

利用石油焦脱硫灰渣制备硫铝酸盐水泥

耿永娟¹ 李绍纯² 李秋义^{2,*} 金祖权² 赵铁军²

(1. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033;

2. 青岛理工大学土木工程学院, 青岛 266033)

摘要 以石油焦脱硫灰渣为主要原料,经配方设计,烧制出硫铝酸盐水泥熟料,采用 DSC-TG 和 XRD 等分析方法分别确定了熟料的烧成过程、温度及矿物组成,研究了掺加一定量无水石膏配制的硫铝酸盐水泥的物理、力学性能。结果表明,该水泥熟料的适宜烧成温度为 1 300 ~ 1 320 ℃,熟料主要矿物为 $C_4A_3\bar{S}$ 和 C_2S 。根据实际需要,水泥中无水石膏的掺量可在 5% ~ 10% 范围内调节,均能获得优异的物理性能。该水泥具有较高的早期强度,后期强度增长稳定。因此,利用石油焦脱硫灰渣为主要原料制备硫铝酸盐水泥是完全可行的。

关键词 石油焦脱硫灰渣;硫铝酸盐水泥;矿物组成;烧成温度

中图分类号 X77 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)08-4462-05 DOI 10.12030/j.cjee.201503092

Preparation of sulphoaluminate cement from petroleum coke fluidized bed combustion fly ash

GENG Yongjuan¹ LI Shaochun² LI Qiuyi^{2,*} JIN Zuquan² ZHAO Tiejun²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China;

2. School of Civil Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

Abstract Sulfoaluminate cement was prepared by using petroleum coke fluidized bed combustion (FCB) fly ash as the major raw material by designing the mineral phase composition. The calcination temperature, formation mechanism, and mineralogical phase composition of cement clinker were investigated by differential scanning calorimetry-thermogravimetry and X-ray diffraction. The effect of gypsum on the mechanical properties of the prepared cement was analyzed. The results showed that the clinker could be adequately calcined at 1 300 to 1 320 ℃. The essential mineral phases of the cement clinker were $C_4A_3\bar{S}$ and C_2S . Sulfoaluminate cement could be prepared by adding an excess of 5% to 10% gypsum to the clinker. The compressive strength of the sulfoaluminate cement was high in the early stage and increased smoothly in the later stage. Therefore, it was feasible to prepare sulfoaluminate cement by using petroleum coke FCB fly ash as a replacement for some raw materials.

Key words petroleum coke;FCB fly ash;sulphoaluminate cement;mineral composition;calcination temperature

石油焦是炼油厂延迟焦化装置的产品,具有热值高,灰分低,氮、硫含量较高,水分高,挥发分低等特点,其含碳量在 80% 以上,是一种优良的燃料。近年来,我国很多的电厂在不改变燃烧工艺的条件下,以不同的比例掺烧石油焦,获得了比单纯烧煤更好的效果。但是,由于石油焦含硫量较高,在燃烧过程中需要进行脱硫处理,其脱硫工艺为:将石灰石研磨成粉状后与炼油后的石油焦混合,再喷入流化床

锅炉进行燃烧,石灰石高温分解出的 CaO 与石油焦燃烧生成的 SO_2 反应形成 $CaSO_4$,经系统所排出的副产物即石油焦脱硫灰渣^[1-3]。据统计,在目前的工艺条件下,平均一家使用石油焦作为燃料的电厂所排放的脱硫灰渣能够达到 20 万 ~ 25 万 t^[4],如对其不进行进一步处理的话,对空气环境将造成极大的污染。

石油焦脱硫灰渣是一种干态的混合物,包含飞

基金项目:国家科技支撑计划子课题(2011BAJ04B05-05);国家自然科学基金资助项目(51378269);山东省优秀科研创新团队

收稿日期:2015-03-12;修订日期:2015-04-16

作者简介:耿永娟(1979—),女,博士研究生,研究方向:利用固体废弃物制备硫铝酸盐水泥。E-mail:gengyongjuan@qtech.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail:lqyyxn@163.com

