



石粉粉磨时间与其颗粒分布特性的相关性

肖 佳, 何彦琪, 郭明磊

(中南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410075)

摘要 选取大理石和白云石粉为材料, 测试其不同粉磨时间的粒径分布, 计算勃氏比表面积; 粒径分布模型采用 Rosin-Rammler-Bennet (RRB) 方程进行拟合, 运用粉磨动力学和线性回归方法分析粉磨过程石粉的特征粒径、均匀性系数和比表面积。结果表明, 随粉磨时间增加, 粒径为 0~10 μm 的颗粒逐渐增加, 大于 10 μm 的颗粒逐渐减少, 两者粉磨效率随时间增加逐渐减小。相同时间时, 大理石粉的高于白云石粉的, 随时间增加, 大理石粉均匀性系数增大, 颗粒集中现象增多, 白云石粉则相反, 两者的比表面积和特征粒径与其粉磨时间呈对数和双对数相关。

关键词 石粉; 粒径分布; 特征粒径; 均匀性系数

中图分类号: TU52 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2017)05-0049-05

Relationship between grinding time and particle characteristics of ground stone

XIAO Jia, HE Yanqi, GUO Minglei

(School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China)

Abstract: Ground marble and dolomite were chosen as the materials to test the particle size distribution under different grinding time, and the Blaine specific surface area was calculated. The characteristic particle size, uniformity coefficient and specific surface area were determined by means of grinding dynamics and linear regression analysis using Rosin-Rammler-Bennet (RRB) equation as the particle size distribution model. The results show that with the increase of grinding time, the number of the particles in the range of 0~10 μm gradually increases, the number of particles larger than 10 μm gradually decreases. The grinding efficiency decrease gradually with the time, and ground marble has a higher grinding efficiency than ground dolomite at the same time. The uniformity coefficient of ground marble increases, and the particle concentration phenomenon enhances, however, the

uniformity coefficient of ground dolomite decreases, and the particle concentration phenomenon weakens. There exist logarithmic and double logarithmic correlations between the specific surface area and characteristic particle diameter of the two particles.

Keywords: ground stone; particle size distribution; uniformity coefficient; characteristic particle size

2014 年我国水泥产量达到 24.76 亿 t, 水泥工业面临日益严重的能耗和环境问题, 矿物掺合料替代部分水泥具有节能减排的效益。相比粉煤灰、矿粉和硅灰等传统掺合料, 石粉具有绿色、资源丰富、地域分布广泛且易于开采等特点, 石粉的掺加对水泥生产的节能具有重要意义^[1-3]。石粉用作混凝土矿物掺合料的核心问题是使得混凝土内部结构填充密实, 水泥和石粉的粒径分布对水泥浆体的结构和性能有十分重要的影响, 良好的颗粒级配分布能够获得水泥基材料较大的堆积密度、合理的水化速度和更多的水化产物^[4-6]。粒径分布对强度的影响主要体现在粉体原始堆积密度和水化速率方面, 最终体现为对水泥孔隙率的影响。在一定的范围内, 较宽的颗粒分布有利于提高堆积密度, 而颗粒均匀分布有利于加快水化进程和提高水化程度。从减小孔隙率的角度来看, 应综合考虑这 2 个方面的作用^[4, 7-8]。石粉粉磨制度是石粉颗粒级配优化的关键因素, 良好的粉磨制度对降低石粉生产能耗进而降低混凝土生产成本意义重大。有研究表明粉磨对各物料颗粒特征和性能的影响是不同的, 说明应对不同矿物掺合料的粉磨特性进行研究, 进而建立其粉磨制度^[9], 因此研究粉磨时间对石粉颗粒分布的影响对石粉在混凝土工业中的应用具有重要的实际意义。

目前关于石粉的颗粒级配及其粉磨特性的研究相对较少, 为此, 本文中研究了石粉粉磨时间与其颗粒特性之间的关系, 以期对不同石粉较优的粉磨制度及水泥-石粉胶凝材料级配优化提供试验依据和一定的理论基础。

