

DOI:10.3880/j.issn.1006-7647.2015.04.019

磷渣粉石灰石粉复合掺合料及其混凝土的性能试验

王珩^{1,2}, 陆采荣^{1,2}, 梅国兴^{1,2}, 刘伟宝^{1,2}, 戈雪良^{1,2}, 杨虎^{1,2}

(1. 南京水利科学研究院材料结构研究所, 江苏 南京 210024;
2. 水利部水工新材料工程技术研究中心, 江苏 南京 210024)

摘要: 为了研究磷渣粉、石灰石粉复合掺合料(PL掺合料)替代粉煤灰的可行性,测试了磷渣粉和石灰石粉、Ⅱ级粉煤灰等材料的基本性能,对比分析了其水泥浆体的微观形貌,测试了不同掺合料大坝混凝土的力学、耐久、变形性能。通过PL掺合料混凝土与粉煤灰混凝土的性能对比试验,结果表明PL掺合料在微观结构和宏观性能方面综合优于Ⅱ级粉煤灰,尤其是其长龄期的抗压强度、极限拉伸值等性能;PL掺合料成本低廉,具有较高的技术经济效益和社会效益,在缺乏优质粉煤灰的西南地区,可以替代粉煤灰作为大坝混凝土的掺合料。

关键词: 掺合料;磷渣粉;石灰石粉;粉煤灰;微观形貌;孔结构;大坝混凝土

中图分类号: TV42⁺.3; TU528.041 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-7647(2015)04-0085-05

Performance test of phosphorus slag powder and limestone powder compound mineral additive and the compounded concrete/WANG Heng^{1,2}, LU Cairong^{1,2}, MEI Guoxing^{1,2}, LIU Weibao^{1,2}, GE Xueliang^{1,2}, YANG Hu^{1,2}
(1. Materials and Structural Engineering Department, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210024, China;
2. Research Center of Ministry of Water Resources on New Materials in Hydraulic Structures, Nanjing 210024, China)

Abstract: In order to study the feasibility of the compound mineral additives composed of phosphorus slag powder and limestone powder (PL) for substituting fly ash (FA), basic characteristics of phosphorus slag powder (P), limestone powder (L) and FA were tested. Additionally, the micro structures of their cement paste were analyzed comparatively, and the performance of mechanical, durability, deformation of dam concrete with different mineral additives were tested. According to the comparison of characteristics of PL concrete and FA concrete, it is concluded that the performance of PL concrete is better than that of FA concrete on micro and macro scales, especially on the long-term compressive strength, and ultimate tensile strain scale. Besides, the PL mineral additive has lower cost as well as higher technical and social benefits. Thus, in Southwest China, where it is lacking high-quality FA, the substitution of PL additive for FA as mineral additive used in dam concrete is feasible alternative.

Key words: mineral additive; phosphorus slag powder; limestone powder; fly ash; micro morphology; pore structure; dam concrete

国内混凝土坝的建造过程中,通常采用火电厂的粉煤灰作为混凝土掺合料。粉煤灰是火力发电的副产品,由除尘器收集烟气中的颗粒得到,其化学组成主要为SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃和CaO,物相多为玻璃体,也有石英、莫来石、赤铁矿等晶体,占5%~50%^[1]。

随着国内水电工程的不断开建,粉煤灰逐渐成为紧缺资源,而很多大型水电工程所在地附近没有大型火电厂,使得粉煤灰价格居高不下,已经没有经济性可言。当前火电厂出于环保的考虑,在高质量的燃煤中掺加了低质量的煤,使得粉煤灰的品质一定程度有所降低,且由于排放限制,粉煤灰中残留的

