

早强剂对钢渣胶凝材料早期强度的影响

罗 琦¹ 刘家祥^{1*} 王 博¹ 朱桂林² 卢忠飞²

(1. 北京化工大学 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: 研究了若干早强剂对新余钢铁公司热闷钢渣早期强度的影响。结果表明: 硫酸钠和半水硫酸钙对钢渣有一定激发作用, 但28天强度下降明显, 甲酸钙、三乙醇胺、醋酸钠和尿素对钢渣几乎没有激发效果, 将它们两两复掺后仍然没有激发效果。将半水石膏/亚硝酸钠(1%/0.67%, 质量分数, 下同)和尿素(0.22%)复掺后, 使钢渣3天强度有一定提高, 并且钢渣的28天强度下降幅度比掺半水石膏/亚硝酸钠(1%/0.67%)的钢渣强度要小11%。

关键词: 钢渣; 早强剂; 抗压强度

中图分类号: TU528.042

引 言

钢铁工业是我国的主要支柱产业, 2009年我国钢产量已达5.65亿t, 居世界第一。钢渣是钢铁企业的主要废渣之一, 每炼100t就会产生10~15t钢渣。据文献报道^[1-3], 我国钢渣利用途径有回炉烧结利用、筑路、工程回填料、配制水泥和其他建材等, 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。大量钢渣的堆放不仅占用土地, 还对渣场周围环境造成严重污染^[4]。若钢渣作为一种新的矿物掺合料早日应用于混凝土生产, 不但环境污染问题得到解决还会大大降低建筑工程成本。

钢渣的矿物组成包括硅酸二钙、硅酸三钙以及少量游离CaO、游离MgO等, 钢渣的矿物组成决定了钢渣具有一定胶凝性。发生的主要水化反应为硅酸二钙和硅酸三钙生成水化硅酸钙凝胶和氢氧化钙。

硅酸盐水泥熟料的生成温度在1460℃左右, 钢渣的生成温度为1560℃以上, 因此与水泥相比, 其矿物结晶致密, 晶粒较大, 导致其水化速度缓慢, 活性比水泥低得多, 若钢渣作为胶凝材料用于水泥和混凝土掺合料中, 会导致水泥和混凝土的早期强度

偏低。因此, 如何将钢渣的潜在活性激发出来, 成为近期人们关注的焦点^[5-6]。

现在对钢渣活性的激发方法主要有化学激发和物理激发两种: 前者主要是使用早强剂(激发剂)加快钢渣的水化速度; 而后者是增大钢渣粉的细度, 提高其表面能从而提高其反应活性, 此方法效果很有限, 钢渣磨至一定细度会发生团聚且粉磨效率低下。已有文献中, 采用有机激发剂激发钢渣的效果还未有报道。

本文选用若干有机早强剂进行试验, 并系统对比和分析它们对钢渣的单掺和复掺的激发效果, 为钢渣的应用提供实际参考。

1 实验部分

1.1 原材料

无水硫酸钠、三乙醇胺、醋酸钠, 分析纯, 北京化学试剂厂; 半水硫酸钙, 分析纯, 石家庄双华工贸有限公司; 尿素、亚硝酸钠, 分析纯, 汕头市西陇化工厂有限公司; 甲酸钙, 分析纯, 北京安顺达材料公司。

水泥, 琉璃河P.042.5级普通硅酸盐水泥。

钢渣, 新余钢铁有限责任公司排放的热闷未除铁炼钢废渣, 粒径>20mm, 主要化学成分列于表1中, 热闷钢渣的XRD图如图1所示。由图1可知新余热闷钢渣的矿物组成和水泥熟料类似, 含有硅酸二钙、硅酸三钙和氢氧化钙, 还含有一些f-CaO。

1.2 测试方法

用颚式破碎机将钢渣破碎至5mm以下后用吸铁石除铁, 再用试验球磨机将钢渣磨至比表面积为500m²/kg左右, 钢渣比表面积由DBT-127型勃氏透

收稿日期: 2010-05-21

第一作者: 女, 1984年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: ljxpost@263.net

气比表面积仪测定。

表 1 钢渣的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of steel slag

成分	w/%	成分	w/%
SiO ₂	11.24	Fe ₂ O ₃	16.84
CaO	41.92	FeO	7.44
Al ₂ O ₃	1.92	f-CaO	5.30
MgO	8.24		

