

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.05.014

钢渣尾泥制备超高性能混凝土

于洋^{1,2},倪文^{1,2},牟欣丽^{1,2},陈志远^{1,2}

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院,北京 100083;

2. 工业典型污染物资源化处理北京重点实验室(北京科技大学),北京 100083)

摘要:采用机械活化与多固废协同反应技术,利用钢渣尾泥的胶凝性质与细集料特性,协同其他工业固废制备超高性能混凝土(简称UHPC),实现钢渣尾泥的高掺量、高附加值利用。探讨了钢渣尾泥掺量、矿渣与石膏质量比、单方用水量、养护温度等对超高性能混凝土强度性能的影响。结果表明,在钢渣尾泥掺量60%、矿渣和脱硫石膏的质量比4、单方用水量210 kg、养护温度50℃、钢纤维体积掺量5%时,UHPC试块28 d抗压强度可达140 MPa以上,抗折强度可达35 MPa以上。借助X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、热重-差热分析(TG-DSC)测试方法,研究了钢渣尾泥-矿渣-脱硫石膏体系的水化硬化特性,随着反应的不断进行,水化产物钙矾石和C-S-H凝胶强度物质的生成数量不断增长。

关键词:钢渣尾泥;UHPC;正交试验;钙矾石;C-S-H凝胶

中图分类号:X757

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)05-0092-08

Preparation of Ultra-High Performance Concrete with Steel Slag Mud

YU Yang^{1,2}, NI Wen^{1,2}, MU Xin-li^{1,2}, CHEN Zhi-yuan^{1,2}

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants (University of Science and Technology Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The technology of mechanical activation and multi-solid waste synergistic reaction is adopted to make use of the cementing properties and fine aggregate properties of steel slag mud and cooperate with other industrial solid waste to prepare ultra-high performance concrete (UHPC), so as to realize the utilization of high dosage and high added value of steel slag mud. Effects of steel slag tailing mud content, mass ratio of slag to gypsum, water consumption, and curing temperature on compressive and flexural strength of ultra-high performance concrete were studied. The results show that the 28 d compressive strength of UHPC test block is 140 MPa above, and the flexural strength is 35 MPa under the conditions including steel slag mud content of 60%, mass ratio of blast furnace slag to desulfurization gypsum of 4, water consumption per cubic meter of 210 kg, curing temperature of 50℃, and the volume content of steel fiber of 5%. By means of X-ray diffraction (XRD), Fourier - infrared spectroscopy (FT-IR) and TG-DSC testing methods, the hydration hardening characteristics of steel slag mud - blast furnace slag - desulfurization gypsum system have been studied. With the continuous development of the reaction, the amount of hydration products ettringite and C-S-H gel strength substance is increasing.

Key words: steel slag mud; ultra-high performance concrete; orthogonal test; ettringite; C-S-H gel

收稿日期:2022-12-25

基金项目:河北省科技重大专项项目(21283801Z)

作者简介:于洋(1997-),男,硕士研究生;通信作者:倪文(1961-),男,博士,教授,博士生导师

钢渣尾泥是钢渣经过破碎,湿式粉磨,再经过湿式磁选金属铁而产生的尾泥,钢渣尾泥产量约占再选钢渣量的90%左右^[1],对钢渣尾泥进行有效资源化利用能够推动钢渣再选产业的发展,相较于钢渣,钢渣尾泥在建材中的应用主要存在以下难点^[2-5]:

1) 湿磨湿选金属铁过程中,钢渣尾泥中易水化的物相大部分都已发生水化反应,钢渣尾泥活性降低;

2) 钢渣尾泥长期存放过程中,部分较难水化的物相与残余水分发生水化反应,活性进一步降低;

3) 钢渣尾泥水化产物形成较大团聚体,但水化产物单体粒径极细,单体间接触薄弱,且团聚体内有大量微米孔和纳米孔,其不具备较高强度,无法直接作为骨料应用。

虽然在活性上有部分损失,但钢渣尾泥中仍含有大量未水化的钙、镁、铁硅酸盐和铝硅酸盐类物相^[6],可通过机械活化等方式将此类物相的活性充分激发出来,且钢渣中常见的游离氧化钙和游离氧化镁等不安定成分,已经在湿磨湿选金属铁的过程中部分发生水化反应,不安定因素的消除可以在一定程度上解除钢渣尾泥在胶凝材料体系中的用量限制^[7-9]。

超高性能混凝土(UHPC)是一类具有高强度、高韧性、高耐久性、高抗爆性等优异性能的新型建材^[10]。一般来说,超高性能混凝土由高标号水泥、优等细集料、硅灰、高性能减水剂,增强纤维等材料制备^[11],由于对原料性能要求较高,且水泥用量巨大(单方用量是普通混凝土的3倍多),产生的高成本限制了UHPC的广泛应用,随着相关技术的发展,将工业固废应用于UHPC制备,保证其优异性能的同时,降低成本,促进了UHPC的应用与发展^[12-13]。

