

## 碱渣的理化性质及应用研究进展

吴蓬, 张涛, 耿玉倩, 黄诗博, 王温心, 吕宪俊

(山东科技大学 化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:** 分析碱渣的物理化学性质,重点综述碱渣在胶凝材料制备领域的研究进展,并讨论目前存在的问题和今后研究方向。结果表明,碱渣的化学组分主要为  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4$  等,其 pH 值一般为 10~12,粒径  $\leq 25 \mu\text{m}$  的颗粒质量分数可达 95% 以上,为多孔聚集体颗粒形态,孔隙发达;碱渣中含有的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可为火山灰质材料的水化提供碱性环境, $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaSO}_4$  等可与火山灰质材料中的氧化硅、氧化铝等组分生成晶质水化产物;以碱渣、矿渣为主要原料可制备出 3、28 d 抗压强度分别达 20.7、42.2 MPa 的碱渣-矿渣复合胶凝材料;碱渣作为烧制水泥熟料过程中的钙质原料,可烧制成强度等级达到 52.5 的硅酸盐水泥熟料,其 3、28 d 抗压强度分别可达到 23.4、53.1 MPa;碱渣也可用于烟气脱硫、污水处理、改善酸性土壤等方面。今后应着重于高强度碱渣胶凝材料的制备研究,加强对可溶性氯盐等含量要求不严格的应用领域的探索。

**关键词:** 碱渣;物理化学性质;火山灰质材料;胶凝材料;抗压强度

中图分类号:X781.2

文献标志码:A

## Physicochemical properties and application research progress of soda residue

WU Peng, ZHANG Tao, GENG Yuqian, HUANG Shibo, WANG Wenxin, LYU Xianjun

(College of Chemical and Biomedical Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** The physicochemical properties of soda residue were analyzed at first, then the research progress of soda residue in preparation of cementitious materials was reviewed and the existing problems and future research direction were also discussed. The results show that chemical compositions of soda residue are mainly  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , etc. The pH value is generally from 10 to 12 and the mass fraction of particles with a particle size of  $\leq 25 \mu\text{m}$  can reach more than 95%. Soda residue is a kind of porous aggregate particle with well-developed pores. The  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  contained in soda residue can provide an alkaline environment for the hydration of pozzolanic materials.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$  and other components can form crystalline hydration products with silica-alumina components in pozzolanic materials. The soda residue-slag composite cementitious material with compressive strength of 20.7 and 42.2 MPa at 3 and 28 days can be prepared using alkali slag and slag. As calcium material in the process of firing cement, alkali slag can be fired into Portland cement clinker with strength grade up to 52.5, and its compressive strength at 3 and 28 days can reach 23.4 and 53.1 MPa respectively. Soda residue can also be used in flue gas desulfurization, sewage treatment, improving acid soil and other aspects. In future, the preparation of high-strength soda residue based cementitious materials and strengthen the exploration of application areas where the content of soluble chloride is not strictly required should be pay more attention.

**Keywords:** soda residue; physicochemical properties; pozzolanic materials; cementitious materials; compressive strength

碱渣是在氨碱法制碱过程中盐水精制和蒸馏回收氨后排放的碱性残渣,其 pH 值一般为 10~12<sup>[1-2]</sup>,目前普遍认为无回收利用价值,多采用就地堆积的方式进行处理。据统计,碱厂每生产 1 t 纯碱

收稿日期:2021-06-05,修回日期:2021-10-20。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:51674161;山东科技大学人才引进科研启动基金项目,编号:2017RCJJ036。

第一作者简介:吴蓬(1988—),男,讲师,博士,硕士生导师,主要研究方向为矿物资源综合利用。E-mail:sdustwu@126.com。

通信作者简介:吕宪俊(1965—),男,教授,博士,博士生导师,主要研究方向为矿物资源综合利用。E-mail:lyuxianjun@126.com。

要产生大约0.3 t的碱渣<sup>[1]</sup>。一个年产80万t纯碱的碱厂,碱渣的年排放费用高达1 000万元<sup>[3]</sup>,全国每年大概有780万t固废碱渣排放量。这些碱渣的堆积排放不仅给企业带来高额的排放费用,还占用大量土地,其中的有害成份易渗入土壤,污染地下水,使土壤中的微生物死亡,土壤因此失去腐解能力,变为盐碱地。除此之外,由于碱渣粒度极小,非常容易随空气被人体吸入,危害人们身体健康<sup>[4]</sup>。

近年来,国家对环保的要求日趋严格,因此,如何高效处理碱渣成了国内外专家和企业亟待解决的问题,提出了利用碱渣在海上滩涂围埝筑坝、填海造地、工程回填土、绿化工程种植基质填垫土、筑路填垫土等应用思路<sup>[5]</sup>,但到目前为止,我国的碱渣利用率仅为3%~4%<sup>[6]</sup>,依然没有得到大规模应用。

