

化学外加剂对轻质脱硫石膏砌块性能的影响

张少杰, 李 辉, 陈 畅

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用铝粉、聚羧酸减水剂、柠檬酸、甲基硅酸钠、有机硅 1、有机硅 2 六种不同的外加剂设计正交实验, 对脱硫石膏的气孔率、凝结时间、吸水率、软化系数、抗折抗压强度以及微观性能进行分析。研究表明: 铝粉对于气孔率和力学性能的影响较大, 甲基硅酸钠对于吸水率和软化系数的影响较大。同时有机硅、聚羧酸减水剂及柠檬酸对于吸水率、凝结时间、力学性能等均有不同程度的影响。优选的脱硫石膏砌块质轻, 孔结构分布均匀, 具有较好的力学性能和良好的防水性能。

关键词: 化学外加剂; 脱硫石膏砌块; 正交实验; 物理性能; 力学性能

中图分类号: TU 50

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2021)04-0602-09

Effect of chemical admixtures on properties of light desulfurized gypsum blocks

ZHANG Shaojie, LI Hui, CHEN Chang

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: Aluminum powder, polycarboxylic acid water reducing agent, citric acid, sodium methylsilicate, organosilicon 1 and organosilicon 2, were used for orthogonal experiments to analyze the porosity, setting time, water absorption, softening coefficient, flexural and compressive resistance and microscopic properties of desulfurization gypsum blocks. The results showed that aluminum powder had great effect on porosity and mechanical properties, while sodium methylsilicate had great effect on water absorption and softening coefficient. Meanwhile, organosilicon, polycarboxylic acid water reducing agent and citric acid had different effects on water absorption, setting time and mechanical properties. The optimized desulfurization gypsum block, which was light in weight and evenly distributed in pore structure, had good mechanical and waterproof properties.

Key words: chemical admixture; desulfurization gypsum blocks; orthogonal test; physical properties; mechanical properties

巨量工业副产脱硫石膏的有效利用将解决大量土地被占用、严重的环境污染和天然石膏日益枯竭的问题。目前脱硫石膏多用于制备石膏砌块、石膏自流平砂浆、抹灰石膏、石膏晶须等产品^[1]。其中石膏砌块已经被应用于建筑物的内隔墙, 但在使用过程中由于石膏自身的容重大和不耐水, 直接影响石膏砌块的施工性和耐久性^[2]。

研究学者通过在石膏材料中添加不同种类的化学外加剂, 以改善石膏砌块的性能^[3]。张彪等人^[4,5]研究了不同减水剂种类与掺量对石膏基建筑材料物理性能与力学性能的影响, 结果发现减水剂的引入很大程度上减少了石膏标准稠度需水量,

并一定程度上提高了石膏砌块的力学性能。孟晓林等人^[6-8]研究了不同种类与掺量的缓凝剂对石膏材料的影响, 结果表明缓凝剂的引入能大幅度的延缓石膏的凝结硬化, 但强度出现一定程度的降低。丁益等人^[9-11]研究了不同防水剂对石膏防水性能的影响, 结果表明防水剂的引入降低了石膏的吸水率, 提高了软化系数。为降低石膏砌块的容重, 李淋淋等人^[12-15]研究了不同发泡剂与引气剂对石膏砌块容重与力学性能的影响, 发现发泡剂/引气剂的引入能大幅度的降低砌块的容重, 但力学性能的损失同样较大。

为了让脱硫石膏在实际中得到更好的应用, 也

收稿日期: 2021-03-04

修改稿日期: 2021-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51974218); 省部共建西部绿色建筑国家重点实验室开放基金项目(LSKF201907); 陕西省教育厅基金(18JK0469)

第一作者: 张少杰(1981—), 男, 硕士生, 主要研究固体废弃物再利用。E-mail: shaojie926@126.com

通信作者: 李 辉(1971—), 女, 博士生导师, 主要从事固体废弃物资源化与新型水泥基材料的教学与科研工作。E-mail: sunshineli@vip.sina.com

就是说轻质脱硫石膏砌块既要容重低，同时能满足墙体材料的力学性能要求，因此本文通过正交实验的分析，系统地研究发泡剂、减水剂、缓凝剂和防水剂的协同作用对脱硫石膏砌块的凝结时间、气孔率、抗折抗压强度、软化系数和微观性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

石膏粉为西安华清绿色新材料有限公司的脱硫建筑石膏，主要矿物组成为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ，有效含量大于 90%；粉煤灰为陕西蒲城电厂的 II 级灰，矿物组成主要为莫来石和石英；减水剂为聚羧酸高效减水剂，其固含量为 40%；缓凝剂为济南茂鑫化工有限公司生产的化学纯柠檬酸；引气剂为湖南金昊新材料科技股份有限公司的微米级铝粉；防水剂分别为济南汇锦川化工有限公司生产的化学纯甲基硅酸钠，以及自制的有机硅 1 和有机硅 2，其中有机硅主要为聚甲基氢硅氧烷，有机硅 1 和有机硅 2 的含氢量分别为 0.80% 和 1.60%。

