DOI:10.11918/201909069

碱渣复合胶凝材料制备无熟料混凝土

徐 东[1,3],倪 文[2,3],汪群慧[1,3],许成文[2,3],姜瑶琪[2,3]

(1.北京科技大学 能源与环境工程学院,北京 100083;2.北京科技大学 土木与资源工程学院,北京 100083;
3.工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室(北京科技大学),北京 100083)

摘 要:碱渣作为氨碱法制备纯碱过程中产生的固体废弃物,目前无较好的大规模处理利用方法.本文以最大限度利用碱渣为目的,利用碱渣、矿渣、钢渣和脱硫石膏为复合胶凝材料,铁尾矿砂和废石为骨料制备无熟料混凝土.胶凝材料中碱渣掺量30%、矿渣45%、钢渣15%、脱硫石膏10%时,无熟料混凝土的28 d抗压强度可达38.33 MPa.通过XRD、SEM-EDS、TG-DSC和IR等表征方法研究了复合胶凝材料体系的水化产物及水化过程,结果表明该复合胶凝材料的水化产物主要为C-S-H凝胶、钙矾石(AFt)和Friedel盐(FS).对碱渣、矿渣、钢渣和脱硫石膏4种固废之间的协同反应机理进行分析,阐述了水化产物的生成过程.对全固废混凝土做耐久性分析发现,混凝土抗冻性及抗碳化性能良好,但干燥收缩性能和抗硫酸盐侵蚀性能不佳.分析了碱渣无熟料混凝土的制备条件、应用方向和应用前景,为固体废弃物的无害化和资源化利用提供科学依据.

关键词:碱渣;矿渣;全固废混凝土;水化机理;协同利用;固废资源化

中图分类号:X705 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2020)08-0151-10

Preparation of clinker-free concrete by using soda residue composite cementitious material

XU Dong[1,3], NI Wen[2,3], WANG Qunhui[1,3], XU Chengwen[2,3], JIANG Yaoqi[2,3]

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;3. Beijing Key Lab of Resource-Oriented Treatment of Industrial Pollutants (University of Science and Technology Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Soda residue is the solid waste generated during the ammonia-soda process for soda ash, while there is no effective treatment and utilization disposal method. In order to maximize residue utilization, soda residue, blast furnace slag, steel slag, and desulfurization gypsum were used as composite cementitious material, and iron tailing sand and waste rock were used as aggregate to prepare clinker-free concrete. Results show that by mixing 30% soda residue, 45% blast furnace slag, 15% steel slag, and 10% desulfurization gypsum, the 28-day compressive strength of the clinker-free concrete could reach up to 38.33 MPa. Hydration products and hydration process of the composite cementitious material were studied through XRD, SEM-EDS, TG-DSC, and IR, and results show that the hydration products of the composite cementitious material were mainly C-S-H gel, ettringite (AFt), and Friedel's salt (FS). The synergistic reaction mechanism between the raw materials was analyzed to further understand the formation process of the hydration products. Moreover, durability analysis of all-solid waste concrete demonstrates that the concrete had good frost and carbonation resistance, while its dry shrinkage resistance and sulfate attack resistance were poor. Finally, the preparation conditions, application scope, and application prospects of the soda residue clinker-free concrete were analyzed, which provides an in-depth scientific basis for the harmless and resource utilization of soda residue.

Keywords: soda residue; blast furnace slag; all-solid waste concrete; hydration mechanism; synergistic utilization; solid waste recycling

碱渣是氨碱法制备纯碱(Na_2CO_3)过程中产生的废渣,其有害成分可随雨水渗透到地下污染土壤和地下水,造成土壤盐碱化,严重危害堆放地的生态环境[1-2].据统计,中国氨碱法生产纯碱年产量已达1000万t以上,由此产生的碱渣量每年达300万t[3].目前,碱渣的处理方式主要为3种:1)回收制备化工产品,如利用碱渣制备脱硫剂或回收碳酸钙等[4-5];2)利用碱渣制备农业肥料及种植基质[6-7];3)利用碱渣制备建材制品,如烧制水泥,制备碱渣砖和固化土[8-10].但是这些方式均存在二次废渣难

收稿日期:2019-09-06
基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1900603);
国家自然科学基金重点项目(41430106)
作者简介:徐 东(1991—),男,博士研究生;
倪 文(1961—),男,教授,博士生导师;
汪群慧(1959—),女,教授,博士生导师
通信作者:倪 文,niwen@ces.ustb.edu.cn

以处理或处理量较小等问题,如何大量消纳碱渣,对其进行无害化处理依然是当前的难题.

混凝土是目前使用量最大、最普遍的建筑材料,利用碱渣制备混凝土被认为是一种大量消纳利用碱渣的有效方式. 碱渣的主要成分包括碳酸钙,硫酸钙和硅、铁、铝等常见氧化物,此外还有大量的可溶性氯盐[11-12]. 其中碳酸钙可用作混凝土矿物掺合料使用[13],碳酸钙粒子所具备的微集料效应和晶核效应可提高混凝土的强度和抗渗性[14-15],但碱渣中存在的大量可溶性氯盐会对钢筋产生腐蚀风险[16]. 例如,杨医博等[17]研究了碱渣作为矿物掺合料对水泥混凝土性能的影响,发现碱渣掺量为 10% 时具有较优的抗压强度,但原状碱渣的氯离子溶出会造成钢筋锈蚀,不能满足钢筋混凝土耐久性要求. 因此,利用碱渣制备混凝土主要有两种途径:一是碱渣除氯后使用;二是用原状碱渣制备不配钢筋的素混凝土,如加气混凝土[18]、道路混凝土[19]和人工鱼礁混凝土[20]等. 但是,两种方式制备混凝土,目前基本以单一的矿物掺合料形式与水泥搭配使用,这造成了对碱渣的使用多为小掺量,不能有效解决碱渣处置的问题.

利用多种固废之间的协同作用制备混凝土是可以提高固废利用效率和减少水泥用量的有效方式,如矿渣、钢渣、赤泥和脱硫石膏等固废协同激发效应已经有了大量的研究[21-22]. 本文以大掺量碱渣、矿渣、钢渣和脱硫石膏为复合胶凝材料,废石及铁尾矿砂为骨料制备全固废混凝土,研究碱渣极限掺量条件下该混凝土的力学性能和相关耐久性性能,并进一步通过 X 射线衍射分析(XRD)、红外光谱分析(IR)、热重与差示扫描量热分析(TG - DSC)和场发射扫描电镜(SEM - EDS)等表征手段对大掺量碱渣复合胶凝材料水化机理进行研究,分析了该胶凝材料的水化产物种类和水化反应特点等. 本研究旨在对碱渣的大规模处理与利用,提供新的行之有效的资源化处理方式.

1 试验

1.1 原材料

试验所用碱渣来自唐山三友化工集团有限公司,矿渣和钢渣取自金泰成环境资源股份有限公司,脱硫石膏取自邢台某火力发电厂,粗细骨料均取自北京密云威克冶金公司,减水剂选用北京慕湖外加剂有限公司所产外加剂. 表 1 为各原材料的化学成分(质量分数),图 1 为各原材料的 XRD 图谱.

