

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2023.06.049

# 赤泥矿渣固化钛石膏的强度与水稳定性研究

林雪峰<sup>1,2</sup>,陈爱军<sup>3</sup>,贾致荣<sup>4\*</sup>,于滨<sup>1</sup>,雷震<sup>1</sup>,李超宇<sup>1</sup>,刘衡<sup>1</sup>

(1.山东理工大学 交通与车辆工程学院,山东 淄博 255049;2.山东高速建设管理集团有限公司,山东 济南 250001;  
3.山东九强集团有限公司,山东 淄博 255000;4.山东理工大学 建筑工程学院,山东 淄博 255049)

**摘要:** 钛石膏含水量高,脱水难,综合利用难度大。为实现钛石膏固废在道路基层中的大规模应用,以赤泥和矿渣作为固化剂,设计石膏矿渣比为4:6、5:5、6:4、7:3,赤泥矿渣比为1:4、1:3、1:2、1:1,硅酸钠掺量为0、2%、4%、6%的三因素四水平试验,测定了固化钛石膏7 d、28 d的无侧限抗压强度,计算了其软化系数,采用扫描电镜、能谱仪、X射线衍射对试件进行微观结构分析。结果表明:石膏矿渣比4:6、赤泥矿渣比1:4、硅酸钠掺量6%条件下固化钛石膏强度高,其7 d、28 d抗压强度达到7.2 MPa、25.1 MPa;对固化钛石膏强度影响最大的是石膏矿渣比,赤泥矿渣比和硅酸钠影响较小。随着石膏矿渣比和赤泥矿渣比的降低,固化钛石膏强度随之增加,石膏矿渣比不大于6:4时,其7 d、28 d抗压强度超过4.7 MPa、18.2 MPa,软化系数大于0.95。固化钛石膏主要反应产物为钙矾石晶体及水化硅酸钙凝胶,在空间上互相连成网架结构,与钛石膏基体相连接,保障固化钛石膏的强度与水稳定性。综合来看,石膏矿渣比不小于6:4时,固化钛石膏水稳定性良好,强度可以达到公路二级及二级以下水泥稳定类底基层要求。

**关键词:** 道路工程;钛石膏;水稳定性;矿渣;赤泥

**中图分类号:** U414 **文献标志码:** A

## 0 引言

钛石膏是采用硫酸法生产TiO<sub>2</sub>时,加入石灰(或电石渣)中和大量酸性废水而生成的以CaSO<sub>4</sub>为主成分的工业废料<sup>[1]</sup>。有数据显示,2018年钛石膏年排放量已超过2 300万t<sup>[2]</sup>,利用率10%,转化效率很低,不经任何处理的钛石膏由于其本身含水率大、黏性大,含有杂质成分,造成其力学性能较差,活性较低,且未有十分有效的大规模处理方法,难以有效利用,基本通过新建堆场堆放,占用了大量的土地,污染环境,为防止对环境污染,还需及时进行环境影响评估<sup>[3]</sup>,给钛白粉生产企业带来了较为沉重的经济负担。

Hughes等<sup>[4-5]</sup>将钛石膏用于土的固化改良,研究发现掺入钛石膏的土可以获得较高的强度,同时其钛石膏胶凝材料的最高强度达到32.5<sup>#</sup>水泥强度;Singh等<sup>[6-8]</sup>也对钛石膏应用于土壤改良性能进行了研究,取得了较好的效果;Chandara等<sup>[9]</sup>将废石膏代

替天然石膏用作硅酸盐水泥中的缓凝剂,发现适当控制废石膏可有效影响初终凝时间;Rodríguez-Jordá等<sup>[10]</sup>利用钛石膏对酸性土壤中含有的砷和硒进行了诱导还原研究,结果证明钛石膏改性效果明显。

在水泥缓凝剂方面,肖世玉等<sup>[11]</sup>利用钛石膏单掺、钛石膏与天然石膏复掺进行钛石膏作为缓凝剂的试验,结果表明掺入1.25%~3.75%钛石膏后,显示其强度可与掺入天然石膏的水泥强度相当,且安定性合格,标准稠度用水量、凝结时间和强度均符合标准要求;彭志辉等<sup>[12]</sup>研究表明:4%~5%钛石膏的掺入可有效改善水泥的初终凝时间,对抗压抗折也有一定改善,可以用来替代天然石膏。在生产晶须方面,刘凤铃等<sup>[13]</sup>采用沉淀溶解平衡原理将硫酸根离子纯化,再以MgCl<sub>2</sub>助长剂常温酸化制备出硫酸钙晶须。在土壤改良剂方面,黄家乐等<sup>[14]</sup>在试验室将钛石膏对土壤镉污染的抑制进行了试验,结果表明钛石膏可有效改良土壤;王晓琪等<sup>[15]</sup>对钛石膏进行成分分析,研究了钛石膏、钛石膏淋液以及不同钛石

