

(16)

工 粉煤灰

无熟料水泥

活性

111-117

粉煤灰活性的激发

钱觉时

范英儒

明德华

袁江

(材料科学与工程系)

(科研处)

TQ172.78P

摘 要 总结了粉煤灰活性激发研究的国内外状况。在粉煤灰活性激发试验研究的基础上,对粉煤灰活性激发机理,特别是无熟料粉煤灰水泥中粉煤灰活性激发的机理进行了分析。

关键词 粉煤灰, 活性, 水泥

中图法分类号 T528.09

粉煤灰是一种占用土地,严重危害环境的工业“废渣”,我国每年直接用于处理这种工业“废渣”就耗资达数十亿元。随着对粉煤灰日益深入的研究,人们正逐步认识到粉煤灰不再是一种工业“废渣”,而将其作为一种资源来看待。相比于其它工业废渣,粉煤灰的利用率与利用水平都不高,主要用作为填充料,特别在我国,利用率相当低,估计在30%左右(占年排放量,累积的粉煤灰将近10亿吨);利用水平也极低,例如用于回填和筑路等,占目前利用量的40%,利用率占35%的建材,也主要是生产烧结粉煤灰砖制品等,利用率占11%的建工,粉煤灰主要代替砂中的细集料或部分替代水泥,可见未能充分利用这种资源。

粉煤灰作为一种资源,其价值主要体现在火山灰活性,粉煤灰的利用主要也是对其活性的利用,特别是作为建筑材料的原材料。当然从粉煤灰中还可以提取很多非常有价值的物质,这也是粉煤灰资源价值的体现,但是这些提取在目前条件下经济效益不是十分显著,另外处理粉煤灰的能力很小,目前我国只占总利用量的千分之几。

粉煤灰的利用率和利用水平很低虽然与研究程度有关,但是,必须充分认识到粉煤灰与其它工业“废渣”如矿渣相比,按照目前的使用方式,其性能显然是很差的,例如作为活性混合材生产胶凝材料或免烧建材制品普遍存在早期强度发展慢和强度低等不足,严重限制了这种资源的利用。要使粉煤灰这种资源能得到充分的利用,对粉煤灰活性发挥的条件,以及探索使其活性得到充分发挥的简便经济的方法是非常有意义的,此外这些方面的探索对其它工业“废渣”的利用也具有指导意义。

1 粉煤灰活性及其激发研究动向

粉煤灰是燃煤电厂排出的一种工业“废渣”。磨细后的煤粉在锅炉中高温燃烧时,煤粉

* 收稿日期:

钱觉时,男,1962年生,教授,重庆建筑大学材料科学与工程系(630045)

重庆市科技项目

中所含的粘土质矿物熔融,在表面张力的作用下形成很小的液滴,在排出炉外时急速冷却成为粒径在 $1\sim 50\mu\text{m}$ 的超细球形颗粒,再经收尘器收集所得的细灰称为粉煤灰。粉煤灰的活性通常是指其水化硬化的能力,也称为火山灰活性。

粉煤灰的活性与煤粉的化学成份和粉煤灰在锅炉中的形成条件有很大关系。煤粉的 Si、Al 和 Ca 含量越高,粉煤灰中的铝硅玻璃体含量越高,粉煤灰活性越高,特别是 Ca 的含量高,粉煤灰的活性不仅高,而且粉煤灰具有自硬性,加水就能水化硬化而形成强度。粉煤灰粒径越小,烧失量越低,玻璃体含量越高,粉煤灰的活性就越大;一般来说,煤粉在锅炉中的燃烧温度越高,燃烧时间越长,冷却速度越快,煤粉的粒度越细,所形成的粉煤灰烧失量越小,粒度越细,结晶相含量越低,玻璃体含量越大,并且因表面更为致密、光滑而标准稠度需水量越小,即粉煤灰的活性越高。

粉煤灰的活性测定目前有二种方法:一是石灰吸收法,即利用火山灰质物质从石灰溶液中吸收石灰速率来衡量活性的大小,这种方法有较大的误差。我们知道此种方法主要是根据粉煤灰中活性氧化硅、活性氧化铝与石灰反应能力的大小,这在粉煤灰中氧化钙含量较低的情况下,基本能反映粉煤灰的活性,但如果粉煤灰中的氧化钙含量比较高时,相应活性氧化硅、氧化铝的含量降低,吸收石灰速率也相应降低,但是这种粉煤灰的活性往往更高。二是采用强度试验的方法,以抗压强度比来衡量粉煤灰活性的大小。相对来说,此种方法评价粉煤灰的活性更为准确,现今国家标准中就是采用此种方法来评价粉煤灰的活性。

