

# 硫基混凝土性能及应用的批判性评价

阿马尔·科代尔, 穆罕默德丹麦人, 哈立德·泽达尼, 亚西尔·穆罕默德  
土木工程系, 科技大学, 伊朗

**摘要:** 由于全球建筑业的快速发展, 预计对混凝土的持续需求将增加。这种需求需要大量的水泥生产, 这可能会导致生态问题, 例如增加大气中二氧化碳的排放率。这促使一些学者寻找各种水泥替代品, 其中一种替代品称为硫基混凝土。这种混凝土复合材料有助于减少制造传统混凝土所需的水泥量。硫可用作普通硅酸盐水泥 (OPC) 的部分替代粘合剂, 以生产硫基混凝土, 这是一种主要从骨料和硫中收集的建築材料的复合基体。硫改性混凝土在早期强度快速增加、低收缩、低导热性、高耐久性和优异的附着力方面优于传统混凝土。基于上述硫基混凝土的优越特性, 它可用作地下公用事业系统、水坝和海上结构的主要建筑材料。因此, 本研究回顾了建筑企业硫的来源、排放和成分; 描述硫磺的生产技术和性质; 并重点介绍相关文献, 以全面了解硫基混凝土在当今建筑行业的潜在应用。

**关键词:** 硫; 粘合剂; 改性剂; 硫基混凝土; 熔体; 新鲜特性; 硬化特性

## A Critical Review on the Properties and Applications of Sulfur-Based Concrete

Aamar Khodair, Mohamed Danish, Khalid El-Zeadani, Yasser Mohamed  
Department of Civil Engineering, University of Technology, Iran

**Abstract:** The incessant demand for concrete is predicted to increase due to the fast construction developments worldwide. This demand requires a huge volume of cement production that could cause an ecological issue such as increasing the rates of CO<sub>2</sub> emissions in the atmosphere. This motivated several scholars to search for various alternatives for cement and one of such alternatives is called sulfur-based concrete. This concrete composite contributes to reduce the amount of cement required to make conventional concrete. Sulfur can be used as a partial-alternate binder to Ordinary Portland Cement (OPC) to produce sulfur-based concrete, which is a composite matrix of construction materials collected mostly from aggregates and sulfur. Sulfur modified concrete outperforms conventional concrete in terms of rapid gain of early strength, low shrinkage, low thermal conductivity, high durability resistance and excellent adhesion. On the basis of mentioned superior characteristics of sulfur-based concrete, it can be applied as a leading construction material for underground utility systems, dams and offshore structures. Therefore, this study reviews the sources, emissions from construction enterprises and compositions of sulfur; describes the production techniques and properties of sulfur; and highlights related literature to generate comprehensive insights into the potential applications of sulfur-based concrete in the construction industry today.

**Keywords:** sulfur, binder, modifier, sulfur-based concrete, melt, fresh properties, hardened properties

### 引言:

近年来, 人类在火星上的定居一直是太空探索的重点。朝着这个目标迈出的最重要一步是在地球上建造建筑物。这种雄心勃勃的未来主义计划正在拓宽建筑技术的视野, 并打开新的可能性之门。然而, 科学家和工程师面临着关于外星建筑的大量问题。挑战在于找到建造环境和人类友好栖息地的材料, 其他障碍将是

从地球运输这些材料的时间和极高的成本。Wilcox 建议最直观的解决方案是利用火星的原材料。一些研究人员认为, 混凝土似乎是最适合在月球或其他行星上建造的材料。在他的研究中, Brinegar 认为混凝土是在火星上建造的主要材料。因此, 火星上的初始结构似乎是由混凝土制成的。问题在于, 由于地球上的大气压力极低, 水——混凝土的主要成分之一——并未处于液态。火星的土壤富含硫;

因此，研究人员研究了骨料与熔融硫的混合，并开发了一种称为“硫混凝土”的混凝土。多年来，硫磺作为粘合剂的混凝土在地球上的各种应用中一直是传统水泥混凝土的替代品。火星土壤作为骨料的利用也被调查和测试用于火星上的现场施工。这是一篇关于硫磺混凝土作为地外建筑材料可行性的文献综述，并通过常规混凝土材料测试重点关注其抗压、抗拉和抗弯强度。

