

碳纤维增强脱硫灰基保温干混砂浆的性能试验研究

王朝强^{1,2}, 梅绪东¹, 熊德明¹, 何敏¹, 张春¹, 张思兰¹, 王丹¹

(1. 重庆市涪陵页岩气环保研发与技术服务中心, 重庆市页岩气开发环境保护工程技术研究中心, 重庆 408000; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 利用流化床脱硫灰作为部分胶凝材料, 外掺轻质骨料漂珠, 制备出了脱硫灰基轻质保温型干混砂浆, 本论文研究了脱硫灰、漂珠掺量等与砂浆性能之间的关系。并优化体系较佳配比。结果表明, 水灰比为 0.53、内掺 30% 脱硫灰、外掺 15% 生石灰、轻质骨料漂珠替代河砂 24%、胶砂比为 1:1.7 后的干混砂浆保温性能优良, 容重轻质, 28 d 抗压强度为 23.1 MPa, 且砂浆保水率、2 h 稠度损失率与凝结时间分别为 98.7%、7.6% 和 5.7 h, 各项性能均满足 GB/T 25181-2010 中的标准要求。

关键词: 水泥; 脱硫灰; 漂珠; 干混砂浆

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.02.020

中图分类号: TD989

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2019) 02-0098-05

火力发电厂排放的粉煤灰废渣中含有一种微小球状空心玻璃体, 称为空心微珠, 珠内为中空的球体结构, 因此, 漂珠的保温性能优良, 故近年来作为一种新开发的功能性材料来研究, 被誉为“空间时代材料”^[1-2]。循环流化床燃煤脱硫灰(简称脱硫灰)是指当煤在 850 ~ 900℃ 的流化床锅炉内燃烧时, 需用石灰等材料进行脱硫处理, 即存在了脱硫后的固体灰渣。该灰成分极其复杂, 大多以堆放和抛弃处理为主, 对环境安全影响极大。但因其含一定量的活性氧化硅和氧化铝等成分, 可作为一种活性掺合料使用^[3-5]。同时为了增加水泥基材料的柔韧性、干缩及力学性能, 常常通过掺纤维来对其性能进行改善^[6-9]。故本研究利用流化床脱硫灰作为部分胶凝材料, 外掺漂珠和纤维, 制备保温型干混砂浆, 研究了其施工和易性、力学性能及微观性能等, 具有重要的环保和社会效益。

1 试验原材料、样品制备及测试方法

1.1 原材料

水泥来自四川某 P·O 42.5 水泥; 砂, 河砂; 脱硫灰来自四川内江某燃煤电厂, 具体化学与矿物成分见表 1 和图 1; 漂珠, 四川某燃煤电厂粉煤灰漂珠, 呈球形颗粒, 灰绿色, 堆积密度: 490 Kg/m³, 筒压强度: 2 ~ 4 MPa, 导热系数: 0.014 ~ 0.058 W/(mk), 粒径在 0.2 ~ 1.4 mm。

表 1 原材料化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of the raw materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	SO ₃	f-CaO
水泥	17.43	3.93	3.22	65.23	0.48	3.24	-
脱硫灰	38.63	30.83	16.77	3.59	1.45	5.46	3.66

1.2 矿物组成和粒径分布

由 XRD 图谱可见, 脱硫灰中的主要含 SiO₂、Al₂O₃、CaSO₄、Fe₂O₃ 等。有研究表明^[3-5], 在 850-900℃ 煅烧原煤与固硫剂时, 其 α-SiO₂ 及粘土

收稿日期: 2017-11-23

基金项目: 重庆市科委项目 (cstc2017shmsA90012)

作者简介: 王朝强 (1990-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为固体废物处理处置及其资源化利用工作。

矿物的无定型结构性能提升, 从而其火山灰活性也随之增加, 可作为一种新型胶凝材料使用。由脱硫灰的粒径分布图 2 可见, 其中径 $d(0.5)$ 为 $18.351\ \mu\text{m}$, 呈单峰、较宽, 粒径范围处于 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ 之间。

