

文章编号:1671-8879(2007)04-0014-04

粉煤灰活性评定新方法

张 超, 盛 萍

(长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064)

摘 要:活性是影响粉煤灰路用品质的一项重要指标,目前还没有一种简便宜行的方法评定路用粉煤灰的活性。选取 3 省 14 种粉煤灰,采用石灰吸收法对粉煤灰活性进行研究。通过对比研究粉煤灰的氢氧化钙吸收量、需水量比、炭质量分数等指标与二灰混合料早、中期强度之间的关系,提出粉煤灰活性指数指标。该指标综合考虑了粉煤灰的物理、物理化学性质以及火山灰活性度。通过对比活性指数与二灰混合料早、中期强度之间的关系,表明粉煤灰 7 d 和 28 d 的强度都与粉煤灰活性值密切相关,活性指数可以用来快速评价和预测二灰混合料的初期强度。

关键词:道路工程;粉煤灰;石灰吸收法;活性指数指标;二灰混合料;强度

中图分类号:U414.1 **文献标志码:**A

New method of evaluating lime-fly-ash activity

ZHANG Chao, SHENG Ping

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China)

Abstract: Activity is an important index which affects the performances of lime-fly-ash in highway engineering. Now there is not a reasonable method to evaluate the activity. Fourteen kinds of lime-fly-ash from three provinces in China are selected to study the activity of lime-fly-ash by means of lime-absorbed method. The relations among $\text{Ca}(\text{OH})_2$ absorbed content, water requirement ratio, C mass content and their early-middle stage strength of lime-fly-ash mixtures are studied to put forward a new activity index to evaluate road performance of lime-fly-ash. This index takes some features of lime-fly-ash, for instance, physical properties, physic-chemical properties and pozzolanic activity, into account. The relation between the index and early-middle stage strength of lime-fly-ash mixtures is analyzed. The results show that the 7 d strength and 28 d strength of lime-fly-ash have direct relation with the new activity index, this index can be used to evaluate and forecast the initial strength of the lime-fly-ash mixtures. 2 tabs, 3 figs, 8 refs.

Key words: road engineering; lime-fly-ash; lime-absorbed method; activity-index; lime-fly-ash mixtures; strength

0 引 言

工程中发现,一些粉煤灰的各项指标即使满足

了现行路用粉煤灰的规范要求^[1],石灰粉煤灰类材料(以下简称二灰混合料)的早期强度也未必合格;相反,某些不满足文献[1]¹²要求的粉煤灰,二灰混

收稿日期:2006-06-12

作者简介:张 超(1956-),男,河南洛阳人,教授,博士研究生,E-mail:xyzhang@163.com。

合料的路用性能却满足相关技术标准的要求^[2-3],这些都表明,现行路用粉煤灰标准对粉煤灰的活性评价存在问题^[4]。因此如何快速、准确地测定粉煤灰的活性就显得非常必要。为此,本文根据粉煤灰在路用时与石灰之间发生反应的原理,采用一定条件下粉煤灰吸收石灰程度,判断粉煤灰活性大小以及粉煤灰与石灰反应后形成早期强度能力的高低,作为路用粉煤灰品质优劣的评定依据。

1 不同粉煤灰指标

为了确立粉煤灰活性与二灰混合料早期强度之间的关系,本文选取了陕西、河南、河北 3 省 9 地共 14 种低钙粉煤灰进行系统考察。

现行路用粉煤灰标准规定了路用粉煤灰需要满足 3 项指标:①二氧化硅、三氧化二铝和三氧化二铁的总质量分数应大于 70%;②烧失量不宜大于 20%;③比表面积宜大于 2 500 cm²/g。14 种粉煤灰的 3 项指标检测结果见表 1。

表 1 不同粉煤灰的 3 项指标检测结果

粉煤灰编号	A	B	C	D	E	F	G
硅、铝、铁氧化物之和/%	88.4	93.73	91.84	85.44	81.61	92.08	85.44
烧失量/%	3.7	0.9	5.4	5.4	4.0	2.6	3.2
比表面积/(cm ² ·g ⁻¹)	13 750	2 060	4 480	6 190	4 240	2 850	2 440

粉煤灰编号	H	I	J	K	L	M	N
硅、铝、铁氧化物之和/%	86.05	86.29	79.38	94.01	89.74	92.09	77.30
烧失量/%	2.3	17.3	25.9	3.8	6.1	12.3	14.6
比表面积/(cm ² ·g ⁻¹)	2 790	5 700	5 460	1 830	2 230	3 290	3 570

