

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.04.014

## 混合材对 MSWI 制 CSA 水泥性能的影响

郭晓璐, 施惠生

(同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室; 环境材料研究所, 上海 201804)

**摘要:**以城市垃圾焚烧飞灰(MSWI)为主要原料,在实验室成功烧制了硫铝酸钙(CSA)水泥熟料。研究了单掺或复掺不同种类、不同掺量的混合材后,CSA水泥的力学性能和水化性能。结果表明:石灰石粉(LI)/矿渣粉(SL)在CSA水泥中较为适用,而粉煤灰(FA)/MSWI的活性较差;单掺4种混合材均对CSA水泥早期强度产生不利影响;单掺LI/SL对后期强度发展有益;复掺混合材较单掺效果好,尤其是试样10%LI+10%SL、10%LI+10%MSWI和5%LI+15%SL。

**关键词:**城市垃圾焚烧飞灰(MSWI);硫铝酸钙(CSA)水泥;混合材;抗压强度

**中图分类号:** TQ172      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1674-4764(2014)04-0087-05

## Effects of Cement Additives on Properties of CSA Cement from MSWI

Guo Xiaolu, Shi Huisheng

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education;  
Institute of environmental materials, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China)

**Abstract:** Municipal solid waste incineration fly ash (MSWI) was successfully used as raw material in sintering and preparing a calcium sulphoaluminate (CSA) cement clinker in laboratory. The effects of different types and different addition percentages of cement additives on compressive strength and hydration properties were investigated. The results showed that lime (LI) powder / slag (SL) powder was compatible in CSA cement system while the activities of fly ash(FA)/MSWI was low. Adding these four types of cement additives in CSA cement system respectively, there were negative effects on compressive strengths of hardened cement at early age while LI/SL improved the compressive strength at later age. The performance of combined additives was better, especially, the specimens with 10%LI+10%SL, 10%LI+10%MSWI, and 5%LI+15%SL.

**Key words:** municipal solid waste incineration fly ash (MSWI); calcium sulphoaluminate(CSA) cement; cement additive; compressive strength

低能耗、低排放的水泥是水泥混凝土工业可持续性发展的研究方向,同时水泥工业也是固体废弃物的重要消纳行业。硫铝酸盐水泥因其煅烧温度低、强度发展快、抵抗海水及盐环境侵蚀能力强成为

收稿日期:2013-12-15

基金项目:国家“863”计划(2006AA06Z363);国家环境保护公益性行业科研专项(201209026)

作者简介:郭晓璐(1980-),女,副教授,博士,硕士生导师,主要从事先进土木工程材料、固体废弃物资源化研究,(E-mail) guoxiaolu@tongji.edu.cn.

施惠生(通信作者),男,教授,博士生导师.(E-mail)shs@tongji.edu.cn.

研究热点。

城市垃圾焚烧处置具有减容减量化效果好、无害化程度高以及资源、能源再利用等优点,在垃圾处置技术中所占的比重迅速增加<sup>[1]</sup>。与此同时,也产生了相当于原城市垃圾质量 2%~5%的城市垃圾焚烧飞灰(MSWI)<sup>[2]</sup>。MSWI 飞灰中含有大量的重金属、含氯有机物、硫化物、二噁英等多种有毒有害成分,必须妥善处置。MSWI 飞灰的无害化处置对于城市垃圾焚烧技术在中国的推广应用具有重要意义<sup>[3]</sup>。目前,对 MSWI 飞灰的处置主要着重于无害化处置后再进行填埋,而对其资源化利用方面的研究还较少。大量研究<sup>[4-8]</sup>表明,MSWI 飞灰具有一定的胶凝性,其主要化学成分属 CaO-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系。因此,MSWI 飞灰具有一定的资源化利用潜力。成功地利用 MSWI 飞灰代替部分水泥生产原料进行配料,在设计率值条件下烧成了以硫铝酸钙相和硅酸二钙为主要矿物的硫铝酸钙水泥熟料<sup>[9-12]</sup>。

进一步对 MSWI 飞灰研制的硫铝酸钙(CSA)水泥进行组分优化设计,研究单掺及复掺不同种类、不同掺量的混合材后,CSA 水泥的力学性能和水化性能,从而确定适宜于 MSWI 飞灰制 CAS 水泥的适宜混合材及其掺入方式。

