

烧页岩在复合水泥中的应用

宋 军¹, 杜保立², 陶文宏²

(1. 烟台大伟电子工业有限公司, 山东 烟台 265400; 2. 济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘要: 利用烧页岩与硅酸盐水泥熟料复合制备复合水泥, 检测复合水泥的物理性能, 通过正交试验和分析得到最佳原料配比, 探讨该复合水泥的水化机理。结果表明, 在合适的配比条件下, 烧页岩与矿渣、粉煤灰复掺的复合硅酸盐水泥的安定性、凝结时间及其抗折、抗压性能均满足 P.C 42.5[#] 水泥的生产要求。

关键词: 烧页岩; 复合水泥; 水化机理

中图分类号: TQ172.7 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2013)04-0084-03

Application of Calcined Shale in Composite Cement

SONG Jun¹, DU Baoli², TAO Wenhong²

(1. Dawei Electronic Industry Co. Ltd., Yantai 265400;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: The composite cement was prepared by calcined shale and silicate. Through testing the physical properties of the composite cement, the optimal ratio of raw materials was obtained based on the orthogonal test and analysis. The hydration mechanism was discussed. The results show that the composite cement consisted calcined shale, slag and fly ash in an appropriate ratio can reach the desired stability, setting time and mechanical strength of P.C 42.5[#] cement.

Key words: calcined shale; composite cement; hydration mechanism

随着水泥工业的发展和矿产资源的减少, 水泥混合材的需求日益紧张, 新品种混合材的研究开发变得尤为迫切。我国页岩储量丰富, 但利用率较低。页岩是以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 为主要成分的黏土质沉积岩, 其组分多为结晶态的铝硅酸盐矿物, 结构稳定, 几乎没有水化活性^[1]。经过一定温度的煅烧后, 页岩中的黏土质矿物分解, 形成具有火山灰活性的无定形物质, 使其可以作为混合材使用, 既利用废弃物又提高水泥产量, 降低水泥生产成本。本文中利用烧页岩与硅酸盐水泥熟料复合制备复合水泥, 测试复合水泥的性能, 探讨

该复合水泥的水化机理。

1 试验

1.1 试验原料

硅酸盐水泥熟料由山东省曲阜中联水泥有限公司生产; 粉煤灰来自山东省黄台电厂; 矿渣为山东省济南钢铁厂排放的废渣。上述原料的化学组分如表 1 所示。

表 1 原料的化学组分

Tab. 1 Chemical composition of raw materials

原料	质量分数/%						
	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	烧失物
熟料	65.07	2.75	3.21	4.70	21.85	0.29	1.34
天然石膏	42.98	0.38	0.35	0.84	2.36	46.00	2.91
页岩	30.65	12.61	3.46	4.87	18.85	0.01	29.55
粉煤灰	2.62	0.74	6.50	27.05	44.44	0.05	7.41
矿渣	33.10	10.28	1.01	17.52	31.22	0.92	4.14

1.2 试验方法

原料的处理: 页岩加热至 750 °C, 保温 2 h^[2]。

火山灰活性试验: 在硅酸盐水泥熟料中掺加质量分数为 30% 的烧页岩, 按照 GB 12957—2005《用于水泥混合材的工业废渣活性试验方法》测定烧页岩的活性。掺加烧页岩后的试验样品和对比样品(硅酸盐水泥)28 d 抗压强度分别为 28.9、44.0 MPa, 因此 750 °C 煅烧页岩其火山灰活性指数为 66%, 达到应用于水泥混合材的国家标准要求(大于 65%)。

复合水泥的制备: 采用硅酸盐水泥熟料, 以烧页岩、矿渣、粉煤灰复掺, 采用天然石膏、生石灰作为调凝激发剂制备复合水泥。采用正交试验法, 因素及水平的选取及原料配比如表 2 所示。

原料的粉磨: 将称量好的原料按表 3 的原材料配比, 放入标准实验磨中粉磨。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

按照 GB 175—2007《通用硅酸盐水泥》规定的方法, 测定掺加烧页岩复合水泥性能, 结果如表 3 所示。

收稿日期: 2012-11-06, 修回日期: 2012-11-28。

第一作者简介: 宋军(1962—), 男, 工程师, 主要从事精密仪器研究。

通信作者简介: 杜保立(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为复合水泥。

E-mail: xiaoshuini@163.com。

表 2 原材料配比 L₉(3⁴)

Tab. 2 Proportion of raw materials in L₉(3⁴)

试验编号	A	B	C
	石膏质量分数 /%	生石灰质量分数 /%	矿渣、粉煤灰、 烧页岩质量比
A1	2	4	3:1:1
A2	2	2	2:1:1
A3	2	0	1:1:1
A4	4	4	2:1:1
A5	4	2	1:1:1
A6	4	0	3:1:1
A7	6	4	1:1:1
A8	6	2	3:1:1
A9	6	0	2:1:1