由表 1 可见,粉煤灰 B、G、J、K、L 均不满足要求,文献[1-3]规定不能被用于高等级公路的道路基层。进一步测试在相同二灰比例(1:3)下不同龄期的无侧限饱水抗压强度(圆柱体试件,高与直径均为 5 cm)。以现行基层用粉煤灰规范规定高等级公路基层 7 d 无侧限饱水抗压强度不小于 0.8 MPa 为准进行分析,其结果如图 1 所示。

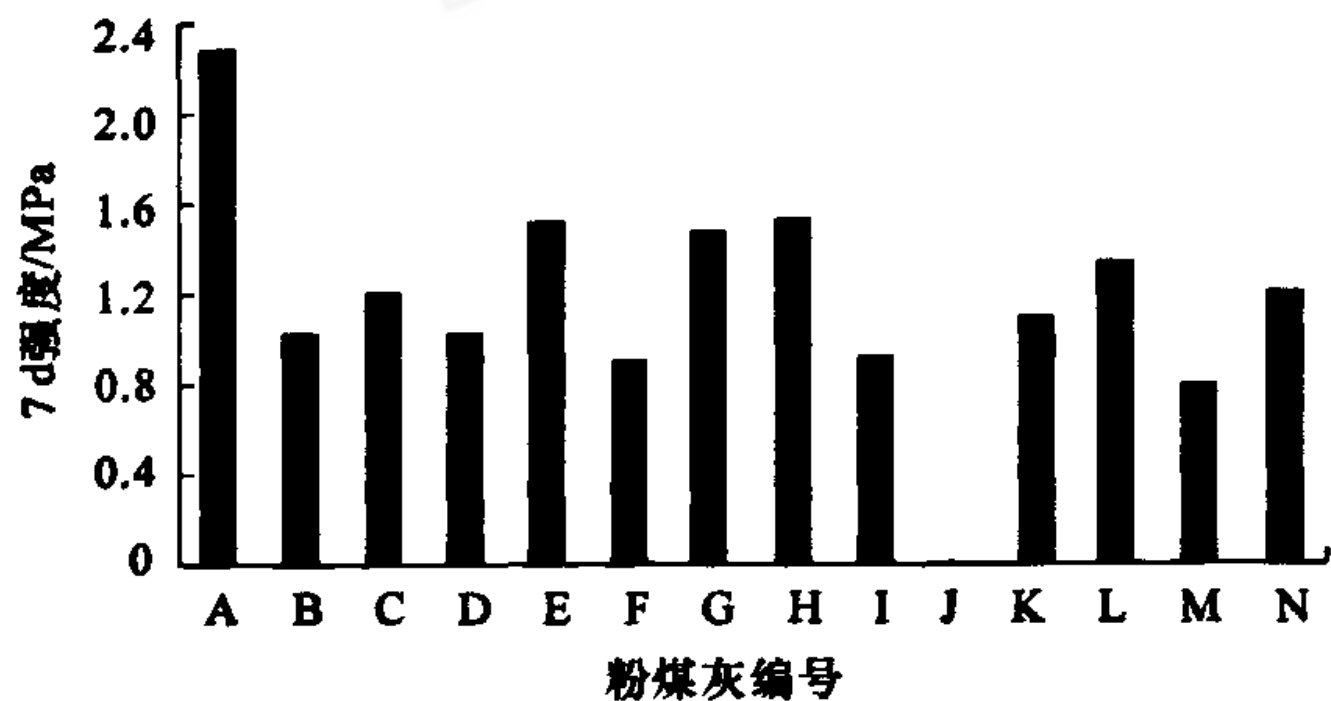


图 1 不同粉煤灰的 7 d 强度测定结果

对比表 1 的结论和图 1 的直观图可以发现,不满足于文献[1-3]规定的粉煤灰 B、G、K、L 的早期

强度完全可以满足基层使用要求,而粉煤灰 F、I 和 M 根据文献[1-3]规定,它们是合格的。然而实测结果发现,它们的 7 d 强度并不高,在泡水过程中都出现了掉块现象。粉煤灰 J 的 7 d 强度甚至为 0(泡水崩塌);粉煤灰 M 的 7 d 强度也是勉强达到要求。这表明,现行路用粉煤灰标准确定的粉煤灰等级并不能真实反映二灰混合料早、中期强度的高低。所以,如何准确、快捷地测定粉煤灰活性就显得非常重要^[5-6]。

