

球磨改性对脱硫石膏特性及其混凝土性能的调控机制研究

修雨欣^a, 韩雪^b

(皖江工学院 a. 管理学院; b. 土木工程学院, 安徽 马鞍山 243031)

摘要: 通过煅烧与球磨协同改性脱硫石膏制备 β -半水石膏, 分析球磨对其粒度分布、比表面积及微观结构的影响。将改性产物与粉煤灰、矿粉复配制成超细复合型掺合料(UCA), 并用于制备混凝土, 探讨其对混凝土综合性能的增强效果及内部作用机制。结果表明: 烘干处理可有效脱除脱硫石膏中12.17%的游离水和吸附水; 在160℃以上温度条件下煅烧可使 β -半水石膏转化率超过88.89%, 且其结晶度能够满足高性能掺合料的技术要求。经球磨处理200, 400 s后, β -半水石膏的平均粒径由初始的81.22 μm 分别降至54.14, 50.75 μm , 相应比表面积由951 m^2/kg 增至1 062, 1 185 m^2/kg 。随着球磨时间的延长, 对混凝土的增强效果更为明显, 其中UCA-200和UCA-400(对应球磨200, 400 s的UCA)使混凝土7 d抗压强度分别提升27.78%和35.93%, 28 d抗压强度分别提升38.33%和41.63%, 同时抗冻融性能与抗渗性能也得到明显改善。其增强机制主要体现二方面, 一方面超细颗粒发挥物理填充作用, 优化孔隙结构; 另一方面 β -半水石膏早期释放的 SO_4^{2-} 与水泥中的 C_3A 反应生成钙矾石, 后期则激发火山灰活性促进二次水化反应生成C—S—H凝胶, 二者协同提升混凝土的综合性能。通过将超细复合掺合料掺量控制在10%等措施, 可有效规避体积稳定性风险。本研究为脱硫石膏在绿色建材领域的资源化利用提供了技术支撑。

关键词: 脱硫石膏; β -半水石膏; 协同改性; 超细复合掺合料; 混凝土; 力学性能; 资源化利用; 微观结构

中图分类号: TU 528.041 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.25013



A Study of the Influence of Ball Milling Modification on the Properties of Desulfurized Gypsum and the Performance of Concrete

XIU Yuxin^a, HAN Xue^b

(a. School of Management Engineering; b. School of Civil Engineering, Wanjiang University of Technology, Maanshan 243031, China)

Abstract: The β -hemihydrate gypsum was prepared through the synergistic modification of desulfurized gypsum by calcination and ball milling. The influence of ball milling modification on its particle size distribution, specific surface area, and microstructure was analyzed. The modified product was then mixed with fly ash and slag powder to produce an ultrafine composite admixture (UCA), which was used in concrete preparation. The enhancing effect of this admixture on the properties of concrete and its underlying mechanism were investigated. The results indicate that that free and adsorbed water are effectively removed from desulfurized gypsum by drying treatment, with a removal rate of 12.17%. Calcination above 160 °C achieves a conversion rate to β -hemihydrate gypsum exceeding 88.89%, and the crystallinity meets the requirements for high-performance admixtures. After ball milling for 200 s and 400 s,

收稿日期: 2025-02-19

基金项目: 安徽省高校科研重点项目(2024AH051876); 皖江工学院校级科研项目(WG23026)

作者简介: 修雨欣(1985—), 男, 黑龙江绥化人, 工程师, 主要研究方向为混凝土材料。

引文格式: 修雨欣, 韩雪. 球磨改性对脱硫石膏特性及其混凝土性能的调控机制研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2025, 42(6):606-613.

the average particle size of β -hemihydrate gypsum is reduced from the initial 81.22 μm to 54.14 μm and 50.75 μm , respectively, while the specific surface area is increased from 951 m^2/kg to 1 062 m^2/kg and 1 185 m^2/kg , respectively. With the extension of ball milling time, the enhancement effect on concrete becomes more pronounced. Specifically, UCA-200 and UCA-400 (corresponding to UCA ball-milled for 200 s and 400 s, respectively) enhance the 7-day compressive strength of concrete by 27.78% and 35.93%, and the 28-day compressive strength by 38.33% and 41.63%, respectively. Simultaneously, the frost resistance and impermeability are significantly improved. The enhancement mechanism is primarily embodied in two aspects. On one hand, the ultrafine particles act as a physical filler, optimizing the pore structure. On the other hand, the SO_4^{2-} released by β -hemihydrate gypsum in the early stage reacts with C_3A in cement to form ettringite, while in the later stage, the pozzolanic activity is stimulated to promote secondary hydration, resulting in the formation of C—S—H gel. These two processes work synergistically to enhance the performance of concrete. By controlling the dosage of the ultrafine composite admixture at 10% and other measures, the risk of volume instability is effectively mitigated. This study provides technical support for the resource utilization of desulfurized gypsum in green building materials.

