

粉煤灰中铵离子含量对混凝土减水剂掺量及吸附特性影响

邓晓阳, 裴新意, 刘自妥, 王辉诚

(中广核工程有限公司, 广东 深圳 518124)

摘要: 研究了粉煤灰中铵离子含量对新拌混凝土流动性、混凝土中减水剂掺量及混凝土性能的影响, 并采用 TOC 实验分析了粉煤灰铵离子含量对减水剂吸附量影响。结果表明: 随着粉煤灰中铵离子含量的增加, 新拌混凝土流动性逐渐降低; 混凝土达到相近流动性时, 随着粉煤灰中铵离子含量增加, 混凝土中减水剂的掺量逐渐增大, 混凝土强度均逐渐降低; TOC 实验表明粉煤灰中铵离子含量越高对减水剂的饱和吸附量越大。

关键词: 粉煤灰; 铵离子含量; 减水剂掺量; 吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.012

中图分类号: TD989;TU528.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)03-0064-06

粉煤灰作为燃煤电厂产生的主要固体废弃物, 因其细度小、球形形貌、火山活性高等特点, 具有形态效应、火山灰活性效应、微集料效应等三大效应, 可以改善混凝土的和易性, 增加流动性和泵送性, 还可以降低混凝土干缩、水化热, 提高混凝土耐久性, 是混凝土中的最重要的矿物掺合料。

随着国家对燃煤电厂烟气 NO_x 排放控制要求的提升, 脱硝是治理燃煤产生 NO_x 污染的重要技术手段^[1], 我国所有火电厂已基本完成脱硝改造, 工程上使用的粉煤灰基本是脱硝粉煤灰。在脱硝过程中, 脱硝剂 NH₃ 和脱硝副产物铵盐会被粉煤灰颗粒吸附, 残留在粉煤灰上的含氮物质为脱硝副产物铵盐 NH₄HSO₄、(NH₄)₂SO₄ 及脱硝剂 NH₃^[2]。在混凝土的碱性环境中, 粉煤灰中的 NH₄HSO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 会以氨气溢出, 带有刺激性气味, 直接危害人体健康, 同时, 将影响混凝土性能产生^[3]。国内文献对脱硝粉煤灰对水泥和混凝土的性能影响进行了研究, 谈晓青等^[4]研究了脱硝粉煤灰与普通粉煤灰应用于水泥、混凝土的性能差异及与减水剂的相容性; 王穆君等^[5]研究了不同电厂的脱硝粉煤灰以 10%、20%、30% 和 40% 掺入水泥中对水泥性能的影响; 罗

斌^[6]对含有氮化合物的粉煤灰对混凝土强度的影响进行了对比实验, 证明这种粉煤灰会使混凝土强度降低 10% 以上。国内文献较少定量检测所选用粉煤灰的铵离子含量, 也较少定量研究粉煤灰中铵离子含量对混凝土减水剂掺量及混凝土性能的影响。

采用国家标准《粉煤灰中铵离子含量的限值及检测方法》(报批稿)中的蒸馏滴定法准确测定了粉煤灰中铵离子含量^[7], 将高铵离子含量粉煤灰进行脱铵处理, 制备得到不同铵离子含量等级的粉煤灰样品, 有效地排除了粉煤灰中铵离子含量之外的干扰因素。研究发现随着粉煤灰中铵离子含量的增加, 新拌混凝土的初始流动性逐渐降低。本文通过调整减水剂掺量, 控制掺加不同铵离子含量粉煤灰的新拌混凝土具有相近出机流动性, 研究了粉煤灰铵离子含量对混凝土减水剂掺量及混凝土性能影响, 并采用 TOC 分析法对粉煤灰对减水剂的吸附量进行了研究。

1 实验

1.1 实验原料

原料: 广西某电厂粉煤灰, 按照 GB/T 1596

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 国家重点研发计划(十三五科技计划)资助(2016YEF0202203)