大量研究表明,碱渣的物相组成以CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>等钙盐为主,具有高碱性,适宜作为碱激发胶凝材料的原料来使用。以碱渣和矿渣为原料,可以制备出碱渣-矿渣复合胶凝材料,水化产物主要为水化硅酸钙、水化碳铝酸钙和水化硅铝酸钙,粒径在5~10 μm之间,互相搭接形成致密三维网状结构,使材料具有较好的力学性能<sup>[7-8]</sup>。本文中重点介绍碱渣在胶凝材料制备领域的研究利用现状,为碱渣的综合利用提供参考。

## 1 碱渣的理化性质

氨碱法制碱过程主要包括盐水精制、石灰乳制备、氨盐水碳酸化、CO<sub>2</sub>气体压缩、重碱煅烧得到纯碱、蒸馏回收氨及成品包装工序。碱渣是在氨碱法制碱过程中排出的固体废弃物,主要包括以下2个来源:为了使氨能够回收再利用,将含有氨的滤液和石灰乳进行蒸馏,蒸馏后产生的CaCO<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>及石灰石带来的SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>等固体残渣;在盐水精制生成氨盐水的过程中,产生的含有CaCO<sub>3</sub>等物质的一次、二次盐泥等混合型固体物料<sup>[9]</sup>。

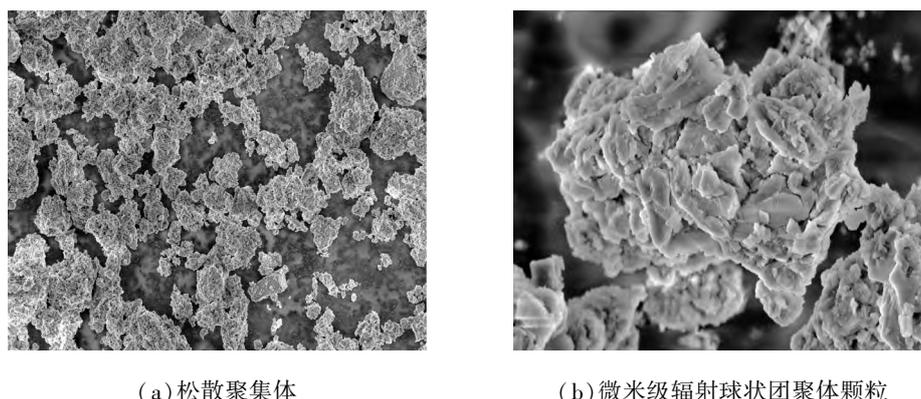
碱渣的化学成分主要为无毒的无机化合物,呈白色颗粒状,俗称白泥,具有粒度小、空隙大、水溶液呈碱性等特点,颗粒通常带负电荷,具有溶胶的性质<sup>[10]</sup>。不同氨碱厂在制碱流程中使用的工艺大同小异,但原料性质和比例有所差别,因此产生的碱渣化学组分存在一定差异。大量研究结果<sup>[1]</sup>表明,碱渣所含的化学元素主要为Ca、C、Cl、Mg、Na、Si、Al等,化学组分主要为CaCO<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>、NaCl、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及一些其他盐和水不溶物等<sup>[1,3-4,10-18]</sup>,碱渣的化学组分的质量分数如表1所示。

表1 碱渣的化学组分的质量分数

Tab.1 Mass fraction of chemical composition of soda residue								%
CaCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	NaCl	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40~65	4~13	4~11	2~15	4~11	3~12	1~11	1~3	0.8~1.5

碱渣颗粒的粒径通常较小,粒径≤25 μm的颗粒质量分数可达95%以上<sup>[10]</sup>,其中,粒径≤1.6 μm的颗粒质量分数可达50%以上<sup>[4,11]</sup>。碱渣多为粉粒状、蜂窝状,表面粗糙,主要由棒状、纺锤状的纳米级CaCO<sub>3</sub>形成的团聚体多孔CaCO<sub>3</sub>,与棒状CaSO<sub>4</sub>等共同组成多孔聚集体颗粒形态,碱渣的结构骨架松散、孔隙发达<sup>[16,19]</sup>。颗粒间的空隙主要包括团聚体多孔CaCO<sub>3</sub>与CaSO<sub>4</sub>之间的空隙、团聚体颗粒之间的微米级孔隙以及团聚体颗粒内部的纳米级孔隙,而氯离子主要存在于颗粒间的空隙及CaCO<sub>3</sub>颗粒内的微米级孔隙中<sup>[6]</sup>。

碱渣的SEM图像如图1所示。由图1(a)可见,团聚体颗粒之间以点接触方式堆积在一起形成松散聚集体,结构松散、孔隙率高,使其具有31 m<sup>2</sup>/g以上的比表面积<sup>[11]</sup>;由图1(b)可见,在自然状态下,纳米级颗粒相互堆叠搭接形成微米级辐射球状团聚体颗粒。经过600℃以上高温处理之后,团聚体颗粒表面发生明显熔融现象,颗粒粘结在一起,形成由新的熔融固结有孔颗粒组成的结构骨架,团聚体的松散程度降低,致密度提高,孔径增大,但孔隙率降低<sup>[16]</sup>。