Keywords: desulfurization gypsum; β -hemihydrate gypsum; synergistic modification; ultrafine composite admixture; concrete; mechanical properties; resource utilization; microstructure

石膏制品因其质轻、强度高、防火性好及生产能耗低等特点,被广泛应用于建筑工程行业。我国石膏资源总储量超过 800 亿 t,但特级及一级优质石膏仅占总储量的 7%,优质天然石膏的短缺促进了工业副产石膏资源化利用的发展^[1]。脱硫石膏作为石灰石-石膏法烟气脱硫的主要副产物,其以二水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为主要成分,纯度通常高于 90%,且化学成分与天然石膏一致^[2-4]。目前,我国脱硫石膏年产量已达 7 500 万 t,尽管平均综合利用率略高于 70%,仍其应用仍集中于低附加值领域,且存在东西部区域利用不均衡的问题^[5]。大量堆存的脱硫石膏不仅占用土地,还会释放 H_2S 气体,导致土壤酸化与温室效应,已成为制约工业可持续发展的环境痛点^[6-8]。在“双碳”战略与“无废城市”建设推动下,将脱硫石膏转化为高附加值建筑材料,既可减少天然资源消耗,又能降低固废堆存的环境负荷。然而,脱硫石膏存在天然颗粒粗糙、粒径分布不均等固有缺陷,直接用于混凝土会增大孔隙率,劣化其力学性能与耐久性能。因此,基于固废消纳与性能适配需求,开展球磨改性脱硫石膏对混凝土性能的调控机制研究,对推动工业副产石膏高值化利用和绿色建材低碳化发展具有重要现实意义。

经物理细化处理后,脱硫石膏可形成粒径均一的粉体,其高比表面积有利于与水分子充分接触^[9-10]。近年来,脱硫石膏在胶凝材料体系中的应用已从简单掺配转向性能调控。Xu 等^[11]利用不同分级频率的气流粉碎机处理脱硫石膏,有效降低了其游离水、结晶水含量和粒径尺寸; Zhang 等^[12]采用湿法研磨

技术处理高炉矿渣与脱硫石膏混合材料,细化后的石膏颗粒溶解速率加快,能持续提供 SO_4^{2-} 并促进钙矾石生成,从而显著增强混凝土后期力学性能。当脱硫石膏与硅酸盐水泥复配时,可形成 C—S—H 凝胶和钙矾石等水化产物,使砂浆微观结构更加致密。从机理上看,脱硫石膏既通过提供 SO_4^{2-} 促进钙矾石生成,又以超细颗粒填充提高混凝土密实性^[13-14]。刘明帝等^[15]发现脱硫石膏能促进废旧水泥的碳化过程并提高抗压强度;高宏宇等^[16]证实脱硫石膏与粉煤灰存在协同最优掺量,可激活火山灰活性,提升 28 d 抗压强度;Liu 等^[17]研究表明,其能减缓水泥砂浆早期水化速度、细化孔隙,从而增强后期强度。研究还表明,脱硫石膏与矿粉的质量比为 15:85 时,硫酸盐水泥抗压强度最高,水化产物交织结构起关键作用^[18];王海波等^[19]进一步证实在多元工业固废材料中,脱硫石膏掺量对早期强度贡献最大。但其掺量存在临界值,过量掺入会因颗粒堆积导致体系内部孔隙率上升,抑制聚合物凝胶连续相形成,削弱后期强度^[20]。现有研究多聚焦于脱硫石膏的简单掺配或单一改性工艺,对球磨细化与混凝土力学性能之间的关联机制阐释不足,缺乏清晰因果论证。此外,球磨关键参数对脱硫石膏改性阈值和混凝土长期稳定性的影响尚需进一步明确。鉴于此,本文通过优化脱硫石膏预处理及 β -半水石膏的制备工艺,研究球磨改性工艺对 β -半水石膏粒度特性的影响规律,并分析球磨改性 β -半水石膏作为复合掺合料对混凝土性能的作用效果,以期对超细复合掺合料的制备提供技术依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料

脱硫石膏购自芜湖某电厂,整体呈膏状,其化学成分如表1。水泥采用安徽海螺水泥股份有限公司生产的P·O 42.5普通硅酸盐水泥,其初凝时间为185 min,终凝时间为240 min,3 d抗压强度为28.6 MPa,28 d抗压强度为45.2 MPa。实验选用Ⅱ级粉煤灰和S95级矿渣粉,两者的比表面积分别为380,420 m²/kg。细骨料采用细度模数为2.6的天然中砂,粗骨料为5~25 mm的连续级配碎石,两者的表观密度分别为2 650,2 700 kg/m³。同时选用固含量20%(质量分数)、pH为7~9范围内的PCA-I型聚羧酸高性能减水剂。

表1 脱硫石膏的化学组成 w/%

SO ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	其他
48.37	41.52	2.21	0.74	0.56	0.04	0.08	6.48

