

黄磷渣改性对水泥复合胶凝材料性能的影响

包明, 吴雄, 杨文, 赵日照

(中建商品混凝土有限公司, 湖北 武汉 430205)

摘要: 本文通过石灰和偏高岭土复掺方法对黄磷渣水泥进行改性研究, 用混合正交试验方法研究不同掺量的偏高岭土和石灰复合对水泥性能的影响, 结果表明: 当黄磷渣掺量在 30% 时, 偏高岭土与石灰复合改性对胶凝体系的早期力学性能有显著增强效果, 同时缩短磷渣水泥的凝结时间, 使其达到 P•O42.5 水泥的性能要求。利用 30% 磷渣、6% 偏高岭土和 2% 石灰的最佳配比作为水泥混合材, 改性后的磷渣水泥早期水化过程加快, 减少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, 提升其早期强度。

关键词: 黄磷渣水泥复合胶凝材料正交设计

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.026

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 04-0122-05

黄磷渣是黄磷生产的副产品, 通常在电炉制取黄磷的过程中, 每生产 1 t 黄磷大约产生 8-10 t 黄磷渣^[1-3], 这造成黄磷渣年排放量高达数百万 t, 却因为其无法有效利用而绝大多数处于露天堆放状态, 这样不仅浪费资源、占用土地、而且严重污染周边环境与地下水资源, 因此亟待解决黄磷渣工业固体废弃物再利用的问题^[4-6]。

黄磷渣主要成分与矿渣相似, 主要由 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等组成, 但其含有少量的 P_2O_5 ^[3-7]。这使黄磷渣在水泥工业中作为混合材时, 存在着早期强度偏低、凝结时间偏长等问题。这就导致黄磷渣在水泥工业作为掺合料使用量较低, 且利用率远低于矿渣。利用传统的机械改性方法, 可增大黄磷渣的比表面积, 来增强黄磷渣的活性。但这不仅延长磨机工作时间增大能耗, 且也会使黄磷渣中 P 等有害离子更易溶出^[8-10], 导致黄磷渣水泥的凝结时间延长和早期强度严重

不足。因此利用黄磷渣改性来解决黄磷渣水泥早期强度低和凝结时间长的问题^[7], 成为黄磷渣工业废弃物的大规模运用亟待解决的问题。偏高岭土是一种优异的矿物掺合料, 可提高水泥的早期强度, 利用其层状结构, 可吸附一部分黄磷渣中的有害成分 P, 减少 P_2O_5 对混凝土强度和凝结时间的不利影响。

本文重点研究了偏高岭土和石灰复掺对黄磷渣水泥性能的影响, 利用偏高岭土中的活性铝和石灰碱激发作用来提高黄磷渣的活性, 生产优质的黄磷渣掺合料, 改善黄磷渣水泥的早期强度, 生产高掺量黄磷渣的高性能水泥。

1 试验原材料与方法

1.1 原材料

水泥熟料、黄磷渣、偏高岭土的化学成分见表 1, 水泥熟料的性能指标见表 2。

表 1 原材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of raw materials

原材料	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	LOSS
熟料	21.54	2.94	5.12	64.58	0.25	0.79	0.16	0.01	2.94	0.01
黄磷渣	39.63	0.85	3.09	49.12	2.34	1.73	0.41	2.68	0.15	0.16
偏高岭土	57.37	0.77	38.36	0.03	0.07	0.49	0.39	0.61	0.02	1.04

收稿日期: 2018-04-24; 改回日期: 2018-05-21

基金项目: 掺合料对大体积混凝土水化温升的贡献研究 (CSCECC-2017-07) 磷石膏在绿色建材中的综合利用技术 (ZJXJ-2016-06)

作者简介: 包明 (1989-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事工业固体废弃物处理工作。

表2 熟料的物理性能指标
Table 2 Physical properties of clinker

项目	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准稠度 用水量 /%	凝结时间 / (h:min)		抗压强度 /MPa		抗折强度 /MPa	
			初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
指标	358	26.2	2:16	3:15	31.3	51.1	5.8	8.9

