

文章编号:1007-9629(2024)05-0391-09

## 磷建筑石膏矿渣水泥的水化过程与耐水性能

廖宜顺<sup>1,2,3,\*</sup>, 董兴智<sup>1</sup>, 廖国胜<sup>1,2,3</sup>, 梅军鹏<sup>1,2,3</sup>

(1. 武汉科技大学 城市建设学院, 湖北 武汉 430065; 2. 武汉科技大学 高性能工程结构研究院, 湖北 武汉 430065; 3. 武汉科技大学 城市更新湖北省工程研究中心, 湖北 武汉 430065)

**摘要:**通过凝结时间、流动度、孔溶液 pH 值、抗折强度、抗压强度、吸水率、软化系数、水化热和水化产物分析测试, 探究了磷建筑石膏(CPG)掺量对石膏矿渣水泥水化过程与耐水性能的影响。结果表明: 随着 CPG 掺量的增加, 石膏矿渣水泥的凝结时间缩短, 流动度减小, 吸水率与 3 d 水化累计放热量均增大; 水泥净浆孔溶液的 pH 值在水化早期快速下降, 56 d 时保持不变; 当 CPG 掺量从 40% 增加到 70% 时, 56 d 水泥净浆孔溶液的 pH 值从 11.02 减小到 10.62, 水泥胶砂的软化系数从 0.98 减小到 0.91, 主要水化产物均为二水石膏和钙矾石, 并且钙矾石的含量随着 CPG 掺量的增加而减少。

**关键词:**磷建筑石膏; 石膏矿渣水泥; 水化热; 吸水率; 软化系数

中图分类号: TU502.6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.05.002

## Hydration and Water Resistance of Calcined Phosphogypsum Slag Cement

LIAO Yishun<sup>1,2,3,\*</sup>, DONG Xingzhi<sup>1</sup>, LIAO Guosheng<sup>1,2,3</sup>, MEI Junpeng<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China; 2. Institute of High-performance Engineering Structure, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China; 3. Hubei Provincial Engineering Research Center of Urban Regeneration, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China)

**Abstract:** The hydration and water resistance of gypsum slag cement with different contents of calcined phosphogypsum (CPG) were investigated in terms of the tests of setting time, fluidity, pH value of pore solution, flexural strength, compressive strength, water absorption, softening coefficient, hydration heat and hydration products analysis. The results indicate that the setting time of gypsum slag cement is shortened, the fluidity is reduced, and the water absorption and cumulative heat release at 3 d are increased with the increase of CPG. The pH value of pore solution of cement paste decreases fast at early hydration, but shows stable at the age of 56 d. As the CPG content increases from 40% to 70%, the pH value of pore solution of cement paste decreases from 11.02 to 10.62, the softening coefficient of cement mortar decreases from 0.98 to 0.91. The main crystalline products are gypsum and ettringite, in which the ettringite content decreases with the increase of CPG.

**Key words:** calcined phosphogypsum; gypsum slag cement; hydration heat; water absorption; softening coefficient

磷石膏(PG)是湿法制备磷酸时产生的工业副产品, 主要成分为二水硫酸钙( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 同时含有少量可溶性磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、氟化物和有机物等杂质, 呈较强的酸性<sup>[1]</sup>. 磷石膏的大量堆放会对周边环境

造成极大的污染. 为有效解决磷石膏的堆存问题, 同时提高磷石膏的综合利用率, 众多学者将其应用于建筑材料领域之中<sup>[2]</sup>.

磷石膏的强度低、耐水性差, 通常不单独作为胶

收稿日期: 2023-06-29; 修订日期: 2023-09-25

基金项目: 湖北省建设科技计划项目(厅头[2021]2075号); 国家自然科学基金资助项目(51608402)

第一作者(通讯作者): 廖宜顺(1984—), 男, 湖北江陵人, 武汉科技大学副教授, 硕士生导师, 博士. E-mail: liaoyishun@wust.edu.cn

凝材料使用。当其与粒化高炉矿渣和碱性激发剂复合使用时,能显著改善上述缺点<sup>[3]</sup>。此外,该复合胶凝体系拥有较好的抗渗性,矿渣的掺入可以起到细化基体孔隙结构的作用,能有效防止外部有害离子的侵入<sup>[4-5]</sup>。磷石膏的掺入会加速矿渣的溶解,促进水化产物中钙矾石(Aft)与水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的生成<sup>[6-7]</sup>。徐方等<sup>[8]</sup>研究发现,当磷石膏掺量为50%时,复合胶凝材料的28 d抗压强度可达35 MPa,浸水7 d后试件的软化系数仍保持在0.9以上。另有研究发现,石膏矿渣水泥水化产物中的水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶、Al(OH)<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>等无定形相能起到固化重金属离子的作用,可有效减少磷石膏基胶凝材料中重金属的浸出<sup>[9-10]</sup>。然而,磷石膏中的可溶性磷和氟化物等杂质会使石膏矿渣水泥出现凝结时间长、早期强度低等问题,限制了其在实际工程中的应用。因此,对磷石膏的改性研究至关重要,如石灰中和、洗涤、浮选和煅烧<sup>[11-12]</sup>等。

煅烧作为最常用的改性方式,能有效除去磷石膏中的杂质。Liu等<sup>[13]</sup>研究表明,磷石膏煅烧后会发生多次晶相转变和脱水,使其晶体结构变小,能有效提高其水化活性。在煅烧过程中,磷石膏中的可溶性磷杂质会转化为不溶于水的焦磷酸钙(CaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),且随着煅烧温度与时间的增加,其杂质的去除效果更好<sup>[14]</sup>。磷建筑石膏(CPG)是由磷石膏在107~170℃