胡文等^[14]的初步研究表明,在脱硫石膏的协同作用下,钢渣尾泥具有与钢渣粉相近的对矿渣粉的激发能力。施惠生等^[15]提出用不同比例的老化钢渣砂代替天然人工砂可以在一定程度上改善混凝土的混合料性能、力学性能、和耐久性。LIU等^[16]研究了钢渣粉和钢渣骨料在超高性能混凝土中的应用。祖庆贺等^[17]将粒度为45~80 μm的钢渣微粉引入UHPC的胶凝材料体系,可以有效降低UHPC

的塑性黏度,提升UHPC的流动性。

本文采用钢渣尾泥作为主要原料,将钢渣尾泥中75 μm以上的颗粒作为细骨料,75 μm以下微粉协同水淬高炉矿渣和脱硫石膏作为胶凝材料,加入钢纤维与高性能减水剂,制备固废基超高性能混凝土,既实现对钢渣尾泥的高效资源化利用,也进一步降低UHPC成本,有利于UHPC的推广与应用。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用钢渣尾泥取自迁安市九江线材有限责任公司,矿渣取自迁安首嘉建材有限公司,石膏取自迁安电厂,表1为以上原料的化学成分。纤维为平直形镀铜微丝钢纤维,直径0.22 mm左右,抗拉强度 $\geq 2\ 850$ MPa;高效减水剂为聚羧酸高效减水剂母液(含固量40%),由天津豹鸣有限公司提供。

钢渣尾泥:粉磨10 min后粒径 $+75\ \mu\text{m}$ 的钢渣尾泥细粒作为细骨料, $-75\ \mu\text{m}$ 的钢渣尾泥微粉作为胶凝材料。碱度 $W(\text{CaO})/W(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5) = 2.04$,满足胶凝材料的要求,但碱度不高,由表1和图1a可知,钢渣尾泥的主要化学成分为CaO、 Fe_2O_3 、 SiO_2 与MgO,主要矿物相为主要矿物相为钙铁氧体相($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, C_2F)、RO相(惰性矿物)、硅酸三钙(Ca_3SiO_5 , C_3S),硅酸二钙(Ca_2SiO_4 , C_2S)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

矿渣:初始比表面积为 $400\ \text{m}^2/\text{kg}$ 左右,以全钢段磨机粉磨40 min,比表面积达到 $550\ \text{m}^2/\text{kg}$ 左右,由表1可知,矿渣的主要化学成分为 SiO_2 、CaO、 Al_2O_3 ,该矿渣的活性率 $W(\text{Al}_2\text{O}_3)/W(\text{SiO}_2) = 0.51 > 0.25$,为高活性矿渣。质量系数 $W(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/W(\text{SiO}_2 + \text{Ti}_2\text{O} + \text{MgO}) = 2.27 > 1.60$,此为优等品矿渣,有较高的活性。由图1b可知,矿渣无明显特征结晶峰,表明矿渣以非晶相玻璃态为主,这也是矿渣潜在活性的来源。

脱硫石膏:原状石膏含水率在20%~30%左右,以不高于50℃的温度进行烘干,粉磨至比表面积 $400\ \text{m}^2/\text{kg}$ 左右。由表1和图1c可知,脱硫石膏的主要成分为CaO和 SO_3 ,主要矿物相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

表1 原材料的化学成分(质量分数)

原料名称	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂
钢渣尾泥	34.29	14.10	2.50	0.87	9.90	31.24	2.68	4.39	0.80
矿渣	41.28	28.03	14.24	1.82	11.74	0.38	0.01	0.24	1.33
脱硫石膏	43.96	3.72	1.29	41.86	1.55	2.00	0.04	0.02	0.13

