

湿排粉煤灰复合电石渣制备高活性矿物掺合料浆

罗忠涛¹, 马保国¹, 张美香², 李相国¹, 王 凯¹

(1. 武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070;

2. 湖北华新水泥股份有限公司 技术中心, 武汉 430073)

摘要: 为了有效利用湿排粉煤灰及电石渣等资源, 用其二者制备高活性矿物掺合料浆。研究了湿排粉煤灰复合电石渣矿物掺合料浆的制备工艺及其所配制净浆试件各龄期强度与水化产物(XRD、SEM)的变化。结果表明: 湿磨配浆过程中, 湿排粉煤灰与电石渣(固含量)存在最佳质量比 75 : 25。高 Ca(OH)₂ 含量的电石渣及改性剂促进水泥水化所提供的碱性环境有利于激发粉煤灰颗粒的早期活性, 促进了其二次水化反应的进行。

关键词: 工业固体废弃物; 料浆; 活化; 机理

中图分类号: TU528.01 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2009)01-0147-04

A Highly-Activated Mineral Admixture Slurry Consisting of a Wet-discharged Fly-ash and Carbide Lime Composite

LUO Zhong-tao¹, MA Bao-guo¹, ZHANG Mei-xiang², LI Xiang-guo¹, WANG Kai¹

(1. Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of the Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China; 2. Center of Technology, Hubei Huaxin Cement Co., Ltd., Wuhan 430073, P. R. China)

Abstract: To recycle wet-discharged fly-ash and carbide lime effectively, a highly-activated mineral admixture slurry consisting of both these components was investigated. The preparation technology of mineral admixture slurry made from a composite of wet-discharged fly-ash and carbide lime and the strengths, hydration products change (XRD, SEM) of cement paste made by the slurry were studied. The results indicate that the optimal proportion between wet-discharged fly-ash and carbide lime (solid content) is 75:25 in the process of wet-milling preparation. The alkaline environment provided by carbide lime with high Ca(OH)₂ content and cement hydration accelerated by modified agents can promote early activation of fly-ash, and accelerate its secondary hydration reaction.

Key words: industrial solid waste; slurry; activation; mechanism

随着工业的持续发展,我国工业固体废弃物的生成量日益增多,给经济、社会及环境造成了严重的负担。湿排粉煤灰因其玻璃体早期活性低、反应慢,且含水率较高,成分组成波动较大,无法实现工业化应用。而电石渣的主要特点在于其 Ca(OH)₂、CaO 的含量高达 60% 以上,含水率较高(经陈化后含水率仍达 30%),成为制约其资源化利用的关键问题^[1-3]。

针对湿排粉煤灰早期活性低,电石渣高含钙量、可提供碱性环境的特点^[4-5],通过湿磨—制浆—激发的新型料浆制备模式,发挥两种工业固体废弃物的优势互补效应,生产可直接应用于商品混凝土生产的高活性矿物掺合料浆^[6-7]。本研究为大规模消耗工业固体废弃物,实现其再利用提供了理论依据及技术可行性,具有重要的社会经济及环保意义。

收稿日期: 2008-09-12

基金项目: 国家科技支撑计划(2006BAF02A24)

作者简介: 罗忠涛(1981-),男,武汉理工大学博士研究生,主要从事新型胶凝材料研究,(E-mail)luozhongtao@126.com。

1 实验材料与方法

1.1 试验材料(表 1)

采用华新水泥厂生产的 42.5 硅酸盐水泥(OPC),

密度 3.1 g/cm^3 ; 武汉某电厂 II 级湿排粉煤灰(WDFA), 其含水率为 25%~35%; 武汉某化工厂电石渣, 其含水率为 30%~40%; 本实验所用改性激发剂为自行配制(A、B、C)。

表 1 原材料化学成分

原材料	化学组成 wt/%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	IL
OPC	21.04	6.94	2.36	61.27	1.32	1.94	0.97	3.76
WDFA	58.53	28.21	4.44	2.98	0.80	0.32	1.10	4.06
电石渣	4.28	2.39	2.27	65.49	0.77	—	2.71	22.09

1.2 料浆制备工艺

图 1 为利用湿排粉煤灰复合电石渣制备矿物掺合料料浆的工艺流程, 具体步骤如下:

1) 原料选取及预处理: 选取一定量的湿排粉煤灰、电石渣, 分别对其进行成分分析, 陈化备用;

2) 改性剂配制: 增强剂、表面改性剂及活化剂依次按其各所占改性剂质量百分比: 10%~30%、20%~40%、30%~50% 混合而成, 备用;

3) 称取一定量的电石渣和湿排粉煤灰, 再加入适量的改性剂和水, 进行湿磨, 湿磨时间为 10~20 min;