下煅烧而来,其主要成分是β型半水石膏(β-CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O)。

本文通过研究磷建筑石膏掺量(质量分数,文中涉及的掺量、组成、胶砂比等除特别说明外均为质量分数或质量比)对石膏矿渣水泥水化过程与耐水性能的影响,以期为石膏矿渣水泥的工程实践提供新的思路。

## 1 试验

### 1.1 原材料及配合比

磷建筑石膏来自湖北楚星化工股份有限公司,pH值为5.6.S95级粒化高炉矿渣(GGBS)产自西柏能源有限公司,密度为2.88 g/cm<sup>3</sup>,比表面积为433 m<sup>2</sup>/kg。熟石灰(SL)产自江西明缘高新材料有限公司,Ca(OH)<sub>2</sub>含量为95.2%。上述原材料的化学组成如表1所示,X射线衍射(XRD)图谱如图1所示。由图1可知,磷建筑石膏的主要矿物成分为半水石膏和石英(SiO<sub>2</sub>),粒化高炉矿渣的主要矿物成分为钙铝黄长石(C<sub>2</sub>AS)、硬石膏(CaSO<sub>4</sub>)和石英,熟石灰的主要矿物成分为Ca(OH)<sub>2</sub>。

试验用砂为ISO标准砂,胶砂比为1:2。所用聚羧酸系减水剂(PCE)减水率为35%。缓凝剂为蛋白类石膏缓凝剂。憎水剂采用有机硅憎水剂,固含量为55%。拌和水为武汉市自来水。水泥净浆的水胶比为0.4,其余配合比如表2所示。

表1 原材料的化学组成  
Table 1 Chemical compositions (by mass) of raw materials

Material	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sup>-</sup>	IL
CPG	43.03	9.51	0.99	0.66	36.35	0.40	0.17	0.29	1.91	0.86	5.75
GGBS	44.02	29.25	12.38	7.79	2.07	0.92	0.56	0.47	0.04	0.16	0.40
SL	97.10	0.38	0.25	1.75	0.35	0.08	0	0	0.01	0.05	0.03

Unit: %

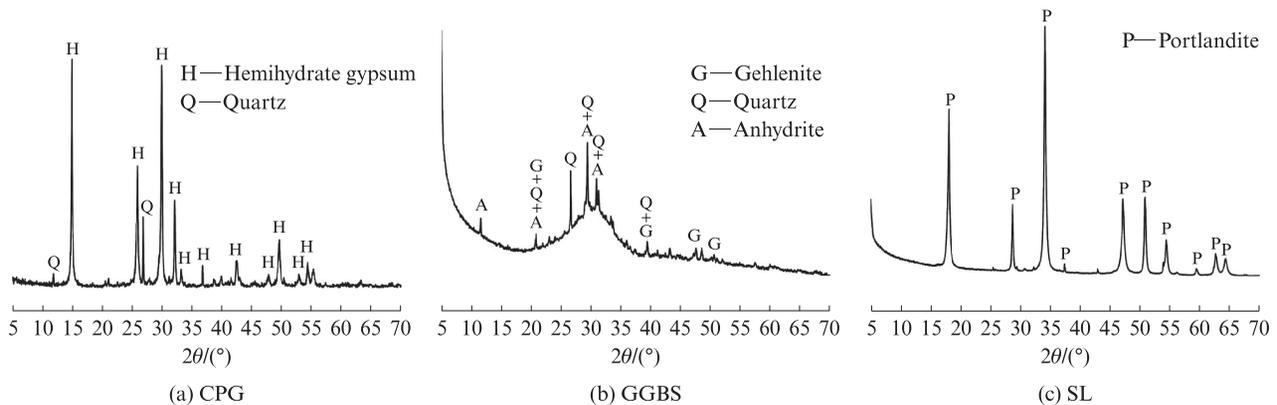


图1 原材料的XRD图谱  
Fig. 1 XRD patterns of raw materials

表2 水泥净浆的配合比  
Table 2 Mix proportions (by mass) of cement pastes

Sample	CPG	GGBS	SL	PCE	Retarder	Hydrophobic agent	Unit: %
CPG40	40.00	58.00	2.00	0.40	0.10	0.25	
CPG50	50.00	48.00	2.00	0.40	0.10	0.25	
CPG60	60.00	38.00	2.00	0.40	0.10	0.25	
CPG70	70.00	28.00	2.00	0.40	0.10	0.25	

## 1.2 试验方法

石膏矿渣水泥净浆的凝结时间参照 GB/T 17669.4—1999《建筑石膏 净浆物理性能的测定》进行测定.水泥胶砂流动度参照 GB/T 2419—2009《水泥胶砂流动度测定方法》进行测定.采用固液萃取法提取水泥净浆孔溶液,在 $(20 \pm 1)$  °C条件下,使用 pH 计测试孔溶液的 pH 值,测试龄期为 56 d.

力学性能试验参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行.试件尺寸为 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ ,在 $(20 \pm 2)$  °C、相对湿度 90% 以上的条件下标准养护 24 h 后脱模,继续在标准养护条件下养护至相应龄期后测定其抗折强度与抗压强度,加载速率分别为 $(50 \pm 10)$  N/s 和 $(2.4 \pm 0.2)$  kN/s,测试龄期为 56 d.

