

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2020.03.004

水热合成对低等级粉煤灰活性的影响

谭天戈,柯国军*,陈 聪,邹品玉

(南华大学 土木工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:低等级粉煤灰由于活性低,需通过一些方法将其活性激活后再利用。为研究粉煤灰活性,通过水热合成的方法激发其活性,然后测试其力学性能及微观分析。将低等级粉煤灰分别以10%、20%、30%、40%的掺量等质量代替水泥制作胶砂试件,在1.3 MPa、180 ℃的条件下蒸压10 h后分别标养7 d、60 d、90 d后测试其抗折抗压强度,并做XRD分析。结果表明,高温高压条件下养护提高了试件强度,激发了粉煤灰活性;随着养护时间增长,试件强度逐渐提高,且代替水泥掺量在20%~30%时效果较好。

关键词:低等级粉煤灰;水泥胶砂;水热合成;粉煤灰活性

中图分类号:TU528 **文献标志码:**A

文章编号:1673-0062(2020)03-0025-06

Effect of Hydrothermal Synthesis on the Activity of Low Grade Fly Ash

TAN Tiange, KE Guojun*, CHENG Cong, ZOU Pinyu

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Because of the low activity of low-grade fly ash, some methods are needed to activate its activity and reuse it. In order to study the activity of fly ash, the activity was stimulated by hydrothermal synthesis, and then its mechanical properties and microscopic analysis were tested. The cement-sand specimens were made of low-grade fly ash with the contents of 10%, 20%, 30% and 40% instead of cement, and the compressive strength of the specimens was tested at the conditions of 1.3 MPa and 180 ℃ after 10 h of autostatic compression for 7 days, 60 days and 90 days respectively. The samples were then tested with XRD analysis. The results showed that curing under high temperature and high pressure increased the strength of test block and activated the activity of fly ash. With the increase of curing time, the strength of test block increases gradually, and the effect is better when the

收稿日期:2019-12-25

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2019JJ60003)

作者简介:谭天戈(1994-),男,硕士研究生,主要从事高性能混凝土及结构设计方面的研究。E-mail:125538406@qq.com。*通信作者:柯国军(1964-),男,教授,主要从事高性能混凝土及固体废渣利用方面的研究。E-mail:kegj320@sina.com

cement content is 20% ~ 30% .

key words: low grade fly ash; cement mortar; hydrothermal synthesis; fly ash activity

0 引言

我国是一个用电大国,我国所使用的电绝大部分是火电,粉煤灰是火电的附带产物。随着工业的发展,燃煤电厂的粉煤灰排量每年都会增加。大批的粉煤灰不加处理,会产生扬尘,污染大气;还会造成水污染,而其中的有毒化学物质还会对人体健康构成伤害^[1]。粉煤灰的价格远低于水泥,当用粉煤灰取代部分水泥制作混凝土时,可以降低混凝土的制作成本,同时可起到资源再利用的作用。因此,掺加粉煤灰的混凝土在实际工程中得到了越来越多的应用。由于我国电厂排放的粉煤灰中优质灰较少,大多数电厂粉煤灰的品质低,主要是低钙灰,多为三级灰或等外灰,一二级灰只占5%左右,使粉煤灰产品的强度低,这极大地限制了粉煤灰这一高性价比的资源利用^[2]。

粉煤灰在常温下或未经处理时参与反应的能力较弱,若不进行处理而直接利用,其中有用成分就不能充分发挥其作用,最终导致其利用率偏低,资源不能得到高效合理利用。因此,要想使惰性较强的粉煤灰真正发挥作用,达到大批量应用的目的,必须采用活性激发的方法,对于粉煤灰的活性激发或改性的方法很多,主要有物理、化学、复合激发及改性四个方面^[3]。本试验主要研究通过蒸压后水泥胶砂试件强度的情况与对照组对比,观察在粉煤灰代替水泥不同掺量和养护时间下形成的规律。

