

# 电石渣沸腾炉渣胶结料及其混凝土

杨德斌 徐家保

(建材系)

**摘 要** 本文对电石渣沸腾炉渣在60℃和100℃的饱和蒸汽中的水热合成反应进行了研究,并对在上述条件下制得的电石渣沸腾炉渣(CF)胶结料及其混凝土(CFA)的主要物理力学性能进行了测试。结果表明:电石渣沸腾炉渣胶结料及其混凝土作为墙体建筑材料将有较大的发展前途。

**关键词** 电石渣, 沸腾炉渣, 胶结料

## 1 试 验

### 1.1 原材料

#### 1.1.1 电石渣、石灰膏

试验用电石渣取自重庆陈家桥溶解乙炔气厂的电石渣排放池。刚排出的电石渣呈灰白浆状,随堆放时间延长,由于重力沉降及水分蒸发逐渐变成粘稠膏状物、表面形成气硬结块。分别取用堆放12个月(编号1)及2个月(编号2)两批电石渣并与一般石灰膏作对比分析如表1。通过对比可知电石渣的有效CaO含量较一般石灰膏少,而SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>则含量较高。

表1 原材料的化学成分

材 料 种 类	化 学 组 成 (wt%)								
	烧失量	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	其它
电石渣1	26.94	5.99	2.37	0.06	62.03	0.42	0.53	—	1.67
电石渣2	25.38	7.67	3.29	0.04	60.52	0.18	0.48	—	1.94
石灰膏	27.28	1.36	0.60	0.22	68.92	0.50	0.50	—	0.94
沸 渣	3.08	63.81	23.12	5.82	1.72	1.02	—	0.86	0.57

XRD分析可发现电石渣与石灰膏均以Ca(OH)<sub>2</sub>为主,但电石渣中还存在β-C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>和C<sub>3</sub>A·3CC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O的结晶相,而几乎没有CaCO<sub>3</sub>的特征峰出现。

#### 1.1.2 沸腾炉渣

本文1988年10月10日收到。

试验采用四川某矿务局发电站用洗矸和中煤作混合燃料,在沸腾炉内燃烧(850~1000℃)后排出的炉底渣,其化学成份见表1,以硅、铝成分为主( $\text{SiO}_2\% + \text{Al}_2\text{O}_3\% > 80\%$ )。XRD分析结果表明其结晶相主要为石英,还有少量莫来石和磁铁矿,其余为非晶态物质,石英晶体在沸腾渣中的含量约20~25%。综上所述,沸渣是一种活性较高的烧粘土质火山灰物质。

沸渣粉作为灰渣混凝土胶结料的硅质原料,其细度越高,比表面积越大,反应活性越高。本试验将沸渣磨细至4900孔筛的筛余小于8%。

原状沸渣作为灰渣硅酸盐混凝土的骨料,其容重较小( $1150\text{kg/m}^3$ ),颗粒主要分布于0.15~5mm之间,大于10mm的颗粒仅占4%,呈连续级配。

### 1.1.3 石膏

产于重庆江北,  $\text{CaO}\% = 34.50\%$ ,  $\text{SO}_3\% = 47.21\%$ ,矿物组成以硬石膏为主,其次为二水石膏及半水石膏。

## 1.2 配合比

为了对比分析,采用电石渣沸腾炉渣(CF)及石灰膏沸腾炉渣(LF)两种配方,并分别与沸渣骨料配制成相应的混凝土CFA及LFA。

对于灰渣硅酸盐制品的胶结料和混合料,存在一个最佳石灰用量(以 $\text{CaO}\%$ 来控制),活性 $\text{CaO}$ 含量过低,水化产物数量少,过高则在水化产物中形成强度较低的高碱性水化硅酸钙,甚至出现游离 $\text{CaO}$ ,一般胶结料 $\text{CaO}$ 量控制在20%左右,而混凝土混合料则控制在12~14%之间。本实验将电石渣掺量控制在20~40%之间。

