



[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90101388.9

[51] Int.Cl⁵

C04B 7/26

[43] 公开日 1990年9月26日

[22]申请日 90.3.16

[30]优先权

[32]89.3.17 [33]FI [31]891284

[71]申请人 欧伊坦佩尔拉公司

地址 芬兰坦佩里

[72]发明人 海基·阿宏恩 迪莫·克那卡拉
波迪·考库恩[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 陈秀壮

C04B 18/08

说明书页数: 8 附图页数: 1

[54]发明名称 制造水泥或混凝土的方法

[57]摘要

一种制造水泥或混凝土的方法,它包括于制造阶段在水泥或混凝土中加入飞灰,所述飞灰含有石灰和在烟道气脱硫中石灰同氧化硫反应生成的产物。为了避免亚硫酸钙和夹杂反应的不利影响和提高含有脱硫废料的飞灰的用量,在制造水泥或混凝土之前或之中用过氧化氢将亚硫酸钙氧化。

1. 一种制造水泥或混凝土的方法，该方法包括在制造阶段将飞灰加到水泥或混凝土中，所述飞灰含有石灰和在烟道气脱硫中石灰与氧化硫之间反应得到的反应产物，其特征在于作为反应产物得到的亚硫酸钙通过暴露到过氧化氢中基本上被氧化成硫酸钙。

2. 按照权利要求1所述的方法，其特征在于氧化剂由加到锅炉内形成的反应产物构成，该反应产物含有包覆一层亚硫酸钙的石灰颗粒，其上的亚硫酸钙层是后期形成的，并被过氧化氢氧化成硫酸钙。

3. 按照权利要求1或2所述的方法，其特征在于在制造混凝土阶段将过氧化氢加到混凝土中进行氧化反应。

4. 按照权利要求3所述的方法，其特征在于过氧化氢的加入量为要被氧化的亚硫酸钙的等当量过量0.5 - 2倍。

5. 按照权利要求1或2所述的方法，其特征在于在将石灰加到锅炉内作烟道气脱硫中进行氧化反应，其方法是在大大低于炉子的温度下把过氧化氢喷入炉子后面的烟道气中。

6. 按照权利要求5所述的方法，其特征在于使过氧化氢与要喷入炉子后面烟道气的水混合以活化未反应的石灰和结合二氧化硫。

7. 按照权利要求5或6所述的方法，其特征在于喷入烟道气中的过氧化氢的量为待氧化的亚硫酸钙的等当量过量0.5 - 4倍。

8. 按照权利要求1 - 7中任一项所述的方法，其特征在于当用铁渣制造混凝土时，加入到混凝土中飞灰的量以铁渣计不高于50%。

9. 按照权利要求1 - 7中任一项所述的方法，其特征在于当用水泥制造混凝土时，加入到混凝土中飞灰的量以水泥计不高于65%。

10. 按照前述权利要求所述的方法，其特征在于含脱硫废料的飞灰不经研磨而被氧化。

制造水泥或混凝土的方法

本发明涉及制造水泥或混凝土的方法，该方法包括在制备阶段加入飞灰于水泥或混凝土的步骤，所述飞灰含有石灰和烟道气脱硫中石灰与氧化硫之间反应生成的反应产物。

发电厂里以燃料燃烧产物的形式形成的飞灰，在生产水泥和用这种水泥制成混凝土中被广泛用作添加剂或助剂。飞灰是一种废料，价格低廉，除此之外，具有有利的水泥凝硬特性，也就是说在有石灰的情况下加水可以硬化。普通飞灰以约20~25%的用量加入到水泥中，在由水泥制成混凝土时，再加入少量的飞灰。

