

孔祥芝, 陈改新, 刘艳霞, 等. 脱硝粉煤灰中铵盐对水工混凝土性能的影响[J]. 水利水电技术, 2020, 51(9): 216-223.
KONG Xiangzhi, CHEN Gaixin, LIU Yanxia, et al. Effect of ammonium in denitration fly ash on the performance of hydraulic concrete [J].
Water Resources and Hydropower Engineering, 2020, 51(9): 216-223.

脱硝粉煤灰中铵盐对水工混凝土性能的影响

孔祥芝, 陈改新, 刘艳霞, 张思佳, 吴葵

(中国水利水电科学研究院, 北京 100038)

摘要: 利用脱硝粉煤灰拌制混凝土有时会产生刺鼻性气味, 其对水工混凝土各项性能的影响尚不清楚。为此, 制备了五个铵含量等级的粉煤灰样品, 依据现行水工试验方法研究脱硝粉煤灰对混凝土拌和物、力学性能、抗冻性和孔结构的影响, 测试了混凝土拌和与成型过程中铵盐的释放量。试验结果表明, 粉煤灰铵含量在 394 mg/kg 以内, 对水工混凝土的用水量、减水剂掺量、拌和物的坍落度没有影响, 但随着铵含量增大新拌混凝土含气量增大, 如果保持含气量不变, 引气剂掺量需降低 8%~13%。粉煤灰铵含量由 6 mg/kg 增加至 394 mg/kg, 混凝土抗压强度约降低 5.8%~11.3%, 降低混凝土引气剂掺量使拌和物含气量不变, 则抗压强度不会降低、抗冻性能不降低。粉煤灰中铵盐引起硬化混凝土的气孔个数增加, 气孔孔径减小, 气孔平均弦长由 0.159 mm 降至 0.082 mm。采用铵含量大于 250 mg/kg 的粉煤灰拌制混凝土, 实验室内充满了强烈的刺鼻性气味。实测结果表明, 混凝土在拌和与成型过程中铵盐的释放率为 2.98%~10.91%, 铵盐含量越高释放量越大。

关键词: 脱硝粉煤灰; 铵盐; 水工混凝土; 性能

doi: 10.13928/j.cnki.wrahe.2020.09.026

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

中图分类号: TV431

文献标识码: A

文章编号: 1000-0860(2020)09-0216-08



Effect of ammonium in denitration fly ash on the performance of hydraulic concrete

KONG Xiangzhi, CHEN Gaixin, LIU Yanxia, ZHANG Sijia, WU Kui

(China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: There is a pungent smell when the denitration fly ash is used to mix concrete, and its impact on the performance of hydraulic concrete is not clear. For this reason, five kinds of fly ash samples with different ammonium content are prepared. According to the current hydraulic test method, the influence of ammonium in fly ash on concrete mixture, mechanical properties, durability and pore structure is studied. At the same time, the release percentage of ammonium salt in the process of concrete mixing and pouring is tested. The test results show that the content of ammonium in fly ash is less than 394 mg/kg, which has no effect on water content, water reducing agent content and slump of hydraulic concrete. However, with the increase of ammonium content of fly ash, the air content of concrete mixture increases. If the air content of concrete mixture keeps unchanged, the air entraining agent content needs to be reduced by 8%~13%. The content of ammonium in fly ash increases from 6 mg/kg to 394 mg/kg, and the compressive strength of concrete decreases by 5.8%~11.3%. If the air entraining agent decreases to keep the air content of mixture unchanged, the compressive strength and frost resistance of hardened concrete will not decrease. Denitration fly ash causes the number of pores to increase significantly. The pores of hardened concrete show a trend of refinement, and the average

收稿日期: 2020-01-03

基金项目: 十三五国家重点研发计划(2016YFB0303601-3, 2018YFC0406701); 中国长江三峡集团公司科研项目(JG/18032B); 中国水科院科研基金项目(SM0145B262019, SM0145B632017)

作者简介: 孔祥芝(1980—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事水工混凝土材料及耐久性研究。E-mail: kongxz@iwahr.com

chord length of pores decrease from 0.015 9 cm to 0.008 2 cm. When the content of ammonium in fly ash is more than 250 mg/kg, the laboratory is full of strong pungent smell when mixing hydraulic concrete. The measured results show that the release percentage of ammonium in the process of concrete mixing and pouring is 2.98%~10.91%. The amount of ammonium released from concrete with high ammonium content is large.

Keywords: denitration fly ash; ammonium; hydraulic concrete; performance

0 引言

为控制氮氧化物排放,我国燃煤电厂已全部安装了脱硝装置,粉煤灰作为电厂的副产品,经过脱硝工艺产生脱硝粉煤灰^[1-2]。目前,国内外普遍采用选择性催化还原(SCR)和选择性非催化还原(SNCR)烟气脱硝技术,两种脱硝工艺都需要氨水、液氨或尿素作为还原剂,须使用氨^[3]。大量研究和实践证明^[4-7],脱硝装置反应釜中氨的逃逸现象无法避免,逃逸的氨一部分混合在烟气中排出烟囱,一部分附着在粉煤灰表面,一部分则与燃烧产生的SO₂或SO₃反应生成铵盐NH₄HSO₄和(NH₄)₂SO₄残留在脱硝粉煤灰中。

