

碱矿渣

水泥基材料的 抗碳化性能

何娟◎著

陕西新华出版传媒集团
陕西科学技术出版社

陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2013JQ6015)资助
西安建筑科技大学人才科技基金项目(RC1423)资助

碱矿渣水泥基材料的 抗碳化性能

何 娟 著

陕西新华出版传媒集团
陕西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

碱矿渣水泥基材料的抗碳化性能 / 何娟著. —西安:
陕西科学技术出版社, 2015. 8
ISBN 978 - 7 - 5369 - 6490 - 7

I. ①碱… II. ①何… III. ①碱矿渣混凝土 - 防腐 -
研究 IV. ①TU528. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 145790 号

碱矿渣水泥基材料的抗碳化性能

出 版 者 陕西新华出版传媒集团 陕西科学技术出版社
西安北大街 131 号 邮编 71003
电话(029)87211894 传真(029)87218236
<http://www.snstp.com>
发 行 者 陕西新华出版传媒集团 陕西科学技术出版社
电话(029)87212206 87260001
印 刷 陕西天丰印务有限公司
规 格 787mm × 1092mm 16 开本
印 张 10.25
字 数 210 千字
版 次 2015 年 8 月第 1 版
2015 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 5369 - 6490 - 7
定 价 36.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

水泥混凝土作为最大宗的人造土木工程材料,其资源、能源与环境问题十分突出。碱矿渣水泥能够利用各种工业废渣,生产工艺简单,从原料到成品的过程中不需要高温煅烧,只需一次粉磨,即可获得良好的经济效益与环境效益。

混凝土结构的耐久性问题是土木工程中的主要问题,它决定了工程的使用寿命。提高混凝土结构的耐久性与服役寿命已遍及土木工程的各个领域,而碳化引起的混凝土碱度降低威胁钢筋混凝土的安全使用,是导致混凝土结构耐久性降低的主要原因。

本书首先介绍了碱矿渣水泥的原材料及特点,然后结合作者多年来的研究成果,介绍了碱矿渣水泥石的碳化行为与碱矿渣砂浆的碳化规律,阐述了碳化对碱矿渣水泥基材料硬化体孔溶液组成、干燥收缩及力学性能的影响规律,分析了碱矿渣水泥基材料的碳化机理,并在此基础上研究了增强碱矿渣水泥基材料抗碳化性能的技术途径。

本书涵盖了作者多年来的研究成果,并得到陕西省自然科学基金研究计划项目(2013JQ6015)、西安建筑科技大学人才科技基金项目(RC1423)的资助以及重庆大学杨长辉教授研究团队的重要支持。西安建筑科技大学何廷树教授、伍勇华老师、陈畅老师、王艳老师,长安大学王振军教授均给予了热忱的帮助,在此,深表感谢!本书在撰写过程中参阅了湖南大学史才军教授专著中的资料,在此表示衷心感谢!

本书可供从事土木工程领域与建筑材料行业的有关科研、设计与工程技术人员参考与研读,读者在阅读本书时应具备物理化学的基础知识。

由于作者水平有限,难免有疏漏与不当之处,敬请读者批评指正。

何娟

2015年6月于西安建筑科技大学

目 录

第 1 章 绪 论	(1)
1.1 碱矿渣水泥体系的建立	(1)
1.2 碱矿渣水泥的研究及工程应用	(2)
第 2 章 碱矿渣水泥的原材料	(5)
2.1 引言	(5)
2.2 碱组分	(5)
2.3 粒化高炉矿渣	(7)
2.4 粒化磷渣	(13)
2.5 粉煤灰	(15)
2.6 钢渣	(16)
2.7 小结	(18)
第 3 章 碱矿渣水泥的特点	(19)
3.1 引言	(19)
3.2 碱矿渣水泥的水化特点	(19)
3.2.1 碱对粒化高炉矿渣粉的作用	(19)
3.2.2 硫酸盐对粒化高炉矿渣粉的作用	(21)
3.2.3 碱矿渣水泥的水化过程	(22)
3.3 碱矿渣水泥的水化产物	(25)
3.4 碱矿渣混凝土拌合物的特点	(28)
3.5 碱矿渣水泥与混凝土的性能特点	(29)
3.6 碱矿渣水泥的经济效益和社会效益	(31)
3.7 小结	(33)
第 4 章 混凝土的抗碳化性能	(34)
4.1 引言	(34)
4.2 环境与混凝土的抗碳化性能	(34)
4.3 混凝土的抗碳化性能	(36)
4.3.1 混凝土抗碳化性能影响因素	(36)
4.3.2 混凝土碳化机理	(39)
4.3.3 混凝土碳化深度预测模型	(41)

