

DOI :10.3880/j.issn.1006-7647.2009.04.015

粉煤灰与磷矿渣对水泥水化热及胶砂强度的影响

程智清,林星平,杨 勇

(中国水电顾问集团昆明勘测设计研究院科学研究分院,云南 昆明 650033)

摘要 试验研究了单掺粉煤灰和复掺磷矿渣与粉煤灰(PF 料)对水泥水化热及水泥胶砂强度的影响,结果表明 水泥水化热随粉煤灰和 PF 料掺量的增大而降低;与纯水泥相比,掺粉煤灰或 PF 料的水泥 7 d 水化热降低百分率均低于掺合料(粉煤灰、PF 料)替代水泥的百分率;复掺 PF 料的胶砂抗压强度比单掺粉煤灰高,且 PF 料对延迟放热峰值出现时间比粉煤灰好。

关键词 粉煤灰 磷矿渣 水化热 胶砂强度

中图分类号 :TV42+3 **文献标识码** :B **文章编号** :1006-7647(2009)04-0055-04

Influence of fly ash and phosphorus slag on hydration heat and mortar strength of cement//CHENG Zhi-qing, LIN Xing-ping, YANG Yong(*Kunming Hydropower Investigation, Design & Research Institute, CHECC, Kunming 650033, China*)

Abstract :The influence of fly ash and a combined admixture of fly ash and phosphorus slag on hydration heat and mortar strength of cement was studied through testing. The results show that the hydration heat decreases with increasing content of fly ash and combined admixture of fly ash and phosphorus slag. With fly ash and combined admixture of fly ash and phosphorus slag, the reduced percentage of cement hydration heat after seven days is lower than the content in mineral admixtures. Compared with fly ash only, the combined admixture of fly ash and phosphorus slag can improve the strength of cement mortar, and the effect of delaying the exothermic peak of cement is much better.

Key words :fly ash ; phosphorus slag ; hydration heat ; mortar strength

粉煤灰作为一种活性火山灰质混合材料,在水工混凝土设计、施工过程中使用已有几十年的历史,随着粉煤灰品质及设计、施工技术的不断提高,粉煤灰的形态效应、微集料效应和火山灰效应得到充分的发挥,起到了固体减水剂的作用,已成为水工混凝土不可缺少的掺合料^[1]。目前由于我国西部大量水电工程的相继开工,对粉煤灰的需求越来越大,而粉煤灰资源分布不均,导致粉煤灰的供需矛盾十分突出。

磷矿渣是电炉法制取黄磷时所产生的工业废渣,是以硅酸钙为主的熔融物,经水淬冷却形成颗粒,每生产 1 t 黄磷要排放 8 ~ 10 t 的磷矿渣。在我国云南、贵州和四川等西部省份,磷矿渣的排放十分巨大,若能将磷矿渣取代部分粉煤灰应用于水电工

程中,不仅能缓解粉煤灰资源紧张的供需矛盾,更能将磷矿渣变废为宝,达到优化资源、保护环境的目的^[2-3]。

本文主要研究单掺粉煤灰和复掺磷矿渣与粉煤灰(PF 料)对水泥水化热及胶砂强度的影响,对比粉煤灰与 PF 料在水泥水化热及胶砂强度上的差异,为合理利用磷矿渣提供依据。

1 原材料

a. 水泥 :四川大地水泥股份有限公司生产的 42.5 级中热硅酸盐水泥和 42.5 级普通硅酸盐水泥,化学成分及主要性能指标见表 1 和表 2。

b. 粉煤灰 :宣威发电厂生产的分选Ⅱ级粉煤

表 1 水泥及掺合料化学成分

名称	w(SiO ₂)	w(Fe ₂ O ₃)	w(Al ₂ O ₃)	w(CaO)	w(MgO)	碱*	w(SO ₃)	烧失量	f-CaO**	w(P ₂ O ₅)
普通硅酸盐水泥	20.93	4.28	7.93	59.61	1.60	0.75	2.11	1.75	—	—
中热硅酸盐水泥	22.87	5.73	7.51	53.70	3.70	0.64	2.54	2.44	—	—
Ⅱ级粉煤灰	58.12	9.86	23.85	3.01	1.85	0.76	0.20	1.01	0	—
磷矿渣	34.54	1.20	3.09	48.04	3.49	0.41	0.10	1.03	—	3.4