(a) 松散聚集体

(b) 微米级辐射球状团聚体颗粒

图 1 碱渣的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of soda residue

碱渣特殊的化学组分和结构决定其具有某些特定的性质和用途。碱渣呈碱性, pH 值一般在 10 ~ 12 之间, 可与酸性物质发生反应, 起到中和的作用, 用来改良酸性土壤等<sup>[1,3]</sup>; 碱渣中含有的  $\text{SiO}_2$  等成分, 经过适当处理之后可用于制备水泥、砖等工程建筑材料<sup>[1,3]</sup>; Ca、C、Cl、Mg、Na、Si、Al 等是碱渣的主要化学元素, 可用于制备钙镁多元复混肥料或土壤改良剂等<sup>[10]</sup>; 碱渣的化学成分中含有大量的钙盐, 可作为潜在的钙源使用<sup>[1]</sup>;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可以为胶凝材料的水化提供一定的碱性环境, 可溶性氯盐和硫酸盐能够促进水化反应的进行,  $\text{CaCO}_3$  等难溶性物质在水化产物中起骨架作用, 有利于胶凝材料强度的提升; 碱渣的粒度小、孔隙率和比表面积大, 粒子表面带负电, 具有胶体性质, 表面吸附性很强, 可用作吸附剂、填料、保水剂等<sup>[1,3,10,16]</sup>。由于碱渣中氯化物含量较高, 使得碱渣的利用受到一定限制, 尤其是在建筑行业的应用<sup>[10]</sup>。

## 2 碱渣在胶凝材料制备中的应用

碱渣主要化学组成为  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$  等, 溶解于水后能够形成碱性环境, 其中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  和  $\text{CaSO}_4$  等通常可作为某些火山灰质材料(如矿渣、粉煤灰等)的激发剂使用, 在制备碱激发胶凝材料方面有很大的应用潜力<sup>[17]</sup>。按照火山灰质材料种类的不同, 碱渣在胶凝材料方面的应用主要可分为碱渣-矿渣复合胶凝材料、碱渣-粉煤灰复合胶凝材料、碱渣-矿渣-粉煤灰复合胶凝材料、碱渣烧制水泥熟料等。

### 2.1 碱渣-矿渣复合胶凝材料

矿渣是在炼铁过程中排出的废渣, 经过急冷处理之后形成玻璃体结构的粒化高炉矿渣, 在碱性条件下具有潜在胶凝活性, 是一种典型的火山灰质材料。碱激发胶凝材料是一种以火山灰质材料为主要原料, 以碱金属或碱金属盐为激活剂而制成的由  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体和  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  四面体构成的三维网络状结构物质。碱渣中含有的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可以为矿渣水化提供碱性环境。  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  等可溶性盐可与矿渣中的氧化硅、氧化铝等组分生成结晶质水化产物, 促进强度的发展。亚微米级、纳米级  $\text{CaCO}_3$  颗粒能够填充在水化产物孔隙中, 起到填充作用, 同时由于碱渣多孔结构导致的高吸水性, 相同固液比条件下有助于提高液相离子浓度, 促进水化反应的进行。

碱渣可单独激发矿渣微粉的潜在胶凝活性, 但受碱渣化学成分不同的影响, 对矿渣的激发效果会不同, 同时存在早期抗压强度明显较低的缺点。刘继中等<sup>[20]</sup>研究表明, 碱渣与矿渣的最佳质量比为 20:80, 此时 28 d 标准胶砂抗压强度可达到 39.6 MPa, 终凝时间为 6.7 h, 水化产物粒径为 5 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 主要组分为水化硅酸钙、水化碳铝酸钙、水化硅铝酸钙和  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (即 Friedel's 盐), 这些组分相互交织在一起形成三维网状结构。林永会等<sup>[17]</sup>认为碱渣与矿渣的适宜质量比为 16:84, 28 d 标准胶砂抗压强度可达 33.4 MPa, 但是 3 d 抗压强度明显很低,  $\leq 1$  MPa。

为了改善碱渣单独激发矿渣所制备胶凝材料的性能, 尤其是一些低碱度碱渣激发效果不理想的

情况,往往需要在碱渣-矿渣复合体系中额外添加 NaOH、CaO、CaSO<sub>4</sub> 等激发剂<sup>[21]</sup>。文献[17]表明,将 NaOH 添加到碱渣-矿渣体系中,可使 3 d 标准胶砂抗压强度提高到 20 MPa 以上。徐东强等<sup>[7]</sup>实验结果表明,在胶砂质量比为 1:1、水胶质量比为 0.41、矿渣与碱渣的质量比为 60:40、NaOH 占胶凝材料的质量分数为 0.5% 时,制备出碱渣-矿渣复合胶凝材料的 3 d 抗压强度可达 20.7 MPa,28 d 抗压强度可达 42.2 MPa。NaOH 的主要作用是促进矿渣中 Ca—O、Al—O、Si—O 等化学键断裂,加速矿渣水化反应的进行。张立侠等<sup>[18]</sup>指出,在碱渣-矿渣复合体系中,激发效果由好到差依次为水玻璃、氢氧化钠、碳酸钠,在水灰质量比为 0.50、碱渣与矿渣质量比为 3:7、生石灰质量分数为 2%、分析纯水玻璃(模数为 1)质量分数为 32% 时,7 d 净浆抗压强度可达 40 MPa 以上。

