

工业废渣代替粘土生产普通硅酸盐水泥的研究

霍冀川, 卢忠远, 吕淑珍, 易显华

(西南科技大学, 四川 绵阳 621002)

摘要:叙述了利用工业废渣煤矸石、磷渣、锰渣、磷石膏、液态渣代替粘土生产普通硅酸盐水泥的试验。结果表明水泥中工业废渣的掺量超过 50%, 其 3d 抗压强度达 32.1MPa, 28d 抗压强度达 58.6MPa。用此种工艺可生产 525R 早强水泥。

关键词:工业废渣; 粘土; 普通硅酸盐水泥

中图分类号: TV42⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2001)05-0036-05

1 前 言

我国国民经济和社会发展“九五”计划及 2010 年远景目标已将建筑业与建筑材料工业列为支柱产业。近 10 年来, 我国水泥产量迅速增长, 目前, 年产量已达 5 亿多吨, 居世界第一, 而水泥的生产需要消耗大量的粘土资源和能源。在水泥生产中, 大量有效地利用

工业废渣, 是减轻环境污染、节约粘土资源和能源的有效途径。

本研究的内容是在硅酸盐水泥熟料的生产过程中, 在生料中掺入适量的工业废渣(煤矸石、磷渣、锰渣、磷石膏、铁粉)取代粘土进行配料烧成水泥熟料。同时, 在水泥粉磨过程中掺入 10% 左右的工业废渣液态渣作水泥混合料生产普通硅酸盐水泥, 使整个普通硅

3 吴科如, 张雄. 建筑材料[M]. 上海: 同济大学出版社, 1996. 186~187.

4 杨雄, 孙剑峰. 生活垃圾处理及其焚烧产物玻璃化[J]. 陶瓷研究, 2000, 15(1): 17~20.

Application of Granite Trash in Production of Wall and Floor Tiles

YU Ping-li, ZHANG Qiao-ying

(Huaqiao University, Quanzhou, Fujian, China)

Abstract: The feasibility of using granite trash as a main material for production of wall and floor tiles was discussed in this article. The influence of kaolin and flux contents on sample performance was analyzed. Experimental results showed that some samples containing 25%~35% flux and 15%~35% kaolin possess satisfactory performance, such as water absorption and mechanical strength, even surpass the demands of wall and floor tiles. The part of samples dent resistance more than 20 times and water absorption near to zero could be used as no-glazed tile in harsh and humid regions.

Key words: Trash of granite; Wall and floor tiles; Mechanical Strength; Water absorption; Dent resistance

酸盐水泥生产中工业废渣的总掺量达到 50% 以上,从而使工业废渣得到再利用,减轻了环境污染,节约了粘土资源和能源。

2 实验原材料及方法

2.1 实验原材料

实验原材料全部采自都江堰市岷江水泥

厂,其化学组成见表 1。所用工业废渣为:煤矸石——采煤和洗煤排出的废石;铁粉——硫铁矿生产硫酸后排出的废渣;磷渣——生产黄磷排出的废渣;锰渣——电解金属锰排出的废渣;磷石膏——生产磷酸排出的废渣;液态渣——煤燃烧后经水淬成粒的废渣。

2.2 实验方法

表 1 原材料的化学组成/%

项 目	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	F ⁻	MnO
石灰石	42.78	0.14	0.95	0.68	52.70	0.41				
铁 粉	0.63	14.10	1.86	40.30	11.20	8.63				
煤矸石	13.24	51.05	16.37	9.75	1.68	3.61				
磷 渣	—	38.36	6.58	1.30	45.14	0.44		2.98	1.83	
锰 渣	12.04	17.92	4.15	10.77	17.71	8.28	11.58			5.36
磷石膏	19.73	4.10	2.73	1.24	28.60	0.21		1.26	0.78	
液态渣	1.20	62.57	20.39	6.31	1.69	2.71				

2.2.1 实验方案的设计

在水泥生料制备中,首先确定磷渣、锰渣、磷石膏在生料中的最佳掺量,采用正交实验,磷渣、锰渣、磷石膏三因素取三水平,如表 2 所示。

利用石灰石、煤矸石、铁粉、磷渣、锰渣和

表 2 正交实验因子与水平表

水 平	因 子/%		
	磷 渣	锰 渣	磷石膏(外掺)
1	6	4	1
2	8	6	2
3	10	2	3

磷石膏配料,熟料率值设定为 $KH=0.94$, $n=1.68\pm 0.03$, $P=1.20\pm 0.10$ 。计算机配料,原材料配比及熟料率值见表 3。