1.2 方法

本文采用正交试验方法系统地研究减水剂(聚羧酸)、缓凝剂(柠檬酸)、发泡剂(铝粉)、防水剂(甲基硅酸钠，有机硅 1 和有机硅 2)等外加剂系统对轻质脱硫石膏砌块的性能影响。设计正交表为 L25(5⁶)的正交实验方法参见表 1 所示，其中第 26 组别为空白对照组。基于前期单因素探索性实验确定减水剂的掺量范围为 0~0.40%，缓凝剂的掺量范围为 0~0.04%，引气剂的掺量范围为 0.05%~0.25%，甲基硅酸钠的掺量范围为 0.40%~2.00%，有机硅 1 的掺量范围为 0~0.40%，有机硅 2 的掺量范围为 0~0.40%。由于需要测定脱硫石膏砌块的软化系数，故实验重复做两次，一共做 50 组实验组。实验中水膏比为 0.73，在石膏中掺加 15% 的粉煤灰，按正交试验配比，依次加入一定比例的外加剂。每次实验将称好的原料放入搅拌桶内，预先搅拌 5 s 待拌合物混合均匀后加水搅拌 45 s，倒入模具内成型获得石膏砌块。将砌块放置于 40℃ 的环境中烘干至质量损失率小于 0.5%。

表 1 正交实验表
Tab. 1 Orthogonal experiment table %

组别	聚羧酸减水剂	柠檬酸	铝粉	甲基硅酸钠	有机硅 1	有机硅 2
1	0.00	0.00	0.05	0.40	0.00	0.00
2	0.00	0.01	0.10	0.80	0.10	0.10
3	0.00	0.02	0.15	1.20	0.20	0.20
4	0.00	0.03	0.20	1.60	0.30	0.30
5	0.00	0.04	0.25	2.00	0.40	0.40
6	0.10	0.00	0.10	1.20	0.30	0.40
7	0.10	0.01	0.15	1.60	0.40	0.00
8	0.10	0.02	0.20	2.00	0.00	0.10
9	0.10	0.03	0.25	0.40	0.10	0.20
10	0.10	0.04	0.05	0.80	0.20	0.30
11	0.20	0.00	0.15	2.00	0.10	0.30
12	0.20	0.01	0.20	0.40	0.20	0.40
13	0.20	0.02	0.25	0.80	0.30	0.00
14	0.20	0.03	0.05	1.20	0.40	0.10
15	0.20	0.04	0.10	1.60	0.00	0.20
16	0.30	0.00	0.20	0.80	0.40	0.20
17	0.30	0.01	0.25	1.20	0.00	0.30
18	0.30	0.02	0.05	1.60	0.10	0.40
19	0.30	0.03	0.10	2.00	0.20	0.00
20	0.30	0.04	0.20	0.40	0.30	0.10
21	0.40	0.00	0.25	1.60	0.20	0.10
22	0.40	0.01	0.05	2.00	0.30	0.20
23	0.40	0.02	0.10	0.40	0.40	0.30
24	0.40	0.03	0.15	0.00	0.00	0.40
25	0.40	0.04	0.20	0.10	0.10	0.00
26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

1.3 测试

1.3.1 凝结时间

石膏净浆凝结时间根据国家标准 GB/T 17669.4-1999《建筑石膏净浆物理性能的测定》进行测定。

1.3.2 气孔率

气孔率 P 的计算公式为

$$P = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 表示的是材料的气孔率, 单位用百分数表示(%); V 表示的是材料的绝对密实体积, 单位是 cm^3 ; V_0 表示的是材料在自然状态下的体积, 单位是 cm^3 ; ρ_0 表示的是材料体积密度, 单位是 g/cm^3 ; ρ 表示的是材料密度, 单位是 g/cm^3 。

1.3.3 抗折和抗压强度

根据的是国家标准 GB/T 17669.3-1999《建筑石膏力学性能的测定》实验方法, 测试 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 砌块的抗折和抗压强度。

1.3.4 凝结时间

将一组共三块的砌块放在温度为 40°C 的烘箱里面, 烘干 7 天至其质量不再发生变化为止, 取出降至常温后, 在室温的水中浸泡 24 h, 用毛巾将试件表面的水分擦干净, 参照行业标准 JC/T 698-2010《石膏砌块》实验方法测试砌块的浸水 24 h 的抗压软化系数, 计算三个砌块测试结果的平均值。

用式(2)计算软化系数, 得

$$f = \frac{R_2}{R_1} \quad (2)$$

式中: f 表示的是软化系数; R_1 表示的是砌块在烘箱内烘干至重量不变时的断裂荷载, 单位是牛顿(N); R_2 为砌块在饱水 24 h 后的断裂荷载, 单位是牛顿(N)。

1.3.5 凝结时间

将石膏砌块制成 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的立方体, 使用日本日立 S4800 型冷场发射扫描电子显微镜观察砌块的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 脱硫建筑石膏浆体的物理性能及其轻质砌块的力学性能

