

DOI: 10.3969/j.issn.1004-4701.2020.04-03

掺合料对水泥基材料抗酸腐蚀性能的影响

陈 铮¹, 陈 蒙², 祝小靓³, 谢帮华⁴

(1. 江西省水利科学研究院, 江西 南昌 330029; 2. 江西省水土保持科学研究院, 江西 南昌 330029;
3. 中建西部建设建材科学研究院, 四川 成都 610221; 4. 南昌工程学院, 江西 南昌 330099)

摘 要: 水工结构混凝土酸腐蚀较普遍, 严重影响了水工结构的寿命. 文中以提高混凝土的抗酸性能为目标, 从混凝土原材料方面展开研究, 以聚丙烯纤维、粉煤灰、矿粉和水玻璃为主要掺合料, 系统地研究了多掺复合料对水泥基材料抗酸腐蚀性能的影响. 研究表明, 粉煤灰掺量为 15%~30% 时, 抗酸性能较好; 矿粉掺量为 15%~30% 时, 抗弱酸性能较好, 抗强酸性能变化较小; 水玻璃掺量为 1.5%~3.0% 时, 抗酸性能较好; 复掺时, 粉煤灰: 矿粉: 水玻璃=15%: 30%: 1.5% 效果较佳.

关键词: 粉煤灰; 矿粉; 水玻璃; 酸腐蚀; 水泥胶砂

中图分类号: TV423 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-4701(2020)04-0247-06

0 引 言

我国水利工程领域中出现的酸腐蚀问题比较多, 如尾矿坝混凝土酸洗的酸腐蚀和防渗帷幕排渣废液的酸腐蚀. 江西省德兴铜矿尾矿库是亚洲最大的尾矿库, 位于大山选厂西源大沟内, 总库容 8.35 亿 m³, 最终堆积坝标高 280.00m, 最大坝高 208.00m. 提炼矿的过程需要进行酸洗, 因而酸腐蚀是尾矿坝混凝土需要解决的技术关键. 湖北大峪口磷石膏矿位于大峡口矿肥结合工程指挥部西北约 5km, 截止目前, 坝顶堆积标高已达 180.00m, 最终设计标高为 220.00m. 其排渣的渣浆废液的 pH 值为 1.5~2.0, 具有较强的酸腐蚀性^[1]. 为满足环境保护的要求, 最大限度地延长尾矿坝基础防渗帷幕混凝土的使用寿命和提高建筑物的经济效益, 有必要使用抗酸混凝土, 这对于混凝土酸腐蚀防治领域进行研究具有重要的现实意义.

Fattuhi 等^[2]对掺入粉煤灰及减水剂能否提高混凝土的抗酸性能进行了一系列的研究, 通过 1% 硫酸配制

的酸性溶液来模拟混凝土所处的酸性环境, 试验表明掺入粉煤灰后的混凝土质量损失要小于掺入减水剂后的混凝土的质量损失. Shi 等^[3]也对掺入粉煤灰的混凝土进行抗酸腐蚀性研究, 得出的结论为掺入粉煤灰的混凝土抗酸腐蚀性能要优于普通硅酸盐水泥. 尽管国内外学者在掺合物及外加剂对混凝土抗酸性能效果方面取得了一定的成果, 然而, 粉煤灰、硅粉、矿粉等作为掺合料能否提高混凝土的抗酸性能一直还存在着争议. Roy 等^[4]对比掺入低钙粉煤灰混凝土与普通混凝土的抗酸腐蚀性能, 采用 0.36 和 0.40 两种不同的水灰比, 用磷酸、硫酸、醋酸来模拟酸性环境, 试件养护至 28d 后再置于酸性溶液中, 结果显示混凝土的质量损失随粉煤灰掺量的增加而变大, 说明了掺入粉煤灰并没有提高混凝土的抗酸腐蚀性能.

1 试验与结果

1.1 原材料

海螺牌 P·O42.5 水泥; 粉煤灰(烧失量 5.46%, 需水

收稿日期: 2020-06-10

项目来源: 水利部鄱阳湖水资源水生态环境研究开放基金项目(ZXKT201702).

作者简介: 陈铮(1993-), 男, 硕士, 助理工程师.

