

生态型纯粉煤灰水泥的微观工作机理 及宏观性能分析

曹毅¹, 郭赛聪¹, 马士宾², 夏士杰¹, 吴志强¹

(1. 山西大学土木工程系, 山西太原 030006; 2. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401)

摘要 目的 研发一种常温下可制备、且无需碱活化的生态型纯粉煤灰水泥 (EPFC), 验证其具有与 325R 普通硅酸盐水泥相当甚至某些指标超出 325R 的使用性能。方法 采用扫描电镜 (SEM)、能量色散谱分析 (EDS)、X 射线衍射分析 (XRD) 等手段对原材料和不同龄期的生态型纯粉煤灰水泥开展微观分析, 初步确定其水化机制、水化过程等微观工作机理; 对 EPFC 试件进行抗压强度试验, 氯离子渗透性能试验, 干密度、塌落度、硬度和弹性模量试验, 分析其宏观性能。结果 粉煤灰中 CaO 含量较低, 会降低溶液中 Ca^{2+} 和 OH^- 的浓度, 降低 pH 值, 造成粉煤灰中的硅酸盐溶解通常较慢, 因此 EPFC 在超出 28 d 养生龄期后的一年内还有强度增长。EPFC 水化过程非常复杂, 水化产物包括氢氧化铝, C-S-H, M-A-S-H 和 C-A-S-H。EPFC 的高早强是因为粉煤灰主要由无定形的富 Al 富 Ca 相和石英的结晶相、赤铁矿、游离石灰、方镁石和氧化铝组成。结论 EPFC 具有高早强和低密度的特点, 可作为快速修补材料以及轻型混凝土原材料混凝土原材料。

关键词 生态型; 纯粉煤灰水泥; 水化机制; 微观工作机理

中图分类号 TU528.59; U 414 文献标志码 A

Macroscopic Performance and Microcosmic Working Mechanism of Ecological Pure Fly-ash Cement

CAO Yi¹, GUO Saicong¹, MA Shibin², XIA Shijie¹, WU Zhiqiang¹

(1. Department of Civil Engineering, Shanxi University, Taiyuan, China, 030006; 2. Department of Civil Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin, China, 300401)

Abstract: A new ecological pure fly-ash cement was developed at room temperature without alkali activation, which is proved has equivalent performance compared with 325R portland cement, as well as its potential to be a desirable binder for fire-resistant concrete, lightweight concrete, and fast repairing cement. By means of SEM, EDS, and XRD etc, microcosmic tests were carried out to

收稿日期: 2016-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41371359); 山西省科技计划项目 (2015021132); 山西省大学生创新创业训练计划项目 (201610108017)

作者简介: 曹毅 (1987—), 男, 副教授, 博士, 主要从事道路结构与新型道路材料研究。

identify the micro information of this green material; microcosmic working mechanism such as hydration process and hydration mechanism were elucidated based on these test results. The content of CaO in fly ash is relatively low, which would reduce the concentration of Ca^{2+} and OH^- in the solution, as well as the value of pH, so the strength of EPFC keeping growing beyond the 28 d curing period. The hydration process of EPFC is very complex, and the hydration products include aluminum hydroxide, C-S-H, M-A-S-H and C-A-S-H. The reason of high early strength of EPFC is that the crystallization of fly ash is mainly composed of amorphous Al rich phase and Ca rich phase and quartz hematite, free lime, magnesia and alumina. EPFC can be used as fast repair materials and light concrete raw materials because which has the characteristics of high early strength and low density.

Key words: ecological; pure fly-ash cement; hydration mechanism; micro working mechanism

水泥是世界上应用最广泛的建筑凝胶材料。我国是水泥生产大国,2014年水泥产量超过世界总产量的50%^[1-3]。传统硅酸盐水泥的生产过程具有高耗能和高排放的特点。水泥制造业是我国继电力、钢铁之后的第三大用煤大户;每生产1t水泥大约要排放出1t CO_2 ,碳排放量位于全国第二;颗粒物排放占全国颗粒物排放总量的25%, SO_2 、氮氧化物排放占全国排放量的6%;有些立窑生产中为了降低煅烧能耗,加入萤石,则容易造成氟污染;需要消耗大量石灰石和黏土质原料等不可再生资源,水泥企业的矿山资源消耗与生态破坏也愈加凸显^[4]。因此,探索可以替代或可以一定程度替代传统水泥的新材料和新方法势在必行。粉煤灰是燃煤电厂的主要固体废弃物,常被以一定比例固化于混凝土或砂浆中作为建筑材料。目前,粉煤灰在美国和日本的利用率高达80%,国内为50%~60%,其余部分则只能做填埋处理,对土壤和环境造成污染^[5]。

过去十年,越来越多的研究人员开始关注粉煤灰在砂浆或混凝土中完全取代水泥,而该领域的研究大多集中在碱活化粉煤灰等碱激发凝胶材料。这类凝胶材料通常是由碱的氢氧化物活化的,即提供一个高pH环境,以促进碱金属或碱土金属、硅酸盐、铝酸盐之间的反应,以形成凝胶^[6-8]。但是,制备这类凝胶材料,需要在高pH值环境下以及较高