1 试验

1.1 原材料

水泥:强度等级为P·O 42.5级水泥,密度为4.02 g/cm³,堆积密度为1 479 kg/cm³。比表面积为323 m²/kg。化学成分如表1所示。

粉煤灰:Ⅲ级灰,45 μm筛余量31%,密度3.15 g/cm³,堆积密度2.02 g/cm³。化学成分如表1所示。

细骨料:ISO标准砂(1 350 g)。

水:自来水。

1.2 配合比

粉煤灰作为掺合料以不同质量取代水泥制备复合砂浆。胶砂比(质量比)为1:3,水胶比为0.5,分为对照组和实验组,未进行蒸压养护的为

对照组,分为基准组C1、F10、F20、F30、F40分别代表粉煤灰取代基准砂浆中水泥质量的10%、20%、30%、40%。经过蒸压养护,分为基准组C2、FS10、FS20、FS30、FS40分别代表粉煤灰取代基准砂浆中水泥质量的10%、20%、30%、40%,基准组是未加粉煤灰的纯水泥砂浆。详细如表2所示。

表1 粉煤灰和水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition of fly ash and cement

材料	化学成分				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃
水泥	10.75	21.41	2.68	50.24	1.12
粉煤灰	26.2	47.3	1.3	2.2	1.02

表2 胶砂试件配合比

Table 2 Mix ratio of rubber sand specimens

组别	水泥/g	粉煤灰/g	砂子/g	水/mL
基准组 C1	450	0	1 350	225
F10	405	45	1 350	225
F20	360	90	1 350	225
F30	315	135	1 350	225
F40	270	180	1 350	225
基准组 C2	450	0	1 350	225
FS10	405	45	1 350	225
FS20	360	90	1 350	225
FS30	315	135	1 350	225
FS40	270	180	1 350	225

1.3 试验方法

1.3.1 粉煤灰粒径分布测试

取原状粉煤灰约5 g左右,用崛场LA-960S激光粒度仪测试其粒径分布。

1.3.2 抗折抗压强度试验

制备尺寸40 mm×40 mm×160 mm的水泥胶砂试块,共计10组,每组3块。试块成型后放于室内养护1 d后拆模,室温为20℃左右。将拆模后实验组的试块在蒸压釜内蒸压10 h(1.3 MPa, 180℃)后放入标准养护室分别养护7 d、60 d、

90 d。然后参照 GB/T17671—1999《水泥胶砂强度检测方法(ISO 法)》测试其抗折强度和抗压强度。将实验组和对照组的数据进行对比,得出粉煤灰在不同掺量和养护龄期下的活性程度。

1.3.3 XRD 分析

选取对照组 F20,7 d、60 d、90 d 三个龄期的试样,经过抗折抗压实验后,用 PE 薄膜包裹留样待测,终止其水化。测试前将试样放在 100 °C 烘干箱内烘干 24 h 后敲碎,取试块中间部分将其在研磨机中研磨约 1 min 成粉末状,送检测中心测试。测试设备为理学 D/max2500,扫描角度为广角 5°~90°,扫描时间 8 min。

2 试验结果与分析

2.1 粉煤灰粒径分析

为进一步量化表征粉煤灰颗粒群的特征,采用多个细度参数如平均粒径及中位粒径来表征,从而分析粒径与粉煤灰活性的关系。

测试结果如图 1、图 2 所示。图 1 为粉煤灰粒径分布的频度图,粒径大小分布在 1.510 μm~262.376 μm,粗细不均匀。图 2 为粒径累计百分比,D10 为 6.65 μm,D50 中径为 23.746 μm,D90 为 94.821 μm。平均径为 40.785 μm,几何平均径为 24.727 μm,频径为 12.323 μm。

