

废石膏

外掺料对石膏基复合材料力学性能的影响

白明¹, 陈畅², 王宇斌^{3*}

1. 酒泉钢铁(集团)有限责任公司, 甘肃 嘉峪关 735100;
2. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055;
3. 西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号:X754 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2020)03-0110-05
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.03.019

摘要 固体废弃物石膏的再利用和高强高性能石膏材料的开发一直是国内外学者研究的热点。以脱硫建筑石膏、水泥和矿渣为主要原料,掺加化学外加剂、化工废石膏和硫酸钙晶须,制备出石膏-水泥-矿渣复合材料。研究聚羧酸高效减水剂和柠檬酸缓凝剂、化工废石膏和硫酸钙晶须的掺量对该复合材料力学性能的影响。研究表明:聚羧酸高效减水剂和柠檬酸缓凝剂在石膏基复合材料中的最佳掺量分别为1.0%和0.08%。当煅烧化工废石膏掺量为12%时,石膏基复合材料的7d抗折和抗压强度分别为3.7 MPa和12.0 MPa,其中抗压强度比空白样还高了0.1 MPa。当硫酸钙晶须的掺量增加到3%时,掺有煅烧化工废石膏的石膏基复合材料的28d抗折强度为8.2 MPa,28d抗压强度为31.5 MPa,其值和未掺化工废石膏和硫酸钙晶须试样的力学性能相当。

关键词 外加剂;化工废石膏;硫酸钙晶须;复合材料;力学性能

1 引言

近些年,大量化工废石膏的堆存造成了环境污染,有效的再利用石膏成为国内外研究热点^[1]。化工废石膏渣的杂质成分比较复杂,并且杂质含量较大,不具有胶凝作用^[2-4]。当化工废石膏的掺量加大,也就是具有胶凝作用的半水硫酸钙有效的成分降低,对工业建筑石膏的应用会产生不利影响。所以可将煅烧后的化工废石膏渣适量地掺入工业建筑石膏中,探索工业废石膏对建筑石膏力学性能的影响。获得制备建筑石膏时,化工废石膏渣的最佳掺量,以实现化工废石膏渣在建筑石膏领域的应用。

由于掺有杂质含量较大的化工废石膏会导致建筑材料力学性能差,无法被直接应用到建筑结构中^[5]。研究人员选择用纤维来对相变材料增强增韧^[6]。在纤维增强相变材料方面,不能仅以纤维的掺入所带来的增强增韧效果作为单一指标,更应该考虑到相变材料是复合材料这一特性,相变材料的掺入使复合相变材料出现了界面薄弱区,也就是说纤维作为增强体掺入复合相变材料中也会引入新的界面。因此,在纤维增

强增韧复合相变材料的研究中,应重视纤维(或增强体)的选择。硫酸钙晶须是一种具有高强度、高模量、高韧性等优点的单晶材料^[7]。针对石膏基复合材料性能的研究中,硫酸钙晶须不仅集增强纤维和超细无机填料二者的优势于一体,而且与石膏基体晶体结构相近,相容性更好。

本文对石膏基复合材料中掺入外加剂、化工废石膏和硫酸钙晶须进行探索研究,主要讨论了化学外加剂、化工废石膏渣和硫酸钙晶须的掺量对掺有化工废石膏的石膏基复合材料力学性能的影响,以确定最佳的制备工艺。

2 试验

试验中所用主要原材料见表1所示。脱硫建筑石膏、水泥、矿渣和化工废石膏的化学成分参见表2。

首先通过将不同掺量的高效减水剂和缓凝剂分别掺入到一定配比脱硫建筑石膏、水泥和矿渣混合物中制备出石膏基复合材料,通过复合材料的物理性能和力学性能确定高效减水剂和缓凝剂的最佳掺量。然后将通过中和-沉降法处理某厂硫酸酸洗废液后获得的

收稿日期:2019-08-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51974218);陕西省教育厅科学研究计划项目(18JK0469);陕西省住房和城乡建设厅科技计划项目(2017-K53)

