

低等级粉煤灰-高硅矿石复合掺合料制备及性能

赵杰

(钢城集团凉山瑞海实业有限公司,四川 西昌 615000)

摘要:矿物掺合料已经成为现代混凝土不可或缺的重要原材料之一,限于环保要求,目前普遍使用的矿渣粉和粉煤灰等掺合料面临资源短缺及价格上涨问题。为开拓矿物掺合料新市场,提出以低等级粉煤灰和高硅矿石制备混凝土用复合掺合料,研究复合掺合料各项性能并探索其技术可行性。研究表明:低等级粉煤灰和高硅矿石粉复合,能够调节复合掺合料的化学组成,使之满足于相关标准需要;但是利用低等级粉煤灰和高硅矿石粉制备的复合掺合料的工作性和力学性能基本介于低等级粉煤灰和高硅矿石粉之间,两者性能和功能叠加效应并不明显。

关键词:低等级粉煤灰;高硅矿石;复合掺合料;性能

中图分类号:TU528.041 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-1891(2018)02-0017-04

Preparation and Properties of Compound Mineral Admixtures with Low Grade Fly Ash and High Silicon Minerals

ZHAO Jie

(Liangshan Rui-Hai Industrial Co.,Ltd., Gangcheng Group Metallurgical Slag Utilization Branch, Xichang Sichuan 61500,China)

Abstract: Mineral admixtures have become one of the most important raw materials in modern concrete. But the slags and fly ashes which were widely applied in concrete are facing resource shortage and rising prices. In this paper, low-grade fly ash and high silicon minerals were used as raw materials to prepare the compound mineral admixtures for concrete. And the composition and properties of the prepared compound mineral admixtures have also been studied. The results showed that the compound of low-grade fly ash and high silicon mineral powders could effectively adjust the composition of compound mineral admixtures, which would make it meet the requirement of relevant standards of fly ash and compound mineral admixture. However, the workability and mechanical properties of compound mineral admixtures were somewhere between low-grade fly ash and high silicon mineral powders. And no obvious performance and functional superposition effect were observed.

Keywords: Low-grade fly ash, high silicon minerals, compound mineral admixture, properties

0 引言

高硅矿石,也有研究称其为硅石,多以天然矿石或选矿尾矿形式存在^[1]。虽然其SiO₂含量相对较高,但仍不能满足特种石英材料或石英砂的纯度要求,因此此类天然高硅矿石多未经开发,选矿尾矿类高硅矿石多以堆存为主。近年来,以地域性天然原料或各类工业废渣制备绿色建筑材料越来越受到国家和相关建筑建材科研院所和企业的重视。以地域性天然原料或各类废渣制备混凝土用矿物

掺合料是重点关注方向之一。矿物掺合料的使用可以减少水泥熟料用量,同时提高混凝土的工作性和耐久性^[2-5]。传统矿物掺合料以粉煤灰、粒化高炉矿渣粉等工业废渣为主,但工业废渣基矿物掺合料受地域资源和工业布局限制,不仅组成、结构和性能波动大,而且部分地区供应困难。(JG/T 486—2015)《混凝土用复合掺合料》明确指出,未来的混凝土用矿物掺合料将以复合掺合料为主。复合掺合料既可保持单一种类矿物掺合料的优点,又可利用复合化效应扬长避短,促进低品质工业废渣(如

收稿日期:2018-03-26

基金项目:四川省教育厅科技成果转化重大培育项目(15CZ0024);西昌市技术研究开发与推广应用项目(17JSYJ07);西昌学院“两高”项目(LGZ201733)。

作者简介:赵杰(1982—),男,陕西宝鸡人,工程师,硕士,研究方向:冶金渣等固体废弃物研究及产品开发。

低等级粉煤灰、高钛矿渣)和天然矿石材料在建材中的应用,从而解决传统单一优质矿物掺合料供给困难、价格偏高问题^[6-10]。

结合凉山储量丰富的高硅矿石,针对生产过程中排放量高、利用率偏低的低等级粉煤灰为研究对象,研究低等级粉煤灰和高硅矿石基复合掺合料的技术可行性,从而促进低等级粉煤灰和地域性天然原料的综合开发和利用。