灰、石灰石粉经煅烧和增湿后产生的各种钙基化合物以及未完全反应的吸收剂(如 CaO 、 CaCO_3 等),其高钙、高硫的特点严格限制了其利用方式和应用范围^[5-7]。例如,一方面,过高的硫含量使石油焦脱硫灰渣不能像普通粉煤灰一样直接作为水泥掺合料使用,因为国家标准规定,普通硅酸盐水泥中 SO_2 的含量不能超过 3.5%;另一方面,石油焦脱硫灰渣中游离氧化钙含量较高,在使用过程中易发生水化反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,导致体积膨胀,造成安定性不良,限制了其在建材领域的直接应用。另外,固化于硫酸钙中的硫,如果利用得不合理,还有可能使 SO_2 释放出来,造成二次污染。因此,目前大量的石油焦脱硫灰渣中,只有少部分得到初级利用,如路基回填、矿山回填等,绝大部分被抛弃,既破坏环境又占用土地,还直接影响着脱硫工艺的应用和推广。因此,根据石油焦脱硫灰渣自身特性加以有效的资源化利用,对于燃烧脱硫技术的发展和避免二次污染都有重要的意义。

硫铝酸盐水泥是一种性能优良、附加值高的无机非金属材料,具有凝结快、强度高、微膨胀和低收缩等特性,一般用于抗海水腐蚀混凝土、玻璃纤维增强混凝土、冬季施工和快速施工要求的结构混凝土工程领域^[8-10]。硫铝酸盐水泥一般以石灰石、矾土和石膏为原料,在 $1\,250 \sim 1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成,再加入适量石膏共同磨细而成。硫铝酸盐水泥熟料的烧成温度低于普通硅酸盐水泥熟料(通常在 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$),其热耗相对较低;同时,硫铝酸盐水泥熟料比普通硅酸盐水泥熟料的易磨性好,所需的粉磨电耗也较低。因此,低烧成温度以及低碳排放的特点使得硫铝酸盐水泥在今天有了更重要的意义,受到世界各国水泥材料工作者的高度重视。

硫铝酸盐水泥熟料的矿物组成以硫铝酸钙($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$)和硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S)为主。石油焦脱硫灰渣中含硫矿物正好可以作为水泥熟料中所需硫元素的来源,而其中的游离 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CaCO_3 ,都可以直接作为该水泥熟料所需钙元素的来源^[11-13]。因此,利用石油焦脱硫灰渣作为原料以替代或部分替代天然矿物(石膏、石灰石)制备优质硫铝酸盐水泥,不仅降低了水泥工业的能源和资源消耗,同时解决了石油焦脱硫灰渣对环境的污染,不失为一条资源化利用的有效途径。

本研究在分析石油焦脱硫灰渣化学成分的基础

上,实验制备出了主要矿物组成为 C_4A_3 和 C_2S 的硫铝酸盐水泥熟料,并采用 XRD、DSC-TG 分析了烧成温度对水泥熟料矿物组成的影响,对所制备硫铝酸盐水泥的物理性能和力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

实验用石油焦脱硫灰渣取自青岛石油炼化厂,采用 XRF-1800 型 X-射线荧光光谱仪(日本岛津公司)分析其主要化学组成(质量分数)为: CaO 56.76%、 SO_3 26.87%、 SiO_2 1.06%、 Al_2O_3 0.88%、 Fe_2O_3 0.34%。实验采用 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 CaCO_3 等化学试剂作为校正原料。上述原料均粉磨至全部通过 0.076 mm 筛。

1.2 实验方法

根据硫铝酸盐水泥的三率值法来配制原料。在文献^[14,15]和前期实验的基础上,确定煅烧的率值为:碱度系数 C_m 为 0.99,铝硫比 $P(m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{SO}_3))$ 为 3.39,铝硅比 $N(m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{SiO}_2))$ 为 3.08。根据设计率值,硫铝酸盐水泥生料配比如下:石油焦脱硫灰渣 29.35%、氧化铝 28.30%、二氧化硅 8.37%、碳酸钙 33.98%。所设计熟料的矿物组成为: C_4A_3 65.4%、 C_2S 31.2%、 C_4AF 3.4%。设计熟料的化学组成为: CaO 43.64%、 Al_2O_3 32.98%、 SiO_2 10.67%、 SO_3 9.70%、 Fe_2O_3 0.12%。