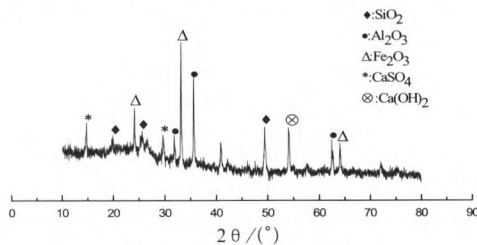


图 1 脱硫灰 X 衍射

Fig.1 Desulfurization ash's X-ray diffraction pattern

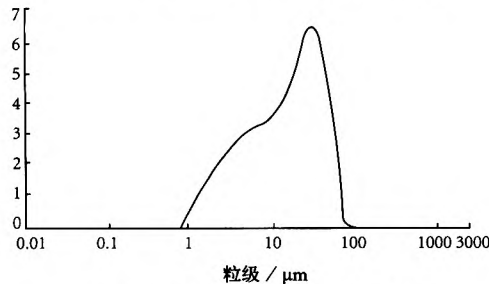


图 2 脱硫灰原状灰粒度分布图

Fig.2 Particle size distribution of desulfurization ash

1.3 样品制备及测试

1.3.1 样品制备

将脱硫灰按 0%、5%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50% 分别等质量替代水泥, 外掺 15% 生石灰, 辅 0.05% 碳纤维, 制备脱硫灰基水泥胶砂配合比见下表:

表 2 水泥 - 脱硫灰胶砂体系的配合比 / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Table 2 Mix ratio of cement - desulfurized cement and mortar system

组号	水泥	砂	脱硫灰	水	生石灰	碳纤维
A00	300		0			0
A0	300		0			
A5	285		15			
A10	270		30			
A15	255		45			
A20	240		60			
A25	225	710	75	160	45	1.5
A30	210		90			
A35	195		105			
A40	180		120			
A45	165		135			
A50	150		150			

1.3.2 样品测试

干混砂浆流动性测试: 参照 JGJ70-90 《建筑砂浆基本性能试验方法》进行。

胶砂试件尺寸为 $40\ \text{mm}\times 40\ \text{mm}\times 160\ \text{mm}$, 干混砂浆试件尺寸为 $70.7\ \text{mm}\times 70.7\ \text{mm}\times 70.7\ \text{mm}$, 24 h 后脱模, 置于标准恒温恒湿养护箱中养护至相应龄期。试件成型和强度测试按照 GB/T 17671-2001 《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》与 JGJ70-90 《建筑砂浆基本性能试验方法》进行。

净浆试件破碎后磨细过 $0.075\ \mu\text{m}$ 筛, 测其 SEM。

2 试验结果分析

2.1 脱硫灰掺量对砂浆性能的影响

制备的脱硫灰基水泥胶砂的流动度及 7 d 和 28 d 强度结果见表 3。

表 3 水泥 - 脱硫灰胶砂体系的物理性能测试结果
Table 3 Results of physical properties of cement-desulfurization ash on cement mortar system

组号	水泥用量 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	脱硫灰掺 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	流动度 /mm	抗折强度 /MPa		抗压强度 /MPa	
				7 d	28 d	7 d	28 d
A00	300	0 (未掺纤维)	136	8.0	8.8	40.1	46.8
A0	300	0 (掺纤维)	139	9.0	9.1	40.6	47.5
A5	285	15	134	8.	8.7	39.1	44.7
A10	270	30	132	7.8	8.9	38.1	45.8
A15	255	45	131	8.4	9.3	36.6	45.4
A20	240	60	129	8.9	9.6	38.4	46.3
A25	225	75	126	8.1	8.7	35.5	46.6
A30	210	90	125	8.0	9.6	34.3	47.6
A35	195	105	121	7.8	8.9	34.0	45.8
A40	180	120	116	7.9	8.7	33.9	45.6
A45	165	135	107	8.4	8.8	32.0	43.5
A50	150	150	99	7.7	8.5	30.2	42.1

