

利用工业废渣制备复合水泥

孙小巍, 李艳波

沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168

摘要 试验利用矿渣、煤矸石作为配制复合水泥的辅助性胶凝材料,研究了矿渣、煤矸石细度和复合比例对复合水泥力学性能的影响,以水泥胶砂强度作为参数反演,找出最佳复合体系。试验结果表明:在矿渣与天然煤矸石组成的复合体系中,矿渣的细度决定了复合水泥的强度,矿渣越细,复合水泥强度越高。当矿渣和天然煤矸石作为混合材取代水泥的总量一定时,所配制的复合水泥强度随着矿渣比例的增大而增大,随煤矸石比例增大而减小。天然煤矸石没有活性,将其煅烧后活性才能显现。

关键词 矿渣;煤矸石;复合水泥;强度

中图分类号 TU528.09

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.07.007

Application of Composite Cement Production of Industrial Wastes

SUN Xiaowei, LI Yanbo

School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China

Abstract Slag and coal gangue are used as supplementary cementing materials in the blend cement, and the effect of the fineness and the blend ratio of slag and coal gangue on the strength of the blend cement is studied. With the strength of the cement mortar as the parameter, the best composite system is identified. It is shown that for the composite system consisting of slag and natural gangue, the slag fineness determines the strength of the composite cement, the finer the slag, the higher the strength of the blend cement. With a given total amount of slag and natural coal gangue as the mixed material to replace the cement aggregates, the composite cement strength increases with the increase of the slag proportion and with the decrease of the gangue proportion. The natural coal gangue is not active, and the activity is only shown after calcination.

Keywords slag; coal gangue; composite cement; strength

0 引言

工业废渣是指工业生产过程中排放的固体废物。中国的工业部门每年排出的废渣达数亿吨,其中以冶金、能源、采矿、化工等部门的排放量最多。处置工业废渣,需耗用大量人力、物力和财力;堆存废渣又占用大量土地;排入水域,则淤塞河道,妨碍航运。工业废渣的处置不仅要防止污染环境,同时要将工业废渣作为二次资源重新利用,从而达到节约资源和保护自然环境的目的。

复合水泥生产主要考虑组分、颗粒级配和强度设计原则,水泥的高性能化通过对上述指标的综合设计得以实现^[1]。许多研究者发现,把工业废渣磨细为微粉,再与熟料粉混合制成各种复合水泥,可充分发挥辅助性胶凝材料的潜在水硬活性,不仅改善水泥的强度性能,还可大大提高工业废渣的利用率^[2-4]。现代水泥生产已逐步淘汰过去将水泥熟料、二水

石膏、混合材等所有水泥组分混在一起粉磨的工艺,而采用先将不同组分单独分开粉磨,然后再按比例混合均匀^[5]。这为根据不同组分特性设计颗粒级配,实现强度和耐久性的最优化提供了条件。不同组分的获取成本、水化活性和作用各不同,因此可根据需要将它们分别磨细为不同的粒径^[6]。本文利用不同细度、不同比例的矿渣-煤矸石复合,等量取代水泥,以水泥胶砂强度作为参数反演,找出最佳复合体系。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

水泥采用沈阳冀东水泥厂生产的盾石牌 P.O42.5 级水泥,矿渣采用鞍山钢铁有限公司生产的粒化高炉矿渣,煤矸石采用辽宁省大兴煤矿提供的天然煤矸石。原材料化学组成(本文中的含量、组成、掺量等均为质量分数)见表 1。

收稿日期:2012-12-25;修回日期:2013-01-25

作者简介:孙小巍,实验师,研究方向为水泥基复合材料、高性能混凝土,电子邮箱:xiaowei_sun11110@sina.com

表 1 原材料的化学组成

Table 1 Chemical compositions of raw materials

原材料	质量分数/%						烧失量/%
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	
水泥	23.10	7.10	3.67	2.18	57.59	2.65	2.18
矿渣	37.50	11.81	0.42	7.03	42.17	0.10	0.82
煤矸石	46.30	37.98	1.36	0.86	1.98	2.81	6.74

1.2 试验方法

胶砂强度测试执行 GB/T 1767—1999 水泥胶砂强度检验方法^[7], 筛余测试执行 GB/T 1345—2005 水泥细度检验方法筛析法^[8], 比表面积测试执行 GB/T 8074—2008 水泥比表面积测定方法 勃式法^[9]。

2 试验结果与讨论

2.1 矿渣、煤矸石粉磨时间与细度的关系

采用磨筒内径及长度为 φ500mm×500mm 的 SM-500 试验磨对矿渣和煤矸石两种工业废渣进行单独粉磨, 矿渣与煤矸石入磨质量均为 5kg, 以粉磨后物料的筛余和比表面积表

