

酸性矿渣粉活性激发剂配方试验研究

袁俊航, 隆 威

(中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:采用工业废弃物——酸性矿渣粉取代水泥作为胶凝材料,以激发酸性矿渣粉活性、提高砂浆综合性能、降低矿山充填成本为目的而进行试验研究,以抗压强度为指标,通过单一激发剂、复合激发剂激发酸性矿渣粉制成胶凝材料的试验,确定了激发酸性矿渣粉活性较好的激发剂,然后选取了4种激发剂进行正交试验,得出了3个不同龄期的最优激发配方。解决了酸性矿渣粉难被激发利用的问题。

关键词:酸性矿渣粉;活性激发;激发剂;抗压强度;正交试验;胶凝材料

中图分类号:TU521.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2015)06-0071-05

Experimental Research on Formula of Acid Slag Powder Activator/YUAN Jun-hang, LONG Wei (School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha Hunan 410083, China)

Abstract: The test was made with industrial waste-acid slag powder in place of cement as cementitious material to stimulate the activity of acid slag, improve comprehensive performance of mortar and reduce the cost of mine filling. Take the compressive strength as index, the test is carried out on cementitious materials which was made of single and composite excitation acid slag powder, the activators which can stimulate the acid slag power were determined. 4 activators were selected for orthogonal test and 3 optimal excitation formulations with different ages were obtained.

Key words: acid slag powder; activity excitation; activator; compressive strength; orthogonal experiment; cementitious material

我国的矿产开采量占世界首位,由于资源开发与环境保护脱节,这些年来采矿造成了诸多破坏^[1]。现在大部分矿山开始采用充填采矿法进行开采,目前国内外主要使用胶结充填技术,选用的胶凝材料主要为碱矿渣胶凝材料^[2]。碱矿渣胶凝材料在原材料来源广、消耗资源量小、不会产生新的污染等方面要优于水泥,碱矿渣具有良好的适用性,能够胶结各种粗细集料^[3]。

矿渣粉自硬性极低,必须经过激发才具有一定的强度。目前,最普遍的化学激发方法就是硫酸盐激发和碱激发。硫酸盐激发矿渣粉也就是在碱性环境中加入硫酸盐,使得矿渣粉的活性得到更有效的激发,碱性环境中的 OH^- 使得矿渣粉中的离子键与共价键破坏,生成了水化硅酸钙与水化铝酸钙, SO_4^{2-} 加入后,就会与三氧化二铝和水化铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙;这样钙离子、铝离子的消耗加速了矿渣粉的水化作用。 Na_2SO_4 加入后的水化产物有以下3种:杆柱状沸石类水化硅铝酸钙钠、无定形C-S-H凝胶和针状钙矾石类水化硫铝酸钙,这3

种产物可以形成密实的空间网络结构^[4]。

本试验将利用酸性矿渣粉为原材料,而酸性矿渣难激发,经过室内试验取得优化的激发配方后作为胶凝材料,再胶结集料来制成一种低成本、性能优越、环境友好型的新型砂浆充填材料,这将扩大矿渣粉的应用范围。因此研究采用酸性矿渣作为胶凝材料,既提升了社会经济价值又保护了环境,具有十分重要的意义。

1 试验原材料

1.1 矿渣粉及其性能分析

试验所采用的矿渣粉来自湘潭钢铁厂,比表面积是 $300\text{ m}^2/\text{kg}$,其组成成分见表1。

表1 矿渣粉化学成分百分含量

| | | | | | | | | | | % |
|----------------|-------------------------|-------|-------------------------|------|----------------------|-----------------------|----------------|---------------|------|---|
| SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 | MgO | K_2O | Na_2O | TiO_2 | SO_3 | MnO | |
| 52.27 | 11.30 | 23.57 | 1.24 | 5.54 | 0.42 | 0.50 | 0.74 | 1.15 | 0.28 | |

