

论碱矿渣水泥及混凝土的 缓凝问题及缓凝方法

⑩
67-72

杨长辉 蒲心诚

TU528.042

(重庆建筑大学材料科学与工程系 630045)

摘要 本文分析了缓凝问题对碱矿渣水泥及混凝土应用的影响;讨论了碱矿渣水泥的凝结特点及现有缓凝措施的适用性,认为掺用有效的缓凝剂才是解决该胶凝材料系统易于出现速凝现象的根本途径;有关缓凝剂作用机理及新型复合缓凝剂的研究仍是碱矿渣水泥及混凝土研究领域的重要课题。

关键词 碱矿渣水泥,缓凝剂,凝结时间,初凝 混凝土

中图分类号 TQ528.042

1 碱矿渣水泥及混凝土

碱矿渣水泥由磨细水淬高炉矿渣和碱组分组成,是一种性能优良的新型建筑胶凝材料。三十多年的研究和应用证明,它具有一系列优良性能^{[1][2]}:

1) 早强快硬和高强度:在不采用其它特殊工艺措施和掺其它化学外加剂的条件下,碱矿渣混凝土的强度可达60~150MPa,一天强度可达68MPa,且经十多年的应用,强度增长100%~200%(与28天强度相比较)。

2) 低需水性:通常,碱矿渣水泥的标准稠度需水量为17%~22%,因此,在不使用减水剂的条件下,可用碱矿渣水泥配制出工作性良好的高强及超高强碱矿渣混凝土。

3) 良好的抗渗性:碱矿渣混凝土的抗渗压力一般为3.6~4.0MPa,高强碱矿渣混凝土的抗渗压力均在4.0MPa以上,远高于普通混凝土的抗渗性。

4) 低水化热:碱矿渣水泥的水化热只有同标号硅酸盐水泥的1/2~1/3,属低热水泥,可用于大体积混凝土工程中。

5) 高抗侵蚀性及抗冻性:碱矿渣水泥砂浆在1%~2%的MgSO₄溶液中浸泡一年强度继续增长,在PH=2的酸(硫酸、盐酸等)溶液中浸泡两年,强度基本不变,同时,碱矿渣混凝土能经受300~1150次冻融循环。

6) 优良的护筋性:碱矿渣水泥属高碱水泥,砂浆及混凝土的碱度均很高,因此,具有十分优良的保护钢筋的能力。

7) 优越的负温硬化性能:由于碱溶液的冰点较低,碱矿渣混凝土能在-15℃的条件下

收稿日期:1996-01-09

杨长辉,男,1965年生,讲师。

硬化,有利于冬季施工。

此外,碱矿渣水泥的生产工艺简单,设备投资少,能耗低,且可以有效地利用工业废渣,混凝土对集料的要求低,因此,八十年代中期以来,国内外出现了碱矿渣水泥研究和应用的高潮。虽然碱矿渣水泥及混凝土具有上述诸多优良性能,研究及应用已经历了三十多年,积累了许多经验,制订了相应的质量标准和技术规程,应用数量也不断增加,但是,碱矿渣水泥尚主要用于混凝土制品工厂,1988年,前苏联曾用碱矿渣混凝土修造了一幢 22 层的高层建筑,但所用混凝土的强度在 40MPa 以内^[1],高强碱矿渣混凝土的应用仍限于少数特殊工程,且用量极小,与大力推广应用高强混凝土的潮流不符。因此,总体而言,碱矿渣水泥及混凝土的应用进程缓慢。根本原因之一在于,碱矿渣水泥极易出现速凝现象,且硅酸盐水泥中常用的缓凝剂对碱矿渣水泥失去作用。目前,缓凝问题已成为碱矿渣水泥研究和应用发展的障碍和技术难点,也是国内外研究的热门课题。