1 试验

1.1 材料

石粉选用河北省灵寿县生产的大理石粉和白云

收稿日期: 2015-11-22, 修回日期: 2016-11-22。

基金项目: 国家自然科学基金项目 编号: 51278497。

第一作者简介: 肖佳(1964—), 女, 教授, 博士, 研究方向为高性能混凝土、新型建筑材料。E-mail: jiaxiaog2007@163.com。

石粉, 勃氏比表面积分别为 448、420 m²/kg, 颗粒级

配见图 1 和图 2, 其矿物成分见表 1。

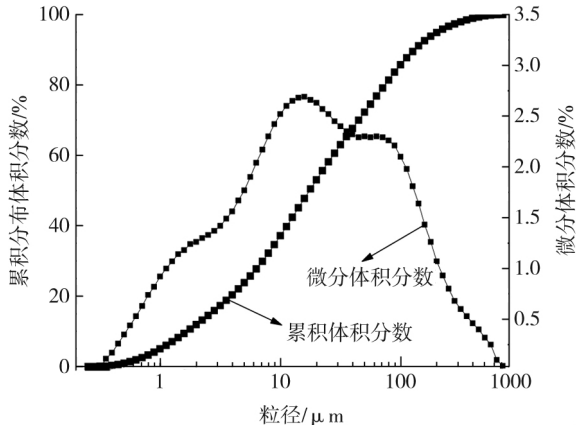


图 1 大理石粉的颗粒分布

Fig. 1 Particle size distribution of ground marble

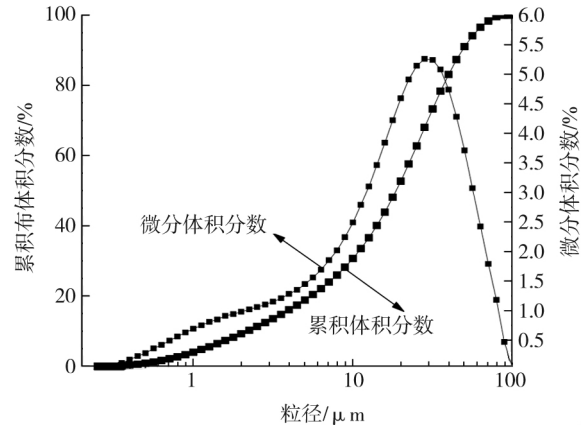


图 2 白云石粉的颗粒分布

Fig. 2 Particle size distribution of ground dolomite

表 1 大理石粉和白云石粉的矿物成分

Tab. 1 Mineral compositions of ground marble and ground dolomite

试样	质量分数/%				
	CaCO ₃ ·MgCO ₃	CaCO ₃	(Mg, Fe) ₄ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	Ca(Na)Al ₂ Si ₂ O ₈
白云石粉	88.41	2.25	7.34	2.38	3.62
大理石粉	2.84	97.16	—	—	—

1.2 方法

石粉的粉磨采用配置有 4 个容量 500 mL 尼龙球磨罐的 YXQM-2L 星型球磨机 (长沙米琪仪器有限公司), 填充率为 25%, 球料体积比为 1:1.5, 转速为 400 r/min, 粉磨时间分别为 0、5、15、30、45 min, 大理石记为 MT0、MT5、MT15、MT30、MT45, 白云石粉记为 DT0、DT5、DT15、DT30、DT45。采用 MASTERSIZER2000 激光粒度仪 (MALVERN 公司) 对石粉进行粒径分析。

2 结果与分析

2.1 粉磨时间对石粉颗粒分布的影响

大理石粉和白云石粉粉磨不同时间后的颗粒粒径分布分别见图 3 和表 2。

由图 3 和表 2 知, 大理石粉随粉磨时间增长粒径累积曲线左移, 最大粒径值逐渐减小, 细度逐渐增大, 增速随时间增长而逐渐变缓。表征含量最多颗粒的峰值逐渐左移且逐渐变大, “双峰”现象逐渐减

