

焦有宙, 施正伦, 骆仲泱, 等. 2009 煤粉炉联产贝利特-Q 相水泥熟料及其水化性能试验 [J]. 环境科学学报, 29(7): 1459-1464

Jiao Y Z, Shi Z L, Luo Z Y, et al. 2009 Coproduction of belite Q-phase cement clinker in a pulverized coal combustion boiler and its hydration performance [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(7): 1459-1464

煤粉炉联产贝利特-Q 相水泥熟料及其水化性能试验

焦有宙, 施正伦, 骆仲泱*, 高翔, 周劲松, 王树荣, 岑可法

浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027

收稿日期: 2008-10-19 录用日期: 2009-05-12

摘要: 选用长广煤为试验煤种, 分析纯 CaO 、 MgO 为添加剂, 在两段多相反应实验台开展联产 Q 相水泥熟料试验. 同时, 对熟料样品矿物组成进行 XRD、SEM 和 EDS 分析, 并对联产获得的 Q 相水泥熟料样品开展水化强度、膨胀性、安定性、凝结时间和水化性能等测试. 结果表明, 熟料样品矿物组成主要为 $2\text{CaO} \cdot \text{SO}_2$ 、Q 相和 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 等; Q 相水泥熟料样品砂浆试样各龄期抗压强度和抗折强度接近于 32.5 强度等级普通硅酸盐水泥标准, 当 Q 相水泥熟料中掺加 30% 的硅酸盐水泥熟料时, 其砂浆试样各龄期抗压强度和抗折强度达到 32.5 强度等级普通硅酸盐水泥标准要求; Q 相水泥熟料样品膨胀性、安定性和凝结时间符合国家水泥相关标准; 除 $2\text{CaO} \cdot \text{SO}_2$ 外, 联产 Q 相水泥熟料水化 3d 就出现 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 、 $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水化产物, 且随着水化龄期的延长, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等水化产物逐渐增多, 显示出良好的水化性能.

关键词: 煤粉炉; 联产; Q 相水泥熟料; 水化性能

文章编号: 0253-2468(2009)07-1459-06

中图分类号: TQ 172.4

文献标识码: A

Coproduction of belite Q-phase cement clinker in a pulverized coal combustion boiler and its hydration performance

JIAO Youzhou, SHI Zhenglun, LUO Zhongyang*, GAO Xiang, ZHOU Jingsong, WANG Shurong, CEN Kefa

State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Received 19 October 2008

accepted 12 May 2009

Abstract Using high-sulphur Changguang coal as experimental coal and analytically pure CaO and MgO as additives, cogeneration experiments were carried out on a Quaternary phase (Q-phase) cement clinker with a two-stage polyphase reaction setup. The collected clinker samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS), and the results showed that the main minerals of Q-phase cement clinker were $2\text{CaO} \cdot \text{SO}_2$, Q-phase and $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$. Measurements of hydration strength, swelling, soundness, setting time and hydration performance of the Q-phase cement clinker were carried out. The results revealed that the compressive strength and bending strength of mortar samples at different ages were close to the national standard of 32.5 grade Portland cement. When 30 percent Portland cement clinker was added to the Q phase cement clinker, the compressive strength and bending strength of the mortar samples at different ages meet the national standards for 32.5 grade Portland cement, and the swelling property, soundness and setting time of Q phase cement clinker all satisfied the national standards. Apart from $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ crystal, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ gel and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gel appeared in the 3 d hydration sample. As hydration developed, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gradually enriched in hydration sample.

