

矿渣(BFS):采用重庆钢铁公司水淬高炉炼铁矿渣,化学成分见表1。

碱性组分(NJ):碱金属元素化合物,白色工业品。

增强剂(NZ):白色无机盐。

复合矿物掺料:二至三种矿物粉末混合

而成。

表1 水淬高炉炼铁矿渣的化学成分(中性)(%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	其它
33.01	62	38.21	2.14	6.44	3.02	1.46	2.10

1.2 试验方法

水泥胶砂强度检验:根据 GB2419-81《水泥胶砂流动度测定方法》,测出砂浆跳桌试验扩散度为 140 ± 5 mm 时的用水量为该新型碱矿渣水泥胶砂试验的适宜水量。再根据 GB177-85《水泥胶砂强度检验方法》确定其水泥标号。

标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验:根据 GB1346-89 方法检验。

化学侵蚀试验:一组新型碱矿渣水泥胶砂试件与另一组重庆水泥厂 525# 普通硅酸盐水泥胶砂试件作对比。这些试件在 28 天龄期后分别浸泡在 pH=2 的盐酸和醋酸以及 2% 的 MgSO₄ 和自配海水等溶液中三个月,其中侵蚀液每周换一次或校正一次。

微观试验:新型碱矿渣水泥净浆试块在达到相应龄期时,破碎成小块并浸泡在无水酒精里。数天后取出在 60℃ 下烘 24 小时,然后在干燥器里冷却备用。一些小块用作扫描电镜试验,另一些小块破碎研磨成粉末用作 X 射线衍射和差热分析试验。

2 试验结果及分析

表2 新型碱矿渣水泥的一组最佳配比

编 号	矿渣 (BFS)	碱性组分 (NJ)	增强剂 (NZ)	复合矿物掺料			
				A	B	C	D
1	84.5	4.9	0	6.8	1.8	3.0	
2	83.5	4.9	0	6.8	1.8		4.0
3	87.0	4.9	0.5	6.8	1.8		
4	86.6	4.9	0.9	6.8	1.8		

2.1 新型碱矿渣水泥的配比及物理力学性能

我们根据碱矿渣水泥水硬化机理,进行了几百个配比的试验研究,确定了新型碱矿渣水泥的有效碱组分、增强剂、复合矿物掺料种类以及它们各自的最佳用量。表2列

出了新型碱矿渣水泥的一组最佳配比,其相应的物理力学性能示于表3。

表3 新型碱矿渣水泥的物理性能和力学性能

编 号	标准稠度 用水量 (%)	凝 结 时 间 (分)	安 定 性	抗折强度 (MPa)			抗压强度 (MPa)			标 号 按GB175-92
				3天	7天	28天	3天	7天	28天	
1	25.8	$\frac{1:56}{4:47}$	合格	5.1	7.3	7.8	26.9	35.6	49.0	425R
2	25.6	$\frac{1:42}{4:19}$	合格	7.1	8.9	9.5	26.4	34.1	48.1	425R
3	25.5	$\frac{1:07}{2:45}$	合格	6.1	7.1	8.9	28.6	35.3	54.3	525R
4	25.4	$\frac{0:55}{2:28}$	合格	6.2	9.1	9.7	29.4	38.0	57.6	525R

注:1.分子表示初凝时间、分母表示终凝时间。 2.标号参照 GB175-92 硅酸盐水泥指标确定。

从表 2 及表 3 可看出,当不掺加增强剂时,研制成了 425[#]新型碱矿渣水泥,其凝结时间、安定性都很好;当掺加增强剂时,能研制成 525[#]新型碱矿渣水泥,其凝结时间、安定性也正常,只是相对于不掺加增强剂而言,凝结时间有所缩短。

2.2 新型碱矿渣水泥的耐化学腐蚀性

表 4 是一组新型碱矿渣水泥 (NJK) 胶砂试件,一组重庆水泥厂 525[#]普通硅酸盐水泥 (OPC) 胶砂试件在 28 天龄期后分别浸泡在 pH=2 的盐酸以及 2% 的 MgSO₄ 和自配海水等溶液中三个月时测试的结果。