1 原材料及实验方法

1.1 原材料

水泥为P·O42.5R普通硅酸盐水泥,水泥物理性能见表1;低等级粉煤灰来自四川攀枝花某电厂粉煤灰(PF)和四川江油某厂粉煤灰(JF);高硅矿石为雅安市某矿山生产;骨料为标准砂以及市售河砂和碎石,砂的细度模数2.43,碎石为5~25 mm连续级配;聚羧酸减水剂,质量分数49.3%,减水率28.7%。

表1 水泥的物理性能

比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹)	标准稠度用水量/ %	安定性 (雷氏夹法)	胶砂抗压强度/MPa		胶砂抗折强度/MPa		凝结时间/ min	
			3 d	28 d	3 d	28 d	初凝	终凝
348	26.5	合格	36.1	55.1	7.1	9.3	116	252

高硅矿石粉、低等级粉煤灰以及复合掺合料均为利用实验室球磨机将原料粉磨45 min制备得到。水泥、粉煤灰、高硅矿石及所制备复合掺合料化学成分见表2。

表2 化学成分分析表

原料	编号*	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂	LOSS	Σ
水泥	C	4.63	62.79	2.91	0.82	2.10	0.16	2.35	17.15	2.15	4.11	99.17
高硅矿石	G	7.62	0.38	0.27	1.65	0.00	0.00	4.85	80.72	0.94	3.23	99.66
攀枝花粉煤灰	PF	27.88	5.08	6.62	1.37	1.31	0.75	0.65	51.29	1.39	2.83	99.17
江油粉煤灰	JF	24.70	2.18	5.48	2.10	0.91	0.47	0.33	53.76	1.36	8.11	99.40
复合掺合料1	G7PF3	13.69	1.79	2.18	1.56	0.39	0.22	3.59	71.89	1.07	3.11	99.49
复合掺合料2	G6PF4	15.72	2.26	2.81	1.54	0.52	0.30	3.17	68.95	1.12	3.07	99.46
复合掺合料3	G5PF5	17.75	2.73	3.45	1.51	0.66	0.37	2.75	66.01	1.16	3.03	99.42
复合掺合料4	G5JF5	16.16	1.28	2.87	1.87	0.45	0.23	2.59	67.24	1.15	5.67	99.51
复合掺合料5	G6JF4	14.45	1.10	2.35	1.83	0.36	0.19	3.04	69.94	1.11	5.18	99.55
复合掺合料6	G7JF3	12.74	0.92	1.83	1.78	0.27	0.14	3.49	72.63	1.07	4.69	99.56
复合掺合料7	G8JF2	11.03	0.74	1.31	1.74	0.18	0.09	3.94	75.33	1.02	4.21	99.59

注:*编号规则为:以G7PF3为例,代表高硅矿石70%,攀枝花粉煤灰30%,以此类推。

1.2 实验方法及设备

复合掺合料、粉煤灰、高硅矿石粉需水量比、活性、胶砂流动度和流动度比分别参照GB/T 1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》和JG/T 486—

2015《混凝土用复合掺合料》进行;混凝土配合比依据JGJ 55—2011《普通混凝土配合比设计规程》设计;混凝土成型及工作性能(坍落度)测试参照GB/T 50080—2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》;混凝土力学性能测试按GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》进行,每组配合比各龄期抗压强度检测3个100 mm×100 mm×100 mm试块,加载速率5.0 kN/s,结果取其算数平均值。采用荷兰产X'Pert PRO型X射线衍射仪、德国蔡司公司ultra55扫描电子显微镜测试各原料的物相组成和微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 复合掺合料物理化学性能