Keywords pulverized coal combustion boiler; cogeneration; belite Q-phase cement clinker; hydration performance

1 引言 (Introduction)

将燃煤电力生产和水泥熟料烧成两个高温过程结合, 实现电厂煤粉炉联产水泥熟料, 可提高燃煤电力工业粉煤灰的资源化水平, 缓解水泥工业面

临的资源和环境压力 (Wang *et al.*, 2003). 目前, 电厂煤粉炉联产水泥熟料技术大都采用硅酸盐、硫铝酸盐等传统水泥熟料为联产熟料品种开展试验研究. 王立久等 (2004) 曾开展过煤粉炉联产硅酸盐水泥熟料技术研究, 发现在不改变煤粉炉及其系统结

基金项目: 国家重点实验室开放基金项目 (No. 200506)

Supported by the Open Fund of State Key Laboratory (No. 200506)

作者简介: 焦有宙 (1973-), 男, 副教授; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zyhd@emee.zju.edu.cn

Biography: JIAO Youzhou (1973-), male, associate professor. * Corresponding author. E-mail: zyhd@emee.zju.edu.cn

构,并保证锅炉正常出力的情况下,可联产出硅酸盐水泥熟料.浙江大学热能工程研究所进行了煤粉炉高硫长广煤联产高硅硫铝酸盐水泥熟料的试验研究,结果表明,在煤粉炉高硫煤燃烧炉内脱硫效果显著提高的同时,可联产出以 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CaSO_4 和 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 为主要矿物种类的高硅硫铝酸盐水泥熟料(王文龙等, 2003).目前,煤粉炉无论是联产贝利特水泥熟料还是高硅硫铝酸盐水泥熟料,都存在联产熟料中早强、高强矿物种类缺失,非活性成份 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 过量,以及联产熟料品种的煤种适应性不强等问题,影响了煤粉炉联产水泥熟料技术研究和应用水平.煤粉炉联产 Q 相水泥熟料方案,由于煤种适应性较强,非燃料钙基等添加剂用量较低,对锅炉运行影响较小,以及联产熟料矿物组成结构合理等,可能是现有条件下较为科学、合理的选择(焦有宙等, 2008).联产 Q 相水泥熟料矿物形成规律和影响因素等试验研究也验证了煤粉炉联产 Q 相水泥熟料技术的可行性,但对其熟料水化性能还缺乏系统试验研究(焦有宙等, 2007).为此,本文以长广煤为试验煤种,开展联产 Q 相水泥熟料试验,并重点对熟料样品水化强度等相关性能开展试验研究.

2 联产 Q 相水泥熟料试验 (Experimental cogeneration in the belite Q-phase cement clinker)

2.1 试验原料、设备和方案

Q 相水泥熟料样品制备在两段多相反应试验台上进行(图 1).试验煤种为长广煤,分析纯 CaO 、

MgO 为添加剂,表 1 和表 2 为试验煤种煤质特性和灰成分分析.

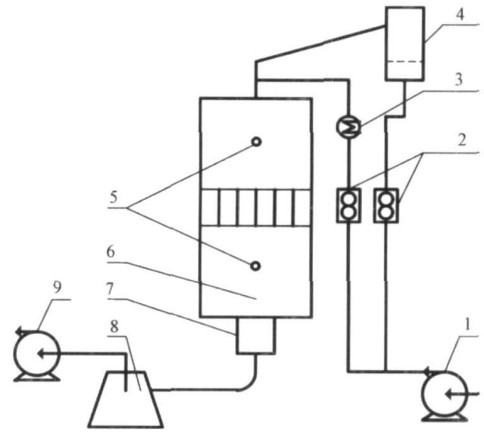


图 1 两段多相反应试验台示意图 (1.空压机; 2.转子流量计; 3.空气预热器; 4.流化床给料机; 5.热电偶; 6.炉体; 7.水冷套; 8.灰渣收集器; 9.引风机)

Fig 1 Sketch of the two-stage polyphase reaction setup

将在球磨机粉磨后的长广煤煤粉通过 250 目的方孔筛筛分,试验煤粉粒度控制在 $61\mu\text{m}$ 以下; CaO 和 MgO 分别通过 300 目的方孔筛筛分,粒度控制在 $49\mu\text{m}$ 以下.按照表 3 给出的配料方案配制混合煤粉,将配制好的混合煤粉再进行共同粉磨,使其得到充分混合均匀,实验台参数设置如表 3 所示.试验时,先将炉体温度升至设定温度,混合煤粉置于流化床给料机内,然后开启空压机和引风机,调节空气流量.气流经给料机携带混合煤粉喷入炉内,混合煤粉在炉内完成燃烧和灰化过程,联产熟料通过水冷装置快速冷却后,被旋风灰渣收集器收集.

