

磷石膏掺量对 PG-CS-SS-SL 复合胶凝材料关键性能的影响

张兴波¹, 孔垂元², 付远程², 鄢中华¹, 刘成华¹, 颜峰^{2*}

(1. 云南交投集团公路建设有限公司, 云南昆明 650100;
2. 昆明理工大学建筑工程学院, 云南昆明 650500)

摘要:为提高工业固体废弃物在辅助胶凝材料中的利用,以工业固体废弃物磷石膏(PG)、电石渣(CS)、钢渣(SS)和矿渣(SL)为原材料制备磷石膏-电石渣-钢渣-矿渣复合胶凝材料(PG-CS-SS-SL)。研究了PG掺量对PG-CS-SS-SL流动性、强度特性、吸水率、软化系数和微观结构的影响。使用XRD、FT-IR、TG-DTG和SEM对PG-CS-SS-SL强度形成机理和性能发生变化的原因进行分析。结果表明,PG-CS-SS-SL的流动性随PG掺量的增加而增大;PG-CS-SS-SL的强度和软化系数均随PG掺量的增加而呈现出先略微增加后降低的趋势,当PG掺量为10%时PG-CS-SS-SL的28 d强度最高,其抗折和抗压强度分别为6.8 MPa和32.9 MPa,相应的耐水性能最优,其软化系数为0.904;PG-CS-SS-SL的吸水率随PG掺量的增加呈现出先略微降低后增加的趋势,当PG掺量为10%时PG-CS-SS-SL的吸水率最小。微观分析表明,适量的PG能够促进PG-CS-SS-SL体系中C-(A)-S-H凝胶和AFt的形成,优化硬化浆体的微观结构,有利于硬化浆体的强度发展;但掺量过多会导致硬化浆体的微观结构变差,造成PG-CS-SS-SL性能变差。

关键词:复合胶凝材料;磷石膏;性能指标;微观结构

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0301-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.055

Effect of phosphogypsum dosage amount on key properties of PG-CS-SS-SL composite cementitious materials

ZHANG Xing-bo¹, KONG Chui-yuan², FU Yuan-cheng², WU Zhong-hua¹,
LIU Cheng-hua¹, YAN Feng^{2*}

(1. YCIC Highway Construction Co., Ltd., Kunming 650100, China; 2. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to improve the utilization of industrial solid wastes in auxiliary cementitious materials, phosphogypsum (PG), carbide slag (CS), steel slag (SS) and mining slag (SL) are used as feedstocks to prepare composite cementitious materials (PG-CS-SS-SL). The influences of PG dosage on the flowability, strength properties, water absorbing rate, softening coefficient and microstructure of PG-CS-SS-SL are studied. The strength formation mechanism of PG-CS-SS-SL and the reasons for the changes in its properties are analyzed by means of XRD, FT-IR, TG-DTG, and SEM. Results show that the flowability of PG-CS-SS-SL increases with the increase of PG dosage. Both strength and softening coefficient of PG-CS-SS-SL show a tendency of slightly increasing firstly and decreasing then with the increase of PG dosage. When PG dosage is 10%, PG-CS-SS-SL has the highest 28-day strength, its flexural and compressive strengths reach 6.8 MPa and 32.9 MPa, respectively, and its corresponding water resistance is the optimal with a softening coefficient of 0.904. Water absorption of PG-CS-SS-SL shows a trend of slightly decreasing firstly and increasing then with the increase of PG dosage, reaching the lowest when PG dosage is 10%. Microanalysis shows that the appropriate dosage of PG can promote the formation of C-(A)-S-H gel and AFt in PG-CS-SS-SL system, which optimizes the microstructure of the hardened slurry and facilitates the strength development of the hardened slurry. However, too much addition of PG will lead to the deterioration of the microstructure of the hardened slurry, resulting in the performance deterioration of PG-CS-SS-SL.

Key words: composite cementitious materials; phosphogypsum; performance indexes; microstructure

磷石膏(PG)是湿法磷酸生产过程中产生的工业废料,其主要成分是二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。据报道,每生产1 t磷酸约产生4.5~5.5 t PG。目前中国PG累计堆积量已超过7亿t,且还在以8 000万 t/a的速率增长,但综合利用率仅为40%左

右。PG的大量堆积会占用大量的土地资源,且会对周围的土壤、水资源及大气造成严重污染,同时还会影响磷化工企业的可持续发展。因此,如何处理堆积如山的PG、推进PG的资源化利用是当前中国乃至全世界亟需解决的难题。

收稿日期:2024-03-13;修回日期:2024-07-22

基金项目:磷石膏固体废弃物路用关键技术装备研发(202103AA080013)

作者简介:张兴波(1973-),男,本科,高级工程师,主要研究方向为道路工程,yy202313579@163.com;颜峰(1979-),男,博士,副教授,主要研究方向为工业固废在路面材料中的资源化利用,通讯联系人,1057177365@qq.com。

