连续粒径粉体在浆体中的堆积密度

黄 新 朱宝林 郭 晔 马保国

(北京航空航天大学 土木工程系, 北京 100083) (武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用测定相同流动度时浆体需水量的方法,试验证明了不同粒径分布的矿粉其堆积密度有显著的差异. 将浆体中的粉体颗粒及其表面包裹着的一层水膜作为复合颗粒,从而将求浆体中粉体颗粒堆积密度的问题转化为求假想复合颗粒体系的堆积密度问题,在 Stovall 模型的基础上推导了浆体中连续粒径粉体的堆积密度计算公式;通过试验确定了该公式中的待定参数值,并对公式的适用性进行了验证,结果表明:用该公式可以根据粉体的粒径分布计算它在浆体中的堆积密度.

关 键 词: 粉体; 浆体; 需水量; 粒径分布; 堆积密度

中图分类号: TU 521.4

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)04-0461-05

Packing density of powder in paste with continuous grain size distribution

Huang Xin Zhu Baolin Guo Ye

(Dept. of Civil Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Ma Baoguo

(Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The experimental result of measuring water requirements in paste under the same fluidity showed that there existed noticeable difference in packing density among the slag powders with different particle size distribution. By regarding the powder particles with the water film wrapping them as compounded particles, the packing density of powder particles in actual paste system was transformed into the packing density of compounded particles in imaginary dry-particle system. Based on Stovall model, a calculation method for packing density of powder with continuous particle size distribution in paste was developed. The parameters in the method were fixed and the validity of this method was verified by experiment. It was proved that with this method the packing density of powder could be calculated as long as the size distribution of powder was known.

Key words: powder; paste; water requirements; particle size distribution; packing density

水泥的粒径分布对水泥石的结构,进而对水泥石的性能影响很大. 它决定着水泥浆体的堆积密度以及水泥水化速度和水化物的生成量,只有当水泥浆体的堆积密度最佳,同时水泥水化物能够将水泥浆体的孔隙充分填充时,才能得到最密实的水泥石结构. 研究表明[1~4]:提高堆积密度需要较宽的粒径分布,而提高水化速度需要尽量窄的粒径分布;此外,高的堆积密度是以粗颗粒为主,而高的水化速度应有足够的细度. 综合分析 2 个方面的因素,寻求最佳的粒径分布是提高水泥石性能的重要课题.

为此首先需要了解水泥粒径分布与堆积密度的关系. 同时,随着粉磨技术和分选技术的提高,已有可能实现水泥粒径分布优化的生产控制技

收稿日期: 2005-03-04

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2002AA335050)

作者简介: 黄 新(1956-),男,北京人,教授, hx2000@buaa.edu.cn.

术. 然而,现有的研究成果大都仅限于以二粒径或三粒径干粉体系的定性研究[1,3,5]水泥是一种连续粒径分布的粉体,且其堆积密度的讨论必须是在浆体中才有意义. 因此现有的研究成果很难用于指导实际的水泥生产. 本文拟就多粒径粉体在浆体中的堆积密度与粒径分布间的定量关系进行研究,试图为优化水泥粒径分布提供可实际应用的方法.

适当的粒径分布可使细颗粒填入粗颗粒的孔隙之中,从而提高了水泥浆体的原始堆积密度. 当细颗粒填入粗颗粒孔隙中时,也将原占据孔隙的水挤出. 这部分水对浆体的流动性没有贡献[5],这意味着适当的粒径分布可以在保持浆体同样流动度的情况下减少水灰比. 本研究以多粒径(连续粒径)的矿渣粉为对象,通过试验得到不同粒径分布矿渣粉在相同流动度下需水量的差异,进而建立堆积密度与粒径分布间的定量关系式.

1 试验方法和结果

1.1 试验方法

试验采用武汉钢铁公司生产的矿粉(密度为2.86 g/cm^3,激光粒度测定仪测得的粒径分布见表1),上海麦斯特建材有限公司生产的SP-8CR(聚羧酸盐,缓凝型)高效减水剂.

