

蒸压养护对固硫灰渣膨胀性能的影响研究

韦迎春^a, 钱觉时^a, 张志伟^a, 王智^{a,b}

(重庆大学 a. 材料科学与工程学院; b. 化学化工学院, 重庆 400045)

摘要: 循环流化床燃煤固硫灰渣含有较高的 SO₃ 和 f-CaO, 常温水化时易产生较大的体积膨胀。研究了蒸压养护和自然养护下, 2 种固硫灰和 1 种固硫渣的线性膨胀率和强度发展, 并用 X 射线衍射和 SEM 分析了其水化产物, 结果表明: 蒸压养护对固硫灰渣的膨胀有显著的抑制作用; 蒸压养护后固硫灰渣中无二水石膏、钙矾石生成, 在钙组分充足时生成了托贝莫来石; 蒸压养护后固硫灰渣的水化产物更加丰富、结晶更完善, 从而强度更高。

关键词: 蒸压养护; 固硫灰渣; 膨胀特性; 抑制机理

中图分类号: TU521.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2010)06-0142-05

Expansion Characeriscs of Fluidized Bed Combustion Ashes Under Auoclaved Curing

WEI Ying-chun^a, QIAN Jue-shi^a, ZHANG Zhi-wei^a, WANG Zhi^{a,b}

(a. College of Material Science & Engineering;

b. College of Chemical Technology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Containing more SO₃ and f-CaO, the fluidized bed combustion (FBC) ash and slag is easier to be in greater volume expansion when it is cured in the normal temperature. The linear expansion rates and the strength development of two FBC ashes and one FBC slag in autoclaved curing and normal curing are studied, and the hydrated products are also analyzed by X-ray diffraction (XRD) and SEM. It is shown that the expansion of FBC ashes is significantly inhibited by autoclaved curing. Also, there is no gypsum and ettringite but some tobermorite in the hydrated products which become richer and better crystallization, resuleing in the significant increase of the seventh.

Key words: autoclaved curing; circulating fluidized bed combustion ash; the expansion characteristics; inhibiting mechanism

流化床锅炉燃煤技术是最近得到充分发展的清洁煤燃烧技术, 在设备投资、煤种适应性、脱硫和保护环境等方面有着明显的优势^[1]。流化床燃煤固硫灰渣(以下简称固硫灰渣)是指煤炭和脱硫剂在流化床锅炉中混合燃烧后所产生的灰渣, 其中从烟道中收集到的灰状物为固硫灰, 炉底排出的块状物则为固硫渣。固硫时加入的固硫剂一般为石灰石, 为了

能使固硫效率达到 90% 以上, Ca/S 摩尔比往往超过理论值, 一般在 2~2.5 之间^[2], 因此产生的灰渣量通常高于煤粉炉 50% 以上, 中国固硫灰渣的年排放量保守估计已达到 5 000 万 t。

与普通煤粉炉粉煤灰相比, 固硫灰渣中含有较高的 SO₃ 和 f-CaO, 常温水化时具有明显的膨胀性能^[3-4]。固硫灰渣与水混合后, II-CaSO₄ 除可水

收稿日期: 2010-05-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50972169); 重庆市科委政关项目(CSTC2009AC7058)

作者简介: 韦迎春(1973-), 男, 博士, 主要从事建筑材料研究, (E-mail) wyc@cqu.edu.cn。

钱觉时(联系人), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事固体废弃物资源化利用研究, (E-mail) Qianjueshi@163.com。

化为二水石膏之外,还可与活性 Al_2O_3 、游离 CaO 生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应而生成钙矾石。研究^[5]发现,无水石膏生成二水石膏时,固体体积增大 226%;游离 CaO 水化成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后固体体积可增大 198%;钙矾石生成时固相体积可增大 125% 左右。因此,流化床燃煤固硫灰渣常温下水化时易产生较大的体积膨胀,导致体积安定性不良,限制了固硫灰渣的利用。

蒸压养护是硅酸盐制品经常采用的一种养护方式,可以使制品在较短的时间内获得较高的强度。同时,采用蒸压养护时硅酸盐制品所处环境的温度可达 200 °C 左右,Lawrence^[6]和 杨久俊等^[7]均认为在此温度下钙矾石将无法生成。因此对固硫灰渣采

