

电厂玉米秸秆灰再生骨料混凝土孔隙特征及力学性能

陈记豪^{1*}, 邓宇斌¹, 朱倩², 魏慧男¹, 唐国斌¹

(1.华北水利水电大学 土木与交通学院,河南 郑州 450045;

2.郑州航空工业管理学院 土木环境学院,河南 郑州 450046)

摘要:【目的】为实现农业废弃物的资源化利用,探究了电厂玉米秸秆灰(PP-CSA)对再生骨料混凝土(RAC)孔结构特性和力学性能的影响规律,明确最佳掺量。【方法】采用X射线计算机断层扫描(X-CT)与低场核磁共振(LF-NMR)对电厂玉米秸秆灰再生骨料混凝土(PPCSA-RAC)进行无损检测,研究不同PP-CSA掺量(0%、5%、10%)与再生粗骨料(RCA)取代率(0%、50%、100%)耦合作用下,试件的力学性能、孔隙率、孔径分布、孔隙体积、孔隙球形度及分形维数的演变规律。【结果】PP-CSA对RAC性能的改善效果与RCA取代率密切相关。在50%RCA取代率下,掺入10%PP-CSA可有效降低总孔隙率,细化无害纳米级孔隙,并显著提升抗压强度,最高增幅达16.9%。在天然骨料(0%RCA)或全再生骨料(100%RCA)体系中,10%PP-CSA则会增加微米级与毫米级有害孔隙的比例,使孔隙形状趋于不规则,导致力学性能下降,其抗压与抗折强度最高降幅分别为5.2%和11.9%。PP-CSA能改善天然骨料混凝土中微米级孔隙的均匀性,但在全再生骨料混凝土中会加剧孔隙分布的离散程度。电厂玉米秸秆灰在再生粗骨料取代率50%下可发挥最优改性作用,有效优化孔结构并提升力学性能。【结论】本研究为PP-CSA作为辅助胶凝材料的高效应用提供了理论依据,对拓宽固废资源化利用途径、推动混凝土材料低碳化发展具有重要意义。

关键词:生物质电厂灰;再生骨料混凝土;孔结构;力学性能

中图分类号:TU528

文献标识码:A

在当前“双碳”目标引导下,风电、光伏等绿色能源及电炉炼钢等低碳工艺加速推广,传统辅助性胶凝材料(Supplementary Cementitious Materials, SCMs)如粉煤灰、矿渣等工业副产品的来源预计将逐步缩减^[1-2],开发新型SCMs迫在眉睫。生物质灰来源于稻壳、秸秆等农业废弃物,主要化学组成为二氧化硅、氧化钙等。作为一种新型SCMs,既能有效消纳农林残余物,避免露天焚烧导致的环境污染^[3-4],又作为可再生资源储量丰富^[5],符合混凝土材料可持续发展的迫切需求。

电厂玉米秸秆灰(Corn Straw Ash from Power Plants, PP-CSA)作为规模化生物质发电的副产

物,其资源化利用正受到广泛关注。2024年中国玉米产量达29491.7万t^[6],将玉米秸秆以550℃至700℃的温度燃烧后即可形成玉米秸秆灰(Corn Straw Ash, CSA)^[7-8]。此外,CSA中碱含量较高,不同品种的玉米秸秆最高含有高达30%的钾,燃烧时易熔融结渣^[9],额外的钾也增加了混凝土产生碱-硅反应的风险,间接导致水泥水化的加速和易性和后期抗压强度的降低^[10-11]。燃烧前,对玉米秸秆水洗或酸洗可提高灰分中SiO₂含量,降低Cl和K₂O含量,使CSA具备更高的火山灰活性^[12]。Li Q等^[13]以中国黑龙江的玉米秸秆为原料,经人工切碎后,在600℃下煅烧6h,收集粉碎后的CSA,过200目筛(75μm),

收稿日期/Received: 2025-12-17

修回日期/Revised: 2025-03-10

基金项目:国家自然科学基金项目(52408256);河南省高等学校重点科研项目(24A560024, 25B560002);洛阳市科技计划项目(2024046);河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(262102320171、262102320173、242102241010)。

第一作者:陈记豪(1981—),男,教授,博士,从事绿色建筑材料方面的研究。E-mail:cjh@ncwu.edu.cn。

制备出了 SiO₂、CaO、Fe₂O₃ 等主要氧化物含量与粉煤灰 (Fly Ash, FA) 相似但粒形不规则的 CSA。目前的研究主要为实验室小批量烧制的 CSA, 对工业化生产的 PP-CSA 等生物质电厂灰对水泥基材料影响的研究相对缺乏。

孔隙直接影响混凝土的力学性能和耐久性, 较低的孔隙率和更细小的孔隙可以显著提高抗压强度与抗侵蚀能力^[14]。混凝土孔结构表征方法主要有光学显微镜^[15]、气体吸附^[16]、低场核磁共振 (Low-Field Nuclear Magnetic Resonance, LF-NMR)^[17]、压汞测孔法 (Mercury Intrusion Porosimetry, MIP)^[18]、X 射线计算机断层扫描 (X-ray Computed Tomography, X-CT)^[19]等。水泥基材料中的孔隙通常被划分为: 凝胶孔、毛细孔、因引气产生的大孔和因振捣不充分产生的大孔^[20]。不同的测量方法对于不同类型的孔隙具有一定的局限性, 比如, 压汞法会对样品的微观结构造成一定影响, 产生“墨水瓶效应”, 气体吸附法无法测得孤立孔隙的结构及三维整体孔隙情况。与之相比, X-CT 是一种无损检测技术, 通过建立三维重构孔隙模型, 可以准确展示单个孔隙的三维形貌与分布特征^[21]。然而, 由于体素限制, X-CT 只能观测到微米级以上孔隙, 而 LF-NMR 作为另一种无损检测技术, 测量范围最广, 可以完整、清晰地反映试样纳米级孔径分布^[22]。利用 X-CT 与 LF-NMR 优势互补, 可以测定混凝土从纳米至毫米级全尺度孔隙结构, 得出孔径分布、形貌、数量等孔隙特征。

以粉煤灰、硅灰、矿渣等为代表的传统辅助胶凝材料已经被广泛应用于再生骨料混凝土 (Recycled Aggregate Concrete, RAC)。陈守开等^[23]采用粉煤灰与制革污泥作为辅助胶凝材料, 通过碱激发制备的再生混凝土在碱当量为 9% 时表现出最优的力学性能, 抗压强度达 26.47 MPa, 劈拉强度为 1.98 MPa, 且微观结构最为致密, 孔隙率降至 1.19%, 微孔占比提升至 47.51%。Qureshi 等^[24]进一步比较了硅灰、矿渣、粉煤灰及稻壳灰在 10%—30% 替代率下的表现, 结果表明 15% 稻壳灰与 10% 硅灰对强度的提升效果优于 20% 粉煤灰和 30% 矿渣, 而后者可使再生混凝土 90 天弹性模量提高 16%。白卫峰等^[25]针对硅粉掺量对再生骨料混凝土单轴压缩性能的影响开展了系统试验, 发现当硅粉掺量为 9% 时, 试件的抗压强度与弹性模量均达到峰值, 分别较未掺硅粉的试件提高约 36% 和 1 倍以上, 而峰值应变则显著降低。上述研究表明, 传统辅助胶凝材料在再

生骨料混凝土中的应用已较为深入, 但新型辅助胶凝材料如生物质电厂灰对再生骨料混凝土性能的影响尚未见报道。

本文采用计算机断层扫描技术 (X-CT) 及低场核磁共振技术 (LF-NMR), 研究以不同 PP-CSA 内掺 (0%、5%、10%) 对不同再生粗骨料 (Recycled Coarse Aggregate, RCA) 取代率 (0%、50%、100%) 的再生骨料混凝土 (PCARAC) 孔隙特征及力学性能的影响, 实现对 PCARAC 从纳米至毫米级孔隙的全尺度测定, 揭示电厂玉米秸秆灰掺量对再生骨料混凝土力学性能与孔结构的影响规律, 对于拓宽辅助胶凝材料来源、提升农业废弃物高值化利用水平具有重要意义。

1 原材料和试验方法

1.1 原材料

试验采用采用的胶凝材料为上海电气 (蒙城) 生物质发电公司生产的玉米秸秆灰 (PP-CSA) 和郑州天瑞水泥有限公司生产的 P·O 42.5 型普通硅酸盐水泥 (Ordinary Portland Cement, OPC)。PP-CSA 由 100% 玉米秸秆在电厂锅炉中以约 900 °C 煅烧约 30 min 制成, 并经过 75 μm 筛网筛分去除未燃尽粗颗粒及秸秆碎渣。

图 1(a) 显示的是采用 Malvern Mastersizer 3000 激光粒度仪测得的 PP-CSA 粒径分布情况, 其中粒径 < 75 μm 的颗粒占 84.01%, 中位粒径 $D_v(50) = 45.15 \mu\text{m}$; 经 Micromeritics ASAP 2460 BET 分析仪测得筛后 PP-CSA 比表面积为 3.98 m²/g。图 1(b) 为 ZEISS Sigma 300 场发射扫描电镜拍摄的 PP-CSA 形貌, 颗粒以椭球形为主。图 1(d) 的氧化物组成显示, PP-CSA 的 SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ 含量为 81.27%, 烧失量 4.34%, 满足《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596—2017) 中 F 级粉煤灰要求。图 1(e) 的 XRD 谱图表明, PP-CSA 主晶相为石英, 结晶度较高。水泥其他技术指标见表 1。

