

脱硫石膏-偏高岭土-水泥复合胶凝体系研究

张永娟^{1,2}, 吴蓉^{1,2}, 张雄^{1,2}

(1. 同济大学 建筑材料研究所, 上海 201804; 2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 对 50% 脱硫石膏和偏高岭土组成的辅助胶凝材料与 50% 水泥组成的复合胶凝体系进行了试验研究. 结果表明: 800 °C 热激活脱硫石膏为无水石膏, 透射电子显微镜(TEM) 分析表明存在明显空腔结构和晶体缺陷; 脱硫石膏经 400~800 °C 热激活处理后试样 10 min~7 d 的溶解速率不同, 且经 800 °C 热激活处理的脱硫石膏溶解速度最快; 标养条件下选用经 800 °C 热激活的脱硫石膏作为复合胶凝体系的组分能够获得较高抗压强度, 而蒸养条件下可选用未经热激活的脱硫石膏; 脱硫石膏与偏高岭土配比按 CaSO_4 和 Al_2O_3 摩尔比控制, 其比值在 0.7~1.1 范围内较为适宜, 能够达到理想的强度且体积稳定性良好.

关键词: 脱硫石膏; 热激活; 脱硫石膏-偏高岭土-水泥复合; 强度与体积稳定性

中图分类号: TQ172.9

文献标志码: A

Flue Gas Desulphurization Gypsum-metakaolin-cement Compound Cementitious System

ZHANG Yongjuan^{1,2}, WU Rong^{1,2}, ZHANG Xiong^{1,2}

(1. Building Materials Institute, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: A series of researches were made into the mortar specimens which were prepared with 50% of flue gas desulphurization (FGD) gypsum and metakaolin (MK), 50% of cement. The results show that 800 °C activated FGD gypsum is anhydrite with obvious cavity and crystal defect tested by transmission electron microscope (TEM). The dissolution rates of FGD gypsum in water after thermal activating at 400~800 °C during 10 min~7 d are different, and the dissolution rate of FGD gypsum activated at 800 °C is the fastest. The higher compressive strength is obtained with 800 °C activated FGD gypsum in condition of standard curing and the non-activated FGD gypsum is preferred for steam curing. The molar ratio of CaSO_4 in FGD gypsum and active alumina in MK range from 0.7 to 1.1 is good for compressive

strength and volume stability simultaneously.

Key words: flue gas desulphurization gypsum; thermal activated; flue gas desulphurization gypsum-metakaolin-cement complex; strength-volume stability

脱硫石膏是燃煤工厂的脱硫副产品, 我国目前脱硫石膏年产量已高达 3 000 万 t. 若将脱硫石膏堆放于自然环境中, 会占用土地且污染环境^[1]. 在德国, 脱硫石膏主要用于建筑行业, 利用率达 97.5%; 在英国, 脱硫石膏主要用于制造高强石膏粉. Tzouvalas 等人^[2]研究脱硫石膏替代天然石膏作为水泥的缓凝剂. 刘红岩、施惠生^[3]研究在矿渣混凝土中掺入脱硫石膏及其性能, 确定脱硫石膏在矿渣混凝土中资源化利用的可行性. 权刘权、罗治敏、李东旭等人^[4]发现经 150~300 °C 激活的脱硫石膏具有胶凝性, 能够明显提高水泥水化速度. 钱大行、孙犁^[5]研究脱硫石膏复合胶凝体系, 结果表明复合胶凝材料混凝土早期强度可提高 12%, 后期强度也可保证.

国内外主要利用脱硫石膏作为水泥的缓凝剂, 或制成石膏板、砌块、粉刷石膏^[6]. 然而对于脱硫石膏作为水硬性辅助胶凝材料方面的研究甚少. 本文探究脱硫石膏的热激活性能和不同热激活的脱硫石膏复合胶凝体系的力学和微观性能等, 旨在提高脱硫石膏的资源化利用率, 拓宽水泥混凝土中辅助胶凝材料的来源.

1 试验部分

1.1 试验原材料

试验所用原材料分别为海螺 P. O. 42.5 普通硅酸盐水泥、上海宝钢的脱硫石膏 (FGD) 和原状偏高岭土 (MK), 化学成分见表 1. 脱硫石膏为黄白色粉

末状,含有 12%水分;绝大部分颗粒能过 80 μm 筛.

