

粉煤灰对矿用充填胶固粉性能的影响

陈洪涛¹, 程卫民^{1,2}, 彭定弦¹, 王九利¹, 刘博文¹

(1. 山东科技大学 矿业与安全工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266590)

摘要: 为研究粉煤灰对矿用充填胶固粉水化进程的影响, 实验研究了不同量粉煤灰掺入矿用充填胶固粉的抗压强度、凝结时间、化学结合水量、浆体的微观结构和水化产物等参数。结果表明: 在凝结时间方面, 随着粉煤灰掺量增加凝结时间变长; 同一龄期条件下 30% 粉煤灰掺量组的抗压强度与其他掺量组相比最大; 化学结合水方面, 化学结合水的量最多, 能够生成更多的水化产物; SEM 测试表明, 添加 30% 的粉煤灰矿用充填胶固粉的微观形貌更加密实, 对胶凝材料性能促进效果最好。

关键词: 矿用充填胶固粉; 粉煤灰; 抗压强度; 水化产物

中图分类号: X936

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2016)06-0037-06

Impact of Fly Ash on the Performance of Mine Filling Adhesive Powder

CHEN Hongtao¹, CHENG Weimin^{1,2}, PENG Dingxian¹, WANG Jiuli¹, LIU Bowen¹

(1. College of Mining and Safety Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

2. State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the Ministry of Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: In order to study the influence of fly ash on the hydration process of mine filling adhesive powder, the parameters of mine filling adhesive powders with different fly ash contents, such as compressive strength, setting time, chemically combined water, microstructure of cement paste, and hydration products, were researched. The experimental results show that the setting time increases with the increase of fly ash content, and that compared with other groups in the same age, the mine filling adhesive powder with 30% fly ash content has the biggest compressive strength, and it has the most chemically combined water content which generates more hydration products. SEM test shows that the microstructure of the mine filling adhesive powder is more compact when 30% fly ash is added to it, and SEM figures indicate that 30% fly ash content can best promote the performance of gelled materials.

Key words: mine filling adhesive powder; fly ash; compressive strength; hydration products

我国是一个富煤的国家, 煤炭也是我国的主要能源, 因此煤炭燃烧产生的粉煤灰也是主要的固体废弃物, 大量固体废弃物无法得到及时处理, 不仅污染环境、同时也造成资源浪费。目前, 国内外把粉煤灰作为原材料生产水泥应用于建筑、回填等领域。英国的粉煤灰利用率为 46.2%, 德国 65%, 法国 75%^[1]。粉煤灰的主要组成为二氧化硅、氧化铝、氧化铁、玻璃体和晶体矿物, 而且具有一定的火山灰活性, 具有再利用的价

收稿日期: 2015-11-03

基金项目: 国家自然科学基金-煤炭联合基金重点项目(U1261205); 国家自然科学基金项目(51304027); 山东省科技计划项目(2014GSF120012); 中国博士后科学基金项目(2014M560567); 中国博士后科学基金特别资助项目(2015T80730)

作者简介: 陈洪涛(1991-), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要从事矿山充填材料研究. E-mail: 18953216920@163.com

程卫民(1966-), 男, 山东菏泽人, 教授, 博士生导师, 主要从事安全工程等方面的研究, 本文通信作者. E-mail: 18953216920@163.com

值,应用于矿井充填开采是利用粉煤灰等固体废弃物的一种有效途径。因此,从环保和资源合理化配置的角度,把粉煤灰等固体废弃物应用于矿井充填材料的研究,变废为宝,同时降低胶凝材料的成本。而且粉煤灰自身具有活性,能够提高胶凝材料的性能。许光辉等^[2]以赤泥和粉煤灰为原料,掺加石灰和石膏及自制复合外加剂,混合后测试其吸水性、硬度及强度。史培阳等^[3]用铁尾矿主要原料,掺加硼泥和粉煤灰,通过烧结法制备微晶玻璃,测试了其性能。本研究通过对充填矿用充填胶固粉的抗压强度、凝结时间、化学结合水量以及水化进程的微观形貌等参数,定性和定量地阐述粉煤灰对矿用充填胶固粉性能的影响^[4],以期寻找最佳粉煤灰掺量,更大程度激发矿用充填胶固粉的活性、提高其强度,达到合理利用粉煤灰的目的^[5]。

