



低钙粉煤灰颗粒群粒径特征及组成特征

丰曙霞¹, 王培铭², 刘贤萍²

(1. 山东英才学院 建筑工程学院, 山东 济南 250104; 2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 为了促进粉煤灰高附加值分类利用, 研究粉煤灰颗粒群粒径特征与组成特征间的关系; 通过颗粒分级设备将原状低钙粉煤灰分成5种不同粒径区间的颗粒群, 用细度参数及粒度分布宽度参数综合量化表征粒径特征; 用X射线荧光分析、X射线衍射手段分别测试颗粒群化学组成、矿物组成。结果表明, 不同细度参数表征粉煤灰颗粒群细度有良好的一致性; 分选后的颗粒群均匀性系数较原状粉煤灰显著增大; 不同粒径特征的颗粒群所含矿物种类相似, 化学组成有明显差异。

关键词: 粉煤灰; 颗粒群; 粒径特征; 组成特征

中图分类号: TB321, TQ178

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2014)02-0047-04

Particle Size and Component Characteristics of Low Calcium Fly Ash

FENG Shuxia¹, WANG Peiming², LIU Xianping²

(1. School of Architectural Engineering, Shandong Yingcai University, Jinan 250104; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Education of Ministry, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: To achieve the high value added utilization of fly ash, the relationship between particle size characteristics and component characteristics of fly ash was studied. The original low calcium fly ash were divided into 5 groups according to the particle size by the classifier. Several parameters of particle fineness and size distribution were used to assess the particle size characteristics. The chemical and mineral components of the fly ash were tested by XRF and XRD respectively. The results show that the different parameters of particle fineness align fairly well in assessing particle size. The uniformity coefficients of classified fly ash are greater than these of the original fly ash. The mineral species in the 5 groups of fly ash are basically the same while the chemical contents are obviously different.

Key words: fly ash; particle group; particle size characteristics; component characteristics

利用粉煤灰部分取代水泥用于砂浆、混凝土构

收稿日期: 2013-11-26, 修回日期: 2013-12-11。

基金项目: 山东省科技计划项目, 编号: 2013YD06012; 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目, 编号: 2009 CB623104。

第一作者简介: 丰曙霞(1982—), 女, 博士, 讲师, 研究方向为水泥基建筑材料、固体废弃物利用。E-mail: fengshuxia1982@163.com。

件中可以将其变废为宝, 减小环境压力并提高经济效益^[1-2]。另外, 粉煤灰的掺入有益于水泥基材料的耐久性。由于粉煤灰的颗粒多样性, 颗粒之间的形貌特征及组成存在较大差异, 导致颗粒间存在反应活性差异, 因此, 对粉煤灰颗粒群特征的研究受到越来越多研究者的关注^[3-4]。

粉煤灰颗粒群特征主要包括粒径特征及组成特征。最常用于表征粉煤灰粒径特征的是粒度分布曲线, 可以较直观地看出颗粒群的分布宽度, 并大致估计粉煤灰颗粒群的整体粗细程度, 然而, 仅凭粒径分布曲线无法直接对不同粉煤灰的粒径特征进行比较。为了方便不同粉煤灰颗粒群之间的比较, 需要将粒径特征进行量化标示。关于粉煤灰颗粒群粒径特征的量化标示, 目前国内外鲜有研究, 未见相关报道。在粒度分布的基础上, 本文中将进一步分析计算粒径特征的细度参数和分布宽度参数, 量化表征粉煤灰粒径特征, 便于不同粉煤灰颗粒群之间的理化性质比较。

粉煤灰的组成特征主要包括化学组成特征及矿物组成特征。由于粉煤灰的组成受原料及燃烧条件的影响, 因此不同粉煤灰的组成存在波动性, 并且同一群体中的粉煤灰颗粒之间也存在明显的组成波动。为了真正实现粉煤灰的高效资源化利用, 需要全面了解粉煤灰颗粒群多样性特征及其不同特征间的关系。关于粉煤灰颗粒形貌特征与活性特征间的关系, 文献[5]较详细且明确地给出了不同颗粒的活性高低情况, 高反应活性的有漂珠、空心沉珠、复珠、密实沉珠、海绵状玻璃渣等, 其余的为低活性或无活性。Hemmings等^[6-8]研究了粉煤灰颗粒容重特征与组成特征间的关系, 将粉煤灰中的颗粒按照容重大小分为低容重的型玻璃体和高容重的型玻璃体, 型玻璃体中含较多的改性剂(CaO、MgO、Na₂O、K₂O), 熔融时的黏度低, 因而能形成致密的高容重颗粒。钱觉时等^[9]的研究则说明了粉煤灰颗粒尺寸大小与其活性高低间的关系, 指出小颗粒的微珠因为尺寸小、冷却快而保留了较多熔融状态时的无序玻璃态, 因此具有较高的反应活性; 尺寸较大的颗粒因为内部冷却速度慢而形成了较多的晶体物质, 因此反应活性较低。尽管如此, 关于粉煤灰