收稿日期:2022-11-11

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(编号:ZR2022ME133)

作者简介:林雪峰,男,硕士研究生.E-mail:18502120181@stumail.sdut.edu.cn

\*通信作者:贾致荣,男,博士,教授.E-mail:jiazhr@126.com

膏与土壤的比例对油菜的生长、产量和功能的影响,最终综合各方面因素,找到了钛石膏含量能起到最佳增产的含量。在新型胶凝材料方面,施惠生等<sup>[16]</sup>在矿渣水泥粉煤灰体系中掺入 12% 的钛石膏,辅以 8% 减水剂实现了 52.5# 水泥强度。Zhang 等<sup>[17]</sup>研究将钛渣(TRs)、钛石膏(RG)、硅酸盐(OPC)水泥按照 4:4:2 混合后,28 d 抗压强度可达到 46 MPa,但是硅酸盐水泥的掺量也高达 20%;黎良元等<sup>[18]</sup>使用激发剂激发石膏-矿渣胶凝材料,结果表明激发剂为 0.5% 时,石膏占比 85%,样品的干、湿抗压强度达到 12.76 MPa、9.87 MPa,软化系数达到 0.77,效果最优;赵玉静等<sup>[19]</sup>研究将钛石膏与粉煤灰按照 4:6 配比进行试验,结果表明:在考虑经济因素,水泥与石灰总量不超过 5% 的情况下,复掺比单掺既能增加强度,也能减少膨胀率,4 种配比各自满足不同等级道路基层及底基层要求,且 28 d 后膨胀率趋于稳定,28 d 抗压强度达到 17 MPa;黄绪泉等<sup>[20]</sup>研究以钛石膏、矿粉、水泥配比为 4:4:2 配置净浆,结果表明 3 d、7 d、28 d 强度可达 14.5 MPa、25.3 MPa、32.1 MPa,前期强度增长较快,并且激发剂影响较大;孙家瑛<sup>[21]</sup>研究表明:将废石膏掺加到二灰稳定碎石中能有效改善二灰碎石的收缩变形,有效防止了基层反射裂缝的产生。

国内外学者对钛石膏的研究主要集中在水泥缓凝剂、土壤改良剂、胶凝材料等方面,取得了一定进展,促进了钛石膏的综合利用,但将钛石膏直接固化利用的研究成果不多。本文尝试利用赤泥和矿渣固化钛石膏,分析材料固化后的强度和稳定性变化规律,探索其应用于道路底基层的技术可行性。

## 1 原材料

### 1.1 钛石膏

钛石膏含水率为 20% 左右,呈现红黄色,带刺激性气味,化学成分见表 1。将从料场所取钛石膏经过 60 °C 烘干至恒重,之后通过球磨机粉碎,过 2 mm 筛,进行钛石膏预处理。

### 1.2 矿渣

矿渣化学成分见表 2。

### 1.3 赤泥

取自中国铝业山东分公司,由拜尔法工艺生产氧化铝的工业废渣,红色,块状,含水量 20%。化学

成分见表 3。

表 1 钛石膏的化学组成

成分	含量/%	成分	含量/%	成分	含量/%
CaO	35.400	MgO	1.480	SO <sub>3</sub>	39.000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.090	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.010	MnO	0.312
SiO <sub>2</sub>	1.570	TiO <sub>2</sub>	0.898	Na <sub>2</sub> O	0.157

表 2 矿渣的化学组成

成分	含量/%	成分	含量/%	成分	含量/%
CaO	42.600	MgO	8.090	SO <sub>3</sub>	2.460
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.200	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.378	MnO	0.401
SiO <sub>2</sub>	27.800	TiO <sub>2</sub>	1.200	Na <sub>2</sub> O	0.550

表 3 赤泥的化学组成

成分	含量/%	成分	含量/%	成分	含量/%
SiO <sub>2</sub>	13.600	CaO	14.600	SO <sub>3</sub>	0.450
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.600	MgO	0.445	CL	0.140
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.900	Na <sub>2</sub> O	6.710	K <sub>2</sub> O	0.150