硫含量也较高,使用这样的粉煤灰作为掺合料,对混凝土的体积稳定不利。因此需要寻找新的掺合料来替代粉煤灰,如采用铁矿渣粉和石灰石粉等^[2]。

西南地区磷矿较多,磷渣是电炉法制备黄磷时的工业副产品,用电炉法制取黄磷时,在黄磷的制备过程中,利用焦炭和硅石作为还原剂和成渣剂,使磷矿石中的钙和二氧化硅化合形成熔融炉渣,将之排出后经高压水淬急冷,即为粒化电炉磷渣,简称磷渣。磷渣中主要成分为CaO·xSiO₂,x的取值通常在0.8~1.2范围内,这部分主要为玻璃体,总量约在85%以上,其他组分如Al₂O₃质量分数大多小于

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(Y412003, Y413010)

作者简介:王珩(1979—),男,江苏睢宁人,高级工程师,主要从事水工混凝土研究。E-mail:wangheng@nhri.cn

5%, P_2O_5 一般小于 3.5%, 但很难小于 1%。另外还有部分结晶相, 如石英、假硅灰石、方解石及氟化钙等^[3-4]。目前磷渣资源在西南地区分布较广, 使用成本相对较低, 已开始用作混凝土的活性掺合料^[5-6], 但磷渣粉的粉磨成本相对较高, 如果单独采用磷渣粉作为掺合料, 其经济效益并不显著^[7]。

石灰石粉是石灰石经过磨细得到的粉末, 粒径小于 0.016 mm, 主要成分为 $CaCO_3$, 掺入混凝土中主要发挥微集料效应和形态效应。一般认为石灰石粉无活性, 但其本身可以作为水化产物的核, 从而促进 C_3S 的早期水化, 提高混凝土早期强度, 但对后期强度贡献较低^[8]。石灰石来源广泛, 容易粉磨, 成本低廉, 如果采用磷渣粉与石灰石粉复合, 作为粉煤灰的替代材料, 且混凝土性能不降低, 将会产生巨大的经济效益。本文通过试验系统研究了磷渣粉、石灰石粉的基本物理性能、微观形貌及浆体孔结构, 结合工程实际, 对比了磷渣粉与石灰石粉复合掺合料(以下简称 PL 掺合料)混凝土和粉煤灰(指 II 级粉煤灰, 下同)掺合料混凝土配合比及其主要力学、变形、耐久等性能, 并分析了 PL 掺合料的经济效益和社会效益。

1 试验原材料

水泥采用永保中热水泥, 其物理性能指标试验结果如下: 3 d、7 d、28 d 抗折强度分别为 4.7 MPa、6.1 MPa 和 8.7 MPa, 抗压强度分别为 20.5 MPa、31.9 MPa 和 51.8 MPa, 初凝时间 185 min, 终凝时间 3.9 h, 安定性 1.5 mm, 比表面积 $343 \text{ m}^2/\text{kg}$, 密度 $3.18 \text{ g}/\text{cm}^3$, 标准稠度用水量 27.0% (以上指标均符合 GB200—2003《中热硅酸盐水泥、低热硅酸盐水泥和低热矿渣硅酸盐水泥》的要求)。参照 DL/T5387—2007《水工混凝土掺用磷渣粉技术规范》^[9] 的相关规定进行磷渣粉、石灰石粉、粉煤灰的基本性能试验, 结果见表 1, 其中安定性采用雷氏夹法测定。

表 1 掺合料性能检验结果

材料	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	45 μm 筛余/%	需水量 比/%	含水量/ 安定性	安定性
磷渣粉	2.89	379	24	100	0.1	合格
石灰石粉	2.66		25	103	0.1	合格
粉煤灰	2.26		26	99		合格
PL 掺合料	2.77		25	100		合格

注: 磷渣粉的比表面积通过试验控制在 $350 \sim 400 \text{ m}^2/\text{kg}$, 此时具有较好的性价比和较低的能耗^[10]; 石灰石粉的细度控制在 $45 \mu\text{m}$ 筛余 25% 左右具有较好的经济性。