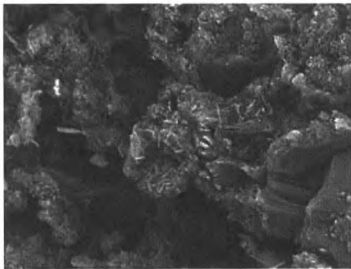


图 3 28d 纯水泥 (A00)

Fig.3 SEM of pure cement

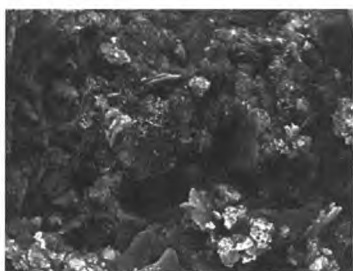


图4 28 d 掺 30% 脱硫灰 (A30)
Fig.4 SEM of 30% desulfurization ash

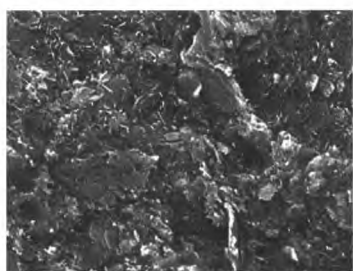


图5 28 d 掺 50% 脱硫灰 (A50)
Fig.5 SEM of 50% desulfurization ash

由表3可见,随着脱硫灰掺量提高,砂浆的流动度均随之下降;A0组(掺纤维)的抗折、抗压强度均要高于未掺碳纤维;28 d 强度增幅不高,同时,且早期强度随脱硫灰掺量的不断加大逐渐降低,而后期强度增幅明显提高;其中脱硫灰掺至30%时,28 d 抗压强度比纯水泥的要高2%左右;而超过30%后,强度呈下降趋势。原因在于,①脱硫灰中低聚合度的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_6]$ 吸收OH⁻带负电,而消化后的生石灰胶体带正电,相

互之间存在作用力,从而加快水泥水化及其与脱硫灰的二次反应,促进水化硅酸钙和钙矾石的生成^[3];此外,外掺生石灰可提高整个体系的碱性,从而会促进脱硫灰中黏土质矿物内活性氧化物的溶解,存在碱性激发活性作用^[10-11],故体系的早期强度较高。②由于脱硫灰的颗粒粒径范围较宽,处于1-100 μm 之间,能很好的发挥其堆积效应和形态效应^[12-13];同时随水泥总量的减少,加上脱硫灰需水量较大^[14],阻碍水泥的水化,故其掺量在5%-15%之间时,胶砂强度略降;③当掺量处于15%-30%时,强度又呈增加趋势。有研究表明,水泥、生石灰等碱性物质,可加速脱硫灰中的硬石膏溶解^[15-16],加快钙矾石的水化反应,进而活化脱硫灰^[11,17]。④当掺量在高于30%时,水泥总量偏低,存在富余水化用水量,剩余的无水 CaSO_4 和f-CaO吸水,体系发生微膨胀^[16],而出现微裂纹使强度下降。所以,脱硫灰内掺30%替代部分水泥时的胶砂性能最优。

2.2 漂珠掺量对砂浆性能的影响

固定脱硫灰内掺30%替代部分水泥,漂珠以0%、4%、8%、12%、16%、20%、24%、28%等质量替代河砂,外掺15%生石灰,辅以0.05%碳纤维,制备出脱硫灰基轻质保温砂浆,其各物理性能结果见下表。

表4 水泥-脱硫灰-漂珠砂浆体系的各物理性能测试结果

Table 4 Results of physical properties of cement-desulfurization ash- floating bead on mortar system