量比 100%，细度 12.8%）；一级高炉矿粉（表观密度 1.60g/cm³）；聚丙烯纤维（密度 0.91g/cm³）；粉末状聚羧酸高效减水剂（减水率 24%）；标准砂（烧失量 ≤0.4%）；水玻璃（Na₂O·nSiO₂，Na₂O 含量 ≥21%，SiO₂ 含量 ≥58%）；自来水。

1.2 试验方法及结果

混凝土抗酸试验的水胶比一般选取 0.35~0.45^[5-6]，强酸下应尽可能降低水胶比，并保证流动性，试验设计水胶比为 0.4。《高强高性能混凝土用矿物外加剂》GB/T 18736^[7]规定：粉煤灰掺量一般在 30%以内，矿粉一般在 50%以内，研究中粉煤灰、矿粉的用量为取代胶凝材料的 15%、30%、45%。试样采取恒温恒湿养护，养护 14 天后放入 pH=2、pH=4、pH=7 的 3 种溶液进行浸泡，分别测试腐蚀设计龄期对应的强度，配合比如表 1 所示。

2 分析与讨论

研究酸性环境中掺入不同掺合料对混凝土抗酸腐蚀性能的影响，本文采用水泥胶砂的抗压强度损失率进行分析，抗压强度损失率为：

$$K = \frac{f_{cu} - f_{cuT}}{f_{cu}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中， K 为抗压强度损失率； f_{cu} 为清水环境下试块的抗压强度，MPa； f_{cuT} 为同周期内酸性溶液下试块的抗压强度，MPa。

2.1 粉煤灰对混凝土抗酸性能的影响

酸腐蚀是一个渐进的过程，进程相对缓慢，本文选取浸泡龄期为 56d 的试样计算抗压强度损失率。不同粉煤灰掺量的抗压强度损失率，见表 3 所示。

表 1 试验材料配合比

序号	水灰比	水泥/g	水/g	标准砂/g	聚丙烯纤维/g	粉煤灰/g	高炉矿粉/g	水玻璃/g
1	0.4	450.0	180	1 350	/	/	/	/
2	0.4	450.0	180	1 350	2.25	/	/	/
3	0.4	450.0	180	1 350	2.25	67.5	/	/
4	0.4	450.0	180	1 350	2.25	135.0	/	/
5	0.4	450.0	180	1 350	2.25	202.5	/	/
6	0.4	450.0	180	1 350	2.25	/	67.5	/
7	0.4	450.0	180	1 350	2.25	/	135.0	/
8	0.4	450.0	180	1 350	2.25	/	202.5	/
9	0.4	450.0	180	1 350	2.25	67.5	135.0	/
10	0.4	450.0	180	1 350	2.25	67.5	135.0	6.75
11	0.4	450.0	180	1 350	2.25	67.5	135.0	13.50
12	0.4	450.0	180	1 350	2.25	67.5	135.0	20.25
13	0.4	247.5	180	1 350	2.25	101.0	101.0	6.75
14	0.4	247.5	180	1 350	2.25	135.0	67.5	6.75

不同粉煤灰掺量的水泥胶砂抗压强度损失率变化规律如图 1 所示，粉煤灰掺量在 15%~30%，抗压强度损失率较低，说明粉煤灰能有效提高混凝土的抗酸性

能，特别是长期浸泡在酸性溶液的混凝土表现更为明显。粉煤灰掺入普通硅酸盐水泥中，填充了水泥颗粒中的孔隙，粉煤灰中的活性物质氧化硅与氧化铝会与水

表 2 水泥胶砂材料的抗压强度(酸环境下)

掺入量	抗压强度/MPa		
	pH=2	pH=4	pH=7
基准水泥组	38.8	45.2	46.6
0.5%聚丙烯纤维	46.6	47.2	53.2
0.5%聚丙烯纤维+15%粉煤灰	48.3	54.8	55.0
0.5%聚丙烯纤维+30%粉煤灰	37.9	40.9	41.7
0.5%聚丙烯纤维+45%粉煤灰	33.7	36.7	39.6
0.5%聚丙烯纤维+15%矿粉	38.5	44.3	46.4
0.5%聚丙烯纤维+30%矿粉	37.5	43.4	45.1
0.5%聚丙烯纤维+45%矿粉	28.9	31.3	34.2
0.5%聚丙烯纤维+15%粉煤灰+30%矿粉	42.4	47.8	50.6
0.5%聚丙烯纤维+15%粉煤灰+30%矿粉+1.5%水玻璃	44.9	48.6	48.6
0.5%聚丙烯纤维+15%粉煤灰+30%矿粉+3.0%水玻璃	40.6	44.2	45.1
0.5%聚丙烯纤维+15%粉煤灰+30%矿粉+4.5%水玻璃	13.8	13.9	15.1

表 3 不同粉煤灰掺量的水泥胶砂抗压强度损失率

掺入量	pH=2中抗压强度损失率	pH=4中抗压强度损失率
0%粉煤灰	12.4%	11.34%
15%粉煤灰	12.2%	0.40%
30%粉煤灰	9.1%	1.90%
45%粉煤灰	14.9%	7.30%