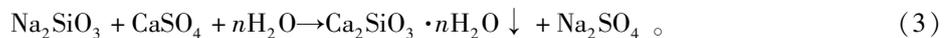
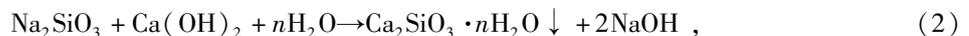
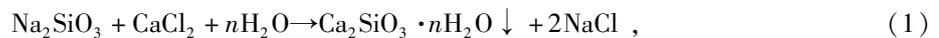
碱渣-矿渣复合胶凝材料在淤泥治理方面已经进行了一些应用性研究,并且取得初步研究成果,但目前依然处于薄弱环节<sup>[22-24]</sup>。何俊等<sup>[25]</sup>利用碱渣和矿渣固化淤泥,发现当淤泥(晒干)、碱渣和矿渣的质量比为 100:42.8:11.4、淤泥质量分数为 80% 时,在自来水环境中,浸泡 28 d 后抗压强度为 1.97 MPa,且浸泡时间越长强度越高;在 NaCl 的质量分数为 30 g/L 环境中,浸泡 28 d 后抗压强度为 2.36 MPa,比在自来水中浸泡时要高,但随着浸泡时间的延长强度降低;在 MgSO<sub>4</sub>、NaCl 和 MgSO<sub>4</sub> 的质量浓度分别为 15、30、15 g/L 环境中,浸泡 28 d 后的抗压强度均在 1.10 MPa 左右,延长浸泡时间对强度影响不大。在自来水和 NaCl 浸泡环境中,固化土表面完整,而在 MgSO<sub>4</sub> 和混合液中浸泡时,固化土表面受到明显侵蚀,表明碱渣-矿渣固化淤泥的抗 NaCl 侵蚀能力强,但抗 MgSO<sub>4</sub> 侵蚀能力较弱。

## 2.2 碱渣-粉煤灰复合胶凝材料

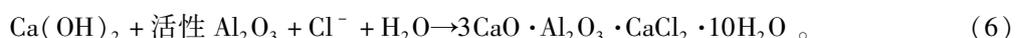
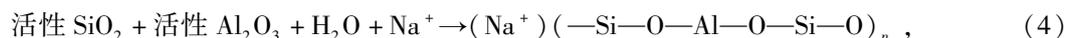
粉煤灰作为一种火山灰质材料被广泛应用于水泥混凝土行业,为了提高粉煤灰的附加值,可采用某些碱性激发剂和其他活化剂激发粉煤灰的潜在胶凝活性,充分发挥其水化反应活性,因此,利用碱渣和粉煤灰制备碱渣-粉煤灰复合胶凝材料的相关研究取得了一定的进展<sup>[26-27]</sup>。

单独采用纯碱渣可在一定程度上激发粉煤灰的潜在胶凝活性,并且不同碱渣的用量对粉煤灰力学性能影响较大,在碱渣与粉煤灰的最优质量比为 7:3 时,养护 14 d 后拌合物无侧限抗压强度约为纯碱渣的 6.5 倍,力学性能明显改善<sup>[19]</sup>。碱渣的粒径大小和养护时长对碱渣-粉煤灰复合材料的性能具有显著影响,碱渣粒径 ≤ 0.5 mm 时 28 d 抗压强度较粒径 ≤ 2 mm 时的提高 50% 左右;碱渣粒径 ≤ 0.25 mm 较粒径 ≤ 2 mm 时的抗压强度提高约 500%<sup>[2]</sup>,并且在养护时间达到 25 d 左右时,抗压强度趋稳定<sup>[28]</sup>。

为了提高碱渣-粉煤灰复合材料的力学性能,一些外加活化剂如硅酸钠(水玻璃)、石膏、氢氧化钠等被引入到碱渣-粉煤灰体系中。硅酸钠(水玻璃)能够明显改变碱渣-粉煤灰复合胶凝材料的性能,生成以 C—S—H 凝胶、N—A—S—H 凝胶等为主的水化产物,使得材料兼顾早期和后期抗压强度的同时具有较小的收缩率等特点<sup>[2,28-29]</sup>。其主要水化过程可分为 2 个阶段<sup>[25,30]</sup>,第一阶段为碱渣与硅酸钠发生水化反应生成水化硅酸钙凝胶产物,对材料的早期抗压强度起到主要作用,发生的反应式为



第二阶段为碱渣中所具有的盐碱类物质以及碱渣与硅酸钠反应生成的 NaOH、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等碱性物质,侵蚀水解粉煤灰颗粒使其溶解再聚合形成硅铝酸盐聚合产物、水化硫铝酸钙产物等,对材料的后期抗压强度起到主要作用,其反应式为



刘宇飞等<sup>[2]</sup>、刘春原等<sup>[28]</sup>将水玻璃掺入到碱渣与粉煤灰的混合物中制成注浆液,用于矿山帷幕灌浆。水玻璃加入后能够明显提高碱渣-粉煤灰注浆材料的抗压强度,缩短其凝结时间,当液固质量比为