目前,磷石膏主要用于水泥缓凝剂、胶凝材料、路基填筑、制备石膏砌块、土壤改良、生产硫酸等领域。由于 PG 的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 含有大量的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 故大量学者将 PG 作为硫酸盐激发剂与具有潜在水硬性的工业固体废弃物(如矿渣(SL)、钢渣(SS)、粉煤灰、赤泥等)制备辅助胶凝材料。张建刚等^[1]研究了 PG 添加量对赤泥基复合材料性能的影响,结果表明适量的 PG 能够提高复合材料的力学性能,但过量的 PG 会降低复合材料的力学性能。Ma^[2]研究了 PG 掺量对矿渣粉、赤泥复合胶凝材料的影响,结果表明适量的 PG 能够提高矿渣粉和赤泥的水化活性,从而提高复合材料的强度。贺行洋等^[3]研究了不同 PG 掺量对磷渣-矿渣-水泥复合胶凝材料体系性能的影响,发现 PG 掺量对该胶凝材料的强度发展具有显著影响。Kong 等^[4]采用 5% 的 PG 作为硫酸盐激发剂与红砂岩和水泥制备复合胶凝材料,发现 PG 对红砂岩中活性成分具有一定的激发作用。目前的研究表明,适量的 PG 对具有潜在水硬性工业固体废弃物制备的辅

助胶凝材料的强度发展具有积极作用。然而,将 PG、电石渣(CS)、SS 和 SL 作为原材料协同制备复合胶凝材料且探究 PG 对该胶凝材料性能影响的研究鲜有报道。

本文系统研究了 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 流动度、强度特性、吸水率和软化系数的影响,并采用 XRD、FT-IR、TG-DTG 和 SEM 对 PG-CS-SS-SL 强度形成机理和性能发生变化的原因进行分析。

1 试验部分

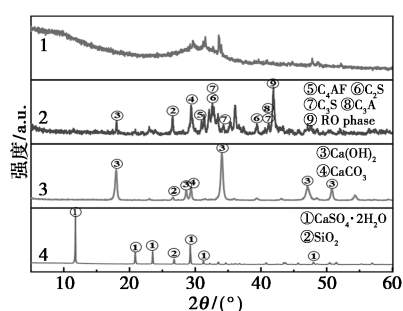
1.1 原材料

试验原材料包括 CS、SS、PG、SL, CS 取自湖南桃源乙炔厂,密度为 $2\,267\text{ kg/m}^3$; SS 取自昆明市某钢铁厂,密度为 $3\,459\text{ kg/m}^3$; PG 取自云南省曲靖市,密度为 $2\,317\text{ kg/m}^3$, $\text{pH} = 4.17$; SL 取自云南省曲靖市,密度为 $3\,122\text{ kg/m}^3$ 。使用 Panalytical Zetium(荷兰)X 射线荧光仪(XRF)分析了原料的化学组成,结果如表 1 所示。利用 Rigaku SmartLab SE(日本)X 射线衍射仪(XRD)分析了原材料的矿物组成,如图 1 所示。

表 1 原材料化学成分

wt%

原材料	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	其他
PG	37.88	10.54	49.97	0.45	0.18	0.13	0.13	—	—	—	0.12	0.60
CS	92.33	3.61	1.02	1.93	0.62	0.05	0.16	0.13	—	—	0.02	0.13
SS	36.71	17.42	0.60	6.06	26.78	0.18	1.34	4.82	0.33	3.52	0.53	1.71
SL	40.96	31.55	2.27	13.00	0.36	0.61	1.13	8.99	0.51	0.38	0.04	0.20



1—SL; 2—SS; 3—CS; 4—PG

图 1 原材料 XRD 图谱

1.2 配合比与试样制备

首先,参考 Zhao 等^[5]固定 $\text{SL} : (\text{SS} + \text{CS}) = 3 : 1$ (质量比,下同),PG 掺量固定为 20%^[6],通过前期预实验确定 $\text{SS} : \text{CS} = 3 : 1$ 。然后固定 $\text{SL} : (\text{SS} + \text{CS}) = 3 : 1$, $\text{SS} : \text{CS} = 3 : 1$,研究 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 流动度、强度特性、吸水率、软化系数(K)和微观机理的影响。用于研究 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 性能

指标和微观结构影响的配合比如表 2 所示。按表 2 混合比例称取各原料的质量,放入润湿的水泥净浆搅拌机中低速搅拌 2 min,使原料混合均匀,再加入水低速搅拌 2 min,停机静待 15 s 再高速搅拌 2 min,将制得的浆体浇铸在 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 模具中,脱模后用保鲜膜将试样密封并在一定温度 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) 和一定湿度 ($>90\%$) 的条件下养护至各龄期。