* 碱按 Na₂O + 0.658K₂O 计算得出;** 表示游离氯化钙。

表 2 水泥及掺合料基本性能指标

名称	密度/ (kg·m ⁻³)	比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹)	标准 稠度/%	抗压强度/MPa			需水量比/ %	28 d 活性 指数/%	安定性 (雷氏法)
				3 d	7 d	28 d			
普通硅酸盐水泥	3 070	413	28.0	36.4	46.0	56.6	—	—	合格
中热硅酸盐水泥	3 080	375	27.6	21.7	31.0	48.1	—	—	合格
Ⅱ级粉煤灰	2 320	301	—	—	—	—	95.0	61.3	合格
磷矿渣	2 890	403	—	—	—	—	99.2	75.2	合格

注 粉煤灰细度为 0.045 mm 筛筛余,其余细度均为 0.08 mm 筛筛余。

灰,化学成分及主要性能指标见表 1 和表 2。

c. 磷矿渣粉 四川川投电冶有限公司生产的磷矿渣,经球磨成粉,其化学成分及主要性能指标见表 1 和表 2。质量系数 K 是评价磷矿渣活性的重要指标, K 值越大,磷矿渣活性越高,该试验用磷矿渣 $K = 1.4$,满足 DL/T 5387—2007 规定质量系数不小于 1.1 的要求。

2 粉煤灰及磷矿渣对水泥水化热的影响

试验按照 GB/T 12959—2008《水泥水化热测定方法(直接法)》进行,采用 42.5 级普通硅酸盐水泥和中热硅酸盐水泥,研究单掺粉煤灰、复掺磷矿渣和粉煤灰对水泥水化热的影响。

2.1 单掺粉煤灰对水泥水化热的影响

试验结果见图 1 和图 2,掺粉煤灰的水泥水化热与纯水泥水化热相比的降低率见表 3。试验结果显示 ①水泥水化热随龄期的增长而增加,随粉煤灰掺量的增加而降低。②与纯水泥相比,单掺粉煤灰的水泥 3 d 龄期后水化热降低百分率均低于粉煤灰替代水泥的百分率,且大部分水泥水化热降低率随龄期的增长而减小。③普通硅酸盐水泥的水化热较中热硅酸盐水泥高,同样掺入 30% (质量分数,下同)的粉煤灰时,普通硅酸盐水泥水化热降低率略高于中热硅酸盐水泥。④普通硅酸盐水泥的放热峰值出现时间较中热硅酸盐水泥要早,掺入粉煤灰后,水泥放热峰值的出现时间有 1 ~ 4.5 h 的推迟,推迟时间随粉煤灰掺量的增大而延长,表明粉煤灰具有降低水泥水化热并推迟放热峰值出现时间的作用。

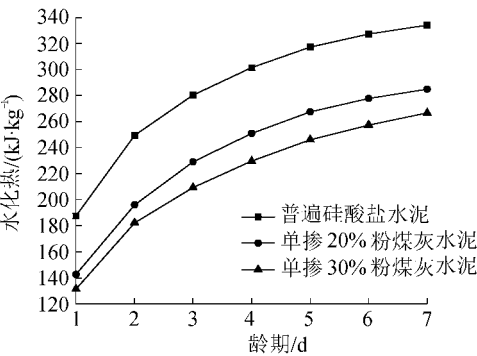


图 1 普通硅酸盐水泥单掺粉煤灰水化热曲线

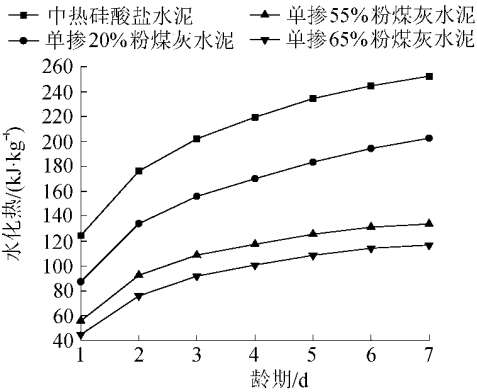


图 2 中热硅酸盐水泥单掺粉煤灰水化热曲线

表 3 单掺粉煤灰水泥水化热降低率

水泥名称	掺Ⅱ级粉 煤灰质量 分数/%	水化热降低率/%				放热峰 值出现 时间/h
		1 d	3 d	5 d	7 d	
普通硅酸盐水泥	0	0	0	0	0	12.0
普通硅酸盐水泥	20	24.0	18.3	15.7	14.7	13.0
普通硅酸盐水泥	30	30.0	25.4	22.5	20.2	14.5
中热硅酸盐水泥	0	0	0	0	0	21.5
中热硅酸盐水泥	30	29.8	23.0	21.8	19.8	23.0
中热硅酸盐水泥	55	55.2	46.3	46.5	47.1	25.0
中热硅酸盐水泥	65	63.9	54.6	53.7	53.8	26.0