作者简介: 邓晓阳(1981-), 男, 高级工程师, 从事核电工程混凝土质量管理。

通信作者: 裴新意(1980-), 男, 高级工程师, 从事核电工程混凝土质量管理和核电工程混凝土材料研究。

《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》的方法进行粉煤灰的细度、需水量比、活性指数实验。按照国家标准《粉煤灰中铵离子含量的限值及检测方法》（报批稿）中的蒸馏滴定法进行粉煤灰中铵离子含量检测，出厂原始粉煤灰中铵离子含量为

385 g/t，将此粉煤灰进行常温水搅拌脱铵处理，经脱铵处理后粉煤灰中的铵离子含量为 24 g/t。粉煤灰样品编号性能及 XRF 标准见表 1、2。

广西鱼峰水泥有限公司生产的 P. II 42.5 硅酸盐水泥，水泥性能见表 3。

表 1 某电厂脱硝粉煤灰性能

Table 1 Denitration fly ash performance of a power plant

编号	粉煤灰样品	铵离子含量/(g·t ⁻¹)	比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	细度(45 μm方孔筛筛余)/%	需水量比/%	活性指数/%
1 [#]	原灰	385	440	16.5	100	80
2 [#]	脱铵处理灰	24	-	-	98.4	89

表 2 不同铵离子含量的粉煤灰 XRF 表征/%

Table 2 XRF characterization of fly ash with different ammonium ion content

编号	铵离子含量*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1 [#]	385	41.0	39.0	7.70	5.40	1.52	1.38	1.08	0.61	0.57
2 [#]	24	39.7	38.6	8.58	5.87	1.63	1.36	0.99	0.67	0.58

*单位为: g/t

表 3 鱼峰 P. II 42.5 硅酸盐水泥性能

Table 3 Yufeng P. II 42.5 Portland cement properties

型号	熟料					水泥							
	C3S/%	C3A/%	f-CaO/%	Cl ⁻ /%	MgO/%	SO ₃ /%	烧失量/%	碱含量/%	比表面积/m ² /kg	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
										3 d	28 d	3 d	28 d
P. II 42.5	51.92	1.90	0.23	0.12	1.64	2.22	0.75	0.38	331	4.2	7.8	19.5	54.7

广西钦州蓝岛环保材料有限公司生产的矿渣粉；防城港砂石厂生产的自产中砂和碎石；江苏苏博特新材料股份有限公司生产的聚羧酸减水剂（PCA-1）；

1.2 实验方法

1) 铵离子含量对新拌混凝土流动性影响实验

将 1[#]粉煤灰（铵离子含量 385 g/t）样品经脱铵处理后制得 2[#]粉煤灰（铵离子含量 24 g/t）样品，

将 1[#]和 2[#]粉煤灰样品按照比例，混合制得铵离子含量分别为：24 g/t、100 g/t、200 g/t、250 g/t、300 g/t、385 g/t 等六个等级的粉煤灰样品。选取表 4 中的混凝土配合比 A，分别掺加不同铵离子含量的粉煤灰，对比粉煤灰不同铵离子含量对新拌混凝土初始流动性的影响，实验项目包括坍落度、坍落扩展度。

表 4 混凝土配合比/(kg·m⁻³)

Table 4 Concrete mix ratio

配比	水	水泥	粉煤灰	矿渣	砂	砂	石	减水剂
	水厂	鱼峰水泥厂 P. II 42.5	钦州电厂	钦州蓝岛公司	防城港砂石厂中砂	防城港砂石 5~16 mm	防城港砂石厂 16~25 mm	苏博特 PCA-1
A	165	250	120	50	760	365	700	5.88
B	150	280	130	40	740	365	715	5.85

2) 铵离子含量对混凝土减水剂掺量影响实验

将 1[#]和 2[#]粉煤灰样品按照比例，混合制得铵离子含量分别为：100 g/t、150 g/t、200 g/t、300 g/t 等四个的粉煤灰样品。选取表 4 中的混凝土配合

比 B，通过调整减水剂掺量，控制不同铵离子含量粉煤灰混凝土的出机坍落度在 200~210 mm 之间，对比达到相同坍落度时减水剂掺量及混凝土性能的变化，并研究粉煤灰不同铵离子含量对混

