

# 磷石膏基自流平建筑腻子的实验研究

王戈明, 廖士璐, 张 奇, 王升高, 陈 喆\*

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1日; 录用日期: 2022年8月16日; 发布日期: 2022年8月26日

## 摘 要

本文通过对磷石膏改性煅烧制得 $\beta$ 型半水石膏, 以 $\beta$ 石膏母体并掺入适当比例的矿渣、粉煤灰、生石灰及若干改性剂, 成功研制出具有自流平性能的新型磷石膏基建筑腻子。利用XRD、SEM和EDS等微观手段, 分析了自流平材料的微观结构。结果表明, 在本反应体系中,  $\beta$ 型半水石膏可与矿渣、生石灰等发生水化反应, 从而形成较多的钙矾石针状晶体, 能有效提高产物的工作性能和力学性能。其中, 样品的7d和28 d抗压强度分别达到21.2 MPa和35.9 MPa, 初凝时间和终凝时间分别为124 min和140 min。在苯乙烯-丙烯酸共聚物的作用下, 粘结强度可达0.48 MPa, 满足自流平墙体腻子的使用标准。

## 关键词

磷石膏,  $\beta$ 型半水石膏, 砂浆, 自流平, 强度

# Experimental Investigation on Gypsum-Based Self-Leveling Building Putty Materials

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

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

Received: Aug. 1<sup>st</sup>, 2022; accepted: Aug. 16<sup>th</sup>, 2022; published: Aug. 26<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

The phosphogypsum was calcined to obtain  $\beta$ -hemihydrates gypsum. The obtained  $\beta$ -hemihydrates gypsum was mixed with slag, fly ash, quick lime and modifiers. After hydration, the self-leveling construction putty based on gypsum was prepared. The microstructures of the materials were

\*通讯作者。

文章引用: 王戈明, 廖士璐, 张奇, 王升高, 陈喆. 磷石膏基自流平建筑腻子的实验研究[J]. 材料科学, 2022, 12(8): 801-806. DOI: 10.12677/ms.2022.128088

characterized by XRD, SEM and EDX. The results indicate that many ettringite acicular crystals were formed after hydration. The product after 7-day and 28-day hydration exhibited compressive strength of 21.2 MPa and 35.9 MPa, while the initial and final setting times were 124 min and 140 min, respectively. With the addition of styrene acrylic copolymer, the bonding strength can reach 0.48 MPa, which meets the standard of self-leveling wall putty.

## Keywords

Phosphorus Gypsum,  $\beta$  Hemihydrates Gypsum, Mortar, Self-Leveling, Strength

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. 前言

据自然资源部2021年发布的中国矿产资源报告显示,2020年我国磷矿石储量(折合 $P_2O_5$ 计算)为19.13亿吨,三分之一以上的储量分布在湖北地区[1]。磷化工企业多用硫酸分解磷矿生产磷酸,伴随产生工业废弃物磷石膏。这种磷石膏主要成分是二水硫酸钙,且含有氟化钙、铁、铝化合物、酸不溶物、有机质等多种杂质。而我国磷石膏排放量约7500万吨/年,大量未利用的磷石膏被作为固体废弃物进行露天堆存[2]。磷石膏的堆存不仅占用大量土地资源,堆场投资大,同时也威胁了周边的环境和生态安全。因此,磷石膏的资源化综合利用关系到磷化工等相关行业的可持续发展。

