

磨细 CFBC 粉煤灰的火山灰效应比

付晓茹¹ 郭照冰¹ 黎飞虎¹ 方华¹

摘要

将 CFBC(循环流化床燃烧技术)粉煤灰按粉磨时间处理成若干个粒度分布不同的试样,然后分别以 15%、30% 及 50% 的磨细 CFBC 粉煤灰取代水泥进行胶砂强度试验,再计算磨细 CFBC 粉煤灰的火山灰效应比(PER),利用 PER 指标分析磨细 CFBC 粉煤灰对水泥胶砂强度的贡献.结果表明:随着养护时间的延长,磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值逐渐增加;随着粉磨时间的延长,磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值呈现出先增加后减小的趋势变化;磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值主要受其需水量比的影响.磨细 CFBC 粉煤灰对水泥胶砂强度的贡献随着养护时间的延长而增大,在磨细 CFBC 粉煤灰的需水量比最小的情况下,其对水泥胶砂强度的贡献最大.

关键词

CFBC 粉煤灰;粉磨;火山灰效应比(PER);水泥胶砂强度

中图分类号 X799.1

文献标志码 A

收稿日期 2010-01-08

作者简介

付晓茹,女,博士,讲师,主要从事固体废物资源化研究工作. fuxiaoru@nuist.edu.cn

¹ 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 南京,210044

0 引言

Introduction

循环流化床燃烧技术(Circulating Fluidized Bed Combustion, CFBC)是一项新兴的清洁燃煤技术,可同时进行炉内喷钙脱硫,又因其燃烧温度较低,因此可以控制二氧化硫和氮氧化物的排放,对于目前提倡的环保型社会来说是一项优先发展的燃烧技术^[1].但是随着该项技术的推广,相应也会产生大量的 CFBC 粉煤灰,而如果不对其处理或利用,那么其堆存占用土地、风沙吹起还会产生扬尘污染大气等一系列的环境问题就会随之产生.因此必须采取一定的措施进行处理或者对其进行资源化利用.

普通粉煤灰应用到混凝土里已经有悠久的历史,主要是因为珠状粉煤灰所具有的形态效应,其可以改善新拌混凝土的性能;另外粉煤灰具有潜在的火山灰活性也是其作为建筑材料资源的价值所在,其可以提高混凝土的后期强度和耐久性^[2-3].但是 CFBC 粉煤灰性质与普通粉煤灰还存在一定的差异,由于 CFBC 粉煤灰的形成温度较低,所以其颗粒以不规则颗粒为主,几乎没有普通粉煤灰常见的球形颗粒,而且 CFBC 粉煤灰的粒度较粗,这就造成了 CFBC 粉煤灰的需水量比较高,如将这类粉煤灰掺加到混凝土里,要达到相同的流动度,必将增大混凝土的水灰比,影响混凝土的最终强度^[4].这些都对 CFBC 粉煤灰的应用产生不利的影响,因此有必要采取某种措施改变其细度.粉磨是最常用的减少颗粒粒径的方法,其不但可以降低所磨样品的细度,而且可以提高其活性点位,增加其活性^[5].

本文首先对原状 CFBC 粉煤灰进行粉磨,然后利用 15%、30% 及 50% 磨细 CFBC 粉煤灰取代水泥进行强度试验,采用火山灰效应比(Pozzolanic Effectiveness Ratio,PER)分析了磨细 CFBC 粉煤灰对水泥胶砂强度的贡献.

1 试验样品与试验方法

Materials and experimental methods

1.1 原材料

试验所用的水泥为江南小野田水泥厂生产的 52.5 级硅酸盐水泥,CFBC 粉煤灰取自金陵热电厂,为该电厂 5# 锅炉燃烧 50% 的煤与 50% 的高硫焦(热量比)产生的粉煤灰,它们的化学成分如表 1 所示.