### 1.4 硅酸钠

购自山东某公司,Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,分析纯,白色块状。

## 2 试验

### 2.1 试验设计

用矿渣、赤泥、硅酸钠固化钛石膏,设计石膏矿渣比(简称膏渣比)为 4:6、5:5、6:4、7:3,赤泥矿渣比(简称赤渣比)为 1:4、1:3、1:2、1:1,硅酸钠掺量为 0、2%、4%、6%,构建三因素四水平试验,试验因素水平见表 4。分别测定标准养护 7 d、28 d 的固化钛石膏无侧限抗压强度,及标准养护后浸水 28 d 固化钛石膏无侧限抗压强度,计算其软化系数。采用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射对试件进行微观结构测试。

表 4 因素水平表

水平	膏渣比(A)	赤渣比(B)	硅酸钠掺量(C)/%
1	7:3	1:4	0
2	6:4	1:3	2
3	5:5	1:2	4
4	4:6	1:1	6

### 2.2 试验方法

(1) 试件制备:依据规程 T0804—1994 进行击实试验,得到材料的含水率与干密度曲线,确定材料的最大干密度和最佳含水率,按照《公路工程无机结合

料稳定材料试验规程》(JTG E51—2009)中 T0843—2009 圆柱试件制作方法制备试件。

(2) 养护:养护温度  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $\geq 95\%$ ;浸水养护是将试件置于  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  水中,试件顶低于水面约 2.5 cm。

(3) 无侧限抗压强度:按照《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTG E51—2009)中 T0805—1994 执行,固化钛石膏采用  $\phi 5.0\text{ cm} \times 5.0\text{ cm}$  试模成型,每组成型 6 个,共制作试件 288 个。

(4) 软化系数  $K$ :

$$K = \frac{f}{F} \quad (1)$$

式中: $f$ 为浸水试件的无侧限抗压强度(MPa); $F$ 为标准养护试件的无侧限抗压强度(MPa)。

(5) 扫描电镜试验(SEM):试件破碎后,采用无水乙醇浸泡,终止反应,  $40^\circ\text{C}$  烘干,采用场发射扫描电子显微镜进行测试。

(6) X-射线衍射(XRD):采用多晶 X-射线衍射仪进行测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 无侧限抗压强度

按照试验方案进行无侧限抗压强度试验,试验结果见表 5。

表 5 正交试验结果

编号	A(膏渣比)	B(赤渣比)	C(硅酸钠)/%	D 空列	E 空列	抗压强度/MPa	
						7 d	28 d
1	7:3	1:4	0	1	1	3.5	16.3
2	7:3	1:3	4	2	2	4.4	17.7
3	7:3	1:2	2	3	3	3.7	17.0
4	7:3	1:1	6	4	4	5.4	16.7
5	6:4	1:4	4	3	4	4.9	19.2
6	6:4	1:3	0	4	3	4.0	18.4
7	6:4	1:2	6	1	2	5.1	18.0
8	6:4	1:1	2	2	1	4.7	17.3
9	5:5	1:4	2	4	2	5.4	21.0
10	5:5	1:3	6	3	1	5.6	20.1
11	5:5	1:2	0	2	4	5.0	19.4
12	5:5	1:1	4	1	3	5.5	19.0
13	4:6	1:4	6	2	3	7.2	25.1
14	4:6	1:3	2	1	4	6.8	22.4
15	4:6	1:2	4	3	2	6.6	22.2
16	4:6	1:1	0	4	1	4.3	20.2

从表 5 可以看出:固化钛石膏 7 d 强度最低达到 3.5 MPa,最高达 7.2 MPa,增长 106%;固化钛石膏 28 d 强度最低达到 16.3 MPa,最高可达 25.1 MPa,增长 54%。表明膏渣比、赤渣比、硅酸钠这三种因素变化对 7 d、28 d 强度指标都有一定影响。

对表 5 进行了直观分析,结果见表 6。

表 6 正交试验结果直观分析

指标	7 d 抗压强度					28 d 抗压强度				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
	$K_1$	17.0	21.0	16.8	20.9	20.3	67.8	81.6	74.3	75.7
$K_2$	18.8	20.8	21.5	21.3	19.3	72.9	78.7	78.1	79.4	77.0
$K_3$	21.5	20.4	20.5	18.5	20.4	79.5	76.6	77.7	76.6	79.5
$K_4$	25.0	19.9	23.4	21.5	22.2	90.0	73.2	80.0	78.4	77.7
$\bar{K}_1$	4.2	5.3	4.2	5.2	5.1	16.9	20.4	18.6	18.9	19.0
$\bar{K}_2$	4.7	5.2	5.4	5.3	4.8	18.2	19.7	19.5	19.9	19.2
$\bar{K}_3$	5.4	5.1	5.1	4.6	5.1	19.9	19.2	19.4	19.1	19.9
$\bar{K}_4$	6.2	5.0	5.8	5.4	5.5	22.5	18.3	20.0	19.6	19.4
$R$	2.0	0.3	1.6	0.8	0.7	5.6	2.1	1.4	1.0	0.9

