

牛粪灰(CMA)颗粒尺寸对水泥浆流变性的影响试验研究

陈新孝¹, 周述光², 王有熙¹, 陈 均¹, 李 思¹

(1. 西京学院 陕西省混凝土结构安全与耐久性重点实验室, 陕西 西安 710123; 2. 武警后勤学院 后勤保障系, 天津 300309)

摘要: 牛粪灰(简称 CMA)是一种质纯且成分相对单纯和稳定的生物质灰。目前有关用 CMA 取代部分水泥配制绿色混凝土方面的研究主要侧重于 CMA 的物理化学特性对其强度的影响, 而极少关注 CMA 的物理本征对其和易性的影响。本文应用激光粒度分析仪、SEM、透气法等测试了 CMA 的颗粒尺寸及其分布; 采用旋转粘度计测试了三种 CMA 水泥混合浆体的粘度, 计算了浆体剪切应力屈服值。通过灰色关联对比分析得知: CMA 掺量(或水泥替代量)不宜大于 15%, 且 3~32 μm 的 CMA 颗粒为适合水泥浆量变性能最可几分布。该结论将为深入研究 CMA 混凝土的和易性提供理论依据。

关键词: 牛粪灰(CMA); 颗粒尺寸; 水泥浆; 流变性; 灰色关联分析

中图分类号: TU528.0

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2019)06-0804-10

Experimental research on effect of the particle size of CMA to cement slurry rheological properties

CHEN Xinxiao¹, ZHOU Shuguang², WANG Youxi¹, CHEN Jun¹, LI Si¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Safety and Durability of Concrete Structures, Xijing University, Xi'an 710123, China;

2. Department of Logistics Equipment Support, Logistics University of PAP., Tianjin 300309, China)

Abstract: Cattle manure ash (abbreviated CMA) is a pure, non-toxic and harmful component of biomass ash. The research of using CMA to substitute part of cement in preparing green concrete mainly focuses on the influence of physical chemistry properties of CMA on its strength, and pays little attention to the influence of physical properties of CMA on its workability. In this paper, the particle size and its distribution of CMA are measured by laser particle size analyzer, SEM and permeability method, and the viscosity of three kinds of CMA cement paste is measured by Rotational viscometer. Through the analysis of gray correlation, it is found that the mixing amount of CMA (or cement substitution) should not be greater than 15%, and the CMA particles of 3~32 μm are the most suitable distribution to the rheological properties of cement slurry. This conclusion will provide a theoretical basis for further study on workability of CMA concrete.

Key words: cattle manure ash; particle size; cement slurry; rheological; grey relational analysis

随着全球能源危机和环境问题的日益突出, 利用生物质灰替代部分水泥制作绿色混凝土是近年来研究的热点问题之一。已有的研究表明^[1], 生物质灰可用于建筑材料的生产, 这为生物质灰的工程应用提供了巨大的潜能。牛粪是一种来源较广的畜牧业生物质废弃物, 在我国西部和北部边远的藏区、牧区, 牛粪晒干后作为燃料, 是人们生活的必需品。牛粪燃烧后产生的牛粪灰(Cattle Manure Ash, 本文简称 CMA), 一般按垃圾遗弃和倾倒处理。国内外大规模的奶牛养殖场的牛粪处理有两条渠道^[2]: 一是按垃圾废物直接倾倒或填埋处理, 部分用作有机肥料; 二是焚烧发

电。牛粪焚烧在产生燃气、释放热量的同时, 还会留下约计为干牛粪重量 1/3~1/10 的 CMA^[3]。研究发现 CMA 是具有火山灰的活性性质, 可用于水泥和混凝土的生产^[4]。相比较于其他生物质灰, CMA 杂质少、质纯, 且不含有毒有害成分, 当用作添加剂替代部分水泥时, 其性能参数、处理手段等均要优于其他生物质灰^[5]。CMA 的工程应用不但能实现废物利用, 降低水泥用量, 解决生产水泥时所带来的环境问题, 达到绿色环保的目的, 而且 CMA 混凝土的强度有保证, 导热系数低^[6]。

混凝土的和易性要求新拌混凝土具有良好的

收稿日期: 2018-03-22

修改稿日期: 2019-11-22

基金项目: 天津市自然科学基金项目(16JCYBJC21800, 19YFZCSN01140)

第一作者: 陈新孝(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事绿色建筑材料及混凝土耐久性问题研究。E-mail: chenxinxiao@126.com

通信作者: 周述光(1973—), 男, 博士, 副教授, 主要从事混凝土材料性能和绿色建筑研究。E-mail: zhouzsg_1019@sina.com

流动性和粘聚性。研究表明:在普通混凝土制作中添加生物灰必将引起水泥浆流变性能的改变,从而影响混凝土拌合物的和易性^[7]。但由于影响水泥浆流变性能的因素众多,因而目前有关这方面研究所得到的结论尚有争议^[8]。近年来通过对生物灰 CMA 的微观分析发现, CMA 颗粒从形态上呈现为絮状,明显不同于来自于火电厂粉煤灰的颗粒形态^[9], CMA 的这种颗粒形态必然对水泥浆体流变性的影响,但迄今有关这方面的研究还尚未开展。此外,目前国内外对于生物灰的制取还没有相应的标准,对生物灰进行性质分析时,一般采用的是煤质分析的标准,制灰温度较高,而生物灰中的无机元素在高温下易挥发,进而造成灰分性质的不稳定。试验结果表明^[10],在相同的温度下不同生物灰的灰分和形态不同;且同一种生物灰在不同温度下灰分和形态也不同。鉴于国内外关于灰化温度对 CMA 相关特性影响的研究较少,需要系统深入地研究灰化温度对 CMA 各方面特性的影响,以达到准确确定 CMA 物理化学性质的目的。为此,本文采用马弗炉模拟固定燃烧条件,在设定的三种制灰温度(500 ℃、650 ℃、800 ℃)条件下对同一试样批次牛粪进行燃烧,得到三种不同颗粒分布状态的 CMA 样品,然后将其掺入到水泥中,测试计算其净浆的流变性能指标、粘塑性系数和剪切应力。采用灰色关联分析方法在不同掺量条件下,不同粒径范围的 CMA 颗粒对水泥浆体流变性的影响,为 CMA 工程应用提供理论基础和技术支撑。

