

矿物掺合料对脱硫二水石膏粉煤灰复合胶凝材料强度的影响

王雪娇, 王新堂*, 张振文

(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 通过单因素试验, 考察矿物掺合料(水泥、生石灰、矿渣)对脱硫二水石膏粉煤灰复合胶结材(以下简称 DGF)强度的影响规律, 并确定适宜掺量范围. 并在此基础上, 通过正交设计试验研究了矿物掺合料对脱硫石膏粉煤灰复合胶凝材料强度的影响. 分析了3种矿物掺合料的影响规律以及主次顺序, 确定了矿物掺合料的最佳掺量, 并测定其基本性能. 结果表明: 掺入适量的矿物激发剂能有效地提高脱硫石膏粉煤灰复合胶凝材料的强度.

关键词: 脱硫石膏; 粉煤灰; 胶凝材料; 矿物掺合料; 改性

中图分类号: TU502⁺.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2011) 03-0090-05

目前, 我国每年都要生产 760 万吨脱硫石膏, 全国堆放的含脱硫石膏在内的化工副产石膏已达 4000 多万吨, 截止到 2010 年将超过 1 亿吨. 燃煤电厂产生的粉煤灰, 目前年排放量超过 1 亿吨, 其综合利用率仅约 40%. 因此, 研究脱硫石膏粉煤灰复合胶凝材料性能具有重要意义^[1-4]. 笔者以不经煅烧的脱硫石膏和粉煤灰为主要原材料, 探讨矿物掺合料对脱硫石膏粉煤灰复合胶结材强度的影响规律, 并在此基础上, 确定矿物掺合料的最优掺量.

1 原材料与试验设计

1.1 原材料

脱硫石膏、粉煤灰和矿渣为宁波某电厂生产. 脱硫石膏主要成份为脱硫二水石膏, 粉末状, 含水约 15.6%, 0.175 mm 方孔筛筛余 8.0%; 粉煤灰为二级干排灰; 矿渣粉 0.246 mm, 方孔筛筛余 0.5%; 水泥为 32.5 普通硅酸盐水泥; 生石灰有效钙含量>

70%, 市售. 主要原材料化学成分见表 1.

参考同类实验资料, 暂确定复合胶结材的基本配比为脱硫石膏:粉煤灰=50:50, 水料比 0.35, 外掺 NaOH 0.5%, FDN 减水剂 0.5%. 并在此基础上改变矿物激发剂掺量, 以探索最佳矿物共掺量^[5].

1.2 试验方法

将脱硫石膏、粉煤灰、水泥、矿渣、生石灰按比例混合均匀后加水搅拌, 在 40 mm × 40 mm × 160 mm 的试模中浇注成型. 在试验空气中自然养护, 室内平均温度为 20℃, 平均湿度为 75%, 测定其 28 d 和 56 d 时的强度. 试件成型及强度测定参照 GB177-85 水泥胶砂强度检验方法进行, 成型用水量按 GB177-77 水泥标准稠度用水量确定.

2 试验结果及分析

2.1 矿物掺合料的单因素影响试验

2.1.1 硅酸盐水泥对强度的影响规律

为探索性能更加优良的碱组分, 以后的实验

表 1 主要原料化学成分

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	其他
脱硫石膏	1.50	0.80	0.29	0.10	41.40	55.43	0.01	0.20	0.27
粉煤灰	52.20	30.79	6.34	0.03	5.72	-	0.01	0.26	4.65

收稿日期: 2010-01-08.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

第一作者: 王雪娇 (1985 -), 女, 浙江温州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 建筑材料. E-mail: shirleyjiaojiao@yahoo.com.cn

*通讯作者: 王新堂 (1963 -), 男, 陕西凤翔人, 博导/教授, 主要研究方向: 组合结构抗火. E-mail: wangxintang@nbu.edu.cn

选定 NaOH-水泥-生石灰体系复合碱组分. 根据前面确定的基本原料配比, 在掺入 3% 生石灰、5% 矿渣、0.5% NaOH 的基础上, 考察不同掺量的硅酸盐水泥对 DGF 强度的影响, 结果如图 1 所示.