由表 6 可知:对于固化钛石膏的 7 d 无侧限抗压强度,各因素的影响顺序为:膏渣比→硅酸钠→赤渣比,对于固化钛石膏的 28 d 无侧限抗压强度,各因素的影响顺序为:膏渣比→赤渣比→硅酸钠,其中膏渣比对两指标无侧限抗压强度影响最大,赤渣比对 7 d 强度指标影响最小,硅酸钠对 28 d 强度指标的影响最小。绘制了各因素与抗压强度的关系曲线,如图 1、2 所示。

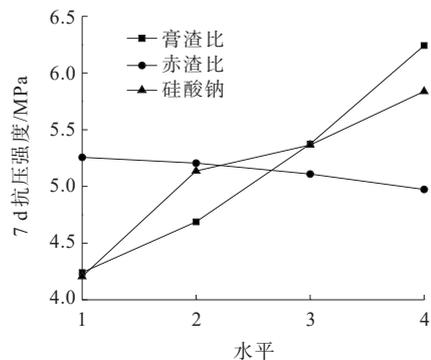


图 1 各因素对 7 d 抗压强度的影响

由图 1、2 可知:在 3 种因素的影响下,膏渣比对 7 d、28 d 抗压强度起主要作用,变化趋势明显。随着膏渣比的降低,固化钛石膏抗压强度逐渐增大,同时伴随着硅酸钠掺量的增加抗压强度增大,固化钛石膏 28 d 龄期抗压强度随着膏渣比的变化趋势比 7 d 龄期

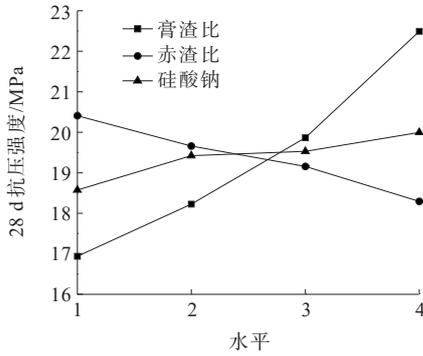


图 2 各因素对 28 d 抗压强度的影响

更明显,说明随着龄期的增长,膏渣比在固化钛石膏过程中起的主要作用在逐步增强,主要原因是随着矿渣含量的增加,反应体系中水化硅酸钙凝胶的生成量增加,为基体提供了强度保障。并且随着硅酸钠掺量的变化,28 d 固化钛石膏的抗压强度变化趋势比 7 d 抗压强度增长稍明显,虽然硅酸钠掺量对早期 7 d 的影响程度略低于膏渣比,但高于赤渣比,说明早期硅酸钠的掺入对固化钛石膏强度的形成也起到一

定的作用,主要原因是硅酸钠溶于水后,水解生成 NaOH 与  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,这样既可以起到 NaOH 的激发作用,同时  $\text{Si}(\text{OH})_4$  又可与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  结合生成 C-S-H 和 C-A-H 等胶凝材料,提高了固化钛石膏的强度<sup>[22]</sup>。

与道路基层水泥稳定碎石施工强度标准相比,图 1 所示膏渣比 7:3 的 7 d 强度水平均值仅能达到水泥稳定类基层二级及二级以下公路中的重交通要求;随着膏渣比降低至 6:4,固化钛石膏强度能够满足基层二级及二级以下公路的强度标准,随着膏渣比的进一步降低至 5:5 以下,固化钛石膏的强度能够达到水泥稳定类基层 7 d 强度标准要求。

通过方差分析和显著性检验(表 7),可以看到膏渣比的  $F$  比均大于  $F$  比临界值,说明此膏渣比的变化对固化钛石膏 7 d、28 d 抗压强度影响显著,并且对 7 d 抗压强度影响显著的可信度为 90%,对 28 d 抗压强度影响显著的可信度为 95%,其次是硅酸钠、赤渣比影响再次之,这些分析均与直观分析的结果相符合。

