

电石渣掺量对矿用充填胶固粉性能影响研究

李高鲁¹, 张宝阳¹, 祝爱芹², 李贻久¹, 李丙立¹, 陈洪涛³

(1. 山东鲁泰物流有限公司, 山东 济宁 272000; 2. 邹城市南屯煤矿学校, 山东 邹城 273500; 3. 山东科技大学, 山东 青岛 266590)

摘要:为了在矿用充填材料中更加合理的利用电石渣, 本文在粉煤灰、水泥熟料、钢渣等掺量不变的情况下, 研究电石渣掺量 0%、0.5%、1%、1.5%、2% 时对胶固粉浆体的凝结时间、抗压强度、流动性、微观结构、水化产物的影响。试验结果表明: 在凝结时间方面, 随着电石渣掺量的增加, 凝结时间随之减少; 在抗压强度方面, 1% 掺量的电石渣组相比较其他掺量组使胶凝材料的强度最高; 能够生成更多的水化产物; 通过 SEM 观测表明, 胶凝材料的微观结构更加致密。

关键词: 胶凝材料; 电石渣; 抗压强度; 水化产物

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2017.01.020

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)01-0089-04

电石渣是在乙炔气、聚氯乙烯、聚乙烯醇等工业产品的生产过程中, 电石(CaC₂)水解后产生的工业废渣, 电石渣的堆放不仅占用大量的土地, 而且因电石渣易于流失扩散, 会污染堆放场地附近的水资源、碱化土地, 长时间堆放还可能因风干起灰, 污染周边环境, 电石渣属难以处理的工业废弃物之一, 有效地综合利用电石渣, 对保护环境、节约土地和水资源及实现经济可持续发展具有显著的生态和社会效益^[1]。程军等^[2]利用管式电炉、X-射线衍射仪、压汞仪和 SEM 扫描电镜研究了电石渣在 1200℃ 高温下动态煅烧及烧结过程中的微观结构变化, 发现电石渣高温煅烧后其主要晶相变成 CaO。叶东忠等^[3]探讨了以电石渣作水泥混合材时不同掺量对水泥结构与性能的影响。国外 Ahmad Monshi 和 Mawoud Kasiri Asgarani^[4]对电石渣生产硅酸盐水泥进行了分析, 进行了初凝、终凝、标准稠度、耐久性和 f-CaO 含量以及抗折抗压强度的测定, 表明具有更高的强度、更好的机械特性。电石渣用于生产胶凝材料的研究甚少, 电石渣的主要化学成分是 Ca(OH)₂, 掺入胶固粉浆体中可以提供碱性环境促进胶凝材料的水化进程, 矿用充填胶凝材料对电石渣的消耗巨大, 用电石渣为原料生产矿用充填胶凝材料是处理电石渣最好的方法之一。本文着重研究不同掺量的电石渣对矿用充填材料性能激发方面的研究, 主要研究

内容为不同量的电石渣对胶固粉的抗压强度、凝结时间、化学结合水量以及水化进程的影响, 寻找最佳的电石渣掺量, 更大程度激发矿用充填胶固粉的活性, 提高强度。

1 试验

1.1 试验原料

原材料如下: 水泥(C), 为山水水泥厂生产的 32.5 级普通硅酸盐水泥, 粉煤灰(FA)为滨州市钰成商贸有限公司提供的 II 级粉煤灰, 电石渣为市售, 细度为 0.08 mm 方孔筛筛余量 11.2%, 电石渣的具体成分见表 1, 物料配比见表 2。

表 1 电石渣的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of carbide slag

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	SO ₃	Loss
0.22	1.87	93.98	0.10	2.56	0.25	1.02

表 2 物料配比/g

Table 2 Material ratio

NO.	水泥(C)	粉煤灰(FA)	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	电石渣
1	20	60	2.5	3	0
2	20	60	2.5	3	0.5
3	20	60	2.5	3	1
4	20	60	2.5	3	1.5
5	20	60	2.5	3	2