## 1 原材料与试验方法

### 1.1 原材料

试验所用 MSWI 飞灰来自苏州垃圾焚烧厂,其主要成分见表 1。试验采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub> 等化学纯试剂作为校正原料,烧制 CSA 水泥熟料。

表 1 试验用 MSWI 飞灰的主要化学组成 %

成分	含量	成分	含量	成分	含量
CaO	39.1	MgO	1.64	SrO	0.04
SiO <sub>2</sub>	15.9	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.08	NiO	0.02
Cl <sup>-</sup>	11.9	TiO <sub>2</sub>	0.61	ZrO <sub>2</sub>	0.01
SO <sub>3</sub>	7.24	ZnO	0.54		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.35	PbO	0.23		
K <sub>2</sub> O	3.68	BaO	0.14		
Na <sub>2</sub> O	3.43	CuO	0.13		

试验中所采用的混合材除 MSWI 飞灰外,主要

有石灰石粉(LI)、粉煤灰(FA)、矿渣粉(SL),分别磨细至通过 0.08 mm 的方孔筛筛余不大于 10%。混合材的化学成分见表 2。

表 2 混合材的主要化学组成 %

混合材	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	IL
石灰石粉(LI)	54.9	0.44	0.08	1.3	0.03	0.04	0.61	43.14
粉煤灰(FA)	2.98	51.06	30.54	1.13	0.02	3.49	0.02	1.7
矿渣粉(SL)	40.0	32.4	15.1	7.76	2.17	0.99	0.52	0.90

### 1.2 试验方法

1.2.1 MSWI 飞灰制 CAS 水泥熟料 研究工作参考了许多文献资料,并在大量前期试验研究的基础上,确定了 MSWI 飞灰研制 CAS 水泥的原料配比及其率值,分别见表 3 和表 4。优选煅烧温度为 1 200 °C,保温时间为 120 min<sup>[9-12]</sup>。

表 3 MSWI 飞灰制 CAS 水泥的原料配比 %

CSA	MSWI	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
原料配比	31.14	29.71	14.23	24.92

表 4 MSWI 飞灰制 CAS 水泥的率值 %

CSA	碱度 Cm	铝硫比 P	铝硅比 N
率值	1.050	2.500	3.000

1.2.2 单掺混合材的 CSA 水泥的组分设计及性能测定 试验中,按照质量比将不同种类、不同掺量的混合材,5%无水石膏(代号为 PG,分析纯),与研制的 CSA 水泥熟料,按照设定比例充分混合(见表 5)。

控制各体系水灰比为 0.3,采用 2 cm×2 cm×2 cm 的试模成型,水养至试验龄期测试其抗压强度。为了评价混合材的使用效果,参照 GB/T 18046 中粒化高炉矿渣粉活性指数的定义及测定方法,对混合材的胶凝活性进行定量分析,并采用 XRD 研究了掺加不同种类混合材的 CSA 水泥的水化性能。

1.2.3 复掺混合材的 CSA 水泥的组成设计及性能测定 基于最大量处置利用废弃物考虑,同时根据前期试验结果,复掺混合材的最大掺量控制在 20%。混合材复掺试验的设计配比见表 6,体系的水灰比及试件规格与单掺混合材的试样一致,水养至试验龄期测试其抗压强度。

表 5 单掺不同种类和不同掺量的混合材 CSA 水泥组分设计

试样编号	熟料(CSA)	无水石膏(PG)	石灰石粉(LI)	飞灰(MSWI)	粉煤灰(FA)	矿渣粉(SL)	%
A0(CSA95PG05)	95	5					
B1	90	5	5				
B2	85	5	10				
B3	80	5	15				
B4(CSA75PG05LI20)	75	5	20				
C1	90	5		5			
C2	85	5		10			
C3	80	5		15			
C4(CSA75PG05MSWI20)	75	5		20			
D1	90	5			5		
D2	85	5			10		
D3	80	5			15		
D4(CSA75PG05FA20)	75	5			20		
E1	90	5				5	
E2	85	5				10	
E3	80	5				15	
E4(CSA75PG05SL20)	75	5				20	

