

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2026.005



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 脱硫石膏掺量对三元固废基超硫酸盐水泥性能的影响

任才富<sup>1,2</sup>, 王栋民<sup>2</sup>, 王吉祥<sup>2</sup>, 俞锋<sup>1,3</sup>, 宋秋磊<sup>1,3</sup>

(1. 苏州混凝土水泥制品研究院有限公司, 江苏 苏州 215004; 2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 3. 江苏省高耐久混凝土工程技术研究中心, 江苏 苏州 215004)

**摘要:**以钢渣、矿渣和脱硫石膏为原料制备三元固废基超硫酸盐水泥(supersulfated cement, SSC), 研究脱硫石膏掺量(5%、10%、15%、20%)对SSC凝结时间、抗压强度、抗折强度、浆体pH值、水化反应热、物相组成和微观结构的影响规律。结果表明, SSC浆体的标准稠度和初凝时间随脱硫石膏掺量增加而降低; 浆体经时流动度损失在脱硫石膏20%掺量时最为明显, 且浆体初始屈服应力随石膏掺量增加不断上升; 脱硫石膏逐渐替代钢渣虽然导致浆体pH值降低, 但加速了SSC主要放热峰的出现时间并提升了累计放热量; 15%脱硫石膏为最佳掺量, SSC 90 d标准胶砂抗压强度>40 MPa、抗折强度>9 MPa, SSC孔隙率和有害孔比例最低; 脱硫石膏掺量低于最佳掺量会减少SSC中水化产物的生成量(Af<sub>t</sub>和CSH), 并增加孔隙率; 而超过最佳掺量时, 会导致石膏过量无法在反应中被消耗, 使得SSC基体孔隙率变大, 有害孔比例增加并劣化硬化浆体的力学强度。

**关键词:**超硫酸盐水泥; 脱硫石膏; 钢渣; 矿渣

**中图分类号:** TU526 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(XXXX)XX-0001-09

## The influence of desulfurized gypsum content on the properties of ternary solid-waste-based supersulfated cement

REN Caifu<sup>1,2</sup>, WANG Dongmin<sup>2</sup>, WANG Jixiang<sup>2</sup>, YU Feng<sup>1,3</sup>, SONG Qiulei<sup>1,3</sup>

(1. Suzhou Concrete and Cement Products Research Institute Co., Ltd, Suzhou 215004, Jiangsu, P. R. China; 2. China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, P. R. China; 3. Jiangsu High Durability Concrete Engineering Technology Research Center, Suzhou 215004, Jiangsu, P. R. China)

**Abstract:** Ternary solid waste-based supersulfated cement (SSC) was prepared by steel slag, slag, and desulfurized gypsum composites. This study explored the influence mechanism of desulfurized gypsum dosages (5%, 10%, 15%, and 20%) on the properties of SSC, including setting time, compressive strength, flexural strength, paste pH value, hydration heat, phase composition, and microstructure. The results indicated that both the standard consistency and initial setting time of SSC paste decreased as the desulfurized gypsum

**收稿日期:** 2025-11-04

**基金项目:** 国家重点研发计划(2024YFB3714800)

**作者简介:** 任才富(1993-), 男, 博士, 主要从事水泥外加剂和固废资源化利用, E-mail: Rencaifu2015@163.com。

王栋民(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: wangdongmin@cumtb.edu.cn。

**Received:** 2025-11-04

**Foundation item:** National Key Research and Development Program (No. 2024YFB3714800)

**Author brief:** REN Caifu (1993-), PhD, main research interest: cement admixtures and the resource utilization of solid waste, E-mail: Rencaifu2015@163.com.

WANG Dongmin (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: wangdongmin@cumtb.edu.cn.

increased. The loss of paste fluidity over time was most pronounced when the desulfurized gypsum reached 20 wt%. Additionally, the initial yield stress of the paste continuously increased with the gypsum. Although the substitution of steel slag by desulfurized gypsum led to the reduction of pH, it accelerated the hydration by advancing the emergence of the main heat release peak and enhancing the cumulative heat release. The optimal desulfurized gypsum dosage was determined to be 15 wt%. In this case, the 90-day compressive strength and the flexural strength of SSC mortar exceeded 40 MPa and 9 MPa, respectively. Moreover, SSC with 15% desulfurized gypsum incorporation exhibited the lowest porosity and proportion of harmful pores. When the dosage was lower than the optimal level, the formation of hydration products (AFt and CSH) in SSC was reduced, and the porosity increased. Conversely, as the dosage exceeded the optimal amount, the excessive gypsum could not be fully consumed during the reaction, leading to the enlarged porosity, increased proportion of harmful pores, and the degradation of the mechanical strength of the hardened SSC paste.

**Keywords:** supersulfated cement; desulfurization gypsum; steel slag; slag

水泥生产产生的碳排放量约占全球碳排放总量的7%<sup>[1]</sup>,而水泥熟料生产中的碳排放量占水泥相关碳排放量的90%以上<sup>[2]</sup>。中国的水泥产量长期位居世界第一,通过鼓励建材行业以工业废渣,如钢渣、矿渣、脱硫石膏、尾矿等作为水泥原料,推动新型低碳无机胶凝材料的研究和应用,可以有效达到减碳、降碳的目的。在众多可用作无机胶凝材料原料的固体废弃物中,以冶金渣-高炉矿渣(Furnace slag, S)和钢渣(Steel Slag, SS)最为典型<sup>[3-4]</sup>。据统计,中国粗铁和粗钢年产量接近十亿吨,由此产生数亿吨矿渣和钢渣,一方面会造成资源浪费和环境污染,但同时也意味着丰富的原料资源<sup>[5]</sup>。矿渣和钢渣都是以钙、铝和硅为主要元素的无机材料,和硅酸盐水泥的元素组成类似,具备水硬性材料的特性,可用于制备无机胶凝材料<sup>[6]</sup>。近些年,一种通过冶金固废间协同反应并硬化的新型低碳水泥-固废基超硫酸盐水泥(Supersulfated cement, SSC)逐渐成为建材领域的研究热点<sup>[7-9]</sup>。