2.2.2 试样制备和实验方法

按表 3 所给配比制备的水泥生料试样,混合均匀后加适量水,在 20MPa 压力下压成 $\Phi 10\times 2\text{mm}$ 的小片,在 $100\pm 5\text{C}$ 的温度下烘干,然后装入匣钵放入电炉中煅烧。以 $30\text{C}/\text{min}$ 的升温速度分别升至 1250、1300、1350、1400C,保温 0.5h,取出急冷,得水泥熟料试样。熟料中掺 2% 磷石膏,在球磨机中粉磨至

表 3 生料原材料配比及熟料率值

编号	生料原材料配比/%						KH	n	P
	石灰石	煤矸石	铁 粉	磷 渣	锰 渣	磷石膏			
1	70.40	18.00	1.60	6.00	4.00	1.00	0.94	1.65	1.24
2	69.61	17.20	1.19	6.00	6.00	2.00	0.94	1.66	1.24
3	71.59	18.67	1.74	6.00	2.00	3.00	0.94	1.66	1.29
4	69.20	16.60	2.20	8.00	4.00	2.00	0.94	1.66	1.17
5	68.10	15.80	2.10	8.00	6.00	3.00	0.94	1.65	1.13
6	70.20	17.20	2.60	8.00	2.00	1.00	0.94	1.66	1.18
7	68.10	15.30	2.60	10.00	4.00	3.00	0.94	1.69	1.13
8	67.20	14.60	2.20	10.00	6.00	1.00	0.94	1.70	1.13
9	67.60	17.60	2.80	10.00	2.00	2.00	0.94	1.70	1.16

注:磷石膏为外掺。

表 4 煅烧试样的 f-CaO 和物理性能

编号	煅烧温度 / °C	f-CaO / %	凝结时间(h : min)		安定性	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
			初凝	终凝		3d	28d	3d	28d
1	1250	3.90	1 : 20	2 : 15	不合格	3.23	5.85	19.8	43.8
	1300	3.32	1 : 30	2 : 50	不合格	3.84	6.74	21.6	48.7
	1350	2.45	1 : 40	2 : 55	合格	4.26	7.32	28.6	53.6
	1400	1.66	2 : 00	3 : 10	合格	6.82	8.15	30.5	55.4
2	1250	3.78	1 : 30	2 : 20	不合格	3.33	5.59	19.6	43.5
	1300	3.21	1 : 25	2 : 25	不合格	4.04	6.34	21.0	48.6
	1350	2.33	1 : 40	3 : 20	合格	5.36	7.12	28.9	53.9
	1400	1.68	1 : 30	2 : 55	合格	6.89	8.15	29.5	54.4
3	1250	4.36	1 : 05	3 : 20	不合格	2.83	4.59	13.8	33.8
	1300	4.02	1 : 10	3 : 00	不合格	3.04	5.44	17.6	37.7
	1350	3.66	1 : 35	2 : 55	不合格	3.46	6.12	19.6	47.6
	1400	2.63	1 : 40	2 : 50	合格	4.89	6.75	27.5	50.4
4	1250	3.23	1 : 35	2 : 55	不合格	4.33	6.89	23.6	48.5
	1300	2.97	1 : 40	3 : 00	不合格	5.04	7.34	26.0	53.6
	1350	2.04	1 : 35	3 : 05	合格	5.86	7.92	29.9	56.9
	1400	1.05	1 : 50	2 : 50	合格	6.89	8.45	34.5	59.4
5	1250	3.25	1 : 35	2 : 20	不合格	4.13	6.79	22.6	48.0
	1300	2.88	1 : 35	2 : 35	合格	5.24	7.44	26.3	53.9
	1350	2.09	1 : 30	3 : 25	合格	5.84	7.82	29.5	56.1
	1400	1.12	1 : 20	2 : 50	合格	6.80	8.40	34.1	58.8
6	1250	3.97	1 : 30	2 : 30	不合格	3.13	5.39	18.8	43.8
	1300	3.68	1 : 35	2 : 20	不合格	3.94	6.04	23.6	47.7
	1350	2.98	1 : 45	3 : 30	不合格	4.86	6.62	24.6	53.6
	1400	1.88	1 : 30	2 : 55	合格	5.89	7.15	27.5	57.4
7	1250	2.98	1 : 35	2 : 40	不合格	4.63	6.99	24.6	51.0
	1300	2.31	1 : 15	2 : 20	合格	5.54	7.84	28.6	58.9
	1350	1.36	1 : 45	3 : 25	合格	6.34	8.32	38.5	60.7
	1400	0.65	1 : 40	2 : 55	合格	7.05	8.70	43.1	64.8
8	1250	3.05	1 : 30	2 : 50	不合格	4.53	6.90	24.1	50.4
	1300	2.38	1 : 25	2 : 20	合格	5.46	7.80	28.0	58.0
	1350	1.45	1 : 40	2 : 50	合格	6.24	8.22	37.5	60.1
	1400	0.62	1 : 30	3 : 15	合格	6.85	8.60	43.5	64.9
9	1250	3.10	1 : 40	2 : 20	不合格	4.43	6.97	23.6	49.5
	1300	2.26	1 : 55	2 : 25	合格	5.54	7.74	27.7	55.6
	1350	1.84	1 : 30	3 : 20	合格	6.06	8.02	34.9	58.9
	1400	0.93	1 : 10	2 : 55	合格	7.01	8.45	40.5	61.4