由于粉煤灰中的铵盐在水泥水化的碱性环境中反应产生氨气^[4],严重的可能会引起操作人员头晕、呕吐等身体不适^[8],脱硝粉煤灰在应用中出现了新问题,已成为水泥混凝土专业近两年的研究热点^[9-10]。然而现阶段的研究主要针对铵盐的存在形式^[5,10]、检测方法^[9]、对粉煤灰品质的影响等等^[6,11],铵盐对混凝土性能影响的研究相对较少,甚至有不一致的试验结果^[10,12]。殷海波等的试验结果表明^[10],当粉煤灰中硫酸铵含量在2 000 mg/kg范围内,粉煤灰掺量为35%时,随着硫酸铵含量的增加,混凝土初始含气量略微增大,抗冻性能和抗渗性能略微降低,混凝土的初始坍落度和1 h变化率、1 h含气量变化率、凝结时间、抗压强度和劈裂抗拉强度均不受硫酸铵含量变化的影响,但试验中采用外加硫酸铵的方式制备不同铵盐含量的粉煤灰,铵盐存在状态,以及与粉煤灰颗粒的结合形式可能与经高温下反应生产的铵盐存在一定的差异,影响试验结果。罗斌的试验表明^[12],粉煤灰中铵盐引起混凝土含气量增加,早期抗压强度降低20%左右,后期强度降低10%以上,但未测定试验用粉煤灰中铵盐的含量。

文章利用自行研制的粉煤灰铵盐消除装置,利用

铵含量为394 mg/kg的粉煤灰原样制备出5种铵含量等级的粉煤灰样品,针对大坝常态混凝土和洞室泵送混凝土,通过对比试验,研究脱硝粉煤灰中铵盐对水工混凝土拌和物性能、抗压强度、抗冻性能和孔结构的影响,以及混凝土在拌和与振捣过程中铵盐的释放量(率),为脱硝粉煤灰的试验研究与工程应用提供参考。

1 试验原材料与试验方法

1.1 原材料

水泥采用嘉华特种水泥有限公司生产的42.5低热硅酸盐水泥,28 d、90 d抗压强度分别为42.9 MPa和69.1 MPa,水泥化学成分如表1所列。粉煤灰为云南某电厂的F类I级粉煤灰,采用蒸馏-滴定法^[9]测试粉煤灰铵含量为394 mg/kg,粉煤灰化学成分如表1所列。试验用骨料为灰岩人工骨料,大坝常态混凝土为四级配,最大骨料粒径150 mm,洞室泵送混凝土为二级配,最大骨料粒径40 mm,砂子的细度模数为2.61,石粉含量9%。外加剂为江苏苏博特新材料股份有限公司生产的高效减水剂、高性能减水剂和引气剂。水为试验室自来水。

1.2 不同铵含量等级粉煤灰的制备

研究表明,脱硝粉煤灰中的铵盐是经过高温化学反应,以硫酸铵、硫酸氢铵和氨气(吸附在粉煤灰颗粒表面)三种形态均匀的分散在粉煤灰中^[5,10]。为了避免由于外掺铵盐存在形式的差异,以及粉煤灰品种和等级对试验结果产生影响,尽可能保持粉煤灰中铵盐原先的存在形态,参照文献[13]提出的铵盐消除原理和方法,利用自制的铵盐消除装置(见图1)将原粉煤灰中的铵盐消除,然后将其与粉煤灰原样按比例混合,制备出不同铵含量等级的粉煤灰样品。实际制得的五个铵含量等级的粉煤灰样品的铵含量分别为6 mg/kg、68 mg/kg、154 mg/kg、252 mg/kg和394 mg/kg,

表1 水泥、粉煤灰化学成分

项 目	化 学 成 分									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	f-Cao	Loss
水泥	22.02	3.82	5.12	60.88	4.00	1.50	0.58	0.10	0.28	0.70
粉煤灰	52.84	23.69	7.68	4.48	1.26	0.51	1.46	0.54	0.39	3.74

编号为 FA10、FA70、FA150、FA250 和 FA390, 品质检测结果如表 2 所列。

由表 2 可知, 五个铵含量等级粉煤灰的细度在 9.1%~9.5% 之间, 需水量比为 94% 和 95%, 烧失量在 3.74%~4.2% 之间, 化学成分及含量基本没有变化, 密度也没有变化。由此可见, 采用上述方法能够有效消除粉煤灰中的残留铵, 且对粉煤灰基本性能没有影响, 利用上述五种铵含量等级粉煤灰进行试验, 可以消除粉煤灰自身性能差异对试验结果的影响。

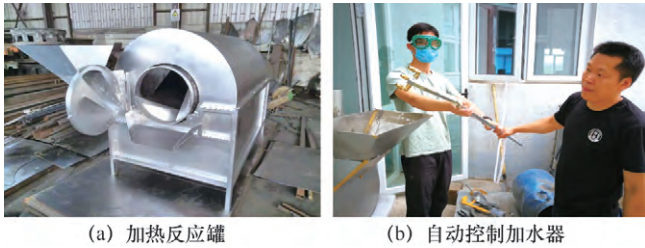


图 1 粉煤灰铵盐消除装置

1.3 试验方法与配合比

混凝土与砂浆的拌和、成型、性能检测依据《水工混凝土试验规程》(SL 352—2006) 进行。其中, 大坝常态混凝土采用四级配拌和, 进行氨气释放量测试, 利用湿筛后的二级配成型试件, 进行抗压强度、抗冻性能和孔结构测试, 控制湿筛混凝土坍落度 30~50 mm, 含气量 4.5%~5.5%; 洞室泵送混凝土采用二级配拌和, 控制出机坍落度 160~180 mm, 含气量 4.5%~5.5%。砂浆、混凝土配合比如表 3 所列。