由表2各原料的化学成分分析可知,高硅矿石粉SO₃质量分数较高,超出粉煤灰和复合掺合料的相关标准要求;而粉煤灰JF烧失量较高,其烧失量指标仅能达到Ⅲ级粉煤灰标准。将高硅矿石粉分别与粉煤灰PF、JF复合,所得的复合掺合料SO₃质量分数和烧失量降低,但随着高硅矿石粉掺量增加,SO₃质量分数升高;随粉煤灰JF掺量增加,烧失量增大。按照粉煤灰或复合掺合料相关标准要求,SO₃质量分数一般在3.0%或3.5%以下,故掺用高硅矿石粉的复合掺合料应特别注意SO₃质量分数的调节。

对粉煤灰和高硅矿石粉的矿物组成和微观形貌进行了分析,如图1所示。可以看出粉煤灰PF和JF矿物组成相似,主要矿物是莫来石和石英,但在15~35°的衍射角度范围内馒头峰并不显著,说明晶体物质含量较多、玻璃体相对较少;而高硅矿石粉物相以石英为主,未标注杂峰主要为铝硅酸盐矿物。

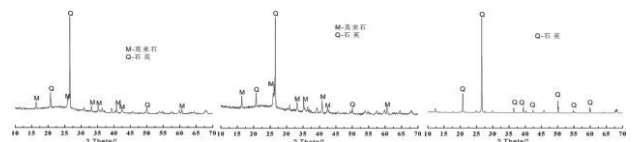


图1 粉煤灰PF(左)、JF(中)和高硅矿石粉(右)XRD图谱

图2为粉煤灰和高硅矿石SEM图。从图2中可以看出:粉煤灰PF中球形颗粒较多;粉煤灰JF中球形颗粒较少,仍有较多不规则颗粒存在;高硅矿石粉主要由棱角分明的不规则颗粒组成,表面相对较为致密光滑。

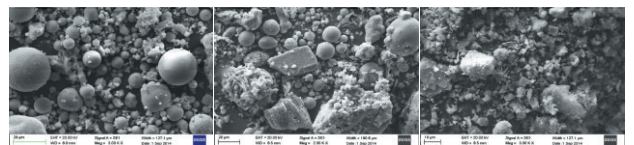


图2 粉煤灰PF(左)、JF(中)和高硅矿石粉(右)SEM图

高硅矿石粉、低等级粉煤灰以及复合掺合料粉磨 45 min 制备得到掺合料的粒度分布和需水量比如表3所示。粉磨后,高硅矿石粉、低等级粉煤灰及复合掺合料 45 μm 的筛余量均能满足 I 级粉煤灰和混凝土用复合掺合料标准要求。单独磨细得到的高硅矿石粉、粉煤灰 PF 和 JF 需水量比均为 100%。复合粉磨后,粉煤灰 PF 和高硅矿石粉制备的复合掺合料需水量比有所下降,由图 2 分析,粉煤灰 PF 中球形颗粒较多,能够起到润滑和减水效果;而粉煤灰 JF 和高硅矿石粉制备的复合掺合料需水量比随着高硅矿石粉掺量增加而提高,这可能与两者球形颗粒含量过少有关。

表3 粒度分布和需水量比

编号	D10/ μm	D50/ μm	D90/ μm	45 μm 筛余/%	需水量比/%
G	0.89	4.71	31.95	4.90	100.0
PF	2.13	10.61	31.68	2.96	100.0
JF	2.30	10.48	30.97	2.95	100.0
G7PF3	1.78	9.79	39.75	8.08	98.0
G6PF4	1.73	8.73	34.63	5.43	98.0
G5PF5	1.72	7.98	33.51	5.13	98.0
G5JF5	1.83	9.38	31.38	3.36	100.0
G6JF4	1.95	10.83	34.43	4.31	100.0
G7JF3	1.92	11.15	36.88	5.65	103.0
G8JF2	1.89	11.42	38.51	6.65	103.0

2.2 复合掺合料工作性及力学性能

需水量比检测主要针对粉煤灰,而复合掺合料情况更为复杂。按照 JG/T 486—2015《混凝土用复合掺合料》中指标设定,复合掺合料对砂浆和混凝土工作性影响主要利用流动度和流动比来衡量。从表 4 可以看到,粉煤灰 PF 对砂浆工作性改善明