随着对保护大气的日益关注，在发电厂中管道气脱硫便变得越发重要了。在大多数脱硫方法中，由于氧化硫石灰和氧的反应，形成石膏和亚硫酸钙，硫被石灰结合，一种常用的脱硫技术是将石灰或石灰石直接加到发电厂锅炉的炉内，这样，在超过800℃的高温下便形成了石膏。此反应得到了一种脱硫产物，它不仅含有普通的飞灰，还含有在炉内外更高的温度下作为石灰与氧化硫的反应产物形成的石膏和随后在低温下形成的亚硫酸钙。当用这种混合物时，由于多种原因亚硫酸钙是有害的。已发现，特别是在制造水泥或混凝土时，这种混合物造成形变和膨胀，结果，使长期强度变差或完全妨碍了水泥和混凝土的形成。与在制造混凝土产物中使用上述脱硫产物同使用普通飞灰相比，已证明对混凝土初期制品的早期强度性能不利。

在“石灰对过硫酸化矿渣水泥的水合作用的影响”（陶瓷通报—Ceramic Bulletin, P. 848, 卷59, №8/1980）

一文中指出，在制造过硫酸化水泥中活化石灰最佳用量约为 0.3%，随着石灰的量低达 2%，矿渣水泥的水合作用已下降到用 0.3% 石灰量所达到的水合作用大小的一半以下。

“过硫酸化水泥：改进的特性”（Silicateel Industries—硅酸盐工业 1982-2 第 50 页）一文中指出，当用烧结炉渣活化过硫酸化水泥时，其典型的用量为 1-2%，以防止在产物中过多地形成氢氧化钙。在水合作用中，从常用的烧结炉渣中释放出的石灰，以前者的重量计约 25-30%，其结果最终产物含有的石灰占其重量不到 0.6%。该文着重指出，烧结炉渣的用量提高到超过 2%，则损害水泥的强度性能。

“在不同的熟化条件下过硫酸盐水泥硬化的特性”（Silicateel Industries—硅酸盐工业 1982-7/8，第 174 页）一文又指出，活化石灰的量的提高使强度性能迅速变差。该文还指出，活化石灰的量提高了孔体积，从而使基体的化学强度受到损害。

另外，在“过硫酸化矿渣水泥的水合作用”一文（57 Ceramics—陶瓷 57，卷 92，1980）中指出，当活化石灰的用量低于和高于 0.3% 时，在过硫酸化水泥产物中得到很差的结果。

最后，在“The Chemistry of Cements—水泥化学”（2 卷，15 章，作者 Taylor）一文中指出，火山灰中存在的铝酸盐和石膏易形成夹带物（entringite），由于这样夹带物失控地膨胀和不稳定，使混凝土迅速损坏。

正如现在众所周知，并从以上各文章中看出，通常方法形成的脱硫产物不能照这样的方式大量地用于制造水泥和混凝土，因为这种脱

硫产物引起了诸如强度降低以及其它种类的结构性损坏和碎裂等缺陷。

在一种氧化亚硫酸钙的尝试中，使用了流化床炉，炉中无飞灰的纯的脱硫产物在高温下遭到氧化。但是，此方法复杂，难度大，还要求在脱硫之前从烟道气中分离出飞灰，除此之外，氧化反应的设施昂贵。亚硫酸钙暴露在空气中原则上自身可以被氧化，但这要用很长时间，而且有大量废料量，不可能把全部物料颗粒暴露到空气中，所以从经济和技术角度看，这种处理方法行不通。

本发明的目的是提供一种制造水泥或混凝土的方法，此方法避免了上述的缺点，能从脱硫工艺中制造含有反应产物的飞灰，这种飞灰可以大量和经济地用于制造水泥或混凝土和混凝土制品，而基本上不损害所得水泥或混凝土的强度。按照本发明能以这样的方式达到本发明的目的，使得作为一种反应产物得到的亚硫酸钙通过暴露到过氧化氢下被氧化成硫酸钙。