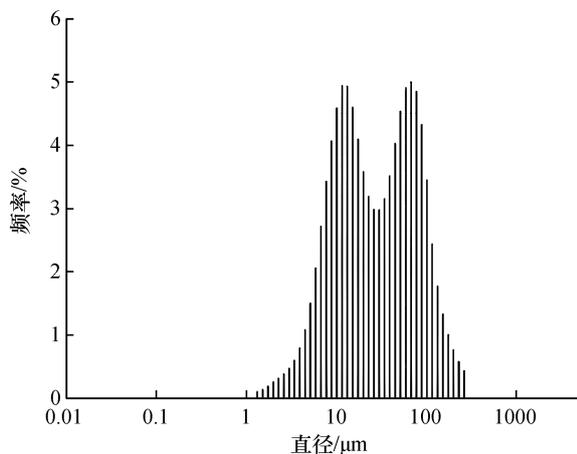


图 1 粒径分布频度图

Fig.1 Frequency diagram of particle size distribution

相关研究通过灰色关联分析表明^[4]粒径小于 19.953 μm 的粉煤灰颗粒体积分数与粉煤灰活性均为正关联,在 5.012~19.953 μm 范围内的颗粒对其活性的贡献最大,大于 19.953 μm 的粉煤灰颗粒体积分数与粉煤灰活性为负关联,削弱了其活性,大于 45 μm 的颗粒对其活性的负面影

响最大。本实验粉煤灰透过累计分数 50% 在 23.746 μm,粒径大于 19.953 μm 的颗粒占比大于 50%,大于 45 μm 的颗粒占比 30% 左右,可看出此灰属于低等级灰,整体细度较粗,比表面积较小。因此本文试验用水热合成的方法最大程度激发其活性。

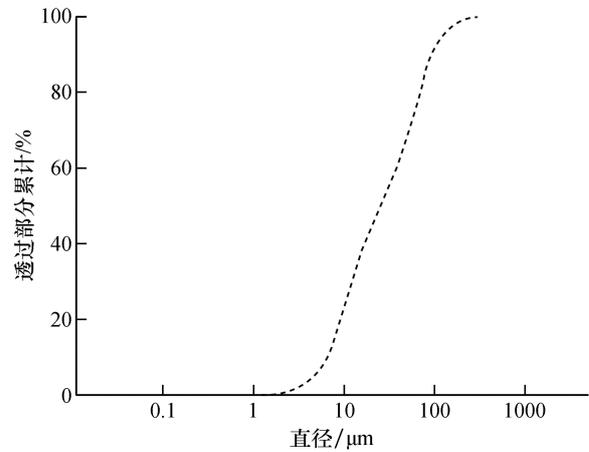


图 2 粒径累计百分比图

Fig.2 Cumulative percentage graph of particle size

2.2 抗折抗压试验结果

砂浆试件的抗折强度 f_s 和抗压强度 f_c 如表 3 所示,由表 3 可看出在粉煤灰掺量相同的情况下实验组试件的抗拉和抗压强度都高于对照组,并且与龄期和掺量存在一定关系。

表 3 胶砂试件的强度

Table 3 Strength of colloidal sand specimen MPa

编号	龄期					
	7 d		60 d		90 d	
	抗拉 f_s	抗压 f_c	抗拉 f_s	抗压 f_c	抗拉 f_s	抗压 f_c
C1	3.79	25.22	8.02	42.46	8.93	48.74
F10	4.27	25.01	6.95	39.71	8.54	47.55
F20	4.66	21.88	7.47	43.78	8.33	46.72
F30	3.68	18.32	7.41	38.86	8.29	42.77
F40	2.76	14.33	6.13	32.53	8.12	39.99
C2	9.22	41.12	8.28	48.66	8.77	49.26
FS10	9.4	47.97	9.59	56.8	8.69	57.73
FS20	9.52	55.04	9.82	59.29	9.09	59.72
FS30	9.59	55.73	8.61	57.97	8.86	56.41
FS40	9.54	56.46	8.26	56.88	7.7	55.35

2.3 水热合成对粉煤灰活性的影响分析

水热合成即是在蒸压条件下进行一段时间处

理。本实验中,在实验组拆模后胶砂试件进行了蒸压处理 10 h,再进行标准养护。而对照组在拆模后即进行标准养护,不进行蒸压处理。两组都分别养护了 7 d、60 d、90 d 三个龄期。将三个龄期所测得抗折强度和抗压强度的数据分别作出折线图进行对比(*D* 为对照组,*S* 为实验组),可较为直观地观察其规律,并判断不同条件对粉煤灰活性的影响。