2 试验结果与分析

2.1 铵盐对混凝土配合比、拌和物性能的影响

为了反映混凝土配合比参数和拌和物性能随粉煤灰铵含量的变化规律, 试验时保证各配比新拌混凝土的出机坍落度、含气量基本一致, 试验结果列于表 4。由表 4 可知, 粉煤灰铵含量由 6 mg/kg 增加至 394 mg/kg, 混凝土用水量、减水剂掺量没有变化;

表 2 粉煤灰基本性能

粉煤灰	铵含量/ mg·kg ⁻¹	细度/%	需水量比/ %	烧失量/%	含水量/%	SO ₃ /%	f-CaO/%	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ 总质量/%	密度/ g·cm ⁻³
FA10	6	9.2	95	4.20	0.38	0.56	0.32	84.0	2.36
FA70	68	9.5	94	4.13	0.36	0.55	0.33	84.0	2.34
FA150	154	9.1	94	4.01	0.18	0.52	0.37	84.1	2.36
FA250	252	9.4	94	3.91	0.12	0.53	0.36	84.1	2.34
FA390	394	9.4	94	3.74	0.38	0.51	0.39	84.2	2.34

表 3 砂浆、混凝土配合比

混凝土/砂浆	水胶比	FA 掺量/%	砂率/%	单方混凝土砂浆材料用量/kg·m ⁻³						
				水	水泥	粉煤灰	减水剂	引气剂	砂	石
常态混凝土	0.42	35	23	80	123.8	66.7	0.67	0.05	492	1 662
泵送混凝土	0.41	25	41	144	263.4	87.8	2.88	0.03	786	1 144
砂浆	0.50	35	100	240	312	168.0	—	—	1 440	—

表 4 混凝土配合比与拌和物性能

混凝土	粉煤灰铵含量/ mg·kg ⁻¹	配合比				拌和物性能						
		用水量/ kg·m ⁻³	水胶比	减水剂 /%	引气剂 /10 ⁻⁴	坍落度/mm		含气量/%		凝结时间/ 时:分		表观密度/ kg·m ⁻³
						出机	1 h 后	出机	1 h 后	初凝	终凝	
大坝 常态	6	80	0.42	0.35	2.6	44	18	5.4	3.5	8:15	12:40	2 431
	68				2.5	46	7	5.2	3.1	8:05	12:45	2 428
	154				2.5	40	14	5.2	3.0	7:45	12:20	2 426
	252				2.4	33	12	4.8	3.4	8:05	12:25	2 441
	394				2.4	38	13	5.1	3.0	8:10	12:10	2 436
洞室 泵送	6	144	0.41	0.82	0.80	168	102	4.9	5.2	7:20	11:20	2 432
	68				0.80	162	116	5.0	4.9	7:10	10:55	2 428
	154				0.75	172	99	4.5	4.8	7:05	10:30	2 442
	252				0.75	168	113	5.3	5.1	6:55	10:25	2 437
	394				0.70	176	115	4.8	4.9	6:50	10:15	2 435

大坝常态混凝土引气剂掺量由 2.6/万逐渐降至 2.4/万,终凝时间由 760 min 减少至 730 min;泵送混凝土引气剂掺量由 0.8/万逐渐降至 0.7/万,终凝时间由 680 min 减少至 615 min;两种混凝土的坍落度损失和含气量损失均没有规律性变化。由此可见,粉煤灰铵含量在 394 mg/kg 以内,对水工混凝土用水量和减水剂掺量没有影响,对新拌混凝土坍落度、坍落度损失和含气量损失没有影响;随着粉煤灰铵含量增大,新拌混凝土含气量增大,终凝时间缩短约 30~60 min;为保证新拌混凝土含气量基本相同,引气剂掺量需降低 8%~13%。分析认为,粉煤灰中铵盐参与水泥水化反应,生成氨气,产生的氨气一部分扩散至空气中,一部分则被包裹在混凝土拌和物中,引起新拌混凝土含气量增大。

2.2 混凝土在搅拌与振捣过程中铵盐的释放率

实践表明,利用脱硝粉煤灰拌制混凝土有时会闻到刺鼻的氨气味,在进行试验时同样闻到了氨味,采用不同铵含量的粉煤灰,氨气味浓度差别较大,具体为:(1)采用 FA10 粉煤灰拌制混凝土无氨味;(2)采用 FA70 粉煤灰,在搅拌机旁边闻不到氨味,凑到搅拌机出料口可以闻到轻微的氨气味,混凝土出机后可闻到非常轻微的氨气味;(3)采用 FA150 粉煤灰,在搅拌机旁边便可闻到轻微的氨气味,凑到罐口氨气味显著,但可以忍受,待混凝土出机后可以闻到轻微的氨气味;(4)采用 FA250 粉煤灰,在搅拌机旁边可闻到明显的氨气味,待混凝土出机后氨气味显著,刺鼻;(5)采用 FA390 粉煤灰,在搅拌机旁边即可闻到非常明显的氨气味,不能忍受,待混凝土出机后