1)碱渣:本试验所用碱渣含水率 25% ~50%,烘干后粉磨至比表面积 351 m^2/kg. 碱渣的主要化学成分为 CaO、MgO 和 SiO_2,同时存在大量的氯盐. 碱渣的 XRD 图谱显示,碱渣中矿物相主要为 $CaCO_3$、NaCl、$MgSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ 等.

表 1 原材料的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of raw materials %

成分	碱渣	矿渣	钢渣	脱硫石膏
CaO	52.88	35.92	42.63	36.38
Cl	11.95	—	—	—
SiO_2	10.19	31.62	18.03	3.16
MgO	8.35	10.89	9.52	7.49
SO_3	8.87	0.23	0.32	45.70
Na_2O	1.84	0.58	—	0.13
Al_2O_3	3.25	16.28	5.43	1.35
Fe_2O_3	1.23	0.24	18.17	0.49
K_2O	0.38	0.37	—	0.18
TiO_2	0.19	0.98	1.62	0.04
MnO	0.06	0.68	4.11	0.07

2)矿渣:本试验所用矿渣为高炉水淬矿渣,粉磨至比表面积 485 m^2/kg. 矿渣主要化学成分为 SiO_2、CaO 和 Al_2O_3,由矿渣的 XRD 图谱可知,矿渣中除少量的 Akermanite 矿物外无明显结晶相. 矿渣的碱性系数 M 为 0.98,属于中性矿渣,质量系数 K 为 1.89,属于高活性矿渣. 其中 M 和 K 的计算方式为:

$$M = \frac{w_{CaO} + w_{MgO}}{w_{SiO_2} + w_{Al_2O_3}}, \tag{1}$$

$$K = \frac{(w_{CaO} + w_{MgO} + w_{Al_2O_3})}{(w_{SiO_2} + w_{TiO_2} + w_{MnO})}, \tag{2}$$

3)钢渣:本试验所用钢渣为转炉热焖钢渣,粉磨至比表面积 491 m^2/kg. 钢渣的矿物相主要为硅酸二钙(C_2S)、铁酸二钙(C_2F)、铝酸三钙(C_3A)和 RO 相(MgO、FeO 和 MnO 的固溶体).

4)脱硫石膏:本试验所用脱硫石膏为火力发电厂湿式石灰石 - 石膏法脱硫工艺所产生固体废弃物,主要矿物成分为二水硫酸钙($CaSO_4 \cdot 2H_2O$),粉磨至比表面积 400 m^2/kg.

5)骨料:试验所用粗骨料为铁矿废石,最大公称粒径为 31.5 mm,细骨料为铁尾矿砂,细度模数为 2.9,符合 JGJ 52—2006《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》中细度模数为 2.3 ~3.0 的中砂要求.

6)减水剂:本试验所用减水剂为聚羧酸型高性能固体减水剂,含固量 98%,减水率可达 25% 以上.

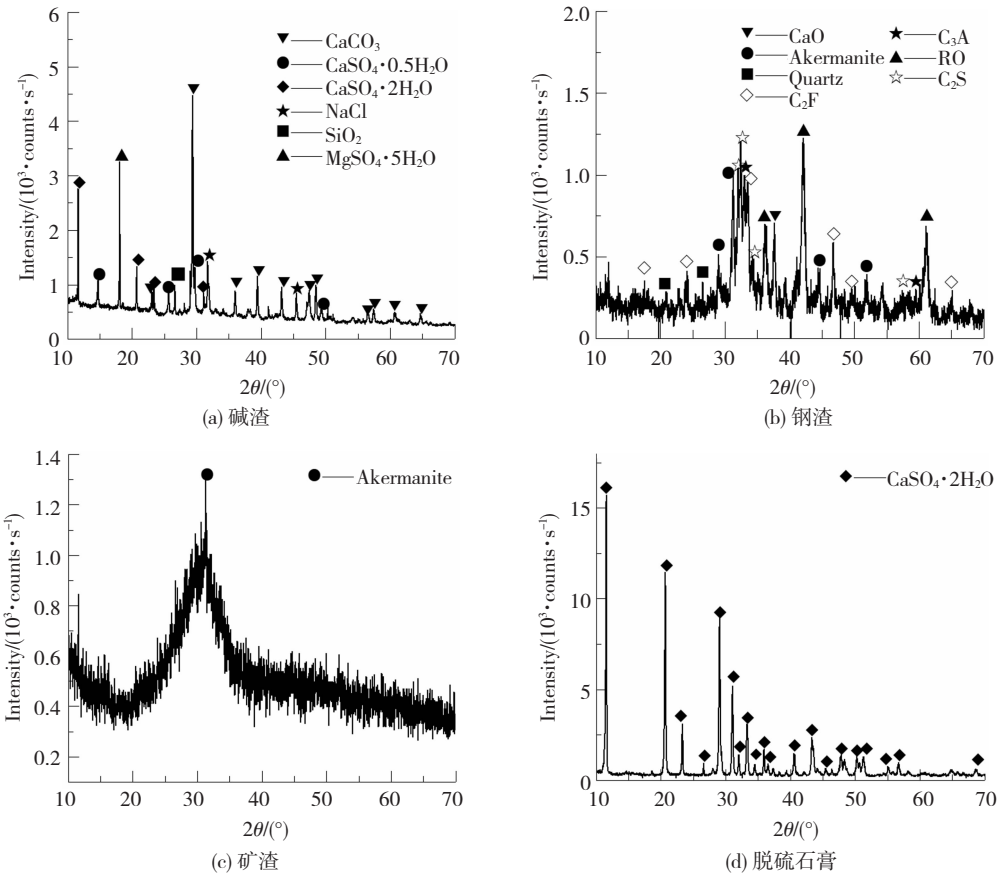


图 1　原材料的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of raw materials

1.2　试验方法

1)试块制备:将碱渣、矿渣、钢渣和脱硫石膏分别烘干并采用水泥试验小磨粉磨至试验所需细度,其中碱渣、矿渣、钢渣烘干温度为 105 ℃,脱硫石膏烘干温度为 60 ℃. 将所有胶凝材料原材料按表 2 比例(质量分数)混合,然后按表 3 中混凝土配比称量各组分,混凝土水胶比为 0.42,砂率为 0.45,所有物料在单卧轴强制式搅拌机中搅拌 180 秒后浇筑成尺寸为 100 mm × 100 mm × 100 mm 的混凝土试块,放入温度 20 ± 2 ℃和相对湿度 ≥ 90% 的恒温恒湿箱中养护,用于抗压强度检测,采用 YED - 200 电子压力试验机型测试 3 d、7 d 和 28 d 龄期时混凝土试块抗压强度,取 3 个试样的平均值作为试验结果. 混凝土耐久性试验依据 GB/T 50082—2008《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》要求进行,分别制备混凝土抗冻融、抗碳化、干燥收缩、抗硫酸盐侵蚀试块在相应龄期检测.

