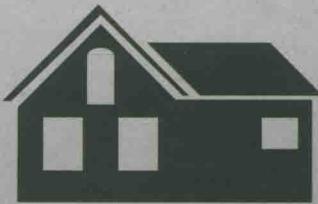


# 绿色混凝土用 新型矿物掺合料

New Mineral Admixtures for  
Green Concrete

王 强 周予启 张增起 王登权 著



中国建筑工业出版社

# 绿色混凝土用新型矿物掺合料

王 强 周予启 张增起 王登权 著



中国建筑工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

绿色混凝土用新型矿物掺合料/王强等著. —北京：  
中国建筑工业出版社，2017.12

ISBN 978-7-112-21657-4

I. ①绿… II. ①王… III. ①混凝土-配合料  
IV. ①TU528. 041

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 314305 号

本书介绍了镍铁渣粉、钢渣粉、钢铁渣粉、磷渣粉、石灰石粉、粉煤灰微珠、超细矿渣的基本材料特性、相关标准、在水泥中的反应机理、对混凝土性能的影响规律，为用这几种新型矿物掺合料制备绿色混凝土提供基础理论。

本书可供从事土木建筑工程、市政工程、水利工程、公路与铁道工程等研究的科技人员及高等院校相关专业的研究人员参考。

责任编辑：张伯熙

责任设计：李志立

责任校对：党 蕾

# 绿色混凝土用新型矿物掺合料

王 强 周予启 张增起 王登权 著

\*

中国建筑工业出版社出版、发行（北京海淀三里河路 9 号）

各地新华书店、建筑书店经销

霸州市顺浩图文科技发展有限公司制版

北京圣夫亚美印刷有限公司印刷

\*

开本：787×1092 毫米 1/16 印张：15½ 字数：312 千字

2018 年 2 月第一版 2018 年 2 月第一次印刷

定价：69.00 元

ISBN 978-7-112-21657-4  
(31513)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题，可寄本社退换

(邮政编码 100037)

# 前　　言

资源与环境是 21 世纪土木工程可持续发展必须重视的问题，减少对自然资源的消耗、最大限度地维护生态环境，是全社会的要求。混凝土是人类使用的最大宗建筑材料，对 20 世纪以来的人类社会的进步起到了重要的支撑作用，然而生产水泥、粗骨料、细骨料、外加剂等混凝土的原材料对自然资源的消耗及对环境的污染是一个非常值得重视的社会问题。绿色混凝土是混凝土材料发展的必然选择。

矿物掺合料是绿色混凝土的重要组分，科学合理地使用矿物掺合料不仅可以降低混凝土中的水泥用量，也可以改善混凝土的某些性能。水泥基复合胶凝材料的发展对推动绿色混凝土的发展、丰富现代水泥基复合胶凝材料理论和应用实践具有重要的意义。大部分矿物掺合料来源于工业废渣，既是对废渣资源的高效利用，又大幅度减轻了工业废渣对环境的污染。矿物掺合料的发展不仅满足于可以替代混凝土中的部分水泥，更要通过先进的技术手段制备出具有更高附加值的特种掺合料，大幅度改善混凝土的某些性能。粉煤灰、矿渣粉和硅灰等传统的矿物掺合料在混凝土中已应用比较成熟，由于资源的地域分布不均，传统矿物掺合料在很多地区严重匮乏，而在有些地区则严重过剩，绿色混凝土的发展亟待拓展矿物掺合料的种类，开发新型矿物掺合料。

对于新型矿物掺合料的推广应用，我们建议首先要有充分的基础研究。事实上，粉煤灰、矿渣粉和硅灰等传统矿物掺合料都经历了漫长的被工程界接受和认可的过程，而且也有大量的工程应用失败的案例，时至今日，仍有一些行业或工程是排斥使用矿物掺合料的。因此，本书的重点并非介绍如何用新型矿物掺合料制备出合格的混凝土，因为我们相信在不同的工况下，矿物掺合料的应用技术是有差异的，甚至有很大的差异。应用新型矿物掺合料前，首先要了解清楚这种矿物掺合料在混凝土中的作用机理是什么，会对混凝土的性能发展有什么贡献，更要注意会对混凝土的哪些性能有不利的影响，这是本书所阐述的重点。

近些年有大量的新型矿物掺合料被尝试应用在混凝土中，本书所涉及的新型矿物掺合料只包含我们近些年所研究的几种。新型矿物掺合料尚有很多问题需要进一步解决和完善，有很多科学问题需要进一步深入探讨，由于作者水平有限，书中不足之处恳请读者批评指正。