典型SSC主要由矿渣、石膏(天然石膏、脱硫石膏、磷石膏、钛石膏、氟石膏等)和少量激发剂(普硅熟料、硫铝熟料、氢氧化钙、电石渣和钢渣等)组成<sup>[10-13]</sup>。SSC对各类型固废表现出较高的“接纳度”,许多研究人员致力于发展全固废无熟料SSC。Wang等<sup>[14-16]</sup>发展并应用了“矿渣-脱硫石膏-电石渣-赤泥”四元SSC及其衍生的固废陶粒轻骨料混凝土,结果表明,SSC的强度能满足强度等级为42.5~52.5级别的硅酸盐水泥要求,并表现出优异的抗氯离子侵蚀和较好的体积稳定性。任才富等<sup>[17-18]</sup>制备了“矿渣-脱硫石膏-钢渣”三元固废基SSC,其28 d抗折强度可到13 MPa,抗压强度达到58.6 MPa,使用该三元SSC制备的注浆材料表现出非常致密的微观结构和较低的渗透系数。这些研究均强调了激发剂组分对矿渣活性协同激发的重

要性,即适宜的激发剂掺量(钢渣 $\leq 20\%$ 、赤泥 $\leq 10\%$ 、电石渣 $\leq 1.5\%$ )能有效促进矿渣溶出钙、铝、硅等活性离子,并提升SSC强度。另一方面,脱硫石膏在SSC体系中同样具有重要的作用-石膏针对性捕获铝反应生成针棒状的钙矾石(AFt)晶体,这是支撑SSC早期强度发展的核心<sup>[19-20]</sup>。齐广政等<sup>[21]</sup>研究了脱硫石膏掺量(10%~20%)对铝酸钙-电石渣协同激发SSC性能的影响,结果表明,SSC强度和钙矾石含量随石膏掺量呈线性增长。但目前尚缺少脱硫石膏掺量对全固废SSC反应速率和力学性能的研究。

支撑SSC强度发展的主要反应产物为水化硅铝酸钙和钙矾石晶体(AFt),作为支持AFt形成的重要原料,也是矿粉的主要激发剂之一,脱硫石膏对SSC强度的发展具有重要的影响。在以钙质钢渣为激发剂(除矿渣外无额外铝源提供)的SSC中,脱硫石膏掺量的变化可能会表现出对SSC不同的作用效果。因此,结合前期的研究基础,笔者研究了质量分数为5%~20%脱硫石膏对以矿渣为单一活性铝源的三元TSSC(Ternary supersulfated cement, 矿渣-脱硫石膏-钢渣)性能的影响趋势,包括凝结时间、流动度、屈服应力、抗压强度、产物组成和孔结构等。

## 1 实验

### 1.1 原材料

实验用钢渣(Steel slag, SS;  $D_{50}=7.10\ \mu\text{m}$ , 460 m<sup>2</sup>/kg)和矿渣(Furnace slag, S;  $D_{50}=17.83\ \mu\text{m}$ , 438 m<sup>2</sup>/kg, 28 d活性指数为108%)均来自广西某钢铁企业,其中钢渣为转炉热焖工艺生产,表1为原材料的元素组成。由表1计算得钢渣的Mason碱度系数 $M=\omega_{\text{CaO}}/(\omega_{\text{SiO}_2}+\omega_{\text{P}_2\text{O}_5})=2.65$ ,属于硅酸三钙渣。脱硫石膏(Desulfurization gypsum, DG;  $D_{50}=$

5.02  $\mu\text{m}$ , 640  $\text{m}^2/\text{kg}$ )系安徽阜阳某电厂产生的副产石膏,为提升激发效果,石膏具有最小的中值粒径。原材料的具体矿相组成见文献[17],钢渣主要以硅酸二钙和含铁相为主,矿渣中存在有高达97.8%的活性非晶,脱硫石膏中含93.2%二水石膏,同时有少量半水石膏存在。

表 1 原材料的化学组成(%)  
Table 1 Chemical composition of raw materials

| 原材<br>料 | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cl   | 其他   |
|---------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------------------|------|------|
| SS      | 40.29 | 13.86            | 6.49                           | 22.43                          | 9.47 | 0.93            | 1.35                          | 0.10 | 5.08 |
| S       | 45.69 | 23.39            | 15.43                          | 0.59                           | 9.97 | 1.54            | 0.02                          | 0.10 | 5.38 |
| DG      | 42.97 | 2.30             | 2.24                           | 1.39                           | 2.05 | 47.44           | 0.04                          | 0.21 | 1.40 |

1.2 样品制备

脱硫石膏掺量方案如表2所示。其中,固定矿渣(S)质量分数为50%,脱硫石膏设计掺量(均以质量分数计)依次为5%、10%、15%和20%,力学性能均以标准胶砂进行实验。试样均在浇筑覆膜养护48 h后拆模,并在温度为(20 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 条件下的恒温水中养护至测试龄期。流动性实验中浆体的水胶比设置为0.29,并参加0.15%的聚羧酸减水剂。

表 2 SSC的组成比例  
Table 2 Formulations of SSC

| 编号               | SS | S  | DG |
|------------------|----|----|----|
| DG <sub>5</sub>  | 45 | 50 | 5  |
| DG <sub>10</sub> | 40 | 50 | 10 |
| DG <sub>15</sub> | 35 | 50 | 15 |
| DG <sub>20</sub> | 30 | 50 | 20 |