1.2 β-半水石膏的制备与改性

为了获得高纯度、不同细度的β-半水石膏原料,满足混凝土掺合料性能调控要求,本研究采用预处理、煅烧与球磨协同工艺完成其制备与改性。

首先对脱硫石膏进行烘干预处理,以统一样品含水率,降低其对β-半水石膏制备过程的影响。具体步骤为:将100 g膏状脱硫石膏置于烘干机中,在60 ℃条件下烘干,每间隔20 min取出称重并重新放回,直至连续2次称重质量保持不变为止,此时停止烘干并将干燥样品密封保存。随后,将烘干至恒重的脱硫石膏分别在120,140,160,180 ℃下煅烧120 min,自然冷却后研磨并过0.08 mm筛,得到不同煅烧温度的石膏初产物。利用日本RIGAKU公司Ultima IV型多功能X射线衍射仪(测试速率为10°/min,扫描范围为5°~80°)分析各初产物的晶型与结晶度,判断β-水石膏是否完全转化。对于完全转化的β-半水石膏样品,使用长沙天创粉末技术有限公司生产的XQM-20型行星式球磨机(球料比5:1,转速300 r/min)进行球磨改性,分别研磨200,400 s,并以未研磨样品作为对照组,最终获得3种不同细度的β-半水石膏样品,密封干燥保存备用。

1.3 混凝土的制备

在超细复合型掺合料配制过程中,将研磨时间为0,200,400 s的β-半水石膏分别与粉煤灰(粒径1~20 μm)、矿粉(粒径5~30 μm)按质量比3:5:2进行复配,制备出3种超细复合型掺合料,并相应命

名为UCA-0, UCA-200, UCA-400。以C30混凝土为基准,依据《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ 55—2011)设计混凝土配合比,并以10%的掺量替代水泥。同时设置未添加β-半水石膏的混凝土(CC-1)及掺入α-半水石膏掺合料的混凝土(CC-2)为对照组,基准配合比及替代后的具体配比见表2。

表2 混凝土配合比 kg/m³
Tab. 2 Concrete mix proportion kg/m³

组别	水泥	掺合料	砂	碎石	水	减水剂
CC-1	380	0	650	1 119	171	3.8
CC-2	342	38	650	1 119	171	3.8
UCA-0	342	38	650	1 119	171	3.8
UCA-200	342	38	650	1 119	171	3.8
UCA-400	342	38	650	1 119	171	3.8

在混凝土试件制备过程中,首先将水泥和掺合料等原料置于(20±2) ℃环境中进行温度平衡,测定骨料含水率并相应调整配合比参数;随后使用搅拌机将水泥、掺合料及砂石干拌混合60 s,再加入水与减水剂继续湿拌120 s;将拌合均匀的混凝土分层装入标准试模,经垂直振捣至表面浮浆明显且无气泡溢出后抹平表面,试件在常温下静置1~2 d后脱模,并立即移入(20±2) ℃、相对湿度≥95%的标准养护室,分别按7 d与28 d龄期进行养护,养护期间所有试件彼此保持≥10 mm的间隔。

1.4 表征与测试

1.4.1 β-半水石膏表征

采用Mastersizer 3000+Lab型激光粒度分析仪(测试范围0.1~1 000 μm)测试3种不同细度的β-半水石膏样品的粒径分布,记录其平均粒径及比表面积等参数。采用美国FEI公司Quanta 200型扫描电子显微镜观察样品表面形貌:取适量干燥保存的β-半水石膏固定于碳导电载玻片,经喷金处理后于室温下干燥静置2 h,随后观察颗粒形貌及表面结构。

1.4.2 混凝土性能测试

为分析β-半水石膏细度对混凝土力学性能的影响,依据《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019),将制备的混凝土浇筑为标准试件,并分别测试掺有不同细度β-半水石膏混凝土试件在7,28 d龄期的抗压强度与抗折强度。为进一步探究β-半水石膏细度对混凝土长期性能的调控作用,依据《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2024),对养护28 d的试件进

行耐久性测试: 采用快速氯离子迁移系数法测试 Cl^- 迁移系数, 采用慢冻法评估其抗冻融性能; 利用碳化箱加速碳化法测试其抗碳化性能。

2 结果与讨论

2.1 煅烧工艺对 β -半水石膏物相组成的影响

为保障球磨改性原料的纯度与稳定性, 先通过烘干控制脱硫石膏的含水率, 再优化煅烧参数实现二水石膏向 β -半水石膏的高效转化。脱硫石膏样品烘干处理结果如图 1。

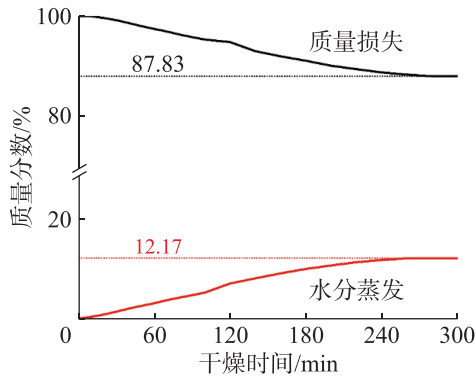


图1 脱硫石膏的烘干处理结果

Fig. 1 Drying treatment result of desulfurization gypsum

由图 1 可知: 脱硫石膏烘干至 300 min 时质量与 280 min 时相同, 表明样品达到恒重, 故终止烘干; 经 60 °C 烘干 300 min 后, 其质量损失率为 12.17%, 说明游离水与吸附水已基本脱除, 可有效避免水分对后续煅烧转化过程的干扰^[19]。该预处理过程实现了脱硫石膏含水率的精准控制, 为 β -半水石膏的制备提供了一致性良好的原料, 最大限度降低水分对转化过程的影响。使用烘干至恒重的脱硫石膏在相同煅烧时间、不同温度条件下进行煅烧处理, 其质量变化如表 3, 所得产物物相组成如图 2。