氨气味更加明显,整个实验室内的氨气味很久不散去,需采用强通风措施才能消散。

为了定量分析混凝土在搅拌与振捣时释放的氨气量,采用自落式搅拌机拌制混凝土,参照文献[14]所述方法,利用氨浓度表测试混凝土在搅拌 120 s 和振捣 45 s 时固定体积内的氨气浓度,计算氨气质量,再根据混凝土总的铵含量计算铵盐释放率。检测装置及测试时情景如图 2 所示。

混凝土在搅拌与振捣时铵盐的释放率计算公式为

$$P = \frac{G_{\text{NH}_3}}{G_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$G_{\text{NH}_3} = \rho \gamma V \quad (2)$$

式中, P 为混凝土中铵盐在搅拌或振捣时的释放率(%); G_{NH_3} 为释放氨气的质量(mg); G_0 为混凝土中铵盐总量(mg),由混凝土中粉煤灰用量和粉煤灰铵含量计算获得,以 NH_3 计; ρ 为 20 °C、标准大气压下氨气的密度(g/L),文中取值 0.771 g/L; γ 为氨气浓度(ml/m^3); V 为混凝土搅拌机或测试空间的容积(m^3),试验用搅拌机的容积为 0.2 m^3 ,混凝土振捣时测试空间为 0.05 m^3 。

混凝土中铵盐在搅拌与振捣时的释放率测试结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,大坝常态混凝土搅拌 120 s 的铵盐释放率在 2.79%~4.89%之间,振捣 45 s

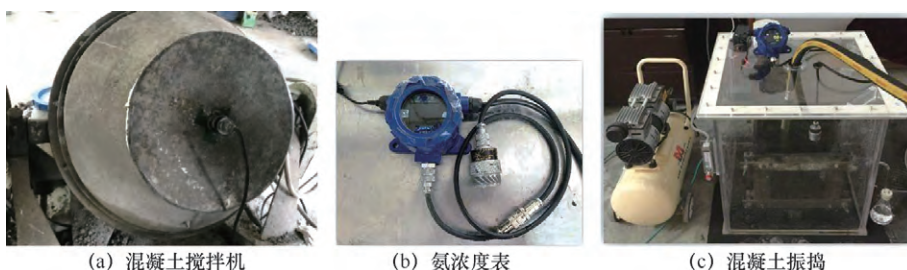


图 2 氨气浓度检测

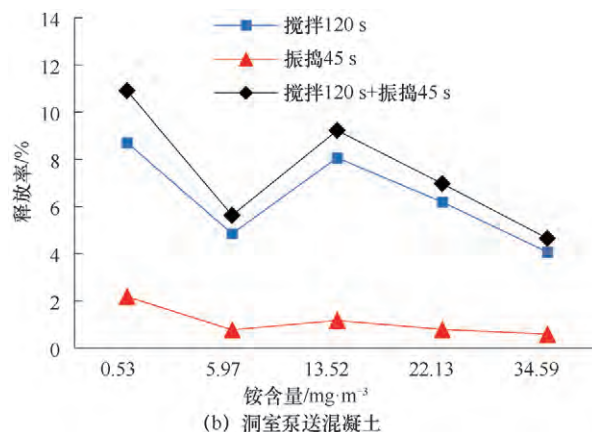
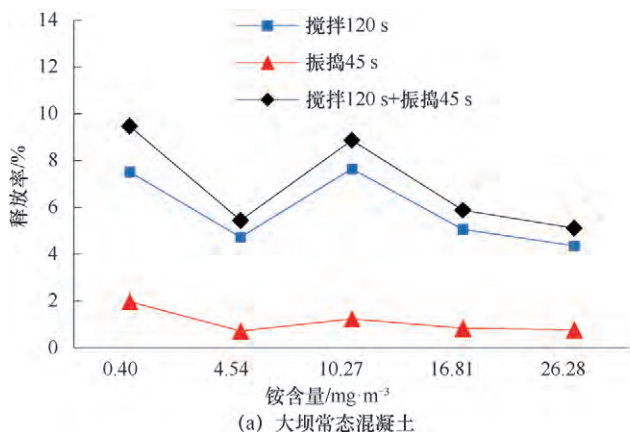


图 3 混凝土中铵盐在搅拌与振捣时的释放率

的铵盐释放率在 0.46%~1.25% 之间, 搅拌 120 s+振捣 45 s 的铵盐释放率在 2.61%~8.73% 之间; 由图 3(b) 可知, 洞室泵送混凝土搅拌 120 s 的铵盐释放率在 0.38%~2.18% 之间, 振捣 45 s 的铵盐释放率在 2.98%~10.91% 之间, 搅拌 120 s+振捣 45 s 的铵盐释放率在 3.27%~6.07% 之间。对比可知: (1) 在掺量一定时, 粉煤灰铵含量越小, 铵盐释放率越高; (2) 混凝土搅拌时铵盐的释放量明显大于振捣时的释放量; (3) 洞室泵送混凝土的铵盐释放率大于常态混凝土铵盐释放率, 初步分析可能与混凝土坍落度有关, 坍落度大, 拌和物流动性好, 利于氨气排出。

总体来看, 混凝土在搅拌与振捣过程中铵盐的释放量有限, 例如, 混凝土掺加铵含量 394 mg/kg 的粉煤灰 66.7 kg 和 87.8 kg 时, 对应单方混凝土总的铵含量分别为 26.2 g 和 34.6 g, 搅拌与振捣过程中铵盐的释放量分别为 0.86 g 和 1.03 g, 释放率仅为 3.27% 和 2.98%。由此可见, 混凝土中绝大部分的铵盐留在了硬化混凝土中, 或者是在硬化和后期服役时持续释放氨气进入大气中。