1.3 测试方法

凝结时间测试使用维卡仪进行测定,依据《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2023)进行流动度测试,采用流变仪(型号: BROOKFIELD DV3T)对新拌净浆的流变参数进行测定。测试步骤:首先将剪切速率在45  $\text{s}^{-1}$ 下保持10 s,以保持浆体的均匀性,然后将剪切速率从0  $\text{s}^{-1}$ 升逐步增加至120  $\text{s}^{-1}$ ,每一步保持3 s,每一步递增2  $\text{s}^{-1}$ ,获得流变曲线。力学性能(标准胶砂实验)检测参照GB/T 17671—2021进行,水胶比0.5,胶砂比1:3,试样尺寸40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 160 mm。浆体pH值测试方法:取20 g固废基胶凝材料,加入到200 mL去离子水中,分别搅拌至4、8、12、24、48、72 h,均匀抽取5 mL溶液进行离心处理,利用雷磁pH剂测试上清液的pH值<sup>[6]</sup>;采用TAM AIR等温微量热仪对浆体在120 h内的水化放热情况进行测试,水

胶比为0.4,搅拌样品30 s后放入样品池,记录其热流与累计放热量。

取水化至3~28 d的硬化浆体,用样品质量5倍的无水乙醇浸泡,每隔24 h更换一次浸泡液,共计更换3次。在测试前将样品置于(45 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中直至恒重,取部分样品研磨至80  $\mu\text{m}$ ,用于XRD (Bruker D8 ADVANCE (Bruker, Karlsruhe, German), 8 ( $^{\circ}$ )/min, 5 $^{\circ}$ ~70c)和TG-DSC (Netzsch STA 449F3 (Netzsch, Selb, Germany), 氮气氛围, 30~1 000  $^{\circ}\text{C}$ , 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )测试,取薄片状样品用于SEM (JEOL JSM-6700F (JEOL, Tokyo, Japan), 80 s喷铂)微观形貌测试,取粒径10~20 mm的块状样品用于MIP (AutoPore V9600 (Micromeritics, Norcross, GA, USA), 0.698 kPa~420.58 MPa)孔结构测试。

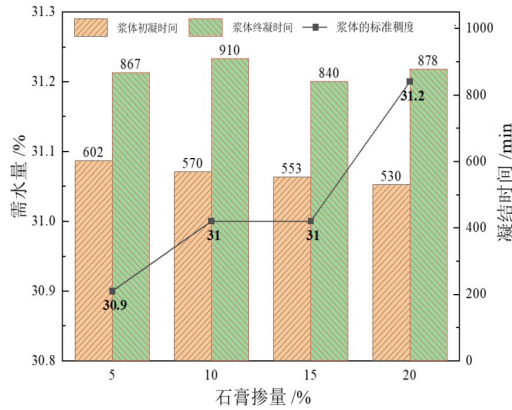
2 结果与讨论

2.1 标稠、凝结时间和孔隙液pH值

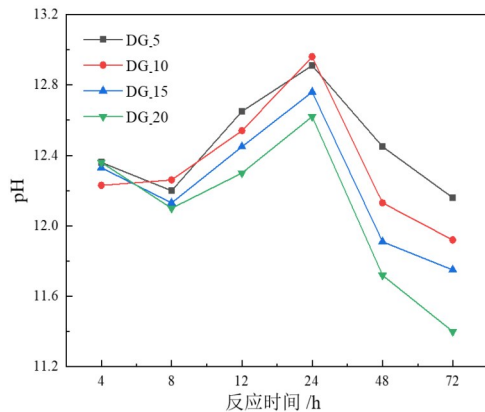
图1为不同脱硫石膏掺量下SSC浆体的标稠和凝结时间。由图1可知,新拌浆体的标准稠度需水量随脱硫石膏的掺量增加而逐渐增大,5%掺量时为30.9%,20%掺量实验组达到31.2%,表明浆体存在变稠的趋势。对于凝结时间,SSC的初凝时间随着脱硫石膏掺量的增加而逐渐减小,5%掺量时为602 min,20%掺量时缩短至530 min,减少了72 min,这与SSC浆体标稠需水量的增长规律相符合。但不同的是,SSC浆体的终凝时间变化并无明显规律,10%掺量时终凝时间最长为910 min,15%掺量时最小,缩短至840 min,缩短了70 min。而当脱硫石膏掺量增加到20%时,终凝时间又表现出略有延长。结合SSC浆体pH值的变化趋势,当石膏逐步取代钢渣后,SSC的pH值逐渐降低,这不利于矿渣的溶解,因而石膏并未对SSC的终凝时间产生显著影响<sup>[22]</sup>。此外,石膏掺量的增加导致的产物沉淀行为的增强,也可能导致孔隙液pH随脱硫石膏掺量的增加而逐步降低。另一方面,初凝时间随石膏掺量的逐步降低可能与脱硫石膏中半水石膏的水化相关<sup>[23]</sup>。

2.2 流动度和屈服应力

图2展示了SSC浆体的工作性能。由图3可知,浆体流动度(初始和经时)与脱硫石膏掺量成反比。尤其当脱硫石膏掺量 $>10\%$ 时,SSC流动度快速降低。脱硫石膏的增加增加了SSC的标稠需水量,并加快了浆体的初凝,这与浆体流动度的劣化现象相匹配。一方面,脱硫石膏中的半水石膏会快速消耗部分自由水并生成更粗大的二水石膏晶体,



(a) 标准稠度和凝结时间



(b) 孔隙液 pH 值

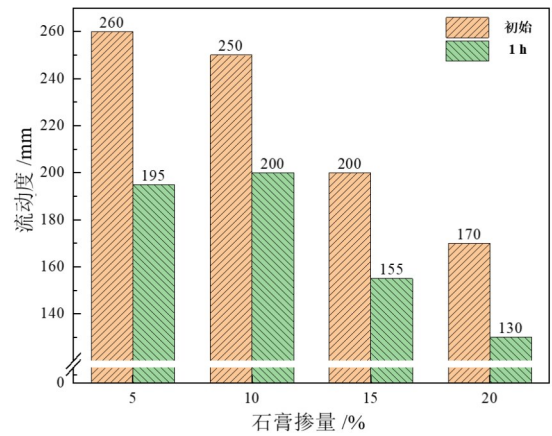
图 1 不同石膏掺量下 SSC 的标准稠度、凝结时间和孔隙液 pH 值

Fig. 1 Consistency, setting time and pH of pore solution of SCC with different DG contents