2 碱矿渣水泥的凝结特点

碱矿渣水泥是一个以 $R_2O - MO - Me_2O_3 - H_2O$ 为基础的复杂系统,在该系统中,处于凝胶状高度分散的低碱性碱—碱土水化硅酸盐和碱—碱土水化硅铝酸盐所形成的空间结构含量相对很高,同时,碱矿渣胶结材料的分散粒子的电动电位相对很低,因此,碱矿渣水泥极易出现快速凝结。影响碱矿渣水泥凝结硬化速度的因素很多,其中较突出的有:矿渣的种类、细度;碱组分的种类和参数;环境的温度等。一般,矿渣的碱度越大,其活性也越高,所配的碱矿渣水泥及混凝土的凝结也愈快,因此,用酸性矿渣配制的碱矿渣水泥,其凝结速度相对较慢,凝结时间易于满足工程要求;若矿渣为碱性矿渣,碱组分为碱金属碳酸盐时,凝结时间一般可达国标 GB175—92 对硅酸盐水泥凝结时间的要求;当使用碱性矿渣,用碱金属氢氧化物作碱组分配制碱矿渣水泥时,往往产生速凝现象,且难以调整,特别是以高参数碱金属硅酸盐为碱组分配制的碱矿渣水泥,其强度最高,凝结速度也最快,初凝一般为 5~15min,且初凝、终凝之间的时间间隔很短,凝结时间极难调整。显然,这样快凝的水泥难以在制品工厂中应用,更不用说用于现浇工程和现浇泵送混凝土工程。由于上述原因,前苏联 1989 年颁布的碱矿渣水泥胶结材技术规程(TY67-1020-89,1989 年 4 月 5 日起实施)对碱矿渣水泥的凝结时间作如下规定:除用可溶性硅酸钠为碱组分外,各种碱矿渣胶结材的初凝时间不得早于 30min,终凝不得迟于 12h;对以可溶性硅酸钠为碱组分的胶结材,初凝时间不得早于 20min,终凝不得迟于 12h。由此可见,这个发明了碱矿渣水泥及混凝土的国家,也未能有效地解决碱矿渣水泥的缓凝问题。

3 国外碱矿渣水泥的缓凝方法

早在本世纪七十年代,国外就开始了碱矿渣水泥的缓凝问题研究,特别是基辅建筑工程学院的有关专家们成果尤为突出。综合国外研究现状,可将碱矿渣水泥的缓凝方法分为两大类:工艺措施和掺加化学外加剂。

3.1 工艺措施

3.1.1 矿渣热处理

它是借助于在矿渣—空气界面进行的化学吸附现象的加速,使矿渣粒子表面层的高活性相之阳离子在碱性环境中结合成稳定的结晶水化产物。热处理过程在80~100℃的条件下持续约2h。经该方法处理,可在一定程度上延缓碱矿渣水泥的凝结时间(见表1)。但是,该方法增加设备投资和能耗,不便利用。

表1 矿渣热处理及掺CBM对碱矿渣水泥凝结时间的影响^[4]

措施	凝 结 时 间(min)		
	酸性矿渣	中性矿渣	碱性矿渣
无缓凝剂	6~7	10~12	18~22
CBM	42~50	52~62	140~200
矿渣热处理	48~52	56~60	120~140

3.1.2 二次搅拌

在混凝土制备工艺上采用二次搅拌可以延缓碱矿渣水泥的凝结时间,其大致过程是:先将混合料同碱组分的稀溶液搅拌,隔约4分钟再和浓度较大的碱溶液搅拌

均匀。虽然该方法能在一定程度上延缓碱矿渣水泥的凝结时间,但增加了混凝土制备工艺的复杂性,且不利于有效控制碱矿渣混凝土的质量。

3.1.3 延长搅拌时间

延长搅拌时间可以延长碱矿渣水泥的凝结时间(如表2),但该方法的实施不仅会降低搅拌机的工作效率,而且还会在一定程度上引起混凝土强度的下降。

表2 处长搅拌时间对碱矿渣水泥凝结的影响(小时-分)^[4]

搅拌时间(min)	5	10	15	20
A	0-40	3-00	>5-	>5-
B	0-15	0-35	0-45	2-30
C	0-10	0-20	0-30	1-20

注:矿渣的比表面积 $S = 330 \text{ m}^2/\text{kg}$; 溶/矿 = 0.27.

