

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

# 粉煤灰-CaO 胶凝尾矿免烧建筑材料的显微形貌特征及反应机理研究

李建平 倪文 陈德平 汪坤

北京科技大学土木与环境工程学院, 100083

**内容提要** 本文利用粉煤灰-CaO 无熟料粉煤灰水泥作为生产尾矿免烧建筑制品的胶凝材料, 采用常压湿热养护技术, 实验研究了粉煤灰-CaO 胶凝体系和粉煤灰-CaO-尾矿蒸养体系, 运用 SEM 研究手段, 对不同工艺条件下粉煤灰水泥及尾矿建筑材料的显微形貌特征进行了研究, 并对蒸养过程中的反应机理进行了探讨。

**关键词** 粉煤灰水泥 尾矿免烧建材 显微形貌 反应机理

中国是世界上最大的尾矿产出国。尾矿的堆存占用了大量的山地、农田和滩涂。另一方面, 粘土砖的生产每年要破坏大量的耕地, 愈来愈多的地方对普通粘土砖的生产都进行了限制。因此, 发展尾矿免烧建筑制品, 生产尾矿蒸养建筑材料是大量消耗尾矿的最有效途径。目前中国尾矿免烧建筑制品主要采用普通硅酸盐水泥和石灰两种主要胶凝材料。以普通硅酸盐水泥作为主要胶凝材料, 当用量较大时不用蒸养, 自然养护后可直接使用。当以石灰作主要胶凝材料时, 必须在150℃以上经高温高压养护后才能使用(徐惠忠, 1995)。本文利用粉煤灰-CaO 无熟料粉煤灰水泥作为尾矿免烧建筑制品的胶凝材料, 采用常压湿热养护技术, 实验研究了粉煤灰-CaO 胶凝体系和粉煤灰-CaO-尾矿蒸养体系, 运用扫描电子显微镜(SEM)研究手段, 对不同工艺条件下粉煤灰水泥及尾矿建筑材料的显微形貌特征进行了研究, 并对蒸养过程中的反应机理进行了探讨。

## 1 粉煤灰-CaO 胶凝体系

粉煤灰具有潜在的火山灰活性, 这种潜在活性需经激发才能得以发挥。人们受天然火山灰加石灰制作胶凝材料的启发, 一直将石灰作为激发粉煤灰活性的首选物质。当粉煤灰的氧化钙含量较高时就有一定的水硬胶凝性能, 理论上认为粉煤灰补充氧化钙就可以水硬化而形成强度, 但研究和实际利

用表明: 其在常温常压下的强度特别是早期强度偏低。因此, 以往的研究和应用石灰激发粉煤灰活性多在蒸压条件下进行(袁润章, 1989; 王晓钧等, 1996)。后来的研究表明: 向体系中加入少量的硫酸盐可以提高试样的早期强度, 即粉煤灰-石灰-硫酸盐系统在常温常压条件下, 能更为充分地激发粉煤灰的活性(钱觉时等, 1998; 王智等, 1999)。故本实验采用粉煤灰-CaO 系统作为制品的胶凝材料, 选用硫酸钠作为激发剂。

实验选用某电厂的粉煤灰, X-射线分析结果表明, 其主要物相为石英和莫来石; CaO 为化学纯的粉末状碳酸钙经1050℃煅烧后的活性 CaO, 这种 CaO 具有很好的反应活性; 硫酸钠为化学纯的无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。样品混合均匀后陈化7 d, 在20 MPa 下压制成型, 然后放在养护箱中分别在70℃、90℃条件下湿热养护0.5 d、1 d、3 d 和7 d 不等。

SEM 研究表明: 粉煤灰-CaO 胶凝材料其主要物相由两部分组成: 一部分是水化物相, 它是由粉煤灰、CaO 发生水化反应后生成的新相; 另一部分是残留物相, 是粉煤灰中未参与反应或未反应完毕的物相。其他的还有水和空气组成的孔隙网等。因此, 粉煤灰-CaO 胶凝体系实际上是一个固-液-气三相构成的多孔构造综合体, 其中起主导作用的是水化物相, 又称胶结相。其种类、数量、相对大小和空间分布等特点, 决定了硬化体的强度等其他物性。残留物相

注: 本文为教育部“高等学校骨干教师资助计划”(编号 GG-430-10008-1001)、“高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划”资助项目的成果。