表 1 水泥的化学成分

Tab.1 Chemical composition of cement									%
原材料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	烧失量
水泥	63.30	21.40	5.60	2.70	1.90	3.40	0.40	0.70	0

1.2 试验内容与与方法

通过高温工业炉将未经研磨的原状脱硫石膏分别在 400,600,800 °C 下热激活 1 h,制成不同热激活的脱硫石膏;采用“732”苯乙烯强酸性阳离子交换树脂法测定脱硫石膏溶解度.

用 D/max2550VB3+/PCX 射线粉末多晶衍射仪对不同热激活脱硫石膏进行 XRD 测定以确定其物相,并用 HITACHI H-800TEM 透射电镜分析结构特性;按表 2 配比制作试样并测定化学结合水;部分净浆试样进行 XRD 分析水化产物.

表 2 脱硫石膏-偏高岭土-水泥复合胶凝体系的配合比

Tab.2 Mix proportion of FGD-MK-cement in compound system

编号	脱硫石膏+偏高岭土/%	脱硫石膏:偏高岭土	水泥用量/%
#1			100
#2	50	5:5	50
#3	50	6:4	50
#4	50	7:3	50

2 试验结果与分析讨论

2.1 脱硫石膏热激活

2.1.1 不同热激活温度下脱硫石膏的 XRD 分析

由图 1 的 XRD 衍射分析结果可见,未激活脱硫石膏的主要成分是二水石膏;400 °C 热激活脱硫石膏其成分同时含有半水石膏、正交晶系(以 CaSO₄ 表示)和六方晶系(以 γ-CaSO₄ 表示)的无水石膏,且弥

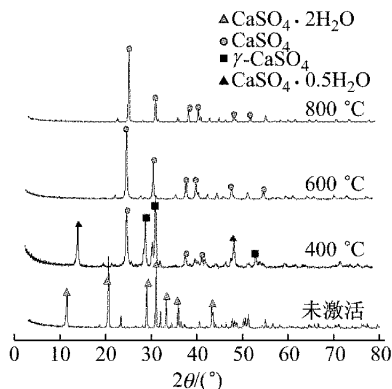


图 1 不同激活温度的脱硫石膏的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of FGD gypsum at different activated temperatures

散峰较明显,结晶程度低;600 °C 和 800 °C 试样为正交晶系的无水石膏.

800 °C 热激活试样 TEM 分析结果见图 2. 该样品多呈片状,表面呈现层错、位错等缺陷且晶体中含有空腔结构,说明一定温度下微量 CaSO₄ 发生分解,SO₃ 的逸出使 CaSO₄ 晶体内部形成空腔,结构松弛,反应活性高. 研究结果也印证了文献[7-8]的观点.

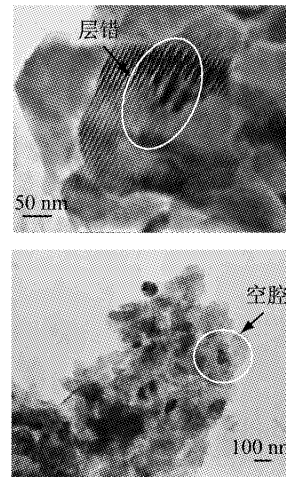


图 2 800 °C 热激活脱硫石膏 TEM 分析
Fig.2 TEM of 800 °C activated FGD gypsum

2.1.2 不同热激活温度对脱硫石膏溶解度和溶解速率的影响

脱硫石膏在水中浸至 10 min~7 d 时的质量浓度变化及其线性(脱硫石膏溶解度与溶解时间 t (min)的双对数回归)分析见表 3. 不同激活温度的脱硫石膏溶解度相差不大;脱硫石膏溶解度与溶解时间的双对数 log(log t) 存在良好的线性关系,直线的斜率可以反映脱硫石膏的溶解速率. 800 °C 试样的斜率为 1.948 1,明显高于其他热激活处理试样,结合 TEM 分析,说明 800 °C 热激活试样微量 CaSO₄ 的分解使其具有良好的活性.