再生粗骨料 (RCA) 取自试验室一批废弃试验梁, 该梁混凝土的砂、石、水泥、水等原材料与本试验相同, 28 d 立方体抗压强度为 32.4 MPa。梁体在完成受弯试验后, 经人工和颚式破碎机破碎并人工筛网筛分为 10—20 mm 与 5—10 mm 两种粒级后, 将两种粒级的 RCA 按质量比 7:3 混合为 5—20 mm 连续级配, 满足《混凝土用再生粗骨料》(GB/T 25177—2010) 要求。天然粗骨料 (Natural Coarse Aggregate, NCA) 为 5—20 mm 连续级配碎石, 10—20 mm 与 5—10 mm 粒级质量比 6:4, 细骨料为天然河砂 (细度模数 2.4), 分别符合《建设用卵石、碎石》(GB/T

14685—2022)和《建设用砂》(GB/T 14684—2022) 力学性能见表 2。
I类砂的要求。骨料级配曲线如图 1(c)所示, 物理

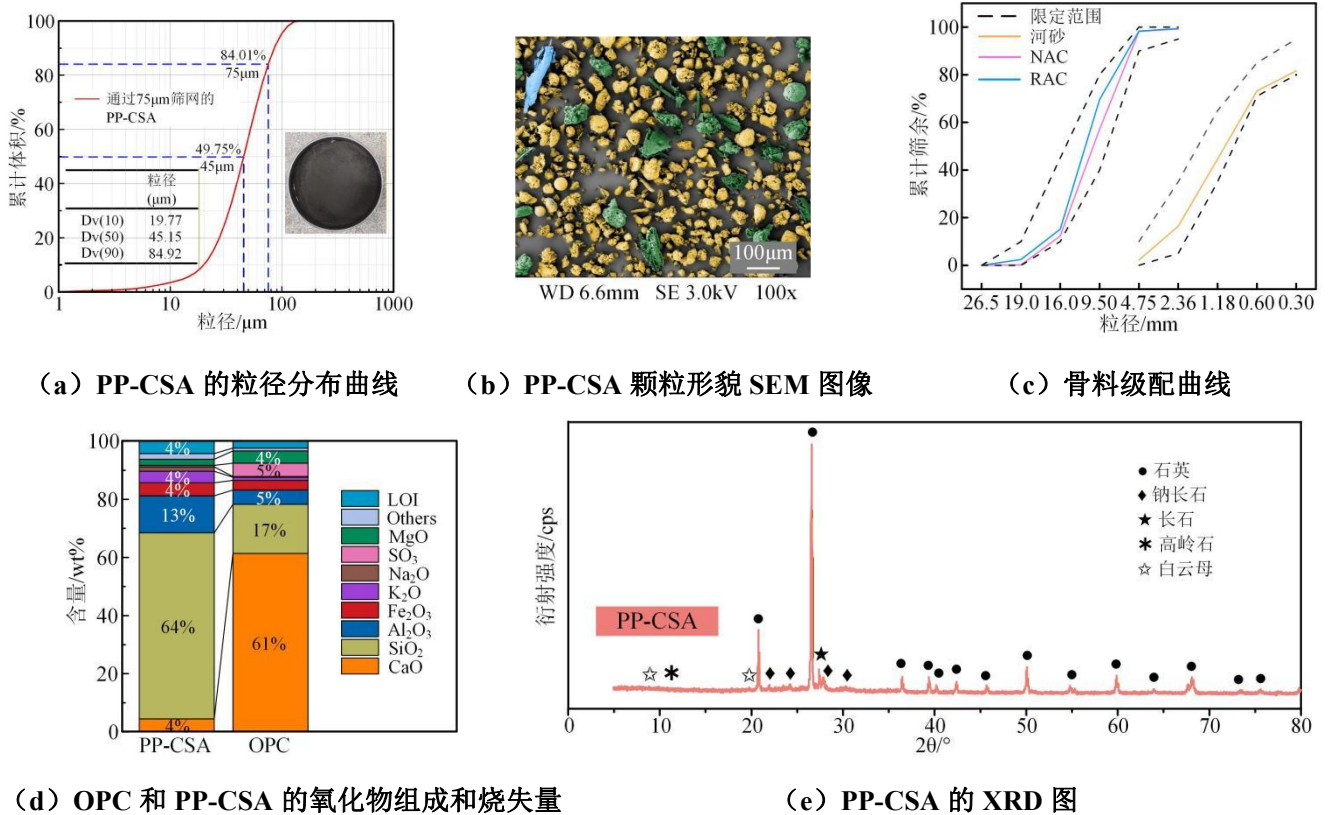


图 1 原材料物理化学特性

Fig.1 Physical and chemical properties of raw materials.

表 1 P·O 42.5 水泥的技术指标

Tab.1 Technical indicators of P·O 42.5 cement

	安定性	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	初凝时间 /min	终凝时间 /min	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
					3 d	28 d	3 d	28 d
检测结果	合格	359	172	456	24.5	46.7	5.1	7.9
技术指标	合格	≥ 300	≥ 45	≤ 600	≥ 17.0	≥ 42.5	≥ 4.0	≥ 6.5

表 2 粗骨料的物理性能

Tab.2 Physical performance of coarse aggregates

骨料 类型	表观密度 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	吸水率/%		含水 率/%	压碎指 标/%
		10 min	24h		
NCA	2 673	/	0.9	0.5	3.26
RCA	2 562	3.2	3.8	0.9	8.85

减水剂采用中国山西飞科新材料科技有限公司生产的聚羧酸系高性能减水剂 (PCE), 减水率 28%。试验拌合用水来自中国郑州市市政自来水。

1.2 配合比与试件制作

混凝土配合比按照《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ 55—2011) 设计, 水胶比 0.4, PP-CSA

对 OPC 质量取代率 0%、5%、10%, RCA 对 NCA 质量取代率 0%、50%、100%, 共 9 个试验组, 各试验组配合比见表 3。试验组编号中 R0、R50、R100 分别指再生粗骨料取代率 0%、50%、100%的试验组, CSA0、CSA5、CSA10 分别指 PP-CSA 等质量取代 OPC0%、5%、10%的试验组。根据《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》(GB/T 50080—2016), 先将 PP-CSA、OPC、粗骨料和细骨料倒入混凝土单轴卧式搅拌机搅拌 1 分钟, 再加入水与 PCE 的混合物搅拌 2 分钟, 装模并振实, 在温度 $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 、相对湿度大于 50% 的室内静置 24h 后脱模, 立即放入温度 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度大于 95% 的标准养护室养护。

表 3 混凝土配合比设计

Tab.3 Concrete mix proportion design

kg·m⁻³

试验组	水	水泥	生物质电厂玉米秸秆灰	河砂	天然粗骨料	再生粗骨料	聚羧酸减水剂
R0CSA0	180	450	0	590	1 108	0	0.9
R0CSA5	180	427.5	22.5	590	1 108	0	0.9
R0CSA10	180	405	45	590	1 108	0	0.9
R50CSA0	180	450	0	590	554	554	1.8
R50CSA5	180	427.5	22.5	590	554	554	1.8
R50CSA10	180	405	45	590	554	554	1.8
R100CSA0	180	450	0	590	0	1 108	2.7
R100CSA5	180	427.5	22.5	590	0	1 108	2.7
R100CSA10	180	405	45	590	0	1 108	2.7

1.3 试验方法

1.3.1 孔结构测试

孔结构使用高分辨率 X 射线计算机断层扫描仪 (X-CT) 与低场核磁共振仪 (LF-NMR) 扫描并分析。X-CT 探测器最大管功率为 600 W, 焦点到探测器的距离为 1 344 mm, 焦点到被测物体距离为 384 mm, 积分时间 1500 ms。每个试件输出 1440 张断面图像, 图像分辨率为 51 μm。LF-NMR 为苏州纽曼公司生产的 MesoMR12-060V, 磁体频率 12 MHz, 磁场强度 0.28 T, 使用 CPMG 序列 2 英寸探头采样, 采样带宽 333.333 kHz, 等待时间 5 000 ms, 累加次数 4 次, 回波时间 0.15 ms, 回波个数 12 000 个。试验采用从 100 mm 立方体中钻取的 φ50 mm×100 mm 圆柱体样品。首先进行 X-CT 测试, 为规避钻取端部损伤, 选取样品中部 50 mm 高度范围的 720 张断层图像, 重构出 φ50 mm×50 mm 范围的三维孔结构模型, 随后进行 LF-NMR 测试, 测试前使用真空加压饱水装置对样品加压 24 h, 压力 20 MPa。

1.3.2 力学性能测试

混凝土力学性能测试参照《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019) 进行, 测试 28 d 立方体抗压强度、28 d 抗折强度和 28 d 静力受压弹性模量。立方体抗压强度试验的试件为 100 mm×100 mm×100 mm 立方体试件, 每组 3 块; 抗折强度试验的试件为 100 mm×100 mm×400 mm 立方体试件, 静力受压弹性模量试验的试件为 φ100 mm×200 mm 圆柱体试件。