粒径特征与组成特征间的关系,目前鲜有相关研究及报道。本文中通过物理法将原状粉煤灰按颗粒尺寸分选,研究不同粒径粉煤灰颗粒群的组成差异,分析粒径特征与组成特征之间的内在联系。

1 实验

1.1 原材料

主要原材料为低钙粉煤灰,上海宝田新型建材有限公司,级灰,原状粉煤灰的密度为 2.24 g/cm^3 ,粒度分布如图 1 所示,化学组成如表 1 所示。

1.2 实验方法

通过颗粒分级设备,将原状粉煤灰(记作 F0)筛选出 5 种不同粒径区间的粉煤灰颗粒群,按照颗粒从细到粗的顺序,将 5 种粒径区间的粉煤灰颗粒群分别记作 F1、F2、F3、F4、F5;利用 LS230 型激光粒度仪(美国贝克曼库尔特公司)测定粉煤灰的粒度分布;利用 X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司)测试

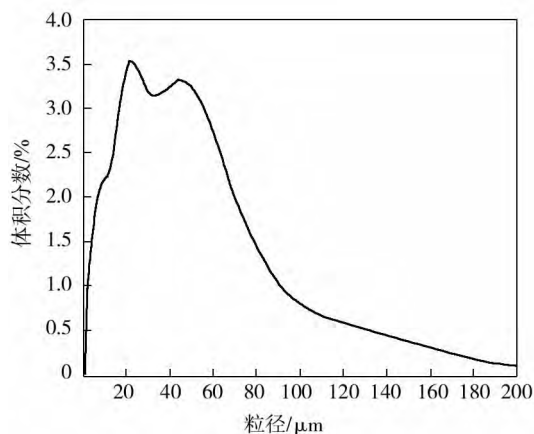


图 1 原状粉煤灰的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of original fly ash

粉煤灰的化学组成;利用 D/max2550 型 X 射线粉末多晶衍射仪(日本理学公司)测试分析粉煤灰的物相组成,扫描范围为 $5\sim 70^\circ$,连续扫描模式,扫描速率为 $10 (^\circ)/\text{min}$ 。

表 1 原状粉煤灰的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of original fly ash

化学组分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SrO	P ₂ O ₅
质量分数/%	6.49	48.9	33.8	5.08	0.67	0.51	0.36	0.88	1.24	0.06	0.19	0.26

2 结果与讨论

2.1 颗粒群粒径特征表征

图 2 所示为 5 种粒径区间粉煤灰的粒径分布。可以看出,从 F1 到 F5,颗粒群的平均粒径越来越大,即颗粒群越来越粗;与原状粉煤灰的粒径分布曲线(图 1)相比可知,经过分选后的颗粒群粒径分布范围变窄,颗粒的粒径尺寸更集中。

为了进一步量化表征颗粒群的特征,采用细度参数及分布参数来表征颗粒群的粒径特征。本文中采用多个细度参数——平均粒径、特征粒径及中位粒径——来表征粉煤灰颗粒群的细度特征。

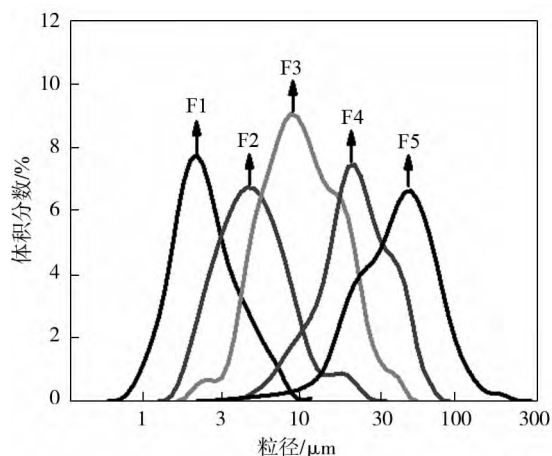


图 2 5 种粒径区间粉煤灰的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of fly ash with different sizes

