

## 粉煤灰利用技术专题

**【编者按】**粉煤灰是我国当前排放量较大的工业废渣之一,2015 年的排放量高达 5.7 亿 t,巨量堆放的粉煤灰不仅污染环境,还造成资源浪费。随着国家一系列环保政策的出台与实施,粉煤灰在建筑材料生产、道路回填、农业土壤改善、复合化肥生产、污水处理、烟气脱硫、矿物提取等领域得到了应用,利用率不断增长,从 2000 年的 58% 提升至 2015 年的 70% 以上,但目前还存在综合利用率偏低、利用方式单一、精细化工利用尚不成熟,易对环境产生负面影响等问题。为系统性地报道粉煤灰资源化利用方面的科研成果及技术,我刊组织开设了“粉煤灰利用技术”专题,总结和凝练了科研院所、高等院校以及技术工程服务企业近年来在粉煤灰相关的政策研究、粉煤灰的理化性质研究、粉煤灰提取氧化物技术、粉煤灰在环保及污水处理中的应用等方面取得的创新性成果,以期依靠科技进步,有效地促进我国粉煤灰资源化利用。在此,特别感谢煤炭科学技术研究院有限公司、西安科技大学、山西大学等单位在专题组稿、约稿方面给予的大力支持和帮助,同时对各位作者积极为本刊撰稿表示衷心感谢。

# 粒径对粉煤灰基地聚物抗压强度的影响

赵永彬

(北京低碳清洁能源研究所 先进材料研发中心,北京 102209)

**摘要:**为提高粉煤灰的综合利用,以工业废弃物粉煤灰为主要原料,通过碱激发制备粉煤灰基地聚物,研究了粉煤灰的粒径及粒径分布对粉煤灰基地聚物抗压强度的影响。试验结果表明:对于单峰分布不同粒径的粉煤灰来说,随着  $D_{50}$  粒径的减小,粉煤灰基地聚物的 28 d 抗压强度随之显著升高,早期抗压强度也随之大幅提高;对于相同  $D_{50}$  粒径下单峰和双峰分布的粉煤灰来说,单峰分布的粉煤灰基地聚物的抗压强度略低于双峰分布粉煤灰基地聚物的抗压强度;进而证明  $D_{50}$  粒径是影响粉煤灰基地聚物的因素之一,通过调节粒径分布可以改善抗压强度,为进一步控制粉煤灰基地聚物的抗压强度提供了理论基础。

**关键词:**粉煤灰;地聚物;中位粒径  $D_{50}$ ;粒径分布;抗压强度

**中图分类号:**TQ317      **文献标志码:**A      **文章编号:**1006-6772(2016)04-0001-05

## Influence of particle size on compressive strength of fly ash based-geopolymer

ZHAO Yongbin

(Performance Materials R&D Center, National Institute of Clean and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

**Abstract:** To make full use of fly ash, a fly ash based-geopolymer was prepared using alkali activated fly ash as raw material. The influence of particle size and distribution of fly ash on compressive strength of fly ash based-geopolymer was studied. The results showed that, for different particle size of fly ash with unimodal distribution, with the decrease of median diameter  $D_{50}$ , early compressive strength and 28 days compressive strength of fly ash based-geopolymer significantly increased. For same  $D_{50}$  with unimodal and bimodal distribution of fly ash,

**收稿日期:**2016-05-03; **责任编辑:**孙淑君      **DOI:**10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.001

**基金项目:**人社部高层次留学人才资助计划资助项目(2013 年);神华集团科技创新资助项目(SHJT-12-48);北京低碳清洁能源研究所所长基金资助项目(CF9300130009)

**作者简介:**赵永彬(1976—),男,河北保定人,高级工程师,博士,从事工业固体废物资源化利用研究工作。E-mail: zhaoyongbin@nicenergy.com

**引用格式:**赵永彬.粒径对粉煤灰基地聚物抗压强度的影响[J].洁净煤技术,2016,22(4):1-5,10.

ZHAO Yongbin. Influence of particle size on compressive strength of fly ash based geopolymer[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 1-5, 10.

the compressive strength of geopolymer using fly ash with unimodal distribution as raw material was slightly lower than that of geopolymer using fly ash with bimodal distribution. the results also indicated that particle size ( $D_{50}$ ) was one of the important factors to affect the performance of fly ash based-geopolymer. Therefore, the compressive strength of fly ash based-geopolymer could be improved by adjusting the particle size and distribution of fly ash, the research provided a theoretical basis to control the compressive strength of fly ash based-geopolymer.