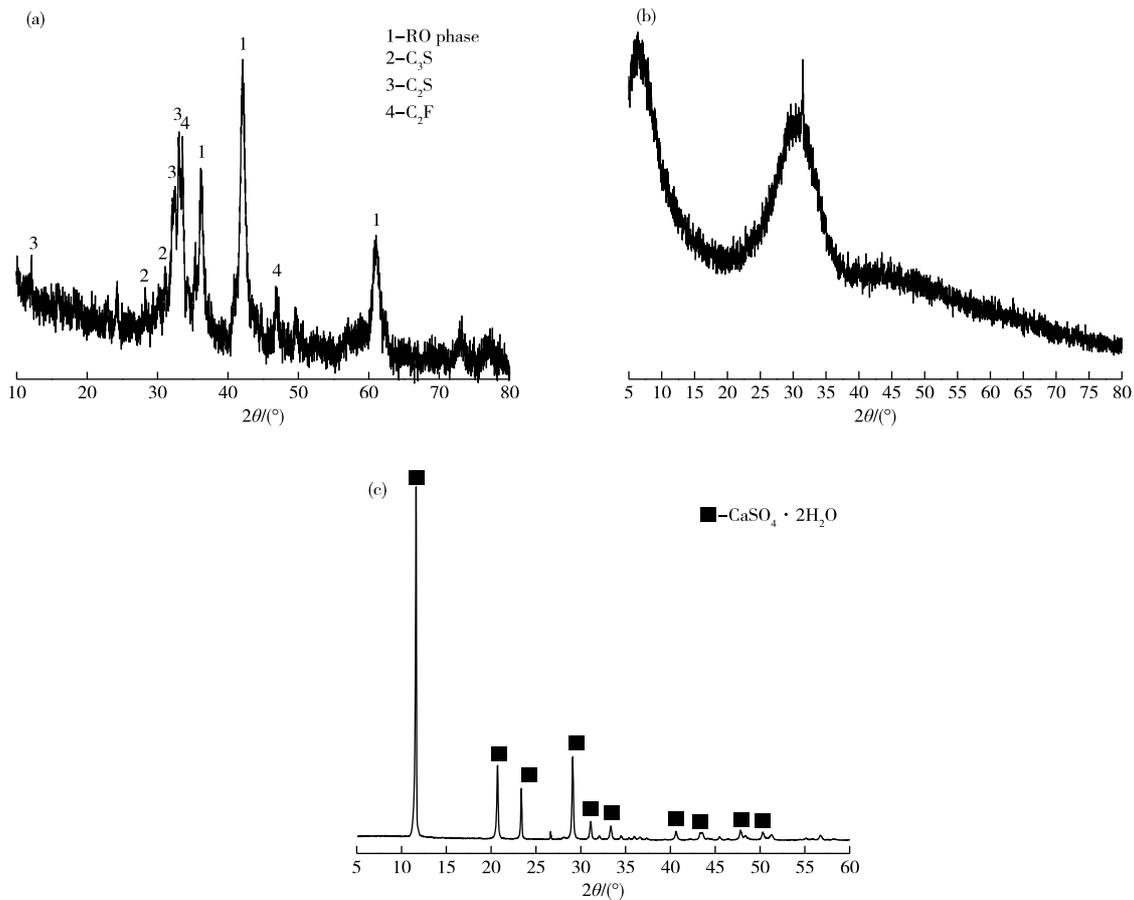


图 1 钢渣尾泥(a)、矿渣(b)和脱硫石膏(c)的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of steel slag mud (a), blast furnace slag (b) and desulfurized gypsum (c)

1.2 试验方法

1.2.1 钢渣尾泥粉磨试验

采用 SM Φ 500 mm \times 500 mm 试验小磨,磨矿介质为 Φ 25 mm \times 35 mm 圆柱形钢段,填充质量为 110 kg,在钢渣尾泥易磨性试验中,取 5 kg 钢渣尾泥,加入试验小磨,粉磨不同时间后,更换卸料口,试验小磨工作 2 min 将原料卸出。

1.2.2 正交试验

以粉磨 10 min 后的钢渣尾泥作为原料,选取钢渣尾泥掺量(A)、矿渣与石膏质量比(B)、单方用水量(C)为正交试验的 3 个因素,每个因素确定 3 个水平,采用三因素三水平进行正交试验设计,试验因素及对应水平见表 2。

表 2 正交试验因素水平

Table 2 Orthogonal test factor level

水平	因素		
	A-钢渣尾泥/ %	B-矿渣与 脱硫石膏质量比	C-单方用水量/ ($kg \cdot m^{-3}$)
1	55	4	210
2	60	6	225
3	65	8	240

1.2.3 UHPC 养护温度试验

由正交试验选出最优配比,加入钢纤维,制备 UHPC 试块,分别以 20、50、90 $^\circ C$ 三种温度条件养护,探究温度对该体系下 UHPC 试块强度的促进效果。UHPC 养护温度试验配比为(kg/m^3):脱硫石膏 190、矿渣 760、钢渣尾泥 1 425、钢纤维 156、减水剂 14、用水量 210。

1.2.4 UHPC 胶砂试验

正交试验按表 2 进行配比设计并称取原料,此处所用钢渣尾泥为试验小磨粉磨 10 min 后的同时含有细骨料和微粉的钢渣尾泥,外加剂掺量为 $14 kg/m^3$,将所有原料混合后倒入水泥胶砂搅拌机搅拌,搅拌均匀后浇入 40 mm \times 40 mm \times 160 mm 的模具中,振动成型后放入标准养护箱覆膜养护,24 h 后拆模。

UHPC 试块按照正交试验最优配比(kg/m^3):钢渣尾泥 1 425、脱硫石膏 190、矿渣 760、减水剂 14、钢纤维 156、用水量 210,称取原料,此处所用钢渣尾泥为试验小磨粉磨 10 min 后的同时含有细骨料和微

粉的钢渣尾泥,外加剂掺量为 14 kg/m^3 ,钢纤维掺量为 156 kg/m^3 ,将所有原料混合后倒入水泥胶砂搅拌机搅拌,搅拌均匀后浇入 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 的模具中,振动成型后放入标准养护箱覆膜养护,24 h后拆模,再分别放入 $20、50、90\text{ }^\circ\text{C}$ 温度养护箱进行养护,样品编号为J1。

净浆试块在正交试验最优配比的基础上,以钢渣尾泥粉磨 10 min 后粒径小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的钢渣尾泥微粉作为胶凝材料制备,按照配比(钢渣尾泥微粉 202.5 g 、石膏 49.5 g 、矿渣 198 g 、减水剂 3.6 g 、水 54 g)称取原料,搅拌均匀后浇入 $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的模具中,振动成型后放入标准养护箱覆膜养护,24 h后拆模,再将净浆试块置于温度为 $(50\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度为 $(95\pm 2)\%$ 高温加速养护箱中养护。

