



粉煤灰粒径分布对硅酸盐水泥水化性能的影响

刘润清¹, 孙斯慧¹, 杨元全²

(1. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 大连理工大学 建设工程学部, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为研究粉煤灰粒径对硅酸盐凝胶材料水化性能的影响, 经球磨机研磨得到 3 种不同粒径的粉煤灰, 探讨其对硅酸盐水泥水化放热速率、水化放热总量、水化反应程度和粉煤灰自身水化反应程度的影响。结果表明 随粉煤灰粒径的减小, 粉煤灰的水化活性明显增大, 水化反应程度增大, 养护龄期为 7 d 时, 水化程度增加 20.7%。粉煤灰粒径分布对硅酸盐水泥水化放热总量的影响较小, 主要影响其水化放热速率、水化反应程度, 养护龄期为 28 d 时, 胶凝材料水化程度增加 3%。

关键词: 粉煤灰; 粒径分布; 硅酸盐水泥; 水化放热量; 水化程度

中图分类号: TQ172.7

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548 (2017) 05-0083-04

Effect of particle size distribution of fly ash on hydration property of silicate cement

LIU Runqing¹, SUN Sihui¹, YANG Yuanquan²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to study the influence of particle size of fly ash on the hydration property of silicate gel materials, three kinds of fly ash with different particle size distribution were obtained by grinding with ball mill. The influence of them on the rate and amount of hydration heat, the hydration degree of silicate cement and the hydration degree of themselves was studied. The results show that the hydration activity of fly ash increase obviously, the degree of hydration reaction increase, the hydration degree increase by 20.7% at 7 d with the decrease of the particle size of fly ash, and reaction on the total amount of hydration heat of silicate cement materials is small. The influence of particle size of fly ash mainly lies in rate of hydration heat and the hydration degree. The hydration degree of cementitious materials increases by 3% at 28 d.

收稿日期 2017-04-14, 修回日期 2017-07-04。

基金项目 国家自然科学基金项目, 编号 51472168。

第一作者简介 刘润清 (1980—), 女, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向为水泥基复合材料。E-mail: 13940195514@163.com。

Keywords: fly ash; particle size distribution; silicate cement; heat of hydration; hydration degree

众所周知, 粉煤灰主要由硅铝玻璃体、微晶矿物颗粒和未燃尽的残炭组成, 在常温下与石灰或水泥水化时生成的氢氧化钙可发生火山灰反应, 形成具有一定胶凝性的水化产物, 使胶凝材料产生一定的力学性能^[1-3]。掺入水泥混凝土后, 它不仅可取代部分水泥, 降低混凝土的成本, 而且能与水泥互补短长, 发挥形态效应、微骨料效应和活性效应^[4-7], 从而改善混凝土的力学性能、抗渗性和抗冻性等。在粉煤灰的三大效应中, 其活性效应是粉煤灰颗粒大小、组成、形态、及其玻璃化程度的综合反应, 是对粉煤灰进行有效利用的关键。

影响粉煤灰活性的因素较为复杂, 其中细度是制约粉煤灰胶凝材料体系的流动性、泌水性及强度发展等宏观性能的主要因素之一^[8-11], 然而进一步的研究发现在, 一定细度范围内, 颗粒群分布的不一致将直接导致宏观性能的差异, 因此, 粉煤灰颗粒群分布也是影响粉煤灰活性的一个重要因素^[12-14]。本文中将原状粉煤灰按照不同粉磨时间或添加适量助磨剂经实验室粉磨机加工制成一系列磨细粉煤灰, 将不同粒径分布的粉煤灰作为外掺料制备硅酸盐水泥, 探讨不同粒径分布粉煤灰作为掺合料对硅酸盐水泥水化性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

实验用水泥为冀东公司生产的 P·O 42.5。原状粉煤灰为沈阳热电厂生产的 II 级粉煤灰, 化学组成见表 1, 形貌见图 1。

选用改变球磨仪的研磨时间来改变粉煤灰的粒径分布, 其中未作研磨处理的粉煤灰记为记为 F0, 研磨 30 min 的粉煤灰记为 F1, 研磨 60 min 的粉煤灰记为 F2。其化学性能及物理指标见表 2—4。

