

磷石膏 - 矿渣 - 粉煤灰基碱激发胶凝材料性能研究

李运涛, 臧 濛*

武汉轻工大学土木工程与建筑学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年2月4日; 录用日期: 2026年2月26日; 发布日期: 2026年3月6日

摘 要

以磷石膏、粉煤灰、矿渣等工业废渣为主要原料制备碱激发胶凝材料, 通过三因素三水平正交试验, 以磷矿比、磷粉比、NaOH含量为变量, 测试其7 d、14 d、28 d抗压强度及标准稠度用水量、凝结时间, 结合极差与方差分析开展研究。结果表明: 对7 d、14 d早期强度的影响, 按主次顺序依次为NaOH含量、磷粉比、磷矿比, 磷粉比是28 d强度的主要影响因素。最优配比为: 磷矿比为0.9、磷粉比为2、NaOH含量3%, 不同龄期抗压强度分别为26.7 MPa、32.8 MPa、29.6 MPa; 多数样品标准稠度用水量符合规范; 磷矿比是凝结时间的关键调控因素, 其增大可显著缩短凝结时间, 如磷矿比0.9时, 初凝时间最短仅95 min, 终凝时间最短为241 min。

关键词

磷石膏, 正交试验, 碱激发, 凝结时间

Study on the Properties of Alkali-Activated Cementitious Materials Based on Phosphogypsum, Slag, and Fly Ash

Yuntao Li, Meng Zang*

School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Polytechnic University, Wuhan Hubei

Received: February 4, 2026; accepted: February 26, 2026; published: March 6, 2026

Abstract

The alkali-excited cementitious materials were prepared by phosphogypsum, fly ash, slag and other

*通讯作者。

industrial waste residues, and their compressive strength, standard consistency, water consumption and condensation time were tested at 7 d, 14 and 28 days with phosphate rock ratio, phosphorus powder ratio and NaOH content as variables, and the study was carried out by combination of range difference and analysis of variance. The results showed that the NaOH content, phosphorus powder ratio and phosphate rock ratio dominated the early strength at 7 days and 14 days, and the phosphorus-powder ratio was the main influencing factor at 28 days, and the optimal ratio was 0.9, 2, and NaOH at 3%, and the compressive strength at different ages was 26.7 MPa, 32.8 MPa and 29.6 MPa, respectively. Most samples have standard consistency water consumption. The phosphate rock ratio is the key regulator of the condensation time, and its increase can significantly shorten the condensation time, such as when the phosphate rock ratio is 0.9, the minimum initial setting time is only 95 minutes, and the shortest final setting time is 241 minutes.

Keywords

Phosfogypsum, Orthogonal Test, Alkali Activation, Setting Time

Copyright © 2026 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

在资源循环利用的战略推进与绿色建材产业快速发展的双重驱动下,磷石膏、矿渣、粉煤灰等工业固体废物的高效化处置已成为建材领域的研究焦点[1]。碱激发胶凝材料制备技术作为实现此类工业固废资源化利用的核心路径之一,具有显著的技术优势与应用价值。该类胶凝材料以矿渣、粉煤灰、磷石膏等具备潜在活性的工业固废为原料,在碱性激发剂的作用下形成具有水硬活性的胶凝体系[2],其制备过程兼具低能耗、低排放的绿色特点,可在一定范围内替代传统硅酸盐水泥,为固废资源化提供了有效的解决方案[3]。

目前,国内外学者围绕工业固废碱激发胶凝材料开展了大量相关研究。乔龙腾等[4]以粉煤灰为主要固废原料制备胶凝材料,研究发现,当粉煤灰掺量控制在10%~20%范围内时,充填体各龄期强度随粉煤灰掺量的增加而显著提升,且碱性激发剂的掺入可有效优化其强度性能指标。黄笃学等[5]采用正交试验结合基础性能分析的方法,确定了矿渣碱激发胶凝材料的最优配比,并通过验证试验证实,该配比下胶凝材料的7 d、28 d抗压强度分别达到1.62 MPa和3.66 MPa,可满足矿山胶结充填的技术要求。李宏业等[6]通过配比优化试验,得出磷石膏基胶凝材料的最优组分比例为磷石膏30%、矿渣61%、生石灰7%等;该复合胶凝材料表现出早期强度偏低、后期强度稳步增长的特性。

