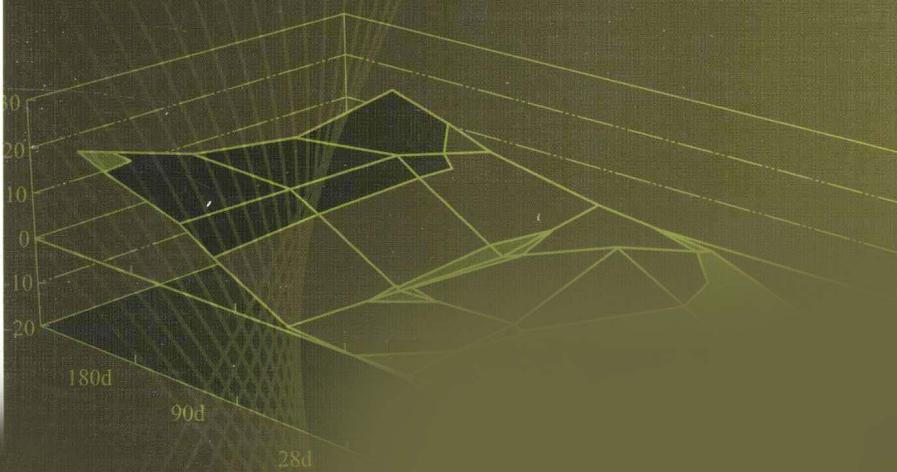


HUNTINGTU KUANGWU CHANHELIAO
SHIMO ZHIBEI

混凝土矿物掺合料

湿磨制备

贺行洋 著



化学工业出版社

混凝土矿物掺合料

湿磨制备

贺行洋 著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

混凝土矿物掺合料湿磨制备/贺行洋著. —北京: 化学工业出版社, 2010.10
ISBN 978-7-122-09388-2

I. 混… II. 贺… III. 混凝土-配合料-制备 IV. TU528.062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 168680 号

责任编辑: 常青
责任校对: 王素芹

文字编辑: 冯国庆
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm 1/16 印张 13 $\frac{1}{2}$ 字数 215 千字 2010 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

优质矿物掺合料的加入对混凝土物理力学性能及微结构有较大的改善作用，能显著提高混凝土的耐久性能，可克服纯硅酸盐水泥许多潜在的及现实的问题，如早期水化热高、混凝土坍落度损失大、界面区取向强烈等缺陷。在现代混凝土技术中，因矿物掺合料具有较好的填充效应、活性效应和微集料效应，其掺入可改善混凝土微结构，提高混凝土的抗渗透性能及各项耐久性，经过一定质量控制的矿物掺合料已成为高性能混凝土不可或缺的组分之一。

制备混凝土矿物掺合料已成为工业废渣的重要利用途径之一，但也常因工业废渣在矿物组成、化学品质、细度等方面存在较大差异，给矿物掺合料的生产及应用带来许多障碍，使得工业废渣利用率长期处于较低水平。尽管矿物掺合料引入水泥混凝土已有近百年的历史，人们对其进行了大量的研究，但绝大部分研究都停留在对实验现象的解释上，矿物掺合料的制备技术仍缺乏系统理论指导；人们虽然对矿物掺合料的作用途径有较清楚的认识，对各种掺合料效应有较明晰的理解，但对如何有效地综合利用矿物掺合料的各种效应，全面提高水泥基材料的性能，仍缺乏行之有效的合适办法。

用作矿物掺合料的工业废渣毕竟是工业副产品，要把其应用于水泥混凝土，一般需对其进行加工处理。当前，矿物掺合料的处理设备存在能耗高或设备投资大等问题。以粉磨矿渣为例，配有选粉机的球磨机圈流粉磨系统的综合电耗达 $80\text{ kW}\cdot\text{h/t}$ ，立磨粉磨系统虽可节能50%左右，综合电耗为 $33\sim37\text{ kW}\cdot\text{h/t}$ ，但它存在设备投资大等问题，一台立磨及相关配套设备投资达亿元之巨，限制了立磨的应用。另外，工业废渣排放过程一般为水冷或湿排方式，水淬矿渣含水率达10%~20%，湿排粉煤灰含水率更高。采用现有粉磨方式需对其进行烘干或燃烧处理，为去除其中水分每吨水淬矿渣