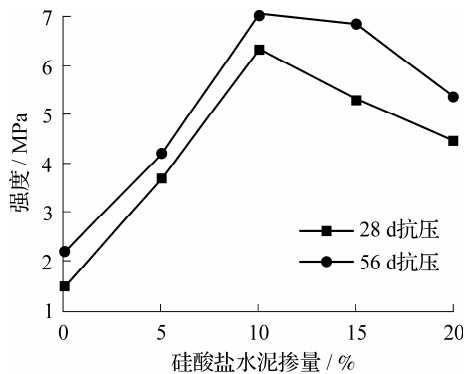


图1 各龄期强度值随水泥掺量的变化

从图1中可以看出, 在水泥掺量<10%时, 试件的 28 d 和 56 d 抗压强度随水泥掺量的增加具有相同的变化规律, 即随着水泥掺量的增加, 其抗压强度增加; 水泥掺量约在 10% 时, 其抗压强度达到最大; 当水泥掺量超过 10% 时, 试件的 28 d 抗压强度显著降低, 而其 56 d 强度在 10%~15% 掺量时基本保持不变; 继续掺量后则快速降低. 比较 28 d 与 56 d 抗压强度后, 可发现随水泥掺量的变化, 其强度的变化量不大.

掺加少量水泥后体系强度变化显著. 水泥掺量为 5% 时, 28 d 和 56 d 强度比未掺水泥基准样的增长了 1 倍左右; 且体系抗压强度随着水泥掺量的增加而增加. 至水泥掺量为 10% 时, 体系的 28 d 强度为未掺水泥基准样强度的 4 倍以上, 56 d 强度增至 3 倍左右. 这说明在 DGF 复合体系中, 少量水泥能较好地激发复合体系的水化活性, 促进体系的早期水化, 起到提高体系的抗压强度的效果. 综合考虑成本及强度增长程度方面的原因, 水泥的适宜掺量为 5%~10%.

2.1.2 生石灰对强度的影响规律

在掺入 10% 水泥、5% 矿渣的基础上, 考察生石灰对 DGF 不同龄期强度的影响. 试验结果如图 2 所示.

图 2 中(3)、(4)曲线的表明, 复合胶结材体系中无 NaOH 情况下, 随着生石灰添加量的进一步增加, 胶结材各龄期强度反而降低.

对比图 2 中曲线(1)、(2)和曲线(3)、(4)可见, 加

入 0.5% NaOH 后, 胶结材强度得到明显提高, 尤其生石灰掺量到 3% 时, 强度最高. 这是因为 NaOH 作为强碱性物质能够有效地增加复合胶结材液相反应介质中的 OH^- 浓度, 促使粉煤灰玻璃体转化为活性 SiO_2 、 Al_2O_3 , 少量与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成水化铝酸钙和水化硅酸钙等能增加抗压强度的物质.

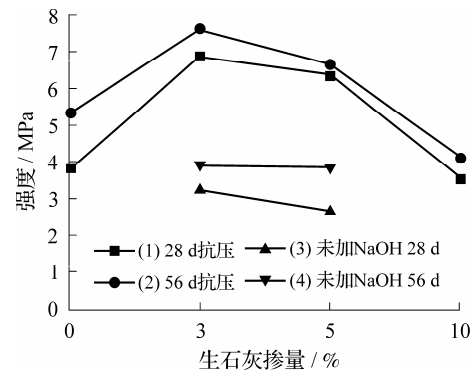


图2 各龄期强度值随生石灰掺量的变化

由图 2 的曲线(1)、(2)看出, 在掺量<3% 时, 随生石灰增加各龄期强度迅速增长, 并在 3% 掺量均达到最大值. 然而, 当掺量超过 3%, 随着掺量增加, 则胶结材 28 d 和 56 d 强度都开始降低, 下降幅度持续变大, 尤其 56 d 抗压强度下降迅速. 这表明 NaOH 和石灰之间有个适宜的掺量, 这是因为灰膏体系液相介质存在一个适宜的碱度范围, 超过此范围将破坏胶结材的活性, 使其强度降低, 特别是 56 d 强度减低明显. 本实验结果表明, 在掺入 0.5% NaOH 前提下, 生石灰作用于 DGF 复合体系时的最佳添加量约为 3%.

2.1.3 矿渣粉对强度的影响规律

在掺入 10% 水泥、3% 生石灰的基础上, 考察不同矿渣粉掺量对 DGF 强度的影响, 掺入矿渣粉替代等重量粉煤灰(内掺). 试验结果如图 3 所示.