矿粉浆体试样制备方法如下:用天平(精度为0.01 g)称取指定质量的矿粉、减水剂和水;把高效减水剂放入已称好的水中,搅拌均匀,再放入装有矿粉的搅拌锅中,按国家规范[6] GB/T1346-2001进行搅拌.

表1 不同矿粉的体积频度

粒径 d/μm	不同粒径矿粉体积频度/%					
	SL-1	SL-2	SL-3	SL-4	SL-5	SL-6
25.021	6.08	0	3.63	2.20	0	0
20.0	9.44	10.61	9.53	0	0	0
17.8	4.38	22.44	0	0	0	0
15.9	18.84	10.66	0	0	0	0
13.8	11.30	13.94	3.13	0	0	0
11.9	14.49	6.70	16.18	3.16	0	0
10.0	14.85	10.59	16.79	9.50	12.60	15.95
7.81	8.56	11.36	19.43	14.54	12.95	22.79
5.94	9.75	9.44	23.39	53.56	53.09	36.78
3.75	0.26	4.19	7.78	16.84	21.88	24.19
1.88	0.05	0.07	0.14	0.20	0.26	0.29

本研究采用自行设计的流动仪,见图1,该流动仪由漏斗架、圆柱筒和量筒3个部分组成,圆柱筒的容量大于120.0 mL,内径为3.61 cm,其下端中部有一直径为1.33 cm的圆孔;量筒的容量为100.0 mL,内径为2.70 cm,最小刻度为1.0 mL.

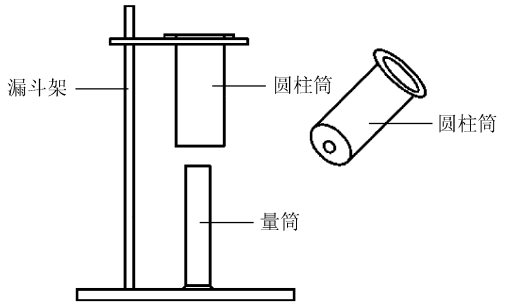


图1 圆柱筒型流动仪示意图

流动度的测试方法:①将圆柱筒下口封住,把体积约120 mL制备好的试样立即注入圆柱筒,此过程应在20 s内完成;②轻轻振荡几下,静止5 s,使气泡溢出;③把圆柱筒放到漏斗架上,打开封口,浆体在自重作用下连续的流动,用秒表(秒表的最小刻度为0.1 s)测定浆体流进量筒到达 h_1 液面和 h_2 液面2个高度的时间(h_1=20.0 mL,h_2=100.0 mL),则时间差 Δt 即反映了浆体的流动速度. Δt 值越小,表明浆体的流动性越大. 研究表明[7]:采用这种测试方法,对于大流动度、低水灰比的浆体,能够在水灰比微小变化时,以较高的灵敏性和稳定性获得浆体的流动度.

1.2 试验结果

每个试样取矿粉500 g,减水剂SP-8CR掺量为矿粉重量的2.5%,各种粒径分布的矿粉在不同水灰比下流动时间的试验数据见表2. 各试样在相同水灰比(w/c)的流动时间重复测定3次,取平均值.

表2 不同水灰比下各粒径矿粉的测试数据

矿粉标号	w/c	流动时间/s
SL-1	0.235	305.1
	0.238	126.0
	0.240	80.2
SL-2	0.225	138.5
	0.227	128.3
	0.230	116.3
SL-3	0.215	121.5
	0.217	115.8
	0.219	86.2
SL-4	0.220	121.5
SL-5	0.145	170.3
	0.150	97.0
	0.180	5.0
SL-6	0.125	160.3
	0.130	47.3
	0.145	6.6

根据表2数据,通过作图法找到在流动时间为121.5 s时,粒径不同的矿粉所需水灰比见表3. 由表3数据可见:粒径分布不同的矿粉在相同

流动时间下所需要的水灰比有显著的差别,如试样 SL-1 所需水灰比与 SL-6 的相比增加 87.8%.