从表 3 可看出: 在相同煅烧时间下, 随着煅烧温度升高, 脱硫石膏的质量损失率逐渐增大, 在 120, 140, 160, 180 °C 下质量损失率分别为 14.66%, 16.98%, 17.45% 和 18.44%, 相应半水石膏转化率从 37.45% 提高至 93.53%, 表明高温有助于脱除脱硫石膏中的结晶水, 促进其向半水石膏转化; 当煅烧温度为 120 °C 时, 脱硫石膏的水分蒸发量较小, 这是由于煅烧前对脱硫石膏烘干至恒重, 大部分游离水和吸附水已被去除。结合图 2 可知: 120 °C 下煅烧所得产物仍以二水石膏为主, 但在 14.91°, 25.98°, 31.27°, 49.20°, 54.81° 和 55.02° 处出现 β -半水石膏衍射信号, 表明有少量转化发生。受温度限制, 煅烧过程不够充分, 大量二水石膏未能完成脱水, 导致产物主要成分仍

为二水石膏, 并含少量半水石膏。当煅烧温度为 140 °C 时, 质量损失率由 14.66% 增至 16.98%, 增幅 15.83%。同时二水石膏在 11.82° 与 29.01° 处的特征峰完全消失, 20.56° 处特征峰强度减弱, 其余大部分二水石膏特征峰基本消失, 表明脱硫石膏大部分转化成 β -半水石膏, 产物以 β -半水石膏为主, 仅残留少量未转化的二水石膏^[21]。煅烧温度进一步提高至 160, 180 °C 时, 二水石膏的所有特征峰完全消失, 说明在煅烧温度大于 160 °C 的条件下, 二水石膏能够完全转化为半水石膏。

表 3 不同煅烧温度下脱硫石膏的质量变化

Tab. 3 Mass change of desulfurized gypsum at different calcination temperatures

煅烧温度/°C	煅烧前质量/g	煅烧后质量/g	煅烧时间/min	水分蒸发量/%	半水石膏转化率/%
120	1.002 3	0.855 4		14.66	37.45
140	1.005 4	0.834 7	120	16.98	86.71
160	0.999 7	0.825 3		17.45	88.89
180	0.999 2	0.814 9		18.44	93.53

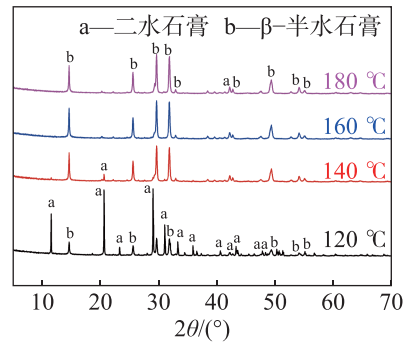


图2 不同煅烧温度下产物的物相组成

Fig. 2 Phase composition of the products calcined at different temperatures

从产物品质看, 160 °C 是脱硫石膏脱水生成 β -半水石膏的适宜温度, 此温度下二水石膏脱水转化充分, 所得 β -半水石膏结晶度高、结构完整, 为球磨改性提供高纯度、高活性的原料, 有利于调控其在水泥基材料中的性能。尽管 180 °C 转化率更高, 产物纯度达标, 但过度煅烧会导致杂质分解与晶体缺陷, 影响其水化活性与球磨响应性。综合纯度和反应活性, 选用 160 °C 煅烧产物作为研究对象。

2.2 球磨改性对 β -半水石膏物性的影响

2.2.1 β -半水石膏粒度的粒度分布

为探究不同粒度 β -半水石膏制备的超细复合掺合料对混凝土性能的影响, 对最优条件 (60 °C 烘干 300 min、160 °C 煅烧 120 min) 下制备的 β -半水

石膏进行 200, 400 s 球磨处理, 其粒度分布特征如图 3, 表 4。

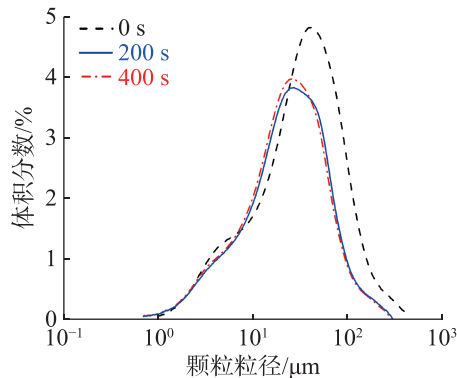


图3 球磨改性处理对 β -半水石膏粒度组成的影响规律

Fig. 3 Influence of ball-milling modification on the particle size distribution of β -hemihydrate gypsum

