

3

24-35

煤矸石水泥混凝土水化物 及其碳化性能的研究

潘意祥 徐彬

TC 172.782

(建材系)

摘要 本文研究了煤矸石水泥混凝土在不同养护条件下, 碳化前后的水化物及其所形成的微结构特点, 并与普通水泥混凝土进行对比, 探讨了煤矸石水泥混凝土的碳化性能。

煤矸石水泥, 混凝土, 水化物, 碳化

关键词 煤矸石, 水化物, 碳化, 水泥

煅烧煤矸石或自燃煤矸石是具有一定的火山灰活性, 可作为火山灰质混合材料应用于水泥混凝土中。煤矸石水泥混凝土的强度一般可达到使用要求, 但其耐久性如何, 愈来愈引起人们的关注, 它直接关系到混凝土构件的使用寿命, 抗碳化性能是耐久性问题的重要指标之一, 因此, 对煤矸石水泥混凝土碳化性能的研究是十分必要的。

空气中约含有0.03% CO₂, 暴露在大气中的混凝土制品不断地受着CO₂的侵蚀作用, 致使水化物发生分解, 混凝土强度降低, 这种反应过程通常称为碳化作用或称中性化作用。关于混凝土的碳化, 不少学者已进行了大量研究, 认为在水泥浆体中, 除氢氧化钙易被碳化外, 其它各种碱性水化物也会与CO₂发生作用, 形成碳酸钙、硅胶、铝胶和氢氧化铁等。若混凝土的碱度降低到一定程度后, 在钢筋混凝土构件中钢筋钝化膜破坏, 钢筋锈蚀, 铁锈膨胀, 保护层就会脱落, 危及构筑物安全和耐久性。因此, 碳化作用一直受到人们的重视, 但是目前国内外对煤矸石制品的碳化性能及耐久性的研究甚少。本文着重从煤矸石水泥的水化产物及所形成的微结构特点出发, 与普通水泥进行对比, 研究了煤矸石水泥混凝土碳化前后的水化产物, 探讨了煤矸石水泥混凝土的碳化性能。

1 煤矸石的化学成分、矿物组成及活性

煤矸石是采煤时的废石, 含有一定的热值和一些可利用的成分, 随煤层地质年代、成矿构造、开采方法等其组成差别很大, 成分很不稳定, 给利用造成困难。本文所采用的煤矸石

是重庆中梁山煤矿在不同地点、不同时间排放出的矸石堆中任意采集的混合矸石，以图得出的研究结果具有更好的代表性和实用性。

煤矸石的化学成分由表1所示。

表1 中梁山混合矸石化学分析结果

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	烧失量
31.84	24.72	9.17	4.14	0.87	1.41	2.0	25.42

煤矸石的主要化学成分为SiO₂、Al₂O₃，其次为CaO、Fe₂O₃、MgO、SO₃等。其中SiO₂与Al₂O₃之和为56%左右，对煨烧后的活性有很大影响。

由x射线衍射分析、岩相分析结果表明：煤矸石主要矿物成分为高岭石、水云母、石英、方解石及少量的黄铁矿、菱铁矿等。

煤矸石的活性测定：将混合煤矸石经800℃煨烧，恒温1h使其煨烧均匀，然后在空气中急速冷却，磨细后采用ISO法测定火山灰性合格。

熟料 采用重庆水泥厂525号熟料，磨细后比表面积为3200cm²/g，强度为60MPa。

2 其它材料

细集料 重庆特细砂，表观密度2.64g/cm³；堆积密度1.27g/cm³，孔隙率52%，细度模数为0.67。

石灰 重庆歌乐山，有效钙含量为53%；

石膏 重庆江北，SO₃含量为45.2%。

3 煤矸石水泥的主要水化产物及其碳化性能

在水泥中掺入一定量的煨烧煤矸石粉，对其水化产物及微结构有一定的影响，为了考察其具体的影响情况，作如下的对比试验。配比及养护条件于表2所示。碳化试验按GB82-85中规定的方法进行。

表2 配比及养护条件

试验号	水泥熟料	煤矸石	特细砂	水灰比	石膏掺量(%)	养护条件
A-1	0.7	0.3	3	0.6	5	标养
A-2	0.7	0.3	3	0.6	5	蒸养
A-3	1.0	0	3	0.6	5	标养
A-4	1.0	0	3	0.6	5	蒸养

注：养护制度为2-8-2h

3.1 x 射线衍射分析

采用日本DIMAX III C型 x 射线衍射仪。试验条件: CuK α 射线, 40kV, 20mA, C. P.S 2.0×10^3 , 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, x 射线衍射谱线见图 1 ~ 8 所示, 分析结果列于表 3 中。

