

ICS XXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—202X

烧结球团半干法脱硫灰改质后的产品标准

(征求意见稿)

202X - XX - XX 发布

202X - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

СЛЕДСТВИЕ

目 录

1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
3.1 半干法脱硫灰 SEMI-DRY DESULFURIZATION ASH	1
3.2 石膏 GYPSUM	1
3.3 烧结脱硫石膏 SINTERING FLUE GAS DESULFURIZATION GYPSUM	2
3.4 烟气脱硫石膏 FLUE GAS DESULFURIZATION GYPSUM	2
3.5 天然石膏 NATURAL GYPSUM	2
3.6 工业副产石膏 INDUSTRIAL BY-PRODUCT GYPSUM	2
4 试验原料与方法	2
4.1 试样	2
4.2 试验条件	3
4.3 化学组成	3
4.4 硫含量	3
4.5 物相组成	3
4.6 形貌观察	3
4.7 粒度的测定	3
4.8 含水率的测定	3
5 技术原理及工艺	3
5.1 技术原理	3
5.2 技术要求	4
6 检验规则	4
6.1 出厂检验	4
6.2 取样和制样	4
6.3 判定	4
7 包装、标志、运输、贮存	5
7.1 包装	5
7.2 标志	5
7.3 运输与贮存	5

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件起草单位：北京科技大学、云南天朗节能环保集团有限公司、山东泰山钢铁集团有限公司。

本文件主要起草人：左海滨、王京秀、薛庆国、李锐、姜永华、亓海燕、吴玉红。

烧结球团半干法脱硫灰改质后的产品标准

1 范围

本文件规定了冶金工业用烧结球团半干法脱硫灰、脱硫石膏的术语和定义、分类于等级、要求、实验方法、检验规则、标志、包装、运输与贮存。

本文件适用于冶金工业用烧结球团半干法脱硫灰（ CaSO_3 ）。

本文件适用于冶金工业用烧结球团湿式脱硫石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

本文件适用于冶金工业用烧结球团半干法脱硫灰改质后的产品（ CaO 和 SO_3 ）。

本规范适用于其他工业领域副产石膏的资源化利用，其他工业领域副产石膏的资源化利用可参照执行。

2 规范性引用文件

本文件的应用，分别引用了下列文件的部分内容：

GB/T 176-1996 《水泥化学分析方法》

GB/T 5483-2008 《天然石膏》

GB/T 5484-2000 《石膏化学分析方法》

GB/T 37321-2019 《石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法》

GB/T 37785-2019 《烟气脱硫石膏》

HJ 179-2018 《石灰石/石灰-石膏湿法烟气脱硫工程通用技术规范》

HJ 2052-2016 《钢铁工业烧结机烟气脱硫工程技术规范 湿式石灰石/石灰-石膏法》

JC/T 2074-2011 《烟气脱硫石膏》

JC/T 2437-2018 《烟气脱硫石膏化学分析方法》

3 术语和定义

本文件的下列术语和定义参照了 GB/T 5483-2008 《天然石膏》、GB/T 37785-2019 《烟气脱硫石膏》、JC/T 2074-2011 《烟气脱硫石膏》、HJ 179-2018 《石灰石/石灰-石膏湿法烟气脱硫工程通用技术规范》和 HJ 2052-2016 《钢铁工业烧结机烟气脱硫工程技术规范 湿式石灰石/石灰-石膏法》。

3.1 半干法脱硫灰 semi-dry desulfurization ash

通过半干法烟气脱硫工艺处理得到的碱性固体废弃物，由脱硫反应产物、未反应的脱硫吸收剂和烟道飞灰组成，主要含有 CaSO_3 （以 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 形式为主）、 CaSO_4 、 CaO 以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。

3.2 石膏 gypsum

在形式上主要以二水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）存在。

3.3 烧结脱硫石膏 sintering flue gas desulfurization gypsum

烧结过程中排放的废气经脱硫净化处理而得到的一种石膏。

3.4 烟气脱硫石膏 flue gas desulfurization gypsum

采用石灰或石灰石湿法脱除烟气中二氧化硫时产生的，以二水硫酸钙为主要成分的副产品。

3.5 天然石膏 natural gypsum

由两个结晶水的硫酸钙复合而成。

3.6 工业副产石膏 industrial by-product gypsum

工业生产排出的以硫酸钙为主要成分的副产品的总称。

3.7 石膏分解率 gypsum decomposition rate

CaSO_4 已分解为主副产物 CaO 和 CaS 的部分占原有 CaSO_4 量的百分率，即剩余 CaSO_4 的量占原有 CaSO_4 的百分率：

$$\eta = \left(\frac{(\text{CaO} + \text{CaS}) = \text{Residual CaSO}_4}{\text{Total CaSO}_4} \right) \times 100\% \quad (1)$$

3.8 脱硫效率 desulfurization efficiency

煅烧固体产物中的硫总量与反应前原料中的硫总量百分比，煅烧硫总量包含分解副产硫化钙和未反应的硫酸钙中硫的质量。按公式 (2) 计算石膏脱硫率 (D_s)：

$$D_s\% = 100 \times \frac{T.S(\text{before}) - T.S(\text{after})}{T.S(\text{before})} \quad (2)$$

$T.S(\text{before})$ —煅烧前原料中硫的质量，kg；

$T.S(\text{after})$ —煅烧后产物中硫的质量，kg；

D_s —石膏脱硫率，%。

3.9 残硫量 residual sulfur

生成固体产物中的硫含量，该值小于 0.05%，则可作为烧结添加剂或者转炉化渣剂的原料，提高生产效益。该值的大小由固体产物经过化学成分检测分析直接获取。

4 试验原料与方法

4.1 试样

试样按照配比方案混合均匀 180 min，在 105 °C 烘箱内干燥 12 h，恒重后再行试验。

4.2 试验条件

试验在立式管式高温实验炉中进行，升温至预定反应温度 1100 °C，然后将混好的试样放入坩埚中，再将坩埚放入管式炉中。氩气保护条件下，先向管中以 500 mL/min 的流量通氩气，然后将坩埚中的样品送入已升温至预定温度的管式炉中，反应一段时间后取出坩埚，冷却至室温，最后取出样品，即得到最终的产物。

目前，以冶金工业烧结球团脱硫灰/石膏为原料一步法制备铁酸钙的适宜工艺条件为：惰性气氛下，在 1150 °C 下保温 3~4 h， $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.9\sim 1.1$ ，配碳量 20~25%。

4.3 化学组成

采用 X 射线荧光光谱分析仪进行化学分析，参照 JC/T 2437-2018《烟气脱硫石膏化学分析方法》。其中氧化钾和氧化钠的测定，按照 GB/T 176-1996《水泥化学分析方法》进行测定。

4.4 硫含量

采用红外碳硫分析仪进行检测，按照 GB/T 37321-2019《石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法》进行测定。

4.5 物相组成

采用 X-射线衍射（X-Ray Diffraction）分析各原料和焙烧后产物的化学组成。

4.6 形貌观察

采用电子扫描显微镜-能谱分析（Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometer Analysis）分析观察产物的微观形貌，并对点、线、面进行扫描。

4.7 粒度的测定

采用激光粒度分析仪对原料和焙烧后的产物进行分析。

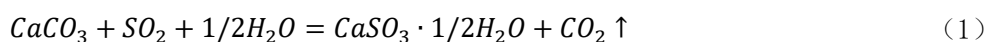
4.8 含水率的测定

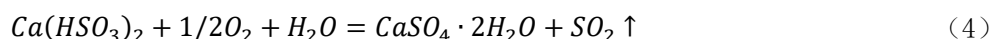
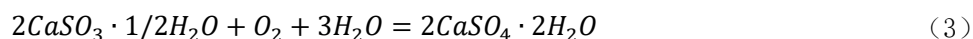
采用干燥失重法原理，按照 GB/T 5484-2000《石膏化学分析方法》规定方法进行测定。计算结果精确到 0.01%。

5 技术原理及工艺

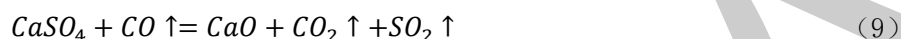
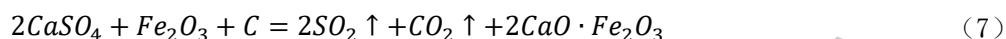
5.1 技术原理

以半干法脱硫灰为原料，通过湿法脱硫技术制备脱硫石膏的反应机理如下：





以湿法脱硫石膏为原料，一步生成铁酸钙的制备机理分为以下几个阶段的反应：



生成的铁酸钙产物配入烧结可以提高烧结矿质量，此外控制硫含量较低时可以作为转炉炼钢化渣剂提高脱磷效果。生产过程中产生 SO_2 经收集可用于制作硫酸和硫磺等具有高经济性的化学产品，具有显著的环保和经济价值。

5.2 技术要求

烧结脱硫灰中除氧化铁和氧化钙以外，还含有二氧化硅、三氧化二铝、氧化镁、碱金属氧化钾、氧化钠等。冶金工业烧结球团半干法脱硫灰改质后的理化指标应符合表 1 规定。

类别	含水量, %	S, %	Na ₂ O+K ₂ O, %	CaSO ₄ ·2H ₂ O, %	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , %	m(Fe ₂ O ₃)/m(CaO)	C, %	粒度, μm
冶金工业烧结球团半干法脱硫灰	1~5	10~20	<0.3	85~95	—	<0.5	—	13~30
冶金工业烧结球团湿式脱硫石膏	10~15	10~20	<0.3	85~95	—	<2.85	—	<74
冶金工业烧结球团半干法脱硫灰改质后产品	<10	<0.3	<0.3	—	>95	—	<0.1	<3 mm

6 检验规则

6.1 出厂检验

出厂检验项目包括化学组成、硫含量、铁酸钙含量、C 含量、粒度等。

6.2 取样和制样

连续生产产品时，每 2h 采取样品约 5kg，一半送检，一半备份。

抽样时，用取样机、取样铲或铁锹均匀截取产品流，每次抽样截取次数不得少于四次。

6.3 判定

产品的质量验收由供需双方共同认可的技术质量监督部门负责进行。

所抽取试样的理化指标应符合表 1 规定。检验结果如有不合格项时，可用备份样对不合格指标进行重新检验。

重新检验结果合格，则判该批产品合格，否则判批该产品不合格。

7 包装、标志、运输、贮存

7.1 包装

脱硫石膏改质后的产品一般采用散装或袋装供应。袋装供应时，包装袋的规格、质量要求由供需双方自行协商。

7.2 标志

脱硫石膏改质后的产品出厂应附有产品检验合格证，质量说明书上应注明：供需方名称、产品类别、理化指标、生产日期、批量编号等。

7.3 运输与贮存

在运输和贮存时，必须干燥、防雨、防潮，不得混入杂物。