

# Research on Resource Utilization Technology for Desulfurization By-products

Chi Xu

Chaoyang Branch of Chongqing Yuanda Flue Gas Treatment Franchise Co., Ltd., Chaoyang, Liaoning, 122000, China

## Abstract

Against the backdrop of heightened global environmental awareness and urgent demands for resource recycling, the resource utilization of desulfurization by-products has emerged as a critical industrial challenge. As by-products generated during flue gas desulfurization processes in coal-fired power plants and steel mills, these materials, if improperly managed, not only occupy land resources but also cause environmental pollution. Recent technological advancements and policy incentives have driven significant progress in desulfurization by-product utilization technologies, demonstrating broad application prospects in sectors such as building materials, chemicals, and agriculture. Through continuous technological innovation and process optimization, the comprehensive utilization rate of desulfurization by-products has steadily increased, providing robust support for industrial green transformation and sustainable development.

## Keywords

Desulfurization by-products; Resource utilization; Technological innovation; Circular economy; Green transition

## 脱硫副产物资源化利用技术研究

徐弛

重庆远达烟气治理特许经营有限公司朝阳分公司, 中国·辽宁 朝阳 122000

## 摘要

在全球环保意识增强与资源循环利用需求迫切的背景下, 脱硫副产物资源化利用成为工业领域的重要课题。脱硫副产物作为燃煤电厂、钢铁厂等工业烟气脱硫过程的产物, 若不妥善处理, 不仅占用土地资源, 还会造成环境污染。近年来, 随着技术进步与政策推动, 脱硫副产物资源化利用技术取得显著进展, 在建材、化工、农业等领域展现出广阔应用前景。通过技术创新与工艺优化, 脱硫副产物的综合利用率不断提升, 为工业绿色转型与可持续发展提供了有力支撑。

## 关键词

脱硫副产物; 资源化利用; 技术创新; 循环经济; 绿色转型

## 1 引言

随着全球工业化进程的加速, 工业烟气排放中的二氧化硫等污染物对环境造成了严重威胁。为减少污染物排放, 烟气脱硫技术被广泛应用于燃煤电厂、钢铁厂等工业领域。然而, 脱硫过程产生的副产物, 如石膏、亚硫酸钙、脱硫剂残渣等, 若未得到有效处理与利用, 不仅会占用大量土地资源, 还可能对周边环境造成二次污染。因此, 脱硫副产物资源化利用技术的研发与应用, 对于实现工业绿色转型、推动循环经济发展具有重要意义。

## 2 脱硫副产物种类与特性分析

脱硫副产物是工业烟气脱硫过程中因化学反应生成的

固体或液体物质, 其种类与脱硫工艺类型直接相关。当前主流脱硫技术包括湿法脱硫、半干法脱硫和干法脱硫, 不同工艺因反应条件、脱硫剂选择及操作参数的差异, 导致副产物成分与性质存在显著区别。

### 2.1 石膏的化学组成与特性

石膏是湿法脱硫工艺中最典型的副产物, 其核心成分为二水硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 化学组成与天然石膏相似, 但纯度通常较低。天然石膏中  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  含量可达 90% 以上, 而脱硫石膏因脱硫过程中混入未反应的脱硫剂 (如石灰石或石灰)、烟气中的飞灰、未燃尽碳颗粒及重金属化合物 (如汞、铅、镉的氧化物或盐类), 其  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  含量多在 70%-90% 之间。杂质的存在不仅影响石膏的物理性能 (如白度、密度、硬度), 还可能限制其应用范围。例如, 杂质中的氧化镁 ( $\text{MgO}$ ) 会降低石膏的结晶水含量, 导致制品强度下降; 氯离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 含量过高可能引发金属腐蚀或影响水泥混凝土的耐久性。<sup>[1]</sup> 此外, 脱硫石膏的粒径分布

【作者简介】徐弛 (1989—), 本科, 助理工程师, 从事火电厂脱硫运行研究。

较窄,多为细颗粒(平均粒径约50-100 $\mu\text{m}$ ),比表面积较大,这使其在作为水泥缓凝剂时能快速与水泥水化产物反应,有效调节凝结时间;但作为建筑石膏板原料时,需通过煅烧或添加改性剂改善其结晶结构,以提高制品的耐水性和强度。