1.2 胶凝材料的水化放热反应的测试

使用 TAM-AIR 微量热仪, 在 20 ℃ 养护下, 测试

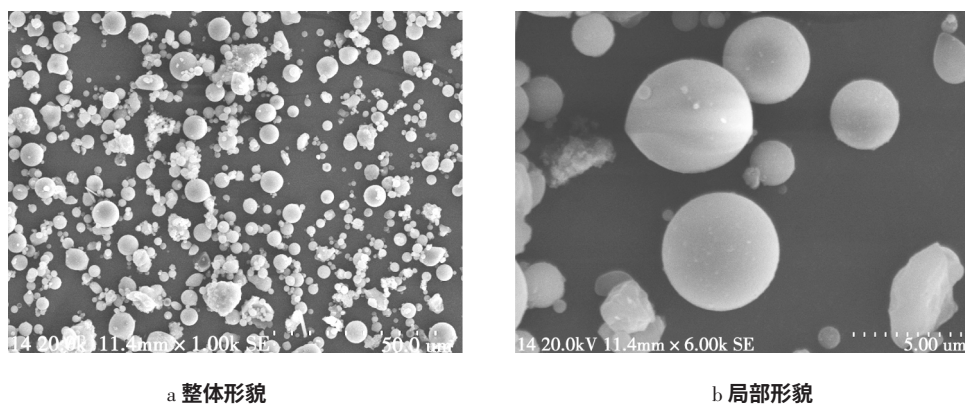


图 1 粉煤灰的微观形貌图

Fig. 1 Micrograph of fly ash

表 1 粉煤灰化学成分

Tab. 1 Chemical composition of fly ash

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
质量分数/%	59.95	26.78	4.35	2.30	1.53	1.25	2.75	1.46

表 2 粉煤灰粒径分布

Tab. 2 Characteristic list of fly ash particle size distribution

编号	表面积平均粒径/ μm	体积平均粒径/ μm	中位粒径/ μm	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	分布宽度 S
F0	7.63	38.20	19.82	3.22	97.73	24.20
F1	6.60	29.40	16.41	2.83	67.82	17.17
F2	5.93	20.46	13.13	2.55	47.81	13.60

表 3 粉煤灰粒径分布

Tab. 3 Particle size distribution of fly ash

%

编号	质量分数					
	0~5 μm	>5~10 μm	>10~20 μm	>20~50 μm	>50~100 μm	>100 μm
F0	16.5	14.67	19.75	24.52	14.91	9.65
F1	20.7	17.53	22.23	22.4	11.52	5.62
F2	24.83	20.55	24.44	19.27	8.62	2.38

表 4 不同粒径粉煤灰的物理性能

Tab. 4 Physical properties of fly ash with different particle size

编号	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	需水量(质量分数) %
F0	300.09	98%
F1	354.2	96%
F2	394.5	95%

粉煤灰(F0、F1、F2)不同粒径时等质量取代水泥的量为 15% (质量分数,下同) 的复合胶凝材料的早期水化

放热量,探究粉煤灰掺量(质量分数,下同)和粒径对复合胶凝材料水化动力学方面的影响。

1.3 胶凝材料组分水化程度的测试

为了从胶凝材料水化机理方面来研究粉煤灰粒径对混凝土孔结构的影响,测试粉煤灰在不同粒径(F0、F1、F2)时,等质量取代水泥的量为 15%的复合胶凝材料在不同龄期时各组分的水化程度。

1) 试件的制备。按照水胶质量比为 0.42,将原材料搅拌均匀,装入密封袋中在常温条件下养护至规定龄期,破碎试块,并用无水乙醇浸泡,终止水化。

2) 化学结合水的测试。取终止水化的碎块,用玛

璠研钵将其磨细,并在 65 ℃ 的烘箱中连续烘 24 h 至恒重。然后再在 1 000 ℃ 中煅烧 3 h 至恒重,则试件中化学结合水的含量 (w_{hc} ,%) 的计算如下:

$$w_{\text{hc}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times \frac{w_{\text{FA,C}}}{1 - w_{\text{FA,C}}}, \quad (1)$$

$$w_{\text{FA,C}} = w_{\text{FA}} \cdot w_{\text{FA,I}} + w_{\text{C}} \cdot w_{\text{C,I}}, \quad (2)$$