1.1、碱渣与粉煤灰的质量比为2:3、水玻璃浓度为2 mol/L时,固结体的28 d抗压强度可达到17.78 MPa,终凝时间为295 min。采用石膏替代部分硅酸钠能够降低碱渣-粉煤灰复合胶凝材料的成本,石膏在水化过程中的作用主要体现在能够与粉煤灰中的活性 $Al_2O_3$ 发生反应生成大量钙矾石(Aft),通过消耗粉煤灰生成物的方式促进粉煤灰水解反应的进行。石膏替代硅酸钠后能够显著提高碱渣-粉煤灰基材料的抗压强度,缩短其凝结时间,当石膏替代40%(质量比)的硅酸钠后,与单一硅酸钠时相比,28 d抗压强度提高了348%,终凝时间缩短了83%<sup>[12]</sup>。

氢氧化钠作为粉煤灰有效激发剂的研究已被广泛报道,在此基础上添加碱渣能够促进Si—O—Al链的聚合反应和含钙类沸石相地质聚合物的生成,从而促进抗压强度的提高,当碱渣的质量分数为27%时,60 d胶砂抗压强度可提高约140%<sup>[13]</sup>。李宝佳等<sup>[31]</sup>以水泥和生石灰为外加剂,改善碱渣-粉煤灰基材料的性能,当碱渣与粉煤灰的质量比为40:60、水泥和生石灰的质量分数分别为9%和5%时,其28 d抗折强度和抗压强度最好,可分别达到3.59、9.71 MPa。当粉煤灰与碱渣质量比为2:1,取代水泥质量分数为30%时,水泥-粉煤灰-碱渣水泥砂浆的力学性能与42.5R普通硅酸盐水泥砂浆的相近<sup>[32]</sup>。经过900~1 000℃高温煅烧后的碱渣,与一定比例的石灰石、煤矸石、粉煤灰混合可以得到28 d抗压强度为43.8 MPa、抗折强度为6.6 d的碱渣-粉煤灰复合胶凝材料<sup>[33]</sup>。

### 2.3 碱渣-矿渣-粉煤灰复合胶凝材料

矿渣是一种高钙型的火山灰质材料,而粉煤灰是一种高硅高铝型的火山灰质材料,为了充分利用这2种材料的化学成分特点,理论上将其进行复配利用将有利于材料性能的改善。孙家瑛等<sup>[34]</sup>利用质量分数分别为30%的碱渣、23%的矿渣、30%的粉煤灰、12%的脱硫石膏以及5%的复配激发剂,制备出的复合胶凝材料的3、28 d抗压强度分别为15.6、40.1 MPa,其物理力学性能满足PC 32.5复合水泥的技术要求。在用于淤泥土的固化时,新型碱渣-矿渣-粉煤灰复合胶凝材料的质量分数为20%时,其固化土工程特性基本与复合水泥质量分数为10%左右时相当。喻光勇等<sup>[35]</sup>利用碱渣、矿渣和脱硫石膏制备出无熟料碱渣胶凝材料,当碱渣、矿渣、粉煤灰、脱硫石膏质量比为20:30:35:15时,所制备出的复合胶凝材料3、28 d抗压强度分别为12.6、40.5 MPa,终凝时间为138 min,达到PC 32.5复合硅酸盐水泥的技术要求,且脱硫石膏对材料性能的影响最大,随着石膏用量的增加抗压强度先增大后减小,当脱硫石膏质量分数为15%时最佳。

### 2.4 碱渣烧制水泥

碱渣中具有较高的 $CaCO_3$ 含量,可作为烧制水泥过程中的钙质原料使用,同时含有一定量的Si、Al、Fe的氧化物,也是水泥烧制过程中所需要的硅、铝、铁质矫正原料。早在1977年,研究者曾用碱渣代替石灰配成饱和系数为0.93~0.95、硅酸系数为2.2~2.5的混合料,最终得到水泥制品<sup>[36]</sup>。侯贵华<sup>[37]</sup>以碱渣为主要原料制得以阿利尼特、少量的 $C_2S$ 和以 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 为主要矿物组成的白色水泥熟料,适宜烧制温度为1 150℃,3、28 d抗压强度可分别达到25.10、43.20 MPa。Gültekin等<sup>[38]</sup>以质量分数分别为39.05%的干燥碱渣、39.05%的石灰石、20.61%的黏土和1.3%的铁矿砂为原料、烧制温度为1 150℃时,烧制成阿利尼特水泥熟料,主要矿物组成为阿利尼特、贝利尼特及少量的 $C_3A$ 、 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 和 $Ca_3(SiO_4)Cl_2$ ,添加质量分数为12%的石膏后,配制成阿利尼特水泥,但28 d砂浆抗压强度仅为29.2 MPa。Wang等<sup>[39]</sup>以质量分数分别为82.46%的石灰石、5.28%的黏土、7.26%的石英砂、5%的碱渣、烧制温度为1 400℃时,烧制成强度等级达到52.5的硅酸盐水泥熟料,其3、28 d砂浆抗压强度分别可达到23.4、53.1 MPa。

