

赤泥基超高性能混凝土的设计和性能研究

郑强, 武迪, 张敏, 于娇*, 王鑫鹏

(青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266525)

摘要: 为降低超高性能混凝土(Ultra-High Performance Concrete, UHPC)的能耗, 探讨将赤泥作为矿物掺合料制备低碳超高性能混凝土(Low-Carbon Ultra-High Performance Concrete, LCUHPC)的可行性。基于颗粒紧密堆积理论, 利用 Modified Andreasen & Andersen 模型设计了赤泥基 UHPC, 并对其工作性能、力学性能和耐久性能进行了系统表征。试验结果表明: 赤泥的掺加降低了 UHPC 的工作性能、早期(7 d)抗压强度和耐久性。大掺量(30%)赤泥改性 UHPC 28 d 抗压强度大于 100 MPa, 电通量小于 100 C, 验证了赤泥制备 LCUHPC 的可行性。此外, 有害组分浸出结果表明 UHPC 能有效固结赤泥中的重金属离子, 有效降低了赤泥的高碱液浸出的风险。

关键词: 超高性能混凝土; 赤泥; 性能评价; 水化历程; 浸出行为

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1673-4602(2024)04-0001-07

Design and performance study of red mud-based ultra-high performance concrete

ZHENG Qiang, WU Di, ZHANG Min, YU Jiao*, WANG Xinpeng

(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

Abstract: In order to reduce the energy consumption of ultra-high performance concrete (UHPC), this study explores the feasibility of using red mud as the mineral admixture to replace cement and prepare a low-carbon ultra-high performance concrete (LCUHPC). Based on the theory of the closest packing of particles, the study designs a red mud-based UHPC by using the Modified Andreasen & Andersen model, and systematically characterizes its working performance, mechanical properties and durability. The test results show that the addition of red mud reduces the working performance, the early (7 d) compressive strength and the durability of UHPC. The 28 d compressive strength of UHPC modified by high volume (30%) red mud is greater than 100 MPa and the electric flux is less than 100 C, which verifies the feasibility of preparing LCUHPC with red mud. In addition, the leaching results of harmful components show that UHPC can effectively consolidate heavy metal ions in red mud and reduce the risk of high alkali leaching of red mud.

Key words: ultra-high performance concrete (UHPC); red mud; properties evaluation; hydration process; leaching behavior

收稿日期: 2022-10-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52008220); 山东省自然科学基金青年基金资助项目(ZR2020QE045)

作者简介: 郑强(1995—), 男, 山东临沂人。硕士, 研究方向为超高性能混凝土。E-mail: Zqq6191@outlook.com。

* 通信作者: 于娇(1994—), 女, 山东威海人。博士, 高级实验员, 主要从事分子动力学模拟方面的研究。E-mail: yujiao@126.com。

超高性能混凝土(Ultra-High Performance Concrete, UHPC)是一种具有超高强度和优异耐久性的新型水泥基材料^[1-2],在超高层建筑、大跨度桥梁建设和海洋工程领域具有广阔的应用前景^[3]。然而,传统UHPC水泥用量大($800\sim 1000\text{ kg/m}^3$),导致 CO_2 排放量高(生产1 t水泥约排放 0.7 t CO_2),这与我国目前绿色建筑的发展理念相违背。积极寻求和开发低碳矿物掺合料降低UHPC水泥用量是解决UHPC高碳排放的主要途径,在助力建筑领域实现碳达峰、碳中和链条中起到至关重要的作用。

赵庆新等^[4]较早地开展了使用粉煤灰作为水泥替换材料制备低碳UHPC(Low-Carbon Ultra-High Performance Concrete, LCUHPC)的研究,认为粉煤灰能发挥火山灰活性,有效补偿强度损失。大量研究也证明了使用矿粉^[5]、高炉矿渣^[6]、偏高岭土^[7]等非活性矿物掺合料作为水泥替换材料制备LCUHPC的可行性。随后,黄伟等^[8]使用石灰石粉作为水泥替换材料,不仅能降低混凝土中的水泥使用量,减少 CO_2 排放量,还能够改善UHPC工作性能。然而,随着供求关系转变,上述矿物掺合料价格不断攀升,出现了供不应求的现象。从成本上考量,亟待开发新的低碳矿物。

