

磷石膏基自流平材料的微结构及性能研究

王戈明, 张奇, 廖士璐, 陈喆, 王升高, 张义强*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年8月10日; 录用日期: 2022年9月8日; 发布日期: 2022年9月15日

摘要

以磷石膏煅烧改性得到的 β 型半水石膏粉、矿渣、减水剂、缓凝剂等为原料成功制备了磷石膏基自流平砂浆材料, 重点分析了样品的微结构对其工作性能和力学性能的影响规律及作用机理。所用配方为: β 型半水石膏粉60 wt%, 矿渣10 wt%, 粉煤灰20 wt%, 生石灰10 wt%, 羟丙基甲基纤维素0.05 wt%, 三聚氰胺减水剂(0.5 wt% 和 2 wt%), 明胶0.2 wt%; 所制备的磷石膏基自流平材料的30 min流动度、凝结时间、抗压强度、抗折强度等主要性能指标均达到国标JC/T 1023-2021《石膏基自流平砂浆》的要求。XRD和SEM结果表明, β 型半水石膏粉逐步与矿渣等骨料发生水化反应生成针状钙矾石晶体, 内部结构致密、元素分布均匀, 确保了产物良好的力学性能。

关键词

磷石膏, β 型半水石膏, 自流平砂浆, 微结构, 工作性能

Study on the Microstructure and Property of Phosphorus Gypsum-Based Self-Leveling Mortar Materials

Geming Wang, Qi Zhang, Shilu Liao, Zhe Chen, Shenggao Wang, Yiqiang Zhang*

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Aug. 10th, 2022; accepted: Sep. 8th, 2022; published: Sep. 15th, 2022

Abstract

The phosphorus gypsum-based self-leveling mortar was prepared with β hemihydrates gypsum from calcining phosphorus gypsum, slag, water reducer and retarder, etc. The influence law and

*通讯作者。

mechanism of the microstructure of the samples on their working performance and mechanical property were analyzed. The formulations were designed as follows: 60 wt% β hemihydrates gypsum, 10 wt% slag, 20 wt% fly ash, 10 wt% quick lime, 0.05 wt% hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC), melamine water reducer(0.5 wt% and 2 wt%) and 0.2 wt% gelatin. The 30min fluidity, setting time, compressive strength and flexural strength of the as-prepared mortars meet the requirements of JC/T 1023-2021 “gypsum-based self-leveling mortar”. The results of XRD and SEM show that hydration reaction between β hemihydrates gypsum and slag generates aciculate ettringite crystals, leading to highly dense structure and uniform dispersion of the elements, which enhances the mechanical properties of the products.

Keywords

Phosphorus Gypsum, β Hemihydrates Gypsum, Self-Leveling Mortar, Microstructure, Working Performance

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷石膏(phosphogypsum, PG)是生产磷肥、磷酸时产生的工业废渣，每生产1 t 磷酸约产生5 t PG，其主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]。目前，磷石膏的处理方式主要为露天堆放，全国堆存量已超过5亿t [2]。磷石膏的堆放不仅占用大量土地资源，还会因为磷石膏中有害杂质的存在给周边生态环境带来严重污染。因此，如何对工业副产磷石膏进行资源化、去库存化、无害化利用具有重要意义，也是我国工业经济可持续发展和生态保护的必然要求。近年来，国内外学者对磷石膏综合利用开展了大量研究。其中，以磷石膏为主要原料制备自流平砂浆材料成为研究热点之一。磷石膏基自流平砂浆是一种新型建筑材料，主要石膏材料、骨料及各种化学添加剂等均匀混合而成，具有良好的稳定性和流动性，具备施工劳动强度低、速度快的特点，在建筑地面找平施工领域具有广泛的应用前景[3]。

目前，石膏基自流平砂浆材料一般采用 α 磷石膏作为主材进行配制[4] [5] [6]，但其制备方法工艺复杂，成本较高。基于此，为达到低成本、低能耗、高效利用磷石膏的目的，本文以磷石膏为原料，首先对其进行煅烧改性得到 β 型半水磷石膏粉(HPG)，再通过掺入合适比例的矿渣、粉煤灰、减水剂、缓凝剂等添加剂研制磷石膏基自流平砂浆，所制备的自流平材料的工作性能和使用性能均符合国标，探讨了自流平砂浆材料的性能与微结构的关联本质及演变规律，为磷石膏基建筑材料的综合高效利用提供一定的理论和工艺参考。

