

流化床燃煤固硫渣火山灰活性评定的探讨*

王智¹, 钱觉时²

(1. 重庆大学 化工学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要:流化床燃煤固硫渣是一种特殊的、具有火山灰活性的燃煤副产品, 由于其 f-CaO 和 SO₃ 含量较普通煤粉锅炉灰渣高, 具有一定的自硬性和膨胀性, 目前尚无统一的方法或标准准确评定其火山灰活性, 影响了该燃煤副产品的建材资源化利用。根据流化床燃煤固硫渣火山灰活性来源及其特点, 参照《用于水泥中的火山灰质混合材料》GB2847 和《用于水泥混合材料的工业废渣活性试验方法》GB12957-91, 提出采用“水泥熟料胶砂 28 天抗压强度比”来评定流化床燃煤固硫渣的火山灰活性。试验研究表明该方法测定的火山灰活性与其自硬性强度和活性率具有较好的一致性。

关键词:固硫渣; 火山灰活性; 评定

中图分类号:TU521.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-7329(2006)06-0128-04

Study on Evaluating the Pozzolanicity of CFB Sulphur - Fixed Coal Ashes

WANG Zhi¹, QIAN Jue-shi²

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; 2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: There is no appropriate method or uniform standard for evaluating the pozzolanicity of CFB sulphur - fixed coal ashes, leading to difficulty in use of it as building material, because CFB sulphur - fixed coal ash has higher content of f - CaO and SO₃ than that of ordinary ash. In this paper the appropriate evaluating methods are developed through theoretical analysis and experiments with reference to the National standards GB2847 for the pozzolanic materials and GB12957 - 91 for the testing method of the activity of the industrial wastes, the compressive strength ratio is suggested by determination of 28 day compressive strength ratio of ground CFB sulphur - fixed coal ashes - clinker to ground clinker. It is shown that this evaluating method gives the results consistent with those from other methods.

Keywords: CFB sulphur - fixed coal ashes; pozzolanicity; evaluation

流化床燃煤技术是一种较为先进的洁净煤燃烧技术, 其煤种适应性广, 特别是在劣质煤或高硫煤的热值发电以及小型锅炉的环保改造方面, 有着明显的优势。但目前国内外对流化床锅炉(简称 CFB)燃烧后产生的炉底渣——流化床燃煤固硫渣(简称固硫渣)的活性及其利用的研究都属于初级阶段, 一直到 1997 年, 由于缺少资料美国环境委员会都没有将固硫渣作为可利用的工业燃煤灰渣类型列出^[1,2]; 国内八五期间也进行了一些研究, 但当时锅炉与现在的区别较大, 灰渣的性质发生了较大的变化, 其研究结果对现在的研究和应用有一定的指导作用。固硫渣象其他燃煤副产品一样, 具有一定的火山灰活性, 这是其可以被利用的原

因所在, 因此了解其活性的高低, 对于其应用非常重要, 但是对于固硫渣活性的评定, 国内外确无统一的方法或标准可遵循。由于固硫渣自身的特点, 完全套用一般火山灰材料的活性评定方法不太恰当。文中将根据固硫渣的特点, 从理论和试验上探讨评定固硫渣火山灰活性的方法。

1 试验原材料

1.1 固硫渣

分别采用两个电厂三种固硫渣: 某厂满负荷和非满负荷运行的 G₁、G₂ 两种固硫渣和另一电厂的固硫渣 G₃。其化学组成见表 1。

* 收稿日期: 2006-05-23

作者简介: 王智(1968-), 男, 副教授, 博士后, 主要从事混凝土材料与固体废弃物建材资源化研究。

表 1 试验用固硫渣化学组成

化学成分	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	f-CaO
固硫渣 G ₁	4.59	36.42	20.18	3.42	20.89	1.17	12.30	3.80
固硫渣 G ₂	8.12	31.65	18.07	4.21	26.51	1.06	9.56	5.80
固硫渣 G ₃	6.53	32.51	19.69	3.83	23.64	1.52	10.24	4.31

1.2 水泥

重庆地维水泥厂生产的地维牌 32.5 普通硅酸盐水泥,其相关性见表 2。

表 2 32.5 普通硅酸盐水泥及熟料的主要性能

材料种类	凝结时间/min		安定性	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
	初凝	终凝		7 d	28 d	7 d	28 d
地维水泥	145	200	合格	39.50	47.72	7.20	7.72
重水熟料	140	225	合格	41.34	51.75	8.30	8.93