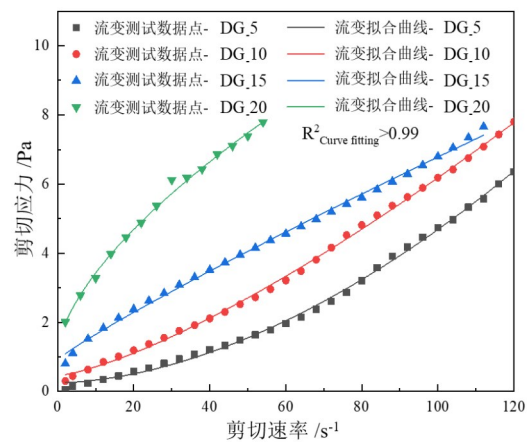
另一方面,相关研究表明脱硫石膏(SSC 浆体中早期形成的钙矾石)会和聚羧酸减水剂对  $\text{Ca}^{2+}$  产生竞争吸附,从而导致减水剂分散效果降低<sup>[24]</sup>。当脱硫石膏掺量为 15% 时,相比于 10% 掺量实验组的初始流动度降低 50 mm,经时流动度下降 45 mm;而当脱硫石膏掺量进一步增加到 20% 时,初始流动度降低了 80 mm,经时流动度下降 70 mm。表 3 为 Herschel-Bulkey 模型( $\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$ )对 SSC 浆体流变曲线的拟合结果<sup>[25]</sup>:随着脱硫石膏掺量的增加,曲线纵截距和斜率逐渐增大,表明脱硫石膏增大了 SSC 浆体的屈服应力,使得浆体在剪切应力较小时只发生形变而不流动的特性逐渐增强,且当掺量由 10% 增加至 15% 以上时,该现象尤为突出,20% 掺量时,SSC 浆体的屈服应力已超过流变仪的检测范围。这与流动性的测试结果一致。

### 2.3 水化放热和力学强度

图 3 展示了 SSC 净浆的放热速率和对应胶砂的抗压、抗折强度。由图 3(a)可以看出,不同脱硫石膏掺量 SSC 浆体的诱导期几乎均在 24 h 左右结束,



(a) 经时流动度



(b) 流变曲线

图 2 不同石膏掺量下 SSC 的经时流动度和流变曲线  
Fig. 2 Time-dependent flow and rheological curves of SCC with different DG contents

表 3 SSC 流变曲线的拟合结果

Table 3 Fitting results of rheological curves of SSC

| 编号    | 流变模型 | 拟合结果                            | $\tau_0/\text{Pa}$ | $H/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ | $R^2$   |
|-------|------|---------------------------------|--------------------|------------------------------|---------|
| DG_5  | H-B  | $y=0.254\ 4+0.001\ 3x^{1.7711}$ | 0.254 4            | 0.001 3                      | 0.998 1 |
| DG_10 | H-B  | $y=0.456\ 5+0.011\ 6x^{1.3472}$ | 0.456 5            | 0.011 6                      | 0.998 8 |
| DG_15 | H-B  | $y=0.922\ 3+0.091\ 0x^{0.9046}$ | 0.922 3            | 0.091 0                      | 0.997 7 |
| DG_20 | H-B  | $y=1.161\ 2+0.522\ 9x^{0.6369}$ | 1.161 2            | 0.522 9                      | 0.992 7 |

随后出现矿渣的实质溶解峰,出现时间依次为 41.44、58.70、53.39、46.25 h,随着脱硫石膏掺量的增加而逐渐加快。虽然 5% 掺量时水化放热峰出现最早,但实时放热峰值最小,仅为 0.000 31 W/g。实时放热峰值在石膏掺量增加到 20% 时最大,达到 0.001 W/g,且放热峰峰形较窄,说明对应浆体水化速率快、放热较为集中。此外,SSC 浆体的总放热量与脱硫石膏掺量成正比(图 3(b)),依次为 95.78、115.64、124.30、126.54 J/g,表明脱硫石膏的增加有利于加快体系的水化反应进程。总放热量在脱硫石膏 10% 掺量时提升幅度最为显著,较 5% 掺量

提高了 19.86 J/g,增长幅度为 20.7%。值得注意的是,15% 和 20% 脱硫石膏掺量下 SSC 的总放热量相接近,这可能意味着脱硫石膏对 SSC 反应的正向促进作用到达了瓶颈。

该“瓶颈”效应在胶砂强度结果中更为显著(图 3(c)和(d)):对于早期阶段(3 d 和 7 d),抗压强度随着脱硫石膏掺量增加而缓慢增加。3 d 时,5% 掺量试样组 3 d 强度仅为 8.7 MPa,15% 掺量时达到 14.4 MPa,提高 5.7 MPa。7 d 时,15% 掺量试样组抗压强度为 20.4 MPa,略低于 20% 掺量的 21.1 MPa,这与水化热实验结果相符合。但后期强度

(28~90 d)却展现出不同的规律:脱硫石膏掺量超过 15% 时,SSC 的后期强度开始降低。15% 掺量试样组强度发展最为优异,且随着水化的进行持续增长,其 60 d 抗压强度达到 41.3 MPa,远高于 20% 掺量的 29.5 MPa,提高 11.8 MPa。同时较 28 d 提升了 11.5 MPa,90 d 强度值为 43.7 MPa。90 d 掺 15% 脱硫石膏 SSC 的抗折强度也高于 20% 掺量 SSC 接近 1 MPa。力学性能结果表明,脱硫石膏存在最佳掺量,即过量的脱硫石膏不利于 SSC 的硬化和密实。

