

粉煤灰 - 水泥浆液物性响应及演化特征研究*

Study on Physical Response and Evolution Characteristics of Fly Ash Cement Slurry

姜杰¹, 孙庆华¹, 谷超^{2,3}, 孙强²

(1. 国家能源集团煤焦化有限责任公司, 内蒙古 乌海 016000; 2. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054; 3. 山西大同大学 煤炭工程学院, 山西 大同 037003)

摘要: 粉煤灰 - 水泥浆材因其优良的工程性能在隧道、公路加固、堵水方面有良好的应用前景。通过测定不同配比粉煤灰 - 水泥注浆材料的波速、电阻率、 T_2 谱, 研究其在密封状态下各参数变化特征及演化机理。结果表明: 波速、电阻率与龄期呈正相关, 含水量反之。随着水灰比、含水率增大, 水化反应程度减小, 电阻率、波速呈减小趋势。粉煤灰掺量增大, 1、7 d 时, 粉煤灰对水化反应具有抑制作用, 耗水量减小, 含水率随之增大, 波速、电阻率分别与之呈负相关、正相关; 14、28 d, 粉煤灰活性反应增强, 促进了水化反应, 0.5 水灰比注浆材料的电阻率、波速随粉煤灰掺量变化趋势与先前相反, 但 0.7、0.9 水灰比试样的波速、电阻率随粉煤灰掺量增加分别呈先上升后下降、先下降后上升的趋势。研究成果为注浆材料的研发与工程应用提供一定的参考价值。

关键词: 粉煤灰; 核磁 T_2 谱; 波速; 电阻率

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1005-8249 (2024) 05-0001-06

DOI:10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2024.05.001

LOU Jie¹, SUN Qinghua¹, GU Chao^{2,3}, SUN Qiang²

(1. National Energy Group Coal Coking Co., Ltd., Wuhai 016000, China; 2. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. School of Coal Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037003, China)

Abstract: Because of its excellent engineering performance, fly ash - cement slurry has a good application prospect in the reinforcement and water plugging of tunnels and highways. By measuring the wave velocity, resistivity and T_2 spectrum of different proportions of fly-ash cement grouting materials, the variation characteristics and evolution mechanism of each parameter in sealed state were studied. The results indicate that wave velocity and resistivity are positively correlated with age, while water content is inversely correlated. As the water cement ratio and water content increase, the degree of hydration reaction decreases, and the resistivity and wave velocity show a decreasing trend. When the dosage of fly ash increases, at 1 and 7 days, fly ash has an inhibitory effect on hydration reaction, reducing water consumption and increasing water content. Wave velocity and resistivity are negatively and positively correlated with it, respectively. At 14 and 28 days, the active reaction of fly ash was enhanced,

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41972288)。

作者简介: 姜杰 (1988—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 煤矿采掘及防治水、固废综合利用。

通信作者: 谷超 (1995—), 男, 博士, 助教, 研究方向: 煤矿地质工程、固废综合利用。

收稿日期: 2024-02-02

材料科学

promoting the hydration reaction. The change trend of the resistivity and wave velocity of the 0.5 water cement ratio grouting material with the addition of fly ash was opposite to before. But for the 0.7 and 0.9 water cement ratio samples, the wave velocity and resistivity showed a trend of first increasing and then decreasing, and then increasing, respectively. The research results provide some reference value for the research and development and engineering application of grouting materials.

Keywords: fly ash; nuclear magnetic T_2 spectrum; wave velocity; resistivity

0 引言

粉煤灰作为我国排放量最大的工业固废,截至2020年底,总堆积量可达30亿 $t^{[1]}$ 。若处理不当,在占用大量土地的同时,还会对生态环境造成污染 $^{[2]}$ 。因此,如何实现粉煤灰清洁、高效综合利用,是落实“双碳”目标,推动绿色循环经济发展的重要举措之一 $^{[3-4]}$ 。