2017 年 11 月　于清华园

# 目 录

<b>第1章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 矿物掺合料与现代混凝土</b> .....	1
<b>1.2 新型矿物掺合料</b> .....	2
<b>第2章 镍铁渣粉</b> .....	4
<b>2.1 概述</b> .....	4
<b>2.2 电炉镍铁渣粉</b> .....	5
<b>2.2.1 基本性能</b> .....	5
<b>2.2.2 复合胶凝材料的水化机理</b> .....	9
<b>2.2.3 砂浆强度</b> .....	18
<b>2.2.4 混凝土性能</b> .....	20
<b>2.2.5 高温养护对活性的激发</b> .....	25
<b>2.2.6 大掺量电炉镍铁渣粉混凝土</b> .....	35
<b>2.3 高炉镍铁渣粉</b> .....	41
<b>2.3.1 基本性能</b> .....	41
<b>2.3.2 复合胶凝材料的水化机理</b> .....	45
<b>2.3.3 砂浆强度</b> .....	53
<b>2.3.4 混凝土性能</b> .....	54
<b>2.3.5 高温养护对活性的激发</b> .....	59
<b>参考文献</b> .....	67
<b>第3章 钢渣粉和钢铁渣粉</b> .....	69
<b>3.1 钢渣粉的基本材料特性</b> .....	69
<b>3.2 钢渣粉在水泥或混凝土中应用的相关标准</b> .....	73
<b>3.3 钢渣粉的胶凝性能及安定性</b> .....	74
<b>3.3.1 胶凝性能</b> .....	74
<b>3.3.2 安定性</b> .....	89
<b>3.4 掺钢渣粉的复合胶凝材料的水化性能</b> .....	100
<b>3.5 钢渣粉混凝土的性能</b> .....	117

---

3.6 钢铁渣粉 .....	127
参考文献 .....	132
<b>第4章 磷渣粉 .....</b>	<b>133</b>
4.1 磷渣粉的基本材料特性 .....	133
4.2 磷渣粉在水泥或混凝土中应用的相关标准 .....	136
4.3 磷渣粉在水泥基材料水化过程中的作用机理 .....	138
4.4 磷渣粉对砂浆和混凝土性能的影响 .....	151
4.5 含大掺量磷渣粉的大体积混凝土 .....	157
参考文献 .....	165
<b>第5章 石灰石粉 .....</b>	<b>167</b>
5.1 石灰石粉的基本材料特性 .....	167
5.2 石灰石粉在水泥或混凝土中应用的相关标准 .....	169
5.3 水泥-石灰石粉复合胶凝材料的早期水化 .....	169
5.4 掺石灰石粉混凝土的长龄期性能 .....	175
5.5 大掺量石灰石粉混凝土的性能 .....	180
5.6 石灰石粉混凝土抗硫酸盐侵蚀性能 .....	187
参考文献 .....	191
<b>第6章 粉煤灰微珠 .....</b>	<b>193</b>
6.1 粉煤灰微珠的基本材料特性 .....	193
6.2 粉煤灰微珠在高强混凝土中的作用机理 .....	196
6.3 粉煤灰微珠在 C100 超高泵送混凝土中的应用 .....	213
6.3.1 原材料与初始配合比设计 .....	213
6.3.2 胶凝材料组成对混凝土抗压强度的影响 .....	214
6.3.3 胶凝材料组成对混凝土工作性的影响 .....	215
6.3.4 实际配合比设计 .....	216
6.3.5 C100 千米泵送试验设计 .....	217
参考文献 .....	217
<b>第7章 超细矿渣 .....</b>	<b>219</b>
7.1 超细矿渣的基本材料特性 .....	219
7.1.1 化学组成 .....	219
7.1.2 粒径分布 .....	220

7.1.3 矿物组成 .....	220
7.1.4 微观形貌 .....	221
<b>7.2 流动性能和砂浆强度 .....</b>	<b>221</b>
7.2.1 流动性能 .....	221
7.2.2 砂浆强度 .....	223
<b>7.3 水化过程和微观结构 .....</b>	<b>224</b>
7.3.1 水化放热 .....	224
7.3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量 .....	227
7.3.3 反应程度 .....	230
7.3.4 硬化浆体孔结构 .....	233
<b>7.4 混凝土宏观性能 .....</b>	<b>234</b>
<b>7.5 含超细矿渣的复合矿物掺合料 .....</b>	<b>238</b>
7.5.1 原材料和配合比设计 .....	238
7.5.2 混凝土抗压强度 .....	238
7.5.3 混凝土氯离子渗透性 .....	239
<b>参考文献 .....</b>	<b>240</b>

# 第1章 絮 论

## 1.1 矿物掺合料与现代混凝土

现代混凝土应该是绿色低碳和高耐久的。绿色低碳是环境保护和可持续发展的要求，混凝土是人类使用的最大宗的建筑材料，在水泥和混凝土的生产过程中对自然资源的消耗和对大气的污染都与人类社会长期健康发展密切相关。高耐久是长寿命周期工程的前提，长寿命周期工程从全寿命周期来讲是经济的，建筑垃圾排放量低，此外，混凝土的耐久性在很多情况下也与建筑工程的安全性紧密联系。