表 2 不同样品配合比

样品	PG/%	CS/%	SS/%	SL/%	W/B
PG-5	5	5.93	17.82	71.25	0.5
PG-10	10	5.62	16.88	67.50	0.5
PG-15	15	5.31	15.94	63.75	0.5
PG-20	20	5.00	15.00	60.00	0.5
PG-25	25	4.68	14.07	56.25	0.5
PG-30	30	4.37	13.13	52.50	0.5

注:W/B 为水胶比,是水与所有胶凝材料的比值。

1.3 测试方法

按照 GB/T 8077—2012 对 PG-CS-SS-SL 的流动度进行测试。根据 GB/T 17671—2021 对其抗折强度和抗压强度进行测试。试样养护 28 d 后,取出 1 组试样放入鼓风干燥箱中,在 45℃ 的温度烘干至质量恒定后称量其质量 m_0 ,然后将试样放入水槽中分别浸泡 1 h、2 h、3 h、5 h、7 h、14 h、24 h 和 48 h 后用抹布擦干试样后称量其质量 m_k ,并计算吸水率 w_k , $w_k = (m_k - m_0) / m_0$ 。试样养护 28 d 后,取出 2 组试样放入鼓风干燥箱中,在 45℃ 的温度烘干至质量恒定,取出后一组试样测试其抗压强度 f ;然后将另一组试样放入水中浸泡 48 h 后,取出测试其抗压强度 F ,软化系数以 $K = F/f$ 表征。

1.4 表征方法

使用 XRD 在电压 40 kV 和电流 40 mA 的条件下,对试样的矿物成分进行 XRD 表征,测试的所有试样的扫描范围在 $5^\circ \sim 60^\circ$ 之间,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。使用红外光谱仪(美国 Thermo Scientific iN10)在 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 的中红外区进行扫描来表征水化产物,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。使用 STA8000 热量仪(美国 STA8000)在流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 的 N_2 环境下以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率对试样进行 50°C 至 $1\,050^\circ\text{C}$ 热处理。使用 VEGA3LMU 高低可变真空钨灯丝扫描电子显微镜观察其水化产物的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 流动度的影响

PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 流动度的影响结果如图 2 所示。

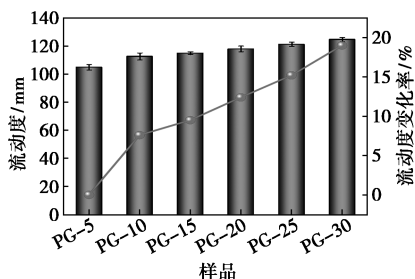


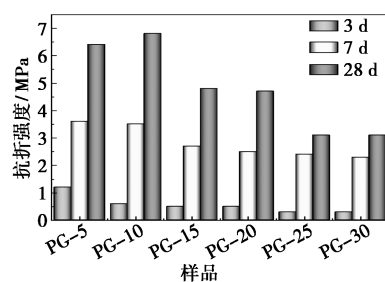
图 2 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 流动度的影响

从图 2 可看出,PG-CS-SS-SL 的流动度随着 PG 掺量的增加而呈增大趋势。PG-5 流动度为 105 mm,而 PG-10、PG-20 和 PG-30 分别为 113 mm、118 mm 和 125 mm,相较于 PG-5 分别增加了 7.6%、12.4% 和 19.0%。这主要归因于 PG 的平均粒径远大于 CS、SS 和 SL,PG 掺量的增加降低了

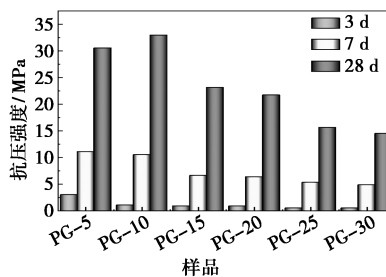
PG-CS-SS-SL 的需水量,导致在相同的水固比下流动度增加^[6]。另外,值得注意的是,当 PG 掺量从 5% 增加至 10% 时,PG-CS-SS-SL 的流动度增幅最大,而当 PG 掺量超过 10% 以后,其流动度增幅有所减缓。说明 PG 掺量超过 10% 以后,其对 PG-CS-SS-SL 流动度的影响相较于小于 10% 时小。