2.2 磷矿渣与粉煤灰复掺对水泥水化热的影响

采用磷矿渣与粉煤灰复掺(PF 料),在普通硅酸盐水泥中的掺量分别为 20% 和 30%,在中热硅酸盐水泥中的掺量分别为 30%,55% 和 65%,复掺比例采用 $P:F = 4:6, 5:5$ 和 $6:4$ 。试验结果见图 3 和图 4,掺 PF 料的水泥水化热较纯水泥水化热的降低率见表 4。

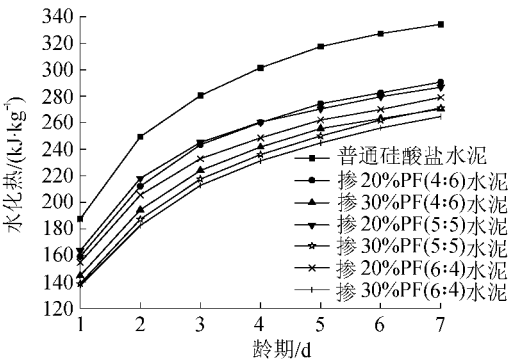


图 3 普通硅酸盐水泥复掺 PF 料水化热曲线

试验结果显示 ①掺入 PF 料后,2 种水泥水化热均有所降低,且随着掺量的增加,降低幅度有所增大。

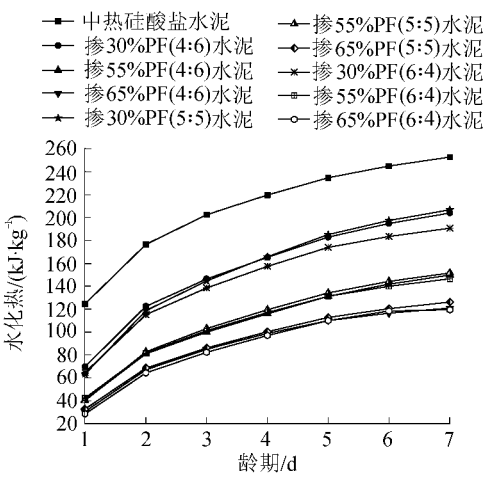


图4 中热硅酸盐水泥复掺PF料水化热曲线

②普通硅酸盐水泥复掺PF料, $P:F=6:4$ 时水化热较低;总掺量为20%时, $P:F=5:5$ 组的水化热与 $P:F=4:6$ 组相差不大;掺量为30%时, $P:F=5:5$ 组水化热略低于 $P:F=4:6$ 组。③中热硅酸盐水泥复掺PF料, $P:F=6:4$ 组的水化热较低,同掺量的其余2种复掺比例的水泥水化热相差不大。

与单掺粉煤灰的水泥水化热相比,可以看出:

①普通硅酸盐水泥复掺PF料,在相同掺量条件下,除复掺比例为 $P:F=6:4$ 组外,其余组7d龄期水化热均高于单掺粉煤灰组。②中热硅酸盐水泥复掺PF料,在相同掺量条件下,7d龄期水化热均略高于单掺粉煤灰组。③普通硅酸盐水泥掺入PF料后,放热峰值出现时间较单掺粉煤灰有0~3h的延迟;而中热硅酸盐水泥掺入PF料后,放热峰值出现时间与单掺粉煤灰相比有2.5~5.6h的延迟。