表 2 为不同组别的脱硫建筑石膏浆体的初终凝时间、表观密度和气孔率, 以及硬化后轻质石膏砌块的力学性能。由表 2 中的石膏浆体的初终凝时

间可以看出, 化学外加剂的掺加不同程度地延长了石膏浆体的凝结时间, 因此很好地解决了脱硫石膏凝结时间过快的的问题。另外, 从每组数据中可以发现, 随着缓凝剂柠檬酸掺量的增加, 浆体的初凝和终凝时间均有效延长。而每组中都有一个凝结时间最长的是因为凝结时间不仅受缓凝剂的影响, 还主要与引气剂的掺入有关。引气剂导致气孔变多, 凝结时间也会变长。而表中凝结时间最长的两组分别是第 9 组和第 20 组, 第 9 组的初终凝时间相差不大, 而第 20 组的初终凝时间相差很大, 这是因为两组的减水剂差别很大, 减水剂是影响的最主要因素。

表 2 中气孔率和表观密度成相反的变化趋势。密度越大, 气孔率反而越小, 气孔率每隔 5 个组别有明显的趋势, 因此充分证明了表观密度越小, 质量越轻, 孔越多, 这与实验前预期的结果一致。与空白对照组(第 26 组)对比, 加入外加剂的气孔率明显都比空白对照组的气孔率要大, 说明外加剂的加入使砌块的气孔率增加。可以发现铝粉越多, 甲基硅酸钠越多, 气孔率越大, 但同时其它外加剂的存在对气孔率也有一定的影响。

从表 3 可以看出外加剂对脱硫石膏砌块的气孔率影响因素由大到小依次是铝粉 > 柠檬酸 > 甲基硅酸钠 > 聚羧酸减水剂 > 有机硅 2 > 有机硅 1, 所以对于气孔率来说, 影响它的主要因素是引气剂铝粉, 其次是缓凝剂柠檬酸, 再下来是防水剂甲基硅酸钠, 而影响最小的是有机硅 1。由各影响因素可以看出引气剂铝粉是影响气孔率最重要的因素。不同的外加剂对脱硫石膏气孔率的最佳掺量是: 聚羧酸减水剂为 0.10%, 缓凝剂柠檬酸为 0.04%, 引气剂铝粉为 2.50%, 甲基硅酸钠为 1.20%, 有机硅 1 为 0.30%, 有机硅 2 为 0.30%, 因此从最佳掺量也可以看出引气剂铝粉的掺量在最大的情况下对气孔率的影响最佳。

由表 2 中不同组别的轻质脱硫石膏砌块的抗折和抗压强度变化趋势, 可以看出掺加了外加剂之后, 与空白对照组进行对比, 砌块的抗折和抗压强度绝大多数都是降低的。这是因为有引气剂和其它外加剂的加入, 使得砌块内部存在大量的通孔, 砌块在受力时内部裂纹容易扩展, 所以其力学性能降低, 这与实验预期结果相一致。

表 2 脱硫建筑石膏浆体的物理性能和轻质砌块的力学性能

Tab. 2 Physical properties of desulfurized gypsum paste and mechanical properties of lightweight desulfurized gypsum blocks

组别	初凝时间 /s	终凝时间 /s	表观密度 /g · cm ⁻³	气孔率/%	抗折强度 /MPa	抗压强度 /MPa	抗折软 化系数	抗压软 化系数
1	330	661	1.12	0.47	3.33	8.23	0.85	0.61
2	1 158	1 335	1.06	0.5	2.30	4.69	0.94	0.76
3	1 971	2 325	0.83	0.61	1.45	3.44	0.71	0.55
4	2 548	3 117	0.73	0.66	0.78	1.77	1.71	1.13
5	1 596	2 059	0.81	0.62	0.81	1.98	1.40	0.60
6	508	940	1.00	0.53	2.18	3.44	0.91	0.76
7	1 295	1 550	0.89	0.58	1.79	3.65	0.96	0.75
8	1 628	2 318	0.90	0.58	1.69	3.54	1.06	0.99
9	4 670	5 180	0.75	0.64	1.05	2.60	1.51	0.80
10	1 510	1 578	0.96	0.55	1.66	3.23	1.08	1.12
11	549	789	1.06	0.50	2.06	3.02	0.80	0.64
12	2 801	3 428	0.98	0.54	1.34	2.92	1.03	0.57
13	1 223	1 805	0.86	0.59	0.98	3.75	1.05	0.39
14	823	1 900	1.08	0.49	2.17	3.96	1.14	1.38
15	2 538	3 047	1.09	0.49	2.06	5.42	1.10	0.57
16	808	1 787	1.00	0.55	1.64	3.13	1.00	0.69
17	1 471	2 392	0.79	0.63	1.70	1.77	0.73	0.76
18	2 237	2 747	1.16	0.46	2.32	5.32	0.87	0.53
19	1 242	1 803	1.21	0.43	2.92	7.19	0.96	0.82
20	2 549	3 150	0.74	0.65	1.25	2.61	1.43	0.91
21	795	1 604	0.95	0.55	1.49	3.44	1.03	0.53
22	2 210	2 875	1.13	0.47	2.51	4.69	0.76	0.58
23	1 626	2 062	0.96	0.55	1.53	2.40	1.64	1.50
24	1 626	5 095	0.84	0.61	1.47	2.92	1.40	1.15
25	2 106	2 765	0.73	0.66	0.73	2.04	1.27	0.74
26	186	545	1.25	0.41	2.53	5.40	0.91	0.98