组号	水泥 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	脱硫灰 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	砂 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	漂珠 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	流动度 /mm	干表观密度 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	吸水率 /%	28 d 干缩率 /%	软化系数 /%	导热系数 /($\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$)	抗压强度 /MPa 7 d 28 d
B0	300	0	710	0	131	2285	0.48	0.169	99.3	0.7687	38.1 46.8
B4	210	90	681.6	28.4	119	2109	0.53	0.142	99.1	0.6561	27.2 38.8
B8	210	90	653.2	56.8	114	2042	0.72	0.138	98.9	0.5493	25.9 36.6
B12	210	90	624.8	85.2	108	1957	0.77	0.116	98.2	0.4389	24.5 34.2
B16	210	90	596.4	113.6	104	1890	1.13	0.093	97.7	0.3102	22.4 31.9
B20	210	90	568	142	99	1762	1.18	0.057	95.6	0.2217	21.5 26.4
B24	210	90	539.6	170.4	93	1654	1.29	0.024	94.2	0.1756	17.8 23.1
B28	210	90	511.2	198.8	89	1408	1.46	0.013	91.9	0.1312	12.3 19.4

表4可发现,随漂珠掺量的逐渐提高,砂浆流动度和干缩值不断降低,主要原因还是漂珠等质量取代河砂后,体系的体积增大,相当于“砂率”提高,体系内空隙相对增多,从而单位需水量加

大,导致流动度逐渐降低,吸水率逐渐增大。同样,亦是其干表观密度、导热系数和强度骤降的原因。当漂珠替代20%以上河沙后,砂浆整体的干表观密度都要低400 kg/m^3 以上,从而展现出该砂浆的

良好轻质性；另外漂珠的导热系数也比较低，仅处于 $0.014\sim0.058\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间，故随其掺量的不断增大，表现出加漂珠后的砂浆较纯水泥砂浆要有优良的保温性能；由于砂浆中“砂率”不断增大，单位细骨料包裹的胶凝浆料就越少，以及二者之间的“界面过渡区”增多，直接影响砂浆的抗压强度；适量的脱硫灰掺入，参与体系的二次水化反应，产生适度的微膨胀，加上掺入的纤维，均可抵消或降低干混砂浆体系的收缩，改善干缩性能^[18]，使其干缩率均很低。

2.3 优选出脱硫灰基保温砂浆性能测试

根据上述试验结果，优选出四组配合比进行砂浆性能测试，见表5。

表5 优选出四组配合比砂浆性能测试结果

Table 5 Results of properties of selecting out four mortar groups

砂浆工作性能 组号	2 h 稠度 损失率 /%	保水率 /%	凝结 时间 /h	28 d 抗压 强度 /MPa
GB/T 25181-2010	≤ 30	≥ 88	3~9	M15,M20, M25,M30
B16	8.2	97.1	6.1	(M30) 31.9
B20	7.9	97.9	5.9	(M25) 26.4
B24	7.6	98.7	5.7	(M20) 23.1
B28	7.5	98.4	5.6	(M15) 19.4

由表5可见，B16、B20、B24和B28四组的砂浆物理性能均满足GB/T 25181-2010要求，其中B28和B24组2h稠度损失率和保水率均比B16和B20要低，原因归于漂珠掺量的影响，随其掺量的增加，砂浆体系的“砂率”变相提高，从而需水量随之增大，相应的稠度损失率和保水率也要略增；同时，“砂率”增大，也导致28d抗压强度随之降低。因此，对比表5中的试验结果，优选该体系下保温干混砂浆较佳配合比见表6。

表6 较佳脱硫灰基保温砂浆配合比

Table 6 Optimum proportion of desulfurization ash-based thermal insulation dry-mixed mortar

水泥 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	脱硫灰 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	生石灰 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	漂珠 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	水 /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	胶砂比
210	90	45	170.4	160	1:1.7