石膏作为激发剂,随其掺量增加,制品强度迅速增加,但超过一定的最佳值则制品强度反而降低,本实验中在10%以下变动石膏掺量。

水胶比对成型的难易程度及制品的强度有很大影响,本实验的水胶比视成型难易程度由初步试验而定。

## 1.3 试件制作及养护

参照水泥净浆及水泥胶砂强度试验方法,CF胶结料以 $2 \times 2 \times 2\text{cm}^3$ 体小试件作为强度试件,而CFA混凝土以 $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ 试件作为强度试件。胶结料及混合料在胶砂搅拌机中搅拌均匀,装模后在胶砂振动台上经一定时间振实,静停适当时间后闭模养护。蒸养设备用可自动控温的小蒸压釜。

对于灰渣硅酸盐制品,蒸养温度越高,强度发展越快。目前我国多采用95~100℃恒温养护,但为节能及探索提高热利用率,有走向60~70℃的趋势,综合考虑制品强度、设备利用率及汽耗等因素,适宜的恒温时间为8~10h,升、降温速度对强度也有较大影响,须在实践中探索。本文根据实验条件采用表2中恒温100℃及60℃两种养护制度。

表2 CF(LF)胶结料及CFA(LFA)混凝土试件蒸养条件

试验编号	升温速度·时间+恒温温度·时间+降温时间
$H_x$	$45^\circ\text{C/h} \cdot 2\text{h} + 100^\circ\text{C} \cdot 8\text{h} + 2.5\text{h}$
$L_x$	$25^\circ\text{C/h} \cdot 2\text{h} + 60^\circ\text{C} \cdot 8\text{h} + 1.5\text{h}$

实验方案与过程情况如图1所示。

## 1.4 物理力学性能及微观分析实验方法

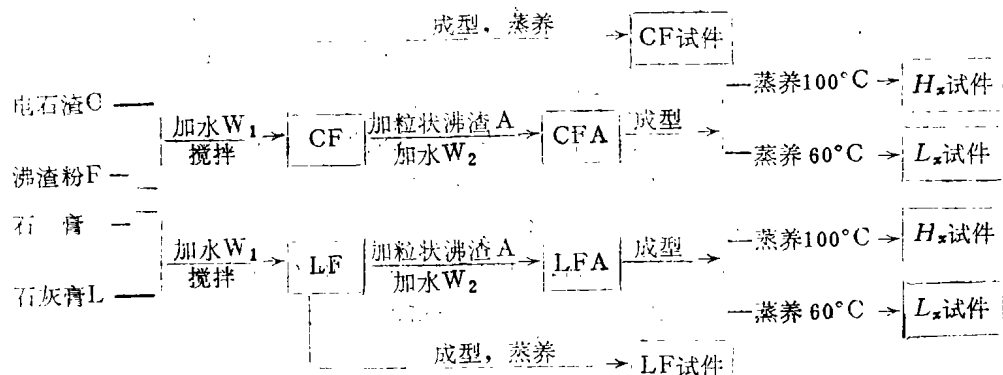


图1 实验方案与过程图

试件出池后24h内进行容重及强度实验, CF胶结料及CFA混凝土的强度试验按水泥净浆及水泥胶砂强度试验方法进行。CF胶结料及CFA混凝土的碳化实验参照JC238—78中有关蒸养粉煤灰砌块的碳化实验方法进行。

采用荷兰APD-15 Philips X-射线衍射仪及日本JSM-T300型扫描电子显微镜对CF胶结料水化产物进行了XRD鉴别分析及SEM观察,并用美国产Auto-PORE 9200型压汞测孔仪对CF胶结料硬化体进行孔结构测试。

## 2 实验结果及分析

实验结果经整理见表3。根据表中数据及有关微观分析实验结果可作如下分析讨论:

(1) 无论蒸养温度为100°C还是60°C, 相同配合比的CF及LF胶结料的强度基本相同, 说明电石渣可代替消石灰作为灰渣硅酸盐混凝土的钙质原材料。

(2) 蒸养温度为100°C、水胶比 $W_1/C$ 为0.50时CF及LF胶结料的出池强度在30~40MPa之间, 而蒸养温度为60°C时即使 $W_1/C$ 较小(0.45), 其出池强度仅为13MPa, 说明蒸养温度对出池强度的影响很大。