表1 水泥和 CFBC 粉煤灰中各组分的质量分数

Table 1 Chemical compositions of cement and CFBC fly ash

%

材料	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{SO}_3)$	$w(f\text{-CaO})$	LOI
水泥	21.44	4.95	64.30	3.52	0.29	1.39	0.69	0.22	0.06	2.38		1.59
CFBC 粉煤灰	40.20	24.70	15.22	2.94	0.35	0.53	0.46	1.12	0.12	4.30	5.88	12.45

注: LOI 为烧失量

1.2 样品的制备

本次试验所选用磨机的型号为 SM-500, 规格为 $\phi 500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$, 转速 48 r/min, 球配为磨水泥熟料标准球配, 功率为 1.8 kW, 其标准入磨量为 5 kg. 试验中选取 10 个粉磨时间, 分别为 10 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min、45 min、50 min、60 min、70 min. 原状 CFBC 粉煤灰及粉磨后的样品分别标号为 F0、F10、F20、F25、F30、F35、F40、F45、F50、F60、F70. 将上述样品按 15%、30% 及 50% 取代水泥, 分别记为 FA15% (质量分数, 下同)、FA30%、FA50%, 然后按 GB/T 17671 规定进行水泥胶砂强度的测试.

2 试验结果与分析

Results and discussion

根据 Feret 理论^[6]及 Berry 等^[7]的研究, 用火山灰效应比 (PER) 反映粉煤灰的火山灰效应对砂浆的强度贡献, 其计算方法^[8]为

$$R_{\text{PE}} = S_f / F, \quad (1)$$

式中 S_f 为试验强度比, 计算方法为

$$S_f = S_t / S_0, \quad (2)$$

式中: S_t 为养护时间为 t 时的掺粉煤灰的水泥砂浆的抗压强度; S_0 为相同养护时间时的标准水泥砂浆的抗压强度.

式(1)中的 F 为 Feret 比, 其计算方法为

$$F = \frac{f_i}{f_0}, \quad (3)$$

式中 f_i 、 f_0 分别为掺粉煤灰砂浆和纯水泥砂浆的理论强度, 根据 Feret 理论^[6], 其计算方法为

$$f = K \left(\frac{c}{c+w+a} \right)^2, \quad (4)$$

c 、 w 、 a 分别为水泥、水及空气的绝对体积, 假设忽略空气的体积, 则有

$$F = \frac{f_i}{f_0} = \left(\frac{c_0 + w_0}{c_i + w_i} \times \frac{c_i}{c_0} \right), \quad (5)$$

式中: c_i 、 w_i 分别为掺粉煤灰的砂浆样品中水泥和水

的体积; c_0 、 w_0 分别为标准砂浆的水泥和水的体积.

由 PER 值的计算式(1)可知, 该式中分子 S_f 为试验强度比, 分母 F 为 Feret 比 (理论强度比), 此式中 F 的计算是基于纯水泥砂浆 (或掺粉煤灰的水泥砂浆) 的强度产生只是由于水泥的水化, 而无粉煤灰的作用, 即理论上掺粉煤灰的砂浆的强度为 f_i , 纯水泥砂浆的强度为 f_0 . 但是掺入粉煤灰后对整个水泥砂浆的整体水化产生的影响, 可以由试验的强度比来表示, 即式(1)中分子 S_f 值, 如果 S_f 值大于 1, 则表示掺入粉煤灰可以促进水泥的水化, 使砂浆的整体强度提高; 如果 S_f 值小于 1, 则表示掺入粉煤灰不利于砂浆的整体强度提高. 但是并不能单独以 S_f 值的大小来评价粉煤灰对水泥砂浆的作用, 如果 S_f 值等于 1, 假如单独以强度比来评价, 那么说明此粉煤灰对水泥砂浆的强度发展没有贡献, 事实上不论粉煤灰的取代率为多少, 只要其大于 0, 那么整个砂浆里水泥的掺量必然会少于纯水泥的, 理论上掺粉煤灰的砂浆强度必然会小于纯水泥砂浆的强度, 所以这就是平时以抗压强度比来表示粉煤灰的火山灰效应的缺点所在. 而采用式(1)的方法, 计算粉煤灰的火山灰效应, 既考虑了砂浆的理论强度与试验强度, 而且又能消除试验操作所带来的误差, 因此可以较好地反映粉煤灰的火山效应对砂浆强度发展的贡献.

借鉴此公式, 本文计算了磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值, 并且分析了养护时间及粉磨时间对磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值的影响.