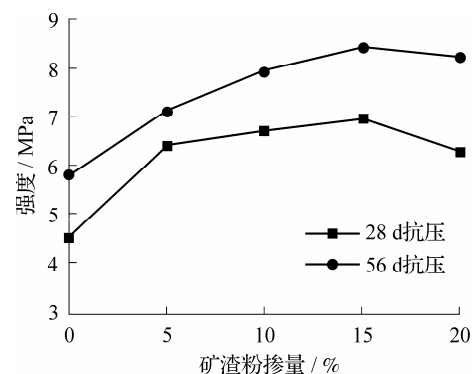


图3 各龄期强度值随矿渣粉掺量的变化

掺矿渣后,各龄期强度都有不同程度的提高.可以发现,当掺量较小时,随着矿渣掺量的增大,体系各龄期的抗压强度也呈现增加的趋势,尤其56 d 强度都有极大程度的提高.当矿渣掺量由0 增加至5%时,它们各个龄期的强度均迅速增长.矿渣掺量由5%增至10%时,试样28 d和56 d 强度较5%掺量的试样都有一定程度的提高,特别是56 d 强度增加明显.矿渣掺量继续由10%增加至15%时,各试样的28 d 和56 d 强度继续呈现增长趋势,但增长趋势都发生了较小程度的减弱.至矿渣掺量为20%时,与15%掺量的试样相比,各龄期强度都有一定程度的减少,尤其28 d 强度降低得较为显著.

通过以上分析可见,矿渣的掺入确实能提高脱硫石膏-粉煤灰复合胶凝体系的活性,和未掺试样相比,抗压强度有较大程度的增长;随着矿渣掺量的增加,当掺量<5%时,试样强度的增长率最大.但随矿渣粉掺量继续增加,胶凝材强度提高并不特别显著,还会增大产品成本.尤其对早期强度无明显影响,而当掺量增加到一定程度时,后期强度均下降^[7].所以,矿渣改性脱硫石膏-粉煤灰复合胶凝体系时,矿渣应适量,考虑到安定性及生产成本等因素,矿渣掺量适宜范围为0~10%.

需要值得特别注意的是,经过尝试性实验得出,在对低质粉煤灰等原材料采用混合粉磨工艺的情况下,掺加一定量矿渣粉可显著地提高胶凝材料的强度,适量的矿渣粉有利于提高低质粉煤灰的整体活性.

2.2 矿物掺合料的正交试验及数据分析

脱硫二水石膏无自硬性,粉煤灰属火山灰质材料,早期水化活性很差.要使 DGF 具有良好的性能,关键在于充分合理地激发粉煤灰的火山灰活性.

据前期单掺矿物激发剂的研究试验表明,矿物激发剂以水泥、生石灰、矿渣粉较优,试验选择上述掺合料作为正交试验的主要因素.

按照三因素三水平的 L₉(3³)型正交表设计配比,选取(矿物激发剂)水泥、石灰、矿渣作为复合体系的影响因素,各因素选三个水平,结果见表2.以28 d 和56 d 的抗压强度作为考核指标进行正交试验,结果见表3.

表2 因素水平表 %

因素	水泥(A)	生石灰(B)	矿渣(C)
1	5	1	3
2	10	3	5
3	15	5	10

表3 正交试验设计及试验结果

试样号	水泥/%	生石灰/%	矿渣/%	28 d 抗压强度/MPa	56 d 抗压强度/MPa
1	5	1	3	2.90	3.50
2	5	3	5	3.70	4.20
3	5	5	10	3.00	3.90
4	10	1	5	5.20	5.70
5	10	3	10	6.00	7.00
6	10	5	3	4.90	5.90
7	15	1	10	3.60	4.70
8	15	3	3	5.10	6.60
9	15	5	5	4.80	5.40

从表3 可以看出,通过适量的硅酸盐水泥、生石灰和矿渣改性体系,可获得良好的总体强度.对表3 的数据进行处理,计算各个水平上的平均值 k_1, k_2, k_3 来反映该列上所安排因素的各水平对考核指标的影响大小;并计算各因素的极差 R 来衡量试验中相应因素的作用大小, R 大的因素说明它的各水平对考核指标的影响较大,通常被认为是最重要的因素^[6].正交试验数据处理结果见表4.