胶砂试块养护至 3 d 、 7 d 、 56 d 龄期,UHPC试块和净浆试块养护至 3 d 、 7 d 、 28 d 龄期,分别进行抗压强度测试和微观分析,胶砂试块具体操作方法参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)。用于微观分析的净浆样品养护至龄期后进行破碎处理,破碎至 2 mm 左右小块后放入真空管,加入无水乙醇浸泡终止水化,每24小时换一次无水乙醇,三次后可将样品烘干后粉磨制样,进行XRD、TG-DSC、IR分析。

1.3 分析和检测

采用TYE-300型压力试验机对胶砂试块进行强度测试,压力机最大量程为 300 kN 。原材料的化学成分采用X射线荧光分析仪(XRF)分析。原材

料的物相组成和净浆试块水化产物采用X射线衍射仪对样品进行X衍射分析(XRD),发射管电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA ,扫描范围为 $3^\circ\sim 70^\circ$ 。采用NETZSCH STA 449 F3同步热分析仪进行水化产物的定性和定量分析,在氮气条件下进行升温,测试范围 $25\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 。利用NEXU-670型傅里叶红外光谱仪(IR)进行水化产物的分子结构和官能团等分析,分辨率为 4 cm^{-1} ,分析范围 $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与谈论

2.1 钢渣尾泥粉磨试验

钢渣经过湿式磨矿以及湿式磁选过程后,获得粒径较细钢渣尾泥,在此过程中钢渣含有的部分活性物质遇水发生水化反应相互粘结团聚,在钢渣尾泥中形成水化产物团聚体,但该部分水化产物团聚既无法作为骨料使用也包裹了一定的活性物质。因此,通过粉磨打开团聚体,既消除团聚体强度缺陷,也释放出未水化物质,增强钢渣尾泥活性。

钢渣尾泥分别粉磨 $5、10$ 与 15 min ,粒径分布情况如表3所示。由粉磨结果可以看出,粉磨 5 min 时,钢渣尾泥中的微细粉团聚只有部分打开,此时钢渣尾泥仍存在较多的团聚体,活性不高,也无法作为骨料提供强度;粉磨 10 min 时,钢渣尾泥中的微细粉团聚大部分已被打开,此时的钢渣尾泥中的微细粒也有较好的强度和耐磨性;当粉磨时间增加到 15 min 时,钢渣尾泥的粒径分布没有发生较大变化,从节能方面考虑,选取粉磨 10 min 的钢渣尾泥作为试验原料。

表3 钢渣尾泥粒径分布
Table 3 Particle size distribution of steel slag mud

粉磨时间/min	+0.6 mm	-0.6+0.3 mm	-0.3+0.15 mm	-0.15+0.075 mm	-0.075 mm	总计
0	4.02	33.29	35.86	16.55	10.28	100.0
5	0.47	14.78	34.03	22.27	28.46	100.0
10	0.18	4.18	15.40	27.05	53.19	100.0
15	0.20	3.71	11.98	26.17	57.94	100.0

2.2 正交试验结果分析

将搅拌均匀后的胶砂浇入 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 模具中成型,在标准养护条件下养护,养护试块至 $3、7、56\text{ d}$ 时分别进行抗压抗折强度检测,并将其作为考核指标,试验结果见表4,极差分析结果如表5所示。

由表5可知:养护 3 d 时,单方用水量(C)对抗压强度的影响最大,矿渣与脱硫石膏质量比(B)对

抗折强度影响最大,钢渣尾泥掺量(A)对抗压抗折强度影响都是最小的;试块抗压强度与单方用水量成负相关,试块抗折强度与矿渣与脱硫石膏质量比成正相关。

养护 7 d 时,钢渣尾泥掺量(A)对抗压强度影响最大,且此时试块抗压强度与钢渣尾泥掺量成负相关,矿渣与脱硫石膏的质量比(B)依旧对于抗折强度影响最大,但不同水平之间的强度差距逐渐减小。

表4 正交试验结果

Table 4 Results of orthogonal test

编号	因素水平			抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
	A/%	B	C/(kg·m ⁻³)	3 d	7 d	56 d	3 d	7 d	56 d
1	55	4	210	4.21	23.68	98.41	1.82	6.10	16.61
2	55	6	225	4.16	24.95	93.95	2.40	5.80	9.09
3	55	8	240	3.16	20.72	88.15	1.73	4.77	12.03
4	60	4	240	2.25	14.61	112.78	1.30	5.48	18.17
5	60	6	210	3.16	16.35	94.62	1.32	4.73	6.52
6	60	8	225	4.92	16.69	89.67	2.62	11.46	10.61
7	65	4	225	2.84	12.33	94.87	1.37	5.56	10.59
8	65	6	240	4.70	11.17	83.45	2.00	6.68	11.48
9	65	8	210	3.87	8.56	77.57	1.92	9.64	14.24