1.3 熟料

重庆水泥厂 32.5 硅酸盐水泥熟料,经 5 kg 试验球磨机粉磨 45 分钟,细度为 7.6%,加入 5% 二水石膏做调凝剂后相关性见表 2。

2 固硫渣的火山灰活性

根据火山灰活性的定义可知固硫渣的火山灰活性是指其中的活性 SiO₂、Al₂O₃ 常温下与石灰反应生成水化硅酸钙、水化铝酸钙的能力,因此固硫渣中可溶解的活性 SiO₂、Al₂O₃ 含量是决定其火山灰活性的关键。固硫渣属于烧粘土质混合材料^[1-6],关建适在研究燃煤灰渣活性来源时提出,煤中粘土矿物加热分解、玻璃化和熔融是灰渣产生活性的主要原因^[3]。根据粘土矿物加热时的物相变化,可以认为燃煤灰渣产生活性有两个温度区域:中温活性区和高温活性区,如图 1 所示。

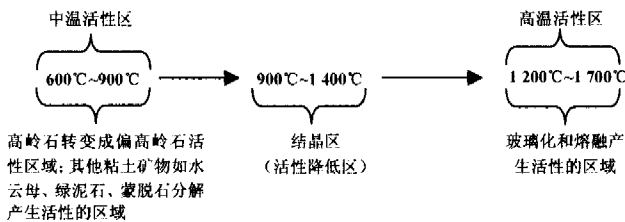


图 1 燃煤灰渣活性产生的示意图

固硫渣是在 850 ~ 900 °C 燃烧生成的,该温度范围正属于粘土矿物产生活性的中温区域,其火山灰活性来源于煤中粘土矿物脱水分解形成的无定形硅铝物质,即活性 SiO₂ 和 Al₂O₃,见式 1 和图 2 固硫渣 XRD 图谱,活性硅铝物质在常温下能与 CaO 反应生成水化硅酸钙和水化铝酸钙。高琼英等^[4]研究表明,经 680 °C ~ 980 °C 煅烧的高岭石,其结构中的全部 OH⁻ 脱出,而新的稳定相(莫来石)又没有形成,硅和铝的溶出量最大,因而其火山灰活性最大;而其中的 α-SiO₂、α-Fe₂O₃ 等矿物在常温及 100 °C 时溶解度很

小,故而可以将之看作惰性物质,因此,α-SiO₂、α-Fe₂O₃、未燃烬的炭粒成分含量越高,渣活性越低。

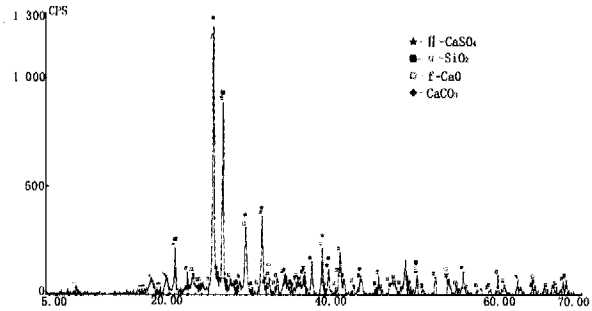
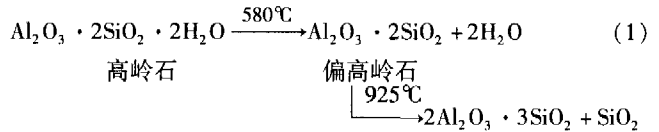


图 2 固硫渣 G1 的 XRD 图谱

因此,固硫渣具有火山灰活性,但从其化学组成、物相组成及其火山灰活性来源看,与粉煤灰、普通沸腾炉渣等燃煤副产物既有相似之处,更有一些较为突出的不同:最显著的就是含有大量的硬石膏和碳酸钙或游离氧化钙,有一定自硬性和较大的膨胀性;其活性来源于粘土矿物脱水产生的无定形硅铝物质,这一点与普通沸腾炉渣一样(见图 2),而粉煤灰活性来源于玻璃体。这些决定了固硫渣的火山灰活性有其自身的特点,采用现行的有关火山灰活性评定方法来评定固硫渣的火山灰活性有其局限性。