2.1.3 不同热激活温度脱硫石膏对复合胶凝体系试样抗压强度的影响

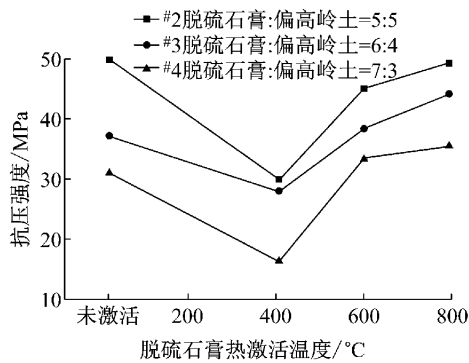
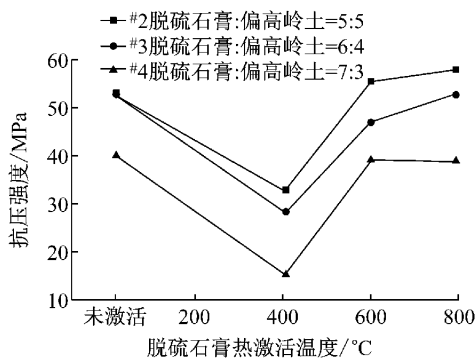
按照表 2 中脱硫石膏、偏高岭土、水泥的配比制作的试样分别置于蒸养(60 °C,8 h)和标养条件下养护至各龄期测定其抗压强度.

蒸养条件养护下抗压强度结果见图 3 和图 4. 掺有 400 °C 热激活脱硫石膏的试样各龄期抗压强度明

表 3 脱硫石膏在水中 10 min~7 d 的质量浓度变化和线性回归分析

Tab.3 Concentration of FGD gypsum in water for 10 min~7 d and linear regression analysis

脱硫石膏热 激活温度	脱硫石膏在水中的质量浓度变化/(g·L ⁻¹)									线性回 归方程	相关 系数
	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	1 d	3 d	7 d		
未煨烧	0.50	0.60	0.68	0.75	0.81	0.85	0.89	1.34	1.57	$S=0.3386+1.6323lgigt$	0.9043
400 °C	0.64	0.74	0.79	0.85	0.90	0.98	1.07	1.42	1.74	$S=0.4580+1.6537lgigt$	0.9031
600 °C	0.57	0.69	0.74	0.82	0.87	0.96	1.04	1.53	1.78	$S=0.3663+1.8832lgigt$	0.9059
800 °C	0.48	0.62	0.67	0.68	0.79	0.90	0.97	1.40	1.70	$S=0.2345+1.9481lgigt$	0.9048

图 3 蒸养条件下试样 1 d 抗压强度
Fig.3 1 d compressive strength of specimen in steam curing图 4 蒸养条件下试样 7 d 抗压强度
Fig.4 7 d compressive strength of specimen in steam curing

显低于其他试样. 蒸养条件下脱硫石膏无需进行热激活处理即可达到较理想的活性, 蒸养这一外部激活因素基本掩盖了脱硫石膏不同状态的活性差异.

标养条件养护下的抗压强度结果见图 5 和图 6.

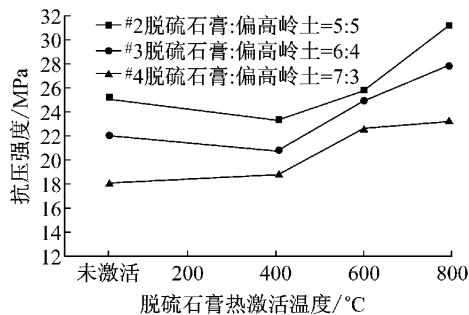
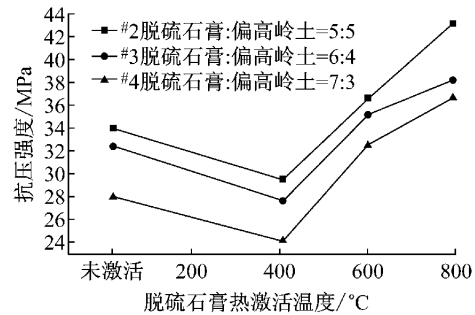
图 5 标养条件下试样 7 d 抗压强度
Fig.5 7d compressive strength of specimen in standard curing

图 6 标养条件试样 28 d 抗压强度

Fig.6 28 d compressive strength of specimen in standard curing

表明随着热激活温度的升高, 试样抗压强度呈现明显的增长趋势, 且掺有 800 °C 热激活脱硫石膏的试样抗压强度明显高于未激活试样. 这与前述 TEM 测试和溶解速率结果密切相关; 400 °C 热激活脱硫石膏试样仍然强度偏低.