表5 正交试验极差分析

Table 5 Range analysis of orthogonal test

龄期/d	因素	指标1(抗压强度)				指标2(抗折强度)			
		K ₁	K ₂	K ₃	R	K ₁	K ₂	K ₃	R
3	A	3.84	3.44	3.80	0.40	1.98	1.74	1.76	0.24
	B	3.10	4.00	3.98	0.90	1.49	5.74	8.62	7.13
	C	4.61	3.43	3.06	1.55	2.14	1.87	1.47	0.67
7	A	23.12	15.88	10.69	12.43	5.56	7.22	7.29	1.74
	B	16.87	17.49	15.32	2.17	5.71	4.30	8.62	4.32
	C	17.18	16.04	16.46	1.14	8.08	6.97	5.02	3.06
56	A	93.51	99.02	85.30	13.73	12.58	11.76	12.10	0.81
	B	102.02	90.67	85.13	16.89	15.12	9.03	12.29	6.10
	C	90.51	94.77	92.55	4.25	12.90	13.83	9.71	4.12

养护 56 d 时,矿渣与脱硫石膏的质量比(B)对抗压与抗折强度的影响都是最大,且试块抗压强度与矿渣与脱硫石膏比例呈现负相关,在抗压强度上以 B₁时最优。钢渣尾泥掺量(A)对抗压强度的影响次之,A₂水平下试块抗压强度较好;单方用水量(C)对抗折强度的影响次之,C₁与 C₂水平不分伯仲。

综上所述,鉴于 UHPC 主要应用市场在于预制件结构,以最终龄期作为主要参考,以成型时间作为辅助参考:单方用水量选取 210 kg/m³,可提高早

强,加速成型;钢渣掺量选取 60%;矿渣与石膏的质量比选取 4。综上可得,正交试验得到的优化配比为:钢渣掺量 60%、矿渣与脱硫石膏的质量比 4、单方用水量 210 kg/m³。

2.3 养护温度试验结果分析

选取正交试验优化配比进行养护温度对 UHPC 试块强度影响试验,养护温度分别选取 20、50 和 90 °C 三种水平进行试验,试验结果如图 2 所示。

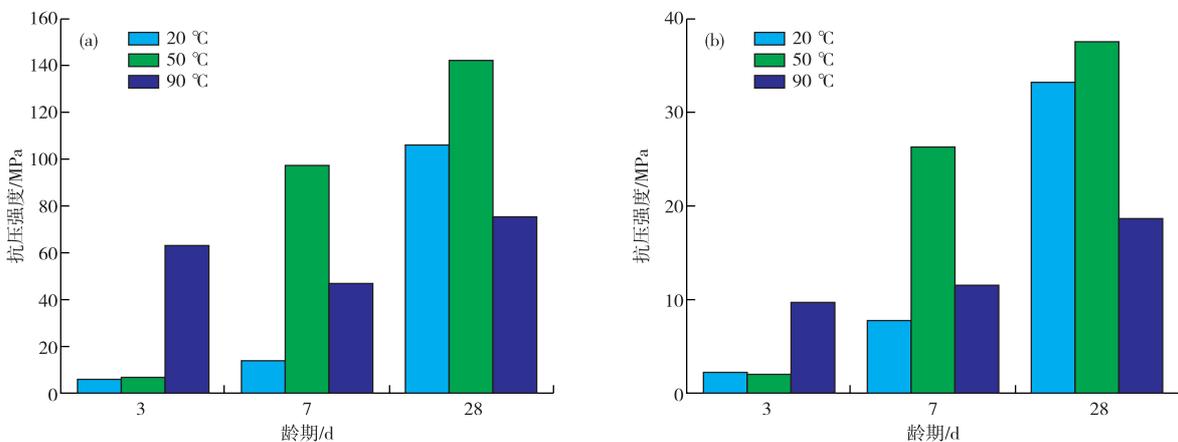


图2 养护温度对 UHPC 试块抗压强度(a)和抗折强度(b)影响

Fig. 2 Effects of curing temperature on compressive strength (a) and flexural strength (b) of UHPC

由图2进行各龄期横向对比:20℃养护时,UHPC试块的早期强度较低,但7d后试块强度稳定持续增长,且28d比7d抗压强度增长了672%,说明在20℃时,该体系中的水化反应主要在中后期进行,试块强度的主要增长龄期在7~28d;50℃养护时,UHPC试块3d强度未发生较大变化,但试块强度的主要增长龄期发生前移,为3~7d,且7d比3d抗压强度增长了1317%,说明随着温度的提高,整个体系水化反应速度大大加快,主要水化时间提前。90℃养护时,UHPC试块的3d强度可以达到较高的水平,整个体系水化反应速度进一步加快,随着反应进行,钢渣尾泥中的C₂S与C₃S水化生成较多的氢氧化钙无法被迅速消纳而达到饱和状态,导致钢渣尾泥中的游离氧化钙水化为氢氧化钙发生膨胀,使得UHPC结构被破坏,试块表面出现细微裂缝并出现小范围扩张,结构弱点增多,试块的抗压强度发生下降,随着反应的不进行,过饱和的氢氧化钙被不断消耗并生成强度物质,试块裂缝部分愈合,试块强度升高,但由于内部缺陷,试块强度无法达到较高程度。