表 7 抗压强度方差分析

比较项	方差来源	偏差平方和	自由度	平均偏差平方和	$F$ 比	$F$ 比临界值
7 d 抗压强度	膏渣比	9.139	3	3.046	2.607	$F_{0.10(3,15)}=2.490$
	赤渣比	0.186	3	0.062	0.053	$F_{0.10(3,15)}=2.490$
	硅酸钠	5.650	3	1.883	1.612	$F_{0.10(3,15)}=2.490$
	误差	173.85	9			
	总和	188.83	15			
28 d 抗压强度	膏渣比	68.902	3	22.967	3.986	$F_{0.05(3,15)}=3.290$
	赤渣比	9.460	3	3.153	0.547	$F_{0.05(3,15)}=3.329$
	硅酸钠	4.202	3	1.400	0.243	$F_{0.05(3,15)}=3.329$
	误差	86.42	15			
	总和	168.98	15			

### 3.2 水稳定性

水稳定性试验结果见表 8。

从表 8 可以看出:28 d 浸水强度最低达 11.0 MPa,最高可达 27.1 MPa,增长达 146%,表明膏渣比、赤渣比、硅酸钠对固化钛石膏浸水强度都有一定影响。

根据表 8 进行了直观分析,结果见表 9。

由表 9 可知:对于固化钛石膏的浸水 28 d 无侧限抗压强度,各因素的影响顺序均为:膏渣比→硅酸钠→赤渣比。绘制了各因素与抗压强度关系曲线见图 3。

由图 3 可知:在 3 种因素的影响下,随着膏渣比的降低,固化钛石膏的 28 d 浸水抗压强度随之增大,随着硅酸钠掺量的增加,固化钛石膏 28 d 的浸水抗压强度缓慢升高,赤渣比的增大使指标的作用降低,但趋势较缓。与之前强度相比,整体变化规律趋势一致。

表 10 为 28 d 浸水抗压强度方差分析结果,膏渣比的  $F$  比 = 4.739 >  $F_{0.05(3,15)} = 3.290$ ,说明其对 28 d 浸水抗压强度影响显著的可信度为 95%,其次是硅酸钠,赤渣比影响再次之,这些分析均与直观分析的结果相符合。

表8 正交试验结果

编号	A (膏渣比)	B (赤渣比)	C(硅酸钠 掺量)/%	D 空列	E 空列	28 d浸水 强度/MPa
1	7:3	1:4	0	1	1	12.1
2	7:3	1:3	4	2	2	12.4
3	7:3	1:2	2	3	3	11.0
4	7:3	1:1	6	4	4	11.8
5	6:4	1:4	4	3	4	18.9
6	6:4	1:3	0	4	3	16.6
7	6:4	1:2	6	1	2	19.4
8	6:4	1:1	2	2	1	16.2
9	5:5	1:4	2	4	2	22.2
10	5:5	1:3	6	3	1	24.0
11	5:5	1:2	0	2	4	21.0
12	5:5	1:1	4	1	3	21.5
13	4:6	1:4	6	2	3	27.1
14	4:6	1:3	2	1	4	26.4
15	4:6	1:2	4	3	2	26.0
16	4:6	1:1	0	4	1	24.1

表9 正交试验结果直观分析

指标	28 d浸水抗压强度/MPa				
	A	B	C	D	E
$K_1$	47.2	80.3	73.8	79.4	78.2
$K_2$	71.1	79.3	78.8	76.7	78.2
$K_3$	88.7	77.4	75.8	78.0	76.0
$K_4$	103.7	73.6	82.3	76.6	78.2
$\bar{K}_1$	11.8	20.1	18.4	19.8	19.6
$\bar{K}_2$	17.8	19.8	19.7	19.2	19.5
$\bar{K}_3$	22.2	19.4	19.0	19.5	19.0
$\bar{K}_4$	25.9	18.4	20.6	19.2	19.6
R	14.1	1.7	2.2	0.6	0.6

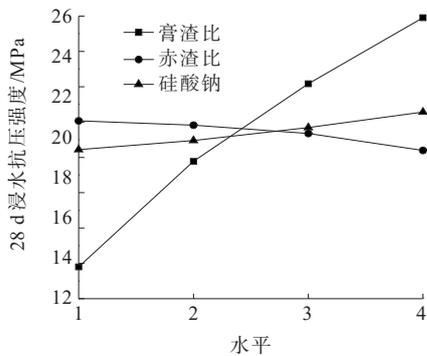


图3 各因素对28 d浸水抗压强度的影响

图4为各因素对28 d固化钛石膏的软化系数的影响,对其软化系数进行二次拟合,方程如下:

$$K = 0.30493 + 0.45399i - 0.06066i^2, R^2 = 0.99 \quad (1)$$

式中: $i$ 为膏渣比水平值(1、2、3、4); $K$ 为软化系数。

表10 28 d抗压强度方差分析

方差来源	偏差平方和	自由度	平均偏差平方和	F比	F比临界值
膏渣比	441.945	3	147.315	4.794	$F_{0.05(3,15)}=3.290$
赤渣比	6.555	3	2.185	0.071	$F_{0.05(3,15)}=3.290$
硅酸钠	10.266	3	3.422	0.111	$F_{0.05(3,15)}=3.290$
误差	460.900	15			
总和	919.670	15			