表 3 x 射线分析结果

碳化情况	试验号	主要水化产物	主要 d 值 (\AA)
碳 化 前	A-1	C-S-H凝胶	3.06, 2.81, 1.83, 1.67
		氢氧化钙	4.90, 2.63, 1.93, 1.796
		钙矾石AFt	9.73, 5.61, 4.98, 4.69, 3.88, 2.773
		石英	4.26, 3.34, 2.458, 2.282, 1.817
		方解石	3.04, 2.495, 2.285, 1.913, 1.875
碳 化 后	A-1	C-S-H凝胶	3.06, 2.81, 1.83, 1.67
		钙矾石AFt	9.73, 5.61, 4.98, 4.69, 3.88, 2.773
		石英	4.26, 3.34, 2.458, 2.282, 1.817
		方解石	3.04, 2.495, 2.285, 1.913, 1.875
		单硫型硫酸铝钙AF _m	8.90, 4.45, 3.99, 2.88, 2.42, 2.233, 2.189
		水铝钙石	7.57, 3.78, 2.858, 2.488
		霞石	3.29, 3.26, 2.687, 2.47, 1.97
碳 化 前	A-2	C-S-H凝胶	3.06, 2.81, 1.83, 1.67
		钙矾石AFt	9.73, 5.61, 4.98, 4.69, 3.88, 2.773
		石英	4.26, 3.34, 2.458, 2.282, 1.817
		方解石	3.04, 2.495, 2.285, 1.913, 1.875
		氢氧化钙	4.90, 2.63, 1.93, 1.796
		石膏	4.28, 3.07, 2.87, 2.78, 2.486, 2.073
		水石榴石	5.02, 3.08, 2.76, 2.51, 2.25, 2.0
碳 化 后	A-2	C-S-H凝胶	3.06, 2.81, 1.83, 1.67
		钙矾石AFt	9.73, 5.61, 4.98, 4.69, 3.88, 2.773
		方解石	3.04, 2.495, 2.285, 1.913, 1.875
		石英	4.26, 3.34, 2.458, 2.282, 1.817
		霞石	3.29, 3.26, 2.687, 2.47, 2.36, 1.97

续表 3

碳化情况	试验号	主要水化产物	主要 d 值 (Å)
碳 化 前	A-3	C—S—H凝胶	3.06, 2.81, 1.83, 1.67
		钙矾石AFt	9.73, 5.61, 4.98, 4.69, 3.88, 2.773
		方解石	3.04, 2.495, 2.285, 1.913, 1.875
		石英	4.26, 3.34, 2.458, 2.282, 1.817
		石膏	4.28, 3.07, 2.87, 2.78, 2.486, 2.073
		氢氧化钙	4.90, 2.63, 1.93, 1.796
碳 化 后	A-3	C—S—H凝胶	3.06, 2.81, 1.83, 1.67
		方解石	3.04, 2.495, 2.285, 1.913, 1.875
		石英	4.26, 3.34, 2.458, 2.282, 1.817
		钙矾石AFt	9.73, 5.61, 4.98, 4.69, 3.88, 2.773
		单硫型硫酸铝酸钙AF _m	8.90, 4.45, 3.99, 2.88, 2.42, 2.233, 2.189
		水铝钙石	7.57, 3.78, 2.858, 2.488
碳 化 前	A-4	C—S—H凝胶	3.06, 2.81, 1.83, 1.67
		钙矾石AFt	9.73, 5.61, 4.98, 4.69, 3.88, 2.773
		石英	4.26, 3.34, 2.458, 2.282, 1.817
		方解石	3.04, 2.495, 2.285, 1.913, 1.875
		氢氧化钙	4.90, 2.63, 1.93, 1.796
		水石榴石	5.02, 3.08, 2.76, 2.51, 2.25, 2.0
碳 化 后	A-4	C—S—H凝胶	3.06, 2.81, 1.83, 1.67
		方解石	3.04, 2.495, 2.285, 1.913, 1.875
		石英	4.26, 3.34, 2.458, 2.282, 1.817
		钙矾石AFt	9.73, 5.61, 4.98, 4.69, 3.88, 2.773
		水石榴石	5.02, 3.08, 2.76, 2.51, 2.25, 2.0
		水铝钙石	7.57, 3.78, 2.858, 2.488
		单硫型硫酸铝酸钙AF _m	8.90, 4.45, 3.99, 2.88, 2.42, 2.233, 2.189

图1~图8符号说明:

C: C—S—H凝胶 Q: 石英 P: 氢氧化钙 C.: 水铝钙石
 E: 钙矾石AFt S: 霞石 E_m: 单硫型硫酸铝酸钙AF_m
 H: 水石榴子石 F: 方解石 G: 石膏

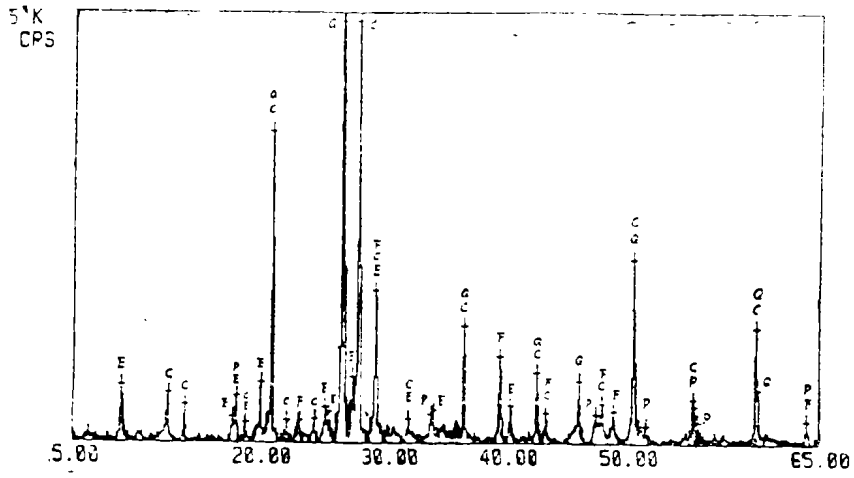


图1 A-1碳化前的x射线衍射谱

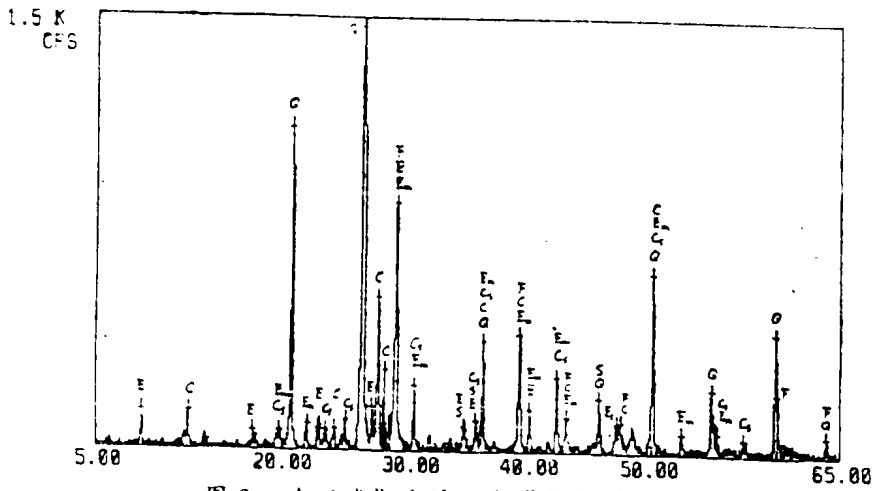


图2 A-1碳化后的x射线衍射谱

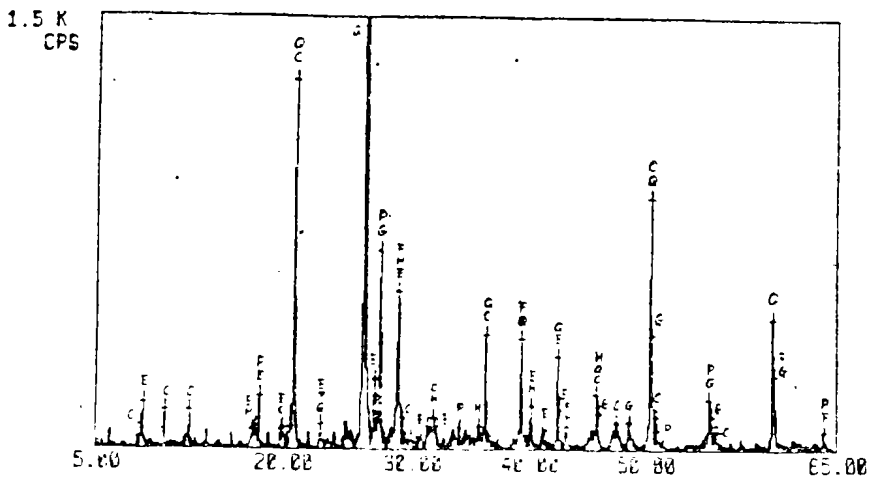


图3 A-2碳化前的x射线衍射谱

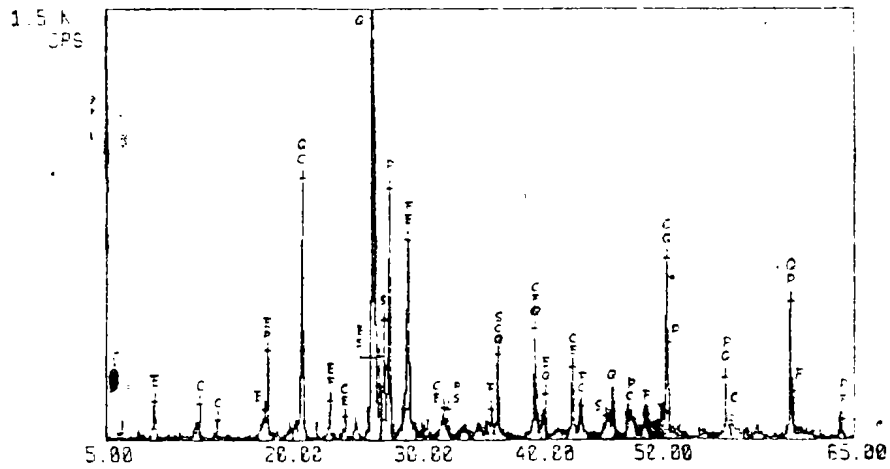