硫磺混凝土在 1920 年代已被用作建筑材料，因此它不是业内新引入的概念。全球公司 Shell-Oil 以使用硫磺来制造其一些产品而闻名，其方式类似于混合和制造混凝土，其中硫磺被熔化，与骨料混合，然后冷却形成大量材料。多年来，硫磺混凝土在行业中得到发展，是用于基础设施项目的材料。它最初的主要应用是建造下水道和排水设施。2009 年，阿联酋用硫磺混凝土取代了 80 米长的由传统混凝土制成的下水道。由于其高耐酸和耐盐水性，它还用于危险废物处理，传统混凝土预计会迅速恶化。弗拉霍维奇等人。指出，混合良好的硫磺混凝土将具有良好的机械性能以及经济和环境优势，使其成为在火星上为人类建造小型太空避难所的理想建筑材料选择。

硫磺混凝土是通过将熔融硫磺与骨料混合制成的。在此过程中，硫的不稳定形式转变为稳定的多晶型物。Khademi 和 Kalasar 讨论了另一种生产硫磺混凝土的方法，其中硫粘合剂呈粉末形式，与骨料混合，直到它熔化并冷却形成混凝土。作为粘合剂，硫磺提供了一种粘性建筑材料。然而，如果不对混合物进行化学改性，制造过程中熔融硫磺的冷却会导致其收缩，从而在混合物中产生应力和空隙。此外，测试样品导致稳定性低，并且在冷冻和除霜与湿气和浸入水中的循环后降解。因此，耐久性对于普通的、未改性的硫磺混凝土来说是一个大问题。

### 一、硫源

硫可以从天然和人造来源中获得；尽管如此，世界范围内从这两个来源获得的大部分硫都很难量化。例如，从采矿和环境副产品（如炼油厂、天然气加工厂和有色金属冶炼厂）中获得的硫可以合理量化。然而，从工业和发电厂获得的硫很难定义。此外，由于来源、排放和所涉及的化合物的可变性，通过自然资源获得的硫排放量难以量化。

#### 硫的天然来源

硫生产的天然来源非常复杂且难以量化。硫存在于地壳中的各种矿物中，这使其成为极少数以元素状态存在于地壳中的元素之一。它还以各种化合物和数量的形

式存在于煤、石油和天然气中。此外，硫是所有生物的重要组成部分，包括植物和动物。岩石圈中可用的硫化物矿物被风化产生硫酸盐，其中一些通过侵蚀和河流径流等各种过程排放到海洋中。剩余的风化硫酸盐通过与细菌反应产生几种化合物，最终被纳入植物/土壤系统。动物使用/食用含有硫成分的植物，这些植物在摄入过程后最终会产生硫酸盐。火山是最引人注目但最著名的天然硫源。火山活动期间排放的硫化合物发生在非喷发时间以及喷发期间。此外，海水还含有硫，每克水含有 2.56 毫升硫酸盐。水体中硫的可用性是由于风化的矿物质和水下物种的腐烂。随着水的气泡（分子），特别是在海洋、河流、海洋或任何水体中的破裂，盐颗粒形成并进入大气。

#### 硫的人造来源

尽管与自然来源相比，人类活动排放到大气中的硫量和硫循环很容易量化，但大部分人造硫资源是由化石燃料（如煤、天然气和石油）燃烧产生的，矿石（有色金属）的冶炼和各种工业/燃烧过程。20 世纪，人为排放到大气中的硫开始大量增加。这种增长趋势一直持续到 1970 年代，此后美国和欧洲对硫排放实施了环境法规。尽管环境法规减少了硫排放；但是，它并没有完全消除这些问题。

#### - 天然气

从天然气中回收硫开始于 H<sub>2</sub>S 分离。由于其毒性和腐蚀性，H<sub>2</sub>S 的分离是必要的。构成 H<sub>2</sub>S 的天然气称为酸气，它是从溶剂（如胺）中通过的，H<sub>2</sub>S 溶解在该溶剂中，并且所需百分比的天然气保持不溶。然后，加热溶剂，使 H<sub>2</sub>S 从溶液中除去。在分离出天然气的几种成分后，H<sub>2</sub>S 通过克劳斯等工艺转化为硫。该方法产生元素硫作为副产品材料。

#### - 石油

原油通常由碳（84%）、氢（14%）、硫（1-3%）和氮/氧/金属/盐（<1%）组成。石油精炼过程使硫以 H<sub>2</sub>S 的形式从各种有机化合物中分离出来。在 1970 年代的环境法规出台之前，H<sub>2</sub>S 被用作精炼过程中获得的精炼燃料。由于燃烧的 H<sub>2</sub>S 将二氧化硫释放到大气中，这一过程受到了限制。通常，石油/石油精炼厂产生的 H<sub>2</sub>S 可以进一步加工以生产元素硫。

#### - 油砂

油砂储量开发的问题之一是该地区硫和氮沉积的增加。主要是这种油被埋得很深，需要注入蒸汽，这会导致各种排放，包括 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>。沙子是硫的重要来

