

粉煤灰在混凝土中的应用

铁路工程总公司 张鸿达

北方交通大学 张光玉

〔摘要〕粉煤灰是热电厂排出的一种工业废渣,系硅酸盐类的火山灰活性材料,我国粉煤灰排放量达3700万吨。鉴于资源、能源和环境保护的要求,粉煤灰开发利用已成为我国资源综合利用重点工作之一,是我国一项长期国策,对我国资源再循环、节约能源及环境保护有深远意义。自83~89年铁路基建系统采用粉煤灰新技术节约水泥51.6万吨,合人民币5649.6万元,本文就粉煤灰在混凝土中应用作一评述。

一、概 况

自70年代中期能源危机以来,燃煤发电在世界能源结构中占有重要地位,近10年世界发电量迅速增长,并将继续发展,据世界银行预测:今后十年,发电工业燃料消耗的年增长率将超过7%,其中煤耗用量的年增长率将超过10%,当前已掌握的煤资源量远远超过石油,可供经济开采的煤储量足以维持目前开采水平达100年久,据不完全统计,电力系统用煤,占全国煤炭耗用总量的比例:苏联50%,英国45%,美国70%,预计在未来的几十年内,石油危机以及其它发电能源(地热、太阳能、潮汐)的开发,燃煤发电在电力系统中比例还将进一步上升,不仅产煤国如此,就煤资源缺乏的国家,也在用进口煤炭的办法,发展燃煤发电工业。例如:日本在2000年估计电力工业用煤将达1亿吨,是全国耗煤总量的 $\frac{1}{3}$,与此同时,为了提高能源利用率,发展大型煤粉锅炉,集中供电,供热也是当今世界发展趋势。

我国是世界产煤大国,燃煤发电是电力工业主体结构,1979年我国火力发电型煤1亿3千多万吨,排放粉煤灰3千7百万吨,改革开放以来,我国电力工业迅速发展,1987年全国装机容量已突破1亿kW,跨入世界前列,据资料分析,1986年,我国5万kW以上的火电机组,排放灰渣为4227万吨。粉煤灰是我国工业废渣中数量最大,分布最广的固体废渣之一。鉴于资源能源和环境保护的压力,粉煤灰的开发利用已成我国资源综合利用的重点工作,是我国一项长远政策,它对我国资源再循环、节约能源以及环境保护等方面都具有深远意义。本文就粉煤灰在水泥和混凝土中应用作一述评。

二、国内外粉煤灰应用现状

(一) 国外现状

五十年代初,粉煤灰已作为火山灰质活性掺合料应用于混凝土中,如美国于1953年在大坝混凝土中掺30%粉煤灰,英国重点发展粉煤灰在混凝土中外掺技术,修订和颁布了新的国家标准,允许将品质符合BS3892——PaxtL(1982)指标的粉煤灰用于各种类型的结构混凝土中,如著名的泰吾士河坝工程,粉煤灰掺量占胶凝材料总量的50%,黑山核电站的结构混凝土中掺用25~40%粉煤灰,在北海油田、港口、道路、粉煤灰陶粒混凝土,大型污水处理工程中都成功的使用细粉煤灰掺合料,奥地利主要将粉煤灰用于大坝及隧道混凝土中,澳大利亚,丹麦等国有70~80%商品混凝土中掺用粉煤灰,粉煤灰取代水泥量为20~30%,日本采用粉煤灰作掺合料是第二次世界大战后由美国引进的,在1953年修建的混凝土重力坝掺用25~30%粉煤灰,目前一般建筑混凝土制品中均已广泛掺用,日本自产粉煤灰全部利用,还向我国石景山购买磨细粉煤灰(30~35美元/吨)。大掺量粉煤灰混凝土是正在发展的技术,美国报导一种与高效减水剂复合掺用的配制高强粉煤灰混凝土(600~700号)粉煤灰占胶结材料总量的37%,英国中央发电局所属一些企业,研制粉煤灰掺量占胶结材料总量60%的混凝土,用于路面及地坪。粉煤灰灌浆材料是正在研究开发中的粉煤灰在砂浆中应用的新技术,主要用于填充或封嵌隧道衬砌,大型污水管道工程的地基稳定,填充老矿或洞穴、水工建筑裂缝修复等方面,1981年英国灌浆材料中利用粉煤灰已达15万吨/年,许多商品化以粉煤灰为主要胶结材料的灌浆材料产品正在开发之中。随着对粉煤灰基本知识的深化,以及电气除尘技术的发展,使粉煤灰掺合料应用技术迅速发展,其应用范围从素混凝土、大坝砂浆中应用发展到建筑工程和土木工程的各种结构混凝土中,英、美、日、西德等国已把灰渣资源再利用技术作为当代资源充分利用的重要方面。见表1

从表1可知粉煤灰的利用途径是多种多样其中已实用化的大宗用途:如水泥和混凝土掺合料,水泥原料、人造骨料,筑路填方材料等直接与建筑业有关。正在积极研究发展项目如原料铝、绝热材料、新型特里夫水泥、筑路用商品混合料,无水泥的硬化材料等建筑新型材料。

一些国家各领域用灰量占总利用量的比例见表2(见128页)