4.3.4	掺合料混凝土的抗碳化性能	(42)
4.3.5	混凝土碳化深度测定方法	(43)
4.4	小结	(43)
第 5 章	碱矿渣水泥石的抗碳化性能	(44)
5.1	引言	(44)
5.2	碱组分对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	(44)
5.2.1	碱组分种类及碱当量对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	(44)
5.2.2	水玻璃模数对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	(49)
5.3	水胶比对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	(52)
5.4	养护条件对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	(54)
5.4.1	养护龄期对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	(54)
5.4.2	养护方式对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	(56)
5.5	碳化前处理方式对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	(58)
5.6	小结	(62)
第 6 章	碱矿渣水泥石孔溶液与抗碳化性能	(63)
6.1	引言	(63)
6.2	碱矿渣水泥石孔溶液组成	(63)
6.3	碱组分不同时碳化对碱矿渣水泥石孔溶液组成的影响	(67)
6.3.1	碱组分种类不同时碳化对碱矿渣水泥石孔溶液组成的影响	(67)
6.3.2	水玻璃模数不同时碳化对碱矿渣水泥石孔溶液组成的影响	(69)
6.4	水胶比不同时碳化对碱矿渣水泥石孔溶液组成的影响	(69)
6.5	养护条件不同时碳化对碱矿渣水泥石孔溶液组成的影响	(71)
6.5.1	养护龄期不同时碳化对碱矿渣水泥石孔溶液组成的影响	(71)
6.5.2	养护方式不同时碳化对碱矿渣水泥石孔溶液组成的影响	(71)
6.6	小结	(73)
第 7 章	碱矿渣砂浆的抗碳化性能	(74)
7.1	引言	(74)
7.2	碱组分对碱矿渣砂浆碳化程度的影响	(74)
7.2.1	碱组分种类对碱矿渣砂浆碳化程度的影响	(74)
7.2.2	碱当量对碱矿渣砂浆碳化程度的影响	(74)
7.2.3	水玻璃模数对碱矿渣砂浆碳化程度的影响	(78)
7.3	水胶比对碱矿渣砂浆碳化程度的影响	(80)

7.4 碱矿渣砂浆与硅酸盐水泥砂浆抗碳化性能比较	(82)
7.5 小结	(84)
第 8 章 碱矿渣水泥基材料的干燥收缩与碳化收缩	(85)
8.1 引言	(85)
8.2 碱组分对碱矿渣水泥石碳化收缩的影响	(86)
8.2.1 碱矿渣水泥石干燥收缩特征及碳化收缩特征	(86)
8.2.2 碱当量对碱矿渣水泥石碳化收缩的影响	(91)
8.2.3 水玻璃模数对碱矿渣水泥石碳化收缩的影响	(93)
8.3 水胶比对碱矿渣水泥石碳化收缩的影响	(94)
8.4 养护条件对碱矿渣水泥石碳化收缩的影响	(95)
8.4.1 养护龄期对碱矿渣水泥石碳化收缩的影响	(95)
8.4.2 养护方式对碱矿渣水泥石碳化收缩的影响	(96)
8.5 碱组分对碱矿渣砂浆干燥收缩的影响	(97)
8.5.1 碱组分种类对碱矿渣砂浆干燥收缩的影响	(97)
8.5.2 碱当量对碱矿渣砂浆干燥收缩的影响	(99)
8.5.3 水玻璃模数对碱矿渣砂浆干燥收缩的影响	(100)
8.6 碳化对碱矿渣砂浆干燥收缩的影响	(100)
8.7 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对碱矿渣砂浆干燥收缩的影响	(102)
8.8 小结	(105)
第 9 章 碱矿渣水泥基材料的碳化机理	(106)
9.1 引言	(106)
9.2 碳化对水泥石孔结构的影响	(106)
9.2.1 吸附 - 脱附曲线	(106)
9.2.2 孔结构分析	(108)
9.3 碱矿渣水泥石碳化产物研究	(111)
9.3.1 碱矿渣水泥石 X - 射线衍射分析(XRD)	(111)
9.3.2 碱矿渣水泥石红外光谱分析(FT - IR)	(113)
9.3.3 碳化产物综合热分析(TG - DSC)	(116)
9.4 碱矿渣水泥石微观形貌分析	(120)
9.5 碱矿渣水泥石碳化机理分析	(124)
9.6 小结	(127)
第 10 章 碱矿渣水泥基材料抗碳化性能的改进	(128)
10.1 引言	(128)
10.2 提高固态分散相碱度对碱矿渣水泥石抗碳化性能的影响	(128)