本发明的要点在于，当亚硫酸钙在脱硫工艺或在制造混凝土阶段用于制造水泥或混凝土时，必须将形成的亚硫酸钙或在脱硫工艺中要形成的亚硫酸钙用过氧化氢氧化。用所谓 Lifa c 脱硫技术进行氧化反应特别有利，其中将石灰石粉加到锅炉内，而后在另一个活化反应器中通过把水喷入烟道气使石灰石活化。由此，可引入过氧化氢，例如可通过与活化反应器的喷水混合以引入过氧化氢，也可以在所述反应器中形成的含有脱硫废物的飞灰作为一种成分要用来制造混凝土时，与混凝土调合水混合以引入过氧化氢。本发明的一个优点是脱硫废物的氧化可通过简单和廉价的设备，采用简单的技术进行，得到很有用和经济便利的原料来制造混凝土或水泥。

将过氧化氢加到混凝土调合水中检测本发明的方法。在同时，用同样的灰，并作为对比用不含石灰、石膏或亚硫酸钙，即未采用脱硫方法的同样的灰，进行不用过氧化氢氧化化的对照试验。可以预料，经氧化的脱硫灰与常用于此目的普通灰相比将赋予混凝土同样的强度。但出乎意料，经实测用过氧化物氧化的灰比常用的不含石灰的飞灰得到的结果好得多。

下面，用以下实施例更详细地说明本发明，其中试验是通过将过氧化氢加到调合水中进行的，其加入量为相应于飞灰所含的亚硫酸钙的氧化反应等当量过量30%—60%。

实施例1

用自动装置制备以下混凝土面板：

Kg / m ³ 量	正常	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅
O P C 水泥	330	330	240	330	330	240
飞 灰	60					
Lifac 灰		60	150			
Lifac 灰 + 过氧化物				60	60	150
填料 0-1 mm	160	160	160	160	160	160
沙子 0-4 mm	1260	1260	1260	1260	1260	1260
碎石 3-6 mm	360	360	360	360	360	360
水	82	86	95	86	86	95

当使用含灰脱硫产物时，提高用水量是由于这种灰所含的石膏与水很快结合。所有试验目的都是要获得类似湿土的混凝土物，这种物

质在压缩中保持粘合。

所得强度示于下表 1，所示强度为在张力 (MPa) 下的弯曲强度，因为纯抗压强度在该制件中意义不大。

表 1

试件在 15℃ 硬化后在所给张力下的弯曲强度

	2 天	7 天	28 天	90 天	/ MPa
正常	3.0	3.5	6.5	7.0	
L ₁	3.0	3.5	5.5	5.4	
L ₂	2.5	3.2	3.9	3.6	
L ₃	5.2	6.5	7.8	8.2	
L ₄ *	5.5*	6.2*	6.8*	7.2*	
L ₅	4.0	4.9	5.8	6.5	

星号制件含有相对于等当量过量 60% 的 H₂O₂，该产物因在过氧化物分解过程中形成微泡而使密度降低。

从结果可以看出，按配方 L₃ 制得的含脱硫废料的混凝土强度值明显优于其它混凝土。相应地，按配方 L₄ 制得的混凝土（含脱硫废料和比等当量亚硫酸钙过量 60% 的过氧化氢）比传统的加纯飞灰制得的混凝土的强度值更高。因此，按照本发明加入含脱硫废料的飞灰制得的混凝土，其强度值等于或好于以前使用的混凝土，而且制备起来便宜。经实测，当过氧化氢的用量为混合物中所含的等当量亚硫酸钙过量 1.5 - 2 倍时，基本上得到类似的结果。

检测 Lifac 灰在制造过硫酸化水泥中作为一种配料的可应用性。过硫酸化水泥一般含有：

粉末铁渣 90%

无水石膏 10%

活性石灰 0.3 - 0.4%

如前所述，测试和经验表明，当用现有技术的方法制备混凝土时，强度值随着石灰用量的增加迅速下降。代替石灰，也可以用水泥进行活化，水泥的用量约为3 - 5%。用脱硫的工艺得到的混合物含有游离的石灰，其含量取决于工艺条件和脱硫程度，一般的含量高达20%。根据上述数值，由此可只加入5 - 20%的所述灰于过硫酸化水泥而不会显著损害强度值。在试验中，制备过硫酸化水泥，其中作为脱硫产物得到的包含在飞灰中的亚硫酸钙利用过氧化物加以氧化。