目前,对粉煤灰的利用有多种方式,如在粉煤灰中回收Al、Li、Ga等金属元素,改良土壤、生产肥料、改性建筑材料等 $^{[5-6]}$ 。其中,在隧道、公路、煤矿破碎围岩及采空区的修复加固、防渗、堵水等工程中,粉煤灰与注浆材料的结合使用展现出显著的应用潜力 $^{[7-8]}$ 。由于传统的高强度水泥浆液在施工过程中具有流动差、泵送能力弱等缺陷 $^{[9-10]}$,而粉煤灰具有良好的减水性、润滑性可有效改善水泥浆液的工程性能 $^{[11]}$ 。因此,粉煤灰改性水泥浆液成为当前粉煤灰利用以及新型注浆材料领域的重要研究课题。辛亚军等 $^{[12]}$ 通过对不同配比的粉煤灰基UEA改性注浆材料进行试验,研究了该种注浆材料的自然变形、力学特性与失稳模式;连灰青等 $^{[13]}$ 研究了不同配比水泥-粉煤灰-水玻璃注浆材料试件抗压强度的变化规律;王亮等 $^{[14]}$ 研究粉煤灰对混凝土抗压和回弹强度的影响。

上述研究多集中在粉煤灰-水泥注浆材料的力学及变形特征,很少对其反应过程中试件内含水量、导电性、波速等参数变化特征进行分析。为了排除外界因素的干扰,制备不同配合比粉煤灰-水泥浆液试件,对不同龄期内电阻率、波速、含水量等参数测定,揭示粉煤灰-水泥浆液体系演化特征及机理。研究可为粉煤灰-水泥浆液工程性能评价、注浆施工无损检测提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验水泥采用超细水泥,性能参数见表1;粉煤

灰为Ⅱ级粉煤灰,物理指标见表2;水为自来水,pH值为7.0。

表1 水泥主要物理指标

| 细度 / μm | 自由膨胀率 /% | 安定性 | 凝结时间/h | | 抗压强度/MPa | |
|-----------------------|-------------|-----|--------|------|----------|------|
| | | | 初凝 | 终凝 | 7 d | 28 d |
| 23 | 0.28 | 合格 | 7.5 | 21.5 | 40.3 | 53.1 |

表2 粉煤灰主要物理指标

| 烧失量 /% | 密度 / (g/cm^3) | 主要组分/% | |
|-----------|----------------------------------|-------------------------|----------------|
| | | Al_2O_3 | SiO_2 |
| 0.28 | 2.55 | 24.2 | 45.1 |

1.2 试验仪器与方法

制备12种不同水灰比(0.5、0.7、0.9)、粉煤灰掺量(10%、20%、30%)的粉煤灰-水泥注浆材料。称量粉煤灰、水泥和水,将水泥与粉煤灰放入搅拌机内干拌1 min,然后缓慢加入水再次进行搅拌,利用NDJ-9S数显黏度计测定浆液黏度。而后将浆液倒入 $\phi 50 \times 100$ mm圆柱型试模。成型脱模后,将试件用保鲜膜和密封袋密闭置于阴凉环境,分别在龄期为1、7、14、28 d时测定波速、电阻率、 T_2 谱。波速用RSM-SY6(C)非金属声波检测仪测定,电阻率用TH2816A型宽频LCR数字桥式测试仪测定。为了减小电极极化对试验结果的影响,试验采用交流电进行测试。 T_2 谱利用低场核磁共振分析仪(LF-NMR)测定。

2 试验结果

2.1 黏度及结石率特征

黏度作为浆液流变特性的最主要参数,将直接影响浆液的流动性和可灌性。如图1所示,随着水灰比增大,同体积的水泥-粉煤灰浆液中水含量增加,水起到了良好的润滑效果,分子的流动阻力减小,导致浆液黏度降低。同时,粉煤灰掺量与浆液黏度成反比,这主要由于粉煤灰需水量少,释放一定量自由水,且其表面光滑、粒度小,可填充孔隙形成润滑层,减少浆液的内摩擦角,导致浆液体系的黏