10.2.1	提高固态分散相碱度对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	… (128)
10.2.2	提高固态分散相碱度对碱矿渣水泥石碳化产物的影响	… (131)
10.3	降低干燥收缩对碱矿渣水泥石抗碳化性能的影响	… (134)
10.3.1	降低干燥收缩对碱矿渣水泥石碳化程度的影响	… (134)
10.3.2	降低干燥收缩对碱矿渣水泥石微观结构的影响	… (137)
10.4	降低水泥石可溶性碱含量对碱矿渣水泥石抗碳化性能的影响	… (139)
10.5	不同技术途径对碱矿渣水泥石抗碳化性能影响比较	… (141)
10.6	碱矿渣混凝土抗碳化性能的改进	… (143)
10.6.1	试验方案	… (143)
10.6.2	结果与分析	… (144)
10.7	小结	… (147)
参考文献		… (148)

第1章 绪 论

1.1 碱矿渣水泥体系的建立

碱矿渣水泥是用碱金属化合物作为碱组分去激发矿渣而得到的一种水硬性胶凝材料,碱矿渣水泥体系是苏联乌克兰基辅建筑工程学院工学博士 V. D. Glukhovsky 于 1957 年创立。他在分析了沉积岩和变质岩起源的地质资料和组成这些岩石的造岩矿物资料后,得出结论:碱金属质的水化物比起钙质的水化物有更高的抗风化能力,并且沉积岩生成的某些过程的温度和压力条件近似于制造水硬化的建筑胶凝材料的温度和压力条件。他用碎石、锅炉渣或高炉矿渣磨细,或生石灰加高炉矿渣和硅酸盐(或不加)混合后,再用 NaOH 溶液或水玻璃溶液调制浆体,得到强度高达 120 MPa、稳定性良好的胶凝材料。

在碱矿渣水泥体系创立之前,碱金属的化合物仅仅只用作硅酸盐类水泥的外加剂。传统观念认为,这些碱金属化合物的溶解度很高,把它们用到胶凝材料中,其抗水性和大气稳定性会存在较大问题。这种观念的错误在于:把胶凝材料硬化后的产物应该具备的性质作为胶凝材料原材料的前提,自然将胶凝材料的范围限制在元素周期表的第二主族(Mg、Ca、Sr、Ba)元素的化合物上,而完全排除了用第一主族元素的化合物制造胶凝材料的可能性,因为它们的溶解度成百倍、成千倍地高于碱土金属化合物的溶解度。但是,根据地质资料,碱金属的铝硅酸盐水化物,如各种沸石类矿物,它们在水中的溶解度极小,具有极高的稳定性,是造岩矿物。V. D. Glukhovsky 将碱金属化合物与含铝硅酸盐的材料作用,发现了第一族元素为基础的碱金属胶凝材料和以第一、第二族元素为基础的碱——碱土金属胶凝材料。这个发现在理论上具有重要的意义,这就是把水硬性胶凝材料从第二族元素的化合物扩展到了第一族元素的化合物,拓展了胶凝材料的范围,发现了性能更优越的矿物胶凝材料。

根据原材料的组成,此胶凝材料体系可分成两大系统: $\text{Me}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (碱系列)和 $\text{Me}_2\text{O} - \text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (碱土系列)。 Me_2O 为碱金属氧化物 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ; MeO 为碱土金属氧化物 CaO 、 MgO 、 SrO 、 BaO ; Me_2O_3 为两性氧化物 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Me_2O_3 等。当然,这两种系统的成分不可避免地会有所重叠。

1.2 碱矿渣水泥的研究及工程应用

碱矿渣水泥可追溯到 1930 年,当时德国的 Kuhl 研究了磨细矿渣粉和 KOH 溶液混合物的凝结特性。Chassevent 于 1937 年用 NaOH 和 KOH 溶液测试了矿渣的活性;Purdon 于 1940 年首次对由矿渣和 NaOH,或由矿渣、碱及碱性盐组成的无熟料水泥进行了广泛的实验室研究。Davidovits 称研制的胶凝材料为地聚合物,实际上从属于 Glukhovsky 提出的 $\text{Me}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系统。表 1.1 归纳了碱矿渣水泥的一些重要发展历程。

