

引文格式:靳赛,李晓姣,颜瑾,等.循环流化床灰粒径对地聚物性能的影响研究[J].太原理工大学学报,2026,57(3):582-590.

JIN Sai, LI Xiaojiao, YAN Tong, et al. Effect of particle size of circulating fluidized bed fly ash on the properties of geopolymers[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 582-590.

循环流化床灰粒径对地聚物性能的影响研究

靳 赛¹, 李晓姣^{1,2}, 颜 瑾¹, 冯肖阳¹, 袁 进^{1,2}

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 晋中; 2. 太原理工大学 环保产业创新研究院, 山西 晋中)

摘 要:【目的】粒径作为循环流化床灰(CFB-FA)的重要物理性质之一,对于改善CFB-FA基地聚物的性能有重要作用。【方法】本实验选用两种硅铝组分差距较大的CFB-FA进行研磨,利用水玻璃碱激发制备地聚物,研究研磨对CFB-FA的影响,以及粒径变化对CFB-FA基地聚物凝结时间和抗压强度的影响。【结果】研究发现,CFB-FA经研磨后粒径减小,矿物晶相结构部分被破坏,有助于缩短地聚物的凝结时间。随着粒径的减小,相较于原灰样,高硅铝含量的CFB-FA1制备的地聚物养护3 d时抗压强度大幅提升74.8%,但养护28 d时抗压强度仅提升11.9%;而低硅铝含量的CFB-FA2制备的地聚物养护3 d和28 d时强度最高可分别提升36.5%和33.9%。XRD、FTIR、SEM表征结果证明,粒径减小有助于硅铝组分溶出,生成更多的地聚物凝胶组分。本研究可为制备可控型CFB-FA基地聚物提供理论基础。

关键词: 粒径; 研磨; 硅铝; 循环流化床灰; 地聚物

中图分类号: TU528 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20240378 **文章编号:** 1007-9432(2026)03-0582-09

Effect of Particle Size of Circulating Fluidized Bed Fly Ash on the Properties of Geopolymers

JIN Sai¹, LI Xiaojiao^{1,2}, YAN Tong¹, FENG Xiaoyang¹, YUAN Jin^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong, Shanxi, China; 2. Environmental Protection Industry Innovation Institute, Taiyuan University of Technology, Jinzhong, Jinzhong, Shanxi, China)

Abstract:【Purposes】As one of the important physical properties of circulating fluidized bed ash (CFB-FA), particle size plays an important role in improving the performance of CFB-FA based geopolymers. 【Methods】In the experiment, two kinds of CFB-FA with large difference between silicon and aluminum components were selected for grinding, and geopolymers were prepared by water glass alkali excitation. The effects of grinding on CFB-FA and particle size on setting time and compressive strength of CFB-FA geopolymer were studied. 【Results】It is found that the particle size of CFB-FA gradually decreases after grinding, and the mineral crystal structure is partially destroyed. The decrease of particle size is helpful to shorten the setting time of CFB-FA-based geopolymer. With the decrease of particle size, the compressive strength of the geopolymer prepared by CFB-FA1 with high silicon and aluminum content is greatly improved compared with that of the raw ash sample after

收稿日期:2024-05-17;修回日期:2024-06-28

基金项目:中央引导地方科技发展专项资金资助项目(YDZX20191400002883);山西省重点研发计划项目(201903D321073)

第一作者:靳赛,硕士研究生,(E-mail)1322351290@qq.com

通信作者:李晓姣,副研究员,主要从事固体废物及土壤污染防治研究,(E-mail)lixiaojiao@tyut.edu.cn

3 d of curing, and the maximum increase can be 74.8%. However, the compressive strength improves little after 28 d of curing, and the maximum increase is only 11.9%. Compared with the raw ash sample, the geopolymer prepared by CFB-FA2 with low silicon and aluminum content has a more stable compressive strength improvement effect throughout the curing cycle. The compressive strength can be increased by 36.5% and 33.9% at 3 d and 28 d, respectively. The XRD, SEM, and FTIR analyses indicate reducing particle size can promote the release of silicon and aluminum components, leading to increased formation of geopolymer gel. This study can provide a theoretical basis for the preparation of controlled CFB-FA-based geopolymers.

Keywords:particle size; grind; silica alumina; circulating fluidized bed fly ash; geopolymers

循环流化床灰(CFB-FA)是煤炭、煤泥、煤矸石等低热值煤在循环流化床锅炉中经 800~900 ℃燃烧产生的固体废物。因循环流化床锅炉能够充分利用低热值煤,且具有燃料适应性广、燃烧效率高、污染物排放少等特点^[1],近几年在国内发展迅速。然而,CFB-FA 产生量为同等规模煤粉炉粉煤灰(PC-FA)产生量的 1.5~2 倍,而且 CFB-FA 中的残炭、钙含量普遍高于 PC-FA^[2,3],很大程度上限制了 CFB-FA 的资源化利用。大量 CFB-FA 只能贮存在灰场填埋处理,不仅造成了资源的浪费,还会对灰场及周边环境造成潜在污染^[4, 5]。

地聚物是一种高分子无机胶凝材料,由富含硅铝组分的矿物与碱性激发剂通过聚合反应形成^[6]。具有高强度、耐腐蚀、耐火及生产耗能低等特点,是一种理想的低碳建筑材料^[7]。而 CFB-FA 中富含大量硅铝元素,具有一定的火山灰活性,是制备地聚物的优良原料之一。

目前,国内研究偏重于化学激发条件对 CFB-FA 基地聚物的性能影响,而 CFB-FA 粒径分布范围较广,粒径的不同会导致 CFB-FA 在反应活性上具有一定差距,这些差距也会影响地聚物的性能。研磨作为最主要的物理活化方式,能够在不改变粉煤灰化学成分的情况下,减小粉煤灰粒径,增大比表面积,削弱 Si-O 键和 Al-O 键的键能,提高粉煤灰的反应活性^[8-10]。李俏等人^[11]研究发现大粒径粉煤灰结晶度较高,减小粉煤灰粒径有利于提高反应活性。Sun 等人^[12]研究发现粉煤灰研磨 60 min 后制备的地聚物 28 d 的抗压强度比未研磨粉煤灰制备的