表 4 不同球磨改性处理时间下 β -半水石膏的物性参数

Tab. 4 Physical parameters of β -hemihydrate gypsum under different ball-milling durations

球磨处理时间/s	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均粒径/ μm
0	951	81.22
200	1 062	54.14
400	1 185	50.75

从图 3 可看出: 不同球磨时间下的 β -半水石膏粒度分布均呈现正态分布特征, 球磨处理并未改变其整体分布形态, 但显著影响颗粒的集中区间; 随着球磨时间延长, 颗粒集中区间向细粒级方向偏移, 且平均粒径逐渐减小。由表 4 可知: 未经球磨处理的 β -半水石膏平均粒径为 81.22 μm , 球磨 200 s 后平均粒径降至 54.14 μm , 降幅达 33.34%; 继续球磨至 400 s 时, 平均粒径进一步降至 50.75 μm , 较 200 s 时仅降低 6.26%。表明球磨初期粒径细化效果更为显著, 而后期可能因颗粒团聚或机械力趋于平衡, 细化效率明显下降。

上述粒度变化特征直接影响 β -半水石膏在水泥基材料中的物理与化学行为。球磨改性处理主要通过物理作用改变 β -半水石膏的颗粒尺寸与粒径集中区间。粒径细化显著增大了其比表面积, 从而增强与水泥基材料的界面接触效率, 可为水化反应提供更多活性位点。同时, 高纯度 β -半水石膏在球磨过程中成分均一性得以保持, 有效避免了杂质对水化进程的干扰, 可为混凝土强度的提升奠定稳定的物质基础。

2.2.2 β -半水石膏的微观结构

不同细度 β -半水石膏的表面形貌如图 4。

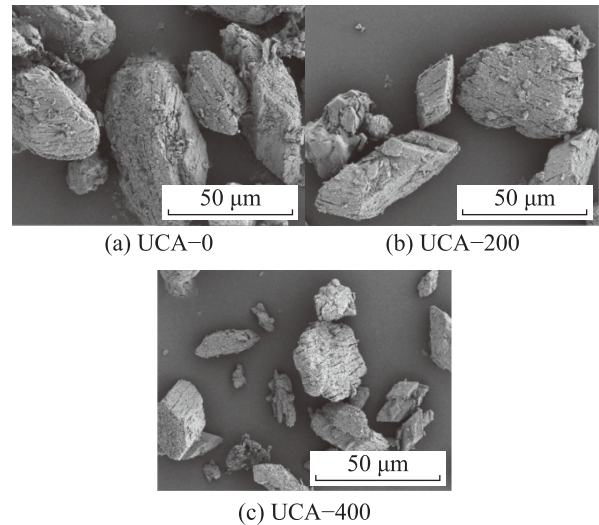


图4 β -水石膏的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of β -hemihydrate gypsum

由图 4 可看出: β -半水石膏颗粒均呈分散的菱形块状结构, 且随着球磨改性时间的延长, 颗粒尺寸逐渐减小, 分散性明显提升; 球磨处理过程中, 颗粒间因机械碰撞和摩擦而发生磨损破碎, 随着球磨时间增加, 颗粒被进一步细化, 形成尺寸分布更均匀的小颗粒, 可为后续超细复合掺合料的制备提供成分均一的物料基础^[22]。一方面, 机械力诱导细化的 β -半水石膏更易均匀分散, 为高性能掺合料的制备提供了稳定的物理基础; 另一方面, 颗粒尺寸减小使其比表面积增大, 暴露出更多表面活性位点, 显著提升了其与水分子之间的接触效率和吸附活性。值得注意的是, β -半水石膏的颗粒细化存在物理极限, 尽管球磨未改变其晶体形貌, 但颗粒内部因机械力作用呈现酥松化特征, 通过降低致密度和增加内部孔隙率, 进一步增强了物理活化效果。

2.3 β -半水石膏掺合料对混凝土性能的增强效应

不同细度 β -半水石膏复配的超细复合掺合料(UCA-0, UCA-200, UCA-400)及对照组(CC-1, CC-2)混凝土的性能测试结果如表 5。以 CC-1 为基准, 量化计算各组强度增长率并分析抗折/抗压强度协调性, 结果如图 5。

从表 5 可看出: 与基准组 CC-1 相比, 掺入 α -半水石膏或 β -半水石膏基超细复合型掺合料(UCA)的混凝土在 7 d 和 28 d 抗压强度、抗折强度及抗冻融性能方面均显著提升; 同时 Cl^- 迁移系数降低, 碳化深度减小, 表明复合掺合料通过微集料填充效应有效增强了混凝土密实性。其中, CC-2, UCA-400 组的 7 d 抗压强度分别较 CC-1 提高 31.1% 和 35.9%, 28 d 抗压强度增幅分别为 33.7% 和 41.6%, 说明掺

