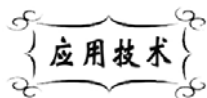


中图分类号: TQ536.4
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 01-0062-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.01.008



低品质粉煤灰制备蒸压多孔保温材料研究

王 涵, 杨赞中, 刘 敏, 丁 琪, 吴奇阳, 乐红志

山东理工大学 材料科学与工程学院, 山东 淄博 255049

摘 要: 本文探讨了利用内蒙古煤炭燃烧后形成的低品质粉煤灰制备蒸压多孔保温材料的可行性。研究了粉煤灰的性质, 通过正交试验确定了原料配合比, 探讨了蒸压制度与制品性能的关系。结果表明, 内蒙粉煤灰的玻璃相含量低, 反应活性差, 经 Na_2CO_3 激发可有效提高其活性。按水/料比为 0.52, 粉煤灰:石灰:水泥:石膏:铝粉膏: Na_2CO_3 =70:19:9:2:0.13:0.5 (wt%) 配料, 置于蒸压釜内以 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至压力达到 1.1 MPa (188°C) 后恒压 6 h, 得到干密度为 $493.8 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、抗压强度为 3.88 MPa, 导热系数为 $0.109 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的制品。制品的各项技术指标均超过国标对 B05 级优等品的要求。

关键词: 低质粉煤灰; 多孔材料; 活性激发; 正交试验; 蒸压制度

粉煤灰蒸压多孔保温材料是以粉煤灰为硅质原料, 与石灰、水泥及石膏等复配制浆, 铝粉 (膏) 作发气剂, 经发气、预养成型, 再经蒸压养护而制成的多孔硅酸盐制品^[1-4]。因具有质量轻、保温隔热及强度高优良性能, 粉煤灰蒸压多孔保温材料已经被广泛用于工业与民用建筑, 是性价比最好的墙体保温材料之一^[2-5]。

粉煤灰在蒸压多孔保温材料制备中所起的作用主要是提供 SiO_2 , 与其他原料提供的 CaO 在水热条件下反应生成胶凝性的水化硅酸钙 (主要为 CSH(I) 胶凝、水石榴子石和托贝莫来石), 有助于制品整体强度的提高。粉煤灰的主要矿物组成是硅铝玻璃体以及结晶矿物莫来石和石英等^[6]。粉煤灰中的玻璃体物质是煤中的粘土矿物在煅烧熔融后经急冷而形成的无定形 SiO_2 和 Al_2O_3 。由于无定形的玻璃体具有较高的内能, 易于参加与 Ca(OH)_2 的水化反应, 因此, 玻璃体含量越高的粉煤灰其活性越高。对我国各地 31 个电厂的 35 种粉煤灰进行的检测表明^[6], 我国粉煤灰中玻璃相平均含量在 65% 左右。但由于煤质和燃烧方式的差异, 不同地区的粉煤灰品质彼此相差很大。

收稿日期: 2016-02-02

收到修改稿日期: 2016-02-11

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2012EMM016, ZR2014EL005); 山东省科技发展计划 (2014GZX-201008)。

第一作者: 王 涵 (1988 -), 女, 山东烟台人, 硕士研究生。E-mail: 670865896@qq.com。

通讯作者: 杨赞中 (1963 -), 男, 山东潍坊人, 教授。E-mail: yzz@sdut.edu.cn。

随着全社会环境保护意识的逐渐提高,我国优质粉煤灰的开发利用已经取得了很大的进展^[5,7,8]。然而,由于存在着一些技术上的瓶颈,低品质粉煤灰的开发利用进展相对较慢,导致了在一些地区低品质粉煤灰大量堆积,侵占土地且造成了环境的严重污染。

我国的内蒙古地区煤炭资源丰富,但主要是热值低的褐煤、亚沥青质煤,平均发热量仅为 3100 cal/kg,只能主要用作电厂燃料^[9,10]。下文将指出,这些煤炭燃烧之后产生的粉煤灰中玻璃相含量仅为 41.2%,远低于全国平均水平,属于低品质粉煤灰。本文将在对内蒙古煤炭燃烧形成的这种低品质粉煤灰理化性质进行研究的基础上,探讨利用这类低品质粉煤灰制备蒸压多孔保温材料的可行性。