罗辛-拉德姆通过对水泥、粉煤灰等物料粉碎实验的概率及统计理论研究,归纳出用指数函数标示粒度分布的关系,如式(1)所示,

$$w=100e^{-\left(\frac{d}{d_e}\right)^n}, \quad (1)$$

式中: w 为累积筛余质量分数; d 为颗粒粒径; d_e 为特征粒径,表示累积筛余质量分数为 36.8%时的粒径; n 为均匀性系数,表示粒度分布范围宽窄程度, n 越小,分布范围越宽。若粉体中含有较多粗颗粒,则 d_e 较大;反之 d_e 较小。反过来说,根据 d_e 的大小可以判断粉体颗粒的粗细。

中位粒径是在粉体物料的样品中,把样品分成相等两部分时的颗粒粒径,即累积质量分数为 50%时所对应的粒径。

通过实验及数据处理获得 F1—F5 的细度参数,如表 2 所示。由表可知,从 F1 到 F5,3 种细度参数的变化规律相同,均由小变大。图 3 所示为不同参数间

表 2 5 种粒径区间粉煤灰的细度参数

Tab. 2 Fineness parameters of fly ash with different sizes

样品	平均粒径/ μm	中位粒径/ μm	特征粒径/ μm
F1	2.93	2.45	2.31
F2	6.32	5.20	5.05
F3	12.91	10.97	9.02
F4	27.33	24.37	21.67
F5	51.90	46.04	42.32

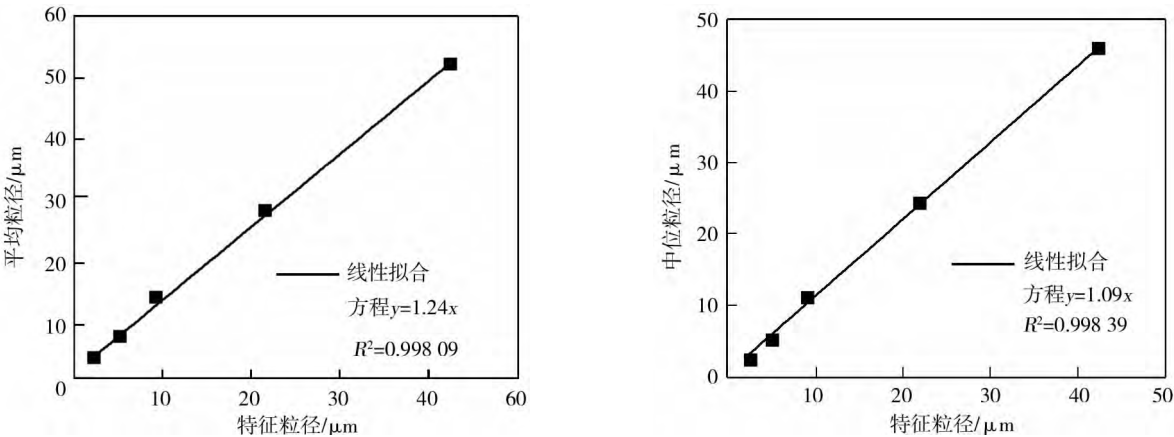


图 3 不同细度参数相关性分析
Fig. 3 Correlation analysis of different parameters of fineness

的变化关系。由图可知,各参数之间具有良好的线性相关性,说明不同细度参数在表征经过分选后的粉煤灰颗粒群细度特征方面有良好的一致性。

除了细度参数以外,颗粒群的另一个粒度特征是颗粒粒径分布宽度参数。Rosin-Rammler-Bannet 公式(式(1))是表示颗粒尺寸分布规律的经典数学式,进行变换后得式(2),

$$\lg \lg \frac{100}{w} = n \lg \frac{d}{d_e} + \lg \lg e = n \lg \frac{d}{d_e} + C, \tag{2}$$

式中 C 为常数。由实验测得各粒径 d 时颗粒群的筛余量 w , 代入式(2), 分别以 $\lg \lg (100 / w)$ 及对应的 $\lg (d / d_e)$ 数值作为 y, x 坐标值, 线性拟合所有数据点得到一条直线, 直线的斜率 n 即为均匀性系数。代入粉煤灰的粒径分布分析数据, 计算出用于表征原状粉煤灰及筛选后粉煤灰 F1—F5 粒径分布宽度参数——均匀性系数 n , 结果如表 3 所示。由表可知, 未经分选的原状粉煤灰均匀性系数 n 为 0.31, 说明其粒径分布范围较宽, 与原状灰粒度分布曲线结果一致, 粒径分布为 0~200 μm , 粗细不均匀, 导致粒径均匀性较差, 均匀性系数较小。F1—F5 均匀性系数比原状粉煤灰的