图 4. A-2 碳化后的 x 射线衍射谱

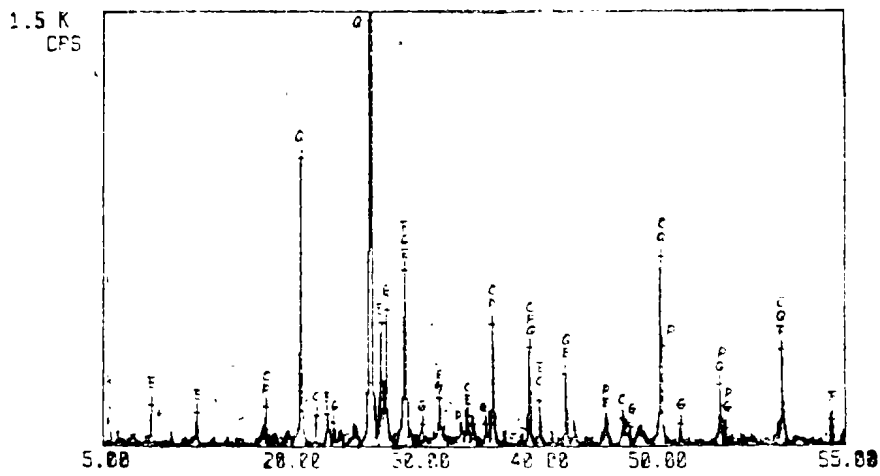


图 5 A-3 碳化前的 x 射线衍射谱

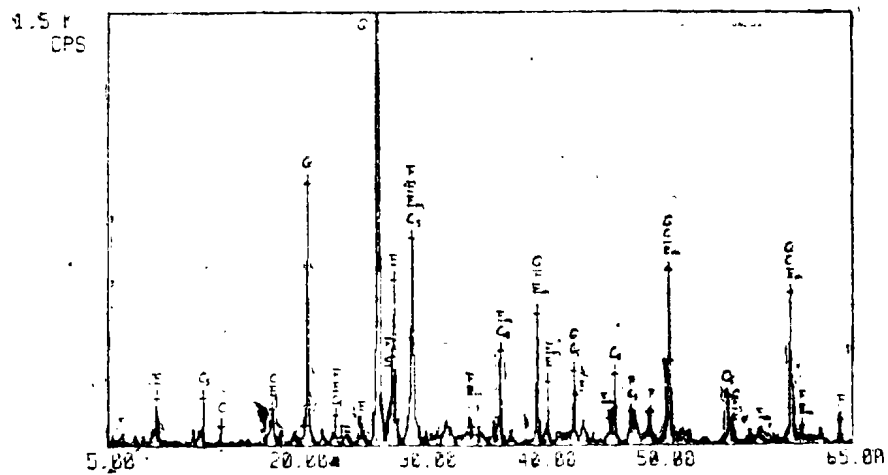


图 6 A-3 碳化后的 x 射线衍射谱

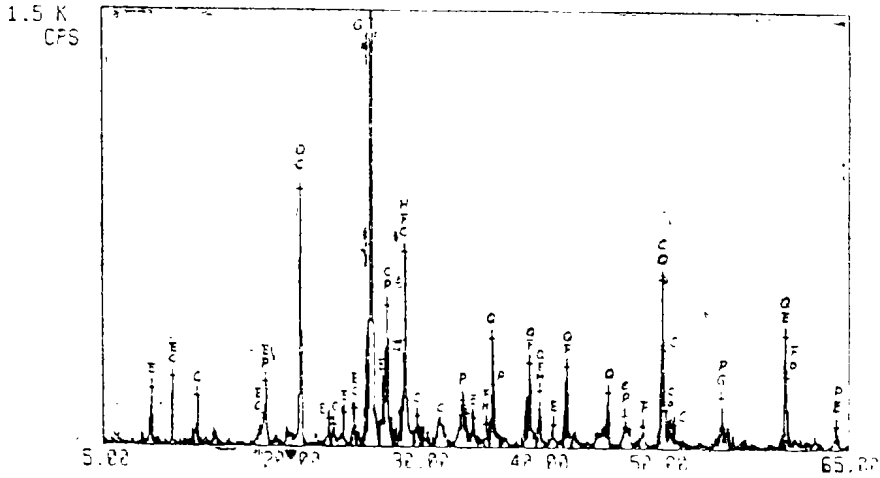


图7 A-4碳化前的x射线衍射谱

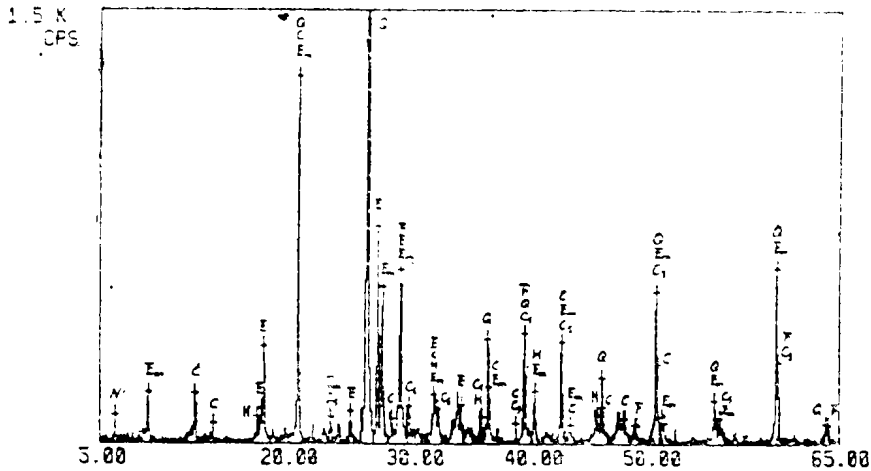
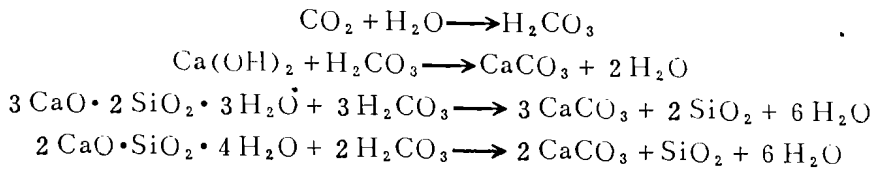


图8 A-4碳化后的x射线衍射谱