2 试 验

2.1 试验原理

粉煤灰是一类近似火山灰的物质,粉煤灰和石灰混合料形成的强度主要来源于它们之间的火山灰反应效果,但通常这种火山灰反应速度很慢,影响到二灰类材料早期强度的形成。常见的用于评价火山灰类物质活性能力大小的方法可以采用比抗压强度法或是石膏吸附法,但两种方法都存在一些不足。前者试验结果比较直观,但需要花费较长的检测时间;后者则利用石膏做激发剂,强化反应条件,刺激粉煤灰的反应能力,通过一定条件下粉煤灰与石膏之间的作用程度判断粉煤灰的活性大小。但由于石膏在加快石灰与粉煤灰之间火山灰反应的同时,有可能会将粉煤灰在正常使用条件下没有石膏参与时很难表现出来的潜在活性激发出来。由于石膏吸附法加入了外来物质,因而并不完全适合用来测定粉煤灰在路用条件下的活性。

粉煤灰的主要成分是硅、铝、铁的氧化物,通常这些氧化物质量分数都会超过粉煤灰成分的 70%。一般状况下,这些氧化物以硅氧四面体或铝氧八面体形式存在,并以此为基础通过桥氧化学键进一步结合成稳定的链状或网状聚集态,不同程度地限制或阻碍这些氧化物与石灰之间的相互作用,使石灰和粉煤灰类材料在短时间里难以形成有效的结构强度。不同品种粉煤灰中的桥氧化学键与非桥氧键比例不同,粉煤灰的活性表现出明显的差异。石灰吸收法则是根据在强化反应条件下,激发粉煤灰中一些潜在的活性成分(主要是一些位于非桥氧键上的二氧化硅和三氧化二铝)与石灰之间的反应速度,通过粉煤灰在石灰溶液中吸收石灰速率的大小来衡量粉煤灰活性高低,并以此判断粉煤灰品质的好坏。当粉煤灰中被激发的成分越多,反应条件下吸收石灰的数量也就越大,说明该粉煤灰的活性就越高,路用过程中能够形成的强度也就越高,这种思路恰好

与路用粉煤灰实际使用状况吻合。

2.2 试验方法

试验采用 5 g 粉煤灰与 400 mL 氢氧化钙饱和溶液混合,经历一段反应时间后测定混合物中未反应的氢氧化钙的量。当粉煤灰、氢氧化钙以及用水量有可比性的前提下,相同时间内未反应的氢氧化钙的剩余量越低,表明粉煤灰火山灰活性越高。

首先确定待测体系反应前后的氢氧化钙数量,用 0.02 mol 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)标准溶液滴定来测定,以 EDTA 对 Ca^{2+} 的滴定度来表示。EDTA 对 Ca^{2+} 的滴定度 $T_{\text{Ca}^{2+}}$ 用下列公式计算

$$T_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{Cml_1}{ml_2} \frac{M_{\text{CaO}}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.5603 \frac{Cml_1}{ml_2} \quad (1)$$

式中: C 为每毫升钙标准溶液含有碳酸钙(CaCO_3)的毫克数; ml_1 为吸取氢氧化钙饱和溶液的体积; ml_2 为滴定时消耗 EDTA 的体积; M_{CaO} 、 M_{CaCO_3} 分别为氧化钙(CaO)和碳酸钙的分子量。

粉煤灰活性的大小以每克粉煤灰在一定条件下吸收的石灰量来表示其活性度。活性度计算式为

$$[\text{HX}] = 16 \frac{T_{\text{Ca}^{2+}}(V_1 - V_2)}{W} = 16 \frac{T_{\text{Ca}^{2+}}(V_1 - V_2)}{5} = 320T_{\text{Ca}^{2+}}(V_1 - V_2) \quad (2)$$

式中: HX 为活性度(10^{-2}),石灰吸收量/每克粉煤灰;分取试样的倍数为 16; W 为称取粉煤灰试样的质量(g); V_1 为反应前消耗 EDTA 标准溶液的量(mL); V_2 为反应后消耗 EDTA 标准溶液的量(mL)。