表4 复合掺合料胶砂工作性及力学性能

编号	原料组成/%				流动度		3 d 强度/MPa		28 d 强度/MPa		28 d 活性指数/%
	C	G	PF	JF	mm	%	抗折	抗压	抗折	抗压	
C	100	-	-	-	182	100.0	7.1	36.1	9.3	55.1	100.0
G	70	30	-	-	172	94.5	5.2	24.1	7.4	41.4	75.1
PF	70	-	30	-	185	101.6	4.6	23.0	6.9	48.7	88.4
JF	70	-	-	30	176	96.7	2.2	22.9	5.5	50.5	91.7
G7PF3	70	21	9	-	195	107.1	5.0	26.2	8.4	44.8	81.3
G6PF4	70	18	12	-	195	107.1	5.1	25.7	8.6	46.9	85.1
G5PF5	70	15	15	-	195	107.1	5.0	26.1	8.7	47.1	85.5
G5JF5	70	15	-	15	180	98.9	5.1	23.8	9.0	48.2	87.5
G6JF4	70	18	-	12	177	95.6	5.2	23.9	8.5	44.9	81.5
G7JF3	70	21	-	9	175	96.2	5.0	24.3	8.1	45.3	82.2
G8JF2	70	24	-	6	167	91.8	4.6	22.6	7.9	42.7	77.5

显,而高硅矿石粉和粉煤灰 JF 则会降低砂浆工作性。复合掺合料工作性随粉煤灰 PF 用量增大而增加,均超过单独掺粉煤灰 PF 和高硅矿石粉的砂浆组;而粉煤灰 JF 和高硅矿石粉制备的复合掺合料工作性较差,且随着高硅矿石粉用量增加,工作性逐渐下降,甚至低于单独选用粉煤灰 JF 和高硅矿石粉的砂浆组。利用低等级粉煤灰和高硅矿石粉制备的复合掺合料活性均介于粉煤灰 PF 和高硅矿石粉以及粉煤灰 JF 和高硅矿石粉之间,表明几者之间的协同效应并不明显。

2.3 复合掺合料制备混凝土

实验拌制的是 C30 混凝土,配合比设计见表 5。其中胶凝材料总量为 325 kg/m^3 ,高硅矿石粉、低等级粉煤灰或高硅矿石粉和低等级粉煤灰复合制备的复合掺合料占胶凝材料质量的 30%,减水剂的掺量固定,实验中减水剂的掺量为制备 15 L 混凝土时的具体掺量。

表5 混凝土配合比设计

胶凝材料/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	水胶比	骨料/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	砂率/ %	设计 等级	设计密度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
325	0.46	1 900	43.0	C30	2 374.5

从表 6 中可以看到在固定减水剂掺量下,单独掺用粉煤灰 PF 有利于提高混凝土的坍落度,而高硅矿石粉掺入对混凝土工作性不利;而复合掺合料所制备的混凝土整体来看工作性较差。

表6 混凝土性能

编号	胶凝材料组成/%				减水剂/ g	坍落度/ mm	抗压强度/MPa		
	C	G	PF	JF			3 d	7 d	28 d
C	100	-	-	-	9.5	70	32.3	44.9	46.8
G	70	30	-	-	9.5	35	22.4	28.4	34.6
PF	70	-	30	-	9.5	110	21.6	31.6	44.9
JF	70	-	-	30	9.5	15	25.8	32.3	46.5
G7PF3	70	21	9	-	9.5	25	28.0	32.3	43.1
G6PF4	70	18	12	-	9.5	10	29.6	33.0	42.3
G5PF5	70	15	15	-	9.5	15	29.5	33.4	43.4
G5JF5	70	15	-	15	9.5	10	32.7	36.5	42.9
G6JF4	70	18	-	12	9.5	15	31.4	30.2	40.4
G7JF3	70	21	-	9	9.5	20	29.9	33.4	39.1
G8JF2	70	24	-	6	9.5	30	26.8	31.1	37.2