400 °C 热激活脱硫石膏由于其煨烧不充分有部分半水石膏存在, 该组分水化速度快, 故对强度贡献较弱; XRD 分析结果表明其还存在不同晶型的无水石膏, 说明六方晶系石膏活性要低于正交晶系, 因此导致掺 400 °C 热激活脱硫石膏的复合体系抗压强度明显偏低.

2.2 脱硫石膏-偏高岭土-水泥复合胶凝体系

2.2.1 脱硫石膏-偏高岭土的配比

图 7 是复合胶凝体系抗压强度, 其中蒸养条件试样采用未激活脱硫石膏, 标养试样采用 800 °C 热激活脱硫石膏. 两种养护条件下试样各龄期强度发展趋势较为一致, 均随脱硫石膏掺量的降低而提高. 说明 #3 和 #4 两组试样的 Al_2O_3 相对脱硫石膏的 $CaSO_4$ 含量不足; 蒸养条件下的 #2 和 #3 试样的 7 d, 28 d 强度比较相近, 说明蒸养对提高偏高岭土 1 d 以后活性更为有效.

标养体系在 28d 龄期显示 #2 试样强度高于基准样, #3 和 #4 试样强度与纯水泥试样相差不大; 而蒸养体系则在 1, 7, 28 d 龄期大部分超过纯水泥强度. 可见, 蒸养对提高脱硫石膏与偏高岭土配比有积极贡献, 两种养护条件下适宜的 $CaSO_4$ 与 Al_2O_3 摩尔比(脱硫石膏中 SO_3 的质量分数 42.40% 与偏高

岭土 Al_2O_3 的质量分数 42.3% 为依据) 约为 0.7~1.1 较为合适。

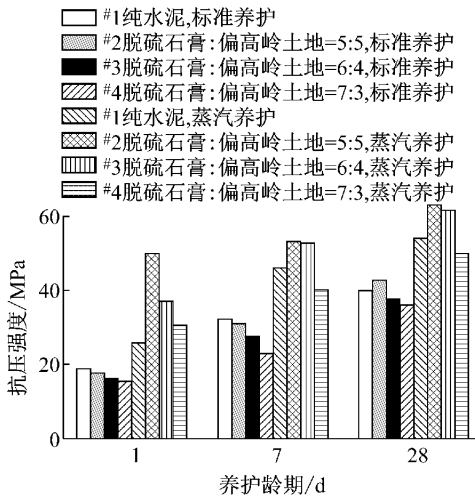


图 7 蒸养和标养条件下不同配比的试样的抗压强度

Fig.7 Compressive strength of samples with different ratio of FGD gypsum and metakaolin in steam curing and standard curing

2.2.2 脱硫石膏-偏高岭土-水泥复合体系水化进程与产物

与 2.2.1 节配比相对应的水化样各水化龄期结合水测试结果见图 8. 可见复合胶凝体系的水化程度随着偏高岭土掺入量地增大而增大, 这与抗压强度结果相符, #2 试样各龄期的结合水最高, 且高于基准样。

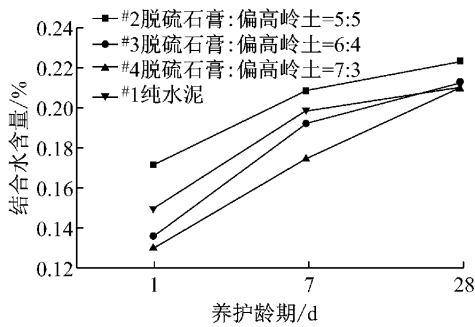


图 8 不同龄期复合胶凝体系净浆水化结合水含量结果

Fig.8 Content of hydration bounded water in paste samples at different ages

图 9 为上述净浆试样的 XRD 图谱, 结果表明复合胶凝体系水化 1 d 均有钙矾石生成, 且 #2 钙矾石特征峰明显比其余试样强; XRD 衍射图上均未显示出 $Ca(OH)_2$ 衍射峰, 这是因为其与 Al_2O_3 和 SO_4^{2-} 迅速生成钙矾石^[9-10], 同时加速 C_3S 水化, 所以 #2 试样的水化程度甚至超过了纯水泥试样。