## 2.2 亚硫酸钙的化学组成与特性

亚硫酸钙( $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )是湿法脱硫中因氧化不完全生成的中间产物,其化学组成以亚硫酸钙半水合物为主,常含有未氧化的硫元素(如 $\text{S}^{2-}$ 或 $\text{SO}_3^{2-}$ )及少量硫酸钙( $\text{CaSO}_4$ )。亚硫酸钙具有强还原性和碱性,化学性质活泼,易与空气中的氧气发生氧化反应生成硫酸钙,或与酸性物质(如二氧化碳、二氧化硫、盐酸)反应生成二氧化硫气体或钙盐。例如,在储存过程中,亚硫酸钙可能因氧化导致有效成分损失,同时释放热量引发自燃风险;在酸性环境中,其分解产生的二氧化硫可能造成二次污染。这种特性使其在化工领域具有独特价值,但需严格控制反应条件。<sup>[2]</sup>例如,生产漂白粉时,需在惰性气体保护下将亚硫酸钙与氯气反应,避免氧化干扰;制备造纸助剂时,需通过稳定化处理(如添加抗氧化剂或调整pH值)维持其化学活性。

## 2.3 氢氧化钙的化学组成与特性

氢氧化钙( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )是干法或半干法脱硫工艺中的典型副产物,其生成源于脱硫剂(如石灰石煅烧生成的生石灰 $\text{CaO}$ )与二氧化硫的直接反应。氢氧化钙呈强碱性,溶解度较低(20 $^{\circ}\text{C}$ 时约0.16g/100mL),但能与酸性物质(如二氧化碳、二氧化硫、酸性废水中的重金属离子)快速中和,生成碳酸钙、亚硫酸钙或金属氢氧化物沉淀。这一特性使其在农业和环保领域应用广泛。在污水处理中,氢氧化钙可作为中和剂调节废水pH值,或通过沉淀作用去除重金属离子(如铜、锌、镉),但需控制投加量以避免出水pH超标或沉淀物过多。

## 2.4 脱硫剂残渣的化学组成与特性

脱硫剂残渣是脱硫过程中未完全反应的脱硫剂、吸收剂及烟气中携带的飞灰、未燃尽碳、硫酸盐、氯化物及重金属(如汞、铅、砷)的混合物,其成分复杂且波动性大。残渣中钙基化合物(如碳酸钙、氢氧化钙、硫酸钙)含量较高(约占30%-60%),硅酸盐(如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和铝酸盐(如 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )次之(约占10%-30%),重金属及氯离子含量虽低(通常<1%),但环境风险显著。因此,残渣的资源化利用需经过严格预处理,如分选(去除未燃尽碳和金属颗粒)、洗涤(降低氯离子含量)、稳定化(如水泥固化或化学稳定化)等,以降低环境负荷并提高资源回收率。尽管利用难度较大,但残渣中钙、硅等元素的含量较高,通过适当工艺可转化为路基材料、水泥掺合料或建筑骨料,实现资源循环利用。<sup>[3]</sup>

## 3 资源化利用技术路径探索

脱硫副产物资源化利用技术路径主要包括建材化利用、

化工化利用、农业化利用等。

### 3.1 建材化利用技术路径的核心机制与适配性分析

脱硫副产物在建材领域的应用基于其物理化学性质与建材性能需求的匹配性,核心机制包括钙基组分的胶凝反应、颗粒填充效应及矿物相转化。石膏作为最典型的脱硫副产物,其核心成分二水硫酸钙( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )在建材化利用中主要通过脱水-再水化循环实现功能化。例如,生产水泥缓凝剂时,石膏中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水泥水化初期与硅酸三钙( $\text{C}_3\text{S}$ )反应生成钙矾石(Aft),延缓水泥凝结时间,其掺量通常控制在3%-5%以平衡凝结时间与强度发展。生产建筑石膏板时,石膏需经150-180 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧转化为半水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ),半水石膏与水混合后重新水化生成二水石膏,形成微孔结构(孔隙率30%-50%),赋予板材轻质、防火、隔音等特性。石膏砖的生产则通过高压压制半水石膏与纤维增强剂(如玻璃纤维)的混合物,利用半水石膏的水硬化特性实现快速成型,其抗压强度可达10-20MPa,满足非承重墙体需求。<sup>[4]</sup>

亚硫酸钙的建材化利用主要依赖其氧化转化与颗粒填充效应。亚硫酸钙( $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )在空气中易氧化为硫酸钙,这一特性使其可作为路基材料的潜在组分。在路基填筑中,亚硫酸钙与石灰石碎屑、粉煤灰等混合后,氧化生成的硫酸钙可与土壤中的铝酸盐反应生成钙矾石,增强路基的早期强度;同时,亚硫酸钙的细颗粒(平均粒径<50 $\mu\text{m}$ )可填充土壤孔隙,降低压实度,提高抗变形能力。作为水泥掺合料时,亚硫酸钙需预先氧化稳定化处理,避免因氧化放热导致水泥水化热失控,其掺量通常控制在10%以内,以维持水泥混凝土的强度与耐久性。

脱硫剂残渣的建材化利用需解决成分复杂性与稳定性问题。残渣中未燃尽碳、飞灰、硫酸盐及重金属的异质性需通过分选-稳定化-复配工艺实现梯级利用。飞灰与硫酸盐混合物经水泥固化后可作为路基基层材料,其抗压强度可达5-10MPa,满足三级公路标准;重金属含量较低的残渣可通过磨细处理(比表面积>300 $\text{m}^2/\text{kg}$ )作为水泥掺合料,替代部分熟料,降低水泥生产能耗。