需消耗燃料（一般为轻柴油或燃煤粉）达几十千克，更增加现有处理方法的能耗。而且，当前处理方法制备的矿物掺合料普遍存在粒径分布宽的问题，其中引入的粗颗粒对体系的紧密堆积无益，不能有效促进胶凝体系形成紧密堆积，对改善水泥基材料性能作用有限。

目前，矿物掺合料的制备、应用已牵涉水泥基材料科学的研究各个方面。正是对矿物掺合料的研究推动了混凝土技术的发展，同时混凝土技术的发展需求也为矿物掺合料的研究指明了方向，提供了动力。基于上述背景，笔者拟通过对矿物掺合料各种效应进行研究，提出一种新的矿物掺合料处理方式，即采用湿磨方法对工业废渣进行处理，制备含有一定水分的浆体状混凝土矿物掺合料（简称浆状掺合料），浆状掺合料可直接用于配制各种强度等级的混凝土；矿物掺合料湿磨处理技术的应用可降低工业废渣处理成本及生产能耗，并可改善矿物掺合料的性能，从而有利于其掺合料效应的充分发挥，全面提升水泥基材料的性能。

在本书撰写完成之际，笔者要特别感谢引导自己进入水泥混凝土科学领域内的两位导师：中国建筑材料科学研究院陈益民教授、武汉理工大学马保国教授。同时衷心感谢给予笔者支持和帮助的业界同仁。

笔者的研究工作得到国家自然科学基金委、湖北省科技厅、湖北省教育厅、湖北省建设厅、武汉市科技局等单位的资助，湖北工业大学土建学院、科技处、人事处等部门给予了大力支持，在此一并致以深深的谢意。

本书在撰写过程中，参考了国内外相关文献资料，在此向作者表示诚挚的感谢。

限于水平和工程实践经验，书中的疏漏和不妥之处在所难免，敬请读者予以指正。

贺行洋
2010年7月

目录

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 矿物掺合料研究进展及存在问题	3
1.2.1 矿物掺合料研究历史	3
1.2.2 矿物掺合料研究现状	4
1.2.3 存在问题	11
1.3 矿物掺合料湿磨制备研究的背景及意义	13
1.3.1 研究背景	13
1.3.2 工程应用意义	15
1.4 原材料及其性质	16
1.4.1 水泥	16
1.4.2 矿物掺合料	16
1.4.3 减水剂	19
1.4.4 集料	19
1.4.5 水	19
第2章 水泥石微结构、渗流与宏观性能	20
2.1 渗流理论简述	21
2.1.1 经典渗流理论	21
2.1.2 渗流理论的两个推广	23
2.2 水泥石微结构的渗流理论阐述	24
2.2.1 水泥石微结构特征与随机几何结构	24
2.2.2 中心质假说与渗流理论	26
2.2.3 基于渗流理论的水泥石微结构模型构造	28
2.3 孔渗流与水泥石强度分析	30
2.3.1 现有水泥石强度理论	30
2.3.2 现有孔隙率强度模型误差分析	32
2.3.3 基于孔渗流的孔隙率强度模型构造	33

2.4 矿物掺合料粒径、掺量与掺合料效应发挥	36
2.4.1 有效发挥掺合料效应的问题及其本质	36
2.4.2 影响掺合料效应发挥的主要因素	38
2.4.3 矿物掺合料的合适粒径	39
2.4.4 矿物掺合料的允许掺量	42
2.4.5 胶凝材料粉体细度表征与体积比表面积	44
2.4.6 关于矿物掺合料效应评价指标的一点思考	46
2.5 孔隙率强度模型的实验验证	48
2.5.1 实验设计	48
2.5.2 孔隙率强度模型验证	48
2.6 矿物掺合料的掺合料效应分析	53
2.6.1 矿物掺合料对硬化浆体孔隙率强度模型中 σ_0 、 n 值影响	53
2.6.2 矿物掺合料的正效应与负效应	54
2.6.3 钢渣的掺合料效应	58
2.6.4 矿渣的掺合料效应	60
2.6.5 粉煤灰的掺合料效应	62
2.7 小结	65

第3章 浆状矿物掺合料的制备 69

3.1 搅拌磨湿磨矿物掺合料的优势	69
3.1.1 搅拌磨简介	70
3.1.2 搅拌磨湿磨矿物掺合料的优势	71
3.2 湿磨实验参数确定	73
3.2.1 湿磨掺合料水固比	73
3.2.2 球料比	75
3.3 浆状矿物掺合料的分散稳定性及流变性能	77
3.3.1 分散体系中粒子间作用力及其分散稳定性调控	77
3.3.2 浆状掺合料的沉降及黏度	79
3.4 湿磨处理对矿物掺合料物化性能的影响	85

