



格盟国际能源有限公司

GEMENG INTERNATIONAL ENERGY CO.,LTD.

循环流化床固硫灰渣研究应用情况

山西平朔煤矸石发电有限责任公司

武建芳

2013年11月29日



主要内容

- 概述
- 固硫灰渣的性质
- 固硫灰渣研究应用现状
- 结语



1 概述

- 固硫灰渣指循环流化床锅炉中含硫煤与石灰石等在900°C左右燃烧固硫产生的固体废弃物
- 一台装机总量为300MW的循环流化床锅炉每年产生的灰渣量大约为70万吨，而随着环保压力的增大，固硫灰渣量将进一步增大
- 循环流化床燃烧技术固有的特点，造成固硫灰渣在很多方面不同于煤粉炉粉煤灰



2 固硫灰渣的性质

2.1 物理性质

- 固硫灰一般呈现不同程度的红色，可能由于 Fe_2O_3 存在量不同造成的
- 固硫灰比表面积较大，但表面存在疏松多孔的结构，故其标准稠度用水量大
- 固硫灰的粒径分布多在 $10\text{-}50\mu\text{m}$ 之间，而固硫渣的颗粒则较大



2.2 化学性质

- 固硫灰的化学性质在很大程度上受运行工况影响，尤其是受燃烧用煤的化学性质和脱硫剂掺量的影响
- 固硫灰的成分以 Al_2O_3 和 SiO_2 为主，但 CaO 和 SO_3 的含量相比煤粉炉粉煤灰大得多，烧失量大
- 固硫灰主要的矿物组成是 α -石英、II型硬石膏、氧化钙、未分解的石灰石、钙矾石以及赤铁矿等

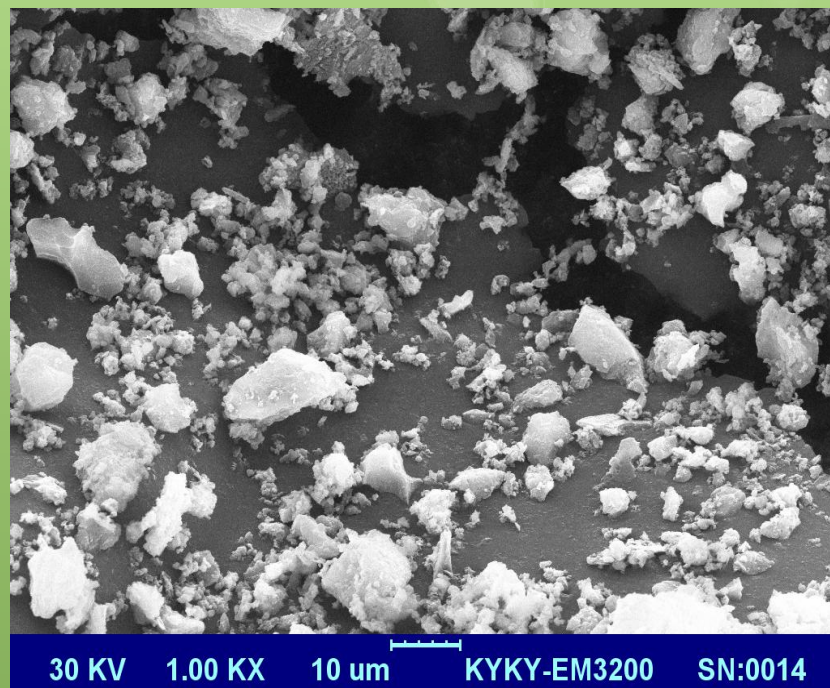
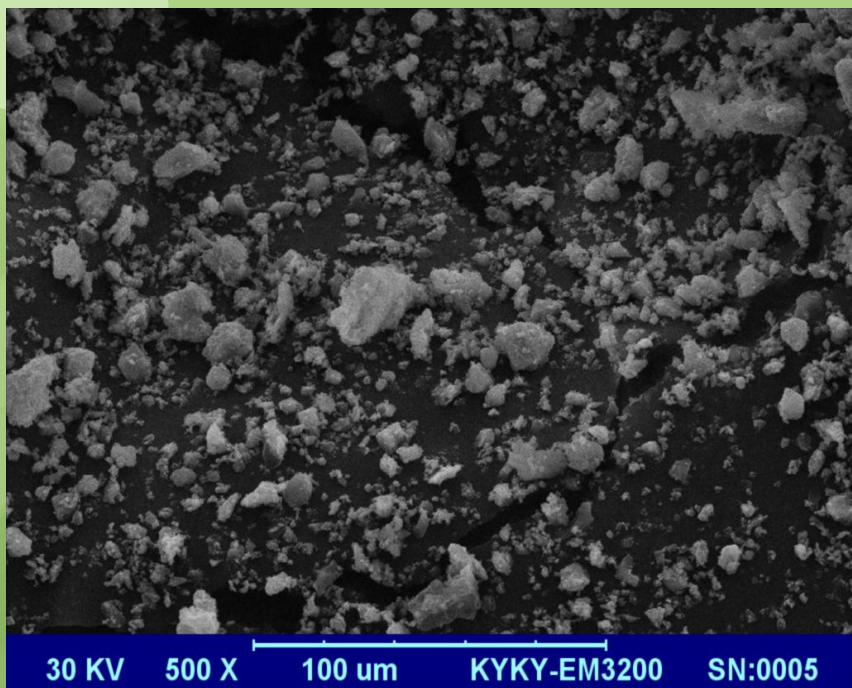


