

浅析粉煤灰中的铵盐对混凝土工程质量的危害及应对办法

李凤玉, 娄鑫

(中国水利水电第七工程局有限公司, 四川 成都 611730)

摘要:粉煤灰是目前混凝土生产过程中的常用的材料组分之一,在混凝土中具有火山灰效应、形态效应、微集料反应和界面效应,粉煤灰的使用在节约混凝土成本的同时能极大地改善混凝土各项性能。而近年来,在混凝土浇筑过程中出现混凝土拌和物中有异味、硬化混凝土表面局部出现气泡集中、混凝土强度异常波动等现象。经研究分析认为:产生上述现象的原因和粉煤灰生产过程中脱硫脱硝工艺中残留的脱硝剂及副产物有关。研究其产生机理,设计试验检测方法,进而达到切实控制的目的,避免产生的氨气对人体健康、混凝土质量和结构安全带来隐患。

关键词:粉煤灰;铵盐;检测方法

中图分类号: TQ113.7

文献标志码: B

文章编号: 1001-2184(2023)增 1-0135-04

Analysis on the Harm of Ammonium Salt in Fly Ash to the Quality of Concrete Engineering and Countermeasures

LI Fengyu, LOU Xin

(Sinohydro Bureau 7 Co., Ltd., Chengdu Sichuan 611730)

Abstract: Fly ash is one of the commonly used components used in concrete producing process. It has pozzolanic effect, morphology effect, micro-aggregate reaction and interface effect in concrete. The use of fly ash can save the cost of concrete and greatly improve its performance. However, in recent years, during the process of concrete placing, there have been phenomena such as peculiar odor of the concrete mixture, concentrated bubble on the partial surface of hardened concrete and abnormal fluctuation of compressive strength of concrete. After research and analysis, it is believed that the reason of the above phenomenon is related to the residual denitrification agent and by-products in the process of desulfurization and denitrification technologies in the production of fly ash. The mechanism of its production is studied and the test method is designed to achieve the purpose of effective control and avoid the hidden dangers of the produced ammonia gas to human health, concrete quality and structure safety.

Keywords: Fly ash; Ammonium salt; Test method

1 概述

粉煤灰是燃煤电厂排放的工业副产品,根据国家标准《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》GB/T 1596—2017 对粉煤灰的定义,是从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰,粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物。随着国家对氮氧化物污染的严格控制与脱硝工艺的普及实施,氨法脱硝成为治理燃煤产生氮氧化物污染的重要技术手段,而氨法脱硝的脱硝剂主要为氨水或者尿素,脱硝剂在脱硝的过程中能有效降低火电厂氮氧化物排放量,同时也会产生过剩的氨气,氨气可能与 CO_2 、 SO_3 等气体反应形成铵盐,过剩的氨气和形成的

铵盐易存在于粉煤灰中。燃煤电厂氨法脱硫脱硝工艺的逐渐推广应用,使粉煤灰中残留了大量的氨氮副产物,而粉煤灰是建筑施工中混凝土的重要成分。在混凝土搅拌过程中,由于碱性条件和大量热量的存在,粉煤灰中铵盐发生分解,释放出氨气,会对现场施工人员造成人身伤害^[1]。同时,混凝土中残存的氨缓慢释放,会造成混凝土发泡现象的产生,给建筑物造成较大的安全隐患。因此,在粉煤灰使用前对其进行氨含量/铵离子含量的检测具有十分重要的意义。