赤泥是炼铝厂生产 Al_2O_3 过程中所产生的碱性固体废弃物,因其含有大量氧化铁,外观呈红褐色泥状被称为“赤泥”^[9-10]。赤泥中含有无定形的硅相和铝相,具有潜在火山灰活性,有望作为潜在的水泥替换材料制备LCUHPC。

基于此,本研究旨在探究赤泥作为低碳矿物,制备LCUHPC的可行性。基于颗粒紧密堆积理论制备赤泥基UHPC,并对其工作性能、流变性能、力学性能和耐久性能进行了系统表征。同时,考虑到赤泥的高碱液和重金属离子浸出风险,对制备的赤泥基UHPC材料的安全性也进行评估。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

采用P·O 52.5普通硅酸盐水泥,其性能指标符合《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007)要求,比表面积为 $360\text{ m}^2/\text{kg}$ 。采用比表面积为 $1800\text{ m}^2/\text{kg}$ 的硅灰,因其粒径超细能有效填充水泥间孔隙,优化微观结构,降低孔隙率,提高强度和耐久性;同时因其高比表面积和高无定形 SiO_2 含量,表现出极强的火山灰活性,进一步优化了UHPC微结构。使用部分粉煤灰代替水泥,一方面粉煤灰的使用降低了水泥用量,缓解了UHPC的高 CO_2 排放量,另一方面,粉煤灰近球形的颗粒形状发挥了“滚珠”效应,提升了UHPC的工作性能。试验使用骨料为粒径范围 $0.075\sim 0.6\text{ mm}$ 的石英砂;采用聚羧酸系高效减水剂以调整超高性能混凝土的工作性能,其固含量为20%,减水率为30%。

本研究采用的赤泥为山东山铝公司生产的拜耳法赤泥,其原料和微观形貌如图1所示。赤泥的X射线衍射(XRD)图谱如图2所示,可以看出赤泥的主要物相为方解石、钙霞石、高岭石和赤铁矿。赤泥和其他胶凝材料的化学成分见表1。