度降低。此外,浆液结石率是评价注浆充填的重要指标。图 1 中结石率均在 88% 以上,满足工程实际需求。

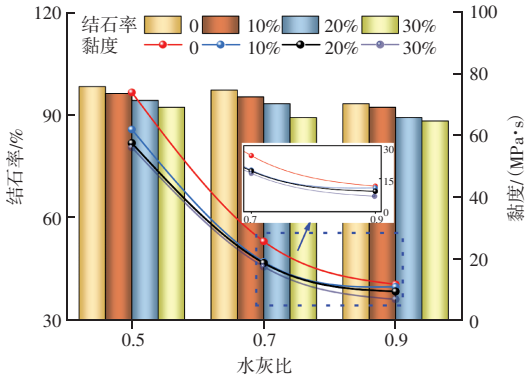


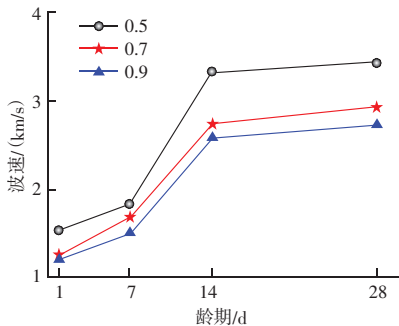
图 1 不同因素下对黏度及结石率影响

Fig. 1 Influence of different factors on viscosity and stone rate

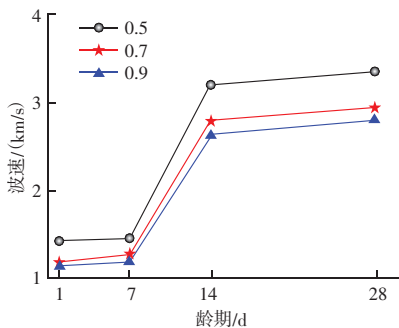
2.2 超声波纵波波速特征

2.2.1 水灰比对波速的影响

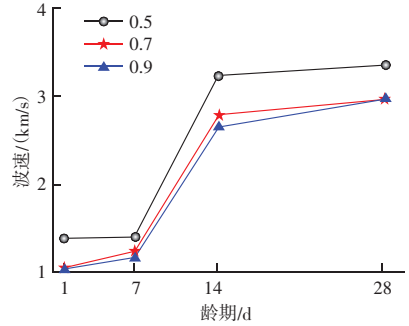
如图 2 所示,粉煤灰 - 水泥浆液试件的波速与龄期呈正相关,这表明随着龄期的增长,试件的完整性和密度不断增大。其中,14 d 时,波速上升幅度最大,各试件波速较 7 d 时增长率均大于 130%。当试件水灰比变化时,波速与其呈负相关,且在 14、28 d 时最为明显。即在该龄期内,水灰比为 0.5 的试件波速远大于水灰比为 0.7、0.9 试件的波速。