温度下进行固化养生,而这些因素都会影响其在建筑行业的应用和推广^[9-10]。针对传统硅酸盐水泥生产过程的“高排放、高耗能”的特点,以及目前生产纯粉煤灰水泥需要进行碱活化的技术瓶颈,在常温下开发制备了一种以粉煤灰与极少量硼砂为主要成分的粉煤灰胶凝材料,即生态型纯粉煤灰水泥(Ecological Pure Fly-ash Cement, EPFC)。EPFC的制备过程无需加热煅烧,节约了燃料、减少了碳排。通过反复试验及分析,证实了EPFC具有比325 R普通硅酸盐水泥更高的28 d养生强度、且在28 d养生期后的一年内仍有强度增长、更低的干密度和更好的耐热性,以及较高的微纳米硬度和弹性模量。水泥硬化是混凝土硬化的基础,而硬化过程可以从水泥的水化过程、水化机制等微观工作机理等方面来研究。因此,为了掌握这种材料的使用性能以及作为传统硅酸盐水泥的潜在替代物的可能性,笔者采用扫描电镜(SEM)、能量色散谱分析(EDS)、X射线衍射分析(XRD)等手段对原材料和不同龄期的EPFC材料开展微观试验分析,并在试验所得的微观信息的基础上初步确定了EPFC的水化机制、水化过程等微观工作机理,探讨其材料性能、为EPFC的推广应用奠定理论基础。

1 EPFC的制备

粉煤灰选用《用于水泥和混凝土中的粉

煤灰》(GB/T 1596—2005)中规定的C类粉煤灰,即由无烟煤或烟煤煅烧收集的粉煤灰,不做特殊处理直接使用;硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),普通成品硼砂即可,不做特殊处理.经反复试验配比 EPFC 混合料设计如表 1 所示,其中水胶比为水和粉煤灰的质量比.

表 1 EPFC 混合料设计参数

水胶比	w(硼砂)/%	w(粉煤灰)/%
0.2	0.3	99.7

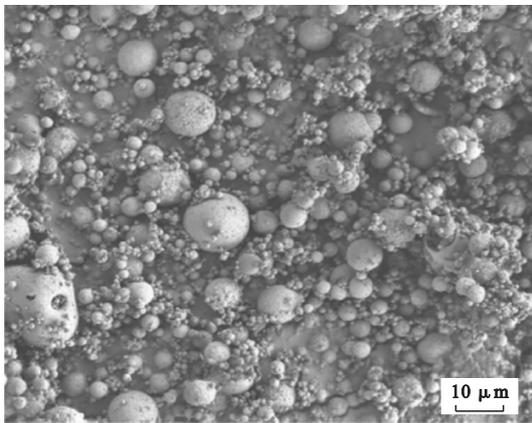
制备 EPFC 浆体时,由于硼砂易溶于水,故先将备好的硼砂溶于水中,再将计量好的粉煤灰融入该液体,缓慢拌和至均匀.将形成的均匀混合料浇筑到聚氯乙烯模具中,形成直径为 50.8 mm,高 101.6 mm 的圆柱体试

件,然后对其进行缓慢小心的压实以尽量减少气泡的产生.24 h 后,即可在室温下进行脱模,然后在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度为 95% 的条件下进行养生固化即可.

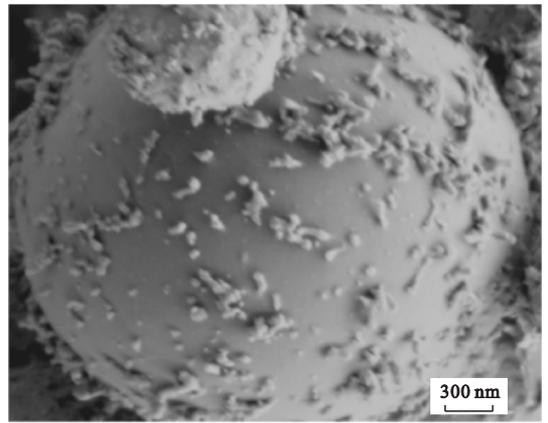
2 原材料粉煤灰微观特性分析

2.1 粉煤灰的微观形态学分析

图 1 为粉煤灰颗粒的 SEM 微观形态.由图 1(a)可见,绝大多数粉煤灰颗粒具有典型的球形特征,且表面粗糙,具有从微米到纳米的宽粒径分布.由图 1(b)可看出,由于其具有较高的表面能,纳米级的颗粒容易形成团块或吸附在大颗粒表面.除此之外,粉煤灰中也存在一些非球形颗粒和矿物质(见图 2).