1 实验

1.1 原材料

水泥(C)为山水水泥厂生产的 32.5 级普通硅酸盐水泥,粉煤灰为滨州市钰成商贸有限公司提供的 II 级粉煤灰,具体成分如表 1 所示。

表 1 粉煤灰的化学成分
Tab.1 Chemical composition of fly ash

烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	H ₂ O	K ₂ O
2.61	49.70	31.50	5.74	4.87	0.91	0.77	2.3	1.6

1.2 配合比

实验制备的矿用胶固粉主要物料组成见表 2。

表 2 物料配比
Tab.2 Material ratio

编号	C	FA	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	聚羧酸减水剂
1#	20	30	2.5	3	0.5
2#	20	60	2.5	3	0.5
3#	20	90	2.5	3	0.5
4#	20	120	2.5	3	0.5
5#	20	150	2.5	3	0.5

1.3 实验方法

按照表 2 的物料配比制备砂浆,根据 JGJ70-90《建筑砂浆基本性能试验方法》测试矿用充填胶固粉的凝结时间;把制备的砂浆放入尺寸 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的模具中,24 h 后脱模,放入温度为 20 ℃,湿度为 95%RH 养护箱中,养护至相应的龄期,根据 GB/T 17671-19995《水泥胶砂强度试验方法》测量养护试件的强度。按照 GB/T 15057.10-94《灼烧失量的测定重量法》测定化学结合水量。

2 实验结果和分析

2.1 凝结时间

图 1 是粉煤灰对矿用充填胶固粉凝结时间影响的变化折线图。由图 1 可知:随着粉煤灰掺量增加,矿用充填胶固粉的凝结时间也随之增加。因为粉煤灰等量取代水泥配制浆体,使得矿用充填胶固粉中水泥的含量相对降低,铝酸三钙的水化量就低,由于铝酸三钙是控制凝结时间的重要因素,矿用充填胶固粉水化速率减慢,生成 C-S-H 凝胶的速率随之减慢,矿用充填胶固粉体系的水化产物形成空间网状结构的速率也减慢,最终表现为水泥的凝结时间延长^[6-7]。

2.2 抗压强度

图 2 是矿用充填胶固粉掺入不同量粉煤灰在各龄期的抗压强度实验结果。可见:矿用充填胶固粉的抗压强度随龄期的延长而提高,并且 7 到 28 d 强度增长速度较快,粉煤灰的掺量大小和矿用充填胶固粉的抗压强度密切相关。具体而言,随着粉煤灰掺量的增加,矿用充填胶固粉的抗压强度降低,但是 7 d 以后抗压强度上升趋势较大,说明前期粉煤灰活性没有被激发出来,7 d 以后粉煤灰活性逐渐被激发,胶凝材料的抗压强度也随之增加。这是由于粉煤灰的玻璃体结构需要碱性环境才能解聚,胶凝材料发生水化反应前期较慢,产生的氢氧化钙较少,液体环境的 pH 值较低,无法较大程度激发粉煤灰的活性,生成增加强度的水化硅酸钙以及水化铝酸钙等物质。在控制相同龄期的情况下,粉煤灰的掺量与强度成波动状,当掺量达到 30% 时胶凝材料强度达到峰值^[8-10]。