地聚物高约 109.7%,并且通过计算发现研磨后的粉煤灰参与反应的程度提高了 70.3%。Hounsi 等人^[13]研究同样发现偏高岭土在球磨机 250 rpm 下研磨 1 h 后制备的地聚物抗压强度提高了 35%。

综上所述,研磨能够减小粉煤灰粒径,提高反应活性,增强地聚物抗压强度。鉴于燃料种类、燃烧温度、脱硫方式等不同,导致不同电厂 CFB-FA 的粒径和化学组成差异都较大^[14,15]。粉煤灰的反应活性要小于水泥渣等材料^[16],研磨能够改变 CFB-FA 粒径,提高其反应活性,而硅铝含量不同的 CFB-FA 受粒径变化的影响对地聚物的性能也会产生不同的效果。本研究旨在提高 CFB-FA 利用率的同时,希望通过调节粒径改善 CFB-FA 基地聚物的性能,拓宽 CFB-FA 基地聚物的利用空间。因此,本文选择两种硅铝含量差距较大的 CFB-FA 作为原料,通过研磨的方式来改变 CFB-FA 的粒径,研究不同硅铝含量 CFB-FA 的粒径变化对地聚物凝结时间和抗压强度的影响,通过 XRD、FTIR、SEM 等表征手段,从样品物相组成变化、化学键变化和微观形貌变化对样品凝结时间和抗压强度进行分析。研究结果可以为进一步提高 CFB-FA 基地聚物性能提供理论基础。

1 实验

1.1 实验原料及预处理

实验原料:CFB-FA,来自山西两个电厂,其化学成分见表 1。

实验选用的碱激发剂为水玻璃、氢氧化钠和水

表 1 CFB-FA 化学组成
Table 1 Chemical compositions of CFB-FA

名称	质量分数									/%
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI	SiO ₂ + Al ₂ O ₃
CFB-FA1	38.82	37.03	2.57	2.66	2.37	0.66	0.62	0.39	2.25	75.85
CFB-FA2	32.74	19.31	20.32	6.41	9.08	2.11	0.47	0.21	8.79	52.05

调配而成的混合溶液。水玻璃,模数 3.41,内含 62.5%SiO₂,18.3%Na₂O,粉末状;氢氧化钠,纯度>96%,颗粒状;水:自来水。

1.2 实验设计及方法

实验物料配比如表 2。前期研究发现 Y1 组实

验和 Y2 组实验分别在 Na₂O/Al₂O₃ 为 0.9 和 0.7, SiO₂/Al₂O₃ 为 2.5 和 4.0 的条件下,样品综合性能最好。因此本实验在上述条件下,用分别研磨 0~30 min 后的 CFB-FA 加碱激发剂制备地聚物。为保持浆体具有较好的和易性,固定实验水灰比为 0.7。

表 2 实验设计
Table 2 Experimental design

样品编号	CFB-FA	研磨时间/min	质量分数/%				
			CFB-FA1	CFB-FA2	Na ₂ SiO ₃	NaOH	H ₂ O
Y1	CFB-FA1	0	46.5	—	11.6	9.4	32.6
Y1-10	CFB-FA1-10	10	46.5	—	11.6	9.4	32.6
Y1-20	CFB-FA1-20	20	46.5	—	11.6	9.4	32.6
Y1-30	CFB-FA1-30	30	46.5	—	11.6	9.4	32.6
Y2	CFB-FA2	0	—	50.9	10.4	3.0	35.7
Y2-10	CFB-FA2-10	10	—	50.9	10.4	3.0	35.7
Y2-20	CFB-FA2-20	20	—	50.9	10.4	3.0	35.7
Y2-30	CFB-FA2-30	30	—	50.9	10.4	3.0	35.7

样品制备:将水玻璃粉末、NaOH 和自来水混合加热搅拌至澄清状,冷却 24 h 做为碱激发剂;将 CFB-FA 倒入搅拌锅内,加入碱激发剂,搅拌均匀。取一部分净浆来测试凝结时间,另一部分倒入 $\Phi 25\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的模具中,然后放在振动台上振动至不再有气泡冒出。随后放入温度为 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $\geq 90\%$ 的标准养护箱中养护,养护 1 d 后拆模继续养护。检测样品 1、3、7 和 28 d 的抗压强度。将测完抗压强度后的样品用无水乙醇浸泡,终止水化。后续表征将无水乙醇中浸泡的样品碎片在真空干燥箱中用 45 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 48 h 进行表征分析。

1.3 实验方法

材料中化学组分的测定:组分 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O 和 LOI 按照 GB/T176—2017《水泥化学分析方法》进行测定,SO₃ 则通过 GB/T5484—2012《石膏化学分析法》进行测定。

CFB-FA 的研磨:使用土壤研磨仪(JX-4G)在转速为 450 r/min 的情况下进行研磨。

CFB-FA 粒径:使用负压筛析仪(SF-150A)测各灰样 45 μm 的筛余率。使用粒度分析仪(Better-size2600)测量各灰样的粒径分布情况。

样品凝结时间的测定:使用维卡仪,参照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》。

样品抗压强度测试:使用 NELD-FC300 电脑全自动水泥抗折抗压试验机参照 GB/T17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》。样品尺寸为 $\Phi 25\text{ mm}\times 50\text{ mm}$,每组实验 3 个平行样,抗压强度

取平均值。

表征分析:采用 X 射线衍射(XRD,PANalytical 衍射仪)在 Cu 靶下扫描范围为 $5^{\circ}\sim 70^{\circ}(2\theta)$,扫描速率为 $4(^{\circ})/\text{min}$,了解样品的矿物组成变化。利用傅里叶变化红外光谱(FTIR,PerkinElmer 光谱仪)在扫描范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 的条件下,了解材料的化学键变化。利用扫描电子显微镜(SEM,SM8010 型)在放大倍数为 $1\,000\sim 5\,000$ 倍的条件下,对样品微观形貌进行分析。

