

煅烧过程中水泥原料含硫物质的转化形式

嵇 鹰^{1,2}, 周 蕊¹, 徐德龙¹, 杨 康¹

(1 西安建筑科技大学材料科学与工程学院; 2 西部建筑科技国家重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 以水泥生料、粘土、石膏和氧化钙为原料, 配制不同含硫量的生料经高温煅烧制备出水泥熟料。采用 XRD 衍射仪、SEM 扫描电镜及热重—红外联用仪研究该生料在制备水泥熟料过程中含硫物质的转化形式。实验结果表明: 随着温度升高到 800 °C 以上时, 生料中的 CaCO_3 开始分解, 分解产物 CaO 与 SO_2 反应生成 CaSO_4 。在温度超过 1 380 °C 时, 开始释放出 SO_2 , 在 1 420 °C 时 SO_2 释放量达到最大。对烧成熟料的检测说明原、燃料中的硫应是以硫化物形式被固熔到熟料液相中。

关键词: 水泥熟料; 含硫量; 固硫效果; 热重—红外联用仪

中图分类号: TQ172.4

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2011)02-0231-06

在硅酸盐水泥生产中, 熟料中的 SO_3 主要由原料及燃料煤带入。原料中适量 SO_3 的存在对降低熟料的煅烧温度, 增加液相量, 降低液相粘度, 促进 C_3S 矿物的形成及提高水泥强度等有显著作用^[1-2]。水泥生产以石灰石为主要原料, 石灰石(包括其分解的二氧化碳)是目前采用的主要脱硫剂。因此水泥工业烟气脱硫有其先天优势, 燃料燃烧过程中产生的二氧化硫在同一过程中又被生料粉吸收并经煅烧而以硫酸钙(CaSO_4)、硫酸盐(R_2SO_4)的形式固化在水泥熟料中。但固硫产物 CaSO_4 将与其他原料一起进入回转窑内经历 1 450 °C 的高温煅烧, CaSO_4 的高温分解将导致水泥生料的固硫效率大幅下降。所以形成高温稳定的固硫物相是实现提高水泥窑中固硫效率的关键^[3]。已有研究表明 CaSO_4 在高温下可与 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 等氧化物反应生成耐高温的复合矿物^[4-5]。

在现有的水泥新型干法生产线中有两种烧成系统, 一种是普通型预热预分解系统, 一种是高固气比预热预分解系统^[6]。在生产中发现, 高固气比预热预分解系统的硫捕集效率远大于普通型预热器系统。高固气比过程生产的熟料中硫含量比普通熟料高 80%。高固气比生产线废气中的 SO_2 含量减少一半以上^[7]。根据生产实际情况, 原燃、料中的硫是在预热预分解系统中被生料捕集, 然后送入到回转窑中煅烧。未挥发的硫经高温煅烧后固化在熟料中, 挥发的出去的硫在预热器中再次捕集。高固气比预热器捕集能力远高于普通型预热预分解系统。

作者设计了多种配料方案, 试验不同含硫量的水泥生料在窑中的烧成情况, 测定水泥熟料的固硫效果以及熟料中固硫产物的存在形式, 证明高固气比预热预分解系统确实有捕集烟气中硫分的优越性。

1 实验过程

1.1 实验原料

实验用的主要原料有尧柏水泥厂生料、粘土、石膏和氧化钙(分析纯)。加入石膏的目的是为了引入硫。由于加入石膏后原生料的三率值不能满足水泥熟料的要求, 因此再加入粘土和氧化钙来调整三率值。原料的化学成分见表 1。

1.2 实验方法

根据水泥率值合理范围, 通过配料计算设计四种配料方案, 见表 2。实验中分别采用了 XZWL-13-8Y 型中温炉、XCSL-16-ZY 型高温马弗炉煅烧原料。一般水泥厂水泥熟料含硫量不超过 2%, 为了拓宽

收稿日期: 2010-03-19 修改稿日期: 2011-03-12

基金项目: 陕西省科技工业攻关资助项目(2010K07-02)

