

固体废弃物对新拌水泥浆体密实度与强度的影响

王卫东 王雨利 杜 坤 陈彦存

(河南理工大学材料学院, 焦作 454000)

摘 要 研究固体废弃物(石灰石粉、粉煤灰、赤泥和矿渣)作掺合料颗粒体系与新拌浆体填充密实性能的关系;分析了在水胶比为0.3时,以上4种固体废弃物以不同比例等质量取代水泥的净浆强度。实验结果表明,石灰石粉、粉煤灰、赤泥作为掺合料,能够改善胶凝材料的颗粒级配,填充新拌水泥浆体中的孔隙,使浆体更为密实,并且对其净浆的强度有利。

关键词 掺合料 密实度 稠浆 孔隙率

中图分类号 TU528 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)03-1005-05

Effects of solid wastes on denseness and strength of fresh cement paste

Wang Weidong Wang Yuli Du Kun Chen Yancun

(Faculty of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract The relationship between the powder particle system and denseness of fresh cement paste was studied when the solid wastes such as limestone powder, fly ash, red mud and slag were used as mineral admixtures. The paste strength that cement was substituted for the different proportions in equal quantity was analyzed when the water-binder ratio was 0.3. The results showed that limestone powder, fly ash and red mud as admixtures can improve the particle size distribution of the blend materials, filling the pores of fresh cement paste to make the structure of cement paste compact, thus contributing to the strength development of cement paste.

Key words admixture; compactness; thick slurry; porosity

在“能源、环境可持续发展研讨会”上,中国工程院院长徐匡迪呼吁:“人类生存发展离不开大自然赋予的宝贵资源,大力推进资源的节约回收和再利用是一项刻不容缓的任务,也是实现可持续发展的重要内容和必然选择。”而工业废渣的利用,只有建筑业占主导作用^[1]。因此,在水泥基材料中利用大量工业废渣作为掺合料,是建筑行业实现可持续发展的主要技术途径。

矿物掺合料对水泥基材料的作用包括2个方面的内容,即物理填充效应和化学活性效应。物理填充是指掺合料颗粒填充于水泥水化产物的空隙中,可提高水泥浆体的强度、密实度;化学活性则是指掺合料掺入水泥中,与水泥水化产物发生了二次水化反应,从而生成水化硅酸钙凝胶并填充于水泥水化产物空隙之内,起密实强化水泥浆体微结构的作用。有资料表明^[2],初始孔隙率低的新拌浆体对硬化后水泥基材料的性能起着决定性的作用,原材料颗粒体系具有高的堆积密实度已成为水泥基材料获得高

性能的关键。因此,研究掺合料颗粒体系与新拌浆体填充密实性能的关系,优化颗粒组成,对于制备高性能的水泥基材料具有十分重要的意义。本实验采用稠浆法研究了石灰石粉(以下简称石粉)、粉煤灰、赤泥和矿渣等4种固体废弃物作掺合料对新拌水泥浆体密实性及其净浆强度的影响规律,为进一步区分物理填充和化学活性效应提供帮助。

1 实验内容

1.1 实验原材料

水泥:焦作坚固水泥有限责任公司生产的P·O 42.5普通硅酸盐水泥,其物理力学性能如下:水泥

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50908076);河南省自然科学基金资助项目(2010A560009)

收稿日期:2010-09-27; **修订日期:**2010-11-17

作者简介:王卫东(1986~),男,硕士研究生,主要从事新型建筑材料研究工作。E-mail:wwd8217063@126.com

密度 3.01 g/cm³;细度 80 μm,筛余量 1.2%;标准稠度用水量 26.9%;安定性合格;初凝时间 169 min,终凝时间 219 min;3 d 抗压、抗折强度分别为 25.4 MPa、5.1 MPa;28 d 抗压、抗折强度分别为 47.2 MPa、8.5 MPa,满足国家标准的相关规定。其化学成分如表 1 所示。