表 6 复掺混合材的 CSA 水泥的组成设计

试样编号	熟料(CSA)	无水石膏(PG)	石灰石粉(LI)	飞灰(MSWI)	粉煤灰(FA)	矿渣粉(SL)	%
A0	95	5					
C5	75	5	15	5			
C6(CSA75PG05LI10MSWI10)	75	5	10	10			
C7	75	5	5	15			
D5	75	5	15		5		
D6(CSA75PG05LI10FA10)	75	5	10		10		
D7	75	5	5		15		
E5	75	5	15			5	
E6	75	5	10			10	
E7(CSA75PG05 LI05SL15)	75	5	5			15	

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同混合材对 CSA 水泥硬化浆体抗压强度的影响

表 7 单掺不同混合材的 CSA 水泥各龄期抗压强度及活性指数

试样编号	抗压强度/MPa				活性指数 $A^{\text{①}}$ / %	
	1 d	3 d	7 d	28 d	$A_3$	$A_{28}$
A0(CSA95PG05)	58.3	94.1	104.1	110.6		
B4(CSA75PG05LI20)	23.0	62.7	71.5	93.4	67	84
C4(CSA75PG05MSWI20)	26.0	30.2	55.7	50.1	32	45
D4(CSA75PG05FA20)	47.7	45.9	53.6	43.3	49	39
E4(CSA75PG05SL20)	25.5	74.5	85.7	92.7	79	84

注:①活性指数  $A$ , 3 d 活性指数按式(1)计算

$$A_3 = R_3 / R_{03} \times 100\%$$

(1)

式中: $A_3$ 为掺合料 3 d 活性指数,%; $R_{03}$ 为空白试样 3 d 抗压强度,MPa; $R_3$ 为试验试样 3 d 抗压强度,MPa。

28 d 活性指数按式(2)计算

$$A_{20} = R_{28} / R_{028} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $A_{28}$ 为掺合料 28 d 活性指数,%; $R_{028}$ 为空白试样 28 d 抗压强度,MPa; $R_{28}$ 为试验试样 28 d 抗压强度,MPa。

由表 7 可知,与未掺混合材的空白试样 A0(CSA95PG05)相比,掺加混合材后,在水化早期,试样的抗压强度明显降低,混合材对其早期强度有不同程度的影响,这是因为混合材的活性较水泥熟料的活性低。然而,在水化后期,掺加石灰石粉或磨细矿渣粉的试样,其强度随水化龄期的增长而不断增长,而且在水化 7 d 之后,强度均达到了 28 d 强度的 75% 以上;其活性指数  $R_3$  分别为 67% 和 69%, $R_{28}$  达到 84%,且强度保持稳定增长,说明单掺石灰石粉或单掺磨细矿渣适用于 CSA 水泥体系。

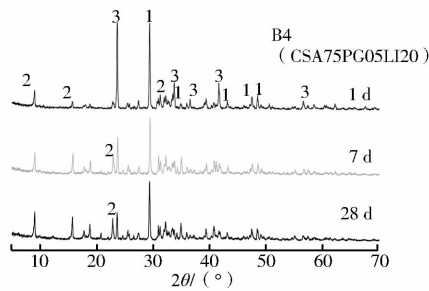
2.2 不同混合材对 CSA 水泥水化性能的影响

由图 1 可知,掺不同种类混合材的水泥试样水化后的主要水化产物为 AFt,另外还有大量的凝胶。一般而言,随水化龄期的增长,AFt 的含量逐渐增大,而硫铝酸钙相  $C_4A_3\bar{S}$  含量不断降低。掺加粉煤灰的试样,其 28 d 时  $C_4A_3\bar{S}$  的特征峰相对其它试样已经很低,这说明粉煤灰具有良好的促进 CSA 水泥水化的作用。掺加石灰石的试样,其各龄期 XRD 图上均可以看到有  $CaCO_3$  的特征峰,且其 7 d 的特征峰( $d=3.03\text{\AA}$ )比 1 d 时有了明显的下降。掺加磨细