(4) 性能分析调控: 对矿物掺合料料浆水固比等物理性能进行调控, 得产品。

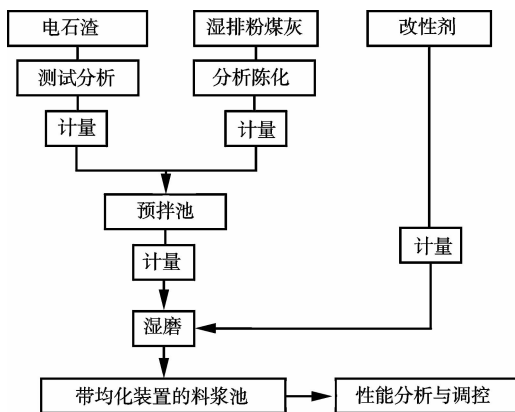


图 1 高活性矿物掺合料浆制备工艺

1.3 实验方法

湿磨时球料比确定为 2.45 : 1.43, 湿磨水固比根据料浆粘度确定。表 2 为掺合料浆制备配合比, 表 3 为净浆试验配合比, 其中 WDFA、电石渣掺量以固含量为准。水泥净浆试件为 40 mm×40 mm×40 mm 立方体, 试件成型 1 d 后拆模, 然后置于水中标准养护 3 d、7 d、28 d, 取出进行抗压强度测试, 取样并用无水乙醇中止水化, 以进行微观测试分析。

表 2 矿物掺合料浆制备配合比

编号	WDFA	电石渣	水固比	改性剂	湿磨时间/min
a	1.00	—	0.7	—	15
b	0.75	0.25	0.7	—	15
c	0.50	0.50	0.8	—	15
d	0.25	0.75	0.9	—	15
e	—	0.10	1.0	—	15
b1	0.75	0.25	0.7	A/1.5%	15
b2	0.75	0.25	0.7	B/1.5%	15
b3	0.75	0.25	0.7	C/0.92%	15

表 3 水泥净浆配合比

编号	胶凝材料		w/c	FDN-1 掺量
	水泥	掺合料浆固含量		
编号	胶凝材料	w/c	FDN-1 掺量	
0	1	—	—	1%
B1	0.8	0.2/a	—	1%
B2	0.8	0.2/b	—	1%
B3	0.8	0.2/c	—	1%
B4	0.8	0.2/d	0.4	1%
B5	0.8	0.2/e	—	1%
B2-1	0.8	0.2/b1	—	1%
B2-2	0.8	0.2/b2	—	1%
B2-3	0.8	0.2/b3	—	1%

注: 具体操作过程以表中的 0.70 OPC:0.30 WDFA 固含量为例。料浆含水率为 $0.7/(1+0.7)=41.18\%$, 料浆掺量即为 $30/(1-41.18\%)=51$, 带入的水量约为 $30 \times 0.7=21$ 。水/(OPC+WDEA 固含量)=0.3, 故需水量为 $100 \times 0.3=30$, 需加水量即为 $30-21=9$, 故具体操作配合比为质量比(70 水泥+51 料浆+9 水)。

宏观测试主要为抗压强度测试; 水化产物测试方法为 X 射线衍射(XRD)分析和扫描电子显微镜(SEM)观察。本试验所用机械磨为国产 KM 型快速瓷球研磨机。

2 结果与分析

2.1 强度

图 2 为不同比例湿排粉煤灰与电石渣料浆制备

净浆试件的抗压强度变化。由图可见:在试件 3 d、7 d 早期水化期间,随着电石渣掺量的相对增加,试件各龄期强度呈现降低趋势,说明电石渣的微集料填充效应及早期反应活性较粉煤灰差;在试件 28 d 后期水化期间,试件 B1、B2、B3、B4、B5 的 28 d 的强度高依次是: B2>B1>B3>B4>B5,说明了复合掺合料浆中湿排粉煤灰与电石渣的比例存在最佳值,根据实验结果,复合料浆中湿排粉煤灰与电石渣的质量比选择 75 : 25。