本文采用正交试验设计方法,以磷矿比(磷石膏与矿渣质量比)、磷粉比(磷石膏与粉煤灰质量比)、NaOH含量为三个试验因素,各因素均设置3个水平;通过测试胶凝材料的7 d、14 d、28 d抗压强度,结合标准稠度用水量、凝结时间等关键性能指标,运用极差分析与方差分析方法,系统探究各试验因素对胶凝材料性能影响的主次顺序与显著性水平,最终明确最优物料复配关系,为工业固废碱激发胶凝材料的工程应用提供理论支撑与技术参考。

2. 试验材料与方法

2.1. 试验材料

实验所用磷石膏取自湖北省武汉市某化工企业生产副产物,为适配试验条件,经600℃恒温煅烧2 h

预处理后备用; 矿渣粉以某钢铁厂粒化高炉矿渣为原料制备, 等级为 S95 级, 粒径分布为 1~35 μm , 比表面积介于 430~460 m^2/kg ; 粉煤灰为某燃煤发电站燃烧副产物, 外观呈灰色粉末, 符合国家标准 II 级要求。三种原材料的化学成分如表 1 所示, 采用 X 射线衍射仪对其矿物组成进行表征, XRD 图谱如图 1 所示。

Table 1. Chemical composition of raw material

表 1. 原材料化学成分

化学组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	其他
磷石膏	7.47	1.31	1.57	44.49	1.22	40.42	0.08	3.44
粉煤灰	47.70	37.53	4.55	3.70	0.94	1.04	0.60	3.94
矿渣	29.73	13.58	1.01	36.39	6.56	0.55	0.28	11.90

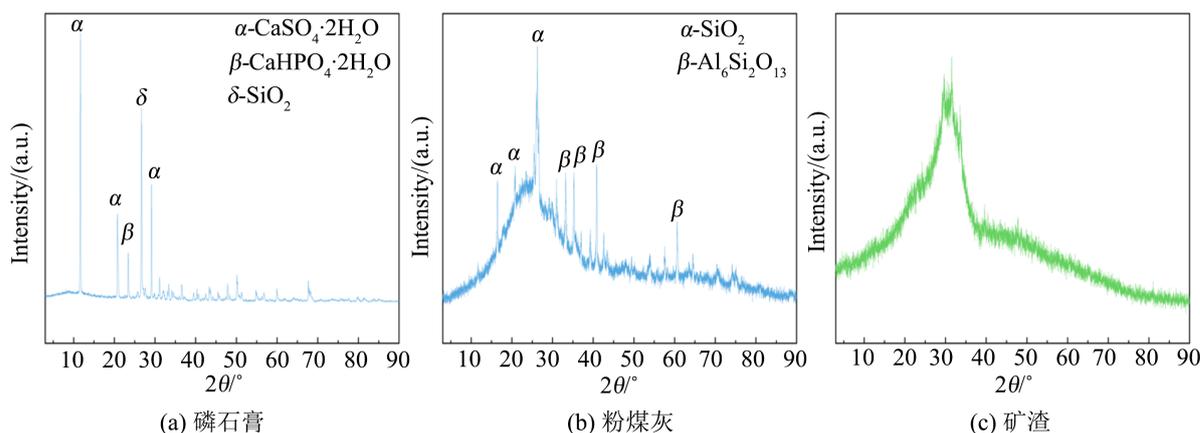


Figure 1. XRD spectra of the raw materials

图 1. 原料的 XRD 谱

由图 1(a)可见, 磷石膏的主要矿物相为二水石膏(Gypsum-CaSO₄·2H₂O), 同时含有少量石英(SiO₂)与透钙磷石(Brushite-CaHPO₄·2H₂O)等杂质相; 图 1(b)显示, 粉煤灰在 20°~30°范围内出现多组尖锐衍射峰, 对应石英(SiO₂)、莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)等结晶相; 图 1(c)表明, 矿渣的 XRD 图谱以宽弥散峰为特征, 未出现明显尖锐结晶相衍射峰, 该无定形结构赋予矿渣较高的潜在水化活性, 且玻璃体含量与胶凝体系的反应活性呈正相关。