2)水化机理分析:选取优选配比复合胶凝材料,按照水胶比 0.42 制备净浆样品,密闭于塑料离心管内,并在温度为 20 ± 2 ℃和相对湿度 ≥ 90% 条件下养护,养护至龄期为 3、7 和 28 d 时取出样品,破碎后放入无水乙醇中终止水化,用于水化机理检测. XRD 分析采用 Rigaku D/Max - RC 型粉晶 X 射线衍射仪,阳极靶材为 Cu,工作电流和工作电压分别为 40 mA 和 40 kV,扫描范围 10° ~ 70°,步长为 0.02°;利用 STA409C/CD 型差示扫描量热仪进行 TG - DSC 分析,升温速率为 10 ℃/min,氮气条件下升温;使用 NEXU - 670 型傅里叶红外光谱仪进行 IR 分析,波数范围为 350 ~ 4 000 cm^{-1},分辨率为 3 cm^{-1};采用 SUPRA 55 型场发射扫描式电子显微镜进行水化产物微观形貌表征.

表 2　混凝土胶凝材料配合比

Tab. 2　Mix proportions of concrete cementitious materials　%

编号	碱渣	矿渣	钢渣	脱硫石膏
R20	20	55	15	10
R25	25	50	15	10
R30	30	45	15	10
R35	35	40	15	10
R40	40	35	15	10

表 3　混凝土配合比

Tab. 3　Mix proportions of concrete　kg/m^3

编号	胶凝材料	粗骨料	细骨料	水	减水剂
CR20 ~ CR40	490	935	765	205.8	3.92

注:编号 CR20 ~ CR40 混凝土分别对应编号 R20 ~ R40 各组胶凝材料.

2 试验结果与分析

2.1 混凝土工作性能和强度

本着最大限度利用碱渣的目的,本试验中碱渣在复合胶凝材料中的掺量范围定为 20% ~40%. 钢渣和脱硫石膏掺量根据之前相关研究[22-24],设置为 15% 和 10%. 图 2、3 分别为碱渣掺量对全固废混凝土塌落度和不同龄期抗压强度的影响.

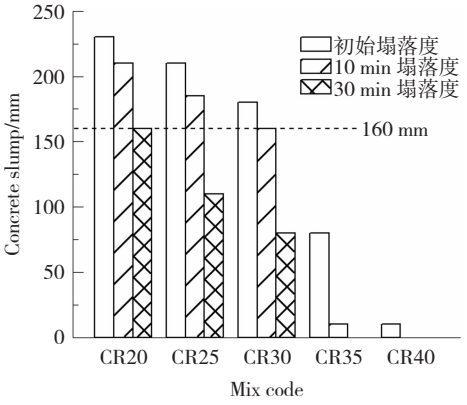


图 2 碱渣掺量对无熟料混凝土塌落度影响

Fig. 2 Influence of soda residue content on slump of clinker-free concrete

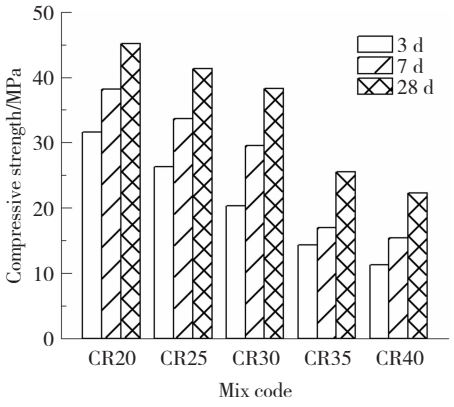


图 3 碱渣掺量对无熟料混凝土抗压强度的影响

Fig. 3 Influence of soda residue content on compressive strength of clinker-free concrete

混凝土塌落度是混凝土工作性能的重要指标之一,影响预拌混凝土的运输和泵送过程. 由图 2 可知,编号为 CR20 ~ CR40 各组混凝土初始塌落度随着碱渣掺量的增加逐渐减小,说明随着碱渣掺量的增高,复合胶凝材料的需水量变大,这主要是由于碱渣的比表面积大所导致. 在混凝土搅拌完成 10 min 后,各组混凝土塌落度均出现不同程度的损失,特别是 CR30 之后各组,损失幅度尤其明显,碱渣掺量不超过 30% (CR30 组)时,各组混凝土塌落度均能维持在 160 mm 以上. 30 min 时,各组混凝土塌落度损失规律与 10 min 时相似,其中 CR35 和 CR40 两组混凝土塌落度为 0 mm,已经完全失去流动性. 碱渣无熟料混凝土塌落度损失主要由胶凝材料反应速度决定,碱渣中的氯盐作为混凝土早强剂是该混凝土塌损较大的主要原因[26]. 构件混凝土在浇筑时,一般要求混凝土塌落度为 160 ± 20 mm,且对混凝土的塌落度经时损失无较高要求,一般为搅拌之后 30 min内完成浇筑,在碱渣掺量不超过 30% 时可满足此要求.

由图 3 可知,碱渣掺量对无熟料混凝土抗压强度具有明显的影响,CR20 ~ CR40 各组混凝土在 3 d 龄期时抗压强度依次降低,在 7 d 和 28 d 龄期时的规律与 3 d 时一致,表明大掺量碱渣情况下碱渣掺量的增加对混凝土强度的增长有负效应,且掺量越大,负效应越强. 当碱渣掺量为 20% (CR20)和 30% (CR30)时,碱渣无熟料混凝土 3 d 的强度分别为 31.63 MPa 和 20.28 MPa,28 d 的强度分别为 45.16 MPa和 38.33 MPa,均满足 C30 混凝土的强度要求. 以 CR20 组混凝土的 28 d 抗压强度为参比基准,CR25、CR30、CR35 和 CR40 组混凝土 28 d 强度分别为其强度的 92%、85%、56%、49%,表明无熟料混凝土强度在碱渣掺量超过 30% 时有大幅度下降,主要原因是碱渣中主要矿物碳酸钙和氯化钠本身都不具备火山灰活性,不能单独完成水化反应,碱渣中一部分与矿渣和钢渣协同发生水化反应,剩余部分作为惰性矿物颗粒填充混凝土孔隙中,胶凝材料中提高碱渣掺量的同时,矿渣含量的降低,是造成混凝土强度下降的主要原因.

本着最大限度利用碱渣的目的,综合碱渣掺量对混凝土的工作性能和抗压强度的影响,选取 R30 组胶凝材料,碱渣掺量为 30%、矿渣 45%、钢渣 15% 和脱硫石膏 10% 配比作为优选配比,进行水化机理分析.