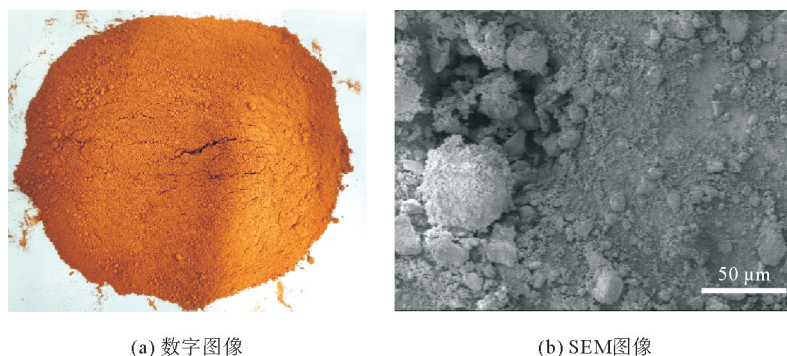


图1 粉磨后赤泥的颗粒图像

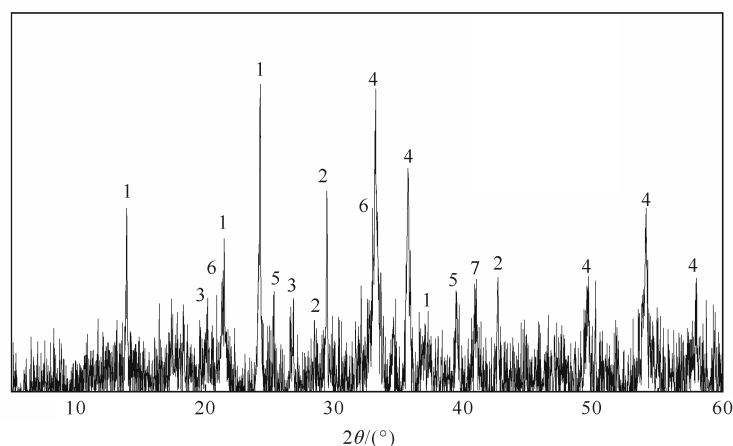


图2 赤泥 X 射线衍射(XRD)图谱

1—钙霞石;2—方解石;3—三水铝矿;4—赤铁矿;5—高岭石;6—钾钛石;7—钙钛矿

表1 各原材料的化学组成

| 组成 | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | LOI |
|-----|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|------|
| 水泥 | 63.19 | 19.21 | 4.21 | 3.32 | 1.60 | 0.11 | 0.83 | 3.32 | 0.23 | 0.06 | 2.49 |
| 硅灰 | 0.35 | 94.43 | 0.25 | 0.15 | 0.45 | 0.13 | 0.84 | 0.70 | — | 0.17 | 2.29 |
| 粉煤灰 | 7.72 | 46.77 | 37.69 | 3.12 | 0.23 | 0.13 | 0.88 | 0.75 | 1.41 | 0.46 | 2.79 |
| 赤泥 | 5.36 | 19.21 | 22.91 | 33.77 | 0.39 | 13.60 | 0.22 | 0.52 | 3.93 | 0.02 | 9.65 |

注:LOI为烧失量。

1.2 配合比设计

本研究基于颗粒紧密堆积理论,利用 Modified Andreasen and Andersen(MAA)模型构建赤泥基 UHPC 堆积模型设计赤泥基 UHPC,结合前期试验结果^[11],设计配合比如表2所示。RM10、RM20 和 RM30 分别代表赤泥取代水泥的质量分数为 10%、20%和 30%。其中,Ref. 为基准对照组,W/C 为水灰比。

表2 配合比

| 组别 | 组分/(kg·m ⁻³) | | | | | | | W/C |
|------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | 硅灰 | 赤泥 | 水泥 | 粉煤灰 | 石英砂 | 水 | 减水剂 | |
| Ref. | 144 | 0 | 750 | 200 | 900 | 195 | 30 | 0.20 |
| RM10 | 144 | 75 | 675 | 200 | 900 | 195 | 30 | 0.20 |
| RM20 | 144 | 150 | 600 | 200 | 900 | 195 | 30 | 0.20 |
| RM30 | 144 | 225 | 525 | 200 | 900 | 195 | 30 | 0.20 |

1.3 制备工艺

将包括水泥、粉煤灰、硅灰、赤泥在内的胶凝材料和石英砂在砂浆搅拌机中均匀干拌 90 s;接着加入水和减水剂,慢搅(转速(140±5) r/min)至形成浆体后;快搅(转速(280±10) r/min)60 s;将制备好的浆体装入模具中成型。拆模后将试件在标准养护条件下养护至规定龄期(3、7、28 d)进行测试。

1.4 工作性能

采用旋转式流变仪对 UHPC 的流变性能进行测试。砂浆测试选用 V20×10 转子进行测试。仪器转速范围为 0.01~1000 r/min,剪切应力范围为 0~3.4×10⁴ Pa。测试流程如下:搅拌制备净浆;静置 30 s;25 s⁻¹ 的剪切速率预剪切 60 s;静置 60 s;60 s 内剪切速率匀速加至 25 s⁻¹;60 s 内剪切速率由 25 s⁻¹ 匀速降至 0 s⁻¹。选取最后 60 s 的数据结果通过赫谢尔-巴尔克利模型(Herschel-Bulkley Model)计算得到

塑性黏度(u)和剪切应力(τ):

$$\gamma = 0 \quad \tau < \tau_0 \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \quad \tau \geq \tau_0 \quad (2)$$

$$u = \frac{3k}{n+2} \gamma_{\max}^{n-1} \quad (3)$$

式中: γ 为剪切速率, s^{-1} ; γ_{\max} 为最大剪切速率, s^{-1} ; τ 为净浆的剪切应力, Pa; τ_0 为初始的屈服应力, Pa; u 为净浆的塑性黏度, $Pa \cdot s$; k 和 n 分别为稠度和幂指数。