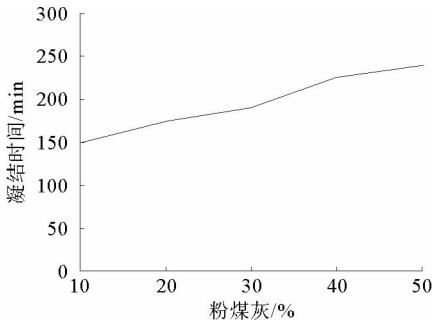


图 1 凝结时间随粉煤灰掺量变化

Fig. 1 Setting time changing with fly ash content

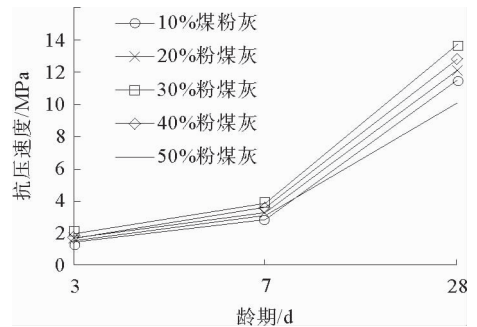


图 2 抗压强度随粉煤灰掺量变化

Fig. 2 Compressive strength changing with fly ash content

2.3 化学结合水量

图 3 是粉煤灰掺量对胶固粉结合水影响折线图。由图可知:同掺量的粉煤灰随着龄期的延长,化学结合水呈增加趋势,同一龄期,随着粉煤灰掺量的增加,化学结合水逐渐减少。因为粉煤灰替代了矿用充填胶固粉中的水泥熟料,和水泥熟料相比,粉煤灰的活性没有在前期被激发,水化进程缓慢,水化产物的量越少,所以前期粉煤灰掺量越多,导致化学结合水的量越少。但随着龄期的延长,粉煤灰活性逐渐发挥,水化进程加快,产生更多的水化产物,所以化学结合水的量增加较快,而且从后期的数据可以看出,随着龄期的延长,30%掺量的粉煤灰组化学结合水的量更多^[11-12]。

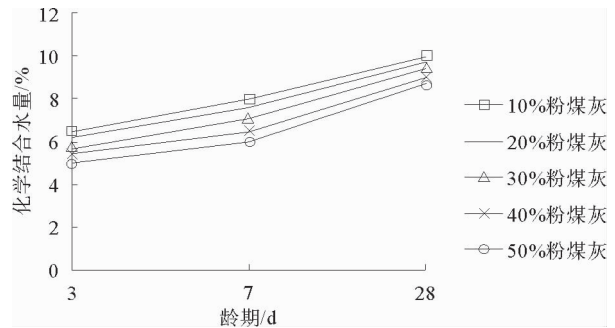


图 3 不同龄期化学结合水量

Fig. 3 Chemically combined water content in different ages

2.4 SEM 分析

图 4~6 是不同粉煤灰掺量的矿用充填胶固粉的 SEM 图。由图可知:相同掺量不同龄期条件下,3 d 的水化程度较低,水化产物较少,存在大量未水化的颗粒,且颗粒表面腐蚀程度较轻,从图中可以看出大量的裂隙;龄期为 7 d 的胶固粉,大部分表面轮廓依然清晰光滑,水化产物较多,有水化产物粘结,但是粘结效果不好,孔隙率较大,结构疏松;龄期为 28 d 的胶固粉 SEM 照片,可看出腐蚀程度相比 3 和 7 d 的较高,孔隙率很低,结构紧密。从相同龄期不同掺量粉煤灰的矿用充填胶固粉 SEM 图片对比来看,在同一龄期内,粉煤灰掺量越多,水化进程越慢,水化产物的量越少。综合而论,粉煤灰的掺量达到 30% 最佳^[13]。