凝土减水剂掺量的影响。

3) TOC 法测定粉煤灰对减水剂的吸附量

分别选取 1#和 2#粉煤灰, 按照水灰比为 2:1 的比例, 按不同掺量掺加聚羧酸减水剂 (PCA-1), 采用总有机碳法 (TOC 法) 分别测定纯粉煤灰对减水剂的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 铵离子含量对新拌混凝土流动性影响

选取固定的混凝土配合比 A, 掺加不同铵离子含量的粉煤灰, 对比粉煤灰不同铵离子含量对新拌混凝土流动性的影响。图 1、2 分别是粉煤灰铵离子含量对新拌混凝土坍落度和坍落扩展度影响图。由图 1、2 可知, 随着粉煤灰中铵离子含量的增加, 新拌混凝土的坍落度和坍落扩展度逐渐降低, 混凝土的流动性能逐渐变差。粉煤灰中铵离子含量由 24 g/t 增大到 200 g/t 时, 坍落度降低 15 mm, 坍落扩展度降低 60 mm; 粉煤灰中铵离子含量由 24 g/t 增大到 300 g/t 时, 坍落度降低 45 mm, 坍落扩展度降低 125 mm。当粉煤灰中铵离子含量超过 200 g/t 时, 混凝土的流动性下降幅度增大, 粉煤灰中铵组分降低了新拌混凝土的流

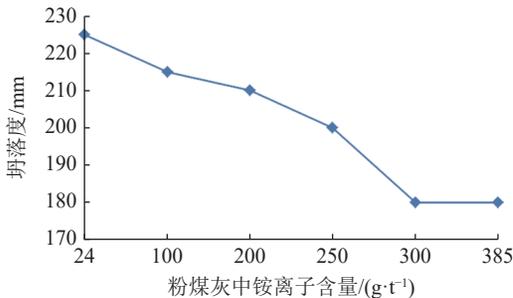


图 1 粉煤灰铵离子含量对新拌混凝土坍落度影响
Fig.1 Effect of fly ash ammonium ion content on the slump of fresh concrete

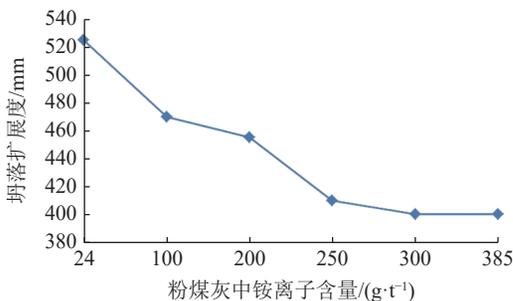


图 2 粉煤灰铵离子含量对新拌混凝土坍落扩展度影响
Fig.2 Effect of fly ash ammonium ion content on the slump extension of fresh concrete

动性。

2.2 铵离子含量对混凝土减水剂掺量及性能影响

粉煤灰中残留的铵组分降低了新拌混凝土的流动性, 在建筑工程施工中, 为了满足施工需要, 可采用调整混凝土中减水剂的掺量来控制新拌混凝土初始流动性。选取混凝土配合比 B, 通过调整减水剂掺量, 控制掺加不同铵离子含量粉煤灰的混凝土坍落度保持一致, 研究粉煤灰中不同铵离子含量对混凝土减水剂掺量及混凝土性能的影响。

2.2.1 对减水剂掺量的影响

图 3 是粉煤灰中不同铵离子含量对减水剂掺量影响图。由图 3 可知, 在达到相同的混凝土初始流动性时, 随着粉煤灰中铵离子含量的增加, 混凝土中减水剂的掺量逐渐增大。粉煤灰中铵离子含量由 100 g/t 增加至 300 g/t, 减水剂掺量由占胶凝材料总量的 1.30% 增加至 1.37%。这种由于粉煤灰中铵离子含量的变化而引起混凝土中减水剂掺量的变化, 在实际混凝土生产中, 将影响到新拌混凝土的出机性能。