2.3 对混凝土抗压强度的影响

为了研究不同铵含量粉煤灰对混凝土抗压强度的影响, 首先采用表 2 所示砂浆配比, 不改变配比参数, 研究粉煤灰铵含量对砂浆抗压强度的影响。然后利用表 2 所列混凝土基本配合比, 适当调整引气剂掺量, 使得新拌混凝土含气量基本不变, 研究混凝土抗压强度变化规律, 以期得出粉煤灰铵含量对混凝土抗压强度的影响规律与改善措施。

砂浆抗压强度测试果如图 4 所示。由图 4 可知, 五种铵含量粉煤灰砂浆 7 d、28 d、90 d 和 180 d 龄期的抗压强度分别在 10.9~12.4 MPa 之间、23.8~26 MPa 之间、48.9~51.9 MPa 之间和 61.5~66.4 MPa 之间, 铵含量由 6 mg/kg 增大至 394 mg/kg, 砂浆抗压

强度降低 5.8%~11.3%。分析原因可能是因为粉煤灰中铵盐与水泥水化产物反应, 释放氨气, 一部分被包裹在砂浆内部, 砂浆含气量增大导致其抗压强度降低。

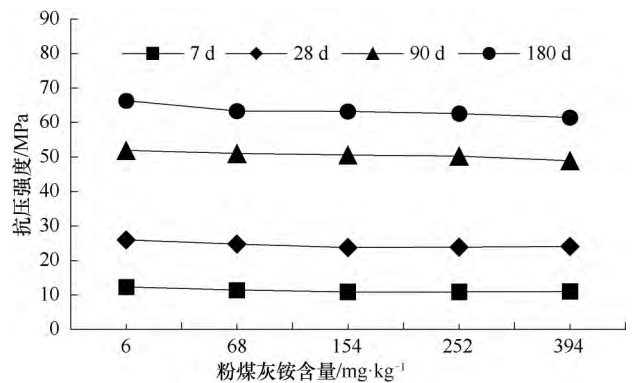


图 4 砂浆抗压强度与粉煤灰中铵含量的关系

混凝土抗压强度测试结果如图 5 所示, 由图 5 可知, 五种铵含量粉煤灰大坝常态混凝土 7 d、28 d、90 d 和 180 d 龄期的抗压强度分别在 13.0~13.7 MPa 之间、27.3~27.8 MPa 之间、42.4~44.0 MPa 之间和 45.6~49.9 MPa 之间, 洞室泵送混凝土的抗压强度分别在 18.3~19.9 MPa 之间、38.7~42.4 MPa 之间、55.6~58.4 MPa 之间和 59.2~64.0 MPa 之间, 粉煤灰铵含量在 394 mg/kg 之内变化, 混凝土抗压强度没有明显的规律性变化。分析认为, 主要原因可能是配制混凝土时调整了引气剂掺量, 新拌混凝土含气量基本相同。

由以上试验结果可知: (1) 粉煤灰中铵盐对水泥砂浆、混凝土的抗压强度有一定的影响, 随着铵含量增大, 混凝土抗压强度降低, 原因可能是粉煤灰中的铵盐参与水泥水化反应生成氨气, 引起混凝土含气量增大; (2) 粉煤灰中铵盐对混凝土抗压强度的影响可以通过调整引气剂掺量来控制, 降低引气剂掺量, 保持新拌混凝土含气量不变, 则硬化混凝土抗压强度不会降低。

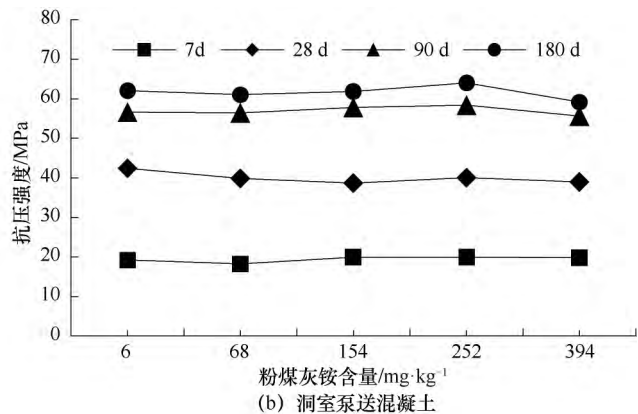
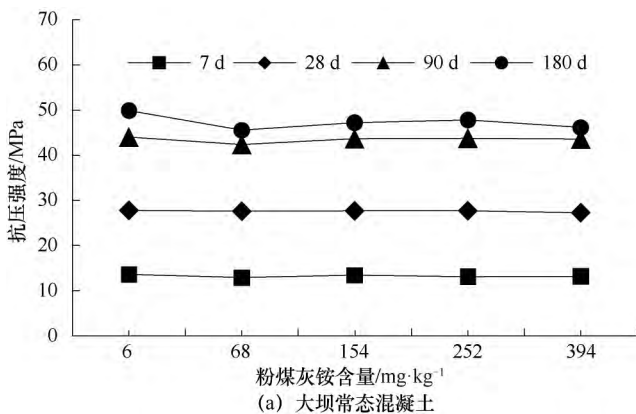