表 3 轻质脱硫石膏砌块气孔率的极差分析

Tab. 3 Range analysis of porosity of lightweight desulfurized gypsum blocks

极差	聚羧酸减水剂	柠檬酸	铝粉	甲基硅酸钠	有机硅 1	有机硅 2
K_1	2.86	2.6	2.52	2.85	2.78	2.73
K_2	2.88	2.72	2.5	2.80	2.76	2.77
K_3	2.61	2.79	2.89	2.92	2.77	2.76
K_4	2.72	2.83	2.93	2.74	2.9	2.89
K_5	2.84	2.97	3.03	2.60	2.79	2.76
k_1	0.572	0.52	0.504	0.57	0.556	0.546
k_2	0.576	0.544	0.500	0.560	0.552	0.554
k_3	0.522	0.558	0.578	0.584	0.554	0.552
k_4	0.544	0.566	0.586	0.548	0.580	0.578
k_5	0.568	0.594	0.606	0.520	0.558	0.552
R	0.054	0.074	0.106	0.064	0.028	0.032

表4为轻质脱硫石膏砌块的抗折强度的正交试验极差分析。从表4可以看出,外加剂对轻质脱硫石膏砌块的抗折强度影响因素由大到小依次是铝粉>柠檬酸>有机硅1>甲基硅酸钠>聚羧酸减水剂>有机硅2。对于抗折强度来说,影响它的主要因素是引气剂铝粉,其次是缓凝剂柠檬酸,再下来是防水剂有机硅1,而影响最小的是防水剂有机硅2。引气剂铝粉影响最大的原因在于铝粉的加入使砌块内部有气孔的存在,导致质量减轻,强度下降。不同外加剂对脱硫石膏砌块抗折强度的最佳掺量是:聚羧酸减水剂为0.30%,缓凝剂柠檬酸为0,引气剂为0.50%,甲基硅酸钠为2.00%,有机硅1和有机硅2都为0。表5为轻质脱硫石膏

砌块抗压强度的极差分析。从表5可以看出,不同的化学外加剂对脱硫石膏砌块抗压强度的影响因素由大到小依次是有机硅2>铝粉>有机硅1>柠檬酸>甲基硅酸钠>聚羧酸减水剂,所以对于抗压强度来说,影响它的主要因素是防水剂有机硅2,其次是引气剂铝粉,再下来是缓凝剂柠檬酸,而影响最小的是减水剂聚羧酸。不同外加剂对脱硫石膏抗压强度的最佳掺量是:聚羧酸减水剂和缓凝剂柠檬酸都为0,引气剂为0.50%,甲基硅酸钠为2.00%,有机硅1和有机硅2都为0。从最佳掺量来看,除了甲基硅酸钠以外,其它外加剂都是掺的越少越好,充分说明外加剂对抗压强度影响很大。

表4 轻质脱硫石膏砌块抗折强度的极差分析

Tab. 4 Range analysis of flexural strength of lightweight desulfurized gypsum blocks

极差	聚羧酸减水剂	柠檬酸	铝粉	甲基硅酸钠	有机硅1	有机硅2
K_1	8.67	10.70	12.00	8.50	10.25	9.76
K_2	8.36	9.64	10.99	7.39	8.46	8.90
K_3	8.62	7.97	8.01	6.53	8.86	8.71
K_4	9.83	8.38	6.19	8.43	7.70	7.73
K_5	7.73	5.88	6.02	9.99	6.29	8.11
k_1	1.73	2.14	2.40	1.70	2.05	1.95
k_2	1.67	1.93	2.20	1.48	1.69	1.78
k_3	1.72	1.59	1.60	1.31	1.77	1.74
k_4	1.97	1.68	1.24	1.69	1.54	1.55
k_5	1.55	1.18	1.20	2.00	1.26	1.62
R	0.42	0.96	1.20	0.69	0.79	0.40

表5 轻质脱硫石膏砌块抗压强度的极差分析

Tab. 5 Range analysis of compressive strength of lightweight desulfurized gypsum blocks

极差	聚羧酸减水剂	柠檬酸	铝粉	甲基硅酸钠	有机硅1	有机硅2
K_1	20.11	21.26	25.43	18.76	21.88	24.85
K_2	16.46	17.71	23.14	18.34	17.67	18.23
K_3	19.07	18.44	15.64	12.88	20.22	19.28
K_4	20.01	18.45	13.39	19.60	16.26	12.20
K_5	15.49	12.76	13.54	20.42	11.98	16.57
k_1	4.02	4.25	5.09	3.75	4.38	4.97
k_2	3.29	3.54	4.63	3.67	3.53	3.65
k_3	3.81	3.69	3.13	2.58	4.04	3.86
k_4	4.00	3.69	2.68	3.92	3.25	2.44
k_5	3.10	2.55	2.71	4.08	2.40	3.31
R	0.92	1.70	2.41	1.50	1.98	2.53

