

改性钛石膏作水泥缓凝剂的研究

张 宾, 陈博文, 张玉玲

(华润水泥技术研发有限公司, 广东 广州 510460)

摘要: 将钛石膏直接用作水泥缓凝剂时可能会影响水泥的相关性能。采用酸洗法对钛石膏进行改性, 研究了改性前后的钛石膏作缓凝剂时对水泥相关性能的影响。结果表明, 酸洗法对钛石膏进行改性, 可以显著降低钛石膏中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 含量的同时提高 SO_3 的含量。当改性钛石膏中铁的含量(以 Fe_2O_3 计)低于2.5%, 将其作为P·C42.5、P·O42.5和P·II 42.5水泥的缓凝剂时, 水泥的安定性合格, 标准稠度用水量、净浆流动度、凝结时间及强度与使用脱硫石膏时相当, 即改性钛石膏可以替代脱硫石膏作为水泥的缓凝剂。

关键词: 改性钛石膏; 水泥缓凝剂; 净浆流动度; 胶砂强度; 凝结时间

Abstract: The performance of cement may be affected when using titanium gypsum as the cement retarder directly. The acid pickling method was used to modify the titanium gypsum and the influences of titanium gypsum before and after modification as retarder on the performance of cement were studied. The results showed that titanium gypsum modified by the acid pickling method, could significantly decreased the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ content of titanium gypsum and increased the content of SO_3 . When modified titanium gypsum with iron (Fe_2O_3) content less than 2.5% was used as the retarder of P·C42.5, P·O42.5, P·II 42.5 cement, the soundness of the cements were qualified. Besides, the water consumption for standard consistency, fluidity of cement paste, setting time and mortar strength of the cements were equivalent to those of the cements used desulfurized gypsum. Namely, modified titanium gypsum could replace desulfurized gypsum as the retarder of cement.

Key words: modified titanium gypsum; cement retarder; fluidity of cement paste; mortar strength; setting time

First author's address: China resources cement technology research and development CO. LTD., Guangzhou 510460, Guangdong, China

中图分类号: TQ172.462 文献标识码: A 文章编号: 1002-9877(2020)09-0001-06 DOI: 10.13739/j.cnki.cn11-1899/tq.2020.09.001

0 引言

我国是水泥生产大国, 2019年全国水泥产量23.3亿t, 作为水泥生产必不可少的原材料之一, 石膏的需求量约1亿t^[1]。目前水泥工业生产中使用的石膏一般为火力发电厂产生的工业副产品脱硫石膏, 但随着国家对环保重视程度提升, 清洁能源比重加大, 火力发电占比逐年下降, 2018年全国火力发电量占比73.32%, 比2012年下降8%左右^[2], 这就导致脱硫石膏的供应量逐年下降以及价格的逐年上升。因此, 寻找新的石膏资源对于水泥工业的健康发展具有重要意义。

近年来, 我国钛白粉行业发展迅速, 2019年全国钛白粉产量约300万t, 采用硫酸法生产的钛白粉占比超过90%。钛石膏是采用硫酸法生产钛白粉时, 为治理酸性废水, 加入石灰(或电石渣)以中和大量的酸性废水而产生的以二水石膏为主要成分的工业废渣。生产1t钛白粉通常会产生4~5t的钛石膏副产品, 其大量的排放不仅占用了可用土地及造成环境污染, 而且给钛白粉企业带来了巨大的经济负担^[3-5]。

因此, 如果将钛石膏合理地应用在水泥工业, 不仅能够将钛石膏变废为宝, 而且可以解决水泥企业面临的脱硫石膏资源紧缺和价格日益上涨的难题。然而, 相对于脱硫石膏, 钛石膏中三氧化硫(SO_3)的含量较低, 且铁的含量较高。据企业相关人员反映, 直接将钛石膏用作水泥的缓凝剂时, 会降低水泥的净浆流动度、强度等相关性能, 因而限制了钛石膏在水泥工业的应用。基于此, 本文采用酸处理法对钛石膏进行改性, 研究了钛石膏改性前后对P·C42.5、P·O42.5及P·II 42.5水泥净浆流动度、胶砂强度、凝结时间等相关性能的影响, 为钛石膏在水泥工业的大力推广提供了技术支持。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