虽然大量文献报道利用碱渣能够制备出强度性能优良的碱渣胶凝材料,但其也存在严重缺点。由于碱渣中高含量的可溶性氯盐,使制成的碱渣胶凝材料具有很强的吸水性,产品不易存放,并且容易侵入混凝土结构内部,造成钢筋锈蚀等<sup>[6,40]</sup>。碱渣中的可溶性镁盐在水泥熟料烧制过程中会处于死烧状态,包裹于水泥熟料颗粒中,在水泥水化过程中发生膨胀,破坏硬化水泥内部的应力平衡,带来水泥开裂、强度降低等问题,因此大大限制了其应用领域<sup>[11]</sup>。为此,碱渣脱氯脱盐技术成为制约碱渣在水泥混凝土领域应用的关键。目前,脱氯方法主要有水洗法、真空脱氯法、煅烧法和电化学法等,但均存在一定局限性,而对于镁盐目前则没有有效的脱除方法<sup>[15]</sup>。

### 3 碱渣在其他方面的应用

#### 3.1 碱渣在环境保护方面的应用

煤炭燃烧产生的烟气在排放大气之前必须进行脱硫处理,目前采用的脱硫吸收剂主要为石灰石和石灰。碱渣具有高碱性,其中的碱性物质主要为高含量的  $\text{CaCO}_3$ ,可同烟气中的  $\text{SO}_2$  发生化学反应生成石膏,从而达到烟气脱硫的目的<sup>[41]</sup>,因此具有良好的研究应用前景。芮玉兰等<sup>[42]</sup>利用碱渣进行烟气脱硫实验,发现碱渣对烟气具有良好的脱硫效果,当碱渣与电石渣的质量比达到 1:1 时,脱硫效率达到 95% 的工业脱硫标准。

碱渣颗粒的粒度极细,粒径  $\leq 3.14 \mu\text{m}$  的颗粒质量分数可达 80%,因此碱渣比表面积很大,具有良好的吸附能力,在污水治理方面具有良好的应用潜力<sup>[43-44]</sup>。徐林等<sup>[11]</sup>证实了碱渣对染料废水中亚甲基蓝具有良好的吸附作用,吸附平衡时间为 180 min,对亚甲基蓝的去除率和吸附量可分别达到 99.34%、1.99 mg/g,吸附模型符合二级动力学模型和 Freundlich 热力学模型。采用十二烷基硫酸钠改性后的碱渣,吸附平衡时间可减少至 60 min,对亚甲基蓝去除率仍可达 98.8%,在保证去除率基本不变的前提下,能够明显缩短吸附平衡时间<sup>[45]</sup>。金春姬等<sup>[46-47]</sup>、曹焯等<sup>[48]</sup>研究表明,碱渣对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量可分别达到 449.9、272、1 223.4 mg/g。在环境保护方面,碱渣还可治理赤潮与水华、制备养殖鱼虾水池内的杀菌保健产品等<sup>[10]</sup>。

#### 3.2 碱渣在农业方面的应用

碱渣呈现碱性,可以用其代替石灰改良酸性、微酸性土壤的 pH 值,降低土壤交换性酸和交换性铝含量,保证土壤中钙、镁等养分维持合理比例。同时碱渣中含有多种农作物生长所需要的微量元素,如 Ca、Mg、Si、K、P 等,可以为土壤补充微量元素,促进有机质的分解。王辉等<sup>[49]</sup>将碱渣投进茶园,证实碱渣可以明显提高土壤 pH 值,当碱渣投入量达到  $500 \text{ kg}/\text{hm}^2$  时,可以将适合茶树生长的土壤 pH 值调节为 5.51,茶叶中的茶多酚、儿茶素、咖啡碱和叶绿素含量明显提高,茶叶品质明显改善。除此之外,碱渣还可作为水质改良剂改善养殖水池的环境<sup>[10]</sup>。目前,在国外,用于农业方面的碱渣达到碱渣消耗量的 40% 以上<sup>[1]</sup>。

除此之外,由于碱渣内部有丰富的孔隙结构,水分能够留存在这些孔隙内,使得其具有较好的保水性能,提高了砂浆的保水性<sup>[22]</sup>。碱渣可用于制备主要成分为  $\text{CaCO}_3$  的白泥填料,代替轻质  $\text{CaCO}_3$  用于橡胶产品的生产<sup>[50]</sup>。碱渣与粉煤灰或水泥等材料按一定质量比例混合后,可制成物理力学性能优于一般素土的工程土,但由于氯化物等易溶性盐易溶解流失,会引发塌陷等工程问题,同时还易风干粉化<sup>[1,51]</sup>。同时,碱渣中高含量的有  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  等也可用于制砖,但可溶性的氯化物盐类会使砖产生泛霜现象<sup>[15]</sup>。

## 4 结论及展望

1) 碱渣的化学组成主要为  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及一些其他盐和水不溶物等,呈白色颗粒状,pH 值一般为 10~12,粒径  $\leq 25 \mu\text{m}$  的颗粒质量分数可达 95% 以上,结构为团聚体多孔  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{CaSO}_4$  等共同组成的多孔聚集体颗粒形态,孔隙发达,颗粒通常带负电荷,具有溶胶的性质。