图 5 混凝土抗压强度与粉煤灰铵含量的关系

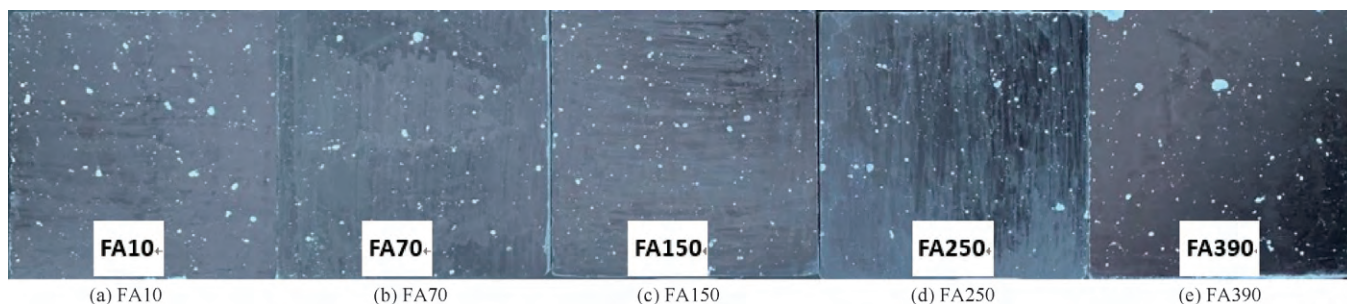


图6 硬化砂浆断面气孔(白色)分布情况

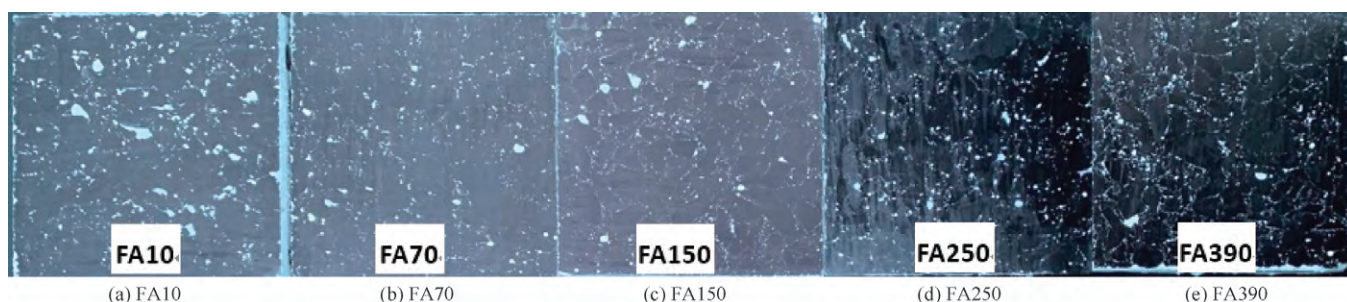


图7 硬化混凝土断面气孔(白色)分布情况

2.4 孔结构分析

吴中伟院士^[15]指出,孔隙率对混凝土的强度有着决定性的影响,孔的其他属性(例如孔径、孔的分布、孔形与取向等)对混凝土的强度也有影响。为深入研究粉煤灰中铵盐对混凝土抗压强度影响的机理,测试2.3节所述硬化砂浆和混凝土的含气量、气孔个数和气孔平均弦长等孔结构参数。孔结构测试与分析的原理为《水工混凝土试验规程》中的直线导线法,设备为丹麦CXI公司生产的RapidAir 457型硬化混凝土气泡参数图形分析仪,试件的测试面尺寸为70 mm×70 mm。需要说明的是,由于RapidAir 457型硬化混凝土气泡参数图形分析仪检测的孔结构参数,不仅有引气剂引入的封闭的球形气泡,也包括搅拌成型中引入的孔隙,因此在表述中均采用“气孔”一词。

硬化砂浆、混凝土中气孔分布情况如图6、图7所示。图中试件断面是经过涂黑处理的断面,白色部分为气孔。由图6、图7可知,气孔均匀的分布在试件断面上,没有气孔聚集或取向性分布现象。硬化混凝土的气孔含量明显高于硬化砂浆,分析原因主要是因为混凝土中掺加了引气剂,引入一些气泡,另外骨料与浆体的界面过渡区有大量的孔隙。

硬化砂浆孔结构测试结果如图8、图9所示。由图8可知,粉煤灰铵含量在6~394 mg/kg之间变化,硬化砂浆的气孔个数105~147个,含气量在1.36%~2.78%之间,随着粉煤灰铵含量增加,砂浆中气泡个

数和含气量在增大。由图9可知,硬化砂浆的气孔平均弦长在0.208~0.504 mm之间,气孔间距系数在753~1575 μm之间,随着粉煤灰铵含量增加,砂浆中气泡平均弦长在降低。

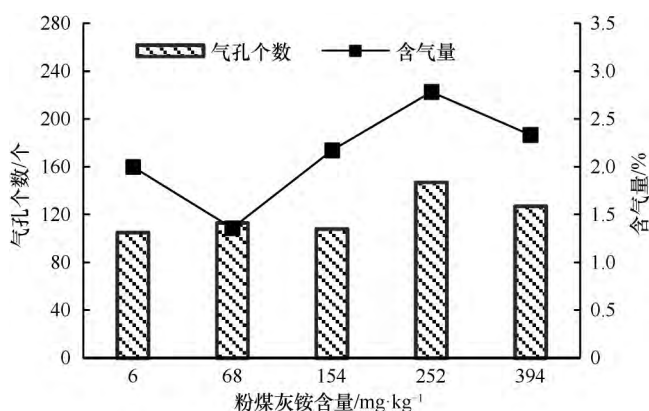


图8 不同铵含量粉煤灰砂浆的气孔个数和含气量

气孔平均弦长,为全导线所切割的气孔弦长总和与气泡总个数之比,是表征气泡大小的一个统计值,平均弦长越小则表明气孔孔径越小。气孔间距系数是硬化水泥浆体中任一点到相邻任一气孔边缘之间的最大距离相关的参数,由气孔比表面积、水泥浆体含量和含气量计算得到,气孔间距系数越小则表明硬化浆体中的气孔越密集^[15]。由此可见,粉煤灰中铵盐引起硬化砂浆孔隙率增大,气孔增多,气孔孔径减小,气孔密集程度增大,孔隙率增大导致砂浆抗压强度