2 结果与分析

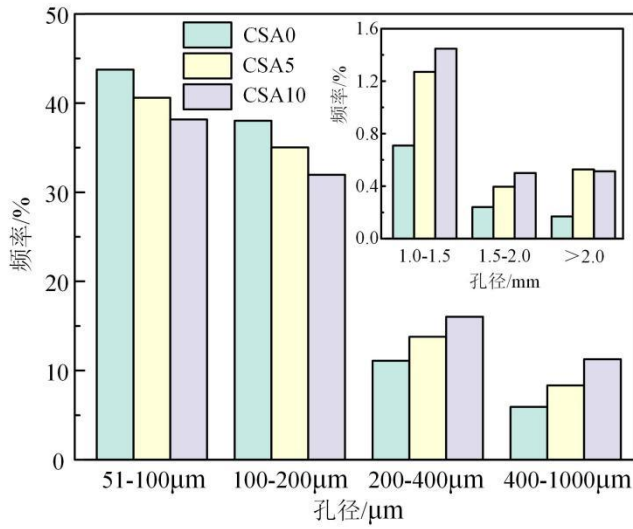
2.1 孔隙数量与孔径分布

图 2 是使用 X-CT 测得的直径 51 μm 以上微米级孔隙的数量与分布特征, 共计 7 级孔径区间, 4 级微米级孔隙, 3 级毫米级孔隙, 可以看出, PP-CSA 减小了微米级小孔 (51—200 μm) 的占比, 增大了微米级大孔 (>200 μm) 的占比, 并降低混凝土微米孔数量, 且这一趋势在不同再生粗骨料取代率 (0%、50%、100%) 下保持一致。具体表现为: 在 51—100 μm 区间, R0 组的孔隙占比从 43.78% 下降至 38.21%, R50 组从 40.74% 降至 30.78%, R100 组从 43.59% 降至 34.05%。100—200 μm 区间也呈现相似的下降趋势。而在 200—400 μm 区间, R0 组的孔隙占比从 11.12% 上升至 16.05%, R50 组从 13.20% 增至 19.52%, R100 组从 10.71% 增至 17.50%。类似地, 400—1 000 μm、1—1.5 mm、1.5—2.0 mm 以及 >2.0 mm 区间的孔隙占比均随 PP-CSA 掺量的增加而提高。从微米孔数量来看, 在 R0 组中掺入 5% 和 10% 的 PP-CSA 分别使微米孔数量减少 42.0% 和 58.5%; 在 R50 组中, 相应掺量分别使微米孔数量下降 12.1% 和 43.4%; 在 R100 组中, 则分别减少 20.6% 和 44.6%。由此可见, PP-CSA 的掺入有效优化了浆体的微米孔结构, 它不仅显著减少了有害微米孔的数量, 同时促使孔隙分布向更大孔径区间迁移。

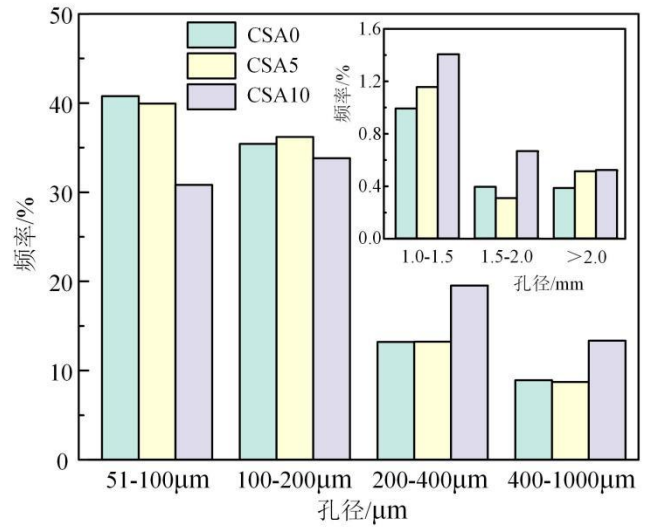
对于混凝土 LF-NMR 测得的纳米级孔隙, 孔径 R 与横向弛豫时间 T_2 的关系可以用公式 (1) 表示:

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{F_s}{R} \leq 1. \quad (1)$$

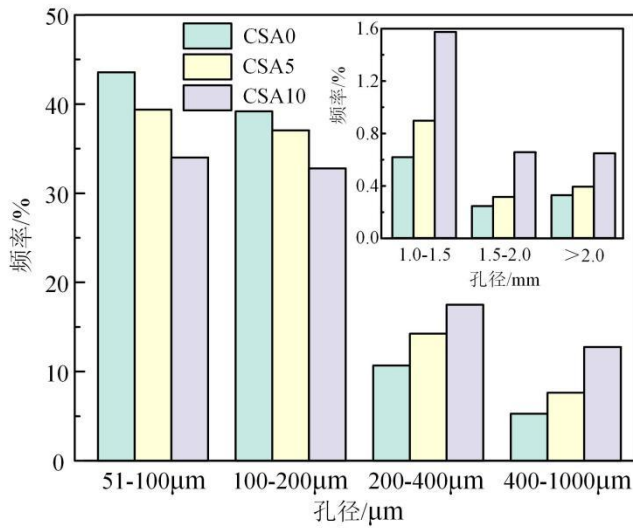
式中: ρ_2 为表面弛豫率, 取 10 μm/s^[26]; F_s 是孔型系数, 本试验将孔隙视为球形, F_s 取 3^[27]。



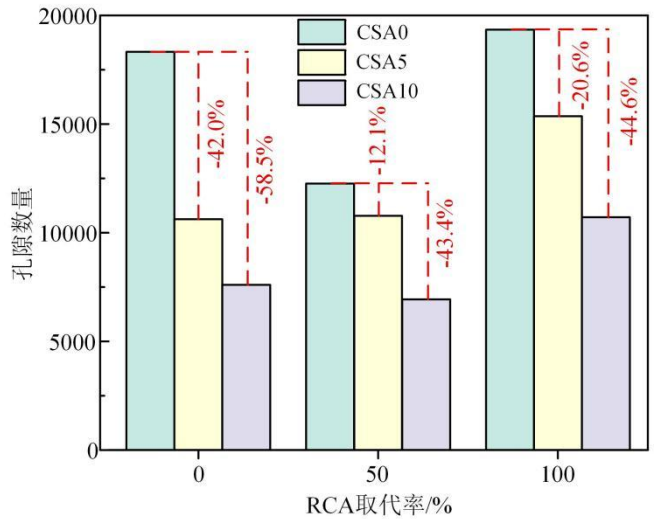
(a) R0 试验组



(b) R50 试验组



(c) R100 试验组



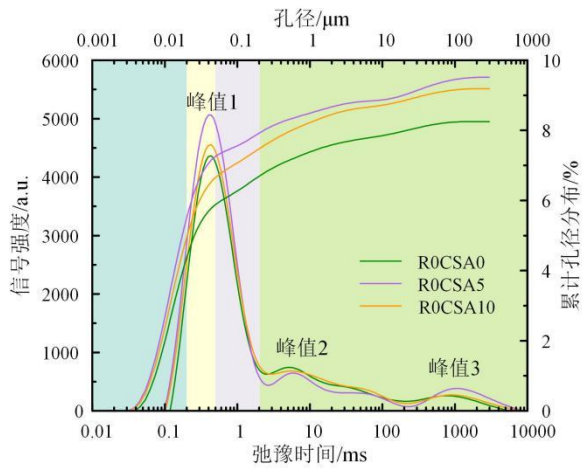
(d) 孔隙数量百分比分布

图2 基于 X-CT 的微米级和毫米级孔隙数量与分布

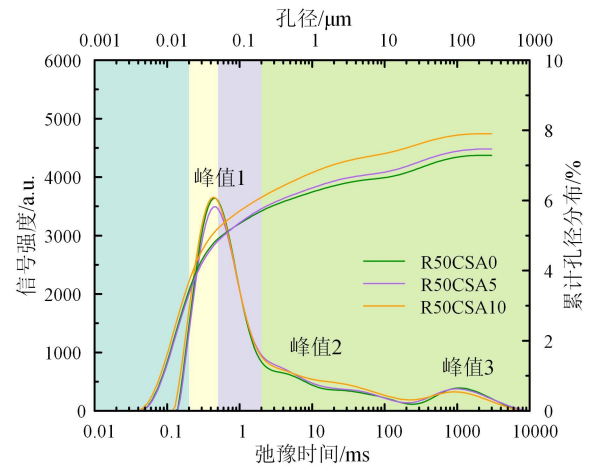
Fig.2 Quantity and distribution of micron- and millimeter-scale pores based on X-CT

图3(a)–(c)显示的是使用 LF-NMR 测得的纳米级孔隙 T_2 弛豫谱与纳米级孔径分布情况。 T_2 弛豫谱共计 3 个峰,分别是小孔峰($T_2 < 2.58\text{ms}$)、中孔峰 ($2.58\text{ms} \leq T_2 < 204.91\text{ms}$)、大孔峰 ($T_2 \geq 204.91\text{ms}$), PP-CSA 的掺入能显著改善纳米孔结构,对大孔及高取代率 RAC 的作用尤为突出,具体表现为:在 R0 组中,随着 PP-CSA 掺量从 0% 增至 10%,谱图主峰峰值强度由 4 368.06 降至 4 351.68,同时主峰对应的弛豫时间

