文章编号:1001-5485(2009)12-0093-05

磷渣粉替代粉煤灰在水工混凝土中的应用研究

林育强,李家正,杨华全
(长江科学院 水利部水工程安全与病害防治工程技术研究中心,武汉 430010)

摘要:对磷渣粉的化学成分、微观结构和形貌特征,以及磷渣粉和粉煤灰作为掺和料对胶凝材料及水工混凝土性能影响进行了试验研究。结果表明:掺磷渣粉的混凝土绝热温升显著降低,混凝土拌和物有一定程度的缓凝,有利于大体积混凝土的施工、温控和防裂;磷渣粉可提高混凝土后期强度增长率和极限拉伸值,对混凝土的抗渗、抗冻性能无不利影响;磷渣粉可部分或全部替代粉煤灰在水工混凝土中大量应用。

关 键 词:磷渣粉; 粉煤灰; 胶凝材料; 水化热; 水工混凝土
中图分类号:TU528.041 **文献标识码**:A

用电炉法制取黄磷时得到的以硅酸钙为主要成分的熔融物,经水淬成粒,即为粒化电炉磷渣,简称磷渣,以磷渣粉磨加工制成的粉末即磷渣粉。通常每生产1 t黄磷大约产生8~10 t磷渣。我国是世界第一大黄磷生产和出口国,据不完全统计,2006年我国黄磷生产总量约为83.07万t,产渣量约660~830万t,而我国年处理黄磷渣仅占全年产渣量的10%左右,除少部分被用于建筑材料(如水泥和混凝土)以及农业中,大部分都作为废渣露天堆放,不仅占用大量的土地,而且污染地下水和土壤,危及径流地区人畜安全,也造成了大量废渣资源的浪费。

如果能够将磷渣粉作为水工混凝土掺和料部分或全部替代粉煤灰,就可以大量消耗作为废渣长期堆放的磷渣,从而减少其占地面积、降低对环境的污染,还可以解决西南地区粉煤灰供应紧张的问题。因此,从有效利用资源、节约能源、保护环境的角度出发,应重视磷渣的综合利用。本文对磷渣粉和粉煤灰作为掺和料对胶凝材料性能及水工混凝土的力学、热学、变形、耐久性能的影响进行全面的试验研究和分析,并就磷渣粉在水工混凝土中的应用存在的问题进行了探讨。

1 磷渣的性能

1.1 磷渣的化学成分

我国主要黄磷生产厂家的磷渣化学成分统计见表1[1]。磷渣的主要化学成分为CaO,SiO_2,Al_2O_3等化合物,此外还有少量的Fe_2O_3,P_2O_5,MgO,F,K_2O,Na_2O等[2],其中CaO和SiO_2总量一般在85%以上,且CaO的含量大于SiO_2。磷渣中Al_2O_3含量大多小于5%。受黄磷生产工艺的影响,我国磷渣中的P_2O_5含量一般小于3.5%,但很难小于1%。不同产地的磷渣化学组成不同,这主要取决于生产黄磷时所用磷矿石、硅石、焦炭的化学组成和配比关系。

1.2 磷渣的矿物组成

磷渣的矿物组成与其产出状态密切相关。粒状电炉磷渣以玻璃态为主,玻璃体含量达85%~90%,潜在矿物相为硅灰石和枪晶石,此外还有部分结晶相,如石英、假硅灰石、方解石及氟化钙等[1-3]。粒状磷渣的玻璃体结构使其具有较高的潜在活性。

1.3 磷渣粉的微观结构及形貌

1.3.1 热分析(TG-DSC)

磷渣粉的TG-DSC分析曲线如图1所示。从分析曲线来看,在714.1℃处有微弱的吸热谷,在818.2℃处有微弱的放热峰,特别是在932.5℃处有一比较尖锐的放热峰与硅酸一钙玻璃的热谱相符。

1.3.2 X射线衍射分析(XRD)

磷渣粉的XRD分析图谱如图2所示。从图2中可以看到,磷渣粉的XRD图谱中没有尖锐的晶体矿物峰,但在$2\theta=25°\sim35°$处有一较平缓的隆起,这是长程无序的玻璃态特征表现。

表1 我国23个黄磷厂磷渣化学成分统计
Table 1 Statistics of chemical compositions of phosphorus slag from 23 manufacturers in China %