(a) 低倍率下粉煤灰微观形貌



(b) 高倍率下粉煤灰微观形貌

图 1 粉煤灰颗粒的微观形貌

Fig. 1 Low and high-magnification SEM micrographs of the CFA spheres

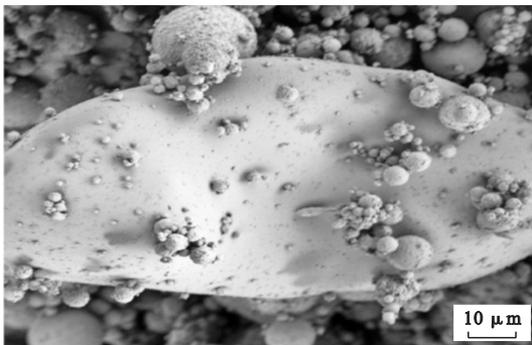


图 2 粉煤灰中的非球形颗粒

Fig. 2 SEM micrographs of the non-spherical CFA particles

2.2 粉煤灰的 XRD 分析

通过 XRD 分析可以确定粉煤灰的结晶相(见图 3).主要有两个峰出现在 27°C 和 34°C ,表明石英和赤铁矿含量较高;在 38°C , 54°C 和 68°C 也检测到了石灰峰值,同时也可观测到氧化镁和氧化铝的峰值.粉煤灰表面主要包含铁氧化物和铝硅酸盐等结晶相以及一些非结晶相^[11-13],结合本研究中的 XRD 分析表明,粉煤灰中主要含无定形的富铝和富钙相,包含石英、赤铁矿、游离石灰和氧化铝等晶体相.

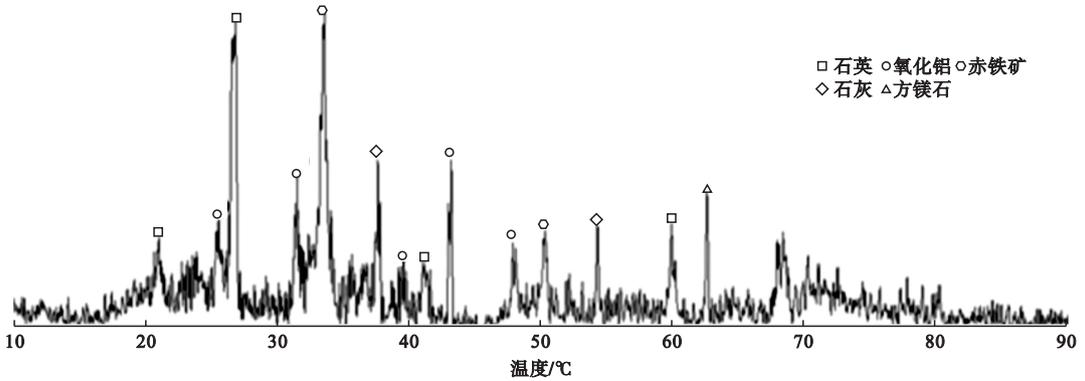


图3 粉煤灰的 XRD 分析

Fig. 3 XRD of CFA spheres

3 EPFC 的宏观性能分析

水泥的抗压强度是评价水泥质量的重要指标,是划分水泥强度等级的依据^[14].对不同龄期的 EPFC 试件进行抗压强度试验,养生时间与抗压强度之间的关系如图 4 所示.

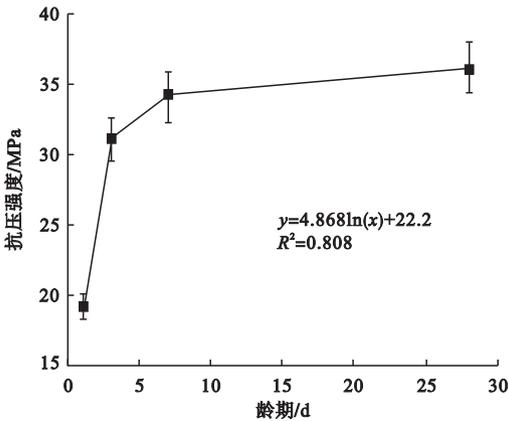


图4 不同龄期 EPFC 抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of the EPFC cured for 1,3,7,28 d

从图 4 可以看出,EPFC 强度增长较快,且具有较高的早期强度,3 d 龄期时强度已到达 28 d 养生强度的 83%,这一特性可使 EPFC 更加适应快速建设和快速修补的需求,可作为混凝土设施的快速修补材料;28 d 抗压强度达到了 36 MPa,超出了 325R 普通硅酸盐水泥(抗压强度为 32.5 MPa)的强度指标.同时测试了 EPFC 的堆积干密度坍落

度、硬度、弹性模量、氯离子扩散系数等参数,并与 325R 普通硅酸盐水泥的相应参数进行了对比(见表 2).

表 2 EPFC 与 325R 其他性能对比结果

Table 2 Other performances compared with 325R

指标	堆积干密度/ (g·cm ⁻³)	坍落度/ mm	硬度/ GPa	弹性模 量/GPa	氯离子扩散系数/ 10 ⁻¹² (m ² ·s ⁻¹)
325R	2.0	201	1.4	37.5	1.5
EPFC	1.7	126	1.7	38.9	1.8

由表 2 可以看出,EPFC 具有比 325R 更小的堆积干密度,亦即相同体积下具有比 325R 更小的质量,因此可以作为轻型混凝土的凝胶材料;坍落度 126 mm,与 325R 差距较大,即具有较差的和易性,但是这一情况可以通过添加减水剂来很容易地得到解决;硬度和弹性模量指标甚至超出了 325R 普通硅酸盐水泥;氯离子扩散系数大于 325R,意味着 EPFC 的抗氯离子腐蚀性能较差.