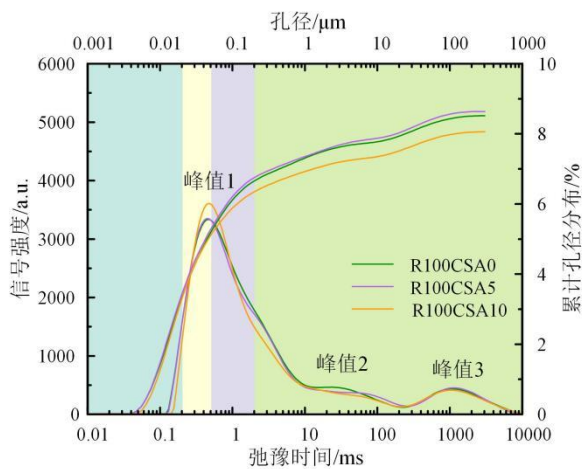
从 0.434 7ms 略微前移,表明最可几孔径减小。在 R50 组中,PP-CSA 掺量增至 5% 主峰强度从 3 639.35 升至 3 493.79,但继续增加至 10% 时,峰值则降至 3 635.72,最优掺量为 5%。在 R100 组中,CSA0 组在 0.434 7ms 处出现一个高达 4 344.45 的主峰,表征大量有害大孔,掺入 5% CSA 后,该主峰强度大幅降低至 3 344.45,继续增加 PP-CSA 到 10% 时,主峰强度降至 3 604.09。



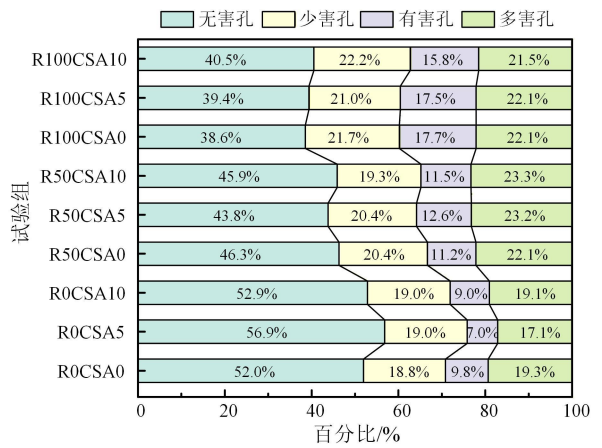
(a) R0 试验组



(b) R50 试验组



(c) R100 试验组



(d) 孔径百分比分布

图3 基于 LF-NMR 的 T_2 弛豫谱与纳米级孔隙孔径分布

Fig.3 T_2 relaxation spectra and nano-scale pore size distribution based on LF-NMR

吴中伟^[28]将孔隙分为四级:孔径小于 $0.02\ \mu\text{m}$ 的无害孔,孔径在 $0.02\text{—}0.05\ \mu\text{m}$ 范围内的少害孔,孔径在 $0.05\text{—}0.20\ \mu\text{m}$ 范围内的有害孔,以及孔径大于 $0.20\ \mu\text{m}$ 的多害孔。

图 3(d)是按此划分出的百分比柱状图。PP-CSA 对再生骨料混凝土纳米孔径分布的影响与再生骨料取代率密切相关,随着再生骨料取代率的增加,无害孔的占比逐渐下降,有害孔的占比逐渐增加,少害孔与多害孔的比例较为稳定,没有明显的变化趋势。具体而言,在 R0 中,掺入 5% PP-CSA 可使无害孔 ($<0.02\ \mu\text{m}$) 比例从 52.0%提升至 56.9%,增幅达 4.9%,而掺量增至 10%时回落至 52.9%;在 R50 下,5%和 10%PP-CSA 的掺入反而使无害孔比例略低于基

准组的 46.3%,分别为 43.8%和 45.9%;但在 RCA100%取代率下,无害孔比例随 PP-CSA 掺量增加持续从基准组的 38.6%升至 5% PP-CSA 的 39.4%和 10% PP-CSA 的 40.5%,同时有害孔从 17.7%降至 15.8%。

2.2 孔隙体积与孔隙率

图 4 是 X-CT 测试得出的三维重构图,直观表达了微米级和毫米级孔隙的体积、形貌与三维分布特征。PP-CSA 可以降低再生骨料混凝土的宏观孔隙体积,但对天然骨料混凝土呈现完全相反的趋势。具体表现为:对于 R50 和 R100 试验组,PP-CSA 使最大孔隙体积分别由 $256\ \text{mm}^3$ 降至 $53\ \text{mm}^3$ 、 $158\ \text{mm}^3$ 降至 $64\ \text{mm}^3$,对于天然骨料混凝土,PP-CSA 的加入最大孔隙体积由 $47\ \text{mm}^3$ 增加至 $96\ \text{mm}^3$ 。

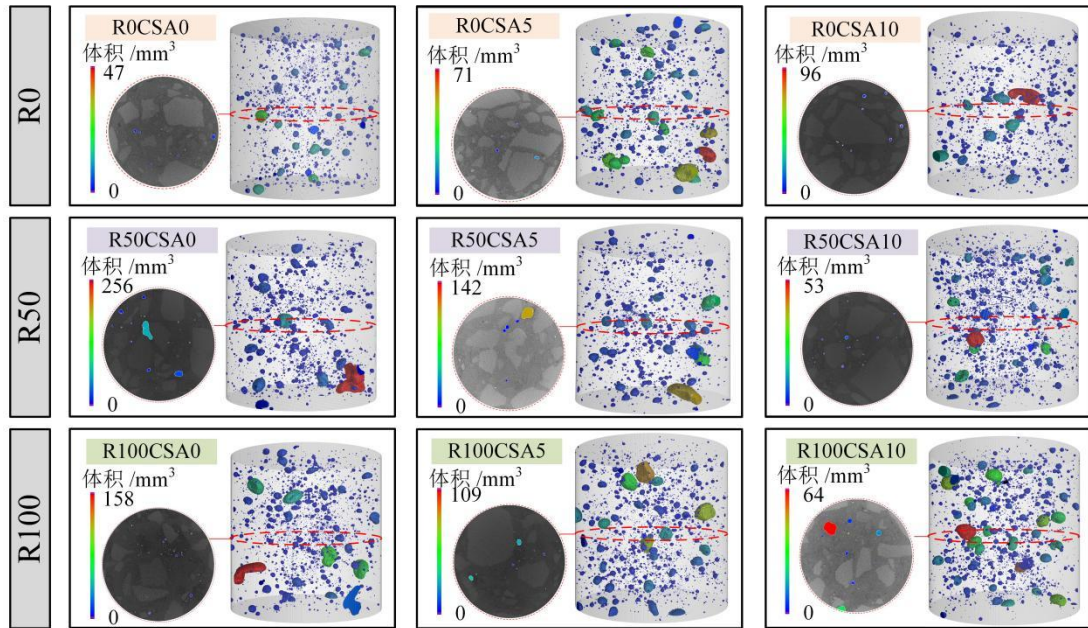


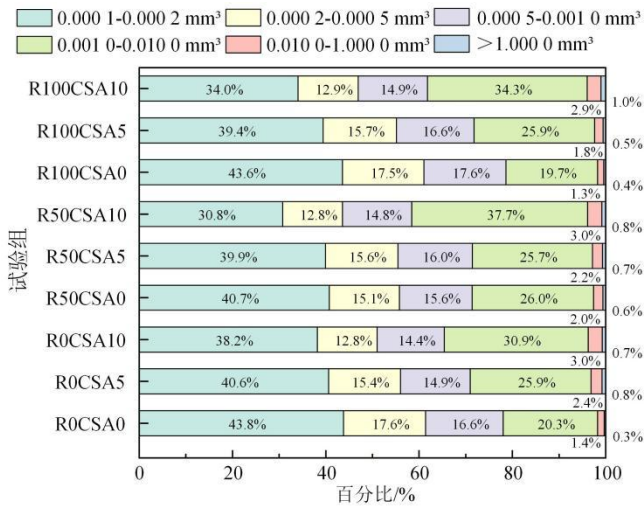
图 4 三维重构图及试件中心断层扫描图像

Fig.4 3D reconstruction and central cross-sectional CT images of the specimens

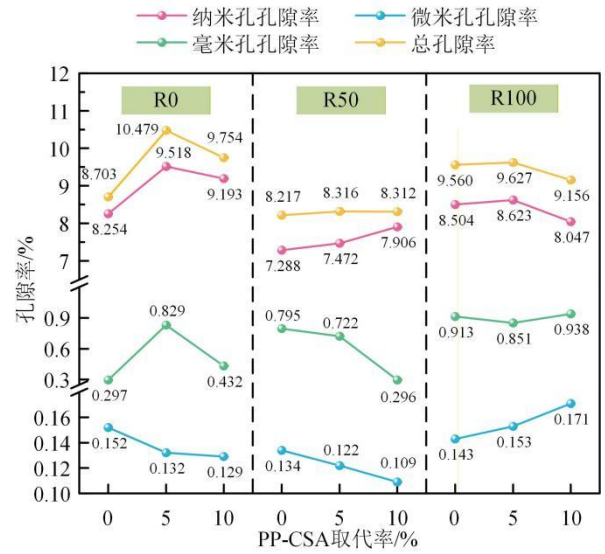
图 5(a)将 X-CT 测试的孔隙按 $0-0.0002 \text{ mm}^3$ 、 $0.0002-0.0005 \text{ mm}^3$ 、 $0.0005-0.001 \text{ mm}^3$ 、 $0.001-0.01 \text{ mm}^3$ 、 $0.01-1 \text{ mm}^3$ 、 $>1 \text{ mm}^3$ 分为 6 级体积区间统计数量比例。PP-CSA 的掺入显著改变了再生骨料混凝土的孔隙数量分布，减少微细孔隙的数量，同时促使孔隙数量分布向更大的孔径区间迁移。具体表现在，在所有再生骨料取代率下，最小孔径区间 ($0-0.0002 \text{ mm}^3$) 的孔隙数量占比均随 PP-CSA 掺量增加而降低。例如，在 R50 组中，该区间占比从 PP-CSA 为 0% 时的 40.7% 下降至 10% 时的 30.8%。与此同时，更大孔隙体积的数量占比呈现增长趋势，其中 $0.001-0.01 \text{ mm}^3$ 区间的增长最为显著：在 R100 组中，其占比从 PP-CSA 为 0% 时的 19.7% 上升至 5% 时的 25.9%，并进一步增至 10% 时的 34.3%。类似地，在 R0 与 R50 组中，该区间分别从 20.3% 增至 30.9%，以及从 26.0% 增至 37.7%。

