

# 粉煤灰颗粒形态对水泥浆流动性和强度的影响

阿基尔·菲奥雷, 彼得罗·热纳罗

所属单位: 意大利土木工程学院

**摘要:** 粉磨工艺已被广泛用于提高粉煤灰的细度和性能。然而, 大多数研究都集中在粉煤灰的粒径分布上, 而颗粒形态也是影响水泥浆性能的重要因素。本文针对球磨机和立磨机的三种不同粉煤灰, 通过扫描电镜 (SEM) 观察颗粒形态, 计算球状破坏 (球状颗粒在研磨中破碎成不规则颗粒的比例)。本文测试了水泥浆体的流动性和水泥砂浆的强度, 并研究了球体破坏与流动性和强度的关系。结果表明, 球磨机中粉煤灰的球状破坏率超过80%, 而带分离系统的立磨机中球面破坏率仅为11.9%。球形破坏与流动性有显著关系。不同粉煤灰添加量下, 水泥浆体的流动性随着球形破坏的增加而降低。对于水泥浆体的强度, 粒度分布和球形破坏都是关键因素。因此, 球形破坏是评价粉煤灰磨粉磨效果的重要测量指标。

**关键词:** 地面飞灰; 球形破坏; 水泥浆; 流动性; 力量

## Influence of Particle Morphology of Ground Fly Ash on the Fluidity and Strength of Cement Paste

Achille Fiore, Pietro Gennaro

Affiliation: Institute of Civil Engineering, Italy

**Abstract:** The grinding process has become widely used to improve the fineness and performance of fly ash. However, most studies focus on the particle size distribution of ground fly ash, while the particle morphology is also an important factor to affect the performance of cement paste. This article aims at three different kinds of ground fly ash from the ball mill and vertical mill, and the particle morphology is observed by scanning electron microscopy (SEM) to calculate the spherical destruction (the ratio of spherical particles broken into irregular particles in the grinding process of fly ash), which provides a quantification of the morphology change in the grinding process. The fluidity of cement paste and the strength of cement mortar are tested to study the relation of spherical destruction and fluidity and strength. The results show that the spherical destruction of ground fly ash in a ball mill is more than 80% and that in a vertical mill with a separation system is only 11.9%. Spherical destruction shows a significant relation with the fluidity. To different addition of ground fly ash, the fluidity of cement paste decreases with the increase of spherical destruction. To the strength of cement paste, particle size distribution and spherical destruction are both the key factors. Therefore, spherical destruction is an important measurement index to evaluate the grinding effect of the fly ash mill.

**Keywords:** ground fly ash; spherical destruction; cement paste; fluidity; strength

### 引言:

在过去的几年里, 各国增加了煤炭的使用来发电。燃煤发电每年都会产生大量的粉煤灰, 粉煤灰是最丰富的燃煤副产品。虽然粉煤灰部分用于混凝土和水泥制造, 但超过一半的产品被填埋处理。评估粉煤灰中元素迁移率的一种方法是使用不同的浸出剂溶液进行浸出测试。元素溶解度的关键因素是浸出时间、溶解动力学、液固

比 (L/S) 和浸出液 pH 值的影响。一些作者提出, 飞灰金属浸出性的主要机制表现为初级相在侵蚀性侵蚀下的溶解, 因此表明在低 pH 值与高 pH 值下的最大浸出性。然而, 具有潜在有毒元素流动性低的特点的粉煤灰可用于不同的应用, 例如填埋或土壤和水的修复。

此外, 自 20 世纪头几十年以来, 粉煤灰一直是最早用于生产水泥和混凝土的人工添加剂之一。众所周知,

在水泥或混凝土中添加粉煤灰可以提高建筑材料的某些性能,减少建筑项目中的水泥消耗,有助于混凝土行业的低碳经济。粉煤灰由较大比例的活性SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成,粉煤灰颗粒呈球形。在以往的粉煤灰研究中,火山灰效应和填充效应提高了混凝土的强度,而滚珠效应提高了混凝土的流动性。因此,除了化学成分外,粒度分布和颗粒形态是影响飞灰性能的主要因素。

