

文章编号:1001 - 4179(2010)24 - 0090 - 04

# 磷渣细度对水泥石脆性和孔结构的影响研究

张 建 峰, 杨 华 全, 李 家 正, 林 育 强

(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, 湖北 武汉 430010)

**摘要:**研究了不同细度和掺量的磷渣对水泥石脆性和孔结构的影响。试验结果表明,当磷渣比表面积较小时,与基准水泥石相比,掺磷渣反而使其脆性系数降低,但当磷渣的比表面积达到 350 m<sup>2</sup>/kg,同时磷渣掺量不高时,随着磷渣比表面积增大,脆性系数有减小的趋势。磷渣掺量在 30% 以下时,磷渣细度对水泥石的平均孔径没有明显影响,但较细的磷渣可降低水泥石的最可几孔径及孔隙率;随着磷渣比表面积增大,早期水泥石中大于 50 nm 有害孔的相对比例有增加的趋势,但后期明显减小。

**关键词:**磷渣; 水泥石; 细度; 脆性; 孔结构

中图法分类号:TV43 文献标志码:A

用电炉法炼制黄磷时,所得到的以硅酸钙为主要成分的熔融物,经淬冷成粒,即为粒化电炉磷渣,简称磷渣<sup>[1]</sup>,其主要矿物成分是假硅石灰(硅酸钙的一种形态),与水泥熟料的基本矿物成分类似,主要化学成分为 CaO 和 SiO<sub>2</sub>,性能与水淬高炉矿渣接近。近年来,随着我国黄磷生产工业的迅速发展,磷渣的排放量也随之增多,每年都在 500 万 t 以上,且逐年递增<sup>[2]</sup>。大量的磷渣不仅占用大量的土地,而且污染环境。用磷渣作混凝土掺和料,不仅可以节约水泥,而且可以改善混凝土的某些性能,具有巨大的环保效益和社会效益。

由于水泥石的孔隙率、孔分布、孔的大小和形状以及脆性基本上决定了其物理力学性能,因此研究磷渣对水泥石脆性和孔结构的影响,对于磷渣作为混凝土掺和料的应用有重要意义。本文通过掺入不同细度的磷渣,研究磷渣细度对水泥石脆性和孔结构的影响,为磷渣作为掺和料的广泛应用提供一定的技术支持。

## 1 原材料及试验方法

### 1.1 试验原材料

试验用水泥为贵州江电葛洲坝水泥厂生产的 42.5 中热硅酸盐水泥,比表面积 317 m<sup>2</sup>/kg,表观密度 3 130

kg/m<sup>3</sup>;粉煤灰为贵州凯里电厂的 II 级灰;磷渣为贵州省瓮福黄磷厂生产的电炉磷渣和泡沫山黄磷厂生产的电炉磷渣磨细而得。3 种原材料的化学成分分别见表 1~3。

表 1 中热水泥熟料的化学成分 %

水泥品种	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	f-CaO	SO <sub>3</sub>	烧失量
中热水泥	20.87	5.12	4.14	62.66	4.08	-	2.32	0.95

表 2 粉煤灰的化学成分 %

厂家	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	烧失量
凯里电厂	48.06	10.09	21.79	3.61	1.28	0.81	0.43	0.95	4.15

表 3 磷渣的化学成分 %

厂家	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
瓮福黄磷厂	35.44	0.96	4.03	47.68	3.36	0.15	1.51

### 1.2 试验方法

磷渣化学成分测试参照国家标准 GB/T6645 - 86 《用于水泥中的粒化电炉磷渣》,根据 GB/T17671—1999 《水泥胶砂强度检验方法》制备磷渣水泥体系胶砂试块,在标准条件下养护。试验采用脆性系数作为

收稿日期:2010 - 05 - 10

作者简介:张建峰,男,硕士研究生,主要从事建筑材料研究。E-mail:zhangjianfengzc@sina.com

混凝土脆性的评价指标,其定义为水泥胶砂抗压强度与抗折强度的比值,脆性系数越低表示抗裂性越好<sup>[3]</sup>。成型的 4 cm × 4 cm × 4 cm 净浆试块,1 d 后脱模并置于(20 ± 1) °C 水中养护,至规定龄期取出。从试块的中心部位取样,用无水乙醇终止水化,在 100 °C、无 CO<sub>2</sub> 的烘箱中烘干,然后用压汞仪(mercury intrusion porosimetry, MIP)进行孔结构测试。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 磷渣细度对水泥石脆性的影响