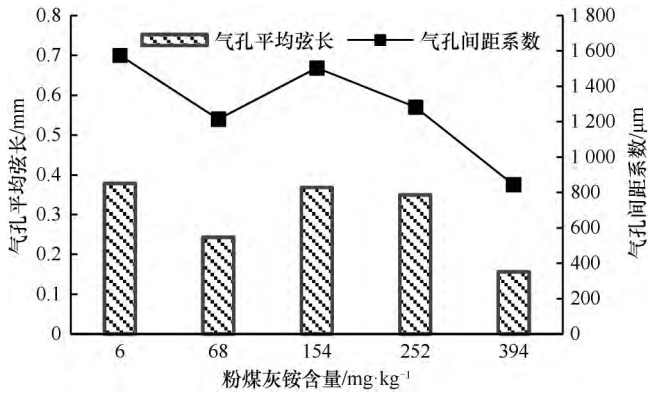


图9 不同铵含量粉煤灰砂浆的气孔平均弦长和间距系数

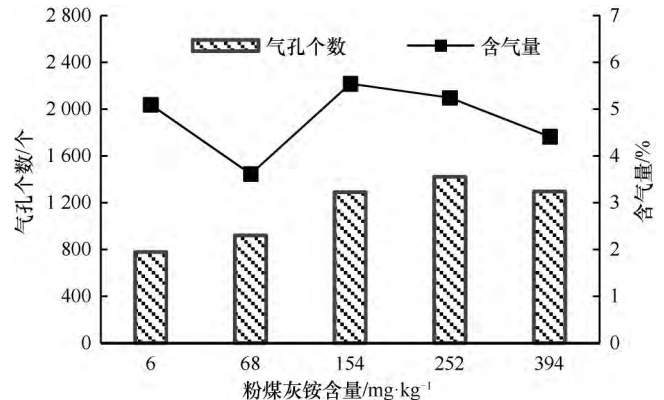


图10 不同铵含量粉煤灰混凝土的气孔个数和含气量

降低。

混凝土孔结构参数如图10、图11所示。由图10、图11可知,硬化混凝土含气量在4.41%~5.54%之间,与新拌混凝土含气量相当,气孔个数778~1421个,气孔平均弦长在0.082~0.159mm之间,气孔间距系数在98~135μm之间,随着粉煤灰铵含量增加,硬化混凝土含气量基本不变,但气孔个数显著增加、气孔孔径在减小。由此可见,掺加高铵盐含量粉煤灰,通过降低引气剂掺量可以使混凝土含气量不变,抗压强度不降低,但不能改变硬化混凝土中气孔个数增多和孔径减小的变化趋势。

2.5 对大坝常态混凝土抗冻性的影响

混凝土抗冻性能测试结果如图12所示。由图12可知,五种铵含量粉煤灰混凝土经300次冻融循环后,相对动弹性模量在82%~86.6%之间,质量损失率在0.95%~1.68%之间,随着粉煤灰铵含量增大,混凝土抗冻性能没有明显的规律性变化,抗冻等级均在F300以上。由此可见,粉煤灰中铵盐参与水泥水化反应生产氨气,引起混凝土拌和物含气量增大,通过降低引气剂掺量控制拌和物含气量不变,混凝土抗

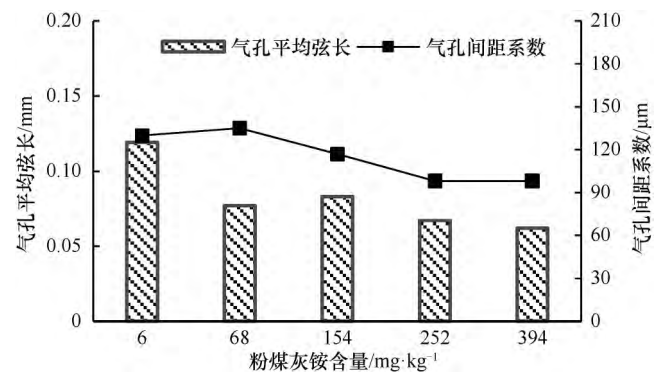
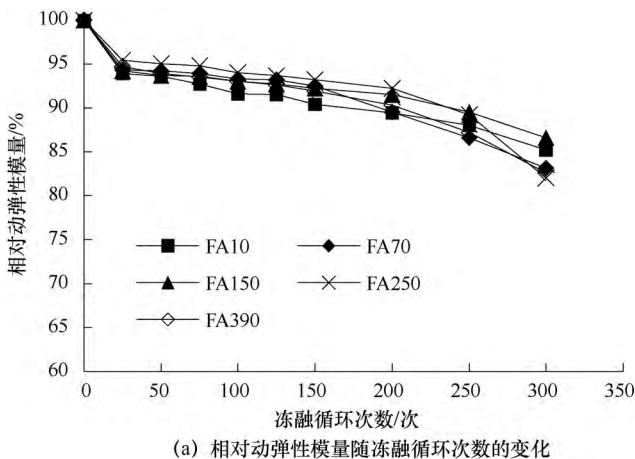