其中熟料中已掺有3%的脱硫石膏。偏高岭土的主要化学成分为活性二氧化硅和氧化铝，其总含量达到了95%。

1.2 试验方法

水泥胶砂的成型和养护和强度试验参照标准 GB/T 1761 《水泥胶砂强度检验方法》进行。凝结时间参照 GB/T1346 《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行。黄磷渣的物相分析试验采用德国 Bruker 公司生产的 D8 advance 型 X 射线衍射仪。综合热分析试验采用德国 NETZSCH 公司生产的型号为 STA449c/3/G 同步热分析仪进行分析。

2 结果与分析

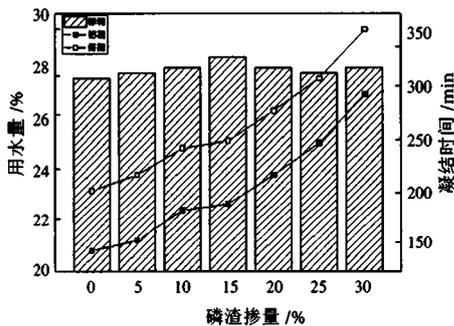


图1 不同掺量的黄磷渣对水泥凝结时间的影响

Fig. 1 the effect of different content of phosphorus slag on the setting time of cement

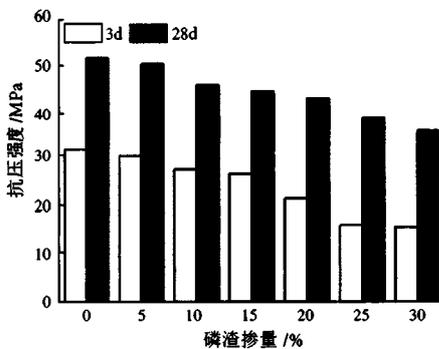


图2 不同掺量黄磷渣对水泥强度的影响

Fig. 2 Effect of different content of phosphorus slag on cement strength

2.1 黄磷渣掺量对水泥性能的影响

不同掺量的黄磷渣对水泥标准稠度用水量、凝结时间和强度的影响分别见图1、2。

由图1可知，随着黄磷渣掺量增加，水泥的标准稠度用水量基本保持不变，这表明黄磷渣需水量基本上与水泥熟料保持一致。胶凝体系的凝结时间随黄磷渣掺量增加而延长，黄磷渣掺量在胶凝材料的10%以内，对胶凝体系的凝结时间影响不大，超过20%明显影响水泥凝结时间，而掺量超过30%，水泥凝结时间延长2h左右。从图2可知，黄磷渣在水泥中掺入量为30%，相比黄磷渣为5%掺入量时，水泥3d强度和28d强度分别降低了49.8%和36.4%。随着黄磷渣掺量增加，水泥的各个龄期的强度逐渐下降，且在3d的下降幅度最大，而水泥28d强度也有一定程度的下降。黄磷渣掺量为30%时，水泥3d强度只有15.8MPa。试验结果表明，黄磷渣水泥的早期强度低和凝结时间的延长限制了高掺量黄磷渣混合材的应用。

2.2 混合正交试验设计

通过前期试验确定了偏高岭土和石灰的最佳掺量范围，但发现其单独对黄磷渣水泥改性存在不足，同时偏高岭土和黄磷渣的火山灰活性都需 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 来激发。设计偏高岭土和石灰复合的混合正交试验对黄磷渣水泥性能的影响进行研究。试验选择了 $L_4 \times 2^4$ 混合正交表进行设计，对偏高岭土设计了4个水平，对其他的石灰、黄磷渣采用了2个水平。确定正交设计的因子和水平见表3。

表3 正交试验设计的水平因子
Table 3 Horizontal factor of orthogonal test design

因素 水平	A 偏高岭土 /%	B 石灰 /%	C 磷渣 /%
1	2	0	15
2	4	2	30
3	6		
4	8		

表4 混合正交设计
Table 4 Hybrid orthogonal design

试验	A	B	C	4	5
	偏高岭土 /%	石灰 /%	磷渣 /%		
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	2	1	1	2	2
4	2	2	2	1	1
5	3	1	2	1	2
6	3	2	1	2	1
7	4	1	2	2	1
8	4	2	1	1	2