作者简介:白明(1970-),男,甘肃高台人,学士,工程师,主要从事耐火材料应用及固废资源回收再利用研究。E-mail:baiming@jiugang.com。

通信作者:王宇斌(1972-),男,河南偃师人,博士,副教授,主要从事矿物综合利用研究。E-mail:wangyubin1972@sohu.com。

化工废石膏在 $40 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行烘干,干燥后的细块状试样经球磨和筛分,并收集粒径小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ (200 目以上)的粉末试样。称取一定数量处理后的化工废石膏,经过高温炉升温到设定温度,将化工废石膏置于其中进行煅烧。将不同掺量的煅烧化工废石膏和未煅烧化工废石膏分别掺入到一定配比脱硫建筑石膏、水泥和矿渣混合物中,并加入最佳掺量的高效减水剂和缓凝剂,制备出石膏基复合材料,研究其物理性能和力学性能,获得最佳煅烧化工废石膏掺量。最后通过向含有化工废石膏的石膏基复合材料中掺入硫酸钙晶须,改善石膏基复合材料的力学性能,确定最佳的硫酸钙晶须掺量。

表 1 试验用主要原材料

Table 1 the raw materials for testing

药剂名称	规格	颜色及形态	生产厂家
脱硫建筑石膏	-	白色,粉末状	陕西华阴东方茗石膏生产有限公司
水泥	P·O 42.5	灰色,粉末状	铜川声威特种水泥有限公司
矿渣	S95	灰色,粉末状	铜川声威特种水泥有限公司
化工废石膏	-	黄褐色,粉末状	自制
柠檬酸	-	白色,颗粒状	天津市红岩化学试剂厂
聚羧酸减水剂	-	黄色,液体状	西安建大特钢制品有限公司
硫酸钙晶须	长径比为 50 左右	白色,棉絮状	自制

表 2 原料主要化学成分

Table 2 the chemical constituents of raw materials

成分	SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量
原料									
脱硫建筑石膏	48.77	37.22	2.17	0.72	0.30	1.30	0.02	0.01	6.21
水泥	1.98	62.55	22.01	4.02	2.57	3.14	0.05	0.44	4.63
矿渣	1.57	45.22	32.88	11.33	1.77	2.72	0.03	0.26	0.60
化工废石膏	33.34	23.34	-	-	28.31	-	-	-	15.00

石膏基复合材料按照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》的相应规定准备试样。先将化学外加剂加入自来水中溶解,再通过一定比例混合后的煅烧 (或未煅烧) 化工废石膏、脱硫建筑石膏、水泥和矿渣加入到砂浆搅拌机中,浆体搅拌至均匀,然后倒入 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 试模中制成试样。在室温条件下进行养护 1 d 后脱模,并继续养护至龄期对试样进行物理性能和力学性能测试,其中试样的抗压强度和抗折强度按照 GB/T 9776—2008《建筑石膏》中相应规定进行测试,测定其 7 d 和 28 d 的抗折强度和抗压强度,每组 3 个试块的强度的平均值作为最终的检测结果^[8]。

3 结果与讨论

3.1 化学外加剂对石膏基复合材料力学性能的影响

试验设计原料配合比为 m (脱硫建筑石膏) : m

(水泥) : m (矿渣) = 85 : 10 : 5。为降低胶凝材料的需水量,在原材料中加入高效减水剂,可降低试样的孔隙率并提高其强度。其中聚羧酸减水剂具有减水率高、掺量低等优点,是石膏基复合材料所用减水剂的最佳选择。试验中聚羧酸减水剂掺量设计分别为 0.8%、1.0%、1.2%、1.4% 和 1.6%,水胶比是 0.5。石膏基复合材料的力学性能如图 1 所示。由图可知,当聚羧酸高效减水剂相对于胶凝材料的掺量从 0.8% 增大到 1.0% 时,石膏基复合材料的抗压强度值有所增加。当聚羧酸高效减水剂的掺量大于 1.0% 时,样品的抗压强度反而降低,抗折强度基本不变。也就是说该复合材料的强度达到最大值,7 d 的抗折强度和抗压强度分别为 3.3 MPa 和 11.9 MPa。