2 铵盐对混凝土的危害

粉煤灰由于其能够提高混凝土的和易性、降低水化热、提高强度等性能被广泛的应用。作为

收稿日期:2023-06-16

建筑工程施工中主要的胶凝材料在其良好的性能背后,由于粉煤灰脱硫脱硝工艺中残留的铵盐会随着温度升高分解释放氨气或在碱性环境中加热反应生成氨气,又会对混凝土拌和物性能及硬化性能造成危害。以某工程为例,主要表现在以下几个方面:(1)在混凝土浇筑过程中,发现部分仓号中出现氨味,少数人员出现轻度不适^[1]。在统计出现氨味的仓号时,发现出现氨味仓号并不连续,而是间隔性的出现,且个别仓号出现氨味的现象较为严重。(2)出现氨味的同一时段内混凝土浇筑过程中出现振捣后混凝土表面仍然有大量气泡,并且在混凝土拆模后,侧墙局部位置出现针孔大小的气泡,严重处出现少量的较大气泡,造成了外观质量缺陷。另外对成型试件在室内进行破坏性试验,对破坏后的试件内部观察发现内部同样存在气泡集中的现象,脱模后气泡情况见图1,破型后混凝土内部气泡见图2。



图1 脱模后气泡情况



图2 破型后混凝土内部气泡

(3)由于混凝土局部产生了不同程度的气泡,根据工程经验怀疑可能造成混凝土强度下降。因此对某一时段内混凝土抗压强度进行统计分析。分析结果显示,该时段内的混凝土强度均满足设计要求,但混凝土强度出现了明显下降趋势,尤其2016年3月10日至2016年4月10日期间混凝土的7d、28d抗压强度下降趋势较为明显,该时段的混凝土抗压强度波动图见图3。

为进一步验证含有铵盐的粉煤灰是否对混凝土强度有影响,试验选取正在使用的粉煤灰F1及另外两个厂家的同等级粉煤灰F2、F3,选取相同混凝土配合比,其他混凝土原材料相同进行混凝土性能试验,试验前对原材料进行检测,均能满足相关规范要求,对三种粉煤灰活性指数也进行了检测,检测结果基本一致。三种粉煤灰试验结果表明:三种粉煤灰拌制的混凝土的坍落度、含气量、抗压强度均满足设计要求。采用F1粉煤灰

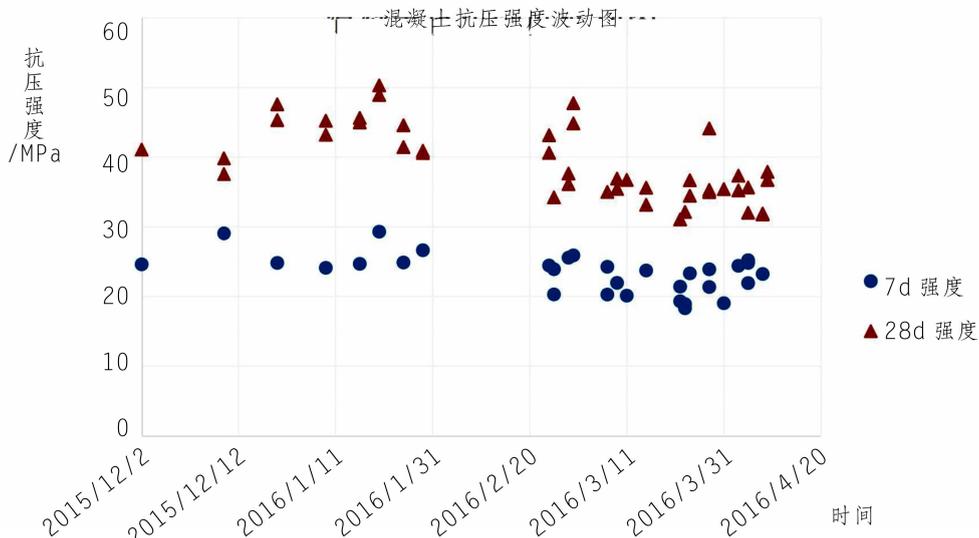


图3 混凝土抗压强度波动图

拌制的混凝土含气量略大于其他两种,抗压强度低于其他两种,而且混凝土有明显的刺鼻气味。因此可以验证含有铵盐的粉煤灰能够降低混凝土

强度^[2],含气量略微偏大是拌制过程铵盐释放氨气所致。不同厂家粉煤灰混凝土检测结果见表 1。

表 1 不同厂家粉煤灰混凝土检测结果表

设计等级	设计坍落度/mm	水胶比	砂率/%	粉煤灰掺量/%	用水量/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	粉煤灰种类	实测坍落度/mm	实测坍含气量/%	抗压强度/MPa		拌和物描述
									7 d	28 d	
F30	160~180	0.41	42	25	15	F1	168	5.3	24.6	38.3	有明显刺鼻氨味
W10						F2	165	4.6	28.3	43.9	无氨味
F100						F3	166	4.7	27.8	42.5	无氨味