2 研磨对 CFB-FA 的影响

2.1 研磨对 CFB-FA 粒径分布的影响

根据 GB/T 1596—2017《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》,粉煤灰 45 μm 筛余率 $\leq 12\%$ 为 I 级灰,45 μm 筛余率 $\leq 30\%$ 为 II 级灰。从表 3 可以看出,CFB-FA1 和 CFB-FA2 原灰均为 II 级灰,但是 CFB-FA1 粒度更细。两种灰分别经过 10、20、30 min 的研磨,筛余率不断降低。CFB-FA1 在研磨 10 min 时即可达到 I 级灰的粒度要求,CFB-FA2 需研磨 20 min 才可达到 I 级灰的粒度要求。与此同时,两种灰的粒径分布也发生了很大的变化。CFB-FA1 样品从研磨 0 到 30 min 时, D_{10} 仅下降 0.05 μm ,而 D_{50} 和 D_{90} 下降明显,分别降低了 2.29 和 23.27 μm 。而 CFB-FA2 从研磨 0 到 30 min 时,CFB-FA2 的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 都随着研磨时间的增长而降低,分别降低了 0.98、7.71、30.88 μm 。可以看出由于 CFB-FA2 原灰的粒径更粗,受研磨影响,粒径变化更大。但两者都随研磨时间的延长,粒径变化越来越小。

表 3 研磨时间对 CFB-FA 的粒径影响
Table 3 Effect of grinding time on particle size of CFB-FA

CFB-FA 编号	研磨时间/min	45 μm 筛余率/%	粒径/ μm		
			D_{10}	D_{50}	D_{90}
CFB-FA1	0	12.95%	0.84	9.09	57.56
CFB-FA1-10	10	8.91%	0.83	8.16	48.50
CFB-FA1-20	20	4.42%	0.84	7.25	34.71
CFB-FA1-30	30	4.14%	0.79	6.80	34.09
CFB-FA2	0	20.90%	2.49	19.70	68.32
CFB-FA2-10	10	13.59%	1.68	14.59	55.29
CFB-FA2-20	20	8.22%	1.55	12.71	47.48
CFB-FA2-30	30	4.91%	1.51	11.99	37.44

注: D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分别表示 CFB-FA 累计达到 10%、50%、90% 时的粒径

从图 1 的(a)、(c)中可以看出,对于 CFB-FA1 来说,粒径较细,颗粒分布相对均匀,没有明显峰值区域,随着研磨时间的增长,粒径大于 50 μm 的颗粒破碎效果明显,破碎后粒径在 1 μm 到 50 μm 之间的颗粒含量增多,而小于 1 μm 的颗粒受研磨影响较小。而 CFB-FA2 粒径相对较粗,颗粒分布不均匀,有明显峰值区域,随着研磨时间的延长,峰值向着粒径减小的方向移动。从图 1 的(b)、(d)中可以看

出,CFB-FA1 与 CFB-FA2 都随着研磨时间的增长粉煤灰粒径累积曲线的斜率越来越大。

2.2 研磨对 CFB-FA 物相结构的影响

图 2 是两种 CFB-FA 及它们分别研磨 0~30 min 后的 X 射线衍射图谱,从图中可以看出 CFB-FA1 的主要物相组成为石英(SiO_2)、赤铁矿(Fe_2O_3)、硬石膏(CaSO_4),CFB-FA2 的主要物相组成为石英(SiO_2)、赤铁矿(Fe_2O_3)、硬石膏(CaSO_4)、方解石(CaCO_3)和生石灰(CaO),经过研磨后两种 CFB-FA 的物相种类均没有改变。但是 CFB-FA1 经过研磨后石英(SiO_2)衍射峰强度相较于原灰均有所下降,而 CFB-FA2 研磨 10 min、20 min 时,石英衍射峰强度基本不变,研磨到了 30 min 时,石英衍射峰强度略有下降,说明研磨有助于 CFB-FA 中的石英矿物相被破坏转化成无定形组分。CFB-FA1 中的石英衍射峰受研磨影响下降明显,有部分石英矿物相转化成无定形组分,而 CFB-FA2 硅铝结构更稳定,当研磨 30 min 时,才有小部分石英矿物相转化成无定形组分。