表 6 是轻质脱硫石膏砌块的抗压软化系数的极差分析. 从表中可以看出外加剂对脱硫石膏砌块抗压软化系数的影响因素由大到小依次是柠檬酸>有机硅 2>铝粉>聚羧酸减水剂或甲基硅酸钠>有机硅 1, 所以对于抗压软化系数来说, 影响它最主要的化学外加剂是缓凝剂柠檬酸, 其次是防水

剂有机硅 2, 再下来是引气剂铝粉, 而影响最小的是有机硅 1. 脱硫石膏抗压软化系数的最佳掺量是: 聚羧酸减水剂为 0.40%, 缓凝剂柠檬酸为 0.03%, 引气剂为 0.10%, 甲基硅酸钠为 0.40%, 有机硅 1 为 0.40% 以及有机硅 2 为 0.30%.

表 6 轻质脱硫石膏砌块抗压软化系数的极差分析
Tab. 6 Range analysis of compressive softening coefficient of lightweight desulfurized gypsum blocks

极差	聚羧酸减水剂	柠檬酸	铝粉	甲基硅酸钠	有机硅 1	有机硅 2
K_1	3.65	3.23	4.22	4.40	4.08	3.30
K_2	4.41	3.41	4.40	3.81	3.46	4.57
K_3	3.55	3.95	4.01	3.43	3.59	3.19
K_4	3.71	5.28	4.12	3.51	3.77	5.15
K_5	4.50	3.61	3.07	3.62	4.24	3.61
k_1	0.73	0.65	0.84	0.88	0.82	0.66
k_2	0.88	0.68	0.88	0.76	0.69	0.91
k_3	0.71	0.79	0.80	0.69	0.72	0.64
k_4	0.74	1.06	0.82	0.70	0.75	1.03
k_5	0.90	0.72	0.61	0.72	0.85	0.72
R	0.19	0.41	0.27	0.19	0.16	0.39

2.2 轻质脱硫石膏砌块的微观结构

根据轻质脱硫石膏砌块的物理性能和力学性能结果比较, 选取较好的砌块进行微观测试. 通过对砌块进行扫描电子显微镜在不同倍数下的分析, 得到以下结果, 参见图 1 和图 2.

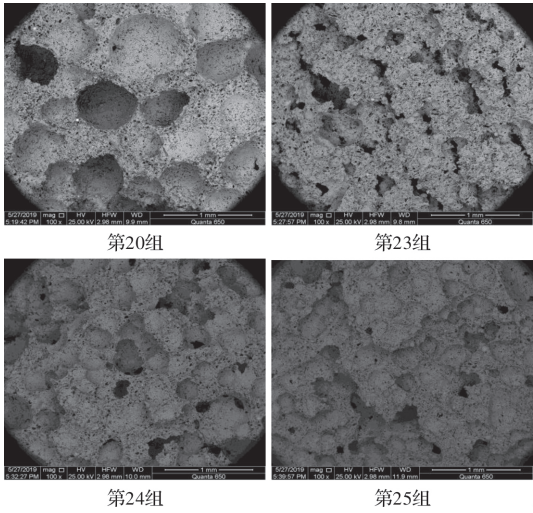
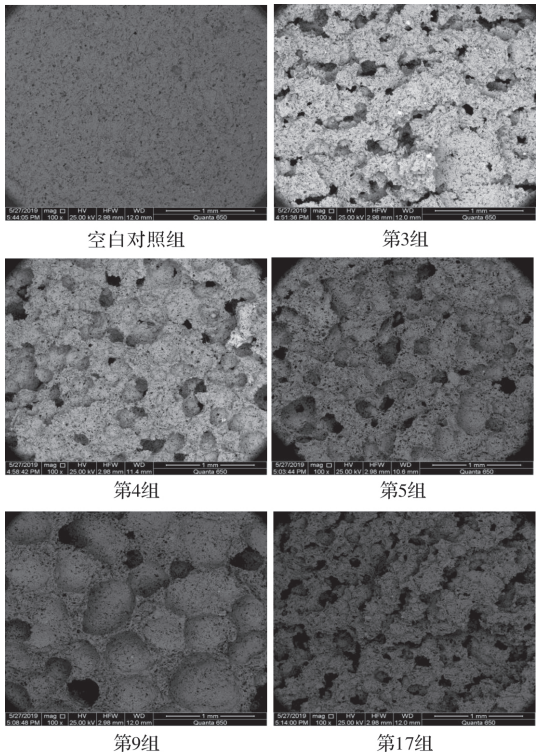


图 1 不同掺量外加剂的石膏砌块砌块微观结构图(100×)
Fig. 1 Microstructures of gypsum block samples with different admixtures(100×)