对于粉煤灰,研究人员已经对粒度分布与性质之间的关系进行了大量研究。在中国大部分电厂中,根据中国国家标准GB/T 1596-2017,粉煤灰按细度分为不同等级。更细的粉煤灰更容易应用于结构中。分类的超细粉煤灰(UFFA)广泛用于混凝土中以提高性能,因为事实证明,适度添加UFFA可提高所有年龄阶段的抗压强度。同时,在高性能混凝土施工中,粗粉煤灰的利用受到限制。许多研究表明,大量或低品位的粉煤灰会降低混凝土的早期强度。但超细粉煤灰的供应明显落后于高性能混凝土的需求,而较粗的粉煤灰过剩且难以处理。为满足混凝土工程对粉煤灰的细度要求,采用磨粉机粉磨粉煤灰是降低粉煤灰粒度、提高粉煤灰混凝土性能的常用方法之一。近年来,进行了大量的试验研究粒度分布对混凝土流动性和强度的影响。研究人员使用不同的磨机生产粉煤灰,这表明粉磨过程有效地提高了细度和活性。

同时,颗粒形态是影响粉煤灰性能的另一个主要因素。在研磨过程中,一些球形颗粒,特别是未燃烧的碳颗粒和空心颗粒,很容易被压碎,漂珠和普罗珠的开裂可能会产生一些壳状碎片。粉煤灰颗粒的形态在研磨过程后可能会显着不同。Lanzerstorfer对磨碎的粉煤灰和分级粉煤灰进行了比较,结果表明在研磨过程中形状从圆形变为角形,而分级不影响颗粒形状。

然而,与颗粒形态相关的研究大多集中在水泥浆体中粉煤灰的流变机理和水化机理上。如果要建立一定的关系来评价粉煤灰颗粒形态的影响,就需要对粉煤灰的球形破坏进行量化,这是传统测量难以实现的。同时,在一些研究中,图像分析用于测试粉末颗粒的性能指标。Wang使用图像分析与背散射电子(BSE)相结合来评估特殊表面积,这能够提供令人满意的估计。图像分析还用于研究水泥浆体的孔隙结构、反应度、玻璃相和粉煤灰的伸长率。扫描电子显微镜(SEM)一直用于观察飞灰颗粒的形态。如果提供足够的图像,球形颗粒在整个粉煤灰颗粒中的比例,可以为评估粉煤灰形态对粉煤灰水泥浆流动性和强度的影响提供新的方法。在本文中,粉煤灰在不同的研磨系统中进行研磨,并测试了粒径。通过SEM观察球形破坏,通过Image-Pro Plus计算和分

析。本文测试了水泥浆体的流动性和水泥砂浆的抗压强度,研究了球形破坏与流动性和强度的关系,另外还进行了孔结构分析和水化产物观察以探索机理。

### 粉煤灰的研磨条件

本实验使用PO 42.5水泥和粉煤灰。生粉煤灰在不同的研磨系统中研磨,包括球磨机和立式磨机。球磨机的研磨介质由钢球和钢段组成,转速为48转/分,载量为50%。立磨系统在意大利建筑科技大学组装,包含辊磨机和气动选粉系统,将细度合格的粉煤灰分离出来,不合格的粉料返回磨粉机。

### 粉煤灰的球形破坏分析

#### 扫描电镜图像

扫描电子显微镜用于分析不同飞灰的形态和球形破坏。生粉煤灰中的大部分颗粒不是有棱角的,主要是球形,是在高温炉中产生的。然而,在磨机中研磨后,大部分粉煤灰颗粒破碎成角状颗粒。在Paya的研究中,大部分颗粒保持不变,而一些球体被分解为壳状碎片(来自空心微珠的破裂)和固体碎片(来自固体颗粒),尤其是脆性未燃烧的碳颗粒和空心颗粒很容易被压碎。

从不同图像的比较来看,球磨机研磨的样品中角形颗粒的数量比立磨机研磨的样品的比例更大。有棱角的颗粒是由磨机中研磨介质的冲击产生的。球磨机封闭的破碎空间导致部分合格粉煤灰颗粒被过度研磨,更容易转化为棱角颗粒。同时,立磨的分离系统保证了合格的颗粒不被粉碎,从而保护了更多的球形颗粒免受冲击和破坏。Lanzerstorfer和Itskos的研究表明,在研磨过程中,形状从圆形转变为角形,分级有助于保护飞灰颗粒。