粉煤灰的活性激发并不是一新的概念,人们很早就认识到粉煤灰的活性,并认为这种潜在的活性在碱性介质或酸性介质,特别是碱性介质中可以得到激发。具体来说,粉煤灰活性激发方式可归纳为以下四种:

1. 在蒸气养护的条件下,以石灰和石膏为激发剂,使粉煤灰中的活性氧化硅和氧化铝与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成水化硅酸钙和水化铝酸钙以及钙矾石而形成强度。

2. 在压蒸养护的条件下,仍以石灰和石膏为激发剂,但水化产物除上述以外,还有结晶程度比较高的托贝莫来石等。

3. 在常温养护条件下,以水泥熟料和石膏为激发剂,主要水化产物同第一种情况,但粉煤灰的水化为二次水化,即粉煤灰的活性氧化物在熟料水化后与其生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 再进行反应。

4. 在常温养护条件下,通过掺加少量的外加剂与石灰和石膏一起共同作用,使粉煤灰水化硬化而形成强度,主要水化产物基本同第一种情况。

虽然粉煤灰活性激发研究已取得较大进展,但还存在一些不足,具体表现:

(1) 激发速度慢 粉煤灰作为混合材生产粉煤灰硅酸盐水泥,但掺量一般不能超过 30%,不然这种水泥早期强度发展相当慢,虽然后期强度,例如 90 天以后强度可能超过其它硅酸盐水泥一个标号,但绝大多数情况下这对工程是没有多大价值的。粉煤灰硅酸盐水泥以及粉煤灰建材制品的后期强度增长都比较明显,说明粉煤灰的活性并不是比其它工业“废渣”低,只是粉煤灰的活性未被快速激发。

(2) 激发成本高或工艺难度大 国外有采用浓磷酸配制无熟料粉煤灰水泥的报导,采用粉煤灰:浓磷酸比为 $1:0.2\sim 0.6$ 制成的无熟料粉煤灰水泥可达到 425 号硅酸盐水泥的强度指标,但这种水泥的成本非常高,将高达 500 元/吨以上,难以进行实际生产,并且采用的

双组份，使用极为不便。国内外有用粉煤灰生产无水泥粉煤灰高强砼以及制品的报导，但工艺上采用蒸压或蒸养方式，虽然物理力学性能较高，但工艺复杂，只能在砼预制构件厂生产，并且投资规模大周期长。

(3) 激发程度低 粉煤灰能否象水泥熟料一样，掺加石膏、石灰等就能制成水硬性胶凝材料？国内外不少研究者进行了大量的工作，对今后深入研究有很大参考价值，但从目前的研究结果来看这方面的研究很不满意，如国内现已实际生产的双灰粉，采用 I 级灰 7 天强度只能达到 1MPa，28 天强度难以达到 175 号砌筑水泥的要求。另外还有研究者采用 Na(OH) 等作为外加剂，或采用研制的外加剂，研究结果似乎也难以表明粉煤灰可作为一种有前途的水硬性胶凝材料。利用粉煤灰生产免烧免蒸砖，通过加入水泥以及所谓的外加剂或活化剂，采用加压成型方式(压力一般在 0.8MPa 以上)，制品 28 天强度勉强能达到 10MPa，但早期强度特别低。

很显然，粉煤灰能否成为真正的资源，其关键在于寻找快速、有效和经济的激发剂或者激发方式，否则粉煤灰的利用将永远停留在只以处理这种工业“废渣”为目的的所谓利用，而粉煤灰的资源化则无从实现。

2 粉煤灰活性激发试验研究

2.1 试验用材料

1) 粉煤灰

试验用粉煤灰是重庆九龙坡电厂的干排灰。我们测定其化学成分与物理性能指标见表 1。

表 1 重庆九龙坡电厂粉煤灰化学成分、物理性能

化 学 成 分 (%)					物 理 性 能 (按 GB1596-91 测定)		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	烧 失 量	细 度	需 水 量 比	抗 压 强 度 比
53.3	23.2	10.6	1.9	8.4	29.4	94	71

按 GB1596-91，我们试验用的粉煤灰属于 III 级粉煤灰。相对来说，此粉煤灰性能较差，表现在细度、烧失量这两个主要物理性能指标。

2) 矿渣

试验用重庆钢铁公司高炉矿渣，其化学成分见表 2。

表 2 重庆钢铁公司矿渣化学成分 (%)

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
42.3	10.5	31.5	4.2	1.9	1.8	2.7

