

粉煤灰中玻璃体含量定量分析方法

吴葵¹, 程嘉怡², 胡文辉³, 阎培渝⁴, 韩建国⁴

(1. 中国水利水电科学研究院 流域水循环与水安全全国重点实验室, 北京 100038; 2. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266525; 3. 新疆水发建设集团有限公司, 乌鲁木齐 830000; 4. 清华大学土木工程系, 北京 100084)

摘要: 粉煤灰玻璃体含量确定是其组成特性(玻璃体含量、晶体种类和含量、玻璃体相组成)表征的关键环节, 更是调控和优化粉煤灰工程应用性能(新拌工作性、体积稳定性、水化历程、水化产物、抗渗透性能和力学性能)的参数基础。针对4种低钙粉煤灰、4种高钙粉煤灰, 使用碱酸两段溶解法(先NaOH, 再HNO₃)、酸溶解法(HF)和定量X射线衍射法(QXRD), 对粉煤灰中的玻璃体含量进行定量分析, 并对比分析3种测试方法的准确性。研究表明, 3种测试方法相比, 定量X射线衍射法具有测试精度高、表征粉煤灰组分全面的特点; 碱酸两段溶解法和酸溶解法虽可粗略表征粉煤灰中玻璃体含量, 但测试精度差, 究其原因, 是因为碱溶液和/或酸溶液对粉煤灰进行溶解的过程中, 一方面会造成晶体如石英、莫来石的溶解, 另一方面还会生成新的晶体, 如水菱镁石和托钵莫来石等, 同时残留玻璃相, 从而降低了这2种测试方法的精度。因此, 粉煤灰中玻璃体含量的定量分析应采用定量X射线衍射法。

关键词: 粉煤灰; 玻璃体含量; 碱酸两段溶解法; 酸溶解法; 定量X射线衍射法

中图分类号: TU528.44 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)08-2857-17

网络出版时间: 2026-05-15



粉煤灰是煤粉炉燃煤过程中自排烟通道中用收尘器收集的粉末。粉煤灰中的物质来源是, 煤中的碳、氢、氧、氮、硫等有机物质燃烧后, 剩余的硅、铝、钙、铁、镁、钾、钠等元素在燃煤的高温条件下形成低共熔熔体, 熔融过程中一方面会保留煤中的原生晶体(如石英), 另一方面会生成新的晶体(如莫来石), 还可俘获烟气中的组分如二氧化硫并将其熔融于熔体之中, 进而通过化学反应生成新的晶体(如无水石膏)。高温熔体在液相表面张力的作用下形成球体, 并在随烟气上升的过程中被快速冷却而形成球形的玻璃相。因此, 形貌方面, 粉煤灰中绝大多数颗粒的形貌是球状体; 组成方面, 粉煤灰中含有大量玻璃相及少量晶体(石英、莫来石、磁铁矿等)^[1-2]。

由于成煤植物种类和成煤环境不同, 如成煤植物本体(石炭纪蕨类植物、新生代被子植物等)中硅、铝、钙、钾、钠、硫、铁等元素含量的差异, 以及

成煤环境如沼泽或深海中黏土质矿物(高岭石、蒙脱石、伊利石)、碳酸钙、白云石、氯化钾、氯化钠、硫酸钙、黄铁矿等矿物含量的差异, 使得煤中硅、铝、钙、镁、钾、钠、硫等元素的含量不同, 如无烟煤中钙、钾、钠、硫等元素的含量显著低于褐煤中这些元素的含量^[3-6]。因此, 不同品质的煤在燃烧后所形成的粉煤灰, 其元素种类和含量、矿物种类和含量不同。同时, 燃煤工艺和烟气处理工艺的差异, 也会影响粉煤灰的品质^[7], 如相对于高温燃烧, 低温燃烧会使得粉煤灰中的游离氧化钙含量增大; 燃煤过程中掺入碳酸钙进行烟气脱硫, 会使得粉煤灰中无水石膏的含量增大^[3]。

当用作水泥基材料的矿物掺合料时, 粉煤灰可视为一种具有球形颗粒形貌的火山灰质材料, 具有改善水泥基材料新拌工作性、降低水化热、优化界面过渡区、提升长龄期强度和抗渗透能力的作用^[8]。品质优良的粉煤灰已成为水泥基材料制备的关键组

收稿日期: 2025-11-16。 修订日期: 2025-12-11。

基金项目: 流域水循环与水安全全国重点实验室资助(SKL2025TDGG02); 清华大学国强研究院项目(2022GQC0007); 新疆水发建设集团(EQ098/FY079, QBT067/FY28)。

第一作者: 吴葵(1993), 男, 博士研究生, 工程师。

通信作者: 韩建国(1974), 男, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2025-11-16. Revised date: 2025-12-11.

First author: WU Kui (1993-), male, Ph.D., Doctoral candidate, Engineer.

E-mail: wukui@iwhr.com

Correspondent author: HAN Jianguo (1974-), male, Ph.D., Professor-level Senior Engineer.

E-mail: hanjg@tsinghua.edu.cn

分,而游离氧化钙超标的粉煤灰有安定性不良倾向,碱含量超标的粉煤灰有诱发碱骨料反应风险;同时,粉煤灰中晶体种类和含量、玻璃体含量和组成会影响粉煤灰的水化活性和效用^[9]。Hemmings 等^[10]和 Tkaczewska^[11]研究结果表明,随着粉煤灰中玻璃体含量的增大,其在水化过程中表现出的火山灰效应增强,可提升水泥基材料的力学性能和抗渗透性能。

世界范围内至今尚未建立粉煤灰中玻璃体含量测试方法的标准或规范,已发表的文献中多以碱溶液和/或酸溶液溶解法、定量 X 射线衍射法来测试粉煤灰中的玻璃体含量,这些测试方法的准确性和精度如何,还有待深入研究和分析,也有待提出粉煤灰中玻璃体含量的适宜测试方法。

本工作以低钙和高钙 2 个种类、不同品质的 8 种粉煤灰为分析对象,探究粉煤灰中玻璃体含量的适宜测试方法。通过对比碱酸两段溶解法(先 NaOH、再 HNO₃)、酸溶解法(HF)和定量 X 射线衍射法(QXRD) 3 种分析方法在分析粉煤灰玻璃体含量方面的准确性、相关性及产生误差的原因,得出不同测试方法的优缺点并确定出适宜的测试方法,所得研究结果可为粉煤灰玻璃体含量确定、晶体种类和含量确定提供借鉴。

1 实验

1.1 原材料

所用 4 种低钙粉煤灰(CaO 质量分数小于 10%)、

4 种高钙粉煤灰(CaO 质量分数不小于 10%)采样于中国不同的燃煤电厂;其中,低钙粉煤灰采样于中国华北地区,山西省大同煤田出产的煤(弱黏煤,属于烟煤)经煤粉炉燃烧后所得;高钙粉煤灰采样于中国新疆地区,新疆地区准东煤田出产的煤(长焰煤,也属于烟煤,相对于弱黏煤其变质程度低、碳酸钙和黏土矿物含量高,因此经煤粉炉燃烧后所得粉煤灰的钙、钠、钾元素含量高)。

采用 X 射线荧光光谱法,测得 8 种粉煤灰的化学组成如表 1 所示,特征参数见表 2。由表 1 可知,4 种低钙粉煤灰(编号 LFA1 至 LFA4)的氧化钙质量分数均小于 10%,4 种高钙粉煤灰(编号 HFA1 至 HFA4)的氧化钙质量分数均大于 10%。由表 2 可知,4 种低钙粉煤灰的二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁的合计质量分数显著大于 70%,属于 F 类粉煤灰;4 种高钙粉煤灰的二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁的合计质量分数均处于 50%~70%之间,属于 C 类粉煤灰。同时,由表 2 可知,4 种低钙粉煤灰的碱含量(Na₂O+0.658K₂O)在 1.5%~3.1%之间,4 种高钙粉煤灰的碱含量在 1.2%~3.9%之间,相对而言,高钙粉煤灰的碱含量较高。

采用干法激光粒度法,测得的 8 种粉煤灰的粒径分布如图 1 所示。由图 1 可见,高钙粉煤灰相对于低钙粉煤灰,其粒径分布范围更宽、最可几粒径更大。表 3 定量给出各种粉煤灰的特征粒径(D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90})尺寸。

表 1 粉煤灰的化学组成
Table 1 Chemical composition of fly ash

No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	SrO	BaO	P ₂ O ₅	Cl	CuO	Total
LFA1	4.69	52.43	30.00	6.01	0.61	0.31	2.27	1.97	0.45	0.15	0.16	0.17	0.00	0.02	99.25
LFA2	6.06	47.97	31.03	7.43	0.74	0.36	1.42	1.98	0.98	0.41	0.30	0.29	0.00	0.03	99.00
LFA3	7.29	49.73	22.72	10.43	1.76	1.20	2.91	1.54	0.84	0.29	0.33	0.15	0.00	0.01	99.21
LFA4	8.98	47.08	28.04	8.75	0.64	0.61	1.41	1.72	1.11	0.42	0.19	0.24	0.00	0.02	99.21
HFA1	17.85	45.68	16.87	7.74	3.11	2.17	1.53	1.56	1.10	0.84	0.67	0.15	0.02	0.02	99.31
HFA2	18.57	40.17	13.69	9.40	2.70	2.61	1.97	1.66	0.84	1.06	0.89	0.11	5.57	0.01	99.26
HFA3	22.82	34.34	15.89	12.98	3.95	2.63	1.45	1.29	1.91	1.08	0.70	0.18	0.04	0.02	99.29
HFA4	25.69	27.30	13.79	23.82	2.51	0.31	1.28	0.97	2.18	0.44	0.62	0.17	0.00	0.01	99.09

w is mass fraction.