式中: m_1 为经历 65 ℃ 烘干后试件的质量, g; m_2 为经历 1 000 ℃ 煅烧后剩余的试件质量, g; w_{FA} 为粉煤灰的质量分数, %; w_{C} 为水泥的质量分数, %; $w_{\text{FA,I}}$ 为粉煤灰的烧失量, %; $w_{\text{C,I}}$ 为水泥的烧失量, %; $w_{\text{FA,C}}$ 为水泥、粉煤灰总烧失量, %。

1.4 粉煤灰水化程度的测定

采用盐酸选择溶液法测试胶凝材料中不同掺量、不同粒径的粉煤灰在不同龄期的水化程度,其具体操作步骤按照 GB/T 12960—2007 《水泥组分的定量测定》进行。粉煤灰的水化程度 α_{FA} 的计算公式为:

$$\alpha_{\text{FA}} = 1 - \frac{(w_{\text{HCl}} - w_{\text{C}} \cdot w_{\text{C,HCl}}) / (w_{\text{FA}} \cdot w_{\text{FA,HCl}})}{1 - w_{\text{hc}}}, \quad (3)$$

式中: w_{HCl} 为胶凝材料经盐酸溶解后剩余物质的质量分数; $w_{\text{FA,HCl}}$ 为粉煤灰经盐酸溶解后剩余物质的质量分数; $w_{\text{C,HCl}}$ 为水泥净浆经盐酸溶解后剩余物质的质量分数。

2 结果与分析

2.1 粉煤灰粒径分布对胶凝材料水化放热的影响

为研究粉煤灰粒径分布对粉煤灰-水泥复合胶凝材料水化的影响,实验采用不同粒径的粉煤灰制备了粉煤灰-水泥净浆,采用量热分析方法研究了掺加不同粒径粉煤灰的水泥净浆在水化早期的水化放热速率(如图 2)以及水化放热总量(如图 3)。

从图 2 中粉煤灰-水泥净浆的水化放热速率曲线可以看出,随着粉煤灰粒径的减小,水泥净浆的水化放热速率峰值逐渐增大,且峰值出现的时间不断提前。随着复合胶凝材料水化的进行,当水化龄期为 3 d

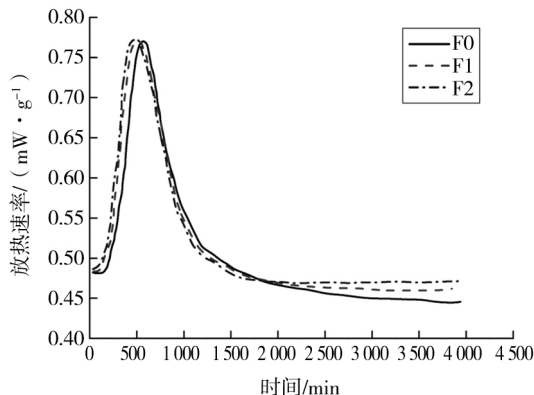


图 2 粉煤灰粒径分布对复合胶凝材料水化放热速率的影响
Fig. 2 Effect of particle size distribution of fly ash on heat flow of hydration of composite cementitious materials

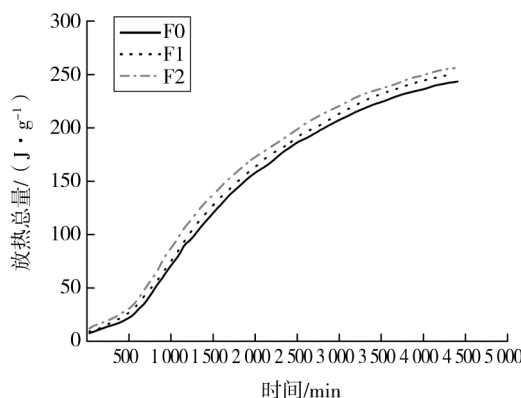


图 3 粉煤灰粒径分布对复合胶凝材料水化放热总量的影响
Fig. 3 Effect of particle size distribution of fly ash on total heat evolved curves of composite cementitious material

