

固废新型掺合料对骨料碱活性抑制效能的对比研究

张金海¹, 范志刚¹

(1.华能澜沧江水电股份有限公司, 云南 昆明, 650214)

摘要: 针对粉煤灰紧缺地区水电工程混凝土骨料碱活性抑制问题, 基于工业固废研发的新型复合掺合料, 对骨料碱活性的抑制效果进行了研究。系统研究了新型掺合料掺量、配伍成份对碱活性抑制效能的影响, 并与粉煤灰对骨料碱活性反应的抑制效能进行了对比。结果表明: PL 新型掺合料、TL 新型掺合料均可以使砂浆棒的碱骨料反应膨胀率降低, 降低程度与掺合料的掺量正相关; 与采用的 II 级粉煤灰相比, 在以 14d 砂浆试件膨胀降低率表征的抑制效能方面, II 级粉煤灰的抑制效能优于 PL 新型掺合料、PL 新型掺合料优于 TL 新型掺合料; PL 新型掺合料或 TL 新型掺合料的碱活性反应抑制效能会随着磷渣粉或铁矿渣粉在复合掺合料体系中质量占比的提升而提高。

关键词: 工业固废 新型掺合料 骨料 碱活性 抑制效能

中图分类号:

文献标识码: A

Comparative study on the inhibition effect of solid waste new mineral admixture on aggregate alkali activity

Abstract: It is difficult to solve the problem of aggregate alkali activity of concrete in hydropower projects where fly ash is deficient. The influence of new composite mineral admixture developed by industrial solid waste on the reaction expansion of alkali aggregate were analyzed. In addition, the effect of the new composite mineral admixture with different dosage and composition on the inhibition of alkali activity was studied, and the inhibition effect of fly ash was compared. The results show that PL and TL mineral admixture can reduce the expansion rate of alkali aggregate reaction, and the degree of the reduction is positively related to the amount of the admixture. Compared with the grade II fly ash, the inhibition efficiency of fly ash is better than that of the PL mineral admixture, then the TL mineral admixture has the lowest inhibition efficiency. The inhibition efficiency of alkali active reaction of PL or TL new mineral admixture will be improved with the increase of the proportion of phosphorus slag powder or iron ore slag powder in the system of composite mineral admixture.

Key words: industrial solid waste, new mineral admixture, aggregate, alkali activity, inhibition efficiency

作者简介: 张金海 (1976—), 男, 河南方城人, 高级工程师, 主要从事水电水利工程施工技术与建设管理工作。E_mail: 182189191@qq.com

0 引言

骨料碱活性反应自 1940 年被美国学者 Stanton 首次发现以来[1]，被视为混凝土工程的重大病害，混凝土工程一旦发生骨料碱活性反应便难以遏制，会导致混凝土膨胀开裂，大面积的开裂又促使影响混凝土耐久性的其他破坏作用加剧，最终将导致混凝土结构失效，严重影响工程的安全性，因此，对骨料碱活性的识别及骨料碱活性反应的抑制成为了混凝土耐久性领域的重要研究课题。国内外骨料碱活性抑制措施的研究成果及其工程应用情况表明，国外常用的掺合料如粉煤灰、粒化高炉矿渣、硅灰[2-3]，国内常用的粉煤灰、等[4-6]对抑制骨料碱活性均具有一定效果；我国大量水电工程实践已经证实：粉煤灰掺合料是抑制骨料碱活性反应的首选材料，不仅可以有效延缓或抑制骨料碱活性反应，而且对水电工程混凝土的其它性能也具有较好的改善作用[7-9]、如大体积混凝土的温升等。

西南地区是我国重要的水电生产基地，同时因为区域内煤炭蕴藏量较少、分布较散等因素，客观上造成了火电厂较少、粉煤灰产量不高、品质不均衡的状况。水电工程混凝土方量巨大，使用非活性骨料无疑是解决骨料碱活性问题的最可靠技术措施，但限于料场资源、骨料运距等技术经济方面的综合原因，部分水电工程不得不采用具有潜在碱活性反应的骨料，此时，在粉煤灰紧缺条件下，研究提出对骨料碱活性反应的有效抑制措施尤为重要。本文结合西南地区工业布局及其废渣储量特点，采用磷矿渣、铁矿渣为研究对象，研究了基于上述两种工业固废研发的新型掺合料对骨料碱活性反应的抑制效果，并与粉煤灰进行了对比分析，研究结果对骨料碱活性反应的抑制新措施具有重要的科学意义与工程实际价值。

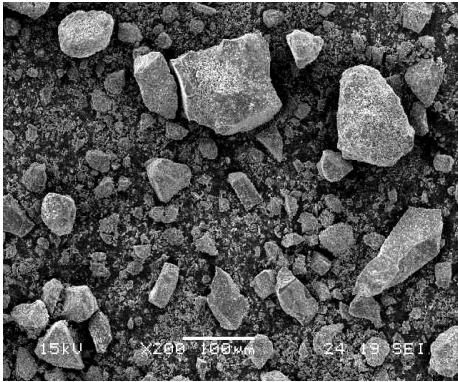
1 原材料

本试验采用的主要原材料有磷矿渣粉、铁矿渣粉、粉煤灰、石灰石粉，灰岩骨料及水泥。磷矿渣粉由产自西南地区某大型黄磷厂的磷渣固废粉磨加工而成，铁矿渣粉由产自西南地区某大型钢厂的铁矿渣粉磨加工而成，粉煤灰采用宣威电厂的 II 级粉煤灰，石灰石粉由试验室粉磨加工而成，磷矿渣粉、铁矿渣粉、粉煤灰、石灰石粉的主要品质参数试验结果如表 1 所示；试验用骨料产自西南地区某大型水电站可研阶段试验料场，岩性为灰岩骨料；试验用水泥为 42.5 中热硅酸盐水泥，水泥性能按照《中热硅酸盐水泥、低热硅酸盐水泥》(GB/T200-2017)的要求进行了性能检测，为合格水泥。

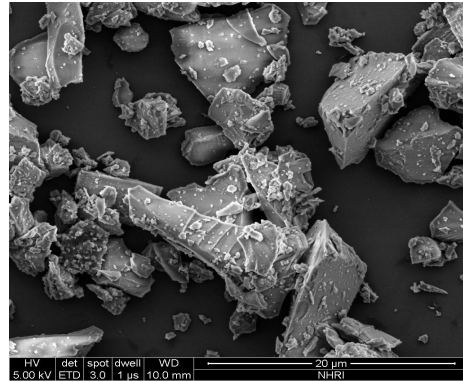
表 1 试验采用粉煤灰等材料的主要物理性能

材料名称	密度 g/cm ³	细度 %		比表 面积 m ² /kg	需水 量比 %	含水 量 %	SO ₃ 含量 %	烧失 量 %	28d抗压 强度比 %
		80um 筛	45um 筛						
粉煤灰	2.30	-	14.2	-	101	0.07	0.54	1.58	73
磷矿渣粉	2.91	-	-	352	100	0.10	1.03	1.82	70
铁矿渣粉	2.96	-	-	360	101	0.40	1.15	0.40	71
石灰石粉	2.66	7.1	19.9	-	100	0.20	1.08		62

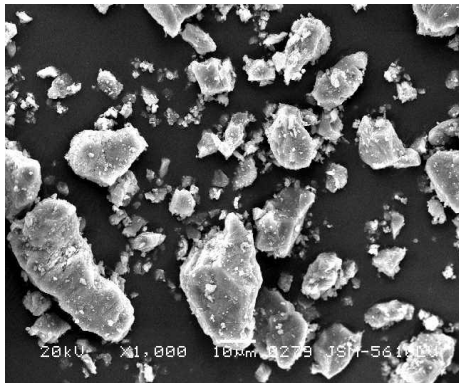
采用环境扫描电站对粉磨加工而成的磷渣粉、铁矿渣粉和石灰石粉，以及粉煤灰进行了微观形貌观测，如图 1 所示。由电镜观测可知，磷矿渣粉、铁矿渣粉及石灰石粉均呈带棱角不规则形貌，与粉煤灰的光滑球形颗粒差别较大。



