

Technology on Preparation of Green Concrete
Combined Admixture of Limestone Powder and
Low-Quality Fly Ash

石灰石粉 复掺低品质粉煤灰 制备绿色混凝土技术

徐国强 尤志国 赵树果 杨志年 著



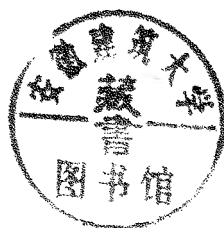
WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

石灰石粉复掺低品质粉煤灰制备 绿色混凝土技术

Technology on Preparation of Green Concrete Combined
Admixture of Limestone Powder and Low-Quality Fly Ash

徐国强 尤志国 赵树果 杨志年 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

石灰石粉复掺低品质粉煤灰制备绿色混凝土技术/徐国强等著. —武汉:
武汉大学出版社, 2015. 7

ISBN 978-7-307-16232-7

I. 石… II. 徐… III. 粉煤灰混凝土—研究 IV. TU528.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 140239 号

责任编辑:张 欣

责任校对:王小倩

装帧设计:吴 极

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:whu_publish@163.com 网址:www.stmpress.cn)

印刷:虎彩印艺股份有限公司

开本:787×1092 1/16 印张:10.75 字数:253 千字

版次:2015 年 7 月第 1 版 2015 年 7 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-16232-7 定价:58.00 元

版权所有,不得翻印;凡购买我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

混凝土作为最大宗建筑材料,其发展也随着社会生产力和经济的发展,由高强混凝土发展到高性能混凝土,进而发展到绿色混凝土阶段,这是材料科学与技术可持续发展的必然。绿色混凝土是指既能减小对地球环境的负荷,又能与自然生态系统协调共生,为人类创造舒适环境的混凝土材料。减小对地球环境的负荷,是指最大限度地综合利用自然资源和能源,在尽可能高的生产效率下降低能耗和各项物耗;消除或最低限度地产生“三废”(废渣、废气和废水)。与自然生态系统协调共生,是指竭力保护自然环境,维护生态平衡,消除或尽量减少环境污染;组织无废生产,或使“三废”再资源化。

粉煤灰由于具有特殊的活性效应、形态效应和微集料效应,成为当前应用最广、用量最大的矿物掺合料。但我国电厂排放的粉煤灰中优质灰较少,95%以上为Ⅲ级灰或等外灰,颗粒较粗,需水量大,烧失量高,常造成新拌混凝土工作性能差、强度波动大、结构劣化等问题,在利用上受到限制,造成很大的环境污染和资源浪费。特别是南方和西南地区粉煤灰产量较低,价格较高。因此,寻找一种容易获取且优质价廉的新型矿物掺合料势在必行。

在生产石灰石碎石和机制砂的过程中,会产生大量的石粉和石屑,不仅占用场地堆放,还会对环境造成污染。因此,经济合理地利用这些石粉和石屑,既能消除其对环境的污染,又能为机制砂石料的生产和使用消除后顾之忧。石灰石粉是以生产石灰石碎石和机制砂时产生的石粉和石屑为原料,通过进一步粉磨制成的粒径不大于 $10\mu\text{m}$ 的细粉,由于其在混凝土中具有良好的减水效应和填充效应而被关注和应用。尤其是随着高细粉粉磨技术的进步,利用石灰石粉作为混凝土掺合料已具备实施条件。因此,如何将石灰石粉和低品质粉煤灰应用于混凝土,具有巨大的经济、社会与环境效益,既能节约水泥、降低成本,又能充分利用工业废料、节约资源与能源、保护环境,具有环境保护与实现混凝土低碳化的双重效益。

本书共分7章,第1章为绪论,介绍了绿色的概念,绿色混凝土的含义、特征及优点,绿色混凝土用矿物掺合料,绿色混凝土用高效减水剂;第2章为材料的基本性质,研究了原材料性能、水泥、矿物掺合料和骨料特性、石灰石粉复掺低品质粉煤灰对水泥性能的影响;第3章研究了石灰石粉复掺低品质粉煤灰对混凝土坍落度和抗压强度的影响;第4章研究了石灰石粉复掺低品质粉煤灰对混凝土长期抗压强度及耐久性的影响;第5章研究了石灰石粉复掺低品质粉煤灰混凝土梁的抗硫酸盐侵蚀性能;第6章分析了混凝土的微观结构及矿物掺和料的作用机理;第7章列举了绿色混凝土在工程中的应用实例。本书运用了大量的试验资料,并附有大量的图表来说明试验结果和提出的观点,以便读者了解和掌握。

本书由华北理工大学徐国强、尤志国、赵树果和杨志年结合自己的科研成果撰写完成。本书参考了相关的国内外有关绿色混凝土研究的理论,在此谨向参考文献的作者表

示感谢。在此特别感谢作者的博士生导师北京科技大学乔兰教授和刘娟红教授的指导和帮助,同时感谢北京建筑大学宋少民教授在试验过程中的指导和帮助。在试验完成过程中,还得到了北京建筑大学王林老师、卞立波老师、王琴老师以及张永衡、徐世钦、孙永梅、杨柳等同学的帮助。本书有关资料的整理得到了华北理工大学唐伟、张薇、于庆坤、杨小杰四位研究生的帮助。本书的出版得到了河北省科技计划项目(13273809)、河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZD2014021)、唐山市科技计划项目(14130229B)、无机非金属材料国家级实验教学示范中心、河北省地震工程研究中心的支持。