图 3 和图 4 为标准养护 7 d 后的测试结果,可看出实验组的抗折强度在 9 MPa ~ 9.5 MPa,抗压强度在 40 MPa ~ 55 MPa,实验组的抗折强度和抗压强度都远大于其对照组强度,说明经过高温高压处理下,大大激发了粉煤灰活性,提高了其水化速度。且可看出在早期对照组实验结果中,由于粉煤灰活性未被激发,水泥的水化速度快于粉煤灰的水化速度,因此粉煤灰掺量越高早期强度越低。

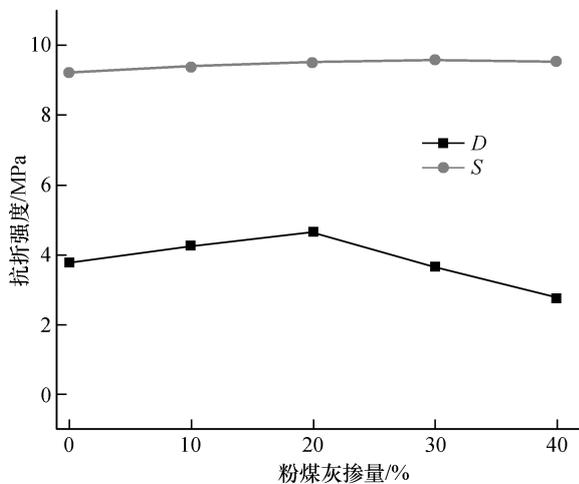


图 3 7 d 抗折强度

Fig. 3 7-day flexural strength

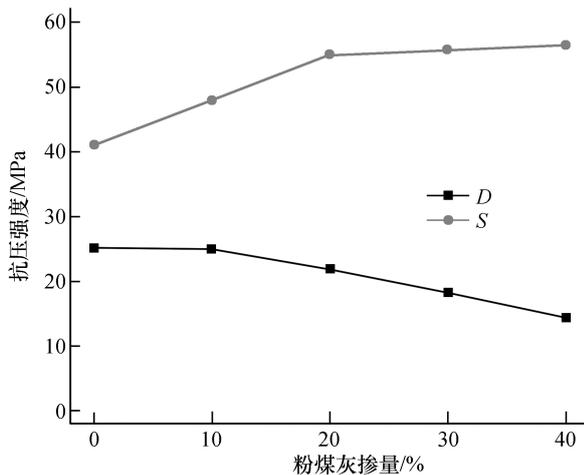


图 4 7 d 抗压强度

Fig. 4 7-day compressive strength

图 5 和图 6 为标准养护 60 d 后的测试结果,相比于标养 7 d,其整体强度都有提高。可观察到在对照组中,纯水泥胶砂试件的强度高于掺加了粉煤灰的试件,说明在未进行蒸压下,粉煤灰还未发生具体反应。相对于实验组可看出,掺加了粉煤灰试件的强度高于纯水泥试件,这可能与粉煤灰自身化学性质相关。