矿渣的质量评定主要依据化学成分分析法。矿渣的质量系数根据《用于水泥中的粒化高炉矿渣》

(GB/T 203—2008)标准^[5]进行计算。通过计算可知,质量系数 $K = 0.76 < 1.2$, 质量一般;碱性系数 $R = 0.46 < 1$, 属于酸性矿渣;活性系数 $H = 0.22 < 0.25$, 属于低活性矿渣;水硬系数 $b = 0.77 < 1$, 说明矿渣中活性组分的含量低于非活性组分的含量。

1.2 试验用砂

每次取天然河砂 500 g, 进行 3 次筛分试验取平均值, 结果如表 2 所示。试验所采用的是经过 2 mm 的细筛天然的河砂。

表 2 天然砂颗粒筛分结果表

| 粒径/mm | <10 | <5 | <2 | <1 | <0.5 | <0.25 | <0.1 |
|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 百分比/% | 100 | 92.18 | 68.98 | 57.46 | 27.26 | 4.19 | 0.15 |

1.3 试验水泥

试验所采用的水泥为普通硅酸盐水泥, 标号 PO 42.5。水泥用于对比试验。

1.4 化学激发剂

试验所采用的化学激发剂: NaOH、Ca(OH)₂、KOH、Ba(OH)₂、Na₂CO₃、KHCO₃、Na₂SiO₃·9H₂O、CaSO₄·2H₂O、KAl(SO₄)₂·12H₂O 等, 均为市售分析纯固体, 呈粉末状。试验所采用的减水剂为木质素磺酸钙。这类减水剂具有价格便宜、来源丰富和应用较广等优点。减水剂对砂浆有分散、润滑和空间位阻的作用。

2 化学激发矿渣粉基胶凝材料力学性能试验研究

试样采用 4 cm × 4 cm × 16 cm 的铸铁模具, 使用前应刨光试模内表面, 模具的不平度应小于边长的 0.05%, 各相邻模片组装后不垂直度应低于 ±5°^[6]。试验的水灰比为 0.4, 3 块试样为一组。试样制备与养护的具体过程如下: 准备试模、计算、搅拌、将净浆倒入试模内、养护。本测试采用的仪器为 NYL-60 型压力试验机(如图 1)。试验以抗压强度值为标准来判断各种激发剂对矿渣粉的激发效果, 通过试验来分析各种激发剂掺量范围, 最后进行正交试验来进一步分析各组合值、确定优化配方。

分别选用 NaOH、Ca(OH)₂、KOH 和 Ba(OH)₂ 四种碱激发剂对矿渣粉来进行激发, 掺量为矿渣粉质量的 2%、4%、6%、8%, 水灰比为 0.4, 测定其 1 d、7 d 和 28 d 的抗压强度, 试验结果如表 3 所示。