图 10 为 #2 试样 7 d 和 28 d 净浆的 XRD 图谱。

从图中可以看出试样水化产物主要有钙矾石和未反应的 $CaSO_4$. 随着养护龄期从 7~28 d, 钙矾石的特征峰明显增强, 脱硫石膏特征峰几近消失; 且 XRD 衍射信息表明该复合体系未发生钙矾石向单硫型水化硫铝酸钙的转化, 一定量的 SO_3 能使钙矾石稳定存在^[11]。

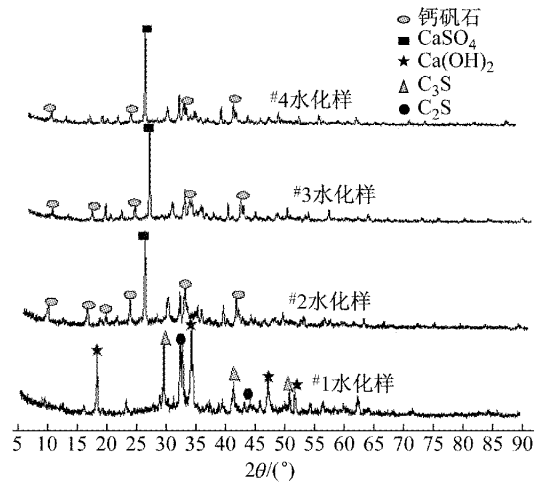


图 9 标养条件下试样水化 1 d XRD 图

Fig.9 XRD pattern of specimens in standard curing for 1 d

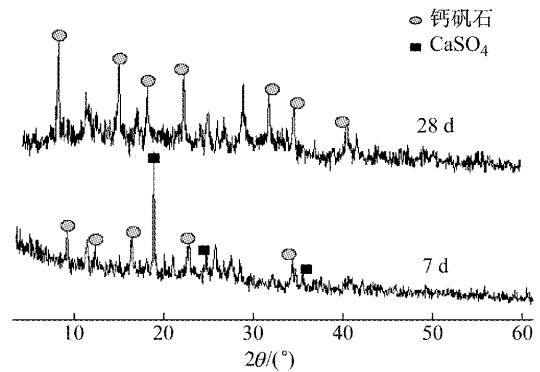


图 10 标养条件下 #2 试样水化 7 d 和 28 d 的 XRD 图

Fig.10 XRD pattern of #2 specimen in standard curing for 7 d and 28 d

将 2.2.1 节试样放入水中长期标准养护, 观察试件体积稳定性情况. 结果表明脱硫石膏与偏高岭土配比为 5:5 和 6:4 的试样在水中养护直至 210 d 均未出现弯曲和裂纹, 说明体积稳定性良好. 脱硫石膏与偏高岭土比例达到 7:3 时试样出现细小的裂纹. 说明脱硫石膏掺量过高的确会引起人们所担忧的体积稳定性问题

2.2.3 关于石膏引起硅酸盐水泥体系体积膨胀问题

关于钙矾石相, 业内一直有两种理论之争: 即溶解-沉淀理论和固相反应理论, 前者认为钙矾石由溶

解-沉淀反应生成,后者认为是由固相反应生成^[12].有报道称^[13]:呈放射状的钙矾石有很大的膨胀性而短棒状钙矾石晶体不具有膨胀性.

可见,关于钙矾石的膨胀机理直至今日尚无完全统一的看法.钙矾石既可以是硅酸盐水泥的强度组分,也可以成为膨胀组分.在本复合胶凝体系中,由于含大量活性 Al_2O_3 的偏高岭土的介入,使其可以在水泥释放的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用下与脱硫石膏提供的 SO_4^{2-} 反应生成钙矾石;在大掺量石膏下之所以仍表现出良好的体积稳定性(# 2 和 # 3 试样),是因为:采用了既能持续释放 Al_2O_3 但释放活性又不及水泥中 C_3A 的偏高岭土,使体系在 28d 龄期前持续生成钙矾石而成为强度组分;由于本复合体系硅酸盐水泥仅占 50%, C_3A 组分被稀释 1 倍,因此大掺量石膏介入不足以引起其膨胀开裂;对于 # 4 试样出现的强度偏低而后后期开裂,是因为该试样提供 Al_2O_3 相对较少;同时,水化后期过量的脱硫石膏与已经具有坚固硬化结构中留存的铝相反应致使后期有细小膨胀裂纹产生.

