

文章编号:1673-9469(2010)01-0029-04

脱硫渣用于加气混凝土生产的试验研究

单俊鸿¹,邢振影¹,王军²,张保珍²,任胜鸽²

(1.河北工程大学 土木工程学院,河北 邯郸 056038;2.邯郸市华冶新型建材有限公司,河北 邯郸 056034)

摘要:通过对邯郸市某电厂脱硫渣的化学组成及稳定性分析,探讨脱硫渣掺量对制品性能的影响,试图将脱硫渣替代石膏和部分粉煤灰用于加气混凝土的生产。试验结果表明:当脱硫渣掺量为10%时,能有效的抑制加气混凝土的前期发气速度,而且通过适当延长发气时间,可使气孔分布更为均匀,其制品干体积密度和强度均满足加气混凝土砌块要求;当掺量超过15%时,由于脱硫渣自身的活性低,制品变得脆而易爆裂;若脱硫渣单一代替石膏作为缓凝剂,则缓凝效果较差。

关键词:脱硫渣;加气混凝土;石膏;粉煤灰

中图分类号: TU362

文献标识码: A

Experimental study of the desulfuration residue in aerated concrete

SHAN Jun-hong¹, XING Zhen-ying¹, WANG Jun², ZHANG Bao-zhen², REN Sheng-ge²

(1. College of Civil Engineering, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China;

2. Metallurgical New Building Materials Co., Ltd, Hebei Handan, 056034, China)

Abstract: According to the analysis of chemical composition and stability of the desulfuration residue from a power plant of Handan, the impact of the desulfuration residue content on the product performance was discussed. The desulfuration residue was used to replace the gypsum and part of fly ash for preparation of aerated concrete. The result indicated that the dry bulk density and intensity of aerated concrete block meet the requirements when the desulfuration residue content is 10%, which could keep down the congeal speed, prolong the congeal procession and keep the stoma; however, if the desulfuration residue content > 15%, the product would crack as the result of the its lower activity, and the retarding effort would be bad when the gypsum is replaced by the desulfuration residue only.

Key words: desulfuration residue; aerated concrete; gypsum; fly ash

干法/半干法烟气脱硫工艺所产生的副产物,俗称脱硫渣。其物理形态是含水率1%~3%的干态粉料,脱硫渣的主要成份为亚硫酸钙、硫酸钙、粉煤灰、未利用的钙基吸收剂等,其中亚硫酸钙占较大比例^[1]。和湿法脱硫石膏相比,干法脱硫渣中含有较高量的粉煤灰,但其CaO和SO₃含量又远远高于粉煤灰,和粉煤灰的性能有较大的差异。

我国对脱硫渣的研究起步较晚,目前的应用研究主要是在制造免烧砖、筑路、盐碱地改良以及水泥混合材和水泥缓凝剂等几个方面^[2]。陶珍东等^[3]研究后建议采用脱硫渣:天然石膏=1:1的比

例作为缓凝剂可提高水泥的力学性能;陈袁魁等^[4]通过正交试验证明以脱硫灰渣作为原料制备矿物聚合材料在技术上是可行的;陈潇,周明凯^[5]提出了干法脱硫渣在建材行业中高技术附加值利用的几个方面,除了用作水泥缓凝剂和新型胶凝材料之外,还可以用于路面基层材料和墙体材料;此外,中国环境科学研究院采用高压蒸养方法将脱硫渣制成符合国家标准建筑砌块;还有研究者对脱硫增钙粉煤灰用于加气混凝土做了探索^[6]。本文以某电厂采用炉内喷钙脱硫技术(LI-FAC)所排灰渣为研究对象,探讨干法脱硫渣用于

收稿日期:2009-11-26

作者简介:单俊鸿(1964-),男,江苏镇江人,博士,教授,从事建筑材料方面的教学与研究工作。

加气混凝土生产的可行性。

1 脱硫渣性能分析

电厂炉内喷钙脱硫技术(LIFAC)所排灰渣中含有飞灰、石灰石经煅烧和尾部增湿形成的钙基化合物,吸收剂 $\text{CaCO}_3, \text{CaSO}_3, \text{CaSO}_4$ [7]。