经过粉磨的磷矿渣颗粒呈不规则的多棱形和块状、碎屑状,少量颗粒呈针片状,其主要为CaO和

SiO_2 (总量达到82.58%),在一般条件下不具有水硬性,只有在激发剂存在的情况下磷矿渣才能发生水化反应,形成胶凝物质并产生水硬活性。掺磷矿渣的水泥水化,首先是水泥熟料矿物发生水化反应,生成的氢氧化钙成为磷矿渣的碱性激发剂,使磷矿渣中的钙离子、铝离子、氧化铝及氧化硅离子进入溶液,生成新的水化硅酸钙、水化铝酸钙及钙矾石等水化产物包裹磷矿渣颗粒表面,减缓水化进程。因此,磷矿渣具有缓凝作用^[4-5],阻碍了水泥水化,减少水化放热量,延迟放热峰值出现时间。掺磷矿渣与粉煤灰水泥的水化,兼有磷矿渣和粉煤灰的特点,在早期主要是磷矿渣的水化,而粉煤灰早期的水化反应较低,随着龄期的增长,氢氧化钙逐渐通过液相扩散到粉煤灰球形玻璃体的表面发生化学吸附和侵蚀,并生成水化硅酸钙和水化铝酸钙,又逐步转化为纤维状晶体,不断堆积形成相互交叉的密实结构。因此,2种掺合料复合使用,并采用合理的复掺比例可以使两者的火山灰效应、形态效应和微集料效应相互叠加,不断推进水化进程,掺合料活性得到逐步激发,且2种掺合料均具有固体减水剂的作用,能形成“工作性能互补效应”^[6],推迟水泥水化热放热峰,使放热更加平缓。

3 粉煤灰及磷矿渣对水泥胶砂强度的影响

水泥胶砂强度试验按照GB/T 17671—1999《水泥胶砂抗压强度检验方法(ISO法)》进行,试验结果见表5。

由试验结果可以看出:①水泥胶砂抗压强度随着掺合料掺量的增加而降低,降低幅度随着龄期的

表4 复掺PF料后水泥水化热降低率

水泥名称	掺合料(粉煤灰+磷矿渣)		水化热降低率/%				放热峰值出现时间/h
	$P:F$	质量分数/%	1d	3d	5d	7d	
普通硅酸盐水泥	—	0	0	0	0	0	12.0
普通硅酸盐水泥	4:6	20	15.3	13.2	13.6	13.0	13.5
普通硅酸盐水泥	4:6	30	22.9	20.1	19.4	19.1	14.5
普通硅酸盐水泥	5:5	20	12.9	12.6	14.8	14.2	16.0
普通硅酸盐水泥	5:5	30	26.1	22.5	21.2	18.9	15.0
普通硅酸盐水泥	6:4	20	17.5	17.0	17.5	16.5	15.0
普通硅酸盐水泥	6:4	30	26.9	24.1	22.9	20.8	14.5
中热硅酸盐水泥	—	0	0	0	0	0	21.5
中热硅酸盐水泥	4:6	30	44.2	27.8	22.1	19.3	25.5
中热硅酸盐水泥	4:6	55	67.6	50.8	44.2	40.8	30.0
中热硅酸盐水泥	4:6	65	75.8	58.1	53.2	52.2	31.5
中热硅酸盐水泥	5:5	30	49.4	28.6	21.2	18.2	27.0
中热硅酸盐水泥	5:5	55	68.0	49.2	42.8	40.0	30.0
中热硅酸盐水泥	5:5	65	73.9	57.5	52.0	50.1	30.0
中热硅酸盐水泥	6:4	30	48.2	31.6	25.9	24.6	25.1
中热硅酸盐水泥	6:4	55	66.3	50.1	44.2	42.1	28.1
中热硅酸盐水泥	6:4	65	77.3	59.4	53.2	50.8	31.6

表 5 胶砂抗压强度

水泥 名称	掺合料		抗压强度/MPa			抗压强度比/%		
	名称	质量分数/%	7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d
普通硅酸盐水泥	宣威Ⅱ级粉煤灰	0	46.0	56.6	61.7	100.0	100.0	100.0
		20	33.8	46.3	54.1	73.5	81.8	87.7
		30	26.4	37.8	48.9	57.4	66.8	79.3
	PF料 (P:F=4:6)	20	34.0	46.5	59.0	73.9	82.2	95.6
		30	29.5	44.0	59.2	64.1	77.7	95.9
		20	33.9	48.6	61.4	73.7	85.9	99.5
	(P:F=5:5)	30	27.2	40.2	55.1	59.1	71.0	89.3
		20	34.1	49.5	63.3	74.1	87.5	102.6
		30	28.2	44.6	59.2	61.3	78.8	95.9
	宣威Ⅱ级粉煤灰	0	31.0	48.1	58.0	100.0	100.0	100.0
		30	17.0	28.5	44.5	54.8	59.3	76.7
		55	7.9	13.3	24.3	25.5	27.7	41.9
中热硅酸盐水泥	宣威Ⅱ级粉煤灰	65	5.7	10.2	17.7	18.4	21.2	30.5
	PF料 (P:F=4:6)	30	18.9	35.1	50.8	61.0	73.0	87.6
		55	9.0	20.0	34.8	29.0	41.6	60.0
		65	6.2	14.5	28.1	20.0	30.1	48.4
	PF料 (P:F=5:5)	30	17.3	33.4	50.7	55.8	69.4	87.4
		55	8.8	20.2	36.3	28.4	42.0	62.6
		65	6.5	15.8	30.7	21.0	32.8	52.9
	PF料 (P:F=6:4)	30	17.0	36.1	52.6	54.8	75.1	90.7
		55	9.1	21.7	40.7	29.4	45.1	70.2
		65	6.5	16.5	34.4	21.0	34.3	59.3