**Key words:** fly ash; geopolymer; median diameter  $D_{50}$ ; size distribution; compressive strength

## 0 引言

粉煤灰是燃煤电厂在发电过程中使用的煤粉经高温燃烧后形成的一种似火山灰质的固体废弃物。主要用于水泥和混凝土、墙体、道路、农业和回填等低附加值产品,但粉煤灰颗粒,尤其是细微颗粒( $<2.0 \mu\text{m}$ ),在其排放、贮存或利用过程中,极易进入大气、水体和土壤,对环境和生态造成较严重的负面效应。随着电力工业的迅速发展,我国粉煤灰排放量急剧增加,2015年产量达5.7亿t,预计2020年粉煤灰产量达到10亿t左右,日益成为我国乃至世界亟需解决的难题。

20世纪70年代由法国科学家 Davidovits 提出地聚合物(Geopolymer)的概念<sup>[1-2]</sup>。地聚合物兼有有机高聚物、陶瓷、水泥和玻璃等材料的特点之外,还具有优异力学性能,较强耐腐蚀性和良好耐久性、抗渗性及抗融冻性等性能。此外,在地聚物的制备工艺中不同于传统的硅酸盐水泥不需要“两磨一烧”的煅烧工艺,基本上不排放 $\text{CO}_2$ ,有望取代硅酸盐水泥成为未来绿色高性能水泥。近年来,人们对地聚物的被激发材料的研究主要集中于高岭土(偏

高岭土)和矿渣等,对粉煤灰基地聚合物的研究相对较少。粉煤灰基地聚物的研究重点集中在原料配比<sup>[3]</sup>、碱性激发剂用量<sup>[4]</sup>、( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ )<sup>[5-6]</sup>和用水量<sup>[7]</sup>、养护制度<sup>[8-9]</sup>等对力学性能的影响,以及通过XRD、SEM、红外光谱和核磁共振等检测手段<sup>[10]</sup>对地聚合物的结构及形貌的分析表征。煤粉在燃烧过程中由于煤的来源、煤粉的粉磨后颗粒粗细,燃烧炉的类型及燃烧温度带来的影响,生成的粉煤灰通过动态光散射的分析发现粒径大小不均一, $D_{50}$ 粒径从几微米到上百微米,且分布较宽,呈现明显的双峰或多峰分布<sup>[11]</sup>。因此,笔者以粉煤灰为主要原料制备粉煤灰基地聚物材料,通过粒径分级获得单峰和双峰分布的不同粒径的粉煤灰原料,着重研究粉煤灰的粒径及粒径分布对地聚物的抗压性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

试验选择北京热电粉煤灰(BJ-FA)的原灰,主要化学成分见表1。

表1 粉煤灰的主要化学组成

Table 1 The main chemical composition of fly ash

化学组成	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	$\text{Na}_2\text{O}$	MgO	$\text{K}_2\text{O}$
质量分数/%	45.46	32.76	8.82	4.64	0.85	0.95	1.43	0.99

通过旋风分离及振动筛分得到的粉煤灰为原料,其 $D_{50}$ 粒径分别为2.6、23.4、24.3、65 $\mu\text{m}$ ,且粒径分布为单峰分布。碱激发剂由水玻璃(模数为2.4,固体含量质量分数为46%,购自北京红星广厦建材有限公司)及水配制而成,称为钠激发剂。

### 1.2 样品制备

将一定量粉煤灰倒入水泥净浆搅拌锅中,加入规定量的激发剂溶液,搅拌均匀,装入160 mm $\times$ 40 mm $\times$ 40 mm试模中,振动成型(成型条件为室温,相对湿度为(50 $\pm$ 10)%),在标准养护箱((20 $\pm$

1) $^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 $\geq$ 90%)中养护24 h后脱模,分别采用高温养护(80 $^{\circ}\text{C}$ )24 h和继续标准养护箱((20 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ ),相对湿度 $\geq$ 90%)中养护1、14及28 d后,测定抗压强度。

### 1.3 试验方法

采用日本理学ZSX Primus IIX型X射线荧光光谱仪测试粉煤灰的化学成分。采用英国Malvern公司Mastersizer 2000型号激光粒度分析仪分析粉煤灰的粒径及粒径分布。此外,对于抗压强度(Compression Strength,以下简称CS)测试,根据GB/T