2) 碱渣中含有的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可为火山灰质材料的水化提供碱性环境, $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaSO}_4$  等可与火山灰质材料中的氧化硅、氧化铝等组分生成结晶质水化产物, $\text{CaCO}_3$  颗粒主要起到填充作用,使其在碱激发胶凝材料制备方面具有巨大的应用潜力。以碱渣、矿渣为主要原料可制备出 3、28 d 抗压强度分别达 20.7、42.2 MPa 的碱渣-矿渣复合胶凝材料;以煅烧碱渣、粉煤灰为主要原料可制备出 28 d 抗压强度为 43.8 MPa 碱渣-粉煤灰复合胶凝材料;碱渣作为烧制水泥熟料过程中的钙质原料使用,可烧制成强度等级达到 52.5 的硅酸盐水泥熟料,其 3、28d 抗压强度分别可达到 23.4、53.1 MPa。另外,碱渣也可用于烟气脱硫、污水处理、改善酸性土壤等方面。

3) 碱渣中高含量的可溶性氯盐易引发工程塌陷、钢筋锈蚀等问题;碱渣中的可溶性镁盐包裹于水

泥熟料颗粒中,在水泥水化过程中发生缓慢膨胀,带来水泥开裂、强度降低等问题。

4)今后研究应着重于将碱渣和其他活化剂复合使用,制备高强度碱渣复合胶凝材料;加强对可溶性氯盐等含量较高的胶凝材料应用领域的探索,尤其是在矿山固体废弃物固结堆存等领域的应用研究;同时加强碱渣脱氯脱盐工艺方法的研究,进一步拓宽碱渣的应用领域。

### 参考文献 (References):

- [1] 王晓娜, 张云净, 王亚飞, 等. 氨碱法纯碱厂废渣综合利用[J]. 化学工程师, 2014, 28(2): 32-34.
- [2] 刘宇飞, 刘春原, 左丽明, 等. 碱渣-粉煤灰基注浆液的制备及其影响因素研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(5): 1518-1523.
- [3] 赵礼兵, 许博, 李国峰, 等. 碱渣综合利用发展现状[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(6): 73-76.
- [4] 邵勇, 刘小丽, 朱进军. 碱渣在工程建设中的应用现状分析[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(6): 55-59.
- [5] 刘冉. 碱厂碱渣(白泥)资源化利用可行性研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2011.
- [6] 杨医博, 普永强, 严卫军, 等. 碱渣的微观结构及氯离子溶出特性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2017, 45(5): 82-89.
- [7] 徐东强, 郭丽艳, 林永会, 等. 碱渣、矿渣制备碱激发胶凝材料的力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(S1): 64-68.
- [8] 刘继中, 赵庆新, 张津瑞, 等. 碱渣-矿渣复合胶凝材料硬化体的微观结构与组成[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(6): 872-877.
- [9] 朱春来, 刘素芹. 基于氨碱法纯碱生产中废液及碱渣的综合利用研究[J]. 化工管理, 2018(14): 144-145.
- [10] 杨良佐, 李永丹, 张立红. 碱渣的综合治理与利用[J]. 环境保护科学, 2008, 34(2): 70-73.
- [11] 徐林, 陈建. 碱渣对亚甲基蓝染料吸附与去除的研究[J]. 污染防治技术, 2014, 27(6): 1-5, 24.
- [12] 刘春原, 庞云泽, 左丽明, 等. 复合激发下石膏对碱渣-粉煤灰浆液性能的影响[J]. 长江科学院院报, 2019, 36(3): 120-125.
- [13] 赵献辉, 刘春原, 左丽明, 等. 碱渣改性粉煤灰地质聚合物材料早期性能和结构研究[J]. 长江科学院院报, 2019, 36(4): 113-117.
- [14] 李宝佳, 姜德利, 张磊, 等. 碱渣/粉煤灰复合胶凝材料力学性能的研究[J]. 砖瓦, 2009(10): 35-37.
- [15] 赵志强. 用脱盐碱渣与活化粉煤灰试制砌块[J]. 粉煤灰综合利用, 2000(2): 24-25.
- [16] 曹军, 张渊. 工业碱渣的基本物理性质研究[J]. 能源与环境, 2013(5): 13-14.
- [17] 林永会, 徐东强, 赵献辉. 碱渣激发矿渣胶凝材料力学性能与微观结构试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(9): 2876-2881, 2889.
- [18] 张立侠, 胡晨光, 封孝信, 等. 碱渣-矿渣制备地聚合物材料的研究[J]. 建设科技, 2016(1): 94-96.
- [19] 马纯杰, 张欣然, 韩磊, 等. 碱渣拌合物工程特性研究[J]. 山西建筑, 2019, 45(14): 78-80.
- [20] 刘继中, 赵庆新, 张津瑞, 等. 碱渣-矿渣复合胶凝材料硬化体的微观结构与组成[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(6): 872-877.
- [21] SONG R J, ZHAO Q X, ZHANG J R, et al. Microstructure and composition of hardened paste of aoda residue-slag-cement binding material system[J]. Frontiers in Materials, 2019(6): 1-9.
- [22] 何俊, 石小康, 栗志翔. 水玻璃-碱渣-矿渣固化高含水率淤泥的强度性质[J]. 工程地质学报, 2019, 27(4): 729-736.
- [23] HE J, WANG X Q, SU Y, et al. Shear strength of stabilized clay treated with soda residue and ground granulated blast furnace slag[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(3): 06018029.
- [24] HE J, LI Z X, WANG X Q, et al. Durability of soft soil treated with soda residue and ground granulated blast furnace slag in a soaking environment[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2020, 32(3): 06019018.
- [25] 何俊, 栗志翔, 石小康, 等. 侵蚀环境中碱渣-矿渣固化淤泥的力学性质[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(6): 83-89.
- [26] ZHAO X H, LIU C Y, WANG L, et al. Physical and mechanical properties and micro characteristics of fly ash based geopolymers incorporating soda residue[J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 98: 125-136.
- [27] ZHAO X H, LIU C Y, ZUOL M, et al. Preparation and characterization of press-formed fly ash cement incorporating soda residue[J]. Materials Letters, 2020, 259: 126852.