粉煤灰掺合料的用途和效果见表3

一些国家粉煤灰排放量及利用情况见表4(见127页)

国外粉煤灰渣利用概况

表 1

应用类别	利用方面	可用灰渣种类	目前水平	用量
1	水泥和混凝土掺合料 商品混凝土	粉煤灰 粉煤灰	已实用,有许多国家已制订产品标准 已实用	大量 大量
2	水泥原料	粉煤灰、炉底灰	代粘土配烧硅酸盐水泥、特里夫水泥等	大量
3	混凝土骨料 水泥制品 筑路材料	粗粉煤灰、炉底灰、液态渣 粉煤灰渣 粉煤灰渣	代砂使用 砌块、板材等 石灰—灰渣或石灰—水泥—灰渣筑路材料的集中搅拌站已实用化	大量 中等 大量
4	人造轻骨料 人造重骨料	粉煤灰 粉煤灰	技术上成熟,在英、美、西德等国已有发展 正在研究之中	大量 大量
5	人工鱼礁	粉煤灰	用树脂混凝土技术建造,正在研究发展中	中等
6	特种肥料 普通肥料	粉煤灰 粉煤灰	日本产品名称为“绿灰”的特种肥料已实用 硅酸钾肥正在研究发展中(由粉煤灰与钾盐混合热处理而成)	小量 中等
7	轻质绝热材料	沉淀池漂珠	英国已实用	小量
8	无水泥的硬化材料	粉煤灰渣	在研究发展中	大量
9	过滤材料	烧结灰渣	用于污水处理	中等
10	工业填料	空心微珠等	塑料等行业的填料	中等
11	填筑、造地、环境工程	粉煤灰渣	已实用	大量
12	提取原料铝、铁、活性炭	粉煤灰	研究阶段	大量

粉煤灰掺合料的用途和效果

表 3

	用 途	效 果
土木 工程	大坝 道路 隧道 港湾 下水道 灌浆材料 { 压浆混凝土 薄浆堵缝 地基处理 }	和易性好,水密性好,水化热低,长期强度高,膨胀收缩小,抗弯强度大。 适宜用混凝土泵施工。 耐海水侵蚀性强。 耐化学腐蚀性强。 注入性能优良,收缩小,是必用的材料
建筑 工程	柱、梁 基础、地面 商品混凝土	和易性好,可制泵送混凝土,可改善轻骨料混凝土和碎石混凝土的和易性,新拌混凝土塌落度损失小,拌合料运输距离长。 可满足指定强度指标,长期强度高。
其他	水泥制品 杂用	混凝土制品工业用,改善加工性能。 排水沟管、池、停车场等。

英、法、西德、美国各类领域用灰量占总利用量的比例(%)

表 2

国 别	英 国	法 国	西 德	美 国
统 计 年 份	1977	1977	1976	1976
总 利 用 量 (万吨)	507	200.6	241.3	1240
灰渣用途:				
水泥混合材	0.6	42.7	6.4	5.2
水泥原料		19.6		
混凝土掺合料	2.5		12.9	7.3
砖		0.3	9.7	
道路	36.7	23.9	8.2	22.9
喷涂			11.1	9.8
混凝土砌块	11.8			
砂浆	2.8			
填充料	8.1			
人造轻骨料	6			1.6
控制冰雪用				4.5
煤渣销售	9.1			
其他	20.4	4.3	51.7	13.1
填筑材料		9.2		
存灰利用				23.7
改善施工条件用				12.1
合计(%)	100	100	100	100

表 4

国 别	统计年份	排放总量 (万吨)	利用量(万吨)	利用率(%)	堆放率(%)	大气及水中流失率 (%)
英 国	1977	1233.6	507	41.1	58.9	—
法 国	1977	482.8	200.6	41.5	58.5	—
西 德	1976	477.4	241.3	50.54	49.46	—
美 国	1978	6810	1640	24.1	75.9	—
中 国	1979	3700	330	8.9	37.0	55.4

(二) 国内现状

早在50年代后期,粉煤灰就应用于大坝混凝土中,1959年三门峡工程在大坝混凝土中掺用粉煤灰,100号大坝混凝土中粉煤灰掺量为30~40%,其中浇筑粉煤灰混凝土约120万 m^3 。节约水泥2万吨,混凝土90天全期强度与不掺粉煤灰混凝土相同,28天温升较不掺粉煤灰混凝土低2℃,抗渗性改善,除用粉煤灰等量取代部分水泥外,还发展了超量取代部分水泥的技术,超量取代比等量取代水泥能改善和易性,提高早期强度,提高极限拉伸值,降低水化热,提高抗裂性。到80年代,粉煤灰掺用技术又有新的进展,粉煤灰已广泛

应用于城市建设的地下建筑混凝土工程中 如地铁、隧道、污水工程,排水管道,大型基础等方面。正在开发的领域是预制混凝土,道路、泵送混凝土、高强粉煤灰混凝土及商品混凝土等方面。见表 5