用蒸压养护后可能会提高强度和抑制钙矾石的生成,也可能生成与常温条件下不同的水化产物,这些水化产物可能抑制固硫灰渣膨胀。

该文对固硫灰渣蒸压养护后的线性膨胀率的变化情况进行了研究,并对水化产物生成情况进行了分析。

1 原材料和试验方法

1.1 原材料

1.1.1 固硫灰渣 采用的固硫灰渣化学组成见表 1,其 X 射线衍射图谱见图 1。固硫灰采用原状粉样,固硫渣粉磨至 80 μm 方孔筛筛余小于 10%。

表 1 试验用固硫灰渣的化学组成

Sample	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	L. O. I	Sum
FBCF1	36.93	11.99	13.10	15.81	1.62	9.53	9.31	98.29
FBCF2	50.11	14.43	11.98	6.22	1.01	4.25	5.27	93.27
FBCS1	37.83	9.68	13.20	14.66	2.72	10.65	4.73	93.47

注:FBCF—Fluidized bed coal combustion fly ash; FBCS—Fluidized bed coal combustion slag。

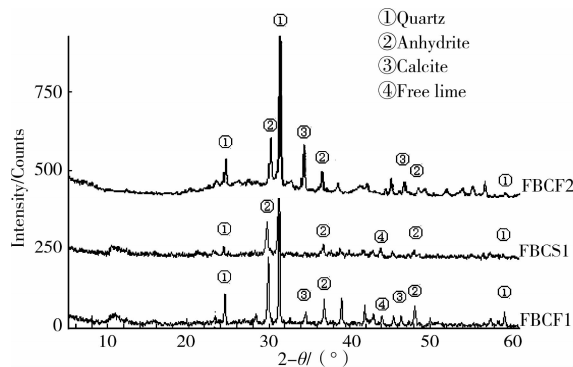


图 1 固硫灰渣的 XRD 谱

1.1.2 硅酸盐水泥熟料 重庆拉法基水泥厂普通硅酸盐水泥熟料,粉磨至 80 μm 方孔筛筛余小于 10%。

1.2 试验方法

1.2.1 胶砂强度试件的制备 参照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度试验方法》。采用 40 mm×40 mm×160 mm 模成型胶砂试件,固硫灰渣与水泥熟料比例按照 7:3 混合,采用特细砂,胶砂比为 1:3,水胶比为 0.5。

1.2.2 净浆线性膨胀率试件的制备和测定 参照 JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩试验方法》和 JC/T 313—82(1996)《膨胀水泥膨胀率检验方法》进行。采用 25 mm×25 mm×280 mm 模成型净浆试件,取标准稠度用水量,在标准养护室中带模养护 24 h 后

拆模,用螺旋测微器测定其初长 L_0 ,然后在不同条件下养护,测定某一设定龄期的长度 L_1 ,自由膨胀率即为 $(L_1 - L_0)/L_0 \times 100\%$ 。

1.2.3 养护方式 采用了 4 种养护方式:1)自然养护:成型后在标准养护室中带模养护 24 h,拆模后置于空气中自然养护。2)浸水养护:成型后标养 24 h,拆模后置于 20 °C ± 3 °C 的水中养护。3)蒸压后自然养护:成型后标养 24 h,拆模后放入蒸压釜内蒸压养护,升温为 2 h,在 195 °C 左右下恒温恒压蒸 6 h,降温为 2 h,出釜后置于空气中自然养护。4)蒸压后浸水养护:成型后标养 24 h,拆模后放入蒸压釜内蒸压养护,压蒸制度同上,出釜后置于 20 °C ± 3 °C 的水中养护。