根据表 3 中试验可知, NaOH 的掺量为 0~4% 而 KOH 的掺量在 0~6% 时, 试样 3 个不同龄期的

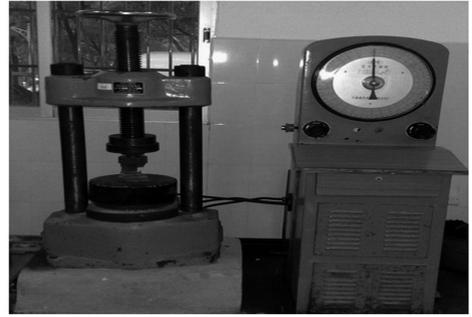


图 1 NYL-60 型压力试验机

表 3 单一激发剂试验结果表

| 试样编号 | 激发剂种类 | 激发剂掺量/% | 抗压强度/MPa | | |
|------|---------------------|---------|----------|------|------|
| | | | 1 d | 7 d | 28 d |
| K1 | NaOH | 2 | 1.2 | 14.8 | 26.0 |
| K2 | NaOH | 4 | 18.6 | 32.4 | 38.8 |
| K3 | NaOH | 6 | 16.2 | 28.0 | 36.8 |
| K4 | NaOH | 8 | 15.6 | 20.0 | 24.0 |
| K5 | KOH | 2 | 0.6 | 13.6 | 24.4 |
| K6 | KOH | 4 | 17.2 | 29.6 | 36.2 |
| K7 | KOH | 6 | 19.2 | 34.6 | 39.6 |
| K8 | KOH | 8 | 13.4 | 18.8 | 22.6 |
| K9 | Ca(OH) ₂ | 2 | 2.0 | 9.6 | 13.6 |
| K10 | Ca(OH) ₂ | 4 | 2.4 | 16.8 | 24.0 |
| K11 | Ca(OH) ₂ | 6 | 1.0 | 16.0 | 22.0 |
| K12 | Ca(OH) ₂ | 8 | 0.8 | 15.2 | 20.0 |
| K13 | Ba(OH) ₂ | 2 | | 0.2 | 2.4 |
| K14 | Ba(OH) ₂ | 4 | | 0.8 | 3.8 |
| K15 | Ba(OH) ₂ | 6 | | 1.4 | 5.2 |
| K16 | Ba(OH) ₂ | 8 | 1.2 | 7.6 | 13.2 |

抗压强度都会随着掺量的增加而增大, 当 NaOH 的掺量超过 4% 以后, KOH 的掺量超过 6% 以后, 试样抗压强度随着掺量的增加而降低, 这是由“浓度效应”导致的, 当掺量小于最佳掺量时, 随着浓度的增加强碱对矿渣的激发作用不断增强, 水化产物的生成速度也会加快, 从而有利于强度的增强, 但是当浓度超过这个值时, OH⁻ 离子浓度过高, 水化物会形成一层保护膜覆盖在矿渣粉颗粒表面, 阻止其内部继续水化, 从而导致强度降低。KOH 和 NaOH 激发机理相同, 它们的激发作用主要是使矿渣中的玻璃体发生结构离解, 在 OH⁻ 作用下玻璃体中的 ≡Si-O-Si≡ 和 ≡Al-O-Al≡ 键断裂, 形成 [SiO₄]⁴⁻ 和 [AlO₄]⁵⁻ 进入液相, 形成分散的絮凝状产物。絮凝状产物增多后发生缩聚反应, 最后形成主要成分为 C-S-H、C₄AH₁₃ 及 C₂ASH₈ 的凝胶或复杂的晶体和无定型结构水化产物^[7]。但是相同质量的 KOH 比 NaOH 的 OH⁻ 少, 碱性弱, 激发效果要次于 NaOH。

通过对比可知,KOH 的激发效果要优于 NaOH,原因是 K^+ 参与反应使得生成物更为复杂。

$Ca(OH)_2$ 的激发作用由于其溶解于水中后会产生 Ca^{2+} 与 OH^- , 附于矿渣粉颗粒表面形成一层水膜溶液, OH^- 同样的会破坏矿渣粉玻璃体结构,随着 Ca^{2+} 与 OH^- 发生反应不断被消耗,使得 $Ca(OH)_2$ 更快水解生成水化硅酸钙,从而增大抗压强度。其发生的反应主要有:活性 $SiO_2 + mCa(OH)_2 + nH_2O \rightarrow mCaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; 活性 $Al_2O_3 + xCa(OH)_2 + xH_2O \rightarrow yCaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$ ^[8]。由表 3 的试验结果可以看出,同样由于“浓度效应”, $Ca(OH)_2$ 的掺量为 0 ~ 4% 时,试样的抗压强度会随着掺量的增加而增大,当掺量 > 4% 以后,掺量越高抗压强度越低, $Ca(OH)_2$ 的激发效果没有前 2 种强碱效果好,其原因在于 $Ca(OH)_2$ 的溶解度低,溶液的碱性较弱。

$Ba(OH)_2$ 该种激发剂的效果与前几种碱激发剂相差很大,主要是因为 $Ba(OH)_2$ 的溶解度很低,属于弱碱,溶解于水中的 OH^- 较少,溶液的碱性很弱。