1 本研究所用粉煤灰的理化性质

本研究所选用的粉煤灰取自内蒙古霍林郭勒热电排灰场。

首先采用日本 Rikagu 公司的 ZXS100e 型 X 射线荧光分析仪 (XRF) 对粉煤灰进行了成分分析 (元素分析的质量范围为 $\mu\text{g/g} \sim 100\%$)。结果显示该粉煤灰的组成大致为 (均为重量百分比): SiO_2 59.7%, Al_2O_3 25.1%, Fe_2O_3 4.96%, CaO 3.41%, K_2O 3.15%, MgO 0.844%, NaO 0.357%, SO_3 0.266%。 SiO_2 和 Al_2O_3 总量达 84.8%。

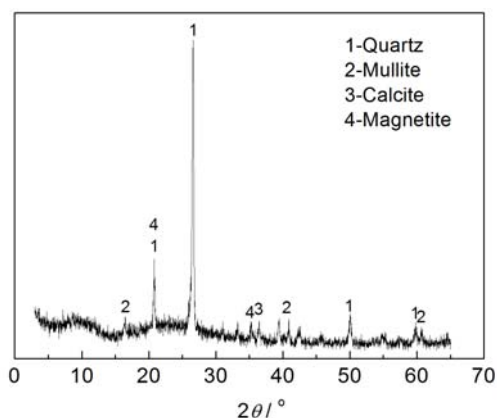


图 1 本研究所用粉煤灰的 XRD 衍射图谱

Figure 1 XRD pattern of the fly ash examined in the present study

采用德国 Brucker AXS 的 D8ADVANCE 粉末衍射仪 (XRD) 对粉煤灰进行了物相分析。实验过程采用 Cu 靶,管电压与电流为 40 kV/100mA,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $3^\circ \sim 65^\circ$ 。图 1 为粉煤灰的 XRD 衍射图谱,可以看出其中主要结晶相为石英和莫来石,此外还检测到了少量方解石和磁铁矿存在。XRD 半定量分析给出了粉煤灰中的石英晶相和莫来石晶相含量分别为 31.47 wt% 和 25.46 wt%,均分别高于全国的统计平均水平 (石英晶相 6.4 wt%,莫来石晶相 20.4 wt%^[6])。

最后,采用 HF 酸法^[11]测得该粉煤灰中玻璃相含量为 41.2 wt%,这一数值远低于全国的统计平均水平 (65 wt%^[6])。

粉煤灰的化学组成及玻璃相含量是评价其水化反应活性的重要指标。前面已经提到,粉煤灰在蒸压多孔保温材料制备中所起的作用主要是提供 SiO_2 ,与其他原料提供的 CaO 之间发生水化反应。本研究所选用的粉煤灰尽管 SiO_2 含量较高,但主要集中在石英和莫来石等结晶相中,因此很难参与水化反应。能够参与水化反应的 SiO_2 存在于玻璃相中,而本研究所用的粉煤灰玻璃相含量仅为 41.2 wt%。因此,该粉煤灰应该属于低活性低品质粉煤灰。

2. 蒸压多孔保温材料的实验制备

本研究旨在探讨利用上述低品质粉煤灰制备蒸压多孔保温材料的可行性。

考虑到所使用的粉煤灰活性较差,本研究尝试通过碱激发 (添加 Na_2CO_3) 来改善其反应活性。在材料制备过程中, Na_2CO_3 水解产生的 OH^- 将破坏粉煤灰颗粒表面的 Si-O 和 Al-O 键,使 Si-O-Al 网络聚合体的聚合度降低,形成游离的不饱和和活性键^[12,13];后者则易于与 Ca(OH)_2 反应生成水化硅

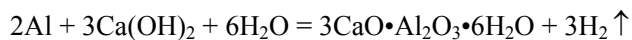
酸钙和水化硅酸铝等胶凝性产物, 从而提高制品的抗压强度; 同时, Na_2CO_3 水解提高介质碱度, 可使铝粉发气更集中, 利于形成均匀封闭的气孔结构, 改善制品的强度及保温性能。