2.2 X 射线衍射分析

图 4 为 R30 组复合胶凝材料净浆样品在 3 d、7 d和 28 d 龄期时的 XRD 图谱. 由图 4 可知,复合胶凝材料在水化 3 d 后具有明显衍射峰的水化产物主

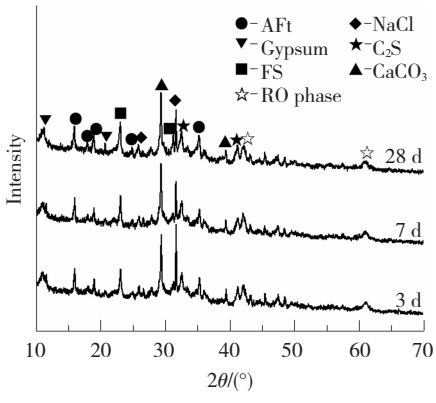


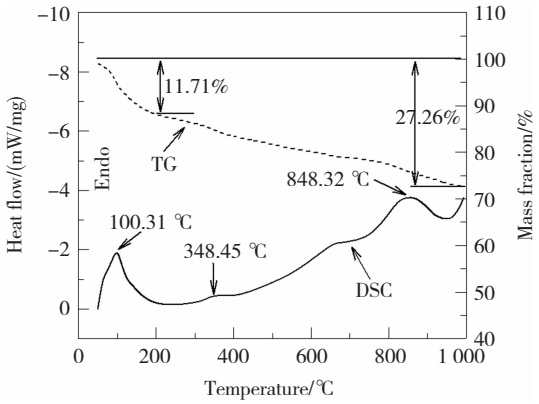
图 4 不同龄期净浆样品 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of pastes at different ages

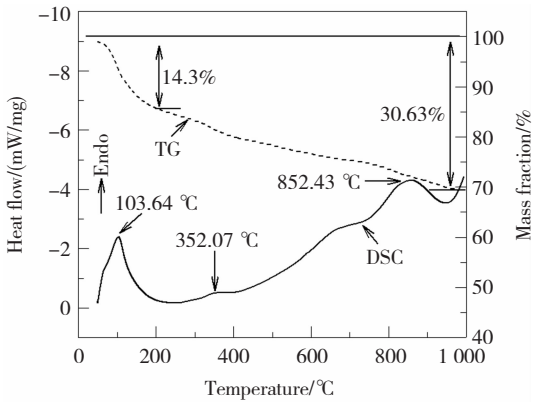
要有钙矾石(AFt)和 Friedel 盐(FS),在 25° ~35°范围内的凸包一般认为是无定型非晶体结构的 C－S－H 凝胶造成的[27],说明在 3 d 时已经有较多凝胶生成,在水化 7 d 和 28 d 后,主要水化产物的种类无明显变化. 随着龄期的增长,脱硫石膏和氯化钠衍射峰(Gypsum:2θ = 11.2°,NaCl:2θ = 31.6°)强度出现了小幅度下降,而 AFt 和 FS 的衍射峰(AFt:2θ = 15.9°,18.9°;FS:2θ = 23°,31.2°)强度均出现了不同幅度的增长,说明水化反应不断进行,水化产物的生成量不断增加. 已经有大量研究表明[28-29]钢渣单独与水反应时,水化产物主要为 Ca(OH)$_2$ 和 C－S－H凝胶,但在复合胶凝材料水化产物 XRD 图谱中无明显的 Ca(OH)$_2$ 衍射峰,这是因为 Ca(OH)$_2$ 解离出的 OH^- 离子可以与矿渣反应,促进矿渣的分散和溶解,Ca(OH)$_2$ 在反应过程中被消耗[22]. 图中在 2θ = 29.3°和 39.4°位置是 $CaCO_3$ 的特征衍射峰,在净浆样品各龄期的衍射峰强度无明显变化,说明 $CaCO_3$ 在水化过程中参与反应程度较低.

2.3　热重－示差扫描量热分析

图 5 为 R30 净浆样品在水化 3 d 和 28 d 时的 TG－DSC 曲线. 由图 5(a)可知,净浆样品在由25 ℃升温至 1 000 ℃过程中出现了 3 个主要吸热峰,分别为 100.3、348.4 和 848.3 ℃. 其中 100.3 ℃为 C－S－H凝胶和 AFt 脱水的吸热峰,348.4 ℃时主要为 FS 脱水的吸热峰,而848.3 ℃时的吸热峰是碱渣中的 $CaCO_3$ 分解释放二氧化碳造成的,虽然 C－S－H凝胶在此温度下会发生晶型转变,生成 β－硅灰石同样会产生吸热峰[30],但 C－S－H 凝胶晶型转变不会造成材料失重,因此 848.3 ℃温度周围的失重主要由 $CaCO_3$ 分解导致. 图 5(b)中的 DSC 曲线与图 5(a)中的吸热特征峰位置基本一致,说明复合胶凝材料水化 28 d 时的水化产物与水化3 d时的水化产物无明显差异. 此外,在 3 d 和28 d 龄期的 DSC 曲线中均未发现 Ca(OH)$_2$ 分解的吸热特征峰,进一步表明复合胶凝材料水化产物中无Ca(OH)$_2$存在,这与 XRD 表征结果一致.



(a) 3 d 的 TG-DSC 曲线



(b) 28 d 的 TG-DSC 曲线

图 5　净浆样品不同龄期的 TG-DSC 曲线

Fig. 5　TG-DSC curves of pastes at different ages

由净浆样品的 TG 曲线可知,25 ~200 ℃范围内的失重主要由 C－S－H 凝胶和 AFt 脱水造成,200 ~1 000 ℃范围内的失重主要为 FS 和 $CaCO_3$ 的失水或分解造成,对比净浆试块在 3 d 和 28 d 的 TG 曲线可发现:3 d 时 25 ~200 ℃范围内和 200 ~1 000 ℃范围内的失重分别为 11.71% 和 15.55%,而 28 d 时分别为 14.3% 和 16.33%,在两个温度范围内的差值分别为 2.59% 和 0.78%. 此结果表明,随着龄期的增长 C－S－H 凝胶和钙矾石的量不断增长,考虑到 3 d 和 28 d 两个龄期净浆样品中的 $CaCO_3$ 含量基本一致,200 ~1 000 ℃范围内两个龄期热失重的差值,可以认为是由 FS 失重造成的,说明随着龄期的增长,FS 的量也是不断增加的,这同样与 XRD 表征结果一致.