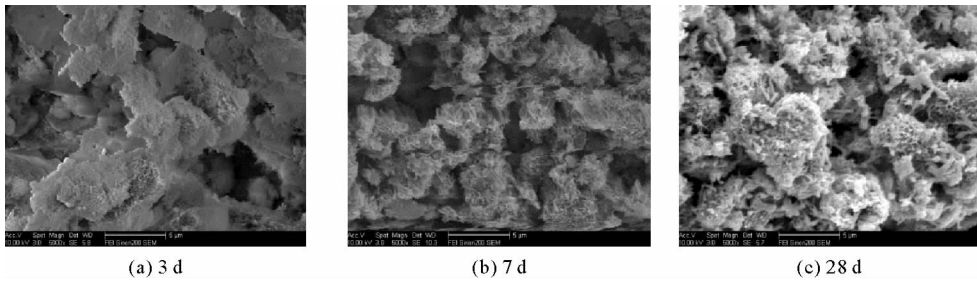


图 4 10%粉煤灰胶结材料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of cementing material with 10% fly ash content

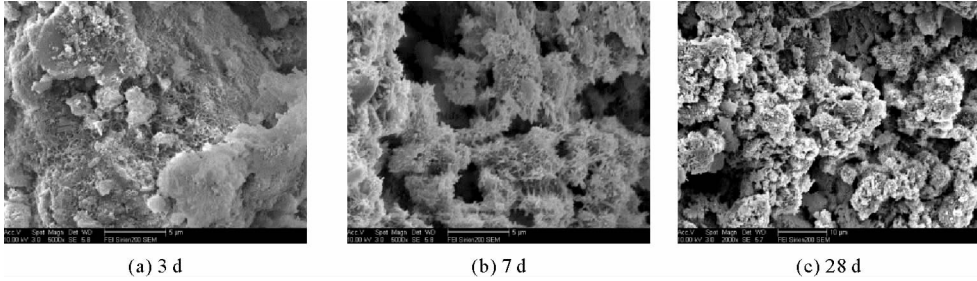


图 5 30%粉煤灰胶结材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of cementing material with 30% fly ash content

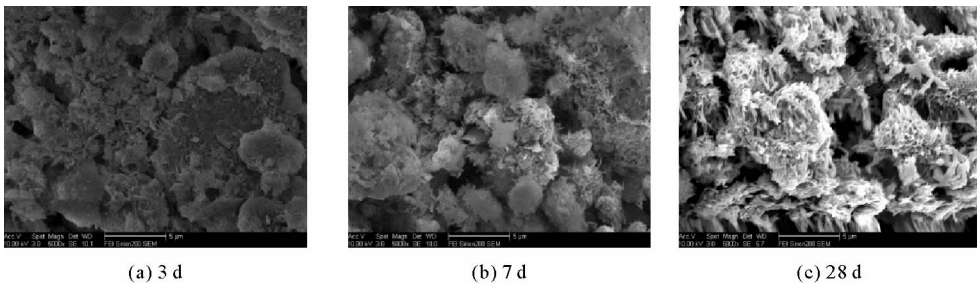
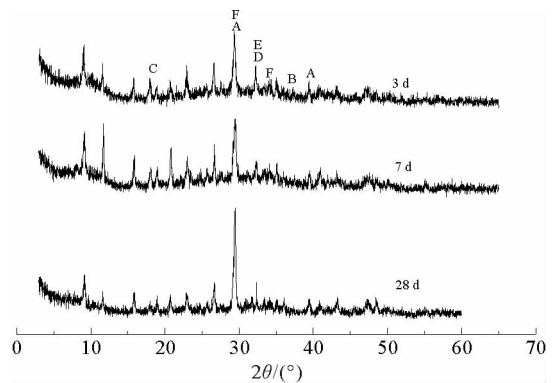


图 6 50%粉煤灰胶结材料的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photos of cementing material with 50% fly ash content