2.2. 正交试验设计

为探明磷矿比(磷石膏/矿渣)、磷粉比(磷石膏/粉煤灰)和 NaOH 含量与胶凝材料强度、标准稠度用水量、凝结时间的关联规律, 分别以 A、B、C、来表示磷矿比、磷粉比和 NaOH 含量三个影响因素。采用 L₉(3³)正交试验方案设计三因素三水平试验, 各因素水平取值如表 2 所示。

Table 2. Orthogonal experimental design

表 2. 正交实验水平设计

水平	磷矿比(A)	磷粉比(B)	NaOH 含量% (C)
1	0.5	1.0	3
2	0.7	2.0	4
3	0.9	3.0	5

2.3. 试验方法

按照正交试验设计的配合比,将原材料依次加入砂浆搅拌机内搅拌均匀,再加入碱激发剂继续拌和,最后加水搅拌制备成 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 的胶砂试件。磷石膏基胶凝材料的抗压强度依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T17671-2021)进行测试,试件成型脱模后,置于温度 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、相对湿度大于 95% 的标准养护环境中养护至设计龄期,采用万能试验机完成强度测定;标准稠度用水量与凝结时间则按照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T1346-2024)开展试验并判定结果。

3. 试验结果与讨论

3.1. 磷石膏基胶凝材料力学性能的研究结果及分析

按照正交试验表进行配比试验,本次正交试验一共 9 组,对经过 7、14、28 天标准养护后的试块进行抗压强度测试,磷石膏基胶凝材料力学性能指标正交试验结果详见图 2。

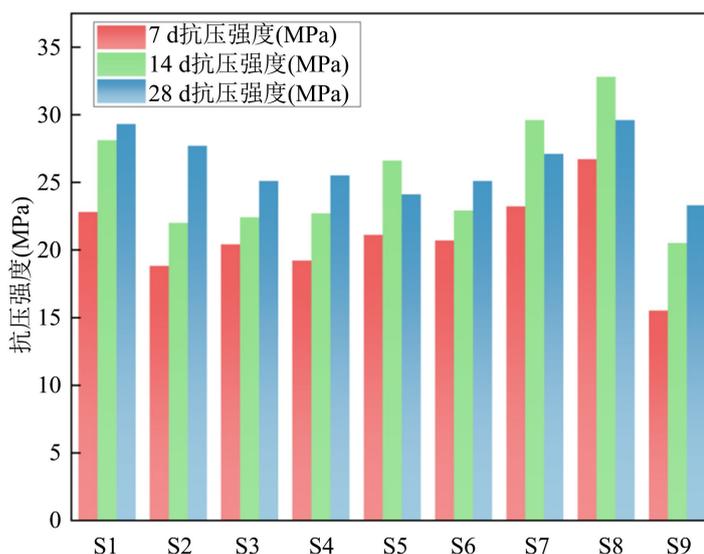


Figure 2. Compressive strength of phosphogypsum-based cementitious materials at different ages in orthogonal tests
图 2. 磷石膏基胶凝材料正交试验不同龄期抗压强度

由图 2 可知,磷石膏基胶凝材料 7 d 抗压强度主要为 15.5~26.7 MPa, 28 d 抗压强度主要为 23.3~29.6 MPa, 其中 S8 试验试件的抗压强度最高。采用极差分析法对磷石膏基胶凝材料 7、14、28 d 抗压强度试验结果进行处理与分析,结果如表 3 所示。表中 k_i 为因素 A、B、C 在第 i 水平下试验结果的算术平均值, k 大小可以判断相应的影响效果。 R 为各因素对应的极差值,反映了该因素对抗压强度影响的显著程度。