2.2 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 强度的影响

不同 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 抗折强度和抗压强度的影响如图 3 所示。



(a) 抗折强度



(b) 抗压强度

图 3 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 强度的影响

可以看出,抗折强度[图 3(a)]和抗压强度[图 3(b)]随 PG 掺量的增加表现出相同的变化规律。在早期阶段(3 d 和 7 d),PG-CS-SS-SL 的强度随 PG 掺量的增加而降低,这是由于 PG 中的可溶性磷、氟等杂质抑制了活性 SiO_2 和 Al_2O_3 的溶解,从而影响了体系早期水化反应的进行^[7-8],造成 PG-CS-SS-SL 的早期强度低,PG 掺量越多早期阶段强度越低。而在后期阶段(28 d),PG-CS-SS-SL 的强度随 PG 掺量增加呈倒“V”型变化规律,这表明在 PG-CS-SS-SL 体系中,PG 掺量存在最佳范围。当 PG 掺量为 10% 时,PG-CS-SS-SL 的 28 d 抗折强度和抗压强度达到最大值,分别为 6.8 MPa 和 32.9 MPa。根据研究表明^[9-10],PG 能够促进 SS、SL 等具有火山灰活性材料的反应,使之生成更多的 C-(A)-S-H 凝胶和钙矾石(Aft),从而增强基体的强度。然而,值得注意的是,PG-CS-SS-SL 的 28 d 强度随着 PG 掺量的增加而呈现出先增加后降低的现象。这可能归因于两方面的原因,一是 Aft 的大量

形成会引起复合材料的体积膨胀而导致基体强度降低;其次是在水化过程中,PG 不能被完全消耗,当 PG 掺量过多时,不能被消耗的 PG 作为填料填充于基体中,而 PG 晶体自身强度较低,作为填料填充会严重削弱基体的强度。PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 作用机理的具体影响将在 2.5 节中进一步分析。

2.3 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 吸水率的影响

PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 吸水率的影响结果如图 4 所示。在 14 h 前,PG-CS-SS-SL 的吸水率随浸水时间的延长而增大,14 h 后趋于稳定,说明 PG-CS-SS-SL 在 14 h 时吸水基本达到饱和。另外,PG-CS-SS-SL 的吸水率随 PG 掺量的增加呈现出先略微下降后上升的趋势,当 PG 掺量为 10% 时吸水率最小,浸水 48 h 时其吸水率为 4.0%。而浸水 48 h 时,PG 掺量为 5% 和 15% 时的吸水率分别为 4.09% 和 4.88%,分别较 PG 掺量为 10% 时增加了 2.25% 和 22.0%。说明适量的 PG 对 PG-CS-SS-SL 的吸水率具有积极作用,而过少和过多的 PG 都会增大 PG-CS-SS-SL 的吸水率。

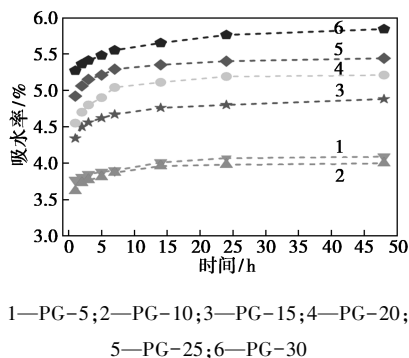


图 4 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 吸水率的影响

2.4 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 软化系数的影响

软化系数 (K) 是表征材料耐水性能的指标, K 越大,说明复合材料的耐水性能越好^[11], K 大于 0.85 称为耐水性材料^[12]。不同 PG 掺量下 PG-CS-SS-SL 的 K 值如图 5 所示。

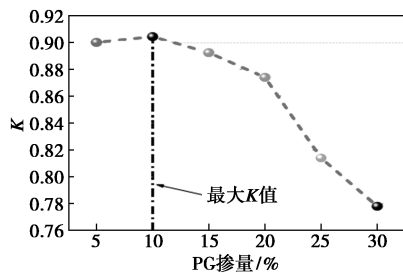


图 5 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 软化系数的影响

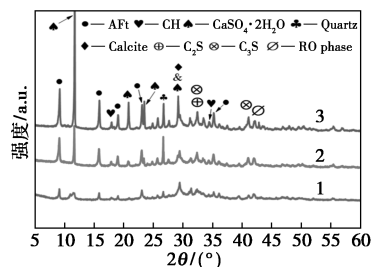
从图 5 中可以看出,PG-CS-SS-SL 的 K 随着

PG 掺量的增加呈先略微增大后减小的趋势,当 PG 掺量为 10% 时,PG-CS-SS-SL 的 K 值最大 ($K = 0.904$),表明此时的耐水性能最优。随着 PG 掺量的继续增加,PG-CS-SS-SL 的 K 逐渐减小;当 PG 掺量超过 20% 以后, K 急剧下降,且均小于 0.85,PG-CS-SS-SL 表现出较差的耐水性能。综上,当 PG 掺量为 10% 时,PG-CS-SS-SL 的吸水率最低,耐水性能最好,相应的力学性能最优。