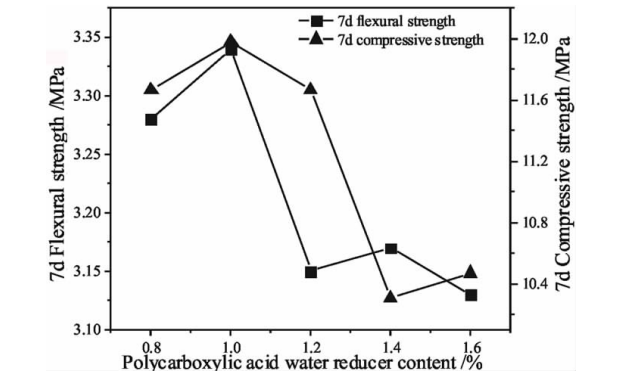


图 1 聚羧酸减水剂掺量与石膏基复合材料 7 d 抗折和抗压强度的关系曲线图

Fig. 1 The relationship between the content of polycarboxylic acid water reducer and the 7 d flexural and compressive strength of gypsum matrix composites

当聚羧酸高效减水剂掺量为 1.0%,设计原料的配合比为 m (脱硫建筑石膏) : m (水泥) : m (矿渣) = 85 : 10 : 5,水胶比为 0.5,柠檬酸缓凝剂的掺量分别为 0.02%、0.04%、0.08%、0.12% 和 0.16%。图 2 为掺有柠檬酸缓凝剂的石膏基复合材料的力学性能。由图 2 可知,随着柠檬酸缓凝剂相对于胶凝材料的掺量提

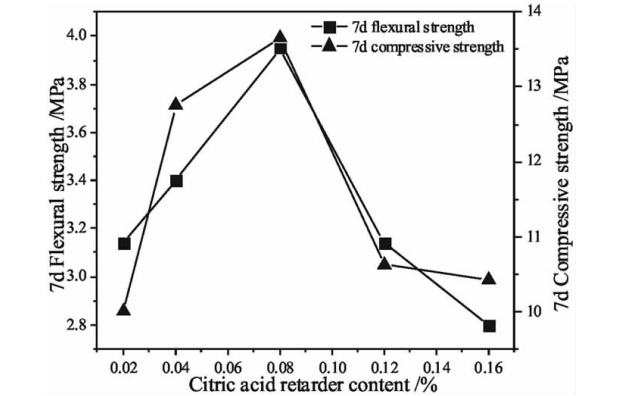


图 2 柠檬酸缓凝剂掺量与石膏基复合材料的 7 d 抗折和抗压强度的关系曲线图

Fig. 2 The relationship of citric acid retarder content and the 7 d flexural and compressive strength of gypsum matrix composites

高,石膏基复合材料的 7 d 抗折抗压强度均呈现先升高而后降低的趋势。当掺量增大到 0.08% 时,掺有柠檬酸缓凝剂的石膏基复合材料 7 d 抗折强度由 3.1 MPa 提高到 4.0 MPa,7 d 抗压强度由 10.0 MPa 提高到 13.7 MPa,其强度提高了 36.5%。当缓凝剂的掺量大于 0.08% 时,石膏基复合材料的抗折强度和抗压强度值均减少。

3.2 化工废石膏对石膏基复合材料的性能影响

为充分利用固废石膏在建筑材料中的应用,化工废石膏原材料通过两种不同方式进行预处理。一种是在 180 ℃ 温度下进行煅烧,煅烧时间 45 min 后获得的化工废石膏称为煅烧化工废石膏,另一种是自然干燥获得的化工废石膏称为未煅烧化工废石膏。将这两种不同方式处理后的煅烧和为煅烧化工废石膏分别加入到脱硫建筑石膏-水泥-矿渣复合体系中,研究煅烧化工废石膏和未煅烧化工废石膏对石膏基复合材料的物理和力学性能的影响。

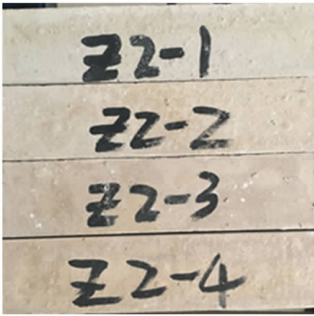


图 3 煅烧化工废石膏掺量对石膏基复合材料的外观颜色影响(Z2-1:掺量为 4%;Z2-2:掺量为 8%;Z2-3:掺量为 12%;Z2-4:掺量为 16%)