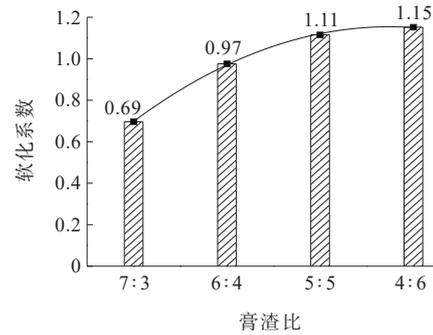


图4 不同膏渣比28 d固化钛石膏的软化系数

由图4可以看到:随着膏渣比的降低,软化系数呈现明显的增长趋势,在膏渣比为7:3时,固化钛石膏的软化系数较低,低于0.75,随着膏渣比降低到6:4,软化系数达到0.95,随着膏渣比降低至5:5和4:6,固化钛石膏软化系数均不小于1;膏渣比6:4以下的固化钛石膏显示了良好的水稳定性能。

采用矿渣、赤泥固化钛石膏,显示出较好的水稳定性。主要原因是赤泥与硅酸钠提供的一个碱性环境对于体系反应有很大的促进作用,生成的钙矾石分布于钛石膏的孔隙中,大大减少了空隙率,同时生成的C-S-H能够包裹钙矾石和钛石膏,减少了与水分的接触,提高了钛石膏材料的水稳定性。

### 3.3 微观分析

#### 3.3.1 XRD分析

图5(a)为试件3 d、7 d、14 d、28 d的XRD图,图5(b)、(c)是图5(a)的放大图;从图5(a)中可以看到:衍射图谱的整体走向趋势基本一致,说明试件在养护期间的反应产物基本保持一致,主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Ettringite、C-S-H;可以看到3 d其 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰强度很高,说明存在大量 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 未参与反应;伴随着养护龄期的增加,其衍射峰强度明显降低,说明 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量降低,开始参与反应,并且在3 d反应初期,就已经有

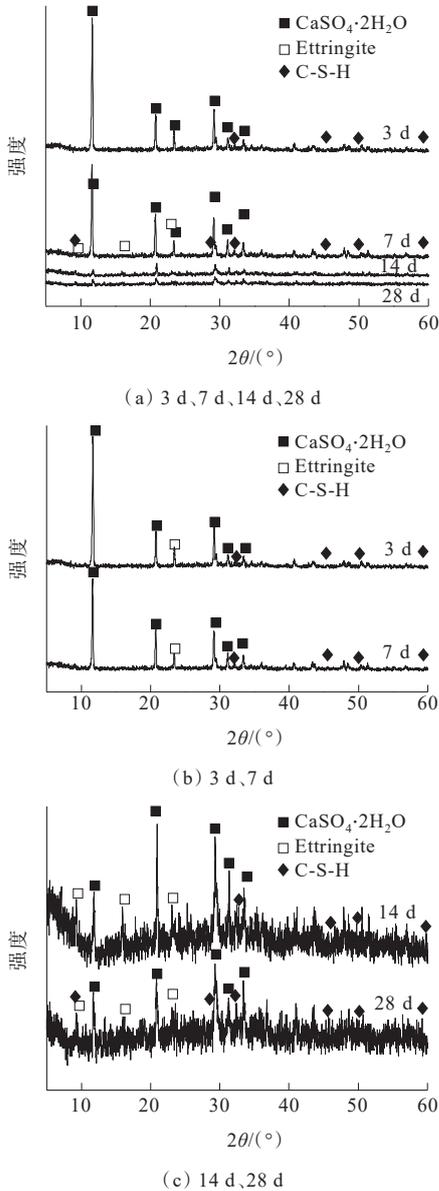


图 5 固化钛石膏试件反应产物的 XRD 图

Ettringite 和 C—S—H 的衍射峰生成;衍射峰强度都很弱,但 C—S—H 的强度几乎非常少,说明前期主要靠 Ettringite 提供早期强度。在图 5(c)中,14 d 和 28 d 的结果显示,Ettringite 和 C—S—H 的衍射峰已经非常明显,说明反应过程有大量的 Ettringite 和 C—S—H 产物生成。