根据生料配比,将原料混合均匀后放入模具中压制成圆柱体试块($\phi 15\text{ mm} \times 10\text{ mm}$),烘干后放入 SX-16-17 型箱式电阻炉内煅烧,升温速率为 $7 \sim 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,到达设定温度后保温 30 min,取出吹风快冷。煅烧后样品再次粉磨至 200 目以下,即得熟料。

采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对各个阶段的熟料的矿物组成进行分析,工作条件为: Cu 靶,管电压 40 kV,扫描角度 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $8(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 STA449C-F3 型综合热分析仪(德国耐驰公司)分析生料在煅烧过程中的吸放热及失重情况。

熟料外加一定量的无水石膏后磨细制得硫铝酸盐水泥,按照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346-2011)测试水泥标准稠度用水量和凝结时间。按水灰比为 0.3 配制水泥净浆,注入 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 试模中,插捣密实 after 在振动台上振动 30 次,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 95% RH 的条件

下养护 24 h,脱模后放入 20 ℃ 水中养护至规定龄期,然后进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 硫铝酸盐水泥熟料煅烧温度的确定

图 1 为生料在煅烧过程中的综合热分析图谱。从图中可以看出,DTA 曲线在 400 ℃ 左右出现一个吸热峰,通过 TG 曲线可以看出,在该温度范围内样品重量下降了 1.81%,这是石油焦脱硫灰渣中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解所致。DTA 曲线在 650 ~ 750 ℃ 之间出现一个较大的吸热峰,在该温度范围内样品重量下降了 17.37%,这是石油焦脱硫灰渣中的 CaCO_3 以及生料中所添加的 CaCO_3 分解所致。DTA 曲线在 1 000 ~ 1 250 ℃ 范围内放热峰出现,但 TG 曲线基本水平无变化,此时对应的应该是固相反应生成新矿物所致,即 C_4A_3 和 C_2S 不断地产生。DTA 曲线在 1 300 ~ 1 360 ℃ 出现吸热峰,而 TG 曲线下降,对应的应该是 C_4A_3 和 C_2S 的分解。硫铝酸盐水泥熟料的形成温度下限为 1 250 ~ 1 280 ℃,上限为 1 400 ℃,因此实验中的煅烧温度范围设定在 1 280 ~ 1 350 ℃。

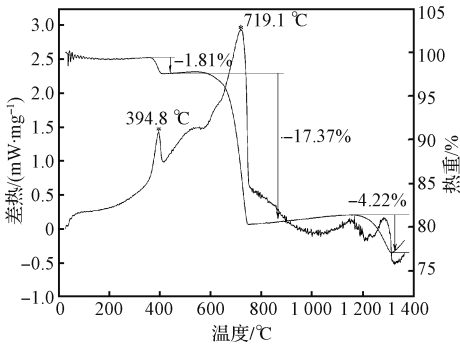
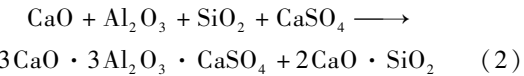
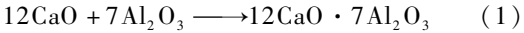


图 1 生料的 DCS-TG 分析曲线

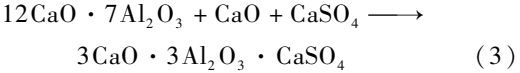
Fig. 1 DSC-TG curves of sulphoaluminate cement raw material

2.2 煅烧温度对硫铝酸盐水泥熟料矿物组成的影响

图 2 为不同煅烧温度对硫铝酸盐水泥熟料矿物组成的影响。从图中可以看出,在 1 250 ℃ 烧成的熟料中主要矿物组成为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) 和 C_4A_3 ,还有少量的 CaSO_4 。发生的主要反应见式(1)、(2):



当煅烧温度提高到 1 300 ℃ 时,熟料矿物组成以 C_4A_3 为主,并出现少量 C_2S , C_{12}A_7 大量减少,在该煅烧温度主要发生如下反应:



当温度提高到 1 320 ℃ 时,熟料矿物中 C_{12}A_7 基本消失,主要矿物只有 C_4A_3 和 C_2S ,其特征峰强度较高且峰形完整,说明此时两种矿物结晶度良好,形成数量大。由于原料中 Fe 含量较低,所以熟料中并未见显著的铁相。

当煅烧温度提高到 1 350 ℃ 时, C_4A_3 和 C_2S 的特征衍射峰强度下降,而 C_{12}A_7 与 CaSO_4 的特征衍射峰又开始出现。在一般情况下, C_4A_3 在 1 400 ℃ 开始分解形成 C_{12}A_7 与 CaSO_4 ^[15],但在本文中, C_4A_3 在 1 350 ℃ 分解的原因可能是由于石油焦灰渣中含有较多的杂质,在较高温度下会形成部分液相,促进了 C_4A_3 和 C_2S 的分解,具体原因还需要进一步研究证明。由此可见,适宜的煅烧温度对熟料获得结晶度良好、数量多的 C_4A_3 和 C_2S 矿物有较大影响。对于本实验来讲,硫铝酸盐水泥熟料的最佳煅烧温度为 1 300 ~ 1 320 ℃。

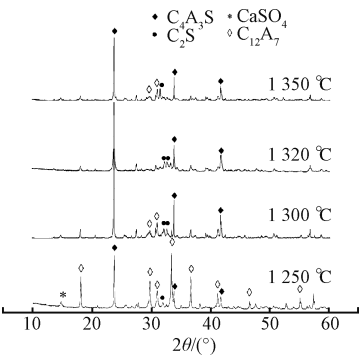


图 2 煅烧温度对硫铝酸盐水泥熟料矿物组成的影响

Fig. 2 XRD patterns of sulphoaluminate cement clinker with different calcination temperatures

2.3 石膏掺量对硫铝酸盐物理性能的影响

选择 1 320 ℃ 煅烧所得熟料,分别添加 5% 和 10% 无水石膏,粉磨制备硫铝酸盐水泥。表 1 为无水石膏添加量对水泥标准稠度用水量和凝结时间的影响。由表中可以看出,掺加 5% 和 10% 无水石膏的硫铝酸盐水泥标准稠度用水量相似,分别为 31.67% 和 32.33%,说明石膏掺量对水泥标准稠度用水量影响不大,这与文献[16]的结论是相似的。但是,石膏掺量对硫铝酸盐水泥凝结时间影响显著。

掺加 10% 无水石膏的硫铝酸盐水泥凝结速度要高于掺加 5% 无水石膏的硫铝酸盐水泥,初凝时间只有 19 min,终凝时间也只有 30 min,这是因为掺入石膏促进了 C_4A_3 和铁相水化,快速生成钙矾石,并交织成网状结构,缩短了凝结时间,同时随着石膏掺量的增加,钙矾石的形成速率加快,很快覆盖在水泥颗粒表面,阻碍了水泥颗粒与石膏和水的接触,削弱其水化速率,延长了凝结时间^[16]。因此,利用石油焦脱硫灰渣制备的硫铝酸盐水泥可根据实际需要,通过掺加不同用量的石膏来配制物理性能不同的水泥。

表 1 硫铝酸盐水泥标准稠度用水量和凝结时间

Table 1 Water demand and setting times of sulphoaluminate cement

石膏掺量/%	标准稠度用水量/%	初凝时间/min	终凝时间/min
5	31.67	25	35
10	32.33	19	30

2.4 石膏掺量对硫铝酸盐水泥强度的影响

图 3 为石膏掺量对硫铝酸盐水泥抗压强度的影响。从图中可以看出,采用石油焦脱硫灰渣制备的硫铝酸盐水泥力学性能良好,早期强度发展良好并增进稳定。不同石膏掺量对硫铝酸盐水泥的强度发展有较大的影响。掺加 5% 无水石膏的硫铝酸盐水泥在各水化龄期中强度值均较为理想,掺加 10% 无水石膏的硫铝酸盐水泥在水化 1 d 强度较高,但后期强度较掺加 5% 无水石膏的硫铝酸盐水泥均有所下降,且强度增长速度较为缓慢。硫铝酸盐水泥的强度主要由水化时生成的钙矾石 (AFt) 和凝胶提供,掺加石膏时 AFt 的生成量要多于不掺石膏时,因此强度提高。贾会霞等^[16]研究发现,石膏掺量提高时,水泥早期强度的增进率要高于后期强度,原因是 C_4A_3 和铁相早强型矿物快速水化,与石膏反应生成