3 固硫渣火山灰活性评定方法

3.1 现行标准对固硫渣火山灰活性评定的局限性

在我国现行标准中,GB2847-81《用于水泥中的火山灰质混合材料》和 GB12957-91《用于水泥混合材料的工业废渣活性试验方法》中分别对火山灰质材料和具有火山灰活性与潜在水硬性的工业废渣的活性提出了评价方法。前者采用了 ISO 规定的火山灰试验方法与水泥胶砂 28 d 抗压强度比试验方法。后者采用了三种方法,即潜在水硬性试验、火山灰性试验和水泥胶砂 28 d 抗压强度比。固硫渣的性质决定这两个标准都不适用:首先,固硫渣含有一定的游离氧化钙,和水泥混合加水后,渣中的游离氧化钙水解生成氢氧化钙,与渣中的活性 SiO₂ 和活性 Al₂O₃ 反应,会影响对水泥水化产生的氢氧化钙的吸收,液相碱度的下降会因此受到影响,按 ISO 标准测试火山灰活性容易造成该渣火山灰活性偏低的假象。其次,固硫渣中含有较多的硬石膏,当采用水泥胶砂 28 d 抗压强度比评定活性时,胶凝材料由 30% 的磨细固硫渣和 70% 的硅酸盐水泥组成,这样 SO₃ 含量可能超过 3.5%,会引起胶砂试件体积安定性不良,使试件 28 d 抗压强度值下

降,而这一强度值的下降并不完全是由于固硫渣火山灰活性低造成的,这样就使得评定结果不能真实、准确地反应固硫渣的火山灰活性。

若采用上述两个标准中水泥胶砂 28 d 抗压强度比的试验方法对三种灰渣进行活性评价,其结果见表 3。试验表明这三种渣的水泥胶砂 28 d 抗压强度比均低于 62%;胶砂试件出现了大量的裂纹,特别 SO_3 含量较高的 G_1 渣裂纹最为突出,这些可能是由于试验体系的 SO_3 含量超标,体积安定性不良而引起的。

表 3 固硫渣水泥抗压抗压强度比试验结果

	抗折强度/MPa/强度比/%		抗压强度/MPa/强度比/%	
	7 d	28 d	7 d	28 d
水泥	6.38/100	7.71/100	28.05/100	47.73/100
水泥 + G_1	3.13/49	4.09/53	15.10/54	27.16/57
水泥 + G_2	3.26/51	4.31/56	15.20/54	28.62/60
水泥 + G_3	2.96/46	3.56/46	13.12/47	22.48/47

而按廉慧珍教授提出用活性率 K_a ^[7],即(活性 $SiO_2 +$ 活性 Al_2O_3)/(全 $SiO_2 +$ 全 Al_2O_3),来评定固硫渣火山灰质混合材料活性的高低,试验结果见表 4。由于火山灰活性来源于活性硅铝物质,该方法利用活性 SiO_2 、活性 Al_2O_3 与 $Ca(OH)_2$ 反应的生成物可溶于稀盐酸,而未反应的 SiO_2 、 Al_2O_3 是不溶于稀盐酸的原理,该方法被同行认为能准确、直接地对火山灰材料的活性进行评定。但方法与现行的标准缺乏可比性,且不能直观的反应火山灰活性对强度的贡献。

表 4 固硫渣活性率和自硬强度

	活性率 K_a /%	自硬性抗压强度/MPa	
		7 d	28 d
G_1	32.12	2.94	8.24
G_2	27.36	2.68	7.83
G_3	26.89	2.72	7.20

上面两种方法的试验结果及其固硫渣自硬强度(见表 4)相互矛盾,特别是 G_1 渣的水泥胶砂 28 d 抗压强度比为 57%,与其自身 28 d 胶砂强度 8.24 MPa 和活性率 $K_a = 32.12$ 的试验结果反差较大。因此用水泥胶砂 28 d 抗压强度比的方法评定固硫渣的火山灰活性有很大的局限性,不能准确、真实地反映固硫渣的火山灰活性。