2.5 XRD 分析

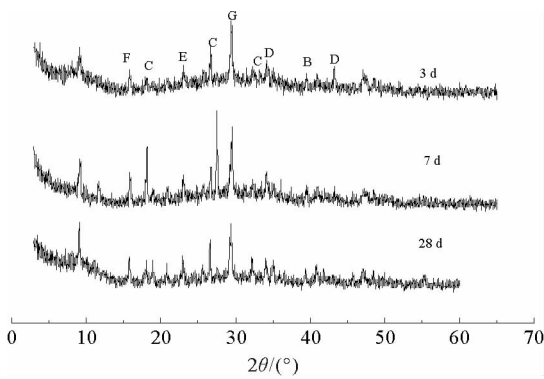
图 7~9 分别是粉煤灰掺量为 10%、30% 和 50% 的胶固粉浆体的 XRD 图谱。由图可知: 3 d 时水化程度最小, C_3S (硅酸三钙)、 C_2S (硅酸二钙) 含量最多, 随着水化的进行, C_3S 、 C_2S 的含量逐渐减少; $Ca(OH)_2$ 量也在减少, 原因是前期水泥水化程度低, 而且粉煤灰水化程度也低, 所以 C_3S 、 C_2S 含量多, 水泥水化产生的 $Ca(OH)_2$ 量以及矿用充填胶固粉集料中 $Ca(OH)_2$ 量用于激发粉煤灰的活性, $Ca(OH)_2$ 量在减少。从图中可以看出, 当加入 30% 粉煤灰时, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (铁铝酸四钙量) 比其他粉煤灰掺量组减少得多; 图中 RO (金属氧化物) 相基本不变。



A—碳酸钙; B—RO 相; C—氢氧化钙; D— CaO ;
E— $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; F— C_2S ; G— C_3S

图 7 10%粉煤灰胶固粉水化 XRD 图

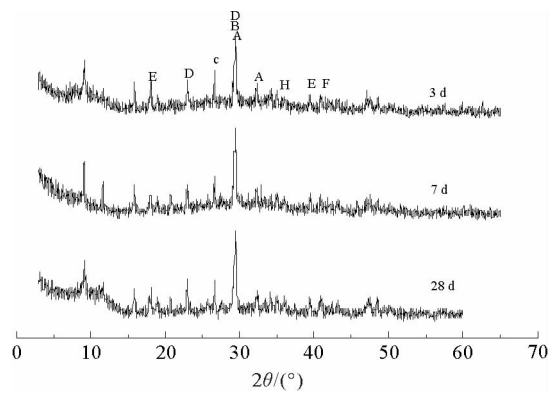
Fig. 7 XRD diagrams of adhesive powder hydration with 10% fly ash content



A—碳酸钙;B—RO相;C—氢氧化钙;D—CaO;
E— $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;F— C_2S ;G— C_3S

图 8 30%粉煤灰胶固粉水化 XRD 图

Fig. 8 XRD diagrams of adhesive powder hydration with 30% fly ash content



A—碳酸钙;B—RO相;C—氢氧化钙;D—CaO;
E— $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;F— C_2S ;G— C_3S

图 9 50%粉煤灰胶固粉水化 XRD 图

Fig. 9 XRD diagrams of adhesive powder hydration with 50% fly ash content

3 结论

1) 凝结时间方面,随粉煤灰掺量的增加,掺合料越多凝结时间越长,粉煤灰同比替代水泥的综合效果没有单纯水泥凝结时间短,在实际工艺过程中,针对具体工艺要求而言,凝结时间是限制粉煤灰替代水泥量的一个制约因素。

2) 抗压强度方面,由于粉煤灰替代水泥量的增加虽然降低了原材料的成本,但是粉煤灰的量越大,整体的水化效果前期较慢,胶凝材料自身水化产生的氢氧化钙前期较少,粉煤灰的活性需要碱性环境激发,溶液 pH 值越低,粉煤灰的活性越低,胶凝材料的强度就越低,虽然后期随着体系进一步水化,碱含量增加促进粉煤灰水化进程,如果对前期强度有要求,需要在体系中加入适量的碱性物质来辅助粉煤灰的水化过程。

3) 胶凝材料的水化程度越大,物质结构就更加密实,胶凝材料的整体强度也就越高,当粉煤灰等比替代水泥熟料作为掺合料制作胶凝材料时,需要加入碱性物质弥补前期水化不足。