熟料、石灰石、粉煤灰、黑石、硫铁渣及脱硫石膏来自华润水泥(封开)有限公司, 钛石膏来自于广东惠云钛业股份有效公司。其中, 熟料的成分如表1所示。

1.2 试验方法

1.2.1 钛石膏的改性

表1 熟料化学成分、率值及矿物组成

化学成分/%									率值				矿物组成/%				
LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	<i>KH</i>	<i>KH'</i>	<i>SM</i>	<i>IM</i>	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f-CaO
0.1	21.6	5.22	3.54	65.64	2.68	0.34	0.5	0.13	0.916	0.899	2.47	1.47	57.29	18.75	7.83	10.76	1.04

将钛石膏溶解于水中,搅拌均匀,制得钛石膏质量分数为35%的料浆。向料浆中加入浓度为1.0 mol/L的盐酸,钛石膏料浆与盐酸的体积比分别为1:10和1:20。在室温下采用恒速定时电动搅拌器对加入盐酸的钛石膏料浆进行搅拌,搅拌速度为400 r/min,搅拌时间为20 min。搅拌后的浆液静止30 min后过滤,将过滤得到的钛石膏放置于40 ℃的烘箱中烘干12 h。将烘干后的钛石膏分别在球磨机中进行粉磨至过200 μm方孔筛,得到改性钛石膏1#和改性钛石膏2#。

1.2.2 不同型号水泥的制备

将熟料、石膏及混合材按表2~表4进行配制

表2 P·C42.5水泥配比 %

编号	熟料	石灰石	硫铁渣	黑石	钛石膏	改性钛石膏1#	改性钛石膏2#	脱硫石膏	Fe(OH) ₃
P·C 1	74.00	13.00	5.00	5.00				3.00	
P·C 2	74.11	13.00	5.00	5.00			2.89		
P·C 3	74.00	13.00	5.00	5.00		2.98			
P·C 4	73.47	13.00	5.00	5.00	3.53				
P·C 5	73.66	13.00	5.00	5.00				3.00	0.34

表3 P·O42.5水泥配比 %

编号	熟料	石灰石	硫铁渣	粉煤灰	钛石膏	改性钛石膏1#	改性钛石膏2#	脱硫石膏	Fe(OH) ₃
P·O 1	81.40	7.00	5.00	3.00				3.60	
P·O 2	81.53	7.00	5.00	3.00			3.47		
P·O 3	81.40	7.00	5.00	3.00		3.58			
P·O 4	80.76	7.00	5.00	3.00	4.24				
P·O 5	80.99	7.00	5.00	3.00				3.60	0.41

表4 P·Ⅱ 42.5水泥配比 %

编号	熟料	石灰石	钛石膏	改性钛石膏1#	改性钛石膏2#	脱硫石膏	Fe(OH) ₃
P·Ⅱ 1	92.20	2.50				5.30	
P·Ⅱ 2	92.40	2.50			5.10		
P·Ⅱ 3	92.20	2.50		5.26			
P·Ⅱ 4	91.26	2.50	6.24				
P·Ⅱ 5	91.60	2.50				5.30	0.60

1.2.3 石膏组成与成分分析

分别采用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker德国)和X射线荧光光谱仪(XRF, S8 Tiger, Bruker德国)测定钛石膏、改性钛石膏1#、改性钛石膏2#及脱硫石膏的矿物组成和化学组成。

2 结果与讨论

2.1 改性对钛石膏组成的影响

图1所示为钛石膏、改性钛石膏1#、改性钛石膏

并在实验室小磨中进行粉磨,分别制备P·C42.5、P·O42.5及P·Ⅱ 42.5水泥,控制水泥的比表面积为(360±10) m²/kg。参照GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定水泥的标准稠度用水量、凝结时间和安定性。参照GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》中的水泥净浆流动度的测定方法对制备的不同型号的水泥进行净浆流动度的测定。其中,减水剂采用宏信萘系减水剂,掺量为水泥的2%。参照GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》测定所制备水泥的3 d和28 d强度。