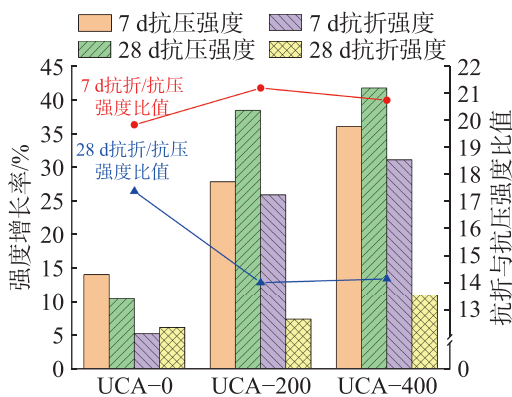
合料不仅加快了强度发展速率,也提高了最终强度水平。在抗折强度方面, α -半水石膏对28 d抗折强度的提升有限;而 β -半水石膏随球磨时间延长,其7 d和28 d抗折强度逐步提高,但整体增幅仍低于抗压强度,说明抗折强度的改善依赖于掺合料与水泥基体间微观结构的协同增强作用。在耐久性方面,CC-2与UCA-400组的CI迁移系数较CC-1分别降

低了52.1%和66.9%,抗冻融次数分别提高至220次和215次,碳化深度分别降至10.2 mm和8.7 mm。经球磨改性的 β -半水石膏因颗粒进一步细化,通过优化混凝土密实结构与水化产物共同形成的碱性环境,有效延缓了 CO_2 侵入,从而显著降低碳化深度,进一步提升混凝土的耐久性能。

表5 混凝土综合性能的测试结果

Tab. 5 Test results of comprehensive performance of concrete

试样	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa		CI迁移系数/ $(\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	抗冻融次数/次	碳化深度/mm
	7 d	28 d	7 d	28 d			
CC-1	27.0	45.4	5.8	8.2	25.04	160	15.1
CC-2	35.4	60.7	6.8	8.4	12.00	220	10.2
UCA-0	30.8	50.1	6.1	8.7	11.18	170	9.2
UCA-200	34.5	62.8	7.3	8.8	9.21	185	8.9
UCA-400	36.7	64.3	7.6	9.1	8.29	215	8.7

图5 球磨改性 β -半水石膏对混凝土强度增长率及抗折/抗压协调性的影响Fig. 5 Influence of ball-mabration modified β -hemihydrate gypsum on the strength growth rate and flexural/compressive ratio of concrete

在图5中,以未掺石膏组(UCA-0)为基准,量化了球磨改性对性能的调控规律。球磨处理显著提高了7 d和28 d的抗压强度增长率,且在早期改性阶段效果更为明显。随着球磨时间的延长,混凝土7 d抗压强度增长率依次达到14.07%,27.78%,35.93%,28 d抗压强度增长率分别为10.35%,38.33%,41.63%。相比之下,抗折强度的增长率普遍低于抗压强度,且对7 d抗折强度的提升更为显著,其增长率随球磨时间依次为5.17%,25.86%,31.03%,而28 d抗折强度增长率分别为6.10%,7.32%,10.98%。抗折/抗压强度比值的变化进一步反映了 β -半水石膏随球磨时间增加对混凝土性能产生的动态影响。

上述性能变化与球磨改性后的材料特性密切相

关。经过球磨细化的 β -半水石膏颗粒表面性质发生改变,粒度分布更加均匀,通过物理填充作用有效减少了界面孔隙,增大了其与水泥浆体的接触面积。此外,基于石膏-水泥的已知反应机理,高活性 β -半水石膏快速释放 SO_4^{2-} ,其与水泥中的 C_3A 反应生成短柱状钙矾石,协同C—S—H凝胶共同强化早期强度,这对混凝土7 d抗压强度的提升尤为显著^[23]。短柱状钙矾石晶体相互交织和穿插,填充孔隙并增强水泥内部的结构支撑。然而,此类晶体对水泥拉伸韧性的改善效果弱于对抗压强度的增强,导致抗折强度的增长幅度滞后于抗压强度。随球磨时间进一步延长,混凝土的强度发展逐渐趋于同步。后期强度增长以体系密实化为主导机制,随养护龄期延长, β -半水石膏持续激发粉煤灰与矿粉的火山灰活性,二次水化反应生成的C—S—H凝胶进一步填充并密实微观结构,使28 d强度持续提升^[24]。同时,钙矾石晶体在碱性环境中持续生长,形态由短柱状逐渐转变为长柱状,增强了晶体之间的桥接作用,与C—S—H凝胶协同提升抗折强度。但由于超细复合型掺合料并未能显著增强水化产物之间的黏结力,抗折强度的增长幅度仍远低于抗压强度,导致抗折/抗压强度比持续降低并最终趋于稳定。

综上所述,球磨改性虽可显著提升混凝土抗压强度,但在韧性与强度的协同优化方面仍显不足,尤其对抗压强度的改善较为有限。球磨处理后的 β -半水石膏虽具良好增强效果,但其快速水化特性可能引发局部水化热集中,导致温度应力和微裂缝,降低结构密实性与耐久性^[25];水化转化为二水石膏时