4 EPFC 的微观工作机理

4.1 不同龄期 EPFC 的 SEM + EDS 分析

对不同龄期的 EPFC 开展 SEM + EDS 试验,进行微观形态学分析和化学组成分析,为明确其水化机制提供微观信息.图 5 所示为低显微倍率下不同龄期 EPFC 的断裂面的 SEM 显微照片.图 6 为高显微倍率下不同龄期 EPFC 断裂面的 SEM 图.

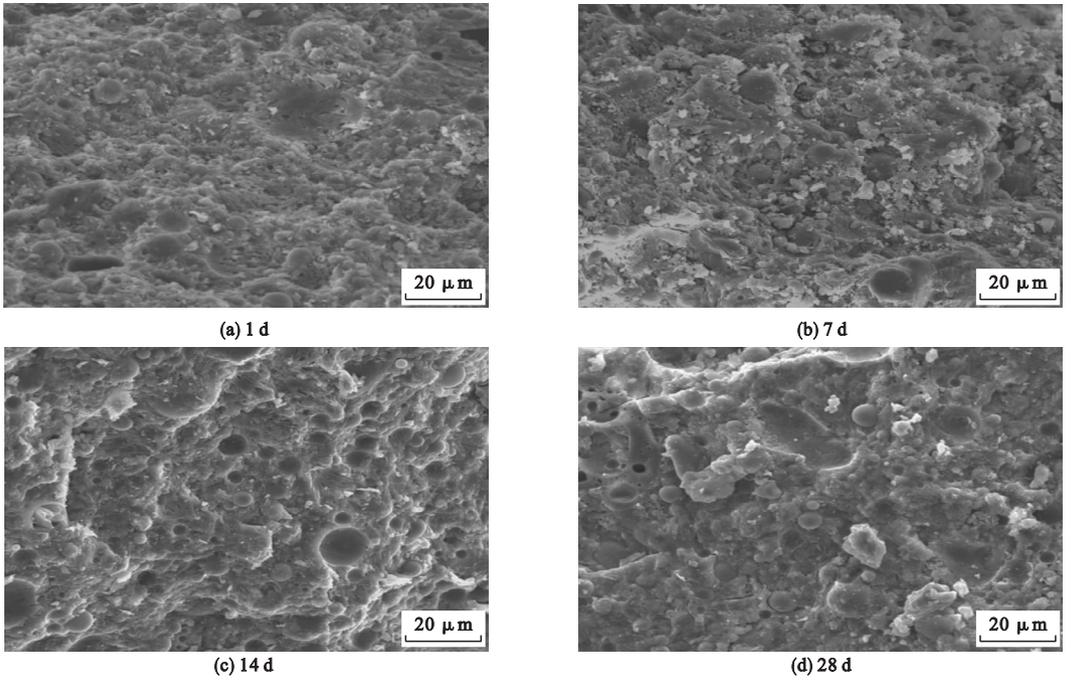


图5 低倍率下不同龄期 EPFC 断裂面的 SEM 图

Fig. 5 Low-magnification SEM of EPFC cured

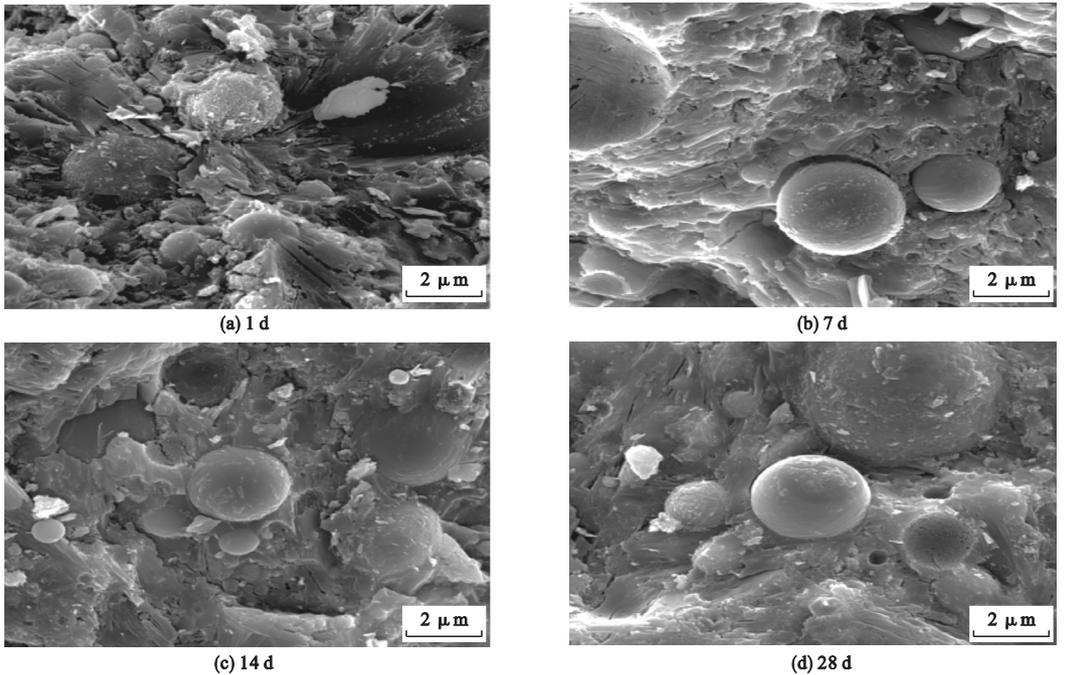


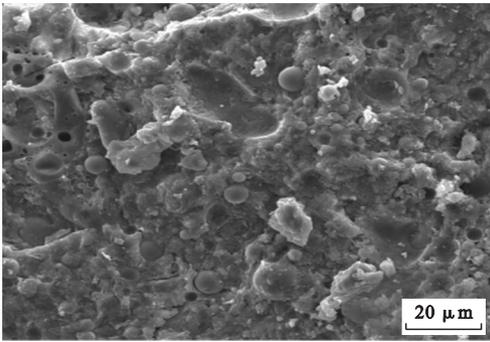
图6 高倍率下不同龄期 EPFC 断裂面的 SEM 图

Fig. 6 High-magnification SEM of EPFC cured

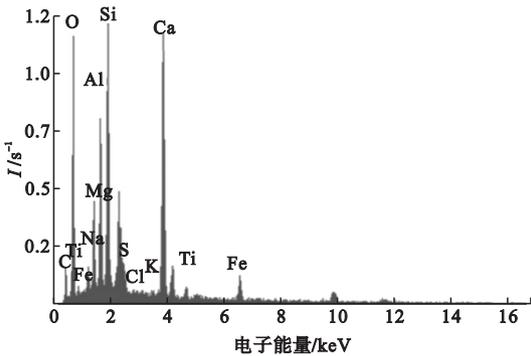
从图5、图6可知,其微观断裂主要发生在水化产物与粉煤灰球之间的接触面上. 养生1 d后,水化开始,可观察到许多微裂纹和

微孔隙,且在粉煤灰球的表面可发现许多小的未反应的粒子;由于不完全水化反应,粉煤灰球和水化产物的界面并不明显,且断裂面