表 1.1 碱矿渣水泥的重要发展历程

年份	研究者	国别	工作
1930	Kuhl	德国	矿渣在 KOH 溶液中的凝结特性
1937	Chassevent	未知	用 NaOH 和 KOH 溶液测试矿渣活性
1940	Purdon	比利时	研究了由矿渣和 NaOH,或由矿渣、碱及碱性盐组成的无熟料水泥
1957	Glukhovsky	苏联	用含水和无水的铝硅酸盐合成胶凝材料,提出了 $\text{Me}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Me}_2\text{O} - \text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 两大胶凝系统理论,提出土壤水泥和土壤混凝土概念
1982	Davidovits	法国	将煅烧过的高岭土、石灰石和白云石混合物与碱溶液混合得到胶凝材料,申请了 Pyrament、Geopolycem、Geopolymite 等不同商标

20 世纪时的苏联已出版了 5 本详尽介绍碱矿渣胶凝材料及混凝土的有关理论、性能及应用的专著,乌克兰基辅国立建筑大学分别在 1994 年和 1999 年举办了两届碱矿渣水泥和混凝土国际会议,法国分别在 1988 年、1999 年和 2005 年举办了三届地聚水泥国际会议,澳大利亚墨尔本大学在 2002 年和 2005 年举办了两次地聚水泥国际会议,2010 年 5 月在中国济南举办了首届化学激发材料国际会议。

苏联乌克兰基辅城建总局 1958 年试生产了第一批碱矿渣混凝土构件,1964 年开始了碱矿渣水泥的工业性生产。生产的品种很多,应用范围极广。1964 ~ 1982 年,苏联累计生产了 150 万 m^3 碱矿渣混凝土。1984 年,苏联颁布了一整套有关碱矿渣胶结材、碱矿渣混凝土及其结构的全苏标准,生产、设计和应用进入了正规化阶段,仅 1985 年就生产了 70 万 m^3 碱矿渣混凝土。1984 年,苏联对从 1962 年起就投入使用的碱矿渣混凝土结构和构件进行了研究,结果证明:这些结构和构件没有发现外观破坏的征兆和钢筋锈蚀的痕迹,而且在整个使用期间,这些结构和构件的强度、抗冻性和抗渗性反而还大大增加。

以 V. D. Glukhovsky 为首的研究小组近半个世纪来在碱矿渣水泥方面取得的

成就可归纳为:①奠定了碱矿渣水泥形成过程的物理化学理论基础;②确立了碱矿渣水泥水化新生成物的特性与所制成的混凝土性能之间的关系;③开发了一系列含碱的高性能胶凝材料品种,包括:碱-硅酸盐水泥类和碱-无硅酸盐水泥类两大类,后一类可以扩展至各种铝硅酸盐天然矿物、岩石和工业废渣,如高炉矿渣(包括酸性矿渣)、煤渣、钢渣、粉煤灰、霞石浆、铜渣、火山灰和烧黏土等,大大地扩大了制造水泥的资源;④制订了土壤水泥的生产工艺;⑤少用乃至不用粗集料制混凝土;⑥用工业废渣代替含碱化学试剂,以解决碱的资源。

俄罗斯利佩茨克市的三栋高层居民住宅,一栋是别列津娜街的24层高楼,一栋是叶申妮娜大道的20层高楼和莱伏福别列次纳娅街的16层高楼,这三栋楼的外墙都是用碱矿渣混凝土整体浇筑的,混凝土在搅拌站制备,施工现场浇筑,电热法养护。楼板、楼梯和其他结构都是预制的,预制构件在构件厂浇筑,利用蒸汽养护。这些碱矿渣混凝土的设计强度为25 MPa,原材料的特性及配合比见表1.2。2000年对这些建筑进行了测试。由于从结构中取芯样有一定难度,所以进行抗压强度测试的100 mm×100 mm×100 mm的混凝土立方体试块是在施工时浇筑成型,再进行实验室养护,其抗压强度在32~37 MPa之间。肉眼观察的结果表明,这些碱矿渣混凝土结构的表面没有开裂、衰退或缺陷。混凝土的测试结果如表1.2所示。