3) 磨细生石灰采用重庆歌乐山石灰，石膏为重庆璧山二水石膏。

4) 配制外加剂的主要材料采用化学试剂。

2.2 粉煤灰活性激发试验研究

根据国内外粉煤灰活性激发研究的状况，在粉煤灰活性激发研究中，除采用石灰石膏外，还考虑采用其它激发剂，因为使用量比较小，我们称其为外加剂。经过数百次的对比试

验研究,我们确定了有效的外加剂FJ系列。

试验结果表明,FJ的掺量在2.5%左右,FJ1的掺量在1.0%左右,粉煤灰活性的激发效果和经济指标比较理想;随石灰掺量增加,激发效果有很大程度的提高,但石灰的适宜掺量与粉煤灰的活性大小有关;粉磨有利于粉煤灰活性激发,粉磨方式对粉煤灰活性激发有一定的影响。

表3 无熟料粉煤灰水泥胶砂强度试验结果之一

组号	外加剂种类掺量 (%)	抗压强度 (MPa)				抗折强度 (MPa)			
		1天	3天	7天	28天	1天	3天	7天	28天
1	空白	1.8	10.1	19.6	32.3	0.33	2.57	5.05	9.26
2	FJ 1.25	4.5	13.4	20.9	31.6	1.59	3.78	4.80	9.51
3	FJ 2.50	7.0	16.8	22.5	32.2	2.49	3.72	5.47	9.74
4	FJ1 1.00	1.4	14.4	23.9	34.5	0.66	3.55	5.68	9.98

注: 配合比为:粉煤灰45%,磨细石灰、石膏、矿渣等为55%
矿渣粉磨2小时,标准养护(1天未放入水中)

表4 无熟料粉煤灰水泥胶砂强度试验结果之二

组号	外加剂种类掺量 (%)	抗压强度 (MPa)			抗折强度 (MPa)		
		3天	7天	28天	3天	7天	28天
5	空白	8.3	13.3	22.5	2.12	4.10	6.77
6	FJ 1.25	9.4	15.5	24.8	2.42	4.12	7.45
7	FJ 2.50	11.2	18.0	24.9	3.15	5.19	7.67

注: 配合比为:粉煤灰55%,磨细石灰、石膏、矿渣等为45%
矿渣粉磨2小时,标准养护(3天未放入水中)

表5 无熟料粉煤灰水泥胶砂强度试验结果之三

组号	外加剂种类掺量 (%)	抗压强度 (MPa)			抗折强度 (MPa)		
		3天	7天	28天	3天	7天	28天
8	空白	4.1	3.6	10.8	1.38	1.27	3.81
9	FJ 1.25	5.4	6.8	13.0	1.78	1.88	4.15
10	FJ 2.50	10.0	14.0	18.0	2.92	3.38	5.13
11	FJ1 1.00	9.9	11.2	18.8	2.75	2.56	5.15

注: 配合比为:粉煤灰45%,磨细石灰、石膏、矿渣等为55%
矿渣粉磨30分钟,重庆洛璜电厂原状粉煤灰,水中自然养护(3天未放入水中)(10℃左右)

为了能更清楚地显示粉煤灰活性的激发效果,在粉煤灰活性激发试验研究中,我们采用无熟料粉煤灰水泥的形式,即通过掺加FJ系列外加剂与石灰石膏一起对粉煤灰活性进行激发,使其成为具有水硬性的胶凝材料。由于我们采用的粉煤灰质量比较差,为了使研

究结果具有适用性，在粉煤灰活性激发研究中，我们考虑采用其它工业“废渣”进行复合，本文介绍采用矿渣的试验研究结果。矿渣的活性比粉煤灰的大，因此矿渣的掺量越高，无熟料粉煤灰水泥的强度也越高。

表3至表6是外加剂 FJ 系列对粉煤灰活性激发效果的试验结果。表7是粉磨对粉煤灰活性激发效果的试验结果，其中第16组粉煤灰为原状灰，其它组分单独粉磨，第17、18组所有成分混磨。

表 6 无熟料粉煤灰水泥胶砂强度试验结果之四

组号	外加剂种类掺量 (%)	抗压强度 (MPa)			抗折强度 (MPa)		
		3天	7天	28天	3天	7天	28天
12	空白	2.5	4.3	8.1	0.94	1.74	2.80
13	FJ 1.25	5.4	6.4	10.6	1.96	2.18	3.54
14	FJ 2.50	8.3	12.0	18.9	2.69	3.67	5.07
15	FJ1 1.00	7.3	12.2	17.8	2.25	3.37	5.12