CF(LF)胶结料水化产物的XRD分析结果表明, 蒸养温度为100°C时衍射峰较强的物质为石英晶体、 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 的特征峰只在石膏掺量较少时(编号H<sub>7</sub>, G%=2%)出现, 说明100°C时电石渣与沸渣的反应程度较高。蒸养温度为60°C时AFt的特征峰明显增强, 说明较低的温度有利于钙矾石的生成与稳定存在; 此时各XRD图谱上均可见明显的 $Ca(OH)_2$ 特征峰, 说明电石渣与沸渣的反应程度不高, 尚有部分 $Ca(OH)_2$ 未参与反应(见图2)。

根据作者对凡组具有代表性的试样进行水化产物的SEM观察, 发现蒸养温度为100°C时水化产物主要为絮状C-S-H凝胶, 其次还有少量的纤维状和网络状C-S-H凝胶, 随CaO%和石膏含量G%不同, 偶尔可见少量针状AFt及大方片状结晶水化产物。蒸养温度为60°C的试样很容易观察到针状钙矾石, 这些钙矾石一般生长在空气(或水)所形成的孔隙中, 从孔壁向中间生长, 相互交织, 有填满孔洞的趋势(见图3)。与100°C时相比, 蒸养温度为60°C的C-S-H凝胶生成量要少得多, 沸渣粉颗粒的反应程度不高, 说明蒸养温度对CF的反应程度确有很大的影响。

表 3 CF(LF)胶结料及CFA(LFA)混凝土的容重、强度实验结果

试验 编号	(干)配合比	以 CaO% 计	石 膏 G%	水胶比 $W_1/C$	水胶比 $W_1+W_2/C$	骨 胶 比	CF(LF)胶结料		CFA(LFA)混凝土		
	沸渣:电石 粉:渣						出池容重 (kg/m <sup>3</sup> )	出池R压 (MPa)	出池容重 (kg/m <sup>3</sup> )	出池R压 (MPa)	出池R折 (MPa)
H <sub>1</sub>	1:0.30	14	2	0.50	1.5	1.0	1690	31.3	1950	33.4	5.8
H <sub>2</sub>			5				1710	38.4	1890	41.8	5.3
H <sub>3</sub>			4				1730	42.5	1910	42.2	5.0
H <sub>4</sub>	1:0.25	12	2	0.50	1.5	1.0	1700	26.5	1890	30.5	5.0
H <sub>5</sub>			5				1720	39.1	1960	42.9	5.3
H <sub>6</sub>			4				1705	34.9	1820	35.6	5.7
H <sub>7</sub>	1:0.35	16	2	0.50	1.5	1.0	1700	13.7	1790	24.7	3.0
H <sub>8</sub>			5				1690	34.7	1940	47.4	5.8
H <sub>9</sub>			4				1710	40.0	1870	47.5	5.6
H <sub>10</sub>	1:0.30*	16	4	0.50	1.0	—	1740	40.2	1965	50.3	6.8
H <sub>11</sub>			2				1710	14.8	—	—	—
H <sub>12</sub>			5				1710	35.9	—	—	—
L <sub>0</sub>	1:0.30	14	5	0.50	0.50	1.7	1770	8.9	1960	10.5	3.1
L <sub>1</sub>	1:0.30	14	5	0.45	0.47	1.7	1790	13.3	1990	18.5	5.9
L <sub>2</sub>	1:0.35	16	5				1765	13.0	1850	16.8	4.1
L <sub>3</sub>	1:0.40	18	5				1810	12.8	1870	16.2	4.7
L <sub>4</sub>	1:0.35	16	4	0.45	0.47	1.7	1810	10.1	1880	12.5	3.7
L <sub>5</sub>	1:0.35	16	7				1770	13.2	1980	20.2	5.3
L <sub>6</sub>	1:0.35**	16	5				1765	13.1	1870	17.1	4.1
L <sub>7</sub>	1:0.30*	16	5	0.45	0.47	1.7	1765	13.4	1940	18.1	5.3
L <sub>8</sub>	1:0.35*	18	4				1770	12.6	1880	17.1	4.6
L <sub>9</sub>	1:0.35*	18	5				1781	13.7	1920	18.5	5.5
L <sub>10</sub>	1:0.40	18	0	0.45	—	—	1750	7.9	—	—	—