3 试验结果分析

石灰吸收法中的关键因素是确定煮沸时间,考虑到不同种粉煤灰之间的个体差异,试验中将 14 种粉煤灰按照 1、2、3、4、5 h 分别测定了石灰吸收值的结果,再将不同煮沸时间得到的结果与 7 d 强度建立相关关系,选择其中相关性最强的试验条件作为试验过程的煮沸时间。3 省 14 地粉煤灰的石灰吸收法测活性试验数据见表 2。

表 2 不同粉煤灰石灰吸收法测活性的试验结果

活性度 HX(10^{-2})	A	B	C	D	E	F	G
煮沸 1 h	2 281.03	1 895.85	1 548.28	2 879.88	2 689.60	2 796.52	3 409.51
煮沸 2 h	4 071.56	2 091.45	2 315.64	3 162.75	4 219.84	3 154.02	4 240.08
煮沸 3 h	5 795.88	3 370.40	2 726.41	4 185.91	4 771.12	3 959.23	4 434.83
煮沸 4 h	5 976.43	3 668.32	2 843.77	5 491.94	5 131.96	4 804.53	4 715.54
煮沸 5 h	6 102.82	3 812.76	3 365.88	6 301.43	5 380.89	4 941.52	5 224.11
活性度 HX(10^{-2})	H	I	J	K	L	M	N
煮沸 1 h	3 036.37	1 907.88	782.41	1 959.04	1 653.60	2 292.01	4 219.84
煮沸 2 h	4 176.88	2 079.41	935.89	2 013.21	2 378.84	2 452.39	5 846.96
煮沸 3 h	4 622.26	3 039.38	1 102.91	2 569.93	2 726.41	2 816.57	6 338.46
煮沸 4 h	4 926.19	3 298.17	2 017.73	3 566.00	2 919.00	4 169.72	6 842.62
煮沸 5 h	5 079.67	4 866.01	2 541.34	4 149.80	3 450.16	4 697.61	7 136.63

由表 2 可以看出,粉煤灰内活性物质随煮沸时间的延长,潜在的火山灰活性被逐渐激发,所以石灰吸收值(即石灰吸收法测活性得到的活性度)逐渐增大,随煮沸时间延长得到不同时间的石灰吸收值。

根据 14 种粉煤灰的试验结果,分析两者的关系式,得出无论煮沸时间多长,石灰吸收值与 7 d 无侧限抗压强度均成正比关系,其中煮沸 3 h 的石灰吸收值与 7 d 强度的相关性最好。并且在煮沸 3 h 处,检测结果与煮沸时间的关系出现一个拐点,也就是对于石灰吸收值来说,在煮沸 3 h 左右会有一个突变,因而选择煮沸时间为 3 h 的石灰吸收值作为粉煤灰活性值^[7-8]。