图11 不同铵含量粉煤灰混凝土的气孔平均弦长和间距系数

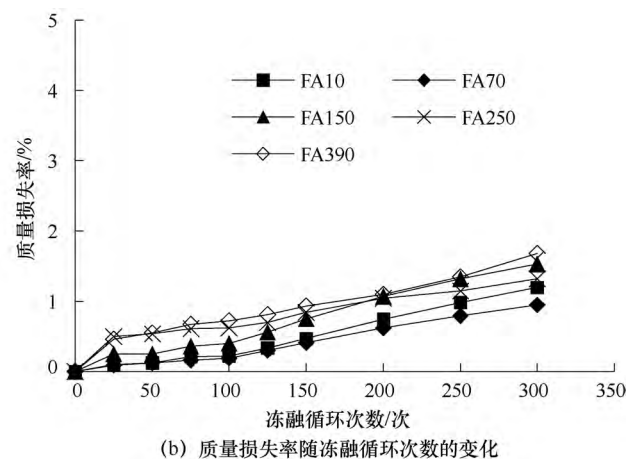
冻性能不会降低。

3 结论

(1) 粉煤灰铵含量在394mg/kg以内,对水工混凝土用水量和减水剂掺量没有影响,对新拌混凝土坍落度、坍落度损失和含气量损失没有影响;随着铵含量增大,新拌混凝土含气量增大,终凝时间缩短约30至60min。



(a) 相对动弹性模量随冻融循环次数的变化



(b) 质量损失率随冻融循环次数的变化

图12 粉煤灰铵含量对混凝土抗冻性能的影响

(2) 采用铵含量大于 250 mg/kg 的粉煤灰拌制水工混凝土, 实验室内充满了强烈的刺鼻性气味。实测结果表明, 混凝土在拌和与浇筑过程中铵盐的释放率仅为 2.98%~10.91%, 绝大部分的铵盐可能留在了硬化混凝土中, 或者是在硬化和后期服役时持续释放氨气进入大气中。

(3) 脱硝粉煤灰中铵盐参与水泥水化反应放出氨气, 引起混凝土含气量增加, 抗压强度降低。粉煤灰铵含量由 6 mg/kg 增大至 394 mg/kg, 水工混凝土抗压强度约降低 5.8%~11.3%, 为使混凝土抗压强度不降低, 需降低引气剂掺量 8%~13%。另外, 保持新拌混凝土含气量不变, 混凝土抗冻性能不会降低。

(4) 脱硝粉煤灰中铵盐引起硬化砂浆、混凝土的气孔数量增多、孔隙率增大, 但气孔平均弦长减小, 气孔孔径呈现减小趋势。

参考文献:

- [1] 尚光旭, 司传海, 刘媛. “十三五” 除尘脱硫脱硝行业政策导向及发展趋势[J]. 中国环保产业, 2016(10): 21-23.
- [2] 王建慧, 陈晨, 张海鹏, 等. 预应力钢筒混凝土管在水工结构中的应用[J]. 水利发展研究, 2018, 18(10): 46-49.
- [3] 周菊华, 孙海峰, 等. 火电厂燃煤机组脱硫脱硝技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2010.
- [4] 黄洪财. 粉煤灰氨味问题成因的调查研究[J]. 新型建筑材料, 2013, 40(12): 23-25.
- [5] 张宇, 王智, 孙化强, 等. 脱硝后粉煤灰中氨氮物质的性质探讨[J]. 粉煤灰, 2015, 27(5): 5-6.
- [6] 张宇, 王智, 王子仪, 等. 燃煤电厂脱硝工艺对其粉煤灰性质的影响[J]. 非金属矿, 2015, 38(4): 9-12.
- [7] ZHENG Y, LIU F, WU Y G. Ammonia Nitrogen Adsorption on Coal Fly Ash[J]. 2011, 34(1): 4-40.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 国家职业卫生标准《工作场所所有害因素职业接触限值 化学有害因素》(GBZ 2.1—2007) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [9] 孔祥芝, 李文伟, 刘艳霞, 等. 粉煤灰铵含量检测方法研究[J]. 水利水电技术, 2019, 50(6): 181-186.
- [10] 殷海波, 李洋, 王述银, 等. 粉煤灰中残留铵含量对混凝土性能影响[J]. 水力发电, 2019, 45(5): 117-122.
- [11] 韩云婷, 杨利香, 纪晶. 脱硝工艺对粉煤灰材性影响与安全利用控制技术研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2018(7): 95-100.
- [12] 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.
- [13] RATHBONE R F. The 1999 International Ash Utilization Symposium [J]. 2001, 80(6): 771-771..
- [14] SAHU J N, GANGADHARAN P, PATWARDHAN A V, et al. Catalytic Hydrolysis of Urea with Fly Ash for Generation of Ammonia in a Batch Reactor for Flue Gas Conditioning and NOx Reduction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(2): 727-734.
- [15] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京, 中国铁道出版社, 1999.
- [16] 黄国兴, 陈改新, 等. 水工混凝土技术[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2014.

(责任编辑 康健)