参照《水泥胶砂流动度测试方法》(GB/T 2419—2005)对赤泥基 UHPC 的流动度进行测量。

1.5 力学性能

将新拌浆体装入 40 mm×40 mm×160 mm 规格的模具中。试件养护至对应龄期后,采用《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671—2021)对试件进行抗压强度测试。

1.6 耐久性能

将新拌浆体按标准规格直径 100 mm、高度 50 mm 制备成型。根据《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009),采用氯离子扩散系数和电通量来表征龄期 7 和 28 d 的赤泥基 UHPC 抗氯离子渗透性能。

1.7 水化进程

利用 Bruker D8 对 5~70° 的样品进行 XRD 分析,速度为 0.045 (°)/min,靶为 Cu(K α)。利用 MDI JADE 6.0 软件,结合 PDF 2004 数据库对采集数据进行分析。采用美国 TA 公司生产的 SDT Q600 型热重法(TG)测定了赤泥基 UHPC 的热重。使用 28 d 后的试样样品在流动氮环境中以 10 °C/min 的恒定速率从 20 °C 加热至 800 °C。通过 I-Cal 8000 等温量热仪,研究了赤泥对 UHPC 水化热的影响。

在烘干试样断面喷金后即得测试试样,使用 Quanta FEG 250 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品微观形貌。

1.8 浸出液风险评估

新拌浆体装入 10 mm×10 mm×10 mm 规格的模具中,试件养护至对应龄期后,采用《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡》(HJ 557—2010)获得浸出液。具体为将各组试样按固液比 1:10 浸泡在去离子水中,并放在振荡机上持续振荡 6 h,然后静置 18 h,将试样过滤得到浸出液。采用离子色谱仪测试各组浸出液中的重金属离子浓度,通过 Na^+ 和各重金属离子浓度来评估赤泥基 UHPC 的浸出行为。

2 结果与讨论

2.1 流变性能分析

通过图 3 所示的流变曲线计算得到各组别的稠度和幂指数,其结果如表 3 所示,可以看出,各试样的幂指数 n 均大于 1,说明所有浆体均表现出剪切增稠行为。此外,赤泥的加入增加了泥浆的屈服应力和塑性黏度(u)。与基准组(Ref.)相比, RM10、RM20 和 RM30 的屈服应力均有大幅度提高。这可能是因为赤泥颗粒发生团聚行为,降低了体系自由水,从而劣化了 UHPC 的流变性能^[12]。

2.2 工作性能分析

利用流动度试验研究了赤泥对 UHPC 工作性能的影响,基准组(质量取代为 0%)的流动度为 280 mm。当赤泥质量取代为 10%、20%和 30%时,流动度分别为 225.0、198.5、

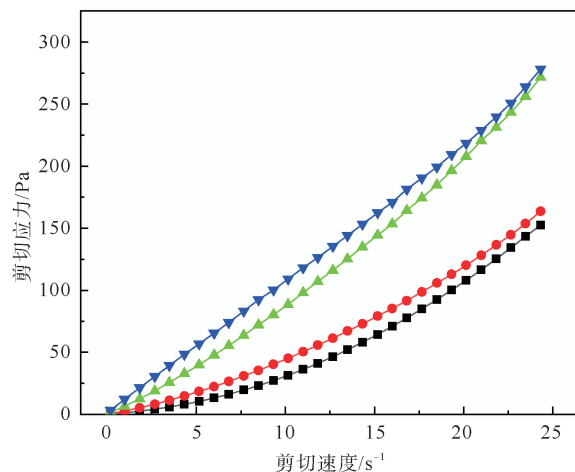


图3 不同掺量下赤泥基UHPC浆体的流变曲线
—■— Ref.; —●— RM10; —▲— RM20; —▼— RM30

167.5 mm,分别下降了 19.6%、29.1%和 40.2%,可以看出,随着赤泥掺量的增加,流动度明显减小,这与其他学者的研究结果是一致的^[13]。其工作性能的降低主要是因为赤泥比表面积高,容易团聚,增加了吸附水,降低了自由水的含量^[14]。

