

钛石膏强度与含水率预测模型 建立与强度机理分析

杨 贺^{1,2,3} 陈 伟^{2,3} 梁贺之¹ 蔡馨玥³ 王 军¹ 蒋中友¹

(1. 西华大学土木建筑与环境学院, 四川 成都 610039; 2. 攀枝花学院土木与建筑工程学院, 四川 攀枝花 617000; 3. 中铁隧道股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘 要: 研究钛石膏的各种性能特点, 对钛石膏的回收、资源化利用以及与其它矿物质复掺利用有着重要意义。以最大化利用钛石膏为目的, 用脱硫石膏替换部分钛石膏进行试验, 对不同时间下的钛石膏试块进行含水率与强度测试。试验结果表明: 在自然养护条件下, 随着养护时间的增加, 钛石膏试块的抗折强度、抗压强度均呈现先降低后增高的趋势, 含水率先快速降低后趋于缓慢降低。利用 Origin 软件对试验数据进行拟合分析, 采用 Cubic(x, A, B, C, D) 模型可以较好预测钛石膏试块抗折强度与抗压强度变化, LangmuirEXT2 函数模型可以较好预测钛石膏试块含水率变化。结合 SEM 分析钛石膏试块强度降低又增长的主要原因是随着钛石膏试块在自然养护条件下自由水快速地失去, 二水石膏晶体周围自由水含量降低, 大部分水由物理吸附转变为化学吸附, 构成了二水石膏晶体, 形成了有效的结构强度。

关键词: 钛石膏; 含水率; 强度; 强度转变点; 数据拟合

中图分类号: TF823, TQ177.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)05-0107-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Titanium Gypsum Strength Transition Point Model Establishment and Strength Mechanism Analysis

Yang He^{1,2,3}, Chen Wei^{2,3}, Liang Hezhi¹, Cai Xinyue³, Wang Jun¹, Jiang Zhongyou¹

(1. School of Civil Engineering, Architecture and Environment, Xihua University, Chengdu 610039, Sichuan, China; 2. School of Civil and Architectural Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. China Railway Tunnel Stock Co., Ltd. Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Studying various performance characteristics of titanium gypsum is of great significance for the recovery, resource utilization and re-use of titanium gypsum. In order to maximize the use of titanium gypsum, experiments were performed by replacing part of titanium gypsum with flue gas desulfurization gypsum (FGD) and moisture content and strength tests were performed on titanium gypsum test blocks at different time points. The experimental results show that under natural curing conditions, with increase of the curing time both of the flexural strength and compressive strength of the titanium gypsum test blocks first decrease and then increase and the moisture content decreases rapidly and then slowly. Using the Origin software to fit and analyze the experimental data, the Cubic (x, A, B, C, D) model can be used to predict the change in flexural strength and compressive strength of the titanium gypsum test block, and the LangmuirEXT2 function model can better predict the changes in moisture content of gypsum test blocks. The main reason for the decrease followed by increase in strength of titanium gypsum test blocks combined with SEM analysis is that the rapid loss of free water under natural curing conditions with the free water content around the dihydrate gypsum crystals decreased and most of the water changes from physical adsorption to chemical adsorption which constitutes dihydrate gypsum crystals and forms effective structural strength.

Key words: titanium gypsum, moisture content, strength, strength transition point, data fitting

收稿日期: 2020-03-09

基金项目: 四川省高等学校重点实验室项目(工业固态废弃物土木工程综合开发利用, SC-FQWLY-2019-Z-01)。

作者简介: 杨 贺(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事工业固体废弃物在建筑材料中的应用研究。E-mail: yanghe9406@163.com; 通讯作者: 陈 伟, 教授, 硕士生导师, E-mail: 2233914335@qq.com。