#### 粒子面积分析

根据球形颗粒与非球形颗粒的差异,作者计算不同颗粒的面积,确定粉煤灰粉磨过程中球形破坏的比例,分析球形破坏与飞灰活性和流变性能的关系。Image-Pro plus用于计算不同粒子的面积。在SEM观察过程中,对于每种粉煤灰,选择一个样品来代表整个形态。随机选取五个区域进行分析,每个区域拍摄10张显微图像。选择的50幅图像在Image-Pro plus中分析如下:在图像中选择球形颗粒并涂上不同的颜色,灰度为球形颗粒、非球形颗粒和空间不同。作者计算50张图像的平均面积,以确定样品RF、BF1、BF2和VF的球形颗粒比例。

通过分析计算,每张图片都有球形颗粒、非球形颗粒和空隙。不同样品的比较表明,生粉煤灰和立磨研磨样品的球形颗粒比例高于球磨研磨样品。原飞灰中的所有颗粒都是在高温下形成的并且没有被破坏。非球形和球形颗粒都是玻璃状球体和海绵状聚集体,而非球形颗粒的

形状没有那么规则。作者考虑到计算这些不规则颗粒破坏的复杂性,本次分析仅计算球形颗粒的形状变化来衡量地表飞灰的球形去除,可以反映颗粒形态的破坏程度。

### 粉煤灰水泥浆的流动性

#### 水泥浆的流动性

水泥浆中使用不同种类的粉煤灰(RF、BF1、BF2、VF),添加量分别为10%、20%、30%、40%替代水泥,同时也制备了不含粉煤灰的水泥浆并作为对比样本进行测试。水与粘合剂的比例为0.5。本文测试了不同水泥浆体的流动性。

从含原粉煤灰的水泥浆体的流动性曲线来看,原粉煤灰的加入明显提高了流动性。与含0%粉煤灰的水泥浆相比,当添加30%的粉煤灰原料时,膨胀直径增加约20%。许多研究表明,飞灰颗粒的球形和玻璃状表面在水胶比相同的情况下具有更大的可加工性。粉煤灰颗粒的滚珠作用降低了界面摩擦,提高了水泥颗粒之间的相对滑动性。相对于“仅水泥”控制砂浆,原始粉煤灰显着提高了可加工性。体积比重对粉煤灰水泥浆体粘度的影响更为决定性,根据粉煤灰的品种不同,其粘度差异很大。粉煤灰和水泥颗粒的不同形状导致较高的体积比重和较低的粘度系数,从而提高了水泥浆体的流动性。同时,水泥浆体中的球形颗粒可以防止其他颗粒的聚集。

然而,当水泥浆体中添加40%的粉煤灰时,流动性趋势出现下降。可以得出结论,在水泥浆中应该有一个最佳的球形比例。当混合物中球形颗粒过多时,粉煤灰颗粒的孔隙较多、表面积较大,需要更多的水来帮助固体颗粒的相对运动,从而导致水泥浆体流动性下降。水泥中粉煤灰的不同置换量对水泥浆体的和易性有不同的影响。在Brown的研究中,在10%~40%的体积水平下,每替代10%的飞灰几乎等于增加3~4%的水含量,而进一步替代会导致可加工性迅速下降。

含有其他粉煤灰的水泥浆体的流动性结果表明,试样VF的曲线显示出与RF相似的趋势,其增加幅度约为16%。从球形破坏比例来看,只有12%的球形颗粒被破坏,其余球形颗粒保持流动性的提高。然而,当大部分球形颗粒被破坏时(样品BF1和BF2在球磨机中研磨),磨碎的粉煤灰对水泥浆的流动性几乎没有改善,加入BF2后甚至会降低。事实证明,粉煤灰颗粒的球形破坏对混凝土的和易性有负面影响。与球磨机粉磨粉煤灰相比,立磨样品VF在水泥浆流动性方面表现出一定的优势。从颗粒形态分析计算可知,VF中球形颗粒越多,流动性改善效果越好。因此,对于不同的地面飞灰,下降幅度随着飞灰颗粒的球形破坏程度而变化。