1 试验原材料

1.1 牛粪灰(CMA)

试验牛粪试样批来自于陕西省咸阳奶牛养殖场,含水量 10.6%。采用马弗炉对牛粪进行恒温燃烧,固定三种燃烧温度 500 ℃、650 ℃、800 ℃为燃烧条件。牛粪燃烧之前,先预加温 20 min,保持恒温 2 h,而后停止加温,自然冷却,打开炉门,收集 CMA。然后用 30 目的过筛进行筛分,筛除粒径 0.613 mm 以上的粗颗粒,保留 0.613 mm 以下的颗粒作为试样。三种燃烧条件下所得到的 CMA 试样分别简称为 CMAa、CMAb 和 CMAc。

1.1.1 CMA 颗粒形貌

(1) CMA 系列试样的宏观外观形貌

宏观观察牛粪灰 CMA 系列试样的形貌及颜色见图 1 所示。

从图 1 可以看出: CMAa 为粉末状,颜色以灰

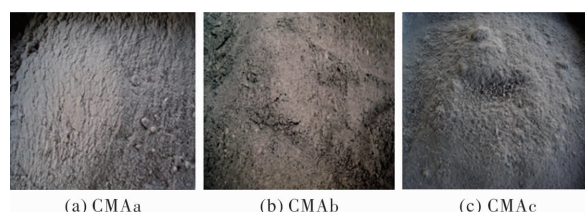


图 1 牛粪灰 CMA 系列的外观颜色

Fig. 1 The appearance & color of the CMA series

色和黑色为主,黑色成分主要为未燃烧完的碳和其他无机物; CMAb 也为粉末状,以灰色和黑色为主, CMAb 也含有部分未燃烧完的碳,但相对于 CMAa 较少; CMAc 为粉末状,以白色和微红色为主。

(2) CMA 的微观形貌

对三种 CMA 样品的微观形貌利用场发射电镜 (SEM) 进行观察,得到的 CMA 系列放大 1 000 倍和放大 5 000 倍的微观形貌见图 2, 图 3, 图 4 所示。

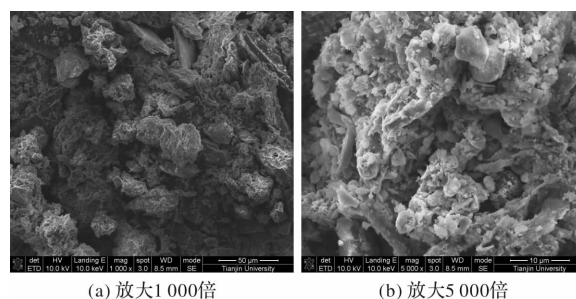


图 2 CMAa 微观形貌

Fig. 2 The microscopic morphology of CMAa

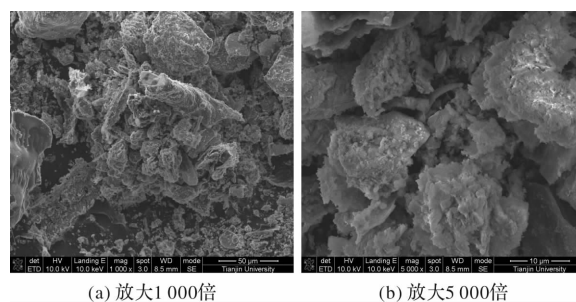


图 3 CMAb 微观形貌

Fig. 3 The microscopic morphology of CMAb

图 2 表明,在放大 1 000 和 5 000 倍后, CMAa 的外观形貌无规则,且主要以絮状为主,颗粒与颗粒之间纵横交错在一起。絮状物质的比表面积大,吸水能力强;图 3 表明:在放大 1 000 和 5 000 倍后,牛粪灰 CMAb 还是以絮状为主,但有少许片状存在,絮状互相卷曲在一起,颗粒与颗粒互相咬合在一起。颗粒结构与结构之间存在着较大的空隙;图 4 表明,在放大 1 000 和 5 000 倍后,牛粪灰 CMAc 板状、片状较多了,

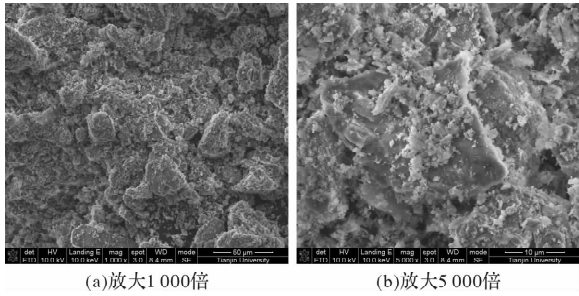


图 4 CMAc 微观形貌

Fig. 4 The microscopic morphology of CMAc

但颗粒结构也是互相交错在一起，颗粒不容易分散.

1. 1. 2 CMA 的物理化学成分

对三种 CMA 材料的性能进行了测试，其物理性能、化学成分见表 1 和表 2 所示：

表 1 CMA 物理性能指标
Tab. 1 Physical property index

	比表面积 (BET)/cm ² · g ⁻¹	颜色	密度 /g · cm ⁻³	堆积密度 /g · cm ⁻³
CMAa	2448	黑色+灰色	2.462	0.59
CMAb	3253	灰色	2.589	0.64
CMAc	3870	红色+白色	2.635	0.66

表 2 CMA 主要化学成分
Tab. 2 Major chemical composition

成分	SiO ₂	CaO	K ₂ O	SrO	Fe ₂ O ₃	ZnO	MnO	Al ₂ O ₃	S	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO
CMAa	15.50	34.8	11.54	0.45	30.27	0.49	0.86	1.08	0.47	2.56	1.29	0.31
CMAb	11.31	41.12	14.17	0.21	24.80	0.51	0.78	0.84	0.59	2.09	2.70	0.40
CMAc	32.65	28.56	8.72	0.13	11.88	0.60	0.34	3.72	1.15	1.17	8.02	0.36

1. 1. 3 CMA 的颗粒粒径及分布规律

利用 BT-9300S 激光粒度分布仪对 CMA 颗粒

粒径及分布进行测试，三种试验材料 CMAa、CMAb、CMAc 的颗粒粒径及分布分别见表 3、表 4 和表 5.