采用激光粒度仪对 3 种掺合料的粒度分布进行了分析, 结果见图 1。

由检测结果可见, 水泥性能符合国家标准要求,

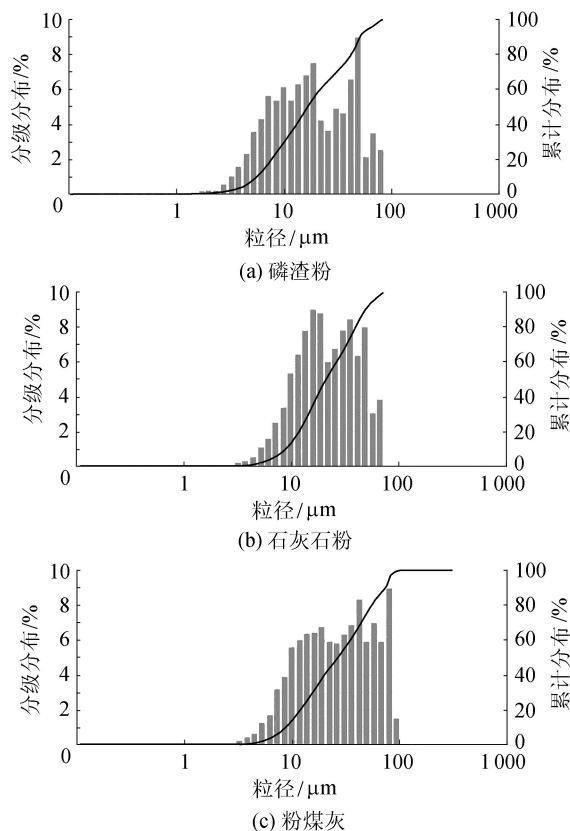
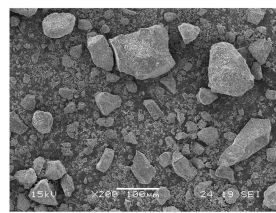


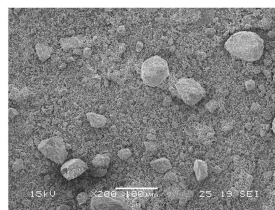
图 1 掺合料颗粒粒度分布

几种掺合料的 $45 \mu\text{m}$ 筛余接近。激光粒度分析结果表明, 磷渣粉、石灰石粉、粉煤灰的平均粒径分别为 $23.2 \mu\text{m}$ 、 $25.3 \mu\text{m}$ 、 $32.5 \mu\text{m}$, 磷渣粉和石灰石粉的颗粒粒径较粉煤灰小。

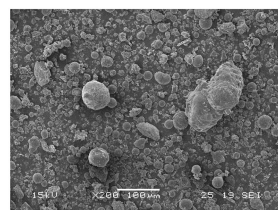
采用扫描电镜对磷渣粉、石灰石粉、粉煤灰等掺合料原材料进行形貌观察, 发现这 3 种材料在颗粒形貌上存在明显差异, 如图 2 所示。磷渣粉棱角最多, 石灰石粉颗粒较圆滑, 有少许棱角, 而粉煤灰颗粒则呈球形。



(a) 磷渣粉



(b) 石灰石粉



(c) 粉煤灰

图 2 掺合料颗粒微观形貌

对磷渣粉、石灰石粉、粉煤灰和 PL 掺合料等 4 种掺合料参照 DL/T 5387—2007《水工混凝土掺用

磷渣粉技术规范》^[9]的相关规定进行胶砂强度比试验。试验采用永保中热水泥和 ISO 标准砂,胶砂的配比为水泥 315 g、掺合料 135 g、水 225 g、标准砂 1350 g,掺合料的取代水泥量为 30%,磷渣粉、石灰石粉按 5:5 混合。按照 ISO 的标准成型方法成型后,放置在养护箱中 24 h,然后脱模,将胶砂试件放入 20℃水中养护至规定龄期。