0 引言

钛石膏是硫酸法生产钛白粉用石灰或生石灰中和废硫酸产生的红黄色工业固体废弃物,其主要成分为二水硫酸钙,具有杂质种类多、杂质含量高、强度低的特点^[1]。位于长江上游的攀西地区钛石膏堆积累计已经超过1亿t,酸性的钛石膏会污染水体与土壤,破坏生态环境^[2],随着国家对长江水系的保护以及对工业副产石膏利用的重视^[3],钛石膏的资源化利用得到众多学者研究。李亮^[4]对钛石膏的脱水温度、凝结时间以及钛石膏组成进行了研究;杜传伟^[5]等利用天然石膏的组分对钛石膏性能进行模拟分析,发现 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 含量对钛石膏的强度性能影响较大;汪潇^[6]等利用XRD、SEM、TG等分析测试手段对钛石膏颗粒形貌、物相、热重等基本特性进行了分析;隋肃^[7]等通过掺加水泥、生石灰等对钛石膏改性处理;杨贺^[8-9]等通过添加石膏增强剂对钛石膏强度性能进一步提升等。研究钛石膏的各种性能特点,对钛石膏的回收、资源化利用以及与其它矿物质复掺利用有着重要意义。为了进一步了解钛石膏的性能,更好地资源化利用钛石膏,预测自然养护条件下钛石膏试块随着养护时间的增加对强度、含水率的影响,笔者所在课题组基于最大化利用钛石膏为目的,将钛石膏和脱硫石膏按质量比3:2进行混合制作复合钛石膏(达到《建筑石膏》(GB/T

9776—2008)1.6等级),来研究不同水膏比下的钛石膏随着养护时间变化对钛石膏强度、含水率的影响,并采用Origin软件对标准稠度用水量下的钛石膏抗折、抗压强度和含水率数据进行拟合,得到拟合程度较高的函数关系式,为众多钛石膏资源化利用研究人员提供参考。

1 试验设备与材料

1.1 试验设备

主要试验设备:VEGA II XMH 扫描电镜、HYE-300B 微机电液伺服压力试验机、101-2 型电热鼓风干燥箱、手握式搅拌机、电子天平(精度0.01 g)、标准稠度仪、凝结时间测定仪、三联模(40 mm×40 mm×160 mm)等。

1.2 原料

主要原材料化学成分见表1。其中:

钛石膏:攀钢集团硫酸法提取钛白粉产生的固废钛石膏,经过干燥、除杂、磨粉、筛分、190℃煅烧2 h、实验室陈化14 d以上^[10],细度0.2 mm以下,比表面积1 271 m²/kg。

脱硫石膏:攀钢集团烟气脱硫产生的工业固态石膏,经攀枝花蓝鼎环保科技有限公司加工成脱硫石膏粉,比表面积1 870 m²/kg。

复合钛石膏:钛石膏和脱硫石膏按质量比3:2混合而成。

表1 主要原材料化学组成
Table 1 Chemical compositions of main raw materials

种类	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Zn
钛石膏	1.83	30.66	3.46	0.68	5.21	26.53	17.78	0.027	0.033	0.013
脱硫石膏	0.58	32.28	0.015	0.34	0.63	41.91	0.35	1.83	0.001	0.002

1.3 试验方法

试验主要原料钛石膏和脱硫石膏的基本物理力学性能见表2。从表2可以看出,单一的钛石膏未达到《建筑石膏》(GB/T 9776—2008)1.6等级(2 h抗折强度≥1.6 MPa,2 h抗压强度≥3.0 MPa)的规定,基于最大化利用钛石膏的思路,将钛石膏和脱硫石膏按质量比3:2进行混合制作复合钛石膏,达到《建筑石膏》(GB/T 9776—2008)1.6等级。按照《建筑石膏》(GB/T 17669—1999)标准,用三联模(40 mm×40 mm×160 mm)制作水膏比为0.78、0.83(标准稠度用水量)、0.88三组标准试块,每组24块,自然养护条件下,用电子天平,按照时间点2、6、

12 h以及1、2、3、4、5 d和绝干状态下的试块称量,然后采用HYE-300B微机电液伺服压力试验机测出其抗折与抗压强度;最后通过VEGA II XMH扫描电镜对钛石膏试块进行微观形貌观察与分析。