表 1.2 俄罗斯利佩茨克市居民楼的混凝土原材料,新拌、硬化混凝土的特性

	材料	用量	特性
原料	高炉矿渣	450kg/m ³	碱性指数为1,比表面积为400~420 m ² /kg
	激发剂溶液(固体量)	160L/ m ³ (19.2~24 kg/m ³)	硫化氢清洗焦炭煤气的苏打溶液,密度为1120~1150 kg/m ³
	细骨料	325 kg/m ³	开采的天然砂 F=2~2.5
	粗骨料	325 kg/m ³	河砂 F=2~2.5
	粗骨料	1160 kg/m ³	白云石、石灰石, 5~20mm
	激发剂溶液与矿渣比	0.35	
设计强度	25 MPa		
新拌混凝土	坍落度 8~9cm		
	强度	32~37 MPa	
	现场混凝土的 pH 值	10.77	
	吸水率	8.12%	
	碳化深度	3~5mm	
现场检测混凝土	肉眼观察结果	无可观察到的开裂、剥落和其他缺陷	

欧美各国也相继研究、开发碱胶凝材料。法国的 Davidovits 以烧黏土为原料,用碱化合物为激发剂或加定量的矿渣和石灰用水调和成砂浆,在 20℃ 水化 4h 后,其强度可达 20MPa,28d 抗压强度达 70 ~ 100 MPa。他把这类水泥称为土壤聚合水泥。

在我国,自 20 世纪 60 ~ 70 年代开始碱矿渣水泥的技术研究,其优越性能还未被人们广泛认识,发展还比较缓慢。但也有一些单位和学者进行了深入的研究,取得了一定进展。重庆大学、南京化工大学、同济大学、苏州混凝土制品研究院和上海建材学院等单位都进行了这方面的研究。

重庆大学对碱矿渣水泥及混凝土的制备技术、缓凝问题、耐久性、碱 - 集料反应等方面进行了系统研究。南京化工大学对矿渣的结构、碱矿渣水泥的水化机理进行了研究。2004 年 11 月在南京召开了第一届全国化学激发胶凝材料研讨会,极大地推动了碱矿渣水泥在我国的研究与应用。2008 年史才军教授编译了专著《碱 - 激发水泥和混凝土》,蒲心诚教授 2010 年出版了专著《碱矿渣水泥与混凝土》,可看作是碱矿渣水泥与混凝土研究的阶段性总结。

1987 年,重庆建筑大学硅酸盐水泥制品研究室成功研制出早强、高强、快硬和超快硬、高抗渗、高耐久性的碱矿渣混凝土,小批量生产预应力和非预应力圆孔楼板,将其应用于工厂、学校、道路等实际工程。1993 年,肥城市水泥厂用碱矿渣水泥制作电杆,取得良好的经济效益;1994 年,上海星火建材厂用碱矿渣水泥制作混凝土空心小砌块,大幅度降低了生产成本。

2000 年 11 月,朱效容将研制的复合缓凝剂用于配制泵送碱矿渣混凝土,并成功地由北京城建混凝土公司应用于靛厂新村住宅楼工程。该住宅楼共 7 层,其中地下一层的部分墙体、柱子与梁采用碱矿渣泵送混凝土,强度等级分别为 C50、C40,混凝土初始坍落度为 230 mm。由于当天正赶上堵车,当碱矿渣预拌泵送混凝土由搅拌运输车运输到达施工现场时已经有 4 h,然后在现场静置 1 h,测量坍落度保留值仍为 230 mm,泵送过程中泵压正常,混凝土不离析,不泌水,黏聚性好。碱矿渣混凝土 28 d 抗压强度达到设计强度的 120% ~ 140%。拆模后观察,混凝土结构表面光洁、密实、无裂缝和蜂窝麻面,颜色纯,外观质量良好。

第2章 碱矿渣水泥的原材料

2.1 引言

碱组分与胶凝材料是构成碱矿渣水泥的两大主要组成,碱组分起激发胶凝材料活性的作用,而碱矿渣水泥体系中的胶凝材料,则包括粒化高炉矿渣、粒化磷渣、钢渣、粉煤灰、火山灰、沸石、偏高岭土、硅灰和有色金属矿渣。研究应用较多的有粒化高炉矿渣、粉煤灰和偏高岭土。碱激发粒化高炉矿渣($\text{Si} + \text{Ca}$)从属于 $\text{Me}_2\text{O} - \text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系统,而碱激发偏高岭土($\text{Si} + \text{Al}$)从属于 $\text{Me}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系统。