2.3 研磨对 CFB-FA 微观形貌的影响

图 3 是两种 CFB-FA 及其分别研磨 0~30 min

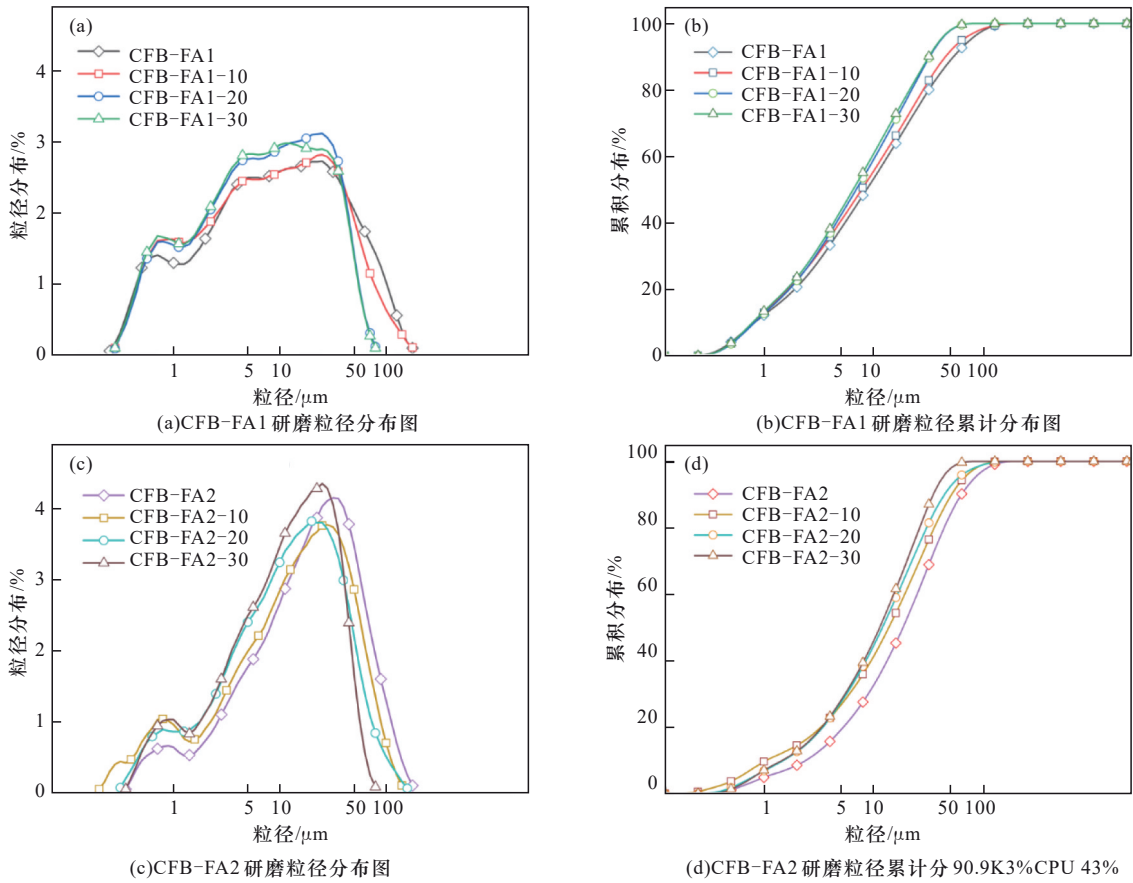


图 1 粒径分布
Fig.1 Particle size distributions

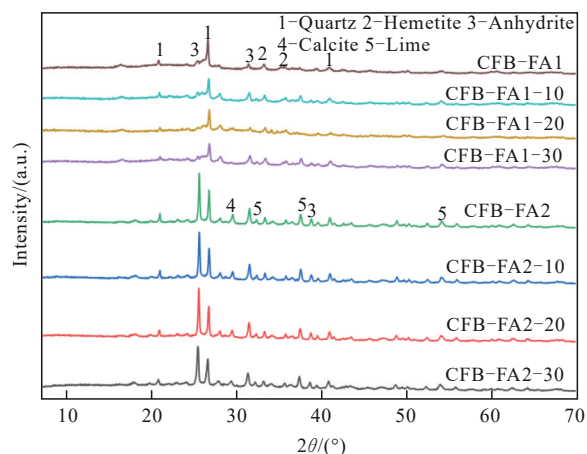


图2 两种CFB-FA经过不同研磨时间后的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of two CFB-FAs with different grinding times

后放大1 000倍的SEM照片。从SEM照片中可以看出,两种CFB-FA原灰中颗粒都较为混杂,CFB-FA1粒径分布相对均匀,而CFB-FA2中颗粒之间的粒径差距较为明显。随着研磨时间的延长,粒径较大的颗粒基本消失,出现许多碎屑,且相对于原灰形状的不规则,研磨后颗粒形状更为圆润,表面更加光滑。

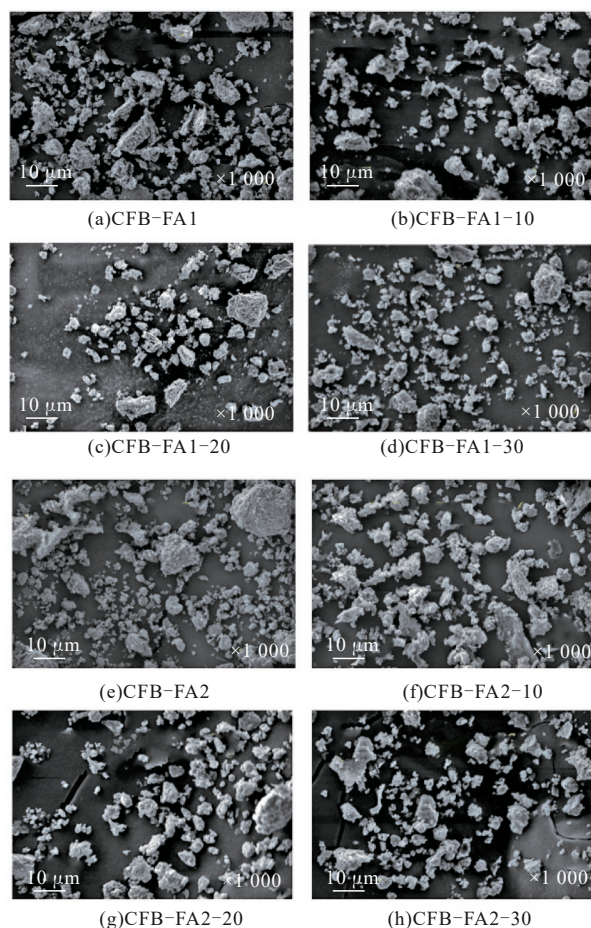


图3 两种CFB-FA经过不同研磨时间后的SEM照片

Fig.3 SEM images of two CFB-FAs with different grinding times

3 粒径对循环流化床灰基地聚物性能的影响

3.1 粒径对循环流化床灰基地聚物凝结时间的影响

从图4可知,CFB-FA随着研磨时长的逐步增加,样品凝结时间呈现缩短的趋势。研磨时间由0到30 min的过程中,CFB-FA1的 D_{50} 由 $9.09\ \mu\text{m}$ 下降到 $6.80\ \mu\text{m}$,随之样品的初凝时间由7.31 min缩短为3.42 min,终凝时间由20.46 min缩短为7.17 min。而CFB-FA2的 D_{50} 由 $19.70\ \mu\text{m}$ 下降到 $11.99\ \mu\text{m}$,样品的初凝时间也由11.51 min缩短为5.37 min,终凝时间由24.33 min缩短为9.41 min。研磨会破坏CFB-FA颗粒,减小粉煤灰粒径,致使一部分矿物相分解为无定形相结构,促进活性硅铝的溶出,加快地聚反应速率,样品凝结时间随之缩短^[17],因此CFB-FA粒径越来越小,样品的凝结时间越来越快。同理,CFB-FA1的整体凝结时间要快于CFB-FA2,在于CFB-FA1的硅铝含量高,粒径小,地聚反应速率快,样品的凝结时间也就越快。但高硅铝含量的CFB-FA如果粒径过细($D_{50} \leq 6.80\ \mu\text{m}$),就会导致样品凝结过快,发生闪凝,不利于实际应用。