2 试验结果与讨论

2.1 养护时间对复合钛石膏强度和含水率的影响

随着自然养护时间的增加,复合钛石膏试块的抗折强度与含水率变化如图1所示,抗压强度与含水率变化如图2所示。

由图1、2可知,复合钛石膏试块的抗折强度与抗压强度随着养护时间的增加均呈现先降低后增高的

趋势,含水率随着养护时间的增加先快速降低后缓慢降低;不同水膏比下,钛石膏试块的抗折、抗压强度由降低到增高的转折点有所不同。在自然养护条件下,钛石膏试块的抗折、抗压强度由降低到增高的转折点随着水膏比的增大,发生抗折、抗压强度提高的时间点后移,对应钛石膏试块强度增大时的含水率降低,

且水膏比越大,钛石膏试块抗折、抗压强度增大时对应的含水率就需要越低。从图中也可以看出,当水膏比为 0.88 时,钛石膏试块在养护 2 d 后抗折、抗压强度明显低于标准稠度用水量下试块的强度,且水膏比为 0.88 的试块抗折、抗压强度增长量慢,由此可见,水膏比的增大会显著降低钛石膏试块的强度。

表 2 钛石膏和脱硫石膏的基本物理力学性能

Table 2 Basic physical and mechanical properties of titanium gypsum and flue gas desulfurization gypsum

种类	标准稠度 用水量 /%	凝结时间 /min		2 h 强度 /MPa		绝干强度 /MPa	
		初凝	终凝	抗折	抗压	抗折	抗压
钛石膏	98	3	7	0.83	1.91	1.29	3.67
脱硫石膏	68	8	10	3.31	10.06	5.57	18.69
复合钛石膏	83	5	13	1.68	4.14	2.92	10.66

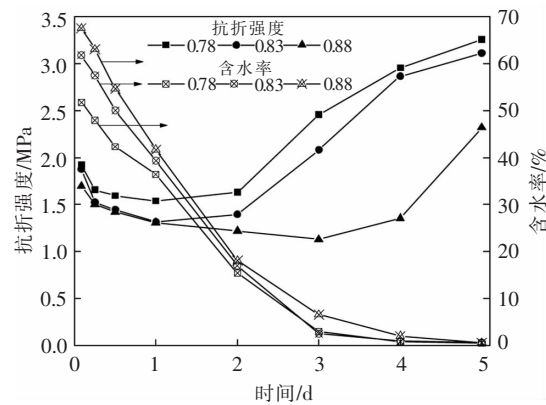


图 1 养护时间对复合钛石膏抗折强度和含水率的影响
Fig. 1 Effect of curing time on flexural strength and moisture content of titanium gypsum

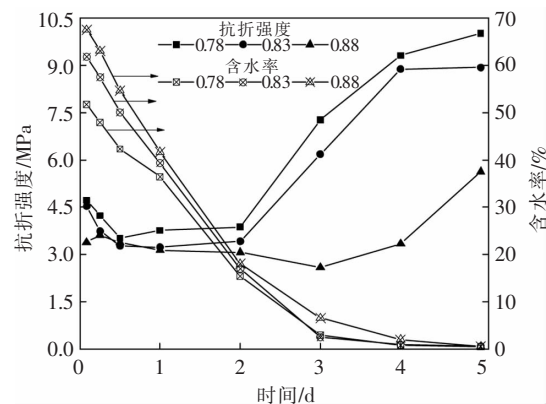


图 2 养护时间对复合钛石膏抗压强度和含水率的影响
Fig. 2 Effect of curing time on compressive strength and moisture content of titanium gypsum