我国是世界上最大的水泥生产国，近些年我国的水泥产量占全球水泥总产量的 60% 左右，这是因为我国目前正在进行快速的城市化建设，对水泥混凝土的需求量巨大。值得提出的是，水泥的生产需要消耗大量的石灰石和黏土等自然资源，并且需要消耗大量的电能，同时又会排放出大量的 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 等废气。凡是水泥生产量大的城市周围，都有若干座被开采“丑陋”的矿山。水泥混凝土要走绿色低碳的发展道路，首先要减少胶凝材料中水泥的用量，因此，矿物掺合料成了现代混凝土的必要组分。20 世纪后半叶，矿物掺合料的研究是混凝土研究中最热门、最受关注的研究方向之一，在大量科研成果的基础上，矿物掺合料在大量的混凝土工程中成功应用，大掺量矿物掺合料混凝土（矿物掺合料替代 40% 以上的水泥）作为绿色混凝土的典型代表之一也获得了工程界的认可。自进入 21 世纪以来，整个社会对绿色、环保、可持续发展的理念进一步认可，该理念指导下的生产活动正逐渐成为人类活动的自觉行为，现代混凝土的发展已越来越依赖矿物掺合料。

绝大多数矿物掺合料来源于工业废渣，通过将工业废渣磨细后制得。水泥经过了“两磨一烧”的生产过程，而矿物掺合料只经过“一磨”的生产过程，因而矿物掺合料的生产成本远低于水泥。在我国的工业化进程中，排放了大量的多种工业废渣，例如，粉煤灰的年均排放量超过 5 亿 t，矿渣的年均排放量接近 1 亿 t，既占用大量土地，又污染环境。因此，将工业废渣变废为宝，转化为混凝土用矿物掺合料，是利国利民的，是国家大力支持的。

矿物掺合料在现代混凝土中的应用绝不仅仅是为了替代部分水泥而获得环保效应和经济效益。合理使用矿物掺合料也是实现现代混凝土“高性能”的重要途径。我国目前正在大力推广高性能混凝土，关于高性能混凝土的定义，不同的国

家或行业有所差异，但目前都基本认可高性能混凝土应该具有良好的工作性和耐久性。

有的矿物掺合料对于改善混凝土的工作性有所帮助，例如优质的粉煤灰含有的杂质少，大部分颗粒为球形，在混凝土中能够起到“滚珠润滑”的作用，对提高混凝土的流动性效果明显。此外，合理使用矿物掺合料对于改善水泥与减水剂的相容性有所帮助。当然，也有的矿物掺合料需水量比较大，对混凝土的工作性有一定的不利影响，在使用中是需要注意的。

混凝土的耐久性涉及的方面有很多，针对不同的服役环境，对混凝土的耐久性要求是不同的。一般而言，具有密实微结构的混凝土往往具有良好的耐久性，因为外界的侵蚀性离子不易进入混凝土内部。通过科学地使用矿物掺合料，可以增强混凝土的密实度，例如火山灰材料的反应消耗  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  改善界面过渡区微结构。在水泥基复合胶凝材料的水化硬化过程中，矿物掺合料的“二次”反应往往能够阻断已形成的连通孔隙，从而降低混凝土材料的连通孔隙率，对侵蚀性离子的侵入起到良好的阻断作用，提高混凝土的抗侵蚀能力。很多国家的混凝土结构耐久性相关设计规范中，都推荐使用矿物掺合料来增强混凝土的抗侵蚀能力。

减少混凝土结构有害裂缝的生成是确保良好耐久性的前提，而我国近些年所生产的普通硅酸盐水泥中  $\text{C}_3\text{S}$  含量过高，且水泥的细度过大，水泥水化过快且放热量大，因而混凝土早期开裂非常常见。矿物掺合料的掺入，可以起到调节胶凝体系水化速率的作用，例如水泥-矿渣粉-粉煤灰复合胶凝体系，水泥的反应速率最快，矿渣粉次之，粉煤灰最慢，在这个复合胶凝体系的水化硬化过程中，三种材料不会因争夺水分和水化空间而“不协调”，反而会改善彼此的水化环境，促进微结构有序生成。对于大体积混凝土这种比较特殊的结构而言，矿物掺合料的作用就更加突出了，大掺量粉煤灰可以明显降低混凝土的早期温升，从而大幅度降低开裂风险，采用大掺量矿物掺合料是解决大体积混凝土开裂问题的一个重要途径。

总之，矿物掺合料对于现代混凝土技术的进步起到了至关重要的作用。但这里需要强调一点，矿物掺合料在混凝土中应用的前提是确保混凝土的性能满足工程的要求，尤其是耐久性。我们强调绿色与低碳，支持混凝土行业大幅度消纳工业废渣，但决不能在环保效应的掩护下，在经济效益的推动下，忽视混凝土的性能，尤其不能忽视混凝土的耐久性。这需要我们对矿物掺合料有更深入的了解，能够科学合理地应用。矿物掺合料应使现代混凝土更绿色、更低碳、更耐久。

## 1.2 新型矿物掺合料

矿物掺合料大部分来源于工业废渣，工业废渣的分布是具有地域性的，例如

粉煤灰主要分布在山西、内蒙古、广东等省份和自治区，矿渣和钢渣主要分布在河北、江苏、山东、辽宁等省份，镍铁渣主要分布在福建、广东、广西、山东等省份和自治区，磷渣主要分布在云南、贵州、四川、湖北等省份，硅灰主要分布在内蒙古、宁夏、青海、甘肃等省份和自治区。一方面，从混凝土对矿物掺合料的需求来讲，需要在不同的地域，根据工业废渣的种类来开发适合混凝土的矿物掺合料；另一方面，从工业废渣综合利用的角度，需要探索其作为混凝土矿物掺合料的可行性。

