

调控磷渣粉凝结时间和初期活性的实用工艺研究

解悦, 雷英强, 杨森, 唐毅, 丁建彤, 何建军

(中国水利水电第七工程局有限公司, 四川成都 611730)

摘要: 针对磷渣粉缓凝和初期活性指数低的特点, 对其进行了粉磨和浸泡并测试了处理前后的凝结时间和初期活性指数, 结果表明: 浸泡可以抑制缓凝效果并提升 1 d 活性指数, 但对 3 d、7 d 活性指数的影响有限; 经粉磨及浸泡综合处理后, 相同粉磨时间的磷渣粉 3 d、7 d 活性指数的最大增长幅度可达 7%、17%; 浸泡后, 磷渣粉颗粒表面的氟、磷元素减少。

关键词: 浸泡; 粉磨; 磷渣粉; 凝结时间; 初期活性指数; 实用工艺

中图分类号: TV7; TV42; TV41

文献标志码: B

文章编号: 1001-2184(2023)06-0068-04

Study on Practical Technology for Regulating Coagulation Time and Initial Strength Activity of Ground Granulated Phosphorus Slag

XIE Yue, LEI Yingqiang, YANG Sen, TANG Yi, DING Jiantong, HE Jianjun

(Sinohydro Bureau 7 Co., Ltd., Chengdu Sichuan 611730)

Abstract: According to the characteristics of long setting time and low initial strength activity index (SAI) of ground granulated phosphorus slag (GGPS), GGPS was further ground and immersed, and then, the setting time and initial strength activity index of GGPS before and after treatment were tested. The results show that immersing can significantly reduce the retardation of GGPS and increase the 1 d activity index, but has little effect on 3d and 7d SAI. However, by the comprehensive treatment of grinding and immersing, the maximum increases of 3d and 7d SAI of GGPS with the same grinding time can reach 7% and 17% respectively. After immersing, the content of fluorine and phosphorus elements on the surface of GGPS particles decreased.

Key words: Immerse; Grind; Ground granulated phosphorus slag; Setting time; Initial strength activity index; Practical technology

1 概述

磷渣粉是采用磷矿石、硅石、焦炭等原材料经熔融、水淬、烘干、粉磨后得到的一种黄磷工业副产品, 其具有较高的火山灰活性, 常被用于砂浆、混凝土掺合料。但是, 磷渣粉中含有少量的氟、磷化合物, 会吸附于水泥中的 C_3A 和 C_3S 等矿物表面并形成半透性膜, 抑制其早期水化^[1]。此外, 磷渣具有高硅、低镁铝的化学组成特点, 其主要化学键 Si-O 的结合能高, 玻璃体早期的解离速率低, 活性发展往往在后期^[2]。因此, 高磷渣粉掺量的水泥基材料存在凝结时间延长、初期强度降低的现象。

在水利水电、道桥工程等领域, 磷渣粉作为混凝土矿物掺合料已经有几十年的应用历史。但在房建、市政等工程领域, 基于快拆模、早加荷、短周期的施工特点, 其混凝土需具备 1 d 内凝结硬化、

7 d 达到设计强度的早期性能要求。因此, 受限于磷渣粉缓凝和低初期活性的特点, 上述工程的混凝土中磷渣粉掺量仅为 10%~15% (占总胶凝材料), 且在低温下其掺量将进一步降低。

目前, 基于对磷渣粉缓凝、低早强影响机理的认识, 研究者通常采用硝酸盐、硫酸盐、硅酸盐等无机盐类, 通过促进水泥水化或激发磷渣玻璃体以抵消氟、磷的缓凝效果^[3,4]; 或是采用沉淀剂将缓凝效果较强的可溶性氟、磷转化为缓凝效果较弱的难溶性氟、磷^[5]。但是, 以上技术均存在初期性能提升不大、引入有害离子、成本高等缺点而无法得到有效应用。

鉴于此, 笔者阐述了采用简单、实用的粉磨及浸泡工艺对磷渣粉进行处理的过程, 并对处理前后的磷渣粉凝结时间和初期(1 d、3 d、7 d)活性指数进行研究、对影响结果进行了讨论。