### 3.2 化工化利用技术路径的转化机制与产品适配性

脱硫副产物在化工领域的应用基于其化学组分的可转化性与目标产品的功能需求,核心转化机制包括氧化还原反应、酸碱中和反应及复分解反应。亚硫酸钙的化工化利用以氧化转化为关键步骤。例如,生产漂白粉时,亚硫酸钙在氯气( $\text{Cl}_2$ )作用下被氧化为硫酸钙,同时氯气被还原为次氯酸钙( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ),反应式为 $2\text{CaSO}_3 + 2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + 2\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{HCl}$ 。次氯酸钙是漂白粉的有效成分,其强氧化性可用于纸浆漂白、水体消毒等领域。生产造纸助剂时,亚硫酸钙经氧化-磺化处理生成磺化亚硫酸钙,其表面活性可改善纸浆纤维的分散性,提高纸张匀度与强度,掺量通常控制在0.5%-2%。

氢氧化钙的化工化利用以酸碱中和反应为基础。例如,生产硫酸铵化肥时,氢氧化钙与硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )反应生成硫酸钙与硫酸铵,反应式为 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。硫酸铵是重要的氮肥,其氮含量(约21%)与水溶性(20℃时溶解度75g/100mL)使其适用于多种土壤类型。氢氧化钙还可用于生产环氧丙烷、碳酸钙等化工产品。例如,与氯丙烯反应生成环氧丙烷时,氢氧化钙作为催化剂促进氯丙烯的环氧化,反应条件需控制在50-80℃以避免副反应;与二氧化碳反应生成碳酸钙时,氢氧化钙的碱性可吸收 $\text{CO}_2$ ,生成粒径均匀的纳米碳酸钙(平均粒径50-100nm),用于橡胶、塑料的填充增强。

### 3.3 农业化利用技术路径的环境效应与功能适配性

脱硫副产物在农业领域的应用基于其化学组分对土壤环境的调控能力,核心机制包括酸碱中和、盐分调节及养分补充。脱硫石膏的农业化利用以土壤改良为核心。其钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )可置换土壤胶体吸附的钠离子( $\text{Na}^+$ ),降低土壤钠吸附比(SAR),缓解盐碱化问题。例如,在苏打盐碱土( $\text{pH}>8.5$ ,  $\text{SAR}>15$ )中,脱硫石膏的施用量通常为1-3吨/亩,可使土壤pH降至7.5-8.0, SAR降至5-10,显著改善土壤结构与透气性。同时,石膏中的硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )可补充土壤硫素营养,促进作物对氮、磷的吸收,提高产量。例如,在缺硫土壤中施用石膏可使小麦产量提高10%-15%,大豆蛋白质含量增加2%-3%。

氢氧化钙的农业化利用以酸化土壤改良与肥料增效为重点。其强碱性( $\text{pH}>12$ )可中和土壤酸性( $\text{pH}<5.5$ ),提

高土壤pH至6.0-7.0,改善微生物活性与养分有效性。例如,在红壤( $\text{pH} 4.5-5.5$ )中施用氢氧化钙(0.5-1吨/亩)可使土壤pH提升至6.0-6.5,有效磷含量增加20%-30%,促进作物根系发育。作为肥料添加剂时,氢氧化钙可调节肥料pH,减少氮素挥发损失。例如,在尿素中添加0.5%-1%的氢氧化钙可使氨挥发率降低30%-40%,提高氮肥利用率。

## 4 结语

脱硫副产物资源化利用技术是实现工业绿色转型、推动循环经济发展的重要途径。通过技术创新与工艺优化,脱硫副产物的综合利用率不断提升,应用领域不断拓展。未来,应继续加大技术研发投入,推动技术创新与产业升级;加强政府、企业、科研机构之间的合作,形成完整的资源化利用产业链;同时,积极拓展国际市场,提升我国在全球环保技术领域的竞争力。通过多方共同努力,推动脱硫副产物资源化利用技术不断取得新的突破和发展。

## 参考文献

- [1] 尹晓盼,王同宾,程峥明,等. 烧结半干法脱硫副产物的资源化应用[J].河北冶金,2023,(07):68-71.
- [2] 曲保忠.烟气蒸发脱硫废水副产物特性与资源化综合利用研究[D].华北电力大学,2021.
- [3] 王建华,王东,朱繁,等. 烟气脱硫副产物的处理与处置[J].河北冶金,2020,(07):79-82.
- [4] 童裳慧.工业固废与脱硫脱硝副产物资源化利用装置研发.北京市,中晶环境科技股份有限公司,2020-01-01.