全国粉煤灰渣利用情况一览表

表 5

年 份	1977年				1979年			
排灰总量(万吨)	2507.31				3700			
总利用量(万吨)	300.05				329.8			
总利用率(%)	11.79				8.91			
农业用灰(万吨)	50				50			
农业用灰(%)	1.99				1.35			
建筑业用灰	设 计		实 计		设 计		实 计	
分 计	用灰量 (万吨)	比例 %	用灰量	比 例	用灰量	比 例	用灰量	比 例
蒸养粉煤灰砖(瓦)	420	48.7	131	52.39	282.04	42.53	135.43	48.4
烧结砖	57.83	6.7	23.76	9.5	60.25	9.09	32.03	11.45
砌 块	215.79	25	43.70	17.51	140.59	21.2	45.4	16.23
粉煤灰加气	98.06	11.37	2.22	0.89	128.78	19.42	4.88	1.74
粉煤灰陶粒	39.48	4.58	5.88	2.35	16	2.40	7	2.5
其 他	31.45	3.65	43.41	17.36	35.52	5.36	55.06	19.68
合 计	862.61	100	250.05	100	663.18	100	279.8	100

(注:原始资料来源—电力部环保办)

从表 5 看出,20多年来我国在灰渣利用方面主要精力放在粉煤灰墙体材料方面,在水泥和混凝土、人造骨料等方面应用都较少,与英、法、西德等国相比绝然不同。

综上所述 我国粉煤灰利用率很低,为了推进粉煤灰的开发利用,国务院技术经济研究中心已把粉煤灰的开发利用作为国民经济发展重点课题,中国建筑学会、建筑材料学会,也把加速发展粉煤灰资源的开发和利用作为六项活动计划之一;1977年水电部和国家建材总局召开全国电厂、科研、设计和高校44个单位,制定了“粉煤灰品质技术条件”。1978年国家建委推广应用粉煤灰代部分水泥;1979年又制订和通过用于水泥混凝土的粉煤灰品质标准;1985年国家计委等5个单位转发“关于认真作好推广应用减水剂和粉煤灰节约水泥的通知”,1988年“粉煤灰信息交流网”在沪正式成立,宗旨是为全国粉煤灰技术开发工作服务,进一步加强纵横联系,沟通国内外的信息渠道,作好粉煤灰利用技术和市场信息交流;1989年成立“全国粉煤灰综合利用协调领导小组”标志着我国粉煤灰的综合利用事业进入了一个新的发展时期。

三、粉煤灰的组成与性能

粉煤灰的组成及结构状况与天然火山灰相似,是一种具有火山灰特性的硅酸盐质活性材料。由于粉煤灰来源不同,其化学成份也有些差异,一般我国粉煤灰化学成份以酸性氧化物为主;氧化硅(SiO_2)含量约35~55%,氧化铝(Al_2O_3)含量为15~40%,我国多

数电厂粉煤灰中这两种成份的总含量均在60%以上,其它成份还有氧化铁(Fe_2O_3),氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO),三氧化硫(SO_3)和碳(C)元素等。除此以外还含有微量的其它化学元素。

我国部分地区燃煤电厂粉煤灰的化学成份见表6。

电厂粉煤灰化学成份(%)

表 6

电厂	成份	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	C
淮南		49~52	30~38	5~12	3~6	<1	<1	1~5
唐山		42.71	38.05	4.13	3.94	1.52	0.28	7.73
兰州		51.6	24.96	7.63	6.0	3.57	0.22	3.02
洛阳		50.34	23.55	7.68	5.27	2.95	0.38	8.39
重庆		38.26	21.53	16.64	4.2	1.26	0.13	17.31
郑州		53.4	24.4	10.3	7.1	2.4	0.7	3.3
石景山		49.9	23.5	9.7	9.4	2.6	1.2	2.7

粉煤灰的矿物组成由玻璃相和结晶相组成粉煤灰中玻璃体蓄藏着较高的化学能,粉煤灰活性的高低主要玻璃体的含量,尤其是玻璃体中球形玻璃体的含量来决定。一般粉煤灰中玻璃体含量大于50%,优质粉煤灰中玻璃体大部分为球形颗粒,粒径为2~60微米,表面光滑致密,球度较好,内比表面积较小,需水量少,其余玻璃体是由许多较小的玻璃体相互连接成多孔的堆聚结构,粒径在80微米以上,称之为结合粒子,其表面粗糙,棱角较多,微孔发达内表面积较大,活性较小,其次含有少量的结晶矿物,如石英、方解石、钙长石、赤铁矿等。

原状粉煤灰表面粗糙、棱角较多、相互粘结在一起,对原状粉煤灰进行球磨,可把粘连的组合粒子打碎,使粗糙粒子变成表面光滑的大颗粒,改变其颗粒级配,增加粉煤灰化学反应的新界面,从而提高粉煤灰的质量,这就是粉煤灰的使用效果优于原状粉煤灰的原因。

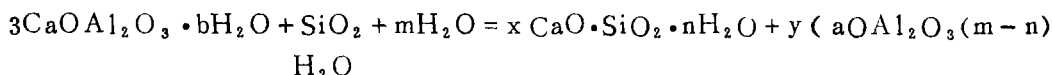
我国部分地区燃煤电厂粉煤灰的主要物理性能见表7。

粉煤灰的主要物理性能

表 7

电厂	性 能	比 重 克/厘米 ³	容 重 公斤/米 ³	细 度		标准稠度 用水量 (%)
				4900孔/cm ² 筛余量(%)	比表面积 厘米 ² /克	
淮南		2.15	562	3.0	3980	53.5
唐山		2.32	770	—	3183	—
兰州		2.36	720	—	3908	—
洛阳		2.22	—	16.5	—	65.5
郑州		2.25	795	8.8	—	46.2
石景山		2.28	947	7.9	—	39.7