注: 1. \*—该项数字对应石灰膏;

2. \*\*—该项数字对应在100°C以下烘干过的电石渣。

从对几组典型的胶结料的压汞测试结果来看, 随着温度升高, 胶结料的孔分布似有向小孔径方向移动的趋势, 但CaO%过少时, 胶结料的孔分布仍以200Å孔径的孔为主。由此看来, 较高的蒸养温度使胶结料的最可见孔径向半径较小的方向移动。这一结果从胶结料的角度阐明了蒸养温度对胶结料出池强度的影响。

(3) CaO含量(CaO%)及石膏掺量(G%)的影响: 蒸养温度为100°C时, 不同配合比的胶结料出池强度差别较大, 这可从表3及图4中看出。另外对养护温度为100°C时CaO%(12,

$Q-SiO_2$  (石英)

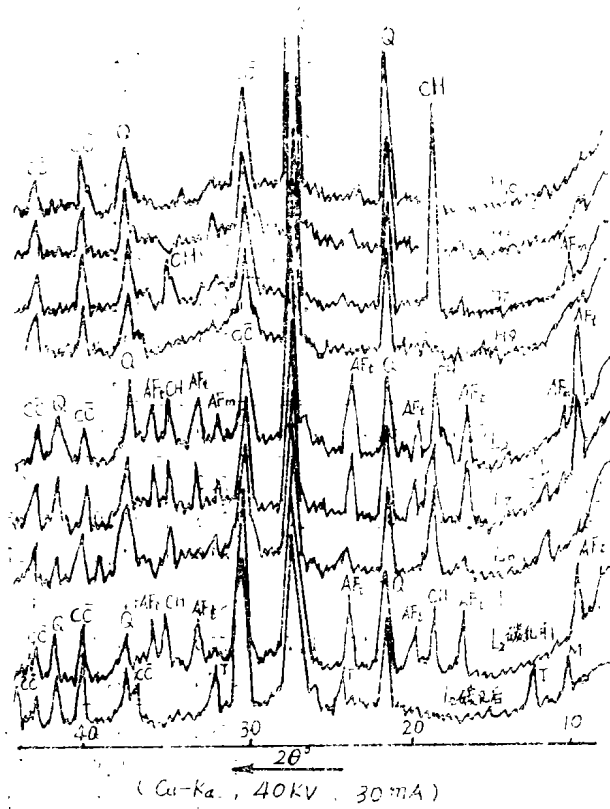
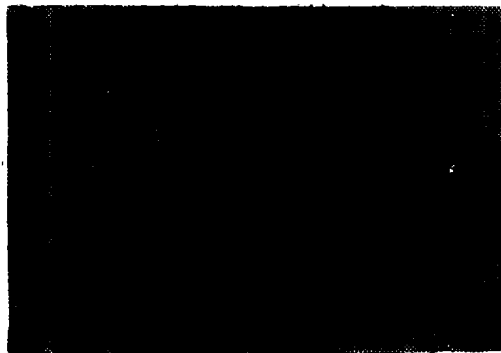
 $AF_m-C_3A \cdot \bar{C}SH_{1.2}$ 
 $CH-Ca(OH)_2$ 
 $T-C_3A \cdot \bar{C}C \cdot \bar{H}_{1.1}$ 
 $\bar{C}C-CaCO_3$ 
 $L-C_4AH_{1.3}$ 
 $AFt-C_3A \cdot 3\bar{C}S \cdot H_{2.2}$ 
 $M-C_3A \cdot 3\bar{C}C \cdot H_{3.1}$ 


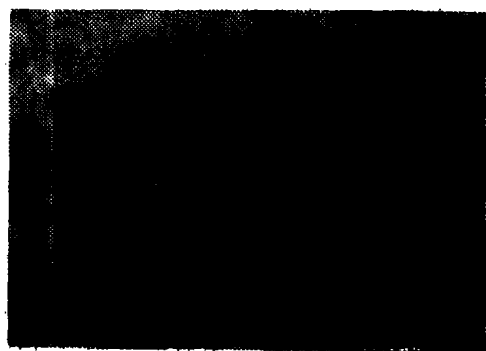
图2 CF(LF)胶结料水化产物的XRD分析结果



(a) 絮状C-S-H凝胶(100℃, 2500X)