源，主要在加拿大发现，那里有大约 3000 亿桶可提取的石油含有 3.5-5% 的硫。通常，油砂是沥青、粘土、水和沙子的组合形式。具有 10% 和 7% 沥青的油砂被认为是富集且不具有成本效益的。必须对油砂精炼厂进行改进以获得大量硫磺。尤其是 H<sub>2</sub>S 的产生，可以说是受到了特别的关注，一方面它起到了油品部分脱硫的作用，另一方面由于它的毒性，处理和运输都有一定的困难。

## 二、硫磺的生产

硫的自然储量（包括沉积成因和岩浆成因的硫矿石）超过 50 亿吨。其中，已探明的天然硫矿储量约为 12 亿吨。硫磺开采业分为专业和随从两个部门。专业部分主要针对从这种原材料的沉积物中提取硫（地球上硫总产量的十分之一）。特化硫原生矿分布在伊拉克（约 3.35 亿吨）、美国（2 亿吨）、智利（1 亿吨）和墨西哥（1 亿吨）。在波兰、乌克兰、俄罗斯、土库曼斯坦和日本岛屿上也勘探了大型矿床。在相关领域，硫作为硫化氢加工过程中的副产品产生；硫的生产水平不仅取决于其消耗量，还取决于提纯的石油和天然气的数量。硫磺的商业化生产有块状、粒状和液体三种类型。硫生产技术包括天然元素硫的提取和精炼、从黄铁矿中获取硫、从 H<sub>2</sub>S 制硫和从 SO<sub>2</sub> 制硫。

- 克劳斯过程
- 弗拉施矿业

## 三、硫的性质

### 熔点/冰点

硫有几个熔点/凝固点，通常取决于所考虑的固体同素异形体（熔化）。由于熔体解离（自动）以产生硫，使用各种固体同素异形体，硫的冰点降低自然发生，与环-S<sub>8</sub>相比具有更低的冰点。因此，整个混合物相应地具有较低的凝固点。硫的最大强度/浓度可以在代表低冰点并称为自然熔点的已知温度下实现。硫的冰点取决于混合物/熔体的温度和压力

### 粘度

硫的粘度在很大程度上取决于温度。例如，在 160 °C 时，硫的粘度最多降低 7-8 厘泊，之后硫的粘度在 190 °C 时显着增加（约 930 泊），然后再次下降。粘度的增加/减少还取决于液体中硫链的浓度/强度和总长度。鉴于此，粘度的降低（在 160 °C 时）可归因于硫链的浓度/强度和总长度的增加，而粘度的降低（在 190 °C 之后）可通过总长度的减少来证明硫链。

### 密度

与粘度一样，硫的密度也取决于温度。硫的密度随

着温度的降低而增加。据报道，随着温度的升高，聚合形式将从硫原子的 8 元环变为约 1.06 亿个原子的长链，这种新的聚合形式降低了硫的密度。然而，硫的聚合会在一个恒定的温度下改变其几种特性（如粘度和密度）。该温度称为 Lambda 温度。硫被称为具有最多固体同素异形体的元素，其中大多数具有环状分子，环大小在 6 到 10 之间。

### 颜色

硫的不同同素异形体和熔体具有不同的颜色。例如，纯硫在其熔点下呈清澈明亮的黄色，在沸点下不断变为深/不透明的红色。由于硫以熔融/熔融状态回收，因此冷却速度在确定硫的颜色方面起着重要作用。例如，如果熔融硫磺在 -80 °C（沸点）温度下冷却，颜色将是黄色；但是，如果将熔体冷却至 -209 °C（在液氮中），则会得到红色的硫磺。

## 四、混凝土工业中的硫

硫已被用于多个行业（如农业、石油和制药行业），并且由于水泥生产对环境的日益关注以及水泥成分的材料资源枯竭，硫已成为一种有价值的粘合材料。此外，硫还被用于制造沥青，而沥青是修建道路的重要材料。硫基混凝土可用于制造路障和人行道、排水/污水管道、地基覆盖物、铁路枕木、桥面和酸罐。同时，硫磺沥青可用于修建高速公路、道路和街道。硫基混凝土因其特性（如更高的强度、抗渗性、快速强度发展、耐腐蚀和可回收性）而变得越来越受欢迎，这使其成为胶凝材料的可靠替代品。

### 硫基混凝土的组成和混合

硫基混凝土在熔融状态下使用硫作为粘合剂，取代了水和水泥等传统混凝土的成分。硫被加热制成熔融硫，硫被冷却形成硬化混凝土。硫基混凝土的搅拌过程与传统混凝土不同。由于以下原因，在混合硫基混凝土时要格外小心：