收稿日期: 2002-08-04; 改回日期: 2003-01-03; 责任编辑: 郝祥国。

作者简介: 李建平, 女, 1962年7月出生。博士, 副教授, 主要从事矿物学及矿物材料学的教学和科研工作。通讯地址, 100083, 北京市学院路30号, 北京科技大学土木与环境工程学院。

也是硬化体的重要组成部分,对硬化体的强度等性质也会产生一定的影响。

### 1.1 水化物相

水化物相分为两类,一类是结晶比较差、晶体大小相当于胶体尺寸的水化硅酸钙胶凝体(简称 C-S-H)和少量的水化铝酸钙胶凝体(简称 C-A-H)。另一类是结晶程度相对比较完整、晶体较大的氢氧化钙石、钙矾石(Aft)、单硫型水化硫铝酸钙(Afm)等。

(1) C-S-H 胶凝体:扫描电子显微镜观察发现,本实验样品中的 C-S-H 胶凝体主要为水化物相,其形态有以下几种:① 纤维状、毛发状、针状或棒状,也称 I 型 C-S-H 凝胶,长约  $0.5\sim 3\ \mu\text{m}$ ,宽约  $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ,从粉煤灰球形粒子的表面向外生长,常呈树枝状交织在一起。不管养护龄期多长,均可发现这种粒子(图版 I-1~4)。② 网络状、蜂窝状、棉絮状粒子,称为 II 型 C-S-H 凝胶,是由许多小的粒子互相接触而形成的网状或交织状构造(图版 I-3~6)。③ 叶片状、板状、花朵状,多以整体形式存在(图版 II-1,2)。

(2) 氢氧化钙石 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ :SEM 下形态呈六方板状、层状或片状,分布不均匀(图版 II-3)。

(3) 钙矾石(Aft):SEM 下形态呈针柱状、棒状,局部分布(图版 II-4)。

### 1.2 不同因素对粉煤灰-CaO 胶凝体系水化物相的影响

(1) 粉煤灰/CaO 值的影响:本次实验分别对粉煤灰/CaO 值为 70/30、75/25、80/20、85/15 的胶凝体系进行了研究,SEM 结果表明,同一养护条件下,当粉煤灰/CaO 值为 70/30 时,粉煤灰的活性被 CaO 激发得比较充分,C-S-H 胶凝体多呈网络状、蜂窝状,局部可见针柱状、板状、片状形态,但可见有板状的氢氧化钙石 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ (图版 II-3)及团粒状的未水化的 CaO 粒子。粉煤灰/CaO 值为 75/25、80/20 时,粉煤灰的水化反应也比较充分,只在局部可见到未反应的粉煤灰球体,大部分粉煤灰表面已经水化,水化物 C-S-H 胶凝体多呈网络状、棉絮状彼此相连,在缝隙、裂隙处,可见棒状、管状 C-S-H 胶凝体像树枝状堆垛在一起,棒状、管状晶体的长度可达  $5\sim 10\ \mu\text{m}$ (图版 I-4),还可见板状、片状、花朵状体(图版 II-1,2)。粉煤灰/CaO 值为 85/15 时,未反应粉煤灰的球状体清晰可见,粉煤灰的水化反应只发生在局部表面,水化物 C-S-H 胶凝体多呈网络状、棉絮状,但彼此间的联系较弱(图版 I-3,5)。

(2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的影响:本次实验对同一粉煤灰/

CaO 值、同一养护条件下的样品分别进行了不加和外加 3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的研究,结果表明: $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为激发剂不但对粉煤灰-CaO 胶凝体系有明显的促进作用,而且可以提高制品的早期强度,这是因为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  分解后的  $\text{SO}_4^{2-}$  与粉煤灰水化产物-水化铝酸钙反应生成了钙矾石,同时,分解后的  $\text{Na}^+$  与  $(\text{OH})^-$  反应生成的 NaOH 对粉煤灰的活性又起到了进一步的碱激发作用。SEM 观察表明,加入 3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  样品中的水化物 C-S-H 胶凝体,晶体明显比不加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的要大,且呈针柱状、棒状、板状、网络状等。