2 原材料及试验方法

收稿日期: 2023-02-02

2.1 原材料

水泥:拉法基 P·O42.5 水泥,产自四川都江堰,其比表面积为 $365 \text{ m}^2/\text{kg}$,3 d、28 d 抗压强度为 28.8 MPa 和 55.5 MPa。

L85 级磷渣粉:产自四川石棉。

S95 级矿渣粉:产自宁夏中卫,磷渣粉和矿渣粉的物理性能见表 1。

砂:ISO 标准砂。

表 1 磷渣粉和矿渣粉的物理性能表

原材料	密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	细度,45 μm 筛余 $\%$	流动度比 $\%$	活性指数 $\%$	
					7 d	28 d
磷渣粉	2.95	490	0.3	100	67	87
矿渣粉	2.87	560	0.1	102	78	98

水:蒸馏水。

2.2 试验方法

采用小型球磨机对磷渣粉进行了进一步粉磨,时间为 1 h、3 h、8 h 和 22 h。由于高比表面积的磷渣粉在干磨时极易团聚,因此,粉磨时加入了粉体质量 50% 的蒸馏水作为分散介质。待磨至特定时间后烘干,最终得到不同粉磨时间的磷渣粉,编号为 GGPS、GGPS1、GGPS3、GGPS8 和 GGPS22。

将粉磨后的磷渣粉在 80°C 蒸馏水中浸泡 1 d,待其粉体和水的质量比为 1:1。浸泡完成后对样品进行抽滤、烘干后得到浸泡后的磷渣粉,编号为 GGPS-P、GGPS1-P、GGPS3-P、GGPS8-P 和 GGPS22-P。同时,得到滤液样品 GGPS-W、GGPS1-W、GGPS3-W、GGPS8-W 和 GGPS22-W。

采用激光粒度分析仪对磷渣粉进行分析,所取得的磷渣粉粒径分布情况见图 1,磷渣粉粒度参数见表 2。随着粉磨时间的延长,磷渣粉的粒径分布曲线整体呈向小粒径范围移动的趋势。同时,磷渣粉典型粒度参数随粉磨时间的延长皆呈降低趋势,其中粉磨 1~22 h 后的磷渣粉颗粒中值粒径 $D_v(50)$ 与 GGPS 相比降低了 25%~60%。

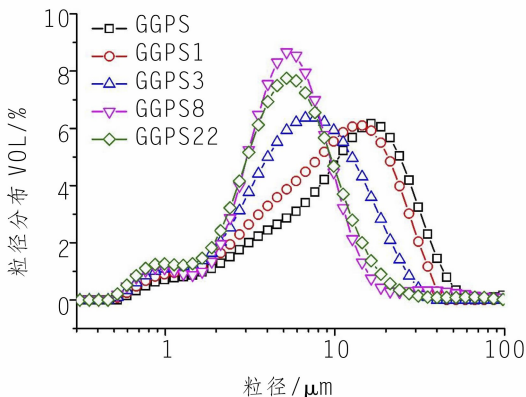


图 1 磷渣粉粒径分布图

表 2 磷渣粉粒度参数表

编号	$/\mu\text{m}$				
	$D[3,2]$	$D[4,3]$	$D_v(10)$	$D_v(50)$	$D_v(90)$
GGPS	6.6	71.9	2.8	13.3	35.4
GGPS1	5.3	11.9	2.3	9.9	24.5
GGPS3	4.3	8.5	2.0	6.9	17.2
GGPS8	3.9	8.0	2.2	5.5	11.8
GGPS22	3.7	6.8	1.8	5.4	11.3

浸泡前后磷渣粉的化学成分组成情况见表 3。浸泡对磷渣粉中的主要化学成分(特别是 P_2O_5 和 F^- 的含量)无明显影响。

表 3 浸泡前后磷渣粉的化学成分组成表

编号	$\%$					
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	F^-
GGPS	46.64	38.61	4.93	3.94	1.60	0.80
GGPS-P	46.43	38.47	5.08	3.97	1.60	0.81