石粉:焦作市钰金砂业有限公司生产的石灰岩机制

砂在球磨机中粉磨 15 min 而得,其密度为 2.73 g/cm³。

粉煤灰:焦作中州铝厂产生的粉煤灰,其密度为 2.09 g/cm³,化学成分见表 1。

赤泥:焦作中州铝厂烧结法产生的赤泥,其密度为 2.48 g/cm³,化学成分见表 1。

矿渣:济源钢铁厂所产的高炉矿渣,其密度为 2.88 g/cm³,化学成分见表 1。

表 1 水泥和固体废弃物的化学成分

Table 1 Chemical constituents of cement and solid wastes

(%)

种类	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Loss	f-CaO
水泥	21.84	3.30	5.23	2.76	65.23	—	—	—	—	0.19	0.92
粉煤灰	50.06	11.86	18.8	—	8.4	—	—	—	—	—	—
赤泥	18.61	12.38	8.1	—	42.5	4.47	1.20	1018	—	—	—
矿渣	26.30	10.35	11.37	2.05	47.50	—	—	—	0.10	0.20	—

利用济南润之科技有限公司生产的 RISE-2008 型激光粒度分析仪对石粉、粉煤灰、赤泥和矿渣 4 种掺合料进行颗粒粒径分析,结果如图 1 所示。4 种掺合料的粒径均在 40 μm 以下,其中石粉与赤泥粒径分布相似,多数在 1 ~ 15 μm 之间,石粉占 87.95%,赤泥占 91.14%;粉煤灰与矿渣粒径分布相似,多数在 3 ~ 20 μm 之间,粉煤灰占 90.53%,矿渣占 87.01%。

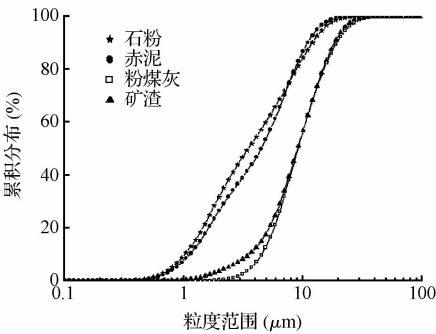


图 1 废弃物粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of solid wastes

1.2 实验方法

实验分两部分进行:首先研究石粉、粉煤灰、赤泥和矿渣 4 种掺合料对新拌水泥浆体的填充密实效果,实验各组复合胶凝材料的组成如表 2 所示;其次,为了研究以上 4 种掺合料对新拌浆体的密实度与其净浆强度的关系,设计了如表 3 所示的实验方案。

1.2.1 新拌浆体密实度实验

用净浆搅拌机来搅拌混合料,参照 De Larrard^[3] 建议的稠浆法,即用水量以产生一个稠浆来

确定。当水加入粉体时,会获得潮湿状态的粉体,在搅拌过程中和停止搅拌后,材料看起来像许多潮湿的团聚体。如果继续加水,在搅拌过程中,整个试样会形成 3 片,这时停止搅拌,在敲打搅拌锅时,这 3 片会形成一片,这就是稠浆。此时的稠浆可看作掺合料恰好填充了水泥颗粒的空隙,测得的容重为拌和物的最大容重 ρ_{max},根据此时的用水量和所用粉体的质量,再结合它们的密度,通过下式计算得出水泥颗粒的密实度 φ。

$$\phi = \frac{V_s}{V_t} = \frac{\frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{m_c + m_s + m_w}{\rho_{\max}}}$$

式中:

- V_s ——粉体的体积(mL);
- V_t ——稠浆的体积(mL);
- m_t ——水泥的质量(g);
- m_s ——掺合料的质量(g);
- m_w ——水的质量(g);
- $\rho_{\max}$ ——水泥浆的最大容重(g/cm³);
- ρ_c ——水泥的密度(g/cm³);
- ρ_s ——掺合料的密度(g/cm³)。

空隙率采用公式 $\varepsilon = 1 - \phi$ 计算。

1.2.2 净浆强度实验

成型尺寸为 40 mm × 40 mm × 40 mm 的水泥净浆试样,其配合比见表 3,水胶比为 0.3,成型后的试样在标准养护室中养护 24 h,拆模,再放入 (20 ± 3)℃ 水中养护至规定龄期,测定其抗压强度。