“新”和“旧”是相对的，是有时间内涵的，新型矿物掺合料和传统矿物掺合料也是相对的。就本书而言，传统矿物掺合料指的是粉煤灰、矿渣粉、硅灰等在工程中应用比较成熟的矿物掺合料。本书中所涉及的新型矿物掺合料包括镍铁渣粉、钢渣粉、钢铁渣粉、磷渣粉、石灰石粉、粉煤灰微珠、超细矿渣粉，针对这些矿物掺合料的研究明显少于传统矿物掺合料，工程应用也相对较少。

我国每年排放镍铁渣超过万 t、钢渣约 9000 万 t、磷渣约 600 万 t，因此，镍铁渣粉、钢渣粉、钢铁渣粉、磷渣粉作为混凝土矿物掺合料的研究与开发有很好的环保效应和经济效益。由于石灰石的分布很广泛，因而石灰石粉是一种几乎不受地域约束的矿物掺合料，可以弥补诸多地区的矿物掺合料短缺。粉煤灰微珠和超细矿渣粉属于在传统的矿物掺合料的基础上生产的具有更高附加值的矿物掺合料，属于特种矿物掺合料的范畴。因此，新型矿物掺合料通常有两类：一类是根据当地的资源开发适合在混凝土中应用的矿物掺合料；一类是在传统矿物掺合料的基础上开发特种矿物掺合料。当然，两种新型矿物掺合料的应用范围是不同的，特种矿物掺合料通常不在普通混凝土中应用，它主要用于大幅度增强混凝土某方面的性能，从而使混凝土能用于特殊的结构工程或服役环境。

需要强调的是，为了科学合理地使用新型矿物掺合料，必须对其性能有充分的了解，既要清楚其对混凝土性能的积极作用，又要清楚其可能对混凝土的某些性能造成的不利影响，从而能够在工程应用中科学地实现“扬长避短”。

## 第2章 镍铁渣粉

### 2.1 概述

镍铁渣（Ferronickel slag）是工业镍铁生产中还原提取金属镍和铁后，排出的熔渣经水淬急冷得到的粒化固体废渣。生产镍铁的矿石主要有红土镍矿（氧化镍矿）和硫化镍矿两种，其中红土镍矿储量较大，而且富集于地表，主要分布在靠近赤道的地区，容易开采和运输，因此被广泛地开发和使用。目前我国企业主要从海外进口红土镍矿，并通过火法冶炼工艺进行镍铁的生产，火法冶炼按照工艺和设备的不同可以细分为电弧炉（矿热炉）冶炼和高炉冶炼，其中电弧炉冶炼得到的镍铁材料的含镍量一般比较高，而高炉冶炼产生的往往是中低镍含量的镍铁。根据冶炼工艺的差异，排出的镍铁渣可以分为电炉镍铁渣和高炉镍铁渣两大类。两类镍铁渣样品典型的外观分别如图 2-1 和图 2-2 所示，其中电炉镍铁渣一般呈绿色，而高炉镍铁渣则大多呈灰白色。

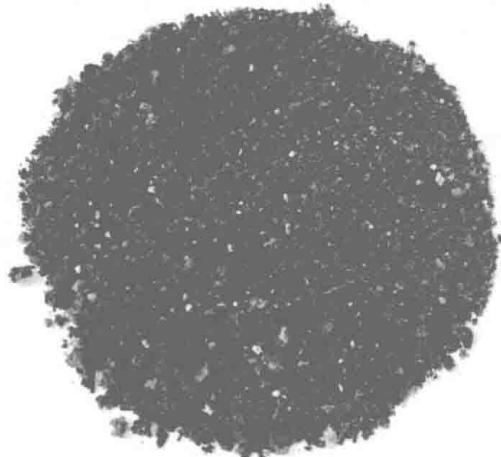


图 2-1 电炉镍铁渣的外观

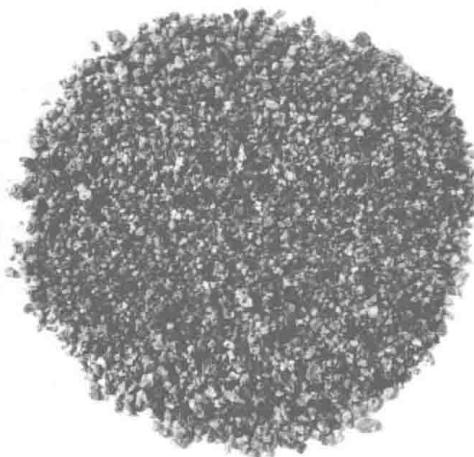


图 2-2 高炉镍铁渣的外观

近些年来，我国镍铁工业的规模不断扩大，在山东、广西、福建、河北、内蒙古等地都有较大规模的镍铁生产企业，所排出的镍铁渣也越来越多。以电弧炉还原冶炼工艺为例，其产生的炉渣几乎占到原材料量的 80%~90%。目前国内每年产生的镍铁渣超过 3000 万 t，大约占冶金渣总量的 20%，镍铁渣已成为我国继铁渣、钢渣和赤泥之后的第四大冶炼工业废渣。然而，对于这种排放量巨大