遵照《用于水泥和混凝土中的粒化电炉磷渣粉》GB/T 26751-2011,测试了其 1 d、3 d、7 d 活性指数。遵照《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》GB/T 17671-2021,采用 30% 掺合料掺量、0.3 水胶比测试了其凝结时间;同时采用纯水泥、0.3 水胶比测试了其加入磷渣粉滤液的水泥净浆的凝结时间。采用扫描电子显微镜-X 射线能谱仪(SEM-EDS)对处理前后磷渣粉颗粒表面的氟、磷元素进行了面扫描分析。

3 取得的结果与讨论

3.1 凝结时间

不同样品的初凝和终凝时间见图 2。0.3 水胶比的情况下,纯水泥基准组的初凝和终凝时间分别为 4 h 和 5.2 h。掺加 30% 矿渣粉后,其净浆初、终凝时间分别延长了 0.5 h。掺入 30% GGPS 后,受其中的氟、磷化合物影响,净浆凝结时间延长了约 6 h,且其随着粉磨时间的延长(即粒径的减小),缓凝效果逐渐增加。粉磨至 22 h,其初凝和终凝时间分别延长了 19.8 h 和 20.8 h。对浸泡处理后的磷渣粉凝结时间进行了测试,随着粉磨时间的延长,样品凝结时间整体呈轻微延长的

趋势。与基准组相比,GGPS22-P 的初凝和终凝时间仅分别延长了 1.4 h 和 1.7 h,而 GGPS-P 的凝结时间几乎与纯水泥相同。此外,采用浸泡后的滤液样品(GGPS-W~GGPS22-W)作为拌合水,测定了其对水泥凝结时间的影响。加入滤液后,水泥净浆凝结时间整体延长 5 h 以上,且较长的粉磨时间磷渣粉的滤液表现出更强的缓凝效果。其中,加入 GGPS22-W 后的初凝和终凝时间分别延长了 7.6 h 和 7.3 h。

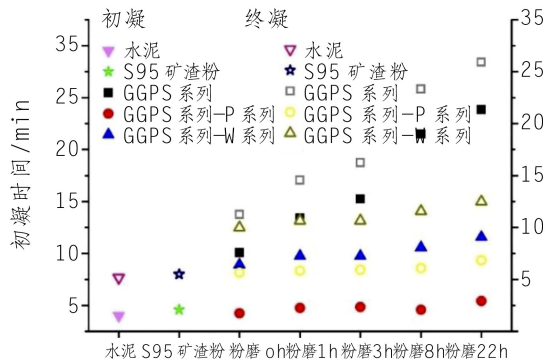


图 2 不同样品凝结时间示意图

受玻璃体低解离速率影响,1 d 内的磷渣粉反应率通常 < 8%,因而可知:固溶于磷渣粉颗粒内部的氟、磷并非影响水泥水化的根本原因^[6,7]。通过对磷渣粉浸泡液的缓凝效果进行测试,其结果表明:经过浸泡,磷渣粉表面的可溶性氟、磷溶解于水中并使磷渣粉凝结时间缩短。一般来说,经浸泡溶解在水中的氟、磷通常占磷渣粉总质量的 0.1‰~1.0‰^[8]。

3.2 活性指数

不同样品在不同龄期下的活性指数见图 3。

随着粉磨时间由 0 增至 22 h,浸泡后的磷渣粉 1 d 活性由 50% 增加至 56%,且在 3 d、7 d 时皆呈增加的规律;而未经浸泡的磷渣粉其 1 d 活性逐渐降低,但其 3 d 和 7 d 活性表现出增长的趋势。由此可知:相同粉磨时间下,浸泡可显著提升磷渣粉 1 d 活性。相同粉磨时间、浸泡前后磷渣粉的 1 d 活性的普遍提升幅度 > 30%,且其随着粉磨时间的延长提升幅度越大。但随着养护龄期的增加,活性指数差距逐渐缩小,至 3 d 时缩小至约 10%,至 7 d 时基本持平。此外,粉磨和浸泡的综合处理是提升磷渣粉性能的有效方法,GGPS22-P 各龄期的活性指数接近 S95 级矿渣粉。

