

原状磷石膏基水硬性胶凝材料的制备与性能表征

周灿灿,郭小雨,邓先功,樊传刚

(安徽工业大学 材料科学与工程学院,安徽 马鞍山 243032)

摘要:以原状磷石膏(简称磷石膏)、水泥(P.O 42.5)、矿渣、粉煤灰为原料,将水泥、矿渣、粉煤灰粉体直接加入磷石膏浆体中进行浆粉搅拌,制备出磷石膏-矿渣-水泥基(PBC)和磷石膏-矿渣-水泥-粉煤灰(PBCF)基水硬性胶凝材料的净浆硬化试样,并对PBC和PBCF净浆硬化试样的性能进行表征。结果表明:PBC试样的3 d抗压强度较低,7,28 d龄期抗压强度随水泥掺量的增加先增加后降低,水泥掺量20%(质量分数)时,试样的7,28 d龄期抗压强度达到最大值,后者为26.4 MPa;PBCF试样的7,28 d抗压强度随粉煤灰掺量的增加先增加后降低,粉煤灰掺量为15%(质量分数)时,试样的7,28 d抗压强度均达到最大值,分别为17.0,28.7 MPa;PBCF试样软化系数均 ≥ 0.88 。

关键词:原状磷石膏;水硬性胶凝材料;软化系数;浆粉混合

中图分类号:TU 411.01 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-7872.2019.01.006

Preparation & Characterization of Original Phosphogypsum-based Hydraulic Cementitious Materials

ZHOU Cancan, GUO Xiaoyu, DENG Xiangong, FAN Chuangang

(School of Material Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

Abstract: Using the original phosphogypsum slurry (PS), cement (P.O 42.5), blast furnace slag (BFS) and fly ash as raw materials, adding the powder of cement, BFS and fly ash directly to PS to mix them, the specimens of PS-BFS-cement (PBC) and PS-BFS-cement-fly ash (PBCF) based hydraulic cementitious materials were prepared. The properties of specimens of PBC and PBCF were characterized. The results show that the specimens of PBC have the lower compressive strength (CS) of 3 d, and their CS of 7 d and 28 d increase firstly and then decrease with the increase of cement content. The specimens with 20% (mass fraction) cement have the highest value of CS at 7 d and 28 d among all the specimens of PBC, and its CS value of 28 d is 26.4 MPa. CS values of 7 d and 28 d for specimens of PBCF firstly increase and then decrease with the increase of fly ash content. The specimens with 15% (mass fraction) fly ash have the highest value of CS at 7, 28 d among all the specimens of PBCF, which are 17.0, 28.7 MPa respectively. The softening coefficient of specimens of PBCF ≥ 0.88 .

Key words: original phosphogypsum; hydraulic cementitious materials; softening coefficient; mixing of slurry and powders

磷石膏(主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)是生产磷酸过程中产生的一种工业废渣,产量巨大,每生产1 t磷酸产生4.5~5.5 t的磷石膏^[1]。目前仅有15%的磷石膏得到了循环利用(用于水泥缓凝剂、建筑材料、土壤改良剂、填充矿坑^[2]等方面),剩余的85%被作为固废堆放处置。堆放未经处理的磷石膏不但占用大量土地,而且对周边的生态环境造成严重污染。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 经过热处理可成为气硬性胶凝材料,但由于热处理需消耗大

收稿日期:2018-12-29

基金项目:国家重大科研仪器研制项目(41627801)

作者简介:周灿灿(1994—),女,安徽亳州人,硕士生,主要研究工业副产石膏的绿色高效资源化。

通信作者:樊传刚(1967—),男,安徽淮南人,教授,博导,主要研究方向为绿色、低碳无机非金属材料。

量的能源,使得磷石膏不能被大规模利用。为大量利用磷石膏,李文杰^[3]尝试以磷石膏为主要原料制备水硬性胶凝材料。马远等^[4],雷东移等^[5],周万良等^[6]分别发现钛石膏、脱硫石膏和氟石膏等工业副产石膏也可被制备成水硬性胶凝材料,且具有较为理想的遇水稳定性,这为以CaSO₄·2H₂O为基础的工业副产石膏大量用于建筑材料提供了契机。