3.2 固硫渣火山灰活性评定方法的提出

针对上述情况,结合现行相关标准提出采用“水泥熟料胶砂 28 d 抗压强度比”的方法来评定固硫渣的活性,该方法以磨细水泥熟料取代“水泥胶砂 28 d 抗压强度比”方法中的水泥,其它试验方法相同^[8~10]。该方法是在国标检测火山灰质材料活性的“水泥胶砂 28 d 抗压强度比”方法的基础上,根据固硫渣的特性改进而得的;“水泥胶砂 28 d 抗压强度比”评定活性不适用于固硫渣是因为固硫渣的 SO_3 含量较高影响该方

法中胶凝材料的体积安定性,使得试件的强度下降,而这种强度低不完全由于固硫渣火山灰活性低造成的,所以“水泥胶砂 28 d 抗压强度比”不能真实地反应固硫渣的火山灰活性。而采用“水泥熟料胶砂 28 d 抗压强度比”方法,占样品质量大多数的熟料是不会带入 SO_3 ,系统中的 SO_3 仅由固硫渣带入,可以全部或部分的(不足时需补充二水石膏)做熟料的调凝剂^[5],且系统 SO_3 超标的可能性大大降低,可以有效地规避体积安定性不良造成的影响,水泥熟料胶砂 28 d 抗压强度比可以较为直观和真实地反应固硫渣的火山灰活性。

4 讨论

应用本文提出的“水泥熟料胶砂 28 d 抗压强度比”方法对研究用的三种渣进行活性评定,试验结果见表 5,且试验试件表面无裂纹,与活性率 K_a 和自身 28 d 胶砂强度的结果有较好的一致性和可比性,因此认为较为真实地反应了固硫渣的火山灰活性,且与按 GB2847-81 和 GB12957-91 规定的方法测定的其它火山灰活性材料的抗压强度比有可比性。

表 5 固硫渣熟料抗压抗压强度比试验结果

	抗折强度/MPa/强度比/%		抗压强度/MPa/强度比/%	
	7 d	28 d	7 d	28 d
熟料 + 二水石膏	8.30/100	8.93/100	41.34/100	51.75/100
熟料 + G_1	6.54/79	7.59/85	34.03/82	44.51/86
熟料 + G_2	6.31/76	6.91/77	31.21/75	40.68/79
熟料 + G_3	6.56/79	6.74/75	33.17/80	40.24/78

但随着燃煤含硫量的增加和流化床燃烧技术固硫效率的提高,固硫渣中 SO_3 含量很容易引起该方法中胶凝材料中的 SO_3 含量超过 3.5%,即当固硫渣中 SO_3 含量超过 11.6% 后,采用本方法配制的样品系统 SO_3 仍要超过 3.5% 的国标上限,“水泥熟料胶砂 28 d 抗压强度比”方法评定固硫渣火山灰活性同样存在体积安定性问题;从美国标准来看,水泥中适宜石膏量可以通过水泥水化 1 d 的砂浆中剩余石膏来确定,若此时 SO_3 量不超过 0.5 g/l,则水泥中的 SO_3 可以允许超过标准规定的极限值,允许超过量为水泥重量的 5%^[8],可见 3.5% 的 SO_3 含量限制只是一个保守值,只要该方法所采用的胶凝材料的 SO_3 安定性检测合格,仍可以用本方法评定固硫渣的火山灰活性。试验研究所采用的 G_1 渣的 SO_3 含量超过了 11.6%,试验时试样并没有发现表面裂纹,参照水泥体积安定性检测方法检测其体积安定性合格,采用“水泥熟料胶砂 28 d 抗压强度比”方法评定其火山灰活性仍然可行。

当固硫渣的 SO_3 含量超过 11.6% 时,按“水泥熟

料胶砂 28 d 抗压强度比”方法配制的胶凝材料安定性检测不合格时,说明系统中的 SO_3 已导致试样过分膨胀,导致内部会出现微裂缝,这必然使胶砂试件强度大幅度下降。用本方法检测固硫渣的火山灰活性已不再适合,这也是本方法的一个局限性。为了扩大本方法的适用范围,考虑可以采取两种方式加以弥补,一是降低试验样品中固硫渣的含量,如取代胶凝材料量的 20%,这样当固硫渣 SO_3 含量在 17.5% 以下时都可以采用此方法。但这样测定的抗压强度比结果只能作为评定不同固硫渣火山灰活性大小,与按国标“水泥胶砂抗压强度比”方法测定的粉煤灰、沸腾炉渣等火山灰物质的抗压强度比结果的可比性要差些,因为国标中规定火山灰混合材的掺量为 30%。二是采用廉慧珍教授提出的活性率测定的方法,这一方法适用范围广,固硫渣 SO_3 含量很高也不会影响活性率的测定,但活性率结果只能作为一个参考值,并不能直观的反应火山灰活性,特别是火山灰活性对强度的贡献。