表 2 粉煤灰化学组成的特征参数
Table 2 Chemical composition characteristics of fly ash

No.	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	Na ₂ O+0.658K ₂ O	No.	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	Na ₂ O+0.658K ₂ O
LFA1	88.4	1.8	HFA1	70.3	3.2
LFA2	86.4	1.3	HFA2	63.3	3.9
LFA3	82.8	3.1	HFA3	63.2	3.6
LFA4	83.9	1.5	HFA4	64.9	1.2

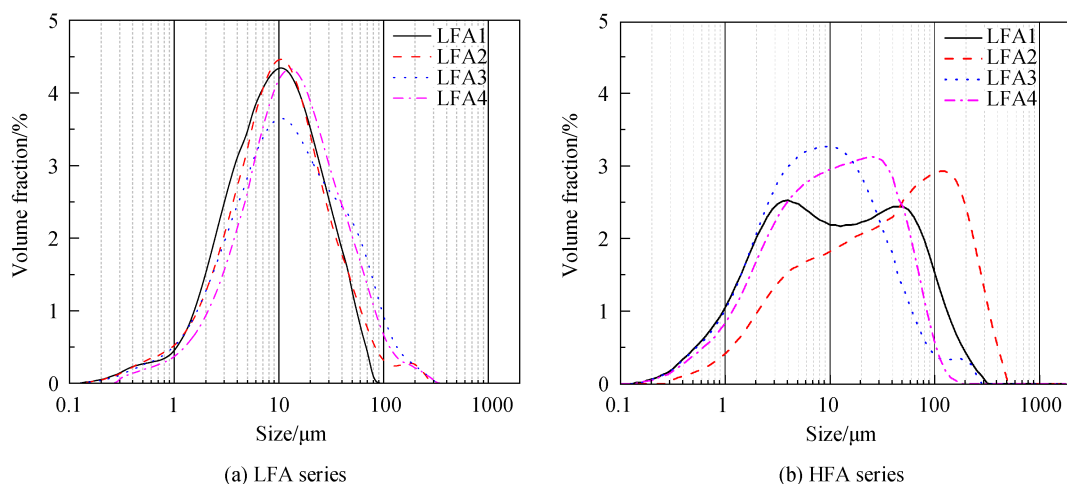


图 1 粉煤灰的颗粒级配

Fig. 1 Particle size distribution of fly ash

表 3 粉煤灰颗粒级配的特征参数

Table 3 Fly ash particle characteristic size

No.	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	No.	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
LFA1	2.32	9.63	33.56	HFA1	1.46	11.25	83.42
LFA2	2.36	10.49	41.29	HFA2	3.10	37.67	204.97
LFA3	2.44	12.48	63.50	HFA3	1.50	8.41	43.57
LFA4	3.15	13.65	55.17	HFA4	1.74	11.49	53.12

采用扫描电子显微镜, 观察了 8 种粉煤灰的颗粒形貌, 如图 2 所示。由图 2 可见, 8 种粉煤灰中的颗粒形貌均以球形为主, 还有少量球形颗粒结合体或不规则体。

采用 X 射线衍射方法, 对 8 种粉煤灰中的晶体种类进行测试, 如图 3 所示。由图 3 中 2θ 角 $15^\circ\sim 40^\circ$ 之间显著的隆起可见, 所测试的粉煤灰中含有大量的玻璃体; 同时, XRD 谱分析可见, 所测试的 8 种粉煤灰中含有莫来石、石英、无水石膏、游离氧化钙、游离氧化镁、磁铁矿、铝酸钙($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)等晶体, 这些晶体的定量分析见本文后续部分。

为探究粉煤灰中玻璃体含量的适宜测试方法及其准确性, 本工作探究了碱酸两段溶解法(先 NaOH , 再 HNO_3)、酸溶解法(HF)和定量 X 射线衍射法(QXRD) 3 种粉煤灰玻璃体含量测试方法。其中, 碱酸两段溶解法借鉴了侯新凯等^[12]提出的粉煤灰中玻璃体含量的测试方法, 该方法认为粉煤灰中除游离氧化钙之外的晶体在 NaOH 溶液和 HNO_3 溶液中不溶解, 玻璃相和游离氧化钙在 NaOH 溶液中形成凝胶, 之后在 HNO_3 溶液中彻底溶解, 最后通过质量法(原始质量减去残渣质量, 再减去游离氧化钙质量)得出粉煤灰中的玻璃体含量。酸溶解法借鉴了厉超等^[13]提出的粉煤灰中玻璃体含量的测试方法, 该

方法认为粉煤灰中的晶体在 HF 溶液中不溶解, 因此可通过溶解前后的质量差计算出粉煤灰中的玻璃体含量。定量 X 射线衍射法借鉴了 Ward 等^[14]提出的粉煤灰中玻璃体含量的测试方法, 该方法通过向粉煤灰中掺入 15%(质量分数)的 ZnO 作为内掺物, 同时利用 Rietveld 方法定量分析粉煤灰中的晶体种类和含量, 并通过质量法(原始质量减去晶体质量)得出粉煤灰中的玻璃体含量。具体测试方法详述如下。

1.2 测试方法

首先, 对燃煤电厂现场取样的 8 种原状粉煤灰进行密封保存, 阻止外界湿度和空气的影响。之后, 从其中进行代表性取样并使用下述方法进行粉煤灰的玻璃体含量测试。

1.2.1 碱酸两段溶解法 碱溶阶段: 使用精度为百分之一的电子秤称取 5.00 g 原状粉煤灰, 质量记作 m_0 ; 将称取的粉煤灰加入盛放于聚四氟乙烯烧杯中、已在水浴锅中恒温至 90°C 、500 mL 质量浓度为 20% 的 NaOH (氢氧化钠)溶液中; 将顶置式搅拌机的聚四氟乙烯搅拌桨浸没于氢氧化钠溶液中, 浸没完成后搅拌桨处于烧杯中液面高度的 $1/3$ 位置, 再用塑料薄膜密封烧杯口(留置搅拌杆穿孔); 在恒温 90°C 下、以 500 r/min 的转速搅拌 1.5 h, 进行粉

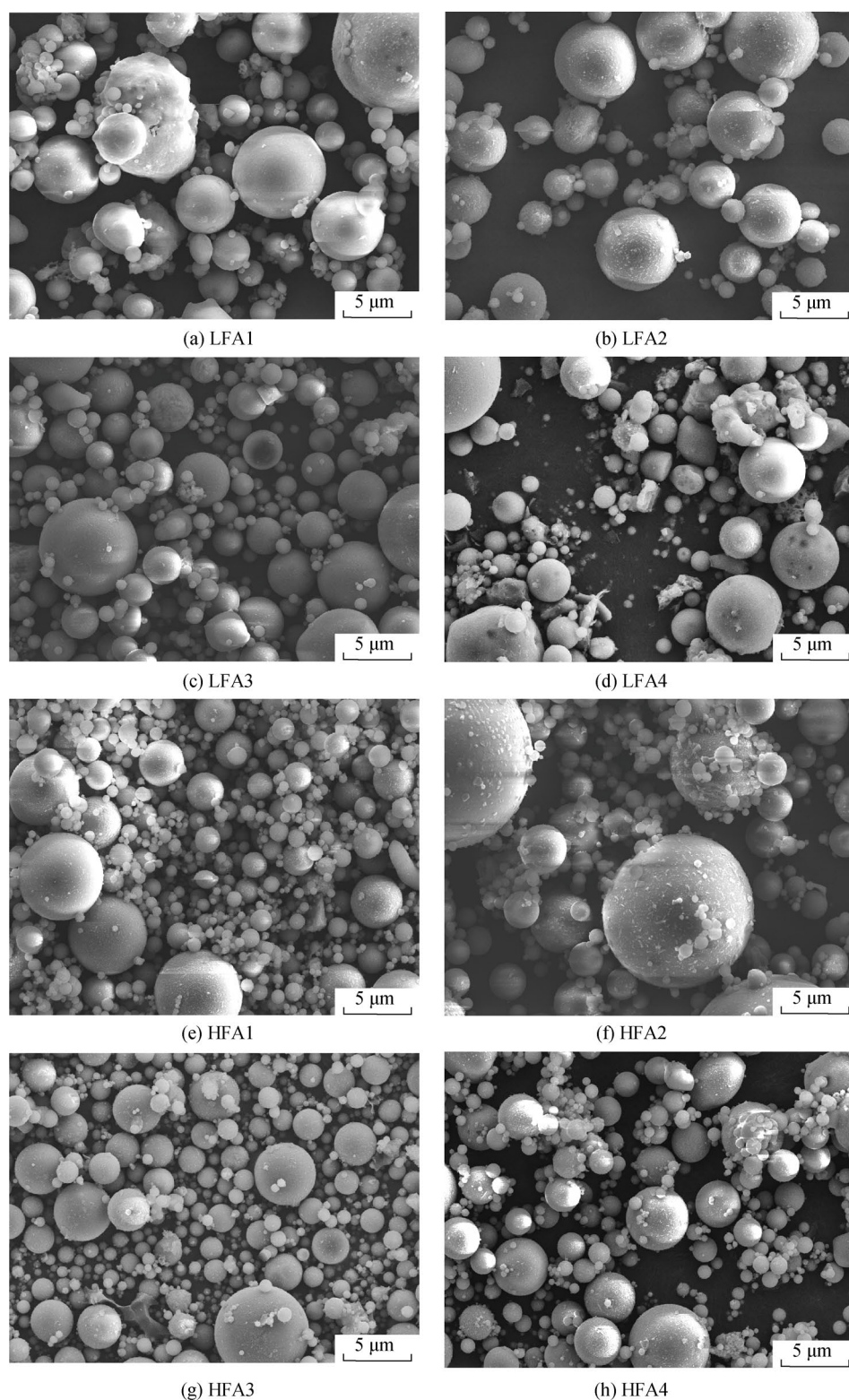


图2 粉煤灰的颗粒形貌

Fig. 2 Particle morphology of fly ash

煤灰的溶解；之后，停止搅拌并对烧杯中的残渣进行沉降，对沉降物用玛瑙研钵研磨后，转移回原溶液，再使用相同的温度和转速继续搅拌 1.0 h。之后，停止搅拌，并对烧杯中的溶液用真空抽滤机

配合慢速滤纸进行抽滤，抽滤过程中用去离子水洗涤滤渣至中性，然后，将滤渣在 105 ℃、真空度为 5 kPa(0 kPa 为绝对真空)的真空干燥箱中干燥至恒重，其质量记作 m_1 。

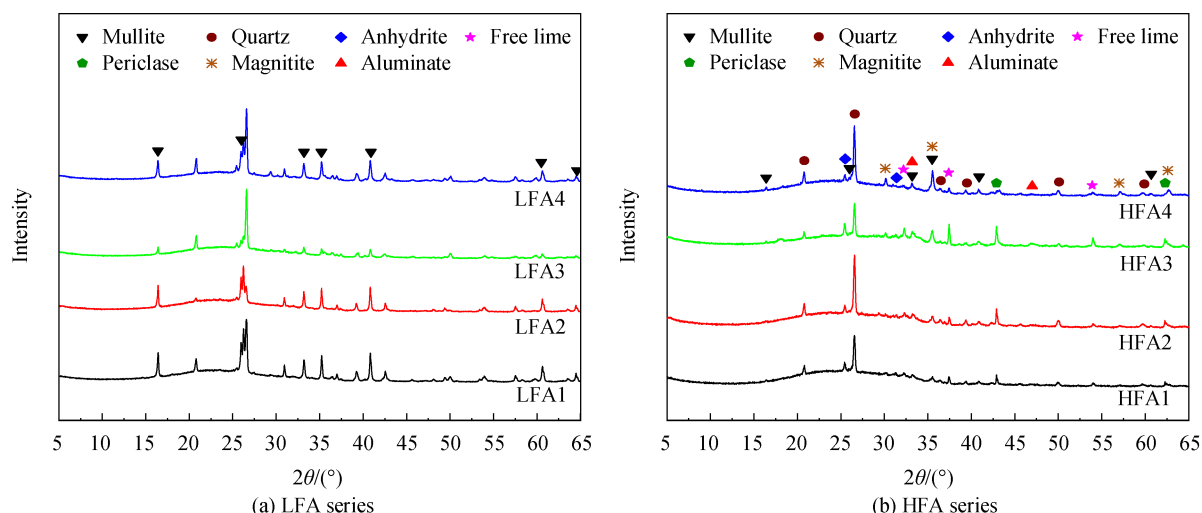


图 3 粉煤灰的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of fly ash

酸溶阶段: 将碱溶阶段已洗涤至中性、干燥至恒重的粉末, 加入盛放于聚四氟乙烯烧杯中、已在水浴锅中恒温至 30 ℃、200 mL 质量浓度为 10% 的 HNO₃(硝酸)溶液中, 使用与碱溶阶段相同的密封和搅拌条件, 搅拌 1.0 h, 然后对烧杯中的溶液进行抽滤、中性化洗涤, 并将滤渣在 105 ℃、真空度为 5 kPa 的真空干燥箱中干燥至恒重, 其质量记作 m_2 。