2.1 原料与试剂

本研究以上述的低品质粉煤灰作硅质原料, 生石灰和水泥作钙质原料, 石膏作调节剂, 铝粉膏作发气剂, Na_2CO_3 作激发剂, 以及三乙醇胺作稳泡剂。

生石灰采用中速石灰 (A-CaO 为 87 wt%, 消化温度 70°C, 消化时间 11 min), 用以提供有效氧化钙, 与 SiO_2 作用生成水化硅酸钙, 从而使制品获得强度。同时, 生石灰水化呈碱性并发放出大量的热, 为铝粉反应发气和坯体硬化提供了条件。水泥为 42.5#普通硅酸盐水泥, 作用是使发气后的料浆尽快地凝结硬化, 以保证浇注的稳定性。石膏为热电厂脱硫石膏 (CaO 43.4 wt%, SO_3 51.2 wt%, SiO_2 2.54 wt%), 用以调节发气-稠化过程, 使生石灰消解和料浆稠化速度相适应。

Na_2CO_3 (分析纯) 作为碱激发剂, 用以改善粉煤灰的反应活性。铝粉膏 (固体分 67 wt%, 其中活性铝 85 wt%) 作发气剂, 在料浆中进行以下化学反应, 放出气体并形成细小而均匀的气孔, 使制品具有多孔状结构。



三乙醇胺 ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$), 分析纯) 属表面活性物质, 可增加气泡壁的机械强度和降低液体的表面张力, 稳定料浆中的气泡。

2.2 制备工艺

本研究采用正交试验确定蒸压多孔保温材料的最佳制备工艺。

按照正交试验所设定的物料比例, 首先将干基粉煤灰和石膏混合, 加水 (水/料比为 0.52) 均匀搅拌; 然后加入石灰和水泥, 快速搅拌 2 min (搅拌过程中料浆温度控制在 $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$); 最后再加入相当于干物料总量 0.13 wt% 的铝粉膏、0.1 wt% 的三乙醇胺和 0.1 wt% ~ 0.5 wt% 的 Na_2CO_3 , 继续搅拌 40 s。搅拌结束后, 将料浆注入 10 cm × 10 cm × 10 cm 的三联模内, 于 50°C 水浴条件下预养 2.5 h 后脱模; 将坯体移入蒸压釜内, 以 3.5°C/min 的速率分别升温至压力达到 0.9 MPa ~ 1.2 MPa, 恒压 5 h ~ 8 h 后, 降温至 40°C 左右出釜得到样品。

2.3 性能测试

参照国标 GB/T 11969-2008^[14]测试了样品的干密度和抗压强度; 参照国标 GB/T 10294-2008^[15]测试了样品的导热系数。

3 结果与讨论

3.1 原料配比的确定

为了确定原料的最佳配比, 本研究进行了 $\text{L}_9 (3^4)$ 正交试验: 以粉煤灰、石灰、水泥、 Na_2CO_3 添加量为考察因素, 所得样品的干密度和抗压强度为考察指标。所选择的正交试验因素及水平列于表 1。根据各个试验所设定的物料比例配料后, 按照 2.2 节介绍的工艺流程分别制样, 采用蒸压制度为 1.0 MPa 保压 6 h, 并测定了各组试样的干密度和抗压强度。实验结果及极差分析列于表 2。表 2 上半部分中, 干密度一栏列出的是 3 次重复测试得到的平均值, 抗压强度一栏列出的为 3 次重复测试得到的平均值。表 2 下半部分中, k_1 、 k_2 、 k_3 是各因素的第 1 水平、第 2 水平和第 3 水平的考察指

标的平均值, k_1 、 k_2 、 k_3 中最大值与最小值之差 (即极差 R) 反映了该列因素对材料考察指标的影响程度, 即 R 越大, 该列因素对考察指标的影响越大。

表 1 L9(3⁴) 正交试验因素与水平表 (单位: wt%)Table 1 The factors and their levels for L9(3⁴) orthogonal experiments (Unit: wt%)

Levels	Factors	A Fly ash	B Lime	C Cement	D Na ₂ CO ₃
1		68	17	8	0.1
2		69	18	9	0.3
3		70	19	10	0.5