表 1 试验煤种的煤质分析

Table 1 Analyses of the experimental coal

工业分析				$Q_{b,ad}$ $/(kJ \cdot kg^{-1})$	元素分析				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}		C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}
2.04%	46.97%	25.65%	25.34%	16909	40.80%	2.96%	1.01%	4.06%	2.16%

表 2 试验煤种的灰成分分析

Table 2 Chemical composition analyses of the experimental coal ash

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
53.21%	26.3%	9.23%	5.12%	1.07%	0.25%	0.32%	0.49%

表 3 配料方案和实验台参数设置

Table 3 Preparation of materials and operation parameters of the two-stage polyphase reaction setup

长广煤	CaO	MgO	$t/^\circ\text{C}$	$q_{v,air}/(m^3 \cdot h^{-1})$	给料量 $/(g \cdot m^{-1})$
62.5%	35%	2.5%	1330	1	3.5

2.2 试验结果

图 2 为长广煤联产熟料样品矿物组成的 XRD 分析图谱. 由图 2 可知, 联产熟料样品矿物组成中 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、Q 相、 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 占主体, 另有少量 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CaSO_4 和游离 CaO 、 MgO 存在. 其中, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 Q 相矿物, 其质量分数约占熟料成份的 84.4%. 为进一步确定和加深对联产熟料矿物组成中 Q 相矿物的认识, 使用扫描电子显微镜对收集到的联产熟料样品中的 Q 相矿物进行表面微观结构分析 (图 3), 用能谱仪对其熟料颗粒表面的元素组成进行分析 (图 4). 从图 3 可以看出, 联产熟料样品中 Q 相矿物结晶良好, 晶体均呈板条状. 矿物颗粒表面 EDS 图谱表明, 联产熟料样品中 Q 相矿物主要由 Ca 、 Al 、 Si 、 Mg 和 O 元素组成, 各元素质量分数与 Q 相矿物理论组成基本一致.

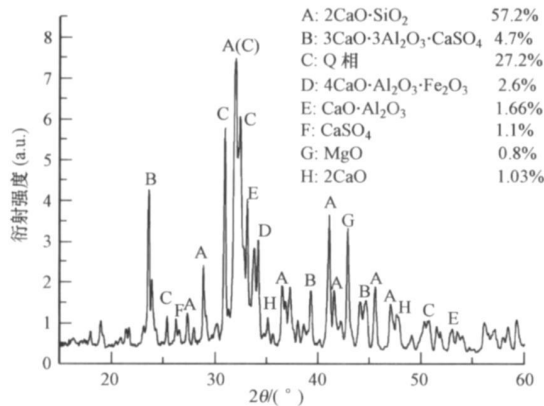


图 2 联产 Q 相水泥熟料样品 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of Q-phase cement clinker sample

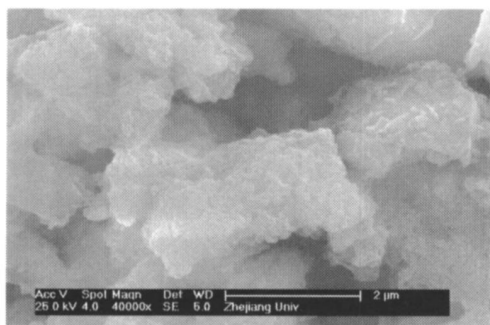


图 3 联产熟料中 Q 相矿物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of Q-phase minerals in the cement clinker sample

从熟料样品矿物组成中存在质量分数为 57.2% 的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 角度出发, 可将联产熟料样品定位为贝利特水泥熟料. 但联产熟料样品中又存在有质量分数为 27.2% 的 Q 相矿物, Q 相矿物的存在