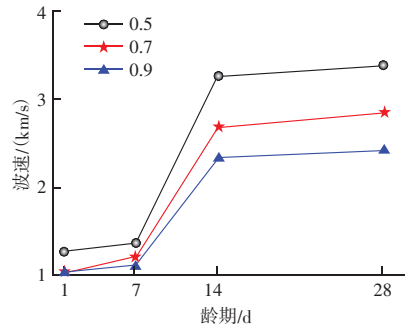
(a) 粉煤灰掺量为 0



(b) 粉煤灰掺量为 10%



(c) 粉煤灰掺量为 20%



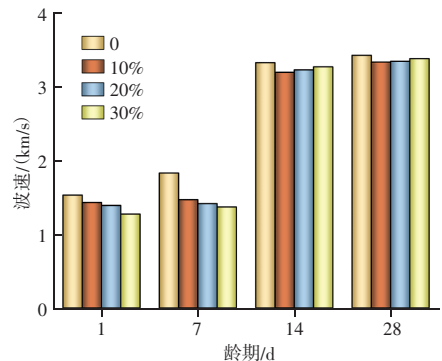
(d) 粉煤灰掺量为 30%

图 2 水灰比与试件波速的关系

Fig. 2 Relation between water-cement ratio and wave velocity of stone body

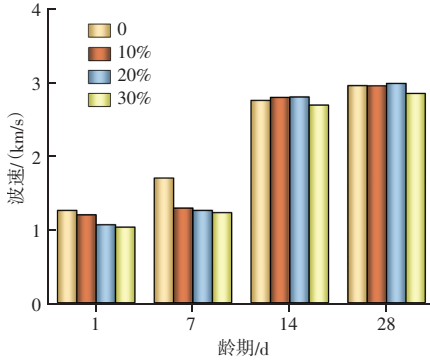
2.2.2 粉煤灰掺量对波速的影响

图 3 为不同粉煤灰掺量对试件波速的影响。7 d 时的波速较 1 d 的增长率随着粉煤灰掺量增加而减小。水灰比为 0.5 时,纯水泥试件的波速增长 83%,粉煤灰的掺量为 10%、20%、30% 的试件波速增长率分别为 47%、41%、37%。之后,随着龄期的增长,适量粉煤灰对试件的完整性起着积极作用。其中,水灰比为 0.5 的试件,粉煤灰掺量达到 30% 时,其波速增长率最大,14 d 较 7 d 时增长率可达 227%;水灰比为 0.7、0.9 的试件,14、28 d 时,随着粉煤灰掺量增加,其波速呈先上升后下降的趋势,且粉煤灰掺量 20% 时,波速增加幅度最大。

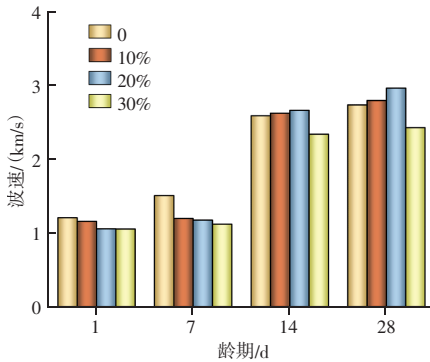


(a) 水灰比为 0.5

材料科学



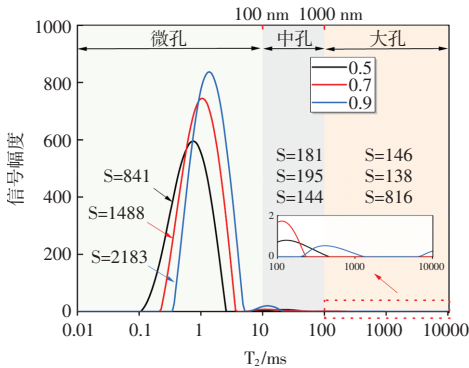
(b) 水灰比为 0.7



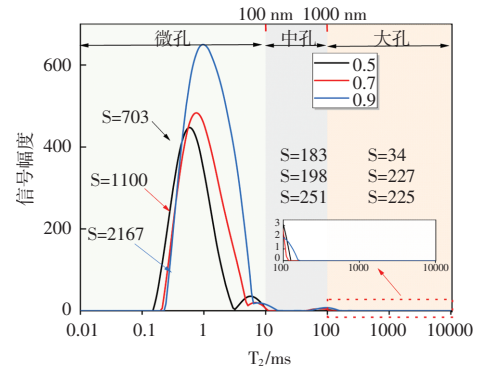
(c) 水灰比为 0.9

图3 粉煤灰的掺量与试件波速的关系

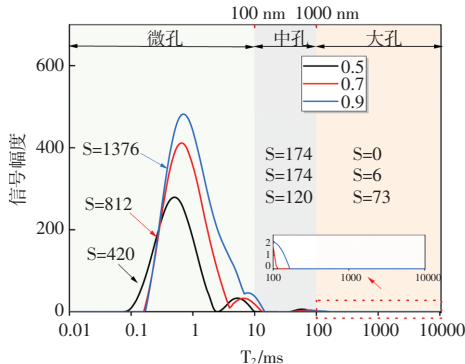
Fig. 3 Relationship between fly ash and wave velocity of stone body