表 2 正交实验结果

Table 2 The results of orthogonal experiments

Number	A/%	B/%	C/%	D/%	Gypsum/%	Dry density / kg·m ⁻³	Compressive strength/MPa
1	1	1	1	1	7	498.1	1.74
2	1	2	2	2	5	494.6	2.84
3	1	3	3	3	3	509.4	3.94
4	2	1	2	3	5	484.8	2.88
5	2	2	3	1	3	505.5	2.36
6	2	3	1	2	4	485.3	1.99
7	3	1	3	2	3	483.9	2.94
8	3	2	1	3	4	490.8	3.04
9	3	3	2	1	2	496.5	3.50
Dry density	k1	500.7	488.9	491.4	500.0		
	k2	491.9	497.0	492.0	487.9		
	k3	490.4	497.1	499.6	495.0		
	R	10.3	8.1	8.2	12.1		
Compressive strength	k1	2.83	2.52	2.26	2.53		
	k2	2.41	2.74	3.07	2.59		
	k3	3.16	3.14	3.08	3.29		
	R	0.75	0.62	0.82	0.76		

由表 2 可知, 影响试样干密度的各因素主次顺序为: D (Na₂CO₃) > A (粉煤灰) > C (水泥) > B (石灰); 影响抗压强度的各因素主次顺序为: C (水泥) > D (Na₂CO₃) > A (粉煤灰) > B (石灰)。

一般说来, 试样的干密度小、抗压强度高, 则意味着材料品质好; 而鉴于使用性能的要求, 则应优先考虑对材料抗压强度的影响。由表 2 可以看出: 粉煤灰用量为 70wt% 时, 试样抗压强度最高, 干密度最小; 石灰的量由 17 wt% 增至 19 wt% 时, 强度增幅较大, 而干密度变化很小; 水泥添加量由 9 wt% 增至 10 wt% 时, 干密度增幅较大, 而强度变化甚微; Na₂CO₃ 添加量为 0.5 wt% 时, 抗压强度最大, 均值达 3.29 MPa, 而此时干密度适中。综合以上分析, A₃B₃C₂D₃ 为最优组合, 即粉煤灰:石灰:水泥:石膏 = 70:19:9:2 (wt%), Na₂CO₃ 添加量为 0.5 wt%。

3.2 蒸压制度

为进一步确定蒸压制度, 采用前面确定的物料最佳配比经搅拌、预养得到坯体, 而后将坯体移

入蒸压釜内, 以 3.5°C/min 的速率分别升温至压力达到 0.9 MPa、1.0 MPa、1.1 MPa 和 1.2 MPa 并保压 6 h, 考察所得试样的强度变化, 以得到优化的蒸压压力 (温度); 在此基础上, 将坯体在最优蒸压压力下分别保压 5 h、6 h、7 h 和 8 h, 考察恒压时间对样品强度的影响, 以得到优化的恒压时间。

图 2 给出了蒸压压力对样品抗压强度的影响规律。由图 2 可知, 随着压力的升高, 样品的抗压强度先升高后降低。釜压为 1.1 MPa 时样品的抗压强度最大, 达 3.88 MPa; 进一步增加釜压, 强度反而降低。这是因随着釜压的升高, 釜内温度随之上升, 粉煤灰中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 溶解加速, 加快了水化反应速度^[14], 形成更多的托贝莫来石等水化产物, 使样品的抗压强度增大。但压力过大时, 托贝莫来石会发生转化, 破坏了原有水化产物结构^[17], 从而导致强度降低。XRD 半定量分析表明, 蒸压压力为 1.1 MPa 和 1.2 MPa 时样品中托贝莫来石的含量分别 29.3% 和 21.4%, 进一步印证了上述分析。由此可确定最优的蒸压压力为 1.1 MPa。

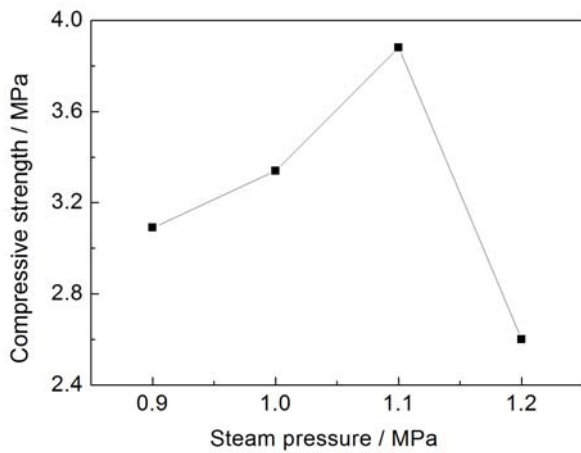


图 2 蒸压压力对样品抗压强度的影响 (保压时间 6 h)