试件吸水率参考 JC/T 899—2016《混凝土路缘石》进行测定,将标准养护 28 d 的试件烘干称重( $m_0$ )后再放入水中浸泡 1 d,取出后用拧干的湿毛巾擦去其表面附着水后再次称重( $m_1$ ).式(1)为试件吸水率( $E$ )的计算公式.

$$E = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

软化系数测定方法如下:选取 2 组水泥胶砂试件,一组测定其标准养护 56 d 时的抗压强度( $f_0$ );另一组标准养护 28 d 再浸水 28 d,测定其抗压强度( $f_1$ ).采用式(2)计算试件的软化系数( $K$ ).

$$K = f_1 / f_0 \quad (2)$$

水化热采用美国 TA 公司生产的 TAM AIR 型八通道等温量热仪进行测试,测试温度为 $(20 \pm 1)$  °C,测试龄期为 3 d.采用日本理学公司生产的 SmartLab SE 型 XRD 测试试样的晶体结构(铜靶).

## 2 结果与分析

### 2.1 凝结时间

CPG 掺量对水泥净浆凝结时间的影响如图 2 所示.由图 2 可知:水泥净浆的凝结时间随着 CPG 掺量的增加而缩短;当 CPG 掺量为 70% 时,水泥净浆的初凝时间与终凝时间分别为 15、17 min,较 CPG 掺量

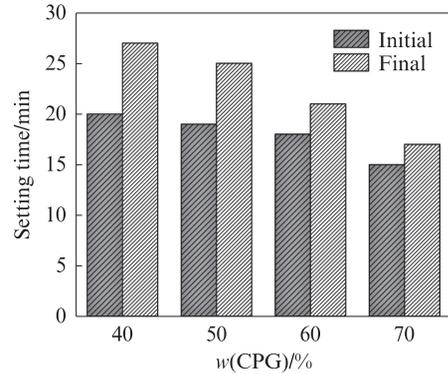


图2 CPG 掺量对水泥净浆凝结时间的影响  
Fig. 2 Effect of CPG content on setting time of cement paste

为 40% 时分别缩短了 5、10 min.

掺入 CPG 后,一方面 CPG 迅速溶于水,使得液相中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度快速升高,形成相对于二水石膏的过饱和溶液,二水石膏晶体大量析出,导致浆体凝结<sup>[15]</sup>.另一方面,体系中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  会促进矿渣的溶解与水化,水化产物快速生成,相互交叉搭接,使得水泥浆体的凝结速度加快.因此,随着 CPG 掺量的增加,水泥浆体的凝结时间不断缩短.

### 2.2 流动度

CPG 掺量对水泥胶砂流动度的影响如图 3 所示.由图 3 可知:随着 CPG 掺量的增加,水泥胶砂的流动度不断减小;当 CPG 掺量从 40% 增大到 70% 时,水泥胶砂的流动度从 251 mm 减小到 153 mm.

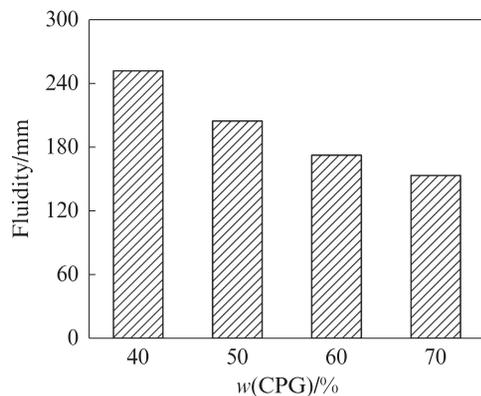


图3 CPG 掺量对水泥胶砂流动度的影响  
Fig. 3 Effect of CPG content on fluidity of cement mortar

CPG 中的半水石膏颗粒遇水后容易形成絮状结构,包裹大量水分,降低体系中的自由水含量<sup>[16]</sup>.同时,CPG 与水反应迅速生成二水石膏晶体,消耗水泥浆体中的部分自由水,使得浆体的流动性减小.矿渣早期的反应程度较低,随着体系中 CPG 掺量的增加,水泥浆体中自由水与矿渣的含量逐渐减小,水泥浆体的需水量增大,因此水泥胶砂的流动度不断减小.

### 2.3 孔溶液的pH值

水泥净浆孔溶液的pH值如图4所示.碱性激发剂为矿渣的溶解与石膏矿渣水泥的水化提供碱性条件,但体系的碱度需适中,过高或者过低的碱度都会造成钙矾石的不稳定.有研究表明,pH值在10.8~12.5时更利于钙矾石的形成<sup>[17]</sup>.Liu等<sup>[14]</sup>研究认为,浆体的pH值在10.5~12.5时有利于钙矾石的形成.且石膏矿渣复合胶凝材料在应用过程中容易发生碳化,体系中的 $\text{Ca}^{2+}$ 易被外界的 $\text{CO}_2$ 中和,使得体系的碱度下降,水化产物中钙矾石的平衡被破坏而分解<sup>[18]</sup>.由图4可知,在不同CPG掺量下,水泥净浆孔

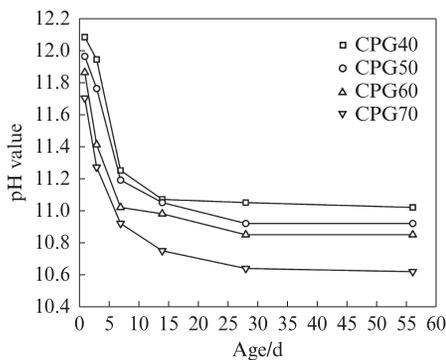
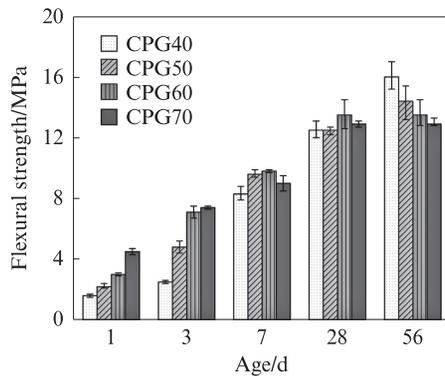
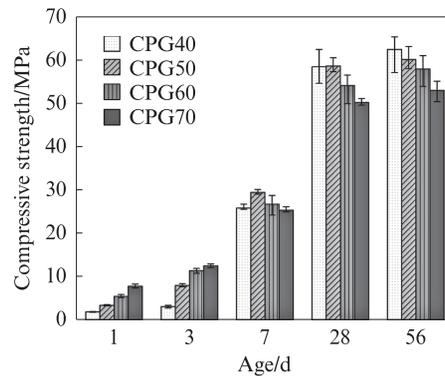