(3) 养护条件的影响:在粉煤灰水泥尾矿建筑制品中,养护条件也是非常重要的因素。目前中国尾矿免烧建筑制品主要采用普通硅酸盐水泥和石灰两种主要胶凝材料。以普通硅酸盐水泥作为主要胶凝材料,当用量较大时可以不用蒸养,自然养护后可直接使用。当以石灰作主要胶凝材料时,则必须在  $150^\circ\text{C}$  以上,经高温、高压养护后才能使用。本次实验采用粉煤灰-CaO-硫酸钠系统作为胶凝材料,采取常压湿热养护技术,分别对不同养护温度和养护时间进行了研究。其中养护温度分别是  $70^\circ\text{C}$  和  $90^\circ\text{C}$ ;养护时间分别为 0.5 d、1 d、3 d、7 d。SEM 观察结果表明,常压湿热养护条件下,养护温度分别为  $70^\circ\text{C}$  和  $90^\circ\text{C}$  时,粉煤灰-CaO-硫酸钠实验体系的物相组成和显微形貌特征没有明显的差别,但同一温度下,随着养护时间的增加,粉煤灰的水化程度以及水化产物 C-S-H、氢氧化钙石、钙矾石等的结晶程度都明显提高,晶体颗粒也明显增大。

## 2 粉煤灰-CaO-尾矿体系

根据以上实验,综合考虑生产成本等因素,本实验确定粉煤灰-CaO 胶凝材料体系中粉煤灰/CaO 值为 80/20,尾矿选用山东某金矿的浮选尾矿粉,其加入量为 71.4%。通过矿物成分分析,黄金尾矿粉的主要矿物为石英、钾长石和碱性斜长石,其次为少量绿泥石、绢云母、黑云石、褐铁矿(系黄铁矿在堆存期转化而来)。SEM 观察表明:在蒸养过程中,尾矿颗粒本身的变化不是很明显,特别是大一些的颗粒,只起骨料的作用,作为颗粒相被粉煤灰-CaO 胶凝材料胶结,从而提高制品的强度。从图版 II-5、6 中可以明显观察到尾矿颗粒被粉煤灰-CaO 胶凝材料胶结的类似反应边的结构,尾矿与胶凝材料之间属于渗透扩散作用。

## 3 蒸养过程中的反应机理探讨

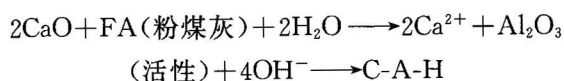
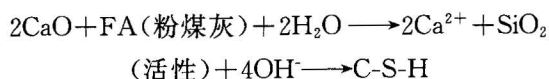
我们知道,粉煤灰是以  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  为主要组成

体系、玻璃态为主要物相的细粉,具有较高的内能。当粉煤灰中的 CaO 含量较高时就有一定的水硬胶凝性能。研究发现:粉煤灰的主要成分属于酸性氧化物,其活性在碱性介质中最容易得到激发。用石灰激发粉煤灰生成了具有胶凝性的水化产物,即水化硅酸盐胶凝体(C-S-H)、水化铝酸钙胶凝体(C-A-H)和钙矾石等。石灰不但为粉煤灰活性的激发提供了碱性环境,即提供了破解粉煤灰玻璃体中的 Si-O、Al-O 键的(OH)<sup>-</sup>,而且还提供了使粉煤灰活性得到激发、水化生成水硬胶凝性产物所需的 Ca<sup>2+</sup>。因此,促进水化物转化成更稳定、强度更高的水化产物,是激发粉煤灰活性的必要条件。

笔者认为,本实验的粉煤灰-CaO-尾矿建材体系,其蒸养反应机理为渗透扩散作用,反应过程可以分成3个阶段:

第一阶段是 CaO 的水化阶段。主要发生在混料后的陈化阶段。当混料加水后,首先是 CaO 粒子与水反应,生成的 Ca(OH)<sub>2</sub> 进入液相。CaO 粒子不断分解和转化,使 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液对粉煤灰和尾矿颗粒发生浸润,在它们周围形成了碱性包裹层。这时体系中存在有大量的 Ca(OH)<sub>2</sub> 胶体和少量的细小晶核(胶体粒子)。随着时间的进展, Ca(OH)<sub>2</sub> 发生过饱和,和结晶作用。这个过程是在常温下进行的, SiO<sub>2</sub> 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 还没有发生反应,所以粉煤灰和尾矿颗粒表面几乎没有变化。

