

机械力化学作用对花岗岩石粉活性的影响

毛文宫

(福建省凯景投资集团有限公司,福建福州 350002)

摘要: 基于机械力化学作用原理,采用高速球磨法提高花岗岩石粉的胶凝活性。研究活化石粉掺量对胶砂抗压强度、折压比和干燥收缩性能的影响规律,结合 XRD、SEM、MIP 等微观试验,揭示活化石粉的作用机理。试验结果表明:花岗岩石粉活性指数可从 0.55 提升至 0.73,活化石粉替代 20%~30% 水泥用量的胶砂强度 28 d 抗压强度达 30 MPa 左右,折压比提高约 30%,干燥收缩降低约 60%。

关键词: 球磨法;花岗岩石粉;活性指数;干燥收缩

中图分类号: TU521

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2022)06-0527-05

Enhancement of granite powder activity by mechano chemistry action

MAO Wengong

(Fujian Kaijing Investment Group Co., Ltd., Fuzhou 350002, China)

Abstract: Based on the mechanochemistry action, the gelling activity of granite powder can be enhanced by high-speed ball milling. The effects of active granite powder content on the compressive strength, flexural compressive ratio and drying shrinkage of the mortar, and the XRD, SEM and MIP tests were also conducted to investigate the action of active powder. Experimental results demonstrate that, the activity index of granite powder increased from 0.55 to 0.73, the 28 d compressive strength of the mortar with 20% granite powder instead of cement reach about 30 MPa, the ratio of flexural and compressive strength increased by about 30% and drying shrinkage decreased by about 60%.

Keywords: ball milling; granite powder; activity index; drying shrinkage

21 世纪以来,我国因城镇化建设的飞速发展,对混凝土材料的需求量在不断上升。福建的花岗岩矿石资源丰富,分布广泛,拥有大量的石材加工厂,每年石材加工过程中产生大量废弃石粉。这些废弃石粉常采用堆积、填埋等方式简单处置,不仅占用土地资源,而且会对周边环境造成污染^[1]。花岗岩石粉的主要成分为石英,氧化钙含量低,水化活性低,几乎不参与水化反应。因此采用花岗岩石粉作为水泥掺合料使用时,为了保证砂浆或混凝土的强度和工作性,花岗岩石粉的掺入比例不能过高^[2-3]。花岗岩石粉的资源化利用率较低,已有研究表明,花岗岩石粉取代水泥用量

低于 10% 时,石粉砂浆的孔结构趋于细化,有害孔体积显著减少,且可以改善其流动性,工作性能良好;但是当花岗岩石粉取代量超过 15% 后,石粉砂浆的强度显著下降^[4]。

本研究将花岗岩石粉同少量水泥、镍渣、矿渣混合后,置入高速球磨机中球磨,利用机械力化学作用提高石粉活性;研究活化石粉掺量对砂浆强度和干燥收缩的影响规律,结合 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、压汞(MIP)等微观试验,揭示活化石粉的作用机理,以期增强花岗岩石粉的活性,提高砂浆或混凝土中石粉掺量,有效提高石粉资源化利用率。

收稿日期: 2022-08-10

基金项目: 福建工程学院横向科研项目(GY-H-22145)

作者简介: 毛文宫(1972—),男,福建宁德人,高级工程师,研究方向:土木工程。

1 试验原材料和方法

1.1 原材料

花岗岩石粉取自福州石材加工厂。镍渣和矿渣来自福建源鑫环保科技有限公司。水泥为炼石牌普通硅酸盐水泥。原材料各化学组成(用质量分数评估)见表 1。

表 1 原材料的化学组成

Tab.1 Chemical composition of raw materials

原材料	$\omega / \%$						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	其他
石粉	72.38	14.24	1.09	1.21	0.09	0.25	11.74
镍渣	50.98	4.66	1.19	10.37	—	30.7	2.1
矿渣	32.65	16.15	38.74	0.53	—	8.38	3.55
水泥	21.70	4.35	62.53	3.32	2.92	2.08	3.1