2.2 碱组分

碱组分作为化学激发活性的物质,其作用应该包括下列三点:能促进矿渣的解体;有利于稳定水化产物的形成;有利于水化物网络结构的形成。V. D. Glukhovsky 根据化学组成,将碱组分分成六类:

- (1) 苛性碱: MeOH ;
- (2) 非硅酸盐的弱酸盐: Me_2CO_3 、 Me_2SO_3 、 Me_3PO_4 、 MeF 等;
- (3) 硅酸盐: $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$;
- (4) 铝酸盐: $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$;
- (5) 铝硅酸盐: $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 \sim 6)\text{SiO}_2$;
- (6) 非硅酸盐的强酸盐: Me_2SO_4 。

在这些碱组分中, NaOH 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 和 Na_2SO_4 最容易获得,也最经济,应用较多。钾化合物价格较贵不易获得,限制了其应用,且钾与钠化合物的特性非常相近。

氢氧化钠又称为苛性钠,一般以固态存在,市场上易得,易潮解,保存时要注意防潮。无水苛性钠的密度为 2.13 g/m^3 (20°C),熔点为 318°C 。 20°C 时固态 NaOH 的溶解度为 53%,在饱和水溶液中能形成六种含水化合物: $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。这些含水化合物中结合水量随 NaOH 浓度增加而减少。

浓度较低时, NaOH 在溶解过程中释放出大量的热。当浓度小于 15% 时,溶

解热随着浓度的增加而略有增加;当浓度大于 15% 时,溶解热随着浓度的增加而减少。NaOH 溶液的黏度随浓度的提高而增大,20℃ 时,水的黏度为 1.00 cP ($1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$),浓度 10% 的 NaOH 溶液的黏度为 1.72 cP,浓度 20% 的 NaOH 溶液的黏度为 4.5 cP。NaOH 溶液的黏度随温度的升高而稍微降低。

使用时,一般先将无水苛性钠配成溶液,所以在配制 NaOH 溶液及将 NaOH 溶液加入矿粉中时,应谨慎小心。

碳酸钠和 Na_2SO_4 的溶解度较小,在空气中稳定性好,不易吸湿,一般可以粉状直接使用。徐彬对此作了较多的研究。

碳酸钠常温下为白色无气味的粉末或颗粒,其水合物有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。三种水合物的形成取决于碳酸钠的浓度和温度。

硫酸钠在自然界中主要以无水芒硝 (Na_2SO_4) 和芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 两种矿物形式存在。高纯度、颗粒细的无水芒硝称为元明粉。无水芒硝含 43.68% Na_2O 和 56.32% SO_3 ,颜色为无色到白色,也可能为灰色或棕色。它的相对密度为 2.67,20℃ 的溶解度为 15.8%。通常以大体积但肉眼看不出是晶体的形式存在,它的晶体通常是正方晶系的管状金字塔形,熔点为 882℃,分解温度为 1100℃。浓度为 1% 的 Na_2SO_4 溶液的 pH 值在 6.0~9.0 之间。

硅酸钠是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 的统称,液态硅酸钠可称为水玻璃, n 为模数 (M_s),是 SiO_2 和 Na_2O 的摩尔比,不同模数硅酸钠的特性是不一样的。从理论上讲, Na_2O 和 SiO_2 可以任何比例结合,但由于常温下高模数水玻璃溶解度小,低模数水玻璃稳定性差,所以水玻璃模数常不大于 4。商品水玻璃中 SiO_2 和 Na_2O 的比在 1.60~3.85 之间。当溶液中 Na_2O 的浓度大于 7% 时,水玻璃的黏度随模数的增加而增加,黏度值的大小能反映硅酸根离子的差异,但不能确定是哪些硅酸根离子。硅酸根离子的结构、不同硅酸根离子的数量与溶液特性之间的关系不是很清楚,主要是由于溶液中的硅酸根离子是千变万化的。根据 ^{29}Si 核磁共振测试结果, $[\text{SiO}_4]$ 的结构单元可分为 7 种: Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 $\text{Q}_{\text{cy}-3}^2$ 、 Q^3 、 $\text{Q}_{\text{cy}-3}^3$ 和 Q^4 。 Q 的上标表示从 Si 原子与邻近 Si 原子通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键连接的数目, $\text{Q}_{\text{cy}-3}^2$ 和 $\text{Q}_{\text{cy}-3}^3$ 是指六元环结构中中间或支链上 $[\text{SiO}_4]$ 的结构单元。液体水玻璃用作碱组分可以获得高的强度,因此使用较多。