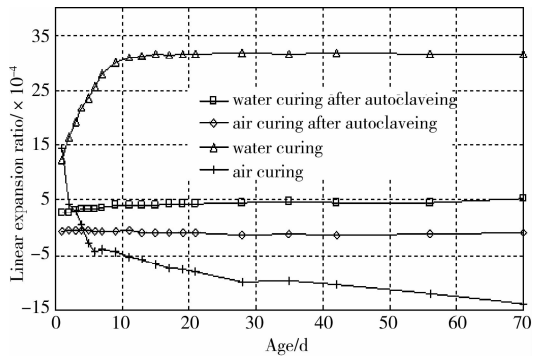
2 结果与讨论

2.1 养护方式对固硫灰渣线性膨胀率的影响

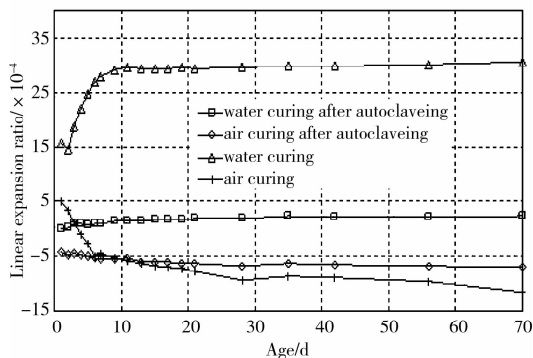
通常固硫灰渣具有一定的自硬性,但自硬性强度较低,特别是在早期。过低的早期强度使纯固硫灰渣试件在成型 24 h 后脱模困难,为了使试件具有较高的早期强度,按照固硫灰(渣):水泥熟料=7:3 的比例成型了净浆试件,在上述 4 种养护方式下养护,观测其自由线性膨胀率的变化,试验结果见图 2。

从图 2 中可以看出:养护方式不同时固硫灰渣的线性膨胀率有明显区别,固硫灰渣试件在水分充足时(浸水养护)均表现出膨胀,在水分不足时(自然

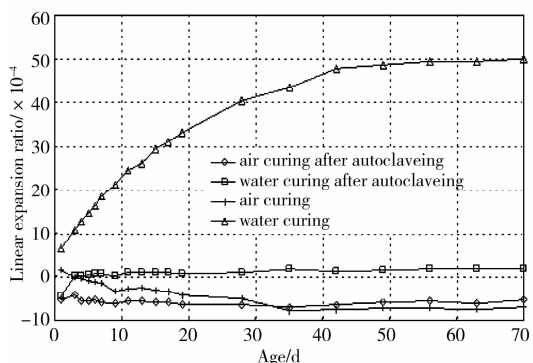
养护)则呈收缩;蒸压养护能显著抑制固硫灰渣的膨胀,灰渣试件经蒸压后水养的膨胀率只有直接浸水养护试件的 10%左右,且随龄期变化很小;经过蒸压养护后,试件的体积稳定性明显改善,出釜后净浆试件在水中养护条件下的自由线性膨胀率低于 5×10^{-4} ,在自然养护条件下的收缩率也在 7×10^{-4} 以下,且随龄期几乎没有变化。



(a) FBCF1



(b) FBCF2



(c) FBCS1

图 2 固硫灰渣试件在不同的养护方式下的线性膨胀率

2.2 蒸压养护抑制固硫灰渣膨胀的机理分析

2.2.1 蒸压养护改变水化产物消除膨胀

一般来说,蒸压养护条件下硅酸盐体系的水化产物不同于常温,固硫灰渣矿物中含有活性 SiO_2 、活性 Al_2O_3 、f-CaO 和 CaSO_4 ,属于典型的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 五元体系,这一体系在蒸压后生成物应

该以托贝莫来石($\text{C}_5\text{Si}_6\text{H}_4$)和 CSH(B)为主,可能会有水化石榴石($\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{2-n}$)^[8-9]。总之,固硫灰渣经过蒸压养护后,可能会有新的水化产物出现,如托贝莫来石和水石榴石。图 3 和图 4 是采用 X 射线衍射(XRD)方法对固硫灰(FBCF1)—水泥熟料体系在不同养护条件下的 7 d 和 28 d 水化产物的分析结果。