表 3 CMAa 颗粒粒径分析报告
Tab. 3 Particle size analysis report of CMAa

粒径/μm	区间/%	累积/%	粒径/μm	区间/%	累积/%	粒径/μm	区间/%	累积/%
0.100~0.500	0.09	0.09	18.00~20.00	3.34	49.07	80.00~85.00	0.89	98.06
0.500~1.000	2.13	2.22	20.00~24.00	6.26	55.33	85.00~90.00	0.57	98.63
1.000~2.000	5.58	7.8	24.00~28.00	5.76	61.09	90.00~95.00	0.5	99.13
2.000~3.000	4.13	11.93	28.00~32.00	5.31	66.4	95.00~100.0	0.28	99.41
3.000~4.000	2.92	14.85	32.00~36.00	4.82	71.22	100.0~110.0	0.37	99.78
4.000~5.000	2.85	17.7	36.00~40.00	4.37	75.59	110.0~120.0	0.16	99.94
5.000~6.000	2.97	20.67	40.00~45.00	4.8	80.39	120.0~130.0	0.06	100
6.000~7.000	2.88	23.55	45.00~50.00	4.14	84.53	130.0~140.0	0	100
7.000~8.000	2.58	26.13	50.00~56.00	4.06	88.59	140.0~160.0	0	100
8.000~9.000	2.24	28.37	56.00~60.00	2.16	90.75	160.0~175.0	0	100
9.000~10.00	2.11	30.48	60.00~63.00	1.37	92.12	175.0~200.0	0	100
10.00~12.00	4.06	34.54	63.00~65.00	0.81	92.93	200.0~250.0	0	100
12.00~14.00	3.94	38.48	65.00~70.00	1.78	94.71	250.0~300.0	0	100
14.00~16.00	3.73	42.21	70.00~75.00	1.43	96.14	300.0~375.0	0	100
16.00~18.00	3.52	45.73	75.00~80.00	1.03	97.17	375.0~500.0	0	100

表 3 表明：CMAa 颗粒尺寸粒径在小于 20.56 μm 以下的体积百分比占有 50%；体积平均径 $D[4, 3]$ ：26.17 μm；面积平均径 $D[3, 2]$ ：

6.85 μm；颗粒尺寸 < 3 μm 的占 11.93%；3 ~ 32 μm 占 54.47%；32 ~ 65 μm 占 26.53%；≥ 65 μm 占 7.07%；≥ 80 μm 占 2.83%。分布指数

$n=1.12$.

表 4 表明: CMAb 颗粒尺寸粒径在小于 $29.51\text{ }\mu\text{m}$ 以下的体积百分比占有 50%; 体积平均径 $D[4, 3]: 187.4\text{ }\mu\text{m}$; 面积平均径 $D[3, 2]: 6.892\text{ }\mu\text{m}$; 颗粒尺寸 $<3\text{ }\mu\text{m}$ 的占 13.67%; $3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 占 37.79%; $32\sim 65\text{ }\mu\text{m}$ 占 11.59%; $\geq 65\text{ }\mu\text{m}$ 占 36.95%; $\geq 80\text{ }\mu\text{m}$ 占 34.56%. 分布指数 $n=0.55$.

表 5 表明: CMAc 颗粒尺寸粒径在小于 $30.65\text{ }\mu\text{m}$ 以下的体积百分比占有 50%; 体积平均径 $D[4, 3]: 227.3\text{ }\mu\text{m}$; 面积平均径 $D[3, 2]: 9.39\text{ }\mu\text{m}$; 颗粒尺寸 $<3\text{ }\mu\text{m}$ 的占 14.28%; $3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 占 36.24%; $32\sim 65\text{ }\mu\text{m}$ 占 7.02%; $\geq 65\text{ }\mu\text{m}$ 占 42.46%; $\geq 80\text{ }\mu\text{m}$ 占 41.10%. 分布指数 $n=0.59$.

表 4 CMAb 颗粒粒径分析报告

Tab. 4 Particle size analysis report of CMAb

粒径/ μm	区间/%	累积/%	粒径/ μm	区间/%	累积/%	粒径/ μm	区间/%	累积/%
0.100~0.500	0.08	0.08	18.00~20.00	1.69	43.4	80.00~85.00	0.61	66.05
0.500~1.000	2.23	2.31	20.00~24.00	2.99	46.39	85.00~90.00	0.5	66.55
1.000~2.000	6.07	8.38	24.00~28.00	2.66	49.05	90.00~95.00	0.46	67.01
2.000~3.000	5.29	13.67	28.00~32.00	2.41	51.46	95.00~100.0	0.38	67.39
3.000~4.000	4.13	17.8	32.00~36.00	2.14	53.6	100.0~110.0	0.64	68.03
4.000~5.000	3.28	21.08	36.00~40.00	1.89	55.49	110.0~120.0	0.5	68.53
5.000~6.000	2.69	23.77	40.00~45.00	2.03	57.52	120.0~130.0	0.4	68.93
6.000~7.000	2.27	26.04	45.00~50.00	1.75	59.27	130.0~140.0	0.27	69.2
7.000~8.000	1.99	28.03	50.00~56.00	1.75	61.02	140.0~160.0	0.4	69.6
8.000~9.000	1.82	29.85	56.00~60.00	0.97	61.99	160.0~175.0	0.16	69.76
9.000~10.00	1.74	31.59	60.00~63.00	0.66	62.65	175.0~200.0	0.18	69.94
10.00~12.00	3.2	34.79	63.00~65.00	0.4	63.05	200.0~250.0	0.36	70.3
12.00~14.00	2.73	37.52	65.00~70.00	0.92	63.97	250.0~300.0	0.78	71.08
14.00~16.00	2.26	39.78	70.00~75.00	0.81	64.78	300.0~375.0	2.51	73.59
16.00~18.00	1.93	41.71	75.00~80.00	0.66	65.44	375.0~500.0	7.53	81.12