脱硫渣的细度为 0.045mm,方孔筛筛余量小于 15%,脱硫渣的化学组成见表 1。

表 1 脱硫渣化学组成

Tab.1 Chemical component of the desulfuration residue

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	LOSS
含量	10.79	4.91	1.19	45.11	2.23	8.86	20.74

对样本进行 X 射线衍射(XRD)分析(图 1),根据图 1 中矿物质特征峰值,判断如下[8]:

CaO : 2.861 1, 2.487 4, 2.614 3; $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: 1.601 1, 1.873 0; CaSO_3 : 3.688 9, 3.761 8, 3.346 6;

CaCO_3 : 3.135 8, 3.027 1。

可见,矿物组成和化学成分分析的结果一致。

包正宇认为[9],干法半干法脱硫渣中 CaSO_3 在特定的环境条件下才可以氧化成 CaSO_4 ,但是由于表层氧化成 CaSO_4 形成致密的保护膜,阻止了 CaSO_3 的进一步氧化,而形成相对稳定的 $\text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_3$ 体系。因此可以推断,在脱硫渣制品中的 CaSO_3 也是相对稳定的,随着时间的延长,其变化的可能性不大,不会因后期的徐变对制品结构带来不利的影响。

2 可行性分析

脱硫渣可通过加水的方法进行稳定化[10],产生化学脱硫副产品,反应产物有自硬性。稳定化后物料在成分构成上与高钙粉煤灰相近,只是脱硫渣的含硫化合物 ($\text{CaSO}_3, \text{CaSO}_4$) 含量比较高。两者在活性上,脱硫渣与高钙粉煤灰几乎相同,可按照高钙粉煤灰的活性与应用范围来考虑脱硫渣。

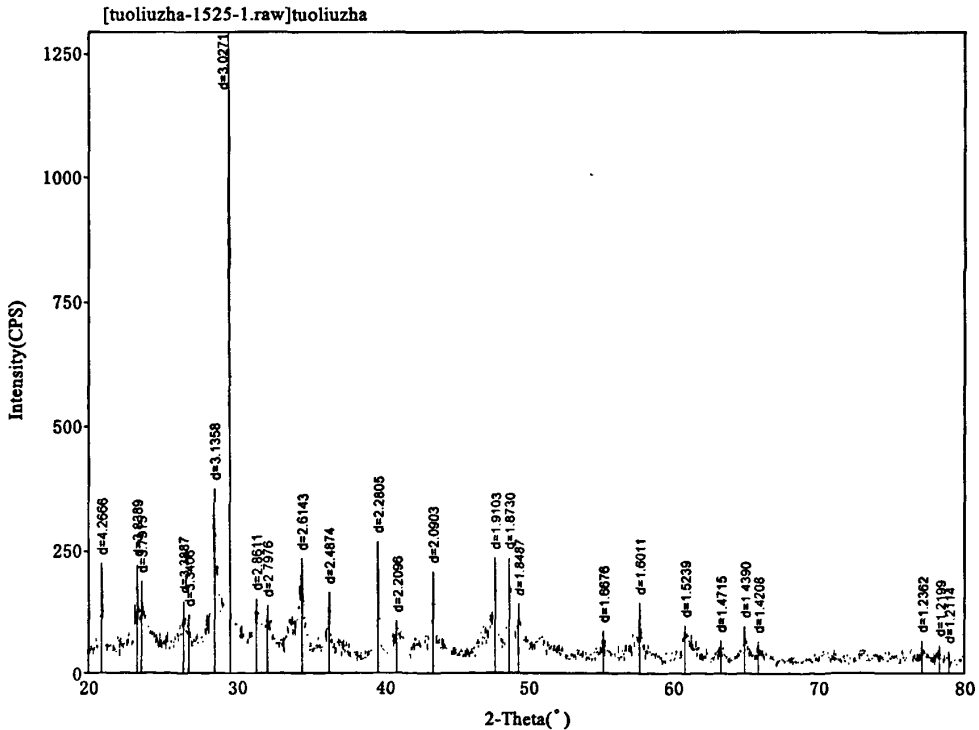


图1 脱硫渣的X射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of the desulfuration residue