2#及脱硫石膏的XRD图谱。可以看出,四种石膏的主要矿物组成均为CaSO₄·2H₂O,钛石膏中含有一定量的Fe(OH)₃。改性后,钛石膏中虽然还含有一定量的Fe(OH)₃,但从衍射峰强度可以看出,铁的含量明显降低。

对化学组成的定量分析结果如表5所示,相比于脱硫石膏,未改性钛石膏中铁的含量约为脱硫石膏的20倍,而起缓凝效果的SO₃的含量较低,只有

34.93%, 约为脱硫石膏的 85%, 其他元素含量差别不大。对于改性钛石膏 1#和 2#, 铁的含量明显降低, 与之相应的SO₃含量略高于脱硫石膏, 其他元素含量差别不大。

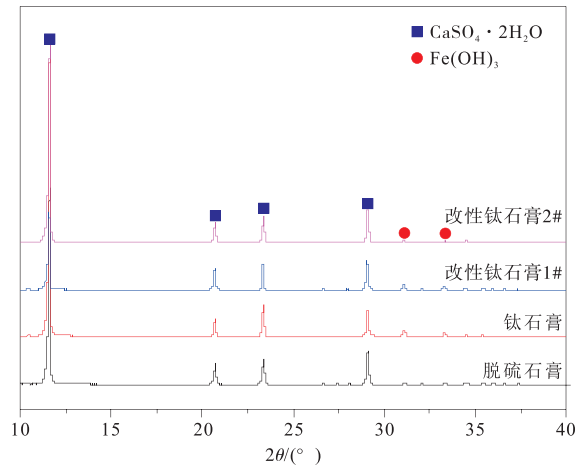


图1 钛石膏、改性钛石膏及脱硫石膏的XRD分析

2.2 对P·C42.5水泥性能的影响

掺不同种类石膏的P·C42.5水泥的净浆流动度如图2所示。可以看出, 相对于脱硫石膏, 钛石膏使得P·C42.5水泥的净浆流动度降低了约 10 mm, 而掺改性钛石膏 1#和 2#的P·C42.5水泥的净浆流动度与掺脱硫石膏的相当, 外掺的Fe(OH)₃对净浆流动度的影响不大。

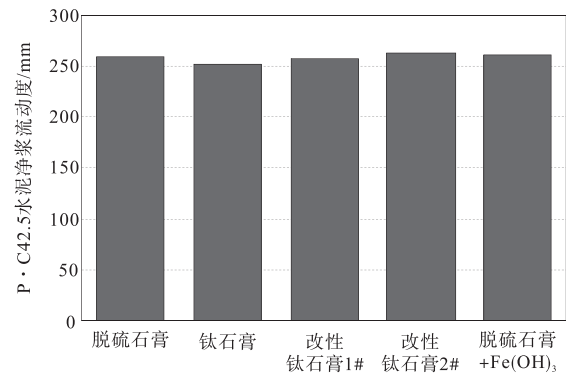


图2 掺不同石膏的P·C42.5水泥的净浆流动度

表5 钛石膏、脱硫石膏的组成 %

样品	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	SrO
钛石膏	21.78	1.102	0.681	7.18	29.52	1.539	0.06	0.031	34.93	0.028	0.872	0.322	0.01	0.017	0.029
改性钛石膏 1#	21.26	2.762	0.693	3.999	39.56	0.45	0.146	0.125	41.37	0.031	0.677	0.135	0.007	0.01	0.026
改性钛石膏 2#	20.52	3.511	0.763	2.597	29.98	0.269	0.182	0.152	42.69	0.029	0.706	0.059	0.005	0.007	0.026
脱硫石膏	21.14	2.395	0.692	0.352	31.95	0.41	0.115	0.041	41.06	0.03	0.03	0.009	0.002	0	0.032