由表 3 分析可以得出,NaOH 和 KOH 对矿渣粉的激发效果较好,但是 KOH 的价格很高,所以不适合作为激发剂; $Ca(OH)_2$ 的激发效果一般,可以与其它激发剂配合使用;总体来说,各种激发剂的掺量比较高导致成本较高,将其复合以后可以降低成本。适宜作为主要碱激发剂的为 NaOH 和 $Ca(OH)_2$ 。将这 2 种碱复合并固定其掺量再加入其它的激发剂,来判别新加入的激发剂性能优劣,以便寻求更好的配方。复合激发试验结果见表 4。将 M1 与 K1 对比可知,NaOH 与 $Ca(OH)_2$ 复合可以提高激发矿渣粉活性的效果。

由表 4 可知,在 2% NaOH + 2% $Ca(OH)_2$ + $KHCO_3$ 体系中,通过与 M1 的对比知 $KHCO_3$ 的加入能够使得激发效果得到加强。 $KHCO_3$ 的掺量在 1% ~ 3% 的范围内增加时,不同龄期的抗压强度都有所增大,说明 $KHCO_3$ 的掺量能够使得激发效果加强,当掺量为 3% 时,1 d、7 d 和 28 d 的抗压强度与 M1 对比分别增加了 3.4、11.2 和 7.6 MPa。 $KHCO_3$ 加入后,会使得溶液酸化,使溶液的碱性变弱,但是抗压强度还是有所提高,主要原因是 $KHCO_3$ 在溶液中可以水解为 HCO_3^- 和 K^+ ,参与了矿渣粉的水化反应,使得生成物的成分更加复杂。

表 4 复合激发试验结果表

| 试样编号 | NaOH 掺量/% | $Ca(OH)_2$ 掺量/% | 外加剂种类 | 外加剂掺量/% | 掺抗压强度/MPa | | |
|------|-----------|-----------------|----------------------------|---------|-----------|------|------|
| | | | | | 1 d | 7 d | 28 d |
| M1 | 2 | 2 | | | 10.0 | 18.0 | 28.4 |
| M2 | 2 | 2 | $KHCO_3$ | 1 | 10.8 | 25.6 | 32.4 |
| M3 | 2 | 2 | $KHCO_3$ | 2 | 13.0 | 28.0 | 34.8 |
| M4 | 2 | 2 | $KHCO_3$ | 3 | 13.4 | 29.2 | 36.0 |
| M5 | 2 | 2 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 1 | 8.2 | 10.2 | 17.4 |
| M6 | 2 | 2 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 2 | 3.6 | 8.8 | 13.4 |
| M7 | 2 | 2 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 3 | 4.0 | 9.6 | 15.2 |
| M8 | 2 | 2 | $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ | 1 | 10.0 | 19.4 | 27.2 |
| M9 | 2 | 2 | $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ | 2 | 10.8 | 20.0 | 29.2 |
| M10 | 2 | 2 | $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ | 3 | 12.8 | 26.4 | 31.8 |
| M11 | 2 | 2 | Na_2CO_3 | 1 | 14.4 | 26.8 | 36.0 |
| M12 | 2 | 2 | Na_2CO_3 | 2 | 17.6 | 31.2 | 39.2 |
| M13 | 2 | 2 | Na_2CO_3 | 3 | 19.0 | 36.8 | 41.8 |
| M14 | 2 | 2 | $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 1 | 11.2 | 23.6 | 28.8 |
| M15 | 2 | 2 | $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 2 | 14.8 | 26.8 | 38.8 |
| M16 | 2 | 2 | $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 3 | 14.4 | 25.2 | 37.0 |

2% NaOH + 2% $Ca(OH)_2$ + $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 体系中, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 掺量在 1% ~ 3% 时,不同龄期的抗压强度随着其增大先增大后减小,但是 1 d 的抗压强度总体来说是减小的。掺入 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 后,1 d、7 d 和 28 d 最大的抗压强度分别为 8.2、10.2 和 17.4 MPa,与 M1 相比,分别降低了 1.8、7.8 和 11 MPa。由试验结果可知,在碱性条件下加入 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 后不能使激发效果增强,反而减弱。石膏加入后参与的反应主要是 $Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2 + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + aq \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 。由于本矿渣粉属于酸性矿渣,其中 Al_2O_3 的含量低,会先与 NaOH、 $Ca(OH)_2$ 反应生成 $Al_2O_3 \cdot pCa \cdot 4H_2O$,没有多余的 Al_2O_3 与石膏发生反应。多余的石膏会阻碍水化物的扩散,在硬化体中以低强状态存在,强度大大降低。