收稿日期: 2015-11-17; 改回日期: 2015-12-13

基金项目: 国家自然科学基金煤炭联合基金重点项目(U1261205); 国家自然科学基金资助(51304027); 山东省科技计划项目(2014GSF120012); 第 56 批中国博士后科学基金面上—等资助(2014M560567); 第八批中国博士后基金特别资助(2015T80730); 青岛市博士后研究人员应用研究项目资助

作者简介: 李高鲁(1978-), 男, 工程师, 主要从事矿井安全。

通讯作者: 陈洪涛(1991-), 男, 在读硕士研究生。

1.2 试验方法

按配合比做 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的试件,24 h 后脱模,在标准养护箱中养护至相应的龄期,测量抗压强度。从压碎的试件中取出部分碎片,干燥以后,进行 SEM 测试和 XRD 测试;同时,把试件碎片研磨后进行化学结合水量和 Ca(OH)₂ 含量的测定。按照 GB/T 1346-2001 (ISO 9597:1989)《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定凝结时间。依 GB 2419-94《水泥胶砂流动度测定方法》和 GB/T 17671-1999 (ISO 679:1989)《水泥胶砂强度检验方法》测定抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间

图 1 是电石渣掺量对胶固粉初凝时间影响关系的曲线。从图 1 可以得知,试样的凝结时间随电石渣掺量的增加而降低,可见加入电石渣可降低胶凝材料的凝结时间。这是由于 C₃A 是控制凝结时间的重要因素,电石渣提供的碱性环境可以促进 C₃A 水化,生成水化铝酸钙,形成松散的网状结构,胶凝材料浆体很快凝结,凝结时间缩短^[5]。

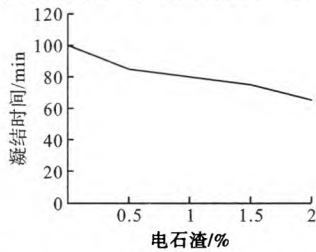


图 1 凝结时间随电石渣掺量的变化

Fig. 1 Influence of dosage of carbide slag on setting time

2.2 抗压强度

抗压强度对电石渣掺量的影响见图 2,从图 2 可以看出,在同一龄期内,当电石渣的掺量小于 1% 时,胶凝材料的抗压强度随着电石渣掺量的增加而增加,当电石渣的掺量大于 1% 时候,随着电石渣掺量的增加,胶凝材料的抗压强度略有降低。电石渣有助于提高胶凝材料 3 d、7 d、和 28 d 的抗压强度。这是由于电石渣的颗粒很细,比表面积较大,活性较高,首先由于微集料效应,电石渣的掺加使胶凝材料更加密集,缝隙减少,增加了强度。其次,当电石渣作为基料加入水中,Ca(OH)₂ 迅速溶解,提高了溶液中 Ca(OH)₂ 的浓度,促进了胶凝材料的水化,生成更多的水化产物(例如水化硫铝酸钙等)增加了强度,当电石渣掺量过多时,Ca(OH)₂ 大量析晶,不利于胶凝材料的强度^[6]。

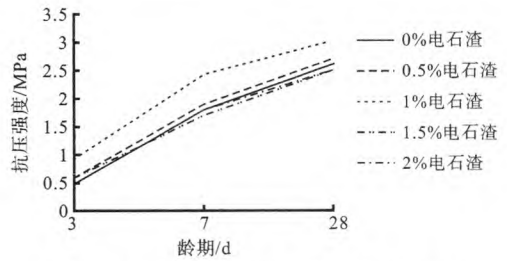


图 2 抗压强度随电石渣掺量变化

Fig. 2 Influence of dosage of carbide slag on compressive strength

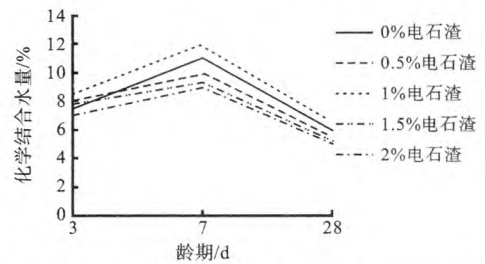


图 3 不同龄期化学结合水量随电石渣掺量的变化

Fig. 3 Influence of dosage of carbide slag on chemical binding capacity at different ages