图3为掺不同石膏的P·C42.5水泥 3 d和 28 d 的胶砂强度。可以看出, 石膏的种类对P·C42.5水泥胶砂的抗折强度影响不大。而对于抗压强度, 掺钛石膏较掺脱硫石膏的 3 d和 28 d强度分别下降了 1.9 MPa和 1.6 MPa。对于掺改性钛石膏 2#的P·C42.5

水泥, 其 3 d和 28 d抗压强度与掺脱硫石膏的相当。此外, Fe(OH)₃的加入使得P·C42.5水泥的 3 d和 28 d抗压强度分别降低了 1.8 MPa和 2.3 MPa, 与掺钛石膏时相当。

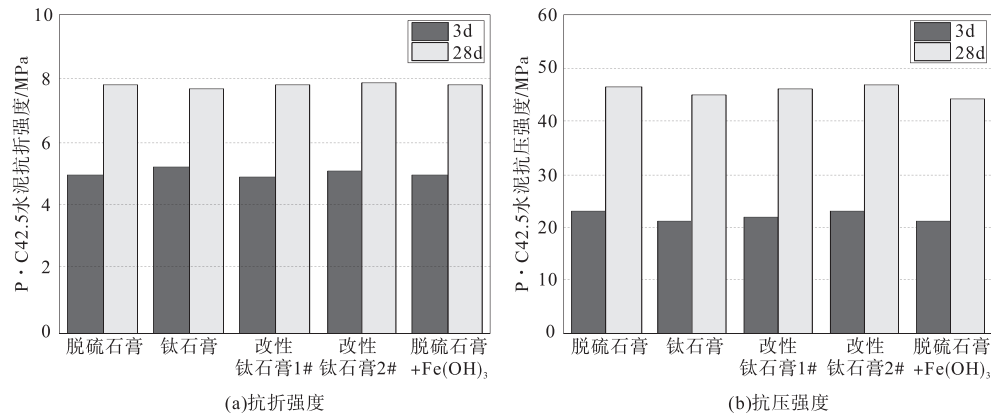


图3 掺不同石膏的P·C42.5水泥的胶砂强度

表6为掺不同种类石膏的P·C42.5水泥的安定性、标准稠度用水量及凝结时间。可以看出, 采用改性前后的钛石膏做缓凝剂时, P·C42.5水泥的安定性合格, 标准稠度用水量及凝结时间均与使用脱硫石

膏时相当。

2.3 对P·O42.5水泥性能的影响

掺不同种类石膏的P·O42.5水泥的净浆流动度如图4所示。可以看出, 相对于脱硫石膏, 钛石膏使

得P·O42.5水泥的净浆流动度降低了约10 mm,而掺改性钛石膏1#和2#的P·O42.5水泥的净浆流动度与掺脱硫石膏的相当,外掺的Fe(OH)₃对净浆流动度的影响不大。

表6 掺不同种类石膏的P·C42.5水泥的安定性、标准稠度用水量及凝结时间

石膏	安定性	标准稠度 用水量/%	凝结时间/min	
			初凝	终凝
脱硫石膏	合格	26.4	195	258
钛石膏	合格	26.6	198	261
改性钛石膏1#	合格	26.5	192	254
改性钛石膏2#	合格	26.4	193	257
脱硫石膏+Fe(OH) ₃	合格	26.5	201	263