粉煤灰在水泥中的水化反应一般称为火山灰反应。是粉煤灰中活性组分与水泥水化析出的氢氧化钙发生二次水化反应,生成低碱性的水化硅酸钙产物,与火山灰质物质起反应的还有高碱性水化硅酸钙和高碱性水化铝酸钙,生成以水化硅酸钙为主的水化产物,其部分火山灰反应式如下:



粉煤灰的火山灰反应降低了水泥水化的生成物浓度,有利于水泥的水化反应进行,同时所生成的低碱性水化硅酸钙和水化铝酸钙,可以相继填充水泥石孔隙,对水泥石结构起着密实作用,从而改善混凝土的宏观性能。

四、粉煤灰在混凝土中应用

粉煤灰在混凝土中应用,是粉煤灰在建筑工程中直接利用的重要方面,这项技术的研究和发展将带来较好的社会效益和经济效益,使资源得到充分利用,并防止粉煤灰对环境污染。

粉煤灰在混凝土中掺用效果,主要决定于所掺用粉煤灰的品质以及粉煤灰混凝土的配合比设计,粉煤灰作为水泥混凝土(砂浆)的矿物掺合料,已具有实用性和普通性,现已发展成为混凝土掺合料技术,成为改善混凝土性能,提高工程质量,发展混凝土品种以及降低工程造价的一项重要技术措施。

(一) 粉煤灰质量标准

我国和一些国家对用于水泥和混凝土中粉煤灰都制订有质量标准,现对粉煤灰质量标准的主要技术参数进行分析。

1. 细度

细度是影响粉煤灰质量的一个重要参数,各国粉煤灰标准都对细度作了明确的规定,通常采用筛析法来衡量细度,国外筛子的孔径一般采用45微米,我国粉煤灰原标准的细度指标采用BO微米方孔筛余量表示细度。修订后粉煤灰标准对各级粉煤灰45微米的筛余量取值分别为15%、25%、及45%,粉煤灰的细度越细,球形颗粒越多,含碳量越低,活性越高,需水量越少。因此,细度满足要求的粉煤灰,由于需水量的减少使混凝土具有较高的强度。同时改善了混凝土的耐久性。

粉煤灰的火山灰性和塑化性(减水性)可以由比表面积值控制,多年来比表面积作为评定粉煤灰的物理性能的主要指标。

2. 烧失量

粉煤灰中未燃部分以烧失量(或称含碳量)来衡量。它是一个有害组分。首先碳是一个惰性成份,它的存在降低了粉煤灰中玻璃体的相对含量,因而不利于粉煤灰的活性发挥,其次,多孔结构的碳粒,增加了水泥浆体的孔隙率,显著地削弱了粉煤灰对强度的贡

献。在各国粉煤灰的质量标准中,都将烧失量的指标控制在5~12%,一般烧失量高,物理吸附性强,增加了粉煤灰的需水量和加气剂用量。当粉煤灰用于钢筋混凝土中时,有些国家认为烧失量指标还应降低,如美国认为应降低于5%,印度应降低于3%,否则易导致钢筋锈蚀。

3. 含湿量。

粉煤灰含湿量较高时容易产生粘连现象,既不利于装卸运输,又影响活性,在各国粉煤灰标准中都将含湿量规定在0.5~0.3%之间,我国规定为1%。

4. 需水量比

粉煤灰的需水量比直接与混凝土的密度有关,是粉煤灰活性的又一重要参数。粉煤灰的需水量比与细度及含碳量有关。粉煤灰的细度大或含碳量低。其需水量比一般亦较低。

5. SO_3

粉煤灰中的 SO_3 多数以钙、镁、钾钠的硫酸盐形态被吸附于粉煤灰颗粒表面。火山灰反应时其主要水化生成物为硫铝酸盐,亦可进入水化硅酸钙晶格加速其合成速度。因此, SO_3 的存在对粉煤灰的活性是有利的。但是 SO_2 过量时,亦可因钙矾石晶体肿胀而导致安定性问题。因此,在很多国家的粉煤灰标准中都对 SO_3 限量作出规定。我国粉煤灰的 SO_3 含量一般都低于1.5%,不会导致安定性问题。我国标准为3%。

6. MgO

粉煤灰中 MgO 如以方镁石形态存在则影响混凝土的安定性,实际上粉煤灰中的 MgO 量并不等同于方镁石量。有相当一部份 MgO 可能进入了硅酸盐固溶体。方镁石水解为氢氧化镁,亦可立即与粉煤灰中的氧化硅反应,生成水化硅酸镁。一些国家在粉煤灰标准中还是将 MgO 列入作为质量控制参数。我国粉煤灰的 MgO 含量都很低,其含量都低于3%,因而在我国粉煤灰质量标准中未列入 MgO 。