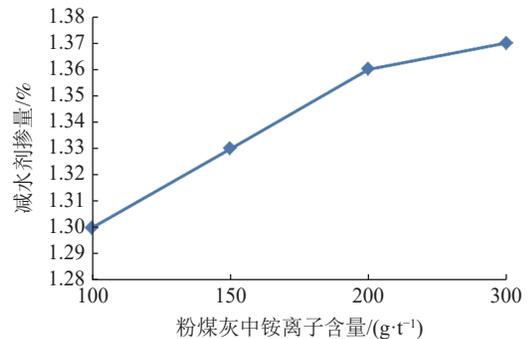


图 3 粉煤灰中铵离子含量与减水剂掺量的关系
Fig.3 Relationship between the content of ammonium ion in fly ash and the content of water reducing agent

2.2.2 对强度影响

图 4 和图 5 分别为粉煤灰中铵离子含量对混凝土抗压强度和抗拉强度影响图。由图 4 和图 5 可知, 通过调整混凝土中减水剂掺量使得混凝土具有相近的流动性时, 随着粉煤灰中铵离子含量的增大, 混凝土抗压强度和抗拉强度均逐渐降低。粉煤灰中铵离子含量由 100 g/t 增大至 300 g/t, 7 d、28 d、56 d、90 d 抗压强度分别下降 2.4 MPa、6.1 MPa、7.5 MPa、9.8 MPa。

为分析粉煤灰中铵离子含量对混凝土强度的影响变化率, 选取掺加铵离子含量 100 g/t 粉煤灰

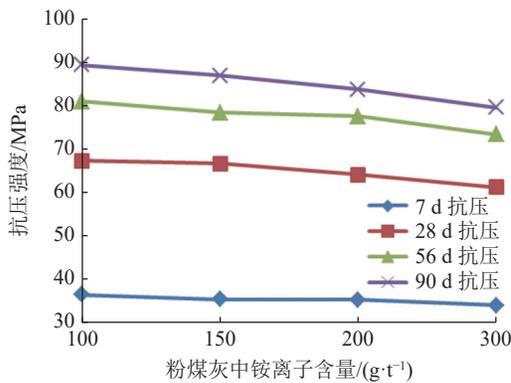


图4 粉煤灰中铵离子含量对混凝土抗压强度影响
Fig.4 Effect of ammonium ion content in fly ash on the compressive strength of concrete

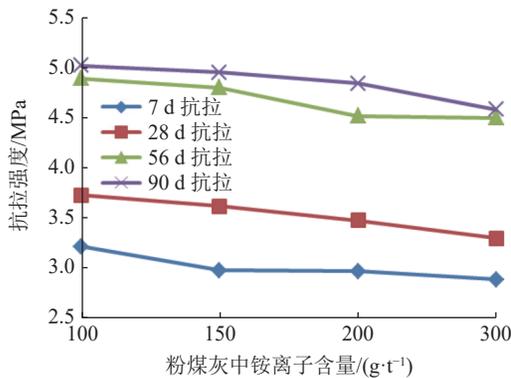


图5 粉煤灰中铵离子含量对混凝土抗拉强度影响
Fig.5 Effect of ammonium ion content in fly ash on the tensile strength of concrete

的混凝土作为基准，计算掺加其他铵离子含量等级粉煤灰的混凝土强度与铵离子含量 100 g/t 混凝土强度比，图 6 和图 7 分别为粉煤灰中铵离子含量对混凝土抗压强度比和抗拉强度比影响图。由图 6 和图 7 可知，通过调整混凝土中减水剂掺量使得混凝土具有相近的流动性时，粉煤灰中铵离子含量由 100 g/t 增大至 300 g/t，混凝土 7 d、28 d、56 d 和 90 d 抗压强度下降幅度达到 7%~10%，混凝土抗拉强度最大降低率达到 10% 左右。粉煤灰中铵离子含量小于 200 g/t 时，混凝土抗压强度和抗拉强度的降低率基本小于 5%，铵离子含量大于 200 g/t 时，混凝土抗压强度和抗拉强度的降低率达到 10%。