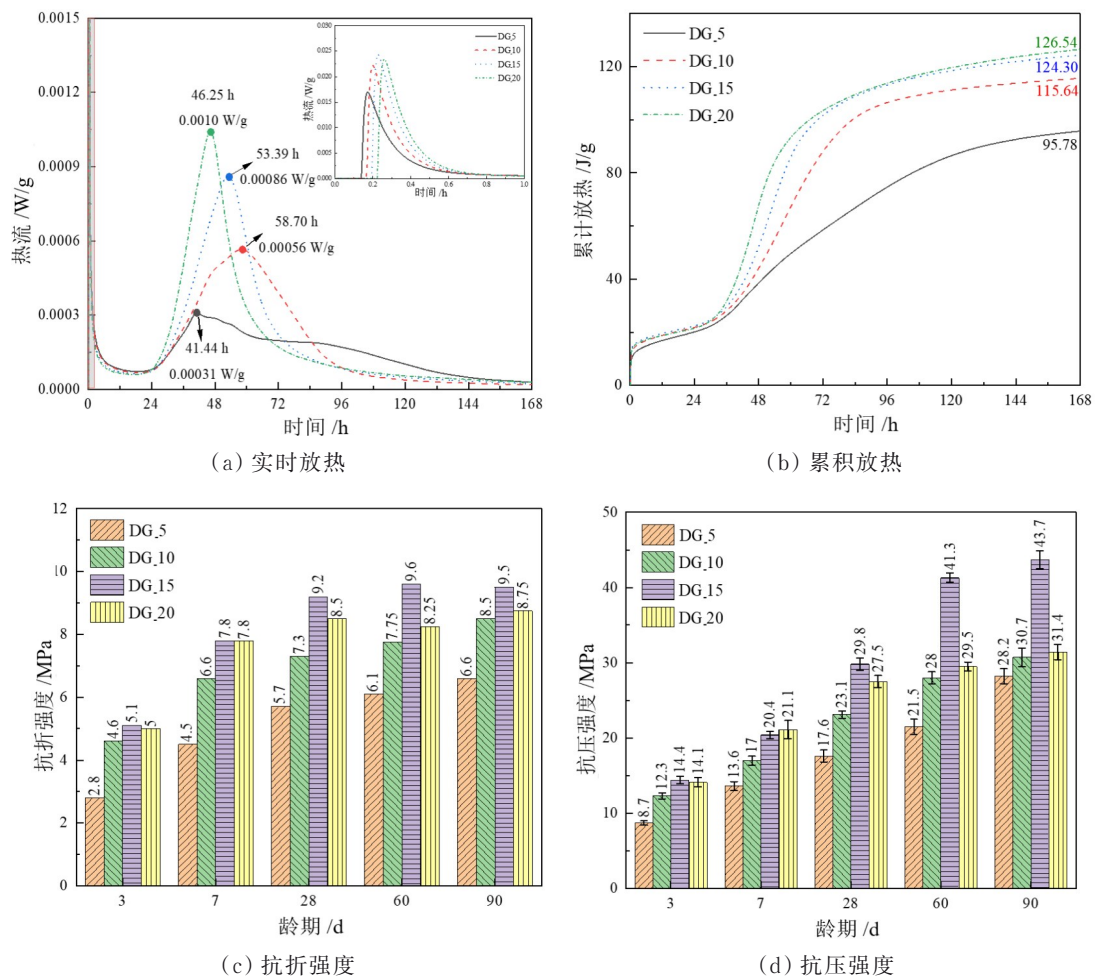


图 3 不同石膏掺量下 SSC 的反应放热和力学强度

Fig. 3 Heat release and mechanical strength of SSC with different DG contents

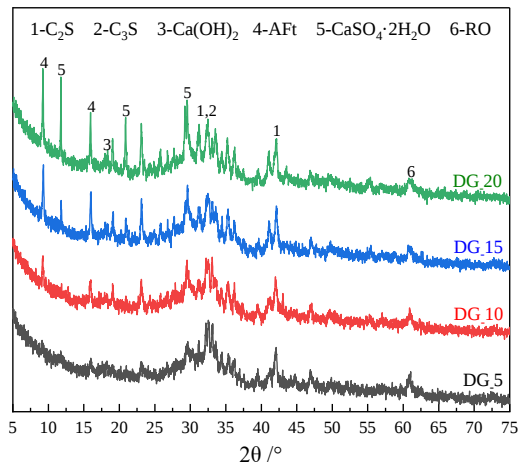
## 2.4 物相组成

图 4 是不同石膏掺量下 SSC 的 XRD 和 TG 测试结果。从图 4(a)可知,在 90 d 龄期的 SSC 样品中, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 AFt 的衍射峰强度均随脱硫石膏掺量增加而增强。5% 掺量试样组其 AFt 的衍射峰最弱,对应了其最低的抗压和抗折强度。尽管 15% 和 20% 脱硫石膏掺量下观察到的 AFt 衍射峰最强,但在 20% 脱硫石膏掺量下 90 d 龄期的样品中, $10^\circ(2\theta)$  附近检测到了极强的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的衍

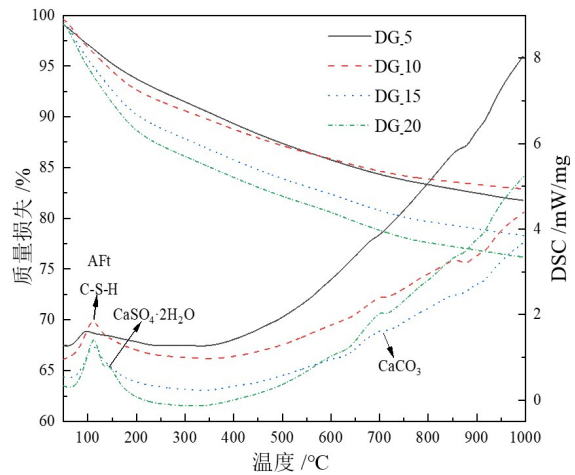
射峰,表明 90 d 龄期硬化浆体中仍存在较多的脱硫石膏未参与反应。结合上述抗压强度和抗折强度的实验结果,15% 掺量下 SSC 样品具有最高的抗压和抗折强度, $10^\circ(2\theta)$  附近的石膏衍射峰强度最低且钙矾石衍射峰强度较显著。钙矾石为针棒状产物,其大量生成可直接增强材料的抗弯折性能<sup>[26]</sup>,而当脱硫石膏掺量提升至 20% 时,样品 90 d 的抗压和抗折强度与 15% 掺量相比均降低、与 10% 掺量组相当。另一方面,在热重分析实验中,AFt 在大约 90~

