

不同无机早强剂对钢渣胶凝材料早期强度的影响

罗珣¹, 刘家祥¹, 王博¹, 朱桂林², 卢忠飞²

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 中冶建筑研究总院有限公司, 北京 100088)

摘要:研究了不同无机早强剂对新余钢铁公司热泼钢渣早期强度的影响。结果表明:硫酸盐激发剂、碱激发剂均能提高钢渣胶凝材料的早期强度;复掺激发剂比单掺激发剂效果更好;碱激发和硫酸盐激发共同作用时,比单独的碱激发或硫酸盐激发更能提高钢渣胶凝材料的早期强度。效果最好的是CaSO₄·1/2H₂O和NaOH以1%:0.4%的比例复掺,使钢渣胶凝材料的3d抗压强度比不掺早强剂时提高54.5%,7d强度提高15.2%。

关键词:钢渣; 早强剂; 碱激发剂; 硫酸盐激发

中图分类号:TU528.042 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2010)05-0036-04

我国的钢铁产量近10年来一直处于世界第一,2009年我国钢产量已达5.65亿t。每炼100t钢就会产生10t至15t钢渣,我国钢渣利用途径有:回炉烧结利用,筑路,工程回填料,配制水泥,做其他建材等^[1-3]。然而按资源性和有效性评定,我国钢渣实际利用率仅为10%左右,未利用的钢渣占用大量土地并且严重污染环境^[4]。若能使钢渣成为一种新的矿物掺合料,不仅对可持续发展有重要意义,也可大大降低建材工业成本。

钢渣的矿物组成和水泥相似,具有一定的胶凝性能。然而钢渣晶粒较大,结构致密,水化缓慢,且其所含C₃S等含量比水泥低得多,若钢渣作为胶凝

材料,会出现早期强度偏低的问题,因此激发钢渣的活性成为钢渣应用的关键^[5]。激发钢渣活性的方法主要有物理激发和化学激发。物理激发主要是通过机械手段将钢渣磨细从而加速钢渣水化,然而钢渣磨得过细,耗能大且团聚严重,激发效果很有限。目前关于化学激发的文献多为对钢渣-矿渣或钢渣-矿渣-粉煤灰的复合胶凝体系进行激发^[6-8]或单独研究某种激发剂的效果^[9-10],而系统对比多种激发剂对钢渣-水泥胶凝体系激发效果的研究鲜有报道。本文将钢渣-水泥胶凝体系作为激发对象,选用多种无机早强剂进行单掺和复掺,系统对比它们的激发效果和分析它们的激发机理,对钢渣早强剂

[4] 国家环保局. 水和水质监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[5] 范丽珍, 廖立兵, 梁兆坤. 改性蒙脱石吸附水中氟离子的实验研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(1): 34-37.

Experimental Research on Treatment of Fluoride - containing Wastewater by Bentonite

DENG Shu-ping, MOU Shu-jie

(Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun, Liaoning, China)

Abstract: A simulating test on treatment of fluoride - containing wastewater with modified bentonite adsorption is conducted by the orthogonal test method. The results showed that under following optimal technological conditions: the dosage of modified fly ash is 4g, contact time 30min, pH value 4, the removal rate of fluoride can reach 98.1%, the concentration of fluoride in the treated wastewater is reduced from 100 to 1.9mg · L⁻¹, which is up to the first - class national standards. The technology has advantages of high treatment efficiency, easy to operate and so on.

Key words: Orthogonal test; Modified bentonite; Fluoride - containing wastewater

收稿日期: 2010-03-01; 改回日期: 2010-04-26

作者简介: 罗珣(1984-), 女, 硕士研究生。

的研究开发有重要意义。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

钢渣:新余钢铁有限责任公司排放的热泼未除铁炼钢废渣(粒径 > 20mm),主要化学成分见表1。

表1 钢渣的主要化学成分/%

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	f-CaO
14.58	44.13	5.25	10.3	3.87	14.00	5.24

水泥:太行前景P·O 42.5级普通硅酸盐水泥。

早强剂:CaO、CaSO₄·1/2H₂O、Na₂SO₄、NaOH、Na₂CO₃、Na₂SiO₃·9H₂O、CaSO₄·1/2H₂O + NaOH、CaSO₄·1/2H₂O + Na₂CO₃等,均为分析纯。