2.1 不同养护时间的 PER

图 1 为不同养护时间、不同取代水泥率下的磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值. 从图 1 中可以看出, 随着养护时间的延长, 相同取代水泥率下, 磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值都有增大的趋势, 这主要是因为磨细 CFBC 粉煤灰的火山灰效应在早期较低, 而随着养护时间的延长, 其火山灰效应开始发挥作用, 由此也说明后期 CFBC 粉煤灰的火山灰效应对胶砂强度的贡献较前期要大, 此结论与普通粉煤灰相似^[2].

从图 1 还可以看出, 在养护时间小于 7 d 时, 磨

细 CFBC 粉煤灰的 PER 值随着其取代水泥率的增加而减小,这是因为在早期 CFBC 粉煤灰的火山灰作用还没有发挥出来,胶砂的强度主要来源于水泥的水化,当磨细 CFBC 粉煤灰取代水泥率从 15% 增加到 50% 时,水泥的掺量越来越小,因此强度越来越低,也就是说在养护早期,磨细 CFBC 粉煤灰的火山灰反应对水泥胶砂的强度贡献较小.而到了养护 60 d 时磨细 CFBC 粉煤灰的火山灰作用得到了更好的发挥,而且其取代水泥率越高,式(1)和(3)里的 F

值越低,由此使得养护后期的取代水泥 50% 的磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值大于取代水泥 15% 的. Para 等^[8]的研究也表明在养护后期,PER 值随着粉煤灰掺量的增加而增加.而 28 d 的不同取代水泥率的磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值相差较小,但以取代 30% 水泥的磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值最高,这是因为在养护中期,磨细 CFBC 粉煤灰的火山灰效应开始发挥作用,而同时掺量为 30% 的 F 值也处于中等,两者共同作用使 28 d 时的 PER 值最高.