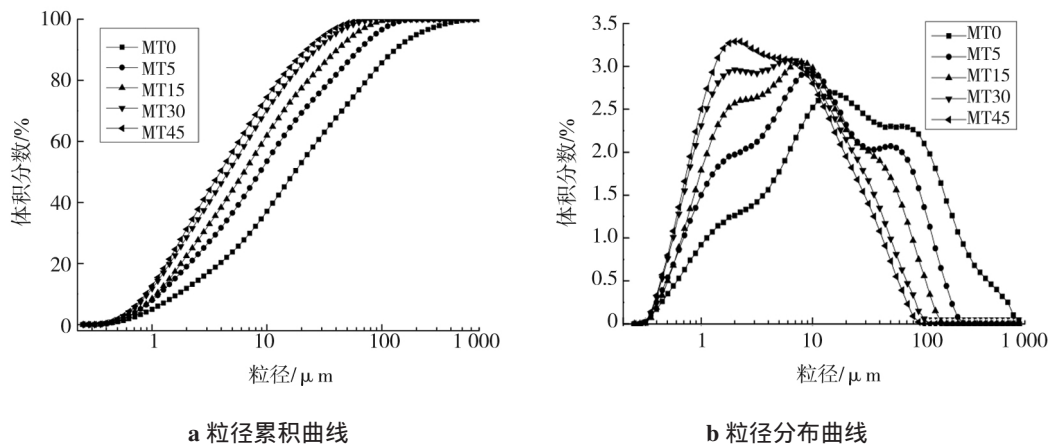


图 3 大理石粉的颗粒分布

Fig. 3 particle size distributions of ground marble

表 2 大理石粉的粒径分布
Tab. 2 Particle size distributions of ground marble

石粉编号	体积分数/%					
	0~5 μm	>5~10 μm	>10~20 μm	>20~30 μm	>30~50 μm	>50~100 μm
MT0	23.79	13.35	15.91	8.54	10.66	13.45
MT5	36.56	16.95	15.77	6.72	9.91	10.67
MT15	43.93	18.01	15.44	6.62	9.08	6.40
MT30	52.28	18.09	14.74	5.89	6.54	2.46
MT45	56.59	17.86	13.86	5.69	4.72	1.28

弱,颗粒集中现象增强。大理石粉粉磨 5、15、30、45 min 后 0~10 μm 粒径区间的颗粒增长最多且增速最快,其中粒径 0~5 μm 颗粒的质量分数变化最大,在未磨大理石粉基础上分别增多了 12.8%、20.1%、28.5%和 32.8%;粒径 5~10 μm 颗粒含量增大了 3.6%、4.7%、4.7%和 4.5%;粒径大于 10 μm 颗粒含量随粉磨时间增加而减少,其中粒径 10~20、20~30 μm 颗粒含量变化较小,均在 3%以内,粒径大于 30 μm 颗粒含量则减少了 14.4%、22.4%、29.4%和 32.4%。由图 4 知,随粉磨时间增长,白云石粉粒径累积曲线左移,最大颗粒尺寸及其所占比例均逐渐变小,细度逐

渐增大,粒径 0~5 μm 的比例明显增大,逐渐形成“双峰”分布,颗粒粒径集中现象减弱。如表 3 所示,白云石粉粉磨 5、15、30、45 min 后 0~10 μm 粒径区间颗粒规律与大理石粉相同,表现为增长最多且增速最快,其中粒径 0~5 μm 颗粒质量分数变化最大,在未磨白云石粉基础上分别增大了 8.4%、18.5%、23.2%和 31.4%,粒径 5~10 μm 颗粒含量增大了 3.2%、5.4%、5.9%和 6.6%。粒径大于 10 μm 的颗粒含量随粉磨时间增加而减小,其中粒径 10~20 μm 的颗粒含量变化较小,在 3%以内,粒径 20~100 μm 的颗粒含量则减少了 11.1%、23.0%、27.9%和 35.0%。