3.4.1	湿磨处理对浆状掺合料表面结构的影响	85
3.4.2	湿磨浆状掺合料的颗粒群分布	88
3.4.3	湿磨处理的浆状掺合料其他物化性能	90
3.4.4	浆状掺合料物化性能的仪器分析	91
3.5	浆状矿物掺合料的胶砂强度	98
3.5.1	细度对浆状掺合料胶砂强度的影响	99
3.5.2	放置时间对浆状掺合料胶砂强度的影响	104
3.5.3	碱度及离子组成对粉煤灰浆状掺合料胶砂强度的 影响	108
3.6	浆状矿物掺合料的掺合料效应	113
3.7	小结	115

第4章 浆状矿物掺合料混凝土的力学性能及工 作性 118

4.1	粉煤灰浆状掺合料混凝土的强度及工作性	118
4.1.1	不同细度粉煤灰浆状掺合料混凝土的强度及工作性	119
4.1.2	长时间放置粉煤灰浆状掺合料混凝土的强度及工 作性	124
4.1.3	干、湿磨处理粉煤灰混凝土对比	128
4.2	矿渣浆状掺合料混凝土的强度及工作性	130
4.2.1	不同细度矿渣浆状掺合料混凝土的强度及工作性	130
4.2.2	长时间放置矿渣浆状掺合料混凝土的强度及工作性	132
4.2.3	干、湿磨处理矿渣混凝土对比	134
4.3	复合浆状矿物掺合料混凝土的强度及工作性	134
4.3.1	F8S6 系列复合浆状掺合料混凝土的强度及工作性	135
4.3.2	F10S6 系列复合浆状掺合料混凝土的强度及工作性	137
4.3.3	F8S7 系列复合浆状掺合料混凝土的强度及工作性	139
4.4	浆状矿物掺合料混凝土的凝结时间	140
4.5	小结	142

第5章 浆状矿物掺合料混凝土的耐久性 144

5.1 混凝土抗氯离子渗透性能	146
5.1.1 粉煤灰混凝土抗氯离子渗透性能	148
5.1.2 矿渣混凝土抗氯离子渗透性能	151
5.1.3 复合掺合料混凝土抗氯离子渗透性能	152
5.1.4 长时间放置浆状掺合料混凝土抗氯离子渗透性能	155
5.2 混凝土干燥收缩性能	157
5.2.1 粉煤灰混凝土的干燥收缩性能	157
5.2.2 矿渣混凝土的干燥收缩性能	159
5.2.3 复合掺合料混凝土干燥收缩性能	160
5.2.4 长时间放置浆状掺合料混凝土的干燥收缩性能	160
5.3 浆状矿物掺合料混凝土抗海水侵蚀性能	162
5.3.1 粉煤灰混凝土抗海水性能	163
5.3.2 矿渣混凝土抗海水侵蚀性能	165
5.3.3 复合掺合料混凝土抗海水侵蚀性能	166
5.3.4 长时间放置浆状掺合料混凝土抗海水侵蚀性能	167
5.4 浆状掺合料水泥石组成、微结构与其混凝土耐久性	168
5.4.1 水泥石组成与其混凝土耐久性分析	168
5.4.2 水泥石微结构与其混凝土耐久性	177
5.5 小结	183

第6章 浆状矿物掺合料的应用 186

6.1 在商品混凝土中的应用	186
6.1.1 普通强度等级混凝土配制	186
6.1.2 大掺量浆状掺合料混凝土配制	187
6.1.3 浆状掺合料配制商品混凝土的工艺路线	188
6.2 在水泥基灌浆材料中的应用	190
6.3 在预制混凝土构件中的应用	191

6.4 其他应用	192
6.5 应用前景与社会经济效益	193
6.5.1 应用前景	193
6.5.2 社会效益与经济效益	195
6.6 总结	196
参考文献	197