图 1 为不同掺量外加剂的轻质脱硫石膏砌块的微观结构图. 由空白对照组可以看出不掺添加剂的脱硫石膏砌块, 内部有很多尺寸较小的气孔, 没有明显较大的气孔, 这是选择的水膏比较大导致的结果, 也就是说在制备砌块过程中过量的水分蒸发, 留下了许多小孔, 还可以从图中看出这些小孔之间没有连通. 而掺加添加剂的脱硫石膏

砌块的孔结构则完全不同。整体而言,这几个试样的内部有许多联通的密集的大孔,这主要是因为添加剂的加入改变了石膏内部的状态,特别是造孔剂铝粉,使原本密实的结构变得疏松多孔。此外,对于第9组别试样和第20组试样,内部的孔结构比较明显,均为球状的孔洞,从这两组的掺量可以看出都是造孔剂铝粉加的比较多的原因,第20组别的铝粉虽然不是最多,但其发气孔效果是最好的,这也说明了其它添加剂的加入对砌块的孔结构产生影响。第3组别、第4组别、第5组别、第17组别、第24组别和第25组别的试样中的孔形貌不是球形的,有的是孔径大小不一,小孔和大孔相连,如第4组别的试样;有的孔形貌是扁平状,如第23组别,这些可能是由于除去造孔剂外的添加剂协同作用导致的。此外,对于第20组别的试样,其气孔率为65%,以及抗折强度和抗压强度分别为1.25 MPa和2.61 MPa,略低于气孔率为55%的第23组别试样的抗折强度,其值为1.53 MPa,但高于抗压强度,其值为2.40 MPa。这表明孔结构分布均匀且呈球状有利于脱硫石膏砌块的力学性能提高。

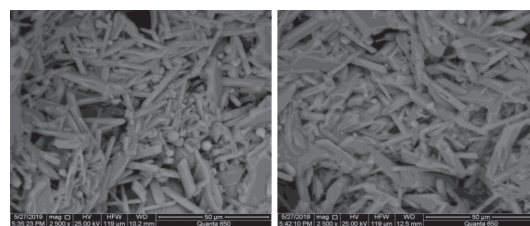
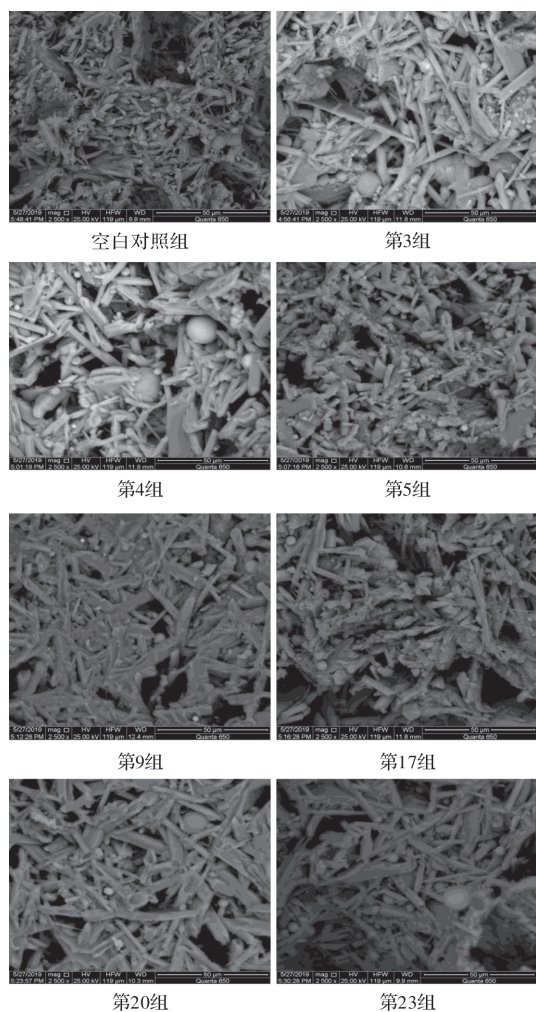


图2 不同掺量外加剂的石膏砌块的微观结构图(2500×)

Fig. 2 Microstructures of gypsum block samples with different admixtures(2500×)

图2为不同外加剂掺量的轻质脱硫石膏砌块放大倍数为2500倍的微观结构图。由空白对照组可以看出不掺加外加剂的脱硫石膏砌块,其内部的二水石膏晶体具有多种形貌,有的是紧针叶状,有的是棒状,有的是较粗的板状,这些晶体互相搭接,孔壁上微孔较多,较为疏松。此外,还有许多的圆球状的粉煤灰颗粒,这是因为没有添加剂的加入,粉煤灰保持了它原有形状;而从加了不同掺量外加剂的脱硫石膏砌块的微观结构图可以看出,水硬化后的二水石膏微观晶体形貌都有一定的改变,内部的二水石膏有的变成了短棒状的圆柱体,有的变成长径比较大的棒状体,但整体的晶体形状较统一,晶体尺寸大小比较均匀,因此相对于空白对照组,脱硫石膏砌块中的孔壁晶体结构较致密,这有利于大气孔率试样的强度不至于降低较大。