水玻璃模数是一个非常重要的参数,以水玻璃为碱组分的碱矿渣水泥与混凝土的性能在很大程度上受水玻璃模数的影响。吴其胜研究了水玻璃模数对碱矿渣水泥凝结时间和抗压强度的影响,认为水玻璃模数 M_s 为 0.8~1.2 时,碱矿渣水泥浆体的凝结时间正常,力学性能好。Wang et al 的研究表明水玻璃模数 M_s 为 1.0~1.5 时,可以获得较高的力学强度;而 T. Bakharev et al 报道水玻璃模数 M_s

为 1.25 时,可以产生最大的力学强度。付兴华研究水玻璃对地聚物胶凝材料性能影响时,指出模数为 1.3 时,各龄期的抗压强度达到最大值。Fernando Pacheco-Torgal 指出,较高的水玻璃模数可获得较高的水化水平。侯云芬的实验结果表明,随着水玻璃模数的增大,粉煤灰基矿物聚合物的抗压强度增大,但是当模数超过 1.4 后,其抗压强度降低,且当模数大于 2.0 以后,其抗压强度显著降低。

重庆市售与西安市售的水玻璃物理化学指标如表 2.1 所示。实验中,向水玻璃溶液中加入氢氧化钠可以将较高模数水玻璃调整为较低模数的水玻璃。

表 2.1 水玻璃物理化学指标

	SiO ₂ /%	Na ₂ O/%	模数	波美度	密度/g/cm ³
重庆市售	26.49	9.95	2.75	40.0	1.405
西安市售	25.30	9.21	2.81	40.0	1.385

除了工业产品的碱金属化合物外,还可以采用含碱的工业废料作为碱组分。这些废料有的呈固态,有的呈泥浆状,有的为溶液。有的废料含碱量高,不需要再加工,即可用作碱组分,有的需要干燥或浓缩到一定浓度才能应用。

2.3 粒化高炉矿渣

粒化高炉矿渣是冶炼铁矿石时,除生铁外留在高炉里的一种 1350 ~ 1550℃ 的高黏度岩质熔融体快速冷却得到的。矿渣熔体含有很高的热能,约 1700 kJ/kg。如果这些能量由于缓慢冷却而被完全消耗掉,矿渣熔体将成为一种稳定结晶的 CaO - MgO - Al₂O₃ - 硅酸盐岩石生成物,它们的力学性能相似于玄武岩。

矿渣彼此之间的形态有明显的差别,某些矿渣往往会出现 Stuart 液态特性,即大部分为针状或类似针状的颗粒结构。澳大利亚的 H. Roper 用立体显微镜检验各种矿渣,结果表明矿渣之间的重要差别是形成针状颗粒的情况不同。选取的矿渣样品中,南非矿渣呈深黄色的明显多孔状特征,用肉眼能见到类似针状的颗粒;在显微镜下,可以看出较细的部分几乎全是由直的或弯的针状颗粒组成。澳大利亚的矿渣针状颗粒占的比例较小,其数量比含 MgO 高的澳大利亚矿渣中的要少。荷兰矿渣呈浅灰色,颗粒大小均匀,含相当少的针状颗粒,但小于 330μm 的占有相当的比例。奥地利的矿渣较重,呈黑色或棕色,较细的部分似乎由许多碎片组成,含有几根很长(>20 mm)的单根细纤维,但在较细的部分没有看见大量针状的颗粒。日本和加拿大的矿渣内没有针状颗粒。

易于形成针状颗粒的一种可能解释,是由于以小的夹角对准熔融玻璃体流的喷射蒸汽高速扩散的纯机械过程所造成的。这个机械过程可以是不平稳的,可以拉成均匀的长纤维,也可以在许多方向拉出短的细而常弯的纤维,并含有一些小