图5为掺不同石膏的P·O42.5水泥3 d和28 d的胶砂强度。可以看出,石膏的种类对P·O42.5水泥胶砂的抗折强度影响不大。而对于抗压强度,掺

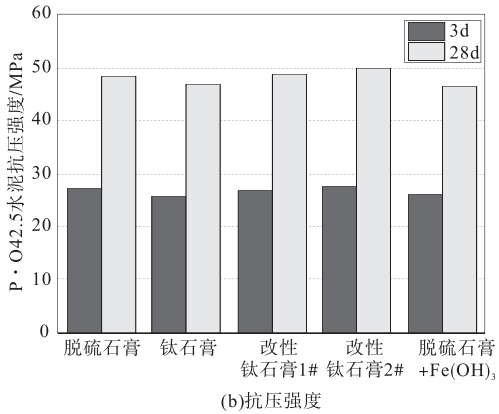
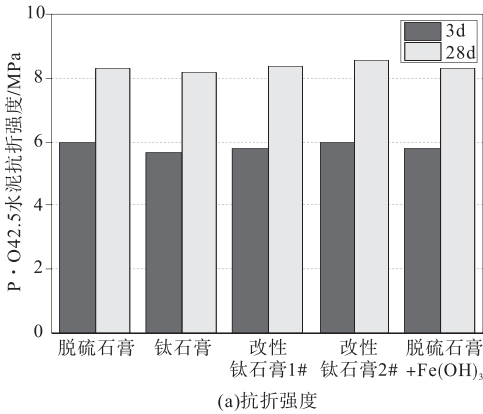


图5 掺不同石膏的P·O42.5水泥的胶砂强度

此外,由表7可以看出,采用改性前后的钛石膏做缓凝剂时,P·O42.5水泥的安定性合格,凝结时间较使用脱硫石膏时变化不大。使用改性前的钛石膏时,水泥标准稠度用水量较使用脱硫石膏增加了0.6%;使用改性后的钛石膏时,P·O42.5水泥标准稠度用水量降低了0.3%~0.5%,与使用脱硫石膏时相当。

表7 掺不同种类石膏的P·O42.5水泥的安定性、标准稠度用水量及凝结时间

石膏	安定性	标准稠度 用水量/%	凝结时间/min	
			初凝	终凝
脱硫石膏	合格	25.2	176	228
钛石膏	合格	25.8	182	234
改性钛石膏1#	合格	25.5	174	226
改性钛石膏2#	合格	25.3	181	229
脱硫石膏+Fe(OH) ₃	合格	25.7	189	244

2.4 对P·Ⅱ 42.5水泥性能的影响

掺不同种类石膏的P·Ⅱ 42.5水泥的净浆流动度

钛石膏较掺脱硫石膏的3 d和28 d强度分别下降了1.5 MPa和1.8 MPa。对于掺改性钛石膏2#的P·O42.5水泥,其3 d和28 d抗压强度与掺脱硫石膏的相当。Fe(OH)₃的加入使得P·O42.5水泥的3 d和28 d抗压强度分别降低了1.3 MPa和1.9 MPa,与掺钛石膏时相当。

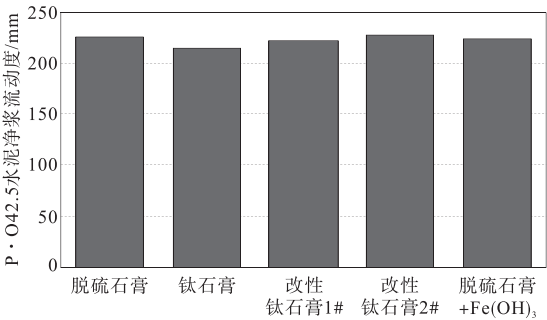


图4 掺不同石膏的P·O42.5水泥的净浆流动度

如图6所示。可以看出,相对于脱硫石膏,钛石膏使得P·Ⅱ 42.5水泥的净浆流动度降低了约25 mm,而掺改性钛石膏2#的P·Ⅱ 42.5水泥的净浆流动度与掺脱硫石膏的相当。

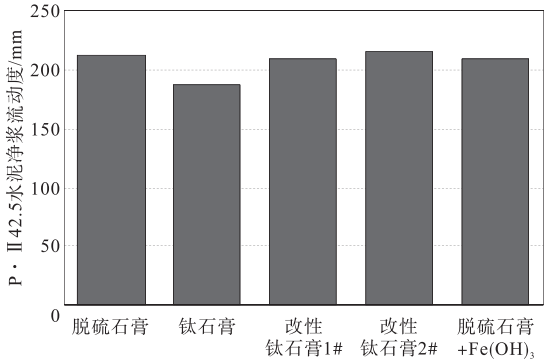


图6 掺不同石膏的P·Ⅱ 42.5水泥的净浆流动度

图7为掺不同石膏的P·Ⅱ 42.5水泥3 d和28 d的胶砂强度。可以看出,石膏的种类对P·Ⅱ 42.5水泥胶砂的抗折强度影响不大。而对于抗压强度,掺钛石

膏较脱硫石膏的3 d和28 d强度分别下降了1.4 MPa和1.3 MPa。对于掺改性钛石膏1#和改性钛石膏2#的P·Ⅱ 42.5水泥,其3 d和28 d抗压强度与掺脱硫石