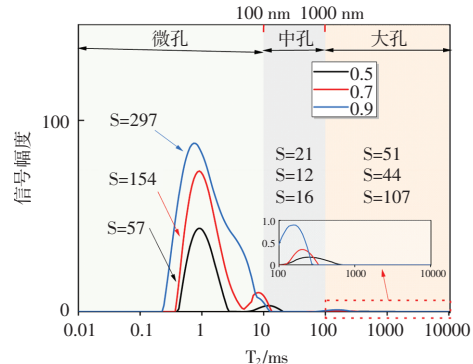
(a) 龄期 1 d



(b) 龄期 7 d



(c) 龄期 14 d



(d) 龄期 28 d

图4 粉煤灰-水泥浆液试件 T₂ 谱图Fig. 4 T₂ spectrum of fly ash-cement grout stone body2.3 核磁 T₂ 谱变化特征

如图4所示,随着龄期的增长,同一配比的试件 T₂ 谱曲线峰值及峰面积总体呈下降趋势。但由于粉煤灰-水泥反应体系具有复杂性、时序性,随着试件的水灰比、粉煤灰掺量的改变,不同龄期内 T₂ 谱表现出不同的特征。1 d 水化反应时间较短,峰值及峰面积与粉煤灰掺量、水灰比呈正相关。之后,粉煤灰活性反应程度加剧,对浆液体系的含水量有着显著影响,主要表现为随着粉煤灰掺量的增大, T₂ 谱峰值面积下降率总体呈增大趋势。其中,水灰比为 0.7、0.9 的试件,粉煤灰掺量为 20% 时,峰值面积下降幅度达到最大,28 d 分别为 86.7%、84.4%。

按照 0~10 ms 为微孔水、10~100 ms 为中孔水、100 ms 以上为大孔水的方法对试件孔隙水类型进行划分。1 d 试件的 T₂ 谱为三峰型分布,且左侧波峰值对应区间主要集中在 0~10 ms,面积 (s 表示峰值与 T₂ 轴围成的面积) 一般大于右侧两峰,这表明龄期内试件中大多数以微孔水为主。7 d 左侧波峰面积的占比有所增大,微孔水的比率有小幅度的上升。但在 14、28 d 多数试件右侧峰值面积比率增大,微孔水比例减小。

2.4 电阻率特征

如图 5 所示, 1、7 d 试件的电阻率与粉煤灰掺量、水灰比呈负相关, 且 7 d 较 1 d 同一配比的试件电阻率呈上升趋势。14、28 d 电阻率有小幅度的上升, 水灰比仍与电阻率呈负相关。但当粉煤灰掺量

变化时, 电阻率变化呈现不同规律。其中, 水灰比为 0.5 时, 粉煤灰掺量与电阻率呈负相关。水灰比为 0.7、0.9 时, 电阻率随着粉煤灰掺量的增加呈先减小后增大的趋势, 且粉煤灰掺量为 20% 时达到最小值。