几乎观测不到坑凹;养生 7 d 后,随着水化反应的进行,更多且密度更高的水化产物可被观察到,此时粉煤灰球表面并不光滑,附着许多未反应的小颗粒,且有坑凹.这说明裂缝的传播不仅从水化产物自身,也从水化产物和粉煤灰球的接触界面产生;养生 14 d 后,断裂面的形态与 1 d,7 d 显著不同.粉煤灰球表面未反应的小颗粒的数量显著减少,水化产物和粉煤灰球之间的界面变得光滑,水化产物变得更致密,微裂纹和微孔隙的数量明显减少,坑凹的数量增多;养生 28 d 后,随着大部分水化反应的完成,EPFC 的断裂面变得比较清晰,只有坑凹、无定形相粉煤灰球组成,粉煤灰球面光滑,很难观察到未反应的颗粒.图 7 为养生 28 d 的 EPFC 断裂表面的 SEM + EDS 结果.



(a) SEM图

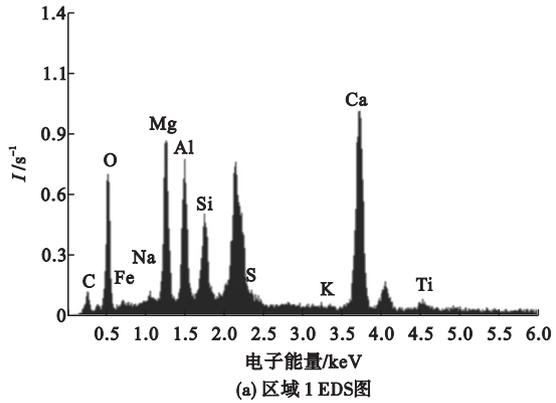


(b) EDS图

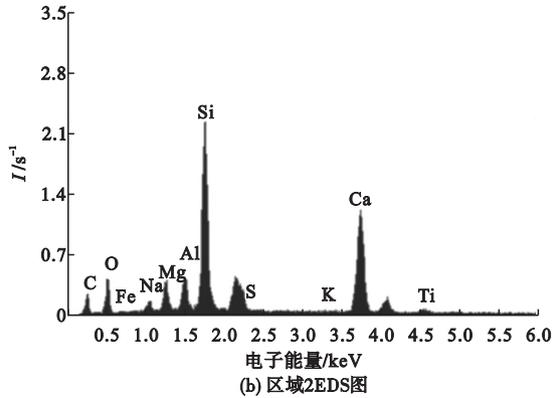
图 7 养生 28 d 的 EPFC 断裂面的 SEM 图像和 EDS 实验结果

Fig. 7 SEM micrograph and EDS results of EPFC cured for 28 days

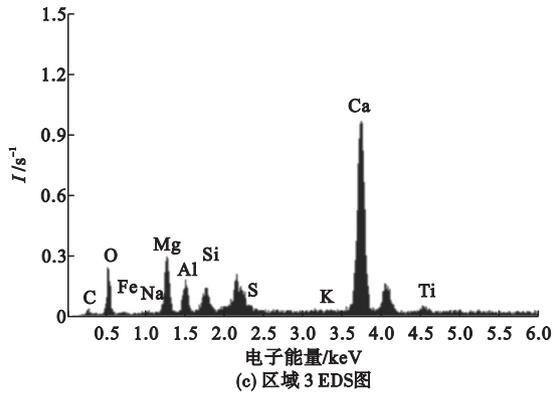
期 28 d 时 EPFC 断裂表面不同区域的 EDS 与 SEM 图.