2022年1月27日,工业和信息化部、国家发改委、科技部、财政部、自然资源部、生态环境部、商务部、国家税务总局等八部门联合印发《关于加快推动工业资源综合利用的实施方案》,明确提出支持在湖北等地建设磷石膏规模化高效利用示范工程。湖北省人大已于2022年5月审议通过《湖北省磷石膏污染防治条例》,提出磷石膏污染防治的减量化、资源化、无害化和污染担责原则。因此,利用磷石膏制备建筑材料,可以有效的消纳磷石膏的存量。自流平材料是一种建筑找平材料,目前已有石膏基、水泥基以及有机聚合物等类型[3]。它具有成本低、快速施工、无需人工抹平、短时间内大面积精确找平以及地面装饰好等特点。我国目前已有水泥基自流平砂浆,然而石膏基自流平材料依旧不多。相比于水泥基自流平材料,石膏基自流平材料具有良好的保温隔声和调湿效果,居住舒适度较高。现已有的应用工艺流程是将磷石膏生产为 $\alpha$ 型半水石膏,然后作为原材料与粉煤灰及骨料混合,并水化陈化得到磷石膏基胶凝材料[4]。但 $\alpha$ 型半水石膏需在高温饱和水蒸气下蒸炼获取,因此在高温煅烧时需要保压处理,生产成本低;若不进行保压,此时高温煅烧将得到 $\beta$ 型半水石膏[5]。由此可见,若可由 $\beta$ 型半水石膏直接制备自流平材料,则可大大降低成本。但是, $\beta$ 型半水石膏存在强度低、耐水性差等严重缺陷,不宜直接用来研制自流平砂浆。

基于此,本文主要研究基于 $\beta$ 型半水石膏的自流平砂浆的配方设计,通过添加矿渣、缓凝剂等改善磷石膏基自流平腻子的工作性能和使用性能,扩大其应用范围,为磷石膏的资源化综合利用开辟新途径。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验原料

磷石膏取自湖北宜昌某磷化工企业磷石膏堆场,矿渣、粉煤灰和生石灰由湖北武汉某建材企业提供。

配置磷石膏基自流平建筑腻子所需的羟丙基甲基纤维素(简称 HPMC)为晋州市富强精细化工有限公司生产, 减水剂为巴斯夫生产的三聚氰胺减水剂, 明胶为国药集团化学试剂有限公司生产, 苯乙烯-丙烯酸共聚物(简称 CAS)为广州胜欣化工有限公司生产。

## 2.2. 实验方法

将经水洗处理后的磷石膏放入烘箱内, 升温到 65℃, 保持温度 40 min 后停止加热后自然冷却, 取出后碾碎研磨, 再放入烘箱中 170℃ 煅烧 3 h 后自然冷却, 可得  $\beta$  型半水石膏。以  $\beta$  型半水石膏为基体, 掺入合适比例的矿渣、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 2 min, 可得磷石膏基自流平建筑腻子砂浆。表 1 为本实验采用的 2 种磷石膏基自流平砂浆建筑腻子砂浆的配方。

**Table 1.** Composition of gypsum-based self-leveling building putty materials (wt. %)

**表 1.** 磷石膏基自流平建筑腻子砂浆的配方(wt. %)

编号	$\beta$ 石膏	矿渣	粉煤灰	生石灰	HPMC	三聚氰胺	明胶	CAS	水灰比
A	60 wt. %	10 wt. %	20 wt. %	10 wt. %	0.05 wt. %	0.4 wt. %	0.2 wt. %	2 wt. %	0.65:1
B	60 wt. %	10 wt. %	20 wt. %	10 wt. %	0.05 wt. %	2 wt. %	0.2 wt. %	2 wt. %	0.54:1

## 2.3. 表征方法

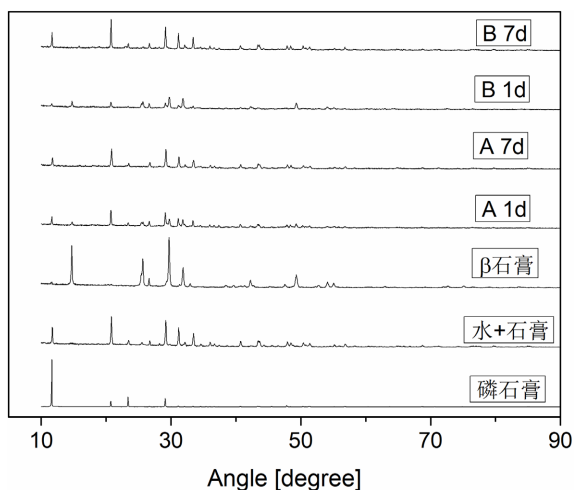
本研究主要研究石膏基自流平建筑腻子的初凝时间、终凝时间、抗压强度、抗折强度和粘结强度等性能。采用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪表征材料的晶体结构和相组成, SU-3500 型扫描电子显微镜表征材料的微观结构。