### 3.3.2 SEM-EDS 分析

SEM 可用于观察试件表面的微观形貌,同时结合能谱分析(EDS)可大致分析反应产物的范围,图 6 为试件养护 28 d 后的电镜图片。

由图 6(a)可以看到:28 d 钛石膏基体的表面覆盖着大量的反应产物,已经很难看到完整的板块状的钛石膏,结合 28 d 试件的 XRD 图谱可知,此物质是水

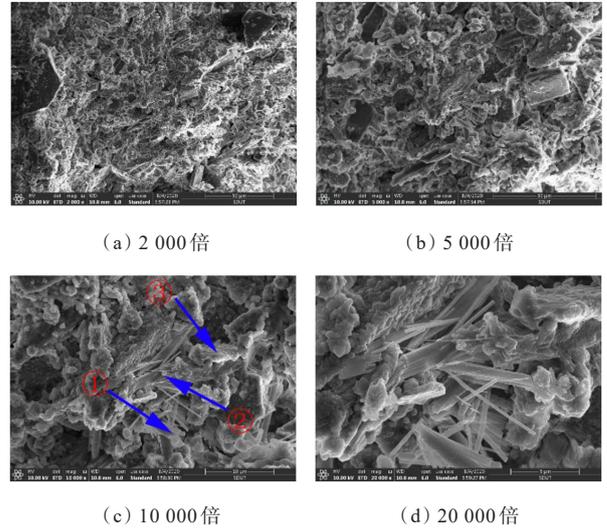


图 6 试件不同放大倍率下的 SEM 图

化硅酸钙凝胶,同时表面还可以看到部分微裂缝和微孔隙。继续放大到 5 000 倍[图 6(b)],可以看到细长的针棒状的钙矾石、部分外露的板状的钛石膏以及覆盖在石膏上的絮状硅酸钙凝胶。继续放大至 10 000 倍[图 6(c)],可以看到在板块石膏的缝隙中存在着钙矾石,同时覆盖着大量的硅酸钙凝胶。进一步放大到 20 000 倍[图 6(d)],可以清晰地看到针棒状的钙矾石穿插在石膏之间,又附上一层絮状的 C—S—H,相互固结。

图 7 为 3 d、7 d、14 d、28 d 龄期试件的扫描电镜图片(放大 2 000 倍)。

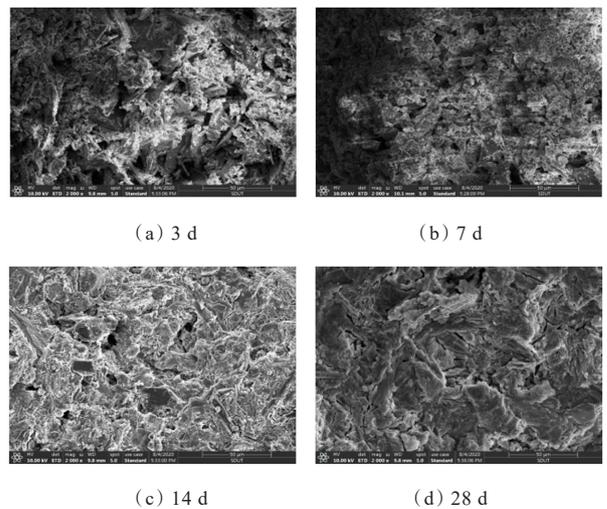


图 7 不同养护龄期试件的 SEM 图(放大 2 000 倍)

由图 7(a)中可以看到:大量的未被覆盖的板状钛石膏,到了 7 d 龄期可以明显看到这种状况的钛石膏减少;进一步养护至 14 d,可以看到的钛石膏进一步减少;28 d 的试件上已经完全看不到板状、长条状钛石

膏。随着反应的进行,早期石膏迅速溶解出 $\text{SO}_4^{2-}$ ,在赤泥以及硅酸钠提供的碱性环境下, $\text{OH}^-$ 使得矿渣中的硅氧四面体和铝氧四面体开始解体,反应生成的钙矾石和C-S-H开始吸附在石膏表面;随着龄期的增长,逐渐包裹钛石膏,这与XRD的分析结果一致。

## 4 结论

(1) 膏渣比4:6、赤渣比1:4、硅酸钠掺量6%的固化钛石膏7 d、8 d抗压强度可达到7.2 MPa和25.1 MPa;对7 d抗压强度影响显著程度排序为膏渣比、硅酸钠掺量、赤渣比,对28 d抗压强度影响显著程度排序为膏渣比、赤渣比、硅酸钠掺量;膏渣比6:4水平以下时,固化钛石膏材料强度能够达到水泥稳定类二级及二级公路7 d强度标准4.5 MPa。