表 2 固体废弃物掺量对新拌浆体密实度的影响实验配合比

Table 2 Effects of solid wastes on denseness of fresh cement paste

编 号	水泥(g)	掺合料(g)	取代率(%)	用水量(g)	最大容重(g/cm ³)	密实度	空隙率	堆积密度(g/cm ³)
S0	500	0	0	116.6	2.142	0.577	0.423	1.737
S1	475	25	5	116.9	2.211	0.598	0.402	1.792
S2	450	50	10	117.4	2.207	0.600	0.400	1.787
S3	425	75	15	117.7	2.215	0.605	0.395	1.793
S4	400	100	20	118.4	2.154	0.591	0.409	1.742
S5	350	150	30	119.7	2.101	0.580	0.420	1.695
F1	475	25	5	117.9	2.176	0.598	0.402	1.761
F2	450	50	10	117.8	2.116	0.594	0.406	1.712
F3	425	75	15	120.2	2.105	0.601	0.399	1.697
F4	400	100	20	121.1	2.099	0.611	0.389	1.690
F5	350	150	30	127.6	2.001	0.599	0.401	1.594
C1	475	25	5	120.0	2.147	0.581	0.419	1.731
C2	450	50	10	120.1	2.161	0.591	0.409	1.743
C3	425	75	15	120.9	2.141	0.591	0.409	1.724
C4	400	100	20	121.3	2.134	0.595	0.409	1.717
C5	350	150	30	122.0	2.119	0.602	0.398	1.704
K1	475	25	5	120	2.125	0.571	0.429	1.714
K2	450	50	10	118	2.134	0.576	0.424	1.727
K3	425	75	15	117.5	2.135	0.578	0.422	1.73
K4	400	100	20	118	2.115	0.574	0.426	1.711
K5	350	150	30	117.5	2.105	0.574	0.426	1.705

注:S.石粉;F.粉煤灰;C.赤泥;K.矿渣。

2 实验结果与讨论

2.1 掺合料对新拌水泥浆体密实度的影响

胶凝材料混合物颗粒体系的密实度提高,改善体系的微细观结构。超细粉体掺入水泥中,可以有效填充水泥颗粒的空隙,提高胶凝材料的密实度^[4]。根据“稠浆法”确定水泥浆体达到最佳密实度的用水量,对于新拌浆体而言,提高其密实度的主要是掺合料的物理填充效应,实验结果见表 2。从表中可以看出达到所需的稠浆,除矿渣外,其余 3 种掺合料的用水量随掺量的增加而增加。

由表 2 可知,在实验掺量范围内,石粉、粉煤灰和矿渣掺量与新拌浆体密实度关系之间均存在一个最佳值,即整体上随掺合料掺量的增加而增加,但当掺量达到一定值时,又随掺量的增加而减小;而赤泥却没有出现最佳值,其浆体密实度随掺量的增加而增加。新拌浆体获得最佳密实度时,石粉的掺量为 15%,粉煤灰为 20%,矿渣为 15%,此时胶凝材料的颗粒级配良好,浆体孔隙最少,具有最佳的填充效果。但掺矿渣的浆体密实度除掺量为 15% 外,其他

掺量的密实度均小于纯水泥浆体的密实度,这与文献[5]得到的结论相似;而掺石粉、粉煤灰和赤泥的浆体密实度均大于纯水泥浆体的密实度,其中掺粉煤灰的增幅最大。出现上述结果的原因可能是:在石粉、粉煤灰、赤泥和矿渣 4 种掺合料中,粒径相对较小的石粉、赤泥的填充效果比矿渣要好;而粉煤灰、赤泥、石粉和矿渣的密度依次增大,因此在相同质量情况下,密度小的掺合料浆体体积较大,有可能占据更多被自由水填充的空间,使密实度提高,增强了填充效果,故粉煤灰的填充效果比矿渣好。

2.2 掺合料对水泥净浆强度的影响

表 3 所示为水胶比取 0.3 时,所选用 4 种固体废弃物的掺量与其复合浆体的 3 d、28 d 强度的关系,由表 3 可知,3 d、28 d 龄期时,得到的规律基本一致,即石粉、赤泥和矿渣其掺量与净浆强度关系之间均存在一个最佳值,即整体上随掺合料掺量的增加而增加,但当掺量达到一定值时,又随掺量的增加而减小。与其他 3 种掺合料相比,掺入粉煤灰的浆体早期强度较低,随着龄期的推移,粉煤灰的火山灰反应使这一趋势有所减弱。水化 28 d 后,掺加粉煤