以上所述各工艺方法,均可在一定程度上起到延缓碱矿渣水泥凝结时间的作用,但在实施中均存在这样或那样的缺点,而且它们对高强和超高强碱矿渣水泥的作用并不明显。笔者认为,若要有效地调控碱矿渣水泥的凝结时间,使之满足各种工程的要求,根本的出路在于寻找有效的化学外加剂——缓凝剂。

3.2 掺缓凝剂

根据碱矿渣水泥的性能特点,基辅建工学院研制出了CBM、CBA系列外加剂。它们均对碱矿渣水泥有缓凝作用(见表1),但两者的使用方法不同,前者是和矿渣一起混磨,后者则是掺入碱组分溶液中。

采用工艺方法和掺CBM、CBA系列缓凝剂,可以使大部分碱矿渣水泥的凝结时间符合ГОСТ310.1-74的要求,但是,当采用高参数的碱金属硅酸盐作碱组分时,这些方法的作用不明显,特别是当矿渣的碱度提高时,凝结时间极难控制,而这种水泥的活性又相对最高,因而也最令人感兴趣。

为了解决这一问题, B. D. TVYXOBCKYU 等采用有机表面活性剂及有机硅表面活性

物质如 ГКЖ10、ГКЖ11、ГКЖ14 等作缓凝剂，都起到了一定的作用（见表 3），但始终未能使该类碱矿渣水泥的凝结时间达到 ГОСТ 标准的要求。因此，迄今为止，碱矿渣水泥的缓凝问题仍是国外研究的热门课题。

4 国内碱矿渣水泥的缓凝问题研究

我国有关碱矿渣水泥及混凝土的研究始于 1986 年，

同样碰到了突出的缓凝问题。同济大学用明矾作缓凝剂，起到了一定的作用。重庆建筑大学硅酸盐研究室首先将一些硅酸盐水泥常用的缓凝剂用于碱矿渣水泥中，获得了与国内外类似的结果。因此认为，要从根本上解决以碱金属硅酸盐为基础的碱矿渣水泥的缓凝问题，须在对其性能及反应机理进行深入研究的基础上寻找新的有效的缓凝剂，具体的目标是：在碱矿渣水泥水化的初期，通过掺入化学物质，使系统中快速形成一种在碱性环境中相对稳定的水化产物膜，该膜能包覆未水化矿渣颗粒，削弱碱组分对矿渣剧烈的结构解体作用；随着水化的进行，水化产物包覆层膜能逐渐被破坏，并对水泥的继续水化硬化、结构形成过程及强度发展无影响。经过大量试验研究和探索，成功地研制出了一种新型缓凝剂——YP-3 复合缓凝剂。该缓凝剂不仅能有效地延缓以碱金属硅酸盐为碱组分的碱矿渣水泥的凝结时间，使之在 22h 内任意可调（见表 4），对碱矿渣水泥砂浆及混凝土的其它物理力学性能和耐久性无副作用（见表 5），而且其掺量适宜、作用效率高、价格合理、使用方便。特别是，YP-3 复合缓凝剂的引入，在较大程度上降低了新拌碱矿渣混凝土塌落度的经时损失（见表 6），为高强碱矿渣混凝土作为商品混凝土应用提供了有效的技术途径。因此，YP-3 复合缓凝剂是碱矿渣水泥较理想的外加剂，它的研制成功，标志着我国碱矿渣水泥及混凝土的研究步入了国际先进行列，不仅解决了碱矿渣水泥的缓凝问题这一国际技术难点，而且必将有力地推动碱矿渣水泥特别是高强碱矿渣水泥及混凝土的应用和研究。

表 3 表面活性剂对碱矿渣水泥凝结时间的影响^[4]

碱组分	表面活性剂	掺量	初凝—终凝(min)
偏硅酸钠		0	24~31
	ГКЖ-11	0.06	29~39
	ГКЖ-10	0.06	45~54
二硅酸钠		0	15~20
	ГКЖ-11	0.06	45~53
	ГКЖ-10	0.06	40~53
水玻璃		0	17~23
	ГКЖ-11	0.06	90~99
	ГКЖ-10	0.06	54~70

表 4 YP-3 复合缓凝剂对碱矿渣水泥凝结时间的影响^[5]

YP-3 掺量(%)	0	3.50	3.75	4.00	4.25	4.50
初凝(时-分)	0-14	1-47	2-49	5-30	9-15	21-47
终凝(时-分)	0-21	2-16	3-38	7-45	15-20	29-05