对于第9组别和第20组别的试样,其孔壁晶体结构较其他组别试样更加密实,这可能是因为该两组别的造孔剂铝粉掺量较高,在脱硫建筑石膏浆体进行水硬化过程中,铝粉发气对周围孔壁有压力作用;同时该两组的缓凝剂柠檬酸掺量也较高,造孔剂和缓凝剂的协同作用在脱硫建筑石膏浆体成为砌块的过程中使水硬化生成的二水石膏和粉煤灰压实。因此在多种条件作用下,该两组试样的孔径较大,其分布均匀,孔壁较致密,则砌块的力学性能较优。

对于第3组别、第4组别、第5组别的试样,在没有掺加减水剂的情况下,随着造孔剂和缓凝剂的提高,第3组别和第4组别的晶体结构较一致,均生成棒状的二水石膏,而第5组别因其掺入缓凝剂太多导致二水石膏晶体尺寸较小并且分布不均,由于不同尺寸晶粒的搭接作用会引起孔壁疏松。对于第23组别、第24组别、第25组别的试样,在掺有足够量的减水剂情况下,随着造孔剂和缓凝剂的提高,其孔壁的微观结构与第3组

别、第4组别、第5组别的试样的结果刚好相反,第23组别的孔壁结构不致密,而第25组别的孔壁与第9组别和第20组别类似,其结构较为致密。由于第25组的造孔剂铝粉掺量最高,对应的脱硫石膏砌块的力学性能不是最高的,但在气孔率为66%情况下,在同一等级气孔率的试样中还是比较好的。

3 结论

(1)引气剂铝粉对脱硫石膏砌块的气孔率影响较大,其最佳掺量为2.5%。由于引气剂铝粉的加入使砌块的密度降低和气孔增多,从而导致气孔率增加,同时铝粉也是影响脱硫石膏砌块抗折强度的主要因素,其最佳掺量为0.50%。对于脱硫石膏砌块的抗压强度来说,外加剂对其主要影响因素是有机硅2,同时有机硅2也是很好的防水剂。

(2)外加剂对脱硫石膏软化系数的主要影响因素是甲基硅酸钠,甲基硅酸钠的最佳掺量为0.40%。因为甲基硅酸钠是很好的防水剂,加入甲基硅酸钠会使石膏砌块表面生成一种硅氧膜,硅氧膜有很好的防水性,主要是它里面的甲基定向排列,可以阻止水分的进入。但掺加量过少,形不成完整的膜;掺加过量,甲基硅酸钠又会影 响脱硫石膏砌块强度。在最佳掺量下,脱硫石膏砌块抗折、抗压强度和抗压软化系数分别为1.25 MPa、2.69 MPa和0.91。

(3)优选第9组别和第20组别脱硫石膏砌块的微观结构为均匀分布的疏松多孔。掺有不同外加剂的脱硫石膏砌块的晶体形貌都有一定的改变,这是由于孔壁晶体结构较其它组别试样更加密实,这可能是因为该两组别的造孔剂铝粉掺量较高,在脱硫建筑石膏浆体进行水化硬化过程中,铝粉发气对周围孔壁有压力作用;同时该两组的缓凝剂柠檬酸掺量也较高,造孔剂和缓凝剂的协同作用在脱硫建筑石膏浆体成为砌块的过程中使水化硬化生成的二水石膏和粉煤灰压实。

参考文献 References

[1] 王瑾,杨剑,赵良庆,宋宝华. 脱硫石膏的综合利用现状[J]. 环境工程, 2012, 30(S2): 467-469.
WANG Jin, YANG Jian, ZHAO Liangqin, SONG Baohua, The Comprehensive utilization of desulfurized gypsum[J] Environmental Engineering, 2012, 30(S2): 467-469.

[2] 何廷树,亢泽千,陈畅. 甲基硅酸钠对脱硫石膏砌块耐水性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2020(12): 247-253, 259.
HE Tingshu, KANG Zeqian, CHEN Chang, Influence of sodium methyl silicate on waterproof property of desulfurized gypsum block[J] Journal of Building Materials, 2020(12): 247-253, 259.

[3] 潘伟,王培铭. 缓凝剂和减水剂作用于半水石膏水化硬化的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(13): 91-96.
PAN Wei, WANG Peiming, Recent Development in Research on Influence of Inhibitors and Plasticizers on Hydration and Hardening of Calcium Sulphate Hemihydrate[J] Materials Reports, 2011, 25(13): 91-96.

[4] 张彪,郑光亚,刘家宁. 减水剂对磷石膏基建筑石膏性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(5): 1540-1546.
ZHANG Biao, ZHENG Guangya, LIU Jianing. Effect of Water Reducing Agent on Properties of Phosphogypsum Based Building Gypsum[J] Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(5): 1540-1546.

[5] 刘进超,彭家惠,李美,等. 聚羧酸减水剂对 α -半水脱硫石膏的水化进程及其硬化体微结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(4): 939-942, 949.
LIU Jinchao, PENG Jiahui, LI Mei, et al. Influence of Polycarboxylate Superplasticizer on the Hydration and Hardening Performance of α -hemihydrate Desulfurization Gypsum[J] Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(04): 939-942, 949.