表 3 固体废弃物掺量对净浆强度的影响实验配合比

Table 3 Effects of solid wastes on denseness and strength of fresh cement paste

编 号	水泥 (g)	掺合料 (g)	取代率 (%)	用水量 (g)	抗压强度 (MPa)	
					3 d	28 d
S00	800	0	0	240	38.63	65.26
S11	760	40	5	240	30.50	57.24
S22	720	80	10	240	34.26	61.02
S33	680	120	15	240	37.40	67.95
S44	640	160	20	240	30.79	53.19
S55	560	240	30	240	29.45	35.89
F11	760	40	5	240	29.58	73.49
F22	720	80	10	240	26.63	68.33
F33	680	120	15	240	31.19	77.45
F44	640	160	20	240	26.50	71.46
F55	560	240	30	240	20.61	57.03
C11	760	40	5	240	51.48	74.30
C22	720	80	10	240	47.53	71.11
C33	680	120	15	240	47.42	62.34
C44	640	160	20	240	43.58	57.01
C55	560	240	30	240	31.43	39.79
K11	760	40	5	240	34.72	70.79
K22	720	80	10	240	38.38	67.93
K33	680	120	15	240	39.11	69.87
K44	640	160	20	240	43.55	71.90
K55	560	240	30	240	27.65	57.04

灰的水泥浆体强度已经超过基准配比强度。随着水泥水化龄期的延长,粉煤灰的火山灰效应逐渐显现,掺加粉煤灰的水泥浆体,其强度增长速率大于基准浆体,后期强度优势明显^[6],但其掺量存在最佳值。出现上述现象的原因是:对于粉煤灰、赤泥和矿渣活性掺合料随着掺量的增加,在龄期相同时,参加二次水化反应的物质就越多,但是掺合料的掺量存在一个最佳值,这是由于当体系中 Ca(OH)₂ 消耗完后,掺合料就不能再发生二次水化反应了;对于石粉主要受由其物理填充效应影响,而其他 3 种掺合料应该是化学效应起主要作用。净浆获得最佳强度,石粉的掺量为 15%,粉煤灰为 15%,赤泥为 5%,矿渣为 20%。

实验过程中发现,在相同水胶比情况下,随着掺合料取代水泥量的增加,浆体的流动性变好。这是由于在水化初期,随着掺合料的增加,水泥用量减少,导致参与水化的胶凝材料减少,相当于有效水灰比增大,所以浆体的流动性提高。

2.3 复合浆体密实度与强度的关系

掺合料对水泥基材料的作用包括 2 个方面的内

容,即物理填充效应和化学活性效应。从表 2 和表 3 可知,掺石粉浆体的最佳密实度和 3 d、28 d 的最佳强度取代率都为 15%,而掺入其他 3 种掺合料的浆体最佳密实度与最佳强度的取代率不一致。可以初步说明石粉在体系中主要表现为惰性,对强度起主要作用的是物理填充效应,但研究表明^[7,8]:石粉并非完全惰性,它在水化过程中可以与水泥中的 C₃A 和 C₄AF 发生反应,生成水化碳铝酸钙。所以石粉是否完全惰性,还是具有化学效应,化学效应对强度能起多大作用还有待进一步的研究。

而粉煤灰、赤泥和矿渣 3 种掺合料含有大量的活性 SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃,因此它们具有火山灰效应。一方面由于这 3 种掺合料的活性是潜在的,它们可以和水泥的水化产物 Ca(OH)₂ 发生二次水化反应;一部分 Ca(OH)₂ 被消耗,也促进了水泥进一步水化,即加速了水泥的水化^[9,10];而水化产物水化硅酸钙凝胶填充于空隙中,增加了浆体的密实度,从而提高了浆体的强度。另一方面由于这 3 种掺合料的粒径远小于水泥颗粒的粒径,它们可以填充水泥颗粒之间的空隙,使胶凝材料形成良好的级配,有效