2.2.3 抗氯离子渗透的影响

表 5 为粉煤灰的不同铵离子含量对混凝土抗氯离子渗透系数的影响。由表 5 可知，随着粉煤灰中铵离子含量的增加，混凝土抗氯离子渗透系数逐渐增大，粉煤灰中铵离子含量由 150 g/t 增大至 300 g/t，混凝土的 28 d 抗氯离子渗透系数增大

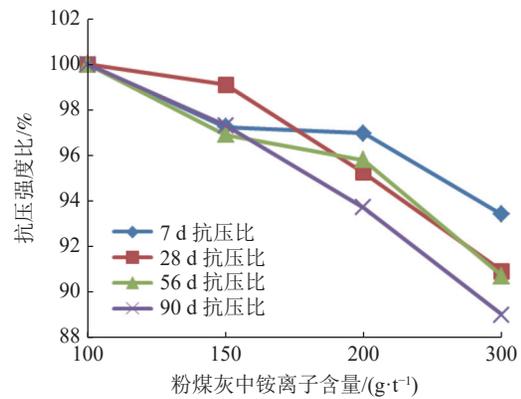


图6 粉煤灰中铵离子含量对混凝土抗压强度比影响
Fig.6 Effect of ammonium ion content in fly ash on the compressive strength ratio of concrete

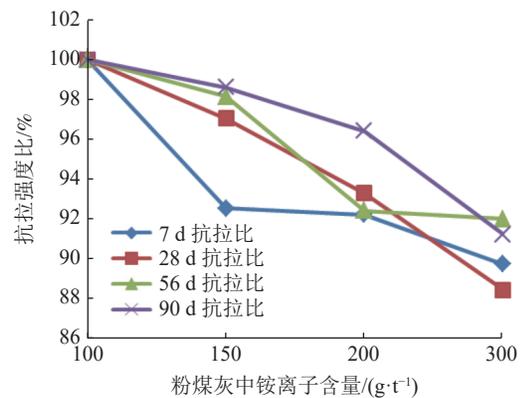


图7 粉煤灰中铵离子含量对混凝土抗拉强度比影响
Fig.7 Effect of ammonium ion content in fly ash on concrete tensile strength ratio

了 18%，混凝土的 56 d 抗氯离子渗透系数增大了 14%。

表 5 对抗氯离子渗透系数的影响
Table 5 Effect of resistance to chloride ion permeability coefficient

铵离子含量/(g·t ⁻¹)	减水剂掺量/%	28 d	56 d
100	1.30	-	-
150	1.33	3.3	2.9
200	1.36	3.3	3.0
300	1.37	3.9	3.3

2.3 减水剂吸附量分析

为了分析粉煤灰中铵组分对减水剂的作用机理，本文采用总有机碳法（TOC 法）检测纯粉煤灰对减水剂的吸附量。

图 8 为减水剂在 1[#]（铵离子含量为 385 g/t）和 2[#]（铵离子含量 24 g/t）粉煤灰表面的等温吸附。由图 8 可知，1[#]粉煤灰对减水剂 3 min 和 45 min 的表面吸附量显著大于 2[#]粉煤灰。其中 1[#]粉煤灰在 3 min 的表面吸附量较 2[#]粉煤灰在 3 min 的表面吸