1.2 试验方法

机械力化学作用是指物质受到机械力作用而发生化学变化或者物理化学变化的现象。球磨机利用旋转的滚筒将筒内钢球带到一定高度后,赋予动能的钢球自由落体落下,在钢球对筒内研磨料的撞击以及钢球之间、钢球与筒壁之间的碾压过程中,通过机械力对研磨物料的冲击力、剪切力、压力等作用使研磨物料的颗粒尺寸不断减小,比表面积增大,内部缺陷增多,晶格发生畸变,结晶度降低并发生晶型转变,从而可以诱发许多常温下难以进行的化学反应^[5]。

本试验采用 WZM-15 * 2 球磨机活化石粉,在前期试验的基础上,球磨工作制度参数确定为^[6],转速为 80 r/min,15 L 罐体内装球率为 30%,钢球直径分别为 10、20、30 mm,3 种钢球配比 1 : 1 : 1,钢球堆积密度 4 640 kg/m³,钢球与石粉质量比值取 15 : 1。球磨石粉配合比如表 2 所示,其中 S 为单一石粉球磨,SC、SK、SN 分别为水泥、矿渣、镍渣复掺石粉球磨,复掺质量比均为 1 : 9。

石粉活性指数测定方法参照《用于水泥混合材的工业废渣活性试验方法》(GB/T12957-2005)标准。水泥胶砂强度试验参照《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T17671-2001),采用 40 mm * 40 mm * 160 mm 试模制备胶砂试件,用标准条件养护至 28 d 龄期后测试其抗压、抗折强度。

表 2 球磨石粉配合比

Tab.2 Proportion design of ball-milled granite powder

组别	$\omega / \%$			
	石粉	水泥	矿渣	镍渣
S	100	0	0	0
SC	90	10	0	0
SK	90	0	10	0
SN	90	0	0	10

2 结果和讨论

2.1 球磨时间对花岗岩石粉水泥胶砂强度的影响

将 S 组花岗岩石粉放入球磨机中,分别球磨 0.5、1.0、1.5 h,不同球磨时间对石粉粒径分布的影响见图 1。原状石粉中近 50%的颗粒粒径大于 45 μm ,随着球磨时间的增加,粒径大于 45 μm 的颗粒体积分数迅速下降,分别为 27.2%、3.7%和 0.4%;在粒径小于 20 μm 区间,球磨 1.0 h 组的颗粒体积分数占比较 0.5 h 组明显增多,且高于 1.5 h 组;在粒径 21~45 μm 区间,1.5 h 组的体积分数占比最大,达 40%左右,这是因为 1.5 h 组的球磨时间过长,已经超过平衡状态,罐内粉体没有因此变得更细,反而在颗粒间出现团聚现象^[7]。图 2、图 3 为 3 组球磨时间对应的石粉水泥胶砂(石粉掺量 30%) 7 d 和 28 d 抗压、抗折强度,试验结果表明,球磨后石粉水泥胶砂强度均较原石粉有所提高,其中球磨 0.5 h 组表现最优,28 d 抗压强度提升 11%,抗折强度提升 13%,这说明延长球磨时间不仅能耗大,而且并不能使石粉的物理化学活性得到进一步提升。据此,后续试验中各组配合比的球磨时间均确定为 0.5 h。

2.2 球磨材料对花岗岩石粉活性指数的影响

按照表 2 所示配合比,取水泥、镍渣、矿渣分别与花岗岩石粉共同球磨 0.5 h,随后分别测定未球磨花岗岩石粉 WS 组、球磨石粉 S 组、球磨 SC 组、SN 组和 SK 组材料的活性指数,考察机械力化学作用下,不同球磨材料对石粉活性的增强效果。试验结果如图 4 所示,WS 组的活性指数仅为 0.55,属于惰性混合材,球磨各组材料的活性指数均得到提高,其中 SC 组表现最优,活性指数较 WS 组提高 33%,达 0.73,已达活性混合材标准,SK 和 SN 组的活性指数提高程度均不如 SC 组。