Figure 2 Effect of the steam pressure on the compressive strength of the prepared samples (pressure holding time is 6 h)

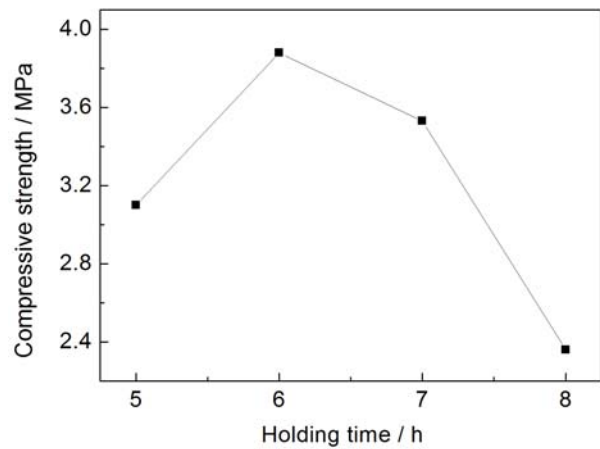


图 3 恒压时间对样品抗压强度的影响 (蒸压压力 1.1 MPa)

Figure 3 Effect of pressure holding time on the compressive strength of the prepared samples (steam pressure is 1.1 MPa)

图 3 给出了恒压时间对样品抗压强度的影响规律。由图 3 可知, 随着恒压时间的延长, 抗压强度同样也表现出了先升后降的变化趋势。这是因为恒压时间不足 5 h 时, 样品内部水化不完全, 生成的托贝莫来石等水化物量少; 相应地, 样品强度较低。XRD 半定量分析表明, 恒压不足 5 h 的样品中托贝莫来石的含量只有 18.6 wt%; 而恒压 6 h 后, 样品中托贝莫来石的含量则达到 29.3 wt%。但是, 继续延长恒压时间将导致托贝莫来石晶体不断长大, 由于晶体生长空间的限制^[18], 晶粒之间将形成内应力而导致样品强度降低。因此, 恒压时间选择 6 h 为宜。

3.3 优化工艺条件下样品的性能

采用前面确定的物料最佳配比经搅拌、预养得到坯体, 而后将坯体移入蒸压釜内, 以 3.5°C/min 的速率升温至压力达到 1.1 MPa 并保压 6 h 制备样品, 并对样品的性能进行了测试。表 3 为所得样品性能与国标 GB/T11968-2006^[19]技术指标的比较, 可见样品的各项指标均超过了 B05 级优等品的要求。因此, 利用内蒙古煤炭燃烧得到的低品质粉煤灰作为原料, 经活性激发、水热合成反应制备蒸压多孔保温材料, 不失为粉煤灰高附加值利用的一条有效途径。

表 3 样品与国标 B05 级制品的技术指标比较
Table 3 Technology index of the experiment product and national standard of B05

	Technology index	Dry density / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Compressive strength / MPa	Thermal conductivity / $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
National standard	Classy	≤ 500	≥ 3.5	≤ 0.14
	Qualified	≤ 525	≥ 2.5	
Sample		493.8	3.88	0.109

4 结 论

低品质粉煤灰由于玻璃相含量低, SiO_2 大量集中在石英和莫来石等结晶相中, 因而反应活性低。但这种粉煤灰经碱激发 (添加 Na_2CO_3) 提高活性后, 则可用于制备蒸压多孔硅酸盐材料。本研究通过正交试验, 确定了利用该低品质粉煤灰制备蒸压多孔保温材料的原料最优配合比为: 粉煤灰: 石灰: 水泥: 石膏 = 70:19:9:2 (wt%), Na_2CO_3 添加量为 0.5 wt%。将预养后的坯体以 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温升至压力达到 1.1 MPa 并恒压 6 h 后, 所得样品的干密度为 $493.8 \text{ kg}/\text{m}^3$, 抗压强度为 3.88 MPa, 导热系数为 $0.109 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 均超过国标 GB/T 11968–2006^[19]中 B05 级优等品的要求。