表 3 拟合流变参数

| 组别 | τ_0/Pa | k | $u/(\text{Pa} \cdot \text{s})$ | n | R^2 |
|------|--------------------|------|--------------------------------|------|--------|
| Ref. | 1.51 | 0.41 | 4.84 | 1.85 | 0.9999 |
| RM10 | 2.86 | 1.23 | 5.52 | 1.52 | 0.9995 |
| RM20 | 4.34 | 4.07 | 9.77 | 1.30 | 0.9996 |
| RM30 | 6.12 | 8.30 | 10.54 | 1.08 | 0.9992 |

2.3 赤泥对 UHPC 力学性能的影响

赤泥基 UHPC 3、7 和 28 d 的抗压强度如图 4 所示。从图 4 中可以看出各养护龄期的抗压强度均随赤泥取代量的增加而逐渐降低;与基准组相比,当赤泥质量取代为 10%、20%和 30%时,3 d 的抗压强度分别下降了 8.7%、14.7%、37.0%,这是因为赤泥取代水泥,减少了早期参与水化的水泥量,导致早期强度降低。随养护龄期增加,UHPC 抗压强度逐步增长,但增幅小于未参加赤泥的组别,这可能是由于赤泥对水的大量吸收,导致大量水泥未水化,水化产物减少。当养护龄期达到 7 和 28 d 时,各试件的抗压强度均显著提高,且 28 d 的抗压强度均超过了 100 MPa。值得注意的是,使用 30%赤泥取代水泥制备的赤泥基水泥基材料仍然具有超高强度(>100 MPa)。

2.4 赤泥对 UHPC 耐久性能的影响

本研究分别采用快速氯离子迁移和电通量试验对赤泥基 UHPC 的耐久性能进行评价。试验测得基准组试样 7 d 的氯离子扩散深度为 8.95 mm, RM10、RM20、RM30 的扩散深度分别为 3.59、4.03、4.81 mm。经过计算得到不同赤泥含量 UHPC 7 d 快速氯离子迁移扩散系数(D_{RCM}) (表 4),结果表明赤泥的加入优化了 UHPC 的早期龄期(7 d)耐久性。28 d 时赤泥对 UHPC 电通量影响结果如图 5 所示,电通量结果(28 d 的电通量均小于 100 C)也说明掺加赤泥的 UHPC 具有优异的耐久性能。

2.5 水化进程

赤泥基 UHPC 在 28 d 时水化产物的 XRD 图谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出

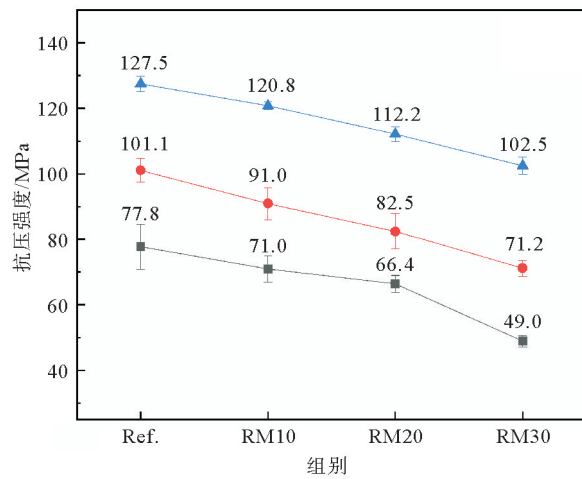


图 4 赤泥对 UHPC 力学性能的影响

■ 3 d; ● 7 d; ▲ 28 d

表 4 不同赤泥含量 UHPC 7 d 快速氯离子迁移扩散系数(D_{RCM})

| 组别 | Ref. | RM10 | RM20 | RM30 |
|--|------|------|------|------|
| $D_{RCM}/(10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | 0.48 | 0.38 | 0.21 | 0.27 |