水泥石脆性反映了其抗裂性能,掺和料对水泥石脆性的影响主要与其颗粒形貌、成分、结构、细度、水化快慢等因素有关,下面的试验主要侧重研究不同掺量、不同细度磷渣粉对水泥石脆性的影响,试验结果见表 4。

表 4 不同细度磷渣胶砂强度及脆性系数

编号	胶凝材料用量/%		磷渣比表面积/ (m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa			脆性系数		
	水泥	磷渣		7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d
1	100	0	300	31.1	53.6	69.8	5.4	9.4	10.5	5.46	5.70	6.48
2	80	20	300	21.3	40.9	63.0	3.6	6.5	9.9	5.92	6.29	6.36
3	60	40	300	12.5	27.6	61.2	2.7	5.2	9.6	4.63	5.31	6.38
4	40	60	300	3.1	16.9	52.2	0.7	1.2	8.7	4.43	14.1	6.00
5	80	20	350	18.4	39.0	61.5	3.9	7.2	9.0	4.72	5.42	6.83
6	60	40	350	12.9	34.8	67.6	3.4	6.5	9.8	3.79	5.35	6.90
7	40	60	350	5.6	14.9	56.5	1.7	3.2	9.1	3.29	4.66	6.21
8	80	20	450	15.8	43.0	66.5	3.5	6.5	10.0	4.51	6.62	6.65
9	60	40	450	11.8	39.2	68.8	3.2	7.3	10.1	3.69	5.37	6.81
10	40	60	450	4.9	25.7	61.3	1.5	2.6	10.0	3.27	9.88	6.13

由表 4 可知:脆性系数随着龄期的增加而增大,当磷渣掺量小于 60% 时,脆性系数随着磷渣掺量的增加而增大,但当磷渣掺量达到 60% 时,水泥石脆性系数反而减小,甚至小于基准水泥石的脆性系数;当磷渣比表面积为 300 m<sup>2</sup>/kg 时,与基准水泥石相比,掺磷渣并不能提高水泥石的脆性系数,反而使其脆性系数降低,但当磷渣的比表面积达到 350 m<sup>2</sup>/kg,同时磷渣掺量不高时,掺磷渣的水泥石早期脆性系数较低,但后期明显增大,而且随着磷渣比表面积的增大,脆性系数并没有相应增大,反而有减小的趋势。

这主要是因为磷渣取代部分水泥后,体系中水泥熟料矿物比例减少,而磷渣早期水化活性很低,只起到物理填充作用。故与纯水泥浆体相比,磷渣水泥浆体中的水化产物数量减少,水化产物颗粒间的联结不够紧密,降低了浆体的抗压强度<sup>[4]</sup>,也就使得早期水泥石的脆性系数较低;但随着龄期的延长,水泥和磷渣的反应程度不断提高,磷渣颗粒与水泥水化生成的 Ca(OH)<sub>2</sub> 发生了二次火山灰反应,进一步生成了 C -

S - H 凝胶,并与周围水泥的水化产物紧密地交叉联结在一起,形成了非常致密的微观结构,因此后期脆性系数明显增大。随着掺量的增大,早期磷渣与水泥水化生成的 Ca(OH)<sub>2</sub> 发生的二次火山灰反应的反应速率更慢,因此早期的脆性系数更低,但后期发生二次水化反应生成的 C - S - H 凝胶更多,水化产物联结也更紧密,脆性系数也相应增大;当磷渣掺量达到 60% 时,过量的磷渣并不能因二次水化反应而消耗完,而且充当了胶凝材料,但联结能力不能与水泥石相比,因此强度反而降低,脆性系数减小。

此外,随着磷渣比表面积的增大,水化速率加快,而且能更好地填充孔隙,因此强度增大,水泥石的脆性系数也相应提高。但比表面积达到 450 m<sup>2</sup>/kg 时,抗压强度的增长率不及抗折强度的增长率,当磷渣过细时,浆体和易性变差,成型时浆体内部气孔难于排除,对强度有一定影响,抗压强度的增长率比抗折强度增长率小,脆性系数也因此随着比表面积的增大反而减小。