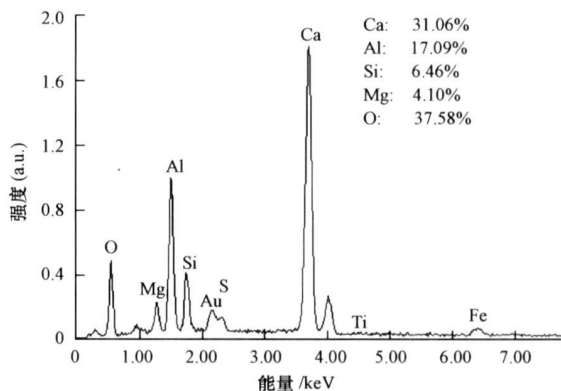


图 4 联产熟料中 Q 相矿物的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS diagram of Q-phase minerals in the cement clinker sample

是使联产水泥熟料样品区别于传统贝利特水泥熟料的重要所在, 是不容忽视的重要矿物. 为此, 根据联产熟料样品的矿物组成, 考虑到联产熟料样品中贝利特和 Q 相矿物的双重特性, 将联产获得的熟料样品定位为贝利特-Q 相水泥熟料.

3 联产 Q 相水泥熟料水化性能试验 (Experimental of belite Q-phase cement clinker cogenerated from coal)

3.1 联产 Q 相水泥熟料水化强度性能测试

熟料样品水化强度及其它相关性能测试工作均在浙江省诸暨市福利水泥有限公司化验室进行. 水泥熟料强度测试包括净浆强度测试和砂浆强度测试. 强度测试中所用硅酸盐水泥熟料为浙江省诸暨市福利水泥有限公司生产.

根据表 4 净浆强度试验方案中的熟料配比方案、水灰比, 配制混合熟料样品, 编号并制成 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的净浆试样. 将净浆试样置于温度为 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 相对湿度大于 90% 的养护箱中养护 1d 后脱模, 然后在水温为 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的养护池中分别养护 3、28 和 90d 进行抗压强度测定, 试样各龄期抗压强度见表 4.

表 4 净浆强度试验方案及结果

Table 4 Experiment scheme of cement paste strength and measurement results

编号	水灰比	硅酸盐水泥熟料	Q 相水泥熟料	石膏	抗压强度 /MPa		
					3d	28d	90d
1	0.30	0	98%	2%	33.2	46.3	58.7
2	0.32	10%	88%	2%	36.8	52.7	61.9
3	0.35	30%	68%	2%	37.6	59.8	68.5
4	0.50	98%	0	2%	38.3	63.0	69.5

由表 4 可以看出, 与 4 号硅酸盐水泥熟料试样相比, 1 号 Q 相水泥熟料试样各龄期抗压强度都偏低. Q 相矿物与 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, CaSO_4 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等主要水泥熟料矿物相比, 具有早强、高强、后期不倒缩的优良特性 (马德伟, 2000). 而 Q 相水泥熟料各龄期抗压强度还偏低的原因, 可能是由于联产熟料中水化凝结硬化缓慢, 早期强度较低的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 质量分数较高, 而良好水化活性 Q 相矿物的质量分数较低的原因. 相较而言, 1 号试样较其余试样强度的释放较为平缓. 这可能由于 Q 相的水化强度在 1d 就显示出来, 并随

着龄期延长而依次释放发挥出来的缘故. 随着试样中硅酸盐水泥熟料质量分数的增加, 试样各龄期抗压强度也随之增加.