[6] 孟晓林,王秋芹,王玉玲. 缓凝剂对脱硫建筑石膏性能的影响[J]. 山东化工, 2020, 49(4): 17-18, 22.
MENG Xiaolin, WANG Qiuqin, WANG Yuling. Effect of Retarder on properties of FGD Gypsum[J] Shandong Chemical Industry, 2020, 49(4): 17-18, 22.

[7] 马保国,胡鹏辉,苏英. 磷建筑石膏的凝结时间与强度调控研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(10): 3047-3053.
MA Baoguo, HU Penghui, SU Ying. Study on Setting Time and Strength Control of Phosphorus Building Gypsum[J] Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(10): 3047-3053.

[8] 郑光亚,夏举佩,韩跃伟. 缓凝剂对磷石膏基建筑石膏性能的影响[J]. 非金属矿, 2019, 42(5): 79-81.
ZHENG Guangya, XIA Jupei, HAN Yuewei. Effect of Retarder on Properties of Phosphate Gypsum Based Building Gypsum[J] Non-Metallic Mines, 2019, 42(5): 79-81.

[9] 丁益,方有春,方辉. 新型建筑石膏用防水剂的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(8): 126-129.
DING Yi, FANG Youchun, FANG Hui. Research on the New Type of Gypsum Water-proofing Additive[J] Materials Reports, 2015, 29(8): 126-129.

- [10] 耿佳芬,刘东辉,李桦军. 苯基改性有机硅防水剂对建筑石膏防水性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4): 978-984.
GENG Jiafen, LIU Donghui, LI Huajun. Effect on phenyl modified organosilicon waterproofing agent on the waterproofing properties of building gypsum sclerotomy[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(4): 978-984.
- [11] 马红恩,吴其胜,钱旭阳. 硅烷改性苯丙乳液对脱硫石膏防水性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(2): 269-273, 307.
MA Hongen, WU Qisheng, QIAN Xuyang. Effect of silane modified styrene-acrylic emulsion on waterproof properties of desulfurized gypsum[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2020, 38(2): 269-273, 307.
- [12] 李淋淋. 脱硫石膏轻质保温材料的制备与性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2016.
LI Linlin. Study on the preparation and properties of desulphurization gypsum light-weight insulation materials[D]. Jinan: University of Jinan, 2016.
- [13] 王爱芹,李刚,马玉薇. 轻质耐水石膏墙体材料的制备工艺与性能研究[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(7): 118-121.
WANG Aiqin, LI Gang, MA Yuwei. Study on preparation technology and performance of lightweight and water-resistant gypsum wall materials[J]. New Building Materials, 2020, 47(7): 118-121.
- [14] 易芸,董永刚,杨林. 轻质磷建石膏实心砌块的制备研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(6): 1848-1853.
YI Yun, DONG Yonggang, YANG Lin. Research on Preparation of Lightweight Building Phosphogypsum Solid Blocks[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(6): 1848-1853.
- [15] 尚建丽,宋冬毅,麻向龙. 建筑石膏复合材料的调温调湿性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2016, 48(4): 601-605.
SHANG Jianli, SONG Dongyi, MA Xianglong. Study on properties of temperature controlling and humidity controlling of gypsum compound materials[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2016, 48(4): 601-605.

(编辑 桂智刚)

(上接第544页)

- [18] RAO G A, PANDURANGAN K, SULTANA F, et al. Studies on the pull-out strength of ribbed bars in high-strength concrete; proceeding, FraMCoS-6 conference [C]//International Association of Fracture Mechanics for Concrete and Concrete Structures, 2004.
- [19] 张学. 侧向拉/拉压组合应力状态下钢筋与混凝土的粘结性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
ZHANG Xue. bond behavior of reinforcement embedded in concrete subjected to lateral tensile or tensile-compressive stresses [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [20] TEPFERS R. Cracking of concrete cover along anchored deformed reinforcing bars [J]. Magazine of concrete Research, 1979, 106(31): 3-12.
- [21] TIMOSHENKO S, GOODIER J. Theory of elasticity [M]. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [22] BATHE K, CHAUDHARY A. solution method for planar and axisymmetric contact problems [J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1985, 21(1): 65-88.
- [23] 胡功球. 不同养护条件下超高性能混凝土(UHPC)的收缩性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
HU Gongqiu. Research on the shrinkage performance of ultra high performance concrete under different curing condition [D]. Changsha: Hunan University, 2015.
- [24] ALLWOOD R J, ABDULLAH B A. Modeling nonlinear bond-slip behavior for finite element analyses of reinforced concrete structures[J]. ACI STRUCT J, 1996, 93(5): 538-544.
- [25] 李晓琴, 陈建飞, 陆勇. 基于局部损伤混凝土模型的FRP-混凝土界面有限元分析研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2015, 47(1): 62-65.
LI Xiaoqin, CHEN Jianfei, LU Yong. Numerical analysis of FRP-concrete bond behaviour based on a local concrete damage model[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2015, 47(1): 62-65.

(编辑 桂智刚)