7. Na_2O 、 K_2O

粉煤灰掺合料可作为克服碱骨料膨胀破坏作用的一种措施,有助于缓和混凝土的碱—骨料反应。但当粉煤灰自身的钾、钠含量超过一定限量后,亦可能促进碱—骨料反应。为此,有些国家,如美国在使用活性骨料生产混凝土时,作为掺合料的粉煤灰,其 Na_2O 当量限制在1.5%以下。一些国家规定碱含量($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)不大于1.5%。我国粉煤灰中钾、钠含量波动较大,有一小部份灰的 Na_2O 当量大于1.5%。在利用活性骨料时,应注意这个问题。

8. SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3

玻璃态酸性氧化物是粉煤灰火山灰反应的条件。因此,一些国家都用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的含量作为理论上衡量粉煤灰潜在活性的一个参数,而另一些国家则提出 SiO_2 作为粉煤灰质量控制参数。我国根据有关试验结果分析,粉煤灰活性与酸性氧化物含量的相关性不大。因此,我国的粉煤灰质量标准中没有列入酸性氧化物是合理的。

上述粉煤灰质量标准的控制参数,就其作用可以分为两类,一类是影响粉煤灰混凝土的安定性。主要是 MgO 和 SO_3 ,另一类是影响粉煤灰活性。主要为烧失量,细度及需水量

比,可能主要的是细度和需水量比。

(二) 粉煤灰掺合料对混凝土性能的影响

1. 混凝土拌合物的和易性

在普通混凝土中掺入适量优质粉煤灰,可以改善混凝土拌合物的和易性和可塑性。因为粉煤灰中的无定形相,是由玻璃体组成,其中球状玻璃体颗粒和微珠状颗粒(见SEM照片)作为混凝土掺合料是极为有利的。因为,优质粉煤灰中的玻璃球粒和玻璃微珠占绝大部分(70%以上),粒径在2—60 μ ,表面光滑致密,球度较好,表面微孔较少,内比表面积较小,因而物理吸附能力较小,并具有一定机械强度,触变性和排气性,因此在新拌混凝土中起到减阻和减隙作用。同时,粉煤灰比重较水泥小,在相同胶结材料用量下,掺粉煤灰混凝土的拌合物中胶结料浆体体积增加,使混凝土拌合物的流变性得到提高。因此,粉煤灰混凝土可以在不增加需水量的前提下,使新拌混凝土保持良好的和易性、可泵性和施工性。若保持同样和易性,则可减少混凝土的单位用水量。其减水率随着新煤灰的细度和掺量以及细骨料的粒度而异。粉煤灰的减水效应主要是发挥粉煤灰中玻璃体的形态效应。故又将粉煤灰称之为固体减水剂。所以,粉煤灰在混凝土中的贡献,对新拌混凝土来说,由于利用粉煤灰特有的颗粒形貌和级配,可以降低水泥浆体的需水量,改善浆体的初始结构。因此,混凝土中应用优质粉煤灰,可以改善混凝土和易性和可塑性。

2. 混凝土拌合物的泌水性

混凝土中掺入优质粉煤灰,利用粉煤灰的形态效应和级配,在不增加用水量(有时能减少用水量)的前提下,提高浆体浓度或增加浆体流动性,达到改善混凝土拌合物和易性目的,同时还能减少拌合物的离析和泌水。但由于粉煤灰混凝土早期强度较低,泌水速度较快,如不加强养护,混凝土表面容易产生微细裂纹,强度不能正常发展。通常可采用二次抹面和加强养护的方法加以消除。

3. 硬化混凝土性能

粉煤灰对硬化混凝土性能的影响,有三个因素:一是减少了混凝土的需水量,降低水灰比;二是增加了总的胶凝材料用量,使混凝土中水泥浆体增多;三是粉煤灰的火山灰效应,增加了凝胶组分,使长期强度增长。

(1) 混凝土强度与配比设计

粉煤灰之所以能作为混凝土掺合料,取代部分水泥的胶凝作用,从化学组成分析,粉煤灰含有活性氧化硅和氧化铝,从矿物组成分析,粉煤灰由数量较多的玻璃体组成,这些无序的非晶质玻璃体具有较大的表面积,蕴藏着较高的化学能位,内部应力较高,缺陷较多,离子间存在空隙,因而透水性较强;从结构观点分析,活性氧化铝中的铝原子配位数以四为主,活性氧化硅具有裂解的岛状结构,易于发生水化水解反应,因而导致粉煤灰具有火山灰活性。

粉煤灰的火山灰反应在常温下进行很慢,一般在20℃时,粉煤灰的活性较低,早期硬化速率较慢,通常标养28天令期,粉煤灰的火山灰反应刚刚开始(见SEM照片),使粉煤灰混凝土具有“低早强”特征。因此,粉煤灰混凝土一般在常温养护下,存在早期强度偏低的问题,若能提高粉煤灰的质量,增大粉煤灰混凝土的胶凝材料超量系数,减少混凝土的

单位用水量,降低水灰比,加强振捣养护措施,掺用早强外加剂和早强增密剂,可提高混凝土凝的早强。

粉煤灰混凝土的强度增进率除与粉煤灰和水泥质量有关,配比设计是影响粉煤灰混凝土性能的最重要因素。在粉煤灰混凝土配比设计方面,目前已有三种简易可行的方法,都以降低水化热和提高混凝土早期强度为目的。三种配比技术如下:

a. 取代法(代部分水泥)