每生产1 t硅酸盐水泥熟料约向环境释放1 t CO₂,因此上述原状磷石膏基水硬性胶凝材料若能部分代替传统的硅酸盐类水泥,则可大幅度减少CO₂的排放。文献[7-9]采用原状磷石膏制备磷石膏基胶凝材料及其混凝土,但原状磷石膏所含的大量水分较难脱出,使其加工成胶凝材料原料的烘干成本较高,如果将不经过烘干的原状磷石膏直接用作胶凝材料的原料,则可大幅度降低磷石膏基建材的加工成本。鉴于此,笔者采用水泥、矿渣微粉、粉煤灰等直接拌入磷石膏浆体的方法,制备出原状磷石膏基水硬性胶凝材料试样,并对其性能进行表征,以期获得综合性能更为理想的原状磷石膏基水硬性胶凝材料。

1 实验

1.1 原料

磷石膏 取自安徽铜陵六国化工股份有限公司磷石膏渣堆场,磷石膏的含水率为30%(质量分数,下同),外观为灰褐色;粉煤灰 取自马鞍山第二电厂,45 μm筛余量为8.5%,一级粉煤灰;矿渣微粉 马钢嘉华建材有限公司生产的S95等级矿渣微粉,比表面积为400 m²/kg,矿渣碱度系数为0.914,属于酸性矿渣;水泥 P.O 42.5水泥,马鞍山海螺水泥有限责任公司生产。原料的主要成分见表1。

表1 实验原料的主要成分及含量,w/%
Tab. 1 Chemical composition of experiment materials, w/%

原料	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
磷石膏(干)	41.3	0.94	7.45	0.18	45.56	0.58	0.15
矿渣微粉	37.8	17.10	33.0	7.90	0.75	0.56	1.43
P.O 水泥	59.7	9.70	22.0	1.60	2.10	3.00	0.45
粉煤灰	5.42	28.90	56.2	1.25	0.80	3.72	0.77

1.2 试样的制备

原状磷石膏渣含水率较高(30%),将其加水调成磷石膏浆体,浆体的含水率为80%。

1.2.1 磷石膏-矿渣-水泥基胶凝材料(简称PBC胶凝材料)的制备

制备PBC胶凝材料的过程中,保持磷石膏(干)的掺量固定不变,质量分数为50%,剩余50%为水泥与矿渣微粉,改变水泥与矿渣微粉的相对掺量,其中水泥的质量分数分别为0,10%,20%,30%,40%,50%。按上述配比称取矿渣、水泥与磷石膏浆体,一起加入净浆搅拌机的搅拌容器中进行浆粉搅拌,搅拌5 min后获得PBC胶凝材料净浆。将净浆浇注入40 mm×40 mm×160 mm的水泥胶砂三联模具中成型,通过振捣消除成型过程中净浆的气泡,静置1 d后脱模,放入(20±2)℃和湿度90%的养护室内养护,获得龄期3,7,28 d PBC胶凝材料净浆硬化试样,随之进行各龄期净浆硬化试样的力学性能测试,探寻性能最优PBC胶凝材料的水泥和矿渣微粉配比。

1.2.2 磷石膏-矿渣-水泥-粉煤灰基胶凝材料(简称PBCF胶凝材料)的制备

以PBC胶凝材料中水泥与矿渣微粉的优化配比为基准,其中水泥与矿渣微粉共同被粉煤灰等量取代,制备PBCF胶凝材料。粉煤灰的取代量(或掺量)分别为10%,15%,20%,25%(质量分数),PBCF胶凝材料净浆硬化试样的制备和养护方法同上。实验过程中保持水和胶凝材料粉体的质量比为0.5。