2.3 特性

- 固硫灰渣中含有较高的CaO和SO₃，具有一定的火山灰活性和较高的自身水硬性
- 固硫灰的火山灰活性明显高于粉煤灰的，但产生的膨胀也相对更高
- 由于流化床锅炉的燃烧温度低，其直接应用于混凝土中时会引起混凝土体积严重膨胀



2.4 结构



固硫灰颗粒表面疏松多孔，主要由形状不规则的球形颗粒组成，表面具有深入颗粒内部的裂纹



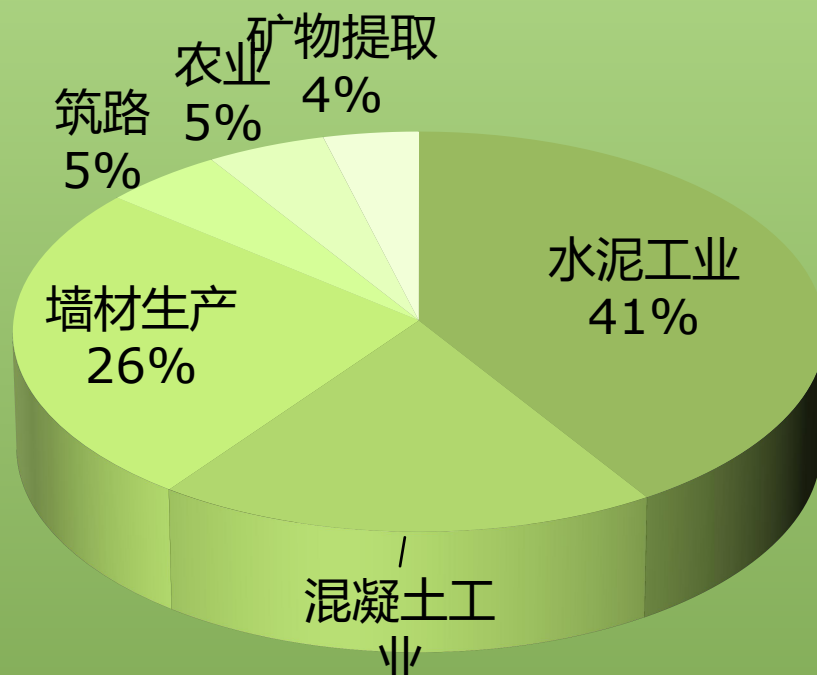
3 固硫灰渣研究应用现状

3.1 国外研究应用现状

- 国外产生的固硫灰渣中CaO和SO₃的含量较高，主要研究灰渣的水化特性
- 预水化处理后用作水泥混合材、混凝土掺合料
- 用作矿井填埋、无水泥混凝土、地质聚合物等



3.2 国内研究应用现状



2011年粉煤灰主要应用领域及占比

建材行业是当前粉煤灰最主要的应用领域。

由上表可以看出，建材行业的粉煤灰利用量占粉煤灰利用总量的86%。



3.2 国内研究应用现状

- 我国固硫灰渣目前主要以堆放为主，还没有专门机构对固硫灰进行系统调查和分类统计，因此也没有相关标准对其应用进行规范
- 蒸压养护对固硫灰渣的膨胀有显著的抑制作用，蒸压养护后固硫灰渣中无二水石膏、钙矾石生成，在钙组分充足时生成了托贝莫来石，同时固硫灰渣的水化产物更加丰富、结晶更加完善，从而强度更高



3.2 国内研究应用现状

- 固硫灰渣作为水泥混合材，会降低水泥砂浆的早期强度，但其中所含的无水硫酸钙可代替二水石膏，在水泥中起缓凝作用，水泥的凝结时间正常，水泥的安定性合格，符合国标要求
- 固硫灰渣可以应用于干粉砂浆中，但掺量较小
- 固硫灰制备泡沫混凝土、地聚物等。
- 矿山和矿井处理、交通工程、城市环境治理以及农业等方面，另外还可以提取钒、碳粒、氧化铁、氧化铝，分选空心微珠，利用其膨胀性能制作膨胀剂和膨胀水泥或混凝土等