注：配合比为：粉煤灰45%，磨细石灰、石膏、矿渣等为55%

矿渣粉磨30分钟，重庆九龙坡电厂原状粉煤灰，水中自然养护(3天未放入水中)(10℃左右)

表 7 无熟料粉煤灰水泥胶砂强度试验结果之五

组号	粉磨方式与时间	抗压强度 (MPa)					抗折强度 (MPa)		
		1天	3天	7天	14天	28天	3天	7天	28天
16	原状粉煤灰	3.8	6.3	8.5	14.5	17.6	2.8	3.7	3.3
17	混磨30分钟	/	6.9	10.9	/	16.7	2.5	3.2	3.8
18	混磨45分钟	/	7.8	10.8	/	20.5	3.0	3.6	4.4

注：配合比为：粉煤灰64%，石灰、石膏、矿渣等为36%，FJ外加剂2.6%，标养

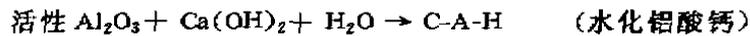
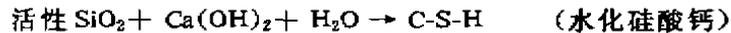
3 粉煤灰活性激发机理

我们知道粉煤灰中的铝硅玻璃体具有活性，但人们习惯上认为这种活性是潜在的，因为它不能自发水化、硬化而形成强度，必须通过激发。粉煤灰不能自发水化硬化形成强度，与大部分粉煤灰中 CaO 含量很低有关，但是有些原煤成分特殊或在煤粉燃烧过程中增钙，粉煤灰中的 CaO 将高达30%以上时，在加水之后就能自行硬化。实际上在 CaO 含量很低的情况下，粉煤灰也是具有自行水化硬化能力，只是不很明显，例如将刚排放的粉煤灰加水、压实堆放一年左右，抗压强度能达到1MPa左右。

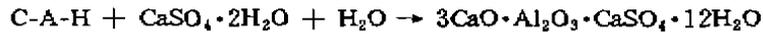
粉煤灰仍属于 CaO-Al₂O₃-SiO₂系统，相比于矿渣，CaO 含量很低，即使通过有效的活性激发，增钙仍是提高其水化硬化能力的关键。

粉煤灰作为活性混合材的情况下，如在粉煤灰水泥硅酸盐水泥水化过程中，由于熟料水化将释放出 Ca(OH)₂相，且在整个水化体系中分散程度非常高，同时水化体系的碱度较

高,粉煤灰中的铝硅玻璃体比较容易与其反应生成水化硅酸钙和水化铝酸钙,这些水化产物成为强度的主要来源。水化反应大致为:



水化铝酸钙又与石膏水化生成水化硫铝酸钙,大致反应为:



只采用石灰石膏作为激发剂时,在蒸压或蒸养情况下,由于高温高压,粉煤灰中的活性氧化物溶解度大大增加,石灰水化产物 Ca(OH)_2 的溶解度也大大增加,同时粉煤灰中的活性氧化物与 Ca(OH)_2 水化反应速度也大大增加,特别是在蒸压情况下,这种情况更为明显。因此粉煤灰能较快水化硬化而形成强度。

很显然,粉煤灰活性激发最终都是使粉煤灰中的活性氧化物与 Ca(OH)_2 化合。可以这样认为,粉煤灰活性激发必要条件是有 Ca(OH)_2 存在,而充分条件是 Ca(OH)_2 与粉煤灰中的活性氧化物的化合。

本文介绍的无熟料粉煤灰水泥,其粉煤灰活性的激发同样也应满足上述条件。由于粉煤灰中的 CaO 很少,无熟料粉煤灰水泥通常是采取添加磨细生石灰的方式来保证足够的 Ca(OH)_2 量。磨细生石灰具有强烈的水化能力,应该说通过加入 CaO ,保证无熟料粉煤灰水泥水化时有足够的氢氧化钙,则粉煤灰就能水化硬化而形成强度。但实际上并非如此,粉煤灰在常温下与 Ca(OH)_2 反应缓慢,7天内几乎不起反应,28天占10%,180天不足20%,360天仍然继续反应。这是因为 CaO 水化生成 Ca(OH)_2 在水中的溶解度很小,大部分的 Ca(OH)_2 很快析出,其晶体尺寸非常小,大量细小的 Ca(OH)_2 覆盖在粉煤灰的表面,形成了一层膜,使各种水化减慢,随着 Ca(OH)_2 晶体长大,部分粉煤灰的表面才暴露出来,粉煤灰也才开始水化。这样一方面 CaO 掺量越多,粉煤灰开始水化需要的时间更长,将不利于粉煤灰活性的激发;但另一方面如 CaO 掺量少,后期因为缺少足够的碱度和 Ca(OH)_2 量,粉煤灰不能很好地水化,也不能生成足够的水化硅酸钙、水化铝酸钙等构成无熟料粉煤灰水泥强度主要来源的产物,粉煤灰的活性同样也不能得到充分的激发。

