

外加剂对建筑垃圾再生砖早强性能的影响*

鲁敏^{1,2,3}, 熊祖鸿^{1,2,3†}, 林霞^{1,2,3}, 房科靖^{1,2,3}, 郭华芳^{1,2,3}, 陈勇^{1,2,3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;

3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘要: 选用两种减水剂和四种早强剂对建筑垃圾再生砖进行改性, 研究了其掺量对建筑垃圾再生砖早期抗压强度(8 h)的影响, 并对不同龄期的建筑垃圾再生砖进行了 XRD 表征。实验结果显示: 适量减水剂的添加可促进水化反应的进行, 并抑制钙矾石晶核的过快生长, 当聚羧酸系减水剂掺量为 0.3% 时, 相应再生砖早期抗压强度可达 10.45 MPa。早强剂 NaCl、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 可降低水化反应过程中 Ca^{2+} 的浓度, 减缓钙矾石晶核的生长速度, 其中 NaCl 添加量为 2% 时, 再生砖早期抗压强度可增加 20% 以上。而添加三乙醇胺 (TEOA) 的早龄期建筑垃圾再生砖中水化硅酸钙的 XRD 峰强度较低, 后期强度则较高, 说明水化硅酸钙的形成具有一定迟滞性。

关键词: 建筑垃圾再生砖; 减水剂; 早强剂; 钙矾石

中图分类号: TK09; TU522.1+9

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.06.008

Effects of Additives on the Early Strength Performance of Construction Waste Regeneration Brick

LU Min^{1,2,3}, XIONG Zu-hong^{1,2,3}, LIN Xia^{1,2,3}, FANG Ke-jing^{1,2,3},

GUO Hua-fang^{1,2,3}, CHEN Yong^{1,2,3}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Two kinds of superplasticizers and four kinds of hardening accelerators were selected to modify the construction waste regeneration brick. Effect of additive amount on the early compressive strength (8 h) of the construction waste regeneration brick was studied, and the characteristics of construction waste regeneration brick at different ages were characterized by XRD. Results showed that the hydration reaction was promoted by an appropriate amount of superplasticizer, and the growth of ettringite crystal nucleus was slowed down. The early compressive strength of regeneration brick reached 10.45 MPa when the addition amount of polycarboxylate superplasticizer was 0.3%. Hardening accelerators such as NaCl, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and Na_2CO_3 can reduce the Ca^{2+} concentration during hydration reaction process, and inhibit the growth of ettringite crystal nucleus. The early compressive strength of the brick increased by more than 20% when the addition amount of NaCl was 2%. While adding triethanolamine (TEOA), the XRD peak strength of calcium silicate hydrate in early age construction waste regeneration brick was low, and then increased significantly with the brick age increase, indicating that the formation of calcium silicate hydrates was with certain hysteresis.

Key words: construction waste regeneration brick; superplasticizer; hardening accelerator; ettringite

0 引言

以减水剂和早强剂为代表的外加剂在建筑用材的生产中有着极其重要的作用, 是除水、砂、碎石和水泥外不可或缺的重要组分, 吸引了学者的诸

多关注。减水剂中, 受到关注较多的是萘系和聚羧酸系; 而早强剂的种类则较多, 包括无机盐类早强剂、有机物类早强剂、复合型早强剂等^[1]。减水技术的开发与应用是高强、耐久和多功能混凝土发展的基础, 目前聚羧酸减水剂因具有高减水率、高保

* 收稿日期: 2017-10-12 修订日期: 2017-11-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21606228)

† 通信作者: 熊祖鸿, E-mail: xiongz@ms.giec.ac.cn

坍性、高增强以及高耐久等优良性能而被广泛使用^[2]。王恒昌等^[3]的研究表明,与萘系减水剂相比,掺有聚羧酸减水剂水泥砂浆各龄期强度明显提高,干缩比则明显下降。现已有诸多学者针对聚羧酸减水剂的结构参数与性能进行了深入研究^[2,4-5]。西安建筑科技大学何廷树等^[6]则将萘系减水剂应用于尾砂胶结充填材料中,以改善充填料浆的流动性能,发现萘系减水剂的加入可改善浆体悬浮性,明显增加料浆的流动性能,并且提高硬化后充填体的强度,适当掺比可使全尾砂充填材料的各项性能均达到最优值。早强剂作为一种能够显著提高混凝土早期强度的外加剂,能够缩短养护时间,提高施工效率,节约建设成本。吴亚飞等^[7]分析了不同湿密度、不同掺和量的氯化钙、硫酸钠及碳酸钠3种早强剂对轻质复合发泡沫混凝土早期强度形成的影响。林敏等^[8]研究了无水硫酸钠、三乙醇胺的掺量对水泥稳定碎石材料各龄期无侧限抗压强度的影响规律。ALAN 等^[9]