以相同重量的粉煤灰取代水泥。胶凝材料的总体积增加,可以扣除砂用量。这种方法适用于大体积混凝土或早期强度要求不高的混凝土工程。这种混凝土设计方法的特点是早期强度总是降低,28天强度往往达不到设计标号。因为大体积混凝土只考虑减少温升,而早期强度的降低并不会给结构上带来不良影响。对于养护期较长的大体积混凝土工程,可以考虑90天或180天强度,充分利用粉煤灰混凝土后期强度较高的特点。

b. 外掺法(粉煤灰代细砂)

外掺法是在胶凝材料中补充粉煤灰。因此在拌合物中增加了胶凝材料用量,通常根据混凝土工程来调整骨料用量以控制拌合物和易性。外掺粉煤灰一般能使混凝土各个龄期的强度增加。7天内强度增加不多,但三个月和一年的强度增加可达 $7\text{ MPa}/\text{cm}^2$ 。在某些条件下,强度相当于或超过掺入等量水泥所产生的强度。一般在有海水和化学侵蚀的海边防堤构件,需要抗硫酸盐的混凝土工程,应考虑用粉煤灰代细砂而不能代水泥。

c. 超量取代法(代部分水泥和细砂)

长期以来,在粉煤灰混凝土配比设计中采用等量取代法,使粉煤灰混凝土的早期强度偏低,28天强度往往达不到设计标号。因此,1958年研究改用超量取代的设计方法。用过量粉煤灰取代一部分水泥,粉煤灰掺入量大于它所取代的水泥量。所掺入的粉煤灰一部分取代水泥,一部分取代砂子,为了保证混凝土的绝对体积不变,应从砂量中减去所增加体积的砂量。这种配比能使掺粉煤灰混凝土早期强度达到与不掺的强度相同。超量取代配比设计把粉煤灰混凝土任意龄期的强度设计与普通混凝土强度相等是可能的,但这一等强设计运用到实践中去还必须考虑一些因素对粉煤灰混凝土强度的影响。超量取代法已是当代正在迅速发展的一种既保证和易性和强度等效,又能节约水泥用量的粉煤灰混凝土配比设计方法。

(2) 混凝土变形性能与结构特性

a. 弹性模量

由于粉煤灰的火山灰效应,使凝胶组分增加,结晶相减少,使粉煤灰混凝土的早期弹性模量略低于普通混凝土,但后期的弹性模量逐步高于普通混凝土。一般说来,在强度相同条件下,粉煤灰混凝土的弹性模量略高于普通混凝土。

b. 干燥收缩

粉煤灰混凝土的收缩值一般与粉煤灰中玻璃相结构、细度和含碳量有密切关系。在水化初期,由于生成的水化硅酸钙凝胶组分较少和粉煤灰中微粒又起到微集料效应,使粉煤灰混凝土的早期收缩值,在相同条件下一般比普通混凝土较小,在后期继续硬化,水化产物填充毛细孔,对体积变化影响不大。

混凝土中掺用优质粉煤灰后,单位用水量明显下降,因而粉煤灰混凝土的收缩值亦随着下降。粉煤灰取代水泥30%时,一年内混凝土干缩性可减少30%。

c. 徐变

粉煤灰混凝土的徐变,在相同条件下,一般比普通混凝土小,其降低幅度与粉煤灰的掺量成正比。混凝土中掺用符合要求的粉煤灰,其徐变可减少30~40%左右。

d. 结构特性

粉煤灰钢筋混凝土梁具有与普通硅酸盐水泥混凝土梁同类型的抗弯性能,在使用荷载时变形与普通混凝土梁相当。在破坏时的挠度较大,裂缝较多,延性较好。因此,粉煤灰混凝土梁的性能状态和普通混凝土梁受弯情况完全相同。

英国混凝土学会杂志发表的论文指出:如结构混凝土中掺用粉煤灰,就收缩和徐变而论用粉煤灰代替15%水泥,被认为是最佳值,超过15%时,徐变就要稍高,150天徐变恢复率为22~43%,徐变恢复率就较小。

(3) 混凝土的耐久性

混凝土耐久性涉及面较广,通常包含钢筋锈蚀、碳化、冻融、碱骨料反应、耐水及抗硫酸盐侵蚀。在一般条件下混凝土耐久性着重研究钢筋锈蚀、碳化性能,其次是冻融等性能的研究。混凝土中掺用粉煤灰,由于充分发挥粉煤灰的形态效应、玻璃体的活性效应以及粉煤灰微粒的微集体效应,对混凝土的水化、硬化起着良好作用。混凝土中掺入优质粉煤灰后,混凝土的用水量减少,水灰比降低,使混凝土均匀密实,改善孔隙结构,特别是减少了水泥石中较粗孔隙数量,增加了凝胶孔,对混凝土的耐久性是有利的。

a. 钢筋锈蚀性能

混凝土中钢筋锈蚀的主要因素是埋入钢筋的电化学状态。钢筋的钝化状态主要受混凝土内孔隙溶液的PH值影响,在普通混凝土中PH值为12.4~13.2,导致在钢筋表面形成一层致密的钝化膜($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)混凝土中这种保护作用还与保护层厚度、混凝土密实度、水泥品种及环境等因素有关。至于粉煤灰混凝土中钢筋锈蚀,根据有关国家资料表明,采用硅酸盐水泥或矿渣水泥掺入一定量的粉煤灰后,其PH值均无实质性的变化,均高于维持钢筋钝化膜的需要(一般认为PH值应 >11.8)。粉煤灰中的含碳量和三氧化硫又受规范控制,因此混凝土中掺入粉煤灰后对钢筋的防锈能力没有明显影响。