膏的相当。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的加入使得P·Ⅱ 42.5水泥的3 d和28 d抗压强度分别降低了1.9 MPa和2.3 MPa。

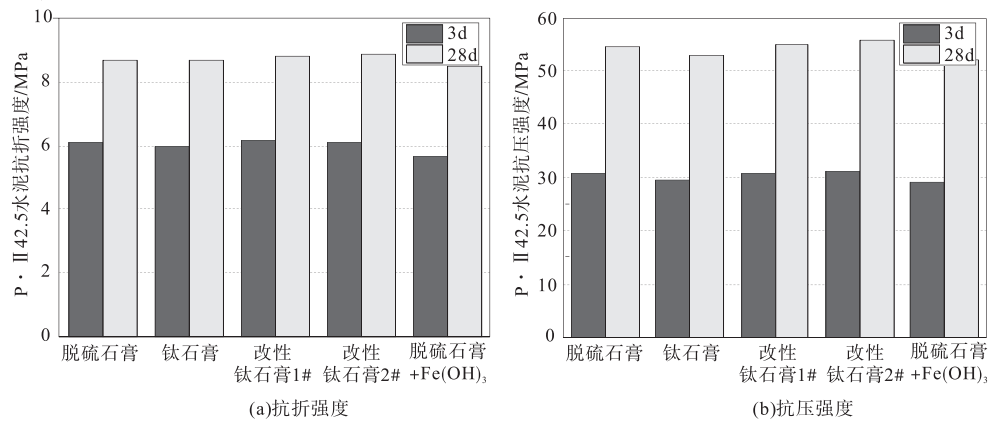


图7 掺不同石膏的P·Ⅱ 42.5水泥的胶砂强度

此外,由表8可以看出,采用改性前后的钛石膏做缓凝剂时,P·Ⅱ 42.5水泥的安定性合格。使用改性前的钛石膏时,水泥标准稠度用水量较使用脱硫石膏时增加了0.6%,初凝和终凝时间分别延长了16 min和23 min。当使用改性钛石膏2#时,P·Ⅱ 42.5水泥的标准稠度用水量及凝结时间与使用脱硫石膏时相当。此外,当使用脱硫石膏加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 做缓凝剂时,P·Ⅱ 42.5水泥的安定性不合格。

表8 掺不同种类石膏的P·Ⅱ 42.5水泥的安定性、标准稠度用水量及凝结时间

石膏	安定性	标准稠度用水量/%	凝结时间/min	
			初凝	终凝
脱硫石膏	合格	24.3	142	188
钛石膏	合格	24.9	158	211
改性钛石膏1#	合格	24.5	153	205
改性钛石膏2#	合格	24.3	146	192
脱硫石膏+Fe(OH) ₃	不合格	24.4	174	209

2.5 讨论

由上述试验结果可知,钛石膏中较高含量的铁是影响水泥标准稠度用水量、凝结时间、流动度和强度的主要原因。图8所示为钛石膏和脱硫石膏的扫描电镜SEM图^[6-7],可以看出,脱硫石膏晶体多呈板块状、片状及短柱状,而钛石膏多呈长柱状、板状,同时含有大量球状、絮状杂质(主要为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$),这就使得钛石膏做水泥缓凝剂时对流动度有负面影响。此外,当水泥中铁的含量过高时,会影响水泥的水化进程,造成水泥强度的降低。