在混凝土中加入硝酸钙作为早强剂,探讨了硝酸钙对混凝土早期强度的影响。但对于具有可持续发展前景的建筑垃圾资源化利用而言,外加剂的作用同样重要。因此,本文就萘系和聚羧酸系减水剂、氯化钠、三乙醇胺、碳酸钠和硅酸钠等早强剂的掺量对建筑垃圾再生砖的早强性能进行了对比研究,并对不同龄期建筑垃圾再生砖的物相进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验原料

(1) 建筑垃圾

实验所用建筑垃圾取自广州市员村发电厂拆除建筑,垃圾以混凝土为主,破碎后颗粒级配如表1所示。该建筑垃圾再生骨料的细度模数均处于3.1~3.7之间,属于粗砂(参照《建设用砂》标准(GB/T 14684-2011))。

表1 建筑垃圾再生骨料颗粒级配

Table 1 Recycled aggregate gradation of the construction waste

筛孔尺寸 /mm	第一次			第二次			平均累计筛余 百分率/%
	筛余质量/g	筛余百分率/%	累计筛余百分率/%	筛余质量/g	筛余百分率/%	累计筛余百分率/%	
4.75	575	25.9	25.9	540	24.3	24.3	25.1
2.36	285	12.9	38.8	265	11.9	36.2	37.5
1.18	625	28.2	67.0	656	29.5	65.7	66.4
0.60	396	17.9	84.9	415	18.7	84.4	84.6
0.30	187	8.4	93.3	172	7.7	92.1	92.7
0.15	15	0.7	94.0	23	1.1	93.2	93.6
筛底	132	6.0	100.0	150	6.8	100.0	100.0
细度模数	μ_{f1} 3.35			μ_{f2} 3.30			3.33

(2) 减水剂和早强剂

减水剂取市场常见的萘系(naphthalene-based superplasticizer)和聚羧酸系减水剂(polycarboxylate-based superplasticizer);早强剂选取了氯化钠、三乙醇胺、碳酸钠和硅酸钠,均为分析纯剂。减水剂与早强剂的掺比均以胶凝材料添加量为基数进行计算。

1.2 实验方法

将一定量PC32.5的复合硅酸盐水泥和建筑垃圾再生骨料混合均匀,接着加入适量已掺外加剂的水并搅拌均匀,然后将混合料倒入再生砖标准模具并在液压式单压机下压制成型,最后直接脱模并将再生砖置于特定区域进行自然养护,即可获得建筑垃圾再生砖成品(尺寸240 mm × 115 mm × 53 mm),

其基本配比参见表2。养护8 h后用无水乙醇浸泡再生砖以终止水化反应,然后对该再生砖进行抗压强度检测,以该检测数值作为再生砖的早期抗压强度。再生砖制备工艺流程如图1所示。

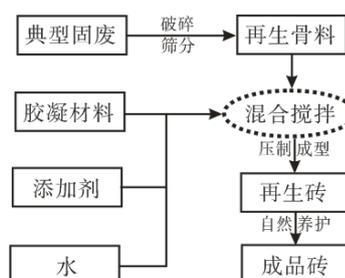


图1 建筑垃圾再生砖制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of the construction waste regeneration brick

1.3 检测方法

(1) 抗压强度

实验所得再生砖均用 TSY-300 电液式抗压试验机进行抗压强度的检测,检测前首先需对样品进行无水乙醇浸泡处理,以阻止水化反应的继续进行,然后将待测再生砖截成两段分别进行抗压强度检测,取 2 次检测结果的平均值,加压速度控制在 1~2 kN/s 左右。

表 2 建筑垃圾再生砖基本配比

Table 2 Basic proportion of the construction waste regeneration brick

最大粒径 / mm	灰骨比	水灰比	粗骨料含量 (>1.18 mm) / wt%	配合比		
				水泥	骨料	水
10	1 : 9	0.55	66.4	280 g	2520 g	154 g