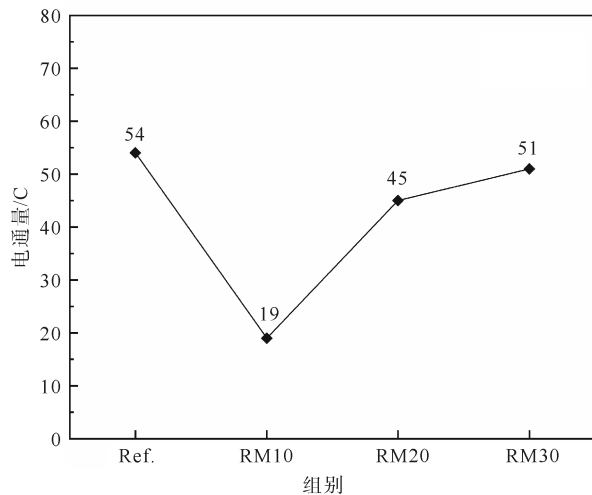


图 5 赤泥对 UHPC 电通量的影响

赤泥的加入没有改变水化产物衍射峰的峰位,说明赤泥的加入没有改变水化产物的类型。UHPC 主要水化产物有钙矾石(衍射峰在 11°)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (衍射峰在 18° 、 33° 和 47°)。此外,图中出现了硅酸二钙(C_2S)和硅酸钙(C_3S)的衍射峰,表明 UHPC 中存在未水化水泥,这是因为其超低水胶比造成的水化反应不完全。赤泥中的赤铁矿(衍射峰在 35° 和 54°)峰值基本不变,这说明赤泥晶体物质的反应活性很低,基本不参与反应^[15]。

图7显示了28 d UHPC混合物的TG-DTG曲线。由图7可见质量损失主要有5个峰;第1个峰出现在 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 左右,主要是由于 C-S-H 凝胶和钙矾石脱水导致的,随着赤泥取代水泥掺量增加,钙矾石的质量损失峰值逐渐减小,说明取代了水泥后生成的水化产物量降低。第2个峰出现在 $220\sim 320^\circ\text{C}$,是由于赤泥中三水铝石的分解产生的,仅在含赤泥的样品中出现。第3个峰为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 $410\sim 500^\circ\text{C}$ 内发生分解产生的,随着赤泥掺量的增加逐渐降低,说明发生火山灰反应消耗了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。第4个峰是赤泥中赤铁矿在 $580\sim 680^\circ\text{C}$ 转化产生的。最后1个峰出现在 $650\sim 750^\circ\text{C}$,对应的是 CaCO_3 和赤泥中方解石、钾钛石的分解产生的。

2.6 浸出行为

考虑到赤泥的高碱液浸出风险,对制备的赤泥基 UHPC 材料的安全性进行评估,测得各组的浸出液中 Na^+ 浓度的结果如下,纯赤泥的 Na^+ 浓度为 549.5 mg/L ,基准组、RM10、RM20 和 RM30 的 Na^+ 溶度分别为 19.8 、 57.1 、 90.0 和 139.0 mg/L 。可以看出基准组和 RM10、RM20、RM30 的 Na^+ 浓度远低于纯赤泥的浸出溶液浓度,表明 UHPC 能有效固结赤泥的碱液。

除了碱液,赤泥中亦存在有害重金属离子,对浸出液中重金属离子(As、Cr、Pb)的浸出浓度进行测试,结果如图8所示。从图8中可以看出,不同掺量赤泥基 UHPC 中的重金属离子浓度均低于纯赤泥组的浓度,随着赤泥掺量的增加浸出液的重金属离子浓度增大,以赤泥掺量 30% 为例,As 浓度为 0.00842 mg/L 、Cr 浓度为 0.01426 mg/L 、Pb 浓度为 0.00982 mg/L ,远小于《危险废物鉴别标准浸出毒