图4 水泥净浆孔溶液的pH值

Fig. 4 pH value of pore solution of cement paste



(a) Flexural strength



(b) Compressive strength

图5 CPG掺量对水泥胶砂强度的影响

Fig. 5 Effect of CPG content on strength of cement mortar

(1)在1、3 d龄期,水泥胶砂的抗折强度随着CPG掺量的增加逐渐提高.在7、28 d龄期,水泥胶砂的抗折强度随着CPG掺量的增加先提高后降低.在56 d龄期,水泥胶砂的抗折强度随着CPG掺量的增加不断降低.在龄期为3 d、CPG掺量为40%时,水泥胶砂的抗折强度为2.5 MPa;当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥胶砂的抗折强度提高了196%.当龄期为28 d时,水泥胶砂的抗折强度在CPG掺量为60%时达到最大值,为13.5 MPa.

(2)各龄期水泥胶砂抗压强度的变化规律与抗

溶液的pH值随着龄期的延长均不断下降,但各试样在不同龄期下孔溶液的pH值均大致落在适合的碱度范围内.

体系中的熟石灰溶于水,释放出大量 $\text{OH}^-$ ,使得水泥净浆孔溶液的pH值呈碱性.随着龄期的延长,一方面矿渣不断溶解出硅相与铝相,与 $\text{OH}^-$ 反应生成C-(A)-S-H凝胶<sup>[19]</sup>.另一方面,掺入CPG会增大水泥净浆液相中 $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度,促进水化产物中钙矾石与C-(A)-S-H凝胶的生成,消耗掉体系中的部分 $\text{OH}^-$ ,导致水泥净浆孔溶液的pH值减小.在1~7 d龄期,水泥净浆孔溶液的pH值下降迅速,28 d后水泥净浆孔溶液的pH值趋于平稳.表明水泥在前7 d水化较快,液相中的 $\text{OH}^-$ 被大量消耗,水化产物大量生成,28 d后水泥的水化减缓.随着CPG掺量的增加,水泥净浆孔溶液的pH值不断减小.在56 d龄期,当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥净浆孔溶液的pH值从11.02减小到10.62,这主要是因为CPG呈酸性,所以随着CPG掺量的增加,水泥净浆孔溶液的pH值减小.

### 2.4 抗折强度与抗压强度

CPG掺量对水泥胶砂强度的影响如图5所示.

由图5可知:

折强度类似,在水化早期,随着CPG掺量的增加,水泥胶砂的抗压强度不断增大,但随着龄期的延长,CPG掺量的增加反而不利于水泥胶砂强度的发展.

硬化基体的强度主要由水化产物的生成与孔结构控制.此胶凝材料体系的水化主要可以分为两个过程:一方面是磷建筑石膏的水化,另一方面是矿渣在体系中不断溶解并与二水石膏发生反应.CPG的主要矿物成分为半水石膏,在水化早期,CPG中的半水石膏颗粒在水中溶解并迅速析出二水石膏晶体,二水石膏晶体之间交叉搭接,为早期硬化基体提供

强度.随着水化的不断进行,矿渣在碱性条件下解聚,并与体系中的二水石膏反应生成钙矾石与C-(A)-S-H凝胶,水化产物不断增加.针棒状的钙矾石会与未水化的二水石膏相互搭接形成骨架,并与C-(A)-S-H凝胶胶结形成致密的三维空间结构<sup>[20]</sup>,使得硬化基体的孔结构更加密实,水泥胶砂的强度更高.已有研究表明,在此体系中CPG是过量的<sup>[21]</sup>,使得后期体系中没有足够的矿渣参与水化反应,导致水化产物中钙矾石与C-(A)-S-H凝胶的含量减少.CPG水化后生成的二水石膏强度较低,随着CPG掺量的增加,水化产物中未参与反应的二水石膏含量较多,不利于水泥胶砂强度的进一步发展.徐方等<sup>[8]</sup>以磷石膏、高炉矿渣粉与水泥为原材料,探讨了磷石膏掺量对石膏矿渣水泥强度的影响,结果发现当磷石膏掺量从50%增加到70%时,水泥的28d抗压强度从35.0 MPa降至23.7 MPa,与本文的研究结果基本一致.

## 2.5 吸水率

CPG掺量对水泥胶砂吸水率的影响如图6所示.由图6可知:随着CPG掺量的增加,水泥胶砂的吸水率不断增大,但各CPG掺量下水泥胶砂的吸水率均满足JC/T 899—2016标准的要求;当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥胶砂的吸水率从2.3%增大到3.0%.