1.3 试样性能的表征

采用X射线荧光光谱分析仪(XRF,ARL ADVANT'X Intellipower™3600型,德国布鲁克公司生产)分析原料的化学组成。采用MTS Exceed E44电子万能试验机(国产)测试各龄期净浆硬化试样的3,7,28 d的抗压强度及软化系数(软化系数为28 d龄期净浆硬化试样浸泡自来水中48 h后的抗压强度与其干燥状态下的抗压强度之比)。净浆硬化试样体积密度和吸水率按照GB/50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法》中的要求进行测试。将小块净浆硬化试样浸泡在酒精(AR纯度)中,终止净浆硬化试样的水化

反应,取出烘干后,使用JSM-6490LV型扫描电镜(SEM,日本电子公司生产)观察试样截面的显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 PBC胶凝材料的物理性能

图1为水泥掺量对PBC净浆硬化试样各龄期抗压强度的影响。从图1可看出:水泥掺量对试样3 d抗压强度的影响不明显,试样的抗压强度均较低;试样7,28 d的抗压强度随水泥掺量的增加呈先增加后降低的变化趋势,其中 $m(\text{磷石膏}):m(\text{水泥}):m(\text{矿渣})$ 为5:2:3(水泥质量分数为20%)的试样具有最高的7,28 d抗压强度。这是因为PBC胶凝材料遇水后,初期水化反应速度较慢,生成少量的C—S—H凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在的条件下,矿渣中富含大量的 Al_2O_3 可与 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应生成钙矾石(Aft),水化体系中可形成骨架结构。此时,C—S—H凝胶的生成量较少,试样的早期强度主要由Aft提供,故其早期强度较低。随着水化反应的进行,后期可以生成较多的水化产物,致使试样的强度提高。从图1还可看出:掺入适量水泥可以显著提升试样的28 d抗压强度,当水泥质量分数为20%时,试样28 d抗压强度为26.4 MPa;当水泥质量分数达40%时,试样28 d抗压强度仅为11.7 MPa。

图2为水泥掺量对PBC净浆硬化试样软化系数的影响。从图2可看出,水泥质量分数为0~20%时,试样的软化系数随着水泥掺量的增加而增大。这是因为水泥-磷石膏激发矿渣水化后的产物Aft和C—S—H凝胶会包裹未参加反应、并可溶于水的 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体颗粒,减少了试样的内部孔隙,从而提高了试样的耐水性。水泥质量分数为20%~50%时,试样的软化系数随之增加呈下降趋势,随着水泥掺量的增加,矿渣掺量减少,致使PBC胶凝材料的水化产物量减少,过量的 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水且不能被C—S—H凝胶和Aft完全包裹,故试样的软化系数降低^[7]。PBC胶凝材料净浆硬化试样的软化系数均 ≥ 0.86 ,耐水性能良好。

图3为水泥掺量对PBC净浆硬化试样体积密度的影响。从图3可看出,随着水泥掺量的增加,试样的体积密度降低。与C—S—H凝胶($2.3\sim 2.6\text{ g/cm}^3$)相比,PBC胶凝材料水化生成的Aft(1.73 g/cm^3)和过剩 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的理论密度(2.32 g/cm^3)均较低^[11],所以随着水泥掺量的增加,水化生成的C—S—H凝胶量相对减少,对试样的致密化作用减弱,孔隙率增大,导致PBC净浆硬化试样体积密度降低。