- 增强抗酸和抗盐性，减少吸湿性。
- 按照常规混凝土保持（增强）硫基混凝土的机械性能，保持和易性并最大限度地减少硬化后的干燥收缩。

### 建筑企业硫排放

水泥生产过程中的二氧化硫排放主要与原材料中挥发性或活性硫的含量有关，在较小程度上与能源所用燃料的质量有关。特别是有机硫或黄铁矿（FeS）含量高的原材料会导致二氧化硫排放量增加。据中国国家统计局统计，2015 年仅我国二氧化硫排放总量就达 1860 万吨，水泥工业（二氧化硫的第三大来源）贡献了 147 万吨二

氧化硫（约 7 - 8%）。为减少硫磺废物向大气的排放，除标准实施原材料热处理技术外，建议采用以下方法通过减少二氧化硫排放来控制大气污染：

- 使用立式研磨装置和废气通过磨机进行热回收并降低气体中的硫含量。在磨机中，含有 SO<sub>2</sub> 的气体与原料中的碳酸钙混合并形成硫酸钙（石膏）。

- 选择低硫燃料并将吸附剂（如熟石灰、氧化钙或 CaO 含量高的飞灰）引入到过滤器的废气中。

- 使用湿式或干式洗涤器。干气清洁成本更高，因此这种方法比湿气清洁使用频率低，通常在二氧化硫排放量超过 1500 mg/m<sup>3</sup> 时使用。

- 由于原材料中的硫含量较低，石灰生产中的二氧化硫排放通常低于水泥生产中的排放。以下是减少二氧化硫排放的推荐方法：

- 选择低挥发性采石料。

- 在过滤器之前将熟石灰或碳酸氢盐引入废气流中，并将高度分散的生石灰或熟石灰注入窑炉的炉盖。

此外，由于废物处理和对环境保护的贡献，将硫作为企业的废物用于建筑材料的生产是有效的。考虑到烟气成分中大量的人为硫（每年 170-1.8 亿吨）排放到大气中，我们说的是数亿吨“废”硫原料。简而言之，它可以使其成为在混凝土工业中代替水泥使用的理想选择。

### 五、硫磺在混凝土中的应用

就组分的组成而言，硫基混凝土由 70% - 90% 的矿物填料（骨料）和 10 - 30% 的硫粘合剂组成。材料中的最佳硫含量是根据填料压实混合物的孔隙率的计算值和实验值确定的。在硫的最佳含量以下，获得高孔隙率和渗透性的高粘度组合物，而在硫的最佳含量之上，则表现出体积收缩的不利影响——缺陷（裂纹）的形成和晶体的变形，减少了力量。应该记住，硫粘合剂的最低允许含量取决于它的功能——基体，将应力传递给晶粒增强填料（高模量组分），以及由于改性剂高达 60 的高成本硫基混凝土成本的 %。

由于硫基混凝土的典型形成是用液态增塑硫浸渍填料并随后在冷却过程中结晶的过程，因此很自然地期望硫粘合剂在加热和冷却过程中的行为类似。一般来说，情况就是这样。但调整是由分散相进行的，随着粗分散的成分——毫米级的骨料（粗砂、碎石），更多的是含有大量微米级的小颗粒——填料（细砂、灰炆），煤烟），其比表面积通常为 200-500 m<sup>2</sup>/kg。

### 六、未来的作品

已经进行了大量研究以提高硫在混凝土生产中的有

效性，并且已经证明这种废物对各种应用具有有用的价值。2011 年，Sabour 等人。研究了由硫基混凝土制成的污水管道。结果表明，与水泥混凝土相比，硫基混凝土对强酸作用（化学腐蚀）的抵抗力明显更强，但对微生物腐蚀的抵抗力较差。硫聚合物混凝土在生产混凝土砌块方面具有很好的潜力。混合料设计包含 42% 的骨料、40% 的天然砂、11.50% 的硫磺颗粒、1.2% 的改性硫和 5.3% 的粉煤灰，可用于制造预制混凝土结构。此外，硫是一种分布在月球表面的元素，可以通过加热从月球土壤中提取出来。准备了月球混凝土样品，可以帮助设计结构，以最大限度地减少有害的月球效应。进一步的研究可能旨在消除硫基混凝土的缺点。硫基混凝土的缺点包括对生产技术的严格要求，以及将溶液保持在 140℃ 的温度，因此需要热稳定剂。第二个缺点是硫基混凝土中聚合物硫的含量随着时间的推移而减少，它会变成单斜晶系，因此需要化学稳定。第三个缺点是硫的亲生物特性。在存在水分和有机物的情况下，某些类型的细菌能够以硫为食，例如糖。为了消除这种现象，微生物腐蚀抑制剂是必要的。此外，应该记住硫是一种微毒物质。但即使是固体形式，它也能升华有毒物质。因此，例如，有必要在硫基混凝土中提供特殊的绝缘层。