2.4　红外光谱分析

图 6 为净浆样品在 3、7 和 28 d 龄期时的的 IR 光谱. 由图 6 可知, 净浆样品在 3、7、28 d 时的红外

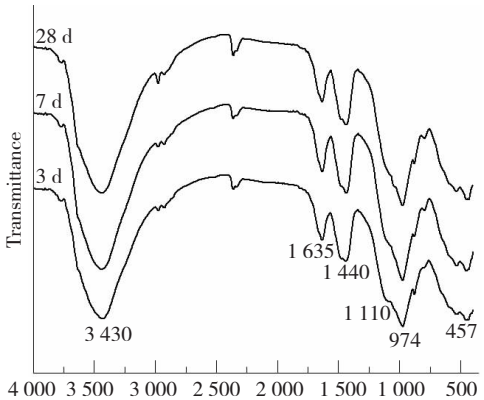


图 6　不同龄期净浆样品的 IR 光谱

Fig. 6　IR spectra of pastes at different ages

光谱曲线大致相同,说明该胶凝材料在水化早期和后期的水化产物未发生明显改变. 其中 3 430 cm^{-1}附近的吸收带为 H – O 键的不对称伸缩振动,1 635 cm^{-1}附近的吸收带为 H – O 键的弯曲振动,这是晶体水的内振动吸收特征[31],晶体水主要来源于水化产物 C – S – H凝胶、AFt 和 FS 中的羟基,随着龄期的增加,H – O 键吸收带的透过率下降,证明含结晶水的物质逐渐增多. 974 cm^{-1}和 457 cm^{-1}处为 Si – O 键的非对称振动收缩特征峰,为 C – S – H 凝胶的特征峰,且 974 cm^{-1}处特征峰随养护龄期延长逐渐增加锐化,聚合度向高波数推移,表明水化产物中硅酸阴离子的聚合度在增加[32],说明 C – S – H 凝胶的量随龄期增长而增加. 1 440 cm^{-1}处是 C – O 键的非对称伸缩振动谱带,这是由于碱渣中存在大量的 $CaCO_3$ 造成的,而 1 440 cm^{-1}处的振动峰的峰宽和位置均未发生明显变动,说明 $CaCO_3$ 在净浆中的存在状态未发生明显改变,结合 XRD 和 TG – DSC 结果可知,$CaCO_3$ 在体系中基本未参与反应,只作为惰性颗粒填充到浆体内部孔隙中.

2.5 扫描电镜和能谱分析

R30 组复合胶凝材料水化 28 d 时的 SEM 图片和 EDS 能谱见图 7.

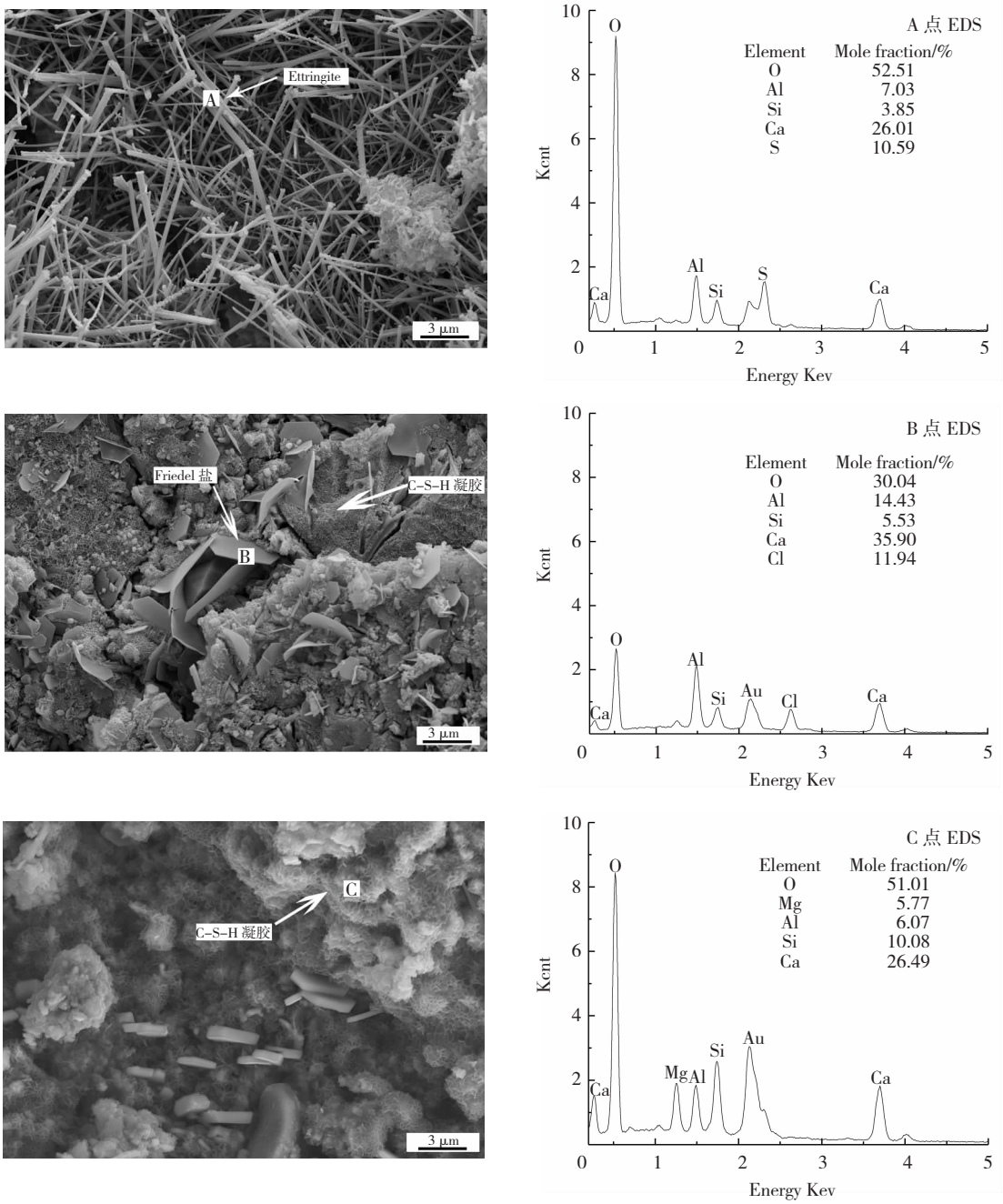


图 7 碱渣复合胶凝材料净浆 28 d SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig. 7 SEM images and EDS spectra of 28-day soda residue composite cementitious material pastes

在净浆样品表面存在大量的针棒状 AFt、六方板状的 FS 和一些纤维状以及絮状的 C－S－H 凝胶. 其中,FS 的尺寸在 2～3 μm,虽然水化铝酸三钙(C_3AH_6)及单硫型硫铝酸钙(AFm)的形貌与 FS 类似,但 C_3AH_6 的晶体尺寸通常小于1 μm[33],同时根据 B 点的 EDS 能谱显示,Cl 元素的原子比例占比为 11.94%,且无 S 元素存在,可以确定该形状矿物为 FS. 根据 XRD 和 IR 分析结果,净浆样品中存在大量的 $CaCO_3$,而在 SEM 图中未发现明显的 $CaCO_3$ 颗粒,说明 $CaCO_3$ 颗粒大多已被C－S－H凝胶包裹,起到了晶核作用.

C－S－H 凝胶作为无定型矿物,具有巨大的比表面积,对混凝土强度的发展起到了重要作用. AFt 和 FS 都是作为单个晶体存在并填充在C－S－H 凝胶的孔隙中,优化浆体中的孔隙结构同时增加硬化浆体的密实度,对混凝土的抗压强度发展也具有重要的作用. 此外,在 C 点的 EDS 能谱中发现了 6.07%的铝元素,说明在凝胶中存在少量的水化硅铝酸钙(C－A－S－H 凝胶),由于其形状和对混凝土的作用与 C－S－H 凝胶极为相似,可以归类为 C－S－H凝胶.