的固体废渣，国内企业大多只能将其进行堆存或填埋处理，不仅会占用越来越多的土地，造成资源浪费，还会导致严重的环境破坏，在一定程度上制约着镍铁行业的发展。

早在 20 世纪 80 年代初期，日本、苏联、希腊等国家就开始进行镍铁渣资源化的研究和实践，我国对于镍铁渣及其应用的研究则开始得相对较晚。目前国内外学者对于镍铁渣应用的研究主要集中在无机聚合物的生产、微晶玻璃和陶瓷的制造、建筑砌块或矿井填充材料的制备、水泥的生产、混凝土骨料等方面。日本工业标准调查会（JISC）制定了工业标准《混凝土用矿渣集料 第 2 部分：镍铁矿渣集料》JIS A5011-2<sup>[1]</sup>，该标准对用作混凝土骨料的镍铁渣给出了相关建议和规定。

有研究指出，镍铁渣的化学组分主要包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等，并且含有较多的非晶态矿物成分，具有用作水泥混合材和混凝土矿物掺合料的潜在活性。镍铁渣通过机械粉磨后得到的粉体称为镍铁渣粉，中国建筑学会在 2016 年 6 月发布了团体标准《水泥和混凝土用镍铁渣粉》T/ASC 01—2016<sup>[2]</sup>，针对镍铁渣粉在水泥和混凝土中的使用提出了一些具体的技术指标和性能要求。

《水泥和混凝土用镍铁渣粉》T/ASC 01—2016 将镍铁渣粉定义为“以高炉镍铁渣或电炉镍铁渣为主要原料磨细至规定细度的粉体材料”，按照镍铁冶炼工艺分为电炉镍铁渣粉和高炉镍铁渣粉。两类镍铁渣粉均可以分为Ⅰ类、Ⅱ类，其中Ⅰ类镍铁渣粉的比表面积要求不小于  $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ ，Ⅱ类镍铁渣粉的比表面积要求不小于  $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。Ⅰ类电炉镍铁渣粉的 7d 活性指数要求不小于 65%，28d 活性指数要求不小于 75%，而Ⅱ类电炉镍铁渣粉的 7d 活性指数要求不小于 60%，28d 活性指数要求不小于 65%；Ⅰ类高炉镍铁渣粉的 7d 活性指数要求不小于 80%，28d 活性指数要求不小于 105%，而Ⅱ类高炉镍铁渣粉的 7d 活性指数要求不小于 70%，28d 活性指数要求不小于 90%。此外，标准还对镍铁渣粉的其他技术指标做出了规定：镍铁渣粉的密度要求不小于  $2.8 \text{ g/cm}^3$ ，含水量不超过 1.0%， $\text{SO}_3$  含量不超过 3.5%，氯离子含量不超过 0.06%，烧失量不大于 3.5%，可浸出 Ni 含量和可浸出 Cr 含量都要求不大于  $0.2 \text{ mg/L}$ 。电炉镍铁渣粉的安定性采用压蒸法检测，要求压蒸膨胀率不大于 0.50%；高炉镍铁渣粉的安定性则采用沸煮法进行检测。

## 2.2 电炉镍铁渣粉

### 2.2.1 基本性能

#### (1) 组成

选取三种不同产地的电炉镍铁渣粉原材料，分别标记为电炉镍铁渣粉 1 号、

电炉镍铁渣粉2号和电炉镍铁渣粉3号。三种电炉镍铁渣粉的化学成分如表2-1所示。从表中可以看出，电炉镍铁渣粉的化学成分主要包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO}$ ，而 $\text{CaO}$ 的含量很低，这与粉煤灰类似，但是相比于粉煤灰，电炉镍铁渣粉中Al元素的含量明显偏低，而Fe和Mg元素的含量则相对较高。值得注意的是，三种电炉镍铁渣粉中 $\text{MgO}$ 的含量均超过了20%，甚至有可能达到30%以上。

电炉镍铁渣粉的化学成分 (%)

表2-1

镍铁渣粉种类	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
电炉镍铁渣粉1号	6.75	46.10	12.25	4.46	27.12	0.79	1.50	0.14	0.15	0.07
电炉镍铁渣粉2号	1.01	50.48	10.37	3.08	32.61	0.62	1.37	0.04	—	0.08
电炉镍铁渣粉3号	8.24	44.90	14.36	4.94	23.29	0.98	2.47	0.05	0.12	0.15

图2-3显示了三种电炉镍铁渣粉的XRD图谱，从图中可以看出，电炉镍铁渣粉中的主要晶态矿物成分是镁橄榄石( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )。由此可知，尽管电炉镍铁渣粉中 $\text{MgO}$ 的含量很高，但是其中并不存在方镁石晶体。另外，从三种电炉镍铁渣粉的XRD图谱上均能观察到一定范围的“驼峰”，分析可知电炉镍铁渣粉中含有一定量的非晶态矿物组分。