结合图 1、2 可知,复合钛石膏试块抗折、抗压强度曲线与含水率分别存在一个交点(以下简称:强度

含水率交点)。随着自然养护时间的增加,强度含水率交点之后钛石膏试块的抗折、抗压强度快速增加。通过对含水率图像与钛石膏抗折、抗压强度图像交点的图形作图求交点,得到不同水膏比钛石膏试块抗折、抗压强度图像交点所对应的钛石膏试块含水率(见表 3)。由表 3 可知,在标准稠度用水量时,钛石膏试块抗折、抗压强度图像交点所对应的钛石膏试块含水率为 25.2% 和 20.9%,与标准稠度用水量下的钛石膏试块相比,水膏比越大,钛石膏试块的抗折强度快速增长时含水率范围越大,即钛石膏试块的抗折强度提高对含水率更加敏感。因此,我们把钛石膏试块抗折强度图像交点所对应的钛石膏试块含水率叫做钛石膏试块强度转变点,在含水率低于强度转变点时,钛石膏试块的强度开始快速增加。

表 3 不同水膏比复合钛石膏抗折与抗压强度图像交点所对应的含水率

Table 3 Moisture content corresponding to the intersection of the flexural and compressive strength images of different water paste ratios

水膏比	交点含水率 /%	
	抗折强度	抗压强度
0.78	28.7	23.6
0.83	25.2	20.9
0.88	20.5	18.6

2.2 钛石膏强度与含水率模型建立

自然养护过程中,在不破坏试块状态下来预测钛石膏强度与含水率变化,采用 Origin 软件进行数据拟合分析。

以时间为变量 x ,抗折强度为因变量 y_1 ,抗压强度为因变量 y_2 ,含水率为因变量 y_3 。钛石膏试块抗

折强度与抗压强度拟合采用 Cubic(x, A, B, C, D) 模型,即一元三次函数模型: $y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$; 含水率拟合采用 LangmuirEXT2 函数模型,即 $y = (A + Bx^{C-1})^{-1}$ 函数模型,通过函数模型的建立得到拟合度较高的曲线,抗折强度与养护时间关系拟合曲线见图3,抗压强度与养护时间关系拟合曲线见图4,含水率与养护时间关系拟合曲线见图5,并得到以下函数关系:

抗折强度与养护时间关系拟合的方程为: $y_1 = 1.9174 - 1.2773x + 0.6630x^2 - 0.0719x^3$, $R^2 = 0.9846$

抗压强度与养护时间关系拟合的方程为: $y_2 = 4.8618 - 4.2634x + 2.4218x^2 - 0.2805x^3$, $R^2 = 0.9788$

含水率与养护时间关系拟合的方程为: $y_3 = (0.01831 + 0.00986x^{2.53261})^{-1}$, $R^2 = 0.9857$

联立 y_1 与 y_3 求解,在(0,5)区间得到抗折强度与含水率变化交点对应的含水率为24.9%,与图像求解25.2%含水率相差0.3个百分点;联立 y_2 与 y_3 求解,在(0,5)区间得到抗压强度与含水率变化交点对应的含水率为20.8%,与图像求解20.9%含水率相差0.1个百分点。这也证实了拟合曲线与实际试验偏差度较小,拟合度较高,从而可以较好地去利用 Cubic(x, A, B, C, D) 模型与 LangmuirEXT2 函数模型预测自然养护条件下钛石膏试块抗折强度、抗压强度和含水率的变化。