实施例 2

用以下混合比制备过硫酸化水泥 SSC，混合物在混凝土方块机上被制成块，并在张力下检测混凝土块的弯曲强度。

用量 kg/m^3	SSC I	SSC II	SC
烧结炉渣 $450m^2/kg$	260	200	234
Lifac 灰	130	60	-
水泥	-	130	156
填料 0 - 1.0 mm	160	160	160
沙子 0 - 4.0 mm	1260	1260	1260
碎石 3 - 6 mm	360	360	360
过氧化氢 30%	1.5	0.75	-

在所有混合物中水的用量约为90 - 95升，从而使其处于类似的湿土条件。

表 2

在混凝土块于 15℃ 干燥后在张力 (MPa) 下的弯曲强度

	2 天	7 天	28 天	90 天
SSCI	1.3	3.8	5.4	6.4
SSCII	4.3	7.1	7.7	8.1
SC	3.8	5.8	6.7	7.2

从试验结果可以看出,按配方SSCII制得的含Lifac灰的过硫酸化水泥远高于按配方SC制得的常用烧结炉渣水泥的强度值。进一步发现,大量的游离石灰并不妨碍强度的提高。由于没有观测到对石灰用量的敏感性,而且用过氧化物氧化过的Lifac灰的用量又不特别关键,所得的结果出乎意料地同文献报导的结果相矛盾。

如上指出,当采用本发明的方法时使用由Lifac法得到的飞灰是特别有利的。采用Lifac法时,锅炉内形成的氧化钙颗粒先被覆盖一层石膏,然后再覆盖一层亚硫酸钙,由此得到三层颗粒。这在附图中得到说明,该图是由电子显微镜看到的由Lifac法得到的颗粒的示意截面图。图中颗粒包括中心的氧化钙1,氧化钙被覆盖一层主要在锅炉内形成的石膏2。在石膏层上在后期用水活化阶段形成了亚硫酸钙层3。按照本发明的方法,亚硫酸钙层3用过氧化氢氧化成石膏。采用以这种方法形成的含颗粒的飞灰可以特别有利地应用本发明的方法,因此在过氧化物氧化之后,颗粒包含在不同阶段形成的两层叠合的石膏层。这些石膏层非常致密,很难渗透氢氧化钙。

夹杂反应形成了可由下式表示的相:



该反应要求硫酸盐和游离石灰在有铝酸盐的情况下同时存在。由于上

述形成的脱硫灰中所含的石灰在氧化步骤后包上了一层石膏，这种游离的石灰对反应具有阻滞作用，这样就不会突然形成夹杂物，并由此发生因夹杂物膨胀造成形成的晶体键断裂。石灰的这种被阻滞的析出以后在正常的水泥凝硬反应中将得到补偿。其浓度决不会升高到任何危险值。这样，由 L i f a c 法得到的飞灰中发生的夹杂反应的不利作用可以特别有效地得到防止，因此，这种物质最好不被磨碎。

当过氧化氢以等量的亚硫酸钙（通常在反应中形成）过量 0 . 5 - 4 倍的量与 L i f a c 反应器的调合水相混合时，便得到相应于上述例子中所得的结果，从而石灰颗粒的氧化和包封是以同样方式进行的。在等当量过氧化氢的上述范围内，所得强度值基本上等于或好于含纯飞灰的常用的水泥或混凝土的强度值。但在此范围外，观察到强度值非常迅速地下降。

本发明已在前面用实施例加以描述，但本发明决不限于该实施例，按照本发明，在制造水泥和混凝土中，过氧化物的氧化作用可应用于各种含有石灰同硫的反应产物的飞灰。类似地，过氧化氢也可与喷淋水一起或单独地喷射入烟道气中。