2.6　耐久性检测

由于碱渣中大量碳酸盐和氯盐的存在,利用碱渣制备混凝土时需特别关注混凝土的耐久性. 表 4 为 CR30 组无熟料混凝土相关耐久性试验结果.

表 4　无熟料混凝土耐久性试验结果

Tab. 4　Durability test results of clinker-free concrete

检测项目	结果	结论
抗硫酸盐侵蚀试验(循环 75 次)	60 次循环后试件破坏	KS60
碳化试验(28 d)	3.7 mm	Ⅳ级
干燥收缩率(28 d)	0.032%	—
冻融 250 次 相对动弹模量	90.32%	F250
冻融 250 次 失重率	4.3%	F250

由表 4 可知,R30 组碱渣无熟料混凝土的抗冻性能良好,在冻融循环 250 次后,相对动弹模量以及质量损失均维持较好水平,抗冻融等级可达 F250 级;混凝土 28 d 碳化深度为 3.7 mm,抗碳化性能良好,这主要是因为碱渣中的 $CaCO_3$ 以及水化产物 AFt 和 FS 改善了混凝土的空隙结构,混凝土密实度高,阻碍了 CO_2 的进入途径. 混凝土 28 d 干燥收缩率为 0.032%,体积变化较大,稳定性较差,这与碱渣中存在的 $CaCO_3$ 导致需水量高有关,混凝土中有大量游离水未参与反应,干燥养护时自由水蒸发而造成收缩;混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能不佳,在硫酸盐环境下循环 60 次后混凝土试块发生破裂,这与混凝土中存在大量的碳酸盐有关. 大量碳酸盐存在对混凝土硫酸盐侵蚀具有促进作用,具体表现为硫酸盐和碳酸钙生成膨胀性产物石膏,而在硫酸盐大量存在环境下,石膏会促进 C－S－H 凝胶解体,生成无任何胶结性的碳六硅酸钙晶体[34].

2.7　碱渣－矿渣－钢渣－脱硫石膏协同反应机理

单独利用碱渣、矿渣、钢渣和脱硫石膏作为混凝土矿物掺合料,除矿渣外的三种固废材料均属于低活性或惰性材料,无法单独大规模利用,但利用不同固废中有用组分相互协同反应制备混凝土胶凝材料可发挥各组分的最大优势,增加各固废的利用效率. 值得注意的是,本研究中所用矿渣和钢渣分别被粉磨至比表面积为 485 m^2/kg 和 491 m^2/kg,这有利于提高水化反应的速度,增加碱渣无熟料混凝土的早期强度. 根据 XRD 和 SEM 的分析结果,碱渣－矿渣－钢渣－脱硫石膏胶凝材料体系的主要水化产物为 C－S－H凝胶、AFt 和 FS,其中 C－S－H 凝胶的生成需要存在活性的硅氧四面体[SiO_4],而 AFt 和 FS 的生成是铝酸盐在硫酸盐和氯盐存在情况下进行. 在 4 种固废材料中,矿渣中含有大量的[SiO_4]和铝氧四面体[AlO_4],在 OH^- 存在情况下 Al－O 键和 Si－O键发生断裂,断裂的 Si－O 键与水重新键合生成 C－S－H 凝胶,断裂的 Al－O 键可与石膏中解离出的 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 反应生成 AFt,同时也可与碱渣中的氯盐反应生成 FS. 钢渣在水化后除提供 OH^- 外,也生成一定数量的C－S－H凝胶,同时钢渣中存在少量的铝酸盐也会与脱硫石膏和氯盐反应生成 AFt 和 FS[35]. 因此,在 4 种固废材料中,矿渣是复合胶凝材料的基础,钢渣主要作为碱性激发剂激发矿渣,石膏作为硫酸盐激发剂激发矿渣,而碱渣中的氯盐作为早强剂会促进胶凝材料的水化过程[26]. $CaCO_3$ 作为火山灰活性较低的矿物材料,在 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 量不足的条件下,可以与铝酸盐反应生成碳铝酸钙[36],XRD 分析结果证明在复合胶凝材料中脱硫石膏的量充足,同时结合 IR 和 SEM 分析结果可以得知 $CaCO_3$ 在复合胶凝材料体系中基本未参与反应,其作为惰性颗粒与 AFt 和 FS 一起填充到 C－S－H凝胶的孔隙之中,增加浆体的密实程度,同样对强度的产生起到重要作用.

AFt 和 FS 的生成过程:

$$Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2 + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 23H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O\ , \quad (3)$$

$$3Ca(OH)_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3 + 13H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O\ , \quad (4)$$

$$2NaCl + 4CaO \cdot Al_2O_3 + 13H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O + 2NaOH + 2H_2O, \quad (5)$$

$$2NaCl + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O + Na_2SO_4 + 2H_2O. \quad (6)$$

AFt 的反应过程见式(3). FS 的形成主要有两种途径:一种为铝酸盐水化后反应生成 C_3AH_6 后直接与 NaCl 反应生成 FS,见式(4)、(5);第二种为 AFm 与 NaCl 发生置换反应生成 FS,见式(6). 根据 XRD 的分析结果,水化产物中并无明显的 AFm 衍射峰,且一直存在未反应的脱硫石膏,在石膏富余的情况下 AFm 很难形成,因此碱渣 – 矿渣 – 钢渣 – 脱硫石膏复合胶凝材料体系水化产物中的 FS 主要由铝酸盐与氯盐直接反应而成.

因此,在大掺量碱渣条件下,碱渣无熟料混凝土抗压强度发展需要矿渣持续提供产生 C – S – H 凝胶、AFt 和 FS 的物质基础,碱渣、钢渣和脱硫石膏分别为矿渣水化提供了相应的化学激发剂,根据 TG – DSC分析结果可知,复合胶凝材料体系的水化产物随着龄期增长持续增多,不断增加混凝土的密实程度,为碱渣无熟料混凝土抗压强度的持续提高提供支持.

3 碱渣混凝土应用前景

碱渣中含有大量的可溶性氯盐,不适宜制备钢筋混凝土,这限制了大掺量碱渣全固废混凝土的应用范围. 但是以大规模消纳利用碱渣为目的,大掺量碱渣全固废混凝土可以制备为特殊用途的建筑材料,例如以不配筋的道路混凝土、人工鱼礁混凝土和防坡石等. 碱渣混凝土的应用前景可从 3 个方面考虑:

1)地理条件. 从碱渣的地理分布来看,氨碱法制备纯碱的工厂为方便获取氯盐大多将厂址设立在海边,如中国产量最高的三大碱厂:山东海化集团有限公司、唐山三友化工集团和连云港碱厂有限公司分别位于潍坊滨海开发区、唐山曹妃甸和连云港连云区,这些地区同样存在众多钢铁冶金企业,如首钢、鞍钢、日照钢铁和连云港兴鑫钢铁等,这为协同处理碱渣与钢铁冶金渣提供了地理位置上的便利,缩短了运输距离,可以满足多种固废的就地处理与利用.