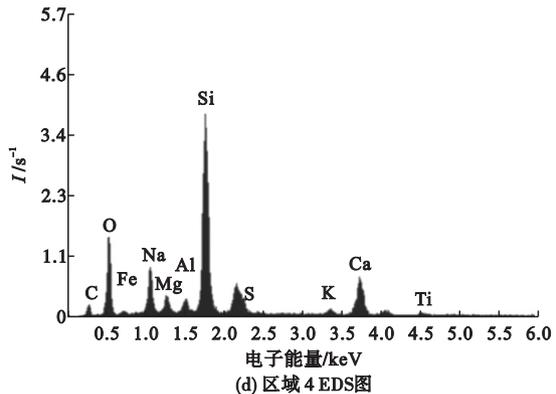
(a) 区域1 EDS图



(b) 区域2 EDS图

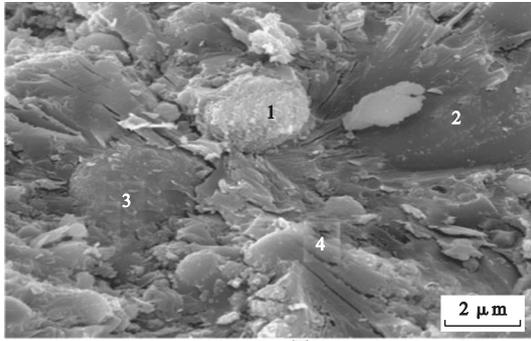


(c) 区域3 EDS图

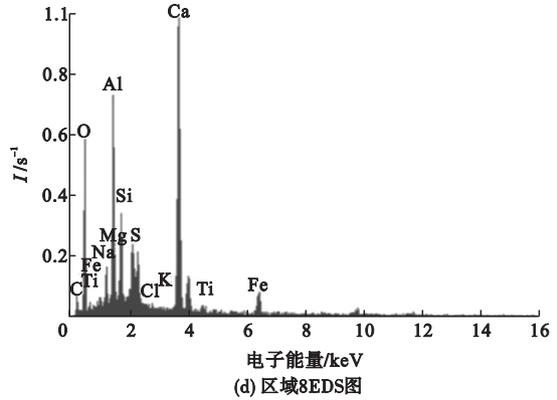


(d) 区域4 EDS图

图 8 为养生龄期 1 d 时 EPFC 断裂表面不同区域的 EDS 与 SEM 图,图 9 为养生龄



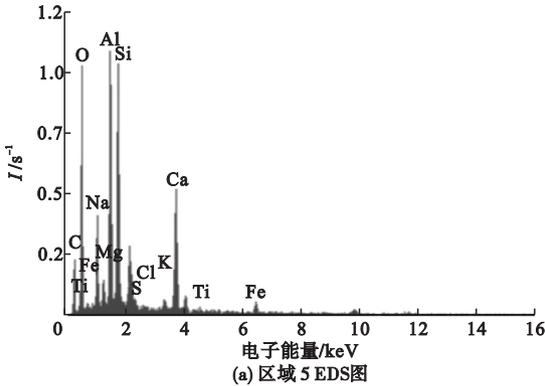
(e) SEM图



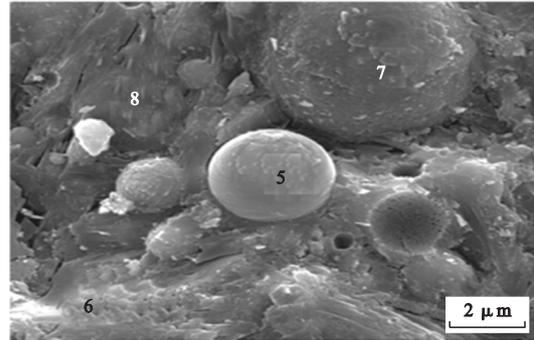
(d) 区域8EDS图

图8 养生1 d EPFC 断裂表面不同区域的 EDS 与 SEM 图

Fig. 8 Fracture surface EDS results of EPFC at various areas cured for 1 day



(a) 区域5 EDS图

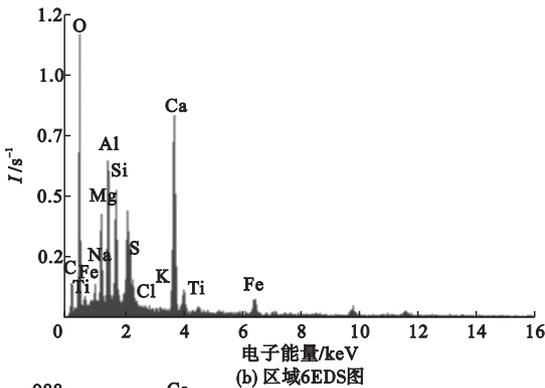


(e) SEM图

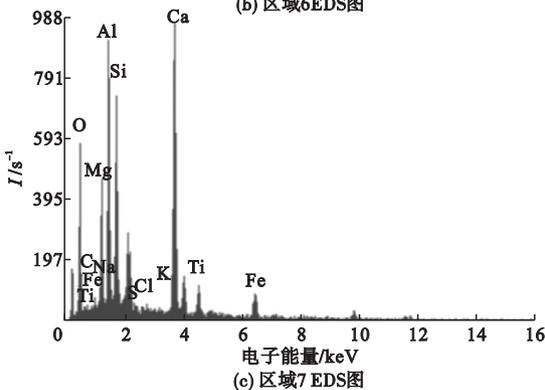
图9 养生28 d EPFC 断裂表面不同区域的 EDS 与 SEM 图

Fig. 9 Fracture surface EDS results of EPFC at various areas cured for 28 days

养生后的 EPFC 主要由水化产物和未反应的粉煤灰颗粒球组成. 图 8 显示未反应的粉煤灰球的化学组分主要有 Al, Si, Ca, Na, Mg 和 Fe. 养生开始之初(第 1 天), 从图 8 (a) 区域 1 EDS 图可以看出, 在粉煤灰球中, Si、Ca 含量高的微观区域比 Mg、Fe 含量高的区域表面更光滑; 养生 28 d 后, 从图 9 (c) 区域 7 EDS 图可以看出, 随着养生时间的推移, Ca、Si 质量比和 Fe、S 质量比显著下降, Al、Si 质量比和 Mg、Si 质量比显著上升, 这是由于富 Fe、富 Ca、富 Al 相的溶解以及在水化反应中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 的消耗造成的.



(b) 区域6 EDS图

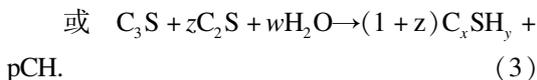