泥的水化产物 CH 发生反应生成 C-S-H 和 C-A-H, 从而减少硬化后水泥胶砂的总孔隙体积和单独孔隙的大小, 改变了孔隙结构, 使硬化的水泥胶砂整体更加致密, 细化了酸性介质通过浆体的毛细孔的通道, 使得酸性溶液从外界渗透到水泥胶砂的内部侵蚀的速率大大下降。同时, 火山灰反应也消耗了部分对酸性环境最不稳定的 CH, 使得水泥胶砂的抗酸性能大大增强^[8]。

2.2 矿粉对混凝土抗酸性能的影响

不同矿粉掺量的水泥胶砂抗压强度损失率, 见表 4 所示。

如图 2 所示, 矿粉有助于提高水泥胶砂的抗弱酸性能, 但在抗强酸方面表现不佳。因此, 当实际工程中

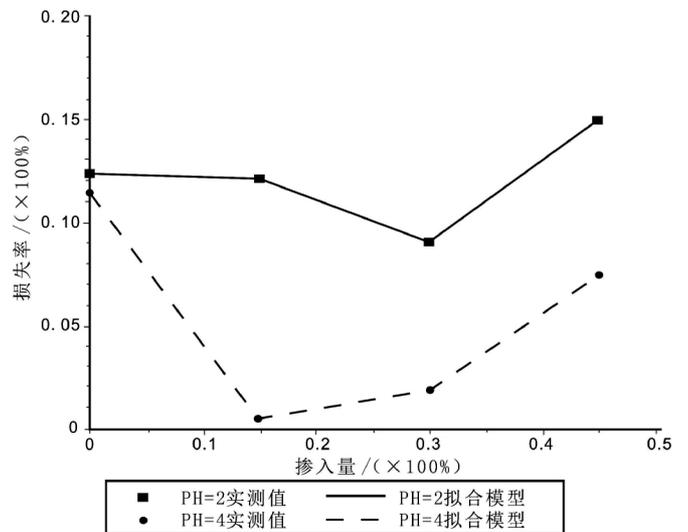


图 1 粉煤灰掺量与水泥胶砂抗压强度损失率的关系

表 4 不同矿粉掺量的水泥胶砂抗压强度损失率

掺入量	pH=2中抗压强度损失率	pH=4中抗压强度损失率
无矿粉掺量	12.4%	11.3%
15%矿粉	17.0%	4.5%
30%矿粉	16.9%	3.8%
45%矿粉	15.5%	8.5%

混凝土所处酸性环境较弱时，可在混凝土中掺入适量的矿粉，以15%~30%为宜。矿粉也同样具有与粉煤灰类似的火山灰活性的氧化物，也会与水泥的水化产物CH发生反应得到使水泥胶砂内部更致密的凝胶物质，但矿粉没有粉煤灰那么明显，因为矿粉的活性要低于粉煤灰的活性，A.Bertron^[9]认为矿粉中的氧化钙含量较高，与CH反应所生成的凝胶材料C-S-H中的Ca/Si比较高，而粉煤灰中的氧化钙含量相比矿粉来说要低得多，生成的C-S-H中Ca/Si比较低^[10]。在酸性介质中，低Ca/Si比的C-S-H凝胶材料的稳定性更好，更难释放出钙离子。

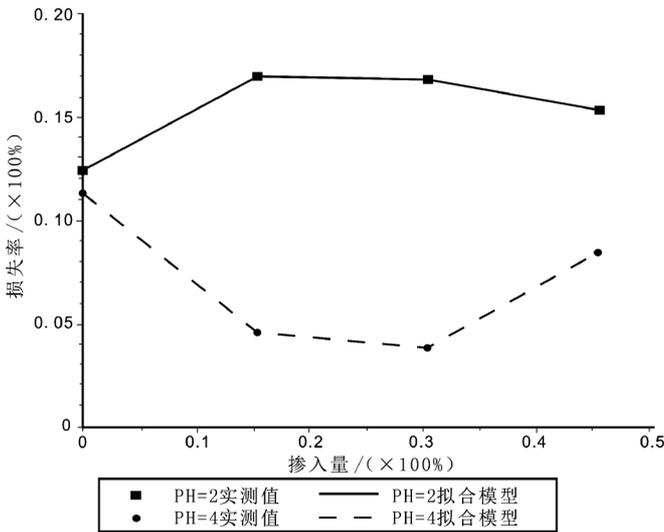


图2 矿粉掺量与水泥胶砂抗压强度损失率的关系

2.3 水玻璃对混凝土抗酸性能的影响

不同水玻璃掺量的水泥胶砂抗压强度损失率，如表5所示。

表5 不同水玻璃掺量的水泥胶砂抗压强度损失率

掺入量	pH=2中抗压强度损失率	pH=4中抗压强度损失率
无水玻璃掺量	16.2%	5.5%
1.5%水玻璃	7.6%	0%
3.0%水玻璃	8.1%	2.0%
4.5%水玻璃	8.6%	8.0%