Q 相水泥熟料砂浆强度的测定参照 GB/T 17671-1999 进行. 依照表 5 砂浆强度试验方案配置熟料并编号, 然后将熟料、标准砂和水按 1:3:0.5 的比例混合, 制成 $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 160\text{mm}$ 的砂浆试样. 试样带模具在温度为 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、相对湿度大于 90% 的养护箱中养护 1d 后脱模, 然后在水温为 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的养护池中养护 3d 和 28d 后分别进行强度测定, 测定结果见表 5

表 5 砂浆强度试验方案及测定结果

Table 5 Experiment scheme of mortar strength and measurement results

编号	Q 相水泥熟料	硅酸盐水泥熟料	石膏	水灰比	抗压强度 /MPa		抗折强度 /MPa	
					3d	28d	3d	28d
1	98%	0	2%	0.5	16.2	32.1	2.7	5.3
2	68%	30%	2%	0.5	18.5	36.7	3.3	5.6

根据 GB 175-1999 普通硅酸盐水泥强度等级划分, Q 相水泥熟料在不掺加硅酸盐水泥熟料时, 试样各龄期的抗压强度和抗折强度接近于强度等级为 32.5 普通硅酸盐水泥的标准. 而当掺加 30% 的硅酸盐水泥熟料时, 其砂浆试样各龄期强度达到

32.5 级普通硅酸盐水泥标准要求.

3.2 联产 Q 相水泥熟料其它性能测试

对于试验获得的 Q 相水泥熟料, 除进行强度性能测试外, 还进行了膨胀性、安定性和凝结时间的测试, 测试方案与结果见表 6

表 6 膨胀性、安定性和凝结时间测试方案与结果

Table 6 Measurement results and experiment scheme of swelling properties, soundness and setting time

编号	Q 相水泥熟料	硅酸盐水泥熟料	石膏	线性膨胀率		安定性	凝结时间 /min	
				3d	28d		初凝	终凝
1	98%	0	2%	1.007	1.008	合格	55	120
2	68%	30%	2%	1.011	1.017	合格	78	210

凝结时间的测定按照 GB/T 1346-1989 进行. 对于普通硅酸盐水泥, 要求初凝不得早于 45min, 终凝不得迟于 10h. 由表 6 可知, 对于本试验 Q 相水泥熟料样品, 无论是 1 号样品还是 2 号样品都能满足这个要求. Q 相水泥熟料样品膨胀性能的测试方法是精确测量砂浆试样脱模以及在水中养护 3d 和 28d 时的长度尺寸, 多个试样的测量结果取平均值, 然后分别计算 3d 和 28d 时的试样尺寸与初始尺寸的比值, 即为表 6 中所示的线性膨胀率. 表 6 结果显示, 两种样品试样在水中养护都略有膨胀, 但膨胀率不大. 按照 GB/T 750-1992 水泥压蒸安定性试验方法, 1 号和 2 号两个样品都显示安定性良好.

3.3 Q 相水泥熟料水化矿物组成分析

在净浆强度试验中, Q 相水泥熟料与石膏按

98:2 的比例制成了 1 号净浆试样, 在进行 3、28 和 90d 强度测试之后, 将水化样品粉磨分别进行水化矿物组成 XRD 分析. 图 5 为联产 Q 相水泥熟料水化 3、28 和 90d 后的水化样品水化矿物组成 XRD 图谱.

从图 5 样品水化 XRD 图谱可以看出, 联产水泥熟料样品水化 3d 后, 水化样品主要物相为 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 水化 28d 后, 主要物相为 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 水化 90d 后, 主要物相为 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