单掺高硅矿石粉,混凝土抗压强度虽然大于 30 MPa,但强度富余量明显不足;掺复合掺合料制备的混凝土,强度变化规律为随着高硅矿石粉的增加而基本呈下降趋势,且基本介于单独掺用粉煤灰 PF 和高硅矿石粉以及粉煤灰 JF 和高硅矿石粉制

备的混凝土力学强度之间。

合掺合料的化学组成,使之满足于相关标准需要。

3 结论

(2)利用低等级粉煤灰和高硅矿石粉制备的复合掺合料的工作性能和力学性能未能得到显著改善,性能和功能叠加效应并不明显。

(1)低等级粉煤灰和高硅矿石粉复合能够调节复

参考文献:

[1] 刘国库,张文军,马正先,等.硅石选矿提纯工艺研究现状[J].有色矿冶,2007,23(6):26-30.

[2] 吴中伟.高性能混凝土及其矿物细掺料[J].建筑技术,1999,30(3):160-162.

[3] 吴中伟.绿色高性能混凝土与科技创新[J].建筑材料学报,1998(1):3-9.

[4] 蒲心诚.超高强高性能混凝土[M].重庆:重庆大学出版社,2004.

[5] 刘数华,冷发光,李丽华.混凝土辅助胶凝材料[M].中国建材工业出版社,2010.

[6] 范志,卢忠远,李军,等.钛矿渣-固硫灰复合矿物掺合料性能研究[J].混凝土与水泥制品,2015(2):83-88.

[7] 高燕.固硫灰基复合矿物掺合料的制备及其应用研究[D].绵阳:西南科技大学,2014.

[8] 林燕妮.花岗岩石粉复合矿物掺合料对再生混凝土工作性和强度影响[J].福建建材,2016(3):8-10.

[9] 张伟,刘梁友,李莉丽,等.铁尾矿粉-粉煤灰-矿渣粉复合掺合料对混凝土性能的影响[J].硅酸盐通报,2016,35(11):3826-3831.

[10] 陈景,刘水道,徐芬莲,等.磷渣-石灰石复合掺合料对机制砂混凝土性能的影响[J].粉煤灰,2015(1):14-17.

[11] 张静.石灰石粉复合掺合料的制备及其对混凝土性能影响的研究[D].重庆:重庆大学,2016.

(责任编辑:曲继鹏)

(上接第 8 页)

参考文献:

[1] 王春富.犬子宫蓄脓症[J].畜牧兽医科技信息,2012(4):105-107.

[2] 傅仕嵘,傅巧云.犬子宫蓄脓症的病因及诊治[J].中国畜禽种业,2014(5):127-129.

[3] 钱存忠,刘永旺,侯加法.浅述犬子宫蓄脓的临床诊疗[J].畜牧与兽医,2003(5):31-32.

[4] 耿志贤,郑亚平,邱旭方,等.犬子宫蓄脓的诊治[J].江西畜牧兽医杂志,2005(6):51.

[5] 贾海涛.一例犬子宫蓄脓的诊治[J].现代畜牧兽医,2005(10):33.

[6] 张君涛,张志平,焦贵昆,等.犬子宫内膜炎和子宫蓄脓诊疗技术研究[J].安徽农业科学,2009(16):7454-7455.

[7] 费维真,马衍忠,霍鸿度,等.手术治疗犬子宫蓄脓及临床分析[J].天津农学院学报,2004(1):22-23.

[8] 武浩.犬子宫蓄脓的诊断与治疗[J].畜牧兽医科技信息,2011(10):109-110.

[9] 薛琴,潘庆山,利凯.犬子宫蓄脓的诊断和治疗[J].中国兽医杂志,2002(9):38.

[10] 刘学.1例犬子宫蓄脓的诊治[J].养殖与饲料,2014(2):54.

[11] 张熹.一例犬子宫蓄脓的保守疗法[J].养殖技术顾问,2009(4):95.

[12] 蒋书东,周天红.犬子宫蓄脓的诊治[J].畜牧兽医科技信息,2003(3):53.

[13] 叶东红.子宫蓄脓症的诊治[J].中国养犬杂志,1998(4):20-21.

(责任编辑:曲继鹏)