(b) 网络状C-S-H凝胶(右下)(100℃, 2500X)



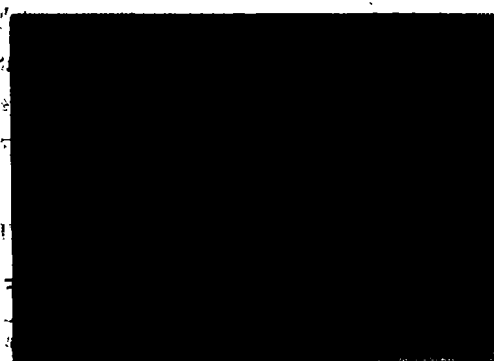
(c) 纤维状C-S-H凝胶(100℃, 1000X)



(d) 针状、板状及絮状水化产物(100℃, 2000X)



(e) 针状钙矾石巢(60℃, 750X)



(f) 细长纤维状C-S-H凝胶(60℃, 1000X)

图3 CF(LF)胶结料水化产物的SEM照片

表4 CF(LF)胶结料的孔结构实验结果

编号	CaO%	G%	总孔体积 (cm <sup>3</sup> /g)	孔比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	平均孔半 径(Å)	最可几孔 半径(Å)	出池R <sub>RE</sub> (MPa)	蒸养温度 (°C)
H <sub>3</sub>	14	5	0.2758	77.023	72	88	42.5	100
H <sub>7</sub>	16	2	0.3365	75.046	90	156	13.7	
L <sub>2</sub>	16	5	0.3592	71.490	100	217	13.0	60
L <sub>7</sub>	16	5	0.3346	64.994	103	217	13.4	

续表4 孔(体积)分布(%)

孔径(Å)	25~50	50~100	100~200	200~500	500~1000	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>7</sup>
H <sub>3</sub>	20.4	46.9	23.1	2.2	1.1	6.3
H <sub>7</sub>	16.2	25.8	39.6	11.4	1.2	5.8
L <sub>2</sub>	11.9	18.6	22.5	34.9	6.6	5.1
L <sub>7</sub>	12.1	17.4	29.0	27.5	6.6	7.4

14、16%)及G%(2、4、5%)对CF胶结料强度的影响进行显著性方差分析,证明石膏掺量对强度有显著影响,水化产物的XRD分析及硬化浆体的孔结构测试结果均可看出不同

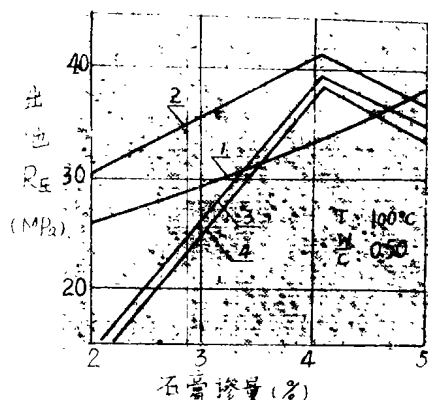


图4  $\text{CaO}\%$ 及 $\text{G}\%$ 与CF(LF)胶结料出池强度关系

①14% ②16% ③20% ④24% ( $\text{CaO}\%$ )

(5) CF胶结料的容重为 $1700\text{kg/m}^3$ , CFA混凝土容重为 $1960\text{kg/m}^3$ 左右, 比普通混凝土的容重小。

(6) 抗碳化性能: CF(LF)胶结料及其CFA(LFA)混凝土的人工碳化实验结果如表5。

表5 CF(LF)及CFA(LFA)的碳化实验结果

编号	出池强度 (MPa)	室内自然养护 21d强度 (MPa)	人工碳化后 强度 (MPa)	人工碳化系数 $T_R$	自然碳化系数 $T_A$	注
L <sub>2</sub>	13.0	15.4	11.1	0.72	0.83	CF LF CFA LFA 自然养护 温度为 $13\pm 2^\circ\text{C}$
I <sub>7</sub>	13.4	16.1	11.8	0.73	0.84	
AL <sub>2</sub>	16.8	19.7	14.2	0.72	0.83	
AL <sub>7</sub>	18.1	22.2	16.7	0.75	0.86	