2.3 化学结合水量

不同龄期化学结合水量对电石渣掺量的影响见图 3,由图 3 可以看出,在同一龄期内,当电石渣掺量不超过 1% 的时候,随着电石渣的掺入量增加化学结合水量在不断增加,当电石渣掺量超过 1% 时,随电石渣的量增加,化学结合水量没有掺加 1% 电石渣组多。从整体趋势来看,电石渣掺量相同情况下,龄期从 3 d 到 7 d 化学结合水的量不断增加,但是龄期从 7 d 到 28 d 化学结合水的量又在逐渐降低。这是由于电石渣含有大量的 Ca(OH)₂,胶凝材料中加入电石渣以后,提升了溶液 Ca(OH)₂ 浓度,缩短了水化反应的诱导期,对胶凝材料的水化起到较大的促进作用。当电石渣掺量过多时,Ca(OH)₂ 大量析晶,对水化反应促进效果变差,这与上述抗压强度结果一致^[7-8]。

2.4 SEM 分析

图 4 是不同掺量电石渣掺入胶结材料对应的 SEM 照片,从图中可以看到针棒状的 AFt 晶体,麦管状、珊瑚状以及花朵状形貌 C-S-H 凝胶,呈六方板状的 Ca(OH)₂ 晶体及薄片状的 AFm 以及还未水化的胶凝材料颗粒,从相同掺量电石渣的胶结材料 SEM 照片中可以看到 3 d 的水化产物比较少,未水化的胶凝材料颗粒较多;7 d 的水化产物相比较三天较多,但是很多水化产物没有粘结在一起,孔隙率较大,结构疏松;从 28 d 照片来看,相比较 3 d 和 7 d

照片而言,水化产物最多,水化产物之间的粘结最好,结构更加密实。在相同龄期条件下,不同掺量电石渣的胶结材料浆体照片可以看出,1%电石渣组相比较其他掺量组水化效果更好,这与上述抗压强度结论一致;综上所述,适量掺加电石渣对胶凝材料的水化有促进作用,能够促进 AFI 晶体与 C-S-H 凝胶的出现,对水泥试体的强度有利,但是当电石渣掺量过多时,Ca(OH)₂大量析晶,对胶凝材料的强度不利^[9-11]。

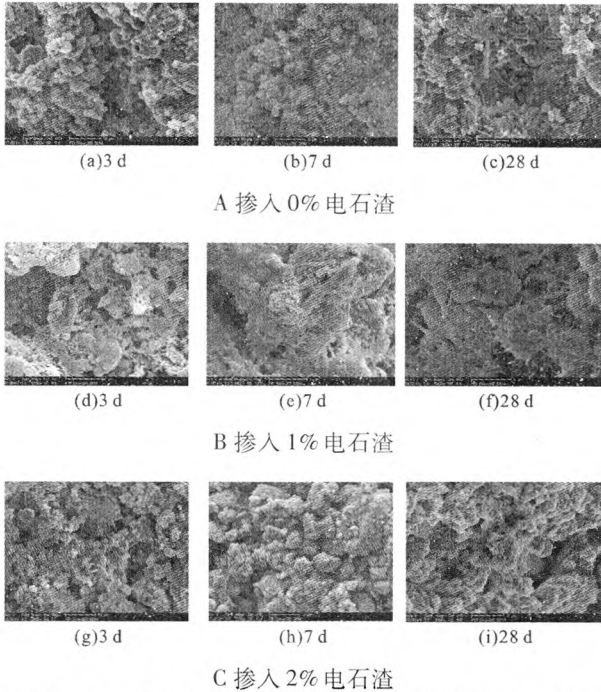


图 4 不同电石渣掺入量胶结材料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photo of dosage of different carbide slag cementitious materials