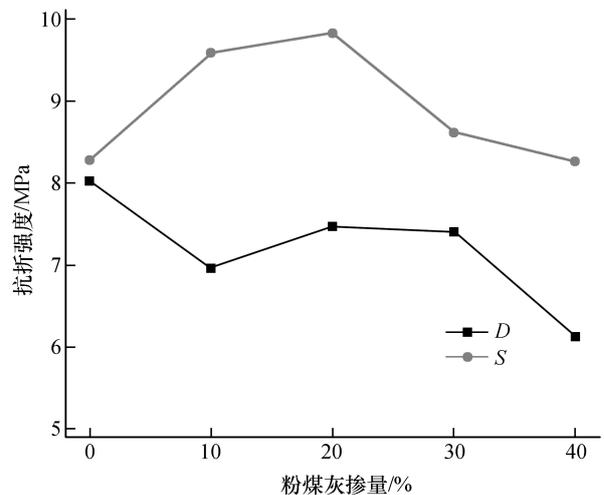


图 5 60 d 抗折强度

Fig. 5 60-day flexural strength

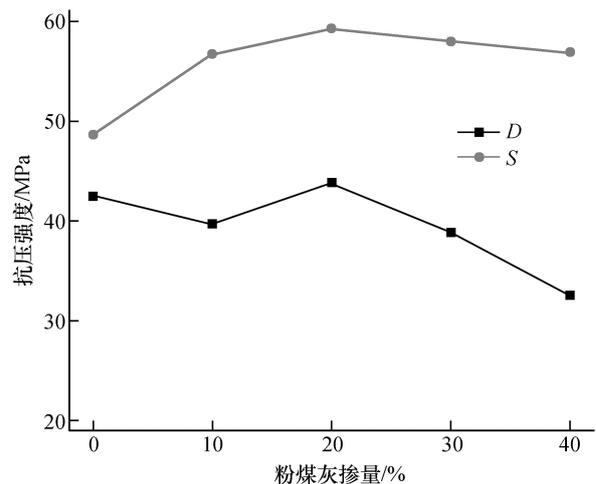


图 6 60 d 抗压强度

Fig. 6 60-day compressive strength

由于粉煤灰是在高温流态化条件下快速形成,冷却后大量粉煤灰粒子仍保持高温液态玻璃相结构,较为致密,阻碍了活性 SiO_2 、 Al_2O_3 的溶出^[5],不容易断裂形成单体。而在高温下,四面体聚合物解聚后形成单聚体和双聚体,加快了矿物结构的转移和水化产物的形成^[6]。

图 7 和图 8 为标准养护 90 d 后的测试结果, 对照组抗折强度在 8 MPa ~ 8.7 MPa, 抗压强度在 40 MPa ~ 49 MPa, 整体强度都大于 7 d 和 60 d 的, 但随着粉煤灰掺量增加, 强度下降。实验组的强度整体相比于 60 d 龄期的变动范围不大, 但经过蒸压后, 随着粉煤灰掺量的变化有不同大小的浮动, 整体来说在掺量在 20% ~ 30% 左右效果较好。

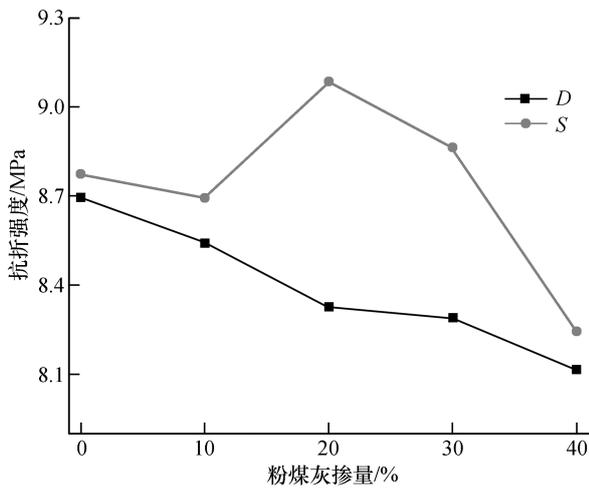


图 7 90 d 抗折强度
Fig. 7 90-day flexural strength

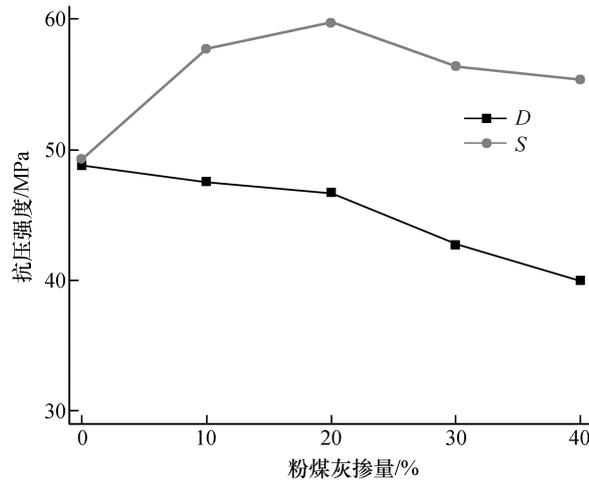


图 8 90 d 抗压强度
Fig. 8 90-day compressive strength

2.4 粉煤灰活性与龄期的关系

图 9 和图 10 选了三个龄期(7 d, 60 d, 90 d) 对照组和实验组的抗压强度进行对比分析, 可发现对照组和实验组都随着龄期的增长抗压强度也 逐渐提高, 但增幅大小不一样。经计算, 对照组中 60 d 龄期较 7 d 龄期强度平均增长了 95%, 90 d

龄期较 60 d 龄期强度平均增长了 15%, 实验组中 60 d 龄期较 7 d 龄期强度平均增长了 9.5%, 90 d 龄期较 60 d 龄期强度平均增长了 2%。可看出在未蒸压情况下, 随着龄期的增长水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度不断增大, 粉煤灰活性逐渐被激发, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰效应^[7], 并且在后期由于没有外界条件的干扰, 反应逐渐达到饱和, 从而增幅速度减慢。而实验组经过蒸压后在初期就几乎达到了对照组在后期的强度, 其原理是经过蒸压后破坏了粒子表面致密玻璃质外壳, 将网络聚集体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 解聚成单聚体和双聚体, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰效应, 生成 C—S—H、C—A—H 等水硬性胶凝物质, 填补已形成的水泥石空隙, 增强了其强度^[8]。而在后期反应逐渐达到峰值, 不再生成新的物质, 其强度增幅相当微弱。

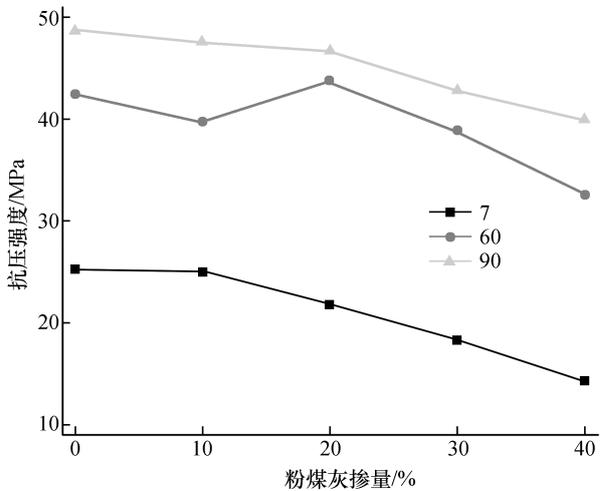


图 9 三龄期对照组抗压强度
Fig. 9 Compressive strength of three ages control group

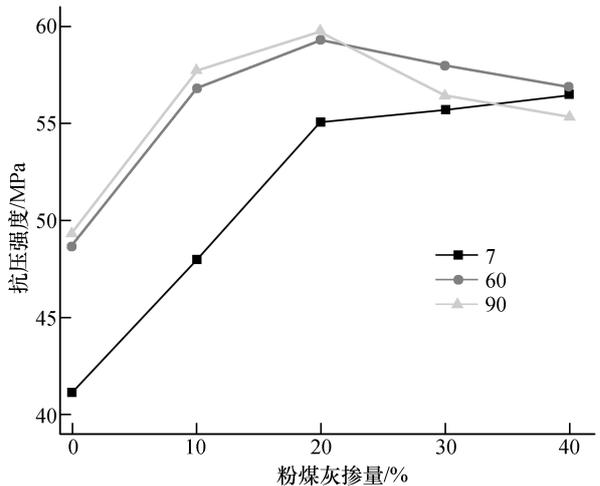


图 10 三龄期实验组抗压强度
Fig. 10 Compressive strength of three ages test group

2.5 XRD 分析

在此前的抗折抗压试验结果中可看出,在粉煤灰以掺量 20% 等质量取代水泥时效果较为理想。所以选取对照组 F20 中 7 d、60 d、90 d 三个龄期的胶砂试件,分为样品 1、2、3 做 X 射线衍射分析,观察不同龄期对粉煤灰活性的影响。经过整理结果如图 11 所示。