- [28]刘春原, 庞云泽, 左丽明, 等. 碱渣-粉煤灰注浆材料强度影响因素的试验研究[J]. 四川建筑科学研究, 2017, 43(6): 94-99.
- [29]BAO J L, GUO Z L. Study on mechanical properties of soda residue/fly ash composite cementitious material[J]. Advanced Materials Research, 2011, 1166: 1026-1029.
- [30]赵献辉, 刘春原, 刘宇飞, 等. 碱渣-粉煤灰基新型注浆材料固化机理试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(4): 1417-1423.
- [31]李宝佳, 姜德利, 张磊, 等. 碱渣/粉煤灰复合胶凝材料力学性能的研究[J]. 砖瓦, 2009(10): 35-37.
- [32]杨久俊, 谢武, 张磊, 等. 粉煤灰-碱渣-水泥混合料砂浆的配制实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(5): 1211-1216.
- [33]孙亚光, 余丽秀. 碱渣建筑胶凝材料的制备及应用[J]. 中国资源综合利用, 2003(5): 14-16.
- [34]孙家瑛, 顾昕. 新型无熟料碱渣固化土的工程特性[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(6): 1031-1035.
- [35]喻光勇, 刘智慧. 新型绿色无熟料碱渣胶凝材料[J]. 西部交通科技, 2015(7): 26-28.
- [36]刘心中, 姚德, 董凤芝, 等. 碱渣(白泥)综合利用[J]. 化工矿物与加工, 2001(3): 1-4.
- [37]侯贵华. 碱渣烧制白水泥熟料显微结构的研究[J]. 硅酸盐通报, 2002(5): 54-57, 61.
- [38]CÜLTEKIN O U, MAHDI M, MUSTAFA T. Hydration of alinite cement produced from soda waste sludge[J]. Construction and Building Materials, 2018(164): 178-184.
- [39]WANG Q, LI J J, YAO G, et al. Characterization of the mechanical properties and microcosmic mechanism of portlandcement prepared with soda residue[J]. Construction and Building Materials, 2020, 241: 117994.
- [40]张柏寿, 吴惠诚. 利用碱渣在立窑中煅烧阿利尼特水泥的试验研究[J]. 水泥, 1994(9): 1-7.
- [41]赵丽贤, 王秉钧, 谢秋利, 等. 碱渣液体脱硫剂成分分析方法的探讨[J]. 纯碱工业, 2017(6): 14-16.
- [42]芮玉兰, 梁英华, 王彦艳, 等. 碱渣用于模拟烟气湿式脱硫的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(7): 21-22.
- [43]李莉. 碱性白泥去除污水中氟、磷和阴离子染料的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [44]马芳变. 碱厂碱渣的改性及其吸附性能的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- [45]徐林, 陈建. 改性碱渣对亚甲基蓝染料的吸附与有效去除[J]. 污染防治技术, 2015, 28(1): 23-29, 44.
- [46]金春姬, 张鹏, 曹焯, 等. 碱渣对 $Cd^{2+}$ 的吸附特性研究[J]. 化工环保, 2008, 28(3): 230-234.
- [47]金春姬, 田国宾, 曹焯, 等. 碱渣对锌(II)离子吸附特性的研究[J]. 环境工程学报, 2008(9): 1218-1222.
- [48]曹焯, 金春姬, 刘兴超, 等. 碱渣对铜(II)离子吸附特征的研究[J]. 环境化学, 2006(4): 414-419.
- [49]王辉, 徐仁扣, 黎星辉. 施用碱渣对茶园土壤酸度和茶叶品质的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(1): 75-78.
- [50]刘继泉. 蒸馏白泥生产橡胶填料[J]. 纯碱工业, 1990(6): 43-45.
- [51]侯晋芳, 刘爱民, 闫澍旺. 碱渣制工程土的微观结构及岩土工程特性研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2008, 35(11): 41-44.

(责任编辑:刘鲁宁)