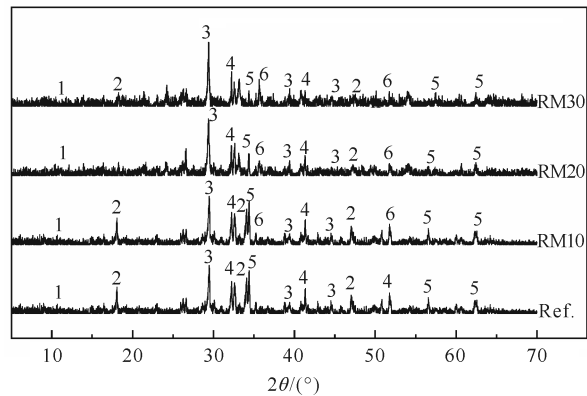


图6 28 d UHPC混合物的XRD谱图

1—钙矾石;2— $\text{Ca}(\text{OH})_2$;3—方解石;4— $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S);
5— $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S);6—赤铁矿

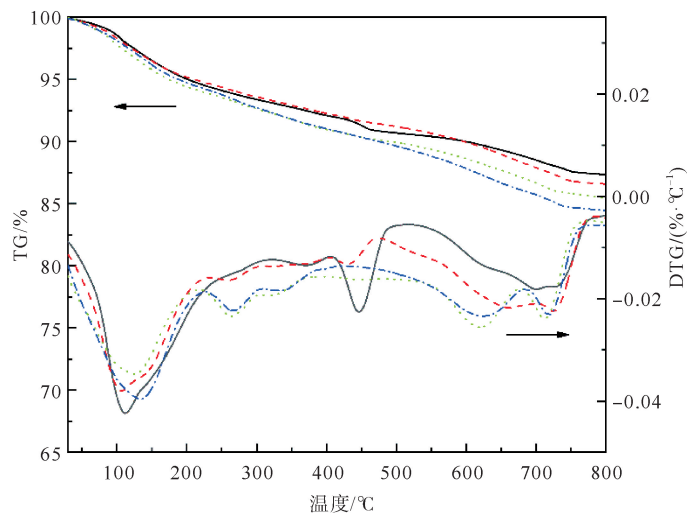


图7 28 d UHPC混合物的TG-DTG曲线

—Ref.; - - - RM10; ····· RM20; - · - · RM30

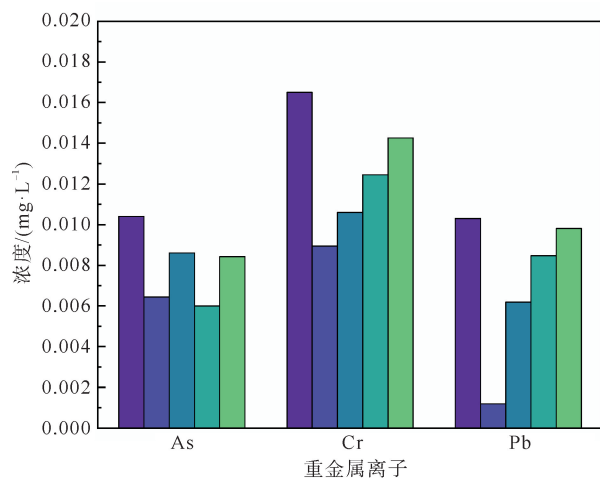


图8 赤泥基UHPC浸出液重金属离子浓度

■赤泥; ■Ref.; ■RM10; ■RM20; ■RM30

性鉴别》(GB 5085.3—2007)规定的危害成分标准限值($As, Cr, Pb \leq 5.0 \text{ mg/L}$)。

2.7 微观结构分析

赤泥基 UHPC 养护 28 d 后的 SEM 图如图 9 所示。从图 9 的 a 可以看出不含赤泥的 UHPC 显示出更均匀、致密的结构。通过图 9 的 b—d 可以看出赤泥的掺入劣化了微观结构,且随着赤泥掺量的增加,结构可能存在孔隙增多的现象:①赤泥反应活性较低,取代水泥后稀释效应起主导作用,导致水化产物生成量降低。②通过 2.1 节流变行为结果得知,赤泥的掺入明显增加了 UHPC 的黏度,使得成型过程中浆体的气泡难以排出,可以推测出这可能会导致内部孔隙增多。