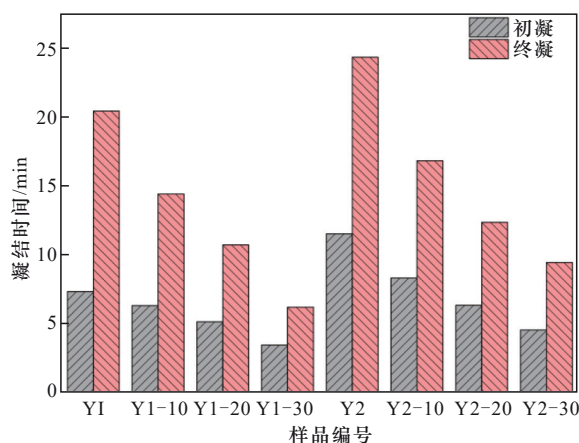


图4 研磨对凝结时间的影响

Fig.4 Effect of grinding on setting time

3.2 粒径对循环流化床灰基地聚物抗压强度的影响

从图5可知,研磨时间从0增加至30 min的过程中,CFB-FA1的样品在同一养护期内的抗压强度呈先上升后下降的趋势,样品Y1-20的抗压强度最高。因粒径过细导致样品Y1-30凝结时间过快,装模受限,不利于样品抗压强度的发展。相较于CFB-FA1的 D_{50} 为 $9.09\ \mu\text{m}$ 制备的原灰样品Y1,经过研磨后 D_{50} 分别下降9.9%、20.2%、25.2%后制

备的样品 Y1-10、Y1-20、Y1-30 在 3 d 时的抗压强度分别提升了 35.6%、74.8%、68.6%，而在 28 d 时的抗压强度分别提升了 6.7%、11.9%、8.0%。对比可以看出通过研磨减小粒径，更有利于提高样品早期强度，随着养护的进行，粒径减小对于样品强度的提升效果明显减弱，这是因为 CFB-FA1 中硅铝组分含量高，粒径减小能够促进活性硅铝的溶出，在地聚反应初期，生成更多的凝胶组分，提高样品的早期强度，而随着反应的进行，硅铝含量逐渐减少，反应到后期，CFB-FA1 中只剩下结构稳定的硅铝组分，粒径变化对于这部分硅铝的作用较小。

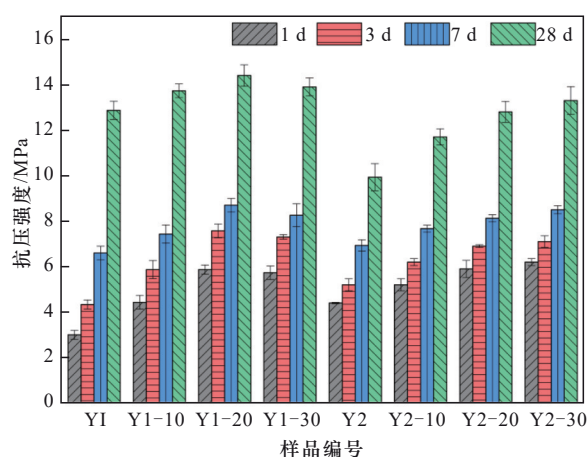


图5 研磨对抗压强度的影响

Fig.5 Effect of grind on compressive strength

当研磨时间从 0 增加至 30 min 的过程中，CFB-FA2 的样品在同一养护期内的抗压强度呈持续上升的趋势，样品 Y2-30 的抗压强度最高。相较于 CFB-FA2 的 D_{50} 为 $19.70\ \mu\text{m}$ 制备的原灰样品 Y2，经过研磨 D_{50} 分别下降 25.9%、35.5%、39.1% 后制备的样品 Y2-10、Y2-20、Y2-30 在 3 d 时的抗压强度分别提升了 19.2%、32.7%、36.5%，而在 28 d 时的抗压强度分别提升了 17.1%、28.9%、33.9%。与 CFB-FA1 不同，CFB-FA2 在粒径减小后制备的样品抗压强度提升效果在 3 d 和 28 d 时的差距较小，说明粒径减小也有助于 CFB-FA2 中的硅铝溶出，但因 CFB-FA2 中硅铝组分含量少，地聚反应的进行主要依赖于碱激发剂中的活性硅，因此，相对于高硅铝含量的 CFB-FA1，CFB-FA2 受粒径变化的影响相对较小。

通过增加研磨时间来改变 CFB-FA 的粒径，可以发现 CFB-FA1 与 CFB-FA2 随着 D_{50} 减小，样品的抗压强度得到提升。但 CFB-FA1 相较于 CFB-FA2 硅铝含量多，粒径减小有助于 CFB-FA1 在反应初期有更多的硅铝参与反应，因此早期强度

的提升效果更。而 CFB-FA2 中钙组分含量高，反应生成钙矾石，在养护 1 d 时，拥有更高的强度，但钙矾石会随着养护逐渐分解，不利于强度发展。同时，CFB-FA2 中硅铝组分含量少，活性硅更多来源于碱激发剂，粒径减小后制备的样品抗压强度提升率不足 CFB-FA1 的一半，但整个 28 d 的养护过程中样品抗压强度提升效果相对稳定，28 d 的抗压强度提升率为 CFB-FA1 的 3 倍。