征物料的粉磨细度。矿渣与煤矸石在不同粉磨时间下对应的筛余及比表面积如图 1、图 2 所示。

由图 1 可知, 矿渣筛余随粉磨时间延长而降低。煤矸石筛余从 25~45min 时, 随时间延长而降低; 粉磨至 50min 时, 煤矸石筛余开始增大, 原因是此时煤矸石颗粒粒度小, 表面原子比例大, 比表面积增大, 表面能处于能量不稳定状态, 细微的颗粒聚集在一起, 产生团聚现象; 粉磨至 55min 时, 煤矸石筛余再次开始下降, 说明在此过程中, 粉体颗粒之间的团聚达到极限平衡状态, 原子表面能继续增大, 原子之间斥力加大, 打破了原子间的团聚力, 颗粒又重新分散, 筛余继续降低。

由图 2 可知, 矿渣和煤矸石均随着粉磨时间的延长, 比表

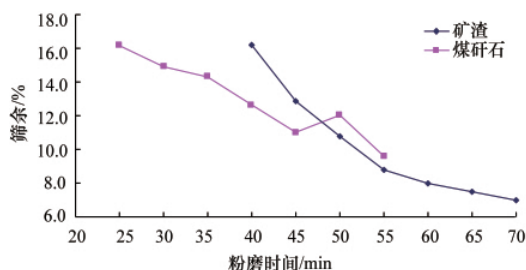


图 1 粉磨时间对筛余的影响

Fig. 1 Effect of grinding time on the sieve residue

面积增大; 粉磨时间相同时, 煤矸石的比表面积均高于矿渣的比表面积, 表明煤矸石比矿渣具有更好的易磨性。

2.2 不同细度的矿渣-煤矸石复合对水泥力学性能的影响

试验选取不同粉磨细度的矿渣和煤矸石按 1:1 比例混合

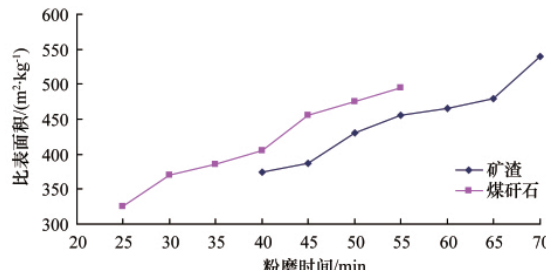


图 2 粉磨时间对比表面积的影响

Fig. 2 Effect of grinding time on the specific surface area

均匀, 再等量取代水泥总量的 50% 配成复合水泥, 参照 GB/T 1767—1999 水泥胶砂强度检验方法^[7]进行胶砂强度测试, 考查不同粉磨细度的矿渣和煤矸石对复合水泥力学性能的影响, 测试结果见表 2。

表 2 不同细度的矿渣-煤矸石复合水泥强度试验结果

Table 2 Effects of fineness of slag and coal gangue on the composite cement strength

编号	配合比	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
		3d	7d	28d	3d	7d	28d
A ₀	C	5.1	6.2	7.7	20.3	32.5	40.1
A ₁	K ₄₀ M ₂₅	2.6	4.6	6.1	10.4	18.6	25.8
A ₂	K ₄₀ M ₄₀	2.4	3.8	5.8	9.6	17.5	24.7
A ₃	K ₄₀ M ₅₅	2.3	4.0	5.7	9.1	16.0	22.6
A ₄	K ₅₅ M ₂₅	2.6	4.7	6.4	11.3	19.3	25.9
A ₅	K ₅₅ M ₄₀	2.6	3.7	5.4	9.8	17.8	25.7
A ₆	K ₅₅ M ₅₅	2.2	3.7	5.2	9.5	16.4	23.1
A ₇	K ₇₀ M ₂₅	2.8	4.4	5.8	11.6	19.5	26.9
A ₈	K ₇₀ M ₄₀	2.6	4.2	5.3	10.4	18.2	26.2
A ₉	K ₇₀ M ₅₅	2.5	4.3	5.6	9.8	17.4	25.2

注: K₄₀ 表示用球磨机粉磨 40min 的矿渣, M₂₅ 表示用球磨机粉磨 25min 的煤矸石, 依此类推。

Notes: K₄₀ means slag with grinding of 40min, M₂₅ means coal gangue with grinding of 25min.