表4 数据处理表

指标	均值	水泥(A)	生石灰(B)	矿渣(C)
28 d 抗压强度	k_1	3.233	3.900	4.300
	k_2	5.367	4.933	4.567
	k_3	4.500	4.267	4.233
	R	2.134	1.033	0.334
56 d 抗压强度	k_1	3.867	4.633	5.333
	k_2	6.200	5.933	5.100
	k_3	5.567	5.067	5.200
	R	2.333	1.300	0.233

极差的大小反映因素变化时试验指标的变化幅度.由表4 可知,对28 d 和56 d 强度而言, $R_A > R_B > R_C$,所以影响复合胶结材强度的各个因素的主次关系为水泥>生石灰>矿渣.由主次顺序可以看出,水泥为强度的主要影响因素,对石膏粉煤灰复

合胶凝材强度的提高有显著作用; 生石灰次之, 有弱显著作用, 矿渣粉在选定的范围内, 对强度作用不显著.

为了直观地分析各因素对试样各项指标的影响, 用因素水平作为横坐标, 做出各因素水平变化与试样指标影响趋势的关系图(图 4 和图 5).

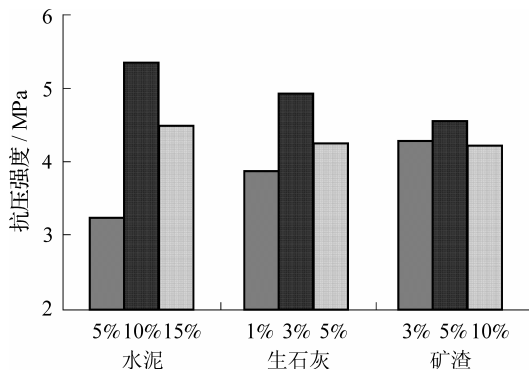


图 4 28 d 抗压强度影响趋势图

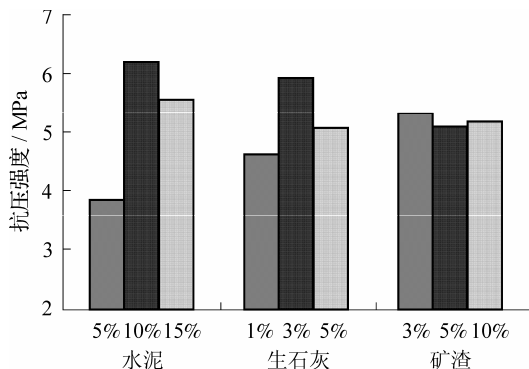


图 5 56 d 抗压强度影响趋势图

从图 4 和图 5 可以看出, 除矿渣粉外, 28 d 和 56 d 抗压强度随各因素变化的规律基本一致. 随着水泥含量的增加, 强度增长趋势最大, 但当掺量超过 10% 后强度出现降低趋势, 这可能是由于掺量太高, 后期生成过多的钙矾石膨胀导致结构破坏引起的; 随着生石灰的增加, 强度同样出现先增长后下降现象, 但没有水泥影响幅度大; 随着矿渣粉的掺入, 在 5% 掺量时, 28 d 抗压强度出现最大值, 而 56 d 抗压强度值最小, 这也进一步表明在小掺量范围(0~5%)内, 矿渣粉对 DGF 复合体系前期强度作用明显, 后期强度发展缓慢, 甚至出现强度损失现象.

根据表 4 与强度的影响趋势图, 考虑到水泥掺量对强度影响最大, 且在掺量取 10% 时强度达到最大值; 同理, 生石灰在掺量 3% 时, 强度达到最

大值; 水泥掺量超过 10%, 生石灰掺量超过 3% 时, 则产生各龄期强度下降. 这是因为水泥和生石灰过量, 在胶结材终凝后仍维持饱和石灰浓度, 形成的钙矾石具有膨胀作用, 当形成的钙矾石量过多, 硬化体不能承受其膨胀产生的破坏作用而导致强度降低. 而且复合碱激发比单一碱激发对强度发展更有利, 因为石灰快速溶于水中, 有利于早期激发粉煤灰的活性. 水泥中 C_2S 、 C_3S 的不断水化, 提供水化所需的 $Ca(OH)_2$, 能较长时间的维持一个有利于钙矾石形成的碱度, 而又不致于使液相石灰浓度过高, 从而有利于硬化体强度发展. 对本试验而言, 综合考虑适宜的碱度环境, 复合碱激发剂用量为水泥 10%、石灰 3%. 考虑到随着矿渣粉掺量增加, 复合胶凝材后期强度发展趋于停滞甚至倒退状态, 掺量增加反对性能不利, 且过量会使试块增重, 故取掺量为 3% 为最优.