2. 实验部分

2.1. 原料

PG 试样取自湖北宜昌某磷化工企业磷石膏堆场，颜色为灰黑色，易团聚成球形颗粒；HPG 是以经水洗处理后的 PG 为原料，先 65℃ 烘干 40 min，再研磨后放入烘箱中 170℃ 煅烧 3 h 并过筛所得。以 PG 为原料，加热脱水转变成 HPG 的化学反应方程式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。图 1 是 PG 和 HPG 的 X 射线衍射(XRD)图谱和扫描电镜(SEM)图片。由图 1(a)可知，PG 的主晶相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。HPG 主晶相为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ，含有少量 CaSO_4 。由图 1(b)、图 1(c)可知，PG 的颗粒多呈板状和块状，

经过煅烧处理后, HPG 的粒径呈现下降趋势。配置磷石膏自流平砂浆的所需的羟丙基甲基纤维素(HPMC)为晋州市富强精细化工有限公司生产(分析纯), 减水剂为巴斯夫生产的三聚氰胺减水剂(分析纯), 明胶为国药集团化学试剂有限公司生产(分析纯), 粉煤灰、矿渣和生石灰均为湖北某建材公司提供。

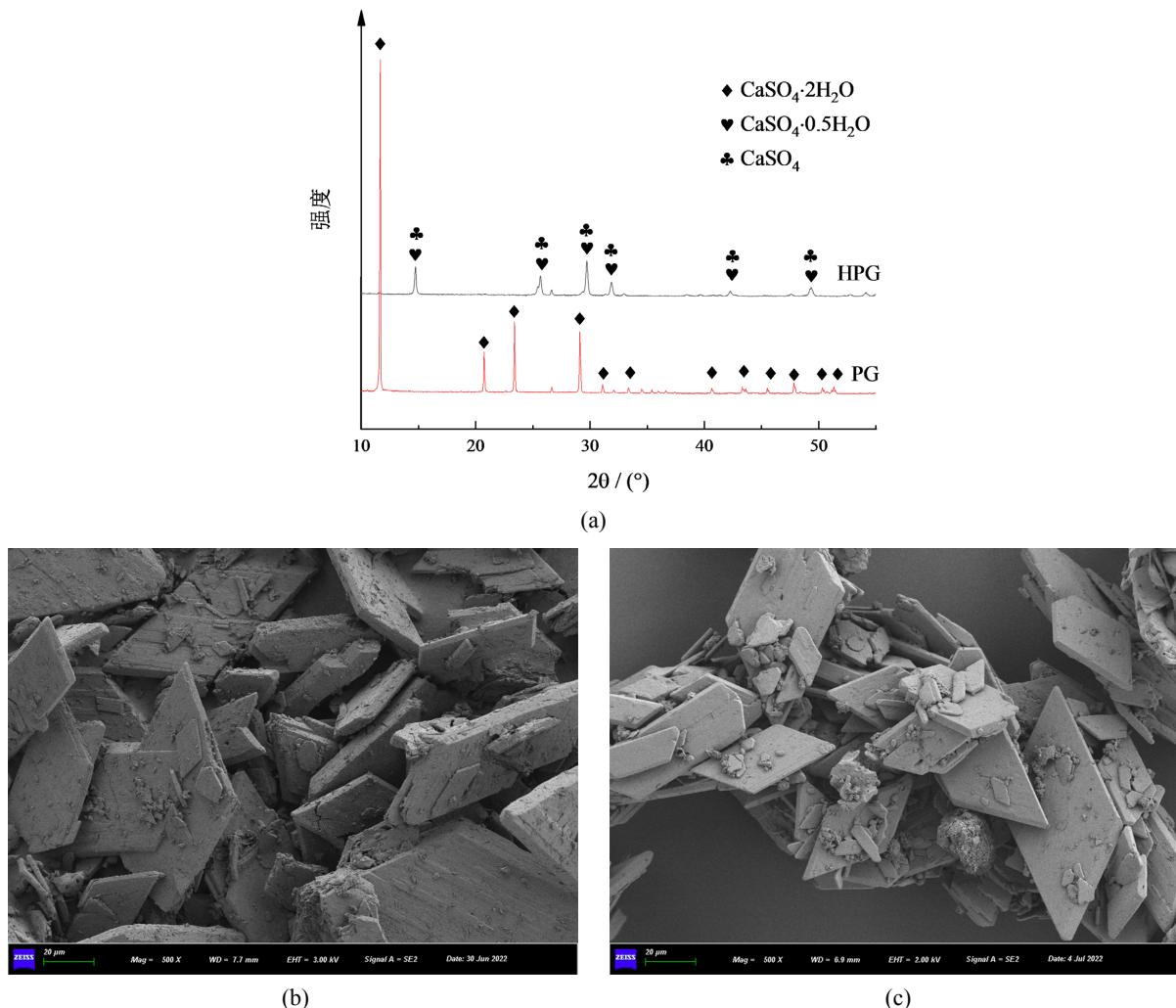


Figure 1. XRD patterns of PG and HPG (a) and SEM images of PG and HPG (b), (c)
图 1. PG 和 HPG 的 XRD 图谱(a)及 SEM 图片(b), (c)

2.2. 实验方法

实验方法依据国家建材行业标准《石膏基自流平砂浆》(JC/T 1023-2021)。即以 HPG 为母材, 矿渣为骨料, 再掺入生石灰、减水剂、缓凝剂等添加剂, 按一定水灰比在搅拌机中搅拌, 可得磷石膏基自流平砂浆。

2.3. 性能测试