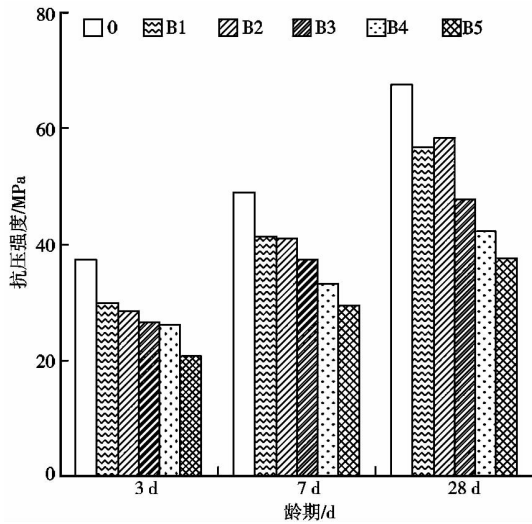


图 2 不同比例矿物料浆制备净浆试件的抗压强度

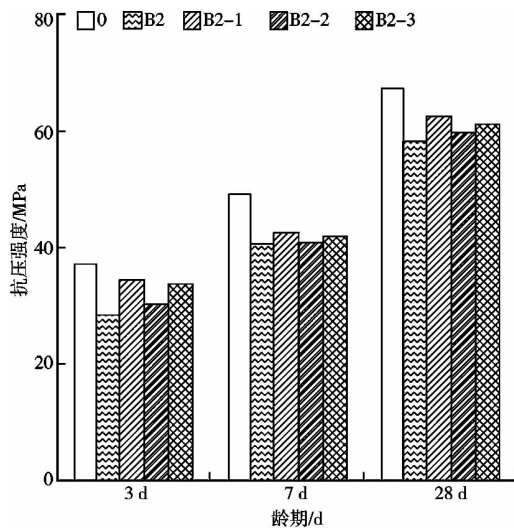


图 3 不同改性剂料浆制备净浆试件的抗压强度

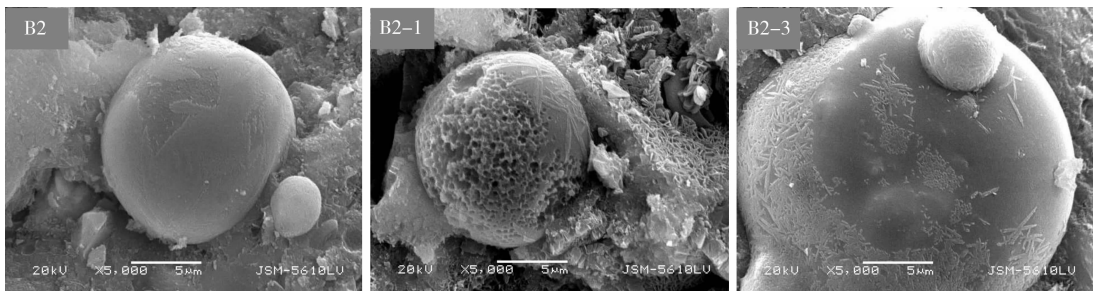


图 5 净浆试件 28 d SEM 照片

由图 2 可知,掺合料浆 b 的效果较好,故选择掺合料浆 b 进一步改性活化。图 3 是经不同种类改性剂料浆制备净浆试件抗压强度变化。由图可见:试件 B2-1、B2-2、B2-3 各龄期强度高于试件 B2,说明各改性剂的加入加速了水泥水化,为湿排粉煤灰的早期活性激发提供了碱性环境,从而使试件各龄期抗压强度明显提高^[8-10];试件 B2-1、B2-2、B2-3 各龄期强度由高到低依次是: B2-1>B2-3>B2-2,说明 3 种改性剂对矿物掺合料浆的激发效果由优到劣依次是: 1.5% A>0.92% C>1.5% B。

2.2 XRD 分析

如图 4 为净浆试件 28 d 龄期 XRD 分析。由图可见,各净浆试件的水化产物基本相同,主要产物为 AFt、Ca(OH)₂ 及 α-C₂SH/C₂S/C₃S;试件 B2-1、B2-3 在 2θ=18.08° 处的 Ca(OH)₂ 特征峰值相对比试件 0、B2 较高,说明其水化程度较高。一方面是因为制备料浆过程中,粉煤灰金属离子的溶出和 Si-O 键断裂,粉煤灰颗粒表面形成一层多孔的高硅膜,使其颗粒表面的聚合度降低。而高 Ca(OH)₂ 含量的电石渣的加入为湿排粉煤灰早期活化提供了足够的“钙”源;另一方面是因为改性剂的加入进一步加速了水泥水化,使得水化产物的 Ca(OH)₂ 特征峰比较明显^[11-13]。而大量 Ca(OH)₂ 的生成为湿排粉煤灰的早期活性激发提供了碱性环境,促进了其二次水化反应的进行。

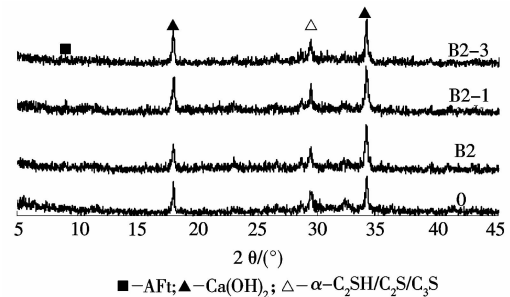


图 4 净浆试件 28 d XRD 图谱

2.3 SEM 分析

图 5 为净浆试件后期 28 d 水化产物的 SEM 照片。各试件中均有 CH、CSH 凝胶和 AFt 等水化产物生成;其中粉煤灰颗粒玻璃体表面都有不同程度

的斑点式水化区域,说明改性剂、电石渣的掺加提供了碱性环境,促进了湿排粉煤灰的二次水化反应;将颗粒表面水化区域面积占总面积的比例作为评价水化程度的标准^[14-15],各试件水化程度由高到低依次是 B2-1>B2-3>B2,与前述的强度及 XRD 分析趋势基本一致。