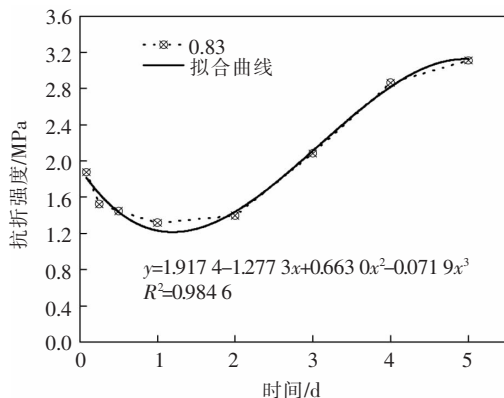


图3 抗折强度与养护时间关系拟合
Fig.3 Fitting of flexural strength to curing time

2.3 含水率对钛石膏强度影响机理分析

采用扫描电镜对钛石膏试块进行形貌观测,得到不同水膏比钛石膏试块水化产物形貌图,水膏比0.78、0.83和0.88分别对应图6(a)、6(b)和图6(c)。

由图6可以看出,自然养护条件下不同水膏比

钛石膏试块水化产物二水硫酸钙晶体主要形态为棒状和板状,其次还存在少量块状与针状形态。

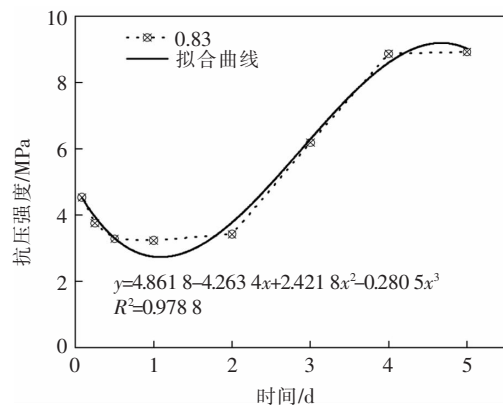


图4 抗压强度与养护时间关系拟合
Fig.4 Fitting of compressive strength to curing time

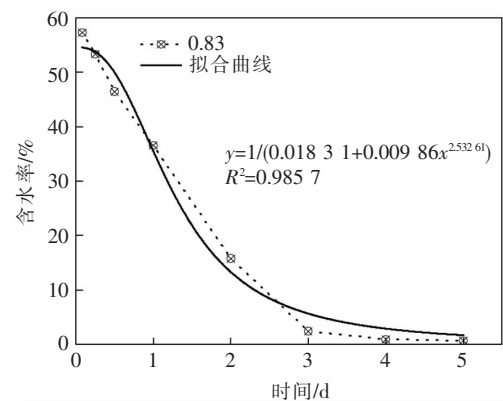


图5 含水率与养护时间关系拟合
Fig.5 Fitting of moisture content to curing time

随着养护时间的增加,钛石膏试块在前两天强度降低,主要原因是半水石膏发生水化反应主要集中在石膏入水后的2h,此时消耗大量的水,放出大量的热能,二水石膏的晶核开始快速生长,体积膨胀,形成钛石膏的早期强度。随着大部分石膏粉与水充分接触反应,水化速率降低,半水石膏处于较低含量,水化产生的二水石膏晶体转变为缓慢增长,此时钛石膏试块中含有大量的自由水,自由水未蒸发散去,对新生的二水石膏晶体起着浸泡作用。钛石膏的标准稠度用水量非常大,达到98%,是脱硫石膏标准稠度用水量的1.44倍,而根据反应式计算式(1),钛石膏硬化需水量仅为石膏重量的18.9%左右,70%~79%的自由水物理吸附在二水石膏晶体上或者独立存在钛石膏试块中,形成 $H_2O - CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 H_2O 与 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 之间的作

用力极弱,使得钛石膏试块强度降低^[11]。另一方面,钛石膏中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 附着在二水石膏晶体上也导致二水石膏晶体生长缓慢,且二水硫酸钙晶体表

面还存在少量絮状或块状的氢氧化铁 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 晶体,进一步又降低了钛石膏试块中二水硫酸钙晶体的结构强度。

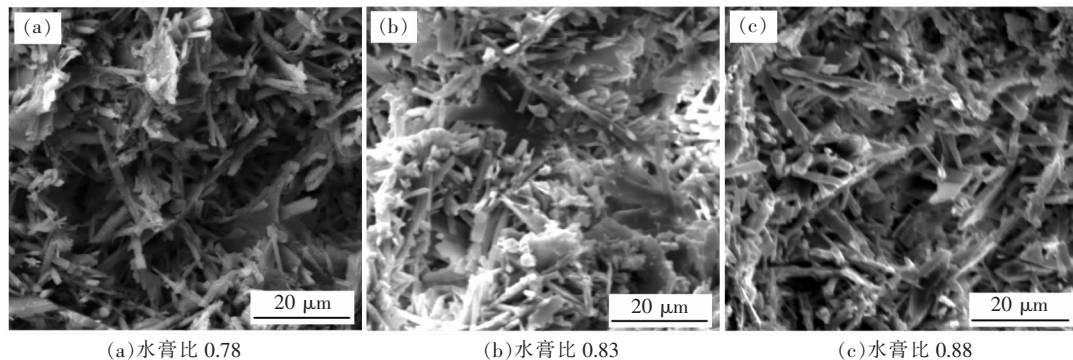
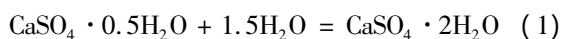