### 2.2 磷渣细度对水泥石孔结构的影响

水泥石的孔隙率以及不同孔径的分布状况,是水泥石的一个重要结构特征,它决定了水泥石的一系列性质。所谓水泥石的孔结构,一般包括孔隙率、孔径大小的分布及孔的形态等。一般认为孔径在 100 nm 以上的孔为有害孔,50 nm 以下的孔为无害孔,50 ~ 100 nm 的孔是否有害尚不确定,但多数人认为它是有害的。无害孔越多,尤其是更细小的孔越多,对耐久性是有利的<sup>[5]</sup>。磷渣粉掺量、细度对水泥孔结构的影响试验结果见表 5 和表 6。磷渣掺量为 30% 时,不同比表面积磷渣水泥石孔分布曲线如图 1 ~ 3 所示。

表 5 水泥石孔结构参数

编号	粉煤灰 掺量/ %	磷渣 掺量/ %	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm			最可见孔径/nm			孔隙率/%		
				7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d
1	0	0	-	23.04	23.74	30.17	39.37	38.05	36.26	14.83	10.45	6.39
2	0	20	350	22.37	24.00	30.54	36.81	35.71	37.22	11.35	9.56	6.24
3	0	30	350	21.01	23.54	30.38	31.88	34.21	36.68	12.19	7.56	7.43
4	0	40	350	24.42	23.18	27.27	41.12	34.26	35.64	18.99	7.21	6.02
5	0	50	350	28.54	21.76	25.20	71.40	33.38	34.10	15.73	8.45	5.68
6	0	30	250	20.81	24.76	30.35	32.86	35.48	37.71	16.34	7.36	7.62
7	0	30	450	20.43	24.39	29.05	25.99	35.15	35.72	14.25	10.21	5.44

由表 5 可知:随水化龄期的延长,水泥石孔隙率明显下降,平均孔径增大,最可见孔径基本保持不变或略有降低。磷渣掺量小于 30% 时,随掺量的增加,7 d 龄期水泥石的平均孔径、最可见孔径、孔隙率均略有降低。当磷渣掺量大于 30% 时,水泥石的平均孔径、最

可几孔径明显增大,孔隙率增加。随磷渣掺量的增加,28 d 龄期水泥石的平均孔径没有明显变化,但最可几孔径略有降低,孔隙率明显下降,水泥石更密实。而90 d 龄期水泥石的平均孔径、最可几孔径没有明显变化,孔隙率略有下降,表明孔隙数量继续减少。磷渣掺量在30%以下时,磷渣细度对水泥石的平均孔径没有明显影响,但较细的磷渣可降低水泥石的最可几孔径及孔隙率。与比表面积为250,350 m<sup>2</sup>/kg的磷渣相比,当比表面积为450 m<sup>2</sup>/kg时,磷渣水泥石的最可几孔径明显要低一些。

水化初期由于磷渣中的磷和氟对水泥浆体有缓凝作用,磷渣几乎不水化,虽然纯水泥的细颗粒含量没有磷渣水泥高,但水泥熟料水化速度比较快,水化产物填充其间隙,形成比较致密的硬化浆体,所以磷渣水泥石的早期总孔隙率大于纯水泥浆体<sup>[6]</sup>。水化后期,在水泥熟料水化产物的激发下,磷渣颗粒逐渐水化,磷渣中活性物质与Ca(OH)<sub>2</sub>反应生成了大量的水化硅酸钙凝胶,填充了水泥水化产物间的间隙,使浆体孔隙率下降,孔径细化导致磷渣水泥石的总孔隙率低于纯水泥硬化浆体的总孔隙率。当磷渣掺量大于30%时,水泥石的平均孔径、最可几孔径明显增大,孔隙率增加。这可能是因为磷渣掺量较大时,由于水泥颗粒较少,特别是在早龄期,水泥水化产生的Ca(OH)<sub>2</sub>不足以激发磷渣的二次水化,水化产物未能形成较好的搭接作用,水泥石中仍存在较多和较大的孔隙,结构疏松。