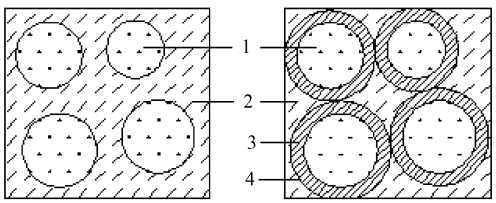
表 3　6 组矿粉试样的计算值与试验值比较

矿粉试样	流动时间/s	w/c		堆积密度 ρ
		试验值	计算值	
SL-1	121.5	0.238 5	0.238 5	0.596 5
SL-2	121.5	0.228 0	0.227 8	0.607 4
SL-3	121.5	0.215 0	0.215 5	0.620 6
SL-4	121.5	0.220 0	0.219 4	0.616 3
SL-5	121.5	0.143 0	0.143 2	0.711 1
SL-6	121.5	0.127 0	0.127 0	0.735 2

不同粒径分布的矿粉需水量不同,对应着不同的堆积密度. 这 6 种粒组中,SL-6 的需水量最小,说明其粒径分布比较好,矿粉在浆体中的堆积密度较大;相反 SL-1 的需水量较大,说明其粒径分布较差,因此其堆积密度较低. 这与后面计算的结果也相吻合(见表 3).

2　浆体中粉体堆积密度公式的建立

为了定量反映上述粉体粒径分布不同则需水量不同、进而堆积密度不同的试验现象,本文试图建立连续粒径的粉体在浆体中堆积密度的计算公式. 公式建立的基本思想:浆体中粉体颗粒表面包裹一层水膜,将其看作一个复合颗粒(如图 2),它们共同组成相互接触的复合颗粒堆积体系,从而可以用文献[8]中推导的连续粒径分布的干粉体系堆积密度公式计算复合颗粒体系的堆积密度. 然后建立浆体中实际粉体颗粒堆积密度与浆体中粉体复合颗粒堆积密度的关系,从而求得实际粉体颗粒堆积密度.



1—粉体颗粒;2—水溶液;3—假想水膜;4—复合颗粒

图 2　2 种体系的堆积方式

2.1　理想球体干粉体系堆积密度的计算公式

文献[8]研究证实,n 组粒径体系中至少有一组粒径的颗粒是充分密实堆积的,由此推导了连续粒径分布的干粉体系堆积密度公式. 直接采用该公式的形式,可以写出假想复合颗粒体系的堆积密度公式:

$$\rho_i = \alpha_i / \{1 - (1 - \alpha_i)[\eta_i g(i,1) + \cdots + \eta_{i-1} g(i,i-1)] - [\eta_{i+1} f(i,i+1) + \cdots + \eta_n f(i,n)]\} \quad (1)$$

式中　n 为粒径组数,增大 n 值可以接近连续地反映粒径分布;α_i 为粒组 i 的复合颗粒的等粒径堆积密度(全部为粒组 i 的复合颗粒相互堆积时的堆积密度);ρ_i 为假定粒组 i 的复合颗粒充分密实堆积情况下体系的堆积密度;η_i 为粒组 i 的复合颗粒在所有复合颗粒中的体积百分含量:

$$\eta_i = \phi_i / \rho_i \quad (2)$$

其中　ϕ_i 表示粒组 i 的堆积密度,有

$$\rho = \phi_1 + \cdots + \phi_i + \cdots + \phi_n \quad (3)$$

f 为小颗粒夹挤在大颗粒之间,对堆积密度产生的疏松效应;g 为大颗粒阻隔着小颗粒,对堆积密度产生的墙体效应[8,9].

分别假设 n 个粒组充分密实堆积就会得到 n 个 ρ_i 值,$\rho = \min \rho_i$ 即为假想干粉体系复合颗粒的堆积密度.