胶砂抗压强度比试验结果见图 3,可见 4 种掺合料的胶砂抗压强度比有明显差异,磷渣粉早期较低,后期(90 d)较高^[11],石灰石粉的强度比基本不随龄期延长而增长,粉煤灰的后期强度发展低于磷渣粉,PL 掺合料与粉煤灰接近,后期略高。

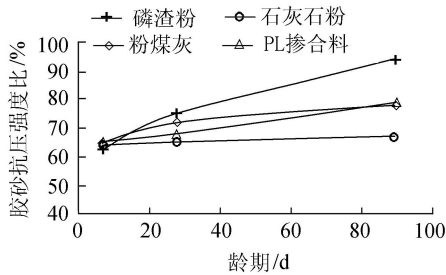


图 3 4 种掺合料胶砂抗压强度比试验结果

2 掺合料浆体孔结构

为了进一步分析 PL 掺合料的水化浆体孔结构特征,对 4 种掺合料制作净浆试件,试件水胶比为 0.5,掺合料用量为 30%,标准养护到相应龄期后取内部自然断面小块,用无水乙醇终止水化。采用美国康塔公司的 PoroMatter GT-60 压汞仪进行孔结构测试。

4 种掺合料水泥净浆水化 7 d、28 d、90 d 后的孔结构测试结果见图 4~6。由试验结果可见,4 种掺合料的孔隙率随龄期延长而降低,但石灰石粉的孔隙率 28 d 和 90 d 龄期降低很小;平均孔径方面,4 种掺合料随龄期延长而逐步降低,由于粉煤灰颗粒较粗,早期平均孔径较大,但后期由于粉煤灰的二次水化,降低较快;有害孔方面,磷渣粉降低最快,PL 掺合料和粉煤灰次之,石灰石粉降低最慢。综上所述,4 种掺合料的孔结构优劣次序为:磷渣粉、PL 掺合料、粉煤灰、石灰石,可见在微观结构层面上,PL 掺合料与粉煤灰具有类似性能。

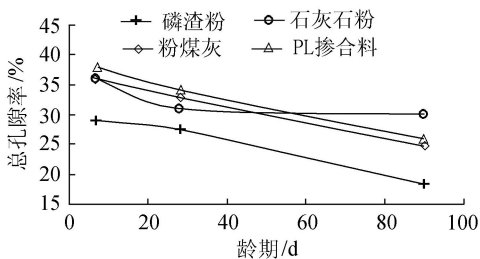


图 4 浆体总孔隙率与龄期关系

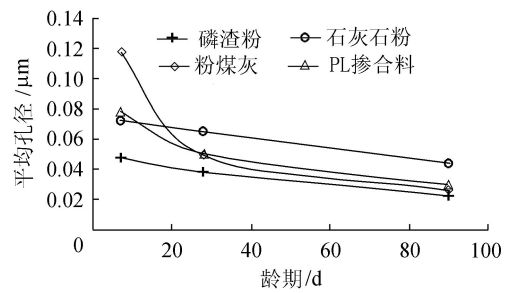


图 5 浆体平均孔径与龄期关系

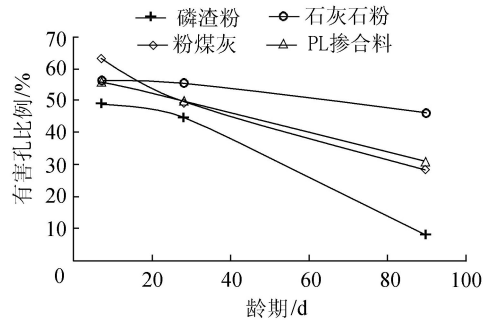


图 6 浆体有害孔比例与龄期关系

3 混凝土对比试验

西南地区某大型水电站总装机容量主坝采用碾压混凝土重力坝,主体工程混凝土量约 285 万 m^3 。初设阶段大体积混凝土掺合料拟选用粉煤灰,但粉煤灰存在运距远、供应紧张、品质波动大等问题。为保证掺合料的供应和品质稳定,满足工程建设要求,开展了 PL 掺合料可行性试验研究工作。混凝土主要设计指标见表 2,PL 掺合料中的磷渣粉和石灰石粉比例为 5:5。