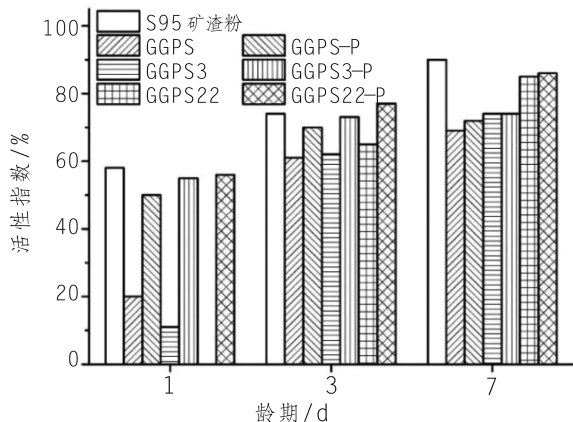


图 3 不同样品在不同龄期下的活性指数柱状图

3.3 SEM-EDS 扫描电镜-能谱仪分析

采用 SEM-EDS 扫描电镜-能谱仪对磷渣粉颗粒表面进行了面扫描,以表征氟、磷元素的变化,磷渣粉表面氟、磷元素分布情况见图 4。浸泡前的磷渣粉颗粒表面具有更强的氟、磷元素特征,X 射线信号,信号点分布密集、明亮。浸泡后,颗

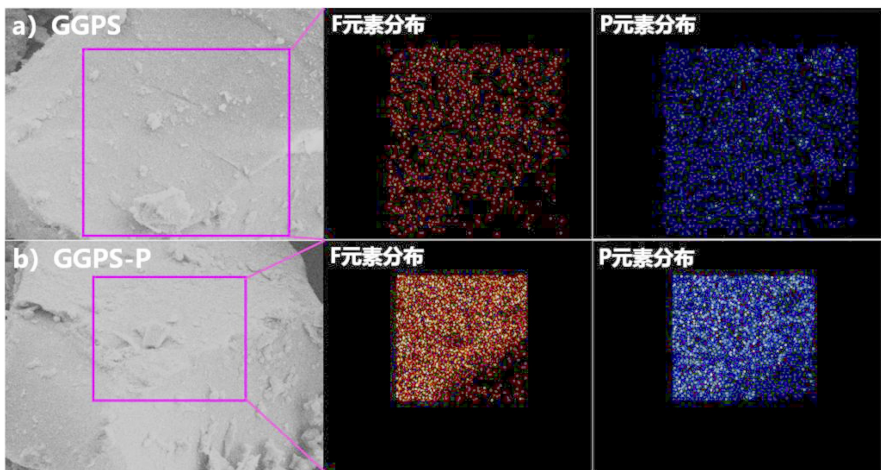


图 4 磷渣粉表面氟、磷元素分布图

粒表面的可溶性氟、磷被溶解,特征 X 射线信号减弱,信号点分布疏松、暗淡。但固溶在颗粒表层的氟、磷仍可被测得,信号未完全消失。

4 结 语

通过采用简单的粉磨、浸泡工艺对磷渣粉凝结时间和初期活性进行调控并证实了其取得的效果:经粉磨和浸泡后的磷渣粉其凝结时间可缩短至与纯水泥相同的水平,1 d 活性指数提升幅度 >30%。浸泡后,磷渣粉颗粒表面的氟、磷的溶解是产生上述效果的根本原因。此次研究为磷渣粉改性拓展了新思路,并为房建、市政工程混凝土中进一步提高磷渣粉掺量提供了技术支持。

参考文献:

- [1] 徐迅,卢忠远,严云. 磷渣粉对硅酸盐水泥水化特性的影响[J]. 材料导报, 2008,22(增刊3):316-318.
- [2] 袁润章,朱颢安,欧阳世翥,高琼英. 关于矿渣玻璃的结构及其特性的研究[J]. 武汉建材学院学报, 1981,3(3):33-43.
- [3] Li Dongxu, Shen Jinlin, Chen Lin, Wu Xuequan. The influence of fast - setting/early - strength agent on high phosphorous slag content cement [J]. Cem. and Concr. Res., 2001,31(1):19-24.