2.2 PBCF胶凝材料的物理性能

在制备的PBC净浆硬化试样中, $m(\text{磷石膏}):m(\text{水泥}):m(\text{矿渣})$ 为5:2:3的试样具有最高的7,

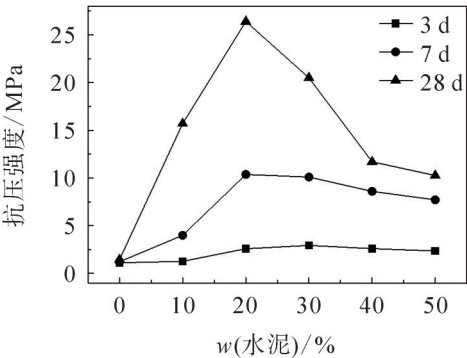


图1 水泥掺量对PBC净浆硬化试样各龄期抗压强度的影响
Fig. 1 Effect of cement content on the compressive strength of PBC paste hardened specimens at different ages

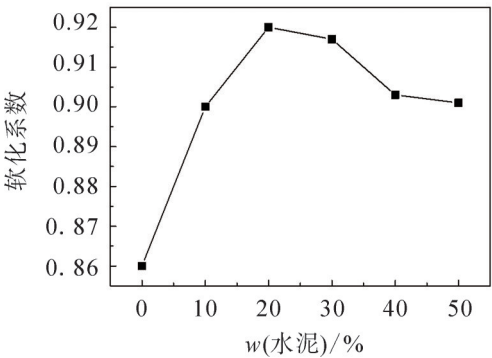


图2 水泥掺量对PBC净浆硬化试样软化系数的影响
Fig. 2 Effect of cement content on the softening coefficient of PBC paste hardened specimens

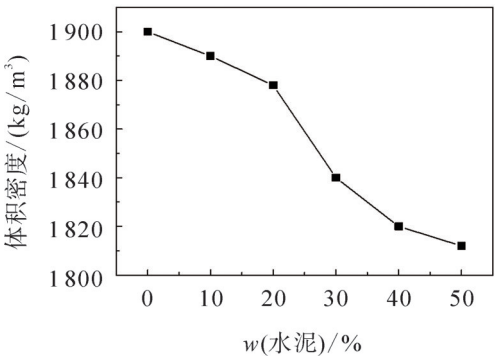


图3 水泥掺量对PBC净浆硬化试样体积密度的影响
Fig. 3 Effect of cement content on the bulk density of PBC paste hardened specimens

28 d抗压强度,因此在保持水泥质量分数为20%和矿渣微粉质量分数为30%(即前者与后者质量比为2:3)不变的条件下,使其同时共同被粉煤灰等量取代,制备系列PBCF胶凝材料,考察粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样性能的影响。图4为粉煤灰掺量对各龄期PBCF净浆硬化试样抗压强度的影响。从图4可看出:粉煤灰的掺量对试样的3 d抗压强度无明显影响,这是因为粉煤灰的添加会降低水化反应所需的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量,进而减少水化产物的生成量,导致试样早期抗压强度较低^[12];随着粉煤灰掺量的增加,试样的7,28 d抗压强度呈先升高后降低的趋势,粉煤灰质量分数为15%时,试样的28 d抗压强度达28.7 MPa,这是因为7,28 d龄期内,胶凝材料中的玻璃态矿渣、粉煤灰被 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发,生成了大量的AFt和C—S—H凝胶等水化产物,使得PBCF净浆硬化试样28 d龄期的抗压强度明显提升;但当粉煤灰质量分数超过15%,体系碱度降低,生成AFt与C—S—H凝胶的速度减慢,导致试样抗压强度下降。

图5为粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样软化系数的影响。从图5可看出:PBCF净浆硬化试样的软化系数均 ≥ 0.88 ,表现出极好的耐水性能;粉煤灰质量分数在10%~15%范围内变化时,试样软化系数随粉煤灰掺量的增加而缓慢增大;粉煤灰质量分数在15%~25%范围时,试样软化系数随之增大而降低。这是因为:少量粉煤灰玻璃体中的 SiO_2 、 Al_2O_3 可与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 充分反应生成C—S—H和AFt,磷石膏颗粒可被C—S—H完全包裹,致使试样软化系数提高;过量的粉煤灰会导致体系碱度降低,C—S—H、AFt的生成量不足以完全包裹石膏颗粒,致使试样软化系数降低^[10]。