第二阶段是表面接触反应的硅化阶段。这个阶段主要发生在湿热养护的初期,参与反应的主要是粉煤灰颗粒玻璃体内潜在的活性 SiO<sub>2</sub>。在加热养护时,某些 SiO<sub>2</sub> 分子(包括活性分子)获得能量加速运动成为活化分子。在 Ca(OH)<sub>2</sub> 包裹层的侵蚀下,发生 Si-O 和 Al-O 键断裂,玻璃网络解体,由于层内外之间的 Ca<sup>2+</sup>、硅酸根、铝酸根等离子的浓度差而产生渗透压。这个层逐渐膨胀,当渗透压达到一定压力时,膜破裂,两种离子相遇,并迅速结合,在粉煤灰颗粒表面生成 C-S-H 和其他水化物的沉淀层,反应机理为:



当物系中有硫酸盐(本文为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)存在时, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 Ca(OH)<sub>2</sub> 反应生成 NaOH, 同样对粉煤灰达到碱激发的效果;另一方面,硫酸根离子比氢氧根离子的反应要快一些,优先与粉煤灰中溶出的少量

铝酸根离子和钙离子作用生成钙矾石,钙矾石产物不仅稳定,而且对早期结构的增强作用是明显的。钙矾石的生成,使液相中离子浓度下降,又使粉煤灰表面发生解离,这样又加速了粉煤灰颗粒和 Ca(OH)<sub>2</sub> 包裹层的化学吸附和离子交换,生成 C-S-H 胶体。这也正是加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 比不加者效果好的原因。

第三阶段是 Ca<sup>2+</sup> 离子向粉煤灰颗粒内部及尾矿颗粒边缘扩散渗透过程。该阶段表现为两个方面。一方面是指在粉煤灰颗粒表面上形成的 C-S-H 体中的钙离子向内扩散,内层分子吸收能量,表层的 C-S-H 晶体成长的过程。另一方面是 Ca<sup>2+</sup> 离子向尾矿中的石英或长石类矿物颗粒的扩散渗透,同时尾矿中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向 Ca<sup>2+</sup> 离子扩散渗透的双扩散过程。在扩散阶段,除了碱性 Ca(OH)<sub>2</sub> 硅化以外,反应的速度主要由扩散控制。钙离子穿过粉煤灰颗粒表面层,要进入内部与玻璃体中的硅酸根离子结合,或者向尾矿颗粒的边缘扩散;同时,粉煤灰或尾矿中的硅酸根离子在渗透压及静电引力的驱动下,产生一定的迁移。这两种离子(团)的扩散,以钙离子的迁移为主。已知, Si-O 键的键长为 0.164 nm, 而 Ca<sup>2+</sup> 的离子半径为 0.108 nm, 这就可以使 Ca<sup>2+</sup> 向粉煤灰玻璃颗粒内部迁移,进入无规则连续网络中间,出现易位和间隙扩散。扩散过程是一个长期的过程,也是自始至终的过程,而且非常复杂。由于 Ca<sup>2+</sup> 在扩散中消耗了部分能量,到达内层时参与反应的速率减缓,参与反应的 Ca<sup>2+</sup> 浓度也可能不如外部大,在内层形成水化产物后其晶体的生长区域也没有外层那样开阔,此时反应很大程度上取决于形成时所占的空间和形成的速率。SEM 观察表明:随着扩散的进行, C-S-H 明显增多,蒸养时间越长, C-S-H 颗粒越多,结晶程度相对越高。此时的尾矿颗粒与钙离子之间也发生明显的扩散作用。由于胶结相和尾矿颗粒表面已形成一定交叉扩散过渡层,两者的结合力增加,因此材料的强度也增大。C-S-H 网络状结构出现,为钙离子的扩散提供了多通道的便利条件,空隙的存在,为 C-S-H 的结晶长大提供了空间。

## 4 结束语

利用粉煤灰-CaO 无熟料粉煤灰水泥作为尾矿免烧建筑制品的胶凝材料,采用常压湿热养护,其技术是可行的。胶凝材料的主要物相为水化硅酸钙胶凝体(C-S-H),形状多为针柱状、叶片状、网络状、蜂窝状等。胶凝体系受粉煤灰/CaO 比值、激发剂、养护条件等因素影响。蒸养反应机理为渗透扩散作用,反