2 结果与讨论

2.1 减水剂对建筑垃圾再生砖早强性能的影响

2.1.1 减水剂掺量对建筑垃圾再生砖早期抗压强度的影响

表 3 反映了萘系与聚羧酸系减水剂掺量对建筑垃圾再生砖早期抗压强度的影响。由该表可知,随着减水剂掺量的增加,建筑垃圾再生砖的早期抗压强度均呈先增加后减少的趋势。这说明适量减水剂的添加有助于建筑垃圾再生砖早期抗压强度的提高,因为减水剂分子能够吸附在水泥颗粒表面,改善水泥颗粒的分散性,释放水泥颗粒聚集形成的絮凝结构所包裹的游离水,促进水化反应的进行,从而提高建筑垃圾再生砖的早期抗压强度。其中聚羧酸系减水剂掺量为 0.3wt% 时对应再生砖早期抗压强度达到极大值 10.45 MPa,而萘系减水剂掺量增至 0.75wt% 时对应再生砖早期抗压强度也达到极大值 10.68 MPa。与萘系减水剂相比,聚羧酸系减水剂在低掺量情况下即可获得高早期强度建筑垃圾再生砖。但当减水剂掺量超过一定浓度时,再生砖早期抗压强度反而降低,因为水泥颗粒表面的活性点位是有限的,随着减水剂含量的增加,水泥颗粒表面不断吸附减水剂分子,当减水剂掺量较低时,减水剂掺量的增加有利于水泥颗粒表面吸附率的提高,当减水剂掺量过量时,液相中剩余的减水剂反而易导致水泥颗粒表面吸附率的降低^[10]。

(2) 矿物组成

矿物组成由 XRD 进行表征。首先将一定龄期的样品于无水乙醇中浸泡以终止水化反应,接着 40℃ 干燥至恒重,然后研磨并取适量通过 200 目筛样品进行 XRD 表征。采用荷兰帕纳科公司的 X 射线衍射仪(型号: X'Pert Pro MPD (PW3040/60))进行表征,以 Cu-K α 射线为辐射源射线,轴电压 40 kV,轴电流 40 mA,扫描角度范围 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° ,每步时间 17.7 s。

表 3 减水剂掺量对于再生砖早期抗压强度的影响

Table 3 Effect of superplasticizer addition amount on early compressive strength of the regeneration brick

减水剂掺量 / wt%	早期抗压强度 / MPa	
	萘系	聚羧酸系
0.00	9.75	9.75
0.15	9.80	9.96
0.30	9.84	10.45
0.50	10.44	10.09
0.75	10.68	9.82
1.00	9.86	8.69
1.50	9.64	8.21
2.00	8.95	7.62

2.1.2 减水剂对建筑垃圾再生砖物相的影响

图 1 反映了三种建筑垃圾再生砖在不同龄期的 XRD 谱图。由该图可知,建筑垃圾再生砖主要由 SiO_2 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水化硅酸钙 (C—S—H) 和钙矾石 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) 等组成,其中水化硅酸钙和钙矾石的形成直接影响建筑垃圾再生砖的抗压强度。通过三类建筑垃圾再生砖的物相对比分析可知,添加减水剂的建筑垃圾再生砖中水化硅酸钙的相对峰强度要高于未添加减水剂的情况;添加减水剂的建筑垃圾再生砖中钙矾石的相对峰强度则在早期明显低于未添加减水剂的情况。即减水剂的添加有利于促进水化反应的进行,并抑制钙矾石晶核的过快生长。水化硅酸钙是建筑垃圾再

生砖强度的主要来源，水化硅酸钙的形成有利于建筑垃圾再生砖强度的增加。而钙矾石的形成则对建筑垃圾再生砖的早强和膨胀性能有重要影响，因为在水泥水化早期，减水剂分子主要吸附在铝酸三钙和钙矾石表面，使水泥颗粒带有相同的负电荷，并相互之间产生静电斥力，破坏水泥浆体的絮状结构，释放包裹自由水^[11-12]。但也正是由于钙矾石表面减

水剂分子的吸附，抑制了钙矾石晶核的过快生长，有利于提高建筑垃圾再生砖早期强度，因为钙矾石具有非常明显的膨胀特性，其形成时要结合和吸附 31 ~ 32 个水分子，使钙矾石的固相体积增大 125% 左右^[13]，若钙矾石晶核生长过快，容易因其膨胀导致建筑垃圾再生砖早期出现裂缝，严重影响建筑垃圾再生砖早期强度的提升。