增长而减小。②在相同掺量条件下,掺入 PF 料的胶砂抗压强度均比单掺粉煤灰的高,且随着龄期的增长提高幅度有所增加,可见 PF 料的活性较粉煤灰要高,且后期仍保持较高的活性。这不仅由于磷矿渣和粉煤灰细度不同,互相填充空隙,产生复合填充效应,而且早期磷矿渣的活性较粉煤灰高,后期粉煤灰的活性得到激发,能保证不同时期胶砂的强度发展。此外,两者复掺还能改善胶凝材料组成,使两者的火山灰反应更加充分,水泥石基体的结构更加致密,强度更高,因此,磷矿渣和粉煤灰复掺能使两者优势得到有效互补^[7]。③2 种水泥复掺 PF 料在相同掺量条件下,复掺比例 P:F=6:4 组胶砂 28 d 龄期抗压强度均高于其他 2 组胶砂,可见,复掺比例 P:F=6:4 时,能更加有效地发挥磷矿渣与粉煤灰不同细度颗粒之间的复合填充及活性效应,使胶砂更为密实,强度更高。

根据胶砂抗压强度试验结果,经回归分析可以得出 2 种水泥 7 d,28 d 和 90 d 龄期抗压强度与粉煤灰及磷矿渣掺量的关系:

普通硅酸盐水泥:

$R_7 = 46.047 - 0.562P - 0.633F, r^2 = 0.9857$

$R_{28} = 57.371 - 0.326P - 0.622F, r^2 = 0.9266$

$R_{90} = 62.982 + 0.152P - 0.451F, r^2 = 0.8320$

中热硅酸盐水泥:

$R_7 = 29.189 - 0.348P - 0.374F, r^2 = 0.9837$

$R_{28} = 48.847 - 0.396P - 0.620F, r^2 = 0.9882$

$R_{90} = 63.106 - 0.251P - 0.694F, r^2 = 0.9671$

式中: R_d 为水泥胶砂 d 天龄期抗压强度,MPa; P 为磷矿渣质量分数,% ; F 为粉煤灰质量分数,%。

由回归公式可以看出:中热硅酸盐水泥的胶砂抗压强度随龄期的增长率比普通硅酸盐水泥高,磷矿渣的活性比粉煤灰高,而粉煤灰的掺量对各龄期胶砂抗压强度的影响系数均比磷矿渣要大。

4 结 语

a. 水泥水化热随龄期的增长而增加,随掺合料掺量的增大而降低,7 d 龄期水化热的降低率均小于掺合料的掺量质量分数;水泥的放热峰值出现时间随掺合料掺量增大向后推迟。

b. 在相同掺量条件下,复掺比例采用 P:F=6:4 的水泥 7 d 龄期水化热比其余 2 种比例低,大部分复掺 PF 料的胶砂 7 d 龄期水化热略高于单掺粉煤灰组胶砂,但复掺 PF 料水泥的放热峰值出现时间比单掺粉煤灰水泥的放热峰值出现时间有一定程度的推迟。

c. 胶砂抗压强度随掺合料掺量的增加而降低,降低幅度随着龄期的增长而减小;在相同掺量条件下,掺入 PF 料的胶砂抗压强度均比单掺粉煤灰的高,且提高幅度随着龄期的增长而 (下转第 62 页)

水工程容积经验计算公式,就可确定蓄水设施的工程规模。

对于山丘区雨水利用蓄水工程规划,为保证规划区域用水要求,通过水资源供需平衡分析,一般可以确定蓄水工程全年供水量(考虑复蓄),这就相当于已知了概化水库的容积。为进一步将概化水库的容积分解到单位面积平均集蓄容积或分散布置的各蓄水设施的容积,应考虑当地地形特点、蓄水工程自身损失、概化处理损失等因素予以修正。