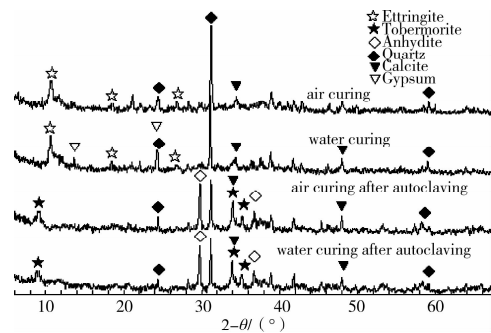


图 3 固硫灰-水泥熟料体系在不同养护方式下养护 7 d 的 XRD 谱

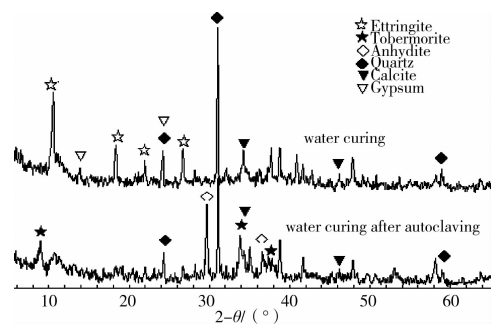


图 4 固硫灰-水泥熟料体系在不同养护方式下养护 28 d 的 XRD 谱

从图 3 和图 4 可以看出,固硫灰渣水泥熟料体系常温常压下水化会生成大量的钙矾石,而经过蒸压养护后,产物中明显出现了托贝莫来石,没有钙矾石生成。钙矾石结合了大量的水,生成过程会带来较大的体积膨胀^[10-11],而托贝莫来石是一种强度高,体积稳定性好的水化产物^[7]。也可以看到,常温养护下固硫灰渣体系中的无水石膏被大量溶解,表明生成了二水石膏和钙矾石,而蒸压养护条件下这些反应无法进行。研究^[12-13]指出硬石膏的水化和温度密切相关,随着温度的升高硬石膏的水化率不断下降。在蒸汽和蒸压养护时温度较高,此时硬石膏水化速率减慢直至停止。蒸压养护后浆体的水灰比低,浆体结构致密,无水石膏向二水石膏的转化发生困难,图 4 中也显示固硫灰体系在蒸压后水养 28 d 时无水石膏没有转化成二水石膏,这说明固硫灰渣经过蒸压养护后的确显著抑制了无水石膏向二水石

膏的转化。二水石膏的生成过程中也伴随着体积膨胀,控制了二水石膏的生成也就控制了膨胀。所以蒸压养护后固硫灰渣的体积稳定性得到了显著提高。

2.2.2 蒸压养护改善水化产物结构 图5中(a)、(b)和(c)分别是固硫灰-水泥熟料试件经过直接自然养护、浸水养护和蒸压养护后再自然养护条件下的水化产物的SEM图。

从图5(a)中可以看出自然条件养护下的试样结晶产物不明显,以絮状水化产物为主,有少量块状和针状的结晶产物,这表明在自然条件下由于没有充分的水分致使二水石膏和钙矾石不能形成良好的结晶态,同时由于干缩和化学收缩导致体系在宏观上不会呈现出膨胀状态。而图5(b)中则能清楚的看出自然水养的条件下固硫灰渣体系中生成了大量粗大的块状和柱状晶体,表明在自然水养的条件下生成了大量的结晶态良好的二水石膏和钙矾石。图5(c)则表明,经过蒸压养护后水化产物中出现了大量的针片晶体,片状的结晶体可能是托贝莫来石,而针状的结晶体则可能是交织在其他结晶体之间的C-S-H凝胶体,这表明蒸压后固硫灰渣的水化产物更加丰富、完善,晶体结构得到改善^[14-16]。

2.2.3 蒸压养护提高强度 以固硫灰 FBCF1 和固硫灰 FBCF2,按照固硫灰:水泥熟料=7:3、胶砂(特细砂)比为1:2.5、水胶比为0.5成型胶砂试件,分别经蒸压后自然养护和直接自然养护。表2是胶砂试件在2种养护方式下各龄期强度。

