

文章编号: 1000-7598-(2007) 增刊-0098-05

磷石膏混合料的再生

赵艳, 石名磊

(东南大学 岩土所, 南京 210096)

摘要: 磷石膏加入二灰混合料, 可以有效提高二灰混合料的早强, 并且改善基层的路用性能。但是磷石膏含量过大, 则造成混合料膨胀过大, 强度降低甚至丧失。基于磷石膏石灰粉煤灰混合料的反应机制, 通过一系列的室内和室外试验说明: 不当的磷石膏配合比, 是造成某磷石膏石灰粉煤灰混合料底基层遇水膨胀量增大、强度丧失的主要原因。同时, 验证了粉煤灰含量与磷石膏含量最佳配合比为 1: 1, 在此基础上提出磷石膏混合料的再利用的处置方案。

关键词: 磷石膏石灰粉煤灰混合料; 膨胀

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

Research on reusing phosphogypsum-fly ash-lime solidified mixtures

ZHAO Yan, SHI Ming-lei

(Rock and Soil Mechanics Research Institute of Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Phosphogypsum-fly ash-lime solidified mixtures can form strength in a short time for the mixture, but excessive phosphogypsum will result in the expansion and the loss of strength. This technical note summarizes strength-forming mechanism of phosphogypsum mixtures for subbase constructions. The experimental results indicate that excessive phosphogypsum resulted in the expansion. The loss of strength and the optimum grading of phosphogypsum and fly ash is 1 to 1. The program of reusing phosphogypsum mixtures is discussed based on it.

Key words: phosphogypsum-fly ash-lime solidified material; swell

1 引言

磷石膏是湿法生产磷酸的副产品。我国满负荷生产时年排放磷石膏约 2×10^7 t, 利用率不足10%。磷石膏的大量堆存, 不仅占用大量的土地和水域, 造成了严重的环境污染^[1]。

磷石膏在公路建设的研究应用已经越来越广泛, 磷石膏的研究从当作水泥固化剂开始, 主要研究磷石膏在水泥路面中的作用^[2-4], 近几年越来越多人研究磷石膏改善二灰类底基层、基层的力学性能^[5, 6]及反应机制^[7], 研究发现磷石膏的合理应用可以提高石灰土、二灰土早期强度, 增强结构的整体性, 降低基层材料的收缩, 提高抗裂性能, 提高抗冲刷能力。磷石膏是一种优良的筑路添加剂。磷石膏用于铺筑路面基层、低基层, 取得了显著成效, 不但提高了路面使用品质, 而且降低了工程造价,

变废为宝。

但是, 我国关于磷石膏在道路工程中的利用的研究起步较晚, 还未形成成熟、系统的理论, 其设计理论、施工技术、检测技术还未完善, 工程应用实例不多。

南京某次干道地下水位浅, 连续下雨后, 底基层进水, 表面大面积严重隆起, 二灰土层板体性破坏严重, 且强度丧失, 本文就病害发生原因和处置方案进行了研究和处置试验。

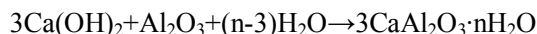
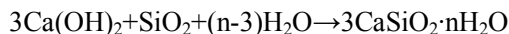
2 磷石膏二灰混合料作用机制

在粉碎的土中掺入适量的磷石膏、石灰粉、煤灰和水, 混合料则发生一系列的物理化学变化, 从而使土的性质发生根本的变化。其初步化学反应主要是火山灰反应: 碱性石灰与粉煤灰中的活性氧化硅(SiO_2)和活性氧化铝(Al_2O_3)之间, 分别生成

收稿日期: 2007-04-28

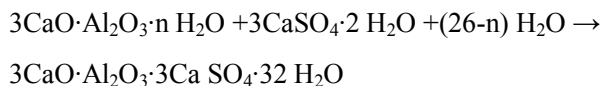
作者简介: 赵艳, 女, 硕士研究生, 主要从事道路工程研究。E-mail: pidan064@163.com。