表 2 水泥的物理性能
Tab.2 Physical property of cement

标准稠度 /%	细度 /%	烧失量 /%	凝结时间/min		安定性	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
			初凝	终凝		3d	28d	3d	28d
28.2	1.6	2.5	60	125	合格	5.2	8.8	25	50

2.1 原材料

1) 水泥 采用太行水泥厂生产的 P. O42.5 水泥,其物理性能见表 2。

2) 粉煤灰和脱硫渣均取自邯郸市某电厂,脱硫渣的化学组成见表 1,粉煤灰的化学组成见表 3。粉煤灰通过 0.045mm 方孔筛筛余为 19.5%,属于 II 级灰。

表 3 粉煤灰化学组成

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	LOSS
含量	53.24	30.33	5.28	3.88	1.18	0	3.36

3) 石灰石 有效氧化钙含量经试验测得为 72%。符合中华人民共和国建材行业标准“硅酸盐建筑制品用生石灰”(JC/T 621 - 1996)。

2.2 试验方法

1) 配合比设计:制品等级为 A3.5, B06 级。采用固定水泥、石灰用量和水灰比,探讨脱硫渣掺量对制品性能的影响(表 4)。根据该电厂的生产配方,脱硫渣替代石膏和粉煤灰量占物料总量比例分别为 5%、10%和 15%。

2) 试验条件:试验用模具为 400mm × 400mm × 600mm(自制)。室温浇注、静停,蒸压养护(0.9 MPa, 220℃)。

2.3 结果与分析

表 5 列出试验过程中各参数的对比,当脱硫渣掺量为 5%时,发气时间仅为 15min,说明单一脱硫渣代替石膏作为缓凝剂,混凝效果很差,因为脱硫渣中含有大量的 CaCO₃ 和 CaSO₃,而 CaSO₄ 含量低,不能很好的抑制料浆的水化。料浆稠化快,发

表 4 加气混凝土性能对比

Tab.4 The performance contrast of the aerated concrete

试验 编号	1m ³ 加气混凝土原材料配料/kg						干密度 /(kg·m ⁻³)	出釜强度 /MPa
	粉煤灰	石膏	脱硫渣	水泥	石灰	铝粉		
E1	380	30	-	50	150	0.4	605	4.5
E2	380	-	30	50	150	0.4	674	3.5
E3	350	-	60	50	150	0.4	590	3.8
E4	320	-	90	50	150	0.4	550	2.8

注: E1 为电厂的生产配方, E2、E3、E4 脱硫渣掺量分别为 5%、10%和 15%。

表 5 试验中各参数对比

Tab.5 Paramaters contrast in experimental process

试验编号	浇注温度 /℃	发气结束时间 /min	气孔形状	扩散度 /cm	最终发气温度 /℃	发气高度 /cm	静停时间 /min
E1	40	30	圆形	20	80	50	110
E2	40	15	扁平	19.5	75	45	80
E3	40	40	椭圆	20.5	78	51	120
E4	40	60	竖长	21	67	55	250

气不充分,气孔受挤压而为扁平结构,孔隙率降低,达不到预期发气高度,干体积密度过大,脱硫渣中活性 SiO_2 含量小,脱硫渣基本不参加化学反应,生成的托贝莫来石数量减少,强度相对较低,造成产品因干体积密度过大而不合格。

当脱硫渣掺量为 10% 时,脱硫渣代替石膏和部分粉煤灰,和 E1 相比,发气时间相对延长,前期发气速度慢,后期发气速度快(图 2)。气孔为椭圆形,分布均匀(图 3)。脱硫渣参与化学反应,一方面,脱硫渣中的硫酸盐起到缓凝的作用,抑制了早期因水化过快产生大量水化热而造成气孔不规则和分布不均匀,另一方面,脱硫渣中的 SO_3 激发了水泥水化产物和脱硫渣及粉煤灰中的 SiO_2 和 Al_2O_3 的反应,生成的托贝莫来石填充在颗粒之间,形成强度。但是和 E1 相比,制品的干密度和强度都有所下降,分析其原因,一是因为发气充分,气孔分布均匀,颗粒之间被气孔充分包裹;二是因为脱硫渣代替石膏,有其本身的限制,由于其结晶程度远远小于石膏,并且含有非活性物质(CaSO_3 和 CaCO_3)在水化过程中几乎不参加化学反应。