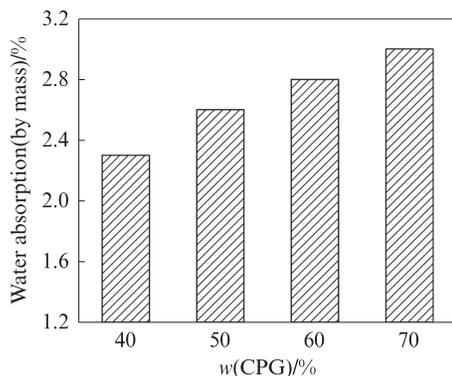


图6 CPG掺量对水泥胶砂吸水率的影响  
Fig. 6 Effect of CPG content on water absorption of cement mortar

CPG水化生成的二水石膏晶体之间骨架结构疏松,存在许多孔隙,不利于基体的密实<sup>[22]</sup>.在碱性条件下,矿渣不断溶解,与二水石膏反应生成的钙矾石和C-(A)-S-H凝胶可以填充在未水化的二水石膏晶体孔隙中,细化硬化基体的孔结构<sup>[23]</sup>,堵塞水分子浸入的通道.随着CPG掺量的增加,体系中矿渣的含量减小,水化产物中钙矾石与C-(A)-S-H凝胶的含量减小,水分子更易进入硬化基体内部,使得水泥胶砂的吸水率增大.

## 2.6 软化系数

石膏制品的耐水性较差,不利于实际工程中的推广应用.本文对水泥胶砂浸水28d后的软化系数进行了测试.CPG掺量对水泥胶砂软化系数的影响如图7所示.由图7可知:随着CPG掺量的增加,水泥胶砂的软化系数不断减小;当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥胶砂的软化系数从0.98减小到0.91,仅减小了7%;不同CPG掺量下水泥胶砂浸水28d后的软化系数均大于0.9.

二水石膏能在水中溶解,这是石膏制品耐水性差的主要原因.矿渣玻璃体拥有较高的潜在活性,在碱性条件下矿渣的活性被激发,其Si—O—Si与Al—O键断裂并参与水化反应,生成钙矾石与C-(A)-S-H凝胶<sup>[24]</sup>.一方面,生成的水化产物填充在基体内部孔隙中,提高了硬化基体的密实度,有效防止水分进入基体内部.另一方面,钙矾石与C-(A)-S-H凝胶在水中的溶解度极低,它们会包裹在未溶解的二水石膏晶体周围,阻碍水分子与二水石膏晶体的直接接触<sup>[25]</sup>,提高了水泥胶砂的耐水性.

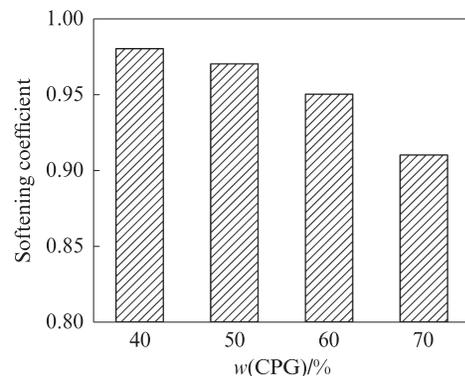


图7 CPG掺量对水泥胶砂软化系数的影响  
Fig. 7 Effect of CPG content on softening coefficient of cement mortar

## 2.7 水化热

CPG掺量对水泥水化热的影响如图8所示.由图8(a)可知,水泥净浆的3d水化累计放热量随着CPG掺量的增加而增大.这主要是因为在水化早期,CPG迅速水化生成二水石膏,释放出大量的热量.Chen等<sup>[26]</sup>研究发现,碱性条件会在一定程度上降低CPG的水化热,但仍会在早期就释放出大量的热量.因此,体系中CPG的掺量越大,早期生成的二水石膏越多,水泥水化累计放热量越大.另外,CPG的掺入会促进早期水化产物中钙矾石的生成,加速矿渣的解聚,促进体系中水化产物的生成,导致水泥水化累计放热量随着CPG掺量的增加而增大.这与李豪等<sup>[27]</sup>的研究结果基本一致.有研究发现,低热硅酸盐

水泥的3 d水化累计放热量为170~200 J/g<sup>[28-29]</sup>.当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥净浆的3 d水化累计放热量从78.4 J/g增大到121.4 J/g,仍小于一般低热硅酸盐水泥的3 d水化累计放热量,且远小于GB/T 200—2017《中热硅酸盐水泥、低热硅酸盐水泥》中规定低热水泥的3 d水化累计放热量要求<sup>[30]</sup>.因此,与普通硅酸盐水泥相比,磷建筑石膏矿渣水泥具有水化热低的优势.

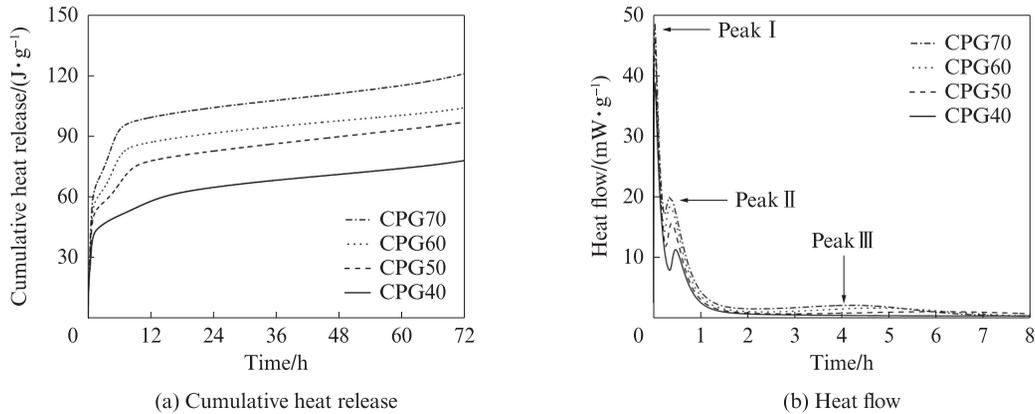


图8 CPG掺量对水泥净浆水化热的影响

Fig. 8 Effect of CPG content on hydration heat of cement paste

CPG水化迅速,而矿渣在早期并不会迅速溶解,因此随着CPG掺量的增加,水泥净浆在诱导期的水化放热速率升高<sup>[32]</sup>.当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥净浆诱导期结束时间从21 min缩短至15 min,第2放热峰出现时间从30 min缩短至21 min,这与水泥净浆凝结时间的试验结果基本一致.这是由于CPG掺量越大,早期生成的二水石膏越多,表现为第2放热峰出现的时间提前,水泥净浆的凝结时间缩短.同时有研究表明,在碱性条件下,硫酸盐的掺入有利于矿渣中活性物质的溶解,从而促进体系中水化产物的生成<sup>[33]</sup>.因此随着CPG掺量的增加,第3放热峰的出现时间有所提前.