水化硅酸钙($3\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和水化铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 化学反应为



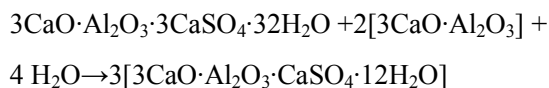
火山灰反应的产物水化硅酸钙和水化铝酸钙是胶凝物质, 这些胶凝物质在土微粒团外形成一层稳定保护膜, 它具有水硬性能并在固体和水两相环境下发生硬化。胶凝物质将松散土团粒胶结为整体, 使固化土产生一定的强度, 但不能有效地填充土体孔隙, 阻碍了固化土强度的进一步提高。

生成产物中的水化铝酸钙将继续与磷石膏中的主要成分二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)进一步反应, 生成三硫型水化铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) (简称钙矾石AFt)。其化学反应式为



钙矾石是一种六角形断面的针状晶体。一方面填充部分孔隙, 降低了加固土的孔隙量; 另一方面由于其针刺状或柱状晶体在孔隙中相互交叉和水化硅酸钙水化铝酸钙一起形成空间结构, 减小了加固土孔隙的平均孔径, 又起到支撑孔隙的作用。

钙矾石处于亚稳态, 当水化铝酸钙存在时, 将继续与水化铝酸钙反应, 生成柱状单硫型水化铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 最终达到稳定状态。其化学方程式为



二灰磷石膏混合料强度形成两个步骤相辅相成, 火山灰反应是强度形成的基础, 钙矾石及单硫型水化铝酸钙生成是强度发展的延续^[7]。

钙矾石最大的特点就是会产生体积膨胀, 虽然它起到增强和密实作用, 促进早期强度提高; 但当磷石膏过多, 膨胀会破坏已有凝胶体, 导致早期、后期强度都有所降低; 同时火山灰反应不足, 大部分二水硫酸钙未参与反应, 形成纯磷石膏软弱夹层, 导致强度下降。

3 底基层混合料物理力学性质

对现场进行了较为细致的探勘明显看出, 现场底基层表面大面积严重隆起, 显著膨胀软化, 底基层厚度显著增加, 即由施工时的18 cm, 增加至连续降雨浸水后的26~32 cm。

鉴于病害情况, 通过室内实验对底基层混合料进行物理力学性质测试。

3.1 物理组成

经过X荧光定量分析原混合料结果见表1, 由表可以看出, 原混合料含有约7%的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为磷石膏的主要成分。

3.2 含水率检测

原混合料的施工控制参数为含水率为19%、干密度为 1.54 g/cm^3 , 对现场不同点位的底基层混合料的含水率进行测试, 由表2可知, 底基层混合料浸水后, 含水率相对施工控制含水率19%剧增, 超过20%。

表1 原混合料的矿物成分

Table 1 Mineral-chemical analysis of the mixture

试样	矿物成分							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	TiO_2	P_2O_5	其他
二灰混合料	48.7	14.4	4.7	11.2	7.1	0.7	0.5	12.5
素土	62.8	18.1	5.4	1.2	0.04	0.8	0.1	11.5

表2 混合料含水率测试

Table 2 Result of moisture content for mixture

试样	点位						平均值
	1	2	3	4	5	6	
混合料	44	45	43	44	45	46	44

3.3 界限含水率试验

对素土和原混合料进行界限含水率试验, 测试结果显示, 原素土处于低液限粘土与高液限黏土分界处, 为典型黏土, 参见标准塑性图1, 不具有膨胀性; 而二灰土混合料的液限含水率由素土的50%不到, 升至约60%左右, 且塑限含水率也由素土的25%左右, 升至40%。