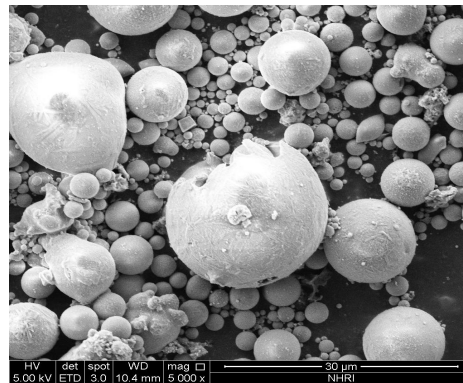
磷矿渣粉



铁矿渣粉



石灰石粉



Ⅱ级粉煤灰

图 1 试验采用的粉煤灰等材料的微观形貌环境扫描电镜照片

2 试验方法

磷矿渣粉与石灰石粉按不同质量比混合成为磷渣粉-石灰石粉新型复合掺合料（PL 新型掺合料），混合质量比分为磷渣粉：石灰石粉 50：50、60：40 和 70：30，分别简称为 55PL 新型掺合料、64 PL 新型掺合料和 73PL 新型掺合料；铁矿渣粉与石灰石粉采用与磷渣粉与石灰石粉的相同混合方式处理，分别称为 55TL 新型掺合料、64TL 新型掺合料和 73TL 新型掺合料。试验采用砂浆棒快速法，粉煤灰、PL 新型掺合料、TL 新型掺合料取代水泥量采用等量取代法，取代率均分别采用 0%（基准组）、15%、30%、55%、60%和 65%；通过外加浓度 10%的氢氧化钠，使水泥碱含量达到 1.0%，成型时水泥与砂的质量比为 1:2.25，砂浆水灰比为 0.47。砂浆棒快速法砂浆试件用细骨料的处理、配伍组合比例等，以及砂浆试件的成型、养护、膨胀值测量等均按照《水工混凝土砂石骨料试验规程》（DL/T 5151-2014）进行。

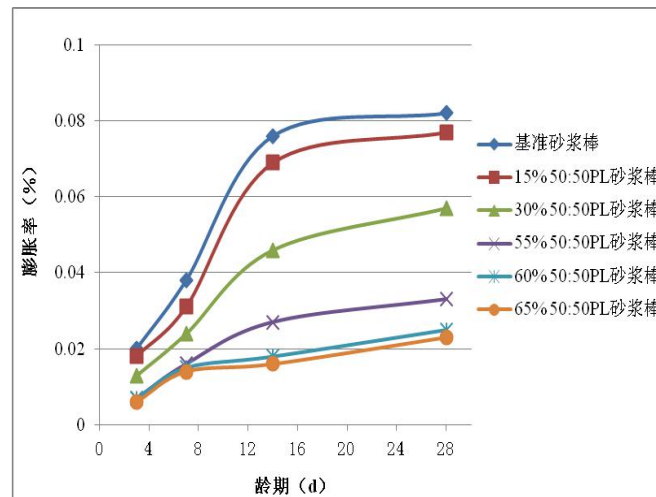
试验过程中分别测量砂浆棒试件 1d、3d、7d、14d、28d 的膨胀率，对比研究不同混合

比例、不同掺量的 PL 新型掺合料、TL 新型掺合料对砂浆试件不同龄期膨胀率的影响，并与粉煤灰进行对比；重点采用 14d 龄期砂浆棒试件膨胀降低率研究不同混合比例的 PL 新型掺合料、TL 新型掺合料对骨料碱活性的抑制效能，并与同掺量条件下粉煤灰的抑制效能进行对比分析。

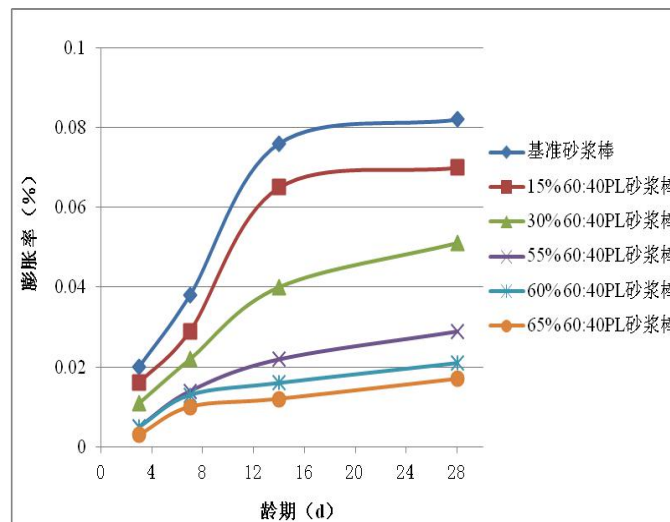
3 结果与讨论

3.1 碱骨料反应膨胀率变化规律对比

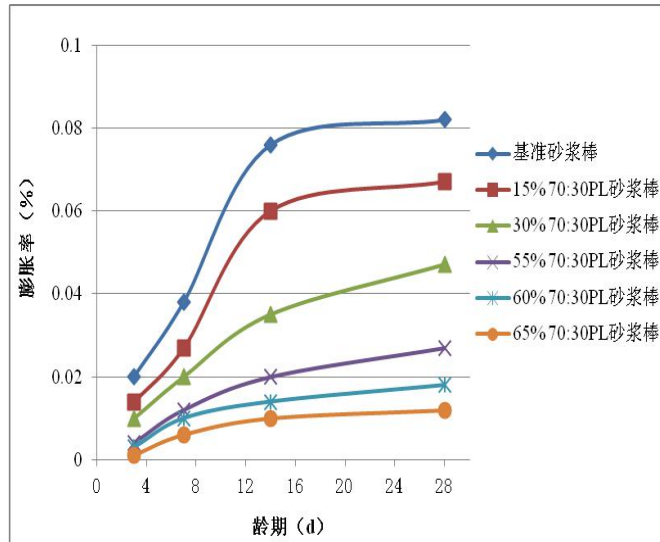
磷渣粉：石灰石粉混合质量比分别为 50：50、60：40 和 70：30 的 55PL 新型掺合料、64 PL 新型掺合料、73PL 新型掺合料，以及铁矿渣粉与石灰石粉混合质量比分别为 50：50、60：40 和 70：30 的 55TL 新型掺合料、64TL 新型掺合料和 73TL 新型掺合料在等量替代水泥率分别为 0%（基准组）、15%、30%、55%、60%和 65%时，砂浆棒试件的膨胀率随龄期的发展规律如图 2、图 3 所示。