2.5 XRD 分析

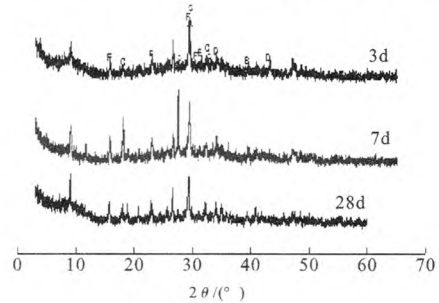
图 5 是不同掺加量电石渣的胶固粉的 XRD 图谱,从图中可以看出,从 3 d 到 28 d 过程中,3 d 时水化程度最小,C₃S、C₂S 含量最大,随着水化程度的不断增大,C₃S、C₂S 逐渐减少,且随着电石渣掺量的不断增加,C₃S、C₂S 的量越来越少,说明电石渣的掺加促进了 C₃S、C₂S 的水化;综合这三张图,可看出 Ca(OH)₂ 的量不断增加,这是由于随着电石渣掺量的不断增加,Ca(OH)₂ 相应的也在增加,最后大量析出晶体。Ca(OH)₂ 提高了试样的水化程度,这是因为碱离子浓度越高,水化程度越高。从两个图对比可以看出,RO、Ca(Fe,Al)₂O₅ 量在整个过程中变化不大。

3 结 论

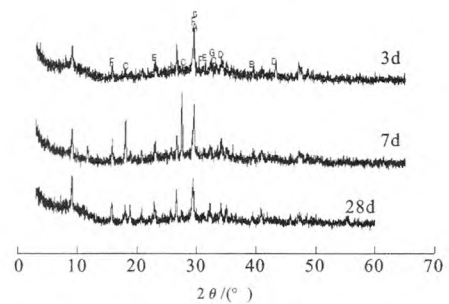
(1)凝结时间随电石渣掺量的增加而降低,可见加入电石渣可降低胶凝材料的凝结时间。

(2)胶凝材料的抗压强度随着电石渣掺入量的增加起初不断增加,当达到 1% 以后,抗压强度随着电石渣的增加有所降低。

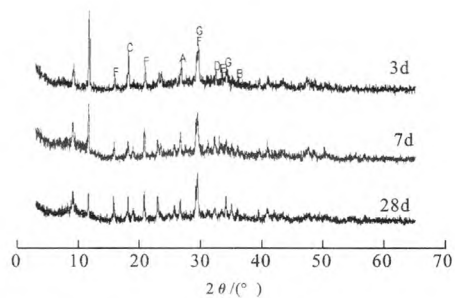
(3)电石渣对胶凝材料的水化具有促进作用,随着电石渣掺量的增大,Ca(OH)₂ 迅速溶解,提高了溶液中 Ca(OH)₂ 的浓度,促进了胶凝材料的水化。



a. 掺加 0% 电石渣



b. 掺加 1% 电石渣



c. 掺加 2% 电石渣

A-碳酸钙, B-RO 相, C-氢氧化钙,
D-CaO, E-Ca(Fe,Al)₂O₅, F-C₂S, G-C₃S

图 5 电石渣胶固粉水化 XRD

Fig. 5 XRD of cementing hydration of carbide slag

参考文献:

- [1] 余建芳. 开发和综合利用电石渣有效途径拓宽的研讨[J]. 中国氯碱, 2000(10): 31-32.
- [2] 程军, 周俊虎, 刘建忠. 电石渣动态煅烧及烧结过程的微观结构分析[J]. 化工学报, 2003, 54(7): 984-988.

(下转 80 页)

[7] 成岚, 李茂林, 黄光耀. 某铅锌尾矿浓密机溢流工艺矿物学分析[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1953-1960.

[8] 温德新, 周晓文. 江西某铅锌矿工艺矿物学研究[J]. 金属矿山, 2014, 451: 69-73.