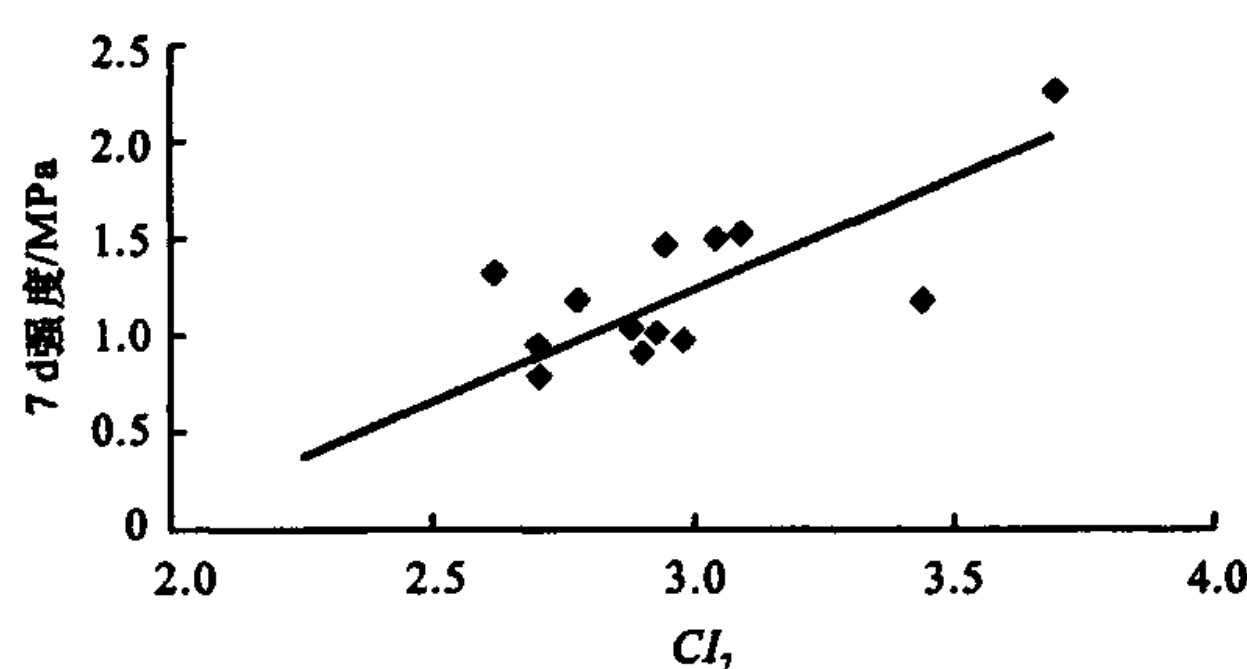
在系统获取粉煤灰对石灰吸收值大小的同时,

进一步就粉煤灰的其他指标进行检测。试验结果发现,粉煤灰需水量比对二灰强度影响较大。一般来说,较大的需水量比对强度贡献起消极作用;而粉煤灰的活性对于强度则起积极作用。同时,由于需水量比的相关性要比石灰活性值要高,所以基于这个

思路,以 $CI_7 = \frac{100(\text{石灰活性值})^{0.125}}{\text{需水量比}}$ 来表示二灰混合

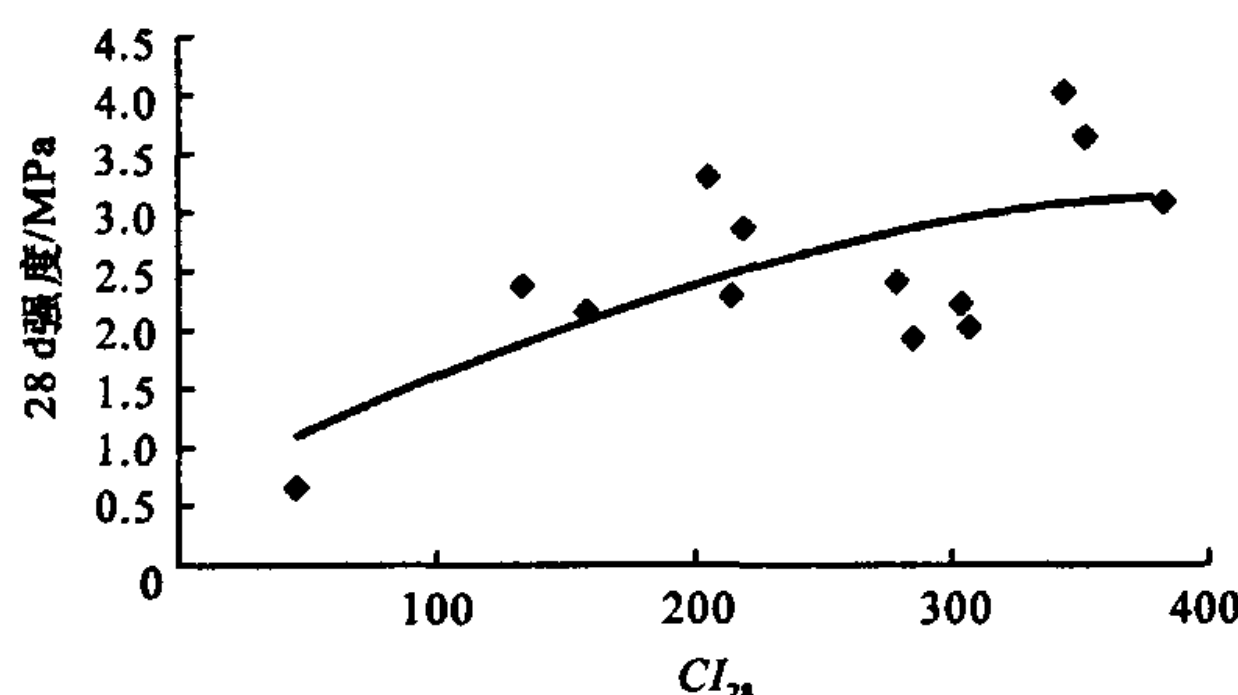
料 7 d 强度与粉煤灰品质优劣的关系,其结果见图 2。

从图 2 可以明显看出,粉煤灰活性指数 CI_7 与 7 d 无侧限抗压强度成正比线性关系,计算得到的结果越大,二灰混合料 7 d 形成的强度就越高,二者的相关系数超过 0.8。根据半刚性基层材料 7 d 无侧限抗压强度通常不得低于 0.8 MPa 的基本要求,当