由x射线衍射分析表明，碳化前煤矸石水泥混凝土与普通水泥混凝土中都含有水化物氢氧化钙、C—S—H凝胶、钙矾石和石英等，也即在正常硬化条件下，水化物相类似，而对煤矸石混凝土而言，在早期，煤矸石基本上不参与水化反应，电镜观察证实了此点。在碳化后的衍射图上，氢氧化钙的衍射峰基本消失，出现了霞石的衍射峰。故煤矸石混凝土也主要是水泥水化物与CO₂的反应，即

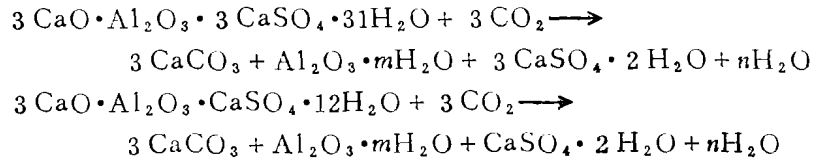


由以上反应式可见，水是碳化反应的必要条件，在干燥环境中混凝土碳化是不可能进行的。在碳化反应过程中，要析出水和SiO₂，故碳化后石英的衍射峰增强，水化硅酸钙碳化后，主要生成碳酸钙，衍射峰上出现了霞石，是方解石的一个变体（或球状方解石）。水化