附量要高 18%；1#粉煤灰的 45 min 表面吸附量比 2#粉煤灰高 30%。

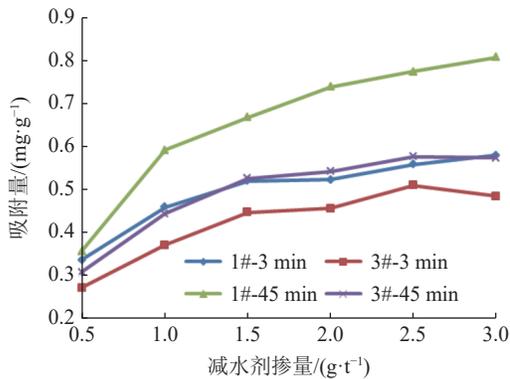


图 8 减水剂在粉煤灰表面的等温吸附

Fig.8 Isothermal adsorption of water reducing agent on the surface of fly ash

采用 45 min 的吸附数据进行 Langmuir 拟合，通过 Langmuir 拟合，可以得到减水剂在粉煤灰表面的等温吸附参数（见表 6），其中，As 为粉煤灰表面吸附减水剂的饱和吸附量。由表 6 可知，1#粉煤灰和 2#粉煤灰对聚羧酸减水剂的饱和吸附量分别为 0.81 mg/g、0.59 mg/g，1#粉煤灰对减水剂的饱和吸附量高于 2#粉煤灰，与 2#粉煤灰相比，1#粉煤灰对减水剂的饱和吸附量要大 37%。粉煤灰中铵离子含量越高，粉煤灰对减水剂的饱和吸附量

越大。在混凝土中掺加相同掺量的减水剂时，铵离子含量高的粉煤灰吸附了相对较多的减水剂组分，降低了减水剂在混凝土中的有效分散组分，进而降低了减水剂的作用效果，使得掺加高铵离子含量粉煤灰的混凝土初始流动度降低。

2.4 铵离子含量对工程的影响

在新拌混凝土中，粉煤灰中的铵组分吸附了相对较多的减水剂组分，降低了减水剂在混凝土中的有效分散组分，使得掺加高铵离子含量粉煤灰的混凝土流动性降低。建筑工程施工中，粉煤灰中铵离子含量的变化并不能被及时检测出来，一旦使用高铵离子含量的粉煤灰，为了达到合适的混凝土坍落度，在制备过程中，通常采用调整砂石含水率或提升减水剂掺量的措施来保证混凝土流动性，特别是调整砂石含水率措施变相地增大了混凝土单位体积用水量和水胶比，必将影响工程实体的混凝土质量。可以在研究粉煤灰中铵离子含量对新拌混凝土性能、机械性能及耐久性影响的基础上，提出粉煤灰作为混凝土矿物掺合料时铵离子含量可以接受的限值，在出厂检验和进场验收时进行粉煤灰中铵离子含量检测，控制粉煤灰质量。受篇幅所限，本文不对粉煤灰中铵离子含量的限值进行研究。

表 6 减水剂在粉煤灰颗粒表面的 Langmuir 等温吸附参数

Table 6 Langmuir isotherm adsorption parameters of water reducing agent on the surface of fly ash particles

编号	铵离子含量/(g·t ⁻¹)	R ²	Intercept/(g·L ⁻¹)	Slope	k/(L·g ⁻¹)	As/(mg·g ⁻¹)
1#	385	0.996	16.63	1236.81	74.36	0.81
2#	24	0.998	36.10	1693.01	46.90	0.59

3 结 论

(1) 随着粉煤灰中铵离子含量的增加，新拌混凝土初始流动性逐渐降低。

(2) 在达到相近的混凝土初始流动性时，随着粉煤灰中铵离子含量的增加，混凝土中减水剂的掺量逐渐增大，混凝土抗压强度和抗拉强度均逐渐降低。粉煤灰中铵离子含量小于 200 g/t 时，混凝土抗压强度的降低率基本小于 5%，铵离子含量大于 200 g/t 后，混凝土抗压强度的降低率达到 10%；

(3) TOC 分析表明，铵离子含量高的粉煤灰对减水剂的饱和吸附量大于铵离子含量低的粉煤灰，粉煤灰中的铵组分降低了减水剂在混凝土中的有效分散成分。

参考文献：

[1] 高岩, 栾涛, 彭吉伟, 等. 燃煤电厂真实烟气条件下 SCR 催化剂脱硝性能[J]. 化工学报, 2013, 64(7):2611-2618.
GAO Y, LUAN T, PENG J W, et al. Denitration performance of SCR catalyst in coal-fired power plant under real flue gas conditions[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(7):2611-2618.

[2] 王世磊, 章贤臻, 李运姣, 等. 天然锰矿低温 NH₃-SCR 烟气脱硝催化活性研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):76-82.
WANG S L, ZHANG X Z, LI Y J, et al. Performance of low temperature no catalytic oxidation activity of natural manganese ore catalysts[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):76-82.