表 5 CMAc 颗粒粒径分析报告

Tab. 5 Particle size analysis report of CMAc

粒径/ μm	区间/%	累积/%	粒径/ μm	区间/%	累积/%	粒径/ μm	区间/%	累积/%
0.100~0.500	0.1	0.1	18.00~20.00	1.55	44.77	80.00~85.00	0.37	59.27
0.500~1.000	2.48	2.58	20.00~24.00	2.33	47.1	85.00~90.00	0.31	59.58
1.000~2.000	6.26	8.84	24.00~28.00	1.83	48.93	90.00~95.00	0.3	59.88
2.000~3.000	5.44	14.28	28.00~32.00	1.59	50.52	95.00~100.0	0.26	60.14
3.000~4.000	4.23	18.51	32.00~36.00	1.36	51.88	100.0~110.0	0.45	60.59
4.000~5.000	3.36	21.87	36.00~40.00	1.2	53.08	110.0~120.0	0.36	60.95
5.000~6.000	2.76	24.63	40.00~45.00	1.28	54.36	120.0~130.0	0.28	61.23
6.000~7.000	2.32	26.95	45.00~50.00	1.04	55.4	130.0~140.0	0.2	61.43
7.000~8.000	2.01	28.96	50.00~56.00	1.01	56.41	140.0~160.0	0.27	61.7
8.000~9.000	1.83	30.79	56.00~60.00	0.55	56.96	160.0~175.0	0.13	61.83
9.000~10.00	1.75	32.54	60.00~63.00	0.36	57.32	175.0~200.0	0.15	61.98
10.00~12.00	3.35	35.89	63.00~65.00	0.22	57.54	200.0~250.0	0.45	62.43
12.00~14.00	2.96	38.85	65.00~70.00	0.51	58.05	250.0~300.0	1.08	63.51
14.00~16.00	2.43	41.28	70.00~75.00	0.45	58.5	300.0~375.0	3.3	66.81
16.00~18.00	1.94	43.22	75.00~80.00	0.4	58.9	375.0~500.0	9.44	76.25

从表 3、表 4、表 5 中可以看出, CMAc, CMAb 的颗粒分布指数要小于 CMAa 的分布指数, 说明 CMAa 的颗粒分布范围窄. 比较起来, CMAb, CMAc 的颗粒粒径尺寸要大一些. 原因可能是温度越高, 絮状结构更多, 纤维更加紧密的结合在一起, 难以分开所致, 但颗粒粒径大并不表明比表面积小, 从测试结果看来, CMAc 的比表面积反而最大, 很有可能是因为聚在一起的 CMAc 颗粒结构与形状更加不规则所致.

1.2 水泥

1.2.1 水泥的性能

水泥采用河北省唐山市鑫兴水泥股份有限公司生产的 P.O42.5 普通硅酸盐水泥, 密度为: 2.857(g/cm³)堆积密度为: 1.018(g/cm³)比表面积(BET)为: 3 033.6 (cm²/g) 其力学性能指标见表 6.

表 6 水泥性能指标

Tab. 6 Mechanical property index of cement

抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
3 d	28 d	3 d	28 d
26.0	48.5	4.5	7.0

表 7 水泥颗粒粒径分析报告

Tab. 7 Particle size analysis report of cement

粒径/ μm	区间/%	累积/%	粒径/ μm	区间/%	累积/%	粒径/ μm	区间/%	累积/%
0.100~0.500	0.39	0.39	18.00~20.00	2.07	79.07	80.00~85.00	0.74	97.16
0.500~1.000	4.79	5.18	20.00~24.00	2.96	82.03	85.00~90.00	0.6	97.76
1.000~2.000	11.14	16.32	24.00~28.00	2.09	84.12	90.00~95.00	0.56	98.32
2.000~3.000	10.03	26.35	28.00~32.00	1.67	85.79	95.00~100.0	0.42	98.74
3.000~4.000	8.09	34.44	32.00~36.00	1.37	87.16	100.0~110.0	0.63	99.37
4.000~5.000	6.45	40.89	36.00~40.00	1.2	88.36	110.0~120.0	0.36	99.73
5.000~6.000	5.23	46.12	40.00~45.00	1.3	89.66	120.0~130.0	0.18	99.91
6.000~7.000	4.32	50.44	45.00~50.00	1.16	90.82	130.0~140.0	0.06	99.97
7.000~8.000	3.74	54.18	50.00~56.00	1.27	92.09	140.0~160.0	0.03	100
8.000~9.000	3.36	57.54	56.00~60.00	0.81	92.9	160.0~175.0	0	100
9.000~10.00	3.16	60.7	60.00~63.00	0.58	93.48	175.0~200.0	0	100
10.00~12.00	5.63	66.33	63.00~65.00	0.38	93.86	200.0~250.0	0	100
12.00~14.00	4.54	70.87	65.00~70.00	0.92	94.78	250.0~300.0	0	100
14.00~16.00	3.47	74.34	70.00~75.00	0.87	95.65	300.0~375.0	0	100
16.00~18.00	2.66	77	75.00~80.00	0.77	96.42	375.0~500.0	0	100

表 7 表明: 水泥的颗粒尺寸粒径在小于 6.891 μm 以下的体积百分比占有 50%; 体积平均径 $D[4, 3]: 15.73 \mu\text{m}$; 面积平均径 $D[3, 2]:$

1.2.2 水泥颗粒的微观形貌

利用场发射电镜对水泥的微观形貌进行扫描, 结果如图 5 所示.

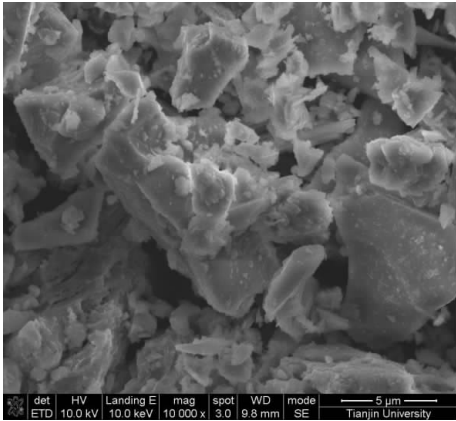


图 5 水泥的微观形貌

Fig. 5 The microscopic morphology of cement

从图 5 可以看出, 水泥的微观形貌主要为片状结构.

1.2.3 水泥的颗粒粒径及分布规律

利用 BT-9300S 激光粒度分布仪对水泥颗粒粒径及分布进行测试, 结果见表 7.

3.611 μm ; 颗粒尺寸 $< 3 \mu\text{m}$ 占 26.35%; $3 \sim 32 \mu\text{m}$ 占 59.44%; $32 \sim 65 \mu\text{m}$ 占 8.07%; $\geq 65 \mu\text{m}$ 占 6.14%; $\geq 80 \mu\text{m}$ 占 3.58%. 分布指数

$n=0.81$.

1.3 材料的物相组成

对水泥和 CMA 系列材料进行物相组成分析, 物相衍射图如图 6、图 7 所示。

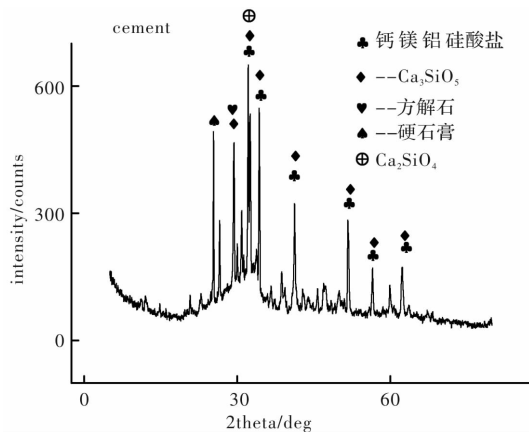


图 6 水泥矿物相 XRD 图

Fig. 6 XRD pattern of mineral phase of cement

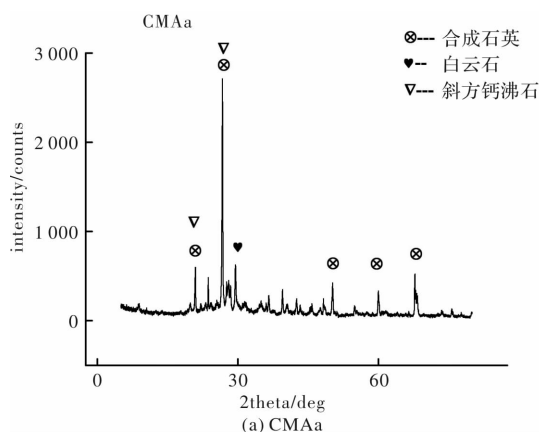
从图 6 的结果来看: 水泥中的主要矿物相为 C_3S , C_2S , C_4AF , C_3A 等, 还有部分石英、硫酸钙(石膏)。其中衍射峰最高的主要为硅酸三钙。

图 7(a)表明: CMAa 中的主要矿物相为石英、混合石英、二氧化硅、结晶度较低的石英(SiO_2), 以及部分方解石($CaCO_3$), 碳酸钙($CaCO_3$)等矿物。

图 7(b)表明: CMAb 中的主要矿物相为石英、混合石英、二氧化硅、结晶度较低的石英(SiO_2), 白云母 $K_0.86Al_{1.94}(AlSi_{10}O_{10})(OH)_2$ 、溴化铜 $(CuCl)_{0.25}(CuBr)_{0.75}$ 等矿物。

图 7(c)表明: CMAc 中的主要矿物相为石英、氢化铬($Cr_{1.8}Ti_{5.3}H_5$)等重金属矿物。

XRD 的衍射结果表明, CMA 系列试验材料在主要物相组成上基本相同, 主要部分都以石英的物相存在, 但 CMAa 和 CMAb 中还存在结晶度相对较低的低石英。而 CMAc 中存在的石英成分比例更高, 有少部分重金属。



总之, 通过 XRD 的衍射结果可以看出, 组成

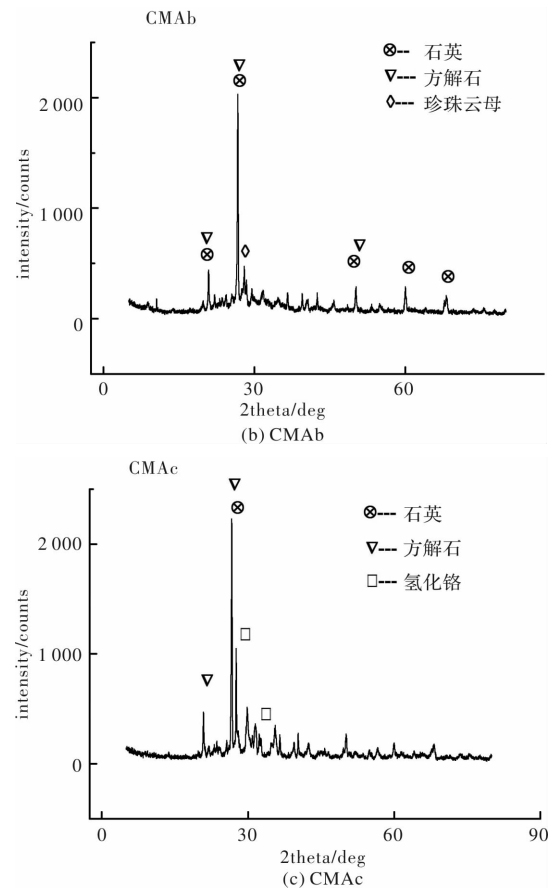


图 7 CMA 矿物相 XRD 图

Fig. 7 XRD pattern of mineral phase of CMA

CMA 系列材料的物相组成基本相似, 考虑基本相似化学组成的物质的流动性是具有可比性的。

2 试验结果与讨论

2.1 流变性试验

试验仪器采用上海宇通仪器设备公司的数显旋转粘度计(型号: NDJ-8S)将三种 CMA 分别以 5%、10%、15%、20%(质量分数)的比例代替水泥掺入水泥中, 形成混合牛粪灰水泥浆体。试验仪器的转速设定为 60RPM, 当转子在液体中旋转时, 液体会产生作用在转子上的粘度力矩, 经计算机处理后可得出被测液体的粘度。在恒定温度($20 \pm 3^\circ C$)和固定水灰比(取 0.5)的条件下, 进行浆体粘度和屈服值测定。测定结果见表 8(表中各数据为 10 次测定数据的统计平均值)。

2.2 试验结果分析和讨论

2.2.1 掺量为胶凝材料质量 5% 时的颗粒尺寸关联分析

以粘度(η_{pl})、屈服值(τ_y)为母序列, 以相应试验样品材料的颗粒群分布为子序列, 先将原始数据换算成标么值时间序列(见表 9), 由此可算出它们的关联系数和关联度。表 10 给出了各种试验

材料颗粒群分布与对应水泥浆流变性能指标粘度 (η_{PL})、屈服值(τ_y)的灰色关联计算结果.

表 8 不同比例掺量下的水泥浆体粘度和屈服剪应力值汇总 ($\eta_{PL}/\text{Pa} \cdot \text{s}$; τ_y/Pa)

Tab. 8 Summary of viscosity and yield shear stress of cement paste with different proportion ($\eta_{PL}/\text{Pa} \cdot \text{s}$; τ_y/Pa)

掺入比例 样品	5%		10%		15%		20%	
	η_{PL}	τ_y	η_{PL}	τ_y	η_{PL}	τ_y	η_{PL}	τ_y
CMAa	0.88	52.08	0.85	48.99	0.75	37.73	1.16	90.74
CMAb	0.87	51.39	0.87	51.92	0.67	30.82	0.77	39.83
CMAc	0.80	43.58	0.79	42.63	0.80	43.58	0.85	49.50

表 9 子序列与母序列的时间序列

Tab. 9 Time series of subsequence and parent sequence

牛粪灰 (CMA)	Y_{01} (η_{PL})	Y_{02} (τ_y)	Y_1 0~3 μm	Y_2 3~32 μm	Y_3 32~65 μm	Y_4 65~80 μm	Y_5 80 μm 以上
CMAa	1.032	0.776	0.909	1.269	1.762	0.246	0.109
CMAb	1.025	0.962	1.023	0.883	0.771	1.282	1.321
CMAc	0.944	1.262	1.068	0.847	0.467	1.473	1.571

表 10 CMA 颗粒尺寸和粘度、剪切应力屈服值灰色关联度

Tab. 10 Gray Correlation degree of CMA particle size with viscosity and Shear stress yield value

流动性指标	Y_1 0~3 μm	Y_2 3~32 μm	Y_3 32~65 μm	Y_4 65~80 μm	Y_5 80 μm 以上
	$Y_{01}(\eta_{PL})$	$Y_{02}(\tau_y)$	$Y_1(\eta_{PL})$	$Y_2(\tau_y)$	$Y_3(\eta_{PL})$
$Y_{01}(\eta_{PL})$	-0.861	0.754	0.510	-0.460	-0.408
$Y_{02}(\tau_y)$	0.778	-1.536	-0.323	0.274	0.256

从表 10 可看出: 粒径为 0~3 μm 的颗粒体积分数与浆体粘度关联度最大, 但对浆体的粘度不是正贡献而是负贡献; 65~80 μm , 及 80 μm 以上的颗粒尺寸对浆体的粘度也是负贡献; 而只有 3~32 μm 和 32~65 μm 对浆体的粘度是正贡献, 增大该部分体积分数有利于浆体的粘度增大. 从表 10 还可以看出 3~32 μm 的颗粒尺寸对屈服值的关联最大, 但为负关联, 负值表示该范围内的颗粒对屈服值是负贡献, 该颗粒将会削弱屈服值; 其次是 32~65 μm 范围内的颗粒与剪切应力屈服值负关联. 而 0~3 μm 、65~80 μm 及 80 μm 以上的颗粒范围内的颗粒对屈服值是正关联的, 该范围内颗粒体积分数增大时, 将会引起剪切屈服值的增强.

由于粘度(η_{PL})、剪切应力屈服值(τ_y)是决定浆体流变特性的基本参数, 屈服值是阻止浆体塑性变形的最大应力. 只有当外力产生的剪切应力大于屈服值时, 才会产生流动. 而粘度是流动的液体中, 在平行流动的各流层之间产生与流动方向相反的粘滞阻力的性能. 由此可以推断, 当

CMA 系列材料的掺量为 5% 时, 与粘度正关联的最大值对应的颗粒粒径范围为 3~32 μm , 也即增大该颗粒的体积分数有利于粘度的增大; 与剪切应力屈服值负关联值 -1.536 关联的是 3~32 μm , 该结果表明增大 3~32 μm 的体积分数将削弱剪切应力屈服值, 有利于浆体流动. 所以, 当 CMA 掺量为 5% 时, 3~32 μm 颗粒范围的颗粒体积分数增大时将使浆体获得理想性的塑性粘度, 3~32 μm 颗粒为最可几分布的颗粒.

2.2.2 掺量为胶凝材料质量 10% 时的颗粒尺寸关联分析

当 CMA 掺量为 10% 时, 以粘度(η_{PL})、屈服值(τ_y)为母序列, 以相应试验样品材料的颗粒群分布为子序列, 先将原始数据换算成标么值时间序列(见表 11), 由此可算出它们的关联系数和关联度. 表 12 为关联计算结果.

从表 12 可以看出: 粒径为 0~3 μm 的颗粒体积分数与浆体粘度关联度最大, 但对浆体的粘度不是正贡献而是负贡献; 65~80 μm , 及 80 μm 以上的颗粒尺寸对浆体的粘度也是负贡献. 只有 3~

32 μm 和 32~65 μm 对浆体的粘度是正贡献, 即增大该部分体积分数有利于浆体的粘度增大. 从表 12 还可以看出 3~32 μm 的颗粒尺寸对屈服值的关联最大, 但为负关联, 负值表示该范围内的颗粒对屈服值是负贡献, 该颗粒将会削弱屈服值; 32~65 μm 范围内的颗粒与剪切应力屈服值负关联. 而 0~3 μm 、65~80 μm 及 80 μm 以上的颗粒范围内的颗粒对屈服值是正关联的, 该范围内的颗粒体积分数增大时, 将会引起剪切屈服值的增强.

从表 12 的灰色关联度分析结果: 当 CMA 系列材料的掺量为 10% 时, 与粘度正关联的最大值

对应的颗粒粒径范围为 3~32 μm , 也即增大该颗粒的体积分数有利于粘度的增大; 与剪切应力屈服值负关联值 -1.189 关联的是 3~32 μm , 该结果表明增大 3~32 μm 的体积分数将削弱剪切应力屈服值, 有利于浆体流动, 因此, CMA 掺量为 10% 时, 3~32 μm 颗粒范围的颗粒体积分数增大时将使浆体获得理想性的塑性粘度, 3~32 μm 颗粒为最可几分布的颗粒.

2.2.3 掺量为胶凝材料质量 15% 时的颗粒尺寸关联分析

当 CMA 掺量为 15% 时, 标么值时间序列见表 13. 表 14 为关联计算结果.

表 11 子序列与母序列的时间序列
Tab. 11 Time series of subsequence and parent sequence

牛粪灰(CMA)	Y_{01}	Y_{02}	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
	(η_{PL})	(τ_y)	0~3 μm	3~32 μm	32~65 μm	65~80 μm	80 μm 以上
CMAa	1.013	0.997	0.909	1.269	1.762	0.246	0.109
CMAB	1.043	1.132	1.023	0.883	0.771	1.282	1.321
CMAc	0.945	0.870	1.068	0.847	0.467	1.473	1.571

表 12 CMA 颗粒尺寸和粘度、剪切应力屈服值灰色关联度
Tab. 12 Gray Correlation degree of CMA particle size with viscosity and Shear stress yield value

流动性指标	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
	0~3 μm	3~32 μm	32~65 μm	65~80 μm	80 μm 以上
$Y_{01}(\eta_{PL})$	-0.890	0.766	0.518	-0.471	-0.424
$Y_{02}(\tau_y)$	0.819	-1.189	-0.510	0.545	0.503

表 13 子序列与母序列的时间序列
Tab. 13 Time series of subsequence and parent sequence

牛粪灰(CMA)	Y_{01}	Y_{02}	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
	(η_{PL})	(τ_y)	0~3 μm	3~32 μm	32~65 μm	65~80 μm	80 μm 以上
CMAa	1.007	0.973	0.909	1.269	1.762	0.246	0.109
CMAB	0.910	0.951	1.023	0.883	0.771	1.282	1.321
CMAc	1.082	1.076	1.068	0.847	0.467	1.473	1.571

表 14 CMA 颗粒尺寸和粘度、剪切应力屈服值灰色关联度
Tab. 14 Gray Correlation degree of CMA particle size with viscosity and Shear stress yield value

流动性指标	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
	0~3 μm	3~32 μm	32~65 μm	65~80 μm	80 μm 以上
$Y_{01}(\eta_{PL})$	0.890	-0.767	-0.536	0.458	0.407
$Y_{02}(\tau_y)$	0.922	-2.683	-0.509	0.505	0.463

从表 14 数据可明显看出粒径为 0~3 μm 的 CMA 颗粒体积分数与浆体粘度、屈服值关联度

最大, 即它们对浆体粘度、屈服值的贡献最大; 65~80 μm , 及 80 μm 以上的颗粒尺寸对浆体的

粘度、屈服值也具有正贡献。只有 3~32 μm 和 32~65 μm 对浆体的粘度、屈服值是负贡献,其中 3~32 μm 颗粒尺寸与剪切屈服应力值负关联度最大,说明 3~32 μm 颗粒尺寸体积分数增大时,将削弱屈服值,有利于浆体的流动性。但该粒径范围内的颗粒与粘度是负关联,对粘度具有负贡献,因此增大该粒径体积分数时,将会削弱粘度值,增大体积分数不利于粘度的增大,对于保证不离析、不泌水而言,是起负作用的。

因此,当 CMA 系列材料的掺量为 15% 时,粒径在 3~32 μm 之间的颗粒与剪切屈服值负关联度最大,0~3 μm 之间的颗粒与粘度值正关联度最大,从有利于流变性能来讲,粒径在 3~32 μm 之间的颗粒增大体积分数时,有利于剪切屈服值的减小,但流动时的塑性粘度值降低,有可能造成泌水,产生离析现象。

2.2.4 掺量为胶凝材料质量 20% 时的颗粒尺寸关联分析

当 CMA 掺量为 20% 时,标么值时间序列见表 15。表 16 为关联计算结果。

从表 16 可以看出: CMA 粒径为 0~3 μm 的颗粒体积分数与浆体粘度关联度最大; 65~80 μm , 及 80 μm 以上的颗粒尺寸对浆体的粘度也是负贡献。3~32 μm 和 32~65 μm 对浆体的粘度是正贡献,因此,增大该部分体积分数有利于浆体的粘度增大。从表 16 还可以看出 3~32 μm 的颗粒尺寸对屈服值的关联最大,但为负关联,负值表示该范围内的颗粒对屈服值是负贡献,也即该颗粒将会削弱屈服值;其次是 32~65 μm 范围内的颗粒与剪切应力屈服值负关联。而 0~3 μm 、65~80 μm 及 80 μm 以上的颗粒范围内的颗粒对屈服值是正关联的,该范围内的颗粒体积分数增大时,将会引起剪切屈服值的增强。

表 15 子序列与母序列的时间序列

Tab. 15 Time series of subsequence and parent sequence

牛粪灰(CMA)	Y_{01}	Y_{02}	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
	(η_{PL})	(τ_y)	0~3 μm	3~32 μm	32~65 μm	65~80 μm	80 μm 以上
CMAa	1.249	1.695	0.909	1.269	1.762	0.246	0.109
CMAb	0.828	0.584	1.023	0.883	0.771	1.282	1.321
CMAc	0.923	0.721	1.068	0.847	0.467	1.473	1.571

表 16 CMA 颗粒尺寸和粘度、剪切应力屈服值灰色关联度

Tab. 16 Gray Correlation degree of CMA particle size with viscosity and Shear stress yield value

流动性指标	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
	0~3 μm	3~32 μm	32~65 μm	65~80 μm	80 μm 以上
$Y_{01}(\eta_{PL})$	-0.748	0.952	0.687	-0.463	-0.390
$Y_{02}(\tau_y)$	0.665	-1.503	-0.899	0.506	0.482