第1章

绪论

1.1 引言

水泥基材料的科学的研究，如果从波特兰水泥诞生算起，其历史已有两个世纪。两个世纪以来，在节能、高强、高耐久性等技术要求的推动下，水泥基材料科学的研究已取得长足的进展。水泥窑已从最早的立窑发展到窑外分解窑，节能技术取得了很大的进步，矿物掺合料的大量应用及减水剂、纤维、聚合物的添加都使水泥基材料的性能得到较大的改善。在人类发展进程中，水泥基材料已逐渐成为人类工业社会的基石，各种基础设施建设无不大量用到水泥混凝土，水泥混凝土已成为近、现代使用面最广的建筑材料。

但 20 世纪 70 年代能源危机、环境污染以及资源枯竭等一系列问题的出现，使人们深刻认识到，尽管水泥混凝土作为建筑材料有其巨大的优势，其生产带来的环境污染及资源、能源消耗问题却不可忽视。人们已从原先的强调高强、节能等观念转换过来，开始强调耐久性、工作性及绿色环保。到 20 世纪 80 年代末，提出了高性能混凝土概念，其核心内容主要强调较高的耐久性、良好的工作性以及低环境负荷。吴中伟院士还在其著作中更进一步提出了绿色高性能混凝土的概念。

现在，随着高效减水剂和优质矿物掺合料的运用，以及熟料性能的提高，水泥基材料的高强已不是问题，关键问题在于高耐

久性及绿色环保。而科学技术的发展和人类生存拓展的需要，在严酷环境中服役的重大混凝土结构需求不断增加，现代混凝土结构不断向大跨度、巨型化方向发展，都使得水泥基材料耐久性问题更加突出。唐明述院士在 2003 年中国硅酸盐年会特邀报告中指出，要实现可持续发展，节约资源、能源和保护环境，水泥混凝土是关键领域和必须重视的环节，必须重视水泥基材料的耐久性及其对工业废渣的利用。

就目前的研究状况而言，要全面改善水泥基材料的耐久性，实现其可持续发展，以下几个方面的问题亟待解决。

第一是矿物掺合料的研究。在可持续发展已深入人心的今天，工业废渣利用和耐久性改善已成为水泥基材料科学的研究的两大主题，尤其是我国目前处在一个经济持续快速增长、大兴土木时期，其研究显得尤为重要。当前，我国一方面基础设施建设需要大量的水泥混凝土，我国水泥生产尚显不足，而水泥的生产却带来大量的资源、能源消耗和环境污染；另一方面经过处理或优选的具有潜在胶凝性能的工业废渣替代部分水泥，对混凝土性能有较强的改善作用，而目前许多工业废渣因品质等方面的原因却利用率不高，任意堆放造成很大的环境污染，因此要实现可持续发展，就必须对工业废渣用作混凝土矿物掺合料进行深入系统的研究，提高工业废渣的利用率，利用矿物掺合料改善水泥基材料的性能。

第二是水泥基材料组成与性能的关系。材料组成、结构与性能是近代材料科学的一个核心问题，矿物掺合料的掺入使水泥基材料组成更加复杂，为使混凝土材料的各种性能得以进一步提高，必须对其原材料各组分的粒径分布、级配以及组分间物理力学性质差别、匹配进行研究。

第三是水泥基材料内各相间相互作用的研究。近 20 年来，随着材料科学技术的发展，表面、界面的研究已成为一

个独立的学科，材料的表面、界面结构和性能直接影响材料的宏观性能。而混凝土是一种由固、液、气三相组成的多孔体，具有复杂的内表面及界面结构，水泥基材料中集料与水化浆体间、水化浆体内部已水化部分与未水化颗粒间、水化产物的晶相与凝胶间，以及掺合料粒子与水泥颗粒和掺合料粒子之间的界面性质都将影响到水泥基材料的整体性能。因此，必须对水泥基材料内各相间的相互作用进行研究。

目前，矿物掺合料的制备、应用已牵涉水泥基材料科学的研究的各个方面。在现代混凝土技术中，经过一定质量控制的矿物掺合料已成为高性能混凝土不可或缺的组分之一。正是对矿物掺合料的研究推动了混凝土技术的发展，而同时混凝土技术的发展要求也为矿物掺合料的研究指明了方向，提供了动力。

本书将就混凝土矿物掺合料研究的现状及变革进行分析，阐述笔者的思考，在理清当前研究的主要缺陷及问题的基础上，探索混凝土矿物掺合料低成本、低能耗的处理方法，以期进一步推动工业废渣在水泥混凝土领域的资源化利用。