3.3 物相组成变化

图 6(a) 是样品 Y1-20 和样品 Y2-30 分别养护 1 d、3 d、7 d、28 d 的 XRD 衍射图谱，由图数据可知，样品 Y1-20 和样品 Y2-30 的石英衍射峰强度随养护期龄的增加而减弱，说明活性硅铝在持续溶出，地聚反应一直在进行，样品的抗压强度越来越高。Y1-20 在养护到 28 d 的石英衍射峰强度相较于原料 CFB-FA1-20 下降了 48.9%，而 Y2-30 在养护到 28 d 的石英衍射峰强度相较于原料 CFB-FA2-30 仅下降了 23.7%，说明样品 CFB-FA2 中的硅铝溶出率相对较低。样品 Y2-30 中 CaCO_3 的衍射峰强度不随养护时间而变化，说明 CaCO_3 参与反应的程度较低^[18]。钙矾石与 Na_2SO_4 的生成，说明 CFB-FA2 中的 CaSO_4 主要参与反应生成钙矾石和 Na_2SO_4 ^[19]。

图 6(b) 是所有样品养护 28 d 的 XRD 衍射图谱。由图数据可知，Y1 实验组的各样品在养护到 28 d 时，石英衍射峰强度差距较小，说明当地聚反应进行到 28 d 时，CFB-FA1 中的活性硅铝基本溶出，只剩下结构相对稳定的硅铝组分，这部分硅铝难以溶出，这也解释了上文中养护到 28 d 时不同研磨时间后制备的样品强度提升率相近。Y2 实验组养护 28 d 后样品的石英衍射峰强度随着研磨时间的增加而减弱，说明粒径减小，有助于提高 CFB-FA2 中硅铝的溶出率。样品在养护到 28 d 时 CaCO_3 衍射峰强度无变化，说明研磨后 CFB-FA2 中的 CaCO_3 依然不参与反应。在养护 28 d 时的 XRD 衍射图中样品 Y2 和 Y2-10 有钙矾石，而样品 Y2-20 和 Y2-30 并没有钙矾石，并且原灰样品 Y2 的钙矾石衍射峰强度要大于 Y2-10，说明粒径减小不但会提升活性硅铝的溶出率，还会导致钙矾石分解。

CFB-FA1 硅铝含量高达 75.85%，粒径减小加快了活性硅铝的溶出速率，到 28 d 时易溶的活性硅铝基本完全溶出。而 CFB-FA2 中硅铝含量仅 52.05%，且硅铝较难溶，粒径减小有助于活性硅铝的溶出，但效果远不如 CFB-FA1，养护到 28 d 时仍有大量硅铝未能溶出。CFB-FA2 中的钙参与反应

会有钙钒石生成,但Y2实验组的样品,随着CFB-FA2粒径减小,钙钒石衍射峰逐渐消失,而粒径减小主要会加快硅铝的溶出速率,说明硅铝的溶出量在一定程度上能够影响钙钒石的分解。

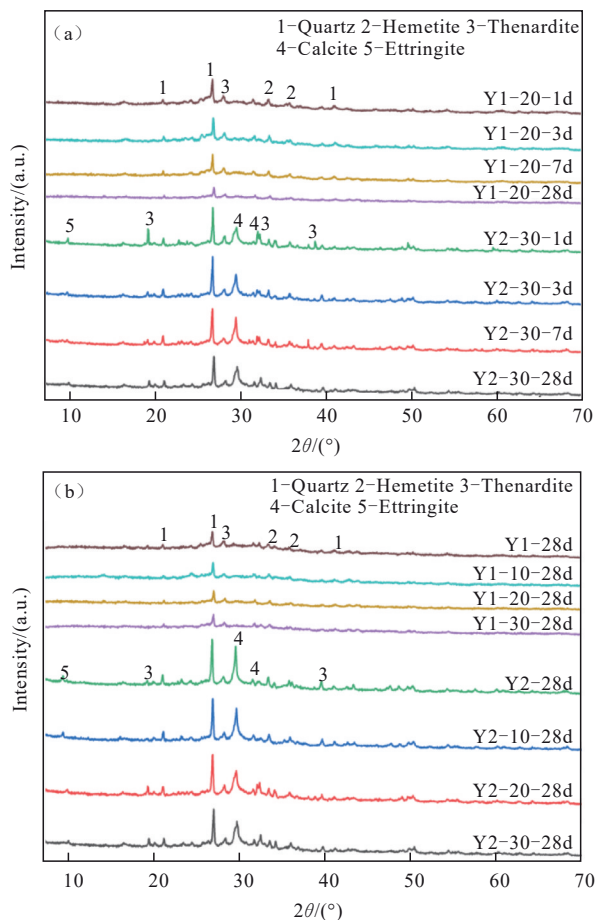


图6 部分地聚物样品的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of a partial geopolymers samples

3.4 化学键结构变化

图7是部分样品的FTIR图谱。图7中(a)和(b)两部分特征峰并无明显差距,主要吸收峰位置为 3447 、 1640 、 1462 、 1119 、 1010 、 979 和 456 cm^{-1} 。图中 3447 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处的吸收峰表示H—O—H键的弯曲振动,表明有水化产物的生成^[20]。 1462 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 吸收峰,表明地聚物会与空气中的 CO_2 发生反应^[21]。 456 cm^{-1} 处的吸收峰为S—O—S键的弯曲振动。 1119 、 1010 和 979 cm^{-1} 处的吸收峰为S—O—T(Si、Al)键的不对称拉伸振动,这种不对称拉伸振动证明了地聚反应的发生^[22-23]。样品Y1-20和样品Y2-30随着养护时间的增加, 1119 cm^{-1} 处代表CFB-FA中S—O—T键的吸收峰在逐渐下降,重新聚合分别在 1010 cm^{-1} 和 979 cm^{-1} 处形成的新S—O—T键吸收峰变得越来越尖锐,说明两种CFB-FA都在持续参与到地聚反应中,随着养护时

间的增加,无定形凝胶组分的生成量越来越多。样品Y1、Y1-10、Y1-20和Y1-30养护28d的FTIR图谱中, 1010 cm^{-1} 处的吸收峰都呈先升高后下降的趋势,说明样品Y1-20中的无定形凝胶组分含量最高,故其抗压强度也是最高。而样品Y2、Y2-10、Y2-20和Y2-30养护28d的FTIR图谱中,样品Y2-30位于 979 cm^{-1} 处的吸收峰最高,说明样品Y2-30地聚反应进行的程度最高。