由于作者水平有限,书中不妥之处在所难免,衷心希望国内外同仁和读者批评指正。

徐国强

2015年4月于华北理工大学

目 录

1 绪论	(1)
1.1 “绿色”的概念	(1)
1.2 绿色混凝土的含义	(2)
1.3 绿色混凝土的特征及优点	(2)
1.4 绿色混凝土用矿物掺合料	(3)
1.5 绿色混凝土用高效减水剂	(29)
2 材料的基本性质	(33)
2.1 原材料性能	(33)
2.2 水泥、矿物掺合料和骨料特性	(36)
2.3 石灰石粉复掺低品质粉煤灰对水泥性能的影响	(39)
2.4 本章小结	(43)
3 石灰石粉复掺低品质粉煤灰对混凝土坍落度和抗压强度的影响	(45)
3.1 石灰石粉复掺低品质粉煤灰对混凝土坍落度的影响	(45)
3.2 石灰石粉复掺低品质粉煤灰对混凝土抗压强度的影响	(46)
3.3 绿色混凝土抗压强度模型的构建	(71)
3.4 本章小结	(82)
4 石灰石粉复掺低品质粉煤灰对混凝土长期抗压强度及耐久性的影响	(83)
4.1 配合比设计	(83)
4.2 长期抗压强度	(84)
4.3 抗碳化性能	(85)
4.4 抗氯离子渗透性能	(87)
4.5 抗冻性能	(89)
4.6 抗硫酸盐侵蚀性能	(91)
4.7 含气量对混凝土强度及耐久性能的影响	(100)
4.8 本章小结	(104)
5 石灰石粉复掺低品质粉煤灰混凝土梁抗硫酸盐侵蚀性能	(106)
5.1 试验方案	(106)
5.2 试验结果	(109)
5.3 本章小结	(117)
6 混凝土的微观结构及矿物掺合料的作用机理分析	(119)
6.1 粒径分析	(119)
6.2 XRD 定性相分析	(120)



6.3	扫描电镜与能谱分析	(124)
6.4	石灰石粉复掺低品质粉煤灰在混凝土中的作用机理	(132)
6.5	本章小结	(136)
7	绿色混凝土在工程中的应用	(137)
7.1	国家大剧院工程	(137)
7.2	国家游泳中心工程	(138)
7.3	中央电视台新台址主楼底板混凝土工程	(140)
7.4	上海环球金融中心主楼基础混凝土工程	(141)
7.5	广州保利国际广场工程	(142)
7.6	首都国际机场停车楼工程	(144)
7.7	北京首都国际机场 GTC 工程	(145)
7.8	珠江特大桥工程	(146)
7.9	苏通大桥超大体积承台工程	(147)
7.10	官厅湖特大桥工程	(148)
7.11	法国西瓦克斯核电站 II 号反应堆工程	(149)
7.12	日本明石海峡大桥工程	(150)
7.13	美国加州大学伯克利分校 Barker 会堂工程	(151)
7.14	巴基斯坦瓜达尔深水港码头工程	(152)
	参考文献	(153)

1 绪 论

环境问题的日益突出使人们对绿色低碳、节能减排、可持续发展有了更深刻的认识。科学开发自然资源,降低材料对环境的负影响,开展绿色材料研究和实现资源—产品—再生资源的物质闭环流动型发展模式成为可持续发展的必然。混凝土作为建筑中用量最大的材料,实现低碳环保、节约资源能源和环境协调型的绿色低碳混凝土是其重要发展方向。然而,水泥混凝土行业属于高能耗、高污染行业,我国每生产 1t 水泥约排放 1t CO_2 气体,而 CO_2 气体是导致全球气候变暖的主要“温室气体”。此外,水泥的生产还会排放 SO_2 等有害气体,引起酸雨现象。由于收尘设施不佳,水泥生产还排放出大量粉尘,直接污染环境。在生产混凝土时,还需要大量砂石骨料,为此进一步开山采石、挖河取沙,直接破坏自然环境及其景观。此外,混凝土搅拌、运输、施工产生的噪声,也成为城市的一大公害。随着社会的发展进步,我国对水泥的需求量逐年增加,水泥混凝土工业急需谋求与环境协调发展的出路。当今世界工业发达,由此而产生的大量工业废渣,给环境带来极大的负担。混凝土能否长期作为最主要的建筑结构材料,其关键在于能否成为绿色材料。1990 年,吴中伟院士对高性能混凝土的定义提出了自己的观点,并从可持续发展战略的高度提出了“绿色混凝土”概念;1997 年,他在江西庐山出席高强与高性能混凝土研讨会时又提出了绿色高性能混凝土的概念。他指出,绿色高性能混凝土应具有下列特征:①更多地节约熟料水泥,减少环境污染;②更多地掺加以工业废渣为主的矿物细掺料;③更大地发挥高性能的优势,减少水泥与混凝土用量;④扩大绿色高性能混凝土的应用范围。同时他还指出,绿色高性能混凝土是混凝土的发展方向,更是混凝土的未来,提出绿色高性能混凝土的目的在于加深人们对绿色的重视程度,即加强绿色意识。提高混凝土的绿色程度,可以节约更多的资源与能源,将其对环境的破坏降到最低。