3 结 论

1)复合掺合料浆中湿排粉煤灰与电石渣的比例存在最佳值,根据实验结果,湿排粉煤灰与电石渣的质量比选择 75:25;3 种改性剂对矿物掺合料浆的激发效果由优到劣依次是:1.5%A>0.92%C>1.5%B。

2)高 Ca(OH)₂ 含量的电石渣及改性剂促进水泥水化所提供的碱性环境有利于激发粉煤灰颗粒的早期活性,促进了其二次水化反应的进行。

参考文献:

- [1] 卢迪芬, 胡海鹏, 王秀龙. 大掺量粉煤灰基多组分矿物掺合料的制备[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2005, 33(10):14-18.
LU DI-FEN, HU HAI-PENG, WANG XIU-LONG. Preparation of multi-component mineral admixture with large content of fly ash[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2005, 33(10):14-18.
- [2] LIN K L, WANG K S, B Y TZENG, et al. The hydration characteristics and utilization of slag obtained by the variation of MSWI fly ash [J]. Waste Management, 2004, 24(5):199-205.
- [3] MANJIT SINGH, MRIDUL GARG. Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29:309-314.
- [4] 钱觉时, 吴传明, 王智, 等. 模拟湿排粉煤灰的性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(7):871-876.
QIAN JUE-SHI, WU CHUAN-MING, WANG ZHI, et al. Properties of simulative wetting fly ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic, 2007, 35(7):871-876.
- [5] 王政, 孙越男, 张玉珍. 掺活性湿排粉煤灰混凝土性能试验研究[J]. 低温建筑技术, 2007, 116(2):4-6.
WANG ZHENG, SUN YUE-NAN, ZHANG YU-ZHEN. Testing research of performance of concrete admixing activated wet fly-ash[J]. Low Temperature Building Technology, 2007, 116(2):4-6.
- [6] 马保国, 罗忠涛, 白建飞, 等. 高活性矿物掺合料浆在混凝土中的应用[J]. 混凝土, 2007, 208(2):34-36.
MA BAO-GUO, LUO ZHONG-TAO, BAI JIAN-FEI, et al. The application of high active mineral admixture slurry in concrete[J]. Concrete, 2007, 208(2):34-36.
- [7] F CANPOLAT, K YILMAZ, M M KOSE, et al. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34:731-735.
- [8] 贺行洋, 陈益民. 湿磨处理对粉煤灰物化性能及胶砂强度的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(12):22-25.
HE XING-YANG, CHEN YI-MIN. Influence of wet milling on physical and chemical properties and strength fly ash[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27(12):22-25.
- [9] 张美香, 马保国, 罗忠涛, 等. 高活性湿排粉煤灰料浆制备及性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(11):52-55.
ZHANG MEI-XIANG, MA BAO-GUO, LUO ZHONG-TAO, et al. Preparation and research on performance of high activity wet-discharged fly-ash slurry[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2006, 28(11):52-55.
- [10] MANJIT SINGH, MRIDUL GARG. A study of disposed fly ash from landfill to replace portland cement [J]. Waste Management, 2004, 24:701-709.
- [11] J M BHATNAGAR, R G GUPTA, E S HIRALAL, et al. National seminar on new materials and technology in building industry[J]. New Delhi, India, 1998, 23:24-25.
- [12] 王晓钧, 陈悦. 粉煤灰机械研磨过程中硅氧四面体结构的变化趋向[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(4):389-391.
WANG XIAO-JUN, CHEN YUE. Changes of silicate tetrahedron of fly ash in mechanical grinding[J]. Journal of the Chinese Ceramic, 2001, 29(4):389-391.
- [13] 钱文勋, 蔡跃波. 活性激发过程中粉煤灰硅氧多面体结构变化的核磁共振研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4):561-563.
QIAN WEN-XUN, CAI YUE-BO. NMR research on silicon-oxide polyhedron structure in activated fly ash [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(4):561-563.
- [14] 马保国, 张美香, 罗忠涛, 等. 湿排粉煤灰料浆活化技术及活化机理研究[J]. 建筑材料学报, 2007, 10(2):132-136.
MA BAO-GUO, ZHANG MEI-XIANG, LUO ZHONG-TAO, et al. Research on activation technology and mechanism of wet discharged fly ash slurry[J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(2):132-136.
- [15] MEDHAT H SHEHATA, MICHAEL D A THOMAS, et al. The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29:1915-1920.

(编辑 王秀玲)