明显增大, 说明经过分选后的 F1—F5 颗粒粒径均匀性提高, 粒径比原状粉煤灰的更均匀。

2.2 颗粒群化学组成

采用 X 射线荧光(XRF)法测试 5 种粒径区间粉煤灰的化学组成, 结果如表 4 所示。可以看出, 不同粒径区间颗粒群的化学组成存在明显差异。随着颗粒群粒度减小, 粉煤灰化学组成变化最显著的是 CaO 含量, F5 中 CaO 质量分数为 5.62%, F1 中则高达 16.8%, 比原状粉煤灰的 6.49% 增大了 10.31%。其中, 与原状粉煤灰 CaO 含量最接近的颗粒群是 F4, 说明不同粒径粉煤灰颗粒中所含有的 CaO 量存在明显差异。图 4 所示为颗粒群特征粒径与 CaO 含量间的关系。可以看出, 随着颗粒群特征粒径减小, CaO 含量增大。对数据点进行非线性拟合, 发现二者存在良好的指数函数变化关系, 相关系数 R^2 为 0.949 61。以往的研究结果^[10-11]表明, 粉煤灰中小颗粒的反应活性一般高于大颗粒的, 主要表现在 2 个方面: 一是小颗粒较早参与“二次反应”; 二是同龄期水化浆体中, 小颗粒粉煤灰的反应程度大于大颗粒的。本文中的实验结果解释了上述现象产生的原因。由于粉煤灰和其他贫钙型矿物掺合料一样, CaO 的含量是影响其活性高低的主要因素之一, 因此 CaO 含量越高, 活性越大, 对水泥浆体的强度贡献越大^[12-13]。粉煤灰中小尺寸颗粒群中 CaO 含量高于大尺寸颗粒群中 CaO 含量, 使得前者具有更高的反应活性。

表 3 原状粉煤灰及 5 种粒径区间粉煤灰粒径分布宽度参数
Tab. 3 Distribution parameter of orginal fly ash and fly ash with different sizes

样品	F0	F1	F2	F3	F4	F5
n	0.31	3.55	2.01	1.79	3.22	1.88

表 4 5 种粒径区间粉煤灰的化学组成
Tab. 4 Chemical composition of fly ash with different sizes

样品	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SrO	P ₂ O ₅
F5	16.80	35.8	22.4	2.87	3.36	1.38	0.44	0.76	1.27	0.14	0.16	0.25
F4	13.90	42.8	27.1	3.16	2.47	0.78	0.58	0.86	1.34	0.12	0.16	0.21
F3	8.88	36.7	24.0	3.19	1.55	0.48	0.55	0.82	1.08	0.08	0.18	0.18
F2	6.27	39.9	26.4	3.91	0.84	0.21	0.44	0.83	1.06	0.07	0.15	0.15
F1	5.62	36.6	23.7	6.41	0.65	0.11	0.46	0.85	0.95	0.07	0.14	0.14

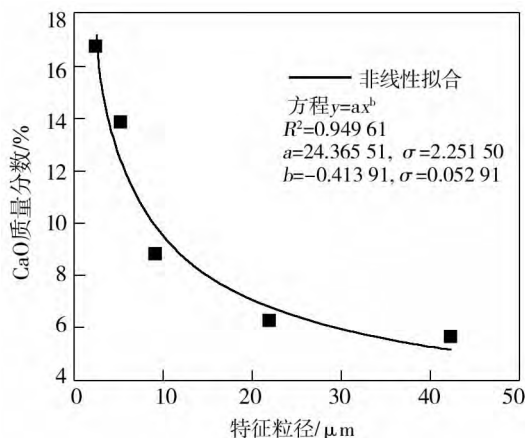


图 4 粉煤灰特征粒径与 CaO 含量之间的关系

Fig. 4 Relationship between characteristic particle size and CaO content in fly ash

与 CaO 含量变化规律类似的还有 MgO 、 SO_3 、 P_2O_5 ，含量均随着颗粒群粒径减小而增大。另外，也有其他氧化物含量的变化规律与 CaO 含量相反，如 Fe_2O_3 含量随着颗粒群粒径增大而增大，F5 和 F1 的 Fe_2O_3 含量分别为 6.41%、2.87%，前者高于原状粉煤灰的 Fe_2O_3 含量，后者则低于原状粉煤灰 Fe_2O_3 含量。有研究表明，粉煤灰颗粒中 Fe_2O_3 含量越高，则 CaO 含量越低，但并未将含量的高低与粉煤灰颗粒的尺寸相联系。本实验结果验证了此种说法，并进一步说明了 Fe_2O_3 及 CaO 含量与颗粒尺寸间的变化关系。