Table 3. Analysis results of poor mechanical properties
表 3. 力学性能极差分析结果

性能	指标	影响因素		
		磷矿比(A)	磷粉比(B)	NaOH 含量(C)
7d 抗压强度	k1	20.67	21.73	23.40
	k2	20.33	22.20	21.57

续表

	k3	21.80	18.87	17.83
	R	1.47	3.33	5.57
	水平主次	312	213	123
	因素主次	NaoH 含量	磷粉比	磷矿比
14d 抗压强度	k1	24.17	26.80	27.93
	k2	24.07	27.13	26.20
	k3	27.63	21.93	21.73
	R	3.57	5.20	6.20
	水平主次	312	213	123
	因素主次	NaoH 含量	磷粉比	磷矿比
28d 抗压强度	k1	27.37	27.30	28.00
	k2	24.90	27.13	25.43
	k3	26.67	24.50	25.50
	R	2.47	2.80	2.57
	水平主次	132	123	132
	因素主次	磷粉比	NaoH	磷矿比

在取 A3、B2、C1 水平时胶凝材料 7 d 和 14 d 平均抗压强度最高, 各因素极差大小为 $RC > RB > RA$, 可知影响磷石膏基胶凝材料早期强度的因素的主次顺序为: NaoH 含量、磷粉比、磷矿比。C 因素对试块前期的抗压强度影响最大, A 因素影响最小。各因素在取 A1、B1、C1 水平时胶凝材料 28 d 抗压强度最高, 分别为 27.37 MPa、27.30 MPa、28.00 MPa, 各因素极差大小依次为 $RB > RC > RA$, 可知影响其后期强度的因素的主次顺序为: 磷粉比、NaoH 含量、磷矿比, 这是由于粉煤灰缓慢持续的水化速度, 在后期粉煤灰在碱性环境下持续溶解不断生成新的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和钙矾石等产物, 促进了后期强度的增长。

采用方差分析法进行 F 检验确定其正交试验误差及各影响因素的影响显著性, 对极差分析法做一定补充。对磷石膏基胶凝材料 7、14、28 d 抗压强度进行方差分析。其中 SS 表示偏差平方和, 反映试验结果的偏离情况; d 表示自由度, 表征试验数据中能够自由变动的独立数据个数; S 表示均方, 客观地反映各影响因素及试验误差对试验结果的作用程度; F 表示方差比, 用于确定该因素对试验结果的影响是否显著; P 值表示概率值, 是判断各影响因素对胶凝材料抗压强度影响显著性的核心补充指标。分析数据见表 4-6。

Table 4. Results of 7-day strength variance analysis

表 4. 7 天强度方差分析结果

波动来源	偏差平方和(SS)	自由度(df)	均方(S)	F 值	P 值	显著性
磷矿比	3.547	2	1.773	0.447	0.691	*
磷粉比	19.547	2	9.773	2.462	0.289	**
NaoH 含量	48.287	2	24.143	6.081	0.141	***
残差	7.94	2	3.97			

Table 5. Results of 14-day strength variance analysis**表 5.** 14 天强度方差分析结果

波动来源	偏差平方和(SS)	自由度(df)	均方(S)	F 值	P 值	显著性
磷矿比	24.749	2	12.374	11.517	0.080	*
磷粉比	50.836	2	25.418	23.657	0.041	**
NaoH 含量	61.396	2	30.698	28.571	0.034	***
残差	2.149	2	1.074			

Table 6. Results of 28-day strength variance analysis**表 6.** 28 天强度方差分析结果

波动来源	偏差平方和(SS)	自由度(df)	均方(S)	F 值	P 值	显著性
磷矿比	9.696	2	4.848	3.864	0.206	*
磷粉比	14.802	2	7.401	5.9	0.145	***
NaoH 含量	12.842	2	6.421	5.119	0.163	**
残差	2.509	2	1.254			