采用式(1)计算酸碱两段溶解法测得的粉煤灰玻璃体含量 G_{AL-AC} 。

$$G_{AL-AC} = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2 酸溶解法 使用精度为百分之一的电子秤称取 5.00 g 原状粉煤灰, 质量记作 m_3 ; 将称取的粉煤灰加入盛放于聚四氟乙烯烧杯中、已在室温下恒温至 25 ℃、100 mL 质量浓度为 20% 的 HF(氢氟酸)溶液中; 将顶置式搅拌机的聚四氟乙烯搅拌桨浸没于氢氟酸溶液中, 浸没完成后搅拌桨处于烧杯中液面高度的 1/2 位置, 再用塑料薄膜密封烧杯口(留置搅拌杆通孔); 在恒温 25 ℃下、以 500 r/min 的转速搅拌 5.0 h, 进行粉煤灰的溶解; 之后, 停止搅拌, 并对烧杯中的溶液进行抽滤, 抽滤过程中用去离子水洗涤滤渣至中性, 然后, 将滤渣在 105 ℃、真空度为 5 kPa 的真空干燥箱中干燥至恒重, 其质量记作 m_4 。

采用式(2)计算酸溶解法测得的粉煤灰玻璃体含量 G_{AC} 。

$$G_{AC} = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.3 定量 X 射线衍射法 使用精度为百分之一的电子秤, 精确称量 0.80 g 原状粉煤灰、0.20 g 作为 X 射线衍射法内掺物的二氧化钛(高纯试剂, 纯度为 99.99%), 将两者充分混合并进一步用玛瑙研钵研磨均匀。使用 X 射线衍射仪对试样进行 XRD 谱测试, 使用 X 射线谱分析软件 Profex 对 XRD 测试结果进行分析^[15]。X 射线谱分析过程中, 利用全谱拟合的 Rietveld 方法, 得出被测试物质中各种晶体和玻璃体质量分数的定量分析结果, 该方法即为定量 X 射线衍射法(QXRD 方法)。

XRD 谱测试设备为 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪, X 射线源电压为 40.0 kV, 电流为 40.0 mA, Cu 靶, K_{α1} 的波长为 1.540 60 Å; 使用 θ/θ 测角系统; 探测器的型号为 LYNXEYE_XE_T; 入射光束采用固定发散狭缝(1.0 mm)和初级索拉狭缝(5.1°), 衍射光束采用次级索拉狭缝(4.0°)和防散射狭缝(5.2 mm)。

2 结果与讨论

2.1 酸碱两段溶解法测试结果

对 4 种低钙粉煤灰、4 种高钙粉煤灰, 使用 NaOH 和 HNO₃ 联合的酸碱两段溶解法进行玻璃体含量测试, 每种粉煤灰各取 3 个试样进行重复测试。酸碱两段溶解法测得玻璃体含量如表 4 所示, 其中同时给出了碱溶阶段后和酸溶阶段后, 经 105 ℃干燥后剩余的残渣质量 m_1 和 m_2 。

2.2 酸溶解法测试结果

对 4 种低钙粉煤灰、4 种高钙粉煤灰, 使用 HF 酸溶解法进行玻璃体含量测试, 每种粉煤灰各取

表 4 碱酸两段溶解法测得的粉煤灰玻璃体含量
Table 4 Glass phase mass percentage after alkaline-acid two-stage dissolution

No.	Initial mass m_0 /g	After the NaOH dissolution stage m_1		After the HNO ₃ acid dissolution stage m_2		Glass phase content G_{AL-AC} /%
		Average/g	SD/g	Average/g	SD/g	
LFA1	5.00	2.08	0.04	1.24	0.16	75.20
LFA2	5.00	1.85	0.02	0.91	0.05	81.80
LFA3	5.00	1.77	0.02	0.63	0.13	87.40
LFA4	5.00	2.47	0.04	1.34	0.05	73.20
HFA1	5.00	2.46	0.03	0.27	0.02	94.60
HFA2	5.00	2.63	0.01	0.47	0.02	90.67
HFA3	5.00	3.30	0.04	0.52	0.02	89.60
HFA4	5.00	2.11	0.02	0.55	0.02	89.00

SD is standard deviation.

3 个试样进行重复测试，所得测试结果如表 5 所示。

表 5 HF 酸溶解法测得的粉煤灰玻璃体含量
Table 5 Glass phase mass percentage after HF acid dissolution

No.	Initial mass m_3 /g	After the HF acid dissolution stage m_4		Glass phase content G_{AC} /%
		Average/g	SD/g	
LFA1	5.00	0.40	0.09	91.93
LFA2	5.00	0.50	0.01	90.00
LFA3	5.00	0.50	0.09	90.07
LFA4	5.00	0.83	0.05	83.40
HFA1	5.00	1.20	0.23	75.93
HFA2	5.00	1.10	0.10	78.00
HFA3	5.00	2.82	0.07	43.60
HFA4	5.00	0.93	0.12	81.40

2.3 定量 X 射线衍射法测试结果

使用 X 射线衍射谱分析软件 Profex，结合无机晶体结构数据库 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)，进行 4 种低钙粉煤灰、4 种高钙粉煤灰，内掺 20%(质量分数)二氧化钛的 XRD 谱的 Rietveld 方法定量分析。图 4 展示了以代号为 HFA1 的高钙粉煤灰为例对其 XRD 谱进行全谱拟合的结果，由此可见使用 Profex 软件，结合无机晶体结构数据库，可很好地拟合出该粉煤灰中的 Mullite(莫来石)、Anhydrite(无水石膏)、Quartz(石英)、Lime(游离氧化钙)、Periclase(氧化镁)、Aluminate(铝酸三钙)、Magnetite(磁铁矿)、Glass(玻璃体) 8 个物相的种类和含量。

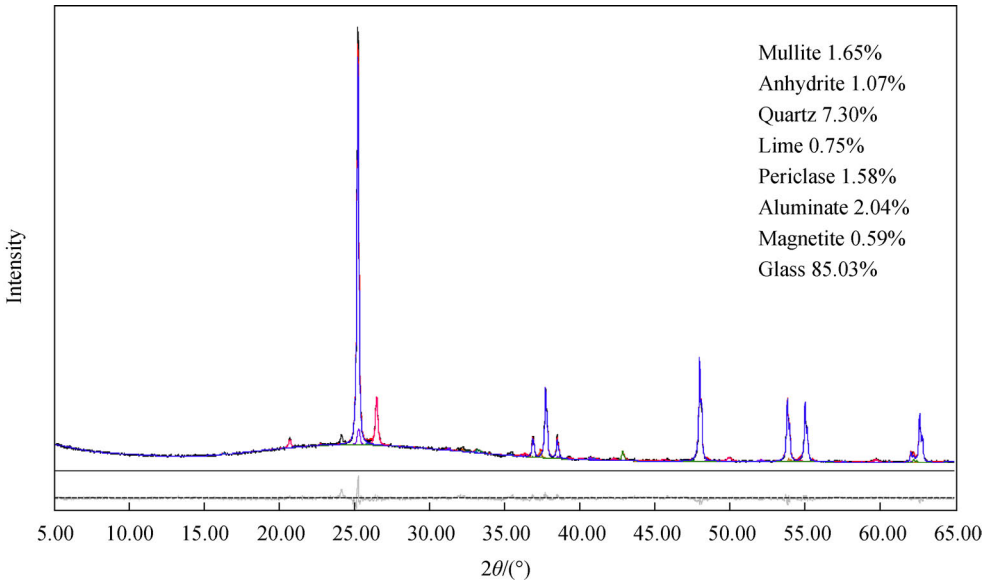


图 4 XRD 谱全谱拟合结果展示
Fig. 4 XRD patterns full-spectrum fitting illustration

对 4 种低钙粉煤灰、4 种高钙粉煤灰进行定量 X 射线衍射分析后，得出 8 种粉煤灰中莫来石、无水石膏、石英、游离氧化钙、游离氧化镁、磁铁矿、铝酸钙晶体，以及玻璃体的质量分数，如

表 6 所示。基于 Rietveld 方法的 XRD 谱全谱拟合过程中,使用的各种晶体的 XRD 衍射数据均来自 ICSD 数据库,其编号如表 6 的最后一列所示;内

掺物 TiO₂ 为纯度 99.99% 的高纯试剂,其晶型为锐钛矿 (Anatase) 型,在 ICSD 数据库中的序号为 63200。

表 6 QXRD 方法测得的粉煤灰中的晶体和玻璃体含量
Table 6 Crystal phases and glass content of fly ash by QXRD method

Phases	LFA1	LFA2	LFA3	LFA4	HFA1	HFA2	HFA3	HFA4	ICSD No.
Mullite	27.44	22.76	8.46	25.13	0.92	1.65	1.45	3.04	158098
Anhydrite	0.36	0.77	0.66	0.75	0.99	1.07	1.62	0.70	15876
Quartz	7.91	2.72	10.24	9.60	3.95	7.30	3.01	6.85	174
Lime	0.03	0.02	0.18	0.05	0.48	0.75	2.04	0.26	75786
Periclase	0.12	0.15	0.28	0.35	0.75	1.58	2.39	0.36	9863
Aluminate	0.24	0.27	0.37	0.86	0.97	2.04	3.44	0.67	100221
Magnetite	0.20	0.21	0.62	0.65	0.22	0.59	1.36	2.13	30860
Glass	63.69	73.10	79.19	62.61	91.72	85.03	84.69	86.00	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

2.4 3 种测试方法的结果对比

碱酸两段溶解法、酸溶解法、定量 X 射线衍射 3 种测试方法,测得的 4 种低钙粉煤灰、4 种高钙粉煤灰中的玻璃体含量如图 5 所示。由图 5 可见,3 种测试方法所得粉煤灰中的玻璃体含量有较大差异。4 种低钙粉煤灰(样品 LFA1 至 LFA4),用 HF 酸溶解法所得玻璃体含量最高,定量 X 射线衍射法所得玻璃体含量最低;4 种高钙粉煤灰(样品 HFA1 至 HFA4),用碱酸两段溶解法所得玻璃体含量最高,HF 酸溶解法所得玻璃体含量最低。