纵向对比三种不同温度的养护条件下UHPC各龄期强度,可以看出,高温能够大大加速体系中反应物的水化反应的速度,对于该配比UHPC的前中强度增长有很大的促进效果。但高温养护会对后期的抗折强度出现一定的负面影响,28d时,计算50℃组折压比为0.26,20℃组折压比为0.31,说明20℃养护条件下,UHPC试块的抗折强度具有较大潜力。而90℃组过高温度虽然会加速反应进程,但是会由于对反应加速过快造成体系反应失衡,体系稳定的结构被破坏。

综上所述,由于体系中掺有大量的钢渣尾泥,其水化慢的特点导致UHPC试块前期强度较低,50℃的养护条件能够有效加速水化进程,提高试块的中期强度,节省养护时间。90℃则会引发试块安定性问题,无法作为适宜的养护温度来加速体系的水化。

2.4 水化产物分析

图3为50℃养护条件下J1样品不同水化龄期的XRD谱。从图3可以看出,该配比的净浆体系中,主要参与反应的矿相有二水石膏、C₂S、C₃S,主要生成物为钙矾石。

在3~7d时,衍射峰减弱的主要有石膏和C₃S,随之出现小幅度增长的是钙矾石,结合UHPC试块的强度变化,可以推断出这段时间内C₃S水化生成

C—S—H凝胶和Ca(OH)₂,Ca(OH)₂促使矿渣中的硅氧四面体与铝氧四面体解聚,并在复盐效应的作用下,与过量的SO₄²⁻生成钙矾石,此时钙矾石生成量较少,然而7d时混凝土强度已达到较高的值,说明早期强度的提高主要依靠C—S—H凝胶提供。

在7~28d时,衍射峰减弱的主要有石膏和C₂S,而钙矾石的衍射峰强度却明显增长,此时钙矾石产生较多,说明钢渣尾泥中存在较多的是C₂S,C₂S水化能够产生较多的C—S—H凝胶和Ca(OH)₂,矿渣中的硅氧四面体与铝氧四面体加速解聚,钙矾石生成增多,同时伴随着C—S—H凝胶持续生成,保证了后期强度的不断增长。

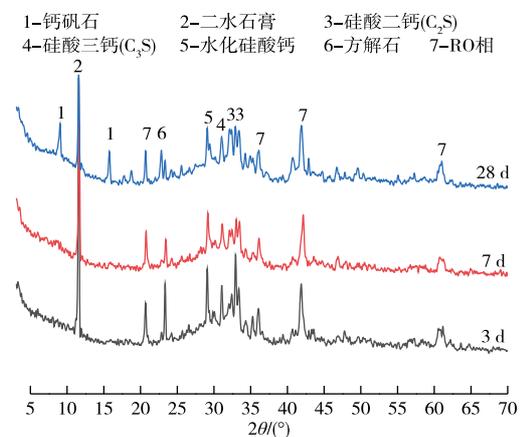


图3 J1样品不同龄期的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of sample J1 at different ages

2.5 热重分析

图4为50℃养护条件下J1样品的TG-DSC曲线,数据来自于养护3d和28d试样,从图4可以看出,3d与28d的最高吸热峰分别出现在133.7℃和113.7℃,两者出现最高峰的温度都要低于200℃,结合对该体系的研究经验与分析结果,在此温度下,失水的物相主要有钙矾石、C—S—H凝胶和二水石膏。

进一步分析对比:3d时,先在113.7℃出现较小的吸热峰,在133.7℃达到最高吸热峰;而28d时,反而是先在113.7℃达到最高吸热峰,在133.7℃出现较小的吸热峰,说明不同龄期时,J1净浆试块中两个温度所对应的组分含量有较大差异,结合XRD分析结果,3d时反应进行的程度低,此时主要原料只有小部分参与反应,28d生成了较多的钙矾石和C—S—H凝胶,反应掉大多数的石膏,因而可以推

断出,113.7 °C下体系中脱水的主要组分为钙矾石和C—S—H凝胶,在133.7 °C脱水的主要组分为石膏。

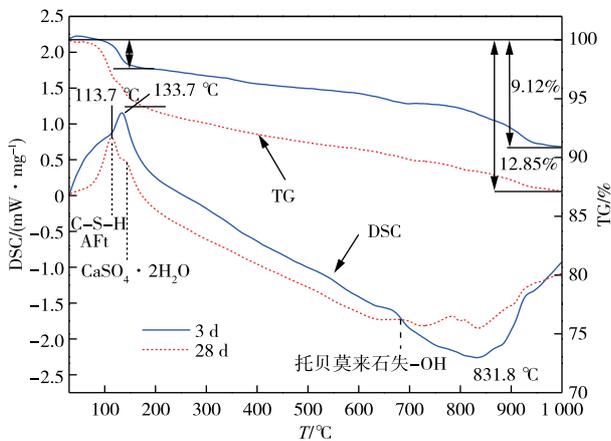


图4 J1样品不同龄期的TG-DSC曲线
Fig. 4 TG-DSC curves of J1 sample at different ages

结合质量变化,对比两个龄期的试样,在最高峰出现时的温度下,28 d试样失重量要远远大于3 d试样的失重量,这说明,随着养护时间的增加,体系中水化反应不断进行着,体系中的钙矾石、C—S—H凝胶等水化产物的含量增加,因而,在同等温度下,失重量也会大大增加。