[9] 方明山, 肖仪武, 童捷矢. MLA 在铅锌氧化矿物解离度及粒度测定中的应用[J]. 有色金属: 选矿部分, 2012(3): 1-9.

[10] Gu Y. Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis[J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2003, 2(1): 33-41.

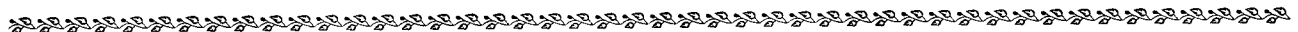
Study on Process Mineralogy Analysis of Certain Lead-zinc Ore in Guangdong

Xu Hanbing¹, Li Maolin^{1,2}, Huang Yehao¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Key Laboratory of Efficient Utilization of Metallurgical Mineral Resources and Agglomeration of Hubei Province, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China;
2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co. Ltd., Changsha, Hunan, China)

Abstract: In order to further promote the recovery rate of certain lead-zinc ore in Guangdong. The characteristics of this lead-zinc ore were studied by microscopic observation, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and mineral automated quantitative mineralogy (MLA). The output form of main mental minerals, the disseminating characteristic and the single separation degree were researched. Statistical results show that the main valuable minerals are galena, sphalerite and pyrite. It also slightly contains Cd, Hg, Ge and Ag. The pyrite is abundant in this kind of ore. The galena and sphalerite are closely connected with the pyrite. The lead mineral was oxidated in a degree. By studying the process mineralogy of the lead-zinc ore, the theoretical foundation can be offered to give the direction of the experimental research.

Keywords: Lead-zinc ore; Process mineralogy; Single separation degree.



(上接 91 页)

[3] 叶东忠, 张亮, 黄太松. 电石渣作混合材对水泥结构与性能影响的实验研究[J]. 福州大学学报, 2004, 32(1): 43-46.

[4] MONSHI A, ASGARANI M K. Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone [J]. Cement and Concrete research, 1999, 29: 1373-1377.

[5] 高敏. 电石渣制水泥的原料特性研究[J]. 新世纪水泥导报, 2009(2).

[6] 朱福印. 利用电石工业废渣和风积沙生产生态水泥[J]. 水泥, 2002(9): 12-13.

[7] 吴玉初. 电石渣制水泥可行性研究[J]. 聚氯乙烯, 2003(6): 50-55.

[8] 丁奇生, 张平洪. 电石渣用于新型干法水泥熟料生产[J]. 中国水泥, 2005(6): 56-59.

[9] 白志民, 肖仪武. 低温煅烧高岭土火山灰活性对水泥石结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(7): 715-720.

[10] 赵琳. 粉煤灰、电石渣改良膨胀土机理及长期稳定性研究[J]. 合肥工业大学, 2013.

[11] GB 175-2007. 通用硅酸盐水泥[S].

Research on Effect of Dosage of Carbide Slag on the Performance of Filling Cementing Powder

Li Gaolu¹, Zhang Baoyang^{1,2}, Zhu Aiqin², Li Yijiu¹, Li Bingli¹, Chen Hongtao³

(1. Shandong Lutai Logistics Co., Ltd., Jining, Shandong, China;

2. Nantun Coal Mine in Zoucheng City Schools, Zoucheng, Shandong China;

3. Shandong University of Science and Technology, Shandong Province, Qingdao, Shandong, China)

Abstract: In order to use carbide slag in the ore filling materials more reasonably, on the condition of the normal dosage of fly ash, cement clinker and slag, the effect of the dosage of carbide slag of 0%、0.5%、1%、1.5%、2% on the setting time, compressive strength, fluidity, the influence of the microstructure and hydration products was studied. The test results show that in terms of setting time, with the increase of dosage of carbide slag, the setting time is less and in terms of compressive strength, compared with other dosage groups of gelled material, 1% of calcium carbide slag dosage group has the highest strength and can generate more hydration products. SEM showed that the gel material had more dense microstructure.

Keywords: Gel materials; Carbide slag; Compressive strength; Hydration products