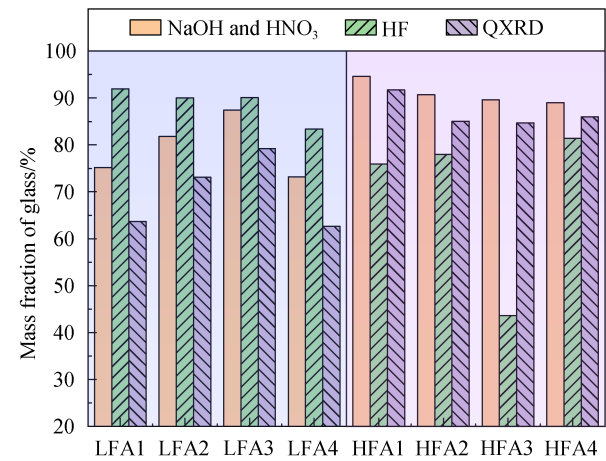


图 5 3 种测试方法所得粉煤灰玻璃体含量对比
Fig. 5 Glass content of three testing methods

以定量 X 射线衍射方法所得玻璃体含量为横坐标,分别以碱酸两段溶解法和 HF 酸溶解法所得玻璃体含量为纵坐标,进行 3 种测试方法所得玻璃体含量测试结果关系探究,如图 6 所示。

由图 6a 可见,碱酸两段溶解法与定量 X 射线

衍射法测试结果之间具有较好的正相关线性关系,相关系数为 0.98。同时,由拟合方程截距为 29.9、线性比例系数为 0.71 可知,两者之间偏离 1:1 关系,说明碱酸两段溶解法与定量 X 射线衍射法两者之间存在固定误差和比例误差。若以 QXRD 方法的测试结果为准值,当 QXRD 方法测得的玻璃体含量为零时,碱酸两段溶解法测得的玻璃体含量为 29.9%,说明碱酸两段溶剂法会溶解粉煤灰中除玻璃体外的晶体,从而导致固定误差;比例系数为 0.71 说明,碱酸两段溶解法不能完全溶解粉煤灰中的玻璃体,从而导致比例误差。

由图 6b 可见,HF 酸溶解法所得测试结果与定量 X 射线衍射法测试结果之间呈负相关线性关系,且用 HF 酸溶解法所测得的 HFA3 粉煤灰玻璃体含量严重偏小[坐标为(84.7, 43.6)的数据点](具体原因见后续分析)。由拟合方程截距为 114.5(该数据超越了可能的最大截距 100,说明在图 6b 的拟合范围外,2 种测试方法之间会偏离线性关系)、线性比例系数为-0.39 可知,HF 酸溶解法与定量 X 射线衍射法两者之间存在固定误差和比例误差。若以 QXRD 方法的测试结果为准值,则固定误差的来源是 HF 酸可溶解粉煤灰中的晶体;负的比例系数说明粉煤灰在被 HF 酸溶解的过程中,粉煤灰中的玻璃体会被某些物质所屏障,产生屏障的原因将在本文后续部分进行分析。

由碱酸两段溶解法、HF 酸溶解法各自与定量 X 射线衍射法测试结果之间的关系可知,碱酸两段溶解法与 HF 酸溶解法测试结果之间为负相关线性关系,在此不再赘述。

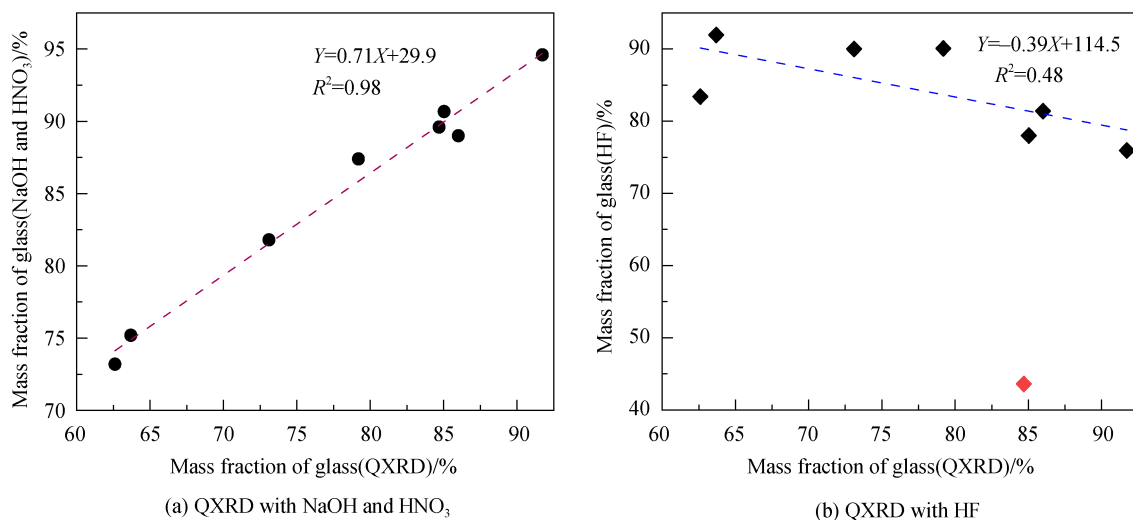


图6 3种测试方法所得粉煤灰玻璃体含量对比

Fig. 6 Glass content relationship of three types testing methods

为什么碱酸两段溶解法虽与定量X射线衍射法关于粉煤灰玻璃体含量的测试结果之间呈现正相关性关系,但不是期望的1:1关系?为什么HF酸溶解法与定量X射线衍射法关于粉煤灰玻璃体含量的测试结果之间呈现负相关性线性关系?甚至出现严重不一致的现象(如样品HFA3)?这需从测试所使用的碱溶液(NaOH溶液)、酸溶液(HNO₃溶液、HF溶液)对粉煤灰溶解效果的角度进行深入探究。下面将针对这些方面进行探究和分析。

2.5 NaOH或HNO₃的单独溶解效果

采用与碱酸两段溶解法中碱溶阶段和酸溶阶段相同的方法,分别对精确称量的5.00 g原状粉煤灰使用质量浓度20% NaOH溶液进行5.0 h的碱溶、对精确称量的5.00 g原状粉煤灰使用质量浓度10% HNO₃溶液进行5.0 h的酸溶,每种粉煤灰各取3个试样进行重复测试,所得测试结果分别如表7和表8所示。由表7和表8可见,8种粉煤灰在经过NaOH溶液溶解或HNO₃溶液溶解之后,依然有大量的残留物,对这些残留物中的晶体种类和含量,以及玻璃体含量进行定量分析,则有助于理解NaOH溶液、HNO₃溶液对粉煤灰进行溶解过程中的物质变化。

2.6 定量X射线衍射法分析精度检验

为检验本工作所用QXRD方法的准确性,作者将标准石英砂研磨后的粉末与二氧化钛粉末以80:20的质量比例进行均匀混合,然后进行X射线衍射测试并使用QXRD方法进行物质含量分析,测得石英的含量为79.99%,二氧化钛的含量为20.00%,该测试结果准确,证明了所使用的QXRD方法的可行性和准确性。同时,Ward等^[16]和Glosser等^[17]使

用QXRD方法对粉煤灰中晶体和玻璃体的定量分析结果也表明了QXRD方法的可行性。

表7 对粉煤灰进行NaOH溶解后残留物的质量分数
Table 7 Residual mass percentage after NaOH dissolution

No.	Initial mass/g	After the NaOH dissolution stage		Mass percentage of residual material/%
		Average/g	SD/g	
LFA1	5.00	1.94	0.01	38.73
LFA2	5.00	1.89	0.03	37.87
LFA3	5.00	1.70	0.04	34.07
LFA4	5.00	2.21	0.10	44.13
HFA1	5.00	2.49	0.04	49.80
HFA2	5.00	2.73	0.03	54.53
HFA3	5.00	3.27	0.09	65.47
HFA4	5.00	2.15	0.02	42.93

表8 对粉煤灰进行HNO₃溶解后残留物的质量分数
Table 8 Residual mass percentage after HNO₃ dissolution

No.	Initial mass/g	After the HNO ₃ acid dissolution stage		Mass percentage of residual material/%
		Average/g	SD/g	
LFA1	5.00	4.26	0.05	85.20
LFA2	5.00	3.95	0.12	78.93
LFA3	5.00	3.40	0.06	68.07
LFA4	5.00	3.91	0.03	78.27
HFA1	5.00	2.02	0.13	40.40
HFA2	5.00	2.91	0.08	58.20
HFA3	5.00	1.92	0.21	38.33
HFA4	5.00	2.76	0.21	55.20

2.7 碱或酸溶解过程中的物质变化

为分析粉煤灰在碱溶液和/或酸溶液溶解过程

中的物质变化, 对原状粉煤灰、碱酸两段溶解法后的残留物、HF 酸溶解法后的残留物、NaOH 溶解后的残留物、HNO₃ 溶解后的残留物进行 X 射线衍射测试和 QXRD 分析。各种粉煤灰的原状灰和残留物的 XRD 衍射谱和 QXRD 分析结果, 分别如图 7~图 14、表 9~表 16 所示。

由图 7~图 14 的 XRD 谱及表 9~表 16 的 QXRD 定量分析结果可见, 8 种粉煤灰在本工作使用的碱溶液和/或酸溶液溶解后, 呈现出如下规律:

1) 8 种原状粉煤灰, 均含有莫来石、石英、无水石膏、游离氧化钙、游离氧化镁、磁铁矿、铝酸钙 7 种晶体, 差异在于晶体的质量分数不同; 8 种粉煤灰中均含有大量的玻璃体, 质量分数变化于 62.6%~91.7%之间。

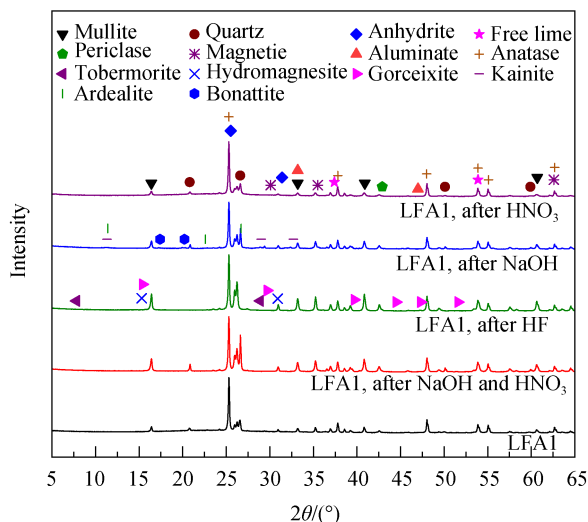


图 7 LFA1 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of LFA1 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