从表 2 可以看出,复合水泥各龄期强度均低于纯水泥强度,但不同细度矿渣与不同细度煤矸石复合效果比较显著,3d 抗压强度最大的胶砂试件 A₇ 比 3d 抗压强度最小的胶砂试件 A₃ 高 2.5MPa;7d 抗压强度最大的胶砂试件 A₇ 比 7d 抗压强度最小的胶砂试件 A₆ 高 3.1MPa;28d 抗压强度最大的胶砂试件 A₇ 比 28d 抗压强度最小的胶砂试件 A₃ 高 4.3MPa。在矿渣与煤矸石的复合体系中,矿渣细度是影响胶砂强度的决定因素,掺粉磨 70min 矿渣的胶砂试件 A₇、A₈、A₉ 中任一 3、7、28d 抗压强度均大于掺粉磨 55min 矿渣的胶砂试件 A₄、A₅、A₆ 中任一 3d 抗压强度, A₄、A₅、A₆ 中任一 3(除 A₅ 组)、7、28d(除 A₅ 组)抗压强度也均大于掺粉磨 40min 矿渣

的胶砂试件 A₁、A₂、A₃ 中任一组同龄期胶砂的抗压强度。当矿渣细度一定时,煤矸石越细,胶砂强度越低。因为煤矸石的需水量远大于普通硅酸盐水泥和矿渣,所以煤矸石越细,需水量越大,参与反应的水越少,水化反应越不完全,胶砂试件强度越低。

2.3 不同比例的矿渣-煤矸石复合对水泥力学性能的影响

根据以上试验所得结果,选取粉磨 70min 的矿渣 K₇₀ 和粉磨 25min 的煤矸石 M₂₅,以不同复合比例混合均匀,再等量取代水泥的 50% 配成复合水泥,参照 GB/T 1767—1999 水泥胶砂强度检验方法^[7]进行胶砂强度测试,考查不同比例的矿渣和煤矸石对复合水泥力学性能的影响,试验结果见表 3。

表 3 不同比例矿渣和煤矸石复合水泥强度试验结果

Table 3 Effects of proportions of slag and coal gangue on the composite cement strength

编号	配合比	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
		3d	7d	28d	3d	7d	28d
B ₀	C	5.1	6.2	7.7	20.3	32.5	40.1
B ₁	M ₂₅	1.8	3.0	3.7	8.1	11.8	15.8
B ₂	K ₇₀ :2M ₂₅	2.4	4.0	5.6	10.2	17.5	25.7
B ₃	K ₇₀ :3M ₂₅	2.3	3.6	4.8	9.1	16.0	22.6
B ₄	K ₇₀ :M ₂₅	2.8	4.4	5.8	11.6	19.5	26.9
B ₅	2K ₇₀ :M ₂₅	3.0	4.6	6.1	12.4	21.3	28.7
B ₆	3K ₇₀ :M ₂₅	3.3	4.9	6.5	13.0	22.9	31.8
B ₇	K ₇₀	3.6	5.4	7.0	13.9	23.8	35.4

注:K₇₀:2M₂₅ 表示矿渣与煤矸石的质量比为 1:2,依此类推。

Note: K₇₀:2M₂₅ means slag and coal gangue with mass ratio of 1:2.

由表 3 可以看出,在矿渣与煤矸石的复合体系中,当矿渣和煤矸石作为辅助性胶凝材料取代水泥的总量一定时,所配制的复合水泥强度随着矿渣比例的增大而增大;随煤矸石比例增大而减小。从以上试验结果中可以看出,天然煤矸石粉磨后掺入水泥中几乎没有活性,并且影响了水泥的水化,只能作为混合材使用。要发挥煤矸石的活性,必须将其煅烧。

2.4 矿渣-煅烧煤矸石复合对水泥力学性能的影响

将不同粉磨时间的煤矸石放入高温炉,采用 950℃ 高温煅烧 140min,冷却后与粉磨 70min 的矿渣按 1:1 比例混合均匀,再等量取代水泥总量的 50% 配成复合水泥,参照 GB/T 1767—1999 水泥胶砂强度检验方法^[7]进行胶砂强度测试,考查矿渣和煅烧煤矸石对复合水泥力学性能的影响,测试结果见表 4。

表 4 矿渣-煅烧煤矸石复合水泥强度试验结果

Table 4 Slag and calcined coal gangue composite cement strength test results

编号	配合比	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
		3d	7d	28d	3d	7d	28d
C ₀	C	5.1	6.2	7.7	20.3	32.5	40.1
C ₁	K ₇₀ M ₂₅	3.7	4.9	7.0	13.2	26.6	38.3
C ₂	K ₇₀ M ₄₀	3.9	5.2	7.4	14.5	28.6	42.9
C ₃	K ₇₀ M ₅₅	3.8	5.0	7.3	13.7	27.9	39.6

从表 4 可以看出,煅烧后的煤矸石掺入水泥中,复合水泥的各龄期胶砂强度均大幅度提高。C₂ 试件 3d 抗压强度比 A₈ 试件的 3d 抗压强度提高了 4.1MPa;C₃ 试件 7d 抗压强度比 A₉ 试件的 7d 抗压强度提高了 10.5MPa;C₂ 试件 28d 抗压强度比