17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》分别表征样品不同养护龄期(1、14、28 d)抗压强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉煤灰的特征

粉煤灰的 X-射线衍射图如图 1 所示。基于粉煤灰样品的 XRD 图谱中衍射峰进行分析,可以得到样品中所含矿物相。从图 1 中可以看出在  $20^\circ \sim 30^\circ$  漫散射峰可归属为粉煤灰中无定形玻璃相,其他尖锐的特征峰主要来源于粉煤灰中的矿物晶相莫来石(M)、石英(Q)以及少量的石灰(L)、赤铁矿(H)、硬石膏(A)、钙长石(An)、磁铁矿(Ma)等含钙矿物等矿物相。通过 Jade 5.0 软件分析模拟计算可以得到无定形玻璃相含量达到 53%,由此推断其具有极高的火山灰活性<sup>[12]</sup>。结合粉煤灰化学组成分析氧化钙的含量为 8.82%,均属于低钙灰范畴。

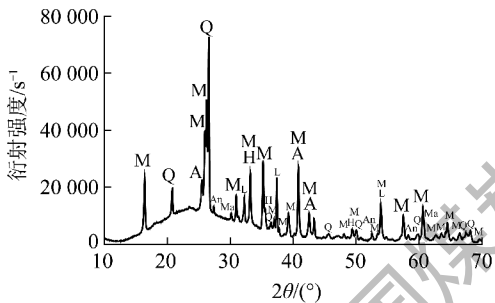


图 1 粉煤灰的 X-射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of fly ash

图 2 是粉煤灰的粒径分布图。从图 2 中可以看出  $D_{50}$  为  $25 \mu\text{m}$ ,但粒径大小不均一,粒径从  $0.5 \mu\text{m}$  到上百微米分布,呈现明显的双峰或多峰分布。

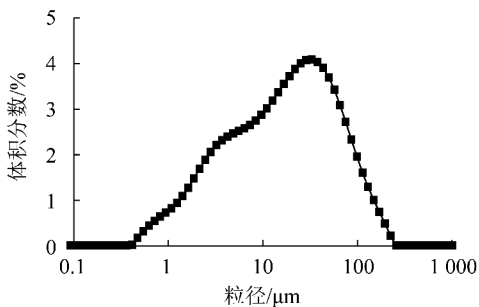


图 2 粉煤灰的动态光散射图

Fig. 2 The dynamic light scattering spectrum of fly ash

### 2.2 单峰分布的不同粒径对粉煤灰基地聚物抗压强度的影响

选择 BJ-FA 的原灰,通过旋风分离及振动筛分得到的不同粒径的粉煤灰如图 3 所示。从图 3 可以

看出不同粒径粉煤灰的  $D_{50}$  粒径分别为  $2.6$ 、 $23.4$ 、 $24.3$ 、 $65 \mu\text{m}$ ,且粒径分布为单峰分布。

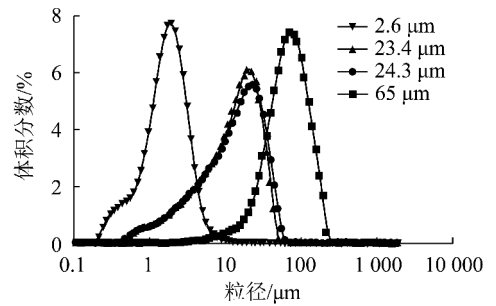


图 3 单峰分布不同粒径的粉煤灰动态光散射图

Fig. 3 The dynamic light scattering spectrum of fly ash with unimodal distribution

本试验选择水玻璃模数 2.4,质量分数 34.5%,液固比为 0.65,养护条件为室温  $20^\circ\text{C}$ ,湿度大于 90% 或高温  $80^\circ\text{C}$ ,24 h。高温  $80^\circ\text{C}$  养护 24 h 下不同粒径对抗压强度的影响如图 4 所示, $2.6 \mu\text{m}$  粒径下,其抗压强度达到 28.4 MPa,而  $65 \mu\text{m}$  粒径下,其抗压强度仅有 5.4 MPa。结果证明随着  $D_{50}$  粒径的增大,粉煤灰基地聚物的抗压强度也随之减小,这是由于粒径的颗粒越小,其比表面越大,有利于粉煤灰在碱溶解过程中释放出更多的硅铝氧低聚物,从而有利于低聚物抗压强度的增加。此外,在煤燃烧过程中,粉煤灰液态微球在离开火焰区域后迅速向温度较低区域移动时,淬灭成固体玻璃相,小颗粒迅速冷却使其具有更多的玻璃体结构,而较大颗粒移动缓慢使得颗粒内部有充分时间形成晶体<sup>[13]</sup>。