降低水泥浆体的孔隙率,增强了浆体的强度。在水泥水化初期,这3种掺合料没有参与水泥的水化反应,对强度起主要作用的是填充作用;在水化早期,掺合料参与水泥的水化,这时对强度起作用的是物理填充和化学活性的综合效应,但化学活性起主要作用。

3 结 论

通过采用稠浆法分析了石粉、粉煤灰、赤泥和矿渣等固体废弃物作掺合料对新拌水泥浆体的密实度、水泥净浆强度的影响,可以得出如下结论:

(1)石粉、粉煤灰和赤泥能够改善新拌水泥浆体的密实度,新拌浆体获得最佳密实度,石粉的掺量为15%,粉煤灰为20%,矿渣为15%。

(2)净浆获得最佳强度,石粉的掺量为15%,粉煤灰为15%,赤泥为5%,矿渣为20%。同时4种掺合料均可以提高浆体的流动性。

(3)石粉作掺合料的新拌浆体的密实度与净浆强度存在相关性,初步判断其主要起物理填充作用,最佳掺量为15%;粉煤灰、赤泥、矿渣既起物理填充效应,又起化学效应,而对强度贡献起主要作用的是其化学效应。

参 考 文 献

- [1] 唐明述. 水泥混凝土与可持续发展. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 164-172
Tang Mingshu. Cement, concrete and sustainable development. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 164-172 (in Chinese)
- [2] 龙广成, 谢友均, 王新友. 矿物掺合料对新拌水泥浆体密实性能的影响. 建筑材料学报, 2002, 5(1): 21-25
Long Guangcheng, Xie Youjun, Wang Xinyou. Study on the effects of mineral admixtures on denseness of fresh cement paste. Journal of Building Materials, 2002, 5(1): 21-25 (in Chinese)

- [3] De Larrard F. Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach. London: E & FN Spon, 1999. 51-56
- [4] 刘冰峰, 尹健. 矿渣-硅灰复合粉体水泥胶砂性能研究. 株洲师范高等专科学校学报, 2006, 11(5): 5-9
Liu Bingfeng, Yi Jian. Properties of mortar of silica fume and slag composite powder. Journal of Zhuzhou Teachers College, 2006, 11(5): 5-9 (in Chinese)
- [5] 李辉, 王振兴, 宋强, 等. 矿物掺合料在水泥颗粒中的填充作用研究. 混凝土, 2009, (8): 53-55
Li Hui, Wang Zhenxing, Song Qiang, et al. Packing effect of mineral admixture in cement system. Concrete, 2009, (8): 53-55 (in Chinese)
- [6] 王建华, 肖佳, 陈雷, 等. 粉煤灰对水泥水化与强度的影响. 粉煤灰综合利用, 2009, (5): 34-36
Wang Jianhua, Xiao Jia, Chen Lei, et al. Influence on cement hydration and strength of fly ash. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2009, (5): 34-36 (in Chinese)
- [7] 杨华山, 方坤河, 涂胜金, 等. 石灰石粉在水泥基材料中的作用及其机理. 混凝土, 2006, (6): 32-35
Yang Huashan, Fang Kunhe, Tu Shengjin, et al. The effect and its mechanism of calcium carbonate on the cement based materials. Concrete, 2006, (6): 32-35 (in Chinese)
- [8] 刘数华, 阎培渝. 石灰石粉在复合胶凝材料中的水化性能. 硅酸盐学报, 2008, 36(10): 1401-1405
Liu Shuhua, Yan Peiyu. Hydration properties of limestone powder in complex binding material. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(10): 1401-1405 (in Chinese)
- [9] 颜祖兴. 水泥赤泥混凝土开发应用研究. 混凝土, 2000, (10): 18-20
Yan Zuxing. The application and research of cement-red mud concrete. Concrete, 2000, (10): 18-20 (in Chinese)
- [10] 丁吉臣, 郝占龙, 郝家欣. 矿渣粉对混凝土和易性及强度影响的研究. 福建建筑, 2009, (12): 16-17
Ding Jichen, Hao Zhanlong, Hao Jiaxin. Analysis of influence of slag on the workability and strength of concrete. Fujian Architecture & Construction, 2009, (12): 16-17 (in Chinese)