Fig. 3 Effect of calcined chemical waste gypsum content on appearance color of gypsum matrix composites (Z2-1:4%;Z2-2:8%;Z2-3:12%;Z2-4:16%)

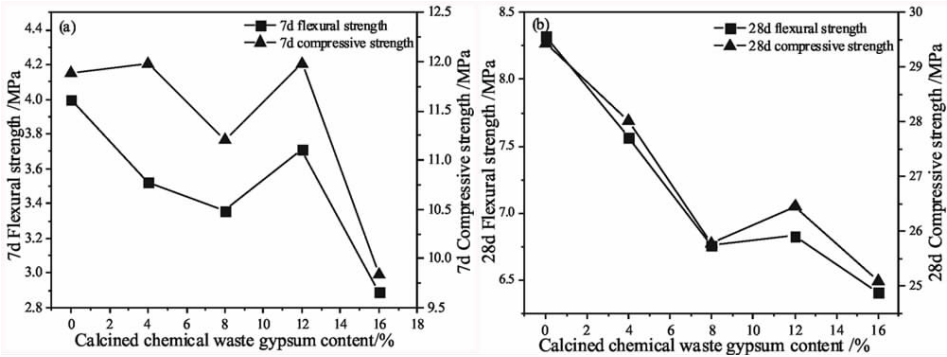


图 4 不同掺量煅烧化工废石膏对石膏基复合材料力学性能的影响(a)7 d 抗折和抗压强度;(b)28 d 抗折和抗压强度

Fig. 4 Effect of calcined chemical waste gypsum content on mechanical properties of gypsum matrix composites(a) 7 d flexural and compressive strength; (b) 28 d flexural and compressive strength

合材料的力学性能降低。(2) 由于煅烧化工废石膏中含有一定量的杂质 Fe_2O_3 , 其既不起到胶凝的作用, 也

试验设计的聚羧酸高效减水剂相对于胶凝材料的掺量为 1.0%, 柠檬酸缓凝剂相对于胶凝材料的掺量为 0.08%, 原材料配合比为 $m(\text{脱硫建筑石膏}):m(\text{水泥}):m(\text{矿渣})=85:10:5$, 水胶比为 0.5, 煅烧化工废石膏(或未煅烧化工废石膏)相对于原材料的掺量梯度为 4%、8%、12% 和 16%。在试样制备过程中, 未煅烧化工废石膏的掺入对石膏基复合材料的成型有一定负面作用, 在外观质量上有很多缺陷, 导致石膏基复合材料的抗压强度均不超过 5MPa, 不满足协会标准 T/CBMF 36—2018《石膏砌块》中石膏材料抗压强度的最低要求, 因此对煅烧后的化工废石膏进行研究。图 3 为煅烧化工废石膏对石膏基复合材料的物理性能影响。由图 3 可知, 因为煅烧后的化工废石膏中含有一定量的氧化铁杂质, 随着煅烧化工废石膏的掺量增大, 石膏基复合材料试样表面的颜色逐渐由浅灰色变成浅红色。当煅烧化工废石膏的掺量为 4% 时, 石膏基复合材料样品表面呈灰色; 当煅烧化工废石膏的掺量为 16% 时, 石膏基复合材料样品表面呈浅红色。因此, 少量的化工废石膏掺入对石膏基复合材料的样品本身表面颜色影响不大, 大量化工废石膏的掺入会影响石膏产品的白度, 使样品表面逐渐变成红色, 因此限制其工业化的应用。

根据最优掺量的聚羧酸高效减水剂和柠檬酸缓凝剂, 掺入到配合比为 $m(\text{脱硫建筑石膏}):m(\text{水泥}):m(\text{矿渣})=85:10:5$ 的原材料中, 水胶比设定为 0.5, 煅烧化工废石膏相对于胶凝材料的掺量梯度分别为 0%、4%、8%、12%、16%。图 4 为不同掺量煅烧化工废石膏对石膏基复合材料力学性能的影响。由图 4 (a) 和 (b) 可知, 复合材料的 7 d 和 28 d 强度随着煅烧化工废石膏的掺量增加, 其值总体的力学性能是下降的。这是由于两个原因: (1) 对于原材料, 随着煅烧化工废石膏的掺量增加, 水泥和矿渣的相对质量分数下降, 因此提供高强度的胶凝材料质量分数减少, 所以复