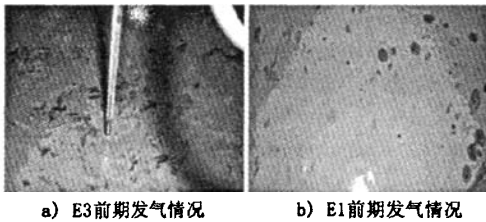


图2 加气混凝土发气过程对比

Fig. 2 Contrast of the gas releasing process of E1 and E3

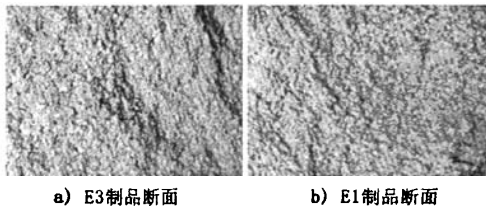


图3 加气混凝土制品断面对比

Fig. 3 Contrast of block cross-section of E1 and E3

当脱硫渣掺量为 15% 时, 250min 才达到切割强度,发气时间长,胚体内气孔为竖长形,孔隙率大;稠化慢,胚体表面发气充分,形成开放性孔,在蒸压养护条件下,受到外界压力,接近表层的气孔爆裂,随着温度和压力的增大,爆裂面积增加,爆裂部位加深,最终导致蒸养失败。切取胚体中心部位试块(10cm × 10cm × 10cm),测得干体积密度为 $550\text{kg}/\text{m}^3$,抗压强度为 2.8MPa,不合格。

3 结论

1) 脱硫渣可以替代石膏和部分粉煤灰用于生产加气混凝土,但是有其掺量限制。应该综合考虑多个因素(水泥、石灰、水灰比和试验条件等)和水平,还需要通过大量的试验确定其最佳掺量。

2) 掺加脱硫渣比例在 10% 时,缓凝效果非常明显,发气时间和凝结硬化时间相对延长,制品干体积密度和强度均满足 A3.5、B06 级加气混凝土砌块要求。

参考文献:

- [1] 宋拙夫,朱跃,张铁柱,等. 干法、半干法烟气脱硫技术脱硫渣的综合利用[J]. 电站系统工程, 2002, 18(2): 49-50.
- [2] 李红英,周长丽,王海英. 干法脱硫技术的进展及应用分析[J]. 辽宁化工, 2007, 36(8): 540-542.
- [3] 陶珍东,耿浩然,杨中喜. 亚硫酸钙烟气脱硫石膏作缓凝剂的研究[J]. 水泥工程, 2004(6): 11-15.
- [4] 陈袁魁,朱同松. 脱硫灰渣用于制备矿物聚合材料的研究[J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(3): 15-18.
- [5] 陈潇,周明凯. 干法烟气脱硫渣在建材行业中高技术附加值利用的探讨[J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(2): 16-18.
- [6] 仁宪德. 脱硫增钙粉煤灰在加气混凝土生产中的探索[J]. 加气混凝土, 2000(2): 21-23.
- [7] 钱骏,徐强. 干法脱硫灰渣的性能及应用探索[J]. 粉煤灰, 2003(5): 43-46.
- [8] 张悦. 现代材料分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [9] 包正宇. 不同类型脱硫渣的主要特性及资源化利用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
- [10] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1988.

(责任编辑 马立)

脱硫渣用于加气混凝土生产的试验研究

作者: [单俊鸿](#), [邢振影](#), [王军](#), [张保珍](#), [任胜鸽](#), [SHAN Jun-hong](#), [XING Zhen-ying](#),
[WANG Jun](#), [ZHANG Bao-zhen](#), [REN Sheng-ge](#)

作者单位: [单俊鸿,邢振影,SHAN Jun-hong,XING Zhen-ying\(河北工程大学土木工程学院,河北,邯郸,056038\)](#), [王军,张保珍,任胜鸽,WANG Jun,ZHANG Bao-zhen,REN Sheng-ge\(邯郸市华冶新型建材有限公司,河北,邯郸,056034\)](#)