图6为粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样体积密度的影响。从图6可看出,随着粉煤灰掺量的增加,试样体积密度减小。这是因为粉煤灰提供的 Al_2O_3 参与反应生成的AFt会直接形成刚性的疏松骨架,这些骨架需要大量的C—S—H及其他水化产物填充并联结成一个整体,才能获得致密度高的硬化结构,而随着粉煤灰掺量增加AFt含量增加,体系中其他水化产物(或填充物)含量相对减少,从而导致PBCF净浆硬化试样的体积密度随着粉煤灰掺量的增加而降低。图7为粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样吸水率的影响。从图7可看出,随着粉煤灰掺量的增加,试样吸水率逐渐增大。这与图6所示的粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样体积密度影响的规律相一致,即随着试样体积密度降低,试样的孔隙率增大,吸水率也随之增大。

2.3 磷石膏胶凝材料硬化试样的微观形貌

图8为不同粉煤灰掺量(质量分数为0,15%)

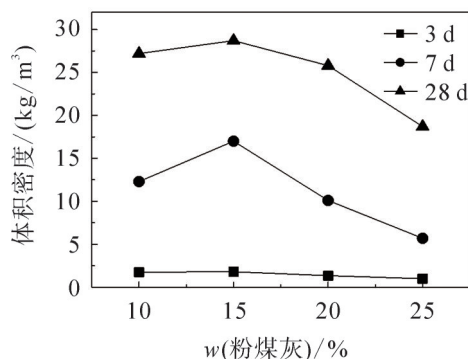


图4 粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样各龄期抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of fly ash content on the compressive strength of PBCF paste hardened specimens at different ages

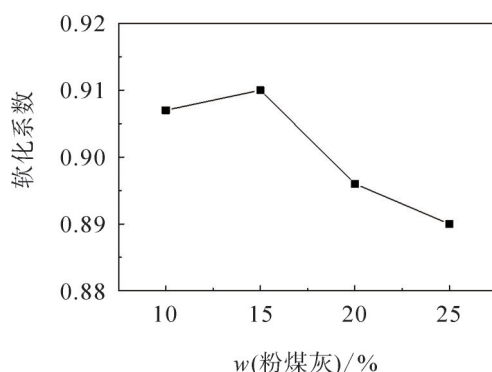


图5 粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样软化系数的影响

Fig. 5 Effect of fly ash content on the softening coefficient of PBCF paste hardened specimens

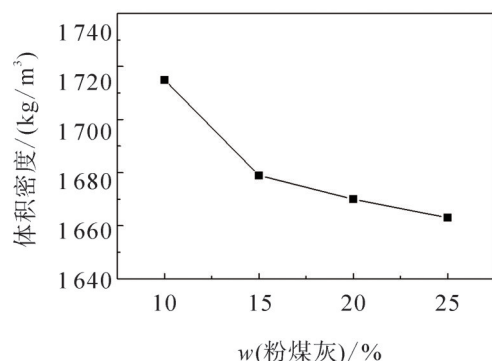


图6 粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样体积密度的影响

Fig. 6 Effect of fly ash content on the bulk density of PBCF paste hardened specimens

PBCF净浆硬化试样的截面SEM照片。从图8(a)可看出,7 d龄期的PBC净浆硬化试样(无粉煤灰)水化产物主要由卷箔状的C—S—H凝胶、针状的AFt、未反应的石膏构成,由于AFt产生量少且呈较长的针状形貌^[8],他们互相交织联结成一个结构不够致密的整体;从图8(b)可看出,浆体硬化28 d时,生成大量的AFt,且变为短柱状;从图8(c)可看出,粉煤灰的掺入使得PBCF净浆硬化试样中早期有大量的AFt生成,并使AFt在7 d龄期时就变为短柱状,短柱状结构在28 d龄期时较稳定,大量的C—S—H凝胶和AFt相互交织,同时将剩余的磷石膏CaSO₄·2H₂O晶体覆盖而形成了密实的结构。