4) 粉煤灰作为胶凝材料掺合料的掺量与胶凝材料整体性能成波动线性关系,前期随着粉煤灰掺量增加整体效果也逐渐增加,当粉煤灰掺量达到临界点(掺量 30%)后,因体系自身水化受限导致溶液的 pH 值无法增加,对粉煤灰的活性激发就没有促进作用,额外增加的粉煤灰仅作为填充料,不能使资源合理化利用。

参考文献:

[1]鲁晓勇,朱小燕.粉煤灰综合利用的现状与前景展望[J].辽宁工程技术大学学报,2005,24(增1):295-297.
LU Xiaoyong,ZHU Xiaoyan. Present situation and developing prospect of comprehensive utilization of fly ashes[J]. Journal of Liaoning Engineering Technology University,2005,24(S1):295-297.

[2]许光辉,马小娥.赤泥、粉煤灰免烧砖的性能研究[J].粉煤灰综合利用,2007(6):50-51.
XU Guanghui,MA Xiaoe. Performance of non-fired bricks made from red mud and fly ash[J]. Comprehensive Utilization of Fly Ash,2007(6):50-51.

[3]史培阳,姜茂发,刘承军,等.用铁尾矿、硼泥和粉煤灰制备微晶玻璃[J].钢铁研究学报,2005,17(5):22-25.
SHI Peiyang,JIANG Maofa,LIU Chengjun,et al. Manufacture of glass ceramics from ferrous tailings,boron mud and fly ash [J]. Journal of Iron and Steel Research,2005,17(5):22-25.

- [4]林少鸿. 水泥工业节能减排的现状与思考[J]. 中国建材, 2012(1):110-113.
LIN Shaohong. Present situation and reflections on energy conservation and emissions reduction of cement industry[J]. China Building Materials, 2012(1):110-113.
- [5]陈琴, 万惠文, 谢春磊, 等. 含早强剂的矿物掺合料在水泥体系中的作用机理研究[J]. 混凝土, 2010(9):55-59.
CHEN Qin, WAN Huiwen, XIE Chunlei, et al. Fictitious crack model for protective maximum expansion force of reinforced concrete structure due to rebar corrosion[J]. Concrete, 2010 (9):55-59.
- [6]王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力环境保护, 2006(2):42-44.
WANG Pengfei. Review on research and development of fly ash application[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006(2):42-44.
- [7]钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [8]王宝民, 张源, 韩瑜. 粉煤灰资源的综合利用研究[J]. 建材技术与应用, 2011(10):10-13.
WANG Baomin, ZHANG Yuan, HAN Yu. On comprehensive utilization of fly ash[J]. Building Material Technology and Application, 2011(10):10-13.
- [9]张焯, 张海涛. 粉煤灰、石灰石和矿渣对水泥流动性和力学性能的影响[J]. 河南建材, 2010(6):42-44.
ZHANG Ye, ZHANG Haitao. Impact of fly ash, limestone and slag on the fluidity and mechanical properties of cement[J]. Henan Building Materials, 2010(6):42-44.
- [10]陈若莉. 激发剂对粉煤灰活性的激发作用[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2010, 28(5):76-79.
CHEN Ruoli. Excitation effect of exciting agent on the activity of fly ash[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology (Natural Science), 2010, 28(5):76-79.
- [11]徐子芳, 张明旭, 许海仙, 等. 石灰-石膏-粉煤灰水泥浆体的水化机理研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10):1879-1884.
XU Zifang, ZHANG Mingxu, XU Haixian, et al. Study on hydration mechanism of lime-gypsum fly ash paste[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(10):1879-1884.
- [12]张庆欢. 粉煤灰在复合矿用充填胶固粉水化过程中的作用机理[D]. 北京: 清华大学, 2006.
- [13]胡家国. 电厂粉煤灰矿山充填胶凝机理研究及水化反应动力学特性[D]. 长沙: 中南大学, 2004.

(责任编辑: 吕海亮)