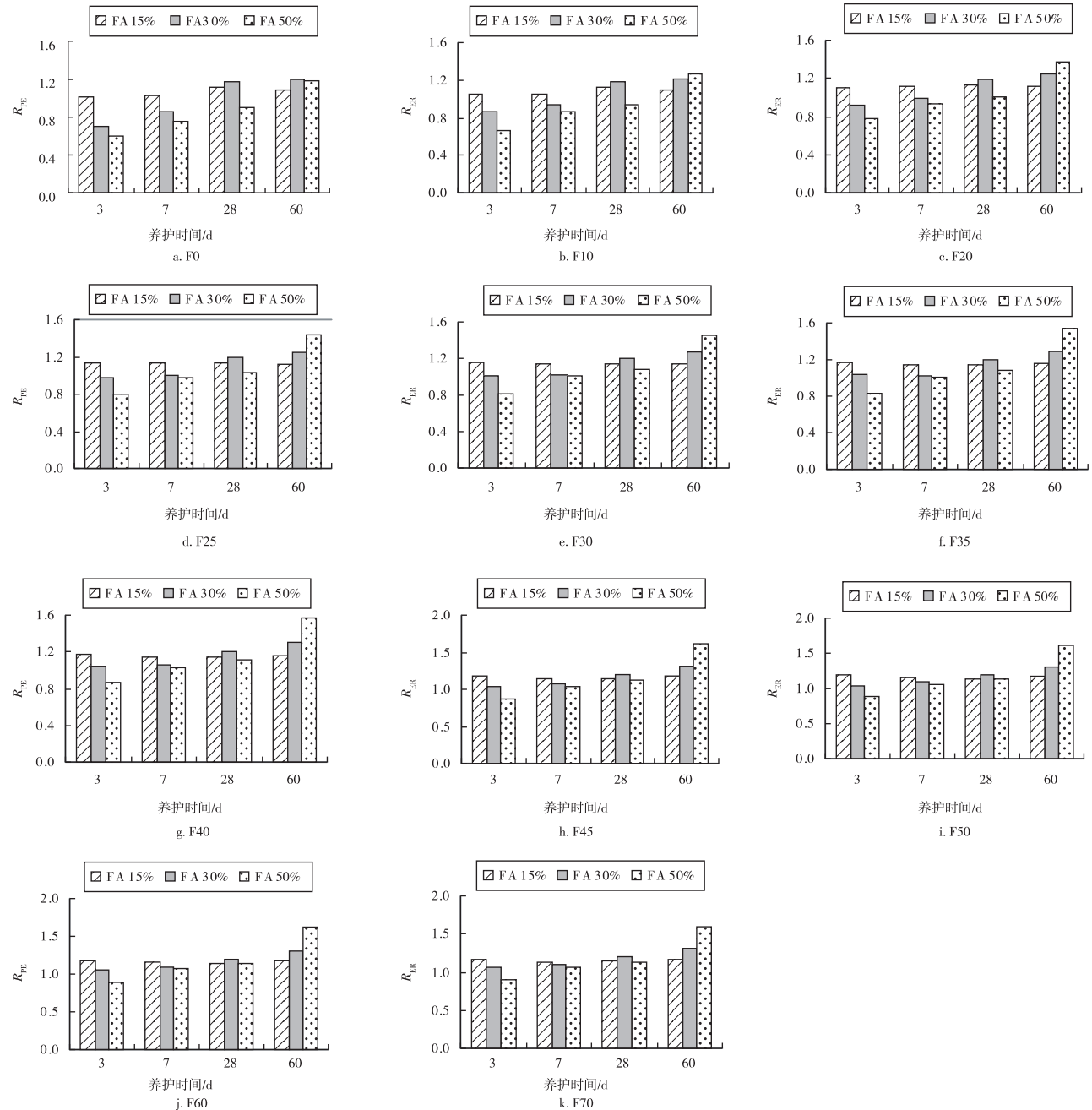


图 1 不同养护时间下的 PER

Fig. 1 PER in different curing age

2.2 粉磨时间对 PER 的影响

图 2 为粉磨时间对磨细 CFBC 粉煤灰 PER 值的影响,为了简便起见,本文只做了 28 d 取代水泥率为 30% 的磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值随粉磨时间的变化.

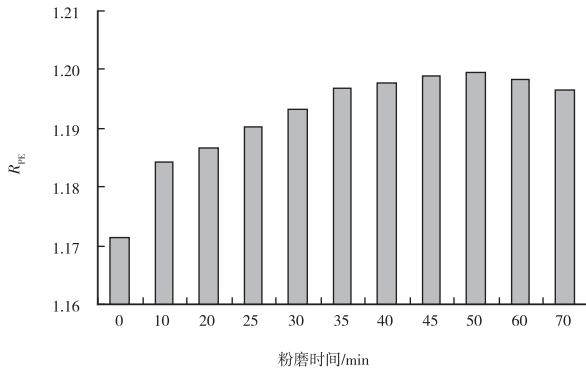


图 2 粉磨时间对 PER 的影响

Fig. 2 Effect of grinding time on PER

从图 2 中可以看出,磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 值随着粉磨时间的变化呈现先增长后下降的趋势,因此存在一个最佳的粉磨时间,在此时间下 PER 值最大,也即此时磨细 CFBC 粉煤灰对水泥胶砂强度的贡献最大.

在制取胶砂试块时,为了使掺磨细 CFBC 粉煤灰的胶砂达到相同的流动度,就需要根据磨细 CFBC 粉煤灰的需水量比来调节拌合用水量,需水量比大的 CFBC 粉煤灰加的水就多,需水量比小的则加的水量就少一些,需水量比增加,使得硬化浆体的孔隙率也随之增加.有研究表明^[9]硬化浆体的抗压强度与水泥浆体的孔隙率呈一种指数的而且是负相关的关系,即孔隙率越高,抗压强度越低.而需水量比是影响孔隙率的主要因素之一,需水量比小的胶砂形成的孔隙率较小,相应地强度越高.

图 3 为磨细 CFBC 粉煤灰的需水量比(按 GB/T 1596—2005 规定进行试验)与 PER 的关系,从中可以更清楚地看出,随着需水量比的降低,磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 随之增加,两者的线性关系较好,相关性系数 R 达到了 0.975 1,由此可以说明磨细 CFBC 粉煤灰的需水量比不同而形成了胶砂孔隙率的不同,它是导致掺不同粉磨时间磨细 CFBC 粉煤灰的硬化浆体的抗压强度不同的主要原因.由此也可以进一步说明,磨细 CFBC 粉煤灰的需水量比变化是导致其 PER 值变化的主要原因.粉磨时需水量比达到最小的粉磨时间即为最佳粉磨时间,就本文来说最佳粉磨时间为 50 min.