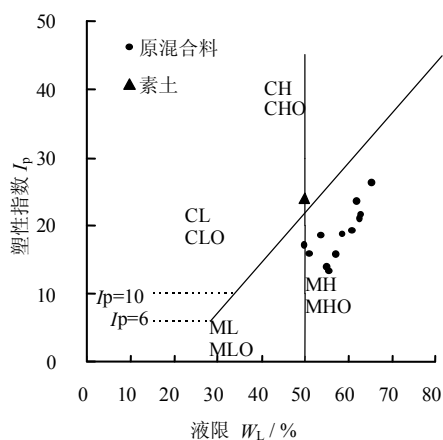


图1 素土和原混合料塑性土

Fig.1 Plasticity chart of soil and mixture

由图1可知, 二灰混合料为高液限土, 具有膨胀的可能; 高塑限相对碾压控制含水率, 具有大量

吸水潜在能力。

3.4 膨胀试验

针对现场混合料和自制混合料进行了膨胀量试验, 试验分为两组, 每组 3 个平行试验, 一组为有荷膨胀量试验, 另一组为无荷膨胀量试验, 试验分别按交通部规范 T0126-93 和交通部规范 T0125-93 进行。

试验试样初始含水率、干密度及测试成果分别参见图 2 和图 3, 可见新制混合料试样的无荷膨胀量平均值为 40 %, 均远远大于 8 %, 处于高膨胀势。

3.5 水稳试验

原混合料按击实试验成型, 浸水 3 d 后, 发现试样崩塌而不成型。

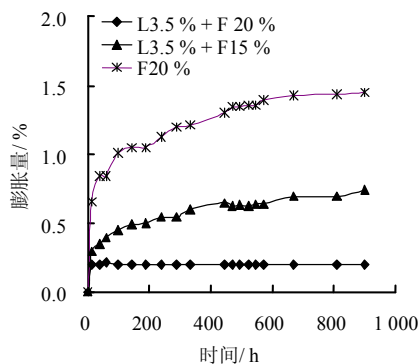


图 2 原混合料膨胀量随时间变化 (0 kPa)
Fig.2 Variation of relative swell with time for mixture (unloaded)

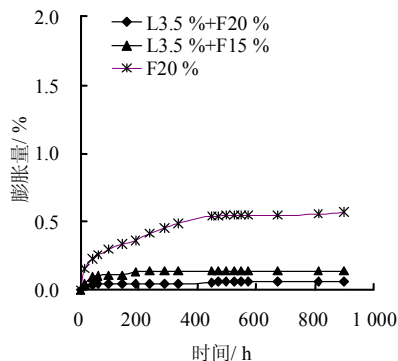


图 3 原混合料膨胀量随时间变化 (10 kPa)
Fig.3 Variation of relative swell with time for mixture (10 kPa)

3.6 小结

从上述试验得出, 由于混合料中磷石膏的主要成分二水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与水化铝酸钙 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 反应产物钙矾石使土质发生根本的改变, 钙矾石的存在使混合料具有膨胀可能和持水能力强的基本特征。但随着龄期的增加, 钙矾石的生成, 在富水条件下体积膨胀, 破坏形成的凝胶体导致表面大面积严重隆起, 强度丧失。

4 混合料再利用室内试验

4.1 膨胀试验

在综合原混合料特性的基础上, 根据参加材料的不同, 选用不同的方案进行了再利用磷石膏二灰土的配合比设计。鉴于上述混合料试样的胀缩量相对较大, 主要采用无荷膨胀量、有荷膨胀量试验进行控制。

对不同配合比的混合料进行击实试验得出最佳含水率和最大干密度 (见表 3)。根据表 3 得出的结果控制不同配合比的含水量和干密度, 进行无荷膨胀量。结果见图 4, 可以看出, 当粉煤灰含量与磷石膏含量为 1: 1 时, 石灰剂量为 3.5 % 时膨胀量最小。此外, 当二灰混合料中掺入磷石膏后, 最佳含水率显著增加。

表 3 不同配合比混合料重型击实试验结果
Table 3 Result of heavy compaction test for different gradations mixture