由于粉煤灰混凝土的低渗透性和高电阻率,钢筋在粉煤灰混凝土中的锈蚀也减少了。

b. 碳化性能

混凝土的碳化性能,主要取决于混凝土的密实度和碱储备。由于粉煤灰的火山灰效应和未水化的粉煤灰微粒的微集料效应,使混凝土结构均匀致密,提高混凝土抗渗性。但是由于粉煤灰混凝土的早期硬化较慢,并吸收石灰,使碳化速度加快,碳化层加深,这对防止钢筋锈蚀是不利的。但碳化速度和深度主要还取决于粉煤灰矿物组成、细度、掺量、W/C和混凝土密实度。在有足够水泥用量(GB1596—85规定 $\geq 220\text{kg}/\text{M}^3$)时,对钢筋锈蚀影响不显著。

c. 抗冻性能

国外由于试验条件不一致,对粉煤灰混凝土抗冻性评价也不一样,苏联认为50次冻融循环以下,粉煤灰混凝土抗冻性良好。美、日等国认为粉煤灰混凝土抗冻性与普通混凝土比较并无本质差别。因为粉煤灰对硬化后的混凝土中的空气泡没有不良影响,所以在强度与空气含量相同情况下,粉煤灰混凝土的冻融耐久性与普通混凝土完全相同。

由于粉煤灰的火山灰效应,使混凝土硬化速率减慢,造成混凝土早期强度偏低,当粉煤灰混凝土强度低于混凝土早期受冻的临界强度值(《钢筋混凝土工程施工及验收》规定为设计标号的40%),是容易受冰冻破坏的,一般掺粉煤灰的混凝土抗冻性要降低,但粉煤灰混凝土抗冻性后期有显著提高。因此,在气温平均低于5℃以下,没有防寒和早强措施的混凝土中暂不掺用粉煤灰。但只要采取适当的技术措施时,可以采用,可使抗冻性不低于普通混凝土。

综上所述,在混凝土中掺用粉煤灰可以改善混凝土施工性能和混凝土工程质量,关键在于选用质量稳定,品质符合标准的粉煤灰,进行合理的混凝土配合比设计,保证降低混凝土用水量,充分发挥粉煤灰微粒的致密作用,根据粉煤灰混凝土特性使用并制订适宜的技术措施如振捣、抹面、养护等施工步骤等,要严格遵守,才能保证混凝土质量。

(三) 粉煤灰混凝土的配合比设计

1. 粉煤灰活性的确定

粉煤灰活性评定涉及化学、物理、力学等多种手段,其中常用的有:

(1) 石灰吸收值测定法——将粉煤灰在常温下浸泡在石灰饱和溶液中,测定每克粉煤灰吸收的石灰量。

(2) 用酸或碱处理粉煤灰,测定可溶性氧化硅和氧化铝。

(3) 强度法——在粉煤灰中掺入一定比例的石灰(或硅酸盐水泥)测定制得的砂浆(或净浆)试体的强度或强度比。此法在国际上使用十分广泛,近年来,我国在水泥和混凝土的粉煤灰品质标准中相应地采用了此法。

粉煤灰活性的评定在早期都倾向于用化学活性评定粉煤灰参加火山灰反应的能力,目前,大多数认为单凭化学活性来评定粉煤灰的质量是不全面的,因为粉煤灰对强度的贡献固然与化学活性有关,并同时还取决于其构成的水泥浆体的物理结构。所以粉煤灰的活性应直接由其对强度的贡献来评定。1967年Smith提出用有效胶凝系数来衡量粉煤灰的活性。即通过混凝土来测定一份粉煤灰在等强条件下相当于水泥的份数。它表示一份粉煤灰在混凝土中能够取代的水泥量。

因此胶凝系数(K)值大小反映粉煤灰活性大小,即反映粉煤灰对混凝土强度的贡献大小。我国粉煤灰的胶凝系数常在0.5~0.7间,这样在等强条件下,粉煤灰超量系数(K)值应为2.0~1.43之间,我国各级粉煤灰的超量系数(K)值见表8