3 结 论

a. 对于丘陵山区雨水集蓄利用工程,可以将小型水库或微型塘坝等蓄水设施进行一定的聚合概化处理,以便于模型的建立与决策求解。通过实例运用,表明该处理过程是必要的和可行的。

b. 通过计算分析,蓄水工程规模对复蓄次数的确定有直接的影响。由于与现状蓄水规模所对应的复蓄次数较大,不能在规划中直接采用,同时现状仍有弃水存在,这与丘陵山区雨水利用规划原则不符。为充分利用当地雨水资源,减少外引水量与弃水量,必须增加蓄水规模以充分拦蓄降雨径流,重新进行水量平衡计算。

c. 从一般模拟模型分析的过程可知,用水过程对水量平衡计算有着直接的影响。因此,在推算中要结合当地小流域综合治理、土地整治、种植业结构调整等相关规划,对用水过程的合理性和前瞻性作出准确的判断。

d. 来水过程对水量平衡计算也有直接的影响,若有长系列降雨资料,一方面可以根据某一设计来水频率选择多个代表年(即可以得到多个降雨过程),再分别推算各个代表年下的复蓄次数,最后取其均值作为采用值,同时,也可以采用随机模拟模型模拟某一设计来水频率下的降雨过程,再推算相应的复蓄次数,对采用值进行适当修正。

e. 实例表明确定复蓄次数的分析方法是可行的,采用值也是符合当地实际情况的。因此,复蓄次数的确定,提高了山丘区雨水利用蓄水设施规模确定的可靠性和准确性,对我国其他山丘区雨水利用规划蓄水设施规模的确定具有很好的参考价值。

参考文献：

[1] 刘昌明,牟海省.我国水资源可持续开发中的雨水利用[M].徐州:中国矿业大学出版社,1998.
[2] 刘小勇,吴普特.雨水资源集蓄利用研究综述[J].自然资源学报,2000,15(2):189-193.
[3] 张祖新,龚时宏,王晓玲,等.雨水集蓄工程技术[M].

北京:水利水电出版社,1999:1-6.

[4] 王健,蔡焕杰,林性粹.雨水集蓄利用研究进展[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2001,29(增刊):89-93.
[5] 付国岩.雨水集蓄利用工程蓄水设施容积计算[J].防渗技术,1999,5(3):11-13.
[6] 李少斌.雨水集流工程中蓄水窖经济容积的计算方法[J].防渗技术,2000,6(2):16-21.
[7] SL267—2001,雨水集蓄利用工程技术规范[S].
[8] 朱强,李元红.论雨水集蓄利用的理论和实用意义[J].水利学报,2004,35(3):60-65.
[9] 雨水利用专业委员会.雨水集蓄利用学科发展与展望[J].中国水利,2004(11):31-33.
[10] 新沂市水文中心站.新沂市水资源开发利用现状调查分析报告[R].徐州:新沂市水利局,2003.
[11] 江苏省水文总站.江苏省水文手册[R].南京:江苏省水利厅,1976.

(收稿日期:2008-09-08 编辑:方宇彤)

(上接第 58 页)增大,在相同掺量条件下,复掺比例采用 $P:F=6:4$ 能使胶砂更为密实,强度更高。

d. 复掺 PF 料时,粉煤灰的掺量对各龄期胶砂抗压强度的影响系数均比磷矿渣大。

e. 采用 PF 料复掺不仅可以延迟水化热放热峰值出现的时间,还充分发挥了磷矿渣早期活性高和粉煤灰后期强度增长快以及对耐久性有利的优势,达到优势互补。

参考文献：

[1] 杨华全,董维佳,林育强.粉煤灰与矿渣粉对水泥水化热及胶砂强度影响[J].人民长江,2007,38(5):108-111.
[2] 陈秀铜,刘德富,李璐.掺磷矿渣混凝土性能试验研究[J].水力发电学报,2007,26(6):57-60.
[3] 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.
[4] 方永浩,王成,朱丹红,等.碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的性能研究[J].河海大学学报:自然科学版,2007,35(5):549-552.
[5] 陈霞,易俊新,曾力,等.掺粉煤灰和磷矿粉混凝土的性能研究[J].粉煤灰综合利用,2006,1(1):22-23.
[6] 陈磊,朱卫明,贾冬.粉煤灰和磷矿渣复掺技术在碾压混凝土中的应用[J].粉煤灰,2006(4):33-35.
[7] 聂强,陈磊,牛文阁.不同掺合料对水泥水化热的影响[J].粉煤灰,2007(3):3-5.

(收稿日期:2009-01-05 编辑:方宇彤)