1.2 试验方法

用颚式破碎机将钢渣破碎至5mm以下,除铁后磨细至比表面积500m²/kg,取0.9mm筛子筛下的钢渣微粉进行胶砂试验。胶砂试验依据GB-T20491-2006标准进行,水灰比为0.5,钢渣和水泥的比例为3:7。将分别加入不同早强剂的胶砂养护到3d、7d、28d,测试不同龄期的抗折和抗压强度。

2 结果与分析

2.1 单掺早强剂对钢渣胶砂抗压强度的影响

添加不同单掺早强剂的钢渣胶砂抗压强度见表2。

2.1.1 碱性激发剂对钢渣胶砂抗压强度的影响

由表2可知,在一定掺量下,CaO、Na₂CO₃、NaOH能使钢渣早期抗压强度明显提高,Na₂SiO₃·9H₂O对钢渣的早期强度提高幅度较小。随着碱性激发剂掺量的增加,钢渣早期强度逐渐上升,当碱性激发剂掺入量超过一定值时,钢渣早期强度开始下降。

在适量范围内,随着碱性激发剂掺量越大,钢渣中玻璃体解体越完全,钢渣水解加速,早期强度增大;一定的碱性环境能促进钙矾石的生成^[11],并且在pH较高的溶液中,钙矾石趋向于形成细小针状晶体,能和水化胶凝物质更好的胶结在一起,有利于钢渣早期强度的提高。

然而,当碱性激发剂掺量过高时,过高浓度的OH⁻会抑制钢渣和水泥中C₃S和C₂S的进一步水化,碱度高的钢渣水化反应消耗Ca²⁺比钢渣解离放

表2 单掺早强剂的钢渣的抗折和抗压强度

项目	激发剂掺量/%	抗压强度/MPa		
		3d	7d	28d
未掺激发剂	0	12.3	23.0	37.5
	0.2	16.2	26.8	37.7
CaO	0.6	14.0	26.2	37.5
	1.0	15.8	25.2	38.8
	0.2	16.1	23.8	33.8
	0.4	17.6	26.7	34.6
NaOH	0.8	14.2	21.1	28.2
	1.1	13.5	16.3	23.0
	0.1	15.7	25.3	34.2
	0.2	14.9	23.4	34.5
Na ₂ CO ₃	0.4	14.6	23.3	35.4
	1.0	13.6	23.7	34.6
	2.0	13.4	23.1	37.9
	3.0	12.9	22.8	35.4
CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	4.0	11.5	19.8	34.4
	1.0	14.8	23.6	32.8
	2.0	16.8	23.8	32.2
	3.0	17.2	23.4	31.3
Na ₂ SO ₄	4.0	17.2	22.8	30.4
	1.0	12.6	24.1	36.7
	2.0	14.4	20.8	29.6
	3.0	11.1	17.1	25.0
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	4.0	9.5	12.1	18.1

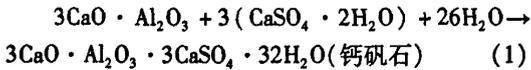
出的Ca²⁺少,液相中大量剩余的Ca²⁺也会抑制钢渣的进一步解离,当碱溶液浓度很高时,容易吸附空气中的CO₂,与钙矾石发生碳化反应生成水化碳铝酸钙^[7],因此碱性激发剂掺量过高时会导致钢渣胶凝材料强度下降。

2.1.2 硫酸盐激发剂对钢渣胶砂抗压强度的影响

由表2可知,一定掺量下,CaSO₄·1/2H₂O和Na₂SO₄都能提高钢渣的3d强度,随着掺量上升,Na₂SO₄3d强度不断上升,当CaSO₄·1/2H₂O掺量超过3%以后,钢渣早期强度开始下降。Na₂SO₄比CaSO₄·1/2H₂O更能提高钢渣的早期强度,Na₂SO₄在掺量为3.0%时效果最好,使钢渣早期强度提高39.8%。然而,Na₂SO₄的掺入会使钢渣28d强度降低,随着Na₂SO₄掺入量增加,后期强度下降幅度增加,添加CaSO₄·1/2H₂O的钢渣的28d抗压强度基本没有降低。

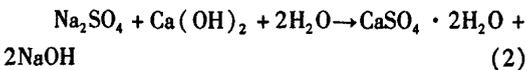
CaSO₄·1/2H₂O对钢渣的激发机理是溶于水后生成CaSO₄·2H₂O,然后生成一定数量的水化硫