2



硫铝酸钙,在潮湿环境下,无论高硫酸盐型或低硫酸盐型都能被 CO_2 所分解,分解产物为方解石、二水石膏和铝胶。其反应式如下:



碳酸钙、硅胶、铝胶均为固相,游离水经蒸发后形成孔隙,故碳化后又组成新的多孔的网络状结构。不同的水化物碳化后,所形成的固相和气相的比例、互相搭接的方式以及在碳化过程中水泥石的应力变化等条件是各不相同的,故碳化后的性质有很大的区别。

根据资料,水泥水化单矿物的碳化性能见表4所示。

表4 水泥水化物碳化性能

矿物名称	抗压强度(MPa)		碳化系数
	碳化前	碳化后	
三硫型硫铝酸盐	13.07	5.91	0.46
单硫型硫铝酸盐	6.15	10.90	1.78
水化硅酸钙:			
C/S = 0.4	11.90	3.57	0.30
C/S = 0.8	12.15	5.22	0.43
C/S = 1.2	6.31	3.47	0.55
水石榴子石	4.65	3.35	0.72
蒸压水化硅酸钙C/S = 0.8	17.50	8.75	0.50

由表4所示,1)单硫型硫铝酸盐与水石榴子石矿物抗碳化性能最强,与三硫型硫铝酸盐相比,它具有相当高的碳化系数;2)高碱性水化硅酸钙较低碱性水化硅酸钙具有较高的碳化系数;3)在钙硅比相同的情况下,蒸压的水化硅酸钙较蒸养的具有较高的碳化系数。故要提高制品的碳化性能,水泥石中的水化产物要有较多的低硫型硫铝酸钙和高碱性水化硅酸钙,并在工艺上采取蒸压处理,但是,从强度角度来考虑,则与此相反,希望水泥石中有较多的三硫型硫铝酸钙和低碱性水化硅酸钙。因此,要求既能满足一定强度,又能满足一定的耐久性,合理的控制各个工艺参数,以形成适当的水化物的种类、数量和结构是极其重要的。

3.2 扫描电镜观察

将各组配比试件,分别达到养护龄期及完全碳化后进行扫描电镜观察,如图9~14所示。仪器采用日本KYKY-AMARY-1000B型扫描电镜,电压为20kV。

通过观察,在标养情况下,碳化前普通水泥混凝土较煤矸石水泥混凝土结构致密,孔隙较少,凝胶较为发育,并填充孔隙,AFt呈网络状分布,呈针柱状或束状集合体,与凝胶交织为一体,氢氧化钙结晶较完整,呈片状集合体。碳化以后,氢氧化钙和AFt明显减少,水化硅酸钙凝胶呈絮团状构造,在煤矸石水泥混凝土中,方解石呈聚片状集合体,具有清晰的层理,或在孔洞中呈放射集合体分布。

在蒸养情况下,煤矸石水泥混凝土结构较为致密,但是致密程度不如同条件下的普通水

泥混凝土。煤矸石部分水化，水化物覆盖于其颗粒表面，针棒状的 AFt 沿狭缝生长。碳化后，氢氧化钙和 AFt 很少见到，在普通水泥混凝土中，水化硅酸钙凝胶出现微裂缝，这可能是由于蒸养和碳化收缩的双重作用所致，所以，蒸养可以加速水泥水化，使之具有致密结构，同时又可能是造成裂缝的原因之一。