图 6 不同水膏比下的钛石膏形貌水化产物 SEM 图

Fig. 6 SEM images of hydrated titanium gypsum at different water-paste ratios

石膏水化反应式:



随着自然养护自由水的蒸发,钛石膏试块强度又增长的主要原因是:随着自由水快速的失去,二水石膏晶体周围自由水含量降低,水分子对二水石膏晶体的浸泡作用降低或消失,同时部分水由物理吸附转变为化学吸附,构成了二水石膏晶体,二水石膏晶体进一步生长,此时试块中主要为强度较高的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构^[12]。随着自由水进一步的减少,钛石膏试块中二水硫酸钙晶体的结构强度进一步增强,强度快速提高。当含水率低于 5% 以内,二水硫酸钙晶体的结构强度增长也开始变慢趋于稳定。但这一阶段钛石膏中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 附着在二水石膏晶体上也在生长,导致钛石膏的绝干强度普遍较低。

3 结论

1) 在自然养护条件下,钛石膏试块的抗折、抗

压强度随着养护时间的增加均呈现先降低后增高的趋势,含水率随着养护时间的增加先快速降低后趋于缓慢降低。当含水率低于强度转变点所对应的含水率时,钛石膏的抗折与抗压强度开始快速增加。

2) 采用 Cubic(x, A, B, C, D) 模型可以较好地拟合钛石膏试块抗折强度、抗压强度变化曲线,来预测钛石膏强度变化;采用 LangmuirEXT2 函数模型可以较好地拟合钛石膏试块抗含水率变化曲线,来预测钛石膏试块的含水率变化。

3) 自然养护条件下,钛石膏试块强度先降低后增高的主要原因是:钛石膏的标准稠度用水量达到 98%,70% ~ 79% 的自由水没有与二水石膏晶体产生有效的结构,从而导致二水硫酸钙晶体的结构强度降低。随着钛石膏试块中的自由水快速失去,二水石膏晶体周围自由水含量降低,部分自由水由物理吸附转变为化学吸附,即构成了二水石膏晶体,钛石膏试块中二水硫酸钙晶体的结构强度进一步增强。

参考文献

- [1] Liu Qiaoling. Study on analysis of impurities in titanium gypsum and titanium gypsum as building materials [D]. Chongqing: Chongqing University 2004.
(刘巧玲. 钛石膏杂质分析及其建材资源化研究 [D]. 重庆: 重庆大学 2004.)
- [2] Zhang Jiufu, Yan Yun, Hu Zhihua *et al.* Properties and hydration behavior of Ti-extracted residues-red gypsum based cementitious materials [J]. Construction and Building Materials. 2019(218) : 610-617.
- [3] Yang He, Chen Wei, Liang Hezhi. Study on mechanical properties of FGD-titanium slag powder composite cementitious material [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2019 40(6) : 67-72.