表 4 两组胶砂试件的抗化学侵蚀试验

试验龄期	28天龄期		三 个 月									
	对比试件		自来水		盐酸(pH=2)		醋酸(pH=2)		2%MgSO ₄		自配海水	
水泥品种	NJK	OPC	NJK	OPC	NJK	OPC	NJK	OPC	NJK	OPC	NJK	OPC
抗压强度 (MPa)	48.9	57.9	60.7	63.4	56.4	62.1	27.2	14.8	58.6	62.4	58.7	61.3
抗压强度 变化率%	—	—	24.1	19.5	15.3	7.3	44.4	74.4	19.8	7.8	20.0	5.4
抗折强度 (MPa)	9.3	9.1	10.4	9.7	8.5	9.0	6.3	4.2	11.2	10.5	10.7	10.7
抗折强度 变化率(%)	—	—	11.8	6.6	8.7	1.1	32.3	53.9	20.4	15.4	15.1	17.6
			(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)

从表 4 可看出,化学侵蚀液对 NJK 和 OPC 胶砂试件具有侵蚀破坏作用。然而无论是 NJK 胶砂试件还是 OPC 胶砂试件在 pH=2 的盐酸、2% 的 MgSO₄ 和自配海水溶液中,都表现出抗压强度增长,而且 NJK 水泥的增长幅度明显比 OPC 水泥大得多,说明 NJK 和 OPC 胶砂试件在 28 天龄期后浸泡在化学溶液中是一个水泥继续水化使强度增长和化学腐蚀破坏使强度降低相互制约的过程。不过在侵蚀三个月时,水泥继续水化使强度增长的幅度大于化学腐蚀破坏使强度降低的幅度,因而综合表现出抗压强度在这个时期内是增长。从增长幅度可看出,NJK 水泥具有比 OPC 水泥好得多的抗化学腐蚀性。在 pH=2 的醋酸(35%)溶液中,这两组试件都表现出强度的急剧降低,然而 NJK 水泥强度降低的幅度明显比 OPC 水泥低得多,说明 NJK 水泥具有比 OPC 水泥更好的耐醋酸腐蚀。关于这两种水泥胶砂试件在这些化学侵蚀液中更长时间内受到的侵蚀作用,还在进一步试验中。

2.3 新型碱矿渣水泥水化产物的研究

新型碱矿渣水泥水化 3 天和 28 天时的 X-衍射谱线见图 1。

从 X-射线分析图上可看出有丰富无定性 C-S-H 凝胶特征峰(3.04A, 2.82A, 2.72A, 2.27A)和水化硅铝酸钙钠类水化产物杆沸石的特征峰(2.86A, 2.67A, 4.50A);至于(3.89A, 10.0A, 5.9A)的出现可认为是有一定 Na⁺取代 Ca²⁺的水化硫铝酸钙(AFI)的特征峰。

新型碱矿渣水泥水化 3 天和 28 天时的差热分析谱线(吸热峰向上,放热峰向下)见图 2。

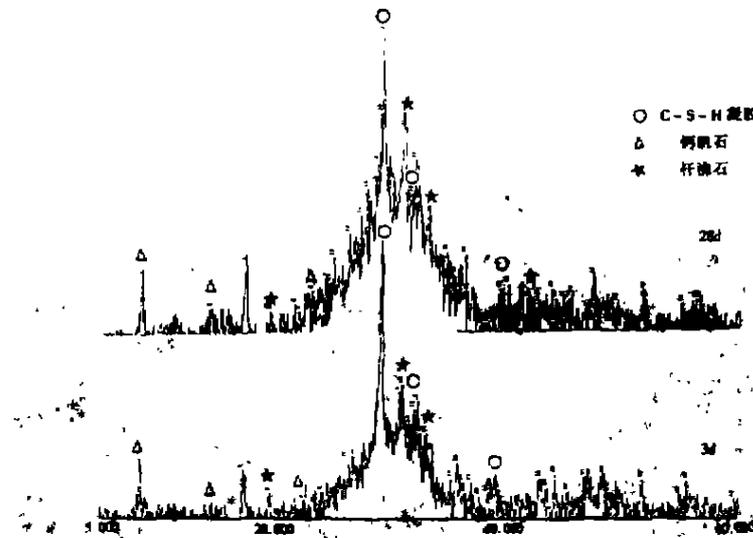


图 1 新型碱矿渣水泥水化 3 天和 28 天时的 X-衍射谱线

从谱线上可看出在 110°C, 150°C, 180°C, 230°C 等温度时有明显的吸热峰, 在 160°C, 280°C 等温度时有明显的放热峰。通过分析认为: 110°C 吸热峰是由于 C-S-H 凝胶、AFt 结合较牢固的结晶水及部分化学结合水的失去; 150°C 吸热峰则是由于杆沸石部分化学结合水的失去; 而 345°C, 360°C, 450°C 吸热峰则显示杆沸石完全失去化学结合水。160°C 的放热峰可能是由于杆沸石的晶格变形所致, 至于 280°C 的巨大放热峰则可能是因为 AFm 在高温下形成的缘故。