2.2　浆体中实际粉体堆积密度的计算公式

设浆体中,粒组 i 的体积百分含量为 η'_i,等粒径堆积密度为 α'_i,浆体中粉体的堆积密度为 ρ',粒组 i 的复合颗粒水膜厚度为 h_i. 建立复合颗粒与原粉体颗粒各粒组体积百分含量的关系 η_i-η'_i,等粒径堆积密度的关系 α_i-α'_i,以及假想复合颗粒体系与浆体体系堆积密度的关系 ρ_i-ρ'_i,结合(1)式就可以得到浆体中连续粒径粉体的堆积密度公式.

1) η_i-η'_i 的关系

此处取单位体积的浆体进行分析.

粒组 i 的粉体颗粒体积 V'_i 就是它们的体积百分含量 η'_i.

由于粉体颗粒近似为球形,粒组 i 的单个粉体颗粒体积 v'_i 和表面积 s'_i 可以表示如下:

$$v'_i = \pi d_i^3 / 6 \quad (4)$$

$$s'_i = \pi d_i^2 \quad (5)$$

粒组 i 所含的颗粒数目 k_i 为

$$k_i = V'_i / v'_i = 6\eta'_i / (\pi d_i^3) \quad (6)$$

其中　d_i 为粒组 i 的粒径.

粒组 i 的粉体颗粒的表面积 S'_i 就可表示为

$$S'_i = s'_i k_i = 6\eta'_i / d_i \quad (7)$$

由于水膜厚度远小于粒径,即 $h_i \ll d_i$,包裹在粒组 i 的粉体颗粒表面的水膜体积 V_{wi} 可按如下方法求得

$$V_{wi} = S'_i h_i = 6\eta'_i h_i / d_i \quad (8)$$

粒组 i 的复合颗粒的体积 V_i 就可以表示为

$$V_i = V'_i + V_{wi} = (1 + 6\eta_i / d_i)\eta'_i \quad (9)$$

从而得到粒组 i 的复合颗粒的体积百分含量 η_i：

$$\eta_i = (1 + 6h_i/d_i)\eta'_i \Big/ \sum_{i=1}^{n}(1 + 6\eta_i/d_i)\eta'_i \tag{10}$$

浆体中的颗粒排列要比实际干粉体系稀疏，由于 η'_i 仅是粒组 i 的颗粒体积与粉体总体积的相对比值，粉体颗粒在浆体中的 η'_i 就与在实际干粉体系中相一致.

2) ρ_i-ρ'_i 的关系

在单位体积浆体中，粉体颗粒的堆积密度 ρ'_i 可以表示为

$$\rho'_i = \frac{\text{粉体颗粒体积}}{\text{单位浆体体积}} = \sum_{i=1}^{n}\eta'_i \tag{11}$$

相对应的复合颗粒的堆积密度 ρ_i 就可以写成：

$$\rho_i = \frac{\text{复合颗粒体积}}{\text{单位浆体体积}} = \sum_{i=1}^{n}(1 + 6h_i/d_i)\eta'_i \tag{12}$$

联立式(11)、式(12)可得 ρ_i-ρ'_i 的关系：

$$\rho'_i = \rho_i \sum_{i=1}^{n}\eta'_i \Big/ \sum_{i=1}^{n}(1 + 6h_i/d_i)\eta'_i \tag{13}$$

3) α_i-α'_i 的关系

颗粒形状对等粒径堆积密度的影响比较大，形状越不规则 α 越小，一般球体 $\alpha \approx 0.64$，砂粒 $\alpha \approx 0.56$[8]. 而若不考虑范氏力和静电力的作用，颗粒粒径对 α 几乎没有影响. 将浆体中的粉体颗粒和表面包裹着的水膜看作复合颗粒时，范氏力和静电力的影响表现在水膜厚度的变化，即可认为仅是粒径有所增加而颗粒形状没有变化，从而可以认为各粒组的等粒径堆积密度是一致的，即：

$$\alpha'_i = \alpha_i = \alpha \tag{14}$$

对于给定粒径分布的粉体，首先通过(10)式把粉体颗粒的体积百分含量 η'_i 转化为复合颗粒的体积百分含量 η_i，然后由(1)式求取假想干粉体系的堆积密度 ρ，再经(13)式进行转化就得到浆体中连续粒径粉体的堆积密度 ρ'.

3 公式适用性验证

3.1 矿渣粉需水量与其堆积密度的关系

由图2可知，浆体中的水量为水膜水+填充水，也即 $\rho_{水}(1-\rho')$，其中 ρ' 为式(13)所计算的实际粉体颗粒的堆积密度，实际粉体颗粒的质量为堆积密度与其密度乘积. 从而可得到堆积密度和水灰比的转化公式：

$$w/c = \rho_{水}(1 - \rho')/(\rho_{灰}\rho') \tag{15}$$

式中 $\rho_{水}$ 为水的密度；$\rho_{灰}$ 为水泥、矿粉等胶凝材料的密度；ρ' 是实际粉体颗粒的堆积密度.

由此关系就可以通过试验测定不同粒径分布的需水量来获得堆积密度的试验值.

3.2 公式中参数的确定

根据给定的各粒组粉体颗粒的体积百分含量 η'_i，由式(1)、式(10)和式(13)求取浆体中粉体的堆积密度 ρ'，尚需确定4个参数值：等粒径堆积密度 α，疏松效应 f，墙体效应 g，复合颗粒的水膜厚度 h. 可以通过表3所示的试验结果确定待定参数. 方法如下：先给参数预赋初值，把这些参数带入式(1)、式(10)、式(13)和式(15)计算水灰比. 比较计算值与试验值，利用最小二乘判别准则，不断调整各参数，反复计算，直到计算值与试验值的差满足精度要求，即获得4个待定参数.

矿粉颗粒的 α 按文献[10]的研究赋初值；f 和 g 暂用文献[8,11,12]的表达式形式，调整参数时只变动其指数和系数部分；h 与颗粒的比表面积有关，比表面积越大 h 越小[13].

按照上述参数标定方法初步得到如下待定参数：

$$\alpha = 0.595\ 0$$

$$f(i,k) = 0.29[(1 - d_k/d_i)^{0.05} + 3.15(d_k/d_i)(1 - d_k/d_i)^{2.5}]$$
$$k = i + 1, \cdots, n \tag{16}$$

$$g(i,k) = 1.0(1 - d_i/d_k)^{1.0}$$
$$k = 1, \cdots, i - 1 \tag{17}$$

$$h = 0.025\left(\sum_{i=1}^{n} d_i\eta_i/100\right)^2 + 0.043\left(\sum_{i=1}^{n} d_i\eta_i/100\right)^{1.0} - 0.361\ 5 \tag{18}$$

使用此参数得到的水灰比计算值见表3.

3.3 公式验证

如上所述，当式中参数 f,g,h,α 确定之后，只要给出水泥、矿渣等胶凝材料粉体的粒径分布，就可以用式(1)、式(5)、式(9)、式(11)计算浆体中不同粒径分布粉体的堆积密度以及相同流动度下的水灰比.

对前述6种粒径分布的矿粉试样，按不同比例重新组合，得到一系列新的粒径分布不同的矿渣粉试样，采用所确定的参数和式(1)、式(10)及式(13)，分别计算各试样的堆积密度. 在其中堆积密度最大、中等和较低的试样中各选择2组粒径分布差别较大的试样(A_1, A_2)，(B_1, B_2)和(C_1, C_2)，进行水灰比测定试验，以验证公式的有效性. 试样 A_1,A_2,B_1,B_2,C_1,C_2 的构成见表4. 各试样按表4所示配比用混料机混和，然后按照前

述方法测定在不同水灰比时的流动时间,试验结果见表 5. 表 6 为通过作图法得到在流动时间为 121.5 s 时各试样的水灰比试验值和相应的计算值,可见试验值和计算值相当吻合,说明可采用本方法计算浆体中粉体的堆积密度.