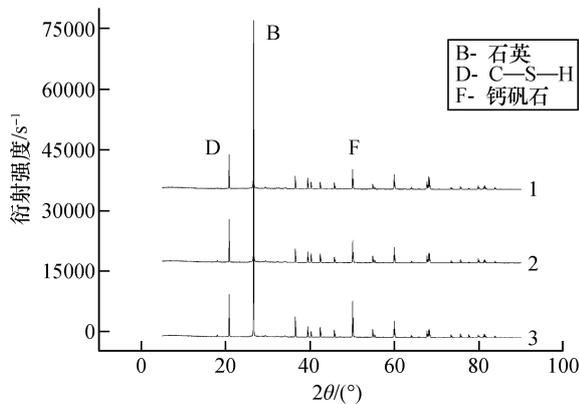


图 11 取代率为 20% 时龄期为 7 d、60 d、90 d 的 F20 胶砂试件的 X 射线衍射谱图

Fig. 11 X-ray diffraction spectrum of F20 rubber sand specimens with a substitution rate of 20% at 7 d, 60 d, and 90 d

图 11 中所标注样品 1、2、3 分别对应龄期 7 d、60 d、90 d 的试件测试结果,可看出主要出现三个峰值,利用 Jade5.0 软件物相组成匹配,在 2θ 为 $20^\circ \sim 40^\circ$ 间衍射峰较强,匹配物相组成为 SiO_2 , 20° 时出现了水化硅酸钙, 50° 时出现少量钙矾石。说明粉煤灰主要成分为石英 SiO_2 , 在早期还未完全发生反应,但出现了少量的 C—S—H 和 C—A—H。在后期 60 d 和 90 d 中, SiO_2 特征衍射峰高度逐渐减小, C—S—H 和钙矾石特征衍射峰逐渐增大^[9]。说明 SiO_2 不断被消耗并且水泥的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与粉煤灰中活性 SiO_2 和 Al_2O_3 发生火山灰反应, C—S—H 凝胶和钙矾石不断生成与结晶,所以随着龄期的增加胶砂试件的强度也逐渐增大。

3 结 论

1) 水泥胶砂试件在脱模后进行高温高压处

理,对其初期强度(7 d)有显著的影响,抗折强度提高了 110% 左右,抗压强度提高了 120% 左右,说明水热合成法激发了粉煤灰的活性。

2) 水泥的水化速度大于粉煤灰的水化速度,因此早期掺粉煤灰的试件强度小于纯水泥胶砂试件强度,且粉煤灰掺量越高其早期强度越低。

3) 在对照组和实验组中,随着时间的增长,粉煤灰试件强度逐渐提高,说明掺粉煤灰的试件强度发展缓慢,在后期较有优势,且掺量 20% ~ 30% 时效果较好。

4) 微观测试中, X 射线衍射谱图可看出物质的消耗和生成。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 促进了粉煤灰发生火山灰反应,生成 C—S—H 和 C—A—H, 填充了空隙,使结构不断致密,因此试件强度在后期不断增长。

参考文献:

- [1] 赵陆岳. 养护龄期对粉煤灰混凝土高温性能的影响分析[J]. 粉煤灰综合利用, 2019(1): 50-56.
- [2] 李桂芹. 粉煤灰活性的激发方式及使用现状[J]. 广东化工, 2014, 41(18): 108-109.
- [3] WANG J, WU X L, WANG J X. Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin cementitious materials[J]. Microporous and mesoporous materials, 2012, 155(1): 186-191.
- [4] 周立霞, 王起才. 粉煤灰粒度分布及其活性的灰色关联分析[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(3): 166-171; 176.
- [5] 李辉, 张志明, 陈裕佳, 等. 不同细度超细粉煤灰对砂浆及混凝土性能影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2821-2825.
- [6] 赵海东, 柯国军, 宋百姓. 废玻璃粉对水泥浆体水化产物及胶砂孔结构的影响[J]. 混凝土, 2018, 348(10): 111-114; 127.
- [7] 柯国军, 邹品玉, 甘元初. 废玻璃粉活性特征和活性机理研究[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(5): 93-98.
- [8] BUI P T, OGAWA Y, NAKARAI K, et al. Effect of internal alkali activation on pozzolanic reaction of low-calcium fly ash cement paste[J]. Materials and structures, 2016, 49(8): 3039-3053.
- [9] 尹相勇, 梁丽萍, 郝建英. 复合激发剂对自燃煤矸石-粉煤灰活性的影响[J]. 太原科技大学学报, 2015, 36(1): 44-48.