伴随的体积膨胀易产生内部应力,造成结构破坏;此外,在碱性环境中生成的三硫型水化硫铝酸钙(钙矾石)还可能引起二次膨胀效应^[26-27]。为此,本文将 β -半水石膏掺量优化为10%,在保障强度提升的同时控制热应力风险;通过引入复合缓凝剂调控其水化速率,使之与水泥水化相协调,避免早期结构缺陷;并利用粉煤灰与矿粉的协同作用,借助矿物掺合料对钙矾石的包裹及孔结构优化作用抑制膨胀,无需调整水泥熟料中 C_3A 的含量。表5中28d抗冻性能与碳化深度的结果证实该体系稳定性良好。参考同类低掺量体系的长期数据^[19]可知,经球磨细化的 β -半水石膏反应更为充分,后期体积变形可控,适用于非承重结构应用。

3 结论

本研究采用煅烧与球磨协同的方法制备 β -半水石膏,探究其对混凝土性能的调控机制,得到如下主要结论:

1) 经60℃,300min烘干处理后,脱硫石膏中游离水与吸附水去除率达12.17%,为后续相变转化提供了稳定的预处理基础。煅烧温度对 β -半水石膏转化率影响显著,140℃时转化率为86.71%,当温度升至160℃及以上时转化率可超过88.89%,所得产物结晶度高、杂质少,满足高性能掺合料对原料纯度的要求。

2) 球磨改性可有效调控 β -半水石膏的物理特性。随球磨时间由0s增至400s,材料平均粒径由81.22 μm 减至50.75 μm ,比表面积从951 m^2/kg 增至1185 m^2/kg ;颗粒形貌由菱形块状变为均匀细颗粒,表面活性位点增加,水化动力学性能显著增强,更利于在混凝土中应用。

3) 球磨改性 β -半水石膏对混凝土性能的提升效果具有显著的细度依赖性。与基准组相比,经400s球磨处理的试样,其7d和28d抗压强度分别提升35.93%和41.63%,抗折强度则分别提高31.03%和10.98%。其增强机制主要归因于:超细颗粒的物理填充优化孔隙结构;高活性 β -半水石膏释放的 SO_4^{2-} 与 C_3A 反应生成钙矾石,强化了早期强度;且在后期持续激发火山灰效应,促进C—S—H凝胶二次生成,最终实现了强度与耐久性的协同提升。

综上所述,通过将掺量优化为10%、采用复合缓凝剂调控水化进程,并利用矿物掺合料协同抑制膨胀,有效缓解了 β -半水石膏因快速水化引发的热应力集中与体积膨胀风险。未来研究可进一步关注

混凝土的长期耐久性能,如180d以上的体积稳定性与钢筋锈蚀行为,并加强其在工程场景中的适配性验证,为脱硫石膏的规模化应用提供更全面的技术支撑。

参考文献:

- [1] 杨再银. 碳达峰碳中和形势下石膏建材的发展趋势[J]. 硫酸工业, 2021(8):1-4.
YANG Z Y. Development trend of gypsum building materials under the situation of carbon peak and carbon neutralization[J]. Sulphuric Acid Industry, 2021(8):1-4.
- [2] 高志刚,王靖宇,罗纯仁,等. 我国脱硫石膏的综合利用现状与展望[J]. 工业安全与环保, 2024, 50(1):103-106.
GAO Z G, WANG J Y, LUO C R, et al. Present situation and prospect of comprehensive utilization of desulfurization gypsum in China[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2024, 50(1):103-106.
- [3] TANG M L, LI X R, SHEN Y S, et al. Kinetic model for calcium sulfate α -hemihydrate produced hydrothermally from gypsum formed by flue gas desulfurization[J]. Journal of Applied Crystallography, 2015(48):827-835.
- [4] YANG L, JING M, LU L C, et al. Effects of modified materials prepared from wastes on the performance of flue gas desulfurization gypsum-based composite wall materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 257:119519.
- [5] 姜龙,郭智慧,刘轩,等. 燃煤固废用于固碳的环境风险评估及效益分析[J/OL]. 环境工程技术学报, (2025-05-29). <https://link.cnki.net/urlid/11.5972.X.20250529.1635.007>.
JIANG L, GUO Z H, LIU X, et al. Environmental risk assessment and benefit analysis of coal-fired solid waste after carbon sequestration[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, (2025-05-29). <https://link.cnki.net/urlid/11.5972.X.20250529.1635.007>.
- [6] RIVERO A J, SATHRE R, NAVARRO J G. Life cycle energy and material flow implications of gypsum plasterboard recycling in the European Union[J]. Resources Conservation and Recycling, 2016, 108:171-181.
- [7] BOONSERM K, SATA V, PIMRAKSA K, et al. Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash and using waste gypsum as additive[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(7):819-824.
- [8] LI X K, HAN J R, LIU Y, et al. Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281:119849.
- [9] CAILLAHUA M C, MOURA F J. Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2018, 7(2):190-197.
- [10] GUAN W M, QI Q, ZHANG Z Y, et al. Effect of sand particle size on microstructure and mechanical properties of gypsum-cemented similar materials[J]. Materials, 2020,