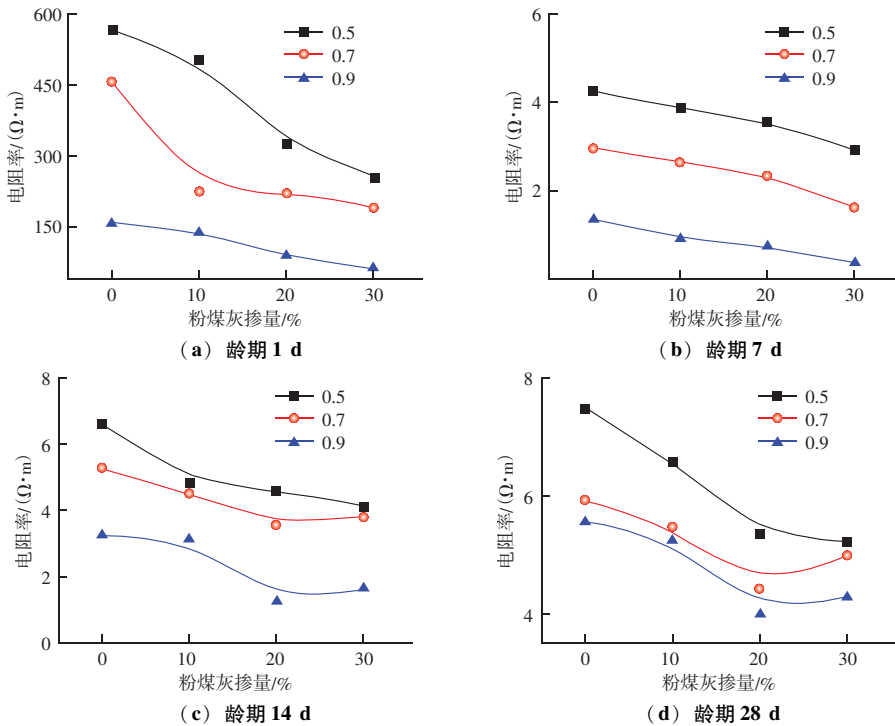


图 5 不同因素对试件电阻率影响

Fig. 5 Influence of different factors on the resistivity of stone body

3 工程应用

注浆材料应用段位于某隧道项目的白垩系下统李洼峡组 (K11) 地层。该地层主要由粉砂质泥岩、泥质粉砂岩、泥质页岩构成, 岩性软弱, 且岩体含有多条裂隙, 存在坍塌或突水等隐患。为了对该地层的围岩进行加固及堵水, 结合波速、电阻率、结石率、黏度等指标变化情况, 选取水灰比为 0.7、粉煤灰掺量为 20% 的配比作为此次施工材料, 利用电阻率法、超声波波速法监测施工质量。根据注浆后 1、7、14、28 d 监测结果可知, 注浆后围岩密实、完整性有了明显的提高, 注浆效果明显, 且变化规律与试验数据具有一致性, 验证研究结果可靠性, 为类似注浆工程的研究与试验提供借鉴与参考。

4 结论

通过对不同水灰比、粉煤灰掺量的粉煤灰 - 水

泥注浆材料进行配制, 研究了波速、电阻率、含水率等参数的变化, 揭示其演化特征及机理。主要结论如下:

(1) 随着龄期增长, 水化反应的不断进行, 含水率减小, 其电阻率、波速分别呈递增、减小趋势。

(2) 当水灰比增大时, 含水率增大, 水化反应程度降低, 波速呈减小趋势, 且水可促进导电离子迁移速率增大, 导致导电性增强, 电阻率减小。

(3) 1、7 d 粉煤灰抑制水化反应, 且其具有良好导电性, 含水率增大, 电阻率、波速与粉煤灰掺量均呈负相关。14、28 d 导电性主要受试件的完整性影响, 导电性与波速具有一致变化规律, 即随着粉煤灰掺量的增大, 水灰比为 0.5 时, 波速、电阻率分别呈递增、减小趋势; 水灰比为 0.7、0.9 时, 波速、电阻率分别呈先上升后下降、先下降后上升的趋势。

(下转第 10 页)

材料科学

参 考 文 献

- [1] WANG L, YANG H Q, ZHOU S H, et al. Mechanical properties, long-term hydration heat, shrinkage behavior and crack resistance of dam concrete designed with low heat Portland (LHP) cement and fly ash [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 187: 1073–1091.
- [2] 赵聪明, 孙军, 夏京亮, 等. 养护方式对白色高强混凝土强度影响研究 [J]. *混凝土*, 2022 (5): 183–186, 191.
- [3] OUYANG J S, CHEN X M, HUANGFU Z H, et al. Application of distributed temperature sensing for cracking control of mass concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 197: 778–791.
- [4] 康雪彤, 周健, 徐名凤, 等. 矿渣硫铝酸盐水泥混凝土热学与力学性能研究 [J]. *工业建筑*, 2022, 52 (4): 158–162, 185.
- [5] NG S, JUSTNES H. Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 65: 41–54.
- [6] GUO C, ZENG M, LU F, et al. Correlation analysis of transient heat transfer characteristics for air precooling aggregate [J]. *Journal of Thermal Science*, 2017, 26 (2): 144–152.
- [7] WANG L, YANG H Q, DONG Y, et al. Environmental evaluation, hydration, pore structure, volume deformation and abrasion resistance of low heat Portland (LHP) cement-based materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 540–558.