FJ 系列外加剂的选择正是针对无熟料粉煤灰水泥中粉煤灰的上述水化特点。FJ 溶解以后,与 CaO 生成一种比 Ca(OH)_2 更难溶的盐,使磨细生石灰的水化减慢,即是石灰水化的缓凝剂;而另一方面 FJ 溶解以后在溶液中形成比 Ca(OH)_2 更高的碱性环境,这将加速粉煤灰的水化,粉煤灰水化又需要更多的 Ca(OH)_2 ,这又将使得石灰进一步水化,使整个体系处于一个最佳的动态平衡。

实际上在采用粉煤灰作为混合材生产粉煤灰硅酸盐水泥时,人们也发现当粉煤灰掺量增加时,水泥水化碱度降低,导致强度降低,特别是早期强度的降低,为了使得粉煤灰的活性得到有效激发,也有人考虑采用增钙措施,但这时同样也存在上述问题。

从对比试验结果可以看出,FJ 外加剂系列对粉煤灰活性激发是有效的。但当矿渣活性较好(粉磨时间长)时,FJ 外加剂系列,特别是 FJ,只是早期对粉煤灰活性激发作用比较显著,而后期效果则不明显,甚至无效果,这是因为矿渣后期水化比较充分,有大量的 Ca(OH)_2 生成,保证了粉煤灰水化,外加剂的作用就降低了,但从表5和表6可以看出,随矿渣活性降低(粉磨时间短),环境温度降低,矿渣的水化减慢,外加剂直至28天时对粉煤灰活性激发仍然相当重要。另外从空白试件强度发展较掺加外加剂试件显著也可以看出外加剂

对粉煤灰活性的快速激发作用。

4 结 论

1. 由于粉煤灰中的活性 CaO 很少, 因此要使粉煤灰活性得到有效激发, 除必需保证 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量以外, 还应使得粉煤灰中的活性氧化物与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有效化合。

2. FJ 外加剂系列在粉煤灰活性激发过程中的作用是: 一方面作为石灰水化的缓凝剂, 另一方面又能直接对粉煤灰活性进行激发, 使得粉煤灰的活性氧化物与磨细生石灰的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能快速和有效的化合。

3. 通过无熟料粉煤灰水泥的强度测试结果, 可以看出 FJ 外加剂系列对粉煤灰活性激发效果是非常明显的, 特别是对粉煤灰活性的早期激发, 175号(砌筑水泥)水泥1天强度可达3.8MPa, 275号水泥1天强度可达7.0MPa, 比未掺加 FJ 外加剂的水泥强度提高了3倍, 完全解决了掺加粉煤灰的胶凝材料或建材制品早期强度发展特别低的缺陷。

4. 粉煤灰活性激发通过掺加 FJ 外加剂, 经济指标也比较显著, 以无熟料粉煤灰水泥为例, 按每吨粉煤灰20元, 矿渣50元, 石灰80元, 石膏180元, 激发剂2000元计算, 每吨175号砌筑水泥的原材料成本在90元左右, 225号水泥原材料成本不到100元, 275号水泥也才100元左右, 如果不要求较高的早期强度, 由于外加剂的使用量还可以减少, 则原材料成本还将降低。

参 考 文 献

- 1 汤海. 1993年我国各电网及各省电厂灰渣排放量、利用量、利用率排名. 硅酸盐建筑制品. 1994, 4
- 2 钱觉时等. 粉煤灰活性激发的试验研究. 硅酸盐建筑制品. 1994, 6
- 3 陈树义. 国外粉煤灰在建材工业中的开发应用. 粉煤灰综合利用. 1990, 2
- 4 Ed. by K. Wesche. Fly Ash in Concrete: Properties and Performance RILEM. Chapman and Hall, 1991

(编辑: 姚国安)

ACTIVATING FLY ASH

Qian Jueshi Fan Yingru Ming Dehua

(Dept. of Material Science and Engineering)

Yuan Jiang

(Division of Scientific Research)

ABSTRACT This paper presents some test results on activating fly ash. After adding an activator FJ for 28 days, the compressive strength of clinker-free fly ash cement can reaches 20 MPa and more. Especially, its early-age strength develops very quickly.

KEYWORDS fly ash, cement