铝酸钙(钙矾石),使水泥石更加致密,强度增加。其主要反应方程式为:



石膏掺量过多时,钢渣水化速度缓慢,没有生成足够的水化胶凝物质及时联结过多的钙矾石,会导致胶凝材料结构疏松;同时,过多的钙矾石还会造成钢渣胶凝材料内外受力不均,导致水泥石膨胀破坏。所以 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 掺入过多时会使钢渣胶凝材料强度降低。

Na_2SO_4 对钢渣的激发和 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 相似,最终都会与水化产物中的水化铝酸钙作用生成钙矾石晶体,但 Na_2SO_4 是通过消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 促进 C_3S 和 C_2S 进一步水化实现的,其反应方程式为:



Na_2SO_4 溶于水化反应生成的高分散性的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 比直接掺入的 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 分散度更大,更易与 C_3A 反应;由方程式(2)可知 Na_2SO_4 加入生成的 NaOH 不仅为钙矾石的形成创造了合适的碱性环境也使钢渣中玻璃体的网络结构解体更完全,因此 Na_2SO_4 比 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 更能提高钢渣胶凝材料的早期强度。

从分别添加 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_4 的钢渣 28d 强度来看,添加半水石膏的钢渣强度整体高于添加 Na_2SO_4 的钢渣强度,这一方面是由于反应方程式(2)中 Ca^{2+} 浓度的增大抑制了钢渣胶凝材料的水化;另一方面添加 Na_2SO_4 的钢渣水化时形成钙矾石较快,钙矾石膨胀对钢渣胶凝材料后期强度的不利影响比半水硫酸钙更大。

2.2 复掺早强剂对钢渣胶砂抗压强度的影响

添加不同复掺早强剂的钢渣胶砂抗压强度见表 3。

由表 2 和表 3 可知,复掺早强剂对钢渣早期强度的激发效果好于单掺早强剂的激发效果,硫酸盐和碱联合激发比单纯的复合碱激发和单纯的复合硫酸盐对钢渣早期强度的激发效果都好,添加 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (1.0% + 1.0%) 和 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.3% + 0.1%) 的钢渣早期强度都低于添加 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (1.0% + 0.4%) 钢渣的早期强度,并且添加 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (1.0% + 1.0%) 和 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.3% + 0.1%)

表 3 复掺早强剂的钢渣的抗折和抗压强度

项目	激发剂掺量/%	抗压强度/MPa		
		3d	7d	28d
未掺激发剂	0	12.3	23.0	37.5
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	1.0 + 0.4	19.0	26.5	36.3
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	1.0 + 0.1	18.5	24.2	35.9
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.0 + 1.0	17.6	23.0	36.1
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	1.0 + 1.0	18.1	26.4	34.5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.0 + 1.0	19.0	25.9	31.8
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$	1.0 + 0.4	18.2	21.1	28.2
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	0.3 + 0.1	16.1	24.5	32.5

使钢渣 28d 强度分别下降 8.0% 和 13.3%, 而 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (1.0% + 0.4%) 的加入对钢渣 28d 强度影响最小,只下降 3.2%。硫酸盐激发和碱激发二者的复合,一方面有硫酸盐激发为钙矾石生成提供充足的硫酸根,另一方面碱激发促使钢渣玻璃体充分解体而加快水化速度并且促进钙矾石的生成,这两种激发效果叠加后应该比任意一种激发的效果都好。试验的结果充分证实了硫酸盐激发和碱激发两种激发复合的良好效果。

3 结 论

1. 单掺 CaO 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对钢渣的早期强度都有激发作用,其中添加 0.4% NaOH 对钢渣的激发效果最好,3d 抗压强度比未添加早强剂的钢渣提高 43.1%,7d 强度提高 16.1%,28d 强度降低 7.7%,碱性激发剂和硫酸盐激发剂掺量过高都会导致早期强度下降。

2. 复掺早强剂比单掺早强剂对钢渣早期强度的激发效果更好,当 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 以分别占胶材总量 1.0% 和 0.4% 复掺时,钢渣胶材的 3d 抗压强度比未掺早强剂的钢渣提高 54.5%,7d 强度提高 15.2%,28d 强度下降 3.2%。

3. 虽然一定掺量的单掺和复掺无机早强剂均对钢渣早期强度有提高作用,但后期强度一般有所降低。

参考文献:

- [1] 舒型武. 钢渣特性及其综合利用技术[J]. 有色冶金设计与研究,2007,28(5):31~34.
- [2] 朱桂林,孙树杉,赵群,等. 冶金渣资源化利用的现状和发展趋势[J]. 中国资源综合利用,2002(3):29~32.