表 2 大体积混凝土主要设计指标

类别	级配	混凝土强度等级	设计龄期/d	耐久性要求	工程部位
碾压	三	C15	90	W4F50	坝体内部
碾压	二	C25	90	W8F100	坝体上、下坝坡
常态	三	C25	90	W10F100	坝体基础

采用粉煤灰和 PL 掺合料分别对这 3 类混凝土进行了试拌和相关性能试验,其配合比和性能试验结果见表 3~6,其中细骨料为正长岩,碾压混凝土粗骨料为砂岩,常态混凝土粗骨料为正长岩。不同掺合料的混凝土满足相同的工作性要求和配制强度要求。抗冻和抗渗性能试验龄期为 90 d。

对于碾压混凝土,PL 掺合料混凝土弹性模量略低于粉煤灰混凝土,而极限拉伸值略高于粉煤灰混凝土;对于常态混凝土,PL 掺合料混凝土的极限拉伸值明显好于粉煤灰混凝土。PL 掺合料混凝土的强度略高于粉煤灰混凝土,且 90 d 后差异更加明显,这是由于磷渣粉后期发挥了作用,且其颗粒多棱角,有利于抗压强度的提高。在水泥用量接近的情

表 3 坝体大体积混凝土配合比

混凝土类型	掺合料	编号	水胶比	单方材料用量/kg					
				水	水泥	粉煤灰	PL 掺合料	砂	石
三级配碾压	粉煤灰	L3RF	0.50	87	78	96		699	1556
	PL 掺合料	L3RPL	0.50	86	77		94	691	1539
二级配碾压	粉煤灰	L2RF	0.45	96	107	107		775	1379
	PL 掺合料	L2RPL	0.45	100	111		112	750	1392
三级配常态	粉煤灰	L3NF	0.46	108	164	70		659	1467
	PL 掺合料	L3NPL	0.50	108	151		64	653	1454

表 4 坝体大体积混凝土力学性能

编号	抗压强度/MPa				轴压弹性模量/GPa			极限拉伸值/ 10^{-6}		
	7 d	28 d	90 d	180 d	28 d	90 d	180 d	28 d	90 d	180 d
L3RF	7.1	10.2	16.8	18.5	32.1	34.5	37.5	38	58	65
L3RPL	8.4	14.6	22.1	25.6	27.2	32.6	34.2	46	68	76
L2RF	12.0	19.8	25.4	29.2	31.6	33.5	35.6	49	68	76
L2RPL	12.6	21.5	29.7	33.3	29.3	32.7	33.5	60	73	84
L3NF	16.1	21.6	29.2		23.1	26.5		56	88	
L3NPL	15.4	22.3	29.3		22.0	23.8		88	106	

表 5 坝体大体积混凝土耐久性和绝热温升

编号	相同最大压力下 渗水高度/mm	要求的冻融循环次数下 相对动弹性模量/%	28 d 绝热温升/ $^{\circ}\text{C}$	28 d 单位水泥用量温升/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$)
L3RF	41.4	78	16.8	0.2154
L3RPL	35.5	80	17.1	0.2220
L2RF	28.5	84	19.9	0.1860
L2RPL	25.5	88	21.9	0.1973
L3NF	24.5	81	32.4	0.1976
L3NPL	23.0	85	30.7	0.2033