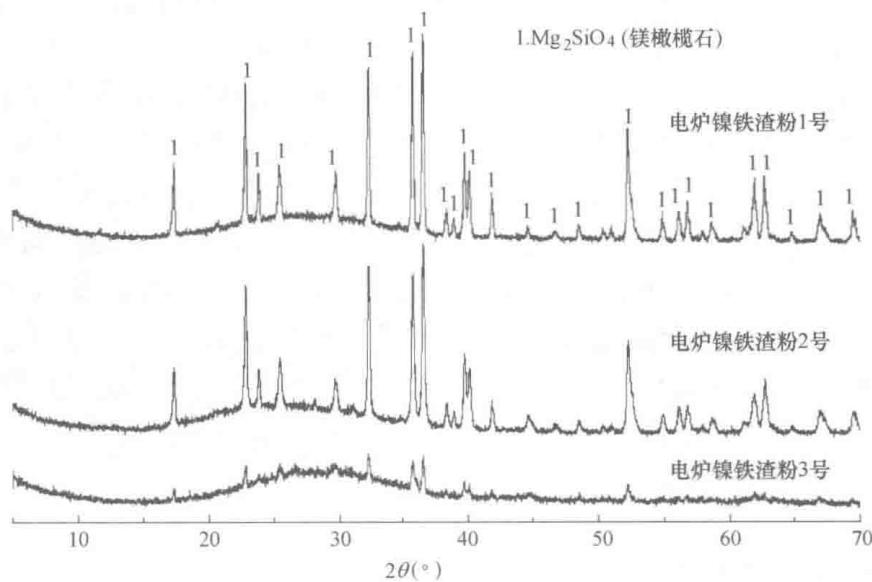


图2-3 电炉镍铁渣粉的XRD图谱

## (2) 细度与形貌

三种电炉镍铁渣粉和基准水泥的粒径分布情况如图2-4所示。从图中可以看出，三种电炉镍铁渣粉的粒径分布比较接近，细度相比于基准水泥稍大一些。电

炉镍铁渣粉典型的微观形貌如图 2-5 所示，从图中可以看出，其微观颗粒是大小不等、形状不规则的多面体。

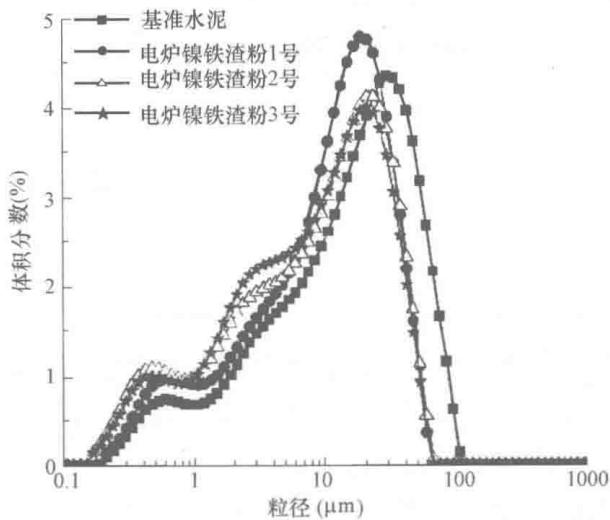


图 2-4 电炉镍铁渣粉和基准水泥的粒径分布

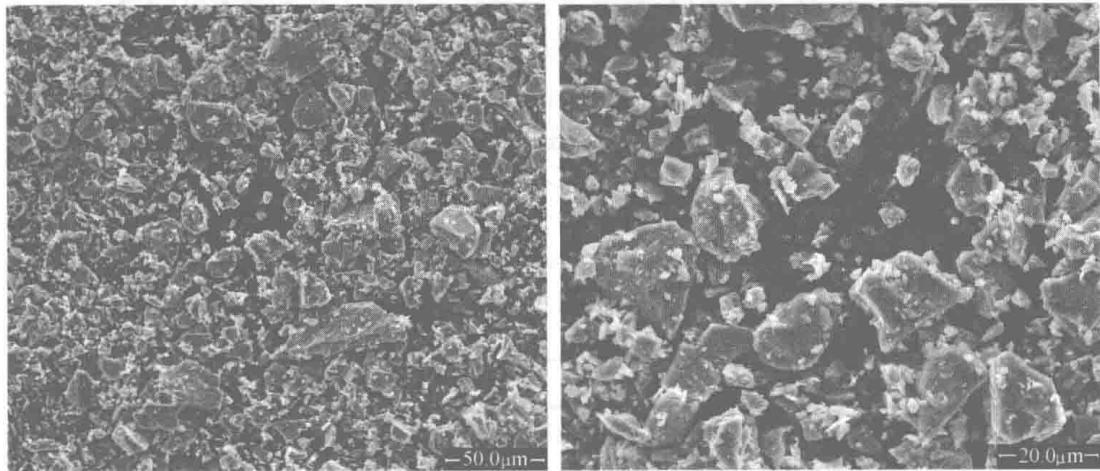


图 2-5 电炉镍铁渣粉的微观形貌

### (3) 安定性与浸出毒性

尽管电炉镍铁渣粉的 XRD 图谱表明其内部不存在方镁石晶体，但是三种电炉镍铁渣粉中 MgO 的含量都在 20% 以上，因此不能忽略可能存在的安定性问题。

选取三种电炉镍铁渣粉，按照 30% 的掺量分别制备了水泥胶砂试件，参照《水泥压蒸安定性试验方法》GB/T 750—1992 中的规定，在  $(215.7 \pm 1.3)^\circ\text{C}$  的饱和水蒸气（对应的压力为  $(2.0 \pm 0.05) \text{ MPa}$ ）中保持 3 h，并测定所有试件的