3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用





3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用

- 固硫灰渣用作水泥混合材，生产粉煤灰32.5水泥、粉煤灰42.5水泥
- 固硫灰渣生产泡沫混凝土、干混砂浆
- 固硫灰渣改性处理，高附加值利用：超细固硫灰及其衍生产品



3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用

超细固硫灰优势

- 固硫灰变细，其需水量明显变小，表观密度略有增大；
- 可以降低固硫灰水泥净浆的总膨胀能，并能将膨胀能提前释放；
- 可以加快熟料颗粒的水化速度，还可以提前破坏固硫灰密实的球形外壳，加快固硫灰的火山灰反应，从而提高水泥早期强度



3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用

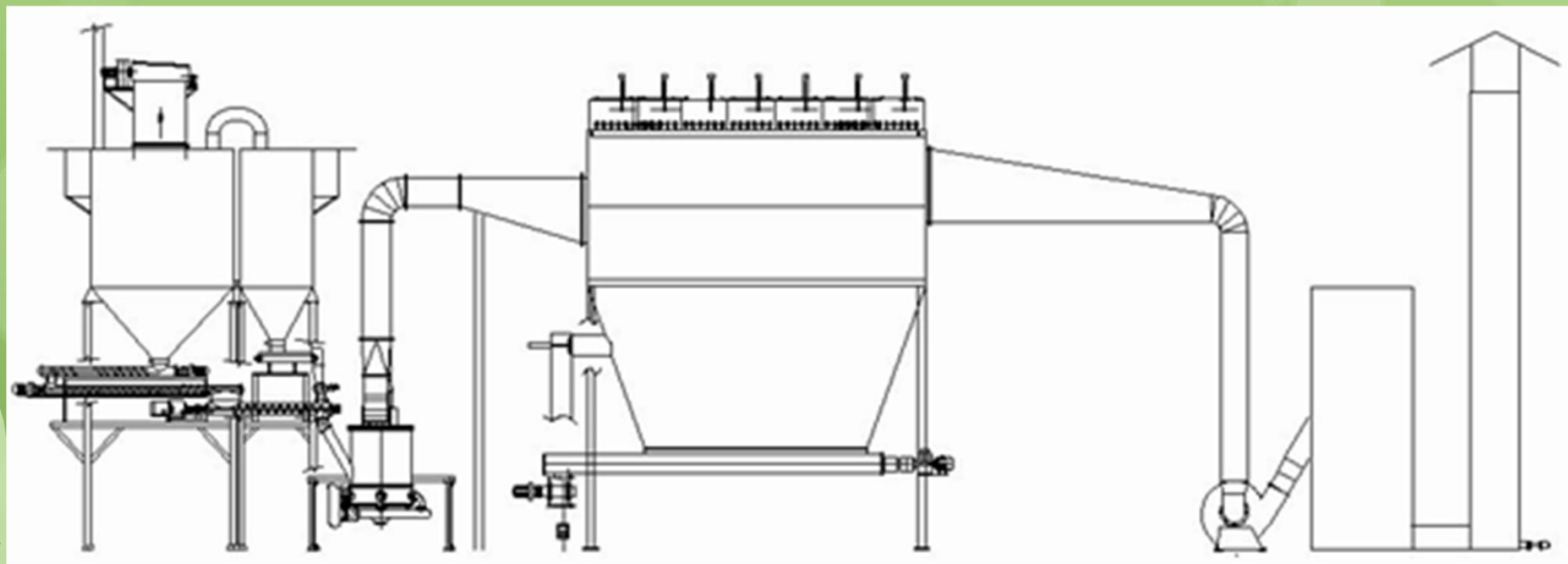
超细固硫灰制备方法

- 干式粉碎法与湿式粉碎法
- 粉碎设备包括机械粉碎机、液流粉碎机、气流粉碎机等
- 机械粉碎机在粉碎超细粉体时存在着效率低、能耗高，易引入杂质等问题；液流粉碎机则存在着产品需要烘干处理，增加能耗等问题；气流粉碎机是目前公认的能有效地获得最小微粒的机械粉碎方法之一



