

烧结烟气脱硫灰 - 矿渣复合粉 反应性能的研究

孙鹏辉¹, 冯向鹏², 宋存义¹, 廖洪强², 余广炜³, 张作顺¹, 冷廷双²

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 首钢总公司环保产业事业部, 北京 100041; 3. 北京首科兴业工程技术有限公司, 北京 100041)

摘要: 烧结烟气脱硫灰中由于含有大量的亚硫酸钙和游离氧化钙, 在将其直接用于胶凝材料时, 不但延长凝结时间, 降低早期强度, 而且还容易导致水泥硬化体体积膨胀, 恶化硬化体性能。实验研究了脱硫灰不同掺入方式和掺入量, 以及氧化温度对复合粉反应性能的影响。结果表明, 在将脱硫灰经过 550℃ 氧化处理后, 再采用加水预拌的方式, 在脱硫灰掺入量为 5% 时可获得具有较好反应性能的复合粉。

关键词: 烧结烟气脱硫灰; 矿渣; 复合粉; 氧化处理; 综合利用

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2010)05-0013-04

THE REACTION PERFORMANCE STUDY ON COMPOUND POWDER OF SINTER FLUE GAS DESULPHURIZED ASH AND SLAG

SUN Peng-hui¹, FENG Xiang-peng², SONG Cun-yi¹, LIAO Hong-qiang²,
YU Guangwei³, ZHANG Zuo-shun¹, LENG Ting-shuang²

(1. *Civil and Environment Engineering School, University of Science and Technology Beijing; Beijing 100083, China*; 2. *Technical Center of Shougang Environment Protection Industry Department, Beijing 100041, China*; 3. *Beijing SHOUKEXINGYE Engineering Technology CO., LTD, Beijing 100041, China*)

Abstract: Sinter flue gas desulphurization ash contains lots of calcium sulfate and free calcium oxide, when it was directly used in curdle material, its coagulation time is becoming length and early strength was reduced, it also easily leded volume of cement scleroses expand and made scleroses's performance worse. In this study, affect factors of compound powder were discussed, such as the joined method, the joined level and the temperature of oxidation treatment. As the result showed, it can have a good reaction performance which used the method of processing of water with 5% desulphurization slag ash in compound powder after 550℃ oxide treatment.

Keywords: sinter flue gas desulphurization ash; slag; compound powder; oxidation treatment; comprehensive utilization

由于脱硫工艺的不同, 湿法脱硫产物以硫酸

钙(CaSO_4)为主, 而干法脱硫产物则以亚硫酸钙(CaSO_3)为主。目前, 干法脱硫灰未能得到有效利用, 其主要原因^[1-2]: 脱硫灰中的游离 CaO 性质不

稳定,容易造成水泥及混凝土体积膨胀;在将脱硫灰用作水泥辅料时,其中含有的 CaSO_3 将延长水泥凝结时间、降低水泥早期强度。

由于脱硫灰颗粒细小、矿物组成波动范围较大,综合利用难度较大,以往烧结烟气脱硫运营厂家,特别是中小型企业,大都堆存处置,或付费外排,这不但恶化了生产环境,而且还为企业带来了经济负担^[3-4]。随着资源短缺、环境恶化的日益严重,开展脱硫灰的综合利用研究已势在必行。

烧结烟气脱硫灰以 CaSO_3 、 CaO 为主,同时含有部分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 。由于其主要组成与水泥混合材类似,并且在脱硫灰进行预处理后,将含有大量的对混合材反应性能具有正效应的物质组成(CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)。因此,在脱硫灰进行预处理后,将其用于矿渣水泥制备,将有望解决脱硫灰大量堆存带来的问题。

表1 水泥的性能

比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	安定性	标准稠度用水量/%	凝结时间/min		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
			初凝	终凝	7d	28d	7d	28d
365	合格	27.9	125	235	8.6	9.8	44.7	58.7

表2 主要原材料化学组成

原料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3	MgO	Fe_2O_3	CaSO_3	f-CaO	%
水泥	20.67	6.55	64.80	1.95	1.96	2.9	-	-	
脱硫灰	6.49	4.75	36.7	19.58	5.52	6.41	8.9	2.4	
矿渣	32.55	15.90	36.84		9.12	1.66	-	-	