1.2 矿物掺合料研究进展及存在问题

1.2.1 矿物掺合料研究历史

自从工业锅炉改进为煤粉炉，人们就开始对粉煤灰的火山灰性质进行研究。最初，粉煤灰等工业废渣只是被当作节省水泥、降低成本的一种措施，在很长时间内人们对其应用都持一种消极的态度，甚至认为矿物掺合料的掺入是以牺牲混凝土性能为代价的。20世纪30年代，美国加州大学伯克利分校的R. E. Davis开

始对粉煤灰掺入混凝土和砂浆进行较完整的研究，而较早地把矿渣作为水泥混凝土掺合料的公开论文是德国学者 R. Grun 在 1942 年发表的“高炉矿渣在水泥工业中的应用”。1948 年，粉煤灰成功地大规模应用于美国蒙大拿州的饿马坝工程，为矿物掺合料的应用树立了典范。但其后，掺有矿物掺合料混凝土的研究进展一直相当缓慢。

直到 20 世纪 70 年代，能源危机、环境污染以及资源枯竭问题的出现，才又强烈激发人们对粉煤灰、矿渣等工业废渣再利用的研究，为工业废渣应用于水泥混凝土掺合料开辟了新篇章。第七届国际水泥化学会议关于火山灰和粉煤灰的主报告指出，粉煤灰可以成为一种优质的有特色的混凝土原材料。20 世纪 80 年代，我国已有许多研究者几乎认为 1t 矿渣就是 1t 水泥。

此后，随着高效减水剂的普及应用和对混凝土高强性能的需求，混凝土水胶比不断降低和单方水泥用量不断提高，矿物掺合料仅具有潜在水化活性的弱点在低水胶比条件下被掩盖，而其降低混凝土水化温升等一系列优点却越加明显，矿物掺合料的作用越来越受到重视。

现在，经过一定的质量控制或制备技术获得的优质矿物掺合料的掺加，可明显地改善硅酸盐水泥自身难以克服的组成、结构等方面的缺陷，包括劣化的界面区、耐久性不良的晶相结构、高水化热造成的微裂纹等，赋予了混凝土优异的耐久性能和工作性，超越了传统的降低成本和环境保护的意义，已成为混凝土材料的一个不可或缺的组分，有人称为混凝土的第六组分。

1.2.2 矿物掺合料研究现状

在现代混凝土技术中，因矿物掺合料具有较好的填充效应、

活性效应和微集料效应，其掺入可改善混凝土微结构，提高混凝土抗渗透性能及各项耐久性，经过一定质量控制的矿物掺合料已成为高性能混凝土不可或缺的组分之一。对矿物掺合料的研究，主要从掺合料效应、掺合料化学反应活性与掺合料效应评价等方面开展。

1.2.2.1 掺合料效应

关于掺合料效应的概念，早在1981年，沈旦申就通过对粉煤灰在混凝土中的行为、作用及混凝土性质的研究，提出了“粉煤灰效应”的假说，其内容包括“形态效应”、“活性效应”和“微集料效应”。随着混凝土技术的进步，其内容已得到进一步充实，掺合料效应已成为解释矿物掺合料在混凝土内所起作用的基本概念。所谓形态效应是指应用于混凝土中各种矿物掺合料，由其颗粒的外观形貌、表面性质、颗粒级配等物理性状所产生的效应，形态效应主要体现在减水作用，使胶凝材料体系形成紧密堆积，水泥石结构致密化和均匀化。活性效应是指矿物掺合料中活性成分在熟料水化产物氢氧化钙的作用下，发生二次水化反应，生成水化硅酸钙凝胶，能提高矿物掺合料粒子在水泥石体系内的粘接，同时减少混凝土内不利于耐久性的晶相含量，改善混凝土的孔结构和界面过渡区，提高混凝土的综合耐久性。微集料效应是指矿物掺合料颗粒均匀分布于水泥浆体的基相之中，就像微细的集料一样，具有增强硬化浆体的作用。

矿物掺合料仅具有潜在水化活性，生成水化硅酸钙凝胶量少，稀释了水泥石中水化产物的“浓度”，因此掺有矿物掺合料的水泥混凝土强度，尤其是早期强度总是随掺量增加有较大的下降。然而复合材料的强度理论认为，普通水泥混凝土强度通常只有几十兆帕，远远低于硅酸盐分子键合的强度水平，水泥混凝土