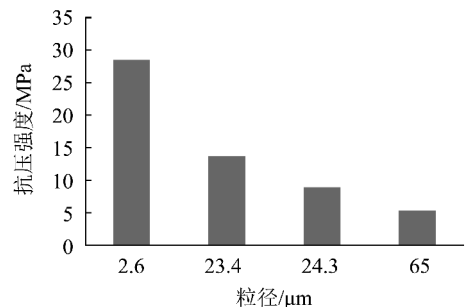


图 4 高温养护条件下粉煤灰基地聚物的粒径对抗压强度的影响

Fig. 4 The influence of the particle size on compressive strength of fly ash based geopolymer under the high temperature curing condition

常温养护 28 d 后不同粒径对抗压强度的影响如图 5 所示,结果证明随着  $D_{50}$  粒径的增大,粉煤灰基地聚物的抗压强度也随之减小。值得关注的是,

粒径越小,其早期强度也高,如 $2.6\ \mu\text{m}$ 粒径下,1 d的抗压强度为 $12.7\ \text{MPa}$ ,而 $65\ \mu\text{m}$ 粒径下,1 d的抗压强度仅为 $1.2\ \text{MPa}$ ,这是因为粒径的颗粒越小,其比表面越大,有利于粉煤灰在碱溶解过程中释放出更多的硅铝氧低聚物,促进缩聚速度提高,有利于低聚物的早期抗压强度的大幅增加<sup>[14-15]</sup>。

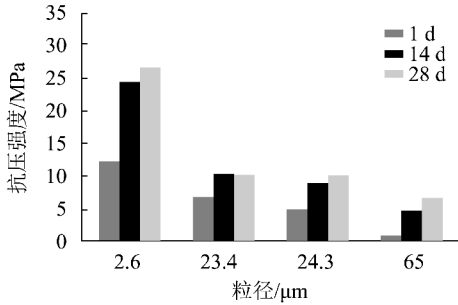


图5 常温养护条件下粉煤灰基地聚物的不同粒径对抗压强度的影响

Fig. 5 The influence of the particle size on compressive strength of fly ash based geopolymer under the room temperature curing condition

### 2.3 粉煤灰的粒径分布对地聚物抗压强度的影响

试验选择BJ-FA的原灰,通过旋风分离及振动筛分得到的粉煤灰为原料, $D_{50}$ 粒径分别为 $65\ \mu\text{m}$ 且粒径分布为单峰分布, $122\ \mu\text{m}$ 且粒径分布为双峰分布,如图6所示。

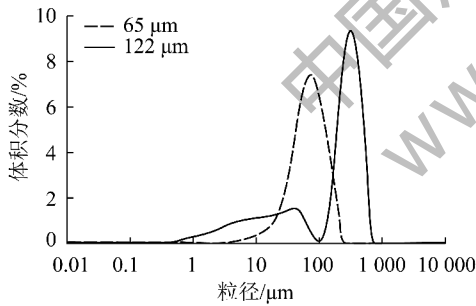


图6 不同粒径的粉煤灰动态光散射图

Fig. 6 The dynamic light scattering spectrum of fly ash with particle distribution

试验选择水玻璃模数2.4,质量分数34.5%,液固比为0.65,养护条件为室温 $20\ ^\circ\text{C}$ ,湿度大于90%。常温养护条件下不同粒径分布对抗压强度的影响如图7所示, $D_{50}$ 粒径 $65\ \mu\text{m}$ 的粉煤灰基地聚物远小于 $D_{50}$ 粒径为 $122\ \mu\text{m}$ 的粉煤灰基地聚物的抗压强度,尤其是1 d的早期强度,地聚物的抗压强度不仅与粉煤灰粒径的 $D_{50}$ 有关,还与粉煤灰的粒径分布有关。这是因为对于 $D_{50}$ 粒径 $65\ \mu\text{m}$ 且单峰分布粉煤灰来说,由于其颗粒尺寸较大,比表面积较

