

# 固体废弃物在水泥行业中的应用进展

吴奇<sup>1</sup>, 刘晶晶<sup>1,2\*</sup>, 李倦生<sup>2</sup>, 满瑞林<sup>1</sup>, 章鸿<sup>2</sup>, 刘琦<sup>1</sup>

(1. 中南大学化学工程学院, 湖南长沙410083;

2. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南长沙410004)

**摘要:**针对固体废弃物在水泥行业中的应用,阐述了其节能减排的原理,综述了其用作熟料及燃料替代材料的研究状况以及存在的问题,并对其今后的主要研究方向进行了展望。

**关键词:**固体废弃物;水泥;熟料替代;燃料替代

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0044-04

## Progress on the application of solid wastes in cement industry

WU Qi<sup>1</sup>, LIU Jing-jing<sup>1,2\*</sup>, LI Juan-sheng<sup>2</sup>, MAN Rui-lin<sup>1</sup>, ZHANG Hong<sup>2</sup>, LIU Qi<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China)

**Abstract:** Based on the applications of solid wastes in cement industry, the principle of energy conservation and emissions reduction is reviewed. The research status and problems of using solid wastes as clinker and fuel alternative materials in cement industry are introduced. Its main research directions in the future are also proposed.

**Key words:** solid waste; cement; clinker replacement; fuel replacement

固体废弃物分为4大类:城市生活垃圾、工业固体废弃物、农业固体废弃物及危险固体废弃物。随着经济的快速发展,固体废弃物正以惊人的数量增加,2012年,全国工业固体废弃物产生量为32亿t,城市生活垃圾排放量为1.7亿t,其综合利用率低,这些固体废弃物堆积在一起会对人类和自然产生严重的危害,如污染水源、污染空气以及影响环境卫生等<sup>[1-2]</sup>。因此,如何有效处理固体废弃物已成为国际上研究的热门话题。

近年来,固体废弃物逐渐应用于水泥行业,主要用工业固体废弃物如钢渣、矿渣、电石渣等作熟料替代材料,用城市生活垃圾如可燃性生活垃圾、地下污泥等作燃料替代材料,不仅可以达到水泥厂节能减排的目的,还可以解决固体废弃物污染环境、危害人类身体健康等问题。本文将简单介绍固体废弃物应用于水泥厂节能减排的原理,综述了其在水泥行业中应用的研究现状及存在的问题,并对其今后的研究方向进行了展望。

## 1 固体废弃物应用于水泥行业中节能减排的原理

工业固体废弃物如钢渣、矿渣、煤矸石等 CaO

和 SiO<sub>2</sub> 含量高,其组成成分与水泥熟料相近,可以用来代替碳酸盐矿石生产水泥,能大量减少原料矿石的使用量,并且工业固体废弃物中碳酸盐含量少,能大量减少因碳酸盐分解释放出的 CO<sub>2</sub> 量;城市生活固体废弃物如可燃性生活垃圾、地下污泥等热含量高,但其碳含量比释放同等热量的煤要少,用来作燃料既可以减少煤耗又可以减少 CO<sub>2</sub> 的排放量。此外,这些固体废弃物的价格要比熟料原料及煤便宜,用作熟料及燃料替代材料能使水泥厂取得很好的经济效益。

## 2 固体废弃物在水泥行业中的应用研究

固体废弃物在水泥行业中的应用主要是用作熟料和燃料替代材料,目前国内外研究用固体废弃物作熟料替代材料的主要是工业固体废弃物,作燃料替代材料的主要是城市生活固体废弃物。

### 2.1 固体废弃物作熟料替代材料的研究

工业固体废弃物中碳酸盐含量少,用来代替碳酸盐原材料生产水泥熟料不仅可以减排 CO<sub>2</sub>, 而且还能减少碳酸盐矿石的使用量,具有很好的经济效益及环保效果。目前固体废弃物用来作熟料替代材料的主要有钢渣、矿渣、电石渣、废玻璃、废陶瓷和煤