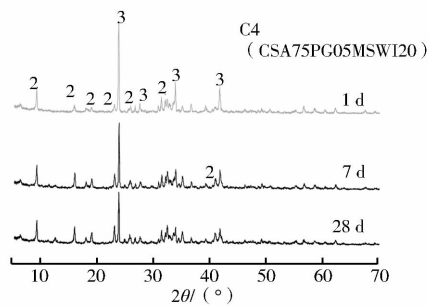
矿渣粉的试样,其 28 d 时  $C_4A_3\bar{S}$  的特征峰相对其它试样已经很低,这说明磨细矿渣粉在 CSA 水泥体系中也表现出较好的活性,试验表明磨细矿渣粉对促进  $C_4A_3\bar{S}$  的水化效果较好。

2.3 混合材掺量对 CSA 水泥硬化浆体抗压强度的影响

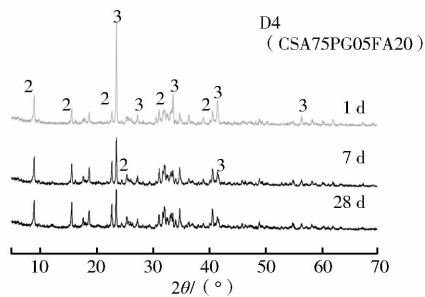
由图 2 可知,单掺石灰石粉、粉煤灰、MSWI 飞灰和矿渣粉的 CSA 水泥,早期强度随着混合材的掺



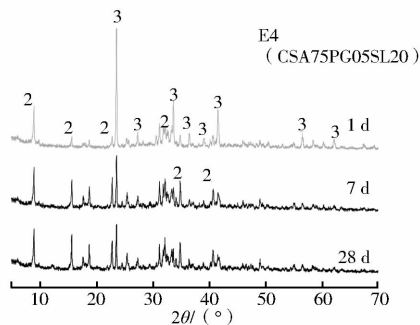
(a) 石灰石粉掺量为20%



(b) 飞灰掺量为20%

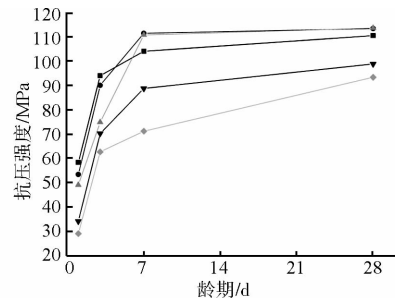


(c) 粉煤灰掺量为20%

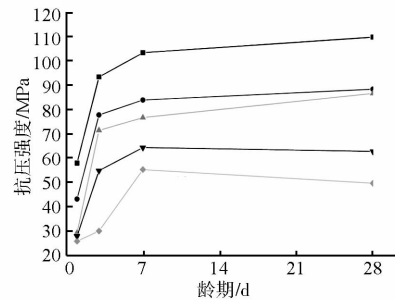


(d) 矿渣粉掺量为20%

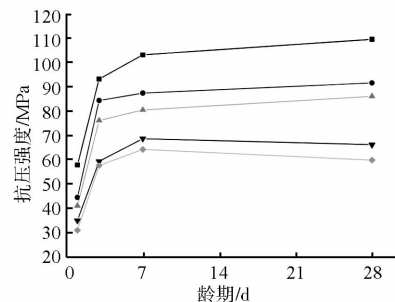
图 1 掺不同混合材的各试样水化各龄期的 XRD 图谱



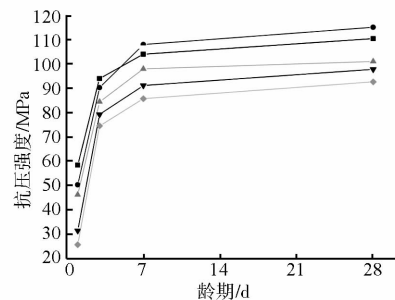
注: ■—A0 ●—B1 ▲—B2 ▼—B3 ◆—B4  
(a) 不同掺量的石灰石粉



注: ■—A0 ●—C1 ▲—C2 ▼—C3 ◆—C4  
(b) 不同掺量的MSWI飞灰



注: ■—A0 ●—D1 ▲—D2 ▼—D3 ◆—D4  
(c) 不同掺量的粉煤灰



注: ■—A0 ●—E1 ▲—E2 ▼—E3 ◆—E4  
(d) 不同掺量的矿渣粉

图 2 掺加不同掺量混合材的 CSA 水泥硬化浆体各龄期的抗压强度

量增加有所降低,对强度影响大小为:MSWI飞灰>粉煤灰>矿渣粉>石灰石粉。单掺加粉煤灰或MSWI飞灰的CSA水泥后期强度有所倒缩,且随着掺量增加强度减幅增大。而单掺石灰石粉或矿渣粉的CSA水泥后期强度有较好的发展,但掺加量存在一个最佳值,约为5%~10%。