项目	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	P_2O_5	F
平均值	45.84	39.95	4.03	1.00	2.82	2.41	2.38
均方值	2.41	3.15	1.95	0.85	1.51	1.37	0.21
波动范围	41.15~51.17	35.45~43.05	0.83~9.07	0.23~3.54	0.76~6.00	1.37~2.41	1.92~2.75

收稿日期:2008-12-08; **修回日期**:2009-02-03
基金项目:国家自然科学基金重点项目(50539010);948项目(200606);中央级公益型科研院所基金(YWF0731/CL04)
作者简介:林育强(1978-),男,甘肃定西人,工程师,主要从事水工建筑材料研究,(电话)027-82926347 (电子信箱)linyq919@163.com。

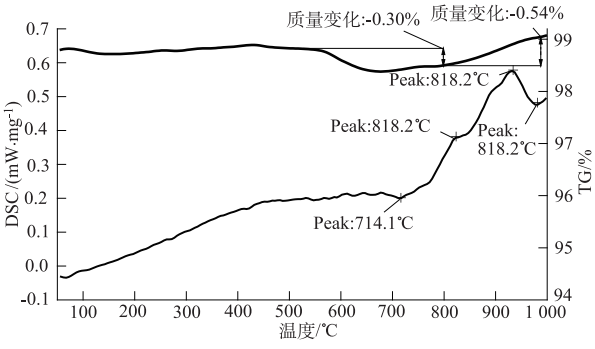


图 1 磷渣粉 TG-DSC 图

Fig. 1 TG-DSC graph of phosphorus slag powder

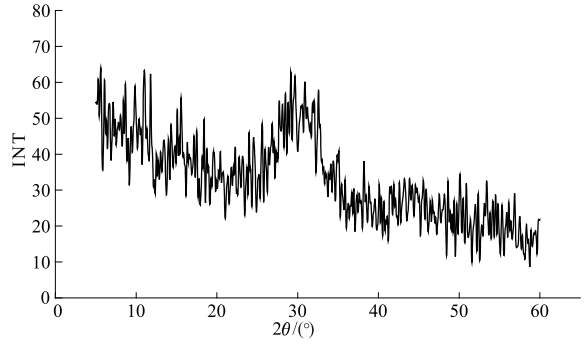


图 2 磷渣粉 XRD 图谱

Fig. 2 XRD graph of phosphorus slag powder

1.3.3 扫描电镜分析(SEM)

磷渣粉颗粒的 SEM 分析照片如图 3 所示。可以看到,磨细后的磷渣粉颗粒大小不均,粒径在 n μm ~ $n \times 10$ μm之间,颗粒表面光滑,呈棱角分明的多面体形状,少量呈片状,基本不含杂质。

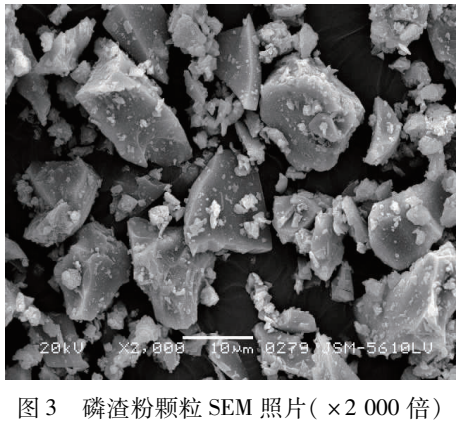


图 3 磷渣粉颗粒 SEM 照片(×2 000 倍)

Fig. 3 SEM picture of phosphorus slag powder (amplified by 2000)

2 试验原材料

采用彭水茂田水泥厂生产的42.5普通硅酸盐水泥、贵州大龙电厂的粉煤灰和瓮福黄磷厂的磷渣粉,水泥、粉煤灰和磷渣粉的化学成分见表 2,粉煤灰、磷渣粉的物理力学性能指标见表 3。胶砂强度试验用砂采用 ISO 标准砂;混凝土性能试验用砂采用灰岩人工砂,细度模数为2.72,表观密度为 2 700 kg/m^3;碎石采用灰岩人工碎石,表观密度为 2 720 kg/m^3。混凝土的粗骨料组合比取大石∶中石∶小石 =50∶20∶30。减水剂采用北京科宁空港外加剂有限公司生产的 ADD-3 缓凝高效减水剂,掺量为0.7%。引气剂采用山西桑穆斯建材化工有限公司生产的 AE 引气剂,掺量为0.05%。

3 试验结果及分析

3.1 磷渣粉对胶凝材料性能影响

3.1.1 水化热

粉煤灰、磷渣粉掺量对胶凝材料水化热影响的试验结果及拟合曲线见图 4。结果表明[4,5]:

(1) 掺粉煤灰、磷渣粉均可以显著降低胶凝材料水化热,降低率随掺量增加而增大。

(2) 相同掺量下磷渣粉对胶凝材料早期水化热的降低效果优于粉煤灰,这是由于掺入磷渣粉的胶凝材料水化过程中,可溶性磷与 Ca^{2+}、OH^- 生成了氟羟基磷灰石和磷酸钙,覆盖在 C3A 的表面,从而抑制了它水化,同时可溶性磷与石膏的的复合作用延缓了 C3A 的水化过程,导致一定程度的缓凝现象[4,5]。

3.1.2 胶砂强度

不同掺量的粉煤灰、磷渣粉对胶砂强度影响的试验结果见表 4 和图 5,结果表明:

(1) 单掺粉煤灰和单掺磷渣粉的胶砂强度随龄期的发展趋势相似。7d,28d龄期,胶砂强度随掺

表 2 原材料的化学成分

Table 2 Chemical compositions of raw materials %

原材料品种	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	R_2O	烧失量
水泥	62.33	20.55	5.99	4.06	1.16	2.63	0.66	0.05	0.48	2.03
粉煤灰	2.97	47.32	23.74	12.01	1.18	0.96	2.48	0.93	2.54	4.94
磷渣粉	47.68	35.44	4.03	0.96	3.36	0.15	–	–	–	0.13

注: R_2O 为钠当量碱含量,$R_2O = Na_2O + 0.658K_2O$。

表 3 掺和料的物理力学性能指标

Table 3 Physical and mechanical performance indexes of admixtures

掺和料品种	细度/%	比表面积/($m^2 \cdot kg^{-1}$)	需水量比/%	烧失量/%	含水量/%	密度/($kg \cdot m^{-3}$)	SO_3/%	28 d 强度比/%
粉煤灰	13.1	352	95	4.9	0.2	2320	0.96	77.8
磷渣粉	8.9	294	100	0.1	0.2	2920	0.15	82.0

注:磷渣细度为 80 μm 筛筛余。

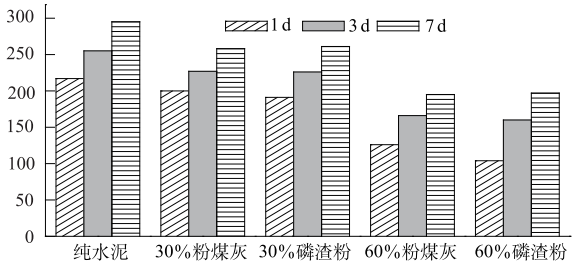


图 4　掺和料对胶凝材料水化热的影响

Fig. 4　Effects of admixture on hydration heat of cementitious materials

和料掺量的增加而下降,并有较好的线性相关性,随着龄期的增加,拟合曲线出现波动,到 90 d,180 d 龄期,又呈现出良好的二次函数关系。说明在水化早期,掺和料越多,强度降低越多;水化后期,掺量低于一个极限值时,掺量越高强度越高,掺量高于这个值时则掺量越高强度越低,这个极限值随着龄期的增长而增大,在 180 d 龄期时约为 20%。

(2) 掺量较低时,掺两种掺和料的胶砂强度在各龄期相当;掺量较高时,掺磷渣粉的胶砂强度明显高于掺粉煤灰的胶砂强度,这种趋势随掺量增加、龄期增长而更加明显,说明磷渣粉作为掺和料,后期强度增长率较高。

3.2　磷渣粉对混凝土性能影响

3.2.1　拌和物性能

混凝土拌和物性能试验结果见表 5。结果表明:

(1) 单掺磷渣粉比单掺粉煤灰混凝土用水量低约 1 kg/m^3。

(2) 与单掺粉煤灰相比,单掺磷渣粉时混凝土拌和物的初凝、终凝时间延长约 3 ~ 4 h,复掺磷渣和粉煤灰时延长约1.5 h,这对降低大体积混凝土施工强度是有利的。