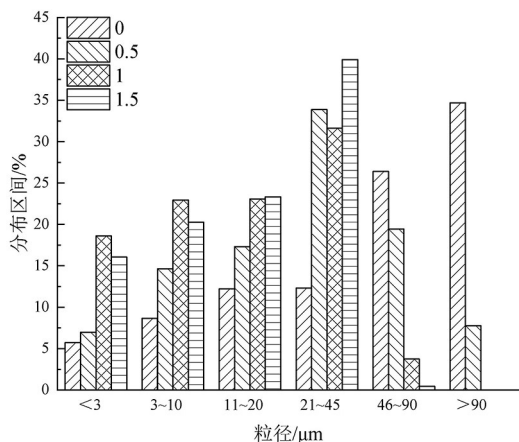


图 1 球磨时间对石粉粒径分布的影响

Fig.1 Effects of ball milling time on particle size distribution of granite powder

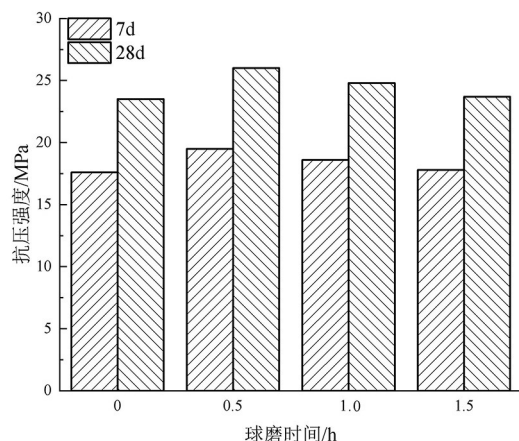


图 2 球磨时间对石粉水泥胶砂抗压强度的影响

Fig.2 Effects of ball milling time on compressive strength of granite powder cement mortar

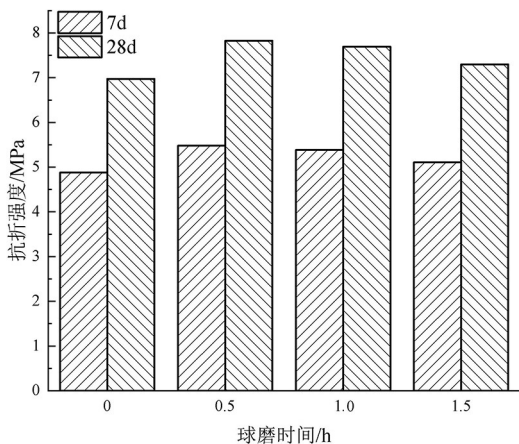


图 3 球磨时间对石粉水泥胶砂抗折强度的影响

Fig.3 Effects of ball milling time on the flexural strength of granite powder cement mortar

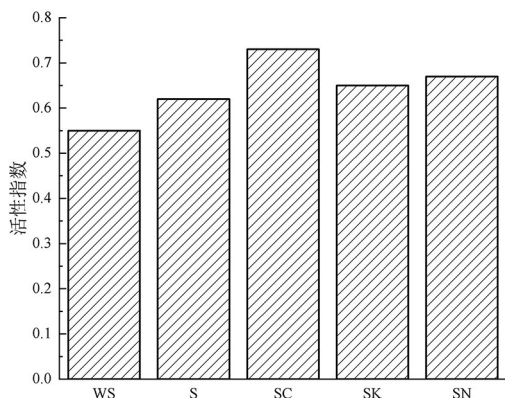
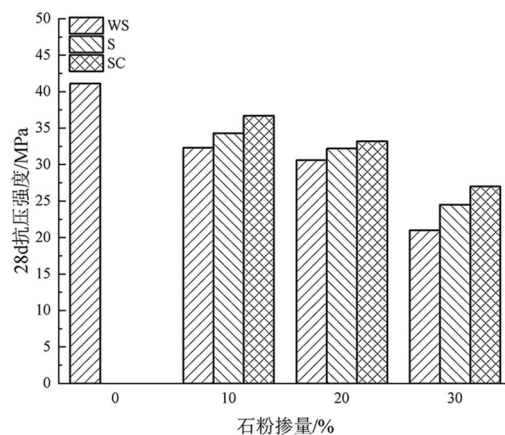