研石。

### 2.1.1 钢渣作水泥熟料替代材料

钢渣的主要成分是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其组成成分与硅酸盐水泥熟料相近, 可以用来生产性能良好的硅酸盐水泥。Iacobescu 等<sup>[3]</sup> 用钢渣作熟料替代材料、脱硫石膏作熟料添加剂来生产水泥, 通过对水泥抗压性的测定, 得出钢渣掺量为 10%、脱硫石膏添加量为 20% 时生产出的水泥产品具有很好的抗压强度, 其 28 d 抗压强度达到了 36.6 MPa。田键等<sup>[4]</sup> 用钢渣作熟料替代材料来生产水泥, 通过对不同钢渣掺量生产出的水泥物理性能的检测, 得出钢渣掺量为 25% 时, 能生产出性能良好的水泥, 水泥强度等级能达到 52.5。

钢渣虽然可以作熟料替代材料来生产水泥, 但钢渣掺量不能太高, 过高会使水泥性能下降。严丽君等<sup>[5]</sup> 研究了不同钢渣掺量生产出的水泥性能, 发现当钢渣掺量高于 30% 时, 水泥的抗压强度就会下降, 水泥性能降低。因此, 钢渣在水泥生产中还不能大量使用。

### 2.1.2 矿渣作水泥熟料替代材料

矿渣中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量高, 用作水泥熟料能生产性能良好的水泥。Karim 等<sup>[6]</sup> 用不同掺量的高炉矿渣来做生产水泥实验, 通过对产品水泥的初始凝固时间、终止凝固时间、抗压强度等性能测试, 得出当熟料中矿渣掺量为 42% 时, 制备出的水泥的抗压强度达到了 40.68 MPa, 具有很好的使用性能。何小明等<sup>[7]</sup> 利用铅锌及锰矿渣作熟料替代材料来生产水泥, 当矿渣掺量为 91.87% 时, 能生产出性能达标的水泥, 且 Cr、Cd、V、As 等有毒重金属含量均为  $10^{-6}$  级, 符合国家水泥标准。

矿渣可以用来生产性能良好的水泥, 但是不同粒径的矿渣生产出的水泥性能也不一样。严丽君等<sup>[8]</sup> 对不同矿渣粒径生产出的水泥性能进行了比较, 发现随着粒径的减小, 水泥性能越好。

### 2.1.3 电石渣作水泥熟料替代材料

电石渣中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量分数高达 80% 以上, 作水泥熟料替代材料能生产性能良好的碳酸盐水泥。米东天山水泥有限责任公司<sup>[9]</sup> 用 100% 的电石渣作为熟料替代材料来生产水泥, 通过对水泥产品的抗压及抗拆强度的测定, 得出 28 d 的抗拆强度为 9.7 MPa, 抗压强度为 63.3 MPa, 水泥产品具有很好的抗压、抗拆性能。云南省云维股份有限公司水泥分厂<sup>[10]</sup> 也用电石渣作熟料替代材料来生产水泥, 发

现当电石渣代替率为 48% 时能生产出性能很好的水泥产品, 28 d 的抗拆强度为 9.8 MPa, 抗压强度为 65 MPa。

电石渣水泥不仅具有良好的使用性能, 还可以减少能耗。李良等<sup>[11]</sup> 对电石渣水泥与普通水泥的能耗进行了对比, 发现电石渣掺量为 30% 时, 水泥熟料的烧失量要比普通水泥减少 7%, 大量减少了熟料的使用量, 并且  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的分解吸热量比  $\text{CaCO}_3$  要低, 可以减少燃料的使用量。

生产电石渣水泥比普通水泥具有更好的环保性及经济性, 并且还能得到性能良好的水泥, 但电石渣中的氯含量高, 使用过多会对水泥的生产设备产生损害。陈财来等<sup>[12]</sup> 研究指出, 电石渣中的氯根会使分解炉缩口结皮, 影响水泥的正常生产。

### 2.1.4 废玻璃作水泥熟料替代材料

玻璃材料中主要成分为  $\text{SiO}_2$ , 质量分数高达 70% 以上, 可以生产性能良好的硅酸盐水泥。Matos 等<sup>[13]</sup> 分别用 0、10%、20% 废玻璃掺量的熟料来生产水泥, 通过对这 3 种配料方案的可行性、抗压性以及硫酸侵蚀等实验研究, 发现用 10% 的废旧玻璃粉代替熟料能够得到性能良好的水泥产品。曾超等<sup>[14]</sup> 也对玻璃水泥的性能进行了研究, 发现玻璃水泥具有很好的抗压强度。

玻璃废料生产出的水泥不仅具有良好的使用性能, 并且还具有很好的抗侵蚀性能。王凤池等<sup>[15]</sup> 对玻璃混凝土的抗侵蚀性能进行了研究, 发现玻璃混凝土无论是在氯酸盐还是硫酸盐的腐蚀下, 都比普通水泥的抗腐蚀性强。

### 2.1.5 废陶瓷作水泥熟料替代材料

废陶瓷中  $\text{SiO}_2$  含量高, 达到了 60% 以上, 可以用来生产硅酸盐水泥。Puertas 等<sup>[16]</sup> 用 14% 左右的陶瓷废品材料磨粉成粒径为 45 ~ 90  $\mu\text{m}$  的颗粒来代替水泥原材料生产水泥, 发现混合生料比传统水泥生料具有更好的反应活性及可燃性, 生产出的水泥性能符合标准水泥的标准。徐志辉等<sup>[17]</sup> 也用 39% 的废陶瓷作熟料替代材料来生产水泥, 生产出的水泥具有良好的使用性能

由于废陶瓷容易烧结, 熟料里掺量过多会使水泥的抗压强度降低。吴本英等<sup>[18]</sup> 研究发现, 当熟料中废陶瓷掺量超过 50% 时, 水泥产品的抗压强度比普通水泥低。

### 2.1.6 煤研石作水泥熟料替代材料

煤研石的主要成分是  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 含量在

60% 以上,可以用来生产硅酸盐水泥,并且煤矸石含有一定的热量,在熟料煅烧时可以节省燃料的使用量。曲阜中联水泥有限公司<sup>[19]</sup>用 50% 煤矸石替代水泥熟料来生产水泥,生产出的水泥的抗压强度比普通水泥要高 1~2 MPa,并且每生产 1 t 熟料能节省 3~4 kg 的煤。段晓牧等<sup>[20]</sup>也对煤矸石生产出的水泥的性能进行了研究,发现水泥生料具有易烧性,水泥产品具有很好的力学性能。

## 2.2 固体废弃物作燃料替代材料的研究

燃料替代是目前水泥厂 CO<sub>2</sub> 减排的主要途径,目前用作水泥厂燃料替代材料的主要是城市生活垃圾固体废弃物,研究比较多的有 RDF(由生活垃圾制成的衍生燃料)、地下污泥及废轮胎。

### 2.2.1 RDF 作燃料替代材料

RDF 是由可燃生活垃圾制备的,其热值高,碳含量低,是目前研究水泥厂燃料替代材料的主要方向。Kara<sup>[21]</sup>分别用 0、8%、12% 和 15% 的 RDF 代替煤做水泥厂燃料替代实验,从热能的提供量和燃烧气体的危害性等方面来分析这几种燃料配方的可行性,得出替代率为 15% 时能煅烧出性能良好的水泥,且不会产生大量的危害性气体,并且每使用 2 016 kg 的 RDF,能节省 905 kg 的煤,能减排 633 kg 的 CO<sub>2</sub>。西班牙阿尔卡纳尔的一家水泥公司<sup>[22]</sup>分别用 7%、15%、18% 和 21% 的 RDF 代替煤来生产水泥,通过测量周边空气、植物和土壤中重金属含量及空气中有害气体的浓度来分析燃料替代的可行性。实验结果发现,当 RDF 的替代率为 15% 时,除了空气中 CO 含量会稍微增加外,其他有害气体的排放并不会增加,而且空气中 NO<sub>x</sub> 含量、土壤中的重金属离子含量要比未处理固体废弃物堆积在土壤上要少。

RDF 中氯含量高,燃烧时会排放 HCl 酸性气体,煅烧熟料时会影响水泥的抗压强度,因此,RDF 不能大量掺量使用。柏继松等<sup>[23]</sup>对 RDF 与煤混合燃料进行燃烧试验研究,发现随着混合燃料中 RDF 掺量增加,HCl 的排放量逐渐增加,会降低水泥强度。