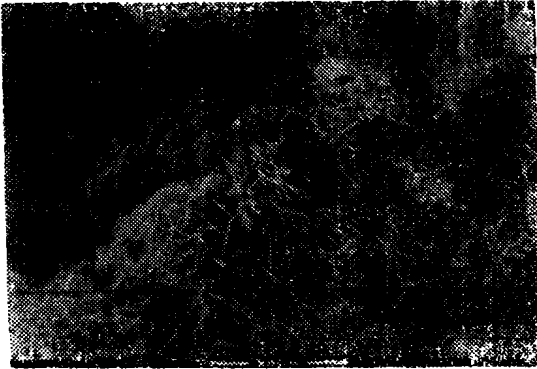


图9 A-1标养28d水化物, $\times 3000$

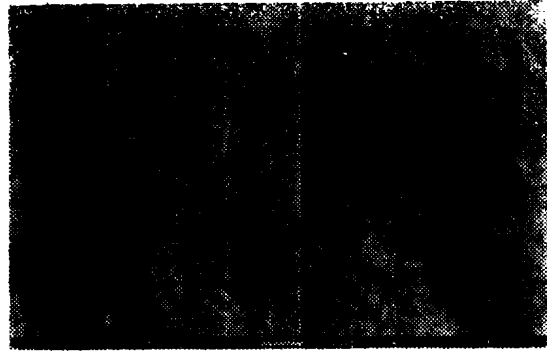


图10 A-3标养28d水化物, $\times 2000$

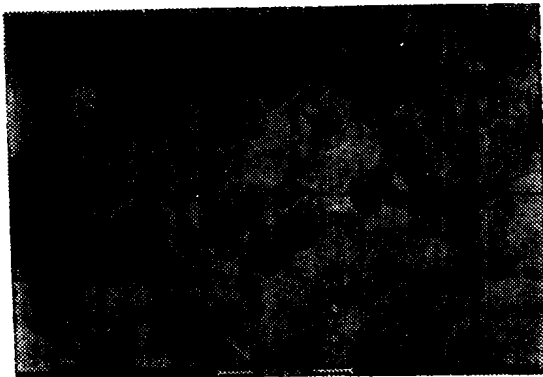


图11 A-2蒸养后水化物, $\times 1000$



图12 A-4蒸养后水化物, $\times 1000$



图13 A-2碳化后水化物, $\times 500$

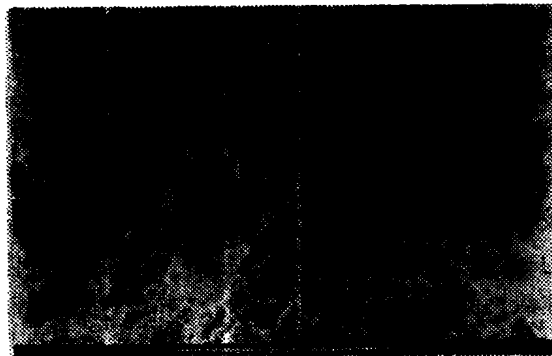


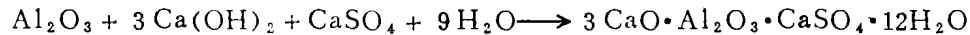
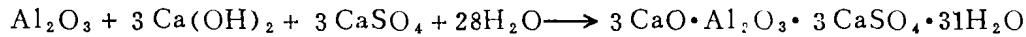
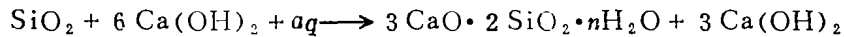
图14 A-4碳化后水化物, $\times 1500$

4 讨论

4.1 煤矸石对混凝土组成、结构和对碳化性能的影响

水泥中掺入煤矸石,对混凝土产生的主要影响为:

1) 对水化产物生成速度的影响。以煅烧煤矸石作为水泥的混合材,代替部分水泥,由于煅烧煤矸石具有一定活性,其中活性氧化硅和活性氧化铝在石灰激发下产生如下反应:



所以,煤矸石的掺入并没有改变水泥水化物的种类,这已从 x 射线衍射分析中得到证实。由于煤矸石的水化是与水泥水化生成物氢氧化钙发生反应,即所谓的二次水化反应,故煤矸石水泥混凝土水化物的生长速度较为缓慢,反映在初期强度较低而后后期强度增长的趋势较大,初期结构致密度较低而后后期致密度有较大提高,因而表现出早期的碳化速率较快。

为了解决这个问题,可掺入适量石灰。掺入适量的石灰后,可使水化物中游离氢氧化钙含量增加,煤矸石的水化就可不完全依赖于水泥熟料水化时产生的氢氧化钙,就可加速煤矸石的水化速度,其水化产物填充于硅酸盐水泥水化所形成的空间网络状结构中,提高了混凝土的致密度。另一方面,当混凝土中游离氢氧化钙含量较高时,其碳化后形成的碳酸钙体积稍有膨胀,也可提高混凝土的致密度,对提高混凝土的抗碳化性能是有利的。

2) 促进高碱性水化硅酸钙向低碱性水化硅酸钙的转化。水泥熟料中的硅酸盐矿物的钙硅比决定于反应面附近液相中石灰的浓度。石灰浓度越低,水化反应越快,水化产物的钙硅比越小,反之亦然。复合胶结材料中由于煤矸石粉吸收和吸附氢氧化钙的作用,使水泥颗粒周围液相的氢氧化钙浓度降低,这不仅促进了水泥的水化,而且使高碱性水化硅酸钙逐渐转变为低碱性水化硅酸钙。而低碱性水化硅酸钙具有较高的强度,制品具有较高的密实度,但其碳化系数较低,抗碳化性较弱。