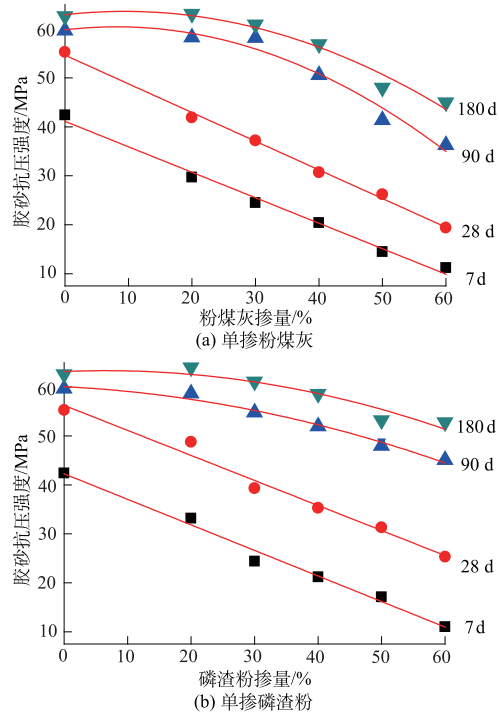


图 5　掺和料对胶砂抗压强度的影响比较

Fig. 5　Effects of admixtures on mortar compressive strength

3.2.2　力学性能

混凝土力学性能试验结果见表 5。结果表明:

(1) 掺有粉煤灰或磷渣粉的混凝土,90 d 以前的抗压强度、劈拉强度、轴拉强度均低于纯水泥混凝土,180 d 时赶上或超过纯水泥混凝土。

表 4　胶砂强度试验结果

Table 4　Mortar strength test results

序号	掺和料掺量/%		抗压强度/MPa				抗折强度/MPa			
	粉煤灰	磷渣粉	7 d	28 d	90 d	180 d	7 d	28 d	90 d	180 d
1	0	0	42.4	55.3	59.7	62.6	6.78	7.70	8.64	8.67
2	20	0	29.7	41.9	58.3	63.1	5.73	8.37	9.35	9.43
3	30	0	24.5	37.2	58.2	60.9	5.02	7.32	8.61	9.63
4	40	0	20.4	30.7	50.6	56.9	4.03	6.77	8.32	9.21
5	50	0	14.5	26.2	41.4	48.0	3.23	6.01	8.18	9.04
6	60	0	11.2	19.4	36.3	45.0	2.44	4.22	6.81	7.03
7	0	20	33.2	48.8	58.7	64.0	6.14	8.25	9.14	10.07
8	0	30	24.4	39.3	54.8	61.1	4.57	7.14	8.68	9.50
9	0	40	21.2	35.3	52.0	58.6	3.67	7.25	8.54	9.15
10	0	50	17.1	31.3	50.0	53.2	2.97	5.96	8.52	8.86
11	0	60	11.0	25.3	45.1	52.8	1.91	5.45	8.18	8.61

表 5　混凝土拌和物性能及力学性能试验结果

Table 5　Test results of mixture performances and mechanical performances of concrete

编号	水胶比	掺和料/%		砂率/%	用水量/(kg·m^{-3})	坍落度/mm	凝结时间		抗压强度/MPa				劈拉强度/MPa				轴拉强度/MPa			
		粉煤灰	磷渣粉				初凝	终凝	7 d	28 d	90 d	180 d	7 d	28 d	90 d	180 d	7 d	28 d	90 d	180 d
1	0.50	0	0	32	110	5.8	7 h 49 min	10 h 56 min	34.8	39.9	44.6	45.5	2.51	2.97	3.28	3.60	3.10	3.36	3.72	3.98
2		30	0	31	102	4.8	8 h 44 min	11 h 30 min	25.5	36.1	42.9	44.1	2.12	2.06	2.98	3.19	2.94	3.12	3.46	3.96
3		0	30	31	101	4.9	10 h 48 min	14 h 39 min	25.9	38.0	43.4	45.5	2.02	2.11	2.98	3.70	2.74	3.77	3.95	4.37
4		15	15	31	102	5.2	10 h 16 min	13 h 13 min	26.8	37.4	42.2	50.6	2.11	2.43	3.23	3.90	2.83	3.63	4.60	4.80

表 6 混凝土极限拉伸值及抗压弹模试验结果

Table 6 Test results of ultimate tension and compression elastic modulus of concrete

编号	水胶比	掺和料/%		极限拉伸值/10^{-6}				抗压弹模/GPa			
		粉煤灰	磷渣粉	7 d	28 d	90 d	180 d	7 d	28 d	90 d	180 d
1	0.50	0	0	85	95	104	112	37.6	38.9	39.3	43.0
2		30	0	89	96	122	123	32.4	39.5	43.5	43.2
3		0	30	93	108	110	127	32.3	39.5	40.9	43.4
4		15	15	93	98	134	128	35.9	37.3	41.6	44.4