勃氏比表面积 $300 \pm 10 \text{m}^2/\text{kg}$, 然后按国家标准 GB1345-91、GB1346-89、GB177-85 等检验水泥物理性能。生料易烧性实验按国家标

准 GB965-88 进行。

另外, 获得水泥生料最佳配比后, 按此配比制备试样, 在 1350°C 煅烧 40min, 取出急

冷,加 13%液态渣、2%磷石膏共同粉磨至勃氏比表面积 $300 \pm 10 \text{m}^2/\text{kg}$,得普通硅酸盐水泥,按上述同样方法进行水泥的物理性能实验。

3 实验结果与讨论

3.1 磷渣、锰渣和磷石膏对水泥生料易烧性

和熟料强度的影响

试样 1—9 号分别在 1250、1300、1350、1400 C 煅烧后,测定其 f-CaO 和物理性能,结果见表 4。

由表 4 正交实验结果分析得表 5。

由表 4、表 5 结果知,磷渣、锰渣和磷石

表 5 正交实验分析结果(1350 C)

水平	磷 渣			因 子 锰 渣			磷石膏		
	f-CaO	3dR	28dR	f-CaO	3dR	28dR	f-CaO	3dR	28dR
1	8.44	77.1	155.1	5.85	97.3	171.2	6.88	90.7	167.3
2	7.11	84.0	166.6	5.87	95.9	170.1	6.21	93.7	169.7
3	4.65	110.9	179.7	8.48	79.1	160.1	7.11	87.6	164.4
AV1	2.81	25.7	51.7	1.95	32.4	57.1	2.29	30.2	55.8
AV2	2.37	28.0	55.5	1.96	32.0	56.7	2.07	31.2	56.6
AV3	1.55	37.0	59.9	2.83	26.4	53.4	2.37	29.2	54.8
极 差	1.26	11.3	8.2	0.88	6.0	3.7	0.30	2.0	1.8

膏对水泥生料易烧性、水泥熟料 3d、28d 强度都有影响。其中,磷渣的影响最大,其次是锰渣,最小的是磷石膏。当磷渣、锰渣和磷石膏掺量适宜时,硅酸盐水泥熟料可以在 1300~1400 C 范围内烧成,从而可以降低熟料的烧成温度 100 C 左右,而水泥熟料的强度可以达到 525—625 号。将表 4、表 5 结果进行综合分析比较,得出磷渣、锰渣和磷石膏在水泥生料中的较佳掺量为:磷渣 10%,锰渣 4%,磷石膏 2%。

磷渣、锰渣和磷石膏复合配料煅烧硅酸盐水泥熟料的形成机理可简述为:工业废渣中含有少量 F^- 、 SO_3 、 P_2O_5 、 MnO_2 、 MgO 等组分,它们可降低水泥熟料烧成时液相出现温度,增加液相量,改善液相性质,加快粒子的扩散速度,为磷渣中高活性的 CS 与 CaO 反应创造了优良条件。由于高活性的 CS 与 CaO 迅速反应形成 C_3S 微晶体,这种微晶体具有很高的活性,且分布均匀,产生晶核诱导作用,降低 C_3S 形成活化能,从而极大地加速 C_3S 的形成,降低熟料形成温度。此外,部份