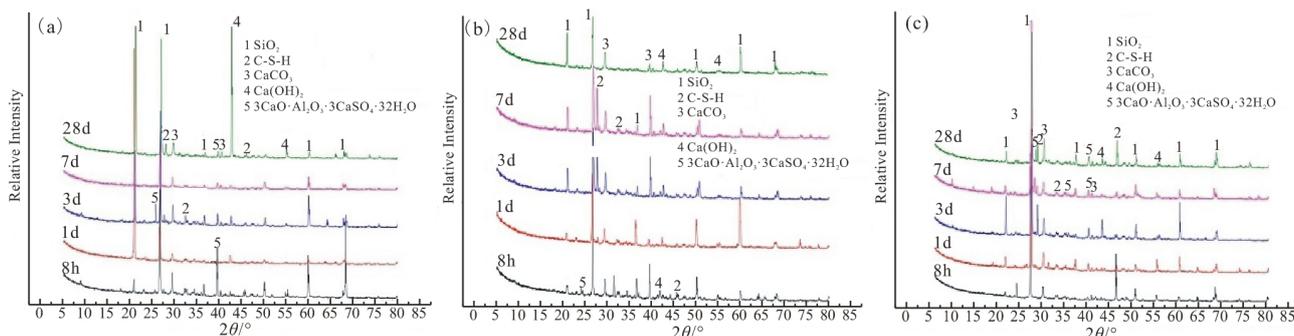


图 2 (a) 未添加减水剂、(b) 添加萘系减水剂 (0.75%) 和 (c) 添加聚羧酸系减水剂 (0.3%) 的建筑垃圾再生砖的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD pattern of the construction waste regeneration brick: (a) without superplasticizer, (b) with naphthalene-based superplasticizer (0.75%), and (c) with polycarboxylate based superplasticizer (0.3%)

2.2 早强剂对建筑垃圾再生砖早强性能的影响

2.2.1 不同早强剂对建筑垃圾再生砖早期抗压强度的影响

图 3 反映了四种早强剂在不同掺量的情况下对建筑垃圾再生砖早期抗压强度的影响。由图可知，氯化钠的添加对建筑垃圾再生砖早期抗压强度的提升作用非常明显，与未添加早强剂相比提高了 20% 左右，而硅酸钠和碳酸钠则需在一定掺量情况下所得再生砖的早期强度才有所提升，但其中唯一的有机类早强剂三乙醇胺的添加反而导致再生砖早期强度的降低。由此可知，氯化钠的早强效果最佳，因为氯化物可与水泥中铝酸三钙反应生成不溶于水的水化氯铝酸盐，促进铝酸三钙的水化，同时还能与氢氧化钙反应生成难溶于水的氯酸钙，降低液相中氢氧化钙的浓度，促使水化反应平衡右移，提高硅酸三钙的水化程度^[1]。硅酸钠与碳酸钠则是通过水解产物参与反应来促使水化反应的平衡右移动，其中硅酸钠水解产生硅酸可与水泥矿物水解产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成难溶于水的水合硅酸钙^[13]，碳酸钠水解产生的 CO_3^{2-} 则可与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成难溶于水的 CaCO_3 ^[7]，从而达到提高建筑垃圾再生砖早期强度的目的。但三乙醇胺是通过分子中 N 原子的一对未共用电子与 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 等生成易溶于水的络

合离子，提高了水泥颗粒表面的可溶性，阻碍了铝酸三钙表面形成水化初期不渗透层，促进其溶解。但可能是因为该过程比较缓慢，早期生成的固相沉淀物较少，致使添加三乙醇胺的再生砖 8 h 早期强度反而略有降低。早强剂作为水泥水化的加速剂，其掺量也不宜过高，因为水化反应的速度将影响水化产物的凝结时间，而混凝土外加剂标准要求早强剂对混凝土的凝结时间不能有太大影响，以避免水化速度过快引起快速凝结，其反而不利于强度的提升。