1.1 “绿色”的概念

随着近代世界人口的急剧增长及工业、交通的迅速发展,地球承受的负担剧增,加上资源的过度消耗和环境的日益恶化,人类的生存受到严重威胁。1988 年,第一届国际材料联合会提出了“绿色材料”的概念。1992 年,在巴西召开了联合国环境与发展大会,从此,人类社会进入了以“保护自然、崇尚自然,促进持续发展”为核心的绿色时代。材料、环境和社会可持续发展的关系也得到空前关注。“绿色”的含义随着人们认识的提高而不断扩大,狭义的“绿色”是指能把太阳能转化为生物能、把无机物转化为有机物的植物的颜

色。广义的“绿色”是指人类对已有的文明与技术重新加以审视,以不耗竭资源、保持生态平衡的方式求得发展。当今社会倡导绿色事业,就是努力使人类仿效绿色植物,取自自然又回报自然,维护自然平衡,最终实现经济、环境和生活质量的可持续发展。吴中伟院士将其概括为:“节约资源、能源;不破坏环境,更应有利于环境;可持续发展,既要满足当代人的需求,又不危害子孙后代,且能满足其需要。”可以说,“绿色”一词已经成为环保、节能、健康、效率、技术进步、可持续发展等方面意义的综合。

1.2 绿色混凝土的含义

混凝土作为最大宗建筑材料,其发展也随着社会生产力和经济的发展,由高强混凝土发展到高性能混凝土,进而发展到绿色混凝土阶段,这是材料科学与技术可持续发展的必然。所谓绿色混凝土,是指既能减小对地球环境的负荷,又能与自然生态系统协调共生,为人类构造舒适环境的混凝土材料。减小对地球环境的负荷,是指最大限度地综合利用自然资源和能源,在尽可能高的生产效率下降低能耗和各项物耗;消除或最低限度地产生“三废”(废渣、废气和废水)。与自然生态系统协调共生,是指竭力保护自然环境,维护生态平衡,消除或尽量减少环境污染;组织无废生产,或使“三废”再资源化。

近些年,包括同济大学等科研院所对绿色混凝土展开了一定研究。综合国内外研究,一般认为,绿色混凝土是混凝土绿色化的发展趋势,绿色混凝土一般具有比传统混凝土更高的强度和耐久性,可以实现非再生资源的可循环使用和有害物质的从低排放,既能减少环境污染,又能与自然生态系统协调共生。

1.3 绿色混凝土的特征及优点

1.3.1 绿色混凝土的特征

绿色混凝土是从绿色材料角度对混凝土进行开发利用,从而改善混凝土与环境的协调性。绿色材料的特点包括材料本身的先进性、生产过程的安全性、材料使用的合理性及符合现代工程学的要求等。而在混凝土的绿色化方面,绿色混凝土主要特征体现在以下几个方面:

- (1)大量利用工业废料,降低水泥用量,节约原材料;
- (2)具有比传统混凝土更好的力学性能与耐久性;
- (3)减轻环境负荷,实现非再生资源的可循环使用,节省能源,以及减少有害物质的排放;
- (4)具有与自然环境的协调性,能改善生态环境;

(5)能够为人类提供温和、舒适、安全的生存环境。

1.3.2 绿色混凝土的优点

绿色混凝土材料在资源和能源的有效利用、减少环境负荷上具有很大的优势,是实现材料产业可持续发展的一个重要发展方向。与普通混凝土相比,绿色混凝土显示了强大的生命力和显著的优越性。

(1)降低混凝土制造时的环境负荷。绿色混凝土大量使用工业废料(如粉煤灰、硅灰和高炉矿渣等)和再生利用固体废弃物(如建筑垃圾、下水道污泥等),既节约了资源,又降低了废弃物和 CO_2 的排放量。

(2)降低混凝土使用时的环境负荷。大流动性免捣绿色高性能混凝土的使用,可以减少环境噪声。超高性能、超长寿命混凝土材料的研制,可以有效降低材料的负荷/寿命比,从总体来看也是降低材料环境负荷的一种有效途径。目前研究较多的多孔混凝土已应用到实际工程中,这种混凝土内含大量连续空隙、独立空隙或这两种混合的空隙。通过控制不同的空隙特性和不同的空隙量,可以赋予混凝土不同的性能,如良好的透水性、吸音性、散热性、吸附气体的性能。这种利用混凝土本身所具有的独特功能来降低周围环境负荷的方法已开发了许多新产品,如具有排水性的铺装用制品,具有吸音性、能够吸收有害气体、具有调湿功能及能储蓄热量的混凝土制品等。

(3)保护生态,美化环境。绿色混凝土中的生态型混凝土指的是能与动植物和谐共生的混凝土。如植生型生态混凝土是利用多孔混凝土的空隙部透水、透气,能够渗透植物所需营养,利用生长植物根系的特点来种植绿草、矮小灌木等,用于河川护堤的绿化和美化;海洋生物、淡水生物生态型混凝土是将多孔混凝土设置在河川、湖泊和海滨等水域,让陆生和水生小动物附着栖息在其凹凸不平的表面或连续空隙中,通过相互作用或共生作用,形成食物链,为海洋生物和淡水生物生长提供良好条件,保护生态环境;净化水质生态混凝土具有利用多孔混凝土外表面对各种微生物进行吸附,通过生物层的作用间接净化水质的特点,因此将其制成浮体结构或浮岛设置在富营养化的湖泽内,可以净化水质,使草类、藻类生长更加繁茂,从而保护生态环境。

(4)提高居住环境的舒适度和安全性。绿色混凝土中的机敏混凝土集混凝土材料的多种功能与结构性能于一体。利用其电热效应可对居住环境进行恒温控制;利用其独特的自感知、自调节和自修复功能可有效地对建筑结构进行健康监测、智能控制和修复,提高结构的安全性和使用寿命。

1.4 绿色混凝土用矿物掺合料

矿物掺合料^①是绿色混凝土不可缺少的辅助性胶凝材料,也称为矿物外加剂。磨细

① 《现代汉语词典》作“掺和料”,本书鉴于作者教学经验和行业习惯,均作“掺合料”。

矿物掺合料能填充胶凝材料的孔隙,改善水泥混凝土的界面结构,参与胶凝材料的水化,提高混凝土的强度和耐久性。《高强高性能混凝土用矿物外加剂》(GB/T 18736—2002)明确规定:用于改善混凝土耐久性能而加入的、磨细的各种矿物掺合料又被称为矿物外加剂,其主要特征是磨细矿物材料细度比水泥颗粒小,主要用于改善混凝土的耐久性能和工作性能。

绿色混凝土用矿物掺合料是指以天然的矿物质材料或工业废渣为原料,直接使用或经预先磨细、在拌制混凝土时作为一种组分直接掺入拌合物中的细粉材料。常见的矿物掺合料有硅灰、矿渣、粉煤灰、火山灰质材料、稻壳灰、石粉等,应用时可以作为水泥的混合材在粉磨水泥时掺入,也可以在拌制混凝土时掺入。根据矿物掺合料是否参与水化反应,一般将其分为活性矿物掺合料和非活性矿物掺合料两类。活性矿物掺合料主要是 Si-O、Al-O、Ca-O 组成的一些热力学不稳定结构体——玻璃体。常见的活性矿物掺合料按其特征又可分为三种:粒化高炉矿渣、火山灰质材料和粉煤灰。非活性矿物掺合料在国外也称为填料,指不具有活性或活性很低的人工或天然细粉料(粒径小于等于 0.075mm),如磨细石英岩粉、磨细石灰岩粉,以及不符合技术要求的磨细粒化高炉矿渣和火山灰质粉料。随着矿物掺合料需求量的不断增大,在具体工程中,往往会出现矿物掺合料储存量不足的情况,因此出现了复合矿物掺合料。具体复合方案可以是两种矿物掺合料的复合,也可以是多种矿物掺合料的复合;可以是活性矿物掺合料之间的复合,也可以是活性与惰性矿物掺合料之间的复合。多元胶凝材料的提出,从理论上分析了复合矿物掺合料的优越性,为复合矿物掺合料的研究与应用提供了理论依据。

通过使用矿物掺合料,混凝土的很多性能都能得到改善,主要包括用水量、工作性、绝热温升、水泥水化程度、混凝土强度、抗渗性、碱集料反应、抗硫酸盐侵蚀性能等。国内外对矿物掺合料的作用机理有较为统一的认识,即三种效应:①形态效应,可以改善掺合料的工作性能;②微集料效应,即对混凝土中水泥粉体的填充效应;③活性效应,参与水化反应,提高混凝土强度。与早期的水泥相比,随着水泥细度的增加,含量的增加,现代水泥的前期水化更加充分。对于大体积混凝土,水泥前期水化过快,水化热过于集中,无疑是影响混凝土开裂的最大隐患。随着耐久性越来越受到关注,人们对此提出了更高的要求,而掺加矿物掺合料是减少大体积混凝土温度裂缝的一个有效措施。

现代意义的掺合料的兴起是从工业副产品在水泥混凝土中的应用逐渐开始的。20 世纪 30 年代,美国学者戴维斯等最早研究粉煤灰的活性,20 世纪 40 年代末 50 年代初,在美国蒙大拿州饿马坝(Hungry Horse Dam)的建设中第一次在混凝土中大规模掺用了粉煤灰,在当时,人们已经注意到掺加粉煤灰替代部分水泥能够降低混凝土的绝热温升。

我国在 20 世纪 50 年代开始研究粉煤灰掺合料,首次在混凝土中大规模应用是在 1960 年建成的三门峡大坝混凝土中,并且收到良好的技术和经济效果。在 1995 年建成的漫湾大坝混凝土中,火山灰质掺合料凝灰岩得到了成功应用。我国水泥行业近 50 年来一直用矿渣作混合材,生产多品种硅酸盐水泥,尤其是矿渣硅酸盐水泥。矿渣直接用作混凝土掺合料在实际工程中的应用是在大朝山大坝混凝土中,磷矿渣和凝灰岩复合掺合料的成功应用为矿渣直接用作混凝土掺合料的研究与应用提供了宝贵的经验,同时也为复

合掺合料的应用开辟了先河。

不同矿物掺合料在混凝土中的作用有其各自的特点,有的是优点,有的是缺点。为了发挥各种矿物掺合料的优异性能,当前众多的研究都将矿物掺合料复合掺加在混凝土中,发挥其“超叠加效应”。根据复合材料的“超叠加效应”原理,将不同种类的掺合料以合适的复合比例和总掺量掺入混凝土中,则可以取长补短,不仅可以调节需水量,提高混凝土的抗压强度,还可减小收缩,提高耐久性。通过大量工作与创新,将胶结材中水泥与一种掺合料复合,水泥与多种掺合料复合,使高掺量复合掺合料混凝土性能更好、更经济,有利于扩大应用,真正起到绿色建材的显著作用。这不仅仅具有节约水泥的经济意义和利用工业废渣、工业副产品的环保意义,更涉及全面提高混凝土的各项性能及混凝土可持续发展的根本课题。

1.4.1 石灰石粉

石灰石是石灰岩在矿物原料中的原称,它是用途极为广泛的宝贵资源。在人类文明史上,石灰岩在自然界中易于获取、分布广泛。我国作为世界上石灰岩矿物产量资源最丰富的国家之一,除了上海、香港、澳门地区外,在各省、直辖市、自治区均有分布。根据原国家建材局地质中心的统计,我国石灰岩的分布面积达 43.8 万平方千米,约占我国国土面积的 1/20。尤其是我国南方、西南某些地区,在一些施工地区附近没有矿渣、粉煤灰,而石灰石资源非常丰富。由于石灰石的易磨性,在混凝土中使用超细石灰石粉作为掺合料是切实可行的。石灰石粉替代部分水泥在降低成本、减少水化热、提高资源利用率、节约能源及保护生态环境等方面都有突出的作用。石灰石粉与矿渣、粉煤灰、火山灰相比,因其资源有保证,价格低廉,运输方便,不用烘干,对水泥工业和混凝土生产更显示出巨大的经济价值。

1.4.1.1 石灰石粉的基本特征

石灰石粉是以一定纯度的石灰岩为原料,经破碎、筛分和粉磨至规定细度的粉状材料。石灰岩简称灰岩,属沉积岩类,是以方解石为主要成分的碳酸盐岩,俗称“青石”,是一种在海、湖盆地中生成的沉积岩。石灰岩大多数为生物沉积,主要由方解石微粒组成,常混入白云石、黏土矿物和石英。按混入矿物的不同可分为白云质石灰岩、黏土质石灰岩、硅质石灰岩等。岩石呈多种颜色,有灰色、灰白色、灰黑色、黄色、浅红色、褐红色等,硬度一般不大,与稀盐酸反应剧烈。石灰岩是烧制石灰的主要原料,在冶金、水泥、玻璃、制糖、化纤等工业生产上都有广泛的用途。石灰岩的基本特征见表 1-1。

表 1-1 石灰岩的基本特征

抗压强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)	断裂能 (N/m)	线膨胀系数 ($\times 10^{-6}/K$)	热传导性 [W/(m·K)]
98	11	60	119	6	3.1

由于石灰岩的强度较低,因此很容易将其磨细加工成石灰石粉。石灰石粉的颗粒形貌如图 1-1 所示。

从图 1-1 中可以看出,石灰石粉基本上呈规则的几何形状,并拥有一定的级配,用作混凝土粉体材料时,将会有良好的填充效果。

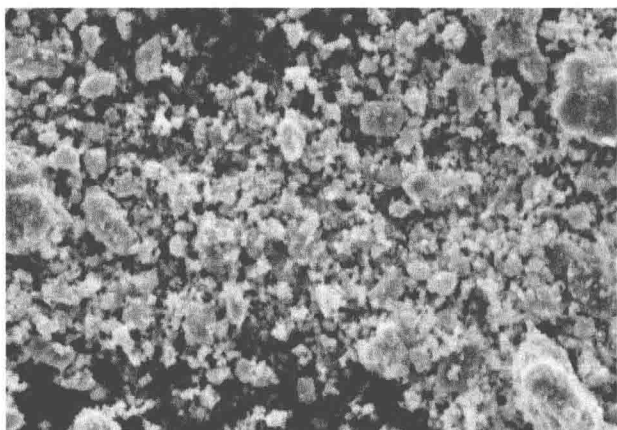


图 1-1 石灰石粉颗粒形貌

1.4.1.2 石灰石粉在混凝土中的效应

石灰石粉用作混凝土掺合料有类似其他矿物掺合料的效应,且具有其他掺合料不具有的效应。

(1)微集料效应。混凝土可视为连续级配的颗粒堆体系,粗集料的间隙由细集料填充,细集料的间隙由水泥颗粒填充。如果掺合料微粉的细度比水泥颗粒还要细,在混凝土中起到更细颗粒的作用,改善混凝土的孔结构,降低孔隙率并减小孔径尺寸,使混凝土形成密实充填结构和细观层次的自紧密堆积体系,从而有效地改善混凝土的综合性能,不仅使混凝土具有良好的物理力学性能,还可以提高其耐久性能。

(2)微晶核效应。石灰石粉分散在混凝土中,为水泥水化体系起到微晶核效应的作用,能加速水泥水化反应的进程,并为水化产物提供充裕的空间,改善水化产物分布的均匀性,使水泥石结构较为致密。

(3)形貌效应。超细矿物掺合料自身的表面形态对混凝土性能,特别是对新拌混凝土性能的影响十分显著,这就是所谓的矿物掺合料的“形貌效应”。掺合料的形貌效应包括掺合料的粒形、表面光滑度及颗粒质地。颗粒呈球状,表面光滑且颗粒坚硬、致密的掺合料,其形貌效应好。光滑、坚硬的球形颗粒在水泥颗粒间可以起到“滚珠”的作用,增加混凝土拌合物的流动性。

(4)比重效应。掺合料加入混凝土中一般采用等质量取代法,即以相同质量的掺合料取代水泥。对于比重小的掺合料同质量取代时,可以获得更多的胶凝材料浆体体积,从而提高混凝土拌合物的流动性。

(5)分散效应。超细的掺合料在水泥混凝土中,其颗粒粒径远小于水泥颗粒粒径,因此掺合料使水泥颗粒更加分散,颗粒间距离增大,混凝土流动性增加。同时,细小的掺合料颗粒对水泥水化过程中形成的“絮凝结构”有着解絮作用,使混凝土坍落度损失减小。

此外,石灰石粉的加入还可以加速硅酸三钙的水化,提高混凝土的早期强度。石灰石粉不仅利于水化作用与强度、密实度和工作性能,增加粒子密集堆积,降低孔隙率,改善孔结构,还对抵抗侵蚀和延缓性能退化等都有较大作用。

1.4.2 粉煤灰

粉煤灰又称飞灰,是燃煤火力发电厂把煤粉燃烧熔融后排出的粉末状固体废物,是一种颗粒非常细以致能在空气中流动并能被特殊设备收集的粉状物质。通常所指的粉煤灰是指燃煤火力发电厂中磨细煤灰在锅炉中燃烧后从烟道排出、被收尘器收集的物质。粉煤灰呈灰褐色,通常呈酸性,尺寸从几百微米($\times 10^{-6}\text{m}$)到几微米,通常为球状颗粒,如图 1-2 所示。

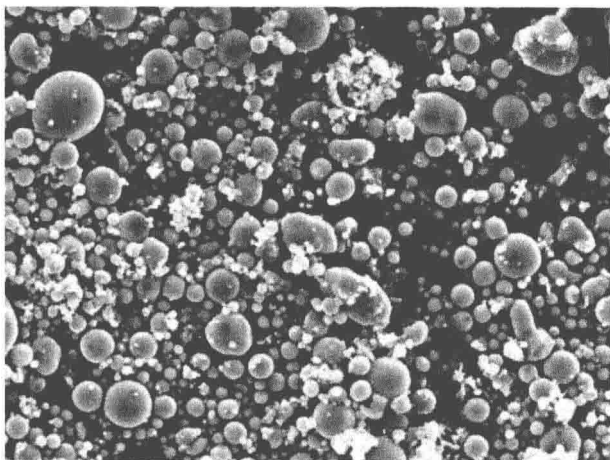


图 1-2 粉煤灰的 SEM 照片

粉煤灰绝大多数颗粒形状为球形,而煤粉颗粒形状则不像这样规则。在很高的温度下,煤粉颗粒将发生一系列的物理化学变化。首先煤粉达到熔融状态后由于表面张力使表面能达到最小,则煤粉颗粒的棱角会收缩使颗粒成为球状,这些熔化的球状颗粒将会在煤粉燃烧过程中产生的 CO 、 CO_2 、 SO_2 和水蒸气中飘浮。这些颗粒充分燃烧后离开火焰区域,将会迅速移动到温度较低的区域,然后淬灭成中空厚壁的球状颗粒。由于 CO 、 CO_2 、 SO_2 和水蒸气的存在,这些颗粒可能与这些气体发生二次反应进行聚合和解聚。这些形状相似的、在排出烟道过程中被收尘器收集到的粉末,就称为粉煤灰。

1.4.2.1 粉煤灰的分类

粉煤灰按其排放方式的不同可分为干排灰和湿排灰两种。干排灰的排放方式为干收干排,而湿排灰的排放方式又分为干收湿排和湿收湿排两种。干收干排一般是指通过静电收尘器、布袋收尘器或机械收尘等设备收尘后,再采用正压、微正压、负压或机械式等干除灰系统将粉煤灰排出。干收湿排是指利用干式除尘器收集粉煤灰后,再利用高压水力将其冲排到贮灰池。湿收湿排是利用湿式除尘器收集粉煤灰后,直接将其以灰浆的形式排到贮灰池。湿排灰含水量大,活性降低较多,质量不如干排灰。

粉煤灰按收集方法的不同可分为静电收尘灰和机械收尘灰两种。静电收尘灰颗粒细、质量好;机械收尘灰颗粒较粗、质量较差。

粉煤灰按煤种的不同可分为 F 类粉煤灰和 C 类粉煤灰两种。F 类粉煤灰是指由无烟煤或烟煤煅烧收集的粉煤灰,C 类粉煤灰是指由褐煤或次烟煤煅烧收集的粉煤灰,其氧

化钙含量一般大于 10%。《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596—2005)对粉煤灰的细度、需水量比、烧失量、含水量、三氧化硫含量、游离氧化钙含量和安定性等指标都有具体要求,并将粉煤灰划分为Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ级,相应的技术要求如表 1-2 所示。

表 1-2 拌制混凝土和砂浆用粉煤灰技术要求

项目		技术要求		
		I 级	II 级	III 级
细度(45μm 方孔筛筛余),不大于(%)	F 类粉煤灰	12.0	25.0	45.0
	C 类粉煤灰			
需水量比,不大于(%)	F 类粉煤灰	95	105	115
	C 类粉煤灰			
烧失量,不大于(%)	F 类粉煤灰	5.0	8.0	15.0
	C 类粉煤灰			
含水量,不大于(%)	F 类粉煤灰	1.0		
	C 类粉煤灰			
三氧化硫,不大于(%)	F 类粉煤灰	3.0		
	C 类粉煤灰			
游离氧化钙,不大于(%)	F 类粉煤灰	1.0		
	C 类粉煤灰	4.0		
安定性(雷氏夹沸煮后增加距离),不大于(mm)	C 类粉煤灰	5.0		

由于国内尚没有对粉煤灰的综合评定指标,粉煤灰的分级在一定程度上限制了对低品质粉煤灰的应用,而其他一些国家的标准则相对有利于低品质粉煤灰特性的利用,如美国粉煤灰标准 ASTM C618 规定,如果粉煤灰的烧失量或细度超出标准规定的范围,可以采用复合因素进行评价,即烧失量×细度≤225;英国也根据此复合因子判断粉煤灰的减水能力并将其划分为若干等级。

一般来说,粉煤灰越细,烧失量越小,相应的需水量越低,火山灰活性越高。粉煤灰细度大,疏松多孔的玻璃体含量和未燃碳粉含量多,相对细小、致密的玻璃微珠少,滚珠作用减弱,增加了需水量;粉煤灰烧失量大,粗大多孔碳的含量高,一方面其遇水后形成憎水膜,影响粉煤灰的火山灰反应,另一方面其吸附减水剂等,达不到外掺剂预期效果;粉煤灰中的硫酸盐大都是可溶性组分,以三氧化硫计算,将粉煤灰用作混凝土掺合料具有提高混凝土早期强度的作用。但如果三氧化硫含量过高,硫酸盐与 Ca(OH)₂ 作用,生成 CaSO₄,CaSO₄ 和水泥中铝酸三钙(3CaO·Al₂O₃)的水化产物水化铝酸钙(C-A-H)反应生成钙矾石,使固相体积增大 2.5 倍左右,造成混凝土体积安定性不良。

1.4.2.2 粉煤灰在混凝土中的效应

粉煤灰在混凝土中的基本效应有三种,即形态效应、活性效应和微集料效应。对于某种特定的粉煤灰,其形态效应和微集料效应取决于粉煤灰的颗粒形状、级配和细度等,粉煤灰一旦掺入混凝土中,这两种物理效应对于新拌混凝土的流变性质和硬化混凝土的力

学贡献是具体存在且无法人为改变的,仅利用粉煤灰的形态效应和微集料效应提高粉煤灰-水泥体系的早期强度是有限的;而活性效应主要取决于粉煤灰的化学成分及其与水泥水化反应间的相互作用,一般在混凝土硬化后期才显示出来。

(1) 形态效应。

形态效应是泛指粉煤灰颗粒形貌、粗细、表面粗糙度、级配、内外结构等几何特征及色度、密度等特征在混凝土中产生的效应。一般来说,粉煤灰的形态效应可以认为是物理效应,或者就是粉煤灰的物理性状对混凝土质量发生影响的效应。粉煤灰形态效应主要的影响在于改变新拌混凝土的需水量和流变性质。在新拌混凝土中,水泥的水化作用处于潜伏期,在这个阶段,粉煤灰的活性效应很微弱,主导作用无疑是物理性质产生的。

粉煤灰形态效应中,首先是粉煤灰玻璃微珠颗粒所特有的物理性状,能使水泥颗粒的絮凝结构解絮和颗粒分散,同时降低混凝土内部结构的黏度和颗粒之间的摩擦力。即使粉煤灰等量取代水泥,粉煤灰玻璃微珠除少量的富铁微珠外,密度均小于水泥颗粒,能使混凝土中浆体的体积增加,也就明显地增加润滑作用,改善混凝土的工作性。

粉煤灰的形态效应具有正、负两种效应。其正效应包括对混凝土的减水作用、致密作用及一定的均质化作用,具有类似普通减水剂的减水效果。如果粉煤灰内部含有较粗的、疏松多孔、不规则的微珠颗粒和未燃尽的炭占优势,会导致需水量增加和保水性变差,丧失形态效应的优越性,影响混凝土性能,表现为负效应。在工程实践中应该充分发挥粉煤灰形态效应的正效应,通过一定的手段抑制和克服负效应。

(2) 活性效应。

粉煤灰的活性效应(又称为火山灰效应)是指混凝土中粉煤灰的活性成分所产生的化学效应。其高低取决于化学作用的速度、能力及其反应产物的结构、性质和数量等因素。此外,通过改善温度、进行水处理、化学激发等方法,粉煤灰的活性效应会有所增强。

粉煤灰的活性效应是粉煤灰最重要的基本效应,在混凝土中可以起到胶凝材料的作用。低钙粉煤灰的活性效应主要是火山灰反应的硅酸盐化;高钙粉煤灰的活性效应包括一些属于结晶矿物的水化反应。粉煤灰中含有活性氧化硅(SiO_2)和活性氧化铝(Al_2O_3),这些化学成分在水泥碱性水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的激发下与之产生二次水化反应生成水化硅酸钙(C-S-H)、水化铝酸钙(C-A-H)等具有水硬性特点的物质,并填充于毛细孔隙内,从而提高混凝土的强度。

粉煤灰的水化速度与 CaO 含量关系很大,高钙粉煤灰通常加水后能有比较强烈的水化反应,而低钙粉煤灰的水化反应则比较弱。混凝土中最初是水泥的水化反应,其次是粉煤灰二次水化反应生成的 C-S-H 凝胶体填充混凝土中的毛细孔,这也就造成了掺合料等质量取代水泥时混凝土早期强度低,后期强度高。总的来说,粉煤灰与水泥的反应将显著影响硬化水泥浆体和混凝土的最终性质,粉煤灰 CaO 的含量不同,粉煤灰与水泥的反应差异也比较大。这种活性作用不仅与粉煤灰的结构形态、化学成分有关,还与玻璃体有关。根据许多研究者的试验结果和分析,粉煤灰-水泥体系的水化可分为两个时期,第一时期为诱导期,第二时期为加速期。

粉煤灰混凝土具有很大的后期强度发展潜力。28d 龄期时,粉煤灰的水化反应仍然缓慢,此时的粉煤灰混凝土含有少量的水化硅酸钙和水化硅酸铝等水硬性物质,其强度未

充分发展起来,而 90~180d 龄期时,二次水化反应已经基本结束,已反应的粉末和颗粒占绝大多数,后期强度还可提高 20%~30%,优质粉煤灰配制的混凝土 6 个月以后的强度还可能提高 50%左右。掺用其他活性矿物细掺合料的混凝土后期强度提高的特性不如粉煤灰混凝土那样明显。需要说明的是,粉煤灰混凝土后期强度的提高必须依赖于混凝土养护温度、湿度的持续保持。

(3) 微集料效应。

粉煤灰的微集料效应是指粉煤灰微细颗粒均匀分布于水泥浆体的基相之中,就像微细的集料一样。混凝土硬化过程及其结构和性质的形成不仅取决于水泥,还取决于粉煤灰的微集料效应,微集料效应可以明显增强硬化浆体的结构硬度。

在粉煤灰的特征和特性中,集中了很多微集料作用的优点:

①从掺入粉煤灰的水泥浆体的基相来看,毛细孔隙致密,有利于粉煤灰混凝土强度的增加。

②粉煤灰玻璃微珠粒径的形态特征适宜用作微集料,而且粉煤灰实心 and 厚壁空心玻璃微珠强度很高,可以起到增强水泥浆体的效果。

③粉煤灰玻璃微珠分散于硬化水泥浆体中,与水泥浆体的结合养护时间越长越密实。在粉煤灰和水泥浆体界面处,粉煤灰水化凝胶体的显微硬度大于水泥凝胶体的显微硬度。

以上效应都是粉煤灰的基本效应。这些效应是同时存在、共同发挥影响的,不能简单将三种效应孤立开来。通常认为,对于新拌混凝土,形态效应和微集料效应起主要作用;而随着水化的发展,对硬化中混凝土和硬化混凝土性能起主要影响的是活性效应和微集料效应。

粉煤灰由于具有特殊的形态效应、活性效应和微集料效应,成为当前应用最广、用量最大的矿物掺合料。同其他矿物掺合料相比,粉煤灰具有明显的优点:粉煤灰是工业废料,量大、价廉,无需(或稍进行)加工即可满足配制高性能混凝土的要求。近几年来,大量的粉煤灰用于制备高性能混凝土,如新建的首都国际机场新航站楼使用了 1.9 万吨粉煤灰;长江三峡工程使用了 170 万吨粉煤灰。

1.4.3 硅灰

硅灰又称凝聚硅灰,也称微硅粉、硅粉,是指在冶炼硅铁合金或工业硅时,通过烟道排出的粉尘。它是以无定形二氧化硅为主要成分的粉体材料。一般硅灰的颜色在浅灰和深灰之间, SiO_2 本身是无色的,其颜色主要取决于 C 和 Fe_2O_3 的含量,C 含量越高,颜色越暗,另外加密的硅灰要比自然硅灰颜色暗。硅灰的粒径是水泥颗粒直径的 1/100~1/50,因此硅灰能高度分散于混凝土中,填充在水泥颗粒之间而提高密实度,同时硅灰具有很高的活性,能更快、更全面地与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应。

硅灰具有三个独特的性质:一是具有高的 SiO_2 含量,不同硅灰的化学成分显示,硅灰所含的 SiO_2 含量高达 84%~98%,平均约为 90%。二是高度的无定形性质,纯硅灰的大多数 XRD 图反映出无定形结构的存在,其范围是以 0.44nm(方石英的重要特征峰)为中心的一个宽的扩散峰。同时,在不同硅灰试样中也含有相当数量的结晶硅。三是极高的细度,通过氮吸附法测定的比表面积高达 15000~20000 cm^2/g ,其粒径在 0.1~1.0 μm ,本