不起到骨料的作用,因此煅烧化工废石膏的掺入对石膏基复合材料的力学性能有不利影响。但图4中煅烧化工废石膏掺量从8%到12%时,复合材料的强度突然有上升趋势。图4(a)中,当煅烧化工废石膏掺量为12%时,石膏基复合材料的抗折和抗压强度分别为3.7 MPa和12.0 MPa,其中抗压强度比空白样还高了0.1 MPa。图4(b)中石膏基复合材料的力学性能也有相同

变化趋势。这可能是由原材料中水泥和脱硫建筑石膏在水化过程中形成大量钙矾石,其硬化体的膨胀出现在早期,因此会对石膏基复合材料产生裂纹而降低其强度。但随着化工废石膏的掺量增加,有效的半水硫酸钙增加,导致其水化过程中产生更多的气孔。生成的钙矾石通过膨胀填补了这些孔隙,而使得石膏基复合材料变得致密,反而使复合材料的强度提高^[9]。

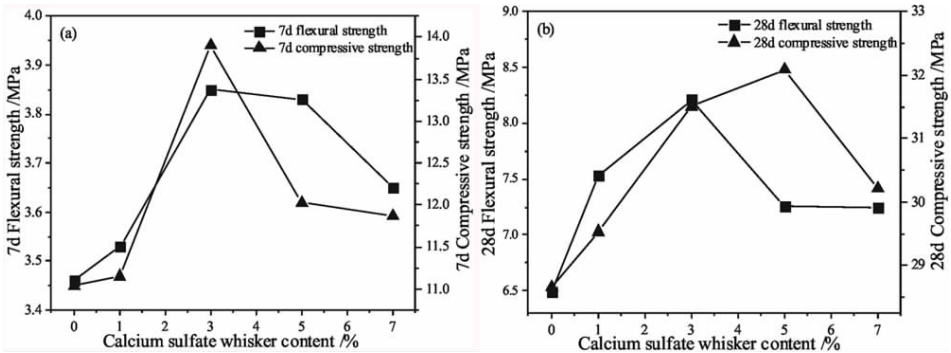


图5 硫酸钙晶须对石膏基复合材料的力学性能影响:(a)7 d 抗折和抗压强度;(b)28 d 抗折和抗压强度
Fig. 5 Effect of calcium sulfate whisker on mechanical properties of gypsum matrix composites: (a) 7 d flexural and compressive strength; (b) 28 d flexural and compressive strength

3.3 硫酸钙晶须对石膏基复合材料力学性能的影响

为了充分利用固体废弃物,同时根据样品颜色和力学性能的使用要求,确定石膏基复合材料中煅烧化工废石膏的最佳掺量为12%。根据最优的聚羧酸减水剂掺量为1.0%,柠檬酸缓凝剂掺量为0.08%,原料的配合比为 $m(\text{脱硫建筑石膏}):m(\text{水泥}):m(\text{矿渣}):m(\text{煅烧化工废石膏})=85:10:5:12$,水胶比为0.5。因硫酸钙晶须是一种人工合成的具有一定长径比的纤维状单晶体,能够有效的增强增韧石膏基材。硫酸钙晶须掺量梯度设计为1%、3%、5%和7%。掺有硫酸钙晶须的石膏基复合材料的抗折和抗压强度如图5所示。由图5可知,7 d和28 d的力学性能整体都呈先增加后减少趋势。这表明硫酸钙晶须的适量掺入能有效提高掺有化工废石膏的石膏基复合材料的力学性能。当晶须的掺量增加到3%时,石膏基复合材料的28 d抗折强度为8.2 MPa,28 d抗压强度为31.5 MPa,其值和未掺化工废石膏和硫酸钙晶须试样的力学性能相当。