2% NaOH + 2% $Ca(OH)_2$ + $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 体系中, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 的掺量在 1% ~ 3% 范围内变化时,随着其增大,不同龄期的抗压强度逐渐增大,1 d、7 d 和 28 d 的最大抗压强度分别达到了 12.8、26.4 和 31.8 MPa,与 M1 相比较,分别增加了 2.8、8.4 和 3.4 MPa。加入 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 后,体系的激发效果有所增强,但是后期抗压强度增大的不多,效果不理想。 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 水解后可以生成 OH^- ,使溶液的碱性增强,这一点与 NaOH 的激发机理相同。仅有 OH^- 离子对矿渣玻璃体产生解聚作用,解聚出的 $[SiO_4]^{4-}$ 数量是有限的,该反应也是比较慢

的, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水解后可以产生 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 离子, 加速 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 离子与 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等离子的缩聚反应生成胶凝性物质, 所以 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 起到双重激发的效果。

2% NaOH + 2% Ca(OH)₂ + Na₂CO₃ 体系中, Na₂CO₃ 的掺量在 1% ~ 3% 的范围内变化时, 不同龄期的抗压强度随着其掺量的增加而增大。在掺量为 3% 时, 1 d、7 d 和 28 d 的抗压强度最大值达到了 19.0、36.8 和 41.8 MPa, 与 M1 相比, 分别增加了 9.0、18.8 和 13.4 MPa, 效果很好。Na₂CO₃ 对矿渣粉的作用可以表示如下: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Slag} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{CaCO}_3$, NaOH 和 Na₂CO₃ 水解分离出 OH⁻, OH⁻ 离子透过矿渣粉颗粒的表面后进入其玻璃体结构内部孔穴, 与 Ca²⁺ 作用后解体玻璃体结构, 使得 Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 变成游离体, 游离的 Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 反应会生成低碱度的 C-S-H 凝胶, 之后会形成具有一定强度的网络结构, C-S-H 凝胶形成后会覆盖在矿渣粉的表面并且占据着溶液中的很多空间, 导致了离子的游离速度变慢, 从而减慢了水化反应^[9]。

2% NaOH + 2% Ca(OH)₂ + KAl(SO₄)₂ · 12H₂O (钾明矾) 体系中, KAl(SO₄)₂ · 12H₂O 的掺量在 1% ~ 3% 的范围内变化时, 不同龄期的抗压强度会随着其掺量的增加先增大后减小, 折点对应着掺量为 2% 的位置。1 d、7 d 和 28 d 的最大抗压强度分别达到了 14.8、26.8 和 38.8 MPa, 与 M1 相比, 分别增加了 4.8、8.8 和 10.4 MPa, 说明 KAl(SO₄)₂ · 12H₂O 助激增强效果较好, 可以作为外加剂。KAl(SO₄)₂ · 12H₂O 在碱溶液中分解式为: $2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 8\text{NaOH} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + (n + 12)\text{H}_2\text{O}$ 。碱性环境中的 OH⁻ 使得矿渣粉中的离子键与共价键破坏, 生成了水化硅酸钙与水化铝酸钙, SO₄⁻ 加入后, 就会与三氧化二铝和水化铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙。这样以来就使得溶液中的钙离子、铝离子被消耗, 从而加速了矿渣粉的水化。由于试验所用矿渣粉属于酸性矿渣, Al₂O₃ 含量较少, 而 Na[Al(OH)₄] 在溶液中又以 Na⁺ 和 AlO₂⁻ 的形式存在, 所以对提高试样的强度有良好的作用。

分析可知, 作为外加剂效果最好的是 Na₂CO₃, 其次为 KAl(SO₄)₂ · 12H₂O 和 KHCO₃, 而 KHCO₃ 价格较高, 不适宜作为外加剂; Na₂SiO₃ · 9H₂O 虽然有

一定的效果, 但是在掺量较少的情况下抗压强度提高不多; 而 CaSO₄ · 2H₂O 的加入会使抗压强度降低, 不适宜作为外加剂。

通过复合激发试验分析可知, 适合作为外加剂而且比较有效的是 Na₂CO₃、KAl(SO₄)₂ · 12H₂O, 所以最终选用 NaOH、Ca(OH)₂、Na₂CO₃ 和 KAl(SO₄)₂ · 12H₂O 来复合做正交试验来优化配方。正交试验结果如表 5 所示。

表 5 正交试验结果表

| 试样 编号 | A | B | C | D | 抗压强度/MPa | | |
|---------------|-------------------|------|------|------|----------|---|------|
| | | | | | 1 d | 7 d | 28 d |
| N1 | 2 | 1.5 | 1.5 | 0.5 | 17.2 | 38.0 | 49.4 |
| N2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 17.0 | 35.8 | 45.2 |
| N3 | 2 | 2.5 | 2.5 | 1.5 | 16.8 | 40.8 | 47.2 |
| N4 | 2.5 | 1.5 | 2 | 1.5 | 18.0 | 40.6 | 42.2 |
| N5 | 2.5 | 2 | 2.5 | 0.5 | 18.6 | 38.0 | 47.0 |
| N6 | 2.5 | 2.5 | 1.5 | 1 | 17.8 | 35.0 | 40.4 |
| N7 | 3 | 1.5 | 2.5 | 1 | 17.6 | 41.2 | 50.4 |
| N8 | 3 | 2 | 1.5 | 1.5 | 18.4 | 38.4 | 43.4 |
| N9 | 3 | 2.5 | 2 | 0.5 | 19.2 | 33.6 | 41.8 |
| 1 d 极差 分析 | K ₁ /3 | 17.0 | 17.5 | 17.8 | 18.3 | (1) 组分 A 影响最大, 掺量取最大值合适; | |
| | K ₂ /3 | 18.1 | 18.0 | 18.1 | 17.5 | (2) 组分 D 影响较大, 掺量取最小值合适; | |
| | K ₃ /3 | 18.4 | 17.9 | 17.7 | 17.7 | (3) 组分 B 影响较大, 掺量取中值合适; | |
| | R | 1.4 | 0.5 | 0.4 | 0.8 | (4) 组分 C 影响较小, 掺量取中值合适。 最佳组合: A ₃ B ₂ C ₂ D ₁ | |
| 7 d 极差 分析 | K ₁ /3 | 38.2 | 39.9 | 37.1 | 36.4 | (1) 组分 D 影响最大, 掺量取最大值合适; | |
| | K ₂ /3 | 37.9 | 37.4 | 36.7 | 37.3 | (2) 组分 B 影响较大, 掺量取最小值合适; | |
| | K ₃ /3 | 37.7 | 36.5 | 40.0 | 39.9 | (3) 组分 C 影响较大, 掺量取最大值合适; | |
| | R | 0.5 | 3.4 | 3.3 | 3.5 | (4) 组分 A 影响最小, 掺量取最小值合适。 最佳组合: A ₁ B ₁ C ₃ D ₃ | |
| 28 d 极差 分析 | K ₁ /3 | 47.3 | 47.3 | 44.4 | 46.1 | (1) 组分 C 影响最大, 掺量取最大值合适; | |
| | K ₂ /3 | 43.3 | 45.3 | 43.1 | 45.3 | (2) 组分 B 影响较大, 掺量取最小值合适; | |
| | K ₃ /3 | 47.2 | 43.1 | 48.3 | 44.3 | (3) 组分 A 影响较大, 掺量取最小值合适; | |
| | R | 4.0 | 4.2 | 5.2 | 1.8 | (4) 组分 D 影响最小, 掺量取最小值合适。 最佳组合: A ₁ B ₁ C ₃ D ₁ | |