A₈ 试件的 28d 抗压强度提高了 16.7MPa。此时矿渣与煤矸石的复合体系中,复合水泥早期强度(3、7d)仍低于纯水泥早期强度,但后期强度(28d)已与纯水泥后期强度接近,C₂ 试件的 28d 强度已经超过纯水泥的 28d 强度。煅烧后的煤矸石含有

大量断裂的化学键,表面能很大,能够吸收部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生二次水化反应,促进 Aft 和 C-S-H 凝胶生成,从而改善了界面区 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的取向度,降低了它的含量,减少了它的晶粒尺寸,使得复合水泥力学性能提高。由试验结果可知,编号 C₂ 的复合水泥性能最优。

3 结论

(1) 在矿渣与天然煤矸石组成的复合体系中,矿渣细度决定复合水泥的强度,矿渣越细,复合水泥强度越高。

(2) 当矿渣和天然煤矸石作为混合材取代水泥的总量一定时,所配制的复合水泥强度随着矿渣比例的增大而增大;随煤矸石比例增大而减小。

(3) 天然煤矸石没有活性,将其煅烧后,活性才能显现。

(4) 将矿渣、煅烧煤矸石作为混合材配制复合水泥,不仅能够降低熟料使用量,还能减少一次性资源的消耗,减轻其他工业的环境负荷,具有较好的经济效益和社会效益。

参考文献 (References)

- [1] Xue W C, Wang X H, Zhang S L. Bond properties of high-strength carbon fiber-reinforced polymer strands[J]. ACI Materials Journal, 2008, 105(1): 11-19.
- [2] 黄其秀. 复合水泥混合材组合方法的研究[J]. 水泥技术, 2001(5): 61-64.
Huang Qixiu. Cement Technology, 2001(5): 61-64.
- [3] 王申进, 刘加根, 张守治. 工业废渣在复合水泥中的应用研究[J]. 混凝土, 2011(9): 62-63.
Wang Shenjin, Liu Jiagen, Zhang Shouzhi. Concrete, 2011(9): 62-63.
- [4] 李永鑫. 含钢渣粉掺合料的水泥混凝土组成、结构与性能的研究[D].

北京: 中国建筑材料科学研究院, 2003.

Li Yongxin. Study on composition, structure and properties of cement and concrete with steel-making slag powder mineral additive [D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2003.

- [5] 曹红葵, 周大军. 不同细度粉煤灰对水泥性能影响的研究[J]. 粉煤灰, 2006(2): 15-16.

Cao Hongkui, Zhou Dajun. Coal Ash China, 2006(2): 15-16.

- [6] 唐卫军, 任中兴, 朱建辉, 等. 钢渣-矿渣复合微粉的活性试验研究[J]. 混凝土, 2007(12): 65-68.

Tang Weijun, Ren Zhongxing, Zhu Jianhui, et al. Concrete, 2007(12): 65-68.

- [7] 国家质量技术监督局. GB/T 17671—1999 水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.

State Bureau of Quality Technical Supervision. GB/T 17671—1999 Method of testing cements—Determination of strength[S]. Beijing: China Building Industry Press, 1999.

- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1345—2005 水泥细度检验方法 筛析法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

Law of the People's Republic of the State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, China National Standardization Management Committee. GB/T 1345—2005 The test sieving method for fineness of cement[S]. Beijing: China Standards Press, 2005.

- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8074—2008 水泥比表面积测定方法 勃氏法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

Law of the People's Republic of the State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, China National Standardization Management Committee. GB/T 8074—2008 Testing method for specific surface of cement—Blaine method [S]. Beijing: China Standards Press, 2008.

(责任编辑 刘志远)

· 学术动态 ·

“科普惠农兴村计划”实施方案 ——关于农村科普带头人

推荐范围:长期在农村面向广大农民开展科普工作,做出突出贡献的农民专业技术人才和农村科普志愿者。

推荐条件:

(1) 努力实践“三个代表”重要思想,坚持宣传和落实科学发展观,模范实践社会主义荣辱观。

(2) 获得县级以上(含县级)农村科普工作奖励。

(3) 具有奉献精神,热心农村科普事业,普及科技知识、弘扬科学精神、传播科学思想、倡导科学方法;崇尚科学文明、反对愚昧迷信。

(4) 在农村开展科普工作连续3年以上。在组织开展农村科普工作和依靠科技带领农民致富,提高农民科学素质和专业技能,促进社会主义新农村建设方面成绩显著,能够发挥模范带头作用,得到当地农民群众的广泛赞誉。