表 16 的灰色关联度分析结果表明: 当 CMA 系列材料的掺量为 20% 时, 与粘度正关联的最大值对应的颗粒粒径范围为 3~32 μm , 即增大该颗粒的体积分数有利于粘度的增大; 与剪切应力屈服值负关联值 -1.503 关联的是 3~32 μm , 该结果表明增大 3~32 μm 的体积分数将削弱剪切应力屈服值, 有利于浆体流动。

因此, 当 CMA 掺量为 5%, 10%, 20% 时, 3~32 μm 颗粒范围的颗粒体积分数增大时将使浆体获得理想性的塑性粘度, 3~32 μm 颗粒也为最

可几分布的颗粒。当 CMA 掺量为 15% 时, 3~32 μm 颗粒尺寸与剪切屈服值负关联度最大, 增大颗粒体积分数时, 则有利于剪切屈服值的减小。但由于该系列颗粒尺寸与粘度系数是负关联关系, 因此增大该系列颗粒的体积分数将会降低浆体的粘度值, 从而不利于浆体的保水性和粘聚性。

3 结论

(1) 不同制灰温度下(500 $^{\circ}\text{C}$ 、650 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$) 获得的三种 CMA 颗粒大小、粒径分布及分布指数

n 各不相同,因而导致其表现出不同的流动性.

(2) 根据灰色关联对比分析结果,建议 CMA 掺量(或水泥替代量)以不大于 15% 为宜,且 3~32 μm 的 CMA 颗粒为适合水泥浆流变性能的最可几分布.

(3) CMA 的掺量将直接影响水泥浆体的流变性、粘度、剪切应力屈服值关联时的关联度,即掺量会影响有关最可几分布颗粒尺寸的确定,但该结论与国内有关颗粒尺寸与关联度分析方面研究成果所得到的有关结论并不一致^[11-15]. 这说明采用灰色系统关联分析方法来预测颗粒尺寸对水泥基材料性能的影响时应特别注意外加掺量(或水泥替代量)的影响.

参考文献 References

- [1] 冀文文,李静一,尚中博,等. 生物灰综合利用的研究进展[J]. 河南大学学报,2017,47(4):453-463.
JI Wenwen, LI Jingyi, SHANG Zhongfu, et al. Research progress on comprehensive utilization of biological ash[J]. Journal of the Henan University, 2017, 47(4):453-463.
- [2] CHEN Xinxiao, ZHOU Shuguang, ZHANG Haiyu. Alkali silicate reaction of cement mortar with cattle manure ash[J]. Construction and Building Materials, 2019, (203): 722-733.
- [3] ZHOU Shuguang, ZHANG Xunan, CHEN Xinxiao. Pozzolanic activity of feedlot biomass (cattle manure) ash[J]. Construction and Building Material. 2012, 28(1):493-498.
- [4] SAHIN, S, KOCAMAN, B, ORUNG I, et al. Replacing cattle manure ash as cement into concrete[J]. Journal of Applied Science, 2006, 6(13): 2840-2842.
- [5] VASSILEV S V, BAXTER D, ANDERSEN L K, et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2: potential utilization, technological and ecological advantages and challenges [J]. Fuel, 2013, 105(3):19-39.
- [6] 周述光,陈新孝. 严寒地区自保温砌块的研制[J]. 新型建筑材料, 2009(4):34-37.
ZHOU Shuguang, CHEN Xinxiao. Development of self-insulation block in severe cold area [J]. New Building Materials, 2009(4):34-37.
- [7] IARA J. Fernandes. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy[J]. Fuel. 2016, 165:351-359.
- [8] RAVINDER Kaur Sandhu, RAFAT Siddique. Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review[J]. Construction and Building Materials, 2017(153): 751-764.
- [9] 陈新孝,周述光. BODA 对混凝土砌块的抗压强度的影响试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2010, 42(6):790-794.
CHEN Xinxiao, ZHOU Shuguang. Experimental study on influence of BODA on compressive strength of concrete block[J]. J. of the Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Sciences Edition), 2010, 42(6):790-794.
- [10] 姚锡文,许开立. 灰化条件对稻壳灰和稻秆灰理化特性的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(6): 1633-1640.
YAO Xiwen, XU Kaili. Effects of ashing conditions on physical and chemical properties of rice husk ash and rice straw ash[J]. Journal of Chinese Electrical Engineering, 2016, 36(6): 1633-1640.
- [11] 张永娟,张雄. 矿渣微粉颗粒尺寸分布与水泥浆流变性能的灰色关联分析[J]. 硅酸盐学报, 2002. 30(6): 796-798.
ZHANG Yongjuan, ZHANG Xiong. Grey correlation analysis between particle size distribution of slag powder and rheological properties of cement paste [J]. Journal of Silicate, 2002. 30(6):796-798.
- [12] 张青峰. 颗粒分布对粉煤灰水泥砂浆抗氯离子渗透性能的影响[J]. 城市建设, 2010(33):24-25.
ZHANG Qingfeng. Effect of particle distribution on chloride penetration resistance of fly ash cement mortar [J]. Journal of Urban Construction, 2010(33):24-25.
- [13] 张永娟,张雄,窦竞. 矿渣微粉颗粒分布与其活性指数的灰色关联分析[J]. 建筑材料学报, 2001, 4(1): 44-48.
ZHANG Yongjuan, ZHANG Xiong, DU Jing. Grey correlation analysis between particle size distribution and activity index of slag powder[J]. Journal of Building Materials, 2001, 4(1):44-48.
- [14] 姜蕾. 粉煤灰的颗粒分布对混凝土自收缩的影响[J]. 皖西学院学报. 2009. 25(2):116-118.
JIANG Lei. Influence of particle distribution of fly ash on self-shrinkage of concrete[J]. Journal of West Anhui University, 2009. 25(2):116-118.
- [15] 傅秀新,潘志华,王冬冬. 熟料和粉煤灰的颗粒尺寸分布与水泥性能的灰色关联分析[J]. 硅酸盐通报. 2009. 28(5):882-886.
FU Xiuxin, PAN Zhihua, WANG Dongdong. Grey correlation analysis of particle size distribution of clinker and fly ash and cement properties[J]. Journal of Silicate Notification. 2009. 28(5):882-886.

(编辑 吴海西 桂智刚)