根据正交试验的极差分析可知, 1 d 最优配方为 3% NaOH + 2% Ca(OH)₂ + 2% Na₂CO₃ + 0.5% KAl(SO₄)₂ · 12H₂O。7 d 最优配方为 2% NaOH +

1.5% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.5\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.5\% \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。28 d 最优配方为 2% $\text{NaOH} + 1.5\% \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.5\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\% \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

结合以上复合激发最优配方分析可知:1 d 的最优配方早期强度较高,而 28 d 最优配方的后期强度较高。通过对比可知,28 d 的最优配方是最节约成本的,所以将采用 28 d 最优配方激发矿渣粉来胶结细砂,以 28 d 最优配方激发矿渣粉得到的 1 d、7 d 和 28 d 的抗压强度如表 6 所示。

表 6 28 d 最优配方激发矿渣粉验证试验表

| NaOH | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Na_2CO_3 | $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 抗压强度/MPa | | |
|------|--------------------------|--------------------------|--|----------|------|------|
| | | | | 1 d | 7 d | 28 d |
| 2% | 1.5% | 2.5% | 0.5% | 18.8 | 39.6 | 51.2 |

本试验目的之一就是使得胶凝材料的成本减少。试验所用矿渣粉与各种激发剂的价格均以大概的市场价格为标准,可能会有小幅波动。生产 1 t 矿渣粉胶凝材料最终的成本如表 7 所示。由表 7 可知,每吨胶凝材料总价格在 251 元左右,而每吨 PO 42.5 水泥的价格在 400 元左右,所以此胶凝材料可以降低成本 37.5% 左右,可以取得良好的经济效益。

表 7 胶凝材料价格分析表

| 种 类 | 价格/(元·t ⁻¹) | 掺量/% | 小计/元 |
|--|-------------------------|------|------|
| NaOH | 2400 | 2 | 48 |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 700 | 1.5 | 10.5 |
| Na_2CO_3 | 1400 | 2.5 | 35 |
| $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 1500 | 0.5 | 7.5 |
| 矿渣粉 | 150 | 100 | 150 |
| 合计 | | | 251 |

3 总结

通过单一试剂激发试验,分析了各单一激发剂的激发机理,并通过试验结果和实际情况选用了 NaOH 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行复合激发矿渣粉试验。在大量试验的基础上进行机理分析,最终确定 Na_2CO_3 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作为外加剂,既可以使强度提高,价格又比较低。通过正交试验,得出了 1 d、7 d、28 d 三种最优配方,并最终选用 28d 最优配方 2% $\text{NaOH} + 1.5\% \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2.5\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\% \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 进行了胶砂试验。本试验效果明显,不仅实现了激发酸性矿渣粉的目的,也取得了一定的经济效益。此研究对酸性矿渣粉的合理利用具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 乔登攀,姚维信. 现代采矿理念与充填采矿[J]. 有色金属科学,2011,(2):7-14.
- [2] 周爱民. 矿山废料胶结充填[M]. 北京:冶金工业出版社,2007:1-20.
- [3] 张云鹏,等. 高炉矿渣超微粉技术浅谈[J]. 江苏冶金,2007,(8).
- [4] 于衍真,王建荣,伊爱焦,等. 用矿渣处理制革废水的实验研究[J]. 环境科学动态,1999,(4):24-26.
- [5] GB/T 203—2008,用于水泥中的粒化高炉矿渣[S].
- [6] 纪午生,陈伟,等. 常用建筑材料施工手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1986:288-296.
- [7] 曾燕伟,杨南如. 化学激发胶凝材料的水化和硬化[C]//曾燕伟. 化学激发胶凝材料研究进展. 江苏南京:东南大学出版社,2005:184-195.
- [8] 潘庆林. 粒化高炉矿渣的水化机理探讨[J]. 水泥,2004,(9):6-10.
- [9] 马保国,朱平华. 固体碱激发剂制备碱-矿渣-高钙粉煤灰水泥的研究[J]. 粉煤灰,2001,(4):4-6.