参考文献

- [1] KURAMA H, TOPCU IB, KARAKURT C. Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209 (2): 767–773.
- [2] SERHAT BM, ISMAIL D, ERHAN K, et al. Utilization potential of fly ash together with silica fume in autoclaved aerated concrete production [J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2014, 18 (1): 47–52.
- [3] 罗立群, 程琪林. 加气混凝土制备工艺影响因素分析[J]. 建筑节能, 2015, 43 (10): 40–44.
- [4] PAWEK W, PAWEK S, AGNIESZKA R. Autoclaved Aerated Concrete based on fly ash in density $350 \text{ kg}/\text{m}^3$ as an environmentally friendly material for energy-efficient constructions [J], Procedia Engineering, 2015, 122: 39–46.
- [5] 林水香. 建筑材料中粉煤灰的应用问题研究[J]. 江西建材, 2015, (22): 3,5.
- [6] 谷章昭, 乐美龙, 伍劲夫, 等. 粉煤灰活性的研究[J]. 硅酸盐学报, 1982, 10 (2): 151–160, 243–244.
- [7] 刘会军. 粉煤灰加气混凝土生产的浇注稳定性[J]. 墙体革新与建筑节能, 2009, (5): 25–27.
- [8] 何水清, 李素贞. 粉煤灰加气混凝土生产工艺与应用[J]. 粉煤灰, 2004, 16 (2): 37–39.
- [9] 张殿奎. 我国褐煤综合利用的发展现状及展望[J]. 神华科技, 2010, 8 (1): 51–56.
- [10] 董洪峰, 云增杰, 曹勇飞. 我国褐煤的综合利用途径及前景展望[J]. 煤炭技术, 2008, 27 (9):122–124.
- [11] FERNANDEZ–JIMENEZ A, de la TORRE AG, Palomo A, et al. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity [J]. Fuel, 2006, 85 (5): 625–634.
- [12] 周卫兵, 孙正, 朱教群, 等. 碱激发剂对粉煤灰加气混凝土性能的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2014, (1): 3–4, 8.
- [13] 方军良, 陆文雄, 徐彩宣. 粉煤灰的活性激发技术及机理研究进展[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2002, (3): 255–260.
- [14] GB/T 11969–2008 蒸压加气混凝土性能测试办法[S].
- [15] GB/T 10294–2008 绝热材料导热稳态热阻及有关特性的测定: 防护热板法[S].
- [16] 陈鳌聪, 魏转花. 蒸压制度对金尾矿加气混凝土性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2015, (1): 86–89.

- [17] HU LK, THOMAS C. Microstructural investigations of naturally and artificially weathered autoclaved aerated concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33: 1423–1432.
- [18] 崔可浩, 马保国, 易海云. 粉煤灰加气混凝土水热合成工艺参数的选择及制品性能的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1992, 20 (2): 123–129.
- [19] GB/T11968–2006 蒸压加气混凝土砌块[S].

※ ※

Preparation of Autoclaved Porous Heat Insulating Material with Inferior Fly Ash

WANG Han, YANG Zan-Zhong, LIU Min, DING Qi, WU Qi-Yang, YUE Hong-Zhi

*School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology,
Zibo 255049, China*

Abstract: Autoclaved porous heat insulating material was prepared by using inferior fly ash from Inner Mongolia. Based on the property characterization of fly ash, the combination ratio of raw materials was determined by orthogonal experiment, and the relationship between the autoclaved system and product performances was discussed. It was shown that the reactivity of fly ash is poor because of its low glass phase content, and that can be effectively improved by adding Na_2CO_3 . Samples in investigation were prepared by compounding materials in accordance with the mass ratio of fly ash : lime : cement : gypsum : Na_2CO_3 = 70:19:9:2:0.5, and by autoclaving at 188°C under hydrothermal conditions with steam pressure 1.1 MPa for 6 h. The dry density, compressive strength, and thermal conductivity of the resultant porous heat insulating material are 493.8 kg/m³, 3.88 MPa, and 0.109 W/(m·K) respectively.

Key words: Inferior fly ash; Porous material; Activating; Orthogonal experiment; Autoclaved system