2.5 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 微观机理的影响

2.5.1 XRD 分析

图 6 为 PG-5、PG-10、PG-20 和 PG-30 固化 28 d 时的 XRD 测试结果。



1—PG-5;2—PG-20;3—PG-30

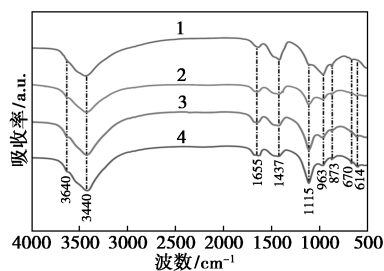
图 6 PG-CS-SS-SL 固化 28 d 时的 XRD 结果

从图 6 中可以看出,PG-CS-SS-SL 硬化浆体的矿物相主要为 AFt、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、CH、C-(A)-S-H 凝胶、 C_2S 、 C_3S 、 SiO_2 、 CaCO_3 和 RO 相等。其中 AFt 和 C-(A)-S-H 凝胶是水化反应过程中新生成的主要水化产物,而 C_2S 、 C_3S 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 RO 相均能在原材料中找到,此外, CaCO_3 还与样品在固化期间 C-S-H 的碳化有关^[13]。由于 C-(A)-S-H 凝胶为无定型非晶态,在 XRD 图谱中对应于 $20^\circ \sim 40^\circ$ 范围内的无定型弥散峰,因此在 XRD 光谱中没有明显的衍射峰^[14]。可见,随着 PG 掺量的增加,AFt 的衍射峰强度逐渐增强,说明 PG 掺量越多体系中生成的 AFt 含量越多。然而,并非 PG 掺量越多和生成的 AFt 越多越有利于硬化浆体的强度发展(图 3),这主要归因于两方面的原因;其一在水化过程中,并非所有的 PG 都能够参与水化反应形成 AFt,PG-20 和 PG-30 的 XRD 图谱中出现明显的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰,这表明水化 28 d 后仍有大量的 PG 未参与水化反应而被剩余,而未参与水化反应的 PG 不利于 PG-CS-SS-SL 的强度发展^[7];其二是 AFt 的大量形成也会引起复合材料的体积膨胀而导致基体强度降低。此外,观察到的 C_2S 、 C_3S 和 RO 相来自于 SS,这意味着 SS 中相活性相对较低

的 C_2S 、 C_3S 和 RO 并未完全参与水化反应。

2.5.2 FT-IR 分析

作为 XRD 的补充, FT-IR 光谱可以用来鉴定物质的结晶相和非晶相的结合特性, 其中吸收带的强度和宽度也被认为是评估物质含量和凝胶聚合度的指标^[15]。图 7 为 PG-5、PG-10、PG-20 和 PG-30 固化 28 d 时波长为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 的 FT-IR 测试结果, 不同 PG 掺量下试样的 FT-IR 光谱非常相似, 光谱中的吸收带基本相同, 但吸光度的强度存在明显差异。



1—PG-5; 2—PG-10; 3—PG-20; 4—PG-30

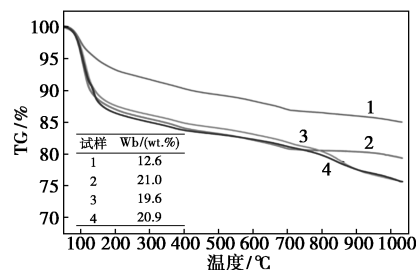
图 7 PG-CS-SS-SL 固化 28 d 时的 FT-IR 结果

从图 7 中可以看出, 位于 $3\,641 \sim 3\,643\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与 CH 中 O—H 的伸缩振动有关^[16-17], 表明 CH 并没有完全与体系中活性 SiO_2 、 Al_2O_3 发生水化反应。 $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰与 AFt 中 $[Al(OH)_6]^{3-}$ (Al—OH) 官能团的伸缩振动相匹配^[18], 此处吸收带的强度随 PG 掺量的增加而增强, 表明随着 PG 掺量的增加, PG-CS-SS-SL 体系中生成的 AFt 明显增多。 $1\,437\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰为 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动吸收峰^[19], 873 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰由 CO_3^{2-} 的面外弯曲振动造成^[20], CO_3^{2-} 的吸收峰与原材料中的碳酸盐和样品固化期间 C—S—H 凝胶碳化产生的 CO_3^{2-} 离子振动有关^[13-14]。位于 $1\,115\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰与 PG 中 SO_4^{2-} 有关^[21-22], 此吸收带的强度随 PG 掺量的增加而增强, 说明随 PG 掺量的增加, PG-CS-SS-SL 体系中未参与水化反应的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 明显增多。 $1\,655\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 C—S—H 凝胶中 O—H 的弯曲振动^[23], $600 \sim 853\text{ cm}^{-1}$ 和 $938 \sim 997\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带分别为 Al—O—H 的弯曲振动和 C—(A)—S—H 中 Si—O—Si (Si—O—Al) 的不对称伸缩振动^[24], 表明水化产物中有 C—(A)—S—H 凝胶生成。综上, FT-IR 的测试结果与 XRD 相一致。