### 球比与流动性的关系

实验结果表明了粉煤灰的球形比例与水泥浆体流动性的关系。球状比重是粉煤灰-水泥体系中的比重,可以通过粉煤灰的添加量和球状破坏量来计算。当粉煤灰的添加量不同时,结果所示的流动性趋势相似。在水泥浆中加入较多未破坏球状颗粒的粉煤灰,体系中的球状比例较高,水泥浆的流动性显着提高。当粉煤灰的添加量为30%时,增加幅度最为明显。但当粉煤灰添加量大而球状比例小时,表明粉煤灰并没有明显改善流动性。通过比较球状比例小于1%的水泥浆样品可以看出。当加入球状破坏最严重的试样(BF2),加入量为40%时,水泥浆的流动性最低。因此,当滚珠的影响弱于粉煤灰高需求量的影响时,添加粉煤灰对水泥浆体流变性能的改善较小。

### 含粉煤灰的水泥浆强度

#### 地面飞灰的反应度

本实验制备了含有不同粉煤灰(RF、BF1、BF2、VF)的水泥浆体样品,粉煤灰替代水泥的比例为50%。粉煤灰在不同固化时期的反应程度进行了测试。在这些曲线中观察到不同粉煤灰在水泥浆体中的反应程度。添加原粉煤灰时,不溶性残留物比其他样品多。原粉煤灰的反应度在1天后为5%左右,28天后为21%,90天后为33%。在磨机中研磨后,粉煤灰的反应速度在一定程度上加快了。在90天内,水化反应消耗了超过36%的粉煤灰。21天改善差异更为明显,而BF2的反应程度比原粉煤灰高40%。小于28天的反应度顺序(从高到低)为BF2>BF1>VF>RF,14天和21天BF2和VF的差值约为5%,完全与球形破坏一致。同时,不同样品在28天后的反应程度相似,但生粉煤灰除外。

#### 含粉煤灰水泥砂浆的抗压强度

生粉煤灰和三种不同的粉煤灰用于制备水泥砂浆样品。粉煤灰的添加量为30%。还制备不含飞灰(OP)的水泥砂浆作为对照样品。水泥砂浆试样养护3天、7天、28天,进行抗压强度测试。与100%水泥砂浆样品相比,添加30%粉煤灰时,抗压强度明显下降。从活性分析来看,粉煤灰的反应程度在28天前低于30%。大量研究也得出结论,粉煤灰会降低水泥的早期强度。同时,粉磨工艺提高了粉煤灰的活性,含粉煤灰的水泥砂浆的强度远高于含粉煤灰的水泥砂浆,尤其是在早期。从不同粉煤灰的比较来看,含BF1的样品,研磨时间较短,比表面积较小,抗压强度最低,而BF2和VF对3龄期水泥砂浆强度的影响相似。当养护龄期为28天时,含BF2的样品在所有水泥粉煤灰砂浆中表现出最高的抗压强度,约



为不含粉煤灰样品的 96%。

#### 含粉煤灰水泥砂浆孔隙结构分析

为了比较含有不同粉煤灰的水化产物的孔隙结构,作者制备了水泥浆样品,对孔隙分布进行了分析。RF、BF2 和 VF 用于水泥浆,并制备 100% 水泥浆样品。测试孔隙结构。从结果的孔隙结构对比可知,添加粉煤灰后水泥浆体的孔隙率明显增加。含有 30% RF 的样品的孔隙率比不含飞灰的样品高近 40%。粉煤灰与水化产物的反应速度远低于水泥的水化速度。虽然未水化的粉煤灰颗粒可以填充水泥浆体中的一些孔隙,但含有粉煤灰的样品的孔隙率远高于 100% 的水泥浆体。然而,粉煤灰对孔隙结构的改善比生粉煤灰更有效。在含有 RF 的样品中可以观察到更多相对较大的孔(200–5000 nm),而在含有 BF2 的样品中可以观察到更多的较小的孔(10–100 nm)。与生粉煤灰相比,粉煤灰具有更高的火山灰反应性和填充效果,可以将较大的孔隙转化为较小的孔隙,从而提高水泥浆体的抗压强度。

根据含有 BF2 和 VF 的水泥浆体的孔隙结构,它们的孔径分布完全相同。从粒度分布和球形破坏分析来看,VF 显示出更多的超细颗粒和更多未破坏的球形颗粒,比粉煤灰更能填充结构中的孔隙。孔隙结构分析与强度试验结果一致,表明特殊表面积和球形破坏都是影响水泥浆体孔隙结构和强度的关键因素。