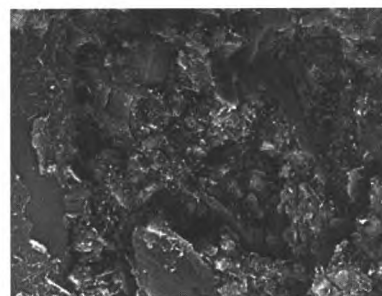


图6 7d掺4%漂珠(B4)

Fig.6 SEM of 4% floating bead (7d)

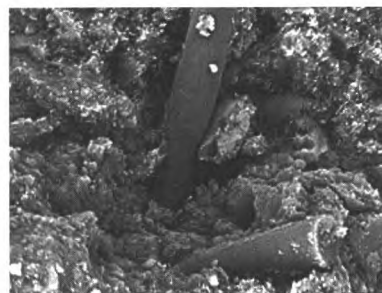


图7 7d掺24%漂珠(B24)

Fig.7 SEM of 24% floating bead (7d)

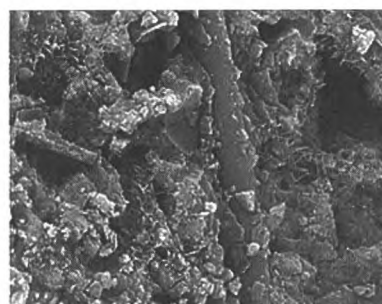


图8 28d掺4%漂珠(B4)

Fig.8 SEM of 4% floating bead (28d)

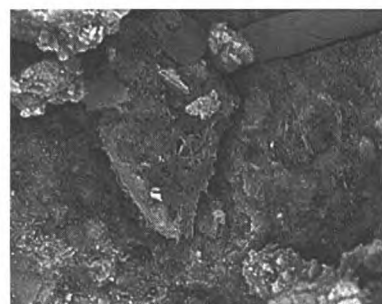


图9 28d掺24%漂珠(B24)

Fig.9 SEM of 24% floating bead (28d)

图6~9明显可发现，纤维在脱硫灰基保温砂浆基体中能够很好的复合；漂珠量的多少，不影响体系的水化产物种类，但数量明显是低掺量的较多；早期(7d)的水化产物中水化硅酸钙凝胶和钙矾石量不多，但28d之后明显稠密许多。

3 结 论

(1) 适量的纤维和生石灰复掺可明显提高脱硫灰基胶砂体系的早期强度;

(2) 水灰比为 0.53、内掺 30% 脱硫灰、外掺 15% 生石灰、轻质骨料漂珠替代河砂 24%、胶砂比为 1:1.7 后的干混砂浆保温性能优良, 28 d 抗压强度为 23.1 MPa, 且砂浆保水率为 98.7%, 2 h 稠度损失率为 7.6%, 凝结时间为 5.7 h, 各项性能均满足 GB/T 25181-2010 中的标准要求;

(3) 漂珠等质量替代 24% 河沙的砂浆轻质性和保温性能良好。

参考文献:

- [1] 陈海杰, 严捍东. 漂珠、珠光砂对玻化微珠保温砂浆性能影响的试验研究 [J]. 福建建设科技, 2011 (6): 36-39.
- [2] 侯浩波. 粉煤灰空心微珠的特性与应用 [J]. 粉煤灰综合利用, 1993 (1): 39-41.
- [3] Sheng GH, Li Q, Zhai JP. Investigation on the hydration of CFBC fly ash [J]. Fuel, 2012, 98 (8): 61-66.
- [4] Chao-qiang WANG, Ke-feng TAN, Xiu-xia XU, Pei-xin WANG. Effect of Activators, Admixtures and Temperature on the Early Hydration Performance of Desulfurization ash [J]. Construction and Building Materials. 70 (2014) 322-331.
- [5] Li XG, Chen QB, Huang KZ, Ma BG, Wu B. Cementitious properties and hydration mechanism of circulating fluidized bed combustion (CFBC) desulfurization ashes [J]. Construction and Building Materials, 2012, 36 (11): 182-187.
- [6] 熊锐, 任志刚, 卢哲安, 等. 玄武岩纤维增强水泥砂浆力学性能试验研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35 (7): 109-112.
- [7] 梁济丰, 吕磊, 余晓青. 聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料力学性能试验研究 [J]. 混凝土与水泥制品, 2013 (11): 48-51.
- [8] 李国忠, 田颖, 赵帅芳. 芳纶纤维砂浆的抗折强度与抗塑性收缩开裂 [J]. 建筑材料学报, 2009 (2): 93-105.
- [9] 卜良桃, 吴康权. 纤维水泥砂浆钢筋网现场加固 RC 转换梁共同受力性能研究 [J]. 科学技术与工程, 2017, 17 (6): 238-244.
- [10] 宋远明, 钱觉时, 刘景相, 等. SO₃ 对固硫灰渣胶凝系统水化及性能的影响 [J]. 建筑材料学报, 2013, 16 (4): 688-693.
- [11] 夏艳晴, 严云, 胡志华, 等. 化学激发固硫灰的早期水化活性 [J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34 (12): 9-13.
- [12] J Tangpagasit, R Cheerarat, C Jaturapitakkul, K Kiattikomol. Packing effect and pozzolanic reaction of fly ash in mortar [J]. Cem Concr Res, 2005, 35 (6): 1145-1151.
- [13] Y.L. Wong, L. Lam, C.S. Poon, F.P. Zhou. Properties of fly ash-modified cement mortar-aggregate interfaces [J]. Cem Concr Res, 1999, 29 (12): 1905-1913.
- [14] Li XG, Chen QB, Ma BG, Huang J, Jian SW, Wu B. Utilization of modified CFBC desulfurization ash as an admixture in blended cements: Physico-mechanical and hydration characteristics [J]. Fuel, 2012; 102 (12): 674-680.
- [15] 布德尼柯夫. 石膏的研究与应用 [M]. 增订第 3 版. 北京: 中国工业出版社, 1963.
- [16] 朱唐亮, 谈至明, 顾文飞, 等. 干法脱硫粉煤灰路用性能的试验研究 [J]. 建筑材料学报, 2011, 14 (6): 752-756.
- [17] 张建新. 天然硬石膏水化硬化及活化激发研究 [D]. 重庆: 重庆大学硕士论文, 2009.
- [18] 刘宏, 刘红宇. 固硫灰渣用于预拌砌筑砂浆的试验研究 [J]. 科学技术与工程, 2015, 15 (21): 195-198, 204.

Experimental Research on Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Desulfurization Ash-based Thermal Insulation Dry-mixed Mortar

Wang Chaoqiang^{1,2}, Mei Xudong¹, Xiong Deming¹, He Ming¹, Zhang Chun¹, Zhang Silan¹, Wang Dan¹

(1. Chongqing Environmental Protection Center for Shale Gas Technology & Development, Chongqing Environmental Protection Engineering Technology Center for Shale Gas Development, Chongqing, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract: Desulfurization ash-based thermal insulation dry-mixed mortar with cement was prepared with desulfurization ash replacing some cementitious materials, and with the addition of light aggregate drift beads. The performance relationship between the amount of desulfurization ash and floating bead on the mortar were researched, and the optimal proportion also been reached in optimized. The results showed that water to cement ratio of 0.53, desulfurization ash replacing of 30% cement, 15% quicklime, floating bead replacing of 16% sand, binder-sand ratio of 1:1.7. Performances of thermal insulation owing to its excellent, low density, and compressive strength of 28d up to 23.1MPa, water-retention rate, consistency loss rate of 2h and setting time were 98.7%, 7.6% and 5.7h, respectively, which satisfied specific requirements of GB/T 25181-2010.

Keywords: Cement; Desulfurization ash; Floating bead; Dry-mixed mortar