变化规律也是表征水泥水化特性的一个重要判据。水泥中对早期水化起决定作用的是熟料中的  $C_3S$  和  $C_3A$ ，由于硫酸盐的缓凝作用，真正起决定作用的将是数量较多且水化较快的  $C_3S$ ，根据水泥水化的“溶解—沉淀”理论， $C_3S$  水化必须在液相中氢氧化钙达到过饱和而析晶，诱导期结束再进入加速期，那么氢氧化钙是否达到过饱和可通过溶液 pH 值的变化来判别。未饱和时，水化液相的 pH 值会逐渐升高，达到饱和时相应的 pH 值会有一个最高值，此后随着水化的深入， $Ca^{2+}$  和  $OH^-$  浓度逐渐下降，最终维持在某一平衡水平。那么随着水泥组分的变化，必然引进某些其它离子诸如  $SO_4^{2-}$  等，这将影响液相组成和相应的 pH 值进而影响体系的水化过程。为此将空白样  $K_0$ 、单掺恒运脱硫渣的  $D_2$  样及 F 组共五个试样各取 10g，用研钵研细至全部通过  $80\mu m$  方孔筛，然后按  $W/C=10$  制成待测溶液，以 PHS-2 型酸度计分别测定其水化 36h 龄期的 pH 值，相关测定结果分别见表 4-17 和图 4-7：



表 4-17 空白样、单掺和 F 组试样水泥净浆的液相 pH 值

	10min	20min	30min	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h
K <sub>0</sub>	12.54	12.50	12.50	12.44	12.51	12.55	12.66	12.77
D <sub>2</sub>	12.38	12.35	12.37	12.33	12.33	12.43	12.47	12.50
F <sub>1</sub>	12.85	12.85	12.83	12.83	12.72	12.85	12.81	12.81
F <sub>2</sub>	12.88	12.88	12.86	12.83	12.80	12.84	12.83	12.81
F <sub>3</sub>	12.76	12.77	12.58	12.83	12.82	12.81	12.84	12.82
	10 h	12 h	16 h	20 h	24 h	28 h	32 h	36 h
K <sub>0</sub>	12.74	12.80	12.82	12.81	12.94	12.98	13.02	13.00
D <sub>2</sub>	12.53	12.54	12.52	12.69	12.84	12.90	12.97	13.00
F <sub>1</sub>	12.81	12.86	12.86	12.86	12.97	12.99	13.01	13.02
F <sub>2</sub>	12.88	12.90	12.88	12.96	12.99	13.00	12.99	13.04
F <sub>3</sub>	12.83	12.75	12.81	12.92	12.95	12.98	12.98	13.02

图 4-7 空白样、单掺 D<sub>2</sub> 和复掺 F 组试样的液相 pH 值对比

从表 4-17 和图 4-7 所反映的信息可以看出, 在最初的 30min 里, 各溶液试样 pH 值以复掺的 F 组试样相对较高、空白样次之、单掺样最低, 表明各试样相应钙离子的溶出量存在一定的差距, 这里的原因可能是复掺试样中总钙含量相对较高且各组分的细度都非常细, 例如矿渣微粉的比表面积达到  $430\text{m}^2/\text{kg}$ , CaO 含量达到 37.07%, 而恒运脱硫渣中的 CaO 和硫酸盐多为细小晶体, 活性

较高能进一步促进矿渣中钙的溶出；空白样的钙离子主要是熟料矿物来提供，但熟料矿物水化会较快进入诱导期，从而抑止钙离子进一步快速溶出，对 pH 值的升高有所限制，至于单掺脱硫渣的情况，虽然其碱性物质溶出较快，但毕竟总量有限，其中较多的粉煤灰颗粒对 pH 值的升高也有抑止作用。在随后的 16h 这种格局基本上变化不明显，复掺 F 组试样的 pH 值始终保持在相对较高的水平，空白样和单掺样虽然 pH 值一直呈上升趋势，但始终较 F 组试样的 pH 值要低，我们认为这种现象的内在原因仍然是钙离子总量和溶出难易程度的差距所决定，与最初 30min 所表现的情况是一致的。在 16~24h 期间，特别突出的是单掺脱硫渣的水化试样，其 pH 值增长有一个加速突变的转折，表明该试样此时水化速度迅速增强，其它试样在这一阶段也保持了继续上升的趋势，但变化没有单掺试样如此剧烈。分析造成这一现象的原因，单掺脱硫渣试样的组成中总氧化钙量相对较少，那么含量较多的  $\text{SO}_4^{2-}$  和以铝硅玻璃体为主要成分的粉煤灰颗粒都显酸性，对钙离子溶出有较强的阻碍作用，这样在水化的初期液相中 pH 值必然较低，相应系统的水化速度也更慢，从单掺恒运脱硫渣试样的凝结时间都较缓慢的事实也可从一个侧面证实这一点。24h 以后，各试样的相应 pH 值都十分接近，基本稳定在一个较窄的范围内，说明此时各水化试样都进入了一个快速平稳水化的阶段。

#### 4.3.3 亚硫酸钙型脱硫渣对水泥性能影响机理的探讨

以恒运电厂脱硫渣和青山电厂脱硫渣为代表的亚硫酸钙型脱硫渣是半干法脱硫工艺的主要副产品，以往研究较少，人们对其还缺乏足够深入的认识，故对其如何优化利用还是一个亟待解决的课题，因而也是本文重点研究的内容。我们在研究中将其主要利用方向定在作为水泥混合材和缓凝剂的方面。通过以上大量的试验工作，总体上反映出该类脱硫渣虽然与普通粉煤灰有类似之处，但单掺时水泥凝结硬化明显较慢，同时相应的水泥绝对强度也较低，但若与矿渣微粉进行复配后，对水泥性能的改善作用又显著增强，特别是抗折强度还要高于纯熟料水泥试样的相应值。为了能合理解释这种现象，我们又特别考察了上述两种脱硫渣单掺 30% 试样  $G_1$ （掺恒运脱硫渣）、 $G_2$ （掺青山脱硫渣）和空白样  $K_0$  的早期水化过程。采用固定水灰比  $W/C=0.3$ ，每个样称取 200g 水泥配制净浆，以  $2 \times 2 \times 2$  的小试模成型。标准养护至规定龄期，采用无水乙醇终止水化，然后做 XRD 和 SEM 检测。养护龄期分别确定为 1d、3d 和 7d。相关测

定结果见图 4-8 至图 4-25:

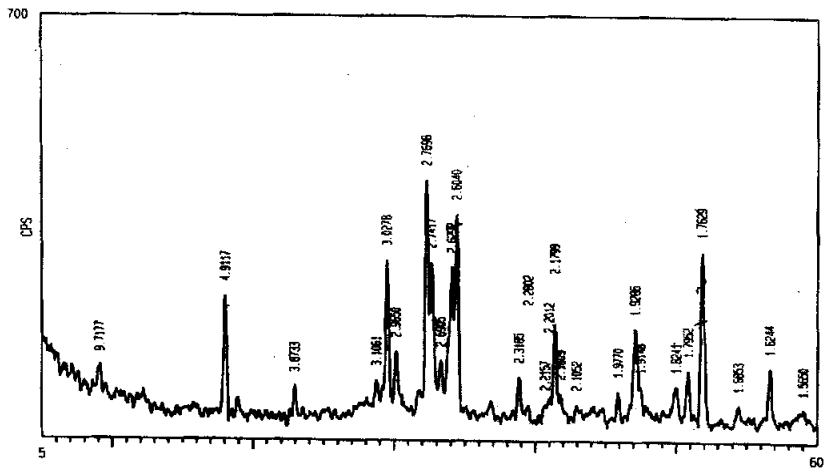


图 4-8 空白样  $K_0.1d$  水化产物 XRD 图谱

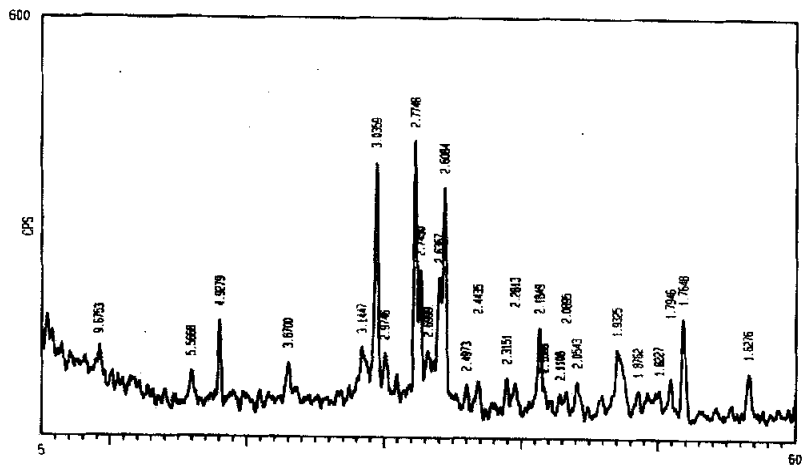
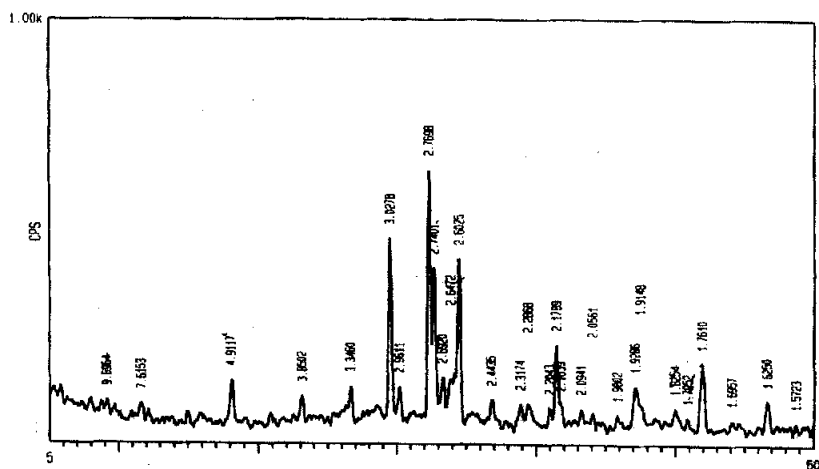


图 4-9 单掺恒运脱硫渣  $G_1.1d$  水化产物 XRD 图谱


 图 4-10 单掺青山脱硫渣 G<sub>2</sub>1d 水化产物 XRD 图谱

观察 K<sub>0</sub> 和 G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub> 试样水化 1d 时的 XRD 图谱，均能看到三者的早期水化产物中有钙矾石和氢氧化钙存在，但比较两者特征峰的强弱，可以发现空白样 K<sub>0</sub> 的氢氧化钙最多，掺恒运渣的 G<sub>1</sub> 试样次之，掺青山渣的 G<sub>2</sub> 试样最少；而钙矾石则是 G<sub>1</sub> 试样生成量最多，G<sub>2</sub> 试样最少。显然这与上述各样的组成密切相关，空白样熟料矿物水化较快，能产生较多的氢氧化钙晶体，而恒运渣中硫酸盐含量最高，必然会促进钙矾石的生成。但水泥缓凝的主要原因恰恰是在水化初期快速产生钙矾石的细小晶体，包裹在熟料颗粒表面，阻止熟料矿物与水作用，从而延缓了水化的进程。这应该可以解释为什么掺恒运脱硫渣后即使水泥中 SO<sub>3</sub> 含量没有超标，相应的水泥试样凝结时间仍然很长。

从图 4-8 相应的 XRD 图可以看出，根据衍射图矿物特征峰 d 值判断，其空白样 K<sub>0</sub>1d 水化产物的主要物相有钙矾石、氢氧化钙以及二氧化硅。

AFt : 9.7177

Ca(OH)<sub>2</sub> : 4.9177, 2.6292, 2.6040, 1.7952

SiO<sub>2</sub> : 2.7698

从图 4-9 相应的 XRD 图可以看出，根据衍射图矿物特征峰 d 值判断，其单掺恒运脱硫渣 G<sub>1</sub>1d 水化产物的主要物相也为：钙矾石、氢氧化钙以及二氧化硅。

AFt : 9.6753, 5.5668, 2.7748

Ca(OH)<sub>2</sub> : 4.9279, 2.6237, 2.6084, 1.7946

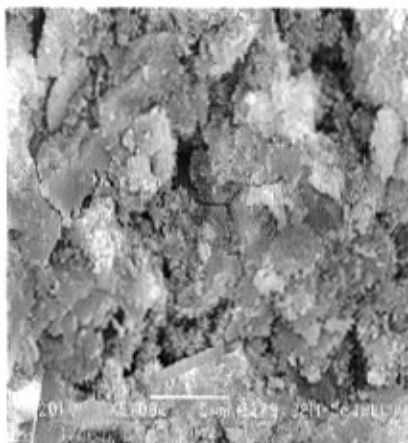
SiO<sub>2</sub> : 2.7450

从图 4-10 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰 d 值判断, 其单掺青山脱硫渣 G<sub>2</sub>1d 水化产物的主要物相也为: 钙矾石、氢氧化钙以及二氧

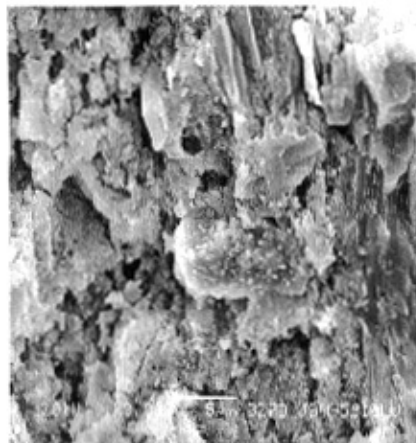
AFt : 9.6964

Ca(OH)<sub>2</sub> : 4.9117, 2.6472, 2.6025, 1.7952

SiO<sub>2</sub> : 2.7698

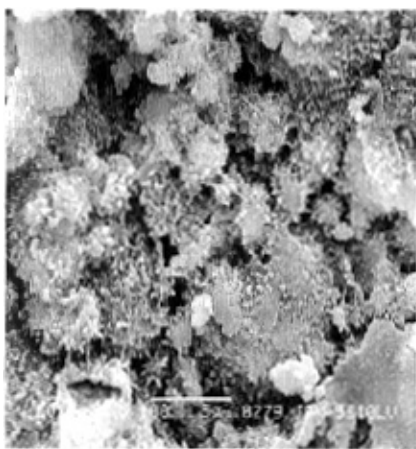


(1) ×5000 倍

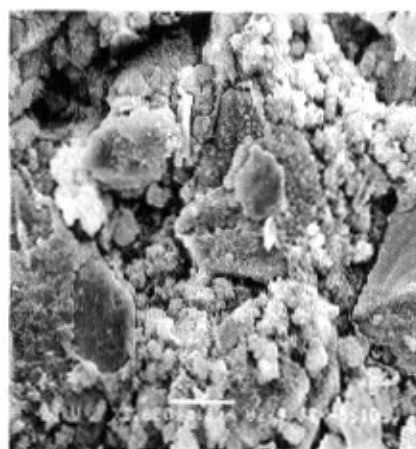


(2) ×3000 倍

图 4-11 空白样 K<sub>0</sub>1d 水化产物 SEM 图片

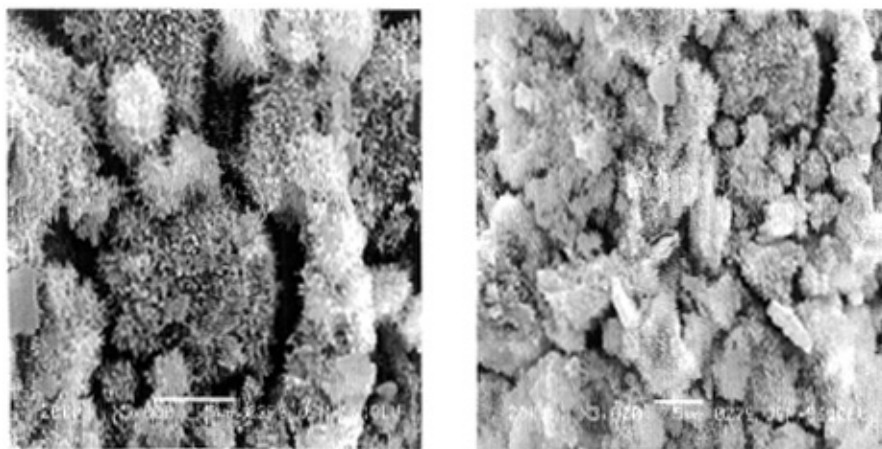


(1) ×5000 倍



(2) ×2000 倍

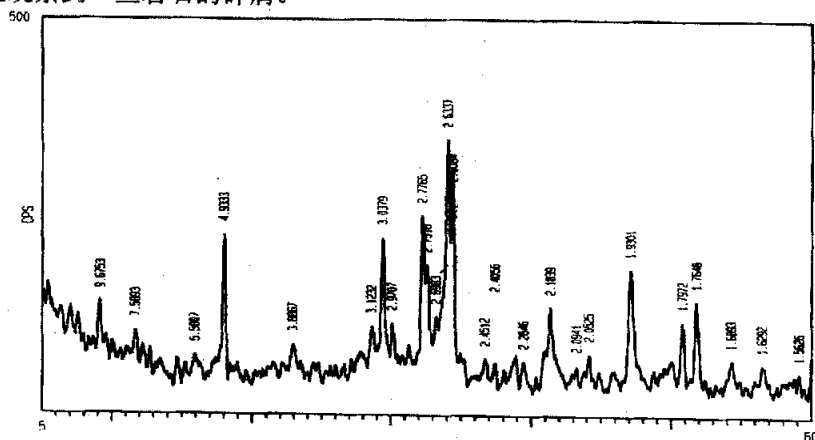
图 4-12 单掺恒运脱硫渣 G<sub>1</sub>1d 水化产物 SEM 图片

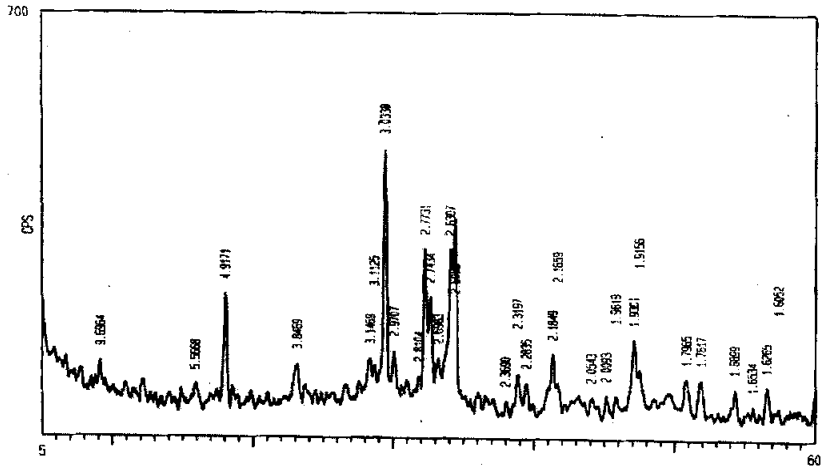
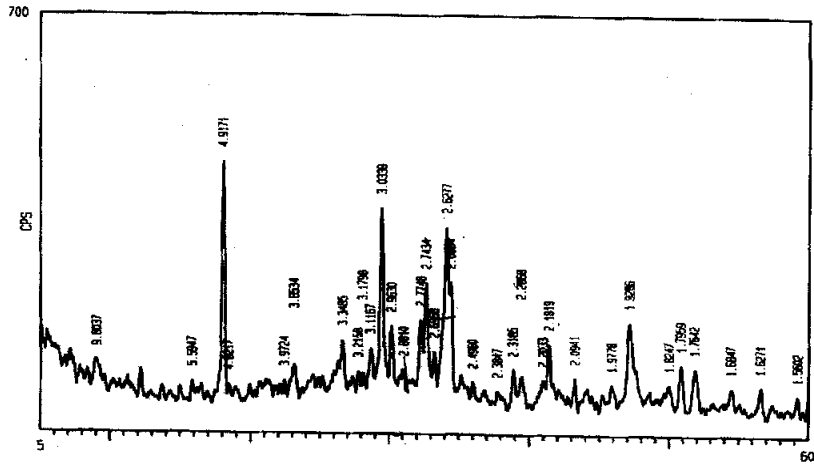

 (1)  $\times 5000$  倍

 (2)  $\times 3000$  倍

 图 4-13 单掺青山脱硫渣  $G_{11d}$  水化产物 SEM 图片

从各试样水化 1d 的 SEM 照片也可以反映类似的规律, 空白样  $K_0$  的照片中水化产物的数量较少, 在熟料颗粒的表面只能观察到一些很细小的附着物, 应该是氢氧化钙的微晶和无定形 C-S-H 水化产物;  $G_1$  是掺恒运渣的试样, 从照片上观察初期水化产物的数量较多一些, 可见细小的针棒状钙矾石晶体穿插在水泥颗粒之间;  $G_2$  是掺青山渣的试样, 从其 SEM 照片可见, 水泥颗粒表面生成了较多细小的水化产物, 结合 XRD 的结果分析, 估计也为氢氧化钙和无定形 C-S-H 和少量钙矾石, 但该水化试样的结构似乎较为疏松, 颗粒间的间隙较大并能观察到一些岩石的碎屑。


 图 4-14 空白样  $K_03d$  水化产物 XRD 图谱


 图 4-15 单掺恒运脱硫渣 G<sub>1</sub>3d 水化产物 XRD 图谱

 图 4-16 单掺青山脱硫渣 G<sub>2</sub>3d 水化产物 XRD 图谱

再比较上述试样水化 3d 时的情况, 从 XRD 图谱可知, 各试样水化产物中钙矾石生成量都有所增加, 但空白样 K<sub>0</sub> 中钙矾石的特征峰最强, G<sub>1</sub> 样次之, 估计这是因为 K<sub>0</sub> 的组成比较简单, 各种杂质较少有利于钙矾石生成较大的晶体。从氢氧化钙来看, G<sub>2</sub> 样最强, K<sub>0</sub> 样次之, G<sub>1</sub> 样相对较少, 这可能是因为青山脱硫渣中的钙基脱硫剂反应不够完全, 过量的 CaO 在液相条件下能够方便的析晶并长大, 但氢氧化钙粗大的片状晶体并不利于水泥水化产物结构致密化。

从图 4-14 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰 d 值判断, 其空白样 K<sub>0</sub>3d 水化产物的主要物相有 AFt、Ca(OH)<sub>2</sub> 以及 SiO<sub>2</sub>。

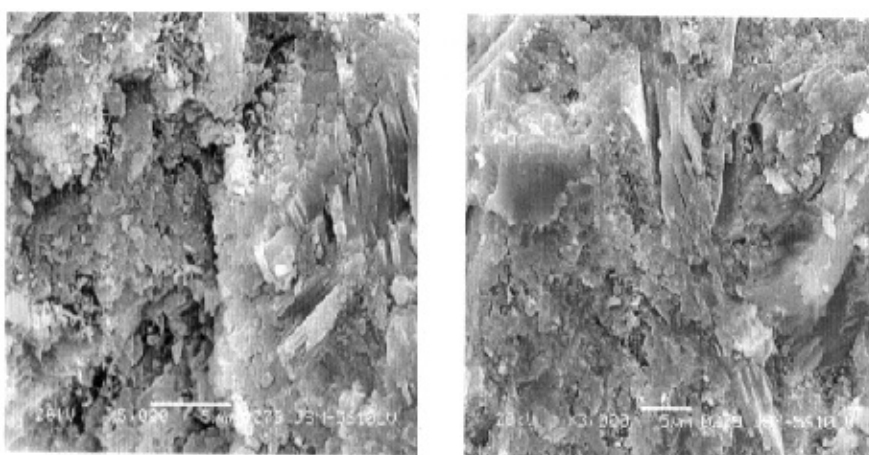
AFt : 9.6753, 5.5807, 2.7765  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 4.9333, 2.6337, 2.6084, 1.7972  
 $\text{SiO}_2$  : 2.7516

从图 4-15 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰 d 值判断, 其单掺恒运脱硫渣 G<sub>1</sub>3d 水化产物的主要物相有 AFt、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  以及  $\text{SiO}_2$ 。

AFt : 9.6964, 5.5668, 2.7731  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 4.9171, 2.6307, 2.6009, 1.7965  
 $\text{SiO}_2$  : 2.7434

从图 4-16 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰 d 值判断, 其单掺青山脱硫渣 G<sub>2</sub>3d 水化产物的主要物相有 AFt、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  以及  $\text{SiO}_2$ 。

AFt : 9.8037, 5.5947, 2.7748  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 4.9171, 2.6277, 2.6084, 1.7959  
 $\text{SiO}_2$  : 2.7434

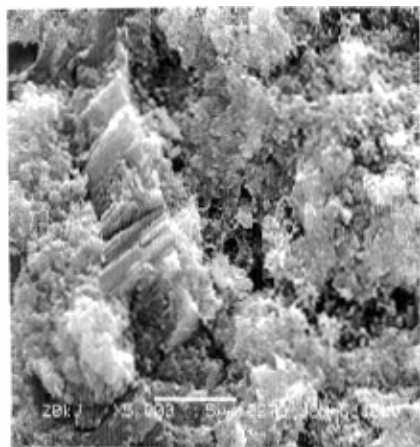


(1) ×5000 倍

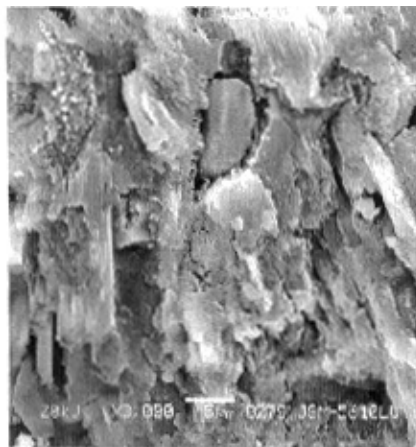
(2) ×3000 倍

图 4-17 空白样 K<sub>0</sub>3d 水化产物 SEM 图片



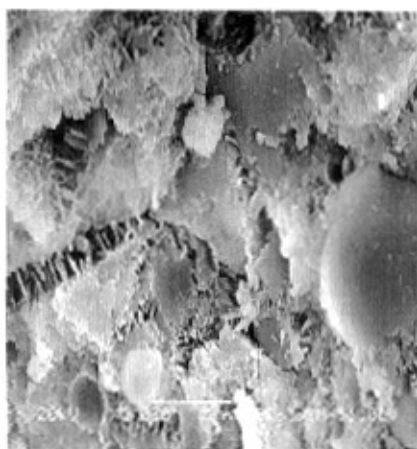


(1)  $\times 5000$  倍

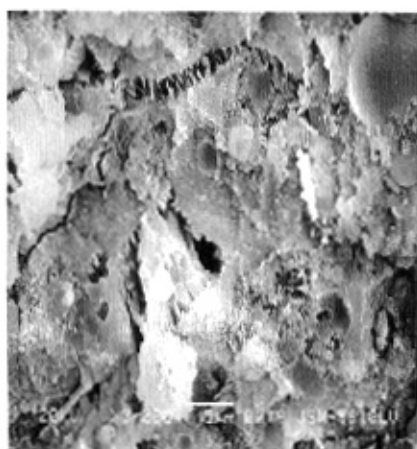


(2)  $\times 3000$  倍

图 4-18 单掺恒运脱硫渣  $G_1$ 3d 水化产物 SEM 图片



(1)  $\times 5000$  倍



(2)  $\times 3000$  倍

图 4-19 单掺青山脱硫渣  $G_2$ 3d 水化产物 SEM 图片

观察各试样水化 3d 时的 SEM 照片,可以发现空白样  $K_0$  的水化程度已明显增强,水化结构较为密实,颗粒间已被水化产物基本填满; $G_1$  试样的情况反映出水化程度稍差,颗粒间仍存在较大的空隙,水化产物的平均粒径相对较小;从  $G_2$  试样的 SEM 照片可以看出,试样中粉煤灰含量较高,能够观察到许多的玻璃微珠和破碎时残留下凹坑,粉煤灰颗粒表面仍比较光滑,表明其还未参与水化反应,颗粒间隙间也填充着一定量的水化产物颗粒。

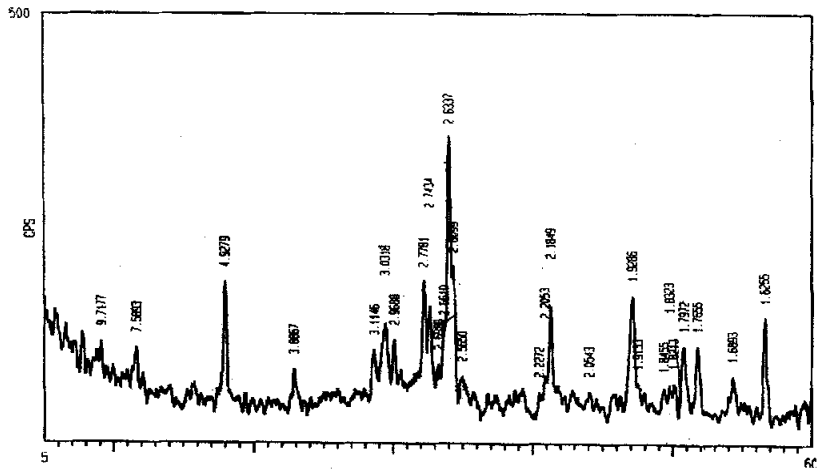


图 4-20 空白样 K<sub>0</sub>7d 水化产物 XRD 图谱

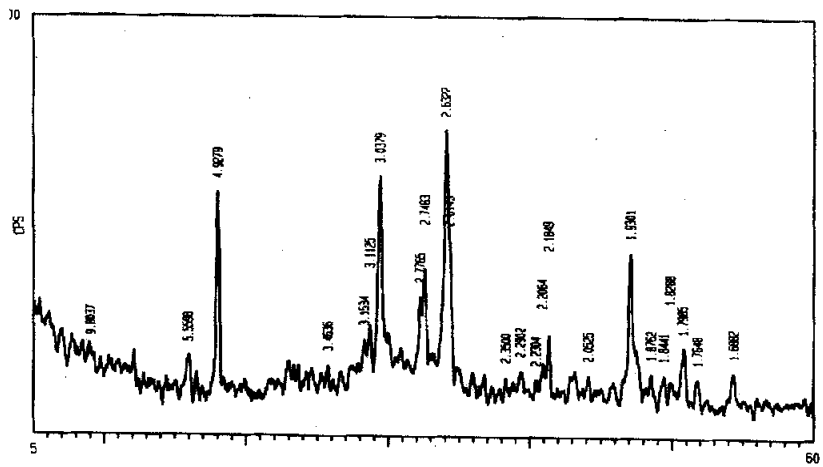
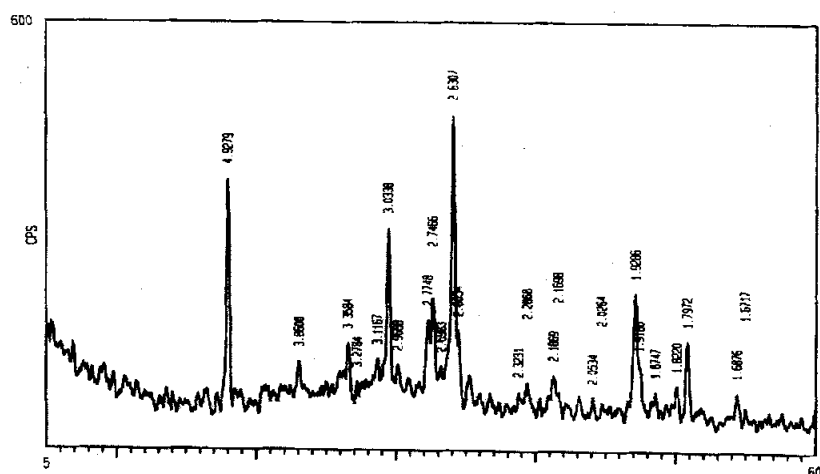


图 4-21 单掺恒运脱硫渣 G<sub>1</sub>7d 水化产物 XRD 图谱


 图 4-22 单掺青山脱硫渣 G<sub>2</sub>7d 水化产物 XRD 图谱

最后比较各试样 7d 的水化情况, 从 XRD 图谱来看, G<sub>2</sub> 的氢氧化钙特征峰最强, G<sub>1</sub> 次之, 空白样 K<sub>0</sub> 最弱, 表明到这一阶段掺脱硫渣的水泥水化速度才明显加快; 从钙矾石的特征峰来看, G<sub>1</sub> 试样最强, 其他两样都较弱, 这显然是因为恒运脱硫渣高硫、高铝、高钙的组成特征所决定的。

从图 4-20 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰 d 值判断, 其空白样 K<sub>0</sub>7d 水化产物的主要物相有 AFt、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 以及 SiO<sub>2</sub>。

AFt : 9.7177, 2.7781

Ca(OH)<sub>2</sub> : 4.9279, 2.6337, 2.6099, 1.7972

SiO<sub>2</sub> : 2.7434

CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 7.5893, 2.6920

从图 4-21 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰 d 值判断, 其单掺恒运脱硫渣 G<sub>1</sub>7d 水化产物的主要物相有 AFt、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 以及 SiO<sub>2</sub>。

AFt : 9.8037, 2.7765, 5.5598

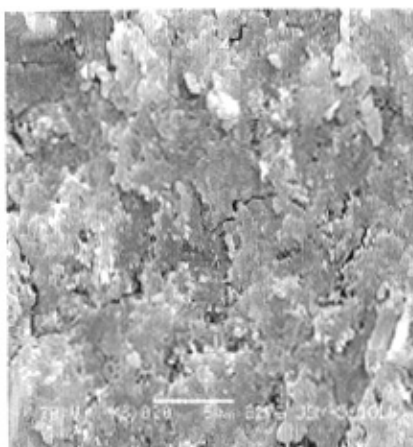
Ca(OH)<sub>2</sub> : 4.9279, 2.6322, 2.6143, 1.7985

SiO<sub>2</sub> : 2.7483

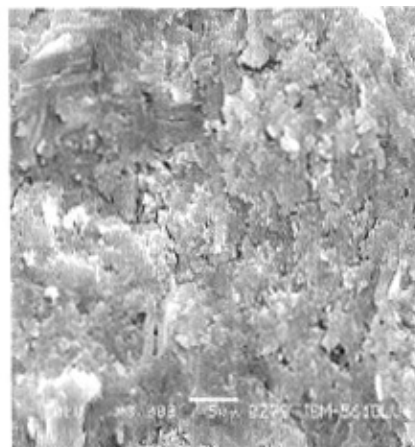
CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 7.5893, 2.6920

从图 4-22 相应的 XRD 图可以看出, 根据衍射图矿物特征峰 d 值判断, 其单掺青山脱硫渣 G<sub>2</sub>7d 水化产物的主要物相有 AFt、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 以及 SiO<sub>2</sub>。

Aft : 2.7748  
Ca(OH)<sub>2</sub> : 4.9279, 2.6307, 2.6054, 1.7972  
SiO<sub>2</sub> : 2.7466  
CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 2.6983

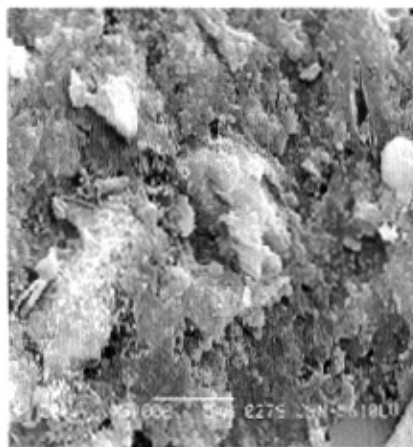


(1) ×5000 倍

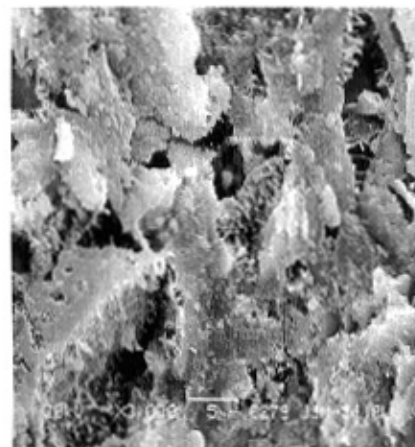


(2) ×3000 倍

图 4-23 空白样 K<sub>0</sub>7d 水化产物 SEM 图片

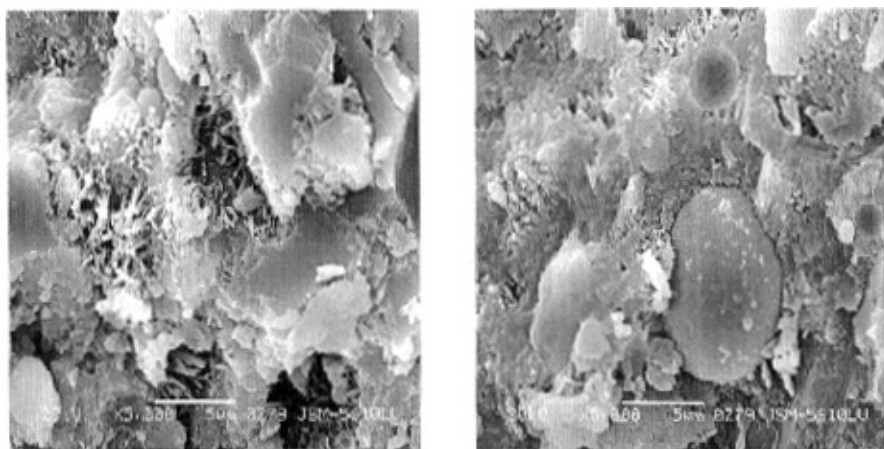


(1) ×5000 倍



(2) ×3000 倍

图 4-24 单掺恒运脱硫渣 G<sub>1</sub>7d 水化产物 SEM 图片

(1)  $\times 5000$  倍(2)  $\times 5000$  倍图 4-25 单掺青山脱硫渣  $G_2$  7d 水化产物 SEM 图片

从它们的 SEM 照片我们可以发现,  $K_0$  试样的水化结构已相当致密, 水化产物分布比较均匀;  $G_1$  试样的水化结构也比较完整, 颗粒间隙间生长着较多的水化产物; 至于  $G_2$  试样, 在其中的粉煤灰微珠表面已能明显的看见水化产物的存在。这都说明达到 7d 龄期时, 各试样都已进入加速水化的中期阶段, 水泥浆体的结构逐渐趋于密实, 但是与纯熟料试样相比, 掺脱硫渣的水泥试样较前者的水化程度仍然要低一些。

综合以上分析, 我们认为亚硫酸钙型脱硫渣由于其中存在大量细小的硫酸盐晶体, 其结构并不完善, 有较强的化学活性, 同时其组成中还含有较多的钙基脱硫剂颗粒, 这些物质参与水泥水化后将大大的改变水化体系的组成, 尤其是对初始水化液相的影响明显, 从而影响到水泥的水化历程和相关性能。从具体机理来看, 当熟料和脱硫渣的混合体系开始与水接触时, 由于脱硫渣中的硫、钙组分化学活性更高会迅速溶于水中, 与熟料溶出的铝酸盐迅速形成较多的细小钙矾石晶体, 包裹在未水化的熟料颗粒表面阻止其进一步加速水化, 导致水泥凝结延缓。若脱硫渣掺量太高, 水化体系中会产生过多钙矾石引起硬化浆体膨胀而导致强度下降; 只有当掺量适当, 在水化初期生成适量的钙矾石, 既能调节水泥水化速度使其均衡平稳水化, 又能构造理想的初期浆体结构使水泥浆体各项性能良性发展。当脱硫渣与矿渣微粉适当复配时, 对相应的水泥水化体系具有更好的改善作用, 两者的颗粒粒径均十分细小, 化学成分互补性强, 初

始水化时脱硫渣中的钙、硫等活性组分能激发矿渣微粉中的钙、硅和铝元素的潜在水化活性，加速其溶解，提高液相碱度；同时使熟料矿物的水化速度得到调整，实现了合理的次第水化，使浆体结构更为均匀密实，力学性能显著改善。

## 本章小结

- (1) 武汉石化脱硫渣替代石灰石烧制硅酸盐水泥熟料时，不论早期或后期强度，掺该脱硫渣配料的试样强度均比空白样降低，特别是脱硫渣比例很高的情况，相应试样的强度下降明显。
- (2) 武汉石化脱硫渣由于高钙高硫的组成特点，可以作为硫铝酸盐水泥配料的替代原料，当试样的生料中脱硫渣的配入比例达到了 50.15%，其力学性能仍然优良，故石化脱硫渣可以大量有效利用。
- (3) 南京下关、广州恒运和武汉青山三种脱硫渣单掺条件下水泥的性能与粉煤灰硅酸盐水泥大体一致，表明它们作为火山灰质混合材用于水泥生产没有明显的不利影响。
- (4) 恒运脱硫渣与矿渣微粉复配后，再掺入水泥效果很好，特别是抗折强度甚至超过纯熟料试样。
- (5) 单掺恒运和青山脱硫渣的水泥净浆 1d、3d 和 7d 水化产物大部分都是钙矾石和氢氧化钙，与纯熟料试样相比，掺脱硫渣的水泥试样较纯熟料试样的水化程度要低一些。

## 第 5 章 结论

1. 研究中采用的四种脱硫渣原始形态均为干粉状态,其总体颗粒细小,尤其是恒运电厂和青山电厂的脱硫渣其中位径都为  $9\mu\text{m}$  以下;其化学组成都具有高硫高钙的特征,恒运和青山渣的硫化物以亚硫酸钙为主,南京下关和武汉石化渣则为硫酸钙,渣的物相组成上除脱硫产物外还有部分残余脱硫剂和粉煤灰颗粒。
2. 对恒运脱硫渣中亚硫酸钙稳定性的研究表明,在干态自然堆积置放条件下,亚硫酸钙稳定性较好,但处于潮湿状态时,其容易转化为硫酸钙;采用浓度为 3%~8% 的双氧水处理,亚硫酸钙能快速氧化成硫酸钙。
3. 用武汉石化脱硫渣作水泥钙质和铝质原料配料,配制硅酸盐水泥时,具有明显的矿化作用,能增加高温液相量降低烧成温度改善生料易烧性,但掺入比例过高时,系统硫酸盐含量过量,不仅阻碍 A 矿形成,而且会造成熟料结大块,故在生料中的比例不宜超过 15%。以石化渣为主要原料配制硫铝酸盐水泥熟料效果很好,因为其中的钙硫组分活性高,有利于熟料矿物形成,其在生料中的掺比可超过 50%,是其有效利用的一个较好的途径。
4. 恒运、青山和下关电厂脱硫渣都具有一定的水硬活性,作为水泥混合材单独掺入时,其力学性能基本与 II 级粉煤灰的效果相当,但渣中的亚硫酸钙含量越高,水泥的凝结时间明显变缓,这是由于脱硫渣中细小的硫酸盐晶体结构不完善、活性高,能迅速形成钙矾石包裹熟料颗粒,从而阻碍水的进入,降低了初期水化速度所致。
5. 将亚硫酸钙型的恒运脱硫渣与武钢矿渣微粉进行合理复配后掺入水泥,能显著改善水泥的性能,特别是力学性能,复掺 45% 混合材水泥样的 28d 抗压强度值达到纯熟料对比样的 90% 以上,28d 抗折强度更是超过了前者。这是因为脱硫渣和矿渣微粉两者的颗粒均十分细小,同时其化学成分互补性强。初始水化时脱硫渣中的钙和硫能激发矿渣微粉中的钙、硅和铝元素,加速其溶解,提高液相碱度;同时使熟料矿物的水化速度得到调整,实现合理的次第水化,使浆体结构更为均匀密实,力学性能显著改善。本研究中的最优掺量为脱硫渣 15%、矿渣微粉 30%。

## 参考文献

- [1] 戴和武, 李连仲, 谢可玉. 谈高硫煤资源及其利用[J]. 中国煤炭, 1999, 25 (11): 27~31
- [2] 杨海波, 武增华, 邱新平. CaO 固硫反应机理研究的新进展[J]. 燃料化学学报, 2003, 31 (1): 92~96
- [3] Harman M. Air pollution control costs for coal-fired power station[C]. IEA Coal Research. London, UK, 1995
- [4] Ye Z, Wang W, Zhong Q, et al. High temperature desulfurization using fine sorbent particles under boiler injection conditions[J]. Fuel, 1995, 74: 743~750
- [5] Garea A, Fernandez I, Fernandez M, et al. Fly-ash/calcium hydroxide mixture for SO<sub>2</sub> removal: Structural properties and maximum yield[J]. Chemical Engineers Journal, 1997, 66: 171~179
- [6] Neathery J K. Model for flue-gas desulfurization in a circulating dry scrubber[J]. The American Institute of Chemical Engineers Journal, 1996, 42: 259~268
- [7] 张荫济, 徐强, 叶蓓红. 湿法“石灰石—石膏”烟气脱硫技术 (FGD) 及烟气脱硫石膏应用的分析研究[J]. 粉煤灰, 2003, 2: 22~24
- [8] 陈德放, 钱飒飒. 荷电干式吸收剂喷射脱硫系统[J]. 能源研究与信息, 1999, 15 (1): 18~27
- [9] 李家骥. 广州造纸厂高压热电站锅炉烟气脱硫工艺简介[J]. 广西电力技术, 1998, 1: 53~55
- [10] 雷仲存. 工业脱硫技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [11] Ma X, Kaneko T, Xu G, et al. Removal of SO<sub>2</sub> from flue gas using a new semidry flue gas desulfurization process with a power-particle spouted bed[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1999, 77: 356~362.
- [12] J Blondin, E J Anthony. A Selective Hydration Treatment to Enhance the Utilization of CFBC Ash in concrete[C]. In: 1995 International Conference on FBC, 1995, 2: 1123
- [13] Xiaoxun Ma, Takao Kaneko. Use of limestone for SO<sub>2</sub> removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 4643~4652
- [14] Deschamps R J. Using FBC and Stoker Ashes as Roadway Fill: A case study[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 1998, 124(11): 1120~1127



- [15] 周军,周全. 下关电厂炉内喷钙炉后活化烟气脱硫工程评述[J]. 电力环境保护, 2001, 17 (2): 1~7
- [16] 徐曙光. 火电厂煤粉锅炉烟气脱硫工艺选择分析[J]. 安徽电力, 2005, 22 (3): 59~62
- [17] 杨彪. 火电厂脱硫技术简介[J]. 云南电力技术, 1999, 1 (27): 22~24
- [18] 陈云嫩, 王海宁. 烟气脱硫石膏的利用新途径[J]. 矿业安全与环保, 2002, 29 (3): 34~35
- [19] 陈云嫩, 梁礼明. 烟气脱硫副产物的综合利用[J]. 环境科学与技术, 2003, 26 (6): 43~45
- [20] 丛钢, 彭志辉, 林芳辉. 脱硫建筑石膏粉煤灰胶结材性能研究[J]. 中国建材科技, 1997, 6 (5): 14~17
- [21] Gomes S, Francois M, Pellissier C, et al. Characterization and comparative study of coal combustion residues from a primary and additional flue gas secondary desulfurization process[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(11): 1605~1619
- [22] Li Yan, Nishioka Masateru, Sadakata Masayoshi. High calcium utilization and gypsum formation for dry desulfurization process[J]. Energy and Fuels, 1999, 13(5): 1015~1020
- [23] A Acosta, M Aineto, I Iglesias, et al. Physico-chemical characterization of slag waste coming from GICC thermal power plant[J]. Materials Letters, 2001, 50: 246~250
- [24] Lindroth, David P. Microwave drying of flue gas desulfurized by-product gypsum[J]. International Journal of Surface Mining Reclamation and Environment, 1995, 9(4): 169~177
- [25] 田刚, 王红梅, 张凡. 脱硫灰的综合利用[J]. 能源环境保护, 2003, 17(6): 49~53
- [26] 代伟, 饶应福. 电厂烟气脱硫废渣的资源化[J]. 矿山环保, 2002, 2: 23~25
- [27] 冯金煌, 江水. 脱硫石膏及综合利用探讨[J]. 非金属矿, 2000, 23 (6): 18~20
- [28] 钱骏, 徐强. 干法脱硫灰渣的性能及应用探索[J]. 粉煤灰, 2003, 5: 43~46
- [29] 宋拙夫, 朱跃, 张铁柱等. 干法、半干法烟气脱硫技术脱硫渣的综合利用[J]. 电站系统工程, 2002, 18 (2): 49~50
- [30] 葛云甫, 鲍新才. 燃煤电厂脱硫灰渣的建材利用[J]. 粉煤灰, 2001, 3: 28
- [31] 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[J]. 电力环境保护, 2000, 16 (4): 35~38
- [32] 刘宗炎. 煤灰与烟气脱硫渣的利用——一种新的土木材料的制造及应用[J]. 粉煤灰综合利用, 1998, (6): 63~66
- [33] 郑洪伟, 王智, 董孟能. 流化床燃煤固硫灰渣的综合利用[J]. 粉煤灰综合利用, 2000,

4: 53~56

- [34] 任宪德. 脱硫增钙粉煤灰在加气混凝土生产中的应用探讨[J]. 加气混凝土, 2000, 2 (84): 21~23
- [35] 赵凤清, 刘鹏蛟, 武振刚. 固硫灰渣水泥的开发[J]. 粉煤灰综合利用, 2002, 6: 39~40
- [36] 潘红樱编译. 飞灰和脱硫残渣的利用[J]. 中国煤炭, 2000, 26(1): 59~61
- [37] 王文龙, 施正伦, 骆仲泱等. 流化床脱硫灰渣的特性与综合利用研究[J]. 电站系统工程, 2002, 18(5): 19~21
- [38] 魏金照, 孙丽玲. 胶凝材料[M]. 上海: 同济大学出版社, 1990
- [39] 沈威, 黄文熙, 闵盘荣等. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991
- [40] 童志权, 陈昭琼, 彭朝辉. 亚硫酸钙脱硫法及其机理[J]. 环境科学, 2001, 22 (5): 29~34
- [41] 王玉慧, 钱枫. 喷钙脱硫渣中硫酸盐的稳定性问题[J]. 北京轻工业学院学报, 2001, 19(2): 32~35
- [42] 王宏, 钱枫. 喷钙脱硫灰在高温条件下的稳定性问题[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(2): 87~89
- [43] 曹慧芳, 钱枫. 钙基脱硫灰在酸性条件下的稳定性问题[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1): 21~31
- [44] 武汉大学主编. 分析化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991
- [45] 赵彩虹, 时正海, 周屈兰等. 湿法烟气脱硫产物——石膏成分分析[J]. 热力发电, 2004, 8: 35~36
- [46] 刘预知. 无机物质理化性质及重要反应方程式手册[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1993
- [47] 张均刚, 吴建国. 关于亚硫酸钙氧化过程中一些问题的探讨[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(12): 1~2
- [48] 杜谦, 吴少华, 朱群益. 湿法烟气脱硫环境下亚硫酸钙的非催化氧化[J]. 化工学报, 2003, 54 (10): 1490~1493
- [49] Zhong Qin. Heterogeneous Oxidation Kinetics of Calcium Sulphite[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2000, 24: 172~176
- [50] 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[J]. 电力环境保护, 2000, 16(4): 35~38
- [51] 时黎明. 水泥工艺原理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社出版, 1980
- [52] 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[J]. 粉煤灰, 2003,

2: 15~17

[53] 伍洪标. 无机非金属材料实验[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1999

[54] H Motzet, H Pollmann. Synthesis and characterization of sulfite-containing AFm phases in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [C]. Cem Concr Res, 1999, 29: 1005~1011

## 致 谢

本文是在陈袁魁副教授的悉心指导下完成的，从论文的选题、实验方法直到最后的撰写和成稿，无不凝结了他的心血和汗水，在此对他表示深深的敬意和感谢。陈老师严谨踏实的学术作风，对待学生像对待自己孩子一般的关心和爱护，在生活中和学习上都给予了我无微不至的关怀，让我顺利完成研究生阶段的学习和工作，还有他们平易近人、为人正直的品质都让我铭记终生。

还要感谢无机非金属实验中心的彭善堂老师和蔡红老师，他们曾在我的论文实验进行中提供了有力的支持和指导。同时感谢同寝室的李俊菊、段中夏同学还有同实验室的马松强、于占军同学，他们的热情参与和帮助，也是本论文研究得以完成的保证。

感谢我的亲人，正是他们的期冀和这么多年来默默的支持与付出，让我走到了今天，将来无论我身在何方，他们的爱和鼓励将永远是我前进的动力。

最后感谢所有评审论文的老师，他们在百忙之中审阅本文并提出了许多宝贵意见，我在此向他们致以崇高的敬意。

2006 年 4 月

## 发表的相关论文

1. 陈袁魁, 包正宇. 湖北省新型干法水泥的发展、问题及对策分析. 建材发展导向, 2006. 2
2. 陈袁魁, 包正宇, 龙世宗, 董永刚. 高钙脱硫灰渣用作水泥原料的探讨. 水泥工程 (已接收)