表 7 混凝土绝热温升试验结果

Table 7 Test results of adiabatic temperature rise of concrete

编号	水胶比	掺和料/%		入仓温度/℃	各龄期绝热温升/℃										
		粉煤灰	磷渣粉		1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	10 d	14 d	20 d	28 d
1	0.50	30	0	19.5	14.1	19.4	21.8	23.6	24.7	25.3	25.7	26.1	26.3	26.6	26.8
2		0	30	19.5	13.5	19.0	21.5	23.5	24.4	25.0	25.3	25.7	25.9	26.2	26.4
3		15	15	19.5	13.9	19.2	21.7	23.6	24.6	25.2	25.6	26.0	26.2	26.5	26.7

（2）与单掺粉煤灰的混凝土相比，单掺磷渣粉的混凝土 7 ~ 90 d 抗压强度、劈拉强度、轴拉强度相当，180 d 抗压、劈拉、轴拉强度略高，说明掺磷渣粉的混凝土后期强度增长率高于单掺粉煤灰，与胶砂强度试验结果一致。

（3）复掺粉煤灰和磷渣粉时混凝土的抗压、劈拉、轴拉强度高于单掺粉煤灰或单掺磷渣粉的混凝土，说明复掺粉煤灰和磷渣粉可以在一定程度上激发磷渣粉活性，提高混凝土性能。

3.2.3 极限拉伸值与抗压弹性模量

混凝土极限拉伸值和抗压弹性模量试验结果见表 6。结果表明：

（1）粉煤灰、磷渣粉均可提高混凝土的极限拉伸值，且掺磷渣粉混凝土比掺粉煤灰混凝土的极限拉伸值高，这对混凝土抗裂是有利的[6]。

（2）掺有掺和料的混凝土早期弹性模量低于纯水泥混凝土，后期弹性模量相当或略高。

3.2.4 抗冻、抗渗性能

混凝土的抗冻、抗渗试验结果表明，掺磷渣粉的混凝土与掺粉煤灰的混凝土抗渗、抗冻性能相当。在试验配合比情况下，混凝土抗冻等级超过 F100，混凝土的抗渗等级均超过 W8。

3.2.5 绝热温升

单掺粉煤灰、单掺磷渣粉及复掺粉煤灰和磷渣粉的混凝土绝热温升试验结果见表 7。

绝热温升试验结果与胶凝材料水化热试验结果吻合，混凝土的绝热温升由高到低依次为单掺粉煤灰、复掺粉煤灰和磷渣粉、单掺磷渣粉。磷渣粉可以在一定程度上降低大体积混凝土温升，对防止混凝土的温度裂缝是有利的。

3.2.6 自生体积变形

单掺粉煤灰、单掺磷渣粉的混凝土自生体积变形曲线如图 6 所示。结果表明，与单掺粉煤灰的混凝土相比，单掺磷渣粉的混凝土早期自生体积收缩变形略小，后期自生体积收缩变形较大。120 d 后混凝土自生体积变形渐趋稳定，约为 -70×10^{-6}。

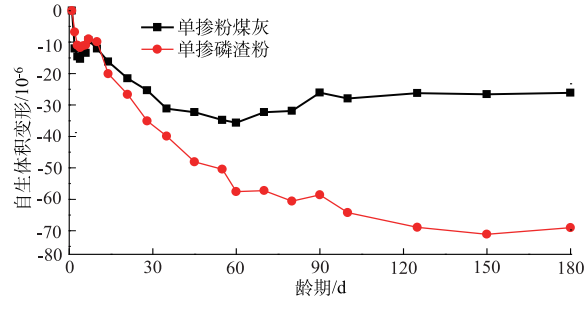


图 6 单掺粉煤灰和单掺磷渣粉混凝土的自生体积变形曲线

Fig. 6 Autogenous volume deformation curves

3.2.7 干 缩

混凝土的干缩性能试验结果列于表 8。结果表明，单掺粉煤灰混凝土各龄期的干缩率最低；单掺磷渣粉或复掺粉煤灰和磷渣粉的混凝土早期干缩率低于纯水泥混凝土，180d 后略高。总体上看，混凝土的干缩率均在正常范围内。

表 8 混凝土干缩试验结果

Table 8 Test results of dry shrinkage

配合比编号	水胶比	掺和料/%		各龄期干缩率/10^{-6}						
		粉煤灰	磷渣粉	3 d	7 d	14 d	28 d	60 d	90 d	180 d
1	0.50	0	0	75	129	204	258	332	342	392
2	0.50	30	0	68	96	155	235	314	324	386
3	0.50	0	30	80	105	178	257	318	332	427
4	0.50	15	15	72	99	169	253	321	326	408