两条曲线在700 °C左右再次出现微小的吸热峰,且此时体系的质量依旧发生着变化,说明体系中有物质发生了反应,对照体系中的成分,从其热稳定性的角度出发分析,可知这是脱水托贝莫来石在高温情况下脱除羟基,形成脱羟基托贝莫来石。

2.6 红外光谱分析

图5为50 °C养护条件下J1样品的红外光谱,数据来自于养护3、7和28 d试样。由相关试验研究可知,512.97 cm⁻¹吸收峰是O—Si—O键的非对称伸缩振动谱带,这是由于矿渣中含有大量O—Si—O键的硅氧四面体[SiO₄],随着反应时间的增加,512.97 cm⁻¹的吸收峰逐渐减小,说明体系中O—Si—O参与了相关反应,数目减少。结合XRD分析结果可知,在钢渣尾泥水化提供的碱性环境下,[SiO₄]发生了解聚过程引起O—Si—O键断裂,[SiO₄]解聚生成[H₃SiO₄]⁻,并与体系中Ca²⁺结合生成C—S—H凝胶。

结合IR谱图分析与CLAYDEN等^[18]报道,950 cm⁻¹左右的微弱吸收峰归属于SiQ₂(Q代表硅氧四面体,2为每个硅氧四面体单元与其它Si原子

相连的桥氧数),这是链状C—S—H凝胶的特征峰,随着反应时间的增加,Si—O—Si的非对称伸缩振动带从948.81 cm⁻¹移动到968.09 cm⁻¹,说明C—S—H凝胶的聚合度提高。

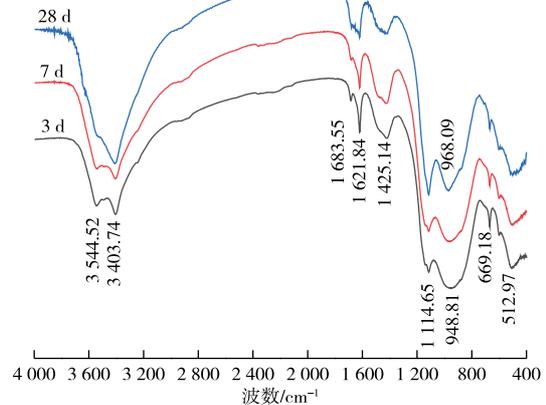


图5 J1样品不同龄期的IR光谱
Fig. 5 IR spectra of sample J1 at different ages

669.18 cm⁻¹为硅氧四面体和铝氧四面体连接处Si—O—Al键的对称伸缩振动谱带,1114.65 cm⁻¹为S—O的不对称伸缩振动谱带,随着龄期的增加,669.18 cm⁻¹处的特征峰不断消失,而1114.65 cm⁻¹处的特征吸收峰逐渐增加锐化,且在前期锐化不明显,28 d锐化较突出,说明Si—O—Al键断裂并参与反应生成钙矾石,钙矾石前期产生量较少,后期增大,与XRD分析结果一致。

3500 cm⁻¹附近的两个吸收峰,即3403.74和3544.25 cm⁻¹分别代表钙矾石和石膏中的—OH基团伸缩振动吸收峰,随着反应进行,3403.74 cm⁻¹处的峰值不断减小并消失,说明体系中的石膏不断被消耗,而3544.25 cm⁻¹处的峰值逐渐锐化,说明钙矾石也随着养护时间增加不断增多,符合之前的分析。

3 结论

1) 正交试验得出较优配比为:钢渣尾泥掺量60%、矿渣与脱硫石膏质量比4、用水量210 kg/m³。以该配比制备的钢纤维增强UHPC试块在3、7及28 d龄期的抗压强度分别为6.82、96.70、142.46 MPa,抗折强度分别为2.03、26.27、37.65 MPa,达到了UHPC的强度性能标准。

2) 通过高温养护可以显著加速该体系中水化反应,促进UHPC试块强度增长,但过高的温度会使UHPC中的稳定体系被破坏,若想通过高温养护加

速UHPC的强度增长,应控制养护温度在50℃左右为宜。

3)在该反应体系中,3d时出现极少量的钙矾石和C—S—H凝胶,试块强度不高;7d时钙矾石少量增长,但C—S—H凝胶增量较多,试块的强度能够达到较高水平;28d时体系中钙矾石及C—S—H凝胶增多,试块的强度水平进一步提升。这是因为钢渣尾泥中含有较多的C₂S,水化反应速度较慢,前期无法为体系提供充足的碱性环境,矿渣在初期无法进行充分反应,但随着钢渣尾泥不断地水化,在石膏的激发下,以复盐效应为驱动力,整个体系的反应速度在7d以后迅速加快,钙矾石和凝胶持续生长,保证了较高的后期强度。