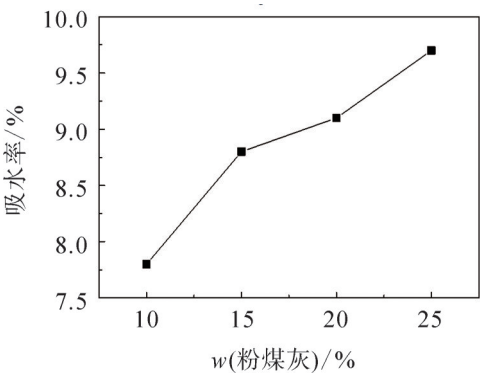


图7 粉煤灰掺量对PBCF净浆硬化试样吸水率的影响
Fig. 7 Effect of fly ash content on the water absorption rate of PBCF paste hardened specimens

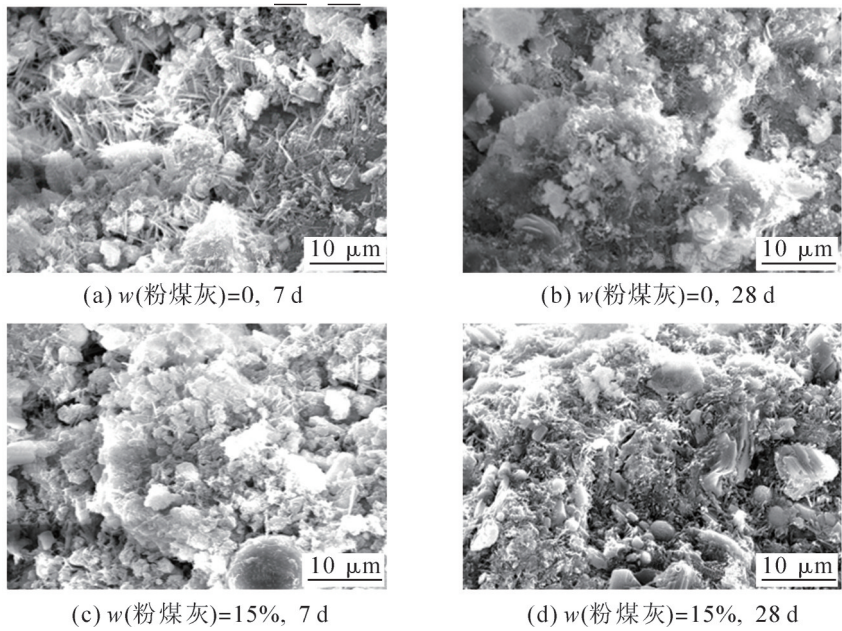
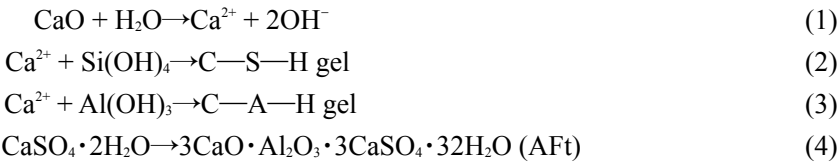


图8 不同粉煤灰掺量PBCF净浆硬化试样截面SEM照片

Fig. 8 SEM photos of cross-section morphology of PBCF paste hardened specimens with different fly ash contents

2.4 硬化机理

以磷石膏、矿渣、水泥和粉煤灰为主要原料制备的胶凝材料遇水后主要会发生水泥中氧化钙的水化反应、生成水化硅酸钙(C—S—H)的反应、生成水化铝酸钙(C—A—H)的反应、生成钙矾石(AFt)的反应,这些反应分别如式(1)~(4)所示:



从以上反应可知,实验中获得的水化产物主要由C—S—H、C—A—H、AFt及未参加反应的CaSO₄·2H₂O组成。在碱性较高的条件中,粉煤灰玻璃体逐渐瓦解,矿渣在OH⁻的强烈作用下,克服富钙相的分解活化能,导致矿渣中玻璃体的解体^[10,13],从而利于反应形成C—S—H和C—A—H。随着水化反应的进行,由于磷石膏的存在,C—A—H与CaSO₄·2H₂O反应生成AFt。同时,反应生成的AFt还可与大量的C—S—H凝胶等物质相互交织形成网状结构^[4],将未反应的磷石膏颗粒包裹联结,且随着水化产物的大量

生成,宏观上表现为磷石膏胶凝材料由初始的流动净浆变为不流动的硬化试样,致使试样具有较高的各龄期力学强度。

3 结 论

向质量分数为50%的原状磷石膏浆体中直接加入共计质量分数为50%的水泥、矿渣和粉煤灰进行浆粉搅拌,制备水硬性胶凝材料净浆硬化试样,研究水泥掺量和粉煤灰掺量对试样性能的影响,得出以下主要结论。

1) 水泥、矿渣和磷石膏为原料制备的PBC胶凝材料净浆硬化试样的3 d抗压强度较低,其7,28 d抗压强度随着水泥掺量的增加先增加后降低;水泥质量分数为20%时,试样7,28 d抗压强度均达最高值,其中后者为26.4 MPa。

2) PBC胶凝材料中矿渣与水泥(矿渣与水泥的质量比为2:3)共同被等量粉煤灰取代制备出的PBCF胶凝材料,其净浆硬化试样的7,28 d抗压强度随粉煤灰掺量的增加先增加后降低,其中粉煤灰质量分数为15%,试样的7,28 d抗压强度达最高(分别为17.0,28.7 MPa);PBCF胶凝材料净浆硬化试样的软化系数 ≥ 0.88 ,表现出较好的耐水性。

参考文献:

- [1] TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ, FÉLIX A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8):2377-2386.
- [2] YANG X, ZHANG Z, WANG X, et al. Thermodynamic study of phosphogypsum decomposition by sulfur[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 57(1):39-45.
- [3] 李文杰. 过硫磷石膏胶凝材料的性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2013:1-5.
- [4] 马远,樊传刚,吴悠,等. 过硫钛石膏矿渣水泥的制备与性能表征[J]. 非金属矿,2016, 39(6):41-44.
- [5] 雷东移,张毅,李东旭,等. 利用原状脱硫石膏制备石膏基高强胶凝材料的性能研究[J]. 材料导报B,2013, 27(10):138-147.
- [6] 周万良,周士琼,李益进,等. 粉煤灰-氟石膏-水泥复合胶凝材料性能的研究[J]. 建筑材料学报,2007, 10(2):206-209.
- [7] 张毅,王小鹏,李东旭,等. 利用原状磷石膏制备石膏基复合胶凝材料的力学性能[J]. 南京工业大学学报,2011, 33(1):68-73.
- [8] 丁沙. 过硫磷石膏矿渣水泥混凝土抗海盐侵蚀性能与机理研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2014:22-32.
- [9] YANG J, LIU W, ZHANG L, et al. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum [J]. Construction and Building Materials. 2009, 23(2):687-693.
- [10] 伍勇华,姚源,南峰,等. 脱硫石膏-粉煤灰-水泥胶凝体系强度及耐久性能研究[J]. 硅酸盐通报,2014, 33(2):315-320.
- [11] 徐彬,蒲心诚. 固态碱组分碱矿渣水泥水化产物研究[J]. 西南科技大学学报,1997(3):31-36.
- [12] 王冲,杨长辉,钱觉时,等. 粉煤灰与矿渣的早期火山灰反应放热行为及其机理[J]. 硅酸盐学报,2012, 40(7):1050-1058.
- [13] 马孟臣,饶磊,刘自民,等. 钢渣用于制备耐磨混凝土的试验研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版),2018, 35(3):193-196.

责任编辑:何莉