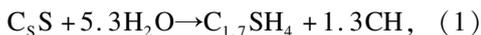


(c) 区域7 EDS图

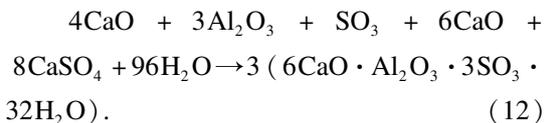
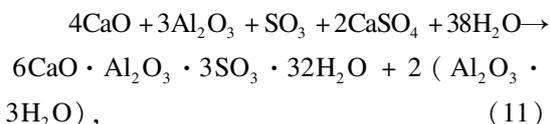
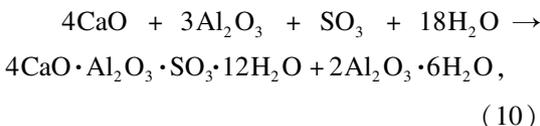
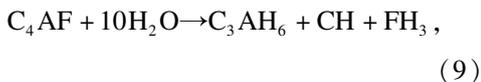
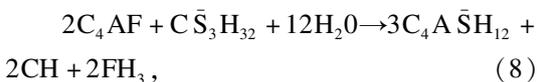
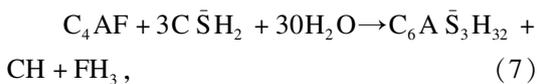
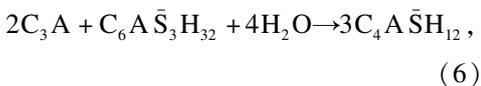
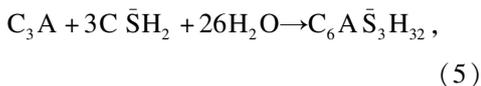
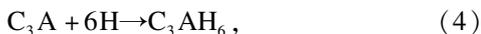
5 EPFC 的水化机制分析

目前, 国内外很多学者利用 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ OSANS 对比模型来研究水泥的水化机制和水化过程^[15-20]. 在这个模型中, 纳米级的

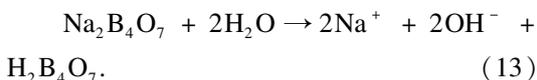
氢氧相位都可以被量化,且 C-S-H 方程 $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ 可由 x, y 和材料的质量密度确定. 结合笔者的研究结果所提供的不同龄期 EPFC 微观信息,根据 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ SANS 模型,可推导出 EPFC 水泥的主要水化反应过程为



随着铝酸钠和铁素体的加入,反应式将成为



硼砂的加入对溶液 pH 值的调节起到了非常关键的作用



EPFC 的水化反应是非常复杂的,会引起游离的 Ca、Fe、Al、Mg 离子和硅酸盐之间

的反应形成无定形的富 Al 富 Fe 凝胶相和更多的结晶相,包括氢氧化铝, C-S-H, M-A-S-H 和 C-A-S-H. 钙矾石的形成,特别是如果发生在较晚龄期,会带来浆体的不良膨胀,这对于水泥的耐久性来说是非常有害的. 因此, SO_3 含量对于控制钙矾石含量中起到关键作用. 硼砂的加入导致了硼酸的形成,而硼酸也会和 Ca^{2+} 、氧化铝和水发生反应,从而减少钙矾石的形成.