根据 14 d 强度方差分析结果可知, 偏差平方和中 SS NaoH 含量 > SS 磷粉比 > SS 磷矿比, 可得出磷石膏基胶凝材料 14 d 强度的影响因素的主次顺序为: NaoH 含量、磷粉比、磷矿比, 与上述极差分析结果一致。7 d、28 d 抗压强度中各因素的影响有限, 未达显著水平。

经过对磷石膏基胶凝材料的力学性能进行详尽的极差与方差分析, 得出以下结论: 在 14 天强度中 NaoH 含量起到了决定性的作用。以各龄期的抗压强度作为评估标准时, 正交试验中的 S8 组展现出了最优的性能, 其 7 天的抗压强度为 26.7 MPa, 而到了 14 天升至 32.8 MPa。经过正交试验的筛选, 确定了最佳的配比组合为 A3B2C1。从充填材料的力学性能来看, 最佳的配比应为: 磷矿比为 0.9、磷粉比为 2 以及 NaoH 含量为 3%。

3.2. 验证试验

分析结果表明, 制备磷石膏 - 矿渣 - 粉煤灰基碱激发胶凝材料的最佳配比是 A3B2C1, 即: 磷矿比为 0.9、磷粉比为 2 以及 NaoH 含量为 3%。实验方法与上述相同, 制备 3 组平行试块, 取平均值为最终结果, 如表 7 所示。

Table 7. Result of compliance test**表 7.** 验证实验结果

A	B	C	抗压强度(MPa)		
磷矿比	磷粉比	NaoH 含量%	7 d	14 d	28 d
0.9	2	3	27.1	32.5	30.1

由表 7 可知, 磷石膏基胶凝材料 7 d、14 d、28 d 的平均抗压强度为 27.1 MPa、32.5 MPa、30.1 MPa, 与正交实验 S8 组的强度分别相差-1.5%、0.9%、-1.7%。强度相对误差不超过 2%, 表明正交实验结果具有良好的可靠性。

3.3. 磷石膏基胶凝材料标准稠度用水量测定

标准稠度用水量是指胶凝材料在达到规定稠度时的加水量, 用于测定检测料浆的凝结时间和安定性时的加水量。根据正交试验方案设计对磷石膏基胶凝材料的标准稠度用水量测定结果见表 8。本实验中材料的标准稠度(p)以材料的质量百分数计: $p = (\text{标准稠度下拌合用水量}/\text{材料质量}) \times 100\%$ 。

Table 8. Determination results of water consumption for standard consistency of materials in each group
表 8. 各组材料标准稠度用水量测定结果

编号	用水量(g)	p (%)
S1	143.9	28.8
S2	148.5	29.7
S3	150.4	30.1
S4	139.3	27.9
S5	142.0	28.4
S6	145.3	29.1
S7	137.4	27.5
S8	144.3	28.1
S9	141.1	28.2

考虑到胶凝材料标准稠度用水量对浆体的流动度、后期材料的力学性能和耐久性能均有一定影响, 在维持一定水平材料颗粒的比表面积条件下, 标准稠度最高不宜超过 30%, 从表 8 可以得出, 除 S2 样品的标准稠度用水量为 30.1%, 略高于规定限值外, 其余样品均满足相关要求。

3.4. 磷石膏基胶凝材料凝结时间测定

国标 GB175-2007 中规定, 矿渣硅酸盐水泥的初凝时间不小于 45 min, 终凝时间不大于 600 min。图 3 展示了不同配合比的胶凝材料的凝结时间。