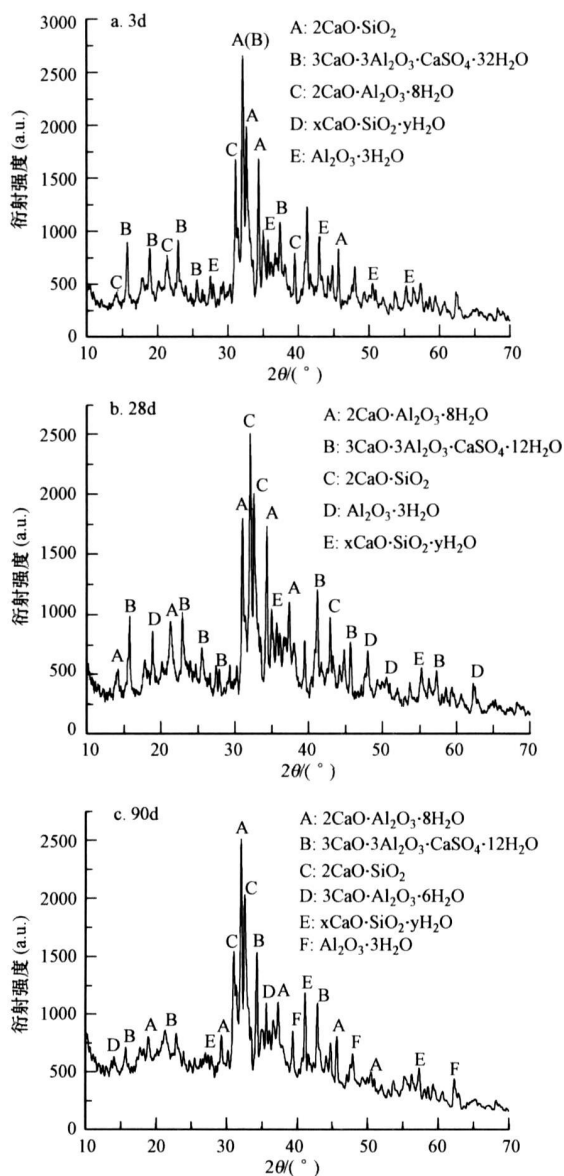


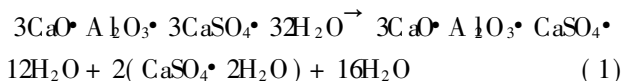
图5 联产水泥熟料水化不同时间后水化样品XRD图谱
Fig. 5 XRD spectrum of different time hydration sample of Q-phase cement clinker

水化3、28和90d样品中都有 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 存在,且随着水化时间的推移,水化样品中 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的衍射峰强度降低.这是由于长广煤联产贝利特-Q相水泥熟料中 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的质量分数为57.2%,而 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的水化速度较慢,至28d龄期仅能水化20%左右.因此,水化样品XRD图谱中 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的衍射峰一直存在.

水化3d样品中其他主要水化产物是 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.这是由于长广煤联产Q相水泥熟料本身含有一定量的 CaSO_4 ,而且在试样

制作过程中又掺加了2%的石膏.因此,水化过程是处于 CaSO_4 较为充足的环境下进行的.熟料中的Q相和 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4$ 易发生 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的水化生成反应,同时伴随有铝胶 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的生成.熟料中 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 尽管水化缓慢,但会发生 $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的水化反应.

水化28d样品中其他主要物相为 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.与水化3d样品水化产物相比,样品中的 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等水化产物衍射峰增强,样品中的 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰消失,代之以 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.这是由于随着水化龄期的延长,熟料矿物的水化程度加深,水化产物增加.另外,由于随着水化过程中石膏数量的减少, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 相会发生如下分解所致(马德伟, 2000).



水化90d样品中其它主要物相为 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.与水化28d样品中水化产物相比,样品中的 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等水化产物衍射峰增强.同时,样品中出现水化产物立方相 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰,这是Q相矿物深度水化的产物(孟涛等, 1998; 姜奉华, 2004).

由于联产Q相水泥熟料中水化性能良好的Q相矿物的存在,其水化3d就有 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 、 $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等产物.随着水化龄期的延长,水化反应深度的加深, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等水化产物逐渐占据主体,使得联产贝利特-Q相水泥熟料具有早期水化速度较快,中后期仍能保持比较平稳的水化速度.水化产物中的片状、针状的 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 可与其它水化产物相互交错攀附,重叠结合,形成坚强的结晶结合体. $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 凝胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 凝胶可填充于晶体骨架的空隙能形成比较致密的结构,使得联产Q相水泥熟料水化具有早期强度高,中后期强度仍有一定发展的特征.