## 3. 实验结果与讨论

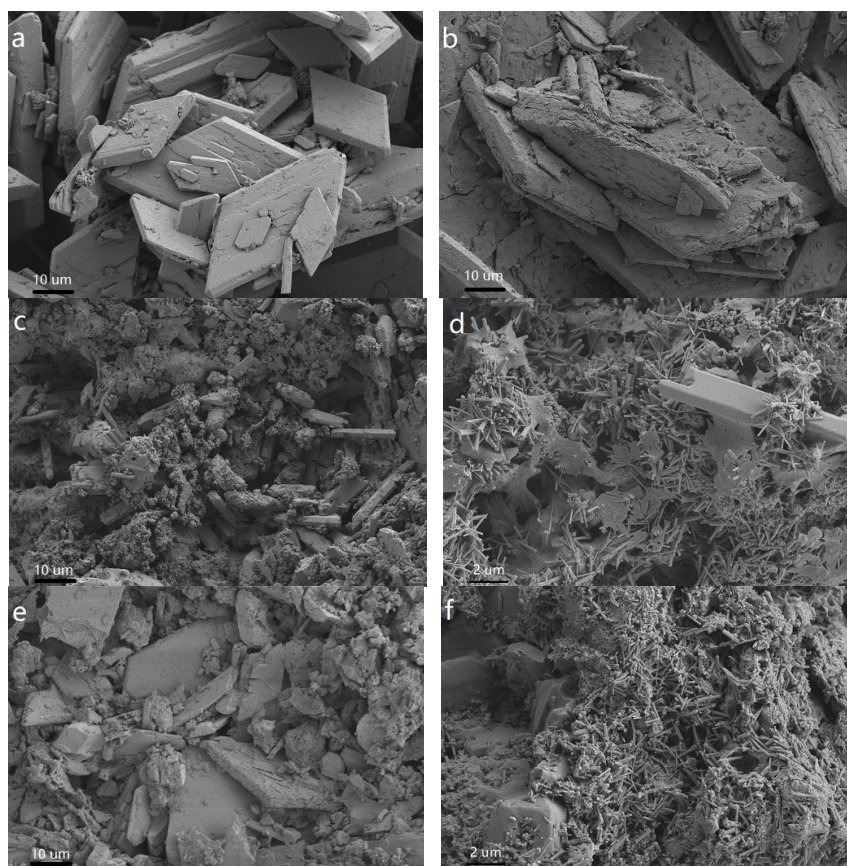
图 1 是磷石膏在不同水化条件下的 XRD 图谱。我们分别测试了并对比研究磷石膏原样、“磷石膏 + 水”陈化样品、 $\beta$  型半水石膏、自流平 A 和 B 陈化 1 天和 7 天的样品晶体结构和相组成。由图 1 可知, 磷石膏的主晶相为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$  石膏的主晶相为  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 说明经过 170℃ 煅烧 3 h 热处理, 可成功将磷石膏转变成  $\beta$  型半水石膏。对于配置好的自流平 A 和 B 而言, 试样水化 1 d 后, 仍存在少量半水石膏衍射峰(衍射强度微弱), 主要还是以二水石膏衍射峰为主, 物相组成类似“磷石膏 + 水”陈化后的样品; 但是, 随着水化时间的延长, 我们发现钙矾石的衍射峰明显增强。这是因为矿渣中存在高活性的氧化硅和氧化铝, 活性氧化物会同氢氧化钙和二水硫酸钙发生水化反应, 生成水化硅酸钙、水化铝酸钙。随着进一步的水化, 水化铝酸钙同硫酸钙反应生成水化硫铝酸钙(钙矾石), 这些针状钙矾石晶体填充在自流平砂浆水化产物网络结构中, 被认为是自流平强度提升的主要来源[6]。