1.2 实验方法

将脱硫灰按比例掺入矿渣中,掺入方式分别为干拌法和加水预拌法。

干拌法:将按不同比例配合的脱硫灰和矿渣在干态下混合均匀,在球磨机中粉磨至比表面积为 $400 \text{ m}^2/\text{kg}$,将复合粉与水泥按 1:1 的比例混合均匀后进行胶砂试验。

加水预拌法:将按不同设计配比的脱硫灰和矿渣在干态下混合均匀,再加占混合物总量为 15% 水,搅拌均匀后在 80°C 中烘干,其他步骤同干拌法。

水泥胶砂强度试验按 GB/T17671-1999 水泥胶砂强度检验方法进行。比表面积按 GB/T8074-1987《水泥比表面积测定方法》(勃氏法)进行测定。安定性按 GB/T1346-2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测定。

2 实验及结果分析

2.1 掺入方式和掺入量对复合粉性能的影响

脱硫灰掺入矿渣水泥中的比例分别为 0、1%、

1 实验原料和方法

1.1 实验原料

实验所用水泥为拉法基水泥,其物理性能如表 1 所示。脱硫灰来自首钢矿业公司烧结厂,脱硫粉末产物真密度 $2.3 \sim 2.6 \text{ t/m}^3$,含水量 $0.02\% \sim 0.36\%$,容积密度为 $0.6 \sim 1.1 \text{ t/m}^3$,加水压实密度为 1.4 t/m^3 。矿渣为首钢总公司生产的粒化高炉水渣,各原料的化学组成见表 2,由表 2 可知脱硫灰以氧化钙为主,且含有较高的亚硫酸钙,属于高钙高硫型产物,同时还含有部分未反应的 f-CaO。该矿渣质量指标为:水硬性系数 $b=1.90 > 1.0$,质量系数 $K=1.90 > 1.6$,碱性系数 $M_o=0.876 < 1$,由上述指标可知该矿渣为酸性矿渣, SiO_2 较多,活性良好。将矿渣经烘干、粉磨至比表面积为 $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ 备用。

3%、5%、8%,物料配比见表 3;掺入方式分别为干拌法和加水预拌法。

表3 物料配比

编号	掺入方法	水泥/%	复合粉/%	
			脱硫灰	矿渣
SA ₀	-	50	0	50
SA ₁	干拌法	50	1	49
SA ₂	加水预拌法	50	1	49
SA ₃	干拌法	50	3	47
SA ₄	加水预拌法	50	3	47
SA ₅	干拌法	50	5	45
SA ₆	加水预拌法	50	5	45
SA ₇	干拌法	50	8	42
SA ₈	加水预拌法	50	8	42

表 4 为脱硫灰的不同掺入方式和掺入量对复合粉性能影响结果。

表4 不同掺量和掺入方式的复合粉性能

编号	安定性	抗折/MPa			抗压/MPa		
		3d	7d	28d	3d	7d	28d
SA ₀	合格	5.5	7.8	10.3	26.5	43.5	60.4
SA ₁	合格	4.7	7.2	9.6	21.8	35.5	57.7
SA ₂	合格	4.8	7.6	10.0	23.5	38.2	59.1
SA ₃	合格	4.9	7.4	9.7	24.8	39.0	57.5
SA ₄	合格	5.2	7.7	10.3	26.4	41.1	58.8
SA ₅	合格	5.6	7.9	9.7	28.6	41.7	58.1
SA ₆	合格	5.8	8.0	10.1	27.7	43.8	59.46
SA ₇	合格	4.3	6.8	8.3	20.8	37.2	53.8
SA ₈	合格	4.6	7.0	9.1	23.8	39.1	56.4

由表 4 可知,掺入方式对复合粉反应性能具有显著影响,在同等条件下,加水预拌法所得复合粉反应性能要优于干拌法。相对于干拌法而言,在对脱硫灰与矿渣加水预拌过程中,由于脱硫灰与水充分接触,可使其中含有的游离 CaO 与水发生反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,预先消除或降低了复合粉中的游离 CaO 含量,增加了复合粉的稳定性;另一方面所生成的氢氧化钙碱性条件,以及脱硫灰中硫酸钙等均对矿渣起到一定程度的激发作用,从而改善了复合粉的反应性能。

图 1 为加水预拌法下脱硫灰掺入量对复合粉强度的影响。

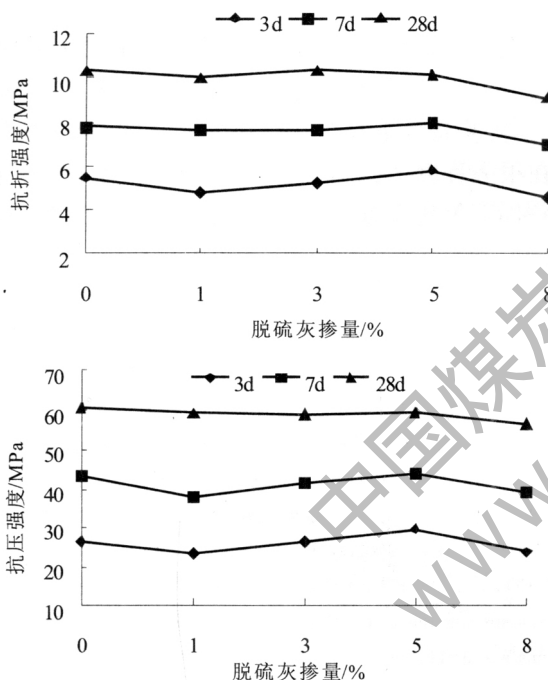


图 1 复合粉的抗折抗压强度

由图 1 可知,在加水预拌条件下,随着脱硫灰掺量的增加,复合粉的早期强度呈现出先降低再升高然后再降低的趋势,到 28d 时,当脱硫灰掺量少于 5% 时,强度基本和空白样保持水平,超过此掺入量后,强度便开始下降。其中,在脱硫灰掺入量为 3%~5% 时,复合粉各龄期均具有较好的性能指标,基本和空白样保持水平。从试验的结果来看,脱硫灰与矿渣相互之间可能存在一定的协调作用,本体系在脱硫灰掺入量为 5% 时,具有最佳的协同作用或“超叠加效应^[5]”。

2.2 氧化处理对复合粉反应性能的影响

为了进一步研究复合粉的性能,我们将脱硫

灰进行了高温氧化处理,具体操作如下:将 500 g 脱硫灰装入马弗炉内,在不同温度下引入空气进行恒温氧化处理,氧化时间为 20 min。

然后将经过氧化处理的脱硫灰采用加水预拌法掺入矿渣中,脱硫灰掺入量为 5%,再经过烘干、粉磨后,进行胶砂试验。实验方案如表 5。

表 5 不同氧化温度的实验方案

编号	氧化温度/°C	水泥/%	复合粉/%	
			脱硫灰	矿渣
T1	350	50	5	45
T2	450	50	5	45
T3	550	50	5	45
T4	650	50	5	45

表 6 为经不同氧化温度处理后的脱硫灰对复合粉性能影响的实验结果。

表 6 不同温度处理后的复合粉性能

编号	安定性	抗折/MPa			抗压/MPa		
		3d	7d	28d	3d	7d	28d
T1	合格	5.7	7.9	9.7	28.8	41.8	58.2
T2	合格	5.8	7.9	9.8	29.1	42.3	58.4
T3	合格	6.1	8.1	10.2	30.5	43.9	62.2
T4	合格	6.2	8.1	10.3	30.6	44.3	62.6

由表 6 可知,氧化温度对复合粉反应性能具有显著影响。在实验温度下,随着氧化温度的升高,复合粉反应性能增加,抗压强度最大增幅将近 4MPa,在氧化温度达到 550°C 后,各强度增幅趋于平缓。

郭斌对半干法烧结烟气脱硫灰中亚硫酸钙进行了氧化试验研究,认为温度是影响脱硫灰中 CaSO_3 氧化的最主要因素,随温度的升高 CaSO_3 氧化率逐渐增大,在 100°C~350°C 时 CaSO_3 氧化率随温度的升高逐渐增大,350°C~500°C 时随温度的升高氧化率急剧增大,并通过脱硫灰的 TG-DTA 的曲线得出一致的结论^[6]。在温度为 450°C~550°C 时,水泥强度大幅增加,过后其强度增加缓慢。

图 2 是经 550°C 氧化后脱硫灰矿渣复合粉的净浆 SEM 图。从图 2(a)中可以看出,水化 3 d 后,随着水泥熟料的水化,矿渣大量解体,有较多的胶凝物质产生,且胶凝材料的密实度较好,水化产物间的连接较紧密,仍存在一定空隙率,晶体形态也尚未发育完全,未水化的矿渣颗粒被紧密地埋嵌在水化产物中,结构也不够平整;图 2(b)是水化 7 d 后 SEM 图,可以看出颗粒物基本水化完毕,无