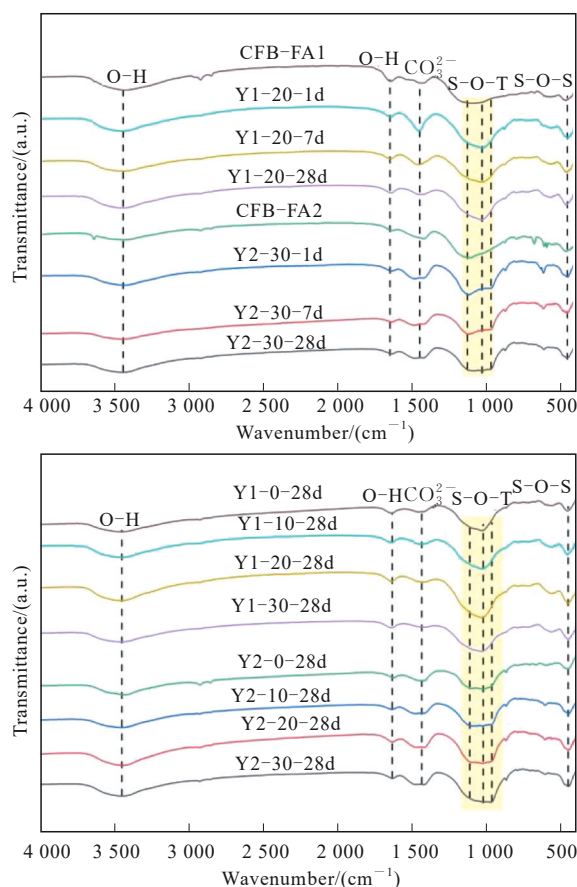


图7 部分样品的FTIR图谱

Fig.7 FTIR spectra of a partial samples

3.5 微观形貌变化

图8为部分样品放大5000倍的SEM照片。对比图(a)和图(e)可以发现CFB-FA1相较于CFB-FA2颗粒表面疏松多孔,这也是CFB-FA1中活性硅铝更容易在碱激发的作用下溶出的原因之一。对比样品Y1-20和样品Y2-30分别养护1d、7d和28d的样品SEM照片,可以发现养护1d时,CFB-FA颗粒被破坏,溶出的活性硅铝重新组合连接成一片絮状体,样品结构疏松多孔,还有部分粉煤灰颗粒没有溶解,样品Y2-30中还有针状的水化产物钙钒石产生^[24]。随着养护时间的延长,地聚反应持续发生,凝胶组分越来越多,结构变得越来越致密,地聚物的孔隙越来越小,样品表面变得平滑光整,

因此样品抗压强度随养护时间的增长越来越高。

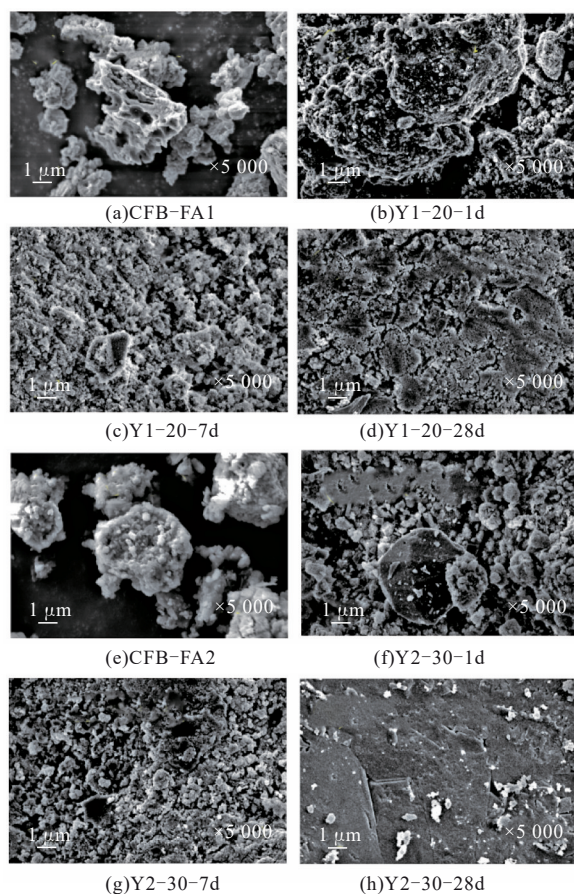


图8 部分样品的SEM照片

Fig.8 SEM images of partial samples

能够发现CFB-FA1的样品表面的凝胶组分呈

不连续絮状结构,内部结构相对疏松多孔。而CFB-FA2的样品表面均匀光滑,内部结构更加紧密。这说明了钙含量的增多有助于地聚反应生成水化硅铝酸钙(C-A-S-H),而水化硅铝酸钙比水化硅铝酸钠结构致密^[25],因此样品Y2-30内部更加紧密光滑。但因CFB-FA2中的硅铝组分含量少,且难以溶出,导致其制备的地聚物凝胶组分含量少,因此抗压强度要小于CFB-FA1制备的地聚物。

4 结论

1)高硅铝含量的CFB-FA1和低硅铝含量的CFB-FA2经过研磨后,粒径分布均呈下降趋势,且随研磨时间的增加,粒径变化越来越小。随着粒径减小,CFB-FA1中部分石英矿物相被破坏,而CFB-FA2中石英矿物相被破坏程度小于CFB-FA1。

2)CFB-FA粒径减小有助于加快地聚反应速率,缩短样品凝结时间,提高样品抗压强度。当CFB-FA1和CFB-FA2分别在研磨20 min和30 min时,地聚物抗压强度提升幅度最高。继续研磨会导致粒径过小,样品凝结过快,不利于样品强度提升。