注:熟料质量分数为 50%。

2.2 正交试验结果分析

复合水泥 3、28 d 抗压强度正交分析如表 4、5 所示。可以看出,各因素对 3 d 抗压强度的影响按由大到小的次序是 A、C、B, 其中 A 因素的第 2 水平最好, B 因素的第 2 水平最好, C 因素的第 2 水平最好, 最优试验方案是 A₂B₂C₂; 各因素对 28 d 抗压强度的影响按由大到小的次序是 C、A、B, 其中 A 因素的第 1 水平最好, B 因素的第 2 水平最好, C 因素的第 2 水平最好, 最优方案是 A₁B₁C₂。由此可知,天然石膏对烧页岩制备的复合水泥强度影响随着龄期的延长而减小;矿渣、粉煤灰、烧页岩对强度的影响则随着龄期的延长有明显的增大;生石灰对强度影响小于其他 2 个因素。

对选定的最优配比进一步验证, 配比见表 6, 试验结果见表 7。

表 3 复合水泥正交试验结果

Tab. 3 Orthogonal test results of composite cement

试验编号	比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	安定性	标准稠度/%	凝结时间/min		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
				初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
A1	365	合格	28.4	210	272	2.9	7.3	12.1	35.4
A2	360	合格	27.6	300	427	3.4	9.1	15.9	45.7
A3	358	合格	28.6	270	390	3.8	7.6	15.6	41.2
A4	343	合格	26.8	240	320	4.5	8.5	20.2	43.0
A5	357	合格	27.2	220	273	3.9	8.1	16.4	37.4
A6	363	合格	27.0	208	298	4.1	8.6	16.8	40.0
A7	380	合格	26.4	182	263	3.1	8.0	16.3	43.6
A8	346	合格	25.8	175	236	3.7	8.7	17.2	37.7
A9	350	合格	26.0	164	236	3.5	8.7	15.6	39.1

表 4 3 d 抗压强度正交分析

Tab. 4 Orthogonal analysis results of 3 d compressive strength

试验编号	因素			抗压强度/MPa
	A	B	C	
A1	1	1	1	12.1
A2	1	2	2	15.9
A3	1	3	3	15.6
A4	2	1	2	20.2
A5	2	2	3	16.4
A6	2	3	1	16.8
A7	3	1	3	16.3
A8	3	2	1	17.2
A9	3	3	2	15.6
K ₁	43.6	48.6	46.1	
K ₂	53.4	49.5	51.7	
K ₃	49.1	48.0	48.3	
均值 1	14.5	16.2	15.4	
均值 2	17.8	16.5	17.2	总均值 16.2
均值 3	16.4	16.0	16.1	
极差	3.3	0.5	1.8	
优方案	A2	B2	C2	

表 5 28 d 抗压强度正交分析

Tab. 5 Orthogonal analysis results of 28 d compressive strength

试验编号	因素			抗压强度/MPa
	A	B	C	
A1	1	1	1	35.4
A2	1	2	2	45.7
A3	1	3	3	41.2
A4	2	1	2	43.0
A5	2	2	3	37.4
A6	2	3	1	40.0
A7	3	1	3	43.6
A8	3	2	1	37.7
A9	3	3	2	39.1
K ₁	122.3	122.0	113.1	
K ₂	120.4	120.8	127.8	
K ₃	120.4	120.3	122.2	
均值 1	40.8	40.7	37.7	
均值 2	40.1	40.3	42.6	总均值 40.3
均值 3	40.1	40.1	40.7	
极差	0.7	0.6	4.9	

表 6 复合水泥最佳配比

Tab. 6 Optimal ratio of composite cement

试验编号	石膏质量 分数/%	生石灰质量 分数/%	矿渣、粉煤灰、 烧页岩质量比	熟料质量 分数/%
B1	4	2	2:1:1	50
B2	2	4	2:1:1	50

对比表 3、7 数据可以看出, B2 的 28 d 强度高于 A 组试验中最大值 A2, 所以 B2 为最优试验方案。该

方案中掺加烧页岩的质量分数为 11%, 抗压强度为 46.3 MPa, 既有效利用了页岩, 又满足 P.C 42.5# 水泥对强度的要求, 具有生产上的可操作性。