对于硅酸盐水泥的水化反应, CaO 和水反应速度非常快,制造出 Ca^{2+} 和 OH^- . 在这种高 pH 值条件下,硅酸盐会迅速溶解,然后结合钙离子在溶液中形成 C-S-H 胶凝相. 而粉煤灰具有更高的 Al_2O_3 和较低的 CaO 含量;因此,水化产物不同;CaO 的减少会降低溶液中 Ca^{2+} 和 OH^- 的质量浓度,降低 pH 值,粉煤灰中的硅酸盐的溶解通常较慢. EPFC 高早强可归功于试验用粉煤灰主要由无定形的富 Al 富 Ca 相和石英的结晶相、赤铁矿、游离石灰、方镁石和氧化铝组成的. 研究表明, Si 在 C-S-H 链中的作用可由 Al 或 Fe 来代替,因此粉煤灰中的 Al 和 Fe 有助于水化过程.

6 结 论

(1) 粉煤灰中 CaO 含量较低,会降低溶液中 Ca^{2+} 和 OH^- 的浓度,降低 pH 值,造成粉煤灰中的硅酸盐的溶解通常较慢.

(2) EPFC 的水化过程非常复杂,水化产物包括氢氧化铝, C-S-H, M-A-S-H 和 C-A-S-H.

(3) EPFC 的高早强主要是由于粉煤灰的成分为无定形的富 Al 富 Ca 相和石英的结晶相、赤铁矿、游离石灰、方镁石等造成的.

(4) EPFC 具有高早强、低密度的特点,可作为快速修补材料以及轻型混凝土原材料混凝土原材料.

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中华人民共和国 2014 年国民经济和社会发展统计公报 [J]. 中国统计, 2015(3): 6-14.

- (National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. Statistical communique of the People's Republic of China on national economic and social development[J]. China statistics, 2015(3): 6-14.)
- [2] 方永浩. 粉煤灰贝利特水泥的研究现状与前景[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(2): 165-173. (FANG Yonghao. Development and future of fly ash belite cement[J]. Chinese journal of ceramics, 2015, 43(2): 165-173.)
- [3] 尹月. 粉煤灰高附加值利用的研究现状[J]. 材料研究与应用, 2015, 9(3): 158-161. (YIN Yue. Research situation of high value utilization of coal ash[J]. Materials research and application, 2015, 9(3): 158-161.)
- [4] 曹钊. 高炉渣-粉煤灰-脱硫石膏-水泥制备硅酸钙板的协同水化机理[J]. 硅酸盐通报, 2015(1): 298-301. (CAO Zhao. Synergistic hydration mechanism during preparation of calcium silicate board from blast furnace slag-fly ash-FGD-cement[J]. Silicate bulletin, 2015(1): 298-301.)
- [5] 张爱霞. 系统工程基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011. (ZHANG Aixia. System engineering[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011.)
- [6] 李淑进. 混凝土渗透性与微观结构关系的研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2014(2): 6-8. (LI Shujin. Relationship between permeability and microstructure of concrete[J]. China concrete and cement products, 2014(2): 6-8.)
- [7] BASHEER L. Freeze resistance of concretes treated with pore liners[J]. Construction and building materials, 2016, 20(10): 990-998.
- [8] DUXSON P. Understanding the relationship between polymer composition, microstructure and mechanical properties[J]. Colloids and surfaces, 2015, 269(3): 47-58.
- [9] FENG D. Portland cement paste modified by TiO₂ nanoparticles: A microscopic perspective[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2013, 52(33): 11575-11582.
- [10] KAYALI O. Assessment of high volume replacement fly ash concrete-concept of performance index[J]. Construction and building materials, 2013, 39: 71-76.
- [11] RAMEZANIANPOUR A. Fly ash; cement replacement materials[J]. Springer, 2015, 21(25): 47-156.
- [12] YOST J. Structural behavior of alkali activated fly ash concrete[J]. Materials and structures, 2014, 46(3): 449-462.
- [13] SARIDEMIR M. Effect of specimen size and shape on compressive strength of concrete containing fly ash[J]. Materials and structures, 2014, 56: 297-304.
- [14] MCCARTHY M. Characteristic long-term wet-stored fly ash following carbon and particle size separation[J]. Fuel, 2013, 111: 430-441.
- [15] VALLE Z. Pilot-scale road sub-base made with granular material formulated with MSWI bottom ash and stabilized APC fly ash[J]. Hazard. mater, 2014, 23(26): 132-140.
- [16] 金珊珊. 混凝土微观构造特征与宏观性能关系的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2011. (JIN Shanshan. Research on relationship between microstructure characteristic and performance of concrete[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011.)
- [17] 孙继成. 应力及干湿循环作用下氯离子在混凝土中的渗透性研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2013. (SUN Jicheng. Study on the permeability of chloride ions in concrete under stress and wet-dry cycles factors[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2013.)
- [18] 代贺渊. 基于灰关联分析混凝土孔结构与宏观性能的关系[D]. 大连: 大连交通大学, 2013. (DAI Heyuan. Analysis of the relationship between concrete pore structure and macro performance based on grey correlation[D]. Dalian: Dalian Transportation University, 2013.)
- [19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010. (Housing and Urban Development of the People's Republic of China. Standard for test methods of long term performance and durability of ordinary concrete: GB/T 50082—2009[S]. Beijing: China Building Industry Press, 2010.)
- [20] 郑佳明. 干湿循环与碳化对混凝土硫酸盐侵蚀的影响研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2014. (ZHENG Jiaming. Research on effects from dry and wet cycle carbonization to sulphate attack[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2014.)