应过程分 CaO 的水化、表面接触反应的硅化和  $\text{Ca}^{2+}$  向粉煤灰颗粒内部及尾矿颗粒边缘扩散渗透三个阶段。

### 参 考 文 献

- 钱觉时,肖保怀,袁江,等. 1998. 粉煤灰-石灰-硫酸盐系统. 新型建筑材料, (8):19~21.
- 王智,钱觉时,卢浩. 1999. 石灰对粉煤灰活性激发作用的研究进展. 粉煤灰综合利用, (1): 27~30.
- 王晓钧,杨南如,钟白茜. 1996. 粉煤灰-石灰-水系统反应机理探讨. 硅酸盐学报, 24(2):137~141.
- 徐惠忠. 1995. 利用黄金尾矿制砖的实验研究及生产工艺选择. 硅酸盐建筑制品, (4):32~38.
- 袁润章. 1989. 胶凝材料学,武汉:武汉工业大学出版社.

sulphate system. New Building Materials, (8): 19~21 (in Chinese with English abstract).

- Wang Zhi, Qian Jueshi, Lu Hao. 1999. The progress of the study on mechanics of lime activating fly ash. The Comprehensive Utilization of Fly Ash, (1): 27~30 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaojun, Yang Nanru, Zhong Baiqian. 1996. The discuss of reaction mechanism of fly ash-lime-water system. Journal of The Chinese Ceramic Society, 24 (2): 137~141 (in Chinese with English abstract).
- Xu Huizhong. 1995. Experimental study on making bricks with gold tailings and selection of production technology. Building Products of Silicates, (4): 32~38(in Chinese with English abstract).
- Yuan Runzhang. 1989. Cementitious Material Science. Wuhan: Publishing Company of Wuhan Industrial University (in Chinese).

### References

- Qian Jueshi, Xiao Baohuai, Yuan Jiang, et al. 1998. The fly ash-lime-

## The Studies on Microphotograph Characters and Reaction Mechanism of Non-Sintering Fly Ash-CaO Cement Tailing Building Materials .

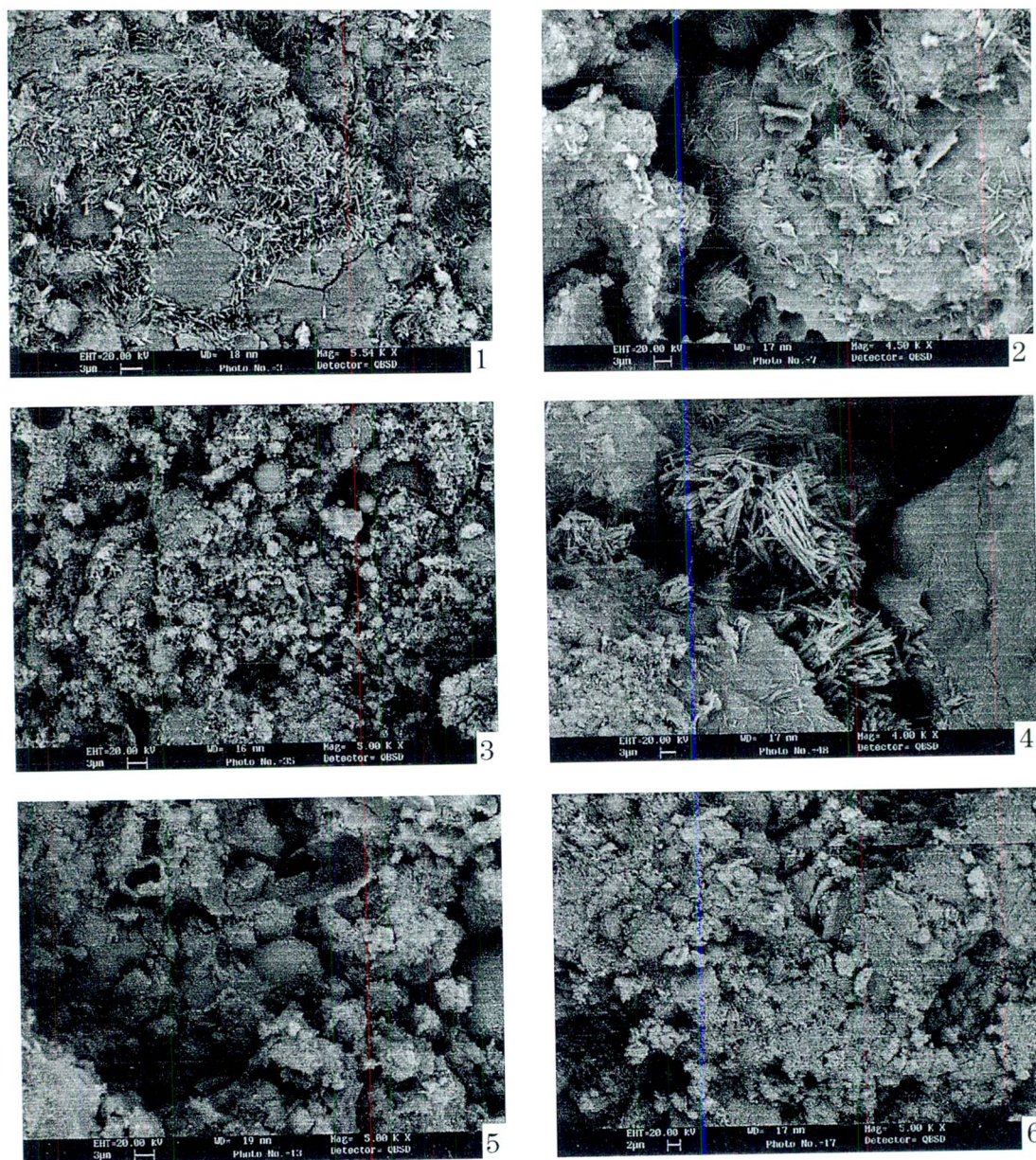
LI Jianping, NI Wen, CHEN Deping, WANG Kun