120 °C 失水<sup>[27]</sup>, 石膏则发生在约 140 °C<sup>[28]</sup>, C-S-H 凝胶的失重温度范围较宽, 在约 50~600 °C 范围内质量持续损失<sup>[29]</sup>, 易与 AFt 和石膏重叠。因此, 将失重温度范围分别划分为 50~120 °C 和 50~600 °C, 半定量计算 SSC 浆体内结合水的含量。如图 4(a) 和 (b) 所示, 当脱硫石膏掺量为 15% 和 20% 时, 样品的 TG 曲线明显下移, 50~120 °C 和 50~600 °C 所占始终百分比明显增加, 表明 SSC 反应程度提升, 更多自由水被产物捕获成为化学结合水, 从而表现为力学强度的增加。需要指出的是, 20% 掺量试样组的 DSC 曲线中可观察到明显的石膏吸热峰, 这与其对应 XRD 观察到的尖锐的石膏衍射峰现象相符。但 20% 掺量的脱硫石膏相比 15% 掺量的样品组, 其在

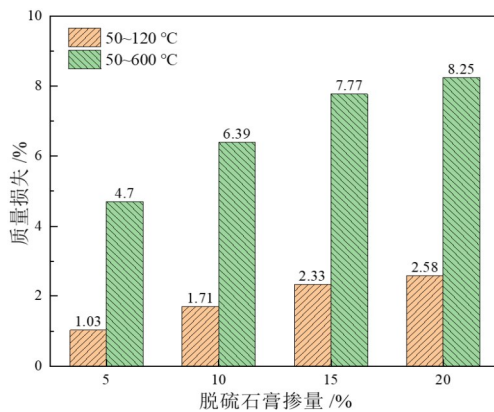
50~120 °C 和 50~600 °C 的结合水量都存在小幅提升, 且水化热峰时间也被提前, 表明石膏掺量的增加有利于推进 SSC 的反应进程, 但 SSC 的力学强度却并没有进一步提升, 这可能是过量石膏影响了 SSC 的孔隙结构。此外, 结合力学性能结果, 石膏掺量的增加对 SSC 早期和后期的力学性能均有较为明显的提升。由图 4(c) 和 (d) 的 TG 半定量结果可看出, 相比对照组, 其他实验组 7 d 和 28 d 的结合水量均随石膏掺量呈单调递增趋势, 当石膏掺量提升至 15%~20% 时, 50~120 °C 结合水量提升近 1 倍, 这也直观地解释了脱硫石膏掺量的增加同时对 SSC 早期和后期力学性能显著提升的原因。



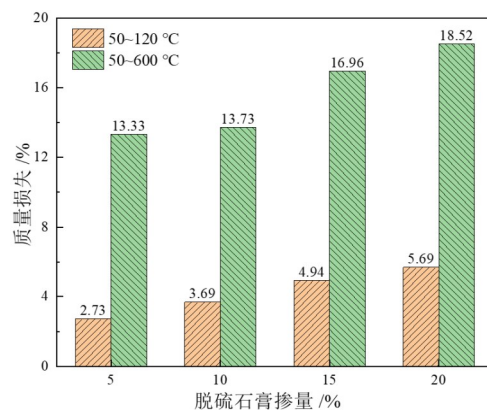
(a) 90d XRD 图谱



(b) 90d TG-DSC 图谱



(c) 7d TG 半定量



(d) 90 d TG 半定量

图 4 不同石膏掺量下 SSC 的产物组成

Fig. 4 Reaction products of SSC with different DG contents

## 2.5 孔隙结构

SSC 的孔隙结构与材料的强度和耐久性密切相关<sup>[30-31]</sup>。图 5 为不同石膏掺量下 SSC 的压汞结果。由图 5(a) 可知, 当脱硫石膏掺量小于 15% 时, 孔分布曲线上明显观察到大于 100 nm 的汞浸入峰, 说明 SSC 浆体内部存在较多比例的大孔。而当脱硫石膏掺量增加到 15%~20% 时, 大孔几乎消失,

这与前述强度、XRD 和热重的测试结果一致, 脱硫石膏掺量的增加导致产物生成量的增加, SSC 结构因此更加密实。SSC 的累计进汞量(图 5(b))也呈现出类似的结果: 样品累计进汞量随脱硫石膏掺量的增加而逐渐降低, SSC 的孔结构不断被密实。但当脱硫石膏掺量达到 20% 时, 累计进汞量反而增大, 与 10% 石膏掺量样品一致, 表明 20% 掺量脱硫

石膏不仅无法有效被消耗,且会增大 SSC 的孔隙率,进而降低 SSC 的力学性能。图 5(c)为 SSC 孔隙结构的定量结果。对于  $<20$  nm 的无害孔,其比例随着脱硫石膏掺量增加先增加后降低。当脱硫石膏掺量为 15% 时,无害孔孔体积比例最高,达到 39.13%,较 20% 掺量试验组提高 7.72%。而对于  $>200$  nm 的多害孔,其比例则呈现先减小后增大的趋势,15% 掺量时孔体积比例最小,仅为 2.14%,而

20% 掺量时达到 9.48%,较 15% 试验组增加 7.34%。综上,适宜掺量的脱硫石膏可以细化 SSC 孔径-小孔比例增多、大孔比例减少。过多的脱硫石膏(20%)劣化了 SSC 的孔结构,未反应石膏在 SSC 中形成了大孔区,成为了 SSC 的薄弱部分,SSC 总孔隙率大小依次表现为 DG-15<DG-20<DG-10<DG-5。