图 5(b)统计了 X-CT 和 LF-NMR 测试得出的纳米孔、微米孔、毫米孔孔隙率及总孔隙率，PP-CSA

对 RAC 孔隙结构的影响依赖于 RCA 的取代率，并表现出明显的孔径尺度的差异，在低 RCA 取代率下，PP-CSA 可能导致孔隙结构劣化，而在高 RCA 取代率下，PP-CSA 则展现出优化或细化孔隙作用。在天然粗骨料混凝土 (R0) 中，PP-CSA 的引入，尤其是 5% 取代率，会明显提升总孔隙率与毫米孔，与基准组 R0CSA0 (总孔隙率 8.7%) 相比，R0CSA5 的总孔隙率升至 10.5% (增幅 20.4%)，毫米孔孔隙率从 0.3% 激增至 0.8% (增幅 179%)，说明 PP-CSA 在天然骨料体系中会引入较大孔及纳米级孔隙。随着再生骨料取代率的提高，PP-CSA 对 R50 三个试验组总孔隙率的影响不显著，但在全再生骨料混凝土中，10% PP-CSA 使总孔隙率和纳米孔孔隙率降低，比如，相较基准组的 9.6%，R100CSA10 的总孔隙率降至 9.2%，降幅 4.2%，同时其纳米孔孔隙率从 8.5% 降至 8.1%，降幅 5.4%，表明小尺度孔隙得到有效填充。此外，微米孔孔隙率在 R0 与 R50 中随 PP-CSA 增加而下降，在 R100 中则上升。



(a) 不同体积的气孔数量占比



(b) 孔隙率

图5 孔隙体积统计特征

Fig.5 Statistical characteristics of pore volume

2.3 孔隙球形度与分形维数

孔隙球形度描述了孔隙形态与标准球体的接近程度，是与给定颗粒具有相同体积的球体的表面积与颗粒表面面积的比值^[29]，球形度 S 用公式 (2) 表示，球形度越接近 1，孔隙越接近球形^[30]。

$$0 < S = \frac{1}{\pi^3} \frac{(6V)^{2/3}}{A} \leq 1 \quad (2)$$

式中： V 为孔隙体积； A 为孔隙表面积。

图 6 是 X-CT 测得的球形度的带箱体的小提琴图。小提琴图的轮廓线即为试验组球形度总体的概率密度分布曲线，直观反映了不同球形度对应的孔隙数量。曲线越宽，表明该球形度的孔隙数量越多；反之则越少。曲线越尖锐，说明孔隙越集中于某一球形度；反之则越均匀。掺入 PP-CSA 会导致 RAC 中微米级高球形度孔隙数量显著下降，孔隙形貌趋于复杂，随着 PP-CSA 对水泥替代率的增加，在不同再生骨料取代水平 (R0、R50、R100) 下，球形度分布曲线均呈现系统性左移，表明孔隙结构的整体球形度降低，即孔隙形状趋于不规则。

所有试验组在孔隙球形度 0.81 时，曲线形态尖锐，概率密度值最大。在 R0 组中，未掺 CSA (CSA0) 时概率密度最大值为 13 458，PP-CSA 取代为 5% 与 10% 水泥 (CSA5、CSA10) 时，概率密度最大值分别降至 5 659 和 3 324，降幅达 58% 和 75%，曲线趋于平坦，球形度分布逐渐分散。在 R50 组中，CSA0 的概率密度最大值为 6 693，CSA5 和 CSA10 分别降至 5 472 和 2 365，降幅相对平缓，曲线均较为平缓，反映出 PP-CSA 掺入对球形度分布的调控作用较小，分布形态保持较好的均匀性。在 R100 组中，CSA0 的概率密度最大值高达 14 125，曲线极为尖锐，PP-CSA 掺入后降幅最为显著，CSA5 与 CSA10 分别降至 8 849 和 4 408，降幅达 37% 和 69%，曲线由尖锐迅速转为平坦，表明在全再生骨料混凝土中 PP-CSA 对孔隙球形度分布的调节作用更为显著。综合来看，R50 组在不同 PP-CSA 掺量下均呈现较低的峰值与平稳的分布形态，PP-CSA 掺入对其球形度分布的影响最小，表现出更为稳定的孔隙结构特性。

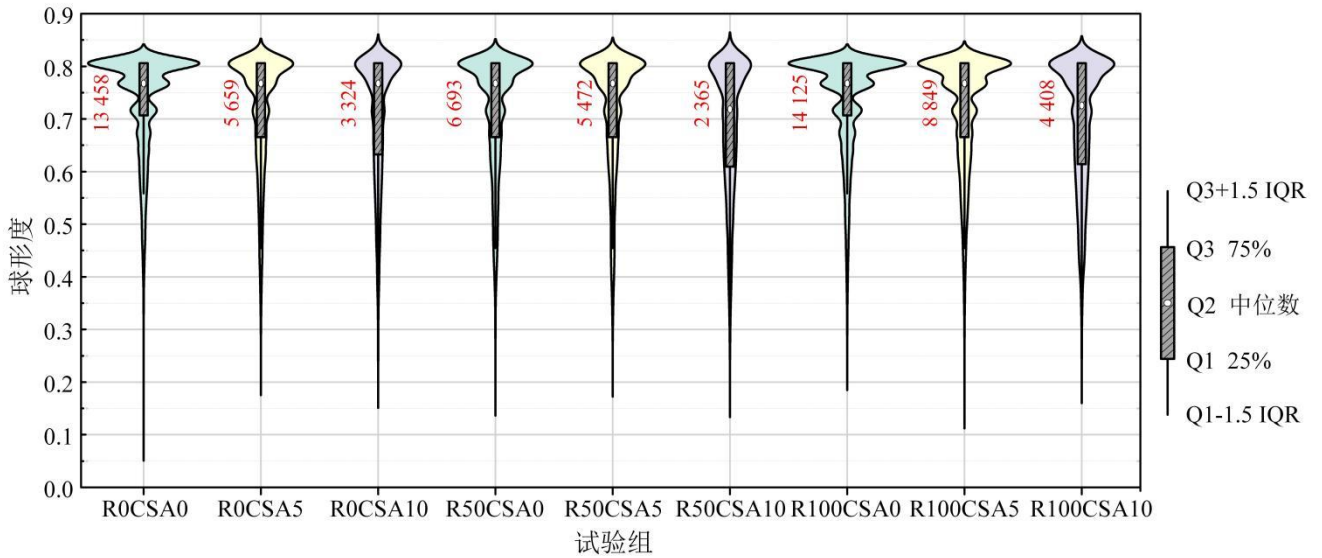


图 6 气孔球形度的带箱线小提琴图

Fig.6 Violin plots with box lines for pore sphericity values

箱型图的详细参数见表 4，箱体高度为四分位距（IQR），表示数据集中中间 50%数据的分布范围，箱体高度越高数据越离散，上下须线以外的数值为异常值。高掺量 PP-CSA 在高取代率再生骨料混凝土中加剧了孔隙形状的不规则性与分布离散程度。在再生骨料取代率为 0%时，PP-CSA 掺量从 0% 增至 10%，球形度中位数（Q2）始终保持稳定。然而，当再生骨料取代率提升至 50%与 100%时，

PP-CSA 会导致球形度中位数显著下降：在 R50 组中，Q2 从 CSA0 时的 0.768 降至 CSA10 时的 0.718，降幅 6.4%；在 R100 组中，Q2 从 0.768 降至 0.726，降幅 5.4%。此外，数据的离散程度（以 IQR 衡量）在所有组别中均随 PP-CSA 掺量增加而增大，尤其在 R50CSA10（IQR=0.197）和 R100CSA10（IQR=0.192）时达到峰值，远高于基准组 R0CSA0（IQR=0.099）。