石膏基自流平砂浆的关键性能指标, 依据国标《石膏基自流平砂浆》(JC/T 1023-2021)来表征测试, 主要考察样品的 30 min 流动度、初凝时间、终凝时间、抗压强度和抗折强度等性能。采用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构和相组成, 采用 SU-3500 型台式扫描电子显微镜观察样品的微观结构。

3. 实验结果与分析

3.1. 磷石膏基自流平砂浆的配制

一般而言，采用煅烧法制备的 β 型磷石膏存在强度低、耐水性差等缺陷，不宜直接用来研制自流平砂浆[7]。研究表明，在磷石膏基自流平砂浆中掺入一定量的矿渣和粉煤灰可提高流动度，具有一定的缓凝作用。这是因为粉煤灰颗粒多为空心微珠[8]，适当掺入可以改善颗粒级配，起到填充空隙、增强密实度的作用，从而降低用水量，提高砂浆流动度[9]；生石灰中的主要成分 CaO，将与磷石膏中的可溶性 P_2O_5 和 F 等酸性杂质发生中和反应，适当掺入可消除杂质对基材水化反应的影响[10]；保水剂 HPMC 分子上的羟基可与水分子缔结形成氢键，使得砂浆中的游离水减少，从而增强砂浆的粘聚力，达到良好的保水效果[5]；三聚氰胺减水剂可被吸附到 β 磷石膏表面，改善 β 磷石膏 - 水体系固液界面的性质，使得 β 磷石膏包裹的水被释放出来[11]，从而提高砂浆的流动度。因此，本研究加入矿渣等作为骨料，以提高砂浆的力学性能；加入粉煤灰、生石灰等，以提高砂浆的流动度；选用少量掺入减水剂、缓凝剂等添加剂，以提升自流平砂浆的综合性能。此外，两组配方的实验证实，随着三聚氰胺减水剂掺入量的增加，在保证初始流动度达到要求的情况下，磷石膏基自流平砂浆的用水量明显降低。见表 1，本实验的最终配制方案如下所示。

Table 1. Composition table of phosphorus gypsum-based self-leveling mortar (wt%)

表 1. 磷石膏基自流平砂浆成分表(wt%)

配方	β 型磷石膏	矿渣	粉煤灰	生石灰	HPMC	三聚氰胺减水剂	明胶
1	60	10	20	7.75	0.05	2	0.2
2	60	10	20	9.25	0.05	0.5	0.2