### 2.2.2 地下污泥作燃料替代材料

地下污泥中水分高,用作燃料必须要经过工艺处理,目前研究的污泥燃料成型技术主要有干化成型、半干化成型及湿化成型,其中干化污泥热值最高,因此,干化污泥燃料是目前的主要研究方向。Wzorek<sup>[24]</sup>分别对干化污泥与煤、肉骨头及木屑的混

合燃料进行燃烧性能研究,并对这 3 种混合燃料的理化性质及经济性进行了分析,研究发现干化污泥可以用作水泥厂燃料替代材料。Rodríguez 等<sup>[25]</sup>用干化地下污泥做水泥厂燃料替代实验,通过对污泥热重及放热量的检测,得出地下污泥的放热量超过生产水泥所需燃料的放热量,用来作替代燃料可以节约 66% 的化石燃料。Ferreiro 等<sup>[26]</sup>也对污泥燃料进行了燃烧实验,发现污泥不仅可以作为水泥熟料煅烧的燃料,而且其燃烧灰分能作水泥熟料来生产水泥。

地下污泥中挥发分与灰分含量高,碳含量低,其热值比煤要低,因此,混合燃料中污泥掺量不能过多,过多时放热量达不到熟料煅烧所需标准。Kim 等<sup>[27]</sup>对 3 种固定碳含量为 7% 左右的不同干化污泥进行热重及放热特性分析,发现干泥中固定碳的燃烧速度要比煤低,并且放热量只达到了煤的 1/3。

### 2.2.3 废轮胎作燃料替代材料

废轮胎主要由天然橡胶和合成橡胶组成,C 含量在 70% 以上,热值含量高,可以用作生产水泥燃料。Kaddatz 等<sup>[28]</sup>对废轮胎作水泥厂燃料替代材料进行了实验研究,发现当轮胎与煤释放同样的热量时,废轮胎的使用量要比煤少 10% 左右,并且还能减少 9% 的 CO<sub>2</sub> 排放量。Pipilikaki 等<sup>[29]</sup>用废轮胎来做水泥厂燃料替代材料实验,发现当废轮胎在混合燃料中的掺量为 6% 时,既能生产出性能良好的水泥,也不会排放出过多的污染气体。

废轮胎作燃料热值高,但其在混合燃料中的替代率不能太高,太高会引起水泥烧成质量下降。王善拔<sup>[30]</sup>研究认为当废轮胎在混合燃料中掺量超过 40% 时,会引起熟料烧成系统温度大幅度下降及系统不平衡。

## 3 总结与展望

固体废弃物排放量多,有效利用率低,大部分被堆积起来,既污染环境又危害人类身体健康,将其作为熟料及燃料替代材料应用于水泥行业中,不仅减少了水泥行业原始材料的使用量,取得更好的经济效益,而且还可以减少固体废弃物与水泥厂污染气体的排放量,有助于改善生态环境。目前对固体废弃物作水泥厂熟料及燃料替代材料的研究越来越多,并取得了一系列很好的成果,但还存在着工艺不成熟、替代熟料中重金属含量偏高及燃料燃烧释放的酸性气体含量偏高等问题,因此,结合现在的研究

