

碱激发对粉煤灰活性的影响

杨晓光 倪文 张箬 徐丽 王亚利 杨海龙

北京科技大学土木与环境工程学院金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083

摘要 研究了粉煤灰的物理化学特性, 设计了四种方案对粉煤灰进行改性, 旨在扩大粉煤灰的应用. 通过对比改性前后 Na_2SiO_3 -粉煤灰试块的强度, 使粉煤灰在改性前后的反应速度通过试块的强度得以体现. 扫描电镜照片显示, 在机械粉磨结合化学激发处理后, 坚硬的外壳大部分被破坏. ^{27}Al 的核磁共振图谱显示宽峰变窄. ^{29}Si 的核磁共振谱表明, Q^0 消失, Q^2 增多, Q^4 减少. 说明加入强碱并同时机械粉磨可有效破坏粉煤灰的玻璃微珠外壳及硅铝网络结构, 可增强粉煤灰的潜在活性.

关键词 粉煤灰; 改性; 碱激发; 水玻璃

分类号 X705

粉煤灰是一种颗粒非常细小能在空气中漂浮一定时间并能被集尘设备收集的粒状物质. 它是燃煤电厂的必然产物^[1], 产出量很大, 但使用率并不高. 由于粉煤灰中的铝硅玻璃体结构呈多面体结构具有较高的聚合度^[2], 加上冷却过程中经历缓冷过程, 因此粉煤灰中的玻璃体颗粒一般结构致密, 表面稳定, 导致对水的吸附能力较小, 活性组分溶出度低, 溶出速度缓慢^[3]. 如果能加快粉煤灰反应的速度, 增进反应的程度, 可极大增加粉煤灰在工程中的使用. 实验对比了机械粉磨和碱激发处理对粉煤灰活性的影响, 并从微观上比较了处理前后粉煤灰结构的变化, 旨在增强粉煤灰的早期和潜在活性, 提高粉

煤灰的使用效率.

1 实验所用粉煤灰

粉煤灰采用北京高井电厂的二级粉煤灰. 密度为 $2.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 比表面积为 $350\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. 粉煤灰的化学成分见表 1. 通过扫描电镜对粉煤灰形貌进行了观察, 如图 1 所示.

表 1 粉煤灰的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of fly ash								%
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	K_2O	Na_2O	SO_3	
50.60	31.34	7.22	5.35	3.62	0.38	0.11	0.14	

注: 烧失量为 1.24%.

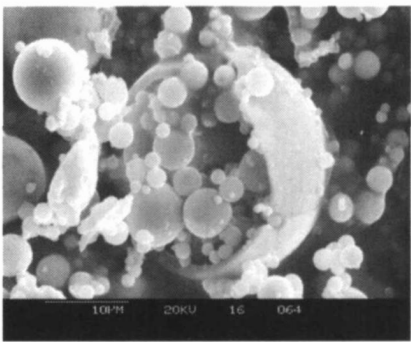
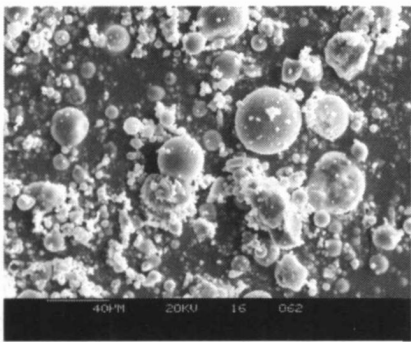


图 1 粉煤灰原灰形貌

Fig. 1 Morphology of fly ash

从图 1 可以看出, 粉煤灰的形貌多为球形玻璃微珠和不规则的熔融颗粒. 结合粉煤灰的 XRD 图

(图 2)可以看出, 实验所用的粉煤灰中石英含量较高, 其形状为碎块状. 还有以圆形和不规则形状出现的比较小的莫来石晶体颗粒. 硅氧、铝氧四面体的聚合度与玻璃体中 Si/O 、 Al/O 的质量比有关^[4-6]. 实验用粉煤灰的比值较大, 聚合度较高(见表 1).