4 结论 (Conclusions)

1) 长广煤联产获得的 Q 相水泥熟料矿物主要由 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和水化性能良好的 Q 相矿物组成. 根据联产熟料样品的矿物组成, 考虑到联产熟料样品中贝利特和 Q 相矿物的双重特性, 将联产获得的熟料样品定位为贝利特 - Q 相水泥熟料.

2) Q 相水泥熟料砂浆试样各龄期强度均接近于强度等级为 32.5 的普通硅酸盐水泥的标准. 当 Q 相水泥熟料中掺加 30% 的硅酸盐水泥熟料时, 其砂浆各龄期强度达到 32.5 级普通硅酸盐水泥的要求. Q 相水泥熟料样品的膨胀性、安定性和凝结时间均符合国家水泥相关标准.

3) 除 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 外, 联产 Q 相水泥熟料水化 3d 就出现 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产物, 且随着水化龄期的延长, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等水化产物逐渐占据主体, 显示出了良好的水化性能.

责任作者简介: 骆仲决 (1962—), 男, 教授, 博导, 现任浙江大学能源工程学系主任、浙江大能源洁净利用国家重点实验室主任, 主要从事能源清洁利用、新能源及节能环保技术方面的研究.

参考文献 (References):

姜善华. 2004. Q 相- C_2S - C_4AF - C_{12}A_7 系列水泥水化性能的研究 [J]. 济南大学学报, 18(3): 192—193

Jiang F H. 2004. Hydration properties of cement series of Q phase- C_2S - C_4AF - C_{12}A_7 [J]. Journal of Shandong Institute of Building Materials, 18(3): 192—193 (in Chinese)

焦有宙, 骆仲决, 施正伦, 等. 2008. 煤粉炉联产 Q 相水泥熟料试验研

究 [J]. 浙江大学学报 (工学版), 42(6): 977—983

Jiao Y Z, Luo Z Y, Shi Z L, *et al.* 2008. Experimental study on coproduction of Q-phase cement clinker in pulverized coal fired boilers [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 42(6): 977—983 (in Chinese)

焦有宙, 施正伦, 骆仲决, 等. 2007. 煤粉炉联产 Q 相水泥熟料因素试验研究 [J]. 动力工程, 27(6): 936—942

Jiao Y Z, Shi Z L, Luo Z Y, *et al.* 2007. Experimental study on factors influencing coproduction of Q-phase cement clinker by pulverized coal fired boilers [J]. Journal of Power Engineering, 27(6): 936—942 (in Chinese)

马德伟. 2000. Q 相系水泥研究及 Q 相与铝酸盐的共存关系初探 [D]. 杭州: 浙江大学, 23—50

Ma D W. 2000. Primary study on cement of Q-phase and coexistence relationship of Q-phase and aluminate [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 23—50 (in Chinese)

孟涛, 杨利群, 徐先宇. 1998. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系统中 Q 相的形成及其水化特性研究 [J]. 硅酸盐通报, (3): 31—34

Meng T, Yang L Q, Xu X Y. 1998. Study on formation of Q-phase in system of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ and its hydration performance [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, (3): 31—34 (in Chinese)

王立久, 杨新朝, 曹明莉. 2004. 燃煤发电与水泥生产联产技术可行性研究 [J]. 世界科技研究与发展, 26(5): 10—17

Wang L J, Yang C X, Cao M L. 2004. Feasibility study on the technology of joint production of coal-burning electricity generation and cement manufacture [J]. World Sci-tech R & D, 26(5): 10—17 (in Chinese)

Wang W L, Luo Z Y, Shi Z L, *et al.* 2003. Preliminary study on zero solid waste generation from pulverized coal combustion [J]. Waste Management and Research, 21(3): 243—248

王文龙, 施正伦, 骆仲决, 等. 2003. 燃煤电厂锅炉联产水泥的技术现状与前景 [J]. 浙江大学学报 (工学版), 37(2): 225—230

Wang W L, Shi Z L, Luo Z Y, *et al.* 2003. The status and perspective of cement generation in coal fired power boilers [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 37(2): 225—230 (in Chinese)