4　结论及展望

（1）掺粉煤灰、磷渣粉均可以显著降低胶凝材料水化热，降低率随掺量增大而增加。相同掺量下磷渣粉对胶凝材料早期水化热的降低效果优于粉煤灰。

（2）单掺粉煤灰和单掺磷渣粉的胶砂强度随龄期的发展趋势相似。7 d，28 d 龄期，胶砂强度随掺和料掺量的增加而下降，并有较好的线性相关性，随着龄期的增加，拟合曲线出现波动，到 90 d、180 d 龄期，又呈现出良好的二次函数关系。与单掺粉煤灰相比，掺磷渣粉的胶砂早期强度相当，后期强度增长率高。

（3）磷渣粉作为水工混凝土掺和料，具有一定的缓凝作用，同时可降低混凝土的早期温升，有利于大体积混凝土的施工、温控，提高抗裂性能；与单掺粉煤灰相比，掺磷渣粉混凝土的强度相当或略高，极限拉伸值略高，对混凝土的抗冻、抗渗性能无不利影响；干缩和自生体积变形略高。综合考虑，磷渣粉可作为优质的掺和料应用在水工混凝土中，全部或部分替代粉煤灰，其中粉煤灰和磷渣粉复掺的混凝土性能较高。

（4）由长江科学院负责起草的电力行业标准 DL/T 5387 —2007 对磷渣粉在水工混凝土中的应用起到了积极的推动作用。同时，由于磷渣粉在产地、生产工艺、储存时间和方式的不同，导致其成分、结构存在差异，因此有必要对不同品质的磷渣粉混凝土性能进行比较试验和统计分析，从而对磷渣粉的品质检验和质量控制提出有效、可靠的操作方法和分级标准。此外，目前对磷渣粉掺入水泥、混凝土后水化产物、水化机理还没有统一的认识，有待深入研究。

综上所述，磷渣粉作为水工混凝土掺和料大量应用，可减少其占地面积及对环境的污染，同时将其变为一种价值含量较高的有用资源，同时解决我国西南地区水电建设中粉煤灰资源匮乏的问题，具有十分重要的经济、生态和社会效益。

参考文献：

[1] 刘冬梅，方坤河，吴凤燕. 磷渣开发利用的研究[J]. 矿业快报，2005，21(3)：21－25.

[2] 刘世荣，肖金凯. 贵州黄磷渣的成分特征[J]. 矿物学报，1997，17(3)：329－336.

[3] 冷发光，冯乃谦. 磷渣综合利用的研究与应用现状[J]. 中国建材科技，1999，(1)：43－48.

[4] 程　麟，盛广宏，皮艳灵，等. 磷渣硅酸盐水泥的缓凝机理[J]. 硅酸盐通报，2005，(4)：40－44.

[5] 陈　霞，易俊新，曾　力，等. 掺粉煤灰和磷渣粉混凝土的性能研究[J]. 粉煤灰综合利用，2006，(1)：22－23.

[6] 杨华全，李文伟. 水工混凝土研究与应用[M]. 北京：中国水利水电出版社，2005.

（编辑：曾小汉）

Research on Phosphorus Slag Powder Replacing Fly Ash in Hydraulic Concrete

LIN Yu-qiang, LI Jia-zheng, YANG Hua-quan

(Research Center of Water Engineering Safety and Disaster Prevention of Ministry of Water Resources, Yangtze River Scientific Research Institute, Wuhan　430010, China)

Abstract: Chemical composition, microstructure and morphologic feature of phosphorus slag powder, the effects of phosphorus slag powder and fly ash as admixtures on hydration heat and strength of cementitious materials, and mechanics, thermology, deformation and durability performances of hydraulic concrete were completely researched and analyzed. The results show that: phosphorus slag powder can reduce adiabatic temperature rise of concrete, which is beneficial to the construction, temperature control and anti-crack of mass concrete; compared with concrete mixed with fly ash, concrete mixed with phosphorus slag powder has a higher strength growing rate in late age, and higher ultimate tension; phosphorus slag powder has no adverse effect on the performances of impermeability and frost resistance of concrete. Phosphorus slag powder can replace fly ash partially or completely for application in quantity in concrete.

Key words: phosphorus slag powder; fly ash; cementitious materials; hydration heat; hydraulic concrete