- [3]朱桂林,孙树杉. 钢铁渣在建材工业中的应用[J]. 中国水泥,2006(7):33~35.
- [4]苏登成,唐兴国,刘仁越,等. 钢渣活性激发技术研究进展[J]. 中国水泥,2009(4):57.
- [5]许远辉,陆文雄,王秀娟,等. 钢渣活性激发的研究现状与发展[J]. 上海大学学报,2004,10(1):91~94.
- [6]李丙明,李兆锋,魏莹,等. 钢渣-矿渣-粉煤灰复合微粉的活性试验研究[J]. 硅酸盐通报,2009,6(3):589~603.
- [7]罗朝巍,范基骏,孙中华,等. 协同水化制备水硬性材料及其水化产物的研究[J]. 应用化工,2009,38(3):405~411.
- [8]李义凯,刘福田,周宗辉,等. 复合激发剂活化钢渣制备复合胶凝材料研究[J]. 硅酸盐学报,2009,31(3):11~13.
- [9]单立福,周宗辉,刘鹏,等. 早强剂对钢渣的活性激发[J]. 中国水泥,2008(6):80~82.
- [10]陈平,刘荣进. 活性钢渣微粉制备技术及应用[J]. 新型建筑材料,2006(3):67~69.
- [11]马惠珠,邓敏. 碱对钙矾石结晶及溶解性能的影响[J]. 南京工业大学学报,2007,29(5):37~40.

Effect of Different Inorganic Accelerators on Early Strength of Steel Slag Cementitious Materials

LUO Xun¹, LIU Jia-xiang¹, WANG Bo¹, ZHU Gui-lin², LU Zhong-fei²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China;

2. China Metallurgical Group Architecture Research Institute Co., Ltd, Beijing, China)

Abstract: Effects of different inorganic accelerators on early strength of steel slag cementitious materials are studied. The results showed that both sulfate-activators and alkali-activators can improve the early strength of steel slag cementitious materials; accelerating effect of compound agents on early strength of steel slag cementitious materials are better than single agent; combination of alkali-activating and sulfate-activating has better effect on steel slag cementitious materials than alkali-activating or sulfate-activating. The optimum combination of alkali-activator and sulfate-activator is $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and NaOH combined in the proportion of 1%:0.4%, 3d compressive strength is increased by 54.5%, 7d compressive strength is increased by 15.2%.

Key words: Steel slag; Accelerators; Alkali-activate; Sulfate-activate

欢迎订阅 2011 年《煤炭加工与综合利用》杂志

《煤炭加工与综合利用》杂志是中国煤炭加工利用协会主办的国内外公开发行人物。主要报道煤炭洗(筛)选加工,洗净有效利用,煤炭成型,焦化、气化、液化等煤化工,煤质检验及管理,煤炭燃烧及炉具,低热值燃料发电,煤矸石及灰渣的综合利用,煤系有用矿物资源的合理开发利用,水煤浆等新型煤基燃料,煤矿及煤炭利用中的环境保护及节能技术,生产经营管理经验等。

本刊统一刊号:CN11-2627/TD,ISSN1005-8397;双月刊,正文56页,标准大16开。每期定价15元,全年6期90元(含普刷邮费,如需挂号另加20元)。本刊自办发行,请订户从中国煤炭加工利用协会官方网站 www.ccpua.org 下载订单或向编辑部索取订单,直接向编辑部办理订阅手续。订阅方法如下:

1. 银行信汇:农业银行北京青年湖支行,帐号:190301040016406,户名:北京《煤炭加工与综合利用》杂志社有限公司。务请在信汇单上注明杂志款。在订单上注明是否挂号邮寄、是否要发票、收刊人姓名、详细地址、单位、邮政编码及联系电话。请将订单与银行汇单一起邮寄或传真至编辑部。

2. 邮局汇款:请将订款和订单第二联及标签寄至《煤炭加工与综合利用》杂志编辑部。地址1:北京安定门外东河沿乙7号楼307室;邮编:100011;地址2:北京和平里北街21号中国煤炭加工利用协会,邮编:100713。编辑部电话/传真:010-64251130; E-mail:mtjgly@163.com。