图 3 为粉煤灰原灰的粒度分析, 粒度分布比较

收稿日期: 2006-08-23 修回日期: 2007-02-07
基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目 (No. 2006BAC21B03)
作者简介: 杨晓光(1978—), 男, 博士研究生; 倪文(1961—), 男, 教授, 博士生导师

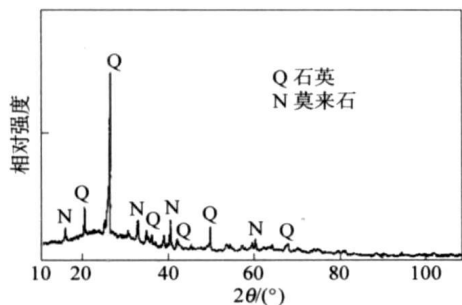


图 2 粉煤灰 XRD 谱

Fig 2 XRD pattern of fly ash

均匀。由数据可知, $D_{50} = 9.239 \mu\text{m}$, $D_{90} = 29.773 \mu\text{m}$, 粒度分布比较均匀。由图 4 和图 5 可以看出: ^{29}Si NMR 谱图在化学位移 $\delta = -67.515 \times 10^{-6}$ 、 $\delta = -86.792 \times 10^{-6}$ 和 $\delta = -109.178 \times 10^{-6}$ 三个位置出峰, 分别属于 Q^0 、 Q^2 和 Q^4 (固体硅酸盐的骨架结构以 Q^n 来表示聚合度, 其中 Q 表示硅氧烷 (SiO_4), n 表示连接硅酸根的数目), 说明粉煤灰中的硅氧四面体结构比较复杂^[7]。通常情况下, 四配位的铝氧多面体结构有较大的化学位移, 六配位的铝氧多面体结构有较小的化学位移值^[8]。 ^{27}Al NMR 谱图显示: 粉煤灰中铝氧多面体结构以六配位(化学位移 $\delta = 5.325 \times 10^{-6}$)和四配位(化学位移 $\delta = 47.732 \times 10^{-6}$)形式存在, 它们的宽峰形式表示这两种配位形式的铝结构以分子不对称网络形式出现, 这种网络结构形式使得分子在磁场中的振动变得比较困难(如图 5)。由此可以判断, 实验所用粉煤灰的聚合度比较高。

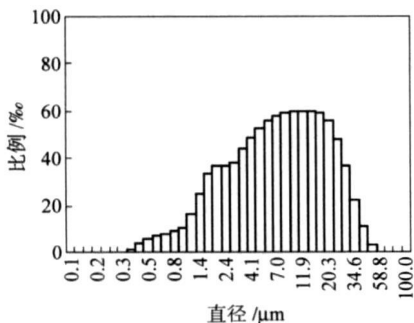


图 3 粉煤灰粒度分析图

Fig. 3 Particle size analysis of fly ash

上述情况分析表明, 影响该粉煤灰活性的因素主要有: (1) 实验所用粉煤灰的化学成分中 CaO 含量比较低, 仅为 5.35%。(2) 实验所用粉煤灰多为玻璃微珠。在粉煤灰形成过程中造成其玻璃微珠外层均由致密的性质稳定的玻璃质外壳包裹(见图 1), 这层包裹层结构致密, 表面稳定, 对水的吸附能力

小, 从而阻碍了玻璃微珠中多孔的、无定形态及活性较高的内核与碱性溶液中的 OH^- 反应, 使得粉煤灰的潜在活性不易被很快激发, 表现出的活性比较差。(3) 实验所用粉煤灰的玻璃相中硅铝酸根结构复杂, 聚合度高。

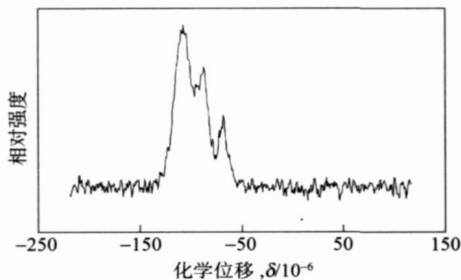


图 4 粉煤灰中 ^{29}Si NMR 图谱

Fig. 4 ^{29}Si NMR of fly ash

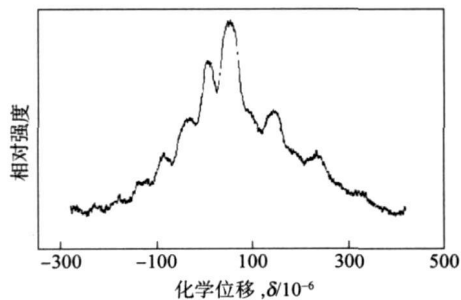


图 5 粉煤灰中 ^{27}Al NMR 图谱

Fig. 5 ^{27}Al NMR of fly ash

2 粉煤灰改性实验及结果

对于粉煤灰玻璃质材料而言, 要提高其水化活性就要增加其表面水化活性点, 破坏其铝硅玻璃体表面的薄膜, 使更多的 $\text{Si}-\text{O}$ 键发生断裂, 并在表面生成更多的缺陷及开放的孔洞。因此粉煤灰活性激发的关键是如何使 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Al}-\text{O}$ 键断裂。

针对这些原因, 对粉煤灰进行了改性实验, 采用了机械粉磨、机械粉磨和化学激发相结合两种途径。机械粉磨主要是为了破坏粉煤灰致密的外壳层。化学激发主要是为了破坏粉煤灰中高硅、高铝、低钙的硅铝玻璃体链 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_n$ 结构, 使硅铝网络结构断裂, 可溶性 SiO_2 、 Al_2O_3 增多, 从而增加粉煤灰的活性。机械粉磨和化学激发结合使用主要是为了在破坏粉煤灰外壳的同时, 加入碱激发剂, 使激发剂更好地破坏粉煤灰的硅铝网络结构。

2.1 机械粉磨

首先将粉煤灰在球磨机里湿磨 1 h 后烘干。再将经过粉磨的粉煤灰加模数为 1.0 的 Na_2SiO_3 溶

液^[9]制备成 30 mm×30 mm×50 mm 长方体试件, Na₂SiO₃(按含固量算)在粉煤灰中的质量分数为 5%, 水胶比=0.25, 养护条件为 20 ℃, 相对湿度 90%. 测定 3 d 和 28 d 抗压强度.

图 6 为经过粉磨后的粉煤灰扫描电镜图. 通过图 6 和图 1 的对比可以看到, 粉煤灰经过粉磨后直径大于 10 μm 的玻璃微珠已经非常少了, 玻璃微珠破碎后的碎片散落在微珠之间. 但直径小于 10 μm 的玻璃微珠并未破碎. 经过粉磨的粉煤灰-水玻璃胶凝材料的抗压强度见表 2.

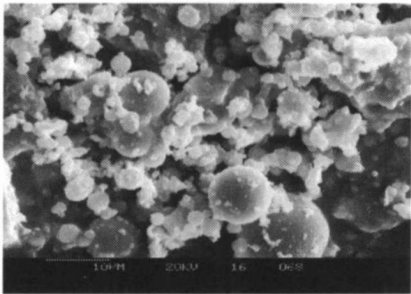


图 6 经过粉磨后的粉煤灰
Fig. 6 Ground fly ash

表 2 粉磨后的粉煤灰与原灰的抗压强度比较

试样	粉煤 灰/g	水玻 璃/g	抗压强度/MPa	
			3 d	28 d
原灰	300	15	—	9.08
粉磨后的粉煤灰	300	15	—	12.32

通过磨细, 一方面粉碎粗大多孔的玻璃体, 解除玻璃颗粒粘结, 改善表面特性; 另一方面, 薄壁空心颗粒被挤破, 形成大量的新表面和表面活性中心, 破坏了玻璃体表面坚固的保护膜, 加快了活性 Al₂O₃、SiO₂ 的溶出和水化速度. 断键增多, 比表面积增大, 反应接触面增加, 活化分子增加, 在粉磨中粉煤灰不仅发生了粒度减小、比表面积增大的物理变化, 还可能发生机械力化学效应, 这种效应可促进和强化粉体改性的效果, 从而使粉煤灰早期化学活性提高. 由表 2 可以看到, 经过粉磨的粉煤灰制备的胶凝材料的抗压强度比原灰制备的胶凝材料的抗压强度有一定的增长, 但涨幅不大. 这是由于机械粉磨的激发效果随粉煤灰粒径减小而呈指数下降. 在粉磨制备过程中, 由于玻璃态物质易磨性差, 在粉磨到 500 m²·kg⁻¹ 以上比表面积时易出现团聚与过粉磨现象, 因而粉磨中分散性差的问题随细度增加逐渐表现得明显, 使粉磨效果变差. 可见, 仅仅对粉煤灰进行机械磨细, 在一定程度上可以增大粉煤灰的活性,

但改性效果不是很明显.

2.2 机械粉磨和化学激发结合使用

采用复合方法对粉煤灰进行改性处理, 即在粉煤灰粉磨过程中引入一定量的含有 Na⁺、OH⁻ 等的激发改性物质, 在机械力化学作用下强化改性. 激发剂的离子扩散到粉煤灰表面与玻璃态的粉煤灰表面作用, 破坏其玻璃态表面结构, 提高其表面缺陷及表面非桥氧键的数量, 从而增加粉煤灰的水化活性. 本实验选用了 NaOH 和 CaO 两种化学激发剂, 按三种方法进行实验, 实验进行情况为:

(1) NaOH 和粉煤灰按干态质量比 1:6 混合, 加适量水, 放入球磨机进行湿磨, 1 h 后取出磨料, 烘干, 烘干后所磨粉料轻微出现结块现象, 再放入球磨机内粉磨使结块散开.

(2) CaO 和粉煤灰按干态质量比 1:3 混合, 加适量水, 放入球磨机进行湿磨, 1 h 后取出磨料, 烘干, 烘干后所磨粉料轻微出现结块现象, 再放入球磨机内粉磨使结块散开.

(3) NaOH、CaO 和粉煤灰按干态质量比 1:2:6 混合, 加适量水, 放入球磨机进行湿磨, 1 h 后取出磨料, 烘干, 烘干后所磨粉料轻微出现结块现象, 再放入球磨机内粉磨使结块散开.

由表 3 可以看出, 粉煤灰经三个方案改性后, 活性都有很大增加, 其中方案 3 效果最好.

表 3 改性后粉煤灰-Na₂SiO₃ 胶凝材料抗压强度

Table 3 Compressive strengths of the modified fly ash and Na₂SiO₃ cementitious materials

方案	改性剂	水玻璃	抗压强度/MPa	
			3 d	28 d
0	无	5%	—	9.08
1	NaOH	5%	15.48	25.56
2	CaO	5%	6.89	16.98
3	NaOH 和 CaO	5%	18.47	26.75

应用扫描电镜对改性后的粉煤灰颗粒分布及表面形态进行了观察分析, 见图 7~9. 从粉煤灰的 SEM 图片可观察到, 结合化学激发粉磨的粉煤灰中玻璃微珠量大大减少, 虽然仍有少量细小微珠存在, 但直径大于 5 μm 的微珠已基本上见不到了; 而图 6 中还存在部分 10 μm 左右的玻璃微珠. 在相同条件下, 粉磨相同时间, 产生这种现象说明结合化学激发来粉磨粉煤灰更易破坏粉煤灰表面密实的“硬壳层”, 破坏效果更好. 经过方案 2 与方案 3 改性的粉煤灰颗粒表面出现明显的大量缺陷及较严重的团聚现象, 图 8 和图 9 中完整的粉煤灰微珠大量减少.

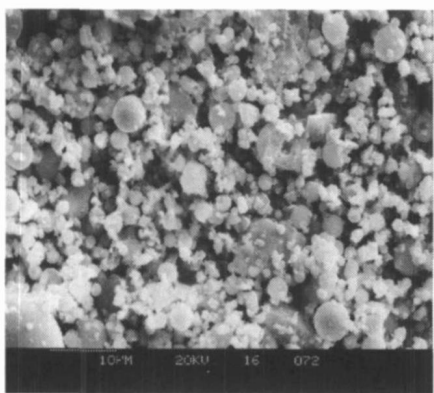


图 7 方案 1 改性后的粉煤灰形貌

Fig 7 Morphology of fly ash modified by Plan 1

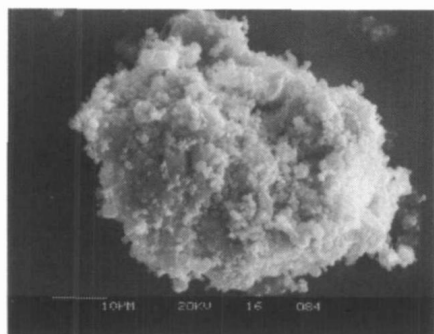


图 8 方案 2 改性后的粉煤灰的形貌

Fig 8 Morphology of fly ash modified by Plan 2

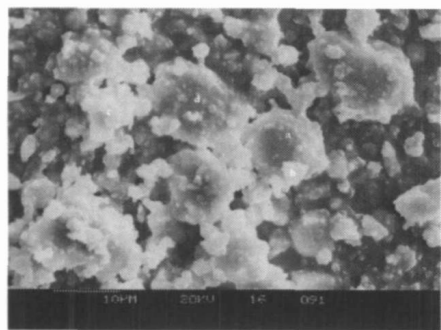


图 9 方案 3 改性后的粉煤灰形貌

Fig 9 Morphology of fly ash modified by Plan 3

为了研究改性后粉煤灰的硅氧网络结构的变化情况,分别对三种改性后的粉煤灰,进行核磁共振分析, ^{29}Si 和 ^{27}Al 图谱见图 10 和图 11。

对于 ^{29}Si 和 ^{27}Al NMR 化学位移值取决于其最邻近原子配位,配位数越高,屏蔽常数越大,共振频率降低,化学位移向负值方向移动。除了最邻近配位以外,次邻近原子效应对化学位移的影响也很大。对于硅酸盐和铝硅酸盐,随着(铝)硅氧阴离子聚合度的增加,屏蔽常数增大, ^{29}Si NMR 化学位移向负值方向移动,当次邻近配位中有 Al 原子时, ^{29}Si

NMR 化学位移向正值方向移动。 $[\text{SiO}_4]$ 每有一个 Al 原子相连,使 ^{29}Si 产生 5×10^{-6} 的化学位移。实际测得的谱峰为混合结果。当硅酸盐的结构较为复杂时会出现不同的化学位移^[10]。

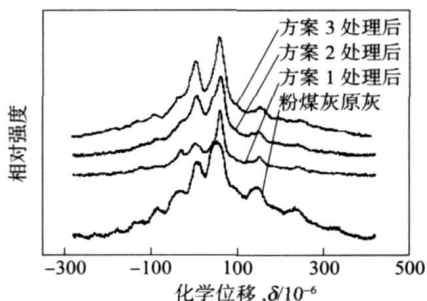


图 10 改性后的粉煤灰 ^{27}Al 的 MAS NMR 谱

Fig. 10 ^{27}Al MAS NMR of modified fly ash

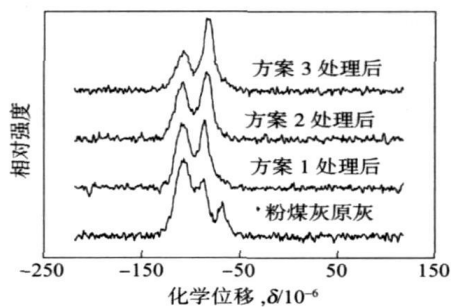


图 11 改性后的粉煤灰 ^{29}Si 的 MAS NMR 谱

Fig. 11 ^{29}Si MAS NMR of modified fly ash

粉煤灰中的玻璃体主要是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 为网络形成体,其他离子作为网络外调整离子,而 Al^{3+} 在粉煤灰中按一般玻璃体的概念,一部分进入以 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体为基础的三维结构中,这时 Al^{3+} 以四配位存在,另一部分 Al^{3+} 可以作为网络外的调整离子以六配位存在,所以在粉煤灰的原灰 ^{27}Al NMR 谱中出现 $\delta = 5.325 \times 10^{-6}$ 和 $\delta = 47.732 \times 10^{-6}$ 处的谱峰。宽峰形式说明这两种配位形式的铝结构以分子不对称网络形式出现。由于玻璃体中组成的无定型特征,因此一般不能用分子式表示,但是从结构的近程观察,还可以存在近程有序。 Al^{3+} 掺加到硅氧三维结构网络中后,由于各个 Al^{3+} 所处的周围环境并不一样,造成了对称性降低,这种环境对称性的降低导致了铝结构 NMR 谱线宽化。

粉磨过程中,粉煤灰颗粒生成表面缺陷及高密度位错,发生晶格畸变。从结构方面看,聚合态的硅氧四面体结构经过机械力的作用,硅氧之间的键发生断裂;碱激发剂中的 OH^- 作用于粉煤灰中的铝氧多面体结构,使得铝氧网络结构发生键断裂,从而形

成铝氧多面体对称小分子结构. 表现在: 改性后的粉煤灰²⁷Al NMR 谱图宽峰变窄(如图 10 所示), 实验数据表明强峰向低场方向移动, 显示出铝氧多面体网络结构聚合度下降而活性增强. ²⁷Al NMR 谱图在四配位位置出现了较大的变化, 峰宽明显变窄, 而且对称性增强, 强峰向低场方向偏移, 说明经过方案 1 改性后的粉煤灰中的四配位的铝氧多面体结构出现网络结构断裂, 向小的对称的四配位铝氧多面体结构变化. 六配位结构对称性增强, 而且六配位结构位置峰值变低, 说明方案 1 对粉煤灰的六配位的铝氧结构也出现了网络结构断裂, 六配位结构变少, 四配位结构增多. 由此可见, 针对 Al³⁺ 而言, 方案 1 的改性效果最好, 说明强碱可以有效破坏粉煤灰中的 Al—O 结构.

从²⁹Si NMR 的谱图看, 在粉煤灰的原灰中主要存在 Q⁰、Q² 和 Q⁴, 主要以四面体形式存在(如图 11 所示). 改性后的粉煤灰中 Q⁰ 消失, 说明粉煤灰中单体硅在碱激发剂的作用下, 发生了反应, 生成高聚合度的硅四配位结构. 图 11 可以看到, 改性后的粉煤灰的²⁹Si 谱图的峰宽变窄, 而且出峰比较尖锐, 说明改性后粉煤灰的一些硅氧网络结构断裂, 聚合度降低. 改性后的粉煤灰中 Q² 的量较粉煤灰原灰增加, 可能是粉煤灰原灰中的硅氧单体, 在碱的作用下, 形成了层状结构. 图 11 中的四条曲线相互比较, 可以看到改性后的粉煤灰中 Q² 的量逐渐增多, 而 Q⁴ 量逐渐较少. 说明 CaO 作激发剂可以较好地破坏粉煤灰中 Q⁴ 结构, 而且在碱性增强的情况下, 这种破坏力更加增强; 而单独在碱作用下, 破坏力较弱. 由此可见, 阳离子对破坏硅氧结构可能有着一定

定的作用.

3 结论

通过上面的测试分析, 说明改性后的粉煤灰无论在形貌上, 还是在铝硅酸根网络结构上都发生了很大的变化, 活性得到了增强, 这与改性粉煤灰抗压强度实验结果也是一致的. 在机械粉磨的同时加入碱性激发剂能够很好地提高粉煤灰的潜在活性.

参 考 文 献

[1] 邵龙义, 陈江峰. 燃煤电厂粉煤灰的矿物学研究. 煤炭学报, 2004, 29(4): 449

[2] 张华. 粉煤灰中[SiO₄]⁴⁻四面体聚合分布与水硬活性关系[学位论文]. 南京: 南京化工大学, 1989

[3] 李大和. 粉煤灰水化机理浅析. 矿业研究与开发, 1999, 19(5): 15

[4] Fernandez-Jimenez A, Palomo A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder; effect of the activator. **Cem Concr Res**, 2005, 35 (10): 1984

[5] Fernandez-Jimenez A, Palomo A, Sobrados I, et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous Mesoporous Mater**, 2006, 91(1/3): 111

[6] 李国栋. 粉煤灰的结构、形态与活性特征. 粉煤灰综合利用, 1998(3): 35

[7] 方永浩. 固体高分辨核磁共振在水泥化学研究中的应用. 建筑材料学报, 2003, 6(1): 3

[8] 杨南如. 无机非金属图谱. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000: 612

[9] Xu H, Van Deventer J S J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. **Int J Miner Process**, 2000, 59 (3): 247

[10] Swaddle T W, Salerno J, Tregloan P A. Aqueous aluminates, silicates and aluminosilicates. **Chem Soc**, 2002, 38(1): 83

Effect of alkali activation on fly ash activity

YANG Xiaoguang, NI Wen, ZHANG Zheng, XU Li, WANG Yali, YANG Hailong

State Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT The structure of fly ash was analyzed to extend its scope of application. The compressive strengths of Na₂SiO₃ and fly ash blocks modified by four methods were compared to display the chemical reaction speed of fly ash. SEM photographs showed that after mechanical grinding and alkali activation most of the stiff shells of fly ash were destroyed, and MAS NMR of ²⁷Al showed that wide peaks became narrow. MAS NMR of ²⁹Si indicated that Q⁰ disappeared, the quantity of Q² increased but that of Q⁴ decreased. It is concluded that after mechanical grinding and alkali activation, the hard shells of fly ash are destroyed, the polymerization degree of silicon-oxygen and aluminum-oxygen is reduced, and the potential activity of fly ash is enhanced.

KEY WORDS fly ash; modification; alkali activation; water glass