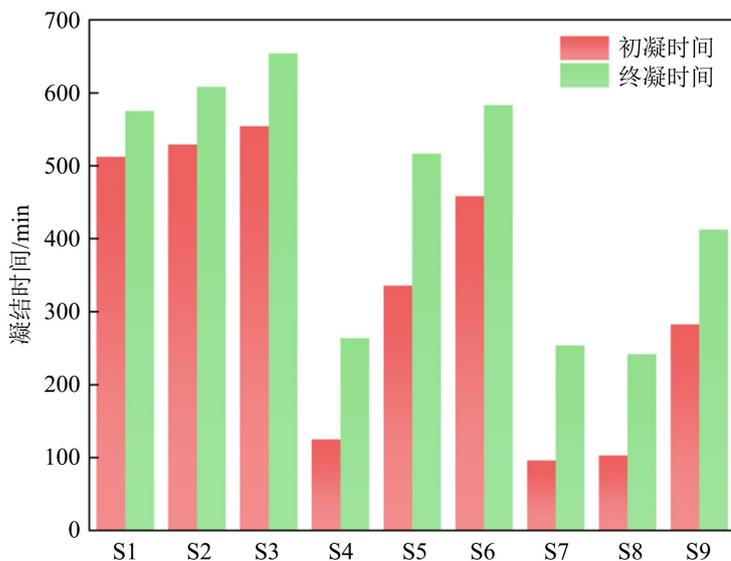


Figure 3. Setting time of cementitious materials
图 3. 胶凝材料的凝结时间

由图 3 可知, 磷石膏基胶凝材料的初凝时间在 95~554 min 之间, 终凝时间在 241~654 min 内。试样 S3 的初凝和终凝时间最长(554 分钟和 654 分钟); 试样 S8 的初凝和终凝时间相对较短(102 分钟和 241 分钟)。这可能由于磷矿比、磷粉比和碱激发剂掺量不同导致。为了分析各影响参数对凝结时间的影响, 对试验结果进行极差和方差分析。

正交试验凝结时间的极差分析如表 9 所示。影响初凝时间和终凝时间的各因素从大到小排序一致为: 磷矿比、磷粉比、NaOH 含量。初凝时间里, 在 A 列中 k1 最大, B 列中 k3 最大, C 列中 k1 最大, 初凝时间较长的最优组合为 A1B3C1; 终凝时间里 A 列中 k1 最大, B 列中 k3 最大, C 列中 k3 也最大, D 行中 K1 最大, 可以得出凝结时间最长的组合是 A1B3C3。由凝结时间的方差分析表 10 可知, 各因素对凝结时间的影响有限, 未达显著水平。表明磷矿比, 磷粉比, NaOH 掺量三个因素对于凝结时间而言并非关键影响因子, 作用效应有限。已有相关研究表明, 煅烧后磷石膏掺量的增加可以缩短浆体凝结时间, 这主要归因于磷石膏中硫酸根离子(SO_4^{2-})与碱激发剂中氢氧根离子(OH^-)的协同作用, 可以加快浆体凝结进程[7]; NaOH 掺量的提升可以缩短凝结时间, 因为碱激发剂掺量增加使体系碱性增强, 促进硅铝酸盐矿物中硅、铝组分的溶解, 释放硅酸根与铝酸根等离子, 进而加快水化产物生成与浆体硬化, 同时强碱性环境会降低无水石膏溶解度, 延缓其向二水石膏的水化转变, 对凝结时间存在一定的延长效应[8]。其不显著结果主要与本研究试验条件及参数范围有关。

Table 9. Analysis results of condensation time range

表 9. 凝结时间极差分析结果

性能	指标	影响因素		
		(A) 磷矿比	(B) 磷粉比	(C) NaOH 含量
初凝时间 (min)	k1	531	243	357
	k2	305	322	328
	k3	159	431	311
	R	372	187	45.0
	水平主次	123	321	123
	因素主次	磷矿比	磷粉比	NaOH 含量
终凝时间 (min)	k1	612	363	466
	k2	454	455	474
	k3	302	549	427
	R	310	186	46.0
	水平主次	123	321	312
	因素主次	磷矿比	磷粉比	NaOH 含量