小造成其在碱溶解过程中速率较慢,导致最终抗压强度较低。此外,由于颗粒较大,地聚物基体中随着水分的挥发,产生较大的孔隙,也会导致其抗压强度下降。而对 $D_{50}$ 粒径为 $122\ \mu\text{m}$ 且为双峰分布的粉煤灰来说,由于27%的颗粒小于 $40\ \mu\text{m}$ ,造成碱溶解过程中的溶解速率较快,而且较小颗粒有助于减少地聚物基体中的孔隙,导致抗压强度明显上升,特别是早期1 d强度提高2.8倍。

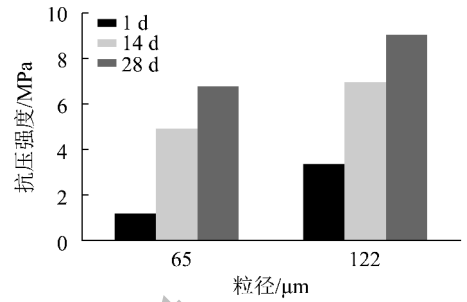


图7 常温养护条件下粉煤灰基地聚物的不同粒径分布对抗压强度的影响

Fig. 7 The influence of the particle size on compressive strength of fly ash based geopolymer under the room temperature curing condition

### 2.4 相同 $D_{50}$ 粒径下单峰分布和双峰分布对地聚物抗压强度的影响

为了进一步探讨相同粒径 $D_{50}$ 、不同粒径分布对粉煤灰基地聚物抗压强度的影响,选择BJ-FA的原灰,通过旋风分离及振动筛分得到的粉煤灰为原料,其 $D_{50}$ 粒径分别为 $23.4\ \mu\text{m}$ 且粒径分布为单峰分布, $23.5\ \mu\text{m}$ 且粒径分布为双峰分布,如图8所示。

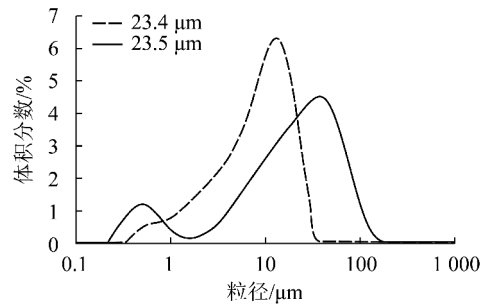


图8 粒径相同但分布不同的粉煤灰的粒径分布

Fig. 8 The dynamic light scattering spectrum of fly ash with same size and different particle distribution

本试验选择水玻璃模数2.4,质量分数34.5%,液固比为0.65,养护条件为室温 $20\ ^\circ\text{C}$ ,湿度大于90%。常温养护28 d后通过相同 $D_{50}$ 粒径但不同粒径分布对抗压强度的研究发现, $D_{50}$ 粒径 $23.4\ \mu\text{m}$

的粉煤灰基地聚物远小于  $D_{50}$  粒径为  $23.5\ \mu\text{m}$  的粉煤灰基地聚物抗压强度,由此证明在相同的  $D_{50}$  粒径的条件下,可以通过调整粉煤灰的粒径分布来控制地聚物的抗压强度,通过这种方式可以调控粉煤灰基地聚物的抗压强度<sup>[16]</sup>。

## 2.5 不同 $D_{50}$ 粒径下单峰分布和双峰分布对地聚物抗压强度的影响

结合基于单峰分布粉煤灰的地聚物的抗压强度分析, $D_{50}$  粒径越小,其抗压强度越高,为了进一步探讨较小粒径  $D_{50}$  但不同粒径分布对粉煤灰基地聚物的抗压强度的影响,选择 BJ-FA 的原灰,通过旋风分离及振动筛分得到的粉煤灰为原料,其  $D_{50}$  粒径分别为  $2.6\ \mu\text{m}$  且粒径分布为单峰分布, $9.5\ \mu\text{m}$  且粒径分布为双峰分布,如图 9 所示。

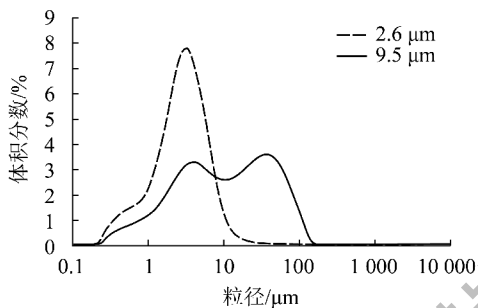


图 9 小粒径但不同分布粉煤灰的粒径分布

Fig. 9 The dynamic light scattering spectrum of fly ash with small size and different particle distribution