数据由中冶集团建筑研究总院提供

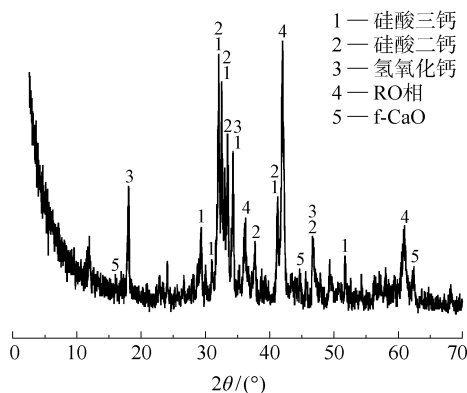


图 1 新余钢渣 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of Xinyu steel slag

将磨好的钢渣用 0.9 mm 筛子筛分,筛余物料小于 0.5%,取粒径小于 0.9 mm 的钢渣粉进行胶砂试验,试验依据 GB/T20491—2006“用于水泥和混凝土中的钢渣粉”进行,水和胶凝材料(包括钢渣粉和水泥)的质量比为 0.5,胶凝材料中钢渣和水泥的质量比为 3:7。

将分别加入不同早强剂(外掺)的胶砂养护到 3、7、28 d,测试不同龄期的抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 无机早强剂对钢渣胶凝材料强度的影响

2.1.1 无水硫酸钠和半水硫酸钙

无水硫酸钠和半水硫酸钙对钢渣胶凝材料抗压强度的影响如图 2 所示。由图 2 可知,随着硫酸钙和硫酸钠掺量增大,钢渣 3 d 强度逐渐上升,而钢渣 7 d 强度略微上升后开始缓慢降低,当硫酸钙和硫酸钠掺量大于 3% 时,钢渣 7 d 强度低于未掺激发剂的钢渣。随硫酸钠掺量增大,钢渣 28 d 强度下降幅度增大。对于早期强度,硫酸钠对钢渣的激发效果明显好于半水硫酸钙,但掺硫酸钠的钢渣的 28 d 强度整体比掺半水硫酸钙的钢渣低。

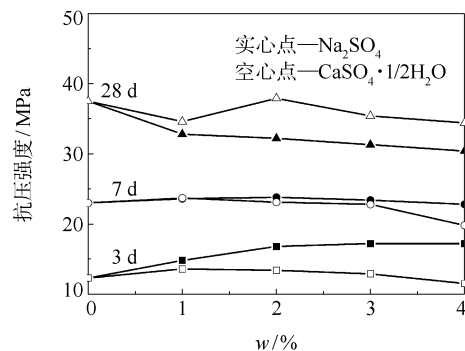


图 2 无水硫酸钠和半水硫酸钙对钢渣胶砂抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of Na₂SO₄ and CaSO₄ · 1/2H₂O on the compressive strength of steel slag mortar

2.1.2 亚硝酸钠

亚硝酸钠对钢渣胶凝材料抗压强度的影响如图 3 所示。由图 3 可知,亚硝酸钠使钢渣胶凝材料的 3 d 强度有小幅上升,但 7 d 强度和 28 d 强度随着掺量的增大而降低。

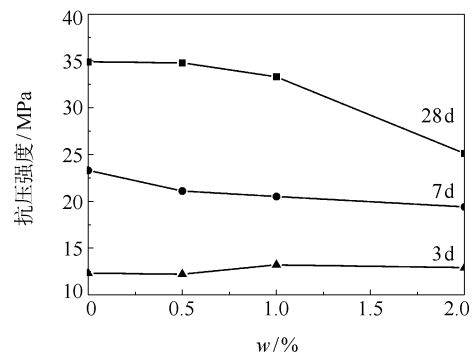


图 3 亚硝酸钠对钢渣胶砂抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of NaNO₂ on the compressive strength of steel slag mortar

2.2 有机单掺早强剂对钢渣胶凝材料强度的影响

甲酸钙、三乙醇胺、醋酸钠和尿素对钢渣胶凝材料的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看出,除了掺三乙醇胺的钢渣 3 d 强度升高外,其余都下降了。掺甲酸钙的钢渣 28 d 强度略有提高,掺三乙醇胺、尿素钢渣 28 d 强度下降,但降幅比无机早强剂小得多。有机早强剂对钢渣的影响和无机早强剂有很大不同,这可能是因为有机物质同钢渣和水泥的相容没有无机物质那样直接快速,从而对后期强度的不利影响没有无机物质大,有机物质水化刚开始可能和一些活性成分生成络合物,附在或包裹住水泥和钢渣颗粒,阻碍初期反应进一步进行,然而到了后期,随着反应的进行,颗粒不