表 6 坝体大体积混凝土变形性能

编号	自生体积变形/ 10^{-6}							干缩率/ 10^{-6}							
	1 d	3 d	7 d	28 d	60 d	90 d	180 d	1 d	3 d	7 d	14 d	28 d	60 d	90 d	180 d
L3RF	3	5	5	11	15	19	16	22	40	65	99	155	177	200	207
L3RPL	-1	1	4	9	10	12	11	59	77	145	202	282	340	354	377
L2RF	3	5	5	9	10	15	18	31	57	98	148	222	276	298	309
L2RPL	2	3	5	11	14	16	16	61	109	210	248	338	394	418	440
L3NF	5	7	9	6	8	7	8	66	82	172	265	330	414	450	456
L3NPL	5	8	6	3	2	9	8	52	111	183	298	421	506	510	516

况下,采用 PL 掺合料的混凝土绝热温升值略高,但抗渗性能和抗冻性能好于粉煤灰;对于常态混凝土,由于粉煤灰混凝土的水泥用量高出 13 kg,因此绝热温升值高于 PL 掺合料混凝土,但从单位水泥用量温升看,3 类混凝土中,粉煤灰混凝土的单位水泥用量温升均较小,可以认为 PL 掺合料混凝土的 28 d 绝热温升略高于粉煤灰混凝土;PL 掺合料混凝土的自生体积变形值略低于粉煤灰混凝土,但总体仍为微膨胀型,这与采用的水泥品种有关。值得注意的是,PL 掺合料混凝土的干缩率较大,但干缩试验仅仅是作为实验室评定材料特性的方法,与实际施工特别是大体积混凝土的工况差异较大,这一点在混凝土的施工上可通过加强养护来降低收缩的不利影响。

由试验结果看,与粉煤灰混凝土相比,采用 PL

掺合料的混凝土,其抗压强度普遍较高,特别在 90 d 后增长较快;轴压弹性模量较低,极限拉伸值较高;90 d 的抗渗性能和抗冻性能较好;自生体积变形总体相当,180 d 干缩率较大;28 d 绝热温升值略高。可以认为,PL 掺合料混凝土的性能总体略好于粉煤灰混凝土,特别是 90 d 后的长龄期性能^[12]。

4 经济性分析

以 2010 年前后材料价格为例,距该工程所在地最近的电厂,其粉煤灰出厂价约为 120 元/t,运费按 0.6 元/(t·km)计算,从热电厂到工地约 550 km,粉煤灰的工地价为 450 元/t;而对于磷渣粉,从黄磷厂运输到粉磨厂烘干粉磨,再运到工地,单价约 490 元/t,石灰石粉工地价为 200 元/t,则 PL 掺合料单价约

345 元/t,比粉煤灰节约 105 元/t,按 1m^3 混凝土平均 PL 掺合料用量 100 kg 计算,主体工程可以节约材料成本约 3 000 万元。

5 结 论

a. 磷渣粉、石灰石粉、粉煤灰具有相近的细度,粉煤灰略粗。4 种掺合料的抗压强度比发展特征分别为:磷渣粉强度比早期较低,后期较高;石灰石粉的强度比随龄期延长增长很少;粉煤灰的后期强度发展低于磷渣粉;PL 掺合料与粉煤灰接近,后期有超越粉煤灰的趋势。

b. 微观孔结构分析结果表明,PL 掺合料浆体的孔结构与粉煤灰浆体类似,4 种掺合料的浆体孔结构优劣顺序为磷渣粉、PL 掺合料、粉煤灰、石灰石粉,这与胶砂抗压强度特性一致。

c. 与同水胶比或相近水胶比的粉煤灰混凝土相比,采用 PL 掺合料的混凝土具有以下优势:抗压强度普遍较高,特别在 90 d 后增长较粉煤灰混凝土快;轴压弹性模量较低,极限拉伸值较高,对混凝土的抗裂有利;90 d 的抗渗性能和抗冻性能较好;同时 PL 掺合料混凝土的 28 d 绝热温升值略高,长期干缩率较大,对混凝土抗裂存在一定的不利影响,但可以通过施工手段得到有效控制。

d. PL 掺合料具有显著的经济优势,综合技术性能略好于粉煤灰。因此,PL 掺合料可以替代粉煤灰作为大坝混凝土的掺合料,且具有较高的技术经济效益和社会效益。

参考文献:

[1] 史才军. 碱-激发水泥和混凝土[M]. 北京:化学工业出版社,2008:49-50.