图 3a)、3b) 是新型碱矿渣水泥水化 3 天时的扫描电镜照片。

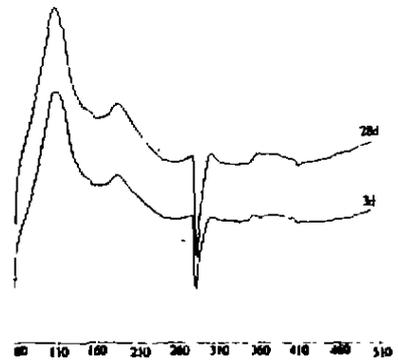


图 2 新型碱矿渣水泥水化 3 天和 28 天时的差热分析谱线

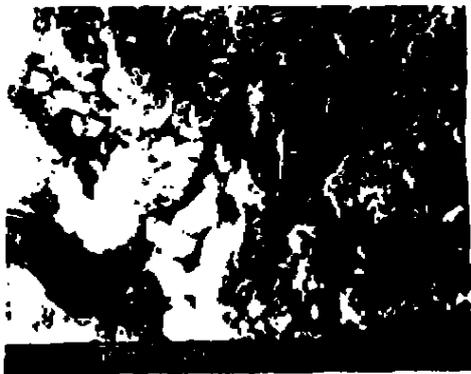


图 3 a) × 2400



图 3 b) × 1400

从照片中可以看出：新型碱矿渣水泥水化 3 天时，已形成了丰富的低碱度 C-S-H 凝胶和针状的 AFt、杆棒状的杆沸石结晶。AFt 和杆沸石晶体这时发育到一定程度，成零星或交叉状散布于 C-S-H 凝胶体中。图片 3b) 还进一步显示出一定量的 C-S-H 凝胶和 AFt、杆沸石等水化产物填充在有害的大孔中。

图 4a)、图 4b) 是新型碱矿渣水泥水化 28 天时的扫描电镜照片。

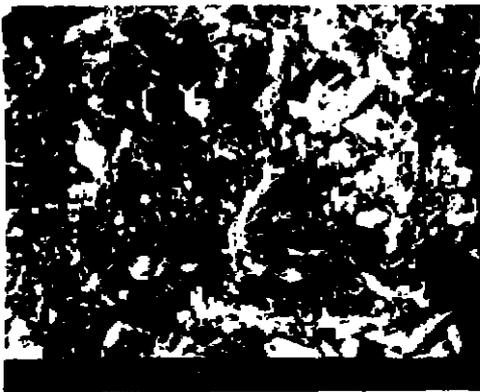


图 4 a) × 2 000

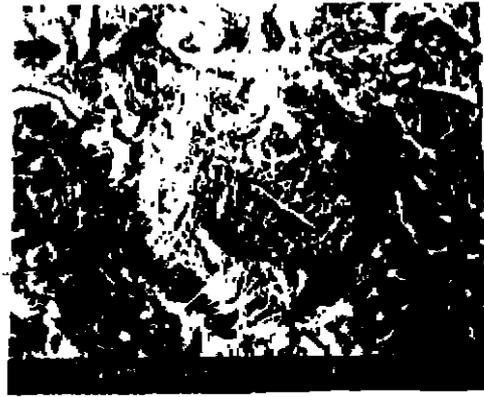


图 4 b) × 1 140

从照片中可以看出：新型碱矿渣水泥进一步水化，使水泥石变得更加密实，强度继续提高。针状 AFt 和杆棒状杆沸石结晶已发育相当成熟，彼此交叉搭接，淹没在丰富的低碱度 C-S-H 凝胶之中，形成了坚强的三维空间网络结构。图片 4b) 更清楚地显示出这三种主要水化产物之间的良好结合，犹如宏观体中的钢纤维和水泥之间的良好结合方式。正是这种极好的结合，赋予了新型碱矿渣水泥高的强度和优异的耐久性。更有意义的是，从图片 4b) 还可看出这三种主要水化产物的良好结合团聚体填充在有害的大孔中，使水泥硬化体有害的大孔减少、最可几孔径减小和孔隙率降低，从而提高了水泥硬化体的强度和耐久性。