根据表中结果可知所有碳化系数都较低, CF与LF的碳化系数十分接近, 而CFA混凝土较LFA混凝土的碳化系数稍低, 基本符合有关规定 (ZBQ15001—86及JC238—78) 的要求:  $T_A \geq 0.85$ ,  $T_R \geq 0.6$ 。XRD分析表明碳化前的CF胶结料主要有 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 两种晶相, 而碳化后则主要为 $\text{CaCO}_3$ 及 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{CC} \cdot \text{H}_{11}$ 两种晶相。

### 3 结论

综合以上分析讨论, 可得出如下结论:

- (1) 电石渣完全可以代替消石灰作为灰渣硅酸盐混凝土的钙质原料;
- (2) 蒸养温度对电石渣沸腾炉渣的水化反应有很大的影响, 较高的蒸养温度有利于CF胶结料及CFA混凝土的结构形成;
- (3) 蒸养温度较高时,  $\text{CaO}$ 含量及石膏掺量 $\text{G}\%$ 对CF胶结料出池强度影响较显著, 尤以 $\text{G}\%$ 的影响更显著;
- (4) CF胶结料及CFA混凝土的抗碳化能力基本满足有关规定的要求。

#### 4 CF胶结料及CFA混凝土应用前景展望

据1985年的统计,我国电石渣年排放量在110万吨以上,目前除化工厂的乙炔车间外有乙炔气生产厂200余家,电石渣年排放量近200万吨,估计到九十年代初期年排放量可达300万吨。这样多的电石渣如不及时处理,将占据土地,污染环境。我国的“七五”计划期间新建煤矸石坑口沸腾炉电站40余处,年利用矸石约2000万吨,必将有大量沸腾炉渣排放。因而将两种工业废渣同时利用起来生产CFA硅酸盐制品具有明显的经济效益、社会效益和环境效益。本研究以两废为原材料,采用常规成型工艺和蒸汽养护制度,可制得容重小( $1700\text{kg/m}^3$ )、强度较高( $30\sim 40\text{MPa}$ )的CF胶结料,其碳化性能基本符合有关材料的技术标准,是一种节能效果好、利废程度高的建筑材料。

以CF为胶结料,原粒状沸渣为骨料,蒸养条件下可制得容重较小( $1900\text{kg/m}^3$ )、强度较高(接近陶粒粉煤灰硅酸盐制品强度)的CFA混凝土。从下表对比,可见CFA混凝土作为墙体材料将大有发展前途,值得进一步研究开发。

表 6 CFA 混凝土与几种粉煤灰硅酸盐制品(FAS)主要性能对比

	CFA 混凝土		FAS 砌块	FAS 外挂板	FAS 承重板
	60°C	100°C	(煤渣集料)	(陶粒集料)	(陶粒集料)
容重, $\text{kg/m}^3$	1900	1850	1670	1780	1830
抗压强度*, $\text{MPa}$	16.8	35.0	13.1	15.5	25.7
人工碳化系数 $T_R$	0.72	未作	0.50	0.71	0.53

注: \*—CFA混凝土的抗压强度与几种FAS制品的抗压强度对比时应考虑试件尺寸效应。

(编辑: 姚国安)

## CARBIDE SLAG-FLUIDIZED FURNACE SLAG CEMENTING MATERIAL AND CFA CONCRETE

Yang Debin Xu Jiabao

(Department of Building Material Engineering)

**ABSTRACT** In this paper, the hydration of the carbide slag-fluidized furnace slag cementing material CF under 60°C/100°C saturated steam are studied. The main physical mechanic properties of CF and CFA concrete are tested. It is expected that CA and CFA will become a promising materials for wall construction.

**KEY WORDS** carbide slag, fluidized furnace slag, cementing material