压蒸膨胀率，试验结果如表 2-2 所示。从表中可以看出，掺有三种电炉镍铁渣粉的水泥胶砂试件在压蒸处理后的膨胀率均远小于标准中的限值 0.80%。由此可知，电炉镍铁渣粉掺入到水泥中使用时安定性是合格的。

电炉镍铁渣粉的压蒸安定性试验结果

表 2-2

镍铁渣粉种类	试件压蒸后膨胀率(%)	《水泥压蒸安定性试验方法》 GB/T 750—1992 限值(%)
电炉镍铁渣粉 1 号	0.03	0.80
电炉镍铁渣粉 2 号	0.04	
电炉镍铁渣粉 3 号	0.02	

从电炉镍铁渣粉的化学组成可知，其中含有一定量的重金属元素 Cr，在使用过程中可能会发生溶出，从而对环境造成污染。因此有必要针对电炉镍铁渣粉开展浸出毒性试验，确保其在水泥和混凝土中应用时的安全。

选取三种电炉镍铁渣粉，按照 30% 的掺量分别制备水泥胶砂试件，然后参照《水泥胶砂中可浸出重金属的测定方法》GB/T 30810—2014 中的规定开展试验，测得三组水泥胶砂试件的可浸出 Cr 含量，结果如表 2-3 所示。从表中可以看出，三种掺电炉镍铁渣粉的水泥胶砂试件的可浸出 Cr 含量均小于《水泥窑协同处置固体废物技术规范》GB 30760—2014 中规定的限值 0.2 mg/L。由此可知，电炉镍铁渣粉中的 Cr 元素没有浸出毒性。

电炉镍铁渣粉可浸出 Cr 含量试验结果

表 2-3

镍铁渣粉种类	可浸出 Cr 含量(mg/L)	《水泥窑协同处置固体废物技术规范》 GB 30760—2014 限值(mg/L)
电炉镍铁渣粉 1 号	0.0589	0.2
电炉镍铁渣粉 2 号	0.0554	
电炉镍铁渣粉 3 号	0.0696	

#### (4) 流动度比

选取三种电炉镍铁渣粉，参照建筑行业标准《水泥砂浆和混凝土用天然火山灰质材料》JG/T 315—2011 附录 A 中的方法分别进行流动度比试验，其中电炉镍铁渣粉的掺量取 30%。试验结果显示，电炉镍铁渣粉 1 号、电炉镍铁渣粉 2 号和电炉镍铁渣粉 3 号的流动度比分别为 101%、104% 和 103%。由此可知，电炉镍铁渣粉作为矿物掺合料使用时的需水量较小，掺入后水泥砂浆和混凝土的流动性不低于纯水泥试样。

#### (5) 自身胶凝性能

为了研究电炉镍铁渣粉在非碱性条件下自身的胶凝性能，选取三种电炉镍铁渣粉，分别与水混合制备净浆试样，其中水与电炉镍铁渣粉的质量比为 0.3 : 1。

净浆试样在两种不同的温度下进行养护，一种是20℃常温养护，另一种是80℃高温养护。

在360d龄期时，无论是在20℃常温养护还是80℃高温养护条件下，三种净浆试样均没有发生硬化。选取80℃高温养护360d后的电炉镍铁渣粉1号净浆试样，在扫描电子显微镜下观察了其微观形貌，结果如图2-6所示。从图中可以看出，电炉镍铁渣粉的水化产物非常少，浆体结构非常松散，总体上还是由未反应的颗粒堆积在一起。由此可以推断，在非碱性条件下，电炉镍铁渣粉自身的胶凝性非常弱，反应活性极低。因此在水泥基复合胶凝材料的水化过程中，电炉镍铁渣粉自身的水化反应可以被忽略。