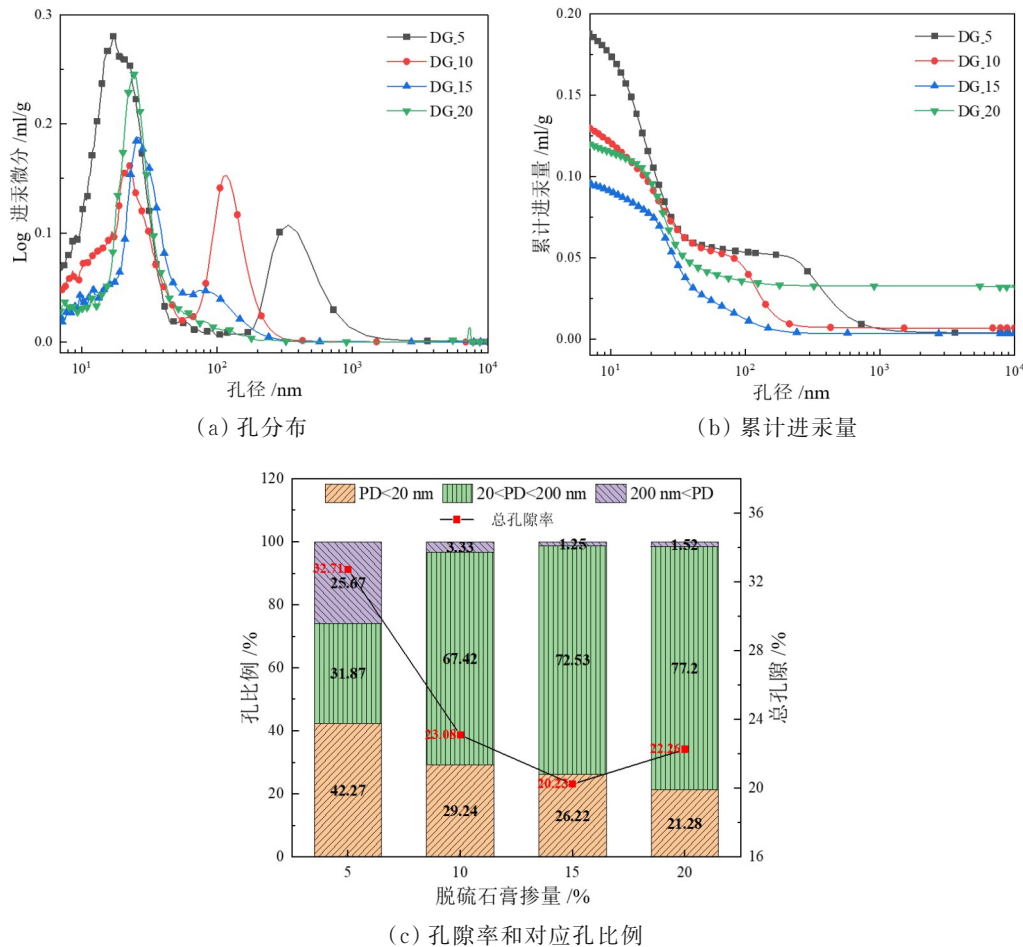


图 5 90 d 不同石膏掺量下 SSC 的孔隙结构

Fig. 5 Pore structures of SSC with different DG contents at 90 d

### 3 结论

研究了脱硫石膏掺量对三元(矿渣-钢渣-脱硫石膏)固废基超硫酸盐水泥(SSC)水化进程、力学性能和微结构的影响,得到了脱硫石膏的最佳掺量范围,明确了脱硫石膏掺量对超硫酸盐水泥性能的影响规律,得到的主要结论如下:

1) 脱硫石膏掺量的增加增加了 SSC 浆体的标稠需水量、缩短了初凝时间,但对终凝时间无明显影响,这主要归因于半水石膏的水化和二水石膏对矿粉的激发作用;但因脱硫石膏替代了钢渣,导致了 SSC 体系 pH 值的降低;SSC 浆体的放热速率和

放热量随脱硫石膏掺量的增加而增加,脱硫石膏掺量的增加有利于 SSC 浆体反应速率的提升,但 SSC 浆体的累计释热量在脱硫石膏掺量由 15% 提升至 20% 时并无明显提升。

2) SSC 的标准胶砂强度随脱硫石膏掺量( $\leq 15\%$ )的增加而不断增加,15% 掺量时 90 d 抗折强度可达 9.5 MPa、抗压强度达 43 MPa 以上,力学强度达到最优、提升幅度也最为明显。而当石膏掺量进一步增加到 20% 时,SSC 抗折强度和抗压强度降低至 10% 掺量的水平。因而脱硫石膏在“矿渣-脱硫石膏-钢渣”SSC 体系中存在最佳掺量为 15%。

3) 脱硫石膏掺量的增加可以显著减少 SSC 中

大于 100 nm 以上的孔隙占比,尤其是大于 200 nm 以上的有害孔,并降低 SSC 的总孔隙率。这归因于脱硫石膏的掺加促进了体系中钙矾石和水化硅酸钙的生成。但当脱硫石膏掺量大于 20% 时,石膏过量且无法被有效消耗,导致 SSC 孔隙率增大、有害孔比例增加,致使 SSC 的抗压和抗折强度有所降低。