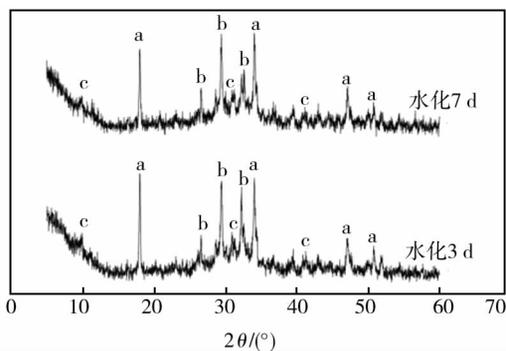
2.3 水化产物微观形貌及水化机理

复合水泥 B2 水化 3、7 d 净浆试样的 X 射线衍射 (XRD) 谱图如图 1 所示。可以看出, 水化试样中的水化产物主要是钙矾石、水化硅酸钙、Ca(OH)₂ 等, 与普通硅酸盐水泥的水化产物基本一致。

表 7 最佳配比试验结果

Tab. 7 Optimal ratio results of verified experiment

试验编号	比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	安定性	标准稠度/%	凝结时间/min		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
				初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
B1	369	合格	26.8	240	320	4.5	8.5	20.3	43.0
B2	376	合格	27.4	101	161	4.4	7.5	20.3	46.3



a—Ca(OH)₂; b—水化硅酸钙; c—钙矾石。

图 1 复合水泥 B2 水化 3、7 d 净浆试样的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of No. B2 composite cement paste hydrated 3 and 7 d

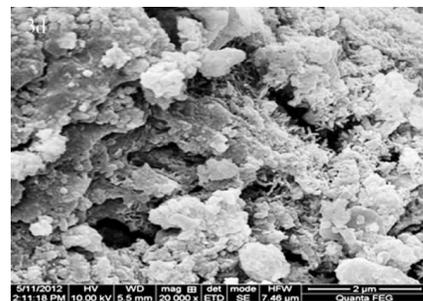
图 2 为复合水泥 B2 水化 3、7 d 净浆试样的扫描电镜 (SEM) 图像。可以看出, 复合水泥水化 3 d 时存在大量结晶不好的 C-S-H 凝胶; 水化 7 d 时结晶状的水化产物增多, 在晶体颗粒周围水化形成的 C-S-H 凝胶量增加, 体系中的孔隙被针棒状钙矾石填充。

根据上述分析, 烧页岩复合水泥的水化机理可以认为是, 水泥加水拌和后, 熟料中的矿物首先水化, 生成 C-S-H 凝胶和 Ca(OH)₂; 然后, Ca(OH)₂ 与烧页岩中的活性 SiO₂ 反应生成水化硅酸钙^[1], 石膏与烧页岩中的活性 Al₂O₃ 反应生成针棒状钙矾石。C-S-H 凝胶与未完全水化的烧页岩、粉煤灰等胶结成水泥石结构, 钙矾石填充于水泥石的孔隙中, 使水泥石孔径变小。随着水化反应的进行, 烧页岩、粉煤灰、矿渣颗粒表面矿物开始不断溶解^[3], 水化产物继续增多, 水泥强度提高。

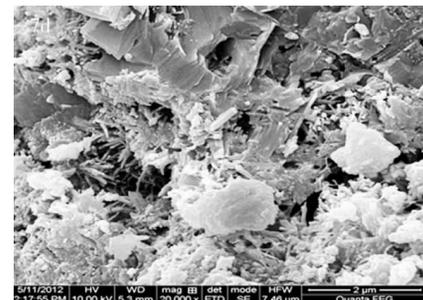
3 结论

1) 750 °C 煅烧页岩的火山灰活性指数为 65.6%, 达到应用于水泥混合材的国家标准要求。

2) 烧页岩、矿渣、粉煤灰复掺的复合水泥的最优试



(a) 水化 3 d



(b) 水化 7 d

图 2 复合水泥 B2 水化 3、7 d 净浆试样的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of No. B2 composite cement paste hydrated 3 and 7 d

验配比 (质量分数) 为: 硅酸盐水泥熟料 50%, 天然石膏 2%, 生石灰 4%, 矿渣、粉煤灰、烧页岩的质量比为 2:1:1, 该复合水泥其性能满足 P.C 42.5# 的生产要求。

3) 烧页岩制备的复合水泥水化产物主要是钙矾石、水化硅酸钙、Ca(OH)₂ 等, 与普通硅酸盐水泥一致。

参考文献 (References):

[1] 苗琛, 冯春花, 李东旭. 烧页岩作为水泥混合材的研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1397-1401.

[2] 牟善彬, 孙振亚. 烧页岩的水化活性及在水泥混合材中的应用机理[J]. 非金属矿, 2002, 25(1): 29-30.

[3] 崔崇, 谢运波, 朱守东. 少熟料水泥中大掺量矿渣激发条件的研究[J]. 水泥, 2000(2): 13-16.