微量元素固溶在熟料矿物中,增加了熟料矿物的活性,因此能够提高水泥熟料的强度。另外,磷渣中由大量 CS 引入的 CaO 使水泥生料配料中石灰石用量降低,这样就减少了水泥熟料煅烧中 CaCO_3 分解需用的热,从而降低水泥熟料烧成热耗。

3.2 普通硅酸盐水泥物理性能

用煤矸石 15%、磷渣 10%、锰渣 4%、磷石膏 2%代替粘土和石灰石、铁粉配料,熟料的率值为:KH=0.95、n=1.87、P=1.11。试样在 1350 C 煅烧后,加 13%液态渣、2%磷石膏共同粉磨后得到普通硅酸盐水泥,其物理性能见表 6。

表 6 普通硅酸盐水泥物理性能

安定性	凝结时间 /h : min		抗折强度 /MPa		抗压强度 /MPa	
	初凝	终凝	3d	28d	3d	28d
合格	1 : 56	2 : 58	6.45	8.90	32.1	58.6

由表 6 结果知,用上述方法研制的普通硅酸盐水泥的物理性能达到了 525R 国家标

准要求。由配比计算可知,这种水泥中工业废渣煤矸石、磷渣、锰渣、磷石膏、铁粉和液态渣总的掺量已达到 50%以上。

4 结 论

1. 利用煤矸石、磷渣、锰渣、磷石膏代替粘土配料煅烧硅酸盐水泥熟料,可以降低熟料的烧成温度 100℃左右,节约能源,熟料的标号可达 625 号,性能优良。

2. 在硅酸盐水泥熟料中掺入 13%的液态渣、2%的磷石膏,生产的普通硅酸盐水泥物理性能达到 525R 国家标准要求。

3. 利用本方法生产普通硅酸盐水泥,工业废渣的掺量大,可达 50%以上,为大量工业废渣的资源化、节约粘土资源、保护生态环境,开辟了一条行之有效的途径,具有十分显著的社会效益和环境效益。

Study on the Ordinary Portland Cement by Using the Industrial Waste Slags to Replace Clay

HUO Ji-chuan, LU Zhong-yuan, LU Shu-zheng, YI Xian-hua

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract: Producing the ordinary Portland cement by using the industrial waste slags, gangue, phosphate slag, manganese slag, phosphogypsum and liquid slag to replace clay completely was studied. Although the industrial waste slag content in the ordinary Portland cement is over 50%, its compressive strengths for 3d and 28d are 32.1MPa and 58.6MPa respectively. Therefore, the authors concluded that the early strength cement of 525R can be produced by the process described in this paper.

Key words: Gangue; Phosphate slag; Manganese slag; Phosphogypsum; Liquid slag; Ordinary Portland cement

欢迎订阅 2002 年《黄金》杂志

《黄金》杂志是由国家科技部、新闻出版署批准的,由国家经贸委黄金管理局长春黄金研究院主办的综合性技术刊物,也是黄金行业惟一的综合性科技期刊。主要报道黄金行业及其相关行业地质、采矿、选冶、分析与环保、管理等方面的科研成果,以及新理论、新技术、新动态、新方法、新工艺、新设备、生产技术经验等内容,同时开辟了企业之窗、首饰之苑、黄金市场、综合信息、读者—作者—编者、中介之角等栏目。

《黄金》现为美国《化学文摘》(CA)检索文献源,为《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊,已全文编入《中国学术期刊网》和

《中国学术期刊(光盘版)》。

《黄金》为月刊,彩色封面,64开,国际开本(297mm×210mm),国内外公开发行。邮发代号 12—47,全国各地邮局均可订阅。每期定价 7.00 元,全年定价 84.00 元。

编辑部地址:吉林省长春市南湖大路 54 号 邮编:130012

电话:0431—5529838 5514586 转 3066

网址: [http://www.ccgri.com/gold.](http://www.ccgri.com/gold.htm)

htm

E-mail: journal@ccgri.com

开户银行:工商行长春市宽平大路分理处 帐号:243—24909510