

碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的性能研究

方永浩 王 成 朱丹红 李志清

(河海大学材料科学与工程系 ,江苏 南京 210098)

摘要 :为充分利用磷渣和粉煤灰两种工业废渣生产高性能胶凝材料 ,研究了不同磷渣/粉煤灰配合比的碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的性能 .结果表明 :碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的凝结时间正常 ,在掺量为 0~30%(质量分数)范围内 ,随着粉煤灰掺量的增加 ,碱-磷渣-粉煤灰的凝结时间略有延长 .与普通硅酸盐水泥相比 ,碱-磷渣胶凝材料的抗压强度较高而抗折强度相对较低 ,掺加粉煤灰后碱-磷渣胶凝材料的抗压强度降低 ,但抗折强度提高 .碱-磷渣胶凝材料的抗冻性和耐蚀性均优于普通硅酸盐水泥 ,但其干缩较大 ,用部分粉煤灰取代磷渣粉可一定程度减小干缩 .

关键词 :碱 ,磷渣 ,粉煤灰 ,碱胶凝材料 ,性能

中图分类号 :TU528 文献标识码 :A 文章编号 :1000-198X(2007)05-0549-04

碱胶凝材料 ,特别是碱矿渣胶凝材料 ,能充分利用工业废渣作资源 ,减少污染并具有各种良好的性能而受到人们的广泛关注^[1-4] .但碱胶凝材料由于原材料开发不够等问题 ,制约了其推广和大面积应用 .目前除碱矿渣胶凝材料应用较好外 ,其他碱胶凝材料的研究较少 .因矿渣资源有限 ,现已在水泥和混凝土生产中呈供不应求状态 ,因此必须寻求能替代矿渣的新资源 .

磷渣是电炉法制取黄磷过程中产生的工业废渣 ,主要成分为 CaO 和 SiO_2 ,含有少量可溶性磷和氟 ,其大量堆积已对周边环境造成极大影响 .急冷磷渣主要为玻璃结构 ,其化学组成和矿物组成均与粒化高炉矿渣相似 ,有望成为生产碱激发胶凝材料的重要材料资源 .程麟等^[5]研究了用不同模数水玻璃激发磷渣胶凝材料的力学性能 ,得到了 28 d 胶砂抗压强度达 84 MPa 的胶凝材料 ,但对胶凝材料的其他性能无相应报道 .粉煤灰作为碱-矿渣-粉煤灰胶凝材料的原材料之一 ,已进行了较系统的研究^[6] ,其使用效果逐渐被人们认可 ,但对于碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料至今尚未见相关研究报道 .为充分利用磷渣和粉煤灰两种工业废渣生产高性能胶凝材料 ,笔者研究了不同磷渣/粉煤灰配比的碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的性能和相关机理 ,本文主要介绍物理力学性能和耐久性研究结果 .

1 试 验

1.1 试验用原材料

试验用磷渣(PS)系云南三聚磷酸钠厂排出的急冷渣 ,X-射线衍射分析结果表明其主要由玻璃体构成 ,粉煤灰系南京华能热电厂 II 级粉煤灰 ,两者的化学组成见表 1 .使用时磷渣和粉煤灰(FA)分别粉磨至勃氏比表面积为 $355\text{ m}^2/\text{kg}$ 和 $452\text{ m}^2/\text{kg}$.水玻璃(WG)系南京化工厂产品 ,模数为 3.27 .使用时加水稀释后加 NaOH 调制成模数为 1.4 的稀水玻璃 .对比用水泥为中国水泥厂海螺牌 P·O 42.5 级水泥(OPC) .

表 1 磷渣和粉煤灰化学组成

Table 1 Chemical composition of phosphor slag and fly ash									%
原材料	质量分数								烧失量
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	F ⁻	P_2O_5	SO_3	
PS	41.23	4.40	4.87	44.06	0.27	2.73	1.44		1.70
FA	50.76	30.37	4.04	3.53	1.09			0.66	3.32

1.2 试验方法

将磷渣、粉煤灰和水玻璃按设定比例配合,通过调节外加水量按 GB/T 1346—2001《水泥标准稠度用水量 凝结时间 安全检验方法》制备标准稠度水泥浆并测定凝结时间.碱胶凝材料胶砂强度试验参照 GB/T 17671—1999^[7]进行,成型水量按水胶比 $m(w)/m(PS+FA)=0.42$ 、扣除水玻璃带入的水量加入.取 $m(w)/(PS+FA)=0.42$ 是为使胶砂流动度等于 (160 ± 10) mm,与对比的 P·O 42.5 级水泥胶砂流动度 $(160$ mm,水灰比 $m(w)/m(c)=0.5)$ 一致.干缩和抗冻性试验参照 DL/T 5150—2001《水工混凝土试验规程》中“7.9 水泥砂浆干缩试验”和“7.10 水泥砂浆抗冻性试验(小试件法)”进行.耐蚀性试验为养护 28 d 龄期胶砂试件在不同侵蚀溶液中浸泡 3 个月 后测定抗压强度,并与在自来水中养护相同龄期的试件强度进行对比.

2 结果与讨论

2.1 强度和凝结时间

表 2 是不同磷渣/粉煤灰配合比试样的标准稠度用水量、凝结时间和胶砂强度试验结果.其中水玻璃加 NaOH 含量(质量)以 Na_2O 计为磷渣和粉煤灰含量的 5%(质量分数),标准稠度用水量中包括了水玻璃中的水.从表 2 可以看到,碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的标准稠度用水量略小于硅酸盐水泥.在不加缓凝剂时,通常碱-粒化高炉矿渣胶凝材料的凝结都非常快,以致无法使用,而碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的凝结时间基本正常.Gong 等^[8]发现,磷酸盐对碱矿渣-赤泥胶凝材料有较好的缓凝效果.由于磷渣中含有较多的水溶性磷,碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料具有正常的凝结时间可能也是由于磷渣中水溶性磷具有一定的缓凝作用.当掺量在 0~30% 范围内时,随着粉煤灰掺量的增大,碱-磷渣胶凝材料的凝结时间仅略有延长,这可能是由于(a)粉煤灰的活性比磷渣的活性低,加入粉煤灰会使胶凝材料总体反应、凝结过程延缓;(b)粉煤灰的加入降低了混合料中的可溶性磷的含量,磷的缓凝作用减弱,致使凝结加快.加入粉煤灰对凝结性能的影响,是这两种互相矛盾作用的综合结果.

表 2 碱磷渣-粉煤灰胶凝材料的物理力学性能

Table 2 Physical and mechanical performance of alkali-activated phosphor slag-fly ash cementitious material

编号	配合比/%		标准稠度 用水量/ %	凝结时间/min		水胶比	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
	PS	FA		初凝	终凝		3 d	28 d	3 d	28 d
PF0	100	0	24.2	97	130	0.42	4.7	6.6	30.9	98.8
PF1	90	10	23.9	110	145	0.42	4.0	7.0	27.8	73.8
PF2	85	15	23.5	117	150	0.42	4.4	9.8	25.8	78.1
PF3	80	20	23.2	120	150	0.42	3.8	8.7	25.5	65.9
PF4	70	30	23.3	125	160	0.42	3.1	5.9	17.2	51.3
OPC			26.0	150	155	0.50	6.5	7.8	24.3	53.1

未掺粉煤灰的碱-磷渣胶凝材料的抗压强度发展很快且具有较高的强度值,其 3 d 和 28 d 抗压强度分别达到 30.9 MPa 和 98.8 MPa,高于对比用 P·O 42.5 级水泥的对应强度值,但其抗折强度值相对较低,尽管均达到了 GB 175—1999《硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥》规定的 P·O 42.5 级水泥抗折强度指标,但均低于对比用 P·O 42.5 级水泥的抗折强度实测值.因为碱-磷渣胶凝材料水化产物主要为凝胶类物质,晶胶比偏低,所以脆性较大.

掺加粉煤灰后,碱-磷渣胶凝材料的抗压强度降低幅度较大,但在粉煤灰掺量不超过 30% 时,各龄期抗压强度仍能 达到 P·O 42.5 级水泥强度指标.粉煤灰掺量的变化对碱胶凝材料 3 d 抗折强度影响较小,但 28 d 抗折强度随粉煤灰掺量的增加呈现出明显的先增加后降低的趋势.粉煤灰掺量为 15%~20% 时,试件 28 d 抗折强度甚至超过了对比用 P·O 42.5 级水泥.粉煤灰的这种影响可归因于其微集料效应提高了硬化水泥浆体的韧性.

2.2 耐蚀性

表 3 是 PF1 和 PF2 及 P·O 42.5 级水泥胶砂试件在不同侵蚀溶液中的侵蚀试验结果.可以看出,PF1 和 PF2 2 种碱胶凝材料在 3 种溶液侵蚀后强度都略有降低,但降低程度很小.而普通硅酸盐水泥的强度降低幅度较大,尤其是受 HCl 溶液侵蚀后,抗压强度降低了 18%,充分说明碱胶凝材料的耐酸、硫酸盐和海水(复合盐溶液)侵蚀性能大大优于普通硅酸盐水泥.这一方面是由于碱胶凝材料硬化浆体中能与酸、硫酸盐和复合

盐溶液反应的组分(主要是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)含量较低,另一方面是由于其结构比较致密,阻碍了侵蚀介质的渗入。

表 3 水泥胶砂试件的耐蚀性试验结果

试件	水中养护 抗压强度/ MPa	侵蚀液中养护					
		$u(\text{HCl})=5\%$		$u(\text{Na}_2\text{SO}_4)=3\%$		人工海水	
		抗压强度/MPa	F_3	抗压强度/MPa	F_3	抗压强度/MPa	F_3
PF1	78.3	75.5	0.96	76.8	0.98	76.3	0.97
PF2	80.6	77.3	0.96	79.6	0.99	79.8	0.99
OPC	60.2	49.6	0.82	52.5	0.87	53.6	0.89

注:人工海水为 $u(\text{NaCl})=2.7\%$ $u(\text{MgCl})=0.32\%$ $u(\text{MgSO}_4)=22\%$ 与 $u(\text{CaSO}_4)=0.13\%$ 混合物; F_3 为试件在侵蚀溶液中浸泡 3 个月后的抗压强度与在自来水中养护 3 个月后的抗压强度之比。

2.3 干缩

碱胶凝材料存在的主要问题之一是其收缩较大.从图 1 结果可知,如同所有碱-矿渣胶凝材料一样,碱-磷渣胶凝材料(PF0)胶砂试件的各龄期收缩值也远大于 P·O 42.5 级水泥,前者的 28 d 和 56 d 收缩值比后者大 1 倍多.掺有粉煤灰的碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料(PF2)胶砂试件的收缩值略有降低,其 28 d 和 56 d 收缩值比 PF0 降低了约 20%.这可能是由于粉煤灰的微集料效应在一定程度上抑制了水泥浆体的收缩。

2.4 抗冻性

从图 2 可见,碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料胶砂试体的抗冻性显著高于 P·O 42.5 水泥胶砂试体.P·O 42.5 水泥胶砂试体在经过 75 次冻融循环后其相对动弹性模量已低于初始值的 60%,而碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料 PF0 和 PF2 胶砂试体经受 100 次冻融循环后,其相对动弹性模量仍高于初始值的 60%.碱胶凝材料的优异抗冻性可归因于其致密的水泥石结构.笔者采用汞压入法的测定结果表明,碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的孔隙率和平均孔径均比普通水泥硬化浆体小得多。

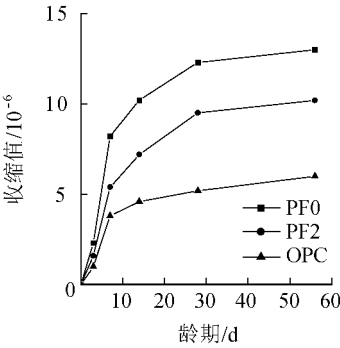


图 1 水泥胶砂试件收缩值随龄期的变化

Fig.1 Shrinkage vs. age for mortar specimens

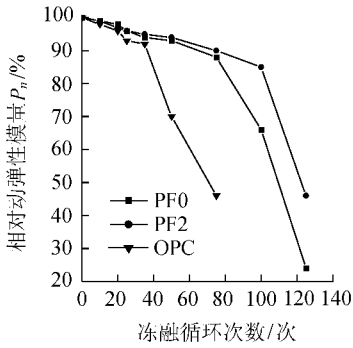


图 2 试件相对动弹性模量随冻融循环次数的变化

Fig.2 Relative dynamic elastic modulus vs. number of freeze-thaw cycles for mortar specimens

3 结 论

- a. 与普通碱-矿渣胶凝材料不同,在适宜组成范围内,碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的凝结时间正常.随着粉煤灰/磷渣质量比的增大,凝结时间略有延长。
- b. 与普通硅酸盐水泥相比,碱-磷渣胶凝材料的抗压强度较高,而抗折强度相对较低,即脆性较大.掺加粉煤灰后碱-磷渣胶凝材料的抗压强度降低,但可使抗折强度提高.掺量为 10% ~ 20% 时可得到较好的力学性能。
- c. 碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的耐蚀性和抗冻性能均显著优于普通硅酸盐水泥,而其干缩则比硅酸盐水泥大得多,用部分粉煤灰取代磷渣粉可一定程度地减小干缩。

参考文献:

- [1] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(I) [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(2) : 209-215.
- [2] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(II) [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(4) : 459-465.
- [3] DOUGLAS E, BILODEAU A, MALHOTRA V M, et al. Alkali activation of ground granulated blast furnace slag [J]. Cement and Concrete Research, 1991, 21 : 101-108.
- [4] BROUGH A R, ATKINSON A. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars : part I strength, hydration and microstructure [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32 : 865-879.
- [5] 程麟, 朱成桂, 盛广宏. 碱磷渣水泥的力学性能和微观结构 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5) : 604-609.
- [6] XIE Z, XI Y. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(8) : 1245-1249.
- [7] 国家质量技术监督局. GB/T17671—1999 水泥胶砂强度检验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [8] GONG C, YANG N. Effect of phosphate on the hydration of alkali-activated red mud-slag cementitious material [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30 : 1013-1016.

Performance of alkali-activated phosphor slag-fly ash cementitious material

FANG Yong-hao, WANG Cheng, ZHU Dan-hong, LI Zhi-qing

(Department of Materials Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract The performance of alkali-activated phosphor slag-fly ash cementitious material with different mix proportions of phosphor slag and fly ash was studied to make full use of phosphor slag and fly ash for preparing a new type of high performance cementitious material. The result shows that the alkali-activated phosphor slag-fly ash cementitious material is of normal setting performance in general, and that the increase of amount of fly ash within the range of mass fraction 0-30% results in a little increase of the setting time of the cementitious material. As compared with ordinary portland cement, alkali-phosphor slag cementitious material is characterized by high compressive strength but low flexural strength. Adding fly ash into alkali-phosphor slag cementitious material will reduce the compressive strength of the material, but its flexural strength will be improved. In addition, the frost-resistance property and the corrosion-resistance property of alkali-phosphor slag cementitious material are both superior to those of ordinary portland cement, but the dry shrinkage of this kind of the cementitious material is relatively large; however, the substituting fly ash for part of phosphor slag can reduce the dry shrinkage to some extent.

Key words alkali; phosphor slag; fly ash; alkali cementitious material; performance