## 2.8 水化产物

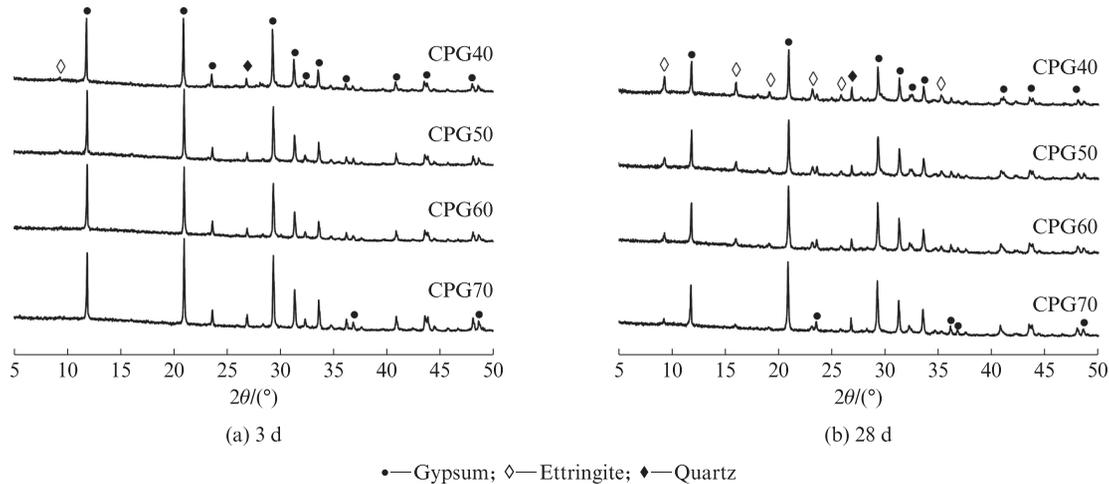
水泥净浆水化产物的XRD分析结果如图9所示.由图9可知:

(1)在3 d龄期时,各试样钙矾石衍射峰的强度均较弱,二水石膏的衍射峰强度均显著高于钙矾石,且随着CPG掺量的增加,二水石膏的衍射峰强度不断增大.这表明在水化早期,水泥的水化产物主要为二水石膏,而体系中矿渣的反应程度较低,水化产物中钙矾石与C-(A)-S-H凝胶的含量较少,基体的强度主要由二水石膏提供;随着体系中CPG掺量的增加,水化产物中二水石膏的含量不断增加,基体的强度不断提高,这与水泥胶砂3 d强度的变化规律一致.

由图8(b)可知,水泥净浆水化放热速率曲线有3个放热峰.原材料加水拌和后,CPG、矿渣和熟石灰在水中溶解并释放热量,形成第1放热峰;随着浆体液相中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的含量不断升高达到饱和,二水石膏晶体大量析出(浆体稠度增大,经历初凝和终凝)<sup>[15]</sup>,形成第2放热峰;随着水泥净浆的碱度不断上升,矿渣在水中不断溶解并伴随着新的水化产物生成,释放热量形成第3放热峰<sup>[31]</sup>.

(2)在28 d龄期时,各试样的二水石膏衍射峰强度均显著降低,同时出现明显的钙矾石衍射峰,当CPG掺量从40%增加到70%时,钙矾石的衍射峰强度降低.这表明随着养护龄期的延长,二水石膏继续参与水化反应生成了钙矾石.但在体系中CPG是过量的,水化产物中有大量二水石膏剩余,且较低的pH值可能会延缓二水石膏与矿渣的继续水化,因此随着CPG掺量增加,钙矾石的含量减少.研究表明,水化产物中钙矾石与C-(A)-S-H凝胶对石膏的包裹可使石膏基复合胶凝材料具有较好的耐水性能<sup>[34]</sup>.因此,随着CPG掺量的增加,水化产物中钙矾石与C-(A)-S-H凝胶的含量减小,试样的耐水性能变差,这与水泥胶砂软化系数的试验结果一致.

水泥与水拌和后,体系中的CPG迅速水化生成二水石膏,同时熟石灰溶于水,为矿渣的溶解提供碱性环境.体系中的有机硅憎水剂会吸附在水泥颗粒表面,随着CPG与矿渣的水化,体系中的水分被消耗,有机硅分子可能发生水解与缩聚反应,在水化产物表面形成疏水层,影响水分的传输,阻碍矿渣与二水石膏的反应,抑制水泥的早期水化<sup>[35-36]</sup>,表现为3 d的XRD图谱中钙矾石的衍射峰较弱.随着龄期的延长,在碱性激发剂与硫酸盐的共同作用下,矿渣中的玻璃体物质发生解聚,内部的Si—O—Si和Al—O键被破坏,形成 $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ 、 $[\text{H}_3\text{AlO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 等