2-1 55PL 新型掺合料

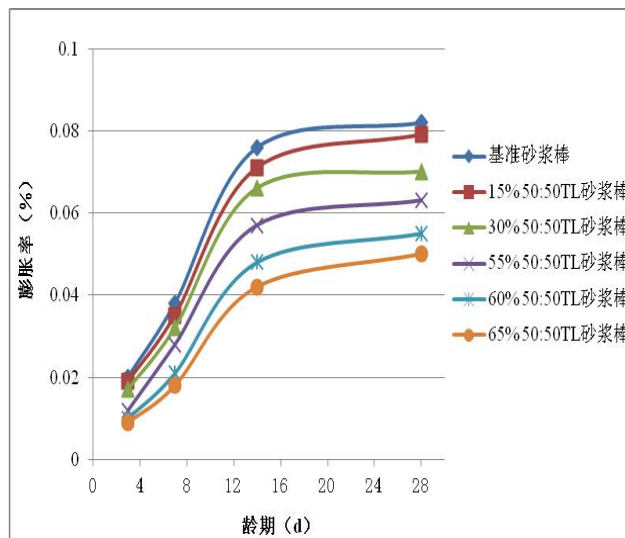


2-2 64PL 新型掺合料

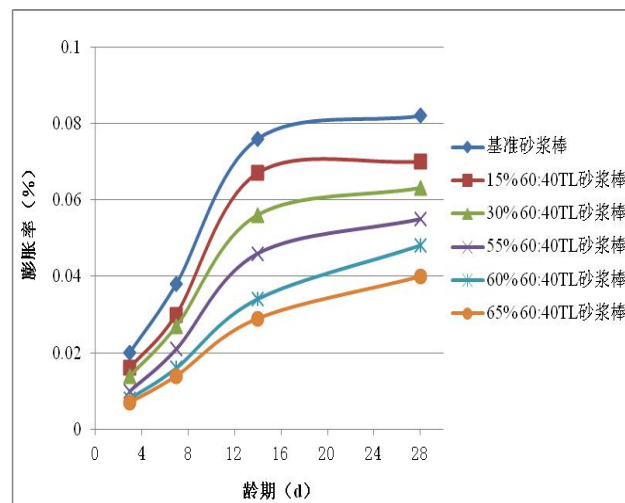


2-3 73PL 新型掺合料

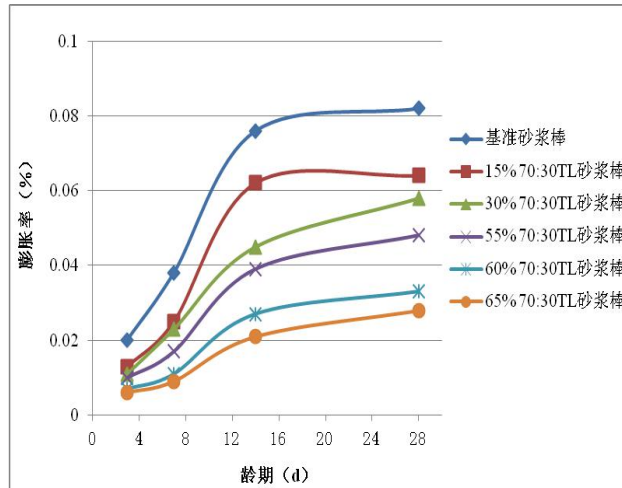
图 2 不同组合比例 PL 掺合料对骨料碱活性反应膨胀率的影响规律



3-1 55PL 新型掺合料



3-2 64PL 新型掺合料



33 73PL 新型掺合料

图 3 不同组合比例 TL 掺合料对骨料碱活性反应膨胀率的影响规律

由试验结果可以发现，虽然试验基准组砂浆棒试件的 14d 膨胀率为 0.076%，小于《水工混凝土砂石骨料试验规程》(DL/T5151-2014)中“骨料碱活性检验(砂浆棒快速法)”评定标准：砂浆试件 14d 的膨胀率 0.1%的判据，为非活性骨料。但不同固废新型掺合料掺入后，砂浆棒试件膨胀率的降低情况仍可以用来比较新型掺合料对骨料碱活性抑制效能的高低。

研究表明，PL 新型掺合料、TL 新型掺合料均可以使砂浆棒的膨胀率降低；与掺 0%PL 新型掺合料组(基准组)相比，在某个同一龄期时，任一组磷渣粉-石灰石粉复合比例的 PL 新型掺合料均随着 PL 掺合料掺量的增大，砂浆棒的膨胀率均出现降低的现象；且在某个相同掺量情况下，砂浆棒的膨胀率随着磷渣粉-石灰石粉复合掺合料中磷渣粉质量占比的增加而降低。TL 新型掺合料对砂浆棒膨胀率的影响规律与 PL 新型掺合料相似，亦为随着 TL 新型掺合料掺量的增大砂浆棒膨胀率降低；在某个相同掺量情况下，随着 TL 新型掺合料中铁矿渣粉质量占比的增加砂浆膨胀率降低。因此，PL 新型掺合料、TL 新型掺合料对骨料碱活性膨胀反应均具有一定抑制作用。

粉煤灰对该骨料碱活性膨胀率的影响情况如图 4 所示。在粉煤灰掺量分别为 0% (基准组)、15%、30%、55%、60%和 65%的情况下，在某个试验龄期内，砂浆棒试件的膨胀率均随着粉煤灰掺量的增大均呈现逐渐下降的趋势。与粉煤灰掺合料相比 55PL 新型掺合料、55TL 新型掺合料的砂浆棒试件在任一试验龄期时，在与粉煤灰相同掺量条件下，试件的膨胀率均高于掺粉煤灰砂浆棒试验组；但随着复合掺合料中磷渣粉或铁矿渣粉质量占比的提高，与同掺量粉煤灰砂浆棒试件膨胀率之间的差距会逐渐减小。