2)经济条件. 碱渣无熟料混凝土制备成本以水泥混凝土作为对比,华北华东地区的水泥价格一般为 300 ~ 500 元/t,而 S95 矿渣粉、比表面积为 450 m^2/kg的钢渣粉、处理后的碱渣和脱硫石膏价格,分别为水泥价格的 50% ~70% 、30 ~40% 、10% 和 20% ,在单方混凝土胶凝材料用量大致相同条件下,可大幅降低混凝土的制造成本.

3)应用途径. 碱渣无熟料混凝土的性能决定了该混凝土只能作为特殊用途混凝土使用. 在中国沿海地区,由于渔业养殖行业的快速发展,需要大量的预制构件人工鱼礁混凝土作为鱼类栖息场所,且人工鱼礁混凝土对混凝土耐久性性能要求不高,结合碱厂所处地理位置,利用碱渣无熟料混凝土制备人工鱼礁混凝土在市场需求上具有很大潜力. 此外,碱渣无熟料混凝土亦可作为道路混凝土和防坡石使用. 在资源化利用碱渣和多种固体废弃物的同时,具有良好经济效益和环境效益.

4 结 论

1)本着最大限度利用碱渣的目的,以碱渣、矿渣、钢渣和脱硫石膏为复合胶凝材料,铁尾矿砂及废石为骨料,在碱渣掺量 30% 、矿渣 45% 、钢渣 15% 、脱硫石膏 10% ,水胶比 0. 42 的条件下,可以制备 28 d抗压强度为 38. 33 MPa 的碱渣无熟料混凝土.

2)通过 XRD、SEM、TG – DSC 和 IR 表征发现,碱渣 – 矿渣 – 钢渣 – 脱硫石膏复合胶凝材料体系的主要水化产物为 C – S – H 凝胶、钙矾石和 Friedel 盐. 钙矾石、Friedel 盐和碱渣中的 $CaCO_3$ 颗粒填充在 C – S – H 凝胶孔隙中间增加了浆体密实度,对碱渣无熟料混凝土抗压强度发展具有重要作用.

3)碱渣无熟料混凝土抗冻性能和 28 d 抗碳化性能较好,分别可达 F250 级别以及 3. 7 mm 深度. 干燥收缩性能和抗硫酸盐侵蚀性能较差,硫酸盐循环 60 次即损坏. 大量的可溶性氯盐的存在导致不适宜制备钢筋混凝土,可制备特殊用途的混凝土如道路混凝土、人工鱼礁混凝土和防坡石等.

4)利用碱渣、矿渣、钢渣和脱硫石膏 4 种固废的协同效应可制备无熟料混凝土,在提高固废利用效率和消纳大量固体废弃物的同时,可大幅度降低混凝土的制造成本,具有良好的环境效益和经济效益.

参考文献

[1] 赵礼兵,许博,李国峰,等. 碱渣综合利用发展现状[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(6): 73
ZHAO Libing, XU Bo, LI Guofeng, et al. Development status in comprehensive utilization of alkaline residues [J]. Industrial Minerals and Processing, 2017, 46(6): 73. DOI: CNKI: SUN: HGKJ. 0. 2017 – 06 – 020

[2] 杨良佐,李永丹,张立红. 碱渣的综合治理与利用[J]. 环境保护科学,2008,34(2): 70
YANG Liangzuo, LI Yongdan, ZHANG Lihong. The treatment and utilization of soda slag [J]. Environmental Protection Science, 2008,34(2): 70. DOI: 10. 3969/j. issn. 1004 – 6216. 2008. 02.

022

[3] 张晨鼎. 2017 年国外纯碱工业发展概况与趋势[J]. 纯碱工业, 2018, 246(6): 4
ZHANG Chending. Overview and trends of foreign soda industry development in 2017[J]. Soda Industry, 2018, 246(6): 4. DOI: 10.3969/j. issn.1005 - 8370.2018.06.001

[4] 彭铁成,刘宗瑜. 碱渣用于湿式烟气脱硫的研究[J]. 天津理工大学学报, 1999(a05): 55
PENG Tiecheng, LIU Zongyu. Study on desulphur of wet smoke dust using sodalime[J]. Journal of Tianjin Institute of Technology, 1999(a05): 55

[5] GAO Canzhu, DONG Yuan, ZHANG Hongjuan, et al. Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate[J]. Journal of Cleaner Production, 2007, 15(15): 1419. DOI: 10.1016/j.jclepro.2006.06.024

[6] 黄明勇,路福平,郭育文. 碱渣、海湾泥和粉煤灰在城市园林绿化中的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2007,26(2): 752
HUANG Mingyong, LU Fuping, GUO Yuwen. Application research of caustic sludge, dredged sediment and coal ash in urban landscape[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 752. DOI: CNKI: SUN: NHBH.0.2007 - 02 - 065

[7] 潘丁文,徐仁扣. 氨碱废渣用于土壤改良剂的研究[J]. 纯碱工业, 2017(4): 16
PAN Dingwen, XU Renkou. Study on ammonia-alkali waste residue for soil amendments[J]. Soda Industry, 2017(4): 16. DOI: 10.3969/j. issn.1005 - 8370.2017.04.005

[8] LIU Chenxu, LIU Bo, CHEN Xidong, et al. Preparation and modification of alkaline bricks by using industrial residues and calcium stearate[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016, 36(1):21. DOI: 10.1002/ep.12425

[9] 孙家瑛,顾昕. 新型无熟料碱渣固化土的工程特性[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(6): 1031
SUN Jiaying, GU Xin. Engineering properties of the new non-clinker incorporating soda residue solidified soil[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(6): 1031. DOI: 10.3969/j. issn.1007 - 9629.2014.06.016

[10] 侯贵华. 碱渣烧制白色水泥适宜煅烧温度的研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(6): 17
HOU Guihua. Study on optimum burning temperature of white cement by soda residue[J]. Industrial Minerals and Processing, 2002, 31(6): 17. DOI: 10.3969/j. issn.1008 - 7524.2002.06.006

[11] 曹军,蒋海斌,张渊. 碱厂碱渣基本理化及工程性质研究[J]. 盐业与化工, 2016, 45(1): 37
CAO Jun, JIANG Haibin, ZHANG Yuan. Study on basic physical and chemical properties and its engineering characteristic of caustic[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2016, 45(1):37

[12] 杨医博,普永强,严卫军,等. 碱渣的微观结构及氯离子溶出特性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2017,45(5): 82
YANG Yibo, PU Yongqiang, YAN Weijun, et al. Microstructure and chloride ion dissolution characteristics of soda residue[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 45(5):82. DOI: 10.3969/j. issn.1000 - 565X.2017.05.012

[13] 章春梅,RAMACHANDRAN V. S. 碳酸钙微集料对硅酸三钙水化的影响[J]. 混凝土世界, 2013(6): 52
ZHANG Chunmei, RAMACHANDRAN V S. Effect of calcium carbonate microaggregate on hydration of tricalcium silicate[J]. China Concrete, 2013(6):52. DOI: 10.3969/j. issn.1674 - 7011.2013.06.008