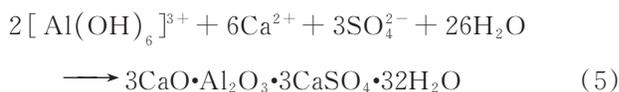
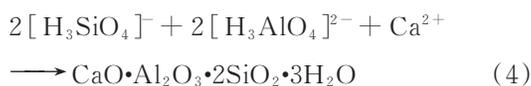


●—Gypsum; ◇—Ettringite; ◆—Quartz

图9 水泥净浆水化产物的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of hydration products of cement paste

离子基团<sup>[37]</sup>. $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ 、 $[\text{H}_3\text{AlO}_4]^{2-}$ 会与 $\text{Ca}^{2+}$ 反应生成C-(A)-S-H凝胶,化学反应如式(3)、(4)所示<sup>[38]</sup>. $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 与体系中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 进一步反应生成钙矾石,消耗体系中的部分二水石膏,反应方程式如式(5)所示<sup>[39]</sup>.由此可知,在水化早期,主要由水化产物中二水石膏晶体相互搭接形成体系的第1骨架结构,为早期硬化基体提供强度;在水化后期,矿渣与二水石膏在碱性条件下不断水化生成更多的钙矾石与C-(A)-S-H凝胶,钙矾石与C-(A)-S-H凝胶会与未水化的二水石膏紧密交织,构成体系的第2骨架结构<sup>[20]</sup>,使得硬化基体的强度不断提升.在水化过程中,第1骨架结构与第2骨架结构相辅相成,在不同水化时期所占的主导地位相互转变,使得硬化基体的孔结构更加密实,宏观上表现为强度较高.



### 3 结论

(1)掺入磷建筑石膏(CPG)会缩短水泥净浆的凝结时间,减小水泥胶砂的流动度.当CPG掺量为70%时,水泥净浆的初凝时间仅15 min.当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥胶砂流动度从251 mm减小到153 mm.

(2)在7 d龄期内,水泥净浆孔溶液的pH值快速下降,28 d后基本保持不变.当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥净浆孔溶液在56 d龄期时的pH值从11.02减小到10.62.

(3)随着CPG掺量的增大,水泥胶砂的吸水率不断增大,软化系数不断减小.当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥胶砂的吸水率从2.3%增大到3.0%,浸水28 d后的软化系数从0.98减小为0.91.

(4)当CPG掺量从40%增加到70%时,水泥净浆的3 d水化放热量从78.4 J/g逐渐增大到121.4 J/g,水泥的主要水化产物均为二水石膏和钙矾石,钙矾石的含量逐渐减少.

### 参考文献:

- [1] CHERNYSH Y, YAKHNENKO O, CHUBUR V, et al. Phosphogypsum recycling: A review of environmental issues, current trends, and prospects[J]. Applied Sciences, 2021, 11(4): 1575.
- [2] LI B X, LI L, CHEN X, et al. Modification of phosphogypsum using circulating fluidized bed fly ash and carbide slag for use as cement retarder[J]. Construction and Building Materials, 2022, 338:127630.
- [3] MOHAMMAD I, RANA A S. Incorporation of phosphogypsum with cement in rigid pavement: An approach towards sustainable development [J/OL]. Materials Today: Proceedings, 2023 [2023-06-29]. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.586>.
- [4] NOSOUHIAN F, FINCAN M, SHANAHAN N, et al. Effects of slag characteristics on sulfate durability of Portland cement-slag blended systems[J]. Construction and Building Materials, 2019, 229:116882.
- [5] DING S, SHUI Z H, CHEN W, et al. Properties of supersulphated phosphogypsumslag cement (SSC) concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2014, 29(1):109-113.
- [6] 徐方,李恒,孙涛,等.基于分子动力学模拟的过硫磷石膏矿渣水泥组成设计[J].复合材料学报, 2022, 39(6):2821-2828. XU Fang, LI Heng, SUN Tao, et al. Composition design of excess-sulfate phosphogypsum slag cement based on molecular