3 氨气产生机理研究

为了很好地解决因粉煤灰脱硫脱硝过程中残留的铵盐对人体健康及混凝土质量造成的危害,对粉煤灰中铵盐的形成原理进行了认真分析。通过对脱硫脱硝工艺进行研究发现,脱硫脱硝工艺产生的铵盐分为两类:

一类是过量脱硝剂所产生的 NH_3 会被粉煤灰吸附在空腔内,加湿后形成湿灰,湿灰拉到填料场做填埋处理,在层层覆盖后,里面的 NH_3 很难溢出。在潮湿环境下会 NH_3 与 CO_2 反应生成碳酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,碳酸铵再反应生成碳酸氢铵 NH_4HCO_3 和氨基甲酸铵 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$,或氨基甲酸铵 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 再次同 H_2O 反应生成碳酸氢铵 NH_4HCO_3 等。当粉煤灰被挖掘出来后运输至现场,在混凝土拌和时由于温度的升高碳酸氢铵 NH_4HCO_3 就会分解释放 NH_3 ,从而产生异味(氨味)。

另一类是由于脱硝过程中存在残留的脱硝剂及其副产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 。该类铵盐在一般的情况下不易发生化学反应^[3],但在碱性环境下加热会产生氨气 NH_3 、 H_2O 、 Ca_2SO_4 ,而混凝土水化后即产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,孔溶液 pH 值在 13 以上,属典型的碱性环境,并且伴随着混凝土的水化过程,混凝土内部温度将会升高,特别气温炎热地区。该类铵盐形成的氨气及水在混凝土水化过程中产生,因而不通过振捣的方式将气体排出。上述情况的出现会造成混凝土密实性差,混凝土强度下降。该类铵盐反应的化学方程式如下式(1)^[4]:



4 铵盐的检验方法

为了能够对粉煤灰中铵盐含量进行控制,降

低释放的氨气对人体健康及混凝土质量造成的危害,结合铵盐反应生成氨气机理制定了铵盐检测方法(非标准),用于粉煤灰进场检测时铵盐含量控制的参考依据。

4.1 碳酸氢铵检验

碳酸氢铵产生的氨气可以通过采用酚酞试纸颜色的变化来检验^[5]。当没有试纸的情况下,可以采用 0.50 水胶比的水泥净浆中掺加 25% 的粉煤灰,通过是否存在出现氨味进行定性检测,检测用水水温不应低于 35℃。水泥净浆检测方法的直观性较强,并且试验条件在施工现场能够满足,但对检验人员的身体可能造成一定程度的危害。工地试验室采用该方法对粉煤灰的氨气检测情况,粉煤灰净浆对比试验结果见表 2,通过净浆比对试验发现仅在掺加粉煤灰后出现上述现象。

表 2 粉煤灰净浆对比试验结果表

水:水泥:粉煤灰	加水温度/ $^{\circ}\text{C}$	是否存在氨味	备注
450:900:0	20	无	无粉煤灰时的对比
450:675:225	20	无	/
450:675:225	30	无	/
450:675:225	35	轻微刺鼻味道	/
450:675:225	40	轻微刺鼻味道	/
450:900:0	40	无	无粉煤灰时的对比

4.2 硫酸氨和硫酸氢氨检验

以脱硝剂副产物形式存在的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 只能在碱性环境下加热才能产生化学反应释放氨气 NH_3 。为了能够检测粉煤灰中残留的铵盐的量,通过对铵盐产生氨气的反应机理研究,可以采用下面的方法来检验粉煤灰中残留