大量 AFt 和铝胶,使早期强度提高较快。施惠生等^[17]利用垃圾焚烧灰在 1 200 ℃ 烧制的硫铝酸盐水泥,当其中石膏掺量为 5% 时,水泥的 1 d 抗压强度达到 45 MPa 左右,28 d 抗压强度则达到 120 MPa。另外,本实验所制备的硫铝酸盐水泥较文献 [18-19] 报道的水泥 28 d 强度略低,主要原因在于该水泥矿物组成中 C_2S 含量较少,导致后期强度不高。

3 结 论

以石油焦脱硫灰渣为主要原料,在 1 300 ~ 1 320 ℃ 煅烧出以 C_4A_3 和 C_2S 为主要矿物组成的硫铝酸盐水泥熟料。通过掺加 5% ~ 10% 石膏,配制出物理、力学性能优良的硫铝酸盐水泥。 C_4A_3 是该水泥早强的主要矿物,当石膏掺加量为 5% 时,水泥净浆试块 1、3 和 28 d 的抗压强度可达 33.2、51.5 和 69.3 MPa。因此,利用石油焦脱硫灰渣为原料制备硫铝酸盐水泥可以通过资源化利用有效解决石油焦脱硫灰渣污染问题,符合国家发展循环经济的技术战略,应用前景广阔。

参 考 文 献

[1] POURREZAEI P., ALPATOVA A., CHELME-AYALA P., et al. Impact of petroleum coke characteristics on the adsorption of the organic fractions from oil sands process-affected water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2014**,11(7): 2037-2050

[2] KAWAI K., OSAKO M. Reduction of natural resource consumption in cement production in Japan by waste utilization. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **2012**,14(2): 94-101

[3] 王文龙,董勇,任丽,等. 电厂脱硫灰烧成硫铝酸盐水泥的实验研究. *环境工程学报*, **2008**,2(6): 835-839
WANG Wenlong, DONG Yong, REN Li, et al. Experimental study on the conversion of desulfurization residues to sulphoaluminate cement. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2008**,2(6): 835-839 (in Chinese)

[4] 陈雪. 利用脱硫石油焦渣制备加气混凝土的研究. 青岛: 青岛理工大学硕士学位论文, **2011**
CHEN Xue. The research on the aerated concrete prepared with petroleum coke desulfuration residues. Qingdao: Master Dissertation of Qingdao Technological University, **2011** (in Chinese)

[5] ASGHARI I., MOUSAVI S. M. Effects of key parameters in recycling of metals from petroleum refinery waste cata-

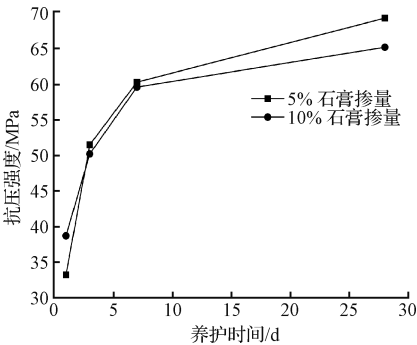


图 3 不同石膏掺量硫铝酸盐水泥的抗压强度

Fig.3 Compressive strength of sulphoaluminate cement with different content of gypsum