(上接第 29 页)

气体均匀地分布在混凝土内部使其整体更加均匀、规整的缘故。

4 结 语

此次通过不同水胶比、砂率、胶材用量和含气量对高寒地区道面混凝土抗冻性能影响进行研究取得的结果为:

(1)道面混凝土水胶比越低,其冻融过程质量损失率越低;相对动弹模量增加,其抗冻性能越好。相较于高砂率的道面混凝土,低砂率的混凝土抗冻性能更优异。

(2)胶材用量为 300 kg/m³、310 kg/m³ 和 330 kg/m³,300 次冻融循环后,其试件质量损失率分别为 3.2%、2.7%和 1.9%,相对动弹模量分别为 61.3%、70.3%和 75.9%。胶材用量的增加有利于道面混凝土的抗冻性能。

(3)含气量为 3.0%、4.0%和 5.0%的道面混凝土经 300 次冻融循环后,混凝土试块的质量损失率为 2.5%、1.9%和 1.3%,相对动弹模量分别为 66.4%、75.9%和 79.0%。由此可见:高含气

- [4] 史才军,李荫余,唐修仁. 磷渣活性激发机理初探[J]. 东南大学学报,1989, 19(1):141-145.
- [5] 尹小林. 磷渣活化改性剂:CN02114132.0[P]. 2003-11-26.
- [6] 郝晋高. 磷渣中磷和氟对硅酸盐水泥的水化影响机理[D]. 武汉理工大学, 2010.
- [7] 程麟,盛广宏,皮艳灵,等. 磷渣对硅酸盐水泥的缓凝机理[J]. 硅酸盐通报,2005,24(4):40-44.
- [8] 郭成洲. 氟、磷对硅酸盐水泥熟料矿物水化过程影响机理研究[D]. 湖北:武汉理工大学,2012.

作者简介:

- 解悦(1994-),男,四川德阳人,工程师,硕士,从事混凝土材料研究工作;
雷英强(1989-),男,四川眉山人,工程师,学士,从事混凝土材料研究与技术管理工作;
杨森(1977-);男,四川巴中人,副高级工程师,学士,从事试验检测技术管理工作;
唐毅(1973-),男,四川安岳人,副高级工程师,学士,从事工程管理及混凝土材料研究工作;
丁建彤(1970-),男,江苏南京人,正高级工程师,博士,从事混凝土材料研究与技术管理工作;
何建军(1984-),男,四川射洪人,工程师,学士,从事混凝土生产管理及其研究工作。

(责任编辑:李燕辉)

量混凝土具有更优异的抗冻性能。

参考文献:

- [1] 赵青龙,巴恒静. 寒冷地区机场道面混凝土破坏机理研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2002, 35(5):81-83.
- [2] 肖巍,丁成平,谢旭剑. 水泥用量对混凝土性能影响的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6):276-280.
- [3] 翁兴中,张广显,韩照,等. 砂率对道面混凝土性能的影响[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2013,25(2):239-244.
- [4] 曹秀丽,曹志翔,喻骁. 冻融循环对混凝土质量损失及相对动弹模量影响的试验研究[J]. 铁道建筑, 2013, 31(3):125-127.
- [5] 王庆石,王起才,张凯,等. 不同含气量混凝土的孔结构及抗冻性分析[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(1):30-35.
- [6] 混凝土物理力学性能试验方法标准,GB 50081-2019[S].
- [7] 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准,GB/T 50082-2009[S].
- [8] 军用机场场道工程施工及验收规范,GJB 1112A-2004[S].

作者简介:

- 龚英(1981-),女,江西抚州人,副高级工程师,硕士,从事水电工程试验检测及应用工作;
闫涛(1995-),男,安徽太和人,工程师,硕士,从事水工新材料研发、试验及应用工作。

(责任编辑:李燕辉)