的铵盐。测量装置简易示意图见图4。



图4 测量装置简易示意图

(1)试样的处理。将粉煤灰样品混合均匀,分别称取两份各约10g粉煤灰样品(m),准确至0.0001g。将样品放入300mL的烧杯中,加入20mL水和10mL盐酸(1+1)溶液,搅拌均匀,放置20min后过滤。

(2)蒸馏。将滤液收集至蒸馏瓶中,控制总体积约200mL,备蒸馏。在备蒸馏溶液中加入几滴氢氧化钠溶液,调整溶液 $\text{pH}>12$,加入数颗玻璃珠防止暴沸。准确移取20mL硫酸(0.1mol/L)标准溶液于250mL烧杯中,加入3~4滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂。将蒸馏瓶出口玻璃管插入烧杯底部硫酸溶液中。检查蒸馏器连接无误并确保密封后,加热蒸馏。收集蒸馏液达180mL后停止加热,卸下蒸馏瓶,用水冲洗冷凝管,并将洗涤液收集在烧杯中。

(3)滴定。用氢氧化钠标准溶液(0.1mol/L)滴定烧杯中的溶液,直至指示剂由亮紫色变为灰绿色,记录消耗氢氧化钠标准溶液的体积为 V_1 。

(4)空白试验。在测定的同时,按相同的分析步骤、试剂和用量,不加试样进行平行操作,测定空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积为 V_0 。

(5)计算。粉煤灰中铵离子含量 w 按下式进行计算:

$$w = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 0.01804}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中 w 为粉煤灰中铵离子含量,%; c 为氢氧化钠标准溶液的准确数值, mol/L; V_1 为滴定样品消耗氢氧化钠标准溶液的体积数值, mL; V_0 为空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积数值, mL; 0.01804 为与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的铵离子的质量, kg/mol; m 为样品质量, g。

5 应对方法

对粉煤灰中的铵盐进行控制的方法根据实际情况有两种途径。一是通过对粉煤灰脱硫脱硝加工工艺进行控制,在选定的粉煤灰供应厂家设置驻厂监造。监督脱硫脱硝后粉煤灰的加工、储存、运输、开采等过程,防止过量铵盐及氨气的残留。二是通过使用前对粉煤灰中的铵盐含量进行检测,杜绝铵盐含量超标的粉煤灰用于混凝土的拌制。

结合上述应对方法,由于目前规程规范中未明确对铵盐含量的控制标准。在粉煤灰的使用前对铵盐产生氨气含量进行检测,由于目前未对氨气给人体健康及混凝土质量带来危害进行定性定量的研究,因此无法给出确切的评定依据,但抱着为施工人员身体健康及工程实体质量的考虑,任何能够检测到氨气存在的粉煤灰均不宜用于混凝土的拌制施工。除了对粉煤灰进行检测外,应对混凝土的抗压强度实行定期分析监控,确保强度满足设计要求。

6 结语

由于粉煤灰残留的铵盐在温度升高及高温碱性环境中均会产生氨气,在混凝土拌制及施工过程中产生的氨气不仅会对人体健康产生一定程度的危害,而且会影响混凝土的拌和物性能,造成气泡集中的质量缺陷,还会在一定程度上影响混凝土的强度。但是粉煤灰脱硫脱硝工艺是粉煤灰环保建设的重要手段之一,该工艺在没有更好的手段代替之前不会被取消,因此在粉煤灰生产过程中应对该工艺加强控制,避免过量的副产物在混凝土施工过程中产生氨气造成人体伤害或影响混凝土的施工质量,避免结构存在质量缺陷和安全隐患。在施工过程中应当加强对粉煤灰中铵盐的检测,对残留铵盐含量加以限制,避免质量和安全事故的发生。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. 国家职业卫生标准《工作场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,2017.
- [2] 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.
- [3] 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.