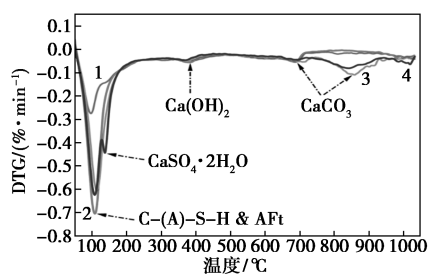
2.5.3 TG-DTG 分析

图 8 为 PG-5、PG-10、PG-20 和 PG-30 4 个试

样固化 28 d 时在 $50 \sim 1050^\circ\text{C}$ 下的 TG-DTG 曲线。



(a) TG



(b) DTG

1—PG-5; 2—PG-10; 3—PG-20; 4—PG-30

图 8 PG-5、PG-10、PG-20 和 PG-30 固化 28 d 的 TG-DTG 结果

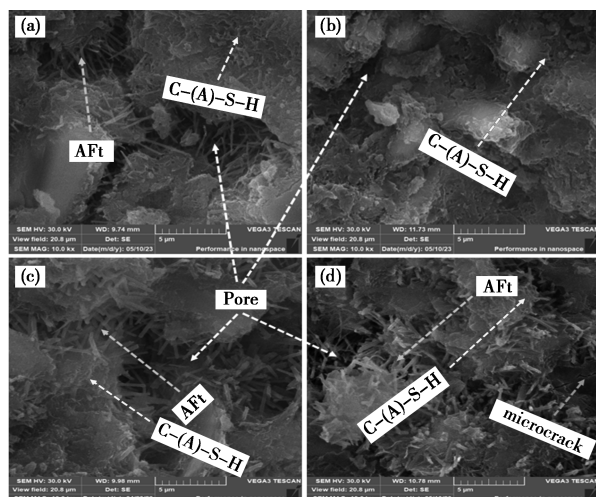
人们普遍认为在 100°C 左右的吸热峰由 C—(A)—S—H 和 AFt 的脱水引起^[25-26]。 135°C 附近的显著吸热峰与未参与水化反应的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 脱水有关^[27]。位于 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 的特征峰是由 CH 的热分解所造成^[28-29], 从图 8 (b) 中可以看出, 在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间只出现微弱的吸热峰, 说明水化 28 d 后基体中剩余的 CH 较少。另外, $CaCO_3$ 的热分解一般出现在 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 范围内, 这主要归因于原材料中碳酸盐的分解和样品在养护过程中的碳化现象^[20]。从 DTG 曲线中可以看出, 当 PG 掺量为 10% 时, 100°C 附近的吸热峰最强, 表明硬化浆体中结合水的含量最多, 相应的抗压强度最大。此外, PG-30 在 135°C 左右出现明显的吸热峰, 说明有大量 PG 未参与水化反应而被剩余, 这与 XRD 和 FT-IR 的检测结果相吻合。

有研究表明, 复合胶凝材料的强度发展与其化学结合水直接相关^[30]。一般来说, 化学结合水含量越高, 复合胶凝材料的水化程度越高, 水化产物越多, 基体强度越高^[31]。根据 Weerdt 等^[32] 提出的方法计算 4 个试样固化 28 d 时化学结合水 (Wb) 的含量, 结果见图 8 (a)。4 个试样的 Wb 顺序为 PG-10 (21.0%) > PG-30 (20.9%) > PG-20 (19.6%) > PG-5 (12.6%), 而 4 个试样抗压强度的顺序为 PG-10 > PG-5 > PG-20 > PG-30。可见, PG-20 和 PG-30 的

化学结合水含量与 PG-10 相当且远大于 PG-5, 但 PG-20 和 PG-30 的抗压强度远低于 PG-10 和 PG-5。可以从两方面解释该现象, 一方面与 PG-20 和 PG-30 中未参与水化反应的 PG 脱水有关; 另一方面与 PG-20 和 PG-30 较差的微观结构有关, 在第 2.5.4 节(SEM 分析)中详细讨论。综上所述, 适量的 PG 能够促进水化产物中 C-(A)-S-H 和 AFt 的形成, 对硬化浆体的微观结构具有优化作用, 对 PG-CS-SS-SL 的强度发展具有积极作用, 该体系中 PG 的合理掺量范围为 10% 左右。

2.5.4 SEM 分析

如图 9 所示, 通过 SEM 对 PG-5、PG-10、PG-20 和 PG-30 的水化产物进行了微观形貌表征, 揭示了 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 复合胶凝材料固化 28 d 的微观结构。



a—PG-5; b—PG-10; c—PG-20; d—PG-30

图 9 PG-CS-SS-SL 固化 28 d 时的 SEM 图像

根据水化产物的晶体形貌可知, PG-CS-SS-SL 的水化产物主要为针柱状的 AFt 和网络状的 C-(A)-S-H 凝胶。然而, 与 XRD 和 FT-IR 结果不同的是, 在 PG-20 和 PG-30 的 SEM 图像中并未发现板状的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析其原因可能是被 C-(A)-S-H 凝胶和 AFt 所覆盖。