配合比	最大干密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	最佳含水率 /%
L3.5 % + F15 %	1.34	33.6
L3.5 % + F20 %	1.34	32.9
F15 %	1.35	32.60
F20 %	1.34	32.60
3.5L %	1.44	35.20
6.5L %	1.40	35.80
L6.5 % + F18 %	1.36	31.50
L6.5 % + F18 % + C2 %	1.37	29.80
C2.5 %	1.41	34.30

注: L 为石灰; F 为粉煤灰; C 为水泥

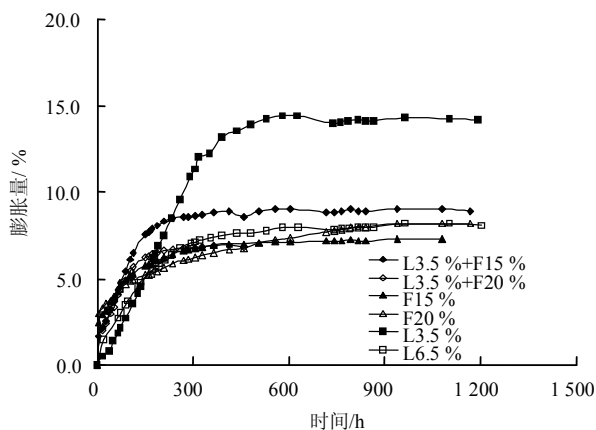


图 4 不同配合比混合料膨胀量随时间变化 (10 kPa)
Fig.4 Variation of relative swell with time for different gradations mixture (loaded 10 kPa)

4.2 龄期对混合料的影响

选择了 3.5 % 石灰 + 20 % 粉煤灰、3.5 % 石灰 + 15 % 粉煤灰、20 % 粉煤灰 3 种配合比, 进行了养生条件磷

石膏石灰粉煤灰底基层的膨胀量试验, 参见图 5 和图 6。试验结果显示, 养生后试样的膨胀量相对无养生条件下明显降低, 且 3.5 %石灰+20 %粉煤灰组合配改良再生膨胀性二灰土底基层材料的效果最好。

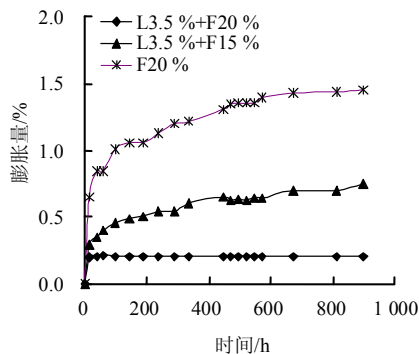


图 5 改良后混合料膨胀量随时间变化 (无荷载)

Fig.5 Variation of relative swell with time For improved mixture (unloaded)

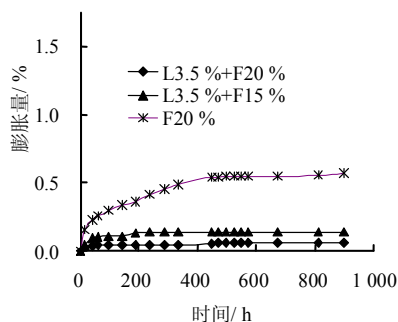


图 6 改良后混合料膨胀量随时间变化 (10 kPa)

Fig.6 Variation of relative swell with time For improved mixture (10 kPa)

4.3 无侧限抗压强度

选用 3.5 %石灰+20 %粉煤灰的配和比, 在最佳含水率下按交通部规范击实成型, 按不同的龄期测定其无侧限抗压强度, 7 d 无侧限抗压强度为 0.71 MPa, 14 d 无侧限抗压强度 1.87 MPa, 大于规范规定的 0.5 MPa, 强度满足要求。

5 混合料再利用室外试验

鉴于上述试验成果, 安排了 150 m 试验段, 选用 3.5 %石灰+20 %粉煤灰的配和比, 掺灰及搅拌粉碎。鉴于膨胀性二灰土的塑限含水率接近偏高 40 %, 建议采用调湿含水率控制碾压再生二灰土, 含水率要求达到 35 %~37 %。建议石灰掺加时间, 宜在含水率晾晒接近上述标准时进行, 并及时碾压, 确保再生二灰土的强度。