断水化,参与水化物质的不断减少,络合物会分解参与水化,所以有机物质对胶材早期造成的不利影响,

在后期得到很大缓解。

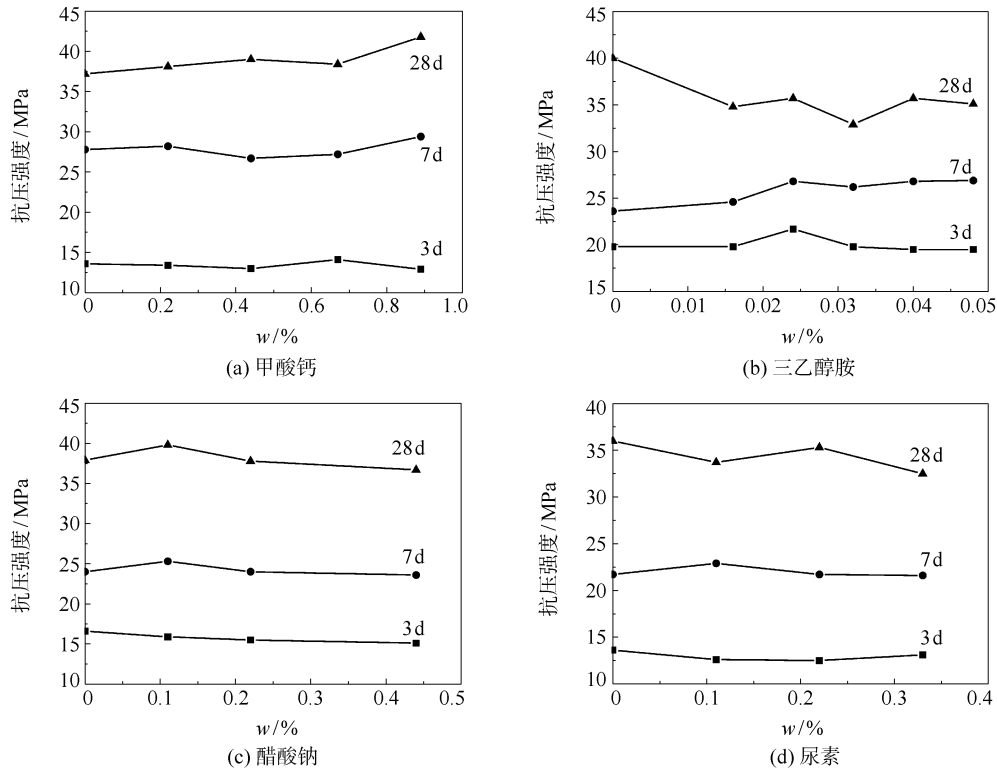


图 4 有机早强剂对钢渣胶砂抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of organic accelerators on the compressive strength of steel slag mortar

2.3 有机复合早强剂对钢渣胶凝材料强度的影响

添加不同有机复合激发剂的钢渣胶砂抗压强度测试结果列于表 3 中。

表 3 掺各种有机早强剂钢渣胶砂的抗压强度
Table 3 Compressive strength of steel slag mortar after addition of organic accelerators

激发剂	w/%	抗压强度/MPa		
		3 d	7 d	28 d
未掺早强剂	0	18.2	28.5	40.2
醋酸钠/三乙醇胺	0.067/0.024	18.3	28.6	40.9
甲酸钙/三乙醇胺	0.33/0.024	19.4	28.5	41.3
甲酸钙/醋酸钠	0.33/0.067	17.5	26.9	38.1

由表 3 可知,甲酸钙和醋酸钠复掺使钢渣各龄期强度都小幅下降,三乙醇胺和甲酸钙复掺,醋酸钠和三乙醇胺复掺使钢渣的 3 d 强度有小幅上升,而 28 d 强度没有降低。

2.4 无机有机复合激发剂对钢渣胶凝材料强度的影响

添加不同无机有机复合激发剂的钢渣胶砂抗压强度测试结果列于表 4 中 (CS_{1/2}代表半水硫酸钙,

NS 代表硫酸钠)。

表 4 掺各种有机无机复合早强剂钢渣胶砂的抗压强度
Table 4 Compressive strength of steel slag mortar after addition of inorganic-organic accelerators