表5 正交试验的强度测试结果

Table 5 Strength results of orthogonal experiment test

试验	抗折强度 /MPa			抗压强度 /MPa		
	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
1	5.7	6.5	8.9	26.3	36.5	47.0
2	4.2	5.6	7.7	21.2	30.2	40.5
3	5.8	5.8	8.1	28.9	37.2	48.0
4	4.3	5.2	6.4	22.5	30.8	42.0
5	4.8	5.0	6.0	22.1	32.8	43.5
6	5.7	6.1	7.6	32.9	42.5	56.6
7	4.1	4.8	6.2	22.1	30.7	42.6
8	5.4	5.5	7.7	27.6	36.7	52.0

表6 极差分析

Table 6 Poor analysis

	A	B	C	4	5
	偏高岭土 /%	石灰 /%	磷渣 /%		
K1	87.5	181.1	203.6	184.5	188.2
K2	90	191.1	168.6	187.7	184
K3	100.1				
K4	94.6				
k1	43.8	45.3	50.9	46.1	47.1
k2	45.0	47.8	42.2	46.9	46.0
k3	50.1				
k4	47.3				
极差 S	6.3	2.5	8.75	0.8	1.05

对表5试验结果的黄磷渣水泥28d抗压强度进行极差分析,结果见表6。由k值计算可知,A因素的3水平最佳;B因素的2水平最佳;C因素的1水平最佳,其中 $k^C_1=50.9$ 为最大。A、B、C三因素的极差均大于空白组4、5。C(黄磷渣)这一因素极差最大, $S=8.75$,它就是关键因素;B(石灰)的极差最小, $S=2.5$,它就是次要因素。根据极差大小,顺次排出因素的主次顺序为: $C > A > B$ 。通过28d极差分析,得到最优方案,即为 $C1A3B2$ 。使用相同的分析方法,对3d、7d的抗压强度结果进行分析,同样可以得到最优方

案均为 $C1、A3、B2$ 。通过表6极差分析最优组为15%磷渣、6%偏高岭土和2%石灰,其强度满足标号P·O52.5水泥要求。本文旨在研究对高掺量磷渣的应用,因此选用30%磷渣、6%偏高岭土和2%石灰作为水泥混合材进行下面研究探索。对掺有30%磷渣的复合改性的最优配比,进行水泥物理性能指标的核,试验结果见表7。JC/T 740《磷渣硅酸盐水泥》中对PPS42.5水泥要求3d抗压强度不小于15MPa,28d不小于42.5MPa;GB 175《通用硅酸盐水泥》中对P·O42.5水泥要求3d抗压强度不小于17MPa,28d不小于42.5MPa。

表7 改性后黄磷渣水泥的物理性能指标

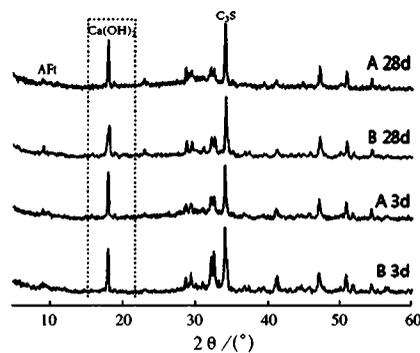
Table 7 Physical performance of modified phosphorus slag cement.

标准稠度用水量 /%	凝结时间/(h:min)		抗压强度 /MPa		抗折强度 /MPa	
	初凝	终凝	3d	28d	3d	28d
27.2	3:16	4:15	28.9	45.6	4.8	7.9

表7可知,30%磷渣、6%偏高岭土和2%石灰改性后满足P·O42.5黄磷渣水泥使用要求。

2.3 微观机理分析

对掺有30%磷渣的试样A与30%磷渣、6%偏高岭土和2%石灰的试样B进行XRD对比分析,试验结果见图3。



(A: 30%磷渣, B: 30%磷渣、6%偏高岭土和2%石灰)

图3 A、B组3d、28d的XRD图谱

Fig 3. XRD patterns of group A B after 3 d and 28 d

由图3可知, $Ca(OH)_2$ 的峰随龄期的增长而逐渐下降,这是由于黄磷渣和偏高岭土中的活性 $SiO_2、Al_2O_3$ 反应生成C-S-H凝胶和钙矾石而大量消耗 $Ca(OH)_2$ 。对比A、B可知,在各个龄期B组 $Ca(OH)_2$ 峰均低于A组。这是由于磷渣水泥中掺入生石灰后,浆体碱性增大,在 OH^- 的极化作用下,

磷渣玻璃体在碱性环境中逐渐解聚，Al-O-Al、Si-O-Si 及 Si-O-Al 键断裂，而偏高岭土中含有大量的活性成分 SiO₂、Al₂O₃ 能在早期与水泥水化产物 Ca(OH)₂ 反应，从而消耗 Ca(OH)₂，使得水泥存在足够的 Ca²⁺、SO₄²⁻ 生成 AFt 和 C-S-H 凝胶，促进磷渣和偏高岭土在水泥水化过程逐渐发挥其火山灰活性效应。

分别对 A、B 进行热重分析，其中 A、B 磷渣水泥的水化 3d 的龄期的水泥试样的 TG 的第二阶段的热重损失为 2.88%、2.58%。水化 28 d 龄期的净浆试样伴随着 3.01%、2.14% 的失重。通过失重损失计算 Ca(OH)₂ 的质量见表 8。

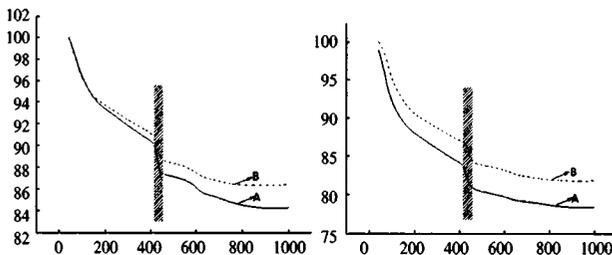


图4 热重分析

Fig. 4 Thermogravimetric analysis

表8 水泥浆体不同龄期的 Ca(OH)₂ 的含量

Table 8 Content of Ca(OH)₂ at different age of cement paste.

名称	3 d	28 d
A	11.8	12.4
B	10.6	8.83

从表 8 可知：3 d 时改性后磷渣水泥的 Ca(OH)₂ 的量比未改性的磷渣水泥降低 10.2%，而 28 d 时降低了 28.8%。这是由于在前期偏高岭土可以发挥其火山灰活性，消耗磷渣水泥中 Ca(OH)₂，由于 OH 的极化作用，能使黄磷渣粉在水泥水化过程中逐渐发挥其火山灰活性效应，从而使磷渣水泥在 28 d 有极低的 Ca(OH)₂。

3 结论

(1) 随着黄磷渣掺量的增加，黄磷渣硅酸盐

水泥标准稠度用水量基本不变，凝结时间明显延长，3d 抗压强度逐渐降低。掺入 30% 黄磷渣后，水泥的凝结时间延长 2 h，强度只有 15.8 MPa。

(2) 使用偏高岭土和石灰对磷渣水泥改性，都可以提高磷渣水泥的早期强度，同时缩短磷渣水泥的凝结时间。通过混合正交试验得到 6% 偏高岭土和 2% 石灰，当黄磷渣掺量在 15% 时，可使水泥强度达到 52.5 MPa 以上，当黄磷渣掺量在 30% 时，可使水泥强度达到 42.5 MPa 以上。

(3) 从 XRD 分析和热重分析可知，利用偏高岭土和石灰改性后的黄磷渣水泥，可以减少 Ca(OH)₂ 量，加快其早期水化过程，缩短凝结时间，提升其早期抗压强度。

参考文献：

[1] 卢红军, 罗先波. 利用黄磷渣作原料生产水泥熟料 [J]. 水泥. 1999 (0): 18-19.

[2] 高旭伟, 吴勇生. 黄磷渣资源化利用的现状与发展趋势 [J]. 中国资源综合利用. 2010(1): 28-30.

[3] 刘世荣, 肖金凯. 贵州黄磷渣的成分特征 [J]. 矿物学报. 1997(3): 329-336.

[4] 孙成, 郑峰伟, 任圆圆, 等. 黄磷渣资源化利用研究 [J]. 现代化工. 2017(8): 28-31.

[5] 李甫, 沈毅. 贵州省黄磷渣资源化利用研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊. 2007 (4): 18-20.

[6] 杨家宽, 肖波, 王秀萍. 黄磷渣资源化进展与前景 [J]. 矿产综合利用. 2002 (5): 37-41.

[7] 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.

[8] 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 (4): 40-44.

[9] 程麟, 盛广宏, 皮艳灵. 磷渣对硅酸盐水泥凝结时间的影响及机理 [J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2004. 26(5): 5-8, 24.

[10] 魏莹, 李兆锋, 李丙明, 等. 磷渣对水泥混凝土性能的影响及机理探讨 [J]. 硅酸盐通报. 2008(4): 822-826

(下转 97 页)

黄铁矿形式存在，并与高岭石共生；石英主要以单体形式存在。较高的铁、钛矿物杂质对原矿及煅烧产品有很大的影响，因此如何充分地去除菱铁矿和锐钛矿等主要铁、钛矿物杂质成为开发利用该矿的关键因素。

参考文献：

- [1] 余力, 刘全军, 高扬, 等. 四川叙永某高岭土增白试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(10): 3157-3161.
- [2] 徐世友, 乐智广, 陆和品. 云南元谋花岗岩蚀变高岭土工艺矿物学研究 [J]. 云南地质, 2013, 32(1): 95-97.
- [3] 易龙生, 黎七荣, 齐莉娜, 等. 宁乡某高岭土的工艺矿物学研究 [J]. 矿产综合利用, 2016(2): 78-80.
- [4] 苗立锋, 包镇红, 宋福生, 等. 几种高岭土的组成与可塑性研究 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(2): 333-336.
- [5] 邵晓秋, 石晓岚, 陈丽昆, 等. 草酸漂白铁染高岭土的研究 [J]. 非金属矿, 2014(4): 53-55.
- [6] 杜振宝, 路迈西, 丁靖洋. 煤系高岭土资源开发利用现状 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2010(2): 47-49.

Study on Process Mineralogy of Coal-series Kaolin from Sichuan

Liu Yuhai, Li Haiming

(Bureau of Land and Resources of Luobei County, Luobei, Heilongjiang, China)

Abstract: To provide a theoretical basis for the rational development of the coal-series kaolin mineral resource in Sichuan, the process mineralogy of local coal-series kaolin was studied with the help of X-Ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), polarizing microscope and electron probe micro-analyzer (EMPA). The results showed that the content of Al_2O_3 in the coal-series kaolin was 31.33% with the main component kaolinite. The content of main coloring impurities Fe_2O_3 and TiO_2 in the ore were 2.99% and 5.35%, respectively, belonging to the high-iron and high-titanium coal-series kaolin. The occurrence state of iron existed mainly in the form of siderite and pyrite. The titanium in the ore was mainly in the form of anatase, and a small amount of titanium was also present in the form of rutile, coexisting with vanadium-bearing minerals.

Keywords: Coal-series kaolin; Process mineralogy; Occurrence state

////////////////////////////////////
(上接 125 页)

Influence of the Modification Phosphorus Slag on the Properties of Cement Composite Cementitious Materials

Bao Ming, Wu Xiong, Yang Wen, Zhao Rixu

(China Construction Ready Mixed Concrete Co., Ltd., Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The method of lime and metakaolin mixed modification of phosphorus slag cement was studied. With the mixed orthogonal experiment method, the effect of different dosages of metakaolin and lime composite on the properties of cement was investigated. The results showed that when the phosphorus slag content is 30%, metakaolin and lime composite modification has significantly shortened the setting time of the gel system and enhanced the early mechanical properties of phosphorous slag cement. Using the optimum ratio of 30% phosphorus slag, 6% metakaolin and 2% lime as cement mixture, the early hydration process of the modified phosphorus slag cement was accelerated, reducing the amount of $Ca(OH)_2$ and improving its early strength.

Keywords: Yellow phosphorus slag; Cement; Composite cementing material; Orthogonal design