试验段碾压养护 7 d 后, 在试验段挖一 5 m×5 m

正方形的水渠, 浸泡并模拟富水状态, 半月后发现再无膨胀现象, 说明改良混合料的水稳性能良好。

试验段施工完成后, 一个月在改良试验段中 6 个桩号的累积 24 个点位进行了 PFWD 测试和平行的载荷板测试, 参见表 4。路面底基层的回弹模量一般大于 60 MPa, 且高等级公路更是要求达到 80~100 MPa。而试验段数据显示, 二灰土底基层的路用性能指标——回弹模量值大部分满足要求, 但相对偏低, 主要分布在 45~110 MPa, 可能与冬季施工养护温度偏低, 夜晚温度降至 0℃ 以下, 表层冻害影响不无关系。

施工完成后二个月进行 PFWD 测试和弯沉测试 (见表 5), PFWD 测试的回弹模量平均值为 338.5 MPa, 说明改良混合料路用性能指标大大提高, 满足要求。

表 4 PFWD 及承载板测试回弹模量 (单位: MPa)

Table 4 Modulus of resilience of PFWD and loading plate test (unit: MPa)

测点 里程	检测 方法	测点位置			
		右 1	右 2	左 1	左 2
1	PFWD	84.63	225.10	130.72	73.12
	载荷板	65.30	108.38	57.20	48.95
2	PFWD	102.49	183.08	71.97	62.55
	载荷板	60.44	91.95	48.50	44.82
3	PFWD	68.17	262.85	110.41	117.65
	载荷板	51.80	118.83	62.90	81.80
4	PFWD	144.58	164.56	82.22	118.83
	载荷板	76.90	84.71	52.51	66.83
5	PFWD	88.65	166.33	66.24	134.67
	载荷板	55.02	85.40	46.26	73.02
6	PFWD	54.70	146.35	155.90	65.83
	载荷板	46.90	77.59	63.80	46.10

表 5 PFWD 测试回弹模量及弯沉值测试 (单位: MPa)

Table 5 Falling weight PFWD and loading plate test (unit: MPa)

点位	弯沉值/dm	回弹模量/MPa
1	18.0	390.4
2	26.0	216.7
3	22.0	196.7
4	26.0	310.7
5	18.0	204.2
6	14.0	238.0
7	14.0	418.5
8	14.0	503.2
9	24.0	252.2
10	7.0	296.7
11	20.0	394.3
12	17.0	640.7
平均值	29.0	338.5

6 结 论

磷石膏二灰混合料的最佳含水率在32 %左右,其含量不应大于粉煤灰含量。磷石膏二灰混合料中后期生成的具有膨胀性的钙矾石一方面增强混合料的强度,但磷石膏过多,钙矾石会致使早期生成的凝胶体破坏,从而使强度降低。

参 考 文 献

- [1] 傅伯杰,陈利顶,于秀波,等. 中国生态环境的新特点及对策[J]. 环境科学, 2000, (5):104—106.
- [2] 朱梦良译. 磷石膏碾压混凝土[J]. 国外公路, 1989, 11:47—51.
- [3] 胡同安,杨晓刚,刘毅. 水泥磷石膏固化剂的试验研究[A]. 第七届土力学及基础工程学术会议论文集[C]. 北京: 中国建筑工程工业出版社, 1994. 525—528.
- [4] Parreiral A B, Kobayashi A R K. Influence of portland cement type on unconfined compressive strength and linear expansion of cement-stabilized phosphogypsum[J]. **Journal of Environmental Engineering**, 2003, 129(10): 956—960.
- [5] 徐雪源. 磷石膏及其混合料的工程特性研究[D]. 南京: 河海大学, 2005.
- [6] 沈卫国. 粉煤灰磷石膏高早强路面基层材料的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2001, (2): 31—32.
- [7] 董满生. 磷石膏对半刚性基层材料的作用机理[J]. 中国公路学报, 2002, 15(1): 12—15.