4 结论

- (1)在掺量为1.0%的聚羧酸减水剂和掺量为0.08%的柠檬酸缓凝剂条件下,石膏基复合材料的抗折强度和抗压强度达到最大值,分别为4.0 MPa和13.7 MPa。
- (2)掺入少量的化工废石膏对石膏基复合材料的样品表面颜色影响不大,大量化工废石膏的掺入会影

响石膏产品的白色,使样品表面逐渐变成红色,因此限制其工业化的应用。另外,含化工废石膏的石膏基复合材料的强度降低明显。综合评价化工废石膏在石膏基体中的最佳掺量为8%。

(3)适量的硫酸钙晶须掺入能有效提高石膏基复合材料的力学性能。当硫酸钙晶须的掺量增加到3%时,复合材料力学性能达到最高,28 d抗折强度和压强度分别为8.2 MPa和31.5 MPa。

参考文献:

- [1] 孟晓林. 脱硫石膏墙体材料的开发及性能研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2014.
- [2] 李大海,陈汪洋,关芳. 小型冷轧钢厂酸洗废水处理设计[J]. 给排水,2004,30(4):53-56.
- [3] 李广志. 石灰石在工业酸洗废水处理中的综合应用[J]. 污染防治技术,2002,3(1):42-45.
- [4] 施惠生,袁玲,赵玉静. 化工废石膏-粉煤灰复合胶凝材料的改性研究[J]. 建筑材料学报,2002,5(2):126-131.
- [5] 白梅,马芹永. 相变储能骨料和硅粉掺量对混凝土抗压强度影响的试验与分析[J]. 科学技术与工程,2017,17(13):266-269.
- [6] SANGHUN YOO, EVERSON KANDARE, ROBERT SHANKS, et al. Thermophysical properties of multifunctional glass fiber reinforced polymer composites incorporating phase change materials, Thermochimica Acta, 2016, 642(10):25-31.
- [7] 林艳,彭同江,孙红娟,等. 石膏晶须的制备方法与应用[J]. 人工晶体学报,2017,46(4):705-711,721.
- [8] 徐铮. 脱硫石膏品质控制技术及其资源化研究[D]. 保定:华北电力大学(河北),2008.
- [9] 施惠生,刘艳红,姚玉梅,等. 化工废石膏替代粉煤灰配制的三渣体积膨胀原因[J]. 建材技术与应用,2005(1):1-3.

Effects of Admixtures on Mechanical Properties of Gypsum Matrix Composites

BAI Ming¹, CHEN Chang², WANG Yubin^{3*}

- 1. Jiuquan Iron and Steel (Group) Co. , Ltd. , Jia Yuguan 735100, China;
- 2. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
- 3. College of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

Abstract: The reuse of solid waste gypsum and the development of high strength and performance gypsum materials have always been the focus of domestic and foreign scholars. Gypsum – cement – slag composite materials were prepared by adding chemical additives, chemical waste gypsum and calcium sulfate whisker as main raw materials of desulfurization building gypsum, cement and slag. The effects of the content of polycarboxylic acid superplasticizer and citric acid retarder, chemical waste gypsum and calcium sulfate whisker on the mechanical properties of the composites were researched. The results showed that the optimum dosages of polycarboxylic acid superplasticizer and citric acid retarder in gypsum matrix composites are 1.0% and 0.08% , respectively. When the content of calcined chemical waste gypsum is 12% , the 7 d flexural strength and compressive strength of gypsum matrix composites are 3.7 MPa and 12.0 MPa , respectively. The compressive strength is 0.1 MPa higher than that of the control sample. When the calcium sulfate whisker content increases to 3% , the 28 d flexural and compressive strength values of gypsum – based composites with calcined waste gypsum are 8.2 and 31.5 MPa , which are equivalent to the mechanical properties of samples without waste gypsum and calcium sulfate whisker.

Key words: additives; chemical waste gypsum; calcium sulfate whisker; composites; mechanical properties

引用格式:白明,陈畅,王宇斌. 外掺料对石膏基复合材料力学性能的影响[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):110 – 114.
Bai M, Chen C and Wang YB. Effects of admixtures on mechanical properties of gypsum matrix composites[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 110 – 114.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn