

# 粉煤灰-脱硫石膏水泥基材料水化活性及微结构

高英力<sup>1</sup>, 陈瑜<sup>1</sup>, 马保国<sup>2</sup>

(1. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 长沙 410114;

2. 武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:**采用 DTA-TG、XRD、SEM 以及宏观水化收缩和强度试验等手段研究了粉煤灰-脱硫石膏-水泥三元复合胶凝体系的水化过程、活性效应及微观结构等, 根据试验结果总结了复合胶凝材料的水化动力学过程。结果表明, 粉煤灰-脱硫石膏水泥石的钙矾石吸热峰强于基准样; 在各组分相互活性激发和外掺激发剂作用下, 粉煤灰-脱硫石膏水泥石中 2 次水化效应明显; SEM、XRD 表明水泥石早期有明显的钙矾石生成, 同时粉煤灰颗粒的表面侵蚀现象明显, 进一步说明复合胶凝体系的早期活性得到有效激发, 硬化后综合性能得到有效保证。且宏观收缩及强度试验也从侧面印证了微观试验结果。粉煤灰-脱硫石膏水泥基复合胶凝材料体系的研发可大量消耗燃煤电厂的工业废渣, 具有显著的“绿色”效应。

**关键词:**粉煤灰; 脱硫石膏; 活性; 水化; 微观结构

**中图分类号:** 528.041 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2011)05-0137-06

## Microstructure and Hydration Activity of Cement-based Materials Containing Fly Ash-Desulphurization Gypsum

GAO Ying-li<sup>1</sup>, CHEN Yu<sup>1</sup>, MA Bao-guo<sup>2</sup>

(1. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science Technology, Changsha 410114, P. R. China; 2. Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

**Abstract:** The hydration process, activity and microstructure of composite cement-based materials containing fly ash (FA) and flue gas desulphurization gypsum (FGD) were investigated by using DTA-TG, XRD, SEM, hydration shrinkage and compressive strength tests. And then the hydration kinetics of composite cement-based materials was discussed and summarized. It is shown that the ettringite (AFt) DTA endothermic peak of the hardened cement paste containing FA and FGD is stronger than that of the reference specimen. The secondary hydration effect of hardened FA-FGD cement paste is more obvious under the effects of mutually active excitation and the added activators. The results of SEM and XRD indicate that the AFt in hardened cement paste is significantly found and the surface of FA particle is eroded, further illustrating that the early activity of composite cement-based materials is effectively motivated, and ensuring the comprehensive properties of hardened composite cement-based materials. On the other hand, the test results of microscopic test were confirmed by the hydration shrinkage and compressive strength tests. Therefore, this research and application of FA-FGD composite cement-based materials can consume a

**收稿日期:** 2011-02-20

**基金项目:** 湖南省自然科学基金项目(09JJ4023); 高等学校博士学科点专项科研基金课题(20104316120001)

**作者简介:** 高英力(1977-), 男, 博士, 副教授, 主要从事新型建筑材料开发及应用研究, (E-mail) yingliga@126.com。

lot of industrial wastes discharged from the power plant. It is a kind of “green” building material.

**Key words:** fly ash; desulphurization gypsum; activity; hydration; microstructure

烟气脱硫石膏 (flue gas desulphurization gypsum, 简称 FGD) 和粉煤灰 (fly ash, 简称 FA) 是燃煤电厂的 2 大工业废渣。相当数量的粉煤灰<sup>[1-2]</sup>及脱硫石膏由于品质较差和水化性能的不稳定, 通常得不到较好的再利用, 造成堆放, 占用土地且产生大量污染。脱硫石膏主要成分为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 对水泥及粉煤灰水化过程可以起到较好的硫酸盐活性激发效应<sup>[3-5]</sup>, 因此将粉煤灰及脱硫石膏结合起来共同开发, 作为活性矿物掺合料, 制备水泥基复合胶凝材料体系, 大量用于土木工程材料领域, 是一种较好的利废、节能途径。目前已有少数研究者开展了相关的工作<sup>[6-10]</sup>, 其主要研究内容包括: 脱硫石膏-粉煤灰胶结材的研发、脱硫石膏-粉煤灰建筑制品的生产、粉煤灰-脱硫石膏对危险固体废弃物的固化研究等。获得的主要成果集中在对两种工业废料的活性分析和产品研发, 而针对粉煤灰-脱硫石膏-水泥三元复合胶凝体系的研究应用尚未见系统报道, 尤其针对硬化后三元水化体系的微观结构及水化动力学过程的分析研究还尚未涉及, 需要进行深入探讨。

基于前期获得的研究成果<sup>[11]</sup>, 选取有代表性的粉煤灰-脱硫石膏水泥基复合胶凝材料体系, 通过 DTA-TG 热分析、XRD 水化物分析以及 SEM 形貌观测等试验手段研究不同龄期硬化水泥石的水化活性及微观结构特征, 根据微观试验结果探讨水化动力学过程及机理, 评价其硬化后综合性能, 为扩大粉煤灰和脱硫石膏在水泥砂浆及混凝土中的应用提供相应的理论和技术支持。

## 1 原材料及试验方法

### 1.1 原材料

粉煤灰: 河南平顶山姚孟电厂 I 级粉煤灰, 化学组成及细度如表 1 所示。脱硫石膏: 产自河南平顶山姚孟电厂, 化学组成如表 1 所示。水泥: 湖南牛力 42.5 普通硅酸盐水泥, 化学组成见表 1。石灰: 市售产品, 主要成分  $\text{CaO}$ 。化学激发组分: 市售分析纯经复合掺配而成。砂: 采用标准砂进行试验, 其质量符合《水泥强度试验用标准砂》(GB178-1997) 的要求。

表 1 原材料化学成分

材料	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	烧失量	含水量	比表面积/ (m <sup>2</sup> · kg <sup>-1</sup> )
粉煤灰	1.10	61.8	26.4	5.0	0.80	0.45	0.42	0.40	0.8	—	1.50	<1	450
脱硫石膏	32.83	5.60	3.26	0.43	0.30	0.19	34.85	1.32	0.08	0.13	11.10	9.89	—
水泥	60.16	22.30	5.41	2.77	0.78	0.07	2.41	2.65	0.30	—	3.10	—	330

### 1.2 试验方法

水泥、粉煤灰的成分分析采用荧光法测试, 而脱硫石膏成分按照《石膏化学分析方法》(GB/T 5484-2000) 进行; 脱硫石膏在 40℃ 烘干至恒重再进行试验, 以除去表面的附着水; 利用扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 观测水泥石微结构; 采用日本 Rigaku (理学) 公司 D/Max-RB 转靶 X 射线衍射仪进行物相分析; 采用德国 (耐驰) NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer 449C 综合热分析仪进行 DTA-TG 分析, 该仪器温度范围为室温~1450℃, 升温速率 0.1~50 K/min, 温度准确度为 ±1℃。

### 1.3 配合比及试件成型

根据前期获得的研究成果, 选取的 FA-FGD 水泥基复合胶凝材料的优选配合比为: FA-FGD 等量取代水泥 30%; FA 与 FGD 相互配比: FA:FGD=2:1, 并掺入少量活性激发组分 (<5%)。成型 40 mm×40 mm×40 mm 的水泥净浆试件, 标准雾室养护至规定龄期, 破碎后进行微观性能综合测试。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 热分析试验

对 7 d、28 d 基准试样及掺 FA-FGD 的水泥石试样进行 DTA-TG 热分析对比试验。通过吸热峰

强和热重损失等来评价复合胶凝体系的水化动力学过程。升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,最高温度为  $1100^{\circ}\text{C}$ ,测试气氛为空气。测试结果分别如图1、2、3和4。

由试验结果并由水泥水化体系热分析理论<sup>[12]</sup>可知,在DTA-TG图上,分别有4个吸热峰,没有放热峰,其中  $100^{\circ}\text{C}$ 以下的吸热峰为附着水失去形成

的,而其余3个较为明显的吸热峰,分别是  $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间由钙矾石(Aft)分解形成的吸热峰、 $420\sim 450^{\circ}\text{C}$ 之间由  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解形成的吸热峰、 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 之间由  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化生成  $\text{CaCO}_3$ 分解形成的吸热峰。

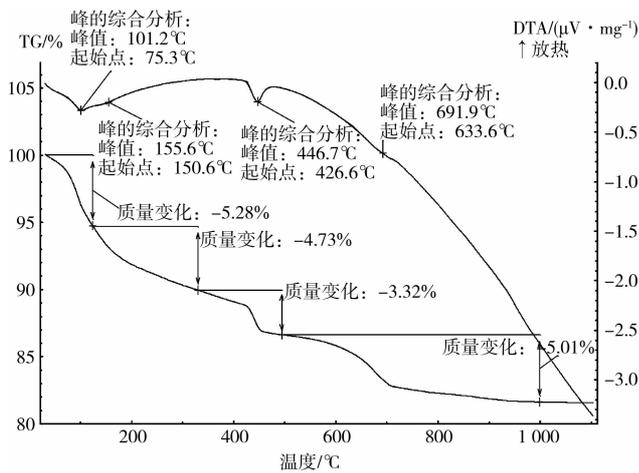


图1 7 d 基准样 DTA-TG 结果

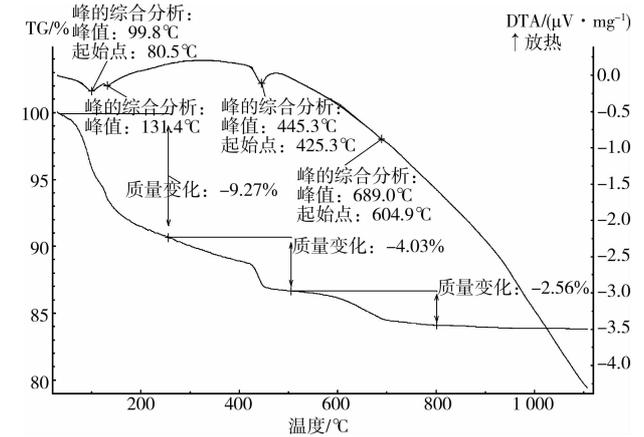


图2 7 d 掺 FA-FGD 水泥石 DTA-TG 结果

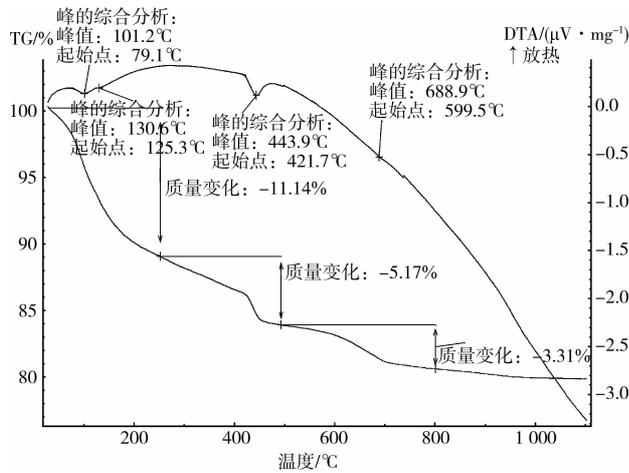


图3 28 d 基准样 DTA-TG 结果

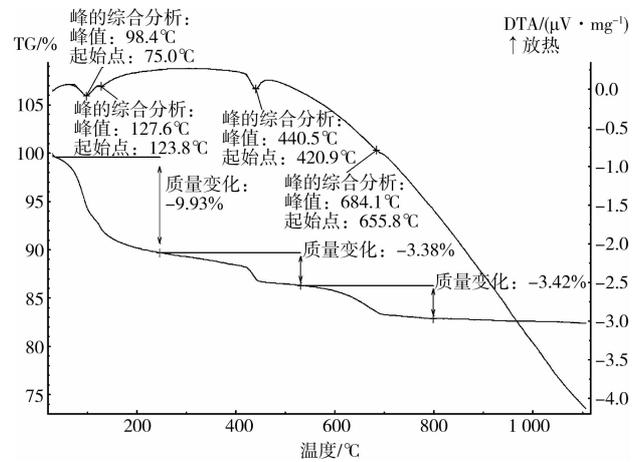


图4 28 d 掺 FA-FGD 水泥石 DTA-TG 结果

比较基准样和掺 FA-FGD 的水泥石试样,7 d 和 28 d FA-FGD 水泥石 Aft 吸热峰都比基准样明显,说明掺 FA-FGD 的水泥石中 Aft 多于基准样,这与 FGD 的硫酸盐激发效应是相关的。比较 28 d 时基准样和 FA-FGD 水泥石中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的热重损失,基准样为 5.17%,而 FA-FGD 水泥石为 3.38%,要远小于基准样的。这说明一方面 FA-FGD 水泥石中水泥水化生成的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量少;另一方面,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  参与了粉煤灰的二次水化反应,消耗一定量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。这也可从 FA-FGD 水泥石 7 d 和 28 d 热重损失数据看出,7 d  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  热重损失为

4.03%,28 d  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  热重损失降为 3.38%,说明从 7 d 到 28 d  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量大幅度降低。同样,从 DTA 曲线上也可明显看出这一点,7 d 时 FA-FGD 水泥石  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸热峰要明显大于 28 d 的 FA-FGD 水泥石  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸热峰,进一步说明 FA-FGD 水泥石中二次水化效应明显。

## 2.2 XRD 分析

采用上述优选配比配制了水泥浆体,并分别养护至 7 d、28 d,进行水泥石微结构 XRD 成分分析,评价 FA-FGD 水泥基复合胶凝材料的水化进程,并与基准试样进行比较,其试验结果如图 5、6 所示。

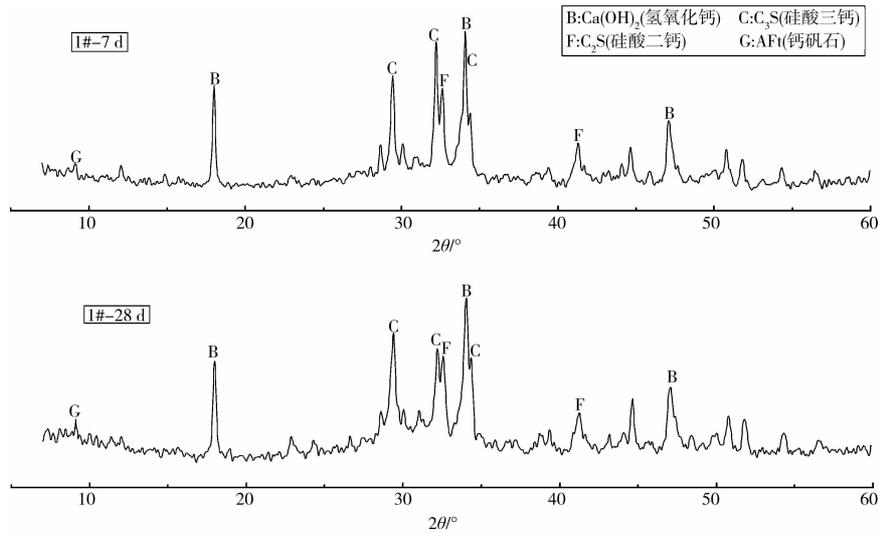


图 5 基准水泥石 7 d、28 d 的 XRD 结果

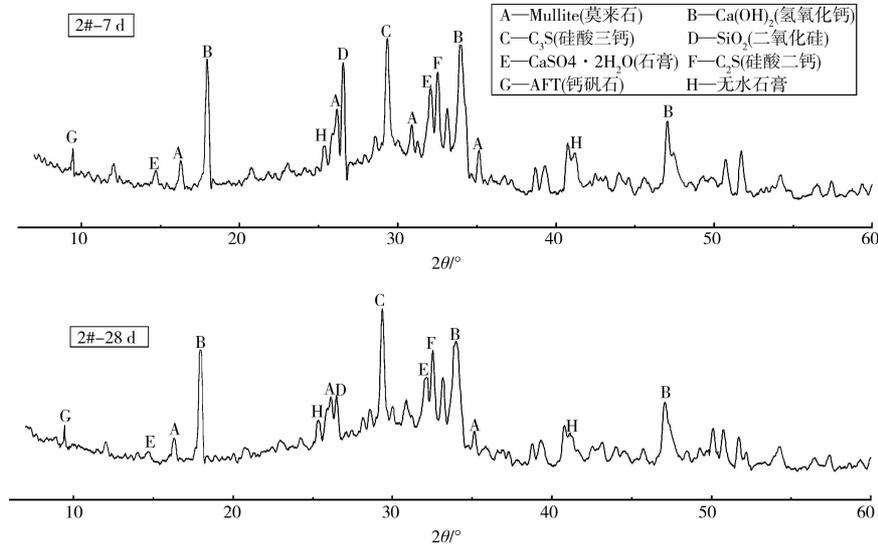


图 6 FA-FGD 水泥石 7 d、28 d 的 XRD 结果

XRD 试验结果表明,随着 FA 与 FGD 的掺入,相比基准试样,水化产物表现出如下特点:1) 早期 7d 即出现了明显的 AFt 晶体衍射峰,且高于基准试样,说明早期硫酸盐激发效应明显;2) 出现了较为明显的二水石膏衍射峰,且从 7 d 到 28 d,二水石膏衍射峰有明显降低,说明其参与了水化反应;3) 随龄期增长,FA-FGD 水泥石的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体峰有明显降低,说明粉煤灰二次水化消耗了一定的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。因此,该试验证明复合胶凝材料体系中 FGD 起到了早期活性激发的作用,而 FA 在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、FGD 和其它激发剂作用下,二次水化效应明显。

2.3 SEM 试验

进行 XRD 试验的同时,对 7 d、28 d 硬化水泥石进行了 SEM 形貌观测,结果如图 7、8 所示。

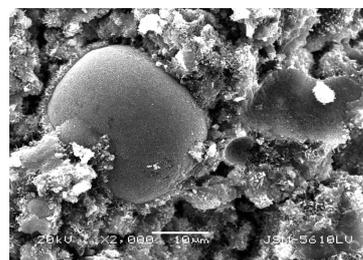


图 7 FA-FGD 水泥石 7 d 的 SEM 照片

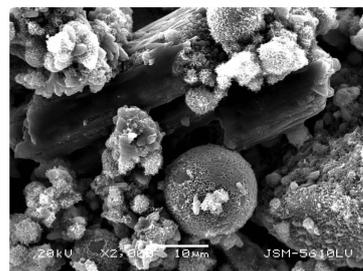


图 8 FA-FGD 水泥石 28 d 的 SEM 照片

由图7所示,7 d时粉煤灰球形颗粒被侵蚀,颗粒表面附着的水化产物较为明显,说明粉煤灰的活性在7 d已开始被激发;图8为28 d时的水泥石形貌照片,图中粉煤灰颗粒已被大量水化产物覆盖,其潜在水化活性得到明显的激发。由此可见,SEM试验结果与前述DTA-TG、XRD试验结果基本相符。

#### 2.4 水化收缩及强度试验

硬化水泥石由于内部水分的水化消耗会产生宏观体积收缩,其水化收缩率的大小也可近似反映各龄期的水化程度<sup>[12-13]</sup>。因此,成型了25 mm×25 mm×280 mm的长条形净浆试件,试件两头预埋了收缩测头,如图9所示。为防止水分向外界蒸发而产生干燥收缩,试验测试环境条件为标准雾室,温度20℃,相对湿度100%。这样,测试所得的收缩率排除了干

燥收缩变形,而应为水化而导致。收缩试验的同时,也测试了同条件养护的净浆试件强度,作为衡量水泥石反应程度的参考。

同批成型了4个配比的FA-FGD水泥净浆试件,其中FA-FGD掺量分别为0%、20%、30%、40%,成型1 d拆模并测初长后,依次测试1 d、3 d、5 d、7 d、14 d、28 d的收缩率。其试验结果如表2所示。

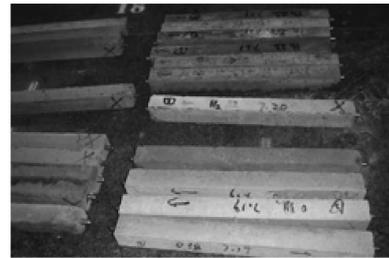


图9 水化收缩试件

表2 水泥净浆强度试验结果

材料	C/%	FA-FGD/%	水胶比	收缩率/×10 <sup>-6</sup>						抗压强度/MPa		
				1 d	3 d	5 d	7 d	14 d	28 d	3 d	7 d	28 d
基准	100	0	0.38	20	90	140	185	205	249	30.6	43.5	62.8
FA-FGD-C(I)	80	20	0.38	-15	5	30	118	175	216	19.2	38.1	55.6
FA-FGD-C(II)	70	30	0.38	-20	2	25	102	152	201	12.8	32.2	50.9
FA-FGD-C(III)	60	40	0.38	-28	-5	10	98	140	188	9.6	27.3	45.2

注:表中干缩率的“-”代表试件没有收缩而出现膨胀。

由表2可知,随着FA-FGD的掺入,不论其掺量多少,早期FA-FGD水泥石反应程度较低,反而出现FGD硫酸盐的微膨胀效应。而随着龄期增长,水化程度加深,尤其到7 d时,水化收缩率明显增大,可以认为在该阶段不仅水泥水化深入进行,而且粉煤灰等矿物组分的二次水化<sup>[12-13]</sup>在激发剂等作用下也开始发生,从而表现为收缩率的显著增加,但由于粉煤灰等掺合料密实填充及微集料效应等<sup>[12, 14]</sup>,其后期收缩率仍小于基准水泥石<sup>[15]</sup>。同时,从同条件养护的水泥石强度测试数据也可看出,7 d是FA-FGD水泥石强度增长的关键阶段,其7 d强度往往达到或接近基准水泥石的抗压强度,与收缩试验数据基本吻合。因此,水化收缩和强度试验也从侧面进一步印证了前述微观试验的分析结果。

### 3 结论

1) DTA-TG试验表明,7 d和28 d FA-FGD水泥石AF<sub>t</sub>吸热峰比基准样明显,Ca(OH)<sub>2</sub>参与了粉煤灰的水化,FA-FGD水泥石2次水化效应明显。

2) XRD、SEM试验表明,FA和FGD在水化体系中,起到相互活性激发的作用,早期(7 d)粉煤灰颗粒表面出现水化现象,同时钙矾石生成。后期(28 d)粉

煤灰二次水化效应进一步发挥,微结构更加密实。

3) FGD-FA水泥石水化收缩及净浆强度试验说明,三元体系早期反应较为迟缓,7 d左右,FA-FGD水泥石水化过程加速,在多重激发和2次水化、密实填充等综合作用下,出现明显的收缩率增加和强度的增长,与微观试验结果吻合。

#### 参考文献:

- [1] 钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [2] PAPADAKIS V G. Effect of fly ash on portland cement systems: Part I. low-calcium fly ash[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(11): 1727-1736.
- [3] 施惠生, 刘红岩. 脱硫石膏在矿渣水泥中的资源化利用[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2008, 36(1): 66-70. SHI HUI-SHENG, LIU HONG-YAN. Resource recovery of flue gas desulphurization gypsum in slag cement[J]. Journal of Tongji University, 2008, 36(1): 66-70.
- [4] POON C S, QIAO X C, LIN Z S. Effects of flue gas desulphurization sludge on the pozzolanic reaction of reject-fly-ash-blended cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(10): 1907-1918.

- [5] POON C S, QIAO X C, CHEESEMAN C R. Feasibility of using reject fly ash in cement-based stabilization/solidification processes [J]. *Environmental Engineering Science*, 2006, 23(1): 14-23.
- [6] QIAO X C, POON C S, CHEESEMAN C R. Use of flue gas desulphurisation (FGD) waste and rejected fly ash in waste stabilization/solidification systems [J]. *Waste Management*, 2006, 26(2): 141-149.
- [7] ARIÖZ O, TOKYAY M, ARIÖZ E, et al. Properties of fly ash-FGD gypsum-lime based products [J]. *Journal of the Australasian Ceramic Society*, 2006, 42(1): 13-21.
- [8] GUO XIAO-LU, SHI HUI-SHENG. Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in cement and concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(7): 1471-1476.
- [9] 原永涛, 王方群, 齐立强, 等. 化学添加剂对“粉煤灰-脱硫石膏”胶结材抗压强度的影响 [J]. *材料导报*, 2007, 25(18): 47-51.  
YUAN YONG-TAO, WANG FANG-QUN, QI LI-QIANG, et al. Effects of chemical additives on compressive strength of fly ash-desulphogypsum [J]. *Materials Review*, 2007, 25(18): 47-51.
- [10] 吴敏, 施惠生. 钢渣及脱硫石膏-粉煤灰复合胶凝材料的改性研究 [J]. *水泥*, 2008, 7: 1-6.  
WU MIN, SHI HUI-SHENG. Modification of composite materials made of steel slag, flue gas desulphurization gypsum and fly ash [J]. *Cement*, 2008, 7: 1-6.
- [11] 高英力, 陈瑜, 王迪, 等. 脱硫石膏-粉煤灰活性矿物掺合料设计及水化特性 [J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2010, 42(2): 1-7.  
GAO YING-LI, CHEN YU, WANG DI, et al. Design and hydration characteristics of desulphurization gypsum-fly ash active admixture [J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2010, 42(2): 1-7.
- [12] P KUMAR MEHTA, PAULO J M MONTEIRO. 混凝土微观结构、性能和材料 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2008.
- [13] BERNDT M L. Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(7): 2606-2613.
- [14] 高英力, 马保国, 王信刚, 等. 钢筋保护层混凝土细观界面过渡区优化及耐久性 [J]. *土木建筑与环境工程*, 2009, 31(4): 19-24.  
GAO YING-LI, MA BAO-GUO, WANG XIN-GANG, et al. Durability and meso interfacial transition zone optimization of reinforced concrete cover [J]. *Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering*, 2009, 31(4): 19-24.
- [15] GAO YING-LI, MA BAO-GUO, ZHOU SHI-QIONG. Production and Engineering Application of C60 high-performance pump pebble concrete containing ultra-fine fly ash [J]. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2008, 35(8): 757-763.

(编辑 胡玲)

(上接第124页)

- [15] MOTAKEF S, EI-MASRI M A. Simultaneous heat and mass transfer with phase change in a porous slab [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1986; 29(10): 1503-1512.
- [16] SHAPIRO A P, MOTAKEF S. Unsteady heat and mass transfer with phase change in a porous slab: analytical solutions and experimental results [J]. *International Journal Heat and Mass Transfer*, 1990; 33(1): 163-173.
- [17] WYRWAL J, MARYONWICZ A. Vapour condensation and moisture accumulation in porous building wall [J]. *Building and Environment*, 2002; 37(3): 313-318.
- [18] 陈永成, 陈启高. 建筑墙体潮湿区湿度计算方法研究 [J]. *重庆建筑大学学报*, 1997, 19(4): 30-38.  
CHEN YONG-CHENG, CHEN QI-GAO. Analysis of moisture distribution in wet zones of building walls [J]. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 1997, 19(4): 30-38.
- [19] 朱传晟. 建筑围护结构热桥部位结露原因分析研究 [J]. *建筑节能*, 2008, 36(12): 6-8.  
ZHU CHUAN-SHENG. Study on causes of moisture condensation in thermal bridge position of building envelope structure [J]. *Construction Conserves Energy*, 2008, 36(12): 6-8.
- [20] LIESEN R J, PEDERSEN C O. Modeling the energy effects of combined heat and mass transfer in building elements: part 2—Application to a building energy analysis program and examples [J]. *ASHRAE Transactions*, 1999, 105(2): 954-961.
- [21] PEDERSEN C R. Combined heat and moisture transfer in building constructions [D]. Ph. D. Thesis, Thermal Insulation Laboratory, Technical University of Denmark, Lyngby, 1990.

(编辑 胡玲)