2.3 颗粒群矿物组成

图 5 为 5 种粉煤灰颗粒群的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。由图可知，F1—F5 粉煤灰颗粒群含有的无机矿物相主要有莫来石、石英、方镁石等，有机物主要是碳，其中衍射峰强度较高的物相是莫来石和石英，说明二者的含量较高。不同粒径区间粉煤灰颗粒群的 XRD 衍射曲线相似，说明不同粒径的颗粒群中所含有

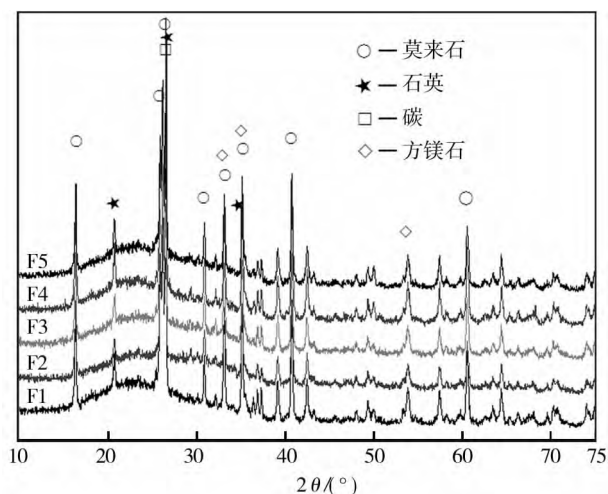


图 5 5 种粒径区间粉煤灰的 X 射线衍射谱图

Fig. 5 XRD patterns of fly ash F1—F5

的矿物种类基本相同。

3 结论

1) 平均粒径、中位粒径及特征粒径作为细度参数，在量化表征粉煤灰颗粒群细度时有良好的一致性。

2) 均匀性系数可以量化表征经过分选的粉煤灰颗粒群的粒径分布，其粒径均匀性较原状粉煤灰显著提高。

3) 不同粒径特征粉煤灰颗粒群的化学组成不同，其中，CaO、 MgO 、 SO_3 、 P_2O_5 的含量随着颗粒群粒径减小而增大， Fe_2O_3 含量随着颗粒群粒径减小而减小。

4) 不同粒径特征粉煤灰颗粒群的物相组成无明显差异。

参考文献 (References):

- [1] CHINDAPRASIRT P, JATURAPITAKKUL C, SINSIRI T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste[J]. Cement and Concrete Composites, 2005, 27: 425–428.
- [2] 孙仁东, 何百静, 谢慧东, 等. 脱硫石膏对大掺量粉煤灰-矿渣粉干混砂浆性能的影响[J]. 中国粉体技术, 2012, 18 (5): 72–76.
- [3] 周立霞, 王起才. 粉煤灰粒度分布及其活性的灰系统研究[J]. 中国粉体技术, 2009, 15(6): 68–71.
- [4] 胡鹏刚, 李辉, 冯绍航, 等. 颗粒形貌及粒级对粉煤灰水泥需水量影响的试验研究[J]. 混凝土, 2008 (2): 99–101.
- [5] 王福元, 吴正. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004: 101–103.
- [6] HEMMINGS R T, BERRY E E. On the glass in coal fly ashes: recent advances[C] // Mat Res Soc Symp Proc, 1988, 113: 3–28.
- [7] HEMMINGS R T, BERRY E E. Speciation in size and density fractionated fly ash[C] // Mat Res Soc Symp Proc, 1986, 65: 91–104.
- [8] HEMMINGS R T, BERRY E E, CORNELIUS B J, et al. Speciation in size and density fractionated fly ash: characterization of a low-calcium, high-iron fly ash[C] // Mat Res Soc Symp Proc, 1987, 86: 81–98.
- [9] 钱觉时, 吴传明, 王智. 粉煤灰的矿物组成: 上[J]. 粉煤灰综合利用, 2001 (1): 26–31.
- [10] GRZESZCZYK S, LIPOWSKI G. Effect of content and particle size distribution of high-calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27 (6): 907–916.
- [11] 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.
- [12] FENG Shuxia, WANG Peiming, LIU Xianping. Effect of gangue on portland cement hydration process and hydration mechanism[J]. J Chin Ceram Soc, 2010, 38 (9): 1682–1687.
- [13] WANG P Z, TRETIN R, RUDERT V. Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems[J]. Advances in Cement Research, 2005, 17 (5): 161–166.