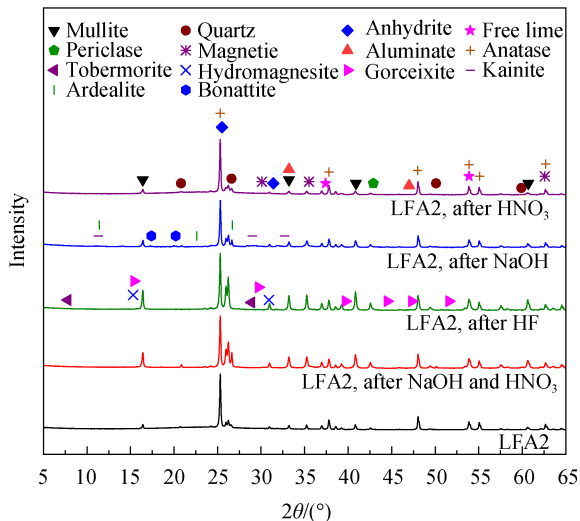


图 8 LFA2 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of LFA2 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

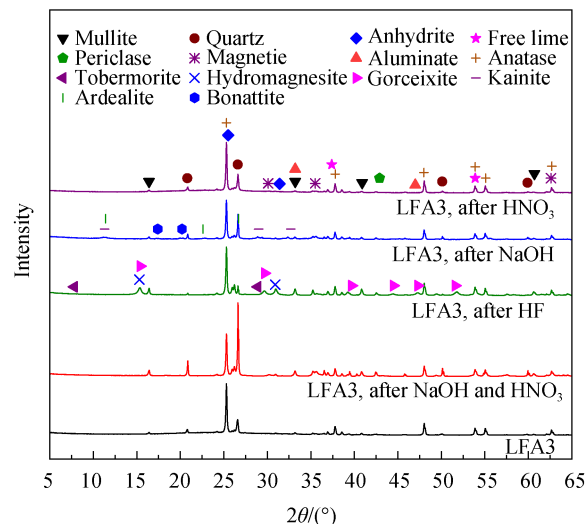


图 9 LFA3 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 XRD 谱
Fig. 9 XRD patterns of LFA3 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

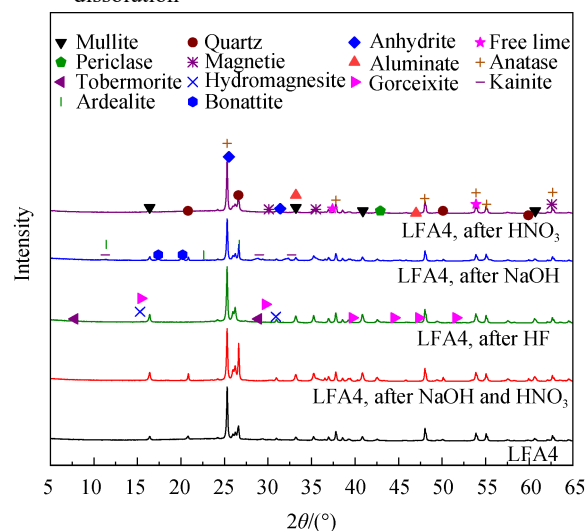


图 10 LFA4 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 XRD 谱
Fig. 10 XRD patterns of LFA4 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

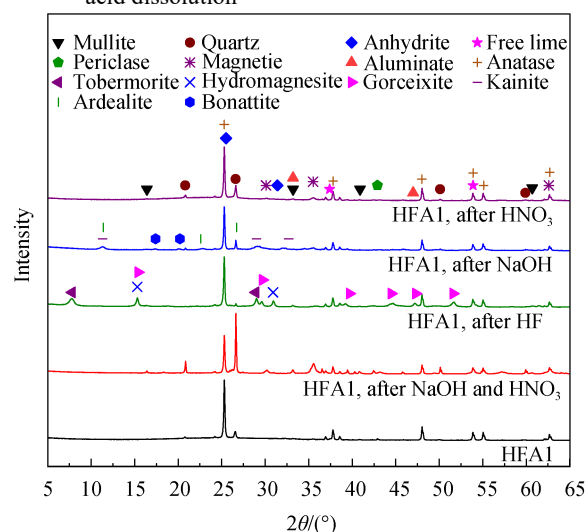


图 11 HFA1 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 XRD 谱
Fig. 11 XRD patterns of HFA1 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

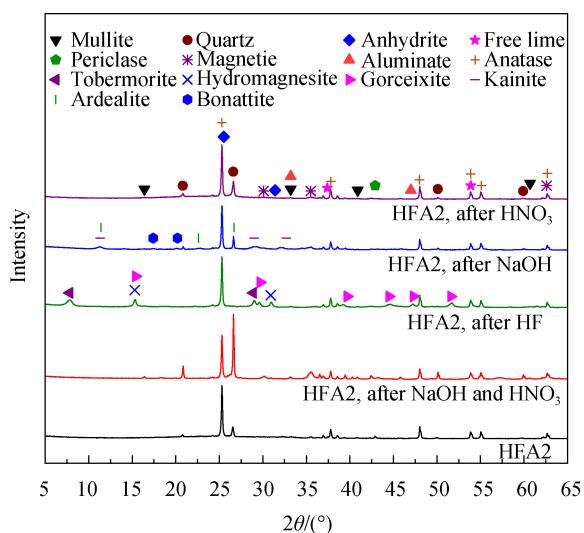


图 12 HFA2 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of HFA2 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

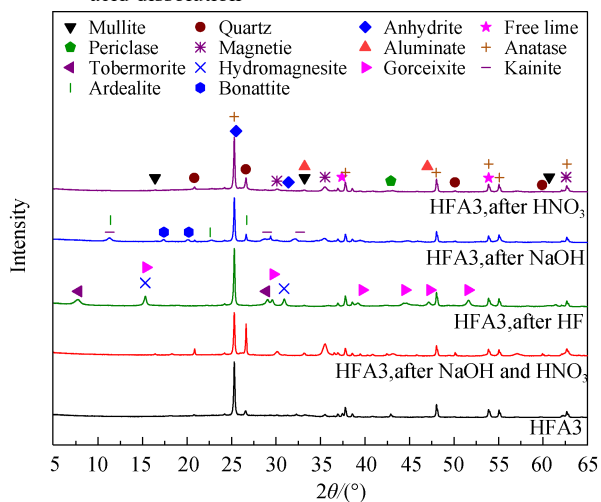


图 13 HFA3 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 XRD 谱

Fig. 13 XRD patterns of HFA3 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

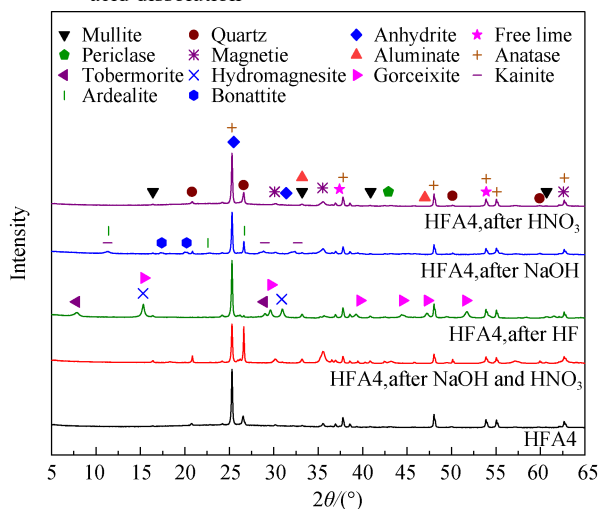


图 14 HFA4 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 XRD 谱

Fig. 14 XRD patterns of HFA4 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

表 9 LFA1 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 QXRD 定量分析结果

Table 9 QXRD result of LFA1 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

Name	LFA1				
	Original	After NaOH and HNO ₃	After HF	After NaOH	After HNO ₃
Mullite	27.44	73.71	86.00	50.73	29.62
Anhydrite	0.36				
Quartz	7.91	14.54	0.55	9.52	8.02
Lime	0.03				
Periclase	0.12				
Aluminate	0.24				
Magnetite	0.20	0.57	0.28	0.38	0.16
Hydromagnesite			0.14		
Gorceixite					
Tobermorite					
Kainite				3.77	
Ardealite				1.30	
Bonattite				2.35	
Glass	63.69	11.18	13.02	31.95	62.20
Total	99.99	100.00	99.99	100.00	100.00

表 10 LFA2 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 QXRD 定量分析结果

Table 10 QXRD result of LFA2 fly ash after alkaline and/or acid dissolution

Name	LFA2				
	Original	After NaOH and HNO ₃	After HF	After NaOH	After HNO ₃
Mullite	22.76	81.66	87.52	41.85	26.34
Anhydrite	0.77				
Quartz	2.72	6.26	0.30	2.95	3.67
Lime	0.02				
Periclase	0.15				
Aluminate	0.27				
Magnetite	0.21	1.07	0.23	0.55	0.27
Hydromagnesite					
Gorceixite					
Tobermorite					
Kainite				3.34	
Ardealite				1.40	
Bonattite				2.10	
Glass	73.10	11.01	11.95	47.81	69.72
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 11 LFA3 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 QXRD 定量分析结果

Table 11 QXRD result of LFA3 fly ash after alkaline and/or acid dissolution w/%

Name	LFA3				
	Original	After NaOH and HNO ₃	After HF	After NaOH	After HNO ₃
Mullite	8.46	39.24	30.62	13.51	10.64
Anhydrite	0.66				
Quartz	10.24	34.38	3.12	12.91	10.62
Lime	0.18				
Periclase	0.28				
Aluminate	0.37				
Magnetite	0.62	4.88	1.07	1.62	0.94
Hydromagnesite			5.61		
Gorceixite			9.54		
Tobermorite			4.51		
Kainite				5.20	
Ardealite				3.70	
Bonattite				2.73	
Glass	79.19	21.50	45.50	60.33	77.80
Total	100.00	100.00	99.97	100.00	100.00

表 12 LFA4 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 QXRD 定量分析结果

Table 12 QXRD result of LFA4 fly ash after alkaline and/or acid dissolution w/%

Name	LFA4				
	Original	After NaOH and HNO ₃	After HF	After NaOH	After HNO ₃
Mullite	25.13	59.04	50.54	28.04	28.59
Anhydrite	0.75				
Quartz	9.60	15.49	0.53	9.38	9.84
Lime	0.05				
Periclase	0.35				
Aluminate	0.86				
Magnetite	0.65	2.12	0.42	1.44	0.86
Hydromagnesite			1.47		
Gorceixite			0.25		
Tobermorite			0.93		
Kainite				4.30	
Ardealite				2.11	
Bonattite				5.23	
Glass	62.61	23.35	45.86	49.50	60.70
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99

表 13 HFA1 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 QXRD 定量分析结果

Table 13 QXRD result of HFA1 fly ash after alkaline and/or acid dissolution w/%

Name	HFA1				
	Original	After NaOH and HNO ₃	After HF	After NaOH	After HNO ₃
Mullite	0.92	21.40	4.04	1.90	3.64
Anhydrite	0.99				
Quartz	3.95	31.87	1.03	5.15	8.59
Lime	0.48				
Periclase	0.75				
Aluminate	0.97				
Magnetite	0.22	12.55	0.40	1.13	1.99
Hydromagnesite			5.03		
Gorceixite			9.63		
Tobermorite			9.90		
Kainite				10.23	
Ardealite				5.58	
Bonattite				3.80	
Glass	91.72	34.10	69.90	72.20	85.78
Total	100.00	99.92	99.93	99.99	100.00