水泥 批次	激发剂	w/%	抗压强度/MPa		
			3 d	7 d	28 d
第 一 批	未掺早强剂	0	18.7	24.6	39.6
	甲酸钙/NS	0.44/1.0	18.3	25.1	34.6
	甲酸钙/NS/CS _{1/2}	0.44/1.0/1.0	19.7	27.0	33.2
	三乙醇胺/NS	0.024/1.0	19.7	25.2	30.0
第 二 批	三乙醇胺/NS/CS _{1/2}	0.024/1.0/1.0	19.9	26.4	32.2
	未掺早强剂	0	13.6	21.7	36.0
	CS _{1/2} /亚硝酸钠	1.0/0.67	18.6	24.8	30.2
	尿素/S _{1/2} /亚硝酸钠	0.22/1.0/0.67	16.0	22.7	34.2
	甲酸钙/CS _{1/2} /亚硝酸钠	0.22/1.0/0.33	14.5	23.0	34.4
第 三 批	三乙醇胺/CS _{1/2} /亚硝酸钠	0.024/1/0.33	13.1	23.9	40.4

由表 4 可知,在一定掺量下,三乙醇胺/NS/CS_{1/2}、三乙醇胺/NS、甲酸钙/NS/CS_{1/2}、CS_{1/2}/亚硝酸钠、尿素/CS_{1/2}/亚硝酸钠都使钢渣的 3 d 强度有所

上升,其余则使钢渣 3 d 强度降低,28 d 强度除掺三乙醇胺/CS_{1/2}/亚硝酸钠的钢渣上升外都有小幅降低,但降幅都比掺单独的无机早强剂的钢渣小,例如掺 CS_{1/2}/亚硝酸钠(1%/0.67%,质量分数,下同)胶砂的 28 d 强度为仅为 30.2 MPa,相比未掺激发剂的钢渣下降了 16.1%,而掺尿素/CS_{1/2}/亚硝酸钠(0.22%/1%/0.67%)胶砂的 28 d 强度为 34.2 MPa,降幅为 5.0%。将有机物质和无机早强剂以一定配比复合,既能发挥无机早强剂的良好早强效果,又使无机早强剂对钢渣胶凝材料后期强度的不利影响减小。

3 结 论

(1) 硫酸钠和硫酸钙比甲酸钙、醋酸钠、钾酸钙和三乙醇胺对钢渣的 3 d 强度激发效果好,但会导致钢渣 28 d 强度降低。

(2) 无机早强剂中半水硫酸钙/亚硝酸钠和尿素、三乙醇胺、甲酸钙和醋酸钠复掺后使单掺钢渣胶砂 28 d 强度下降幅度减小。

(3) 在无机早强剂中添加适量有机早强剂,可以既提高钢渣的早期强度,又可减小无机早强剂对钢渣 28 d 强度的不利影响。

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.
Shu X W. Steel slag characteristics and comprehensive u-

tilization technology[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2007, 28(5): 31-34. (in Chinese)

- [2] 朱桂林, 孙树衫, 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.
Zhu G L, Sun S S, Zhao Q, et al. Current situation and development trend of resourceful utilization of metallurgical slag [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2002(3): 29-32. (in Chinese)
- [3] 朱桂林, 孙树衫. 钢铁渣在建材工业中的应用[J]. 中国水泥, 2006(7): 33-35.
Zhu G L, Sun S S. Application of steel slag in building materials industry [J]. China Cement, 2006(7): 33-35. (in Chinese)
- [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.
Su D C, Tang X G, Liu R Y, et al. Research development of accelerating steel slag activity technique [J]. China Cement, 2009(4): 57. (in Chinese)
- [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.
Xu Y H, Lu W X, Wang X J, et al. Current research situation and development of accelerating steel slag activity [J]. Journal of Shanghai University, 2004, 10(1): 91-94. (in Chinese)
- [6] 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.
Dan L F, Zhou Z H, Liu P, et al. Accelerating steel slag activity by accelerators [J]. China Cement, 2008(6): 80-82. (in Chinese)

Effect of accelerators on the early strength of steel slag cementitious materials

LUO Xun¹ LIU JiaXiang¹ WANG Bo¹ ZHU GuiLin² LU ZhongFei²

(1. The State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. China Metallurgical Group Architecture Research Institute Co. Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: The effect of different accelerators on the early strength of steel slag cementitious materials has been studied. The results show that though inorganic accelerators can improve early strength of steel slag cementitious materials, 28d strength of the steel slag cementitious materials decreased. Calcium formate, triethanolamine, sodium acetate and urea had almost no effect on the early strength of steel slag cementitious materials, and combinations of these organic accelerators also had no effect. A combination of semi-hydrated gypsum/sodium nitrite (1%/0.67%) and urea (0.22%) afforded some increase in 3 d strength of steel slag cementitious materials, and 28 d strength of steel slag cementitious materials declined by less by 11%.

Key words: steel slag; accelerators; compressive strength