由表6及图1~3可知:随水化龄期的延长,孔径

表6 各龄期水泥石孔径分布 %

编 号	<20 nm			20~50 nm			>50 nm		
	7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d
1	28.1	25.0	10.0	55.5(83.6)	60.8(85.8)	80.7(90.7)	16.4	14.2	9.3
2	26.9	22.9	10.2	55.7(82.6)	64.6(87.5)	79.0(89.2)	17.4	12.5	10.8
3	32.3	23.7	12.5	52.9(85.2)	66.2(89.9)	74.8(88.3)	14.8	10.1	11.7
4	26.2	24.2	19.2	41.2(77.4)	67.2(91.4)	67.7(86.9)	22.6	8.6	13.1
5	24.1	11.0	22.0	22.8(46.9)	75.8(86.8)	68.4(90.4)	53.1	13.2	9.6
6	32.5	7.4	13.2	48.9(81.4)	83.0(90.4)	71.9(85.1)	18.6	9.6	14.9
7	34.1	6.8	13.1	50.8(84.9)	80.2(87.0)	77.2(90.3)	15.1	13.0	9.7

注:括号内数据为小于50 nm孔的总和。

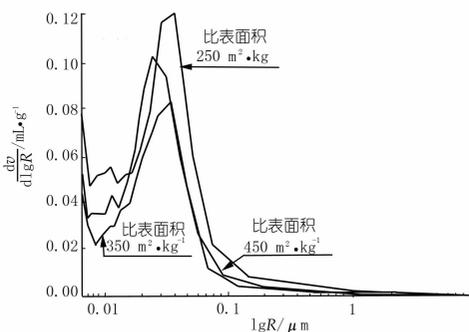


图1 7 d 龄期掺30%磷渣水泥石孔分布

小于20 nm的孔相对比例显著减小,孔径20~50 nm的孔的相对比例显著增加,有害孔的相对比例显著减小;随着磷渣比表面积的增大,早期水泥石中大于50 nm有害孔的相对比例有增加的趋势,但后期明显减小;与纯水泥石相比,掺磷渣水泥石中小于20 nm的凝胶孔明显增加,大孔减少,而且随着掺量的增加有增大的趋势。

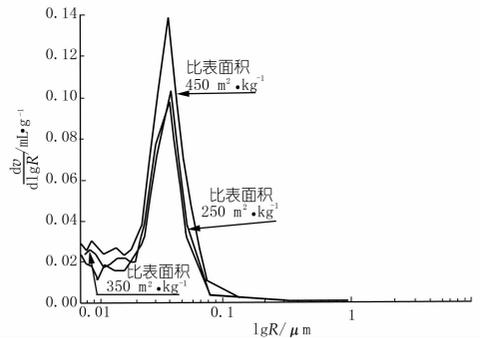


图2 28 d 龄期掺30%磷渣水泥石孔分布

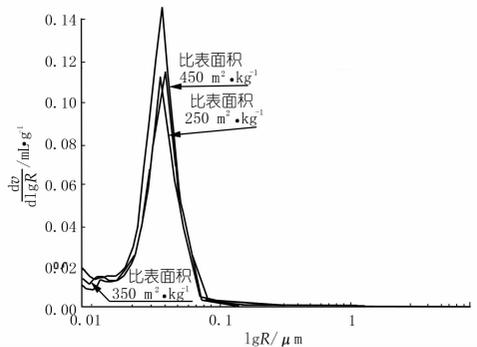


图3 90 d 龄期掺30%磷渣水泥石孔分布

建立有害孔相对比例和磷渣细度(X)之间的回归方程,假定磷渣比表面积为250 m<sup>2</sup>/kg时,X=1,磷渣比表面积为350 m<sup>2</sup>/kg时,X=2,磷渣比表面积为450 m<sup>2</sup>/kg时,X=3,回归系数及相关系数见表7。

表7 有害孔相对比例和磷渣细度的线性回归

龄期/d	回归方程 y = a + bX		相关系数
	a	b	
7	19.7	-1.75	-0.827
28	7.5	1.7	0.926
90	17.3	-2.6	-0.991