如图3所示，水玻璃模数为2.85时，水玻璃掺量为1.5%的水泥胶砂材料抗酸性能较好。水玻璃的掺入可

以激发矿粉的活性，矿粉是由富钙相包裹富硅相的一种玻璃体结构，当磨细的矿粉单独与水泥浆体搅拌时，水分子的作用不足以分解外层富钙相的活化能，从而使矿粉玻璃体保持稳定状态，当掺入水玻璃时，水玻璃水解所得到的[OH]⁻离子会分解富钙相的活化能，从而与内部的富硅相接触，促使富硅相中的化学键断裂，使得内部的[SiO₄]⁴⁻与钙离子重新组合，生成低碱度的C-S-H凝胶，硅酸钠水解除了提供[OH]⁻还能提供[SiO₄]⁴⁻，加速了[SiO₄]⁴⁻与玻璃体分解后游离的钙离子的反应，起到了双重碱激发的效果^[11-13]。凝胶越多，材料水泥胶砂的孔隙越少，可以减缓外界的酸性介质侵蚀浆体的内部，最终起到抗酸效果。

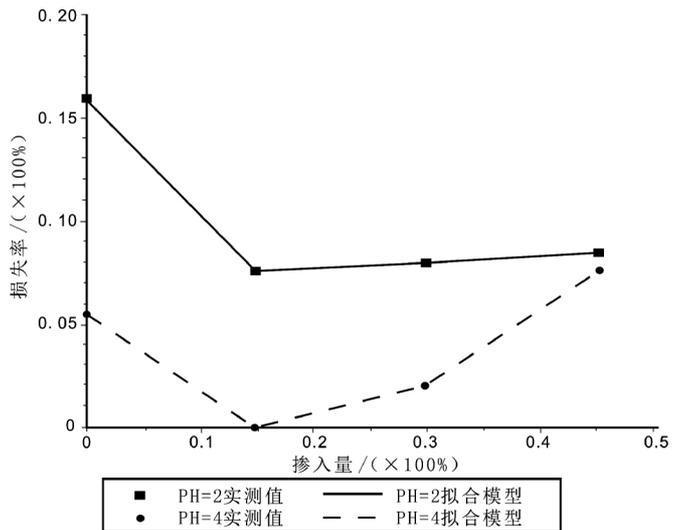


图3 水玻璃掺量与水泥胶砂抗压强度损失率的关系

2.4 复掺对混凝土抗酸性能的影响

在复合掺入中，控制水玻璃的掺量为1.5%。粉煤灰和矿粉的掺入量共为45%，如表6所示。

表6 水泥胶砂抗压强度损失率(复掺时)

掺入量	pH=2中抗压强度损失率	pH=4中抗压强度损失率
15%粉煤灰+30%矿粉	7.6%	0%
22.5%粉煤灰+22.5%矿粉	8.6%	1.8%
30%粉煤灰+15%矿粉	11.1%	7.2%

由图4可知,复掺时,抗酸效果最好的配合比是粉煤灰:矿粉:水玻璃=1:2:0.1。复合掺入时,粉煤灰颗粒与矿粉颗粒可以进行交替填充水泥颗粒中的空隙,使水泥胶砂内部更加致密,置换出水泥颗粒孔隙中的水,有利于进行二次水化反应从而生成更多的C-S-H^[14,15]。

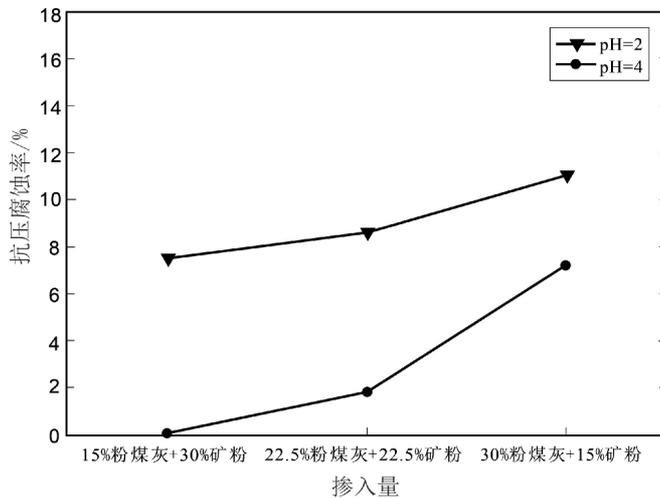


图4 水泥胶砂抗压强度损失率(复掺时)