#### 2.4 复掺混合材对CSA水泥硬化浆体抗压强度的影响

由图3可知,与比单掺混合材的CSA水泥相比,矿渣粉和石灰石粉的CSA水泥强度发展较为理想。根据CSA水泥强度发展情况,并综合考虑尽可能多的利用废弃物,试样C6(CSA75PG05 LI10MSWI10)、试样D6(CSA75PG05 LI10FA10)和试样E7(CSA75PG05 LI5SL15)为较适宜比例。

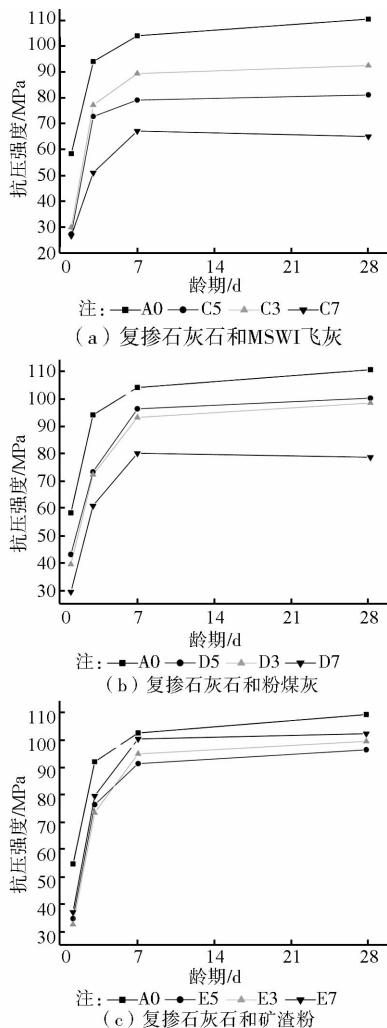


图3 复掺混合材的CSA水泥硬化浆体的抗压强度

### 3 结论

1)城市垃圾焚烧飞灰(MSWI)制硫铝酸钙

(CSA)水泥,单掺石灰石粉/磨细矿渣较适用于CSA水泥体系,适宜掺量为5%~10%。

2)在CSA水泥中,复掺混合材比单掺效果好;考虑尽可能多地利用废弃物,试样C6(CSA75PG05 LI10MSWI10)、试样D6(CSA75PG05 LI10FA10)和试样E7(CSA75PG05 LI5SL15)所采用的混合材掺量较适宜。

3)掺加适量的混合材不仅能够配制出性能优良的CSA水泥,而且可以增加固体废弃物的消纳量,更有利于节能减排。

#### 参考文献:

- [1] 黄本生,刘清才,王里奥.垃圾焚烧飞灰综合利用研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(9):12-15.  
Huang B S, Liu Q C, Wang L A. The research progress in compressive utilization of MSWI fly ash [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control,2003,4(9):12-15.
- [2] 肖灿,蒲敏,邹庐泉,等.飞灰资源化工业化的实践[J]. 有色冶金设计与研究,2009,30(6):50-52.  
Xiao C, Pu M, Zou L Q, et al. Practice in recycling of fly ash [J]. Nonferrous Metals Engineering and Research, 2009, 30(6):50-52.
- [3] 张益,赵由才.生活垃圾焚烧技术[M].北京:化学工业出版社,2001:4-10.
- [4] Ginesa O, Chimenosa J M, Vizcarro A, et al. Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1): 643-650.
- [5] Aubert J E, Husson B, Sarramone N. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 1-22.
- [6] Lin K L. The influence of municipal solid waste incinerator fly ash slag blended in cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(5): 979-986.
- [7] Pan J R, Huang C, Kuo J J. Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement [J]. Waste Management, 2006, 28(7): 1113-1118.
- [8] Saikia N, Kato S, Kojima T. Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash [J]. Waste Management, 2007, 27(9): 1178-1189.

(下转97页)