

3 种典型干法脱硫灰的理化特性研究

陈露露¹, 陈宏^{2,3}, 尤钰锋¹, 曹长林¹, 罗永晋^{1*}, 杨松伟¹

(1. 福建师范大学环境科学与工程学院, 聚合物资源绿色循环利用教育部工程研究中心, 福建省污染控制与资源循环利用重点实验室, 福建福州 350007;

2. 福建龙净环保股份有限公司, 福建龙岩 364000;

3. 福建龙净脱硫脱硝工程有限公司, 福建厦门 361006)

摘要:以煤粉炉、循环流化床(CFB)锅炉和钢铁烧结机 3 种典型来源的干法脱硫灰为研究对象, 采用扫描电子显微镜、全自动色差计、X 射线粉末衍射、X 射线荧光光谱、热失重分析仪等手段分析其形貌特征、化学组成及热稳定性。结果表明, 3 种干法脱硫灰是由脱硫反应产物、未反应吸收剂和粉煤灰组成的一类含水率低、粒径小的一般工业固废, 与常见的钙类矿物理化特性相近。但 3 种典型脱硫灰的理化性质也存在明显差异: 钢铁烧结机源的脱硫灰粉体松散细腻, 白度最高, 粒径分布最窄, 平均孔径最小, 比表面积最大, 主要组分为半水亚硫酸钙和碳酸钙; CFB 锅炉源脱硫灰粒径分布最广, D_{90} 达到了 45.80 μm , 有更为明显的颗粒触感, 吸油值最小; 煤粉炉源脱硫灰平均粒径最大, 粉煤灰含量最高。这些差异与烟气来源、脱硫工艺密切相关, 为干法脱硫灰综合利用的规范化和标准化提供了依据。

关键词:干法脱硫灰; 理化特性; 综合利用

中图分类号: X701.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0248-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.049

Physical and chemical properties of three kinds of typical dry-method desulfurization ash

CHEN Lu-lu¹, CHEN Hong^{2,3}, YOU Yu-feng¹, CAO Chang-lin¹, LUO Yong-jin^{1*}, YANG Song-wei¹

(1. Engineering Research Center for Green Recycling of Polymers of the Ministry of Education, Fujian Provincial Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2. Fujian Longking Co., Ltd., Longyan 364000, China; 3. Lonjing Environment Technology Co., Ltd., Xiamen 361006, China)

Abstract: Three kinds of typical dry-method desulfurization ash respectively from pulverized coal furnace, circulating fluidized bed boiler and iron/steel sintering machine are studied. Their morphological characteristics, chemical composition and thermal stability are analyzed by means of scanning electron microscope, automatic color difference meter, X-ray powder diffraction, X-ray fluorescence spectrum and thermogravimetric analyzer. It is shown that three kinds of ashes belong to general industrial solid wastes with low moisture content and small particle size, which are composed of desulfurization products, unreacted absorbents and fly ash, and their physical and chemical properties are similar to those of common calcium minerals. There are obvious differences in the physical and chemical properties of three typical desulfurization ashes. The ash from iron/steel sintering machine has the highest whiteness and the narrowest particle size distribution, and its main components are calcium sulfite hemihydrate and calcium carbonate; The ash from circulating fluidized bed boiler has the widest particle size distribution with a D_{90} of 45.8 μm , more obvious particle touch and the minimum oil absorption value. The ash from pulverized coal boiler source has the largest average particle size, and the highest content of fly ash. These differences are closely related to the source of flue gas and desulfurization process.

Key words: dry-method desulfurization ash; physical and chemical properties; comprehensive utilization

SO₂ 是大气环境的主要污染物之一, 对人体健康、生态环境、建筑材料均有危害, 其主要危害形式为酸雨。我国大气中 SO₂ 浓度达到国家空气质量二级标准的环境容量仅为 1 200 万 t, 虽然随着国家对大气污染防治力度的加强, 火电厂完成了 80% 的超低排放^[1], 钢铁等非电行业也在进行超低排放改

造, 执行固定污染源的超低排放标准, 但目前 SO₂ 的排放仍超过环境承载力, 可见减排任务艰巨。

根据统计, 截止 2018 年底我国完成的超低排放改造, 推动了钢铁等非电力行业的超低排放技术革新, 进一步促进了脱硫工业技术的发展, 烟气脱硫主流技术已由 20 世纪 70 年代的湿法烟气脱硫工艺转

收稿日期: 2022-01-06; 修回日期: 2022-03-31

基金项目: 国家重点研发计划“固废资源化”重点专项项目(2019YFC1904500); 福建省高校产学研合作项目(2021Y4010); 福建省教育厅资助项目(JAT200065)

作者简介: 陈露露(1995-), 女, 硕士生, 研究方向为固废资源化, 1135248737@qq.com; 罗永晋(1986-), 男, 博士, 教授, 博导, 研究方向为固废循环利用过程污染控制, 通讯联系人, yongjinluo@fjnu.edu.cn。

向干法烟气超净排放技术^[2-4]。目前,干法脱硫工艺的应用范围日益广泛,已覆盖了包括钢铁(烧结机、球团)、火力发电厂煤粉炉、循环流化床(CFB)锅炉、工业窑炉等众多领域,由此产生的干法脱硫副产物也逐年增多。据估计,2020年我国脱硫副产物的产量达到11 000万t^[5],其中干法脱硫灰产量突破了3 000万t^[6]。随着干法脱硫灰年产量不断增加,如何合理地脱硫灰进行资源化利用亟待解决。

干法脱硫是利用消石灰在高湿度吸收塔内与烟气中的SO₂反应脱硫,该工艺产生的副产物含硫矿物成分主要以半水亚硫酸钙(CaSO₃·0.5H₂O)为主,具体矿物成分及组成比例受燃料、脱硫剂、脱硫工艺和运行工况等多种因素的影响^[7],不同来源脱硫灰的理化性质具有较大差异,为其资源化利用带来巨大挑战。

目前,国内外对干法脱硫灰的理化特性研究还不够系统深入。国外主要针对燃煤电厂的脱硫灰进行了理化分析。Fernández等^[8]采用热重/差示扫描量热仪/质谱(TG/DSC/MS)联用技术、X射线荧光光谱(XRF)及X射线衍射(XRD)定性和定量分析了巴西燃煤电厂干法脱硫灰的化学组成和矿物组成。Chuparina等^[9]则采用长波衍射XRF(WDXRF)表征了燃煤电厂的废弃物组成。国内大多集中在对钢铁烧结脱硫灰的研究。霍超等^[10]以钢厂烧结烟气脱硫灰为研究对象,利用各种表征手段分析脱硫灰的主要化学成分、形貌、粒径、比表面积等理化特性,由综合热分析确定了CaSO₃、Ca(OH)₂的氧化、分解温度。常凤^[11]通过研究钢铁烧结烟气脱硫灰的理化特性,提出一种干法烟气脱硫灰碳热分解还原制取高浓度SO₂(硫酸)联产钙基环保治理材料的新工艺。耿继双等^[12]采取化学分析、XRD和扫描电子显微镜(SEM)等检测手段研究了鞍钢烧结烟气脱硫灰的化学成分,得出鞍钢的脱硫灰含CaSO₄、CaSO₃、CaCO₃及消石灰较多,因而借鉴CaSO₄的应用范围来拓展脱硫灰的再利用路径,将CaSO₃转化为CaSO₄,并消除或减轻氯离子、游离氧化钙和消石灰的不利影响。

随着流化床工艺的普及,研究人员也开展了流化床源的脱硫灰理化分析。纪宪坤等^[13]结合国内外的研究成果,系统总结了硫化床燃煤灰渣的化学组成、物理特性和水化特性,并以国内外的研究情况为基础,探讨资源化利用的新方式。蔡文举^[14]分析对比了CFB锅炉脱硫灰与粉煤灰的理化性质,发现脱硫灰在物理性质、颗粒形貌等方面与粉煤灰有很

大不同,脱硫灰存在颗粒团聚的特性,导致其细度较粗而比表面积虚高,且以晶态物质为主;而粉煤灰颗粒起始比表面积较高,以非晶态矿物为主。

胡伟^[15]采用XRD、显微物相分析、能谱分析、化学分析等测定脱硫灰及矿渣基础物化特性,并以此为基础,开发了利用半干法脱硫灰与矿渣耦合制备轻质发泡砖的新工艺技术。

从上述研究进展可以看出,目前所研究干法脱硫灰的理化特性主要集中在单一来源的脱硫灰,而对不同来源的脱硫灰之间理化性质的差异还缺乏系统认识,不同来源的干法脱硫灰的理化性质差异较大,对脱硫灰的资源化利用有较大影响。同时,目前理化特性的研究主要集中在成分分析方面,且对其实际应用中涉及的其他重要理化参数,如吸油值、颜色、含水量等,还缺乏较为全面的评价。因此,只有理清典型干法脱硫灰复杂多变的理化特性,才能开展合理的综合利用。

本文以煤粉炉、CFB锅炉和钢铁烧结机3种典型烟气干法脱硫的副产物为研究对象,采用SEM、全自动色差计、XRD、XRF、热失重(TG)分析等方法综合分析它们的理化特性,并对其应用前景进行分析,以期干法脱硫灰综合利用的规范化和标准化提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

煤粉炉源、CFB锅炉源和钢铁烧结机源的3种干法脱硫灰均由福建龙净环保股份有限公司提供。

1.2 表征方法

1.2.1 SEM

采用SEM(SU8100)观测样品形貌。先将干法脱硫灰粉末充分干燥,然后均匀地将粉末样品撒在涂好导电胶的样品台上,再用洗耳球吹去未粘住的粉末,真空条件下进行喷金处理。在发射电流20 μA、扫描加速电压5 kV的条件下观测。

1.2.2 XRD

采用德国布鲁克D8 Advance的XRD进行样品的物相分析。取适量干燥后的干法脱硫灰粉末置于样品台,用盖玻片压平,将样品台置于样品室的测试卡槽内,测试条件为:λ=0.154 06 nm;工作电流40 mA;电压40 kV;扫描范围5°~90°;步长0.02°。

1.2.3 XRF

采用XRF(MAG IXPW 2424)分析样品的元素组成。将适量干燥后的干法脱硫灰粉末置于压片机

模具中央,利用硼酸为粘结剂进行镶边压制成片,将制好的样品放在样品杯内,送入样品室进行自动全元素分析测试。

1.2.4 TG 测试

采用热失重分析仪(TA, Q50)测试试样的热稳定性。在精密电子天平上放称量纸,去皮后称量 5~10 mg 未经处理的原生干法脱硫灰粉末,置于铝质坩埚中,测试条件为:氮气氛围;10℃/min 的升温速率从 30℃ 升温至 800℃;停留 5 min。以此分析法脱硫灰的热分解情况。

1.2.5 全自动比表面/孔隙分析

采用全自动比表面分析仪 Belsorp Mini II 分析样品的比表面积和孔隙。称取 0.5~1 mg 干法脱硫灰粉末,装入称重后的样品管及填充棒,120℃ 条件下脱气除杂 120 min,然后再次称量样品、样品管和填充棒的质量,计算样品的最终质量,选择全吸附测试模式及其参数,安装好盛有足够液氮的杜瓦瓶后,开始进行自动测试。

1.2.6 马尔文激光粒度测试

测试前,先将马尔文激光粒度仪 Belsorp Mini II 进行预热、清洗、对光后,设置测试参数为:背景测量时长 10 s;测量循环次数为 3 次;分散介质为水。将适量的干法脱硫灰粉末放入盛有水的测试槽中,测量粒径分布。

1.2.7 含水率

先将干净的空烧杯及玻璃棒放进干燥箱中,110℃ 烘干至质量不变,并记录空烧杯与玻璃棒的质量 m_0 (g)。往烧杯中放入大约 10 g 的原厂干法脱硫灰粉末,再次称量并记录总质量 m_1 (g),送入干燥箱中 110℃ 烘干,期间定时用玻璃棒对脱硫灰进行翻样,直至恒重后称量总质量 m_2 (g),天平的精确度为 0.000 1 g。根据式(1)计算含水率($\omega_{\text{含水}}$,%):

$$\omega_{\text{含水}} = [(m_1 - m_2)/(m_2 - m_0)] \times 100\% \quad (1)$$

1.2.8 吸油值测定

取 5 g 左右烘干后的脱硫灰粉末,称量精确质量并记录 m_0 (精确至 0.01 g),置于平整的釉面瓷砖上,对装有邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的滴瓶称重并记录质量 m_1 (g),往脱硫灰中逐滴加入 DOP,用 178 mm×8 mm 的刮刀进行调和,直到试样刚好完全浸润在 DOP 中,由分散状变为团状,调和完成的标准为试样成团不粘瓷板及刮刀,记录剩余 DOP 及滴瓶总质量 m_2 (g),以每 100 g 试样消耗的 DOP 体积表示吸油值(mL/100 g),则脱硫灰吸油值由式(2)计算(DOP 的密度为 0.985 g/mL):

$$\omega_{\text{吸油}} = [(m_1 - m_2) \times 100]/(m_0 \times 0.985) \quad (2)$$

1.2.9 白度值

用全自动色差计(SC-80C)对脱硫灰进行白度测定,预热设备后,用标准白板进行调白校准(顺序为先黑后白),称取适量的脱硫灰粉末压制成片,进行自动测试。

2 结果与讨论

2.1 物理特性

2.1.1 形貌分析

脱硫灰渣颗粒表面粗糙,为不规则形状,且颗粒疏松多孔^[16]。由图 1 可以看出,煤粉炉源脱硫灰外观呈灰色,粉体细腻、松散;CFB 锅炉源脱硫灰呈灰褐色,粉体虽然松散,但有明显颗粒触感;钢铁烧碱机源脱硫灰外观呈现黄白色,粉体松散细腻。从图 1(d)~图 1(f)可看出,煤粉炉源脱硫灰颗粒主要为球状,这可能是由于煤粉炉温为 1 300~1 700℃ 的高温,煤粉颗粒在表面张力作用下表面能达到最小,导致煤粉颗粒的棱角收缩,使颗粒成为球状^[17];CFB 锅炉源与钢铁烧碱机源脱硫灰则均为不规则颗粒^[18]。SEM 结果表明,煤粉炉源脱硫灰的颗粒粒径最大,CFB 锅炉源脱硫灰颗粒粒径次之,钢铁烧碱机源脱硫灰颗粒粒径最小。

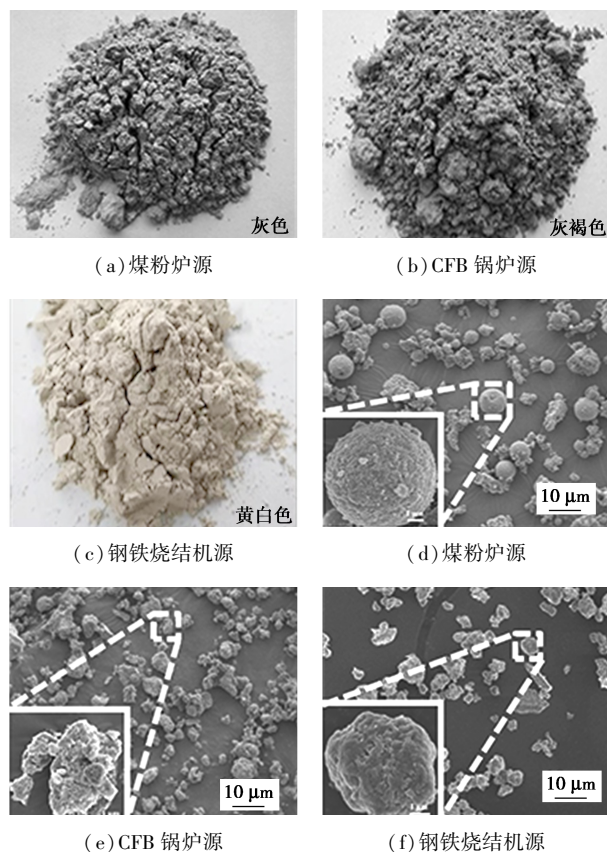


图 1 不同来源脱硫灰形貌图

2.1.2 粒径分布

脱硫灰的粒径分布不仅可以反映其整体的细度,还可以反映其中不同粒径颗粒的分布^[19]。表 1 为不同来源的干法脱硫灰的粒径分布情况。由表 1 可得,3 种干法脱硫灰中,煤粉炉源脱硫灰粒径分布居中, D_{90} 为 33.93 μm ;钢铁烧结机源脱硫灰粒径分布最窄, D_{90} 仅为 22.93 μm ;CFB 锅炉源脱硫灰粒径分布最广, D_{90} 达到了 45.80 μm 。因而,CFB 锅炉源脱硫灰与其他两种干法脱硫灰相比,有更为明显的颗粒触感。以 D_{50} 作为平均粒径评价,钢铁烧结机源脱硫灰平均粒径最小,煤粉炉源脱硫灰平均粒径最大,CFB 锅炉源脱硫灰居中。通过分析粒径分布发现,与煤粉炉源相比,CFB 锅炉源脱硫灰更细。总体而言,3 种典型的脱硫灰几乎没有粒径 $>50 \mu\text{m}$ 的颗粒,可能是因为在循环的过程中,经过搅拌、摩擦等作用,使颗粒直径变小。针对脱硫灰粒径分布不均的问题,可以采用研磨和筛分的方式对其进行处理以消除粒径波动所带来的产品不稳定的影响^[20]。

表 1 不同来源脱硫灰粒径分布情况

脱硫灰来源	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
煤粉炉	1.57	10.30	33.93
CFB 锅炉	1.58	9.17	45.80
钢铁烧结机	1.29	7.51	22.93

2.1.3 孔隙及比表面积

比表面积是粉体材料、超细粉体材料和纳米粉体材料的重要特征之一,粉体的颗粒粒径越小,其比表面积越大,表面效应(如表面活性、表面吸附能力、催化能力等)越强^[17]。脱硫灰渣的细度影响其在使用中的反应速率。正常情况下,物质的细度越小,比表面积越大,物质的反应活性就越高^[21]。表 2 为低温氮气吸附测试结果。从表 2 中可得,煤粉炉源脱硫灰平均孔径最大,其次是 CFB 锅炉源脱硫灰,钢铁烧结机源脱硫灰平均孔径最小;钢铁烧结机源脱硫灰的比表面积最大,煤粉炉源脱硫灰的最小;总孔容与比表面积相似,煤粉炉源脱硫灰最小,

表 2 不同来源脱硫灰孔隙及比表面积

脱硫灰来源	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
煤粉炉	3.73	30.53	0.029
CFB 锅炉	5.93	23.29	0.035
钢铁烧结机	12.05	21.25	0.064

CFB 锅炉源居中,钢铁烧结机源的总孔容最大。比表面积越大,脱硫灰表面的自由能越大,与其他物质的相互作用可能也越强。

从外观形貌及粒径大小分布情况来看,由于脱硫灰呈现灰色、褐色,故常用于建筑行业,如掺入水泥中以改善水泥的各种性能。煤粉炉源脱硫灰粉体细腻,主要为球状,表面光滑,能够在混凝土中起到滚珠轴承作用,改善水泥工作性能;CFB 锅炉源脱硫灰虽然粉体也是松散的,但有明显颗粒触感,表面为不规则颗粒,虽有一定的形态效应,使其在掺入混凝土中有较好的保水性,但整体效果不如前者^[22];而钢铁烧结机源脱硫灰外观大小介于两者之间,整体效果也介于两者之间。

2.2 组成成分

2.2.1 XRF 分析

从表 3、表 4 得出,钙硫化合物的主要元素 Ca、S 含量在钢铁烧结机源脱硫灰中所占比例远大于煤粉炉源和 CFB 锅炉源脱硫灰。反之,煤粉炉源脱硫灰的 Si、Al、Fe 元素含量占比超过一半,而在钢铁烧结机源粉煤灰中所占比例最少,仅有 2.81%。

表 3 不同来源脱硫灰元素组成 %

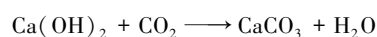
脱硫灰来源	Si、Al、Fe	Ca、S
煤粉炉	55.21	41.25
CFB 锅炉	38.70	58.88
钢铁烧结机	2.81	94.08

表 4 不同来源脱硫灰主要元素(以氧化物形式)组成 %

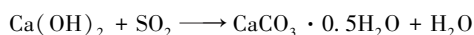
脱硫灰来源	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	CaO
煤粉炉	21.99	31.87	1.35	10.60	30.65
CFB 锅炉	15.96	20.93	1.81	17.96	40.92
钢铁烧结机	0.41	0.83	1.57	30.63	63.45

2.2.2 XRD 分析

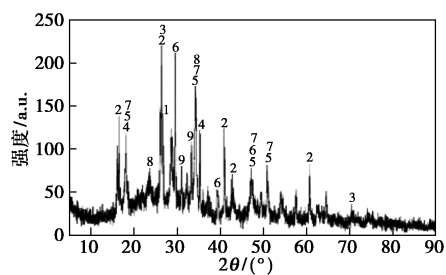
图 2 为不同来源脱硫灰的 XRD 测试结果,结合前面的 XRF 分析可得,干法脱硫灰中 Si、Al、Fe 的主要存在形式是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 Fe_2O_3 ; Ca、S 主要以 CaO 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。主要是因为生石灰没有完全反应而残留部分 CaO。部分未反应的脱硫剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在烟气脱硫的过程中对 CO_2 也有去除效果,反应如下:



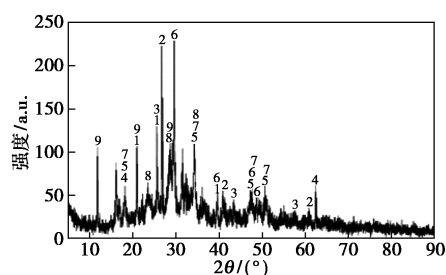
脱硫过程中 SO₂ 与脱硫剂的反应如下:



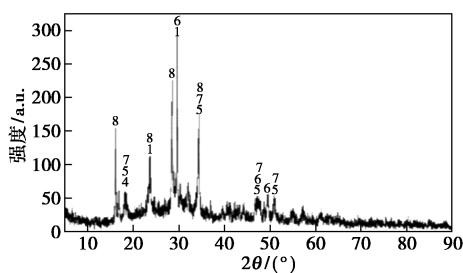
由于烟气中缺少 O₂, CaSO₃ 不能够全部氧化成 CaSO₄, 大多以 CaSO₃ · 0.5H₂O 形式存在^[23-26]。XRD 分析结果与前面 XRF 的结果互为印证, 钢铁烧结机源脱硫灰没有匹配到 Si、Al、Fe 相关特征峰, 大部分为含钙硫化合物, 主要是以 CaSO₃ · 0.5H₂O 形式存在。



(a) 煤粉炉源



(b) CFB 锅炉源



(c) 钢铁烧结机源

1—SiO₂; 2—3Al₂O₃ · 2SiO₂; 3—Al₂O₃; 4—Fe₂O₃; 5—CaO;
6—CaCO₃; 7—Ca(OH)₂; 8—CaSO₃ · 0.5H₂O; 9—CaSO₄ · 2H₂O

图 2 不同来源脱硫灰 XRD 分析结果

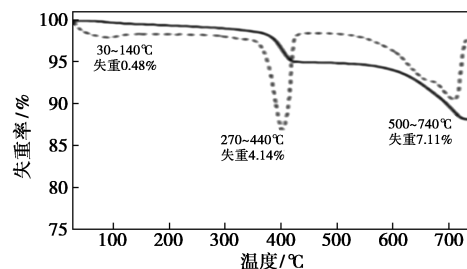
由 XRD 及 XRF 测试结果来看, 3 种典型的干法脱硫灰均属于高硫、高钙型脱硫灰, 3 种脱硫灰中的 CaO 成分最少也有 30.65%, 而 CaO 可能会在长期的水化过程中不断产生 Ca(OH)₂, 随之体积不断膨胀, 从而可能在使用过程中发生安定性不良的情况^[27]。而此膨胀过程往往发生在水化过程的后期, 因此, 在使用脱硫灰前要先对其进行磨细处理, 但是也要考虑到 CaO 的消化速度和材料细度对浆料稠度和稳定性的影响^[28]。

从 XRF 得到的元素组成中可以看出, 钢铁烧结机源脱硫灰 Ca、S 比例高达 94.08%, 这使得在利用其烧制普通硅酸盐水泥时掺入比例不能过高, 否则不仅无法促进 C₃S 的形成, 更会造成烧制困难, 因而只能控制在 15% 以内。制备硫铝酸盐水泥熟料的元素组成主要是 Ca、Si、Al、Fe、S、O 等, 而这刚好也是脱硫灰的主要元素组成^[27], 因此, 根据脱硫灰的组成成分特性, 可将脱硫灰用作硫铝酸盐水泥的主要生产原料。

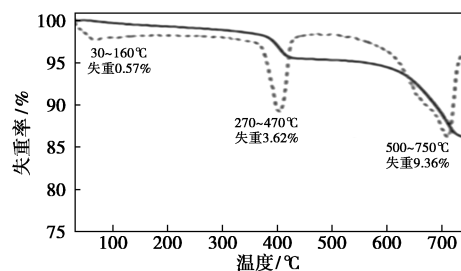
2.3 应用性能评价

2.3.1 热稳定性分析

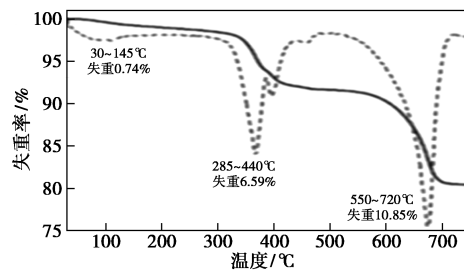
从图 3 的干法脱硫灰 TG 曲线可以看出, 干法脱硫灰的 3 个质量损失阶段均发生在 30~750℃ 之间: 第一阶段, 脱硫灰失去游离水, CaSO₄ · 2H₂O 脱掉结晶水; 第二阶段, CaSO₃ · 0.5H₂O 失去结晶水及 Ca(OH)₂ 脱去羟基生成 CaO, CaSO₃ 氧化生成 CaSO₄ 造成细小增重; 第三阶段, CaCO₃ 分解, 不同来源的脱硫灰因含有的杂质不同而造成反应温度有所差别。结合上面的 XRF 与 XRD 分析结果, 钢铁烧结机源脱硫灰含 Ca、S 量最多, 主要是以 CaSO₃ · 0.5H₂O 和 CaCO₃ 的形式存在, 且在低于 750℃ 的加工及应用领域不会有 SO₂ 析出而造成危害^[8]。



(a) 煤粉炉源



(b) CFB 锅炉源



(c) 钢铁烧结机源

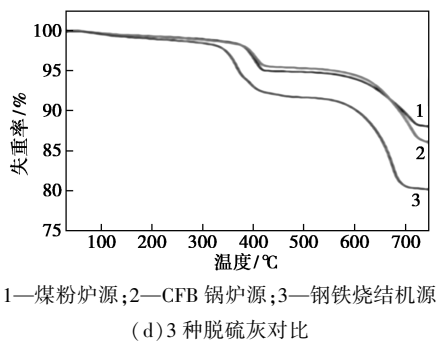


图3 不同来源脱硫灰 TG 曲线

2.3.2 吸油值

吸油值对填料具有重要的指导意义,它能够直接影响高分子材料的加工成本和性能。填料吸油值大,会增加对增塑剂、润滑剂、分散剂甚至是基体树脂的吸收量,增加成本^[29]。吸油值上升,树脂黏度增大,甚至会改变模塑料的流变性能,使其成型性能变差。由表5吸油值中的数据得出,CFB 锅炉源脱硫灰吸油值最小,钢铁烧结机源最大。但三者的吸油值都偏高,大于 35 mL/100 g,故而在对高分子进行填充的时候要先经过表面处理以降低吸油值。

表5 不同来源脱硫灰的吸油值

脱硫灰来源	煤粉炉	CFB 锅炉	钢铁烧结机
吸油值/(mL·100 g ⁻¹)	41.97	36.14	48.99

2.3.3 白度值

从表6白度值测试结果来看,3个来源的干法脱硫灰都属于深色物质,且CFB 锅炉脱硫灰颜色最深。结合脱硫灰的外观形貌图,煤粉炉源脱硫灰颜色偏灰白色,CFB 锅炉源脱硫灰颜色偏深灰褐色,钢铁烧结机源脱硫灰颜色偏黄白色,主要与不同来源的干法脱硫灰所含杂质不同有关,如钢铁烧结机的燃料含有铁矿粉,所以其脱硫灰带有黄颜色。3种干法脱硫灰较深的颜色特性使其应用受到一定限制,但可以应用于对外观颜色要求不高或深色产品中,例如建筑夹层和内层材料、填埋管道和电缆电线所用的填充材料等。

表6 不同来源脱硫灰的白度值

脱硫灰来源	甘茨白度	蓝光白度	亨特白度	建材白度
煤粉炉	38.68	50.34	71.94	48.07
CFB 锅炉	2.90	33.00	59.61	36.22
钢铁烧结机	16.63	51.54	75.49	53.75

2.3.4 含水率

干法脱硫灰是利用消石灰在高湿度吸收塔内与

烟气中的SO₂反应脱硫的产物,含水率低^[30]。如表7所示,3种不同来源干法脱硫灰的含水率测定结果中,钢铁烧结机源脱硫灰含水率最低,为0.83%,CFB 锅炉源脱硫灰含水率最高,为1.66%。尽管干法脱硫灰含水率极低,但其组成表明干法脱硫灰极易吸水,水分的存在会对脱硫灰的存储、运输和应用产生影响,因此要根据实际应用需求控制好脱硫灰的含水率。

表7 不同来源脱硫灰的含水率

脱硫灰来源	煤粉炉	CFB 锅炉	钢铁烧结机
含水率/%	1.31	1.66	0.83

3 结论

综上所述,干法脱硫灰是由脱硫反应产物、未反应吸收剂和粉煤灰组成的一类含水率低、粒径小的一般工业固废,但不同来源的干法脱硫灰物化性质呈现一定差异:钢铁烧结机源脱硫灰白度最高,平均粒径最小、粒径分布最窄,主要矿物组分为CaSO₃·0.5H₂O和CaCO₃;煤粉炉源脱硫灰粉煤灰含量最高,粒径最大,呈规则的球状;CFB 锅炉源脱硫灰颜色最深,吸油值最小。

3种典型脱硫灰的理化特性与常见的钙类矿物理化特性相近,发展脱硫灰的综合利用技术可以大大降低对不可再生矿山资源的消耗,并显著减少环境污染。干法脱硫灰不但可以应用在水泥/水泥混凝土、矿区复垦和沥青添加剂、改良土壤等方面,还可以应用在具有更高附加值的有机高分子复合材料领域,研制环境友好型绿色建材。有机高分子复合材料的加工和使用温度通常在300℃以下,不会有SO₂释放的危险。同时,基于脱硫灰的理化特性可采用粒径筛分、表面改性及制备母料等方法解决其物性易波动、存储输运困难、应用领域较窄的问题,从而可以逐步形成干法脱硫灰的因地制宜、因灰制宜高值化利用系统集成新技术,推动脱硫灰综合利用的规范化和标准化。

参考文献

- [1] 田恬,程茜,赵雪,等.2019年脱硫脱硝行业发展评述及展望[J].中国环保产业,2020,(2):23-25,28.
- [2] 王力.烟气脱硫技术综述[J].化工设计通讯,2018,44(7):72.
- [3] 耿波.烟气脱硫技术研究综述[J].海峡科技与产业,2019,(2):73-74.
- [4] Betts K S.Driving desulfurization technology development[J].Environmental Science & Technology,2000,34(5):142-143.