刊名: [河北工程大学学报\(自然科学版\)](#) 

英文刊名: [JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING\(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)

年,卷(期): 2010,27(1)

被引用次数: 1次

参考文献(10条)

1. 宋拙夫;朱跃;张铁柱 [干法、半干法烟气脱硫技术脱硫渣的综合利用](#)[期刊论文]-[电站系统工程](#) 2002(02)
2. 李红英;周长丽;王海英 [干法脱硫技术的进展及应用分析](#)[期刊论文]-[辽宁化工](#) 2007(08)
3. 陶珍东;耿浩然;杨中喜 [亚硫酸钙烟气脱硫石膏作缓凝剂的研究](#)[期刊论文]-[水泥工程](#) 2004(06)
4. 陈袁魁;朱同松 [脱硫灰渣用于制备矿物聚合材料的研究](#)[期刊论文]-[中国资源综合利用](#) 2008(03)
5. 陈潇;周明凯 [干法烟气脱硫渣在建材行业中高技术附加值利用的探讨](#)[期刊论文]-[中国资源综合利用](#) 2008(02)
6. 仁宪德 [脱硫增钙粉煤灰在加气混凝土生产中的探索](#) 2000(02)
7. 钱骏;徐强 [干法脱硫灰渣的性能及应用探索](#)[期刊论文]-[粉煤灰](#) 2003(05)
8. 张悦 [现代材料分析方法](#) 2007
9. 包正宇 [不同类型脱硫渣的主要特性及资源化利用研究](#)[学位论文] 2006
10. 袁润章 [胶凝材料学](#) 1988

本文读者也读过(10条)

1. [单俊鸿](#).[邢振影](#).[王军](#).[张保珍](#).[任胜鸽](#) [脱硫渣用于加气混凝土生产的试验研究](#)[会议论文]-2010
2. [曹现强](#) [粉煤灰加气混凝土承重砌块的研制](#)[期刊论文]-[建筑砌块与砌块建筑](#)2008(2)
3. [任真](#).[REN Zhen](#) [干法脱硫渣资源化研究](#)[期刊论文]-[华电技术](#)2010,32(9)
4. [江斌](#).[刘建华](#) [脱硫渣替代石灰治理酸性废水的研究](#)[期刊论文]-[现代矿业](#)2009(10)
5. [张仁鹏](#).[居鸣](#).[戴昌德](#).[Zhang Renpeng](#).[Ju Ming](#).[Dai Changde](#) [浅谈烟气脱硫渣的利用](#)[期刊论文]-[中国资源综合利用](#)2007,25(12)
6. [李昕玲](#).[LI Xinleng](#) [干法、半干法烟气脱硫技术脱硫渣的综合利用](#)[期刊论文]-[锅炉制造](#)2005(4)
7. [谌凡琪](#).[陈袁魁](#).[马松强](#).[Chen Fanqi](#).[Chen Yuankui](#).[Ma Songqiang](#) [高钙脱硫渣资源化利用的研究](#)[期刊论文]-[新世纪水泥导报](#)2006,12(5)
8. [苏达根](#).[赵勇](#).[Su Da-gen](#).[Zhao Yong](#) [利用脱硫渣及钙质废石粉制备陶瓷](#)[期刊论文]-[华南理工大学学报\(自然科学版\)](#) 2010,38(7)
9. [宋拙夫](#).[朱跃](#).[张铁柱](#).[翟忠和](#).[于德亭](#).[祝捷](#).[王运梅](#).[韩滨兰](#) [干法、半干法烟气脱硫技术脱硫渣的综合利用](#)[期刊论文]-[电站系统工程](#)2002,18(2)
10. [李媛英](#) [钒钛磁铁矿烧结中配加脱硫渣试验研究](#)[期刊论文]-[四川冶金](#)2008,30(3)

引证文献(1条)

1. [卢丽君](#).[方宏辉](#).[朱书景](#).[张九红](#) [半干法烟气脱硫渣资源化利用研究现状](#)[期刊论文]-[武钢技术](#) 2012(2)