Table 10. Results of the analysis of variance for time intensity of condensation

表 10. 凝结时间强度方差分析结果

评价指标	波动来源	偏差平方和(SS)	自由度(df)	均方(S)	F 值	P 值
初凝时间(min)	(A) 磷矿比	210,776	2	105,388	8.814	0.102
	(B) 磷粉比	53,308	2	26,654	2.229	0.310
	(C) NaOH 含量	3212	2	1606	0.134	0.882
	残差	23,912	2	11,956		

续表

终凝时间(min)	(A) 磷矿比	144,480	2	72,240	6.365	0.136
	(B) 磷粉比	51,899	2	25,949	2.286	0.304
	(C) NaOH 含量	3736	2	1868	0.165	0.859
	残差	22,700	2	11,350		

4. 结论

本文以全固废胶凝材料的力学性能及标准稠度用水量、凝结时间等基本性能为研究核心, 采用三因素三水平正交试验设计, 系统探究了磷矿比、磷粉比及 NaOH 含量对胶凝材料强度与基本性能的影响规律, 并揭示其作用机理, 结合试验数据分析与论证, 得出以下主要结论:

1) 通过对磷石膏基胶凝材料的正交试验及极差、方差分析可知: 影响 7 d 和 14 d 早期强度的因素主次顺序为 NaOH 含量 > 磷粉比 > 磷矿比; 影响 28 d 强度的因素主要为磷粉比, 这与后期粉煤灰在碱性环境下持续水化生成 C-S-H 凝胶和钙矾石等产物有关; 以抗压强度为评估准则, 正交试验中 S8 (A2B2C1 组合) 力学性能表现最优, 其 7 d、14 d、28 d 抗压强度分别达 26.7 MPa、32.8 MPa、29.6 MPa。

2) 参照水泥标准对合成的胶凝材料进行标准稠度用水量进行测定, 结果显示, 除 S2 样品标准稠度用水量为 30.1%、略高于规定限值外, 其余所有试验样品的标准稠度用水量均满足规范要求, 均低于 30%, 表明所设计的配比体系整体可保证胶凝材料具有合理的需水量, 为其后续施工性能与力学性能发挥提供了基础。

3) 磷石膏基胶凝材料的初凝时间在 95~554 min 之间, 终凝时间在 241~654 min 内, 符合相关标准。试样 S8 的初凝和终凝时间分别为 102 分钟和 241 分钟。根据方差分析结果可知, 各因素对凝结时间的影响有限, 未达显著水平。

基金项目

湖北省技术创新计划项目(2024BCB081)。

参考文献

- [1] 温小韵, 童雄, 尚江涛, 等. 磷石膏基胶凝材料的力学性能及应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(3): 953-969.
- [2] 杨靖娴, 马丽萍, 何宾宾, 等. 磷石膏基固废碱激发胶凝材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(11): 3934-3946+3886.
- [3] 张立鹏, 苗宝栋, 彭文波, 等. 基于正交试验的地聚合物胶凝材料性能研究[J]. 施工技术, 2024, 53(3): 146-155.
- [4] 乔龙腾, 宋志峰. 碱激发粉煤灰基胶凝材料的水化过程及力学性能[J]. 金属矿山, 2023(11): 179-185.
- [5] 黄笃学, 温震江, 高谦, 等. 矿渣基充填胶凝材料开发及料浆配比优化研究[J]. 金属矿山, 2020(2): 163-168.
- [6] 李宏业, 杨晓炳, 温震江, 等. 磷石膏-矿渣复合胶凝材料配比优化试验[J]. 金属矿山, 2021(3): 28-33.
- [7] 兰文涛, 吴爱祥, 王贻明, 等. 半水磷石膏充填体离子固化与尺寸效应[J]. 中国环境科学, 2019, 39(1): 210-218.
- [8] Huang, J., Liu, Z., Wei, X., *et al.* (2024) Enhancing the Performance of Hemihydrate Phosphogypsum by the Collaborative Effects of Calcium Hydroxide and Carbonation. *Materials*, 17, Article No. 2204. <https://doi.org/10.3390/ma17102204>