3)随着粒径减小,硅铝含量更高的CFB-FA1制备的地聚物早期强度提升效果明显,后期样品强度的提升较为乏力。而CFB-FA2制备的地聚物样品早期强度提升效果相对较小,但养护后期,仍具有可观的强度提升效果。

参考文献:

- [1] HE P, ZHANG X, CHEN H, et al. Waste-to-resource strategies for the use of circulating fluidized bed fly ash in construction materials: A mini review [J]. Powder Technology, 2021, 393: 773-785.
- [2] 杜世勋, 李晓姣, 袁进, 等. 山西省循环流化床粉煤灰环境风险评估及管控建议[J]. 环境保护科学, 2022, 48(1): 21-24, 38. DU S X, LI X J, YUAN J, et al. Environmental risk assessment and management suggestions of circulating fluidized bed fly ash in Shanxi Province [J]. Environmental Protection Science, 2022, 48(1): 21-24, 38.
- [3] ZHENG D P, WANG D M, CUI H Z, et al. Hydration characteristics of cement with high volume circulating fluidized bed fly ash [J]. Construction and Building Materials, 2023, 380: 131310.
- [4] DAS D, ROUT P K. A review of coal fly ash utilization to save the environment [J]. Water Air and Soil Pollution, 2023, 234: 128.
- [5] 邓小鹏, 任希庆, 王小敏. 循环流化床灰的物理特性及力学性能试验研究[J]. 公路, 2024, 69(4): 280-285. DENG X P, REN X Q, WANG X M. Research on physical properties and mechanical performance of circulating fluidized bed ash [J]. Highway, 2024, 69(4): 280-285.
- [6] ZHANG Z H, ZHU H J, ZHOU C H, et al. Geopolymer from kaolin in China: An overview [J]. Applied Clay Science, 2016, 119: 31-41.
- [7] BAI T, SONG Z, WANG H, et al. Performance evaluation of metakaolin geopolymer modified by different solid wastes [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 226: 114-121.
- [8] 王倩, 李神勇, 康帅, 等. 粉煤灰分质高效利用预处理技术的研究进展[J]. 化工学报, 2023, 74(3): 1010-1032. WANG Q, LI S Y, KANG S, et al. Research progress of pretreatment technology for efficient utilization of fly ash [J]. CIESC Journal, 2023, 74(3): 1010-1032.

- [9] KRISHNARAJ L, RAVICHANDRAN P T. Investigation on grinding impact of fly ash particles and its characterization analysis in cement mortar composites [J]. *Ain Shams Engineering Journal*, 2019, 10(2): 267–274.
- [10] TAN H, NIE K, HE X, et al. Compressive strength and hydration of high-volume wet-grinded coal fly ash cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 206: 248–260.
- [11] 李俏, 董阳, 卓锦德, 等. 粒径对粉煤灰矿物相及反应活性的影响[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(S2): 42–45.
LI Q, DONG Y, ZHUO J D, et al. Effect of particle size on mineral phase and reactivity of fly ash [J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(S2): 42–45.
- [12] SUN Q W, ZHAO S Y, ZHAO X Z, et al. Influence of different grinding degrees of fly ash on properties and reaction degrees of geopolymers [J]. *Plos One*, 2023, 18(3): e0282927–e0282927.
- [13] HOUNSI A D, LECOMTE-NANA G L, DJÉTÉLI G, et al. Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 42: 105–113.
- [14] 单雪媛, 马志斌, 郭彦霞, 等. 不同粒径循环流化床粉煤灰组成特性研究[J]. *煤炭科学技术*, 2018, 46(11): 232–238.
DAN X Y, MA Z B, GUO Y X, et al. Study on characteristics of circulating fluidized bed pulverized fuel ash with different particle sizes [J]. *Coal Science and Technology*, 2018, 46(11): 232–238.
- [15] 赵永彬. 粒径对粉煤灰基地聚物抗压强度的影响[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(4): 1–5, 10.
ZHAO Y B. Influence of particle size on compressive strength of fly ash based-geopolymer [J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(4): 1–5, 10.
- [16] SUN Q W, ZHAO S Y, ZHAO X Z, et al. Influence of different grinding degrees of fly ash on properties and reaction degrees of geopolymers [J]. *Plos One*, 2023, 18(3): e0282927.
- [17] MARJANOVIĆ N, KOMLJENOVIC M, BAŠČAREVIĆ Z, et al. Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 57: 151–162.
- [18] 韩复谦, 乔秀臣. 碱激发剂中钠、硅对CFB飞灰合成地聚物的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(4): 1430–1435.
HAN F Q, QIAO X C. Effects of silicon and sodium in alkali activator on the formation of geopolymer prepared by circulating fluidized bed fly ash [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(4): 1430–1435.
- [19] 李健. 循环流化床粉煤灰含钙物相对碱激发反应的影响机制[D]. 太原: 山西大学, 2023.
- [20] 梁鼎成, 杨国明, 张香兰, 等. 粉煤灰合成地聚物及工艺参数的神经网络优化[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(4): 1194–1202.
LIANG D C, YANG G M, ZHANG X L, et al. Synthetic of geopolymer from fly ash and optimization of process parameters by neural network [J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(4): 1194–2002.
- [21] HAMIDI R M, MAN Z, AZIZLI K A. Concentration of NaOH and the effect on the properties of fly ash based geopolymer [J]. *Procedia Engineering*, 2016, 148: 189–193.
- [22] 冯兴国, 刘宁, 卢向雨. 复合地聚物固化高含水率泥浆的回填性能及微观机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(10): 3643–3651.
FENG X G, LIU N, LU X Y. Backfill performance and microscopic mechanism of high moisture content slurry solidified by composite geopolymer [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(10): 3643–3651.
- [23] KOSHY N, DONDROB K, HU L, et al. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 206: 287–296.
- [24] AN Q, PAN H, ZHAO Q, et al. Strength development and microstructure of recycled gypsum-soda residue-GGBS based geopolymer [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 331: 127312.
- [25] MA B, LUO Y, ZHOU L, et al. The influence of calcium hydroxide on the performance of MK-based geopolymer [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 329: 127224.

(编辑: 万 佳)