作者简介: 嵇 鹰(1966-), 男, 江苏镇江人, 副教授, 主要研究方向为高固气比预热与分解技术及节能减排。

表 1 原料的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of the raw materials / %

Raw materials	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Raw meal	43.19	13.62	3.13	2.40	1.00	0.2	0.13	0.20
Clay	9.94	54.60	12.21	4.28	2.54	0	0	0.42
Gypsum	37.72	5.80	1.98	0.71	2.70	0.04	0.55	43.41
CaO(pure)	100	0	0	0	0	0	0	0

实验范围,适当地扩大了硫引入量.在配制的试验生料中加入 2%~8%石膏.按照配料方案将水泥生料、粉煤灰和石膏混合均匀配制试验生料.采用热重—红外联用仪来检测含有四种配比生料中硫的释放情况.根据本研究的计划,按照国家标准《水泥生料易烧性试验方法》将四个试验样品煅烧成熟料,然后测定熟料中的硫含量.采用日本理学的 D/MAX-B 转靶 X 射线衍射仪(XRD)测定熟料的矿物组成;采用 QUANTA200 电子扫描显微镜(SEM)观察熟料微观形貌,电子能谱分析(EDS)分析熟料的元素组成.

表 2 原料配比

Tab. 2 Mix proportion of the raw materials / %

N O	水泥生料	粘土	石膏	CaO(分析纯)
1	86.25	3.83	4.76	5.16
2	81.94	3.45	9.34	5.27
3	77.03	3.46	13.87	5.64
4	72.35	3.32	18.45	5.88

2 实验结果与分析

2.1 热重-红外联用仪测试结果

四种水泥生料试样煅烧气体吸收红外光谱图的试验结果出现了三个煅烧阶段气体产物吸收谱线,且三个阶段气体产物的红外吸收峰峰位接近,说明气体产物成分相同.但三个阶段的气体吸收峰强度有变化,证明随水泥生料中含硫量不同.气体产物释放量有变化.取四种试样煅烧时气体释放速率的时间积分获得可每单位质量试样释放气体的总量,如图 1 即是反应产生气体进行积分得到气体总积分流量随温度变化图.

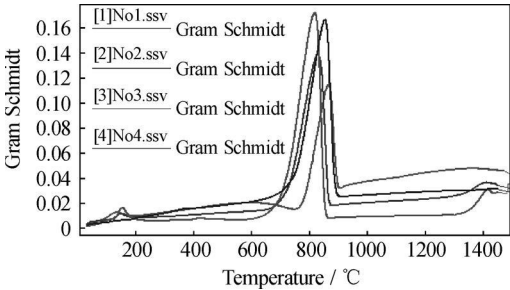


图 1 四种试样煅烧产生气体随温度的变化
Fig. 1 Gas releasing with temperature

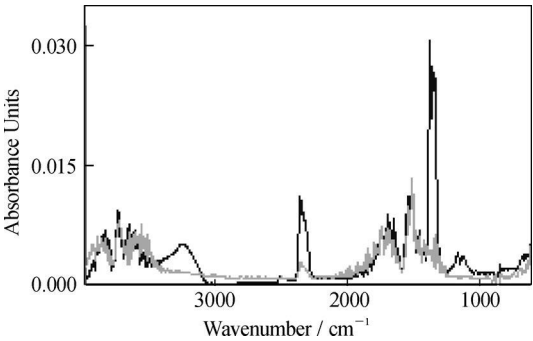


图 2 4 号试样第三峰气体释放红外光谱图
Fig. 2 Infrared releasing spectrum for sample 4

由图 1 分析可知,第一峰表示试样吸附水受热蒸发.第二峰是试样中碳酸钙分解产生 CO₂ 造成的,其峰值出现在 800℃.当温度升到 1 380℃时开始释放 SO₂,在 1 420℃时释放量达到最大值,其中 NO₄ 样品释放的 SO₂ 气体产物最多,因此在图 1 中 1 400℃轴线上出现了较明显的第三峰.为定性分析气体产物的组成,以红外吸收光谱仪采集的数据以第 4 个试样为例解出第三峰气体产物释放流量最大点的红外光谱,如图 2.