- [8] 陈改新, 刘艳霞, 纪国晋, 等. 低热硅酸盐水泥在水工混凝土中的应用研究 [J]. *水利水电技术 (中英文)*, 2021, 52 (12): 191–200.
- [9] WANG L, JIN M M, WU Y H, et al. Hydration, shrinkage, pore structure and fractal dimension of silica fume modified low heat Portland cement-based materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 272: 121952.
- [10] LI L G, KWAN A K H. Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 60: 17–24.
- [11] NG P L, NG I Y T, KWAN A K H. Heat loss compensation in semi-adiabatic curing test of concrete [J]. *ACI Materials Journal*, 2008, 105 (1): 52–61.
- [12] ZHU W, CHEN Y, LI F, et al. Design and preparation of high elastic modulus self-compacting concrete for pre-stressed mass concrete structures [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2016, 31 (3): 563–573.
- [13] DE MATOS P R, JUNCKES R, GRAEFF E, et al. Effectiveness of fly ash in reducing the hydration heat release of mass concrete [J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 28: 101063.
- [14] 水工混凝土试验规程: DL/T 5150—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [15] 吴辉琴, 封冠英培, 陈宇良, 等. 外掺硅粉混凝土早龄期强度及弹性模量试验研究 [J]. *混凝土*, 2021 (2): 86–88, 92.

(上接第 5 页)

参 考 文 献

- [1] 苗贺朝, 王海, 王晓东, 等. 粉煤灰基防渗注浆材料配比优选及其性能试验研究 [J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50 (9): 230–239.
- [2] 崔家新, 王连勇, 何艳, 等. 粉煤灰的危害及其利用现状 [J]. *中国资源综合利用*, 2022, 40 (3): 118–121.
- [3] 刘志刚, 雷开友, 薛跃宇. 采用循环经济模式, 实现粉煤灰资源综合利用 [J]. *建材发展导向*, 2007 (3): 60–61.
- [4] 何富安. 用循环经济理念不断推进粉煤灰综合利用发展 [J]. *粉煤灰综合利用*, 2005 (6): 48–49.
- [5] 王璐, 尹延辉, 王斌, 等. 我国粉煤灰综合利用现状、存在问题及其对策 [J]. *粉煤灰*, 2004 (4): 28–31.
- [6] 张金山, 李彦鑫, 曹永丹. 粉煤灰的综合利用现状及存在问题浅析 [J]. *矿产综合利用*, 2017 (5): 22–26.
- [7] 李浩, 文杰. 注浆理论研究现状及展望 [J]. *科技资讯*, 2014, 12 (9): 105–106.

- [8] 童立元, 邱钰, 杜广印, 等. 高速公路下伏多层采空区注浆充填法治理试验研究 [J]. *公路交通科技*, 2002 (5): 19–22, 27.
- [9] 夏静萍. CFB 灰渣注浆充填材料的设计与关键性能研究 [J]. *公路*, 2021, 66 (8): 99–104.
- [10] 王波, 文华. 矿渣—粉煤灰地聚物注浆材料的制备及性能优化研究 [J]. *金属矿山*, 2023 (3): 274–278.
- [11] 王银安. 粉煤灰与矿渣粉减水性应用研究 [J]. *混凝土*, 2013 (6): 73–78.
- [12] 辛亚军, 王宇, 吴春浩, 等. 粉煤灰基 UEA 改性注浆材料力学特性与失稳模式 [J]. *煤炭工程*, 2023, 55 (2): 123–127.
- [13] 连会青, 杨俊文, 雷玉娟. 水泥-粉煤灰-水玻璃注浆材料强度影响因素试验研究 [J]. *煤炭工程*, 2018, 50 (12): 107–112.
- [14] 王亮, 郭莲, 李文财, 等. 粉煤灰对混凝土性能的影响 [J]. *混凝土*, 2013 (9): 80–82.