3 新型碱矿渣水泥的经济技术指标

生产新型碱渣水泥只需简单的烘干与粉磨设备，只磨不烧（一磨工艺），因而其能耗要比生产同标号硅酸盐水泥（二磨一烧工艺）降低 50% 以上。同时由于工艺简单，则基建投资就要少得多，新型碱矿渣水泥的成本可进一步降低。与同标号硅酸盐类水泥相比，新型碱矿渣水泥的成本降低 30% 以上。下面以年产量为 5 万吨的小型水泥厂生产 525# 新型碱矿渣水泥为例进行成本分析：材料费为 95 元/吨 × 5 万吨 = 475 万元；人工费为 175 人 × 500 元/人·月 × 12 月 = 105 万元；电费为 25 元/吨 × 5 万吨 = 125 万元；水费为 2 元/吨 × 5 万吨 = 10 万元；运费为 10 元/吨 × 5 万吨 = 50 万元；包装费为 16 元/吨 × 5 万吨 = 80 万元；固定资产折旧为 200 万元 × 10% = 20 万元。

以上合计 865 万元，加上 8% 管理费， $865 \times 8\% = 69.2$ 万元，则总成本约为 934.2 万元，这样 525# 新型碱矿渣水泥每吨成本约为 186.84 元，若销售价为每吨 400 元（市场最低价），

则生产销售每吨 525[#] 新型碱矿渣水泥可获利税 213.16 元。同时利用“三废”制造的产品,按国家政策可享受免征增值税、所得税,则获利更可观。可见,新型碱矿渣水泥的开发具有广阔的市场前景和巨大的利润所得。

4 结 论

通过上述的分析与讨论我们可以得出如下结论:

- 1) 经大量试验研究,成功研制了 425[#]、525[#] 性优、价廉、易于开发的新型碱矿渣水泥。
- 2) 新型碱矿渣水泥具有比普通硅酸盐水泥更好的抗化学侵蚀性。
- 3) 通过 X-衍射、差热及扫描电镜分析,新型碱矿渣水泥的主要水化产物为低碱度的 C-S-H 凝胶、针状钙矾石及杆棒状杆沸石。正是这三种主要水化产物之间良好的结合,赋予了新型碱矿渣水泥高的强度和优异的耐久性。
- 4) 新型碱矿渣水泥不仅有可和传统硅酸盐水泥相比美或更优的性能,而且其制备工艺简单,使用时采用与传统水泥相同的方便工艺,更有比传统水泥低得多的价格,因而新型碱矿渣水泥的研究和开发具有广阔的前景。

参 考 文 献

- 1 蒲心诚. 高强混凝土与高强碱矿渣混凝土. 混凝土, 1993, (3): 9
- 2 蒲心诚等. 碱矿渣混凝土耐久性研究. 混凝土, 1991(5): 13
- 3 吕昌高. FKJ 胶结料的反应产物和矿相研究. 硅酸盐建筑制品, 1992, (6): 1
- 4 陈友治. 开发碱矿渣水泥及其混凝土的前景, 房材与应用. 1997, (2): 11
- 5 王先进等. 碱激发废渣胶凝材料的生产及其应用. 上海建材学院学报. 1994, 7(2): 196

A Study on the New Alkali - activated Slag Cement

Chen Youzhi Pu Xingcheng

(Dept. of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045)

Abstract In this paper, the authors develop successfully a new alkali - activated slag cement (NASC) with excellent performances and cheap price, and the optimum composition of this cement with grade reaching 425[#] and 525[#] has been determined on the basis of a large number of tests. Test results on resistance to chemical attack indicate that NASC possesses more excellent anti - chemical attacking property than that of Ordinary Portland Cement. SEM, XRD and DTA show the main hydration products of NASC are low - alkali hydrous calcium silicate, Ettringite and calcium sodium silico - aluminate hydrate similar to Thomsonite, their appropriate coordination endows with high strength and excellent durability to NASC. Finally the prospects of development and application of NASC have been pointed out.

Key Words new alkali - activated slag cement, alkaline component, reinforcer, composite mineral admixture

(编辑: 刘家凯)