

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1339 – 1346

**Procedia  
Engineering**[www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia)

2011 Chinese Materials Conference

## Influence of different localities phosphorous slag powder on the performance of portland cement

Xun Xu <sup>a,b,\*</sup>, Yao Zhang <sup>a,b</sup> and Sanxia Li <sup>a,b</sup><sup>a</sup>*School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, P. R. China*<sup>b</sup>*State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Mianyang 621010, P. R. China*

### Abstract

Three kinds of phosphorous slag powders from different localities (companies) were selected to test the dissolved phosphorus content in 3d curing age. Influence of different localities of the phosphorous slag powder on water requirement of normal consistency, setting time, soundness and mortar strength was studied. The results showed that the retarding effect of phosphorous slag powder and its dissolved phosphorus content was closely related. Under the condition of the same mixing amount, the more dissolved phosphorus content, the longer setting time. When the specimens contained same phosphorous slag powder, the dissolution rate and dissolved quantity increased with the increase of the specific surface area. And the setting time also increased with the increase of the specific surface area. The difference in the mortar strength of the phosphorous slag powders from different localities may be attributed to the comprehensive effect between retarding effect and pozzolanic effect.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

*Keywords:* phosphorous slag powder; performance; Portland cement

## 不同产地磷渣粉对硅酸盐水泥性能的影响

徐迅, 张瑶, 李三霞

*西南科技大学材料科学与工程学院, 四川省非金属复合与功能材料重点实验室, 四川省绵阳市, 621010*

\* Corresponding author. Tel.: +86-816-241-9212; fax: +86-816-241-9212.

E-mail address: [xuxun@swust.edu.cn](mailto:xuxun@swust.edu.cn).

## 摘要

本论文选用 3 个产地的磷渣粉，测试 3d 龄期内的可溶性磷含量的变化，研究了不同磷渣粉对标准稠度用水量、凝结时间、安定性和力学性能的影响。结果表明：磷渣粉的缓凝作用与其可溶性磷含量密切相关，当掺量一致时，磷渣粉中可溶性磷含量越多，则其凝结时间越长。对于同一产地磷渣而言，比表面积越大，溶出速率也越大，溶出量也越大，水泥试样的凝结时间也长。不同磷渣粉对强度的影响是磷渣粉缓凝作用和活性作用两方面综合效应的结果。

**关键词：**磷渣粉；可溶性磷；缓凝

## 1. 前言

磷渣是电炉法生产黄磷的过程中排放的废渣。将磷矿石、硅石和焦炭喂入电炉中熔化，焦炭与磷矿石中的氧结合后将磷以气态形式释放，同时磷矿石中含有的氟酸盐、磷化石灰石、砂及粘土等杂质没有被还原就残留于废渣中<sup>[1]</sup>。其化学过程可以用下面的反应式来表示：



由于各个厂家的生产条件不一样，使得磷渣成分的波动较大，这取决于生产黄磷时所用磷矿石、硅石、焦炭的化学组成和配比关系。磷渣离炉前呈熔融状态，温度在 1350~1400℃之间，其产出状态有两种，即自然冷却形成的块状磷渣和水淬骤冷形成的粒状磷渣。磷渣的矿物组成与产出状态密切相关，只有急冷的磷渣才有活性，慢冷磷渣是没有活性的。

从磷渣的利用现状来看，尽管磷渣的应用途径广泛，但总的利用率不高。已有研究表明<sup>[2-4]</sup>，磷渣在水泥混凝土中的应用能够明显改善混凝土的耐久性，并能降低水泥混凝土的生产成本。

目前的研究大多是针对同种磷渣进行，没有对不同来源的磷渣进行对比研究。因此，研究不同产地磷渣对水泥性能的影响是十分必要的。

## 2. 试验原材料及方法

### 2.1. 试验原材料

本实验所用磷渣来自三家磷化工企业，分别来自成都广川实业有限公司（S）、绵阳启明星磷化工有限公司（Y）、四川省眉山市广益磷化工有限公司（M）。将这三种磷渣粉磨成三个不同级别比表面积（A、B、C）的磷渣粉来进行试验。粉磨前将磷渣在 105℃下烘 4h，测得其含水率小于 1%。

磷渣的化学成分结果见表 1，其中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 及 MgO 的测定方法依据 GB/T176，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 F 的测定依据 DL/T5387，分别采用磷钼酸喹啉重量法及氟离子选择电极法测定。

表 1 各产地磷渣的化学成分 (wt%) Table 1 Chemical composition of phosphorous slag from different localities

| Company | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | F    | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|------|-----------------|-------------------|------------------|
| S       | 38.52            | 4.58                           | 1.24                           | 44.80 | 3.62 | 3.81                          | 2.16 | 0.25            | 0.20              | 0.34             |
| Y       | 39.01            | 2.46                           | 0.96                           | 47.53 | 3.57 | 3.72                          | 2.32 | 0.05            | 0.11              | 0.19             |
| M       | 39.11            | 2.38                           | 0.74                           | 47.47 | 4.60 | 2.85                          | 2.46 | 0.22            | 0.03              | 0.15             |

磷渣粉的密度和比表面积的测定分别按照 GB/T208-1994 和 GB/T8074-2008 来进行, 其结果如表 2 所示。

表 2 磷渣粉的密度和比表面积

Table 2 Density and specific surface area of phosphorous slag powders

| Samples                                   | SA   | SB   | SC   | YA   | YB   | YC   | MA   | MB   | MC   |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Density(g/cm <sup>3</sup> )               | 2.84 | 2.89 | 2.96 | 2.72 | 2.78 | 2.81 | 2.94 | 3.11 | 3.19 |
| Specific surface area(m <sup>2</sup> /kg) | 393  | 422  | 550  | 393  | 463  | 516  | 401  | 494  | 549  |

本实验中水泥来自重庆拉法基水泥有限公司, P·O42.5R 水泥(C), 标准砂来自厦门艾思欧标准砂有限公司, 符合 GB/T17671-1999。

## 2.2. 试验方法

将磷渣粉在 105℃~110℃下烘干 2h, 取 0.2g, 精确至 0.001g, 置于 50ml 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 放入 20℃恒温水浴箱。待测时, 采用旋转式分离机(飞鸽牌系列离心机, TOL80-2B)分离, 其旋转分离速度为 4000r/min, 分离时间 4min。取上层清液, 采用磷钒钼黄分光光度法测定溶液中的磷离子浓度<sup>[5]</sup>。

分别用不同产地不同比表面积的磷渣粉替代 10%、30%、50%的水泥, 得到掺磷渣粉的水泥试样, 试验一共有 28 组, 其中一组为空白试验。

水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验根据 GB/T1346-2001 进行。水泥胶砂强度检验根据 GB/T17671-1999 进行, 测试 3 天、28 天和 56 天胶砂强度。

## 3. 试验结果及分析

### 3.1. 可溶性磷含量

磷在磷渣中的存在状态及含量与生产黄磷的原材料及控制过程有关。未完全反应的磷矿石, 以正磷酸盐状态存在; 氧化磷在高温炉中发生聚合反应, 生成环状或链状多聚磷酸盐, 以网络形成体的形态存在于玻璃体当中; 还原产物磷单质, 由于来不及挥发, 被固溶于磷渣内。

磷渣与水接触时, 磷酸根离子逐渐溶出, 溶出的量与磷在磷渣中的存在状态有关。正磷酸盐溶解度较高, 多聚磷酸盐溶解度较低。然而不论磷以何种状态存在于磷渣中, 仅溶出的磷酸根才能对水泥的水化产生影响。因此, 以磷渣浸泡液中磷酸根离子的浓度, 来分析不同种类磷渣的有效缓凝组分含量。

实验结果如图 1 所示。磷的溶出速率很低, 且对于同一产地磷渣而言, 比表面积越大, 溶出速率也越大, 溶出量也越大。溶出速率在初期较快, 随着浸泡时间延长, 磷的溶出速率逐渐降低。其中磷渣 S 溶出速率最大, 溶出量也最多。

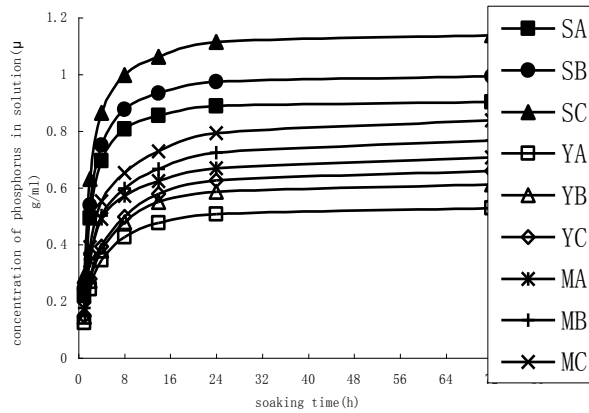


Fig.1 Relationship of dissolved quantity of phosphorus with specific surface area and soaking time

图 1 磷的溶出量与比表面积和浸泡时间的关系

3.2. 水泥标准稠度用水量、凝结时间和安定性

掺入磷渣粉后的水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性试验结果见表 3。

表 3 各产地磷渣粉对标准稠度用水量、凝结时间和安定性的影响

Table 3 Influence of phosphorous slag powder from different localities on water requirement of normal consistency, setting time and soundness

| Sample | Content (%) | Water requirement of normal consistency (%) | Setting time(min)  |                  | Soundness |
|--------|-------------|---|--------------------|------------------|-----------|
|        |             |   | Initial setting(%) | Final setting(%) |           |
| C      | 0           | 27.2  | 165                | 222              | Qualified |
|        | 10          | 27.4  | 285                | 335              | Qualified |
| SA     | 30          | 27.0  | 780                | 870              | Qualified |
|        | 50          | 26.7  | 1105               | 1420             | Qualified |
| SB     | 10          | 27.3  | 295                | 430              | Qualified |
|        | 30          | 27.2  | 915                | 1170             | Qualified |
|        | 50          | 27.1  | 1310               | 1975             | Qualified |
| SC     | 10          | 27.0  | 570                | 650              | Qualified |
|        | 30          | 26.7  | 1382               | 1538             | Qualified |

|    |    |      |      |      |           |
|----|----|------|------|------|-----------|
|    | 50 | 26.5 | 1594 | 2214 | Qualified |
|    | 10 | 27.2 | 170  | 227  | Qualified |
| YA | 30 | 26.9 | 245  | 330  | Qualified |
|    | 50 | 26.6 | 321  | 483  | Qualified |
|    | 10 | 27.3 | 180  | 233  | Qualified |
| YB | 30 | 26.8 | 250  | 350  | Qualified |
|    | 50 | 26.4 | 365  | 490  | Qualified |
|    | 10 | 26.8 | 195  | 238  | Qualified |
| YC | 30 | 26.5 | 255  | 375  | Qualified |
|    | 50 | 26.2 | 380  | 500  | Qualified |
|    | 10 | 27.4 | 175  | 265  | Qualified |
| MA | 30 | 27.2 | 275  | 385  | Qualified |
|    | 50 | 26.4 | 480  | 630  | Qualified |
|    | 10 | 27.2 | 195  | 270  | Qualified |
| MB | 30 | 27.2 | 330  | 495  | Qualified |
|    | 50 | 27.1 | 565  | 720  | Qualified |
|    | 10 | 27.0 | 205  | 285  | Qualified |
| MC | 30 | 26.8 | 397  | 540  | Qualified |
|    | 50 | 26.4 | 625  | 870  | Qualified |

### 3.2.1. 标准稠度用水量

在掺量较小时，磷渣粉的比表面积对标准稠度用水量的影响较小。随着掺量增加，磷渣粉比表面积对水泥试样的标准稠度用水量的影响逐渐增大。对于同一产地的磷渣粉来说，掺量相同时，比表面积越大，标准稠度用水量越少；磷渣粉一定时，掺量越多，标准稠度用水量越少。但当磷渣粉比表面积接近水泥比表面积时，磷渣粉掺量对标准稠度用水量的影响不大。但总的来看，磷渣粉掺入水泥中后有一定程度的减水作用。

### 3.2.2. 凝结时间

磷渣粉掺量为 10%时，磷渣粉对凝结时间的影响较小。随着掺量的增加，磷渣粉对凝结时间的影响逐渐增大。对于同一产地的磷渣，掺量一定时，比表面积越大，水泥试样的凝结时间越长；比表面积一定时，随着掺量的增加，水泥的凝结时间也随之延长。同时，还可以看出，不同产地磷渣的缓凝强度不同，磷渣 S 对水泥的凝结时间的影响效果最明显，其次是磷渣 Y，但磷渣

M 和磷渣 Y 的缓凝效果差不多。

由表 3 中还可看出，各产地磷渣粉对水泥标准稠度用水量和凝结时间的影响是成反比的，一般规律是，比表面积越大，标准稠度用水量越小，而其缓凝效果越强，凝结时间越长。

结合图 1 和表 3 可知，磷渣粉对凝结时间的影响，即磷渣粉的缓凝作用，与磷渣粉中可溶性磷含量密切相关。当掺量相同时，磷渣粉中可溶性磷含量越多，则其缓凝效果越强，凝结时间越长。

### 3.2.3. 安定性

由表 3 可知，掺有各产地磷渣粉的水泥的安定性均合格。

### 3.3. 胶砂强度

实验结果如表 4 所示。

表 4 各产地磷渣对胶砂强度的影响

Table 4 Influence of phosphorous slag powder from different localities on mortar strength

| Sample | Content (%) | Flexural strength(MPa) |     |      | Compressive strength (MPa) |      |      |
|--------|-------------|------------------------|-----|------|----------------------------|------|------|
|        |             | 3d                     | 28d | 56d  | 3d                         | 28d  | 56d  |
| C      | 0           | 5.7                    | 9.9 | 10.1 | 26.0                       | 50.5 | 55.9 |
| SA     | 10          | 4.7                    | 9.0 | 9.3  | 22.6                       | 48.8 | 57.8 |
|        | 30          | 3.7                    | 7.6 | 8.9  | 15.9                       | 35.8 | 48.3 |
|        | 50          | 2.5                    | 4.6 | 6.4  | 9.0                        | 20.9 | 30.8 |
| SB     | 10          | 4.8                    | 8.8 | 10.0 | 22.4                       | 49.1 | 55.8 |
|        | 30          | 2.7                    | 6.6 | 8.2  | 12.2                       | 33.1 | 40.5 |
|        | 50          | 2.7                    | 5.3 | 6.6  | 10.5                       | 23.9 | 31.7 |
| SC     | 10          | 4.6                    | 9.2 | 9.6  | 21.4                       | 48.0 | 53.9 |
|        | 30          | 3.7                    | 7.7 | 9.3  | 16.3                       | 41.6 | 50.5 |
|        | 50          | 0.4                    | 5.8 | 7.2  | 1.8                        | 25.4 | 37.6 |
| YA     | 10          | 4.8                    | 8.8 | 10.1 | 22.1                       | 48.1 | 53.3 |
|        | 30          | 3.5                    | 8.1 | 10.0 | 16.2                       | 36.6 | 46.6 |
|        | 50          | 2.8                    | 5.9 | 8.4  | 10.2                       | 18.8 | 39.1 |
| YB     | 10          | 5.0                    | 8.8 | 9.3  | 21.3                       | 44.2 | 53.0 |
|        | 30          | 4.5                    | 8.4 | 10.0 | 17.9                       | 35.2 | 32.8 |
|        | 50          | 3.3                    | 6.0 | 8.5  | 12.7                       | 28.2 | 42.3 |
| YC     | 10          | 5.0                    | 9.0 | 9.8  | 21.4                       | 43.5 | 55.5 |
|        | 30          | 3.9                    | 8.1 | 9.4  | 17.0                       | 40.1 | 51.0 |
|        | 50          | 2.5                    | 6.0 | 8.1  | 10.6                       | 22.8 | 36.8 |
| MA     | 10          | 4.4                    | 9.0 | 9.3  | 20.4                       | 45.8 | 50.8 |

|    |    |     |     |     |      |      |      |
|----|----|-----|-----|-----|------|------|------|
|    | 30 | 3.9 | 8.4 | 9.8 | 15.5 | 35.4 | 42.6 |
|    | 50 | 2.1 | 5.6 | 8.2 | 8.8  | 22.7 | 35.1 |
| MB | 10 | 4.7 | 9.2 | 8.9 | 20.8 | 45.6 | 54.5 |
|    | 30 | 3.9 | 8.3 | 9.5 | 16.2 | 39.6 | 50.6 |
|    | 50 | 2.3 | 6.3 | 8.4 | 9.4  | 27.3 | 42.9 |
| MC | 10 | 4.7 | 8.7 | 9.4 | 20.7 | 46.0 | 54.0 |
|    | 30 | 3.5 | 7.9 | 9.5 | 16.1 | 40.6 | 52.0 |
|    | 50 | 2.0 | 6.1 | 8.2 | 8.6  | 28.1 | 41.6 |

磷渣粉对强度的影响有两方面作用：一方面当磷渣粉比表面积增大时，其火山灰活性提高；另一方面，由于磷渣粉比表面积增大时，磷的溶出速率增大，对水泥的缓凝作用加强，在早期有降低强度的效应，后期反而对强度有比较好的增长效应。因此，磷渣粉的强度在于两种影响效应的综合作用。

对于早期强度（3d），这三个产地磷渣粉的缓凝效果大于其活性的贡献，比表面积越大，缓凝效果越明显。磷渣粉掺量越多，早期强度越低，主要是缓凝作用占据了主导地位。

对于中期强度（28d），随着磷渣粉掺量的增加，胶砂强度逐渐降低。对于同产地、同一掺量的磷渣粉而言，随着比表面积增加，胶砂强度降低不多。这可归因于机械活化导致磷渣有较多的反应接触面，使得表面断键增多，因而磷渣的活性增加。当磷渣掺量为 10% 时，磷渣的比表面积对水泥胶砂强度几乎没有影响；当磷渣粉的掺量在 30% 以上时，随着比表面积增加，强度却有一定程度增长。

对于后期强度（56d），磷渣粉的细度对胶砂强度的影响更为明显，且随着磷渣粉掺量的增多，胶砂强度逐渐减少。当磷渣掺量低于 30% 时，随着磷渣粉比表面积增大，胶砂强度降低不多。其原因在于，当磷渣的比表面积增大时，磷渣的密实填充效应发挥出来，填充了水泥石的空隙，提高了其致密度，从而提高后期强度。但当掺量达到 50% 时，由于水泥量的减少，磷渣粉活性发挥的较少，因而强度相比空白试样下降较多。

#### 4. 结论

- (1) 对于同一产地磷渣而言，比表面积越大，溶出速率也越大，溶出量也越大。溶出速率在初期较快，随着浸泡时间延长，磷的溶出速率逐渐降低。其中磷渣 S 溶出速率最大，溶出量也最多。
- (2) 各产地的磷渣粉对标准稠度用水量影响不大，有一定的减水效果。
- (3) 对于同一产地的磷渣，掺量一定时，比表面积越大，凝结时间越长；比表面积一定时，随着掺量的增加，凝结时间也随之延长。
- (4) 磷渣粉的缓凝作用与磷渣粉中可溶性磷含量密切相关，即磷的溶出速率及溶出量是磷渣缓凝的关键因素，而非磷渣总磷含量。当掺量一致时，磷渣粉中可溶性磷含量越多，则其缓凝效果越强，凝结时间越长。
- (5) 磷渣粉具有缓凝作用而降低强度的一方面作用，又有二次水化反应和微集料反应增加强度的一方面作用，不同产地、不同掺量、不同细度磷渣粉对强度的影响要看这两方面的综合效应。

#### 致谢

本文感谢四川省非金属复合与功能材料重点实验室开放基金项目（09zxk08）资助。

## References

- [1] Shi CJ. *Alkali-activated cements and concretes*. Beijing: Chemical industry press, 2008.
- [2] Ge XL, Zeng L, Fang KH, Liu DM. Influence of phosphorus-slag on properties of hydraulic concrete. *Journal of Hydroelectric Engineering* 2008;**27(2)**:84-88.
- [3] Jia JJ, Ye JX, Shi YJ. Experimental study of influence of phosphorus slag admixture on concrete mechanics performance. *Coal Ash China* 2007;**B**:3-6.
- [4] Chen YZ, Chen B, Long SZ. Experimental study of large admixing amount technology of phosphorous slag cement. *Development Guide to Building Materials* 2007;**4**:34-36.
- [5] Nanjing University. *Inorganic and analytical chemistry experiments*. Fourth edition. Beijing: Higher education press; 2006, p. 101-102.