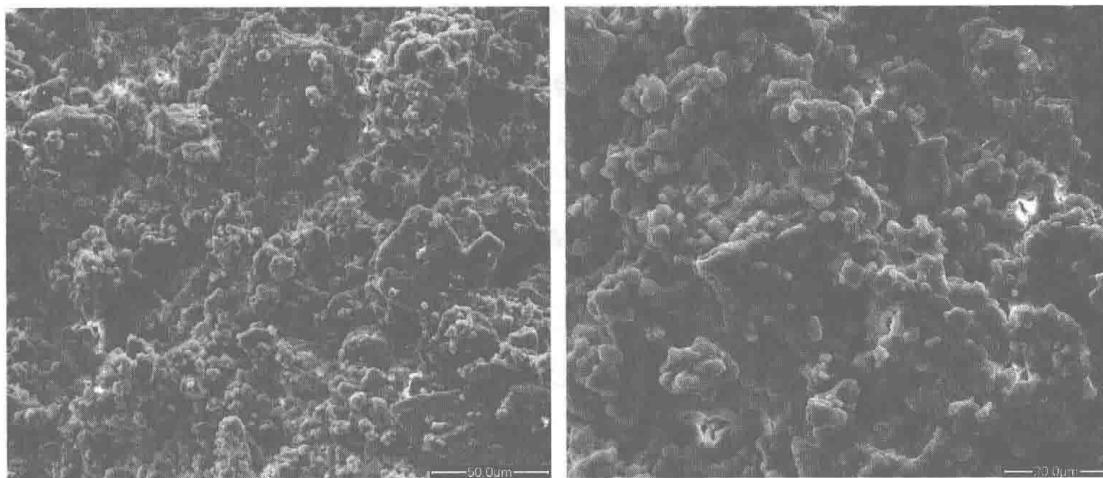


图2-6 80℃高温养护360d后电炉镍铁渣粉1号净浆试样的微观形貌

### 2.2.2 复合胶凝材料的水化机理

#### (1) 水化过程

图2-7显示了各组复合胶凝材料的水化放热速率曲线，从图中可以看出，掺30%电炉镍铁渣粉的复合胶凝材料的水化过程与纯水泥类似，但是第二放热峰明显低于纯水泥。图2-8显示了各组复合胶凝材料的水化放热量曲线，很显然，用电炉镍铁渣粉代替部分水泥会导致胶凝体系的水化热降低。由此可知，电炉镍铁渣粉的活性明显比水泥低，掺入后胶凝体系中总体活性组分减少。

另一方面，掺入不同电炉镍铁渣粉的三个组，水化放热速率在整个水化过程中非常接近，水化放热量曲线也几乎是重合的，说明三种电炉镍铁渣粉的早期活性相差不大。根据表2-1，三种电炉镍铁渣粉的化学组成存在一定的差异，不过CaO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等活性组分的含量都非常低，这可能是导致不同电炉镍铁渣粉之间活性差异不明显的主要原因。

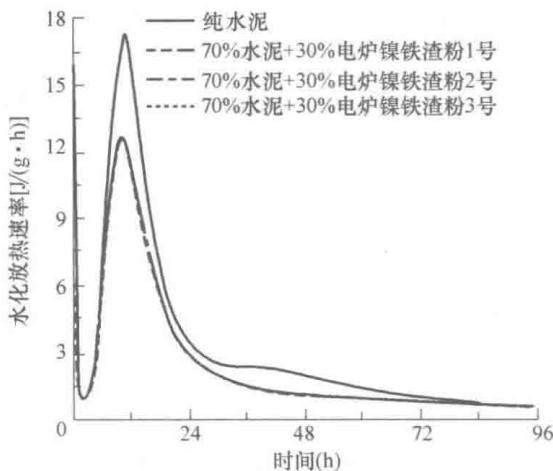


图 2-7 纯水泥和掺 30% 电炉镍铁渣粉的复合胶凝材料的水化放热速率曲线（水胶比 0.4，水化温度 25℃）

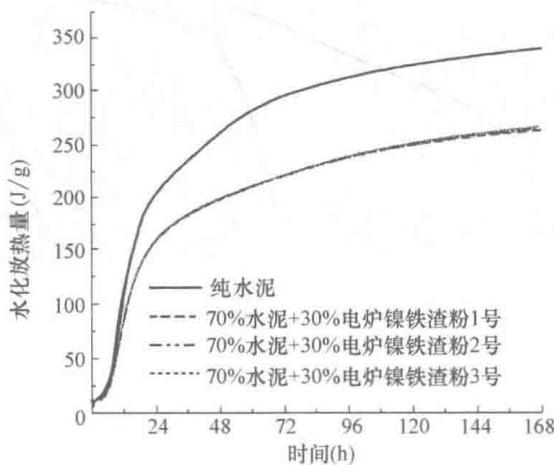


图 2-8 纯水泥和掺 30% 电炉镍铁渣粉的复合胶凝材料的水化放热量曲线（水胶比 0.4，水化温度 25℃）

对于水胶比为 0.4 和 0.3 的净浆试样，在 7d、28d 和 90d 龄期时测定了其化学结合水含量，结果分别如图 2-9 和图 2-10 所示。总体来说，在水胶比 0.4 条件下四个组的化学结合水含量的发展趋势与水胶比 0.3 条件下类似，随着龄期的增长，化学结合水含量增加，说明胶凝体系的水化程度逐渐增大。

从图 2-9 和图 2-10 可以看出，相比于掺电炉镍铁渣粉的复合胶凝体系，纯水泥组的化学结合水含量在 28d 以内增长更快，说明掺入电炉镍铁渣粉会降低复合胶凝体系在 28d 以内的水化速率，这是因为电炉镍铁渣粉的早期活性比较低。但是在 28d 龄期以后，纯水泥组的化学结合水含量的增长速率却小于掺电炉镍