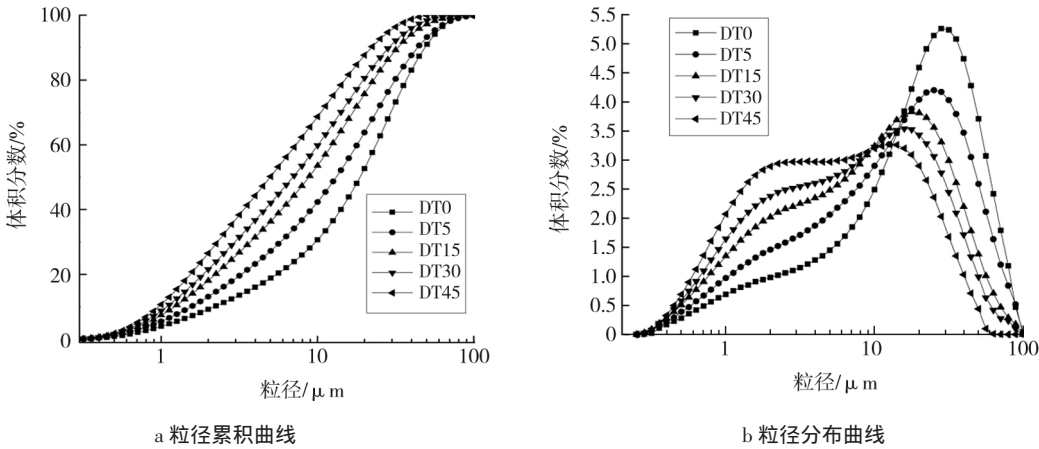


图 4 白云石粉的颗粒分布
Fig. 4 Particle size distributions of ground dolomite

表 3 白云石粉的粒径分布
Tab. 3 Particle size distributions of ground dolomite

石粉编号	体积分数/%					
	0~5 μm	>5~10 μm	>10~20 μm	>20~30 μm	>30~50 μm	>50~100 μm
DT0	18.82	11.85	22.00	17.83	20.53	8.97
DT5	27.25	15.09	21.44	14.22	15.24	6.76
DT15	37.31	17.29	21.06	11.84	9.72	2.78
DT30	42.05	17.77	20.78	10.60	7.12	1.68
DT45	50.23	18.45	18.96	7.36	4.89	0.11

2.2 石粉粉磨时间与其颗粒特性的相关性

研究表明球磨制备的粉体符合 Rosin-Rammler-Bennet(RRB)分布方程,RRB 分布为球磨粉体生产领域最为广泛的分布模型^[10-13],石粉颗粒分布可采用 RRB 分布模型进行拟合分析,其方程为

$$R=100e^{-\left(\frac{x}{d_e}\right)^n}$$

式中 x 为筛孔尺寸; R 为 x 筛孔上的累积筛余质量分数,%; d_e 为特征粒径,其值为筛余量为 36.8% 时对应的筛孔尺寸,通常用来表征粉体粒径的大小, μm ; n 为均匀性系数,表示颗粒群分散程度,粉磨颗粒粒径值在 $\lg \lg(100/R) - \lg R$ 坐标上,形成一条渐近线,称为筛析直线,直线的斜率即为 n ,其值越大表示颗粒分布越窄,粗和细颗粒含量较少,颗粒较均匀,反之亦然。

对石粉粒度分布数据进行回归分析显示,球磨机粉磨后的石粉符合 RRB 粒度分布模型,线性拟合得到石粉的 RRB 线性回归方程、相关性系数和均匀性系数如表 4 所示,表中 S 为计算勃氏比表面积。

由表 4 所示,经历不同粉磨时间的石粉通过 RRB 方程进行拟合,具有很大的相关性系数。大理石粉和白云石粉特征粒径均随粉磨时间增加而减小。大理石粉均匀性系数随粉磨时间增大而增大,其粒径分布宽度变窄,粒径为 0~10 μm 的颗粒增多,大于 10 μm 颗粒减少,颗粒粒径集中现象增强,研究^[14]显示颗粒分布越窄,粉体堆积密度越小,亦有研究显示粒径分布宽度对强度有明显影响^[15]。白云石粉均匀性系数随时间增大逐渐减小,即其粒径分布宽度变宽,颗粒集中现象减弱,均匀性降低,有助于粉体堆积

表 4 石粉在不同粉磨时间下 RRB 分布的线性回归分析

Tab. 4 Distribution of RRB linear regression analysis result of ground stone with different grinding time