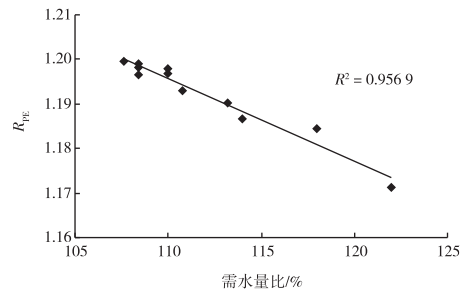


图 3 磨细 CFBC 粉煤灰的需水量比与 PER 的关系

Fig. 3 Relationship between water requirement of ground CFBC fly ash and PER

3 结论

Conclusion

1) PER 可以反映磨细 CFBC 粉煤灰的火山灰效应对水泥胶砂强度的贡献,随着粉磨时间的延长,CFBC 粉煤灰的 PER 呈现出先增加后减小的趋势变化,其最佳的粉磨时间为 50 min.

2) 磨细 CFBC 粉煤灰的 PER 主要受其需水量比的影响.

参考文献

References

- [1] 胡刚刚. 循环流化床锅炉技术发展展望[J]. 中国电力教育, 2006, 22(增刊1): 169-171
HU Ganggang. Technology outlook of circulating fluidized bed boiler[J]. China Electric Power Education, 2006, 22(Sup1): 169-171
- [2] 王福元, 吴严正. 粉煤灰利用手册[M]. 2版. 北京: 中国电力出版社, 2004
WANG Fuyuan, WU Yanzheng. Fly ash utilization manual[M]. 2th ed. Beijing: China Electric Power Press, 2004
- [3] 刘巽伯. 上海市粉煤灰应用技术手册[M]. 上海: 同济大学出版社, 1995
LIU Xunbo. Fly ash application technical manual in Shanghai[M]. Shanghai: Tongji University Press, 1995
- [4] 黄叶, 钱觉时, 王智, 等. 循环流化床锅炉固硫灰与煤粉锅炉粉煤灰的比较研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2009(3): 7-10
HUANG Ye, QIAN Jueshi, WANG Zhi, et al. Comparative study of CFB ashes and PC ashes[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization. 2009(3): 7-10
- [5] 姚丕强, 王仲春. 粉煤灰的超细粉磨及其性能的研究[J]. 水泥, 2007(6): 1-7
YAO Piqiang, WANG Zhongchun. Study of ultra fine grinding for fly ash and its properties[J]. Cement, 2007(6): 1-7
- [6] Lea F M. The chemistry of cement and concrete[M]. New York: Chemical Publishing Company, Inc, 1971
- [7] Berry E E, Hemmings R T, Langey W S, et al. Beneficiated fly ash: Hydration, microstructure and strength development in Portland cement systems[C] // Proc CANMET/ACI Int Conf Trondheim Sup Papers, 1989: 241-273

[8] Parú J, Monzó J, Borrachero M V, et al. Mechanical treatment of fly ashes. Part III; Studies on strength development of ground fly ashes(GFA)-cement mortars[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(9):1365-1377

[9] Lam L, Wong Y L, Poon C S. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(5):747-756

Pozzolanic effectiveness ratio of ground CFBC fly ash

FU Xiaoru¹ GUO Zhaobing¹ LI Feihu¹ FANG Hua¹

1 School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

Abstract The circulating fluidized bed combustion(CFBC) fly ash was separately ground into samples with different particle size distribution, and the strength of a series of cement mortars with 15%, 30% and 50% CFBC fly ash were tested. Pozzolanic effectiveness ratio(PER) was calculated and used to analyze the contribution of ground CFBC fly ash to the the strength of cement mortars. The results show that: the PER of ground CFBC fly ash increases with curing age; the PER of ground CFBC fly ash increases firstly then decreases with grinding time; and there exists an optimal grinding time; the PER of ground CFBC fly ash is affected by water requirement. The contribution of ground CFBC fly ash to the the strength of cement mortars increases with curing age; and it is the largest as the water requirement of ground CFBC fly ash is smallest.

Key words CFBC fly ash; grinding; pozzolanic effectiveness ratio(PER); cement mortar strength