- (杨贺 陈伟 梁贺之. 脱硫石膏—钛矿渣粉复合胶凝材料力学性能研究[J]. 钢铁钒钛 2019 40(6): 67–72.)
- [4] Li Liang ,Hou Yongbin. Study on the properties of titanium gypsum[J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2016 37(3): 81–85.
(李亮 侯永斌. 钛石膏的性能研究[J]. 钢铁钒钛 2016 37(3): 81–85.)
- [5] Du Chuanwei ,Li Guozhong ,Chen Juan. Simulation of titanium gypsum with morphology and composition of natural gypsum and its property[J]. Journal of Building Materials 2014 17(3): 511–516.
(杜传伟 李国忠 陈娟. 利用天然石膏形态组成模拟钛石膏及其性能研究[J]. 建筑材料学报 2014 17(3): 511–516.)
- [6] Wang Xiao ,Liu Qiang ,Yang Liushuan *et al.* Analysis of particle characteristics and TG of titanium gypsum[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society 2014 33(1): 212–215 220.
(汪潇 刘强 杨留栓 等. 钛石膏颗粒特性及其热重分析[J]. 硅酸盐通报 2014 33(1): 212–215 220.)
- [7] Sui Su ,Gao Zidong ,Li Guozhong. Study on modification and mechanical property of titanium gypsum[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society 2010 29(1): 89–93.
(隋肃 高子栋 李国忠. 钛石膏的改性处理和力学性能研究[J]. 硅酸盐通报 2010 29(1): 89–93.)
- [8] Yang He ,Chen Wei. Effect of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ on the mechanical properties of titanium gypsum by gypsum enhancer[J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2019 40(5): 78–83.
(杨贺 陈伟. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对石膏增强剂提高钛石膏力学性能的影响[J]. 钢铁钒钛 2019 40(5): 78–83.)
- [9] Yang He ,Liang Hezhi ,Pu Yunhe *et al.* Study on mechanical properties of titanium gypsum-FGD composite cementitious materials[J]. Non-Metallic Mines 2020 43(2): 99–102.
(杨贺 梁贺之 浦云鹤 等. 钛石膏—脱硫石膏复合胶凝材料力学性能研究[J]. 非金属矿 2020 43(2): 99–102.)
- [10] Yang He ,Chen Wei. Effect of low temperature calcination on mechanical properties of titanium gypsum[J]. Green Environmental Protection Building Materials 2019(11): 17–18.
(杨贺 陈伟. 低温煅烧对钛石膏力学性能的影响研究[J]. 绿色环保建材 2019(11): 17–18.)
- [11] Gazquez M J ,Bolivar J P ,Vaca F *et al.* Evaluation of the use of TiO_2 industry red gypsum waste in cement production[J]. Cement & Concrete Composites 2013(37): 76–81.
- [12] Christensen A N ,Olesen M ,Cerenius Y *et al.* Formation and transformation of five different phases in the $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system: crystal structure of the subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and soluble anhydrite CaSO_4 [J]. Cheminform . 2008 39(26): 2124–2132.

编辑 邓淑惠

攀钢高炉利用系数攀上新高地

2020 年 9 月,攀钢钒炼铁厂 4 号高炉利用系数达到 2.922,创造了攀钢高炉投产以来的最高纪录,标志着攀钢的钒钛矿冶炼技术处于行业领先水平。

高炉利用系数是衡量生产技术和管理水平的一项重要经济技术指标。此前,攀钢高炉利用系数最高纪录是 2.913,由攀钢钒炼铁厂 1 号高炉创出。

攀钢钒炼铁厂 4 号高炉有效容积为 $1\,350\text{ m}^3$,第一代炉龄达到 15 年,创造全国高炉炉龄最长佳绩。2019 年 1 月,经过节能环保改造大修后,进入第三代炉役。秉承“高炉生产顺行大于天”的生产理念,攀钢钒炼铁厂强化以高炉为中心的全系统稳定顺行,狠抓重大安全风险管控,杜绝了高炉失常等生产事故,并围绕优化生产经济技术指标,加强生产组织协调,积极探索提高冶炼强度的新途径,在不到两年的时间内,4 号高炉利用系数 8 次刷新本高炉历史纪录,创造了攀钢高炉冶炼过程中的奇迹。

9 月份,4 号高炉加强原燃料管理,密切跟踪焦炭水分,做好负荷调剂,防止因原燃料波动引起高炉不顺;通过优化装料制度,使高炉煤气利用率不断提高,全月完成生铁产量 11.82 万 t,超计划进度 1.78 万 t,实现了高效均衡稳定生产。

摘自 http://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/2508