石粉编号	RRB 分布方程	相关性系数	$d_e/\mu\text{m}$	n	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$
MT0	$\log \log 100/R=0.68 \log x-1.42$	0.935	33.03	0.68	448.7
MT5	$\log \log 100/R=0.73 \log x-1.25$	0.920	15.40	0.73	837.7
MT15	$\log \log 100/R=0.76 \log x-1.18$	0.903	10.80	0.76	1 051.7
MT30	$\log \log 100/R=0.77 \log x-1.07$	0.906	7.76	0.77	1 449.3
MT45	$\log \log 100/R=0.79 \log x-1.03$	0.906	6.59	0.79	1 657.7
DT0	$\log \log 100/R=1.04 \log x-1.76$	0.958	25.8	1.04	419.9
DT5	$\log \log 100/R=0.94 \log x-1.53$	0.968	20.00	0.94	584.4
DT15	$\log \log 100/R=0.91 \log x-1.36$	0.964	13.98	0.91	838.3
DT30	$\log \log 100/R=0.89 \log x-1.27$	0.955	11.69	0.89	985.9
DT45	$\log \log 100/R=0.87 \log x-1.15$	0.943	8.4	0.87	1268.3

密度增大。

通过对表 4 数据进行线性回归分析得出 2 种石粉的比表面积和特征粒径分别与其粉磨时间呈对数和双对数相关,如图 5 所示,大理石粉和白云石粉的比表面积和粉磨时间对数之间的线性方程分别为