时,所有试件的水化放热速率趋于平缓,并且在这段时间段,明显可以观察到,随着粉煤灰粒径的减小,复合胶凝材料的水化放热速率增加显著。从图 3 中可以看出,粉煤灰粒径的改变对粉煤灰-水泥复合胶凝材料总放热曲线的影响不是特别明显,不同粉煤灰粒径条件下粉煤灰-水泥复合胶凝材料的总放热曲线基本一致,随着粉煤灰粒径的减小,复合胶凝材料总放热曲线的增加幅度比较小。

结合图 2、3 中的分析结果可以看出,粉煤灰粒径的改变会影响粉煤灰-水泥复合胶凝材料水化放热速率,随着粉煤灰粒径的减小,复合胶凝材料的水化放热速率曲线峰值提前,这表明较细的粉煤灰能促进水泥的水化,进而增大水泥早期的放热量。需要指出的是,虽然较细的粉煤灰可以促进早期水泥的水化,但是这种促进作用与粉煤灰等量取代水泥后造成的总水化放热速率和水化放热量减小相比是比较微弱的^[15]。随着复合胶凝材料水化的进行,3 d 时掺加较细粉煤灰的水化放热速率明显大于粗粒径粉煤灰的水化放热速率,这说明较细粉煤灰受粒径的影响其水化活性提高,导致掺加较细粒径的粉煤灰试件在 3 d 左右时水化程度更高。

2.2 粉煤灰粒径分布对胶凝材料水化程度的影响

实验研究了掺加不同粒径粉煤灰对复合胶凝材料在不同龄期总体水化反应程度的影响,图 4 给出了不同粒径分布时复合胶凝材料在不同养护龄期的总体水化反应程度。

从图 4 中可以看出,在水泥水化早期(1 d)时,粉煤灰的粒径分布对于复合胶凝材料的水泥水化影响不明显,而随着龄期的增加,粉煤灰的粒径分布对于复合胶凝材料体系的总体水化程度具有明显影响,尤其是后期水化程度,较细粒径的粉煤灰可以明显的提高复合胶凝材料的总体水化程度。其中养护 28 d 时,

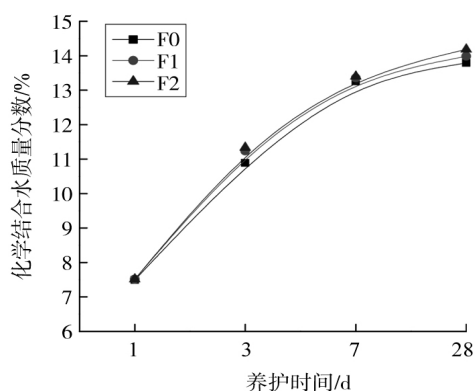


图 4 不同粉煤灰粒径分布下复合胶凝材料在各龄期的水化反应程度

Fig. 4 Hydration reaction of composite cementitious materials at different ages of different fly ash size distributions

掺加 F0、F1 和 F2 粉煤灰的复合胶凝材料试件的化学结合水质量分数分别为 13.81%、14.01%和 14.2%。

2.3 粉煤灰粒径分布对胶凝材料中粉煤灰水化程度的影响

为了研究粉煤灰粒径分布对粉煤灰自身活性的影响,实验研究了在复合胶凝材料中,不同粒径粉煤灰自身的水化程度。

图 5 给出了复合胶凝材料在各龄期时不同粒径粉煤灰的水化程度。从图中可以看出,随着养护龄期的增加,粉煤灰的水化程度逐渐增加。而在养护早期时其表现出较低的水化反应活性,随着粉煤灰粒径的减小,具有较细粒径的粉煤灰水化程度逐渐增加,且随着养护龄期的延长,较细粒径的粉煤灰的水化程度显著增加。当养护龄期为 7 d 时,粒径为 F0、F1 和 F2 的粉煤灰的水化程度分别为 5.87%、6.67%和 7.09%,而养护龄期为 28 d 时,粒径为 F0、F1 和 F2 的粉煤灰