本试验选择水玻璃模数 2.4,质量分数 34.5%,液固比为 0.65,养护条件为高温  $80\ ^\circ\text{C}$ ,养护 24 h。高温养护条件下通过讨论较小  $D_{50}$  粒径但不同粒径分布对抗压强度的影响,研究表明  $D_{50}$  粒径  $2.6\ \mu\text{m}$  的粉煤灰基地聚物 1 d 高温养护下抗压强度为  $26.9\ \text{MPa}$ ,远小于  $D_{50}$  粒径为  $9.5\ \mu\text{m}$  且具有双峰分布的粉煤灰基地聚物的抗压强度,由此证明  $D_{50}$  粒径是影响粉煤灰基地聚物的因素之一,但是通过调节粒径分布可以改善其抗压强度,这种方法进一步丰富了控制粉煤灰基地聚物的抗压强度的方法。

## 3 结 论

1) 粉煤灰的化学成分主要以硅铝氧化物为主,氧化钙质量分数 8.82%,属于低钙灰范畴。通过 XRD 分析可得粉煤灰主要包括结晶相和无定形,其中主要矿物相是莫来石和石英,此外还包括少量的长石、磁铁矿、赤铁矿和少量钙长石、石膏、游离氧化钙等,无定形玻璃体的质量分数 53%。

2) 粉煤灰粒径分布较宽,呈现明显的多峰分布。原因是由于煤的来源、煤粉的粉磨后颗粒粗细,燃烧炉的类型及燃烧温度带来的影响。

3) 对于单峰分布的粉煤灰来说,随着  $D_{50}$  粒径的减小,粉煤灰基地聚物的抗压强度也随之升高。粒径越小,其早期强度也高,如  $2.6\ \mu\text{m}$  粒径下,1 d 的抗压强度为  $12.7\ \text{MPa}$ ,而  $65\ \mu\text{m}$  的粒径下,1 d 的抗压强度仅为  $1.2\ \text{MPa}$ ,这也是因为粒径的颗粒越小,其比表面越大,有利于粉煤灰在碱溶解过程中释放出更多的硅铝氧低聚物,进而促进缩聚速度提高,有利于低聚物的早期抗压强度的大幅增加。

4) 对相同  $D_{50}$  下单峰和双峰分布的粉煤灰来说, $D_{50}$  粒径  $23.4\ \mu\text{m}$  的粉煤灰基地聚物远小于  $D_{50}$  粒径为  $23.5\ \mu\text{m}$  的粉煤灰基地聚物的抗压强度,由此证明在相同的  $D_{50}$  粒径的条件下,可以通过调整粉煤灰的粒径分布来控制地聚物的抗压强度,通过这种方式可以调控粉煤灰基地聚物的抗压强度。

5)  $D_{50}$  粒径  $2.6\ \mu\text{m}$  的粉煤灰基地聚物 1 d 高温养护下抗压强度为  $26.9\ \text{MPa}$ ,远小于  $D_{50}$  粒径为  $9.5\ \mu\text{m}$  且具有双峰分布的粉煤灰基地聚物的抗压强度。

基于上述研究,可以证明  $D_{50}$  粒径是影响粉煤灰基地聚物的因素之一,但是通过调节粒径分布可以改善抗压强度,为进一步控制粉煤灰基地聚物的抗压强度提供了理论基础。

## 参考文献 (References) :

- [1] Davidovits J. Geopolymer; inorganic polymeric new materials [J]. Journal of Thermal Analysis, 1991, 37: 1633-1656.
- [2] Davidovits J. Recent progress in concretes for nuclear waste and uranium waste containment [J]. Concrete International, 1994, 16 (12): 53-58.
- [3] 赵素宁, 曲烈, 张泉. 粉煤灰地聚物的力学性能及其化学分析 [J]. 山西建筑, 2010, 36(25): 1-3.  
Zhao Suning, Qu Lie, Zhang Quan. The mechanical properties of fly ash geopolymer and the chemical analysis [J]. Shanxi Architecture, 2010, 36(25): 1-3.
- [4] Palomo A, Grutzeck M W, Blanco M T. Alkali activated fly ashes: a cement for the future [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8): 1323-1329.
- [5] 侯云芬, 王栋民, 李俏. 激发剂对粉煤灰基地质聚合物抗压强度的影响 [J]. 建筑材料学, 2007, 10(2): 99-103.  
Hou Yunfen, Wang Dongmin, Li Qiao. Effects of activator on compressive strength of fly ash-based geopolymers [J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(2): 99-103.

(下转第 10 页)