扫描电镜图(图 2)显示, 磷石膏和  $\beta$  型半水石膏均为良好的片状结晶, 当  $\beta$  型半水石膏与矿渣、粉煤灰、生石灰一起经水化反应后, 片状结晶被破坏。由于生石灰的加入, 在高碱性环境下, 粉煤灰的玻璃体表面逐渐瓦解, 其中的氧化硅和氧化铝与石灰反应形成 C-S-H 凝胶和水化氯酸钙。矿渣在碱的作用下, 形成了水化硅酸钙和水化氯酸钙。水化氯酸钙与硫酸钙反应生成钙矾石。因此, 图 2(c)和图 2(e)还显示了部分反应的  $\beta$  型半水石膏片层。而在水化 7 天后, 棒状形貌明显增多, 这应该是针状钙矾石的生成并堆积导致, 进一步佐证了 XRD 的结果。在该体系中, 大量氢氧根和硫酸根的存在, 使得粉煤灰和矿渣的活性得到激发, 形成较多的 C-S-H 凝胶和钙矾石晶体。一方面, 产品内部的孔隙被 C-S-H 凝胶填充, 阻止了水的进入通路, 能有效避免水与石膏晶体接触, 促进耐水性能的提升; 另一方面, C-S-H 凝胶也能将断裂破损的石膏连接, 提高产品的力学性能。更重要的是, 磷石膏基自流平建筑腻子的这种致密型网

络分布微观结构，具有内部空隙率低、棒状或针状钙矾石晶体交错分布并穿插在  $\beta$  石膏之间、晶体间的交织搭接好等微观特征，有利于磷石膏基自流平材料抗压强度和抗折强度的提高。



**Figure 1.** XRD patterns of phosphogypsum under different hydration conditions  
**图 1.** 磷石膏在不同水化条件下的 XRD 图谱

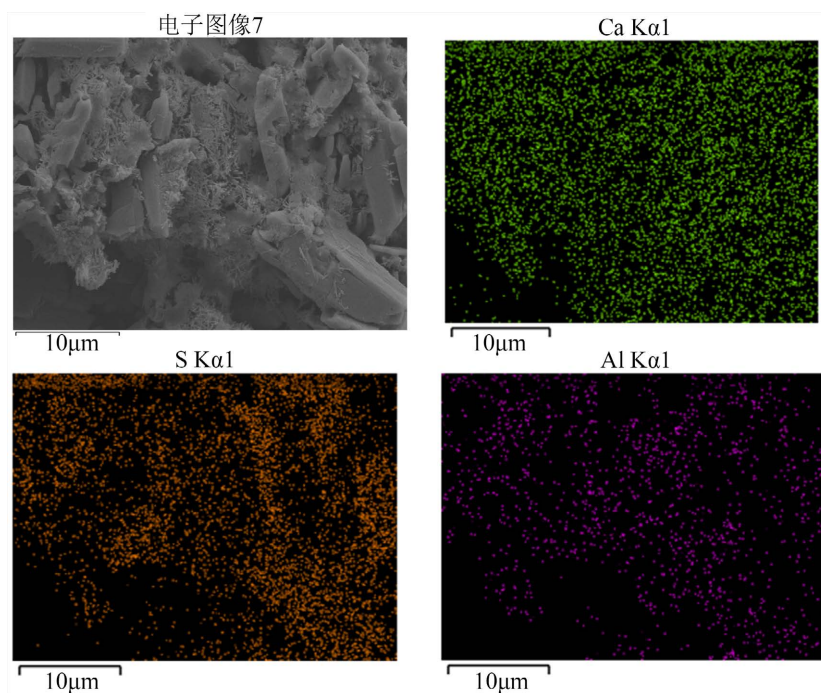


**Figure 2.** SEM images of (a) phosphogypsum; (b)  $\beta$ -hemihydrates gypsum; (c) sample A after 1 d hydration; (d) sample A after 7 d hydration; (e) sample B after 1 d hydration; (f) sample B after 7 d hydration