3.2. 磷石膏基自流平砂浆材料的微结构

图 2 是所研制的磷石膏基自流平砂浆材料(7d)的 XRD 图片。矿渣和粉煤灰中均含有活性的 Al_2O_3 和 SiO_2 ，由图 2 可知，所含的 Al^{3+} 与 SO_4^{2-} 将与体系中存在的 Ca^{2+} 和 H_2O 缓慢结合形成钙钒石，钙钒石的存在能填补石膏基自流平材料水化过程内部结构网络中的间隙，从而提高自流平砂浆的强度。与图 1(a)相比，在磷石膏发生水化反应生成二水硫酸钙的同时，样品中出现了明显的钙钒石衍射峰。此外，我们还观察到 SiO_2 衍射峰，活性 SiO_2 与水将生成富硅凝胶，再与水化形成的 $Ca(OH)_2$ 反应生成 C-S-H 凝胶[9]，并填充在自流平砂浆水化产物中间，这些均有利于提升自流平砂浆的力学性能。

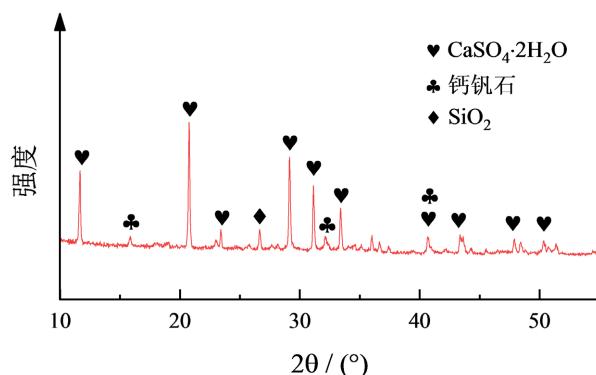


Figure 2. XRD patterns of phosphorus gypsum-based self-leveling mortar materials after 7d

图 2. 磷石膏基自流平砂浆材料放置 7d 后的 XRD 谱图

磷石膏基自流平砂浆材料(7d)后的显微结构如图3所示。从图3(a)可知,磷石膏基自流平砂浆材料微观上呈现二水石膏晶体交错融合的形貌特点,自行程度较高且无定向排列,形成了较为致密的水化产物硬化体。我们在样品中观察到,磷石膏表面生成了较多的与磷石膏相连的针状晶体,进一步佐证了XRD图谱中的钙矾石晶体的生成,这样的微结构特征将有利于自流平材料力学强度的提升。图3(b)显示,磷石膏基自流平砂浆主要含有钙、硅等元素,且分布较为均匀。

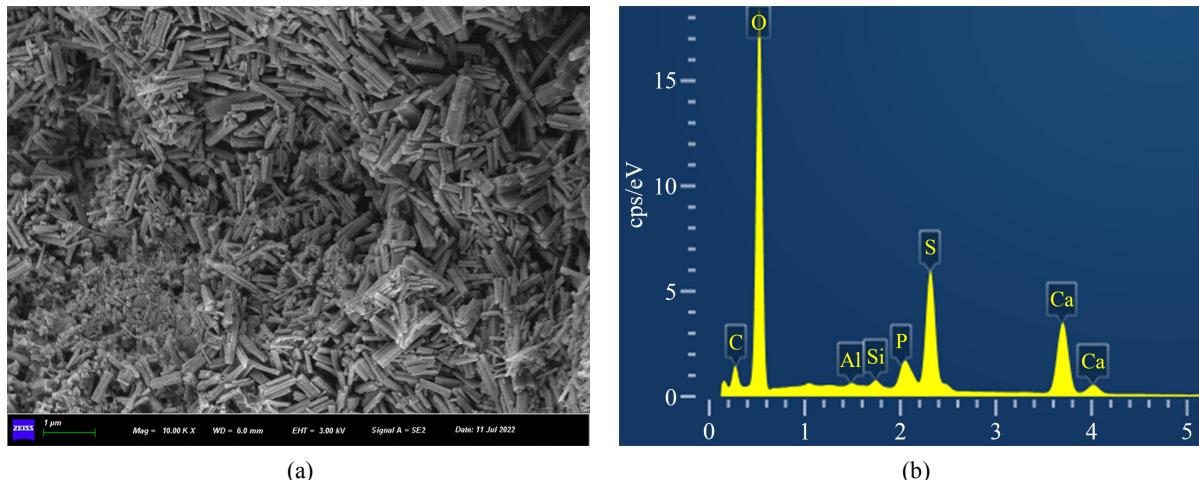


Figure 3. SEM images of phosphorus gypsum-based self-leveling mortar materials after 7d (a) and the corresponding EDS patterns (b)