第三步反应产物除微量 CO₂ 与水蒸气外,在波数为 1 340 cm⁻¹ 及 1 170 cm⁻¹ 处出现 SO₂ 中的反对称伸缩振动及对称伸缩振动的吸收谱线,其强度大于 CO₂ 的强吸收峰,指示大量 SO₂ 的生成.

在 35~1 450℃范围内采用 DSC-TGA-DTG-FTIR 联用仪综合分析了四种试样的煅烧过程,可以断定石灰石作为固硫剂其固硫程度的最主要影响因素是在回转窑煅烧中.回转窑高温段会释放大

SO₂, 降低了固硫剂的固硫效率. 将煅烧产物释放 SO₂ 积分流量图, 研究比较了四种配比水泥生料在高温煅烧时 SO₂ 情况, 如图 3 所示

比较图 3 中四条曲线可知随着试样中硫含量的增多, 在 35 ~ 1 450 °C 范围内每单位质量试样释放出的 SO₂ 越多. 4 号试样硫含量最高, 在红外分析曲线图中的 SO₂ 峰值最高; 而且试样中硫含量越低, SO₂ 释放温度越高, 释放过程越长, 释放量越少, 1 号试样硫含量最低, SO₂ 释放最少.

2.2 烧成熟料分析

利用化学分析方法测定了四种试样烧成的水泥熟料的化学组成, 见表 3. 表 3 中四种烧成的水泥熟料化学组分有 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、SO₃ 和 f-CaO. f-CaO 含量符合水泥熟料标准, f-CaO 随熟料中 SO₃ 含量增加而增加, 这与已有研究结果相符^[4]. 硫含量随着配料中石膏掺入量的增加而增加. 图 4 是不同石膏掺入量 1 450 °C 水泥熟料的 XRD 图谱.

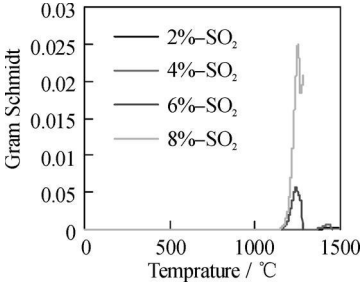
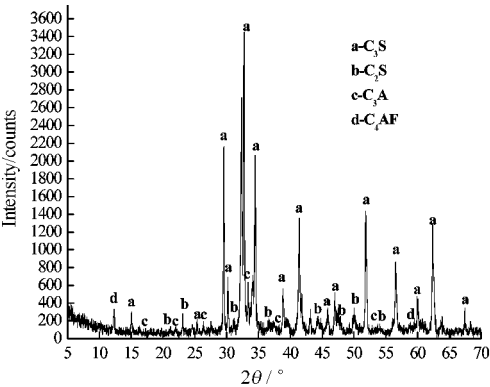