- lysts in bioleaching process. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **2014**, 13(2): 139-161
- [6] 郎婷, 许东东, 易梦雨, 等. 软锰矿烟气脱硫渣制备硫铝酸盐水泥熟料. *环境工程*, **2014**, 32(10): 108-112
LANG Ting, XU Dongdong, YI Mengyu, et al. Preparation of sulphoaluminate cement clinkers from pyrolusite flue gas desulfurization slag. *Environmental Engineering*, **2014**, 32(10): 108-112 (in Chinese)
- [7] MOFARRAH A., HUSAIN T. Use of heavy oil fly ash as a color ingredient in cement mortar. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, **2013**, 7(2): 111-117
- [8] OLMEDA J., FRÍAS M., OLAYA M., et al. Recycling petroleum coke in blended cement mortar to produce lightweight material for impact noise reduction. *Cement and Concrete Composites*, **2012**, 34(10): 1194-1201
- [9] 马保国, 韩磊, 李海南, 等. 硫铝酸盐水泥基胶凝材料的改性研究. *功能材料*, **2015** 46(5): 5062-5066
MA Baoguo, HAN Lei, LI Hainan, et al. Study on modification of sulphoaluminate cement based materials. *Journal of Functional Materials*, **2015** 46(5): 5062-5066 (in Chinese)
- [10] 王宇才, 李金洪, 王浩林. 湿法脱硫渣制备硫铝酸盐水泥的实验研究. *环境科学与技术*, **2010**, 33(5): 129-132
WANG Yucai, LI Jinhong, WANG Haolin. Preparation of sulphoaluminate cement clinkers from wet flue gas desulfurized slag. *Environmental Science & Technology*, **2010**, 33(5): 129-132 (in Chinese)
- [11] EL-DIDAMONY H., HEIKAL M., KHALILK H. A. Characteristics of cement pastes containing sulphoaluminate and belite prepared from nano-materials. *Construction and Building Materials*, **2013**, 38: 14-21
- [12] 赵丕琪. 利用低品位原料及工业废弃物制备贝利特-硫铝酸钡钙水泥及其性能的研究. 济南: 济南大学硕士学位论文, **2011**
ZHAO Piqi. Performance of belite-barium calcium sulphoaluminate cement prepared by low grade raw materials and industrial wastes. Ji'nan: Master Dissertation of Jinan University, **2011** (in Chinese)
- [13] 雷杰, 彭兵, 柴立元, 等. 用电解锰渣制备高铁硫铝酸盐水泥熟料. *材料与冶金学报*, **2014**, 13(4): 257-261
LEI Jie, PENG Bing, CHAI Liyuan, et al. Preparation of ferro-aluminate cement clinker with electrolytic manganese residue. *Journal of Materials and Metallurgy*, **2014**, 13(4): 257-261 (in Chinese)
- [14] PELLETIER-CHAIGNAT L., WINNEFELD F., LOTHENBACH B., et al. Beneficial use of limestone filler with calcium sulphoaluminate cement. *Construction and Building Materials*, **2012**, 26(1): 619-627
- [15] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥. 北京: 北京工业大学出版社, **1999**
- [16] 贾会霞, 吕淑珍, 胡景亮, 等. 石膏掺量对高贝利特-硫铝酸盐水泥性能的影响. *武汉理工大学学报*, **2014**, 36(1): 24-28
JIA Huixia, LYU Shuzhen, HU Jingliang, et al. Influence of gypsum on performance of high belite-sulphoaluminate cement. *Journal of Wuhan University of Technology*, **2014**, 36(1): 24-28 (in Chinese)
- [17] 施惠生, 吴凯, 郭晓璐, 等. 垃圾焚烧飞灰研制硫铝酸盐水泥及其水化特性. *建筑材料学报*, **2011**, 14(6): 730-735
SHI Huisheng, WU Kai, GUO Xiaolu, et al. Preparation of sulphoaluminate cement from municipal solid waste incineration fly ash and its hydration properties. *Journal of Building Materials*, **2011**, 14(6): 730-735 (in Chinese)
- [18] 李娟, 周春英, 杨亚晋. 高贝利特硫铝酸盐熟料矿物组成优化. *硅酸盐学报*, **2012**, 40(11): 1618-1624
LI Juan, ZHOU Chunying, YANG Yajin. Optimization of mineral composition of high belite-sulphoaluminate clinker. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2012**, 40(11): 1618-1624 (in Chinese)
- [19] SHEN Yan, QIAN Jueshi, CHAI Junqing, et al. Calcium sulphoaluminate cements made with phosphogypsum: Production issues and material properties. *Cement and Concrete Composites*, **2014**, 48: 67-74