$$S_M=169.3+862.9 \lg t,$$

$$S_D=90.88+661.96 \lg t。$$

对应导出 2 种石粉粉磨速率方程为

$$dS_M/dt=374.8/t,$$

$$dS_D/dt=287.5/t。$$

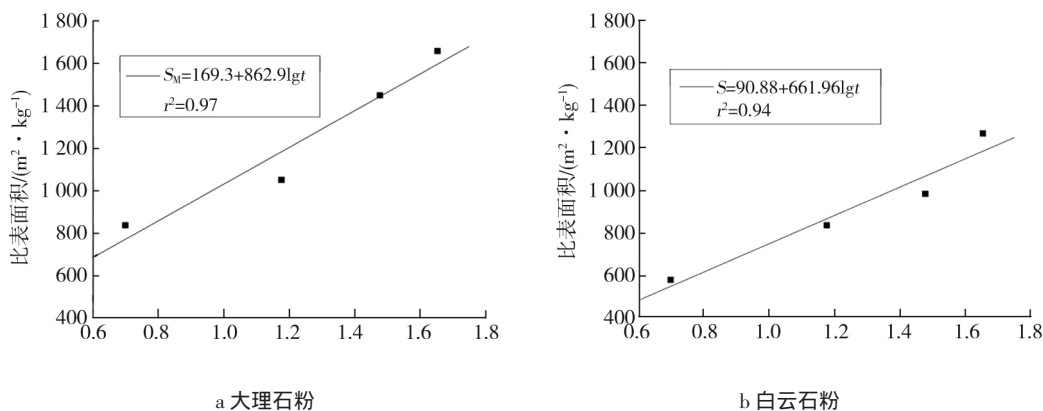


图 5 石粉比表面积与粉磨时间的相关性

Fig. 5 Relationship between specific surface area and grinding time

可知,大理石较白云石易磨。

图6为大理石粉和白云石粉特征粒径与粉磨时间之间的相关性。由图可以看出,大理石粉和白云石粉的特征粒径和其粉磨时间的双对数呈线性关系,线性方程分别为

$$d_{(M)} = 11.92 - 23.59 \lg t$$

$$d_{(D)} = 15.72 - 29.08 \lg t$$

由此可计算得到2种石粉在不同粉磨时间所对应的特征粒径,从而以粉磨时间为变量进行细度控制。

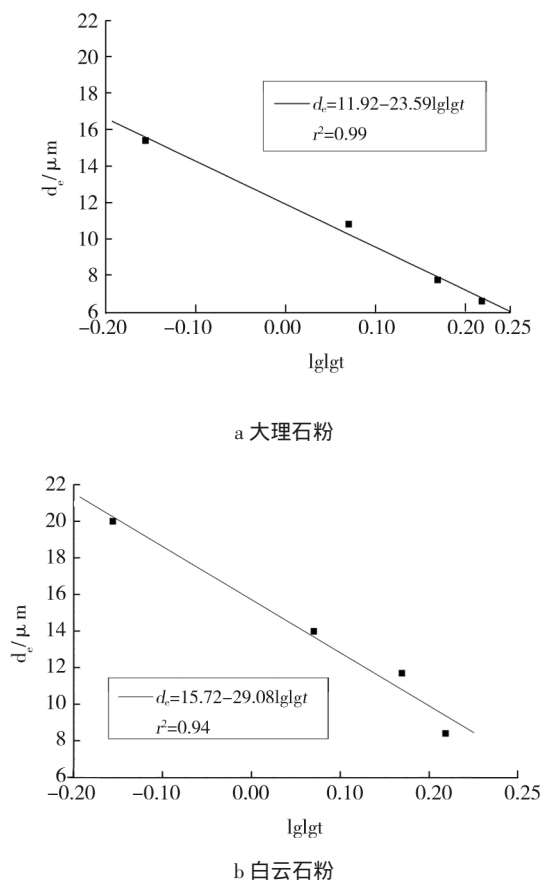


图6 石粉特征粒径与粉磨时间的相关性

Fig. 6 Relationship between characteristic particle size and grinding time

3 结论

1)大理石粉和白云石粉随粉磨时间增长,粒径为0~10 μm 颗粒均逐渐增多,粒径大于10 μm 颗粒均逐渐减少,粉磨速率均逐渐减小,粉磨速率方程分别为 $dS_M/dt = 374.8/t$ 和 $dS_D/dt = 287.5/t$,大理石粉比白云石粉易磨。

2)大理石粉均匀性系数随粉磨时间的增加逐渐增大,其粒径分布宽度减小,粉体堆积密度减小;白云石粉均匀性系数随粉磨时间的增加逐渐减小,其粒径分布宽度增大,粉体堆积密度增大。

3)大理石粉和白云石粉的比表面积均与粉磨时间呈对数相关,其特征粒径与粉磨时间呈双对数相关。

参考文献(References):

- [1] MARZOUKI A, LECOMTE A, BEDDEY A, et al. The effects of grinding on the properties of Portland-limestone cement[J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 1145-1155.
- [2] INGRAM K D, DAUGHERTY K E. A review of limestone additions to Portland cement and concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 1991, 13(3): 165-170.
- [3] GHIASVAND E, RAMEZANIANPOUR A A, RAMEZANIANPOUR A M. Effect of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-pozzolan cement[J]. Construction and Building Materials, 2014, 53(3): 547-554.
- [4] DALE P B, EDWARD J G, CLAUS J. Effects of cement particle size distribution on performance properties of portland cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(10): 1663-1671.
- [5] KIRTI V, SHWETA G, RAFAT S, et al. Mechanical properties and microstructural analysis of cement mortar incorporating marble powder as partial replacement of cement[J]. Construction and Building Materials, 2015, 96: 615-621.
- [6] 桂苗苗, 曾冲盛, 江达宣, 等. 惰性石粉在预拌混凝土中的应用技术初探[J]. 新型建筑材料, 2014(9): 6-10.
- [7] 刘数华, 阎培渝. 石灰石粉对水泥浆体填充效应和砂浆孔结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1): 69-77.
- [8] ALEKSANDRS K, GENADIJS S, DIANA B. Application a dolomite waste as filler in expanded clay lightweight concrete[C]// The 10th International Conference Modern Building Materials, Structures and Techniques, 2010, 156-161.
- [9] 潘如意, 黄弘, 沈晓冬, 等. 粉磨时间对矿物掺合料颗粒特性的影响[J]. 混凝土, 2007(2): 55-57.
- [10] 吴春芬, 方莹, 李镇, 等. 水泥熟料的粉磨动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 1(29): 235-238.
- [11] WU X M, FAN Y M, GUO W Y. Particle size distribution, mineral composition distribution and performance of cement prepared by different grinding technology[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 2004, 32(8): 58-63.
- [12] KATSIOTIA M, TSAKIRIDIS B, PE, GIANNATOS P, et al. Characterization of various cement grinding aid sand their impact on grind ability and cement performance[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(5): 1954-1959.
- [13] LEE S H, KIM H J, SAKAI E, et al. Effect of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(5): 763-768.
- [14] WANG A Q, ZHANG C Z, ZHANG N S. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(10): 1721-1726.
- [15] CELIK I B, ONER M, CAN N M. The influence of grinding technique on the liberation of clinker minerals and cement properties[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(9): 1334-1340.