(下转第142页)

表1 2号母线发电机出口至主变低压侧部分异常绝缘子绝缘电阻值

编号	A相 /TΩ	B相 /TΩ	C相 /TΩ
2-1	1.800	√	√
3-1	√	0.894	0.894
4-2	0.750	√	√
6-1	1.850	√	√
7-3	1.620	√	√
11-2	√	0.859	1.020
11-3	√	1.550	√
12-1	1.670	√	√
12-2	2.300	√	√
12-3	2.290	0.826	√
13-1	2.540	2.200	√
13-2	0.879	√	√
18-2	1.480	√	√
18-3	1.420	—	—
21-2	1.840	—	—
25-1	1.120	—	—
25-3	0.838	—	—
26-3	2.040	—	—

注:“√”表示绝缘数据正常,“—”表示无绝缘数据

表2 2号母线发电机出口至主变低压侧段排查支撑绝缘子前后各相绝缘值

试验阶段	温度 /℃	湿度 /%	A相绝缘值 /GΩ	B相绝缘值 /GΩ	C相绝缘值 /GΩ
排查前	21.5	27.6	4.52	6.62	5.84
排查后	21.7	29.1	45.8	7.86	6.41

缘低的绝缘子表面无脏污、外观无明显结构损伤,且其位置分布无规律,造成其绝缘性能下降的原

(上接第138页)

- [4] 殷海波,李洋,王述银,等.粉煤灰中残留氨含量对混凝土性能影响[J].水力发电,2019,45(5):118-122.
- [5] 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.

因有待进一步探寻。

4 结 语

固体遗留物、受潮结露以及支撑绝缘子绝缘性能降低等因素都会导致离相封闭母线对地绝缘值降低。当发现离相封闭母线对地绝缘值较正常值低时,应通过内窥镜探查、热风吹扫、排查绝缘子等方式来确定原因和采取应对措施。当前,排查绝缘性能异常的支撑绝缘子只能采取将所有支撑绝缘子逐一检查的方法,后续可进一步研究直接准确确定其所处位置的方法。

参考文献:

- [1] 李珂.水电站离相封闭母线绝缘异常分析与处理方法[J].水电与新能源,2023,37(04):58-61.
- [2] 豆占良,张立功,宋柏阳.电厂封闭母线绝缘下降的原因分析与处理措施[J].电力科学与工程,2016,32(02):37-42.
- [3] 许建照,赵莉,丰爱国.湿度、露点和干燥度[J].电子机械工程,2009,25(05):25-27+52.
- [4] 杜彦楼,冯宝泉,曾秋生.发电厂离相封闭母线绝缘下降的原因分析[J].内蒙古科技与经济,2010(16):78-79.
- [5] 蒋宜杰,王贺.水电站离相封闭母线支撑绝缘子放电故障分析及处理[J].四川水力发电,2017,36(06):107-109.
- [6] 钟国亮.封闭母线问题分析及处理[C].中国电力技术市场协会.2022年电力行业技术监督工作交流会暨专业技术论坛论文集.2022:3.
- [7] DL/T 596-2021.电力设备预防性试验规程[S].

作者简介:

赵何鹏(1997-),男,四川遂宁人,助理工程师,硕士,从事大型水电站继电保护与电气设备检修工作;

龙城(1996-),男,四川绵阳人,工程师,工学学士,从事大型水电站继电保护与电气设备检修工作;

张伟(1986-),男,四川成都人,高级工程师,工学学士,从事大型水电站继电保护与电气设备检修工作。

(责任编辑:吴永红)

作者简介:

李凤玉(1981-),男,宁夏中卫人,高级工程师,学士,从事水利水电工程试验检测技术工作;

娄鑫(1987-),男,河南新乡人,工程师,学士,从事水利水电工程施工技术与管理工作。

(责任编辑:吴永红)

大藤峡水利枢纽全部机组投产发电

国家水网重要骨干工程大藤峡水利枢纽2023年9月2日全部机组投产运行,标志着主体工程全面完工。大藤峡水利枢纽被誉为“珠江上的三峡”,是集防洪、航运、发电、水资源配置、灌溉等功能于一体的珠江流域关键控制性工程。防洪库容15亿m³、设计年发电量60.55亿度,大藤峡主体工程全面完工,将进一步完善珠江流域防洪体系,全面建成红水河“清洁能源走廊”。

(来源:央视新闻客户端)