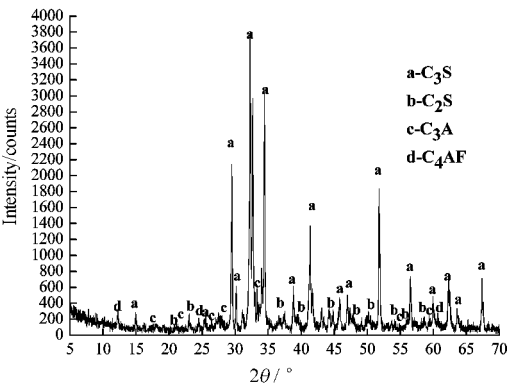
图 3 四种水泥生料释放 SO₂ 气体比较图

Fig. 3 Amounts of released SO₂ at high temperature with the sulphur contents

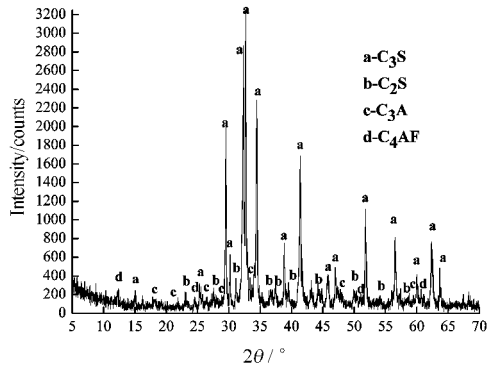
表 3 水泥熟料化学成分							
Tab. 3 Chemical composition of the cement clinker							
NO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	f-CaO
1	63. 43	21. 14	5. 30	3. 16	2. 24	1. 15	1. 33
2	63. 73	20. 76	4. 99	3. 02	2. 23	2. 30	1. 34
3	62. 16	20. 48	5. 01	3. 24	2. 13	3. 23	1. 89
4	61. 02	20. 69	4. 84	3. 20	2. 18	3. 81	2. 36



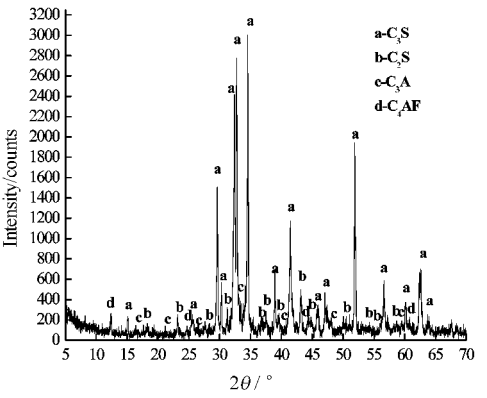
(a) NO.1 煅烧 1 450 °C



(b) NO.4 煅烧 1 450 °C



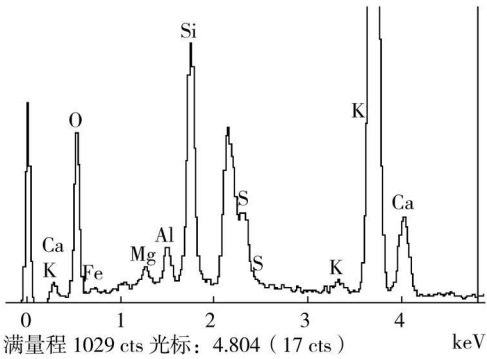
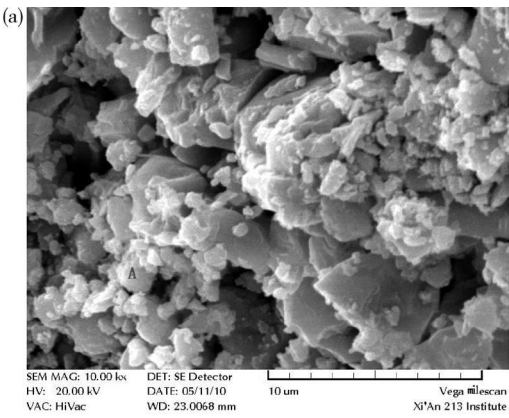
(c) NO.2 水泥熟料 XRD 分析



(d) NO.3 水泥熟料 XRD 分析

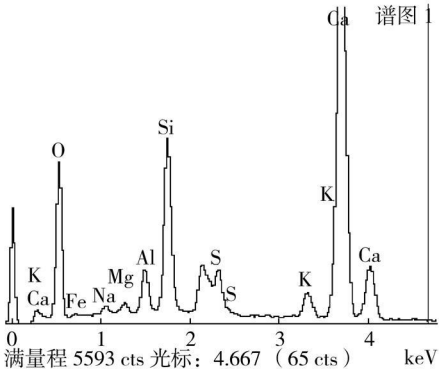
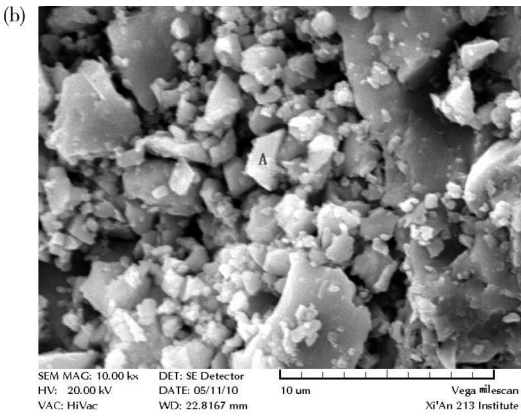
图 4 不同石膏掺入量 1 450 °C 温度下水泥熟料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectrum of the cement raw meal with different gypsum addition



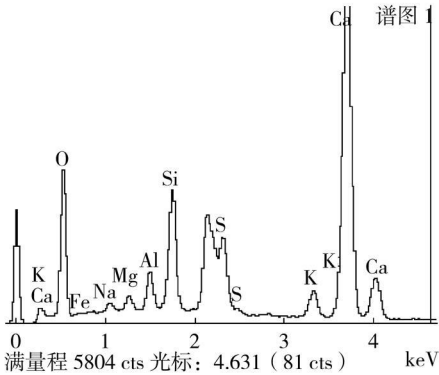
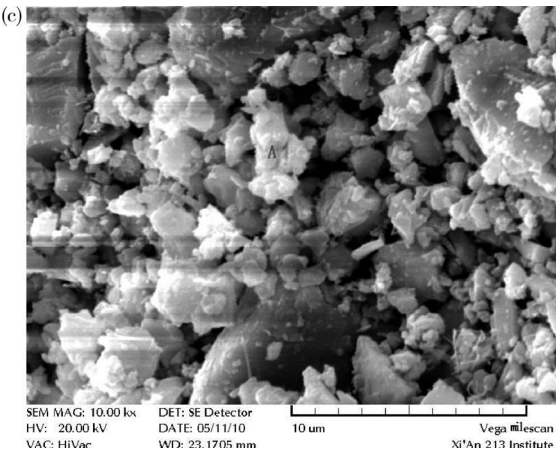
Element	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
A 点	44.34	0.42	2.07	9.79	1.12	0.57	40.31	1.37

NO.1 煅烧 1 450℃



谱图	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
A 点	48.44	0.55	0.62	2.07	8.48	1.59	1.69	34.65	1.91

NO.2 煅烧 1 450℃



谱图	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
A 点	50.72	0.87	0.94	2.21	6.84	3.15	2.17	32.52	0.58

NO.3 煅烧 1 450℃

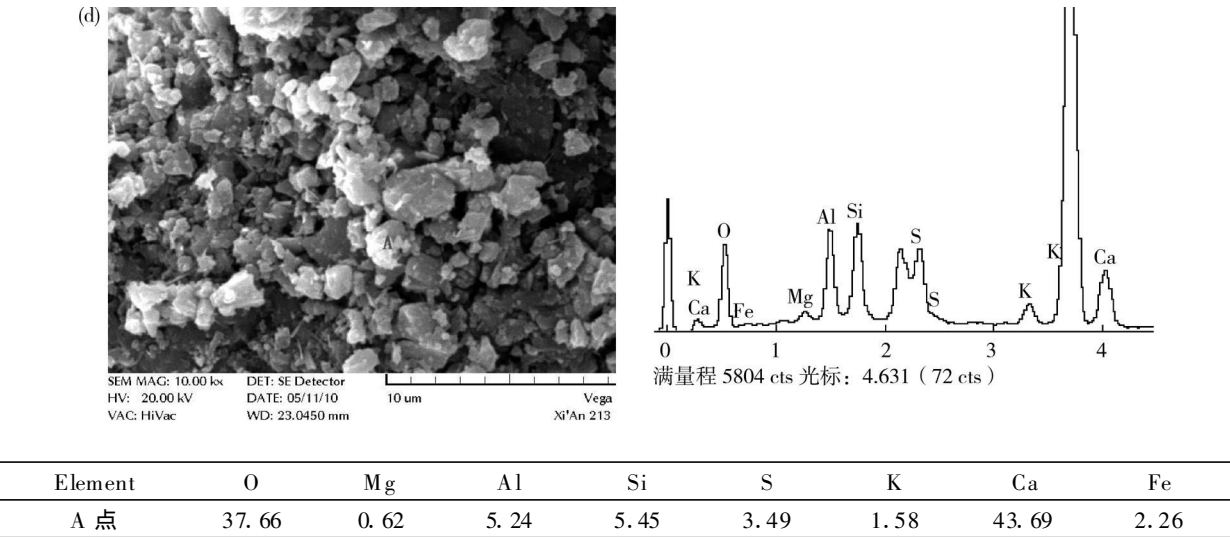


图 5 不同石膏掺入量 1 450℃煅烧水泥熟料 SEM-EDS 分析
Fig. 5 SEM-EDS analyses of the cement raw meal with different gypsum addition

图 4 是不同硫含量水泥经 1 450℃烧成的熟料的 XRD 分析. 由图可见, 1 450℃时水泥熟料中的主要矿物以 C₃S 和 C₂S 为主, 其次是 C₃A 和 C₄AF. 衍射峰最强的为 C₃S, 其次为 C₂S, 其中未发现含硫矿物衍射峰. 资料表明, 硫在高温下主要是以耐高温物相 C₄A₃S 的形式存在, C₄A₃S 的形成量在 1 250℃左右达到最大, 但温度继续升高到 1 350℃时, 又会发生分解^[8-9]. 因此在 1 450℃的高温下熟料中的含硫矿物发生分解, 在 XRD 分析图中没有观察到含硫矿物的峰值. 但是熟料的化学全分析表明熟料中含有硫, 而且熟料中硫的残留量随着初始的硫含量的加大而增大, 如表 3 所示. 图 5 中 A 所示是熟料中间相. 中间相是 C₃A 和 C₄AF. SEM-EDS 的背散射分析显示, 硫物质存在于图中的 A 处. 也就是说硫主要是被固溶于熟料液相中.

水泥生料本身具有很好的固硫效果, 1 300℃时固硫效率仍在 86%以上. 由于高温下形成了 Ca₃(SiO₄)₂SO₄·3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄ 以及抑制 CaSO₄ 高温分解的熔融包裹物, 使固硫产物不再以高温稳定性差的活性 CaSO₄ 的形式存在. 所以形成高温稳定的固硫物相是实现提高水泥窑中固硫率的关键.

图 5 是四种试样烧成水泥熟料的 SEM 照片. 从图中可以看到矿物间相互接触, 形成胶结接触, 其中少量空隙也被熔融物质填充起来. 因而熟料结构较密实, 有利于抑制 CaSO₄ 的分解. 图 5(a)和(b)中物料表面粗糙, 有少量孔洞, 颗粒晶形相似. 图 5(c)和(d)物料表面比较光滑, 结构较为致密, 颗粒外形呈六角形板状或四角形板状. 这可能是由于石膏掺入量较少时形成硫铝酸钙所需的 CaSO₄ 太少因而造成硫铝酸钙形成比较困难, 晶形发育不完全. 而当石膏掺入量增加时 CaSO₄ 含量增加, 硫铝酸钙形成则相对容易, 晶形发育也较完全.

图 5 是对图 2 中不同石膏掺入量水泥熟料 a 点的能谱分析结果. 从中首先可以看出四种水泥熟料 a 点的元素主要为 Ca、O、Si, 还有少量的 S、Al 等; 其次是 a 点上的硫含量随着石膏掺入量的增大而增大.

3 结 论

- (1)生料中所含硫在较低煅烧温度下被捕集的部分硫, 在高温下会重新释放出来. 释放的起始温度为 1 380℃, 在 1 420℃时达到最大量.
- (2)对烧成水泥熟料的化学全分析表明, 随着生料中硫的含量的增加, 熟料中的硫含量也相应增加..
- (3)烧成水泥熟料的 XRD 衍射结果, 未显现硫的晶型.
- (4)烧成水泥熟料的电子扫描分析, 原料中的硫经过煅烧后未挥发的部分仍保留在水泥熟料中, 这部分未挥发硫主要固熔在到水泥熟料液相中.

参考文献 References

[1] 沈 威, 黄文熙. 水泥工艺学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986: 71-73.
©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

SHEN Wei, HUANG Wen-xi . Cement Technology[M] . Beijing: China Building Industry Press, 1986: 71-73.

[2] A Tagnit- Hamous , S L Sarkar. The influence of varying sulfur content on the Microstrueture of commercial clinker and the Properties of cement[J] . World Cement, 1990(9): 389-393.

[3] 赵改菊. 水泥生料的固硫行为及硫铝酸盐的形成机理研究[D] . 武汉: 武汉理工大学, 2004.

ZHAO Gai-ju. The Research of Desulfurization Behavior of Cement Raw and Formulation Mechanism of Sulphoaluminate[D] . Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004.

[4] 肖飞燕. 高硫煤对硅酸盐水泥熟料烧成及显微结构的影响[D] . 武汉: 武汉理工大学, 2007 .

XIAO Fei-yan. Effect of High Sulfur Coal on Clinker Sintering and Microstructure of Portland Cement[D] . Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.

[5] 王燕谋, 苏慕珍, 张 量, 等. 硫铝酸盐水泥[M] . 北京: 北京工业大学出版社, 1999.

WANG Yan-mou, SU Mu-zhen, ZHANG Liang, et al. Sulphoaluminate Cement[M] . Beijing: Beijing Industrial University Press, 1999.

[6] 陈延信, 胡亚茹, 徐德龙. 三系列悬浮预热系统热效率的理论研究[J] . 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2007, 39(3): 419-422.

CHEN Yan-xin, HU Ya-ru, XU De-long. The theoretical investigation on the thermal efficiency of tri-strings suspension preheater system[J] . J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. : Natural Science Edition, 2007, 39(3): 419-422.

[7] 张红波. 高固气比悬浮预热预分解技术的二氧化硫减排特性研究[D] . 西安: 西安建筑科技大学, 2007.

ZHANG Hong-bo. Research on emission reduction properties of high solid-gas ratio suspension preheating-precalcining technology[D] . Xi'an: Xi'an University of Architecture & Technology, 2007.

[8] 周俊虎, 杨天华, 程 军, 等. 高温稳定物相硫铝酸钙固硫研究[J] . 煤炭学报, 2003, 28(3): 255-289.

ZHOU Jun-hu, YANG Tian-hua, CHENG Jun, et al. Study of high temperature phase of sulphoaluminate for desulfuration[J] . Journal of China Coal Society, 2003, 28(3): 255-289.

[9] Halstead PE, Moore AE. The composition and crystallography of anhydrous calcium aluminosulphate occurring in expanding cement[J] . J. Appl Chem, 1962, 12: 413-417.

Various states of sulphides with cement raw meals formulated during the calcinations processes

J I Ying^{1,2}, Z H O U Rui¹, X U D e-long¹, Y A N G K a n g¹

(1. School of Mater. Science & Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech. ;
2. State Key Laboratory of Architecture Science and Technology in West China(XAUAT), Xi'an 710055, China)

Abstract: Cement raw meals varying in sulphurs contents were prepared with clay, gypsum and calcium oxide according to modules as designated, and then calcined into clinkers in experiments. Formulation of sulphides during the process of calcination with raw meals different in sulphurs contents were studied with XRD diffraction, SEM scanning electron microscopy and TGA-FTIR spectrometer. The results obtained in the experiments showed that calcium carbonate (CaCO₃) in the raw meal waceld decompose when temperature reached at 800℃. In the mean time, calcium sulphate was formed in a combination reaction between SO₂ from the fuels and the newly-formed CaO. As a result, the sulphurs contents increased in the clinker. The experimental results also showed that calcium sulphate started to decompose at a temperature of 1 380℃, and SO₂ were released, with a maximum amount of releasing SO₂ in a temperature at 1 420℃. Further characterisation of clinks confirmed that the sulphurs contained the raw meal and fuels were absorbed in formulations of sulphides as a liquid phase within the clinkers.

Key words: cement clinker, sulfur content, sulphides, TG-FTIR spectrometer