表 4 各试验组箱型图详细参数对比

Tab.4 Comparison of detailed box plot parameters for each test group

试验组	Q3+1.5×IQR	Q3	Q2	Q1	Q1-1.5×IQR	IQR
R0CSA0	0.806	0.806	0.768	0.707	0.559	0.099
R0CSA5	0.806	0.806	0.768	0.665	0.455	0.141
R0CSA10	0.806	0.806	0.768	0.633	0.374	0.173
R50CSA0	0.806	0.806	0.768	0.665	0.454	0.141
R50CSA5	0.806	0.806	0.768	0.665	0.455	0.141
R50CSA10	0.806	0.806	0.718	0.609	0.314	0.197
R100CSA0	0.806	0.806	0.768	0.707	0.559	0.099
R100CSA5	0.806	0.806	0.768	0.665	0.454	0.141
R100CSA10	0.806	0.806	0.726	0.614	0.327	0.192

根据 LF-NMR 得出的 T_2 弛豫曲线，可以推导出一种纳米孔的分形维数计算方法，如公式（3）所示：

$$\lg S_v = (3 - D)\lg T_2 + (D - 3)\lg T_{2,\max} \quad (3)$$

式中： S_v 为横向弛豫时间小于 T_2 时孔隙累积体积占总孔隙体积的比值； T_2 为横向弛豫时间； D 为分形维数。

对图 3 中的 4 种孔径的纳米孔绘制 $\lg S_v$ 和 $\lg T_2$ 的散点图并分段拟合，如图 7 所示，若拟合曲线的

斜率为 k ，则该孔径区间孔隙的分形维数 $D=3-k$ ，分形维数详见表 5。对于纳米孔，PP-CSA 可以细化无害孔，而对少害孔、有害孔、多害孔的孔隙形貌影响微弱。在无再生骨料（R0）和全再生骨料（R100）体系中，5% PP-CSA 掺量分别使无害孔（ $<0.02 \mu\text{m}$ ）分形维数提高了 8.8%和 29.3%；然而，在 50%再生骨料取代率（R50）体系中，PP-CSA 却导致无害孔分形维数降低 13.1%—16.8%。相比之下，PP-CSA 对少害孔（ $0.02—0.05 \mu\text{m}$ ）、有害孔（ $0.05—0.20 \mu\text{m}$ ）和多害孔（ $>0.20 \mu\text{m}$ ）分形维数的影响有限，变化

幅度均小于 1%。

表 5 各试验组纳米孔的分形维数

Tab.5 Fractal dimension of nano-pores for each test group

试验组	无害孔	少害孔	有害孔	多害孔
R0CSA0	0.735	2.662	2.908	2.973
R0CSA5	0.800	2.684	2.939	2.976
R0CSA10	0.715	2.664	2.917	2.974
R50CSA0	0.695	2.601	2.890	2.967
R50CSA5	0.604	2.581	2.872	2.965
R50CSA10	0.578	2.616	2.884	2.966
R100CSA0	0.604	2.507	2.816	2.968
R100CSA5	0.781	2.528	2.817	2.967
R100CSA10	0.473	2.519	2.840	2.968

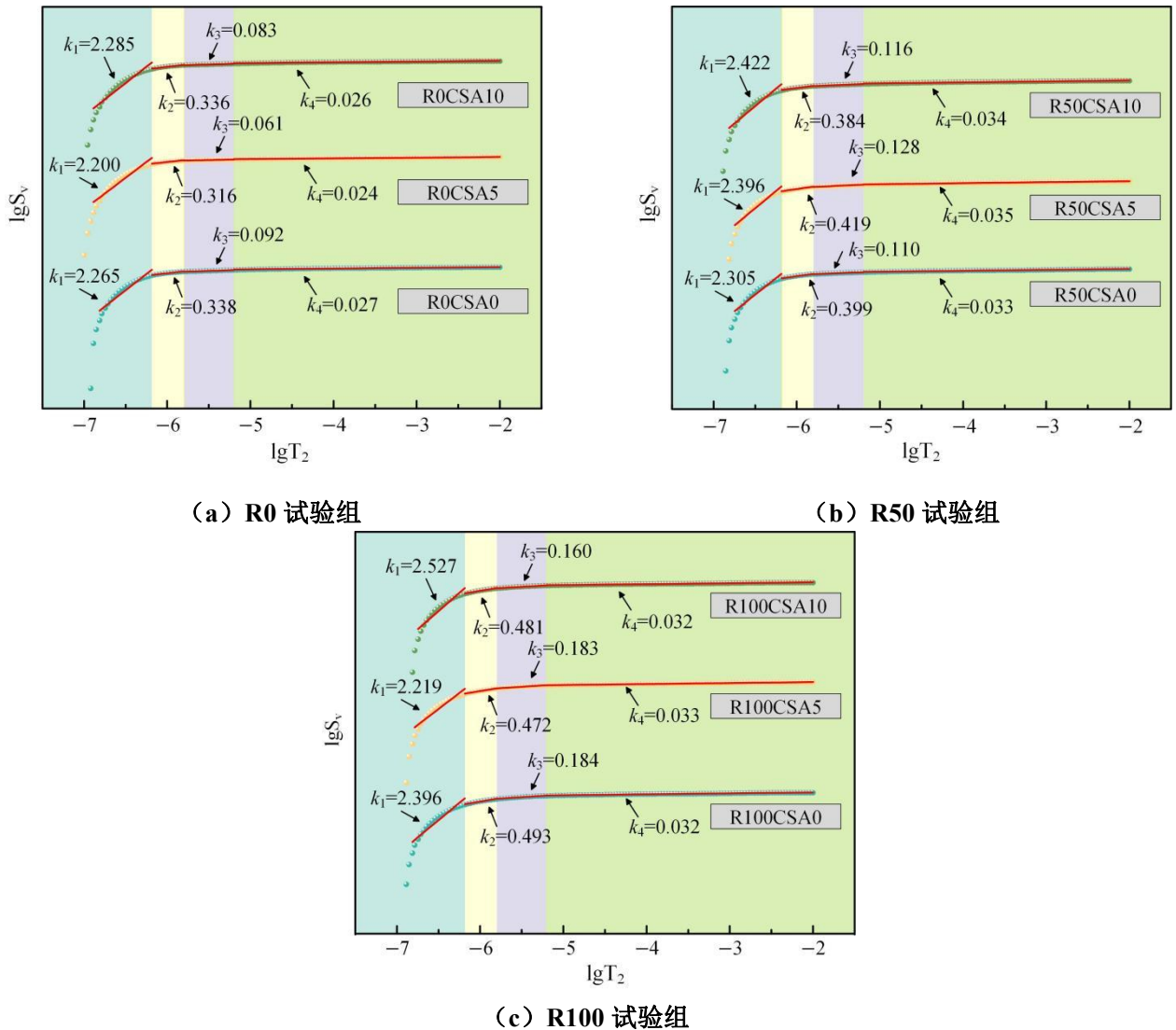


图 7 纳米孔的分形维数拟合曲线

Fig.7 Fitting curves for the fractal dimension of nano-pores

2.4 力学性能

图 8 展示了 PP-CSA 掺量和 RCA 取代率对混凝土抗压性能、抗折性能及弹性模量的影响，随

随着 RCA 取代率(0%、50%、100%)的增加,PP-CSA 对混凝土力学性能的影响呈现出明显差异。当 RCA 取代率为 0%时,随 PP-CSA 掺量增加,抗压强度与弹性模量均呈下降趋势,降幅最高分别达 5.2%和 7.8%,而抗折强度则呈先增后降的变化特征,其中 RCA 取代率为 50%时,抗压强度增幅最高为 16.9%,抗折强度和弹性模量均表现为先降后升的趋势;取代率为 100%时,除弹性

模量在 5% PP-CSA 掺量下升高 9.7%外,抗压和抗折强度均呈下降趋势,最大降幅分别为 3.8%和 11.9%。总体而言,RCA 取代率为 50%时 PP-CSA 可充分发挥增强作用,显著改善抗压与抗折性能;而 RCA 取代率为 100%时 PP-CSA 的掺入普遍导致性能劣化,其中 R50CSA10 的力学性能最优,R100CSA10 的力学性能最差。上述宏观性能差异的根源在于 PP-CSA 所引发的水化产物演变。

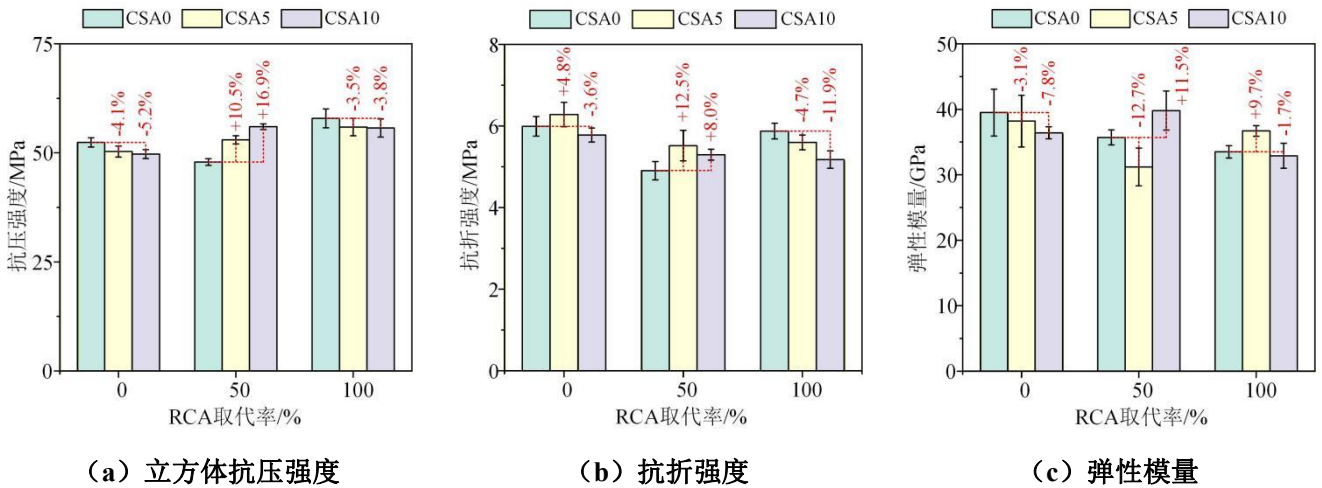


图 8 PP-CSA 掺量与 RCA 取代率对混凝土力学性能的影响

Fig.8 Influence of PP-CSA content and RCA replacement rate on the mechanical properties of concrete