注：碱性矿渣， $S = 580\text{m}^3/\text{kg}$ ，环境温度 $T = 290\text{K}$

表5 YP-3复合缓凝剂对碱矿渣混凝土强度的影响(MPa)^[5]

掺量(%)		龄期(天)		
		3	7	28
对比	0	73.9/1.00	74.8/1.00	90.3/1.00
复合缓凝剂 YP-3	4.0	63.1/0.85	72.2/0.96	92.7/1.03
	6.0	59.2/0.80	68.4/0.91	88.8/0.98

注:表中分子为实测强度值,分母为含外加剂的混凝土强度与不含外加剂的强度比;试件标准养护。

表6 YP-3复合缓凝剂对碱矿渣混凝土的强度及混合料塌落度的影响^[6]

编号	掺量(%)	成型时间	塌落度(mm)	抗压强度(MPa)		
				3d	7d	28d
1	0	拌制后	160	73.3	77.5	82.3
2	3.75	拌后12min	160	60.5	73.1	85.2
3	3.75	拌后1h	160	62.8	77.1	82.8
4	3.75	拌后2h	160	64.4	72.7	85.5

5 有待进一步研究的问题

5.1 缓凝机理

由于碱矿渣水泥及混凝土应用的迫切要求,现有有关缓凝问题的研究均侧重于缓凝措施及缓凝剂的作用效果两方面,对这些措施和缓凝剂的作用机理研究得尚少,而缓凝机理是应用控制和进一步开发的基础和理论依据,必须进行系统细致的研究,以确定碱组分的种类和数量、矿渣的碱度等对其缓凝剂作用效率的影响。

5.2 缓凝剂与其它化学外加剂的相关性

为了改善新拌碱矿渣混凝土的施工性能和硬化碱矿渣混凝土的物理力学性能及耐久性,应用中有目的地向其中引入一些其它外加剂(包括一些矿物外加剂)在所难免,因此,有必要研究这些外加剂的掺入对缓凝剂作用效率的影响。

5.3 新型外加剂的研究开发

一方面,目前适用于碱矿渣水泥及混凝土的缓凝剂品种较少,不利应用,有必要开发新的更廉价的缓凝剂;另一方面,现有缓凝剂只起缓凝作用,若能开发出具有多功能的化学外加剂,如同时具备减水和缓凝作用的减水缓凝剂等,这不仅有利于提高碱矿渣混凝土的质量稳定性,而且有利于碱矿渣混凝土特别是高强碱矿渣混凝土在现浇工程和泵送施工中的应用。

参 考 文 献

- 1 蒲心诚等. 碱矿渣(JK)混凝土的性能研究(鉴定资料). 重庆建筑大学, 1987
- 2 蒲心诚等. 碱矿渣(JK)高级水泥研究(鉴定资料). 重庆建筑大学, 1991
- 3 V. Glukhovskij, Slag - Alkaline Cements and Concrete - Structure, Properties, Technological and Economical Aspects of the Use. Silicates Industriels, 1983, 10
- 4 В. Д. ТЛУХОВСКИЙ. ШЛАКОЩЕЛОННЫЕ БЕТОНЫ НА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЯХ. 1981
- 5 杨长辉. 碱矿渣水泥的反应机理及缓凝问题研究. 重庆建筑大学硕士论文, 1990, 12
- 6 蒲心诚. 高强混凝土与高强碱矿渣混凝土. 1994, 3

(编辑:袁江)

A Review of Set - retarding and Retarding Measures of Alkali - slag Cement and Concrete

Yang Chang - hui Pu Xin - cheng

(Dept. of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University)

Abstract In this paper, the influence of set - retarding on applications of alkali - slag cement and concrete is analysed. Set character of alkali - slag cement and suitability of measures used at home and abroad are discussed. On the basis of above mentioned, it is proposed that the only way to solve the fast - set problem of alkali - slag cement is by incorporating efficient retarders, and researches on mechanism of retarders along with developing new composite retarders are the most important topics in the research field of alkali - slag cement and concrete.

Key Words alkali - slag cement, retarder, setting time, initial set