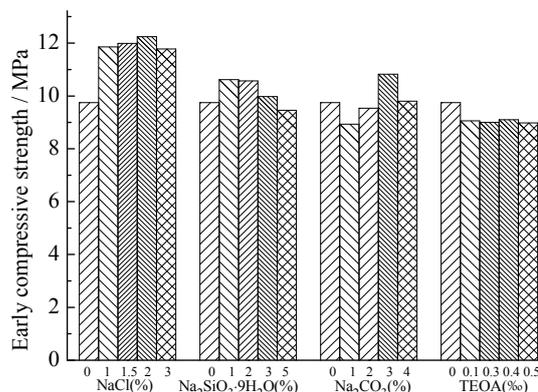


图 3 早强剂 NaCl、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 和 TEOA 对建筑垃圾再生砖早期抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of hardening accelerators (NaCl , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 and TEOA) on the early compressive strength of construction waste regeneration brick

2.2.2 不同早强剂对建筑垃圾再生砖物相的影响

早强剂在调节水泥水化反应的同时对建筑垃圾再生砖的物相也有明显的影响,根据相关实验结果,选择了 NaCl (2wt%)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1wt%)、 Na_2CO_3 (3wt%) 和 TEOA (0.05wt%) 的建筑垃圾再生砖进行 XRD 分析 (参见图 4)。由不同龄期的建筑垃圾再生砖的物相可知,适量早强剂的添加同样可抑制钙矾石晶核的过快生长。有研究认为在钙矾石的结晶过程中, Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 和 AlO_2^- 等离子可对钙矾石的形成产生重要影响,其中 Ca^{2+} 浓度是影响钙矾石形成和稳定的主要因素, Ca^{2+} 浓度过高

时,不仅增加钙矾石的生成量,同时也影响其晶体形态^[14-15]。而早强剂的添加则可降低水化过程中 Ca^{2+} 的浓度,即通过化学反应或络合作用促使 Ca^{2+} 以沉淀或络合离子的形式存在,从而达到减缓钙矾石晶核生长速度的目的,避免了钙矾石晶核过快生长引起的膨胀效应。另外图 4d 显示添加三乙醇胺的建筑垃圾再生砖中水化硅酸钙的早期峰强度较低,但后期强度则较大,说明三乙醇胺在促进水化反应的同时具有延缓水化硅酸钙形成的作用,这也是三乙醇胺的添加反而没有提高建筑垃圾再生砖早期强度的主因。

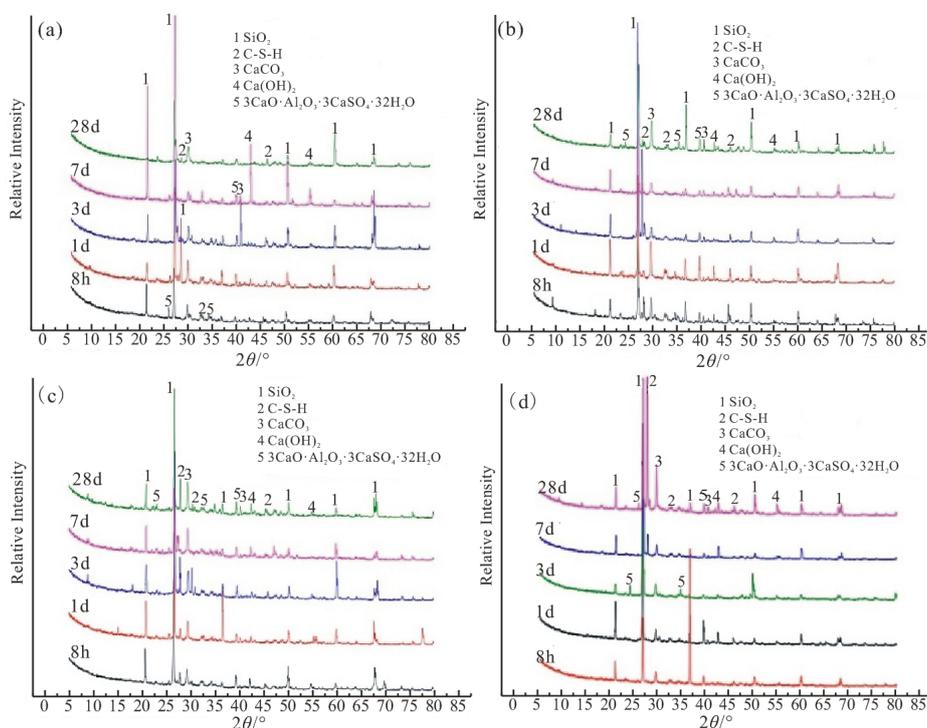


图 4 添加不同早强剂的建筑垃圾再生砖的 XRD 谱图: (a) 2wt% NaCl, (b) 1wt% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (c) 3wt% Na_2CO_3 , (d) 0.05wt% TEOA