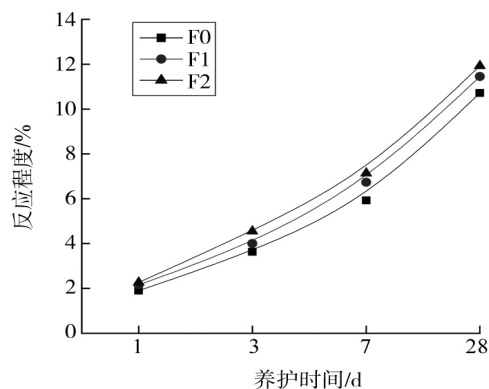


图 5 胶凝材料中不同粒径的粉煤灰在各龄期的水化反应程度

Fig. 5 The degree of hydration reaction of fly ash of different particle size in cementitious materials at different ages

的水化程度分别为 10.6%、11.4%和 11.9%。

3 结论

1) 粉煤灰粒径分布影响粉煤灰-水泥复合胶凝材料水化放热速率,随着粉煤灰粒径的减小,复合胶凝材料的水化放热速率曲线峰值提前,水化放热速率增大,尤其在 3 d 时,水化放热速率增加明显。

2) 随着粉煤灰粒径的减小,复合硅酸盐水泥的水化程度增加,早期增加幅度较小,龄期为 28 d 时,增加幅度较大,增幅为 3%。

3) 随着粉煤灰粒径的减小,粉煤灰的反应活性增大,在复合硅酸盐水泥中,养护龄期为 7 d 时,粉煤灰粒径减小,导致水化程度增幅为 20.7%,养护龄期为 28 d 时,粉煤灰粒径减小,导致水化程度增幅为 12.3%。

参考文献 (References) :

- [1] 易龙生,王浩,王鑫,等.粉煤灰建材资源化的研究进展[J].硅酸盐通报,2012,31(1):88-91.
- [2] 李红奇,郑剑之.粉煤灰的粒径及掺量对高性能混凝土强度的影响[J].北方交通,2015(8):22-25.
- [3] 李琴,张春红,陈秋玲,等.不同温度下水泥、粉煤灰再生微粉体系反应程度与抗压强度关系[J].混凝土与水泥制品,2017,251(3):9-14.
- [4] 耿飞,尹万云,习雨同,等.泡沫混凝土孔隙结构的试验研究[J].硅酸盐通报,2017,36(2):526-531.
- [5] 冯春花,李东旭.粉煤灰在水泥浆体中的反应程度研究[J].硅酸盐通报,2015,34(11):3202-3208.
- [6] 林玮,孙伟,李宗津.磷酸镁水泥中的粉煤灰效应研究[J].建筑材料学报,2010,13(6):716-721.
- [7] 李茂辉,杨志强,王有团,等.粉煤灰复合胶凝材料充填体强度与水化机理研究[J].中国矿业大学学报,2015,44(4):650-655.
- [8] YU R, SPIESZ P, BROUWERS H J H. Development of an eco-friendly ultra-high performance concrete (UHPC) with efficient cement and mineral admixtures uses[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 55(1):383-394.
- [9] ZHANG G, LI G. Effects of mineral admixtures and additional gypsum on the expansion performance of sulphoaluminate expansive agent at simulation of mass concrete environment[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113:970-978.
- [10] 覃维祖.利用粉煤灰开发高性能混凝土若干问题的探讨[J].建筑材料学报,1999,2(2):153-158.
- [11] 鲁丽华,潘桂生,陈四利,等.不同掺量粉煤灰混凝土的强度试验[J].沈阳工业大学学报,2009,31(1):107-111.
- [12] 张永娟,张雄,周钟鸣.矿渣微粉掺量及其与水泥颗粒群分布的匹配[J].建筑材料学报,2003,6(3):296-300.
- [13] 傅秀新,潘志华,王冬冬.熟料和粉煤灰的颗粒尺寸分布与水泥性能的灰色关联分析[J].硅酸盐通报,2009,28(5):881-886.
- [14] 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):656-661.
- [15] 李响,阿茹罕,阎培渝.水泥-粉煤灰复合胶凝材料水化程度的研究[J].建筑材料学报,2010,13(5):584-588.