明显的颗粒形状存在,针状的钙矾石大量形成,凝胶材料更加密实;图2(c)是水化28d的样品,从图中可看到大量的片状钙矾石和C-S-H凝胶,它们之间相互交叉,结构更加紧凑密实。越到后期矿

渣中的玻璃体结构解体,Si-O键、Al-O键等被打破,激发了水泥浆体的活性,后期强度提高较明显。

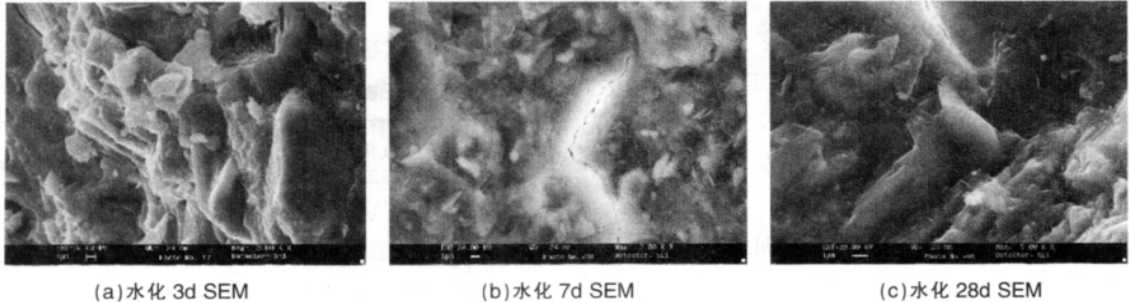


图2

脱硫灰在经550℃氧化处理后,其中的亚硫酸钙转变为了硫酸钙。在水泥中含有适量的硫酸钙,可在水化早期,通过硫酸钙与水泥中铝酸钙发生水化反应,形成大量针状的钙矾石,由于大量形成的钙矾石的相互交织,促进了水泥早期强度的显著提高,同时也利于水泥后期强度的持续增长。若水泥中硫酸钙含量较高,在水泥水化早期,由于生成了大量的针柱状钙矾石,这些新生成的水化产物覆盖在未反应的水泥颗粒表面,封闭水泥组分表面,阻止水分子的扩散,从而延缓了水泥颗粒特别是铝酸钙的继续水化,延长了水泥浆体形成凝固结构所需的时间,恶化了水泥反应性能。而在水泥硫酸钙含量较低时,水泥中的铝酸钙将反应形成片状的单硫型水化硫铝酸钙、水化铝酸钙等^[7],这不利于水泥强度的改善。

由于温度越高对能耗的要求就越高,在实际应用时,可根据脱硫灰的不同用途确定其氧化条件,本试验选用氧化处理温度为550℃。

3 结论

该实验以脱硫灰为主要对象,研究了不同掺入量、掺入方式,以及氧化温度对脱硫灰-矿渣复合粉反应性能的影响,结果表明采用加水预拌法

处理后的复合粉反应性能明显优于采用干拌法所得复合粉反应性能。在脱硫灰掺入量为3%~5%时,本实验条件下复合粉反应性能最佳。氧化处理可在很大程度上,显著改善复合粉反应性能,本实验条件下氧化温度应以550℃,氧化时间为20min为宜。

参考文献

- [1] 苏达根,陈康,韩潇等.脱硫灰水泥工业中的应用[J].矿产综合利用,2006(5):39~42.
- [2] 刘孟贺.LIFAC干法脱硫灰的性能及其在水泥中的应用研究.[学位论文]:西安建筑科技大学,2008.06:14~15.
- [3] 王宏,钱枫,张漆芳.喷钙脱硫灰在高温条件下的稳定性研究[J].环境污染与防治,2002(2):87~59.
- [4] X.C.Qiao,C.S.Poon,C.Cheeseman.Use of flue gas desulphurization (FGD)waste and rejected fly ash in waste stabilization/solidification systems.Waste Management,2006,26(2),141~149.
- [5] 黄平,李仕莲.喷雾脱硫灰的理化特性[J].电力环境保护,1991,7(3),6~9.
- [6] 郭斌,卞京凤,任爱玲.半干法烧结烟气脱硫灰中亚硫酸钙氧化研究[J].环境污染与防治,2009.09,第31卷第7期.
- [7] Jerry M.Bigham,David A.Kost,Richard C.Stehouwer,etc.Mineralogical and engineering characteristics of dry flue gas desulfurization products[J].Fuel,2005,84,(14~15),1839~1848.