Fig. 4 XRD pattern of construction waste regeneration brick with: (a) 2wt% NaCl, (b) 1wt% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (c) 3wt% Na_2CO_3 and (d) 0.05wt% TEOA

3 结 论

(1) 适量减水剂的添加有利于促进水泥水化反应的进行,并抑制钙矾石晶核的过快生长,从而实现建筑垃圾再生砖早期强度的提高,对比萘系减水剂,聚羧酸系减水剂具有掺量低、减水率高的特点,当聚羧酸系减水剂掺量为 0.3wt% 时,相应再生砖早期抗压强度可达 10.45 MPa。

(2) 早强剂是调节水泥水化反应过程中部分离子浓度的重要介质,氯化钠、硅酸钠和碳酸钠可在水化反应过程中通过化学反应降低 Ca^{2+} 的浓度,减缓钙矾石晶核的生长速度,同样可实现建筑垃圾再生砖早期强度的提高,其中添加 NaCl 后的强度增幅最大,可达 20%。而添加三乙醇胺的建筑垃圾再生砖中水化硅酸钙的早期峰强度较低,后期强度则较高,水化硅酸钙的形成具有一定迟滞性。

参考文献:

- [1] 姜梅芬, 吕宪俊. 混凝土早强剂的研究与应用进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2527-2533. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2014.10.022.
- [2] 何燕, 张雄, 张永娟, 等. 含不同官能团聚羧酸减水剂的吸附—分散性能[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2017, 45(2): 244-248. DOI: 10.11908/j.issn.0253-374x.2017.02.013.
- [3] 王恒昌, 房满满, 陈春泉, 等. 萘系与聚羧酸系减水剂对水泥基材料性能的影响[J]. 混凝土, 2009(3): 66-69. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2009.03.021.
- [4] HOU S S, KONG X M, CAO E X, et al. Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer in cementitious systems[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2010, 38(9): 1698-1701.
- [5] 李顺, 余其俊, 韦江雄. 聚羧酸减水剂的分子结构对水泥水化过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(4): 613-619. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2012.04.013.
- [6] 何廷树, 蔡梦茜, 史琛, 等. 萘系减水剂对不同种类尾砂充填材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(1): 280-285. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2015.01.030.
- [7] 吴亚飞, 刘德仁. 早强剂对轻质复合发泡泡沫混凝土早期性能形成影响的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(10): 3351-3356. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2016.10.046.
- [8] 林敏, 刘超, 马江涛, 等. 掺入复合早强剂的水泥稳定碎石抗压强度研究[J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(10): 36-40. DOI: 10.3963/j.issn.1671-4431.2016.10.007.
- [9] RICHARDSON A. Strength development of plain concrete compared to concrete with a non-chloride accelerating admixture[J]. Structural survey, 2007, 25(5): 418-423. DOI: 10.1108/02630800710838455.
- [10] 马保国, 杨虎, 谭洪波, 等. 聚羧酸减水剂在水泥和泥土表面的吸附行为[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(5): 1-5. DOI: 10.3963/j.issn.1671-4431.2012.05.001.
- [11] AFRIDI M U K, CHAUDHARY Z U, OHAMA Y, et al. Effects of polymer modification on the formation of high sulphoaluminate or ettringite—type (AFt) crystals in polymer-modified mortars[J]. Cement and concrete research, 1994, 24(8): 1492-1494. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90163-5.
- [12] PRINCE W, EDWARDS-LAJNEF M, AİTCIN P C. Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste[J]. Cement and concrete research, 2002, 32(1): 79-85. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00632-9.
- [13] 吴蓬, 吕宪俊, 梁志强, 等. 混凝土早强剂的作用机理及应用现状[J]. 金属矿山, 2014(12): 20-25.
- [14] 王智, 郑洪伟, 韦迎春. 钙矾石形成与稳定及对材料性能影响的综述[J]. 混凝土, 2001(6): 44-48, 56. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2001.06.015.
- [15] 石云兴, 王泽云, 吴东, 等. 钙矾石的形成条件与稳定性[J]. 混凝土, 2000(8): 52-54.

作者简介:

鲁敏(1984-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事固体废物资源化利用研究。

熊祖鸿(1975-), 男, 高级工程师, 主要从事废物资源化利用研究。