5 结论

现行对火山灰质材料活性评定方法不适用固硫渣火山灰活性的评定,本文提出的“水泥熟料胶砂 28 d 抗压强度比”方法能较为准确、直观地评定固硫渣的火山灰活性,但存在局限性,必要时应与活性率测定方法相结合。

(上接第 67 页)

实时修正以达到缩小差距的目的。

3) 实时仿真是建立在分布式光纤测温系统和有限元技术之上的。分布式光纤测温系统的运用将为温度场实时仿真提供一个强有力的技术平台,同时可以通过规范测点位置、制定实施准则等措施保证测试数据的连续性,提高反演分析的准确性。

参考文献:

- [1] 冯海波,李守义,陈尧隆.百色重力坝夏季停工方案温度应力仿真分析[J].红水河,2003,22(1):20-23.
- [2] 孙乃波,傅少君,陈胜宏.三峡右岸碾压混凝土围堰施工温度场仿真分析[J].三峡大学学报(自然科学版),2004,26(4):300-302.
- [3] 周宜红,赵本基,杜文亮.温度荷载对碾压混凝土坝施工期应力场的影响[J].人民长江,2004,35(11):30-32.
- [4] 刘光廷,胡昱,王恩志,等.石门子碾压混凝土拱坝温度场

参考文献:

- [1] Odler and K. H. Zysk. Hydraulic Properties of Fluidized Bed Combustion Ashes [A]. 1990 Materials Research Society [C]. Volume 178.
- [2] Andre Hauster, Urs Eggenberger and Tjerk Peters. Origin and Characterisation of Fly Ashes from Cellulose Industries Containing High Proportion of Free Lime and Anhydrite [J]. Cement and Concrete Research, 1999, (29): 1569-1573.
- [3] 关建适. 煤炭灰渣的活性 [J]. 硅酸盐学报, 1980, 8(4): 425-429.
- [4] 高琼英, 张智强. 高岭石矿物高温相变过程及其火山灰活性 [J]. 硅酸盐学报, 1989, 17(6): 541-548.
- [5] 钱觉时, 范英儒, 明德华, 等. 粉煤灰活性的激发 [J]. 重庆建筑大学学报, 1995, 17(3): 111-117.
- [6] 王智, 卢浩, 钱觉时, 等. 减水剂作用下粉煤灰活性激发基本系统中石灰形态因素的研究 [J]. 重庆建筑大学学报, 1999, 21(1): 38-41.
- [7] 梁文泉. 沸腾炉燃煤固硫渣制作火山灰水泥的研究 [D]. 清华大学, 1987.
- [8] 郑洪伟. 流化床燃煤固硫渣胶凝材料活性与膨胀性能初步研究 [D]. 重庆大学, 2000.
- [9] 王智. 流化床燃煤固硫渣特性及其建材资源化研究 [D]. 重庆大学, 2002.
- [10] 中国建材研究院水泥所. 水泥性能及其检验 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1994.

实测与仿真计算 [J]. 清华大学学报(自然科学版), 2002, 42(4): 539-542.

- [5] 蔡德所. 光纤传感技术在大坝工程中的应用 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2000.
- [6] 朱伯芳. 大体积混凝土温度应力与温度控制 [M]. 北京: 中国电力出版社, 1999.
- [7] 鲁正兰, 杨春兰, 董瑞琨, 等. 沥青路面摊铺时温度场时空分布特性 [J]. 重庆建筑大学学报, 2004, (6): 49-52.
- [8] 唐天国, 鲍华, 朱以文, 等. 分布式光纤滑动传感监测技术研究 [J]. 传感技术学报, 2006, (3): 796-799.
- [9] 唐天国, 朱以文, 蔡元奇, 等. 光纤岩层滑动传感监测原理及试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2006, (2): 340-344.
- [10] 冯雅, 程启高. 通风水果冷库的热工计算温度的确定 [J]. 重庆建筑大学学报, 1994, (2): 61-65.