表 8

等 级	超量系数K值	等 级	超量系数K值
I	1~1.4	II	1.5~2.0
III	1.2~1.7		

2. 粉煤灰掺量和取代水泥量

粉煤灰掺量直接影响着混凝土工程所要的和易性、强度、耐久性和经济性,因此粉煤灰的合理掺量应根据水泥品种,混凝土标号,粉煤灰质量,养生条件及工程性质等,在试验基础上确定。如:采用磨细粉煤灰,通常在硅酸盐水泥中掺量一般不大于25%(取代量为5~25%)在普通硅酸盐水泥中掺量一般不大于20%。(取代量为5~20%,在矿渣水泥中掺量一般不大于15%,(>425号)(取代量为5~15%),粉煤灰水泥因已内掺22%粉煤灰,一般不再掺粉煤灰。一般磨细粉煤灰比原状粉煤灰掺量高些。低标号混凝土比高标号混凝土掺量高些,素混凝土比钢筋混凝土高些,蒸汽养护比标准养护掺量高些。混凝土中粉煤灰掺量一般为10~30%每用一吨磨细灰可节约水泥0.5~0.7吨(因混凝土标号而异),每立方米混凝土中水泥用量(不包括粉煤灰)不得少于220公斤。应注意粉煤灰掺量和取代量与效应之间关系。工程单位可以根据粉煤灰资源条件和工程性质,采用磨细灰,原状灰,可等量取代或超量取代等,以满足不同龄期强度的要求和改善混凝土某些性能。

3. 粉煤灰与外加剂复合使用

为了提高粉煤灰的掺用性能和满足新工艺要求,通常采用粉煤灰与外加剂复掺用,比单掺任何一种效果更好。如磨细粉煤灰混凝土早期强度偏低,在低温冬季施工时,可与减水剂、增密剂、早强剂等复合使用,又如粉煤灰混凝土的抗碳化性能较差,可与加气剂,减水剂复合使用,从降低水灰比,提高混凝土密度实性,粉煤灰与外加剂复合使用,可以配制高强混凝土和超塑化混凝土。

4. 粉煤灰混凝土配合比设计原则

外掺粉煤灰混凝土配合比设计的一些原则:

(1) 水泥为一般胶凝材料,部分粉煤灰为第二胶凝材料。

(2) 粉煤灰混凝土强度遵循水灰比法则。

(3) 依据强度等效水灰比原则(即 $\frac{W}{C+KF} = \frac{W_0}{C_0}$),

使粉煤灰混凝土强度与基准混凝土相等。

(4) 在保证混凝土强度与和易性(与未掺混凝土相比)基本不变情况下,粉煤灰取代水泥的方式可以采用等量取代,也可用超量取代。

(5) 粉煤灰混凝土配合比设计宜采用绝对体积法,所超量粉煤灰应扣除同体积砂子用量。

(6) 为改善粉煤灰混凝土的和易性和耐久性宜采用化学外加剂。

四、粉煤灰在水泥生产中应用

利用粉煤灰生产水泥是粉煤灰综合利用的一条重要途径,目前国内各地已经试制或少量生产的品种有:粉煤灰硅酸盐水泥、液态渣混合水泥、粉煤灰少熟料水泥、粉煤灰无熟料水泥、纯粉煤灰水泥、低温合成粉煤灰水泥、彩色粉煤灰水泥、熔融增钙粉煤灰水泥,

新型粉煤灰大坝水泥。

、南京化工学院在谏壁电厂、丹徒水泥厂的协作支持下,从1977年开始进行低温合成粉煤灰水泥的研究,生产这种水泥吃灰量大(达70%以上)烧成温度低(700~850℃)物料易粉磨等特点。

河南建筑工程材料研究所与新乡市水泥厂于1977年共同进行熔融增钙粉煤灰试验,并将增钙粉煤灰加入硅酸盐水泥熟料中,制成熔融增钙粉煤灰水泥。

长江水利水电科学研究院,于1979年研制成功用粉煤灰作为水泥原料和混合材料,生产新型粉煤灰大坝水泥。这种水泥具有早期强度高,水化热低、微膨胀,且吃灰量较大的特点适合大体积水工混凝土的降低温升,防止裂缝、增强整体性、加快施工进度等要求,是水利水电建设的新材料。新型大坝水泥标号达625号,掺入30%以上粉煤灰混合料,可制成425号新型粉煤灰大坝水泥。这种水泥吃灰量较大,水泥的膨胀值和膨胀速率可用二水石膏的掺量加以调节。

五、结 语

(一)粉煤灰是一种潜力很大,而尚未被充分利用的新型建筑材料,我国有着丰富的粉煤灰资源,开发粉煤灰的利用领域、探索粉煤灰的应用途径,是我国四化建设的需要,也是工业废渣再循环利用的一个重要方面。

(二)开展粉煤灰与碱水剂复合掺用的双掺技术在铁路混凝土中的推广应用,这不仅可以获得节约水泥,降低能耗、改善性能和提高质量等技术经济效益,同时也将促进铁路混凝土材料沿着有效使用资源、充分利用工业废渣和节约能源的方向发展。

(三)开展利用我国的灰渣资源,需要国家和地方采取必要的政策和措施;需要建立和发展适合国情的科学经营管理体制;需要推广效果显著的新技术、新工艺和新产品;需要加强研究和开拓工作。

(四)粉煤灰的开发利用、国外自二十年代就开始研究,经历半个多世纪的漫长岁月,仅仅在几个粉煤灰总量很少的国家逐渐走上了资源化的道路,形成了一个新兴的粉煤灰利用工业,粉煤灰总量大的主要工业发达国家,粉煤灰正在被得到重视和较快的发展,我国经历了三十多年的时间,粉煤灰利用工业正在得到发展,在我国粉煤灰的开发利用将是任重而道远。