强度主要与其亚微结构相关，孔隙率是控制强度的决定因素，因此减小孔隙率便意味着提高强度。20世纪70年代，热压水泥、MDF材料（Macrodefect-free Cements，简称为MDF）和DSP材料（Densified Systems Containing homogeneously arranged ultrafine Particles，简称DSP）等一系列超高强水泥基材料的相继发明更加深了人们这种观念，改变了人们认为化学能释放越多材料强度就越高的传统胶凝材料强度观念。在这些高致密材料中，其水化程度通常只有20%~50%，而其强度却可较易达到200MPa，甚至达到600MPa。基于这些成果，唐明述院士提出水泥混凝土若有良好的堆积，不需要全部水化的化学能就能形成高强，关键在于颗粒的堆积状态和颗粒之间的界面结合。许多研究者通过对矿物掺合料的优选或处理，利用其减水作用可以降低水胶比，利用填充效应可使胶凝材料粒子形成更高程度的紧密堆积，来提高混凝土的强度，尤其是早期强度。Kutti甚至应用致密原理来制备掺有矿物掺合料的超高强水泥基材料。

尽管水泥颗粒分布对其性能影响的研究至少已有70余年的历史，但关于矿物掺合料颗粒群特性对胶凝材料体系影响的研究是近20年的事。随着粉体工程技术的发展，人们提出了许多粉末颗粒堆积密实度的模型，矿物掺合料处理、粒径分布分析技术也取得较大进步，许多研究者开始研究矿物掺合料粒径分布对胶凝材料体系性能的影响。P. K. Mehta的研究结果表明，低钙粉煤灰的粒度分布是影响其活性的最重要因素之一，其活性正比于小于10 μm 颗粒含量，反比于大于45 μm 颗粒含量。蒋永惠等利用灰色系统分析方法研究了粉煤灰颗粒分布对水泥强度的影响，其结果表明粉煤灰中10~20 μm 颗粒含量与水泥强度的关联度最大，30 μm 以下颗粒与水泥强度有较大的关联度(>0.9)，而大于30 μm 颗粒与水泥强度负相关；

要提高粉煤灰水泥的强度，应提高粉煤灰中小于 $30\mu\text{m}$ 颗粒含量，限制 $30\sim45\mu\text{m}$ 颗粒含量，减少大于 $45\mu\text{m}$ 颗粒含量。英国 Dundee 大学 P. K. Dhir 等人也指出，粉煤灰化学成分变异较小，对混凝土质量的影响也较小，但粉煤灰的物理性能变异很大，显著影响混凝土的质量。

随着对混凝土耐久性的重视和高性能混凝土的迅速发展，使得对矿物掺合料颗粒群分布的研究更加深入和系统，并由颗粒群分布对强度影响的研究延伸至水泥浆体密实性、混凝土的流动性等方面。龙广成、龙湘敏等人的研究结果均表明，颗粒相对粒径的大小显著影响体系的堆积密实度，矿物掺合料颗粒粒径越小，其物理填充作用越好；矿物掺合料的物理填充作用不仅能有效改善新拌复合浆体的密实性和流动性，同时对硬化浆体的力学性能也有很大贡献。张永娟等对矿渣微粉颗粒分布与其水泥胶砂流动度关系的研究表明：当水泥颗粒较细时，粒径小于 $40\mu\text{m}$ 的矿渣颗粒的体积分数的增加对胶砂流动度起积极作用，其中以 $20\sim40\mu\text{m}$ 的关联度为最大；当水泥颗粒较粗时，粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的矿渣颗粒的体积分数的增加对胶砂流动度起积极作用，其中以 $10\sim20\mu\text{m}$ 的关联度为最大。牛全林运用颗粒堆积理论对水泥的粒径分布分析认为，实际的水泥粒子中因细颗粒含量太少而无法达到最紧密堆积，较细矿物掺合料粒子掺入有利于促进胶凝材料体系的紧密堆积。

随着超塑化剂的发明及推广应用，混凝土的水胶比有一个较大的下降，引入矿物掺合料的优势更加明显。在这种低水胶比的混凝土中，高活性的水泥因缺水而不能充分水化。尽管随水胶比下降，未水化水泥量增加，生成水化产物量下降，但由于颗粒间的距离减小，要填充的原始充水空间也同时减少，混凝土密实性较高，界面间结合良好。此时，掺入一定较细的矿物掺合料，不仅不影响胶凝材料颗粒间界面粘接，还能改善颗粒间的堆积，提