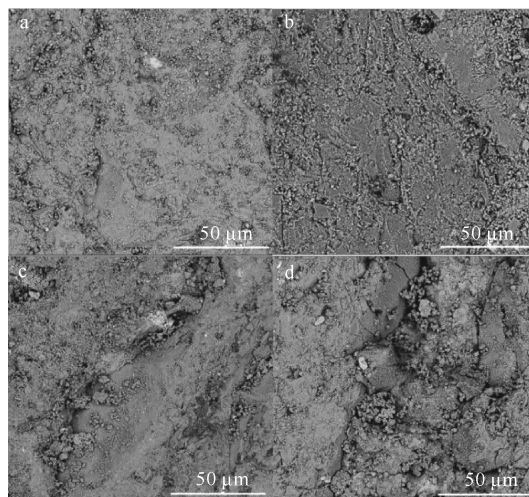


图9 赤泥基 UHPC 的 SEM
a—Ref; b—RM10; c—RM20; d—RM30

3 结论

本研究探讨了使用赤泥制备低碳超高性能混凝土(LCUHPC)的可行性。通过设计赤泥基超高性能混凝土(UHPC),并研究掺加赤泥对 UHPC 性能的影响,可以得出以下结论:

- 1) UHPC 的流变性能和工作性能随赤泥的掺加明显劣化,这是因为赤泥比表面积大,易团聚引起的。
- 2) 随着赤泥加入量的增加,UHPC 的力学性能和耐久性有所下降。然而当 UHPC 中赤泥含量达到 30%时,其强度超过 100 MPa,并表现出优异的耐久性(7 d 氯离子扩散深度达到 4.81 mm;28 d 的电通量为 $51 \text{ C} < 100 \text{ C}$),证明了将赤泥作为矿物掺合料制备高强水泥基材料的可行性。赤泥的掺加能有效缓解 UHPC 高 CO_2 排放的问题,同时降低赤泥堆存带来的环境负担,为建筑材料可持续发展提供思路。

参考文献(References):

- [1] LI Junquan, WU Zemei, SHI Caijun, et al. Durability of ultra-high performance concrete: A review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 255: 119296.
- [2] WANG Xinpeng, WU Di, ZHANG Jinrui, et al. Design of sustainable ultra-high performance concrete: A review[J]. Construction and Building Materials, 2021, 307: 124643.
- [3] XUE Junqing, BRUNO Briseghella, HUANG Fuyun, et al. Review of ultra-high performance concrete and its application in bridge engineering[J]. Construction and Building Materials, 2020, 260: 119844.
- [4] 赵庆新, 孙伟, 缪昌文. 粉煤灰掺量和水胶比对高性能混凝土徐变性能的影响及其机理[J]. 土木工程学报, 2009, 42(12): 76-82.
ZHAO Qingxin, SUN Wei, MIAO Changwen. Effect and mechanism of interaction between fly ash proportion and water-binder ratio on the creep characteristics of high performance concrete[J]. China Civil Engineering Journal, 2009, 42(12): 76-82.
- [5] SHI Caijun, WANG Dehui, WU Linmei, et al. The hydration and microstructure of ultra high-strength concrete with cement-silica fume-slag binder[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 61: 44-52.
- [6] 石东升, 薛欣欣, 李科. 粒化高炉矿渣代砂活性粉末混凝土配合比及力学性能试验[J]. 混凝土, 2019(9): 135-138.
SHI Dongsheng, XUE Xinxin, LI Ke. Experiment of mix proportion and mechanical performance about reactive powder concrete using granulated blast furnace slag as fine aggregate[J]. Concrete, 2019(9): 135-138.
- [7] 姜广. 生态型偏高岭土超高性能水泥基复合材料的制备及机理分析[D]. 南京: 东南大学, 2015.
JIANG Guang. Study on preparation and mechanism analysis of ecological metakaolin UHPFRCC[D]. Nanjing: Southeast University, 2015.
- [8] 黄伟, 孙伟. 石灰石粉掺量对超高性能混凝土水化演变的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2017, 47(4): 751-759.
HUANG Wei, SUN Wei. Effects of limestone addition on hydration development of ultra-high performance concrete[J]. Journal of Southeast University(Natural Science Edition), 2017, 47(4): 751-759.

(下转第 15 页)