4.2 养护制度对混凝土组成、结构和性能的影响

由试验结果可见,无论是普通水泥混凝土还是煤矸石水泥混凝土,经过蒸养后,水化物的结晶度较好,结构较为致密,尤其是煤矸石混凝土,蒸养后可以加速煤矸石的二次水化反应,提高其早期强度,但是蒸养对混凝土制品会产生一些不利的影晌,主要是:

1) 养护温度每递增 10°C ,水泥水化速度约可增加一倍。而水泥的水化速度又影响着水化物的钙硅比和结晶度。蒸养的煤矸石混凝土中的水化物多半是碱度低的结晶度差的C—S—H(B)类水化硅酸钙及AFt,其碳化系数很低,故抗碳化性能较差。

2) 蒸养实质上是在热介质作用下,引起混凝土的一系列物理、化学和力学的变化,可加速其内部结构的形成,获得快硬早强的效果。但是在蒸养过程中加速混凝土结构形成的同时,也造成了其结构的损伤。由于水分及气体在混凝土内传输,使其中的部分孔隙串通起来,形成定向孔缝,二氧化碳容易进入,加速了碳化的进程,对混凝土的碳化稳定性不利。

综合以上的分析和讨论,为了改善煤矸石水泥混凝土的碳化稳定性,应采取以下措施:

(1) 采用蒸压处理以提高水化硅酸钙的结晶度,也可以促进碳化系数较高的水石榴子石形成,应避免用蒸养处理。

(2) 提高混凝土制品的密实度,可减少大气中二氧化碳对制品的碳化作用。

(3) 适当提高石灰的掺量,以利于提高水化硅酸钙的碱度和形成单硫型硫铝酸钙。同时还应注意到这仅是从提高抗碳化性角度考虑的,但其强度大大低于高硫型硫铝酸钙和低碱性水化硅酸钙。因此在确定配料时,应综合考虑制品的碳化性能和强度指标。

5 结论

1) 煤矸石水泥混凝土的水化物与普通水泥混凝土相类似,经标养后的主要水化物为C—S—H凝胶、氢氧化钙、钙矾石、方解石等。标养后再碳化的主要水化物为:C—S—H凝胶、方解石、单硫型硫铝酸钙、水铝钙石、霞石等。

经蒸养后的主要水化物为:C—S—H凝胶、氢氧化钙、钙矾石、方解石、石膏、水石榴子石等。碳化后的主要水化物为:C—S—H凝胶、钙矾石、霞石等。

2) 经过标养与经过蒸养的煤矸石水泥混凝土水化物的结晶形态有差异,前者多为针状、纤维状,结构不甚紧密;后者多为板状、柱状,结晶颗粒较大,彼此间交织甚为紧密。

3) 蒸养促进了碳化性能差的水化物的形成,并造成了混凝土中定向孔缝,对煤矸石水泥混凝土的碳化稳定性不利。

4) 水泥中掺入煤矸石,对制品的碳化稳定性不利。为了改善煤矸石水泥混凝土的碳化稳定性,应采取蒸压处理,控制适当的石灰掺量和提高制品的密实度等措施。

参 考 文 献

- 1 潘意祥等. 阜新自燃煤矸石物相分析. 重庆建筑工程学院学报, 1985, (4)
- 2 F.M. 李著, 唐明述等译. 水泥和砷化学. 中国建筑工业出版社, 1980
- 3 上海建科所. 粉煤灰硅酸盐的水化产物及其化学稳定性. 硅酸盐建筑制品, 1978, (1)
- 4 范本善等. 粉煤灰混凝土的碳化性能. 硅酸盐建筑制品, 1984, (2)
- 5 R.K.Dhir, P.C.Hewlett and Y.N.Chan. Near-surface characteristics of concrete: prediction of carbonation resistance. Magazine of Concrete Research, 41, No.148

(编辑: 刘家凯)

A STUDY ON HYDRATE AND CARBONATE RESISTANCE OF CONCRETE WITH GANGUE CEMENT

Pan Yixiang Xu Bin

(Dept. of Building Material Engineering)

ABSTRACT This paper studies the hydrates and the characteristics of micro-structure of concrete with gangue cement before and after

carbonation under different curing conditions. It is compared with Portland cement concrete, and the carbonate resistance of concrete with gangue cement is studied too.

KEY WORDS gangue, hydrate, carbonate, cement