- dynamics simulation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(6):2821-2828. (in Chinese)
- [7] DJAYAPRABHA H S, NGUYEN H A. Utilizing phosphogypsum waste to improve the mechanical and durability performances of cement-free structural mortar containing ground granulated blast furnace slag and calcium oxide[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 72:106557.
- [8] 徐方,李恒,孙涛,等. 过硫磷石膏矿渣水泥路面基层材料微观结构及力学性能[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(3):228-234, 277. XU Fang, LI Heng, SUN Tao, et al. Microstructure and mechanical properties of excess-sulfate phosphogypsum slag cementitious road base material[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(3):228-234, 277. (in Chinese)
- [9] WANG Z Y, SHUI Z H, SUN T, et al. Reutilization of gangue wastes in phosphogypsum-based excess-sulphate cementitious materials: Effects of wet co-milling on the rheology, hydration and strength development[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 363:129778.
- [10] CHENG X W, LONG D, ZHANG C, et al. Utilization of red mud, slag and waste drilling fluid for the synthesis of slag-red mud cementitious material[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 238:117902.
- [11] LIU S H, FANG P P, REN J, et al. Application of lime neutralised phosphogypsum in supersulfated cement[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 272:122660.
- [12] LIU Y K, ZHANG Q L, CHEN Q S, et al. Utilisation of water-washing pre-treated phosphogypsum for cemented paste backfill[J]. *Minerals*, 2019, 9(3):175.
- [13] LIU S H, WANG L, YU B Y. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 214:9-16.
- [14] LIU S H, OUYANG J Y, REN J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243:118226.
- [15] 陈雪梅. 磷建筑石膏在碱性环境中的水化硬化和微结构调控研究[D]. 南京:东南大学, 2021. CHEN Xuemei. Study on the hydration hardening mechanism and microstructure regulation of hemihydrate phosphogypsum under alkaline condition[D]. Nanjing: Southeast University, 2021. (in Chinese)
- [16] LIU C B, GAO J M, TANG Y B, et al. Early hydration and microstructure of gypsum plaster revealed by environment scanning electron microscope[J]. *Materials Letters*, 2019, 234:49-52.
- [17] WU Q Y, XUE Q Z, YU Z Q. Research status of super sulfate cement[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294:126228.
- [18] MATSCHEI T, BELLMANN F, STARK J. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements[J]. *Advances in Cement Research*, 2005, 17(4):167-178.
- [19] 彭晖,李一聪,罗冬,等. 碱激发偏高岭土/矿渣复合胶凝体系反应水平及影响因素分析[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(6):1390-1397. PENG Hui, LI Yicong, LUO Dong, et al. Analysis of reaction level and factors of alkali activated metakaolin/GGBFS[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(6):1390-1397. (in Chinese)
- [20] XU J, XU F, JIANG Y, et al. Mechanical properties and soluble phosphorus solidification mechanism of a novel high amount phosphogypsum-based mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 394:132176.
- [21] 林宗寿,刘丽娟,章健. 过硫磷石膏磷渣水泥的开发研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2020, 42(3):17-22. LIN Zongshou, LIU Lijuan, ZHANG Jian. Studies in excess-sulfate phosphogypsum-slag cement[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2020, 42(3):17-22. (in Chinese)
- [22] 李龙,李北星,杨洋. 无机胶凝材料复合改性磷建筑石膏的研究[J]. *非金属矿*, 2022, 45(1):102-106. LI Long, LI Beixing, YANG Yang. Study on inorganic cementitious material composite modified phosphorus building gypsum[J]. *Non-Metallic Mines*, 2022, 45(1):102-106. (in Chinese)
- [23] 张雷,郭利杰,魏晓明,等. 矿渣基胶凝材料充填试验及胶结体微观结构演化研究[J]. *有色金属工程*, 2023, 13(5):84-93. ZHANG Lei, GUO Lijie, WEI Xiaoming, et al. Study on filling test of slag-based binder and microstructure evolution of backfill[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(5):84-93. (in Chinese)
- [24] 李鑫,杜惠惠,倪文,等. KR脱硫渣碱激发矿渣的配比优化及水化特性[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(1):170-179. LI Xin, DU Huihui, NI Wen, et al. Ratio optimization and hydration characteristics of KR desulfurization slag alkali-activated granulated blast-furnace slag[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(1):170-179. (in Chinese)
- [25] 黎良元,石宗利,艾永平. 石膏-矿渣胶凝材料的碱性激发作用[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(3):405-410. LI Liangyuan, SHI Zongli, AI Yongping. Alkaline activation of gypsum-granulated blast furnace slag cementing materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(3):405-410. (in Chinese)
- [26] CHEN X M, GAO J M, ZHAO Y S. Investigation on the hydration of hemihydrate phosphogypsum after post treatment[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 229:116864.
- [27] 李豪,廖宜顺,邓芳,等. 磷建筑石膏对超硫酸盐水泥水化的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(12):4353-4360. LI Hao, LIAO Yishun, DENG Fang, et al. Effect of calcined phosphogypsum on hydration of supersulfated cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(12):4353-4360. (in Chinese)
- [28] WANG L, YANG H Q, DONG Y, et al. Environmental evaluation, hydration, pore structure, volume deformation and abrasion resistance of low heat Portland (LHP) cement-based materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203:540-558.
- [29] WANG L, JIN M M, WU Y H, et al. Hydration, shrinkage, pore structure and fractal dimension of silica fume modified low

- heat Portland cement-based materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 272:121952.
- [30] XIE J, WU Z M, ZHANG X H, et al. Trends and developments in low-heat Portland cement and concrete: A review [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 392:131535.
- [31] HAHA M B, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—Part II :Effect of  $Al_2O_3$  [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1):74-83.
- [32] WANG Z Y, SHUI Z H, LI Z W, et al. Hydration characterization of  $Mg^{2+}$  blended excess-sulphate phosphogypsum slag cement system during early age [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 345:128191.
- [33] YANG P, SUO Y L, LIU L, et al. Study on the curing mechanism of cemented backfill materials prepared from sodium sulfate modified coal gasification slag [J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 62:105318.
- [34] 林宗寿,黄贇,水中和,等. 过硫磷石膏矿渣水泥与混凝土[M]. 武汉:武汉理工大学出版社, 2015:1-14.  
LIN Zongshou, HUANG Yun, SHUI Zhonghe, et al. Excess-sulfate phosphogypsum slag cement and concrete[M]. Wuhan:Wuhan University of Technology Press, 2015:1-14. (in Chinese)
- [35] ZHANG B, LI Q B, NIU X J, et al. Influence of a novel hydrophobic agent on freeze-thaw resistance and microstructure of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 269:121294.
- [36] 喻建伟,张朝阳,孔祥明,等. 内掺硅烷乳液憎水剂对混凝土性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2):372-380.  
YU Jianwei, ZHANG Chaoyang, KONG Xiangming, et al. Influence of silane emulsion hydrophobic agent on concrete properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(2):372-380. (in Chinese)
- [37] DENG G, HE Y J, LU L N, et al. The effect of activators on the dissolution characteristics and occurrence state of aluminum of alkali-activated metakaolin[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 235:117451.
- [38] WANG Z Y, SHUI Z H, 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.
- [39] WANG Q, SUN S K, YAO G, et al. Preparation and characterization of an alkali-activated cementitious material with blast-furnace slag, soda sludge, and industrial gypsum [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 340:127735.