[3] 王子仪, 王智, 孙化强, 等. 脱硝对粉煤灰作为矿物掺合料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(3):884-890.
WANG Z Y, WANG Z, SUN H Q, et al. Effect of denitrification on the performance of fly ash as a mineral

admixture[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(3):884-890.

[4] 谈晓青, 杨利春, 欧阳瑞, 等. 脱硝粉煤灰用于水泥和混凝土的应用技术研究[J]. 粉煤灰, 2016(4):7-10.

TAN X Q, YANG L C, OUYANG R, et al. Research on the application technology of denitrification fly ash in cement and concrete[J]. Fly Ash, 2016(4):7-10.

[5] 王穆君, 徐玲玲, 刘方, 等. 脱硝粉煤灰对水泥性能影响的研究[J]. 新型建筑材料, 2011(6):12-14.

WANG M J, XU L L, LIU F, et al. Research on the influence of denitrification fly ash on cement performance[J]. New

Building Materials, 2011(6):12-14.

[6] 罗斌. 新拌混凝土的氨味分析及对强度的影响[J]. 湖南交通科技, 2015, 41(3):33-36.

LUO B. Analysis of ammonia smell of fresh concrete and its influence on strength[J]. Hunan Transportation Science and Technology, 2015, 41(3):33-36.

[7] 王辉诚, 郑旭, 刘晨, 等. 脱硝粉煤灰铵含量测定方法的试验研究[J]. 水泥技术, 2019(1):26-33.

WANG H C, ZHENG X, LIU C, et al. Experimental study on the determination method of ammonium content in fly ash for denitration[J]. Cement Technology, 2019(1):26-33.

Effect of Ammonium Ion Content on Superplasticizer Dosage and Adsorption Property

Deng Xiaoyang, Pei Xinyi, Liu Zituo, Wang Huicheng

(China Guangdong Nuclear Power Engineering Co Ltd, Shenzhen, Guangdong, China)

Abstract: Effects of ammonium ion content in fly ash on the fluidity of fresh concrete, the superplasticizer dosage in concrete and the properties of concrete were studied, and the effect of adsorption on superplasticizer was analyzed by TOC test. Results show that as the content of ammonium ion in fly ash increases, the fluidity of fresh concrete decreases. When maintaining the close fluidity, as the content of ammonium ion in fly ash increases, the superplasticizer dosage in concrete increases, and the strength of concrete decreases. TOC test shows that the higher content of ammonium ion is, the greater adsorption of superplasticizer will be.

Keywords: Fly ash; Ammonium ion content; Superplasticizer dosage; Adsorption

(上接第 31 页)

Effect of Diatomite on Properties of Cement- Copper Tailing Powder Cementitious Materials

Fu Xiang^{1,2}, Li Xianglan¹, Guo Hui¹, Peng Xiaoying^{1,2}, Liu Fanghua^{1,2}, Feng Shenglei^{1,3}

(1.School of Civil Engineering, Jiangxi University of Technology, Nanchang, Jiangxi, China; 2.Institute of Green Architecture, Jiangxi University of Technology, Nanchang, Jiangxi, China; 3.School of Civil Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei, China)

Abstract: To overcome the poor mechanical strength of copper tailing powders- Portland cement, diatomite was added into this cementitious system. Diatomite replaced the copper tailing powders- Portland cement with 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2.0% in weight. The fluidity, setting time, water absorption, porosity, bulk density, mechanical properties and microscopic properties of the composite cement materials were tested. The results showed that with the increase of the dosage of diatomite, the fluidities of the pastes decrease, the setting time shortens, water absorptions and porosities decrease, bulk densities increase, compressive strength and flexural strength of the mortars increase. After curing for 28 days, the addition of diatomite makes the SiO₂ and Ca(OH)₂ content in the hydration products decrease, the C-S-H (Calcium Silicate Hydrate) gels increase, and the whole is denser.

Keywords: Diatomite; Copper tailing powder; Portland cement; Cementitious material; Mechanical strength