图3. 磷石膏基自流平砂浆材料放置 7d 后的 SEM 图片 (a) 和对应的 EDS 谱图 (b)

3.3. 磷石膏基自流平砂浆的性能指标及检测结果

以配方1为例,磷石膏基自流平砂浆材料的各项性能均达到国标《石膏基自流平砂浆》(JC/T 1023-1997)中的相关指标,其主要性能制备及检测结果,如表2所示。

Table 2. The main performance indicators and test results

表2. 主要性能指标及检测结果

项目	性能指标	检测结果
30 min 流动度/mm ≥	140	142
凝结时间/min	初凝≥	60
	终凝≤	360
强度/MPa	24 h 抗压≥	6.0
	24 h 抗折≥	2.0
	绝干抗压≥	25.0
	绝干抗折≥	7.0

4. 结论

1) 从微结构分析来看,掺入矿渣、粉煤灰后,样品中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶粒呈短柱状且紧密堆积在一起,晶粒与晶粒间连接更加紧密;出现了针状钙矾石晶体和C-S-H凝胶,确保了磷石膏基自流平砂浆材

料的工作性能和使用性能。

2) 采用 β 型半水石膏粉60 wt%，矿渣10 wt%，粉煤灰20 wt%，生石灰10 wt%，羟丙基甲基纤维素0.05 wt%，三聚氰胺减水剂(2 wt%)，明胶0.2 wt%为配方研制的新型磷石膏基自流平砂浆材料，其30 min流动度、凝结时间、抗压强度和抗折强度等主要性能指标均达到JC/T 1023-2021《石膏基自流平砂浆》的要求，具有良好的工程应用前景。

基金项目

武汉工程大学校内科学基金(K202229)。

参考文献

- [1] 尹明干, 汪晖, 石飞停. 改性磷石膏的强度与孔结构的研究[J]. 材料导报, 2018, 32(S2): 526-529.
- [2] 饶轶晟, 王凤霞. 磷石膏资源化利用途径及展望[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(8): 30-33.
- [3] Zhi, Z., Huang, J., Guo, Y., et al. (2017) Effect of Chemical Admixtures on Setting Time, Fluidity and Mechanical Properties of Phosphorus Gypsum Based Self-Leveling Mortar. *KSCE Journal of Civil Engineering*, **21**, 1836-1843.
<https://doi.org/10.1007/s12205-016-0849-y>
- [4] 张振环, 马航, 万邦隆, 等. 磷石膏基 α -高强半水石膏制备自流平材料[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(7): 25-26.
- [5] 冯洋, 杨林, 曹建新, 等. 磷石膏煅烧改性制备自流平砂浆的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(9): 2891-2897.
- [6] 胡成, 陈平, 向玮衡, 等. 减水剂和缓凝剂对石膏基自流平砂浆性能的影响[J]. 湖北理工学院学报, 2021, 37(6): 44-49.
- [7] 付汝松, 陆跃贤, 安红芳, 等. 半水磷石膏固化原状磷石膏制备胶凝材料及性能研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(6): 109-114.
- [8] 单平平. 单组份 β 石膏基自流平砂浆配制关键问题研究[J]. 福建建设科技, 2014(1): 34-37.
- [9] 卢斯文. 磷石膏基自流平材料的研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [10] 姜关照, 吴爱祥, 王贻明, 李剑秋. 生石灰对半水磷石膏充填胶凝材料性能影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 86-93.
- [11] 蒋玲. 三聚氰胺系减水剂在混凝土中的应用特性分析[J]. 交通标准化, 2011(13): 72-75.