图2 CI_7 与 7 d 无侧限抗压强度值关系曲线

二灰混合料满足这一要求时, CI_7 不宜小于 2.60。

同时,试验和研究表明,粉煤灰炭的质量分数对二灰强度影响也较大,因此采用线性回归的方法进一步建立炭质量分数、石灰活性值等指标与 28 d 强度之间的关系式: $CI_{28} = \frac{\text{石灰活性值}^{0.7039}}{e^{0.0453 \times \text{炭质量分数}}}$, 并得到如图 3 的关系曲线。

图3 CI_{28} 与 28 d 无侧限抗压强度值关系曲线

由图 3 可见,随着粉煤灰活性指数 CI_{28} 的增加,二灰混合料 28 d 强度也随之提高,从而依据室内测得的 CI_{28} ,可以估计该粉煤灰材料经历 28 d 龄期时的强度。

分析 CI_7 和 CI_{28} 可以看出,粉煤灰 7 d 和 28 d 的强度都与粉煤灰活性值密切相关。通过对粉煤灰的石灰吸收值的测定,能够较好地用来评价路用粉煤灰的性能,在一定程度上弥补了现行规范的不足。另一方面也可看出,除了活性值之外, CI_7 还与粉煤灰的物理指标需水量相关,而 CI_{28} 却与粉煤灰的物理化学指标炭质量分数相关。二者的差异表明,二灰早期 7 d 强度在很大程度上取决于石灰与粉煤灰之间的物理作用,形成的强度不会很高;而 28 d 的强度开始向化学作用的方向转移。可以预测,随着二灰作用龄期的不断增加,石灰与粉煤灰之间的反应主要以化学反应为主,从而赋予二灰材料更高的结构强度。

4 结 语

(1)通过系统的室内试验,对比研究粉煤灰的需

水量比、炭质量分数与二灰混合料早、中期强度之间的关系,提出了粉煤灰活性指数 CI_7 、 CI_{28} ,分别用来评价和预测粉煤灰的早(7 d)、中(28 d)期强度。活性指数将粉煤灰的物理指标、物理化学指标及火山灰活性度有机地结合在一起,可以快速评价预测粉煤灰的早、中期强度。

(2)活性指数的使用可将室内试验指标评价粉煤灰活性与实际混合料的强度加以联系,使用 CI_7 的大小来评价粉煤灰的活性,一般不宜小于 2.60。

(3)活性指数测试准确易行,容易掌握,仪器也均是常规仪器,便于推广使用。

参考文献:

References:

- [1] GB 1596-1991,用于水泥和混凝土中的粉煤灰[S].
- [2] JTJ 034-2000,公路路面基层施工技术规范[S].
- [3] JTJ 057-1994,公路工程无机结合料稳定材料试验规程[S].
- [4] 张超.粉煤灰路用品质的合理评价[J].公路,2000,(4):57-61.
ZHANG Chao. Evaluation for fly-ash activity on highway engineering[J]. Highway,2000,(4):57-61.
- [5] 李伟光,申爱琴,张超,等.粉煤灰活性测试方法[J].长安大学学报:自然科学版,2004,24(5):16-19.
LI Wei-guang, SHEN Ai-qin, ZHANG Chao, et al. Measuring of fly-ash's activity peculiarity[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2004,24(5):16-19.
- [6] 潘纯燕,刘静,陈石添.粉煤灰中炭含量的测定[J].粉煤灰综合利用,1999,(3):59-60.
PAN Chun-yan, LIU Jing, CHEN Shi-tian. Measurement of carbon content in fly-ash [J]. Fly-ash Comprehensive Utilization,1999,(3):59-60.
- [7] 赵可.石灰增钙渣混合料强度形成机理研究[J].中国公路学报,1999,12(1):8-13.
ZHAO Ke. Research on strength formation mechanism of lime calcium added slag mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 1999,12(1):8-13.
- [8] 景宏君,延西利.公路技术评价方法[J].交通运输工程学报,2001,1(4):41-43.
JING Hong-jun, YAN Xi-li. On highway technique evaluation method [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2001,1(4):41-43.