**图 2.** SEM 图像 (a) 磷石膏, (b)  $\beta$  型半水石膏, (c) 样品 A 水化 1 天, (d) 样品 A 水化 7 天, (e) 样品 B 水化 1 天, (f) 样品 B 水化 7 天



为了进一步确认钙矾石，我们对 7 天水化后的样品 A 进行了 EDS 分析。图 3 是样品 A 水化 7 天后的电镜形貌及对应的 EDS 图。图中 SEM 照片中完整的结晶中基本都含有硫、铝、钙这三种元素，且元素分布均匀。因此，可以确认，经过 7 天水化后，样品生成了大量的钙矾石。针棒状的钙矾石晶体在空隙中相互交互，相互之间的作用力使得材料整体强度更高[7]，这也应该是本研究中石膏基腻子具有较高强度的主要原因。



**Figure 3.** SEM images and the corresponding EDS patterns of sample A after 7 d hydration

**图 3.** 样品 A 水化 7 天后形貌及对应的 EDX 图

通过实验检测，两组新型磷石膏基自流平建筑腻子的凝结时间、7 d 抗折强度、7 d 抗压强度、28 d 抗折强度、28 d 抗压强度及 28 d 粘结强度等主要性能均达到《石膏基自流平砂浆》(JC/T 1023-1997)的相关标准，符合建筑腻子使用的相关要求，主要性能如表 2 所示。

**Table 2.** The main performance of gypsum-based self-leveling building putty materials

**表 2.** 磷石膏基自流平建筑腻子的主要性能

配方	初凝时间 /min	终凝时间 /min	7 d 强度/MPa		28 d 强度/MPa		28 d 粘结强度 /MPa
			抗折	抗压	抗折	抗压	
A	73	86	2.3	17.0	4.3	30.2	0.44
B	124	140	2.5	21.2	4.9	35.9	0.48

#### 4. 结论

本文利用磷石膏煅烧改性制备了  $\beta$  型半水石膏，再由  $\beta$  型半水石膏同矿渣、粉煤灰、生石灰和相关添加剂一起混合、水化、陈化后，制得了磷石膏基自流平建筑腻子。所得到的产品具有较高的抗折强度、抗压强度和粘结强度，符合相关标准。根据微观分析结果，水化过程中形成的钙矾石是产品具有较高强

度的原因。该配方和工艺可用于废弃磷石膏的再利用。

## 基金项目

本文受武汉工程大学校内科学研究基金(K202229)资助。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报 2021 [M]. 北京: 地质出版社, 2021: 6-7.
- [2] 崔荣政, 白海丹, 高永峰. 磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J]. 无机盐工业, 2022, 54(4): 1-4.
- [3] 李晶辉, 刘兆爽, 赵文杰. 石膏基自流平地面材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3587-3593.
- [4] 何玉鑫, 瞿县, 华苏东, 等. 工业副产石膏自流平材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(23): 345-347.
- [5] 杨林, 曹建新, 刘亚明. 半水磷石膏的晶型、形貌及胶凝性能的影响因素研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(9): 2460-2467.
- [6] 何春雨, 谭克锋. 磷石膏基墙体砖的研制[J]. 四川建筑科学研究, 2011, 37(11): 188-190.
- [7] Deng, M. and Tang, M.S. (1994) Formation and Expansion of Ettringite Crystals. *Cement and Concrete Research*, **24**, 119-126.