综合考虑各方面因素, 矿物激发剂优化配方为: $A_2B_2C_1$. 其主要力学性能试验结果见表 5.

表 5 主要力学性能比较

标准 稠度	28 d 强度/MPa		56 d 强度/MPa		软化 系数
	抗折	抗压	抗折	抗压	
改性后	0.35	1.46	1.47	7.10	0.56
改性前	0.40	0.92	0.80	2.91	0.33

由表 5 可以看出, 相比改性前, 改性后的复合胶凝材料 28 d 和 56 d 抗折强度分别增长了 58.7% 和 83.7%, 28 d 和 56 d 抗压强度分别增长了 132.7% 和 128%, 自然养护的胶结材软化系数达到 0.56, 是改性前的 1.70 倍. 上述数据说明, 共掺矿物激发剂的复合胶凝材料强度有大幅度的提高, 而且耐水性有明显的改善. 显然, 改性后的复合材料各项性能优于改性前的, 这对于石膏制品进一步扩大使用范围具有显著的实用意义.

3 结论

(1) 随着水泥掺量增加, 其抗压强度增大, 掺量约在 10% 时其抗压强度达到最大. $NaOH$ 和石灰之间有个适宜的掺量, 在掺入 0.5% $NaOH$ 前提下, 生石灰作用于 DGF 复合体系时的最佳添加量约为 3%. 复掺 3% CaO 样品的各龄期强度均随 $NaOH$ 掺量增加呈先增后减的趋势, 掺量为 0.5% 时, 样品

的各项性能指标较好. 矿物掺合料激发效果为: 水泥>生石灰>矿渣粉;

(2) 脱硫二水石膏粉煤灰复合胶凝材矿物外加剂最佳配合比为: 水泥 10%、生石灰 3%、矿渣 3%;

(3) 矿物激发剂水泥、生石灰和矿渣粉适量的加入可大幅度提高复合胶凝材料的强度, 显著改善制品的耐水性. 影响系数的主次顺序为: 水泥>生石灰>矿渣粉;

(4) 脱硫石膏粉煤灰复合胶结材是以直接利用大量粉煤灰和未经锻烧的脱硫石膏两种资源, 掺以复合矿物激发剂配制而成的新型石膏基胶结材, 具有工艺简单、成本低廉等优点, 其性能较好, 尤其是耐水性较好, 拓宽了石膏基材料适用范围, 可用于制作新型内墙材料.

参考文献:

- [1] 彭志辉, 季建新, 丛刚, 等. 烟气脱硫石膏及其建材资源化研究[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(6):26-29.
- [2] 田贺忠, 郝吉明, 赵品, 等. 燃煤电厂烟气脱硫石膏综合利用途径及潜力分析[J]. 中国电力, 2006, 39(2):64-69.
- [3] 单卫良, 曹黎颖, 扬波, 等. 新型石膏复合胶凝材料的研究[J]. 新型建筑材料, 2002, 12:50-51.
- [4] Papageorgiou A, Tzouvalas G, Tsimas S. Use of inorganic setting retarders incement industry[J]. Cement and Concrete Composites, 2005, 27:183-189.
- [5] 王方群. 粉煤灰-脱硫石膏固结特性的实验研究[D]. 保定: 华北电力学院, 2003:50.
- [6] 王永逵, 陆吉祥. 材料试验和质量分析的数学方法[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1987:129-159.
- [7] 吴敏, 施惠生. 矿渣及脱硫石膏-粉煤灰复合胶凝材料的试验研究[J]. 水泥, 2008(2):1-6.

Effect of Mineral Admixtures on Strength of Complex Binder from Desulfurization Gypsum and Fly Ash

WANG Xue-jiao, WANG Xin-tang*, ZHANG Zhen-wen

(Faculty of Architectural Engineering, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract: Effect of mineral admixtures (Cement, CaO, Slag) on the strength of FGD gypsum-fly ash complex binder is studied through single-factor experiments, and the optimal mix ratio is determined. Using the orthogonal experiments, the effect of the mineral admixtures on the strength of desulphurization gypsum-fly ash complex binder is investigated. Finally, by analyzing the influence factors of DGF and its order, and determining the best mix ratio, the basic performance of complex cementitious material is tested. The experimental result shows that an appropriate amount of mineral admixtures can effectively improve the strength of the complex binder.

Key words: FGD; fly ash; complex binder; mineral admixtures; modify

(责任编辑 章践立)