的玻璃粒子或小球。另一种解释是形成针状粒子的玻璃体是 Stuart 液体,由长的聚合链组成。Schröder 认为,含碱性氧化物多的矿渣熔融体,如果不掺细石英砂使 Stuart 液体的比例提高是不能拉成纤维的。因此他提出,应该把矿渣熔融体看作 Frenkel 液体,并假设在用水淬喷射技术是矿渣粒化、与矿渣形成条件有关的条件下,Frenkel 液体是结构单元由于快速蒸汽流的作用被迫成长链结构。这就说明为什么在某些矿渣中生成纤维,而在另一些矿渣中不生成纤维。非流动态的熔融体主要是 Frenkel 液体。

粒化高炉矿渣的化学组成由铁矿石中次要组分和夹杂物、焦炭燃烧后的残渣以及熔炼时必须加入的石灰石或白云石形成,主要成分是 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 。表 2.2 是世界各地高炉矿渣的化学组成,表 2.3 是我国部分钢铁公司水淬高炉矿渣的化学组成。

表 2.2 不同国家高炉矿渣的化学组成(质量分数) %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	S/SO_3	TiO_2	MnO	产地
35.04	13.91	0.29	39.43	6.13	0.34	0.39	0.44	0.42	0.43	澳大利亚
35.30	9.90	0.60	34.70	14.60	0.30	0.40	1.00	0.50		加拿大
36.23	9.76	1.99	39.40	10.50				0.70		中国
36.00	9.00	1.30	41.00	8.00			1.10	0.90	0.85	芬兰
35.40	12.90	0.30	41.80	6.80	0.26	0.38	1.00	1.65	0.42	日本
35.00	13.50	2.30	36.50	7.50			0.60	2.00	1.25	挪威
35.30	9.40	1.10	39.70	10.03	0.98		1.16	0.72	0.98	瑞典
34.90	7.12	1.02	42.87	10.30	0.24	0.50	1.16	0.39		美国
34.20	11.30	1.17	41.60	8.21	0.26	0.40	0.48	0.77	0.25	英国
31.50	11.52	1.10	36.86	8.29	0.40	0.63	0.19			中国*

* :为中国重钢的数据。

粒化高炉矿渣中不会形成游离氧化物,例如游离 FeO 、游离 CaO 或游离 MgO ,富石灰的熟料矿物 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 也不会出现。在化学组成中, SiO_2 、 CaO 和 Al_2O_3 的波动范围较小。学者们认为 Al_2O_3 的含量增加到 13% 以上

时,仅提高碱矿渣水泥的早期强度; Al_2O_3 的影响比较复杂,受到实验龄期和含量范围的影响。 MgO 含量在11%范围内时,其作用与 CaO 相同。 SiO_2 含量增加,一般是起负的作用,而 CaO 通常有正的影响。 MgO 含量在12%以下时,也被认为有正的影响。当时苏联学者认为,最合适的 MgO 含量还取决于 Al_2O_3 的含量。

表 2.3 我国部分水淬高炉矿渣的化学成分(质量分数) %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	产地
33.6	15.86	1.39	37.29	8.07	0.46	0.39	广州钢铁厂
31.54	14.14	1.64	36.30	12.99		0.75	涟源钢铁厂
34.56	11.51	1.46	37.94	10.80	0.29	0.70	首都钢铁厂
30.60	13.24	1.62	39.70	4.20	0.60	4.30	重庆钢铁公司(1992年)
36.24	11.43	3.25	37.76	5.19	0.18	2.07	重庆钢铁公司(1993年)
32.34	14.71	1.24	37.94	11.60	0.80	0.74	湘潭钢铁厂
33.87	12.33	1.26	42.84	5.15	0.40	0.60	冷水江钢铁厂
30.00	17.6	4.90	36.80	4.70	0.40	1.60	曲靖钢铁厂
32.36	10.87	2.33	36.53	8.32			三明钢铁集团
32.75	10.00	1.53	37.71	7.21			太原钢铁集团
33.22	14.23	2.42	38.53	9.22			上海宝钢集团

粒化高炉矿渣是结晶相和玻璃相的聚合物,前者是惰性组分,而后者是活性组分,故玻璃相的成分越多,矿渣的活性就越大。普遍认为,具有水硬活性的高炉矿渣应有较高的玻璃体含量,如果可能应大于90%。而对于玻璃相而言,玻璃网络体的聚合度越小,其水硬活性越高。

Zachariasen(1932)网络理论已经被证明是描述矿渣玻璃体结构和某些性质的适宜依据。这种理论认为,玻璃体是由三维空间网络所组成,可以分成三类:①网络形成体;②网络改变体;③中间体。网络形成体具有小的离子半径和最高