Civil & Environment Engineering School, Beijing University of Science & Technology, Beijing, 100083

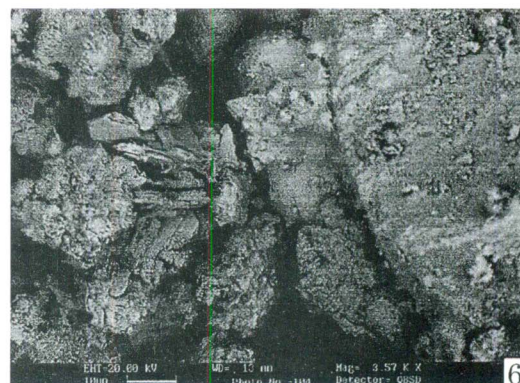
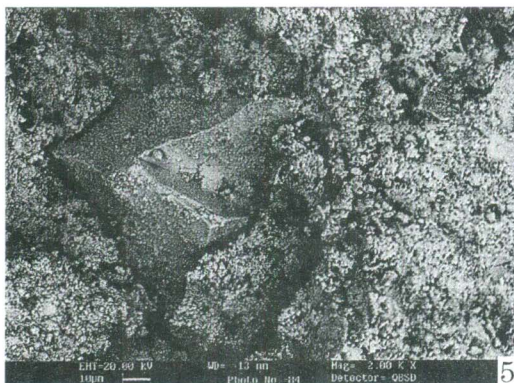
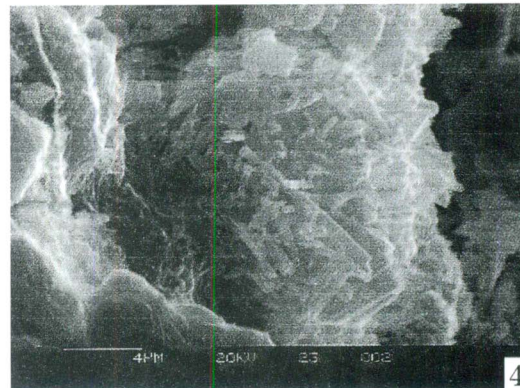
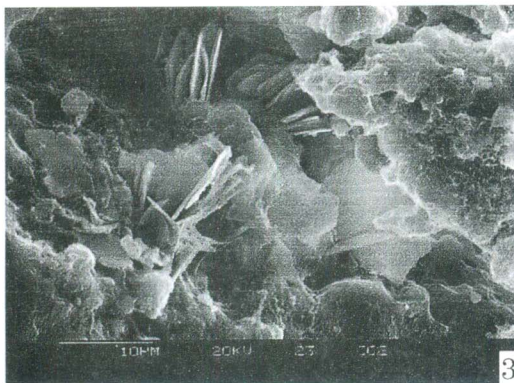
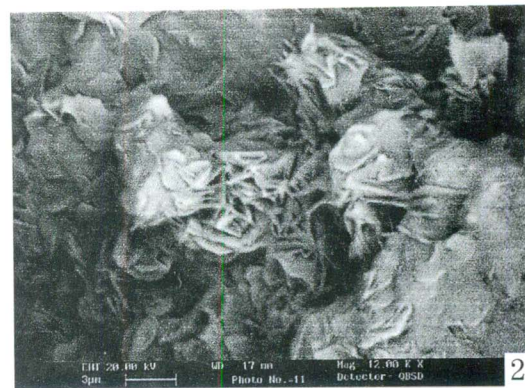
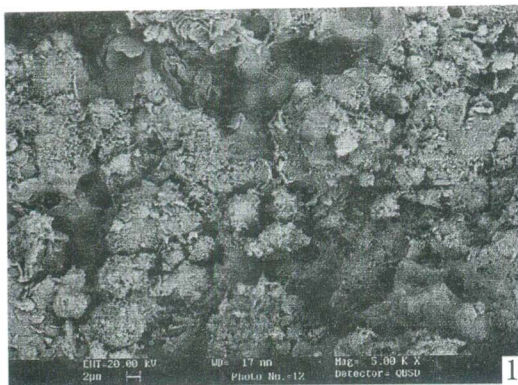
### Abstract