从图 9 中可以看出, 随着 PG 掺量的增加, PG-CS-SS-SL 的微观形貌发生了显著变化。当 PG 掺量为 10% 时, PG-CS-SS-SL 的微观结构中观察到更多的 C-(A)-S-H 凝胶且分布均匀, 未发现明显裸露的 AFt 以及大孔隙, 密实程度最佳。而 PG-5、PG-20 和 PG-30 的微观结构中均观察到大量裸露的 AFt 和大孔隙, 且 PG 掺量越多该现象越明显。说明 PG 掺量显著影响了 PG-CS-SS-SL 中 AFt 和

C-(A)-S-H 凝胶的生成。根据研究表明^[5], 基体中 AFt 的大量生成会引起基体膨胀而导致基体强度降低, 在 PG-20 和 PG-30 的 SEM 图像中观察到大量裸露的 AFt, 这与 XRD 和 FT-IR 分析结果相一致。此外, 在 PG-30 中还观察到微裂纹, 其原因可能是基体的膨胀所导致。综上, PG-20 和 PG-30 强度和软化系数的大幅降低及吸水率的大幅增加与其松散的微观结构有密切关系。

3 结论

本文研究了 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 复合胶凝材料的影响, 探究了宏观性能和微观机理与 PG 掺量之间的关系, 根据宏观性能试验结果(流动性、强度特性、吸水率和软化系数)和微观测试结果(XRD、FT-IR、TG-DTG、SEM), 揭示了 PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 宏观性能和微观机理的影响。

(1) PG-CS-SS-SL 的流动性随 PG 掺量的增加而增大, 但当 PG 掺量超过 10% 以后, 其对 PG-CS-SS-SL 流动度的影响相较于掺量小于 10% 时小。

(2) PG 掺量对 PG-CS-SS-SL 的强度具有显著影响。在水化早期阶段(3 d 和 7 d), 由于 PG 中可溶性磷、氟等杂质抑制了活性 SiO_2 和 Al_2O_3 的溶解, 导致 PG-CS-SS-SL 的强度随 PG 掺量的增加而降低。在水化后期(28 d), PG-CS-SS-SL 的强度随 PG 掺量的增加呈现出先增加后降低的趋势, 当 PG 掺量为 10% 时, 强度最高, 其抗折和抗压强度分别为 6.8 MPa 和 32.9 MPa。

(3) PG-CS-SS-SL 的吸水率随 PG 掺量的增加呈现出先略微降低后增加的趋势, 当 PG 掺量为 10% 时, PG-CS-SS-SL 的吸水率最小。PG-CS-SS-SL 的软化系数随 PG 掺量的增加表现为先略微增加后降低, 当 PG 掺量为 10% 时, PG-CS-SS-SL 的软化系数最大($K=0.904$), 耐水性能最优。而当 PG 掺量超过 20% 时, PG-CS-SS-SL 的软化系数急剧下降, 且小于 0.85, 表现出较差的耐水性。

(4) 微观分析表明, PG-CS-SS-SL 的主要水化产物为 C-(A)-S-H 凝胶和 AFt。适量的 PG 能够促进 PG-CS-SS-SL 体系中 C-(A)-S-H 凝胶和 AFt 的形成, 优化硬化浆体的微观结构, 对 PG-CS-SS-SL 的强度发展具有积极作用, 但掺量过多会导致硬化浆体的微观结构变差, 造成 PG-CS-SS-SL 的性能变差。