表 4　重新组合的矿粉试样构成　%

矿粉试样	A_1	A_2	B_1	B_2	C_1	C_2
SL-1	25	90	50	0	5	10
SL-2	75	0	0	0	0	0
SL-3	0	5	0	55	5	5
SL-4	0	0	15	5	0	0
SL-5	0	0	15	15	30	0
SL-6	0	5	20	25	60	85

表 5　2 组矿粉试样在不同水灰比的测试数据

矿粉试样	w/c	流动时间/s
A_1	0.230	234.4
	0.232	132.0
	0.234	63.2
A_2	0.226	248.4
	0.229	114.5
	0.230	84.5
B_1	0.172	136.3
	0.175	95.5
	0.180	57.5
B_2	0.165	192.5
	0.175	49.3
	0.180	24.4
C_1	0.138	154.8
	0.140	125.3
	0.142	84.5
C_2	0.138	200.1
	0.139	121.5
	0.140	88.4

表 6　2 组矿粉试样的计算值与试验值比较

矿粉试样	流动时间/s	w/c		堆积密度 ρ
		试验值	计算值	
A_1	121.5	0.232 0	0.231 5	0.603 5
A_2	121.5	0.229 2	0.229 4	0.605 8
B_1	121.5	0.174 5	0.174 9	0.668 3
B_2	121.5	0.168 0	0.168 1	0.677 1
C_1	121.5	0.140 0	0.140 4	0.715 1
C_2	121.5	0.139 0	0.138 8	0.717 4

根据对浆体在相同流动度下需水量的试验结果,确定了上述堆积密度计算公式中的待定参数值;进而对一组不同粒径分布的新的粉体样品,用该公式预测了它们在浆体中的堆积密度,并通过试验得到了验证. 虽然,仅基于少量样本的试验结果不够充分,但已初步说明:用本研究建立的计算公式,能够根据粒径分布计算得到连续粒径粉体在浆体中的堆积密度.

4　结　论

1) 采用自行设计的仪器和方法,试验表明:不同粒径分布的矿粉浆体试样在相同流动度下的需水量有显著的差异,在本研究所使用的 6 个矿渣粉试样中,试样所需水灰比最大者比最小者提高 87.8%. 这一试验结果充分证明,粉体的粒径分布不同则堆积密度存在显著的差异.

2) 将浆体中的粉体颗粒及其表面包裹的水膜作为复合颗粒,从而将求浆体中粉体颗粒堆积密度的问题转化为求假想复合颗粒体系堆积密度的问题,在文献[8]中公式的基础上建立了浆体中连续粒径粉体堆积密度公式. 根据对浆体在相同流动度下需水量的试验结果,确定了上述堆积密度计算公式中的待定参数值,并对公式的适用性进行了验证.

3) 采用本文提出的方法能够根据粉体的粒径分布较好地估计浆体中连续粒径粉体的堆积密度.

参考文献 (**References**)

[1] Wang Aiqin, Zheng Chengzhi. Zhang Ningsheng. Study of the influence of the particle size distribution on the properties of cement[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(5):685 ~ 695

[2] 黄　新,龙世宗,袁润章. 复合水泥粒径分布对强度影响的初步探讨[J]. 中国建材科技, 2000,9(5):18 ~ 21
Huang Xin, Long Shizong, Yuan Runzhang. A tentative research on the effect of particle size distribution of composite cement on strength[J]. China Build Materials Science & Technol, 2000,9(5):18 ~ 21(in Chinese)

[3] Rassouly S M K. The packing density of 'perfect' binary mixtures [J]. Powder Technology, 1999(103):145 ~ 150

[4] Yu A B, Bridgwater J, Burbidge A. On the modelling of the packing of fine particles[J]. Powder Technology, 1997(92): 185 ~ 194

[5] 谢友均,刘宝举,龙广成. 水泥复合胶凝材料体系密实填充性能研究[J]. 硅酸盐学报,2001,29(6):512 ~ 517
Xie Youjun, Liu Baoju, Long Guangcheng. Study on dense packing properties of cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(6):512 ~ 517(in Chinese)

(下转第 470 页)