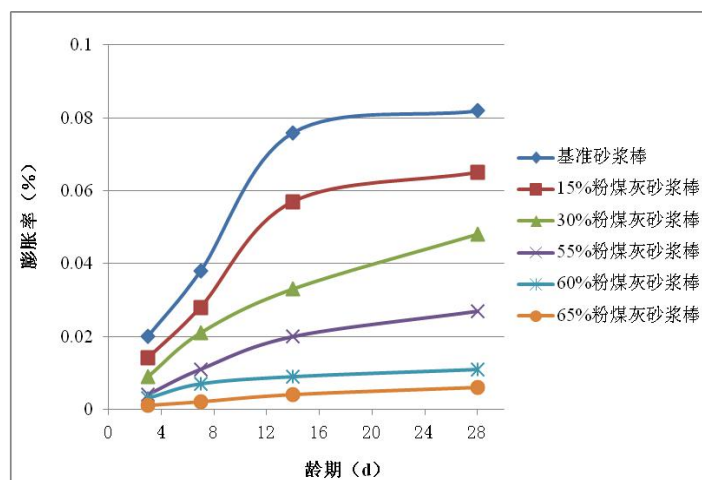


图 4 粉煤灰对骨料碱活性反应膨胀率的影响规律

3.2 抑制效能对比

本文采用掺入掺合料后砂浆棒试件 14d 膨胀的降低率来对比分析 PL 新型掺合料、TL 新型掺合料以及粉煤灰对骨料碱活性反应的抑制效能。三种掺合料在不同掺量及不同复配组合情况下对砂浆棒试件 14d 膨胀降低率的影响结果表 2 所示，0%掺合料组均为基准组，14d 膨胀降低率以 0 表示。

表 2 不同掺合料方案碱活性抑制效能试验结果

类别	掺合料品种	掺量 (%)					
		0	15	30	55	60	65
14d 膨胀降低率 Re (%)	II 级粉煤灰	0	25	57	75	87	95
	50:50 PL	0	9	39	64	76	79
	60:40 PL	0	14	47	71	79	84
	70:30 PL	0	21	54	74	82	87
	50:50 TL	0	7	13	25	37	45
	60:40 TL	0	12	26	39	55	62
	70:30 TL	0	18	41	49	64	72

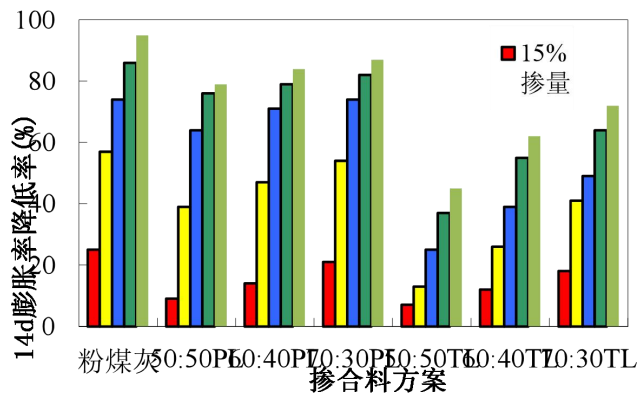


图 5 不同掺合料对骨料碱活性反应 14d 膨胀降低率的对比

根据试验结果分析，PL 新型掺合料、TL 新型掺合料以及粉煤灰三种类型掺合料对抑制效能的影响均呈现随着某种掺合料掺量的增加，14d 砂浆体系膨胀降低率增加，均有抑制效果。但在抑制效能上存在差别，II 级粉煤灰在 15%~65% 掺量范围内，比同掺量条件下的 PL 新型掺合料的抑制效能高；而 PL 新型掺合料在同掺量条件下其抑制效能又优于 TL 新型掺合料。与粉煤灰不同的是，PL 新型掺合料、TL 新型掺合料的抑制效能可以随着各自复合体系中磷渣粉或铁矿渣粉质量占比的提升而提高，固废新型掺合料的抑制效能具有可调节性，可以根据骨料的碱活性反应程度设计使用。