表 14 HFA2 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 QXRD 定量分析结果

Table 14 QXRD result of HFA2 fly ash after alkaline and/or acid dissolution w/%

Name	HFA2				
	Original	After NaOH and HNO ₃	After HF	After NaOH	After HNO ₃
Mullite	1.65	16.11	2.79	1.63	3.71
Anhydrite	1.07				
Quartz	7.30	35.04	0.25	7.21	11.81
Lime	0.75				
Periclase	1.57				
Aluminate	2.04				
Magnetite	0.59	8.54	0.23	1.60	1.26
Hydromagnesite			6.13		
Gorceixite			9.20		
Tobermorite			8.50		
Kainite				7.94	
Ardealite				5.45	
Bonattite				3.67	
Glass	85.03	40.30	72.90	72.49	83.22
Total	100.00	99.99	100.00	99.99	100.00

表 15 HFA3 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 QXRD 定量分析结果

Table 15 QXRD result of HFA3 fly ash after alkaline and/or acid dissolution w/%

Name	HFA3				
	Original	After NaOH and HNO ₃	After HF	After NaOH	After HNO ₃
Mullite	1.45	13.33	1.38	0.97	5.51
Anhydrite	1.62				
Quartz	3.01	14.64	0.07	6.94	7.72
Lime	2.04				
Periclase	2.39				
Aluminate	3.44				
Magnetite	1.36	13.83	0.24	2.20	4.04
Hydromagnesite			7.12		
Gorceixite			10.86		
Tobermorite			13.53		
Kainite				9.15	
Ardealite				7.31	
Bonattite				4.33	
Glass	84.69	58.20	66.80	69.10	82.73
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 16 HFA4 粉煤灰碱溶解和/或酸溶解后的 QXRD 定量分析结果

Table 16 QXRD result of HFA4 fly ash after alkaline and/or acid dissolution w/%

Name	HFA4				
	Original	After NaOH and HNO ₃	After HF	After NaOH	After HNO ₃
Mullite	3.04	20.90	8.25	3.70	6.73
Anhydrite	0.70				
Quartz	6.85	18.86	0.34	7.55	8.34
Lime	0.25				
Periclase	0.36				
Aluminate	0.67				
Magnetite	2.13	15.14	1.05	4.12	3.71
Hydromagnesite			8.02		
Gorceixite			12.69		
Tobermorite			12.19		
Kainite				5.24	
Ardealite				5.44	
Bonattite				5.14	
Glass	86.00	45.10	57.40	68.80	81.21
Total	100.00	100.00	99.94	99.99	99.99

2) 8 种粉煤灰经过 NaOH 和 HNO₃ 溶液溶解后, 剩余的晶体只有莫来石、石英和磁铁矿, 无水石膏、游离氧化钙、游离氧化镁、铝酸钙 4 种晶体被溶解; 同时, 还有部分玻璃相未被溶解。需注意, 此时的

玻璃相含量为经过 NaOH 和 HNO₃ 溶液溶解后残渣的质量分数, 若要得到相对于取样的 5.00 g 原状粉煤灰中玻璃相的质量分数, 应进一步根据 NaOH 和 HNO₃ 溶液溶解后剩余的残渣质量进行换算。

3) 8 种粉煤灰经过 HF 酸溶液溶解后, 原状粉煤灰中的 7 种晶体剩余的只有莫来石、石英和磁铁矿, 无水石膏、游离氧化钙、游离氧化镁、铝酸钙 4 种晶体被溶解; 同时, 还有部分玻璃相未被溶解; 应注意的是, 粉煤灰经过 HF 酸溶液溶解、中性化洗涤、抽滤、真空干燥后, 生成了水菱镁石[Hydromagnesite, 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O], 磷钡铝石[Gorceixite, (Ba_{0.76}Ca_{0.19}Sr_{0.1})(Al_{0.91}Fe_{0.09})₃(PO₄)(HPO₄)(OH)₆], 托钵莫来石[Tobermorite, Ca₄(Si₆O₁₅)(OH)₂·5H₂O] 3 种晶体。这些新生成的晶体是由 HF 酸对粉煤灰中的晶体和玻璃体解聚后, 在试验的环境条件下通过化学反应生成, 这增大了使用 HF 溶解法测试和表征粉煤灰玻璃体含量的复杂度, 也降低了该方法的测试精度。

4) 8 种粉煤灰经过 NaOH 溶液溶解后, 原状粉煤灰中的 7 种晶体剩余的只有莫来石、石英和磁铁矿, 无水石膏、游离氧化钙、游离氧化镁、铝酸钙 4 种晶体被溶解; 同时, 还有部分玻璃相未被溶解; 生成了钾盐镁矾(Kainite, MgSO₄·KCl·3H₂O, 其中的 Cl⁻可被 F⁻、Br⁻、OH⁻等取代), 硫酸磷钙[Ardealite, Ca(HPO₄)·Ca(SO₄)·4(H₂O)], 硫酸铜[Bonattite, CuSO₄·3(H₂O)] 3 种晶体。同样, 这些新生成的晶体是由 NaOH 对粉煤灰中的晶体和玻璃体解聚后, 在试验的环境条件下通过化学反应生成; 同时, 由 8 种粉煤灰经过 NaOH 和 HNO₃ 溶液溶解后, 残留物中未出现 Kainite、Ardealite 和 Bonattite 3 种晶体可知, 在 NaOH 溶解阶段生成的这些晶体, 在后续的 HNO₃ 酸溶解过程中会被溶解。

5) 8 种粉煤灰经过 HNO₃ 酸溶液溶解后, 原状粉煤灰中的 7 种晶体剩余的只有莫来石、石英和磁铁矿, 其他的 4 种晶体无水石膏、游离氧化钙、游离氧化镁、铝酸钙被溶解; 无新的晶体生成, 且有部分玻璃相未被溶解。

同时应说明的是, 粉煤灰在碱溶液和/或酸溶液溶解的过程中, 莫来石、石英和磁铁矿 3 种晶体也会被部分溶解。结合表 4、表 5、表 7 和表 8 中粉煤灰经过碱溶液和/或酸溶液溶解后的剩余质量, 以及表 9~表 16 的原状粉煤灰和碱溶液和/或酸溶液溶解后残渣的质量分数数据, 可得出 5.00 g 原状粉煤灰中以及经过碱溶液和/或酸溶液溶解后残渣中莫来

石、石英和磁铁矿 3 种晶体的质量。以原状粉煤灰中 3 种晶体的质量为 X 轴, 碱溶液和/或酸溶液溶解后残渣中 3 种晶体的质量为 Y 轴进行等轴绘图, 如图 15 所示。由图 15b 中的数据点均落在对角线下方可见, 莫来石、石英和磁铁矿 3 种晶体在 HF 酸中会发生显著溶解, 这一点由 XRD 谱中相应矿物衍射峰相对于原状粉煤灰的衍射峰明显减弱或消失也

可看出(图 7~图 14)。同时, 其他的 3 种碱溶液和/或酸溶液溶解方式中, 3 种晶体的质量均落在对角线下方, 说明使用 NaOH 和 HNO₃(图 15a)、NaOH(图 15c)、HNO₃(图 15d)对粉煤灰进行溶解, 也会导致莫来石、石英和磁铁矿 3 种晶体的溶解。图 15c 中, 处于对角线上方的一个石英数据点, 应当是由于试样的匀质性偏差所致, 属于偶然误差。

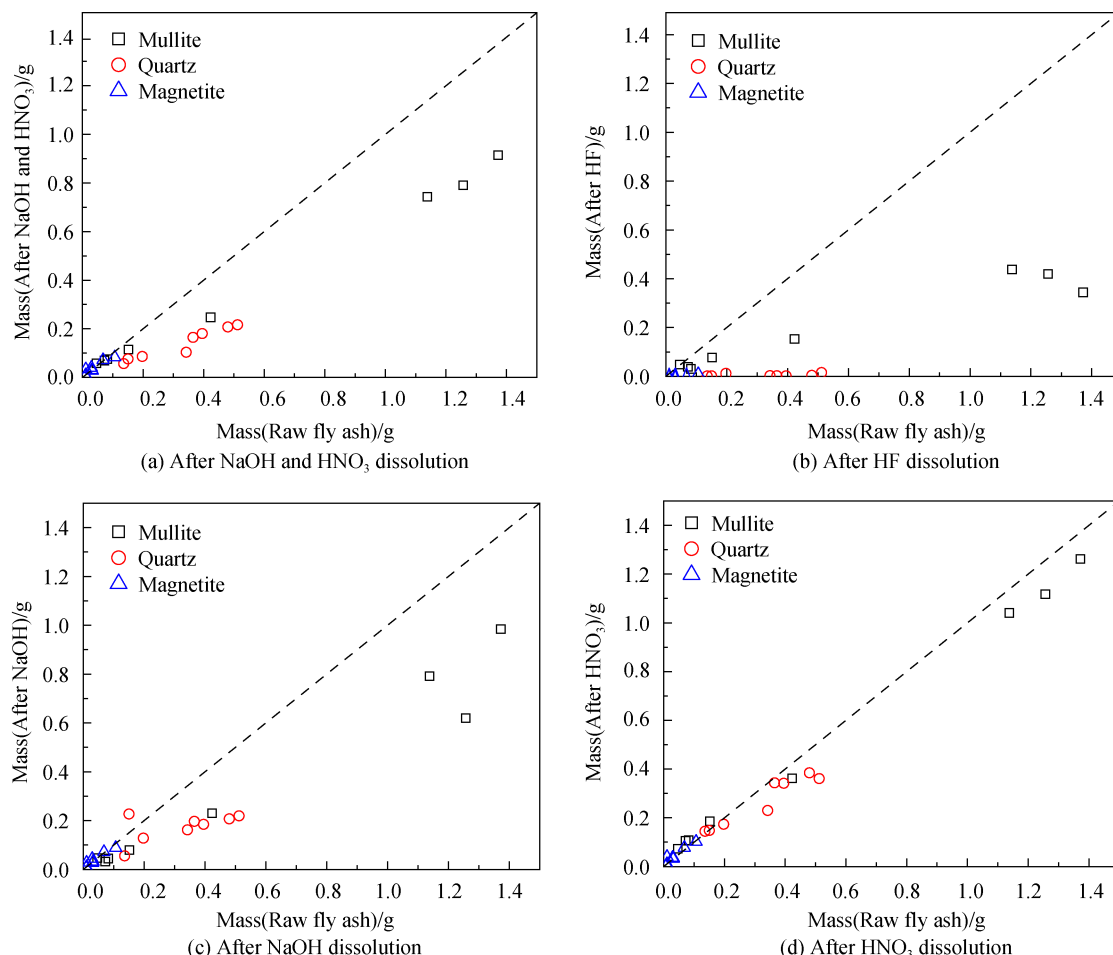


图 15 原状粉煤灰与碱溶液和/或酸溶液溶解后残渣中 3 种晶体质量的对比

Fig. 15 Comparison of the masses of three crystalline phases in the residues from raw fly ash dissolved in alkaline and/or acid solutions