参考文献

- [1] 刘智伟,许倩,李志峰,等. 转炉钢渣球磨尾泥活化技术的实验研究[J]. 水泥技术, 2011(1):41-44.
LIU Z W, XU Q, LI Z F, et al. Experimental study on activation technology of steel slag mud produced in the ball milling of BOF slag [J]. Cement Technology, 2011(1):41-44.
- [2] 李云云,梁文特,倪文,等. 钢渣尾泥-矿渣-脱硫石膏三元体系水化硬化特性[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2): 536-544.
LI Y Y, LIANG W T, NI W, et al. Characteristics of hydration and hardening of steel slag mud-blast furnace slag-desulphurization gypsum system [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(2): 536-544.
- [3] JIANG Y, LING T C, SHI C J, et al. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete: a review[J]. Resources Conservation and Recycling, 2018, 136:187-197.
- [4] 张朝晖,廖杰龙,巨建涛,等. 钢渣处理工艺与国内外钢渣利用技术[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(7):1-4.
ZHANG Z H, LIAO J L, JU J T, et al. Treatment process and utilization technology of steel slag in China and abroad [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(7):1-4.
- [5] 韩方晖,张增起,阎培渝. 钢渣在强碱性条件下的早期水化性能[J]. 电子显微学报, 2014, 33(4):343-348.
HANG F H, ZHANG Z Q, YAN P Y. Early hydration properties of steel slag under high alkalinity [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2014, 33(4):343-348.
- [6] WANG Q, SHI M, ZHANG Z Q. Hydration properties of steel slag under autoclaved condition [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 120(2): 1241-1248.
- [7] WANG Q, YAN P Y, FENG J W. A discussion on improving hydration activity of steel slag by altering its mineral compositions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3):1070-1075.
- [8] 赵计辉,阎培渝. 钢渣的体积安定性问题及稳定化处理的国内研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(2): 477-484.
ZHAO J H, YAN P Y. Volume stability and stabilization treatment of steel slag in China [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(2): 477-484.
- [9] LI S K, CHENG S K, MO L W, et al. Effects of steel slag powder and expansive agent on the properties of ultra-high performance concrete (UHPC): based on a case study [J]. Materials, 2020, 13(3): 683. DOI: 10.3390/ma13030683.
- [10] 孙世国,鲁艳朋. 超高性能混凝土国内外研究进展 [J]. 科学技术与工程, 2018, 18(20):184-199.
SUN S G, LU Y P. Research progress of ultra high performance concrete at home and abroad [J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(20):184-199.
- [11] 王晖. 超高性能混凝土(UHPC)研究综述 [J]. 混凝土与水泥制品, 2022(4):25-28.
WANG H. Review of research on ultra-high performance concrete [J]. China Concrete and Cement Products, 2022(4):25-28.
- [12] ALSALMAN A, DANG C N, MARTÍ-VARGAS J R, et al. Mixture-proportioning of economical UHPC mixtures [J]. Journal of Building Engineering, 2020, 27:100970. DOI:10.1016/j.job. 2019. 100970.
- [13] SHARMA R, JANG J G, BANSAL P P. A comprehensive review on effects of mineral admixtures and fibers on engineering properties of ultra-high-performance concrete [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 45: 103314. DOI:10.1016/j.job. 2021. 103314.
- [14] 胡文,倪文,张静文. 高掺量钢渣无熟料体系制备全尾砂胶结充填料. 金属矿山, 2012, 41(10):165-168.
HU W, NI W, ZHANG J W. Preparation of whole-tailings paste backfilling material with high steel slag content and none clinker aggregate [J]. Metal Mine, 2012, 41(10):165-168.
- [15] 施惠生,张德东,吴凯. 钢渣作集料在混凝土中应用的研究进展 [J]. 粉煤灰综合利用, 2016(1):53-56.
SHI H S, ZHANG D D, WU K. Research development on the utilization of steel slag as aggregate in concrete [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2016(1):53-56.

化—膜分离组合工艺处理砷化镓生产废水的工程应用[J]. 化工环保, 2020, 40(4): 455-459.

ZHANG Y M, YANG H J, HUANG W F, et al. Engineering application of catalytic ozonation - aerobic biochemistry - membrane separation combined process to treat gallium arsenide production wastewater [J]. Chemical Environmental Protection, 2020, 40 (4): 455-459.

[21] 张洪, 王晓福. 高盐高砷酸性废水的处理研究[J]. 云南

化工, 2015, 42(2): 27-28.

ZHANG H, WANG X F. The treatment study on highly saline and highly arsenic wastewater [J]. Yunnan Chemical, 2015, 42(2): 27-28.

[22] LUCAS M S, BELTRÁN-HEREDIA J, SANCHEZ-MARTIN J, et al. Treatment of high strength olive mill wastewater by Fenton's reagent and aerobic biological process [J]. Journal of Environmental Science and Health, 2013, 48(8): 954-962.

(上接第 99 页)

[16] LIU J, GUO R H. Applications of steel slag powder and steel slag aggregate in ultra-high performance concrete [J]. Advances in Civil Engineering, 2018; 1426037. DOI:10.1155/2018/1426037.

[17] 祖庆贺, 臧军, 沈晓冬. 粗粒度区间钢渣微粉在 UHPC 中的应用研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2019(8): 1-4.

ZU Q H, ZANG J, SHEN X D. Study on the

application of steel slag powder with coarse size interval in UHPC [J]. China Concrete and Cement Products, 2019(8): 1-4.

[18] CLAYDEN N J, ESPOSITO S, ARONNE A, et al. Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 258(1/2/3): 11-19.