以上仅为试验结果的初步推测,至于强度形成阶段的宏观体积变化率、硬化浆体孔结构演变、钙矾石形貌变化及其存在的环境条件、水化动力学过程主要影响因子和动力学调控机制等,有待进一步深入研究.

3 结论

(1) 800 °C 热激活脱硫石膏为正交晶系的无水石膏,透射电镜分析表明存在较多晶体缺陷和明显的空腔结构.

(2) 脱硫石膏经 400~800 °C 热激活处理后试样 10 min~7 d 内水中溶解速率存在差异,经 800 °C 热激活处理的脱硫石膏溶解速度最快.

(3) 标养条件下选用经 800 °C 热激活的脱硫石膏作为复合胶凝体系组分能够获得较高抗压强度,而蒸养条件下热激活脱硫石膏对强度贡献不大,此时应选用未激活脱硫石膏.

(4) 脱硫石膏与偏高岭土配比以 CaSO_4 和 Al_2O_3 摩尔比控制在 0.7~1.1 范围内较为适宜,能够达到理想的抗压强度且满足体积稳定性良好的要求.

参考文献:

[1] 郭大江,袁运法,胡浩然,等.脱硫石膏性能研究及其在普通硅

酸盐水泥中的应用[J].硅酸盐通报,2010,29(2):357.

GUO Dajiang, YUAN Yunfa, HU Haoran, *et al.* Influence of FGD gypsum on the properties of portland cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(2): 357.

[2] Tzouvalas G, Rantis G, Tsimas S, *et al.* Alternative calcium-sulfate-bearing materials as cement retarders; part II. FGD gypsum[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34: 2119.

[3] 刘红岩,施惠生.脱硫石膏对矿渣混凝土的强度及干缩性能的影响[J].粉煤灰,2008,20(5):38.

LIU Hongyan, SHI Huisheng. Influence of desulfurized gypsum to strength and shrinkage of slag concrete[J]. Coal Ash China, 2008, 20(5): 38.

[4] 权刘权,罗治敏,李东旭,等.脱硫石膏胶凝性的研究[J].非金属矿,2008,31(3):29.

QUAN Liuquan, LUO Zhimin, LI Dongxu, *et al.* Study on cementing performance of desulfurization gypsum [J]. Non-metallic Mines, 2008, 31(3): 29.

[5] 钱大行,孙犁.脱硫石膏对复合胶凝材料混凝土力学性能影响[J].非金属矿,2013,36(4):63.

QIAN Daxing, SUN Li. Effects of desulphurization gypsum on the composite cementitious material of concrete mechanical properties[J]. Non-metallic Mines, 2013, 36(4): 63.

[6] Hulusi M, Ozkul. Utilization citro-and desulphogypsum as set retarders in portland cement [J]. Cement and Concrete Reserch, 2000, 30(11): 1755.

[7] Pavel Tesárek, Jaroslava Drchalová, Jirí Kolísko, *et al.* Flue gas desulfurization gypsum: Study of basic mechanical, hydric and thermal properties [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(7): 1500.

[8] 潘群雄.煅烧石膏激发粉煤灰活性的机理研究[J].新型建筑材料,2001(12):9.

PAN Qunxiong. Research and mechanism on calcined gypsum activate fly ash [J]. New Building Materials, 2001(12): 9.

[9] 吴兆琦,王瑞芬.水泥结构和性能[M].北京:中国建筑工业出版社,1991.

WU Zhaoqi, WANG Ruifen. Structure and performance of cement [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1991.

[10] Wild S, Khatib J M, Jones A, *et al.* Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(10): 37.

[11] 彭家惠,楼宗汉.钙矾石形成机理的研究[J].硅酸盐学报,2000,28(6):511.

PENG Jiahui, LOU Zonghan. Study on the mechanism of ettringite formation [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2000, 28(6): 511.

[12] 王露,刘数华.钙矾石相的研究综述[J].混凝土,2013(8):83.

WANG Lu, LIU Shuhua. Research review on ettringite phase [J]. Concrete, 2013(8): 83.

[13] 闫培渝,杨文言.钙矾石膨胀机理的 SEM 研究[J].电子显微学报,1994,13(4):297.

YAN Peiyu, YANG Wenyan. SEM investigation on the expansion mechanism of ettringite [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 1994, 13(4): 297.