R0CSA5、R50CSA10 和 R100CSA5 试验组的水化产物图像如图 9 所示,水化产物以针棒状钙矾石 (AFt) 和絮状水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶为主。此时生成的 C-S-H 凝胶紧密团聚,并与细密的针棒状 AFt 晶体交织成连续的网状骨架。然

而,在 100%取代率下,AFt 晶体呈现辐射状丛生形态,这种过度生长会在微观层面产生结晶压力,增加内部微开裂的风险,破坏了基体的完整性,从而导致宏观力学性能的下降。

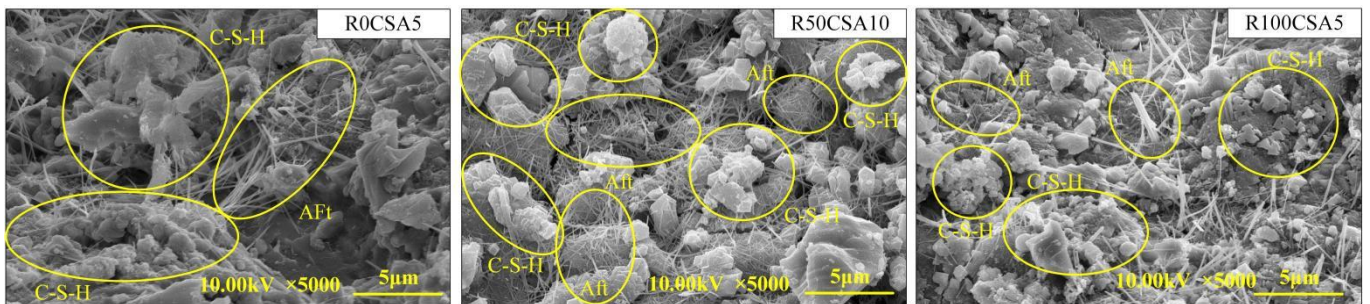


图 9 SEM 观测的水化产物图像

Fig.9 SEM images of hydration products

XRD 谱图如图 10 所示,对于再生骨料取代率 50%的混凝土,随着 PP-CSA 掺量从 0%增至 10%,主要水化产物钙矾石 (AFt) 的衍射强度增强,表明 PP-CSA 促进其形成,C-S-H 凝胶形成宽化散射峰且强度持续上升,表明 PP-CSA 通过火山灰反应有效促进了二次水化产物的生成,而

氢氧化钙的衍射行为较为复杂,其在 18.0°处强度未减反增,结合 34.1°处强度轻微下降,反映出 PP-CSA 在消耗部分 CH 进行火山灰反应的同时,通过促进水泥早期水化导致更多 CH 生成,其改变了初始结晶形态。

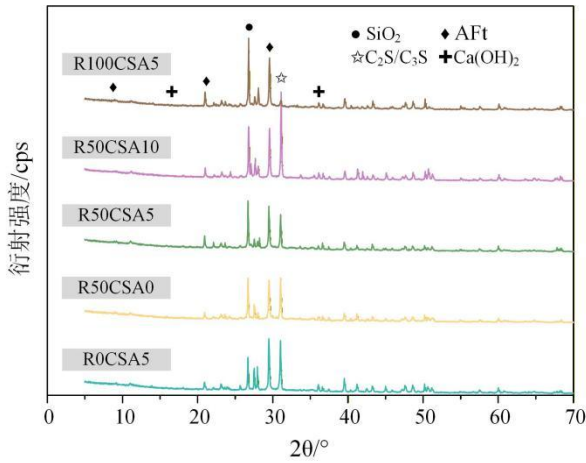


图 10 XRD 图像

Fig.10 XRD patterns

2.5 孔隙特性与力学性能关联分析

宏观孔隙率（微米孔和毫米孔隙占总孔隙的比率）与力学性能呈负相关。R50CSA10 组的微米孔和毫米孔孔隙率较基准组 R50CSA0 分别下降 18.3%和 62.8%(图 5b),其 28d 抗压强度提升 16.9%、抗折强度提升 8.0%、弹性模量提升 11.5%(图 8);而 R100CSA10 组的微米孔和毫米孔孔隙率较基准组 R100CSA0 分别升高 19.9%和 2.7%,抗压强度下降 3.8%、抗折强度下降 11.9%、弹性模量下降 1.7%。这表明孔隙率的降低可同步改善三项力学指标。另一方面,无害孔比例与力学性能呈正相关,而微米级大孔比例增加会削弱力学性能。R50CSA10 组无害孔 (<0.02 μm) 比例为 45.9%(图 3d),抗压强度达 56.0 MPa、抗折强度 5.3 MPa、弹性模量 39.8 GPa; R100CSA0 组无害孔比例 38.6%,抗压强度 57.9 MPa、抗折强度 5.9 MPa、弹性模量 33.5 MPa,这是由于 PP-CSA 的火山灰反应生成二次 C-S-H,将有害孔细化为无害孔,提升了基体密实度。但基于 X-CT 测试得出的微米级大孔 (>51 μm) 比例增加则力学性能降低:R0CSA10 组毫米孔孔隙率较基准组 R0CSA0 增大了 45.5%(图 5b),导致抗压强度下降 5.2%、抗折强度下降 3.6%、弹性模量下降 7.8%。

孔隙球形度表征了孔隙形貌的规则性,其值越小孔形貌越不规则,越易引发应力集中,力学性能越差。比如,R100CSA10 组球形度分布离散度(IQR)比 R100CSA0 比增大了 93.9%,孔隙形貌复杂化且分布不均,导致抗压强度、抗折强度和弹性模量分别下降 3.8%、11.9%和 1.7%(图 8)。

综上所述,混凝土的力学性能受孔隙率与孔隙形貌的综合控制。在孔隙率方面,宏观有害孔(微米/毫米级)比例的增加会显著劣化力学性能,而通

过 PP-CSA 的火山灰效应细化孔径(增加无害孔比例、降低有害孔孔隙率)则可同步提升抗压、抗折强度及弹性模量。在孔隙形貌方面,孔隙球形度越低(孔形貌越不规则),越易引发应力集中,从而削弱力学性能。PP-CSA 的掺入对这两个维度均有影响:既能通过水化产物填充孔隙以优化孔径分布,也可能改变孔隙的球形度与分布均匀性。然而,其最终效果因配合比而异——在 R50 体系中,PP-CSA 有效降低了有害孔孔隙率,实现了力学性能的增加;在 R100 体系中,反而增大了有害孔比例并加剧了孔隙形貌的复杂性(球形度离散度高),导致力学性能下降。这揭示了 PP-CSA 对孔隙结构的调控具有配比依赖性,且孔隙特征的细微变化会直接映射为力学性能的显著差异。

3 结论

1) PP-CSA 对混凝土孔隙结构的改善效果与 RCA 取代率密切相关。50% RCA 取代率 10% PP-CSA 表现出最佳的协同作用,不仅能降低总孔隙率,细化无害纳米孔,提高其分形维数,还能显著提升抗压与抗折强度,表明该配比的 PP-CSA 火山灰反应和微集料填充效应得到了最有效的发挥。

2) 在天然骨料(0% RCA)体系中,PP-CSA 的引入,尤其是 10%掺量,虽然减少了孔隙数量,但增大了微米孔、毫米孔的体积占比和总孔隙率,并导致孔隙形状趋于不规则,最终造成抗压强度与弹性模量的下降。

3) 对于 50% RCA 混凝土,PP-CSA 促进了钙矾石(AFt)和 C-S-H 凝胶的生成,优化了水化产物含量,从而增强了浆体-骨料界面,弥补了再生骨料的初始缺陷。

4) 本文研究显示 50%取代率的再生骨料混凝土中加入 10%的 PP-CSA 后力学性能最佳。然而,本研究对于 PP-CSA 在再生骨料混凝土体系中的水化进程与水化产物动态演变、PP-CSA 对再生骨料界面过渡区(ITZ)的作用机制等方面的研究尚显不足,未来可以继续加强相关方面的研究。

参 考 文 献

- [1] 宋晓聪,杜帅,邓陈宁,等.钢铁行业生命周期碳排放核算及减排潜力评估[J].环境科学,2023,44(12):6630-6642.[SONG X C,DU S,DENG C N,et al. Carbon emission accounting and reduction potential assessment of the iron and steel industry based on life cycle assessment[J].Environmental