(2) 膏渣比对28 d浸水抗压强度影响显著。随着膏渣比的降低,材料软化系数呈现明显上升。

(3) 固化初期,钙矾石分布于钛石膏的间隙中,伴有少量的硅酸钙凝胶,提供早期强度;随着龄期增长,C-S-H凝胶逐渐增多,包裹钙矾石和钛石膏,有效阻隔了水分的侵蚀和钙矾石的膨胀,对固化钛石膏材料强度和水稳定性改善明显。

(4) 膏渣比6:4以下时,固化钛石膏水稳定性良好,强度能够达到水泥稳定碎石用于二级及二级以下公路底基层的施工标准。

(5) 作为工程材料应用,仍需进一步研究赤泥矿渣固化钛石膏的抗冻、抗冲刷、干缩等路用性能。

## 参考文献:

- [1] 孟维正,刘伟杰,曹新文,等.磷钛石膏混合体系无侧限抗压强度[J].中外公路,2021,41(1):215-218.
- [2] 陈家伟,张仁亮.工业副产石膏资源化利用生态环境技术发展报告[J].广州化工,2020,48(24):1-3.
- [3] 王丙杰,贺诚,崔东.石膏+水泥联合改良软黏土的水稳定性研究[J].中外公路,2020,40(6):286-290.
- [4] HUGHES P N, GLENDINNING S, MANNING D A C, et al. Production of "green" concrete using red gypsum and waste [J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Engineering Sustainability, 2010, 163(3): 137-146.
- [5] HUGHES P N, GLENDINNING S, MANNING D A C, et al. Use of red gypsum in soil mixing engineering applications [J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Geotechnical Engineering, 2011, 164(3): 223-234.
- [6] SINGH M, GARG M. Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(3): 309-314.
- [7] SINGH M, GARG M. Making of anhydrite cement from waste gypsum[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(4): 571-577.
- [8] SINGH M, GARG M. Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerised flooring composition [J]. Construction and Building Materials, 2005, 19(1): 25-29.
- [9] CHANDARA C, AZIZLI K A M, AHMAD Z A, et al. Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in Portland cement[J]. Waste Management, 2009, 29(5): 1675-1679.
- [10] RODRÍGUEZ-JORDÁ M P, GARRIDO F, GARCÍA-GONZÁLEZ M T. Assessment of the use of industrial by-products for induced reduction of As, and Se potential leachability in an acid soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/2/3): 328-335.
- [11] 肖世玉,吕淑珍,宁美,等.富铁钛石膏做水泥缓凝剂的试验研究[J].混凝土与水泥制品,2016(12):82-87.
- [12] 彭志辉,刘巧玲,彭家惠,等.钛石膏作水泥缓凝剂研究[J].重庆建筑大学学报,2004,26(1):93-96.
- [13] 刘凤铃,彭金赞,刘洪.钛石膏制备 $\text{CaSO}_4$ 晶须[J].化工设计通讯,2018,44(1):70-72.
- [14] 黄佳乐,武斌,陈葵,等.钛石膏作土壤镉污染改良剂的可行性分析[J].无机盐工业,2016,48(10):68-72.
- [15] 王晓琪,姚媛媛,陈宝成,等.硫酸法钛石膏作为土壤调理剂在油菜上的施用效果研究[J].水土保持学报,2018,32(4):333-338,345.
- [16] 施惠生,赵玉静,李纹纹.钛石膏-粉煤灰-矿渣复合胶凝材料的改性研究[J].粉煤灰综合利用,2002,15(2):27-30.
- [17] ZHANG J F, YAN Y, HU Z H. Preparation and characterization of foamed concrete with Ti-extracted residues and red gypsum[J]. Construction and Building Materials, 2018, 171: 109-119.
- [18] 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.
- [19] 赵玉静,施惠生.粉煤灰-钛石膏路基材料的研究[J].建筑材料学报,2000,3(4):328-334.
- [20] 黄绪泉,刘立明,别双桥,等.钛石膏改性胶凝材料制备及水化机理[J].三峡大学学报(自然科学版),2016,38(1):45-50.
- [21] 孙家璞.废石膏改性二灰碎石基层的设计与施工工艺[J].中外公路,2004,24(5):85-87.
- [22] 陈鸿飞,李双喜,田亚超,等.激发剂对矿渣胶凝材料活性及胶结机理的研究[J].粉煤灰综合利用,2020,34(5):44-48,57.