参考文献

[1] 张建刚, 皇志威, 苏向东, 等. 磷石膏添加量对赤泥基复合材料

- 性能影响研究[J].中国有色冶金,2023,52(1):121-130.
- [2] Ma F, Chen L, Lin Z, *et al.* Microstructure and key properties of phosphogypsum-red mud-slag composite cementitious materials[J]. Materials, 2022, 15: 6096.
- [3] 贺行洋,王庭苇,苏英,等.磷石膏激发磷渣-矿渣-水泥复合胶凝材料体系的性能研究[J].混凝土,2020,(1):119-122,130.
- [4] Kong C, Zhou B, Guo R, *et al.* Preparation and micromechanics of red sandstone-phosphogypsum-cement composite cementitious materials[J]. Materials, 2023, 16: 4549.
- [5] Zhao J, Li Z, Wang D, *et al.* Hydrationsuperposition effect and mechanism of steel slag powder and granulated blastfurnace slag powder [J]. Construction and Building Materials, 2023, 366: 130101.
- [6] Zhu C, Tan H, Du Chao, *et al.* Enhancement of ultra-fine slag on-compressive strength of solid waste-based cementitious materials: Towards lowcarbon emissions[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 63: 105475.
- [7] Yang J, Zeng J, He X, *et al.* Sustainable clinker-free solid wastebinder produced from wet-ground granulated blast-furnace slag, phosphogypsum and carbide slag[J]. Construction and Building Materials, 2022, 330: 127218.
- [8] Mei F, Hou J, Liu Z. Research on activity characteristics on composite cementitious materials based on phosphogypsum[J]. Procedia Engineering, 2012, 43: 9-15.
- [9] Lin C, Dai W, Li Z, *et al.* Study on the inorganic synthesis from recycled cement and solid waste gypsum system: Application in grouting materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 251: 118930.
- [10] Huang Y, Lin Z. Investigation on phosphogypsum-steel slag-granulated blast-furnace slag-limestone cement [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1296-1301.
- [11] 乔宏霞,曹锋,赵紫岩,等.生物质硅改性氯氧镁水泥的力学性能与孔隙特征[J].功能材料,2023,54(5):5001-5007.
- [12] 郭小雨.改性矿渣水泥在免烧渣土砖与磷石膏砖中的胶结性能研究[D].马鞍山:安徽工业大学,2020.
- [13] Huo B, Li B, Chen C, *et al.* Surface etching and early age hydration mechanisms of steel slag powder with formic acid[J]. Construction and Building Materials, 2021, 280: 122500.
- [14] 马璐璐,张翥,刘芳,等.赤泥-粉煤灰稳定煤矸石基层强度特性及机理[J].建筑材料学报,2023,26(7):762-770.
- [15] Wang Z, Shui Z, Sun T, *et al.* Recycling utilization of phosphogypsum in eco excess-sulphate cement: Synergistic effects of metakaolin and slag additives on hydration, strength and microstructure [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 358: 131901.
- [16] Delgado A H, Paroli R M, Beaudoin J J. Comparison of IR techniques for the characterization of construction cement minerals and hydrated products [J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50: 970-976.
- [17] Ylmén R, Jäglid U, Steenari B, *et al.* Early hydration and setting of portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(5): 433-439.
- [18] Zhang W, Hao X, Wei C, *et al.* Activation of low-activity calcium silicate in converter steelmaking slag based on synergy of multiple solidwastes in cementitious material [J]. Construction and Building Materials, 2022, 351: 128925.
- [19] Zhang N, Liu X, Sun H, *et al.* Pozzolanic behaviour of compound-activated redmud-coal gangue mixture [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41: 270-278.
- [20] Lin R, Wang X. Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste [J]. Construction and Building Materials, 2021, 305: 124799.
- [21] Wang C, Chen S, Huang D, *et al.* Safe environmentally friendly reuse of red mud modified phosphogypsum composite cementitious material [J]. Construction and Building Materials, 2023, 368: 130348.
- [22] Lan X, Gao J, Qu X, *et al.* An environmental-friendly method for recovery of soluble sodium and harmless utilization of red mud: Solidification, separation, and mechanism [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 186: 106543.
- [23] Frías M, Villa R, García R, *et al.* Carbonation-induced mineralogical changes in coal mining waste blended cement pastes and their influence on mechanical and microporosity properties [J]. Minerals, 2018, 8(4): 169.
- [24] Lin R, Park K, Wang X, *et al.* Increasing the early strength of high-volume Hwangtoh-cement systems using bassanite [J]. Journal of Building Engineering, 2020, 30: 101317.
- [25] Meskini S, Samdi A, Ejjauani H, *et al.* Valorization of phosphogypsum as a road material: Stabilizing effect of fly ash and lime additives on strength and durability [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 323: 129161.
- [26] Lin R, Han Y, Wang X. Macro-meso-micro experimental studies of calcined clay limestone cement (LC3) paste subjected to elevated temperature [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 116: 103871.
- [27] Li Z, Zhang J, Li S, *et al.* Effect of different gypsums on the workability and mechanical properties of red mud-slag based grouting materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 245: 118759.
- [28] Xu C, Ni W, Li K, *et al.* Activation mechanisms of three types of industrial by-product gypsums on steel slag-granulated blast furnace slag-based binders [J]. Construction and Building Materials, 2021, 288: 123111.
- [29] 曹锋,乔宏霞,舒修远,等.复掺青稞秸秆灰-矿粉混凝土的性能与影响机理研究[J].中南大学学报(自然科学版),2023,54(4):1562-1575.
- [30] Atasoy A. An investigation on characterization and thermal analysis of the Aughinish red mud [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81(2): 357-361.
- [31] 李响,阿茹罕,阎培渝.水泥-粉煤灰复合胶凝材料水化程度的研究[J].建筑材料学报,2010,13(5):584-588.
- [32] Weerd K, Haha M, Saout G, *et al.* Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41: 279-291. ■