Two types of cementitious material of common Portland and lime cement have mainly been used in producing non-sintering tailing building brick in our country now, and the technological condition must be steam-pressure maintaining at the temperature higher than 150°C. Fly ash cementitious material has been used in this paper. By using of normal pressure steam-maintaining technique, we have studied the fly ash-CaO cement system and fly ash-CaO-tailing steam-maintaining system. Meanwhile we also have studied the microphotograph characters in different technological conditions by using of scanning electron microscope (SEM), and discussed the reaction mechanism of non-sintering fly ash-CaO cement tailing building materials during steam-maintaining process.

**Key words:** fly ash cement; non-sintering tailing building materials; microphotograph characters; reaction mechanism



1. 纤维状、针柱状水化硅酸钙胶凝体 C-S-H(粉煤灰/CaO 值为 75/25, 加 3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 蒸养温度 70℃, 养护时间 0.5d)。
2. 纤维状、针柱状水化硅酸钙胶凝体 C-S-H(粉煤灰/CaO 值为 75/25, 加 3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 蒸养温度 70℃, 养护时间 3d)。
3. 纤维状、毛发状、网络状水化硅酸钙胶凝体 C-S-H, 粉煤灰水化不完全, 可见其球粒状体(粉煤灰/CaO 值为 85/15, 加 3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 蒸养温度 70℃, 养护时间 3d)。
4. 棒状、管状、针柱状水化硅酸钙胶凝体 C-S-H(粉煤灰/CaO 值为 80/20, 加 3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 蒸养温度 70℃, 养护时间 3d)。
5. 粉煤灰表面的蜂窝状、棉絮状、网络状水化硅酸钙胶凝体 C-S-H (粉煤灰/CaO 值为 85/15, 蒸养温度 70℃, 养护时间 3d)。
6. 蜂窝状、棉絮状、网络状水化硅酸钙胶凝体 C-S-H(粉煤灰/CaO 值为 75/25, 蒸养温度 70℃, 养护时间 3d)。



1. 网络状、叶片状、花朵状水化硅酸钙胶凝体 C-S-H(粉煤灰/CaO 值为75/25,加3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,蒸养温度70℃,养护时间7d)。
2. 叶片状、花朵状水化硅酸钙胶凝体 C-S-H(粉煤灰/CaO 值为75/25,加3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,蒸养温度70℃,养护时间7d)。
3. 板状、片状氢氧化钙体 Ca(OH)<sub>2</sub>(粉煤灰/CaO 值为70/30,加3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,蒸养温度70℃,养护时间3d)。
4. 棒状、针柱状钙矾石(Aft)(粉煤灰/CaO 值为75/25,加3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,蒸养温度70℃,养护时间7d)。
5. 尾矿颗粒被粉煤灰-CaO 胶凝材料胶结(尾矿加入量为71.4%,粉煤灰/CaO 值为80/20,加2% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,蒸养温度70℃,养护时间3d)。
6. 尾矿颗粒边缘的反应边状胶凝材料,主要为针柱状、网络状的 C-S-H(粉煤灰/CaO 值为80/20,加2% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,蒸养温度70℃,养护时间3d)。