混凝土中的碱骨料膨胀的发生和发展可分为两个阶段^[10]：孔溶液中的碱与骨料的活性组分之间发生化学反应生成碱硅凝胶，以及凝胶的吸水肿胀。第一阶段包含孔溶液中的碱迁移至活性骨料表面的物理过程和碱与活性组分反应生成凝胶的化学过程。在这个过程中，体系中的碱含量和水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在碱骨料反应膨胀中起到促进作用。掺合料对碱骨料反应膨胀的抑制作用表现为对混凝土中碱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的稀释与消耗作用，即掺合料对碱的物理稀释和吸附，以及掺合料与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的二次水化消耗掉部分体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，从而达到抑制膨胀的效果。PL 新型掺合料、TL 新型掺合料在抑制效能方面与粉煤灰的差异主要表现在能消耗体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的程度，也即与本身的二次水化活性紧密相关，在磷渣粉、铁矿渣粉复合了一定量的石灰石粉后，其分别形成的 PL 新型掺合料、TL 新型掺合料的二次水化活性是低于本试验采用的 II 级粉煤灰的；但可以通过调节复合新型掺合料中磷矿渣粉或铁矿渣粉的质量占比改变新型复合掺合料的二次水化活性，进而提升骨料碱活性抑制效能。

4 结语

碱骨料反应破坏是混凝土的严重病害问题，一旦发生很难进行修复或者控制；在优质粉煤灰紧缺地区，掺合料问题往往成为水电工程建设的主要技术瓶颈之一，一旦遇上不得不采用碱活性骨料的情况时，优质掺合料问题就更为突出；本文的研究为粉煤灰缺乏地区水电工程建设碱活性抑制问题提供了新的思路，并且可以根据骨料碱活性反应的程度，反向设计 PL 新型掺合料或者 TL 新型掺合料的配伍以达到满意的抑制效果。工程实践也表明，PL 新型掺合料、TL 掺合料对骨料碱活性具有较好的抑制效果。

参考文献

- [1] Stanton T E. Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate[J]. Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 1940,66(10):1781-1811.
- [2] 邓争荣, 吴树良, 张召松. 花岗片麻岩人工骨料碱活性抑制试验研究[J]. 人民长江, 2014, 45(7):98-102.
- [3] SIMS I, POOLE A B. Alkali-aggregate reaction in concrete: A world review[J]. Chemical Rubber Company Press, 2017.
- [4] 王玉江, 邓敏, 唐明述. 集料中含碱矿物的分解及对碱—集料反应的影响[J]. 硅酸盐通报, 2006,25(1):37-41.
- [5] 唐明述. 世界各国碱集料反应概况[J]. 水泥工程, 1999,12(4):1-6.
- [6] 朱安龙, 李宝仁, 张军. 不同掺和料对砂岩骨料碱活性抑制效果的试验[J]. 人民黄河, 2018,40(4):120-123.
- [7] 王珩, 刘伟宝, 陆采荣等. PL 复合掺合料对骨料碱活性的抑制及孔溶液分析[J]. 材料导报, 2019,33(Z1):214-218.
- [8] 李帆, 李双艳. 乐昌峡水利枢纽工程骨料碱活性抑制试验研究[J]. 水力发电, 2010,36(8):56-58.
- [9] 杨黔, 蒋正武, 周兵兵等. 浅变质岩骨料碱活性特征及抑制措施[J]. 建筑材料学报, 2019,22(6):941-948.
- [10] 李光伟, 周麒雯. 粉煤灰抑制集料碱硅酸反应的有效性评估[J]. 水力发电, 2007,33(5):34-37.

作者简介：张金海（1976—），男，河南方城人，高级工程师，主要从事水电水利工程施工技术与建设管理工作。通讯地址：云南省昆明市官渡区世纪城中路1号华能澜沧江水电股份有限公司基本建设部。电话 0871-67216882，传真：0871-67216674，手机号码：13987129963，E_mail: 182189191@qq.com。