3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用

超细固硫灰制备方法



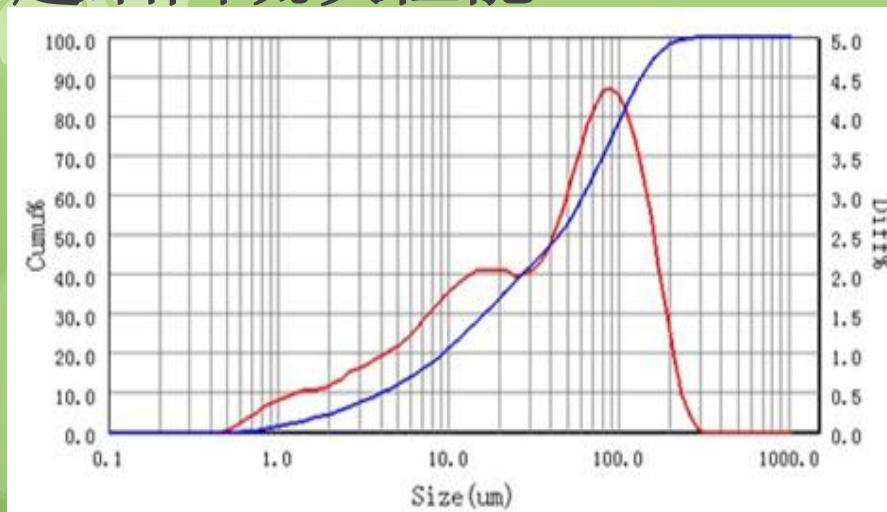


3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用 超细固硫灰制备方法

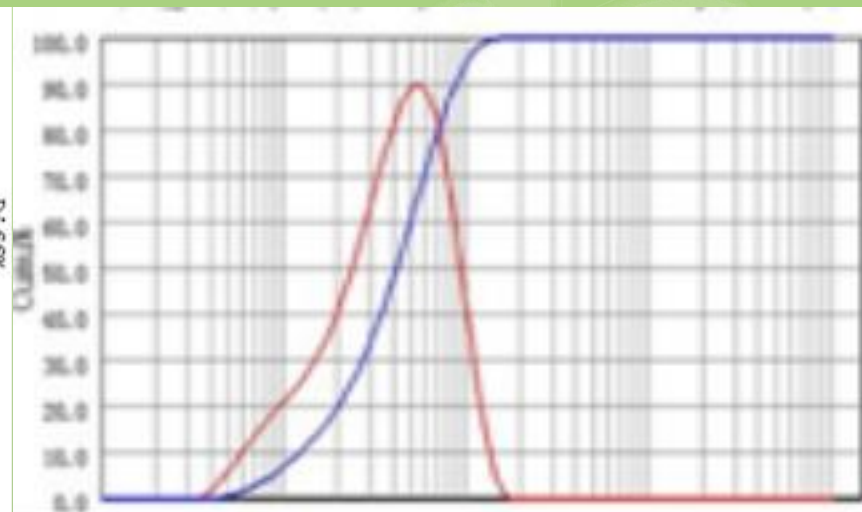




3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用 超细固硫灰性能



固硫灰原灰
D50=44.30μm, 比表面积=452m²/kg



超细固硫(汽流磨工艺)
D50=8.46μm
比表面积=780m²/kg



超细固硫(球磨工艺)
D50=8.94μm
比表面积=680m²/kg



3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用

超细固硫灰性能

编号	需水量 比%	强 度 (MPa)				活 性 指 数				比表面积 /m ² /kg	D ₅₀ /μm	含水率 /%	备注
		7 天		28 天		7 天		28 天					
		抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压				
基准 样	—	6.5	39.0	8.9	50.5	—	—	—	—	—	—	—	
#1	116	5.9	29.9	7.4	45.2	—	77	—	90	488	44.3	0.1	原灰
#2	104	5.8	30.3	7.8	46.8	—	78	—	93	680	8.9	0.1	球磨
#3	96	6.2	34.7	9.1	51.5	—	89	—	102	789	8.4	0.1	汽流 磨
#4	94	6.0	37.4	9.1	52.0	—	96	—	103	850	4.2	0.9	汽流 磨

GB/T18736-2002 《高强高性能混凝土用矿物外加剂》中对I级磨细粉煤灰需水量比的要求为不高于95%，7d、28d活性指数要求分别不低于80%、90%，比表面积不低于600m²/kg



3.3 山西平朔煤矸石发电有限责任公司固硫灰渣利用 超细固硫灰应用

- 混凝土用外加剂，即掺合料
- 与其他工业固废如炉渣、石屑、脱硫石膏等复配，生产性能更优的多元体系混凝土用掺合料，等量替代水泥生产不同标号的混凝土，可显著降低混凝土的生产成本，保证混凝土强度的前提下，可有效改善其施工性能。
- 目前，我公司主要有三种超细固硫灰相关产品，用作混凝土掺合料，并通过了新产品鉴定。



4 结语

- 建筑材料领域是“消化”固硫灰渣的大户，尤其是在水泥混凝土中的应用将是固硫灰渣应用的发展方向
- 由于固硫灰渣的特性决定了其直接大量利用受限，故需将其改性处理后再加以大量利用
- 固硫灰超细化是一个有效的改性处理手段
- 超细固硫灰的应用空间有待进一步拓展



格盟国际能源有限公司
GEMENG INTERNATIONAL ENERGY CO.,LTD.

谢谢大家!