图 4 活性指数

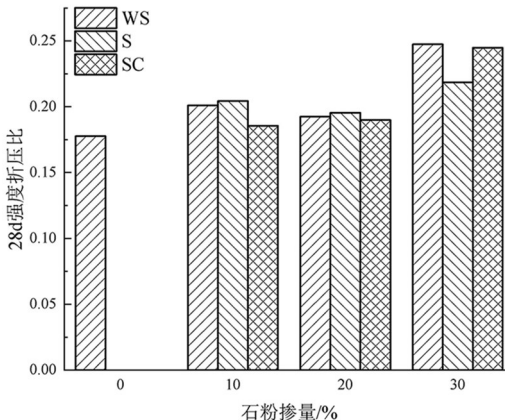
Fig.4 Activity index

2.3 石粉掺量对胶砂抗压强度和折压比的影响

将原状花岗岩石粉 WS 组、球磨石粉 S 组、球磨石粉水泥 SC 组材料按照 10%、20% 和 30% 比例取代水泥用量,28 d 胶砂的抗压强度和折压比值见图 5 所示。



(a) 对胶砂抗压强度的影响



(b) 对胶砂折压比的影响

图 5 石粉掺量对胶砂抗压强度和折压比的影响

Fig.5 Effects of granite powder content on compressive strength and flexural-compression ratio of mortar

试验结果表明,随着石粉替代水泥比例的增加,各组胶砂试件的抗压强度均呈下降趋势,这是因为石粉取代水泥比例越高,水泥水化生成的凝胶产物相应减少了,硬化浆体中的孔隙率增大,抗压强度因此下降^[8]。在同等石粉掺量条件下,机械力化学球磨的 S 组和 SC 组胶砂抗压强度均大于 WS 组,20% 和 30% 花岗岩石粉掺量时,SC 组抗压强度可达 33.2 MPa 和 27.0 MPa,为纯水泥胶砂强度的 80.8% 和 65.7%。折压比是指胶砂的抗折强度与抗压强度的比值,折压比越高,说明砂浆的柔韧性能越好,抵抗开裂的能力越强。石粉的掺入可以明显提高砂浆的折压比,当石粉掺量为 30% 时,试件的折压比提升达 30% 以上,可显著改善水泥砂浆的收缩开裂现象。

2.4 石粉掺量对干燥收缩的影响

图 6 为原状花岗岩石粉 WS 组、球磨石粉 S 组、球磨石粉水泥 SC 组材料按照 10%、20% 和 30% 比例取代水泥用量,28 d 胶砂试件的干燥收缩值。石粉掺量 10% 时,SC 组的干燥收缩值最小;当石粉掺量为 20% 和 30% 时,S 组表现最优,干燥收缩仅为纯水泥砂浆的 46.4% 和 38.4%。随着石粉掺量的提高,胶砂试件的干燥收缩值进一步降低。这是因为花岗岩石粉的水化活性低于水泥,因此石粉替代水泥比例越高,硬化胶砂体系中的水泥水化产物越少,硬化收缩也相应减小,另外石粉在水泥胶砂体系中起到集料填充作用,也可以限制水泥硬化收缩^[9]。

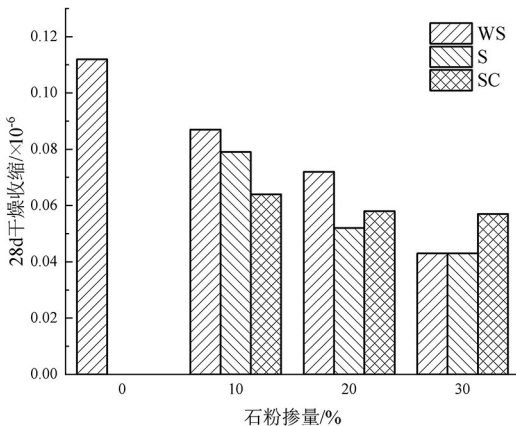


图 6 石粉掺量对胶砂干燥收缩的影响

Fig.6 Effects of granite powder content on drying shrinkage of mortar

2.5 微观分析

为了研究机械力化学球磨提高石粉活性的作用机理,对原状花岗岩石粉 WS 组、球磨石粉水泥 SC 组开展 XRD 试验。图 7 的 XRD 图谱说明,WS 组的主要成分为石英,而 SC 组可以看到新物质 Ca_2SiO_4 的出现,同时 SiO_2 峰值明显下降。聚合态的硅氧四面体结构经过机械力球磨的作用,硅氧键发生断裂,石粉中大量实心或厚壁玻璃珠局部磨破,释放出颗粒内部的空间,使材料密度增加同时大大改善微珠表面结构,并产生大量新生表面,比表面积变大,使得花岗岩石粉和水泥在高速钢球的撞击和研磨作用下发生机械力化学作用,生成新物质,从而提高石粉的水化活性^[10]。

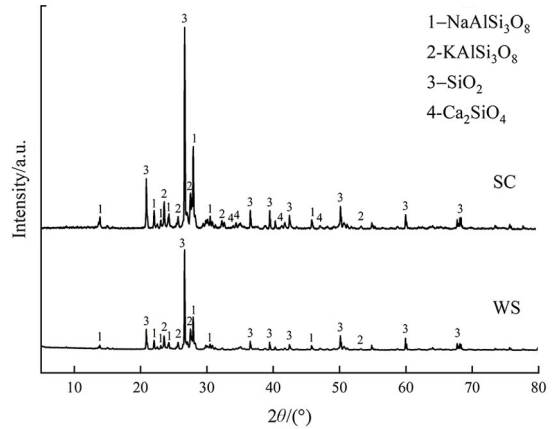


图 7 XRD 图谱分析

Fig.7 XRD pattern analysis

图 8 为 WS 组和 SC 组硬化浆体的 SEM 图,可以看出,SC 组内部结构更为致密、紧实,试样表面覆盖的水化产物更丰富,孔隙明显减少。这是因为机械力化学作用的球磨过程使得小于 $45 \mu\text{m}$ 区间的微粒更多,石粉的晶核作用与微集料填充作用使得微观样貌密实度提升,颗粒间的孔隙少而细密,进而也增强了其韧性^[11]。

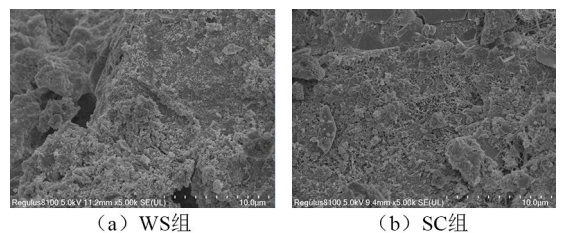


图 8 硬化浆体 SEM 图

Fig.8 SEM image of slurry

图9为WS组和SC组硬化浆体的MIP试验结果。一般认为,硬化浆体内部的孔根据其直径大小可分为4类:无害孔($<20\text{ nm}$)、少害孔($20\sim 100\text{ nm}$)、有害孔($100\sim 200\text{ nm}$)和多害孔($>200\text{ nm}$),浆体中的多害孔就是未发生水化反应的原材料颗粒与水化胶凝体之间的界限缝隙,多害孔的数量直接影响浆体的强度^[12]。WS组硬化浆体中多害孔占比约40%。SC组硬化浆体中的多害孔比例下降为26%,无害孔的比例也明显提高,这一点与SEM图观察到的现象一致,也与前面的强度试验结果相符合。