### 结论

开发有效的无水泥建筑材料与现代建筑业息息相关。硫被认为是一种胶凝材料，可用作 OPC 的部分替代粘合剂。基于先前的研究，已经发现在混凝土中加入硫，硫改性是先决条件。此外，和易性对硫基混凝土的结构有显著影响，硫基混凝土的结构高度依赖于硫的浓度、熔体粘度、填料特性、骨料的类型以及改性添加剂的类型和浓度。广泛讨论了硫基混凝土不同成分的抗压强度、变形、弯曲和拉伸特性。硫基混凝土在各种侵蚀性环境中的持久性证明，它比 OPC 混凝土更有效地应对恶劣环境的不利影响。然而，据报道，硫基混凝土被用作整个地下公用事业系统、水坝和海上结构的主要建筑材料。为此，本研究对硫的来源、建筑企业排放和成分进行了综述；描述了硫磺的生产工艺和性质；并回顾了相关文献，以全面了解硫在建筑行业的潜在应用。到目前为止，基于这一广泛的审查，已作出以下评论：

- 硫磺生产使用的广泛增加已在全球建筑行业中打开了它的可用性。

- 由于废物处理和对环境保护的贡献，硫作为企业的废料用于生产建筑材料是有效的。

- 硫有几个熔点/凝固点，这取决于所考虑的固体同

素异形体（熔化）、混合物的温度和压力。

-可以应用不同的改性剂来改善硫基混凝土的不同工程和微观结构性能。

-硫基混凝土在几个小时（3-6 小时）内达到其极限强度，无需任何特定的温度和湿度要求，特别是在室温下。

-材料中的最佳硫含量通常是根椐填料压实混合物的孔隙率的理论值和实验值确定的。

-与 OPC 基混凝土相比，硫基混凝土更能抵抗强酸的影响。

-在混凝土中加入硫通过减少不同行业的硫排放（通过捕获）以及减少水泥产量来支持可持续性。

#### 参考文献：

[1]Ober J.A. Materials Flow of Sulfur. U.S. Geological Surevey; Reston, VA, USA: 2002. pp. 1258 - 2331.

[2]Fediuk R., Yevdokimova Y.G., Smoliakov A., Stoyushko N.Y., Lesovik V. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing Ltd.; Bristol, UK: 2017. Use of geonics scientific positions for designing of building composites for protective (fortification) structures; p. 012011.

[3]Vlahovic M.M., Martinovic S.P., Boljanac T.D., Jovanic P.B., Volkov-Husovic T.D. Durability of sulfur concrete in various aggressive environments. Constr. Build. Mater. 2011;25:3926 - 3934. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.024.

[4]Fontana J.J., Farrell L.J., Alexanderson J., Ball H.P.,

Jr., Bartholomew J.J., Biswas M., Bolton D.J., Carter P.D., Chrysogelos J., Jr., Clapp T.R., et al. Guide for Mixing and Placing Sulfur Concrete in Construction. ACI; Farmington Hills, MI, USA: 1988.

[5]Mohamed A.-M.O., El Gamal M. Hydro-mechanical behavior of a newly developed sulfur polymer concrete. Cem. Concr. Compos. 2009;31:186 - 194. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.12.006.

[6]Wan, L., Wendner, R., & Cusatis, G., "A Novel Material for In Situ Construction on Mars: Experiments and Numerical Simulations," Construction and Building Materials, Vol.120, pp.222-231, 2016.

[7]Brinegar, J., "Investigation of Sulfur Concrete Mixes for Mars Infrastructure," Middle Tennessee State University, pp.10-30, 2019.

[8]Wilcox, K., "Team Develops Martian Concrete with Significant Implications for Terrestrial Construction" , The Magazine of The American Society of Civil Engineers, pp.1-4, 2016.

[9]Vlahovic, M., Martinovic, S., Boljanac, T., Jovanic, P., & Volkov-Husovic, T., "Durability of sulfur concrete in various aggressive," Construction and Building Materials, Vol. 25, pp.3926-3934, 2011.

[10]Khademi, A., & Kalasar, H., "Comparison of Sulfur Concrete Cement Concrete and Cement-sulfur Concrete and their Properties and Application," Current World Environment, Vol.10, Special Issue 1, pp.201-207, 2015.