2.8 粉煤灰在碱溶液和/或酸溶液中的溶解能力讨论

由图 7~图 15、表 9~表 16 可见, 粉煤灰在碱溶液和/或酸溶液中的溶解是一个非常复杂的过程, 与所使用的溶液种类有很大关系。本工作使用皮尔逊相关系数法, 讨论表 6 中 QXRD 方法所得 8 种原状粉煤灰的晶体和玻璃体含量, 与表 4、表 5、表 7 和表 8 中经过碱溶液和/或酸溶液溶解后所得 8 种粉煤灰玻璃体含量的关系, 以探究原状粉煤灰的晶体和玻璃体在不同的碱溶液和/或酸溶液中的溶解行为。

皮尔逊相关系数法通过计算两个变量之间协方差与各自标准差之间的比值, 来衡量两个变量之间的线性相关程度, 如式(3)所示。

$$r = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (3)$$

式中: r 为皮尔逊相关系数; x 为变量, 此处为 QXRD 方法测试所得 8 种原状粉煤灰某组分的含量, 如莫来石含量、石英含量或玻璃体含量; y 为另一个变量, 此处为某溶解方法测得的 8 种粉煤灰玻璃体含量, 如采用 HF 酸溶解法所测得的粉煤灰玻璃体含量。

QXRD 方法测得的 8 种原状粉煤灰的晶体和玻璃体含量, 与 4 种溶解法测得的 8 种粉煤灰玻璃体含量之间的皮尔逊相关系数如图 16 所示, 其中 Y 轴为原状粉煤灰的 8 种组分(包括 7 种晶体和玻璃体), X 轴为皮尔逊相关系数; 图 16 中的每个子图中, 均按照皮尔逊相关系数的绝对值, 从小到大进行了排序。由图 16 可见, 粉煤灰中的组分(包括晶体和玻璃体)在不同溶液中的溶解能力不同, 图中 X 轴零点右侧的正值表示粉煤灰的某组分对粉煤灰在

该溶液中的溶解有利, 即该组分在该溶液中会溶解; X 轴零点左侧的负值表示粉煤灰中的某组分对粉煤灰在该溶液中的溶解不利, 或者是由于该组分难以溶解, 或者是由于该组分在溶解后所生成的沉淀物会阻止粉煤灰的进一步溶解。需要说明的是, 图 16 中的相关系数的绝对值大小, 并不表示粉煤灰中该组分在对应溶液中的溶解程度(溶解程度分析见表 9~表 16, 及图 15), 而只是表征该组分对粉煤灰溶解能力的影响。

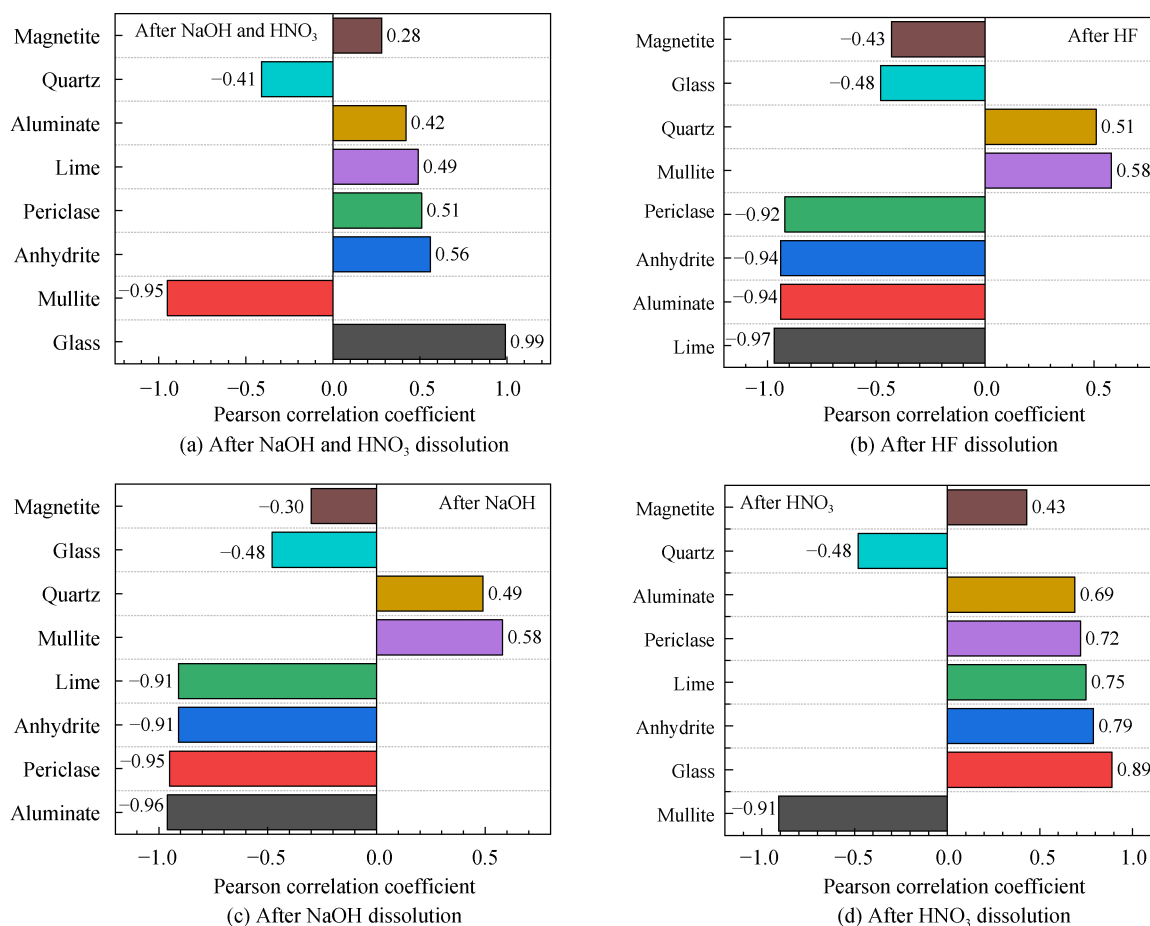


图 16 原状粉煤灰中的组分含量与碱溶液和/或酸溶液溶解方法测得的玻璃体含量关系

Fig. 16 Pearson correlation coefficient of raw fly ash component with dissolution residue

图 16a 为粉煤灰组分与粉煤灰在 NaOH 和 HNO₃ 溶液中溶解后测得的玻璃体含量关系, 是粉煤灰在 NaOH 溶液中溶解和在 HNO₃ 溶液中溶解的复合效应显示, 即图 16a 是图 16c 和 16d 的复合效应。

由图 16c 可见, 石英和莫来石在 NaOH 溶液中可以溶解, 这是由于石英中的 SiO₂ 为酸性氧化物, 在 NaOH 溶液中可以溶解并形成可溶的 Na₂SiO₃; 莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)是酸性氧化物和两性氧化物 Al₂O₃ 的结合体, Al₂O₃ 可在 NaOH 溶液中溶解并形成可溶的偏铝酸钠[NaAl(OH)₄]。无水石膏在 NaOH

溶液中不溶解, 这是由于 CaSO₄ 的溶度积小于 Ca(OH)₂。铝酸钙(Ca₃Al₂O₆)虽遇水极易溶解, 但其与 NaOH 反应后会形成难溶的 Ca(OH)₂, 因此会抑制其溶解。游离氧化钙和游离氧化镁均为碱性氧化物, 遇水后形成难溶的 Ca(OH)₂ 和 Mg(OH)₂, 因此也抑制了它们的溶解。磁铁矿与 NaOH 溶液反应后会形成极其难溶的 Fe(OH)₃, 在其表面形成钝化膜并阻止其溶解。粉煤灰中的玻璃体虽可在 NaOH 中溶解, 但难溶的 Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Fe(OH)₃ 和磁铁矿等难溶物对玻璃体的掩蔽效应, 以及玻璃体中

含有的 Na_2O 和 CaO 等碱性氧化物, 使玻璃体难以在 NaOH 溶液中进行溶解。

由图 16d 可见, 游离氧化钙和游离氧化镁在 HNO_3 溶液中可以溶解, 这是由于两者与 HNO_3 溶液反应后生成易溶的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 所致。无水石膏与 HNO_3 反应后生成易溶的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_2SO_4 , 因此可溶, 但后者会抑制该反应的进行。铝酸钙($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)与 HNO_3 反应后会形成易溶的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 因此可溶, 但水解后会形成难溶的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 因此会抑制该反应的进行。磁铁矿与 HNO_3 反应后会形成可溶的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 因此磁铁矿在 HNO_3 溶液中表现为可溶。玻璃体在 HNO_3 溶液中可溶, 是由于 HNO_3 可与玻璃体中的网络调整体 Na_2O 和 CaO 发生反应, 形成可溶的 NaNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 因此玻璃体在 HNO_3 溶液中表现为可溶。石英中的 SiO_2 为酸性氧化物, 莫来石中的 Al_2O_3 和 SiO_2 分别为两性氧化物和酸性氧化物, 两者在 HNO_3 中均难以溶解, 因此石英和莫来石在 HNO_3 溶液中表现为难溶, 呈现出负相关关系。

综合图 16c 和图 16d 的分析可见, 使用先 NaOH 后 HNO_3 对粉煤灰进行溶解的过程中, 会表现出图 16a 所示的石英和莫来石与粉煤灰溶解能力的负相关关系; 铝酸钙、磁铁矿、游离氧化钙、游离氧化镁、无水石膏和玻璃体与粉煤灰溶解能力的正相关关系。

由图 16b 可见, 石英和莫来石在 HF 酸中可以溶解, 这是由于 F^- 与 Si^{4+} 具有极强的亲和力, 可形成挥发性的 SiF_4 , 从而导致两者的溶解。无水石膏与 HF 反应后会形成难溶的 CaF_2 , 因此会抑制该反应的进行。铝酸钙中的两性氧化物 Al_2O_3 虽可与 HF 反应生成可溶的 H_3AlF_6 , 但也会形成难溶的 CaF_2 , 因此会抑制该反应的进行。碱性氧化物游离氧化钙和游离氧化镁与 HF 反应后, 会形成难溶的 CaF_2 和 MgF_2 , 因此会抑制该反应的进行。磁铁矿与 HF 反应过程中会形成 FeF_6^{3-} 络离子, 该反应非常缓慢, 因此磁铁矿会抑制粉煤灰在 HF 溶液中的溶解。玻璃体中的网络调整体 CaO 可与 HF 反应形成难溶的 CaF_2 , 因此粉煤灰中的玻璃体含量与其在 HF 中的溶解能力表现为负相关关系。同时, 由表 6 可知, 8 种粉煤灰中, 在 HF 中可溶的石英和莫来石含量总和, HFA3 粉煤灰中这两者的含量最少; 而在 HF 中难溶的无水石膏、游离氧化钙、游离氧化镁、铝酸钙和磁铁矿含量之和, HFA3 粉煤灰相对于其他粉煤灰显著偏多, 这些难溶物或反应后生成的难溶物会阻