[2] 纪辉,陆采荣,王珩. 土卡水电站混凝土新型复合掺合料研究与应用[J]. 云南水力发电,2006,22(6):52-54 (JI Hui, LU Cairong, WANG Heng. Research and application of a new type concrete compound admixture for construction of the Tuka River Hydropower Project [J]. Yunnan Water Power,2006,22(6):52-54. (in Chinese))

[3] 于忠政,陆采荣. 大朝山水电站碾压混凝土新型 PT 掺合料的研究与应用[J]. 水力发电,1999(5):15-16. (YU Zhongzheng,LU Cairong. Research and application of a new PT mineral additive in the Dachaoshan Hydropower Station[J]. Water Power,1999(5):15-16. (in Chinese))

[4] 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,1993(3):43-46. (LENG Faguang, FENG Naiqian. Actuality of research and comprehensive utilization on phosphorus slag[J]. China Building Materials Science & Technology, 1993(3):43-46. (in Chinese))

[5] 曹庆明. 磷矿渣:新型混凝土掺合料的应用[J]. 水利水电科技进展,1999,19(2):61-63. (CAO Qingming. Application of a new concrete mineral additive phosphorus slag[J]. Advances of Science and Technology of Water Resources,1999,19(2):61-63. (in Chinese))

[6] 陈秀铜,李璐. 磷矿渣作掺合料的碾压混凝土性能试验[J]. 武汉大学学报:工学版,2008,41(4):56-58. (CHEN Xiutong,LI Lu. Experimental study of phosphorus slag RCC behavior [J]. Engineering Journal of Wuhan University,2008,41(4):56-58. (in Chinese))

[7] 谭建军,李勇. 粉煤灰、磷矿渣、锰硅渣等材料在水工混凝土中的应用评述[J]. 贵州水力发电,2012,26(2):72-75. (TAN Jianjun,LI Yong. Statement of application of flyash, phosphorus slag and manganese silicon slag in hydraulic concrete. [J]. Guizhou Water Power,2012,26(2):72-75. (in Chinese))

[8] 肖开涛,董芸,杨华全. 石灰石粉用作碾压混凝土掺合料的试验研究[J]. 长江科学院院报,2009,26(4):44-47. (XIAO Kaitao, DONG Yun, YANG Huaquan. Test study of limestone powder mixed in RCC [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute,2009,26(4):44-47. (in Chinese))

[9] DL/T 5387—2007 水工混凝土掺用磷渣粉技术规范[S].

[10] 陈军磊,齐砚勇. 黄磷矿渣的粉磨动力学研究[J]. 中国粉体技术,2007(5):7-9. (CHEN Junlei, QI Yanyong. Research of grinding kinetics for yellow phosphorous slag [J]. China Powder Science & Technology,2007(5):7-9. (in Chinese))

[11] 梅国兴,刘伟宝. 掺凝灰岩粉磷矿渣粉水泥浆体水化的 SEM 分析[J]. 混凝土,2003(3):49-51. (MEI Guoxing, LIU Weibao. SEM analysis of the hydrate of tuff grout and phosphorus-slag grout [J]. Concrete,2003(3):49-51. (in Chinese))

[12] 周麒雯,李光伟,杨代六. 水工磷矿渣碾压混凝土的基本性能试验研究[J]. 水电站设计,2006,22(4):52-55. (ZHOU Qiwen, LI Guangwei, YANG Dailiu. The experiment research of basic properties of hydraulic phosphorus RCC [J]. Design of Hydroelectric Power Station,2006,22(4):52-55. (in Chinese))

(收稿日期:2014-04-04 编辑:熊水斌)