[14] 崔洪涛. 超磨细石灰石粉掺合料混凝土性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004
CUI Hongtao. Research of concrete mixed super fine limestone powder[D]. Chongqing: Chongqing University, 2004

[15] 肖佳,周书会,申闯,等. 纳米 $CaCO_3$ 对水泥混凝土性能影响的研究进展[J]. 建筑科技,2018,2(1): 80
XIAO Jia, ZHOU Shuhui, SHEN Chuang, et al. Research progress on the effect of nano $CaCO_3$ on the properties of cement concrete[J]. Building Technology, 2018, 2(1):80. DOI: 10.3969/j. issn.1007 - 046X.2018.01.026

[16] 普永强. 除氯碱渣用作内养护材料对混凝土性能影响及其机理研究[D]. 广州:华南理工大学,2017
PU Yongqiang. Research of dechlorination soda residue used as internal curing materials on concrete performance influence and mechanism[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017

[17] 杨医博,普永强,严卫军,等. 碱渣用作矿物掺合料对混凝土性能影响的试验研究[J]. 混凝土,2017(9): 82
YANG Yibo, PU Yongqiang, YAN Weijun, et al. Experimental study on the performance of concrete using soda residue as mineral admixture[J]. Concrete, 2017(9): 82. DOI: 10.3969/j. issn.1002 - 3550.2017.09.021

[18] 张惠灵,徐克猛,陈永亮,等. 利用建筑垃圾和碱渣制备蒸压加气混凝土[J]. 环境工程学报, 2019, 13(2): 441
ZHANG Huiling, XU Kemeng, CHEN Yongliang, et al. Preparation of autoclaved aerated concrete with construction waste and alkali residue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(2):441. DOI: CNKI: SUN: HJJZ.0.2019 - 02 - 025

[19] 张渊,刘勋,曹军,等. 碱渣混凝土耐磨性能试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2013(9): 81
ZHANG Yuan, LIU Xun, CAO Jun, et al. Experimental study on the abrasion resistance of alkaline residue concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2013(9): 81. DOI: 10.3969/j. issn.1000 - 4637.2013.09.023

[20] 刘春原,赵献辉,赵越,等. C - S - H 凝胶对掺元明粉碱渣拌合土性能的影响[J]. 土木工程学报,2015(增刊 2): 341
LIU Chunyuan, ZHAO Xianhui, ZHAO Yue, et al. Effects of C - S - H gels on performances of soda residue mixing soils with sodium sulfate[J]. China Civil Engineering Journal, 2015(S2): 341

[21] 祝丽萍,倪文,高术杰,等. 赤泥 - 矿渣 - 脱硫石膏 - 少熟料胶结剂的适应性及早期水化[J]. 工程科学学报,2015(4):414
ZHU Liping, NI Wen, GAO Shujie, et al. Adaptability and early hydration of a cementing agent prepared with red mud, slag, flue gas desulphurization gypsum and a little cement clinker[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015(4):414. DOI: 10.13374/j. issn2095 - 9389.2015.04.003

[22] 崔孝炜,倪文,任超. 钢渣矿渣基全固废胶凝材料的水化反应机理[J]. 材料研究学报,2017, 31(9): 687

CUI Xiaowei, NI Wen, REN Chao. Hydration mechanism of all solid waste cementitious materials based on steel slag and blast furnace slag[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(9):687. DOI: CNKI: SUN: CYJB.0.2017-09-007

[23]李亚齐,倪文,徐东,等. 正交试验法在低掺量碱渣全固废混凝土中的应用[J]. 粉煤灰综合利用,2017(1): 29
LI Yaqi, NI Wen, XU Dong, et al. Application of orthogonal test method in low alkaline solid waste concrete [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2017(1):29. DOI: 10.3969/j.issn.1005-8249.2017.01.008

[24]马旭明,倪文,刘轩. 钢渣粉性能优化及制备无熟料混凝土的试验研究[J]. 材料导报,2016,30(16):135
MA Xuming, NI Wen, LIU Xuan. Experimental study on performance optimization of steel slag powder and preparation of non-clinker concrete[J]. Materials Reports, 2016, 30(16):135. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2016.16.029

[25]姚楚康. 石粉特性对混凝土性能的影响研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2014
YAO Chukang. Research on the influences of micro fines on properties of concrete [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014

[26]姜梅芬,吕宪俊. 混凝土早强剂的研究与应用进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2527
JIANG Meifen, LV Xianjun. Research and application progresses of concrete early strength agent[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(10):2527

[27]GENG Junjun, ZHOU Min, LI Yixin, et al. Comparison of red mud and coal gangue blended geopolymers synthesized through thermal activation and mechanical grinding preactivation [J]. Construction and Building Materials, 2017, 153: 187. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.045

[28]WANG Qiang, SHI Mengxiao, YANG Jun. Influence of classified steel slag with particle sizes smaller than 20 μm on the properties of cement and concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 123:601. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.042

[29]LI Yunyun, NI Wen, GAO Wei, et al. Corrosion evaluation of steel slag based on a leaching solution test[J]. Energy Sources, Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects, 2019, 41(7): 792. DOI: 10.1080/15567036.2018.1520359

[30]EL-DIDAMONY H, AMER A A, EL-SOKKARY T M, et al. Effect of substitution of granulated slag by air-cooled slag on the properties of alkali activated slag [J]. Ceramics International, 2013, 39(1): 177. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.06.007

[31]张云升,孙伟,贾艳涛,等. 用 IR 探索地聚合物水泥硬化产物的组成和结构[J]. 武汉理工大学学报,2005, 27(11): 28
ZHANG Yunsheng, SUN Wei, JIA Yantao, et al. Composition and structure of hardened geopolymer products using infrared ray analysis methods[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27(11): 28. DOI: 10.3321/j.issn:1671-4431.2005.11.009

[32]YUE Yanfei, WANG Jingjing, BASHEER P A M, et al. Raman spectroscopic investigation of Friedel's salt [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 86: 309. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.11.023

[33]LUO Rui, CAI Yuebo, WANG Changyi, et al. Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete[J]. Cement & Concrete Research, 2003, 33(1): 6. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00712-3

[34]严军伟,邢婕,李杰,等. 石灰石粉混凝土及其硫酸盐侵蚀特性综述[J]. 混凝土, 2011(8): 80
YAN Junwei, XING Jie, LI Jie, et al. Review on limestone powder concrete and sulfate attack on it[J]. Concrete, 2011(8): 80. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2011.08.026

[35]WANG Xue, NI Wen, JIN Rongzhen, et al. Formation of Friedel's salt using steel slag and potash mine brine water[J]. Construction and Building Materials, 2019, 220: 123. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.195

[36]章春梅. 碳酸钙对水泥熟料矿物水化及显微结构特征的影响[J]. 南京工学院学报, 1988, 18(1): 116
ZHANG Chunmei. Influence of calcium carbonate on hydration and microstructural characteristics of cement clinker minerals [J]. Journal of Nanjing Institute of Technology, 1988, 18(1): 116

(编辑 赵丽莹)