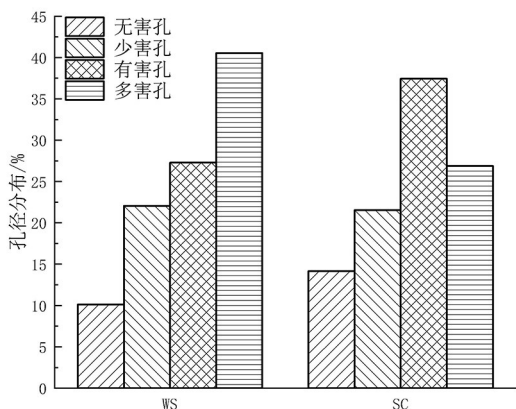


图9 孔径分布

Fig.9 Pore size distribution

3 结论

花岗岩石粉活性低,属于惰性材料,通过机械力化学作用可有效提高其活性,在砂浆中掺入石粉可提高折压比、降低干燥收缩,改善砂浆性能。

1)过长的球磨时间不仅能耗大,而且导致细小颗粒间出现团聚现象,最优球磨时长为0.5 h。

2)经过机械力化学作用处理的花岗岩石粉,其活性指数可从0.55提升至0.73,使其达到水泥矿物掺合料的活性要求,有效提升石粉的资源化利用价值。

3)当活化石粉掺量为20%~30%时,28 d胶砂的抗压强度约30 MPa,胶砂折压比显著提高,干燥收缩值降低,可有效提高砂浆韧性,降低开裂风险。

4)花岗岩石粉活化处理后,砂浆内部更为密实,水化产物增多,多害孔占比下降,孔隙明显减少。

参考文献:

- [1] 郝彤,田文琴,曹力强,等.大掺量废弃花岗岩石粉对砂浆力学性能影响[J].混凝土,2021(3):103-106,111.
- [2] 秦绪祥.细骨料混配优化及其预拌混凝土性能研究[D].烟台:烟台大学,2016.
- [3] 韩卞武.石粉取代率对砂浆及混凝土性能的影响研究[D].淮南:安徽理工大学,2021.
- [4] ARUNTAŞ HY, GÜRÜ M, DAYI M, et al. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production[J]. Materials & Design, 2010, 31(8): 4039-4042.
- [5] 吴其胜.无机材料机械力化学[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [6] XU L W, WANG X F, GUAN C, et al. The effect of activators on the mechanical properties and microstructure of alkali-activated nickel slag[J]. Advances in Civil Engineering, 2020, 2020: 1-17.
- [7] 龚莉.基于球磨法的超细石英粉体分形研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
- [8] 宋少民,黄京胜.石灰石粉对低熟料混凝土强度和耐久性能的影响研究[J].混凝土,2021(10):143-146.
- [9] 孙茹茹,王振,黄法礼,等.不同岩性石粉-水泥复合胶凝材料性能研究[J].材料导报,2021,35(S1):211-215.
- [10] 张涛,陈铁军,陈永亮,等.机械活化和不锈钢渣掺量对矿渣胶凝材料性能的影响[J].硅酸盐通报,2022,41(2):553-561.
- [11] 王靖凯,徐清.石灰石粉的细度和替代量对水泥性能影响试验研究[J].中国水运(下半月),2021,21(5):131-133.
- [12] 吴中伟.绿色高性能混凝土:混凝土的发展方向[J].混凝土与水泥制品,1998(1):3-6.