- Science,2023,44(12):6630-6642.]
- [2] 方元庆,陈晶.碳达峰碳中和背景下我国新能源技术发展及意义[J].材料导报,2024,38(S1):35-40.[FANG Y Q,CHEN J.Development and significance of new energy technology in China under the background of carbon peak and carbon neutrality[J].Materials Reports,2024,38(S1):35-40.]
- [3] 李天娇,卓富彦,陈冉冉,等.秸秆还田对玉米病虫害影响的研究进展[J].中国植保导刊,2022,42(01):23-29.[LI T J,ZHUO F Y,CHEN R R,et al.Research progress on the effects of straw returning on diseases,insect pests and weeds in maize[J].China Plant Protection,2022,42(01):23-29.]
- [4] 吴文雪.农村秸秆焚烧对区域大气环境影响的监测与防治对策[J].当代化工研究,2025(15):79-81.[WU W X.Monitoring and countermeasures of the impact of rural straw burning on regional atmospheric environment[J].Modern Chemical Research,2025(15):79-81.]
- [5] 钱炳宏,邵超峰.中国生物质资源转化利用政策演进及发展路径优化[J].农业资源与环境学报,2024,41(02):420-430.[QIAN B H,SHAO C F.Policy evolution and development path optimization of biomass resource conversion and utilization in China[J].Journal of Agricultural Resources and Environment,2024,41(02):420-430.]
- [6] 国家统计局.2025年中国统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2025.[National Bureau of Statistics of China.CHINA STATISTICAL YEARBOOK 2025[M].Beijing: China Statistics Press,2025.]
- [7] XIONG S,BURVALL J,ORBERG H,et al.Slagging characteristics during combustion of corn stovers with and without kaolin and calcite[J].Energy & fuels,2008,22(5):3465-3470.
- [8] PORDESIMO L O,HAMES B R,SOKHANSANJ S,et al.Variation in corn stover composition and energy content with crop maturity[J].Biomass and Bioenergy,2005,28(4):366-374.
- [9] NIU Y,TAN H,HUI S.Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging,silicate melt-induced slagging (ash fusion),agglomeration,corrosion,ash utilization,and related countermeasures[J].Progress in energy and combustion science,2016,52:1-61.
- [10] HUANG L,YAN P.Effect of alkali content in cement on its hydration kinetics and mechanical properties[J].Construction & building materials,2019,228:116833.
- [11] SHAKOURI M,EXSTROM C L,RAMANATHAN,et al.Hydration,strength,and durability of cementitious materials incorporating untreated corn cob ash[J].Construction & building materials,2020,243:118171.
- [12] SHAKOURI M,EXSTROM C L,RAMANATHAN S,et al.Pretreatment of corn stover ash to improve its effectiveness as a supplementary cementitious material in concrete[J].Cement & concrete composites,2020,112:103658.
- [13] LI Q,ZHAO Y,CHEN H,et al.Effect of waste corn stalk ash on the early-age strength development of fly ash/cement composite[J].Construction & building materials,2021,303:124463.
- [14] ZHANG Y,YE G,YANG Z.Pore size dependent connectivity and ionic transport in saturated cementitious materials[J].Construction & building materials,2020,238:117680.
- [15] ELSEN J.Microscopy of historic mortars—a review[J].Cement and concrete research,2006,36(8):1416-1424.
- [16] GARCIA JUENGER M C,JENNINGS H M,WCA.The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste[J].Cement and concrete research,2001,31(6):883-892.
- [17] MULLER A C A,SCRIVENER K L.A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ¹H NMR relaxometry[J].Cement and concrete research,2017,100:350-360.
- [18] ZHOU J,YE G,BREUGEL K.Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization–depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP)[J].Cement and concrete research,2010,40(7):1120-1128.
- [19] NAKAMURA K,INOUE Y,KOMAI T.Consideration of strength development by three-dimensional visualization of porosity distribution in coal fly ash concrete[J].Journal of Building Engineering,2021,35:101948.
- [20] NAMBIAR E K K, RAMAMURTHY K.Air-void characterisation of foam concrete[J].Cement and concrete research,2007,37(2):221-230.
- [21] 李薇,范明辉,李润阳,等.基于 XCT 图像的铁尾矿混凝土孔结构特征与强度量化模型[J].水资源与水工

- 程学报,2025,36(02):109-117.[LI W,FAN M H,LI R Y,et al.Quantitative model of pore structure characteristics and strength of iron tailings concrete based on XCT images[J].Journal of Water Resources and Water Engineering,2025,36(02): 109-117.]
- [22] SHEN Y,UEDA T,WANG Y.Multiscale pore structure characterization and permeability analysis based on concrete NMR-CT registration method[J].Construction and Building Materials,2025,493: 143287.
- [23] 陈守开,于泽一,卢鹏,等.碱激发制革污泥再生混凝土力学性能及微观特性[J].华北水利水电大学学报(自然科学版),2025,46(06):119-125+136.[CHEN S K,YU Z Y,LU P,et al.Mechanical properties and microscopic characteristics of alkali-activated tannery sludge recycled concrete[J].Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition),2025,46(06): 119-125+136.]
- [24] QURESHI L A,ALI B,ALI A.Combined effects of supplementary cementitious materials (silica fume,GGBS,fly ash and rice husk ash) and steel fiber on the hardened properties of recycled aggregate concrete[J].Construction & building materials,2020,263:120636.
- [25] 白卫峰,李文昊,杨光,等.硅粉掺量对再生骨料混凝土单轴压缩性能的影响研究[J].华北水利水电大学学报(自然科学版),2020,41(06): 59-66.[BAI W F,LI W H,YANG G,et al.Study on the influence of silica fume content on the mechanical properties of recycled aggregate concrete under uniaxial compression[J].Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition),2020,41(06): 59-66.]
- [26] 程立年,刘娟红,周大卫,等.混凝土孔隙结构特征对超低温力学性能影响研究[J].材料导报,2025,39(13):141-147.[CHENG L N,LIU J H,ZHOU D W,et al.Effect of pore structure characteristics on mechanical properties of concrete at ultra-low temperatures[J].Materials Reports,2025,39(13):141-147.]
- [27] Huang D,Wang X,Li X,et al.Advanced nuclear magnetic resonance technology analysis of hybrid fiber reinforced concrete for optimized pore structure and strength[J].Construction & building materials,2025,467:140383.
- [28] 吴中伟,廉慧珍.高性能混凝土[M].北京:中国铁道出版社,1999.[WU Z W,LIAN H Z.High Performance Concrete[M].Beijing: China Railway Publishing House,1999.]
- [29] YANG Z,DONG S,ZHANG Y.Particle packing optimization and pore structure assessment of ternary cementitious system based on X-ray computed tomography and mercury intrusion porosimetry[J].Construction & building materials,2024,413:134913.
- [30] 张彩利,王怀毅,王森,等.大掺量钢渣微粉-水泥泡沫轻质土的孔结构表征及其对力学性能的影响[J].材料导报,2025,39(01):181-189.[ZHANG C L,WANG H Y,WANG B,et al.Pore structure characterization of foam lightweight soil with high content of steel slag powder-cement and its effect on mechanical properties[J].Materials Reports,2025,39(01):181-189.]

Pore Characteristics and Mechanical Properties of Recycled Aggregate Concrete Modified with Power Plant Corn Stalk Ash

Chen Jihao¹, Deng Yuxiao¹, Zhu Qian², Wei Huinan¹, Tang Guobin¹

(1. School of Civil and Transportation Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, Henan, China; 2. School of Civil Engineering and Environment, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, Henan, China)

Abstract: 【Objective】To investigate the influence of power plant corn stalk ash (PP-CSA) on the full-scale pore structure and mechanical properties of recycled aggregate concrete (RAC), and to determine its optimal application conditions, so as

to improve the resource utilization value of agricultural waste and the performance of RAC. **【Methods】** X-ray computed tomography (X-CT) and low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) were used for non-destructive testing of power plant corn stalk ash modified recycled aggregate concrete (PPCSA-RAC). The evolution laws of mechanical properties, porosity, pore size distribution, pore volume, pore sphericity and fractal dimension of specimens under the coupling effect of different PP-CSA contents (0%, 5%, 10%) and recycled coarse aggregate (RCA) replacement ratios (0%, 50%, 100%) were studied. **【Results】** The improvement effect of PP-CSA on RAC performance was closely related to the RCA replacement ratio. At 50% RCA replacement ratio, adding 10% PP-CSA could effectively reduce the total porosity, refine harmless nanoscale pores, and significantly increase the compressive strength by up to 16.9%. In natural aggregate (0% RCA) or fully recycled aggregate (100% RCA) systems, 10% PP-CSA increased the proportion of harmful micron-scale and millimeter-scale pores, made the pore shape more irregular, and led to the degradation of mechanical properties, with the maximum decreases in compressive and flexural strength being 5.2% and 11.9% respectively. PP-CSA could improve the uniformity of micron-scale pores in natural aggregate concrete, but aggravated the discreteness of pore distribution in fully recycled aggregate concrete. Power plant corn stalk ash achieved the best modification effect at 50% recycled coarse aggregate replacement ratio, effectively optimizing the pore structure and improving mechanical properties. **【Conclusion】** This study provides a theoretical basis for the accurate and efficient application of PP-CSA as a supplementary cementitious material, and is of great significance for broadening the utilization ways of solid waste resources and promoting the low-carbon development of concrete materials.

Keywords: biomass power plant ash; recycled aggregate concrete; pore structure; mechanical properties

(编辑:xxx)