3 结论

文中研究了粉煤灰、矿粉、水玻璃等单独掺入和复合掺入对水泥胶砂抗酸腐蚀性能的影响,粉煤灰、矿粉和水玻璃都能有效地改善混凝土的抗酸腐蚀性能。

(1) 单独掺入时,粉煤灰掺量在15%~30%范围内水泥胶砂的抗酸性能较好;

(2) 矿粉掺量在15%~30%范围内水泥胶砂的抗弱酸性能较好,但无法提高水泥胶砂的抗强酸性能;

(3) 水玻璃掺量在1.5%~3.0%范围内水泥胶砂的抗酸性能较好。复合掺入时,粉煤灰:矿粉:水玻璃=1:2:0.1水泥胶砂的抗酸效果较佳。

参考文献:

- [1] 吴汉军. 磷尾矿综合利用研究[D]. 武汉工程大学, 2015.
- [2] Fattuhi NI and Hughes R P. Effect of acid attack on concrete with different admixtures or protective coating [J]. Cement and Concrete Research, 1983, 13: 655~665.
- [3] Caijun Shi, J. A Stegemann. Acid corrosion resistance of different cementing materials [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(5): 803~808.
- [4] D.M Roy, P Arjunan, M.R Silsbee. Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(12).
- [5] 陈树东, 费治华. 粉煤灰混凝土抗酸雨侵蚀的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2011(01): 3~5+10.
- [6] 蔡老虎, 李北星, 何宏荣, 等. 抗酸性水腐蚀混凝土优化设计及微组分调控[J]. 新型建筑材料, 2014, 41(11): 21~25.
- [7] GB/T 18736-2017, 高强高性能混凝土用矿物外加剂[S]. 中国质检出版社, 2017.
- [9] 蓝田. 粉煤灰和减水剂在耐腐蚀混凝土中的应用[J]. 广西教育学院学报, 2010(04): 175~178.
- [9] Bertron A, ESCAPEILLAS G, PUCHESNEJ. Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization [J]. Cement and Concrete Research, 2004(34): 1823~1835.
- [10] 杨凯, 刘江, 施载玲, 等. 强酸性环境下砂浆性能变化研究[J]. 混凝土, 2011(02): 113~115.
- [11] 徐彬, 蒲心诚. 矿渣玻璃体微观分相结构研究[J]. 重庆建筑大学学报, 1997, 19(4): 53~60.
- [12] 喻晓, 胡爱宇. 氢氧化钠与硅酸钠对矿渣活性的激发效果浅析[J]. 浙江建筑, 2012, 29(07): 48~51.
- [13] 王聪. 碱激发胶凝材料的性能研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2006.
- [14] 张云升, 孙伟, 刘斯凤, 等. 矿物掺合料对高强砂浆抗化学侵蚀性能的影响 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2002(02): 241~244.
- [15] 张云升, 胡曙光, 丁庆军. 三掺矿物掺合料制备高强混凝土的研究[J]. 中国建筑科技, 1999(06): 16~18.

编辑: 张绍付

Effect of admixtures on acid corrosion resistance of cement based materials

CHEN Zheng¹, CHEN Meng², ZHU Xiaoliang³, XIE Banghua⁴

(1. Jiangxi Institute of Water Sciences, Nanchang 330029, China; 2. Jiangxi Institute of Soil and Water Conservation, Nanchang 330029 China; 3. China West Construction Building Materials Research Institute, Chengdu 610221, China; 4. Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China)

Abstract: Acid corrosion of concrete used in hydraulic structures is common, which seriously affects the service life of hydraulic structures. In this paper, in order to improve the acid resistance of concrete as the goal, from the aspects of concrete raw materials, polypropylene fiber, fly ash, mineral powder and sodium silicate as the main admixtures, systematically studied the influence of multi admixtures on the acid corrosion resistance of cement-based materials. The results show that when the content of fly ash is 15%~30%, the acid resistance is better; when the mineral powder content is 15%~30%, the weak acid resistance is better, and the change of strong acid resistance is small; when the sodium silicate content is 1.5%~3.0%, the acid resistance is better; when the fly ash: mineral powder: sodium silicate = 15%:30%:1.5%, the effect is better.

Key words: Fly ash; Mineral powder; Sodium silicate; Acid corrosion; Cementgel sand

翻译:陈铮