#### 结论

本文分析了粉煤灰的特殊表面积、粒度分布和颗粒形状,并根据 SEM 图像计算了不同粉煤灰的球形分布。作者测试了水泥浆体的流动性和抗压强度,同时分析了粉煤灰的反应程度、水泥浆体的孔隙结构和 SEM 图像,研究了其机理。本文研究了球形破坏与流动性、强度的关系,得出以下结论:

1. 粉煤灰在不同的磨机系统中研磨后呈现出不同的粒径和形态。带分离系统的立磨粉磨粉煤灰粒度分布更细,而球磨粉煤灰的球形破坏度更高。从磨碎粉煤灰颗粒的 SEM 图像分析,球磨机研磨后 80% 以上的球形粉煤灰颗粒被破坏,变成非球形颗粒,而立磨研磨过程中的球形破坏仅为 11.9%。

2. 粉煤灰–水泥体系中的球形颗粒提高了水泥浆体的流动性,经过粉磨处理后,改善效果明显减弱。球形破坏与滚珠轴承效应和流动性有显著关系。较高的球形比例导致较高的流动性,当粉煤灰的添加量为 30% 时,范围的增加更为明显。

3. 粒度分布和球形破坏都是影响粉煤灰活性和水泥浆强度的关键因素。球磨机破坏球状颗粒,加速火山灰

反应,而立磨产生超细颗粒,填充效果也增强了水泥砂浆的强度。

4. 球形破坏是评价粉煤灰磨粉磨效果的重要测量指标。基于 SEM 图像的计算是测量地面飞灰中球形比例的有效方法。

#### 参考文献:

[1]Altoubat, S.; Junaid, M.T.; Leblouba, M.; Badran, D. Effectiveness of Fly Ash on the Restrained Shrinkage Cracking Re-Sistance of Self-Compacting Concrete. *Cem. Concr. Comp.* 2017, 79, 9 – 20.

[2]Zhao, H.; Qin, X.; Liu, J.; Zhou, L.; Tian, Q.; Wang, P. Pore Structure Characterization of Early-Age Cement Pastes Blended with High-Volume Fly Ash. *Constr. Build. Mater.* 2018, 189, 934 – 946.

[3]Abdulmatin, A.; Tangchirapat, W.; Jaturapitakkul, C. An Investigation of Bottom Ash as a Pozzolanic Material. *Constr. Build. Mater.* 2018, 186, 155 – 162.

[4]Ustabas, I.; Kaya, A. Comparing the Pozzolanic Activity Properties of Obsidian to Those of Fly Ash and Blast Furnace Slag. *Constr. Build. Mater.* 2018, 164, 297 – 307.

[5]Cho, Y.K.; Jung, S.H.; Choi, Y. Effects of Chemical Composition of Fly Ash on Compressive Strength of Fly Ash Cement Mortar. *Constr. Build. Mater.* 2019, 204, 255 – 264.

[6]Wang, Y.; Jin, Z.; Liu, S.; Yang, L.; Luo, S. Physical Filling Effect of Aggregate Micro Fines in Cement Concrete. *Constr. Build. Mater.* 2013, 41, 812 – 814.

[7]Moghaddam, F.; Sirivivatnanon, V.; Vessalas, K. The Effect of Fly Ash Fineness on Heat of Hydration, Microstructure, Flow and Compressive Strength of Blended Cement Pastes. *Case Stud. Constr. Mater.* 2019, 10, e00218.

[8]Puthipad, N.; Ouchi, M.; Rath, S.; Attachaiyawuth, A. Enhancement in Self-Compactability and Stability in Volume of Entrained Air in Self-Compacting Concrete with High Volume Fly Ash. *Constr. Build. Mater.* 2016, 128, 349 – 360.

[9]Yu, R.R.; Spiesz, P.R.; Brouwers, H.J.H. Development of an Eco-Friendly Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with Efficient Cement and Mineral Admixtures Uses. *Cem. Concr. Compos.* 2015, 55, 383 – 394.

[10]Frédéric, D.J.; Mohamed, S.; Neyt, N.; Castleman, B.A.; Van Der Merwe, E.; Elizabet, M. Thermochemical Processing of a South African Ultrafine Coal Fly Ash Using Ammonium Sulphate as Extracting Agent for Aluminium Extraction. *Hydrometall* 2016, 166, 174 – 184.