## 参考文献

- [1] BUSCH P, KENDALL A, MURPHY C W, et al. Literature review on policies to mitigate GHG emissions for cement and concrete [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 182: 106278.
- [2] ZHANG C Y, YU B Y, CHEN J M, et al. Green transition pathways for cement industry in China [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 166: 105355.
- [3] GUO J L, BAO Y P, WANG M. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management [J]. *Waste Management*, 2018, 78: 318-330.
- [4] BAALAMURUGAN J, KUMAR V G, PADMAPRIYA R, et al. Recent applications of steel slag in construction industry [J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2024, 26(2): 2865-2896.
- [5] SUN R, WANG D M, WANG Y R, et al. The effects of four typical activators on the early hydration of sintering flue gas desulphurisation ash-steel slag-cement composite cementitious material [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 131: 104588.
- [6] SUN R, SHEN P L, WANG D M, et al. Enhancing hydration of steel slag-based composite cementitious material: Synergistic effect of triisopropanolamine (TIPA) and sulfite/sulfate [J]. *Cement and Concrete Research*, 2024, 184: 107619.
- [7] WANG R Y, LI B B, CHEN H, et al. Improving the frost-resistance performance of supersulfated cement by reducing the crystalline-to-gel ratio through the addition of nano-SiO<sub>2</sub> [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 424: 135872.
- [8] ZHOU Y, PENG Z C, CHEN L C, et al. The influence of two types of alkali activators on the microstructure and performance of supersulfated cement concrete: Mitigating the strength and carbonation resistance [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 118: 103947.
- [9] BAN J X, FAN D Q, LI K J, et al. Mechanisms on the inhibition of alkali-silica reaction in supersulfated cement [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2024, 145: 105320.
- [10] 李想, 王栋民, 王吉祥, 等. 镁渣对超硫酸盐水泥水化与抗碳化性能的影响 [J/OL]. *硅酸盐学报* 2025. <https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20250105>.
- LI X, WANG D M, WANG J X, et al. Effects of different magnesium slag on hydration and carbonization resistance of supersulfate cement [J/OL]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*. <https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20250105>. (in Chinese)
- [11] 任才富, 王栋民, 房奎圳, 等. 硫铝水泥改性固废基胶凝材料性能与水化进程研究 [J]. *材料导报*, 2025, 39(18): 89-96.
- REN C F, WANG D M, FANG K Z, et al. Study on properties and hydration process of solid waste based cementitious materials modified by calcium sulfoaluminate cement [J]. *Materials Reports*, 2025, 39(18): 89-96. (in Chinese)
- [12] LI M G, DENG X F, JIAN S W, et al. Effects of ettringite seed on the hydration and properties of supersulphated phosphogypsum-slag cement [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 452: 142105.
- [13] CAI T Z, HOU P K, CHEN H, et al. Effects of nano-silica on supersulfated cements of different clinker-activation degree [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 365: 130118.
- [14] WANG J X, SUN R, WANG D M, et al. Performance enhancing of supersulfated cement (SSC) using waste alkaline activators: Red mud and carbide slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 449: 138456.
- [15] WANG J X, REN C F, HUANG T Y, et al. Performances of concrete with binder and/or aggregates replacement by all-solid waste materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 450: 141929.
- [16] WANG J X, XIANG L, REN C F, et al. Quantitative determination of quaternary solid waste-based binders and its hydrates by XRD [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 425: 135888.
- [17] REN C F, WANG J X, DUAN K R, et al. Effects of steel slag on the hydration process of solid waste-based cementitious materials [J]. *Materials*, 2024, 17(9): 1999.
- [18] 任才富, 王栋民, 房奎圳, 等. 固废基注浆材料的性能与硬化机理研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2025, 44(4): 1328-1336.
- REN C F, WANG D M, FANG K Z, et al. Properties and hardening mechanism of solid waste based grouting materials [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2025, 44(4): 1328-1336. (in Chinese)
- [19] 孙化强, 卓康鸿, 田伊笛, 等. 超硫酸盐水泥混凝土耐久性研究进展 [J/OL]. *材料导报*. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20250716.0928.008>.
- SUN H Q, ZHUO K H, TIAN Y D, et al. A review of durability of supersulfated cement and concrete [J/OL]. *Materials Reports*. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078>.

- TB.20250716.0928.008.(in Chinese)
- [20] WANG J T, DENG X F, TAN H B, et al. The mechanical properties and sustainability of phosphogypsum-slag binder activated by nano-ettringite [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 903: 166015.
- [21] 齐广政, 张强, 刘宣. 脱硫石膏对铝酸钙-电石渣协同激发超硫酸盐水泥水化特性的调控机理[J]. *硅酸盐通报*, 2025, 44(6): 2250-2258, 2268.
- QI G Z, ZHANG Q, LIU X. Regulation mechanism of flue gas desulfurization gypsum on hydration characteristics of supersulfated cement co-activated with calcium aluminate and carbide slag [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2025, 44(6): 2250-2258, 2268. (in Chinese)
- [22] BLOTEVOGEL S, DOUSSANG L, POIRIER M, et al. The influence of  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  and  $TiO_2$  content on the early-age reactivity of GGBS in blended cements, alkali-activated materials and supersulfated cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2024, 178: 107439.
- [23] ZHOU Y S, XIE L, KONG D W, et al. Research on optimizing performance of desulfurization-gypsum-based composite cementitious materials based on response surface method [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 341: 127874.
- [24] SHI C, ZHANG G, HE T S, et al. Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 112: 261-266.
- [25] WANG Z Y, SHUI Z H, SUN T, et al. Reutilization of gangue wastes in phosphogypsum-based excess-sulphate cementitious materials: Effects of wet co-milling on the rheology, hydration and strength development [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 363: 129778.
- [26] LI B B, HOU P K, CHEN H, et al. GGBS hydration acceleration evidence in supersulfated cement by nano- $SiO_2$  [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 132: 104609.
- [27] KAZANSKAYA L F, SMIRNOVA O M, PALOMO Á, et al. Supersulfated cement applied to produce lightweight concrete [J]. *Materials*, 2021, 14(2): 403.
- [28] HEGAZY A A, KHALIL A A, EL-ALFI E A, et al. Durability of supersulphated cement pastes activated with Portland cement in magnesium chloride solution [J]. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2019, 62(6): 1145-1155.
- [29] DUAN K R, LIU Z, LI X, et al. Understanding the role of calcium silicate slag in sodium carbonate-activated green materials: Influence on kinetics, strength, and efflorescence [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 450: 141924.
- [30] BAI S, GUAN X C, LI H, et al. Influence of negative temperature hardening on hydration, pore structure evolution and strength development of cement paste [J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 83: 108352.
- [31] ZHANG K P, ZHAO H F, WANG C L, et al. Effect of magnesium hydroxide on the mechanical properties and pore structure of cement mortar after high temperature exposure [J]. *Developments in the Built Environment*, 2024, 17: 100340.
- (编辑 XXX)