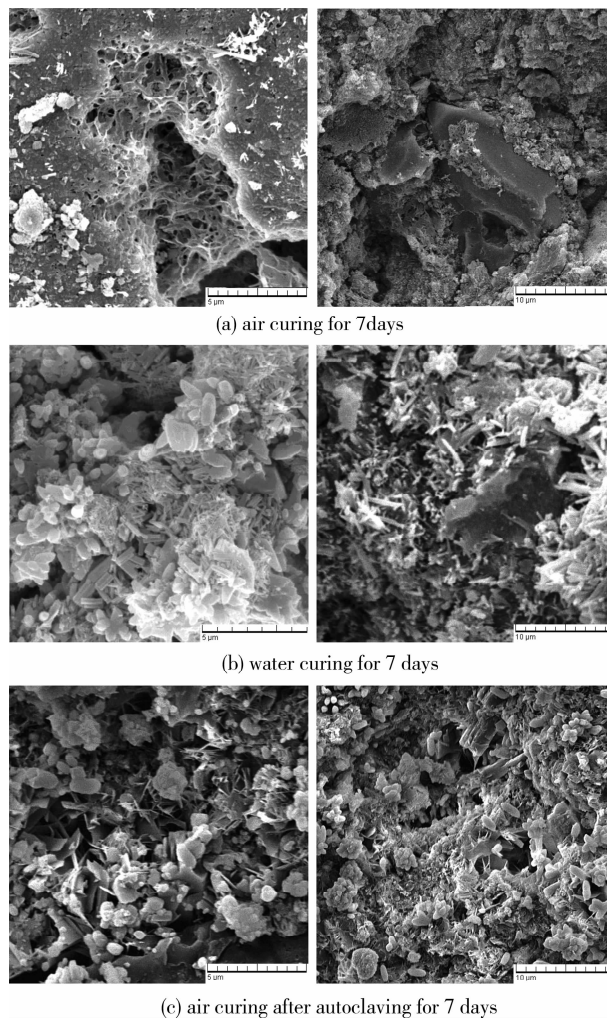


图5 固硫灰-水泥熟料体系在不同养护方式下养护7d的SEM图

表2 不同养护方式下的试件强度

Sample	Curing condition	Flexural strength /MPa		Compressive strength/MPa	
		3 d	28 d	3 d	28 d
FBCF1	air curing after autoclaving	3.48	4.20	19.89	25.01
	air curing	1.67	2.97	6.69	14.00
FBCF2	air curing after autoclaving	3.72	3.48	20.54	24.52
	air curing	1.48	2.97	6.86	14.99

从表2可以看到,经过蒸压养护后,试件的强度明显增大,3d抗压强度约为非蒸养试件的3倍,28d抗压强度约为非蒸养试件的2倍。可见,蒸压养护能够使固硫灰渣试件在较短的时间内获得较高的强度。蒸压养护条件下硅酸盐制品强度的提高一方面是蒸压养护加速了硅酸盐体系的水化,可以使体系在较短的时间内生成较多的水化产物,另一方面是蒸压养护改变了硅酸盐体系水化产物的种类和形态。强度和膨胀是相互制约的2个因素,强度越高,膨胀所需的能量就越大,外在表现出的膨胀值就越

小^[17]。

因此,蒸压养护一方面抑制了固硫灰渣中钙矾石和二水石膏的生成,同时生成了稳定性良好的托贝莫来石,消除了膨胀;另一方面,促进了固硫灰渣的水化,使水化产物的结构和结晶得到改善,试件强度明显提高,抑制了膨胀。

3 结论

1)蒸压养护可以显著抑制固硫灰渣的膨胀,灰渣试件在蒸压后水养的线性膨胀率只有直接水中养

护试件的10%左右。

2) XRD和SEM结果显示,蒸压养护后固硫灰渣中无二水石膏、钙矾石的生成,在钙组分充足时生成了托贝莫来石,蒸压养护后固硫灰渣的水化产物更加丰富、结晶更完善。

3) 蒸压养护可以加速固硫灰渣的水化,灰渣强度显著提高,从而抑制膨胀。

参考文献:

- [1] 李建锋,郝继红,冀慧敏,等.我国循环流化床锅炉发展现状以及未来[J].电力技术,2009,1(4):12-13.
LI JAN-FENG, HAO JI-HONG, JI HUI-MIN. Development status and future of domestic circulating fluidized bed boiler [J]. Electric Power Technology, 2009,1(4):12-13.
- [2] TAKADA T, HASHIMOTO I, TSUTSUMI K. Utilization of coal ash from fluidized bed combustion boilers as road base material [J]. Resources Conservation and Recycling, 1995,14(2): 69-77.
- [3] 宋远明,钱觉时,王智,等.固硫灰渣的微观结构与火山灰反应特性[J].硅酸盐学报,2006,34(12): 1542-1544.
SONG YUAN-MING, QIAN JUE-SHI, WANG ZHI, et al. Microstructure and pozzolanic reactivity of fluidized bed combustion ashes [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006,34(12): 1542-1544.
- [4] 钱觉时,郑宏伟,宋远明,等.流化床燃煤固硫灰渣的特性[J].硅酸盐学报,2008,36(10): 1397-1400.
QIAN JUE-SHI, ZHENG HONG-WEI, SONG YUAN-MING, et al. Special properties of fly ash and slag of fluidized bed combustion ashes [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008,36(10): 1397-1400.
- [5] 薛君轩,吴中伟.膨胀和自应力水泥及其应用[M].北京:中国建筑工业出版社,1985:38-41.
- [6] LAWRENCE C D. Mortar expansions due to delayed ettringite and formation. Effect of curing period and temperature[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(4):903.
- [7] 杨久俊,管宗甫,余海燕,等.钙矾石在湿热环境下结构变异性的研究[J].硅酸盐学报,1997, 25(4): 470-471.
YANG JIU-JUN, GUAN ZONG-FU, YU HAI-YAN, et al. The structure variance of ettringite in different hydrothermal conditions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997,25(4):470-471.
- [8] 重庆建筑工程学院,南京工学院.混凝土学[M].北京:中国建筑工业出版社,1981:78-81.
- [9] 柯昌君,吴峻.蒸压硅酸盐制品中常见水化产物的结构[J].建材技术与应用,2007(01): 16-19.
KE CHANG-JUN, WU JUN. The hackneyed hydration products in autoclave silicate products [J]. Research & Application of Building Materials, 2007, (01): 16-19.
- [10] 阎培渝,杨文言.模拟大体积混凝土条件下生成的钙矾石的形态[J].建筑材料学报,2001(1):39-43.
YAN PEI-YU, YANG WEN-YAN. Microstructure of Ettringite Formed under the simulated condition of the core of massive concrete [J]. Journal of Building Materials, 2001(1):39-43.
- [11] 马惠珠,李宗奇.混凝土中钙矾石的形成[J].建筑科学,2007,23(11):105-109.
MA HUI-ZHU, LI ZONG-QI. Ettringite formation in concrete [J]. Building Science, 2007,23(11):105-109.
- [12] 岳文海,赵庆南.硬石膏水硬化过程中的热力学研究[J].武汉工业大学学报,1988(3): 286-287.
YUE WEN-HAI, ZHAO QING-NAN. Study of the thermodynamics during the hydration and hardening of the anhydrite [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1988, (3): 286-287.
- [13] 阎培渝,游轶.在不同条件养护的氟石膏粉煤灰胶结材的水化硬化性能[J].硅酸盐学报,1998,26(6): 690-691.
YAN PEI-YU, YOU YI. Hydraulic properties of the binder consisting of fluorgypsum and fly ash under different curing conditions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998,26(6):690-691.
- [14] LAWRENCE C D. Mortar expansions due to delayed ettringite and formation. Effect of curing period and temperature [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(4):903-904.
- [15] LDOM G M, SKALNY J. Rapid test of concrete expansivity due to internal sulfate attack [J]. ACI Materials Journal, 1993,5:383-384.
- [16] 张景富,丁虹,代奎,等.矿渣-粉煤灰混合材料水化产物、微观结构和性能[J].硅酸盐学报,2007,35(5):633-6.
ZHANG JING-FU, DING HONG, DAI KUI, et al. Microstructure and properties of hydration products of slag-fly ash mixed cementitious materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007,35(5):633-666.

(编辑 胡玲)