- 13(3):765.
- [11] XU Z H, HU D, AN R, et al. Preparation of superfine and semi-hydrated flue gas desulfurization gypsum powder by a superheated steam powdered jet mill and its application to produce cement pastes[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 17:e01549.
- [12] ZHANG J J, TAN H B, HE X Y, et al. Compressive strength and hydration process of ground granulated blast furnace slag-waste gypsum system managed by wet grinding[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 228:116777.
- [13] 高乾丰, 石薛可, 曾铃, 等. 多源固废协同固化软土的力学特性与微观机理研究 [J]. *公路工程*, 2025, 50(3): 63–73.
GAO Q F, SHI X K, ZENG L, et al. Mechanical properties and microscopic mechanisms of soft soil co-stabilized by multi-source solid wastes research[J]. *Highway Engineering*, 2025, 50(3):63–73.
- [14] BARAN E, HYNOWSKI M, KOTWICA L, et al. A study of the influence of cement addition and humidity on the mechanical strength and microstructure of flue gas desulfurization gypsum-cement plasters[J]. *Materials*, 2024, 17(10):2374.
- [15] 刘明帝, 秦吉, 董晨, 等. 脱硫石膏-废水泥碳化再生砌块的力学性能及机理 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(11):1–8.
LIU M D, QIN J, DONG C, et al. Mechanical properties and mechanism of desulphurized gypsum-waste cement carbonized recycled block[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(11):1–8.
- [16] 高宏宇, 田凤媛, 刘红宇. 循环流化床粉煤灰/脱硫石膏协同利用制备人造石及其性能研究 [J]. *电力学报*, 2023, 38(5):434–441.
GAO H Y, TIAN F Y, LIU H Y. Preparation of artificial stone by synergistic utilization of circulating fluidized bed fly ash/desulphurized gypsum and its properties[J]. *Journal of Electric Power*, 2023, 38(5):434–441.
- [17] LIU C, YAN C W, LI J Q, et al. Effect of desulfurization gypsum on alternating-current impedance characteristics of all-solid-waste belite sulphoaluminate cement mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 450:138666.
- [18] 张晓强, 张鲁豫, 房刚, 等. 高流态固废基充填材料性能优化 [J]. *混凝土*, 2025(6):192–196.
ZHANG X Q, ZHANG L Y, FANG G, et al. Performance optimization of waste based filling material with high flow state[J]. *Concrete*, 2025(6):192–196.
- [19] 王海波, 虞晓婧, 崔宁, 等. 正交试验协同 BP 神经网络充填材料配比及强度预测研究 [J]. *水泥*, 2025(5):69–74.
WANG H B, YU X Q, CUI N, et al. Prediction of filling material ratio and strength by orthogonal test and BP neural network[J]. *Cement*, 2025(5):69–74.
- [20] LUAN Y C, WANG J H, MA T, et al. Modification mechanism of flue gas desulfurization gypsum on fly ash and ground granulated blast-furnace slag alkali-activated materials: Promoting green cementitious material[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 396:132400.
- [21] 郝建英, 王升昌, 陈佳宁, 等. 复合转晶剂对建筑石膏性能的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(11):4027–4034.
HAO J Y, WANG S C, CHEN J N, et al. Effects of composite crystal modifiers on properties of calcined gypsum[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(11):4027–4034.
- [22] 左祥龙, 左坤, 侯宁, 等. 脱硫石膏-粉煤灰流态轻质土宏观力学性能研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(10): 3722–3731.
ZUO X L, ZUO K, HOU N, et al. Macroscopic and microscopic mechanical properties of desulfurization gypsum fly ash flowable lightweight soil[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(10):3722–3731.
- [23] 王亚楠, 赵德强, 曹亮宏, 等. 脱硫石膏对微膨胀基层水泥性能与早期水化的影响 [J]. *武汉理工大学学报*, 2022, 44(10):6–10.
WANG Y N, ZHAO D Q, CAO L H, et al. Effect of desulfurized gypsum on properties and early hydration of slight-expansive road base cement[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2022, 44(10):6–10.
- [24] 陆青清. 脱硫石膏水泥稳定碎石减缩与增强行为机制 [J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2021, 51(1):252–258.
LU Q Q. Strength enhancement and shrinkage reduction mechanism of desulfurized gypsum cement stabilized aggregates[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2021, 51(1):252–258.
- [25] 魏国平, 张玉. 无水盐石膏快速水化-工业化生产的调试 [J]. *山东化工*, 2025, 54(1):181–184.
WEI G P, ZHANG Y. Rapid hydration of anhydrous salt gypsum-commissioning of industrial production[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2025, 54(1):181–184.
- [26] 杜新宇, 陈潇, 周明凯, 等. 含硫酸盐类固废对硅酸盐水泥水化影响研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(5):1710–1720.
DU X Y, CHEN X, ZHOU M K, et al. Effects of sulfate-containing solid wastes on hydration of Portland cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(5):1710–1720.
- [27] ZHAO Y H, YAO J, ZHANG S Q, et al. Properties and hydration mechanism of eco-friendly binder from circulating fluidized bed bottom ash, carbide slag, and desulfurization gypsum[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 457:139411.

责任编辑:丁吉海