- [5] 魏季宁,刘涛,朱林,等.石灰石-石膏湿法脱硫副产物综合利用及对策研究[J].电力科技与环保,2012,(3):38-40.
- [6] 林驰前.干法脱硫副产物的特性及综合利用技术[J].中国环保产业,2016,(5):46-50.
- [7] 陈永瑞.干法脱硫灰的理化特性及其综合利用现状[J].福建师大福清分校学报,2019,(2):15-20.
- [8] Fernández J, González F, Pesquera C, *et al.* Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2016, 125(2):703-710.
- [9] Chuparina E V, Chubarov V M, Paradina L P. A comparative determination of major components in coal power plant wastes by wavelength dispersive X-ray fluorescence using pellet and fused bead specimens [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2019, 152:162-167.
- [10] 霍超,刘志刚,白瑞英,等.钢厂烧结烟气脱硫灰理化特性[J].河北联合大学学报:自然科学版,2015,31(2):1-4,9.
- [11] 常风.半干法烧结烟气脱硫灰的理化特性与综合利用[J].安徽冶金,2019,(4):26-28.
- [12] 耿继双,王东山,张大奎,等.鞍钢烧结烟气脱硫灰综合利用研究[J].鞍钢技术,2011,(6):13-16.
- [13] 纪宪坤,周永祥,冷发光.流化床(FBC)燃煤固硫灰渣研究综述[J].粉煤灰,2009,(6):41-45.
- [14] 蔡文举.CFB 脱硫灰与粉煤灰对比分析初探[J].中国水泥,2019,(11):104-106.
- [15] 胡伟.脱硫灰与矿渣耦合制备新型墙体材料的研究[D].马鞍山:安徽工业大学,2018.
- [16] 刘彦鹏,王勤辉,骆仲决,等.不同煤种下循环流化床灰渣特性的试验研究[J].锅炉技术,2004,35(3):19-23.
- [17] 郭斌,卜京凤,任爱玲,等.烧结烟气半干法脱硫灰理化特性[J].中南大学学报(自然科学版),2010,41(1):387-392.
- [18] 刘品德,全峰,陆洁,等.煤粉炉粉煤灰和循环流化床锅炉粉煤灰的特性及其对蒸压加气混凝土性能的影响[J].混凝土与水泥制品,2019,(7):67-70.
- [19] 湛军.脱硫灰改良路基软土特性研究及工程应用[D].南京:河海大学,2007.
- [20] 程志,魏林海,韩涛,等.循环流化床脱硫灰渣性质及应用研究进展[J].锅炉技术,2018,49(5):34-38.
- [21] 谢锦鹏.脱硫灰渣的综合利用现状研究[J].冶金管理,2021,(5):150-151.
- [22] 王朝强,谭克锋,戴传彬,等.我国脱硫灰渣资源化综合利用现状[J].粉煤灰综合利用,2014,(2):51-56.
- [23] 单雪媛,马志斌,郭彦霞,等.不同粒径循环流化床粉煤灰组成特性研究[J].煤炭科学技术,2018,46(11):232-238.
- [24] 周笛.烧结烟气脱硫灰制备硫酸钙晶须及生长行为研究[D].马鞍山:安徽工业大学,2020.
- [25] Ballirano P, Melis E. Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2009, 36(7):391-402.
- [26] 张辉.密相干塔脱硫灰的特性分析及制备蒸养砖的研究[D].石家庄:河北科技大学,2012.
- [27] 王文龙,崔琳,马春元,等.干法半干法脱硫灰的特性与综合利用研究[J].电站系统工程,2005,21(5):27-29.
- [28] 袁伟,刘涛,李程龙,等.脱硫灰制备蒸压加气混凝土影响因素浅析[J].砖瓦,2020,(3):54-56.
- [29] 常迎星,王丹丹,巩艳萍,等.纳米碳酸钙吸油值的研究[J].化学试剂,2019,41(6):577-580.
- [30] 陈艳琼,高璋生.干法脱硫灰替代矿粉对沥青路面性能影响研究[J].长春工程学院学报:自然科学版,2021,22(1):4-7. ■
- (上接第 247 页)
- [7] Sun Z, Wang S, Zhou Q, *et al.* Experimental study on desulfurization efficiency and gas-liquid mass transfer in a new liquid-screen desulfurization system [J]. *Appl Energy*, 2010, 87(5):1505-1512.
- [8] Ma S, Chai J, Wu K, *et al.* Experimental and mechanism research on volatilization characteristics of HCl in desulfurization wastewater evaporation process using high temperature flue gas [J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 66:311-317.
- [9] Saleh T A. Applying nanotechnology to the desulfurization process in petroleum engineering [M]. IGI Global, 2015.
- [10] Saleh T A. Nanotechnology in oil and gas industries [M]. Switzerland: Springer, 2018.
- [11] Cui L, Li G, Li Y, *et al.* Electrolysis-electrodialysis process for removing chloride ion in wet flue gas desulfurization wastewater (DW): Influencing factors and energy consumption analysis [J]. *Chem Eng Res Des*, 2017, 123:240-247.
- [12] 杨博.电解-电渗析法处理湿法烟气脱硫废水中氯离子的试验研究[D].济南:山东大学,2017.
- [13] Brogren C, Karlsson H T. The impact of the electrical potential gradient on limestone dissolution under wet flue gas desulfurization conditions [J]. *Chem Eng Sci*, 1997, 52(18):3101-3106.
- [14] 梅玉倩.电解法处理脱硫废水中氯离子的实验研究[D].北京:华北电力大学,2018.
- [15] 钱凯凯.电化学处理脱硫废水协同去除燃煤烟气零价汞的研究[D].武汉:武汉大学,2020.
- [16] Athnacios A K. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 7th [M]. German: Wiley-VCH, 2010. <https://doi.org/10.1002/14356007.a06-483.pub2/>
- [17] Athnacios A K. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 7th [M]. German: Wiley-VCH, 2011. <https://doi.org/10.1002/14356007.a06-399.pub3/>
- [18] 王相凤,邓双,刘宇,等.燃煤烟气安大略汞测试方法的实验研究[J].环境工程,2013,31(2):126-131.
- [19] 国家环境保护总局.HJ/T 343—2007 水质 氯化物的测定 硝酸汞滴定法[S].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [20] 王香,方亦光,董青,等.五步碘量法测定二氧化氯的含量[J].中国公共卫生,2003,19(1):113.
- [21] Davis T A, Pletcher D. A first course in ion permeable membranes [M]. London: The Electrochemical Consultancy, 1997:4-8. ■