由表7可知:7 d龄期时,有害孔相对比例与磷渣细度成负相关;28 d龄期时,有害孔相对比例与磷渣细度成正相关;而到90 d龄期时,又成负相关,而且随着龄期的增加,相关系数也不断增大。出现上述现象的原因主要是磷渣在各个龄期所起的作用不同,早期

磷渣活性不及水泥,并没有参加水化反应,只是充当填充空隙的作用,而比表面积大的磷渣填充效应更好,因此有害孔相对比例低。但随着水泥的进一步水化,磷渣中的可溶性磷、氟与水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生反应生成磷酸钙和氟羟基磷灰石,包裹在水泥颗粒表面,同时可能与 $\text{C}_4\text{AH}_3$ 固化,使 $\text{C}_3\text{S}$ 水化也被抑制<sup>[7]</sup>,而比表面积较大的磷渣抑制水化的效果更好,因此 28 d 龄期时,有害孔的相对比例反而随磷渣比表面积的增大而增大。水化后期,磷渣中活性物质与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成了大量的水化硅酸钙凝胶,填充了水泥水化产物间的间隙,此外,比表面积大的磷渣在后期水化比较完全,又具有填充效应,所以 90 d 龄期时,有害孔的相对比例又随磷渣比表面积的增大而减小。

### 3 结论

(1) 当磷渣比表面积为  $300 \text{ m}^2/\text{kg}$  时,与基准水泥石相比,掺磷渣并不能提高水泥石的脆性系数,反而使其脆性系数降低,但当磷渣的比表面积达到  $350 \text{ m}^2/\text{kg}$  以上,且磷渣掺量不高时,随着磷渣比表面积的增大,脆性系数并没有相应增大,反而有减小的趋势。

(2) 磷渣掺量在 30% 以下时,磷渣细度对水泥石的平均孔径没有明显影响,但比表面积为  $450 \text{ m}^2/\text{kg}$  的磷渣可明显降低水泥石的最可几孔径及孔隙率;随着磷渣比表面积的增大,早期水泥石中大于  $50 \text{ nm}$  有害孔的相对比例有增加的趋势,但后期明显减小。

#### 参考文献:

- [1] 刘世荣,肖金凯. 贵州黄磷渣的成分特征[J]. 矿物学报,1997,17(03):329-336.
- [2] 翟红侠,廖绍锋. 磷渣硅酸盐水泥水化反应机理研究[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版,1998,21(2):132-136.
- [3] 宋军伟,方坤河. 复掺粉煤灰、磷渣和硅粉对水泥砂浆脆性的影响[J]. 人民长江,2008(12),50-52.
- [4] 刘冬梅,方坤河,石妍. 磷渣对水泥浆体水化性能和孔结构的影响[J]. 硅酸盐学报,2007(1):109-113.
- [5] 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,2005:77-78.
- [6] 程麟,皮艳灵,朱成桂. 磷渣颗粒级配对水泥石孔结构的影响[J]. 水泥,2005(5):5-7.
- [7] 胡鹏刚,徐德龙,宋强,等. 磷渣掺合料对水泥混凝土性能的影响及机理探讨[J]. 混凝土,2007(5):48-50.

(编辑:郑毅)

## Study on effect of fineness of phosphorus slag on brittleness and pore structure of cement stone

ZHANG Jianfeng, YANG Huaquan, LI Jiazheng, LIN Yuqiang

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

**Abstract:** The effect of fineness and content of phosphorus slag in cement on brittleness and pore structure of cement stone was studied. The results show that when the surface area of phosphorus slag was small, the brittle coefficient of the cement stone mixed with phosphorous slag is less than that of pure cement stone. But if the surface area of phosphorus slag reaches  $350 \text{ m}^2/\text{kg}$  and the content of phosphorus slag is relatively small, the brittle coefficient has a decreased trend with the increasing of phosphorous slag surface area. When the content of phosphorus slag is less than 30%, the fineness of phosphorus slag has no significant effect on average pore size. But finer phosphorus slag can reduce the most probable pore size and porosity of cement stone. With the increasing of phosphorous slag surface area, the proportion of the harmful holes  $> 50\text{nm}$  has a significant increasing trend during the early stage, but it reduces significantly at latter stage.

**Key words:** phosphorus slag; cement stone; fineness; brittleness; pore structure