现状及研究存在的问题,今后还可从以下几个方面开展进一步的研究。

(1)研究出能减少固体废弃物中重金属含量的前处理技术,降低替代熟料中的重金属含量。

(2)建立一套完整的固体废弃物作为熟料及燃料替代材料的工艺技术,对固体废弃物材料的选择及生产工艺形成相应的技术标准。

(3)研究出合适的燃料添加剂,减少酸性有害气体排放。

(4)广泛研究各种固体废弃物的应用性能,开发更多的熟料及燃料替代材料。

### 参考文献

- [1] 海景,张刚,程江. 城市生活垃圾焚烧飞灰处理研究进展[J]. 现代化工,2011,31(8):31-34.
- [2] 王希,张春飞,王晓亮. 城市生活垃圾等离子气化技术研究进展[J]. 现代化工,2012,32(12):20-24.
- [3] Iacobescu R I, Pontikes Y, Koumpouri D, *et al.* Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2013, 44:1-8.
- [4] 田键,贺金,危涛,等. 卡塔尔钢渣水泥性能的研究[J]. 硅酸盐通报,2013,32(4):763-766.
- [5] 严丽君,葛潭潭,张捷宇,等. 钢渣掺入料对矿渣水泥性能的影响[J]. 上海大学学报:自然科学版,2013,19(5):448-453.
- [6] Karim M R, Zain M F M, Jamil M, *et al.* Fabrication of a non-cement binder using slag, palm oil fuel ash and rice husk ash with sodium hydroxide[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 49:894-902.
- [7] 何小明,崔葵馨,卢清华,等. 湘西铅锌、锰选矿尾渣制备水泥熟料及Pb、Zn、Mn赋存状态[J]. 中国水泥,2014,(2):70-72.
- [8] 严丽君,葛潭潭,闰满娟,等. 高炉渣颗粒粒径对矿渣水泥水化的影响[J]. 上海大学学报:自然科学版,2013,19(6):619-622.
- [9] 贺来宾. 100%电石渣代替石灰石生产铁路专用低碱熟料的实践[J]. 烧成技术,2011,(2):47-49.
- [10] 刘琼舞. 用电石渣代替石灰石生产水泥的应用实践[J]. 建材发展导向,2008,(6):78-80.
- [11] 李良,毕金栋,白玉文,等. 电石渣配料的生料与普通生料分解和烧成过程的差异研究[J]. 新世纪水泥导报,2013,(3):18-21.
- [12] 陈财来,李世英. 电石废渣生产绿色低碳水泥[J]. 石河子科技,2013,(3):25-28.
- [13] Matos A M, Sousa-Coutinho J. Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 36:205-215.
- [14] 曾超,甘元初,柯国军,等. 废玻璃粉混凝土力学性能试验研究[J]. 硅酸盐通报,2014,33(2):377-381.
- [15] 王凤池,王志攀,张庆博,等. 玻璃混凝土的抗侵蚀性能[J]. 济南大学学报:自然科学版,2013,27(2):217-220.
- [16] Puertas F, Garcia-Diaz I, Barba A. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2008, 30:798-805.
- [17] 徐志辉,韦江雄,李方贤,等. 利用陶瓷废料制备加气混凝土的研究[J]. 新型建筑材料,2013,(1):48-51.
- [18] 吴本英,周锡武,李思林. 不同掺量废弃陶瓷混凝土的坍落度和强度试验研究[J]. 硅酸盐通报,2014,33(2):382-387.
- [19] 陈华东,李金锋,曹兰英,等. 煤矸石部分替代泥岩配料生产水泥熟料的实践[J]. 水泥工程,2014,(1):31-33.
- [20] 段晓牧,夏军武,杨凤州,等. 煤矸石集料性质对混凝土力学性能影响的试验研究[J]. 工业建筑,2014,44(3):114-118.
- [21] Kara M. Environmental and economic advantages associated with the use of RDF in cement kilns[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 68:21-28.
- [22] Rovira J, Mari M, Nadal M, *et al.* Partial replacement of fossil fuel in a cement plant: Risk assessment for the population living in the neighborhood[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408:5372-5380.
- [23] 柏继松,余春江,李廉明,等. 煤和垃圾衍生燃料循环流化床燃烧的试验研究[J]. 中国电机工程学报,2012,32(14):36-41.
- [24] Wzorek M. Characterisation of the properties of alternative fuels containing sewage sludge[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 104:80-89.
- [25] Rodríguez N H, Martínez-Ramírez S, Blanco-Varela M T, *et al.* The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 52:94-102.
- [26] Ferreiro S, Frías M, Vigil de la Villa R. The influence of thermal activation of art paper sludge on the technical properties of blended Portland cements[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2013, 37:136-142.
- [27] Kim J K, Lee H D. Investigation on the combustion possibility of dry sewage sludge as a pulverized fuel of thermal power plant[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16:510-516.
- [28] Kaddatz K T, Rasul M G, Rahman A. Alternative fuels for use in cement kilns: Process impact modeling[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 56:413-420.
- [29] Pipilikaki P, Katsioti M, Papageorgiou D, *et al.* Use of tire derived fuel in clinker burning[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2005, 27:843-847.
- [30] 王善拔. 欧洲水泥工业用废弃轮胎作替代燃料[J]. 水泥,2007,(10):68-68. ■