碍粉煤灰中玻璃体的溶解, 因此使图 6b HF 溶解法所测得的 HFA3 粉煤灰玻璃体含量严重偏少。

综合上述分析可见, 粉煤灰在碱溶液和/或酸溶液中的溶解是一个受多个因素影响的复杂过程。其既取决于所使用的碱溶液和/或酸溶液的种类, 也表现为不同反应进程之间的相互制约, 如难溶物的生成会阻碍可溶物的溶解进程。同时, 粉煤灰在碱溶液和/或酸溶液中的溶解, 绝非一个简单的选择性溶解过程, 如只溶解玻璃体而不溶解晶体, 或在数种晶体之中选择性地只溶解某个或某些晶体, 而是表现为对粉煤灰中晶体和玻璃体的同步溶解过程, 仅存在溶解进度的差异。

因此, 使用碱溶液和/或酸溶液对粉煤灰进行溶解, 并依据溶解前后的质量变化来分析粉煤灰的玻璃体含量, 只能作为一个粗略的分析手段而不能作为一种精准的分析方法。若要对粉煤灰中玻璃体含量精准分析, 应使用定量 X 射线衍射方法来进行; 同时, X 射线衍射方法还可精准地分析粉煤灰中的晶体种类和含量, 因此应作为粉煤灰中晶体和玻璃体含量的定量分析方法。

3 结论

采用碱酸两段溶解法(先 NaOH , 再 HNO_3)、酸溶解法(HF 酸)和定量 X 射线衍射法(QXRD), 对 4 种低钙粉煤灰、4 种高钙粉煤灰玻璃体含量进行定量分析, 研究结果表明:

1) 3 种关于粉煤灰中玻璃体含量的定量分析方法相比, 碱酸两段溶解法和酸溶解法的精度差, 而定量 X 射线衍射法的精度高且测试结果全面, 既可测试粉煤灰中的玻璃体含量, 也可测试粉煤灰中晶体种类和含量。

2) 使用碱溶液(NaOH 溶液)和/或酸溶液(HNO_3 溶液、 HF 溶液)对粉煤灰进行溶解, 然后对残渣进行 QXRD 分析可见, 使用碱溶液和/或酸溶液均未实现对粉煤灰中晶体和玻璃体的完美选择性溶解; 甚至会在溶解的过程中生成新的晶体。从本源上制约了使用碱溶液和/或酸溶液对粉煤灰玻璃体含量进行定量分析的准确性。

3) 通过对原状粉煤灰、碱溶液和/或酸溶液溶解后的残渣进行 QXRD 测试, 并对测试结果进行分析和探究, 从本源上解释了使用碱溶液和/或酸溶液对粉煤灰进行溶解的原理并分析粉煤灰玻璃体含量的误差来源。

4) 所采用的皮尔逊相关系数法, 以及对粉煤灰

中组分与碱溶液和/或酸溶液反应机理和反应产物的解释, 从本源上揭示了粉煤灰在 NaOH 溶液、HNO₃ 溶液、HF 溶液的溶解过程和机理, 从机理上解释了使用碱溶液和/或酸溶液对粉煤灰中玻璃体含量进行精准定量分析的不可行性。

参考文献:

- [1] BLISSETT R S, ROWSON N A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash[J]. *Fuel*, 2012, 97: 1–23.
- [2] VASSILEV S V, VASSILEVA C G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour[J]. *Fuel*, 2007, 86(10/11): 1490–1512.
- [3] TISHMACK J K, BURNS P E. The chemistry and mineralogy of coal and coal combustion products[J]. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 2004, 236(1): 223–246.
- [4] VASSILEV S V, VASSILEVA C G. A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems[J]. *Fuel*, 2009, 88(2): 235–245.
- [5] VASSILEV S, VASSILEVA C, BAXTER D, et al. Relationships between chemical and mineral composition of coal and their potential applications as genetic indicators. Part 2. Mineral classes, groups and species[J]. *Geol Balc*, 2010, 39(3): 43–67.
- [6] VASSILEV S V, KITANO K, VASSILEVA C G. Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition[J]. *Fuel*, 1996, 75(13): 1537–1542.
- [7] VAN DYK J C, BENSON S A, LAUMB M L, et al. Coal and coal ash characteristics to understand mineral transformations and slag formation[J]. *Fuel*, 2009, 88(6): 1057–1063.
- [8] Mehta P K, Monteiro P J M. *Concrete microstructure, properties, and materials*[M]. 4th ed. McGraw-hill, 2014: 292–295.
- [9] MANZ O E. Coal fly ash: A retrospective and future look[J]. *Fuel*, 1999, 78(2): 133–136.
- [10] HEMMINGS R T, BERRY E E. On the glass in coal fly ashes: Recent advances[J]. *MRS Online Proc Libr*, 1987, 113(1): 3–38.
- [11] TKACZEWSKA E. Effect of size fraction and glass structure of siliceous fly ashes on fly ash cement hydration[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(1): 315–321.
- [12] 侯新凯, 梁爽, 刘柱桑, 等. 粉煤灰中玻璃体含量的化学物相分析[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(11): 3587–3594.
HOU Xinkai, LIANG Shuang, LIU Zhushen, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2017, 36(11): 3587–3594.
- [13] LI C, LI Y, SUN H H, et al. The composition of fly ash glass phase and its dissolution properties applying to geopolymeric materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(6): 1773–1778.
- [14] WARD C R, FRENCH D. Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry[J]. *Fuel*, 2006, 85(16): 2268–2277.
- [15] DOEBELIN N, KLEEBERG R. Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN[J]. *J Appl Crystallogr*, 2015, 48(5): 1573–1580.
- [16] WARD C R, FRENCH D H. Relation between coal and fly ash mineralogy, based on quantitative X-ray diffraction methods[EB/OL]. 2005, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:41398599>
- [17] GLOSSER D, SURANENI P, ISGOR O B, et al. Using glass content to determine the reactivity of fly ash for thermodynamic calculations[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 115: 103849.

作者贡献声明:

吴 葵: 设计研究方法和实验方案、撰写初稿
程嘉怡: 数据管理、软件使用、验证、绘制图表
胡文辉: 调查研究、分析/综合数据并推导结论
阎培渝: 提供资源、项目管理、监督指导
韩建国: 论文构思、获取资助、审阅与修订

Quantitative Analysis Methods for Glass Content in Fly Ash

WU Kui¹, CHENG Jiayi², HU Wenhui³, YAN Peiyu⁴, HAN Jianguo⁴

(1. State Key Laboratory of Simulation and Regulation of Water Cycle in River Basin, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China; 2. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, Shandong, China; 3. Xinjiang Shuifa Construction Group Co., Ltd., Urumqi 830000, China; 4. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction Determining the glass content in fly ash is crucial for characterizing its compositional properties (*i.e.*, glass content, crystal types and quantities, and glass phase composition) and serves as a fundamental parameter for regulating and optimizing its engineering performance (*i.e.*, fresh workability, volume stability, hydration process and products, anti-permeability, and mechanical performance). The glass content of four low-calcium and four high-calcium fly ash samples can be quantitatively analyzed by three methods, *i.e.*, the alkaline-acid two-step dissolution method (NaOH followed by HNO₃), the acid dissolution method (HF), and quantitative X-ray diffraction (QXRD) method. A comparison of the three methods demonstrates that QXRD offers superior testing precision and characterizes the full components of fly ash, unlike the two dissolution methods. Although the two dissolution methods can provide a rough estimation of glass content, their precision is relatively poor. This low precision is attributed to the dissolution of crystalline phases (like quartz and mullite), the formation of new crystalline phases (such as hydromagnesite and tobermorite) during the dissolution process, and the residual undissolved glass phases. Consequently, QXRD can be recommended for the quantitative analysis of fly ash glass content.

Methods The glass content of eight different fly ash samples was measured by three characterization methods, *i.e.*, the alkaline-acid two-step dissolution method (NaOH followed by HNO_3), the acid dissolution method (HF), and quantitative X-ray diffraction (QXRD). A comparison of the results revealed a significant discrepancy between these three testing methods, highlighting a need for further research. To investigate the dissolution power of the NaOH and HNO_3 solutions, two additional methods (*i.e.*, the alkaline dissolution method (NaOH) and the acid dissolution method (HNO_3)) were adopted. The respective dissolving capabilities toward both the crystalline and glassy phases of the eight fly ash samples were ultimately disclosed *via* using QXRD to analyze the dissolving effect of these four dissolution methods.

Results and discussion The dissolving characteristics of the four dissolution methods (*i.e.*, alkaline, HF acid, HNO_3 acid, and two-step) on the crystalline and glass phases of fly ash are analyzed by linear regression and the Pearson correlation method, based on the measured glass and crystal contents remaining after each treatment. The linear regression between the crystal content of the raw fly ash and the residual crystal content after dissolution demonstrates that the crystalline phases of fly ash are dissolvable by both alkaline and/or acid solutions. Furthermore, the results confirm that glass phase residue remains after all alkaline and/or acid treatments, indicating that none of the dissolution methods can achieve a precise selective dissolution of the fly ash's glassy phase. The Pearson correlation method is employed to investigate the dissolving tendency of the crystalline and glass phases in the different solutions. The resulting fly ash component-Pearson correlation coefficient diagram effectively reveals the dissolution characteristics of fly ash components in various alkaline and/or acid solution, thereby clearly explaining the underlying dissolution mechanism and demonstrating the infeasibility of using these alkaline and/or acid dissolution methods for accurately determining the fly ash's glass content.

Conclusions The quantitative analysis of the glass content in four low-calcium and four high-calcium fly ash samples was conducted by three methods, *i.e.*, the alkaline-acid two-step dissolution method (NaOH followed by HNO_3), the acid dissolution method (HF), and quantitative X-ray diffraction (QXRD). For the three methods, QXRD demonstrated superior precision and comprehensiveness, determining the glass content and the types and quantities of crystalline phases, whereas the two dissolution methods showed a lower precision. The QXRD analysis of the dissolution residues revealed that using alkaline (NaOH) and/or acid (HNO_3 , HF) solutions failed to achieve an ideal selective dissolution of the fly ash's glass and crystalline phases. Furthermore, new crystalline phases were sometimes generated during the dissolution process, fundamentally limiting the accuracy of using these dissolution methods for quantitative analysis of glass content. Based on the results of QXRD tests on both the raw fly ash and the alkaline/acid dissolution residues, the error sources were associated with using alkaline and/or acid dissolution methods for determining fly ash glass content. The application of the Pearson correlation method and the resulting interpretation of the reaction mechanisms and products between fly ash components and the NaOH, HNO_3 , and HF solutions mechanistically revealed the dissolution process and mechanism of fly ash, thereby fundamentally explaining the infeasibility of accurately quantifying fly ash glass content by alkaline and/or acid dissolution methods.

Keywords fly ash; glass content; alkaline-acid two-step dissolution method; acid dissolution method; quantitative X-ray diffraction