对比改性钛石膏1#和2#做缓凝剂时P·C 42.5、P·O42.5和P·Ⅱ 42.5水泥的性能可以发现,使用钛石膏2#时,三种型号水泥的性能与使用脱硫石膏时相

当,即当钛石膏中 Fe_2O_3 含量低于2.5%时,钛石膏可以替代脱硫石膏作为水泥缓凝剂且对水泥的性能没有影响。

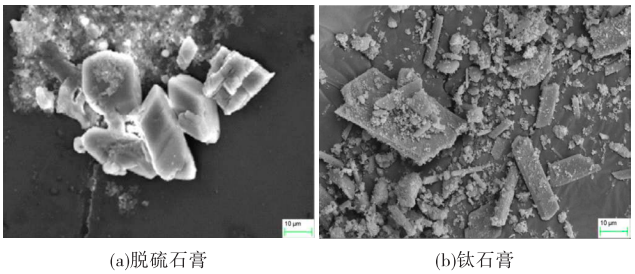


图8 脱硫石膏和钛石膏的SEM图

3 结论

- (1) 钛石膏中较高含量的铁是影响水泥性能的主要原因,采用酸洗法对钛石膏进行改性,可以显著降低钛石膏中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的含量,同时在一定程度上提高了 SO_3 的含量。
- (2) 钛石膏直接做水泥缓凝剂时,P·O42.5和P·Ⅱ 42.5水泥的净浆流动度较使用脱硫石膏时分别降低了10 mm和25 mm。此外,P·C42.5、P·O42.5和P·Ⅱ 42.5水泥3 d和28 d的抗折强度变化不大,抗压强度降低了1.5~2.0 MPa。
- (3) 采用酸洗法对钛石膏进行改性至铁的含量(以 Fe_2O_3 计)低于2.5%时,改性钛石膏可以替代脱硫石膏作为水泥的缓凝剂且对水泥的相关性能没有影响。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家统计局. 工业产品产量年度数据[R]. 北京, 2019.
[2] 中华人民共和国国家统计局. 工业产品产量年度数据[R]. 北京, 2018.

水泥中混合材对管桩制品强度影响因素分析

赵永康, 王 燕

(四川峨胜水泥集团股份有限公司, 四川 峨眉山 614222)

摘要: 管桩制品由于其特殊的生产工艺流程, 为保证管桩制品的质量要求, 对水泥各项性能有严格要求。不同种类的混合材生产的水泥, 因其特性不同对管桩制品外观及强度产生较大影响。本文研究结果表明, 用于管桩制品的水泥, 混合材宜采用能降低水泥需水量的物料, 不宜采用火山灰质类和保水性太好的物料。

关键词: 管桩制品; 混合材; 水泥性能

Abstract: Pipe pile products need a special production process. In order to ensure the quality of pipe pile products, considering the special production process of pipe pile products, there were strict requirements on the properties of cement. The appearance and strength of pipe pile products were significantly affected by the different properties of cement produced by different kinds of admixture. The results showed that the cement admixture used for pipe pile products should be made of materials that can reduce the water demand of cement, rather than materials with volcanic ash and good water retention.

Key words: pipe pile products; admixture; cement property

First author's address: Sichuan Esheng Cement Group Co. Ltd., Emeishan 614222, Sichuan, China

中图分类号: TQ172.4; TQ172.12 文献标识码: A 文章编号: 1002-9877(2020)09-0006-02 DOI: 10.13739/j.cnki.cn11-1899/tq.2020.09.002

近几年来, 我公司通过与市场上大部分管桩水泥用户技术交流探讨, 发现我公司不同时间段生产的P·O42.5R水泥(以下简称管桩水泥)在用户使用过程中管桩制品质量波动较大, 主要体现在管桩制品蒸压强度及外观变化明显。我公司结合近几年管桩水泥的生产情况及相关试验数据进行归纳分析, 认为与水泥中使用的混合材种类及熟料配方变化有明显关系。本文重点通过对不同混合材的管桩水泥进行对比试验, 寻找对管桩制品强度影响因素。

1 管桩生产情况介绍

目前大多数非免蒸压管桩工艺流程主要为: 采用离心成型工艺制作混凝土管—85℃蒸养5~6h冷却后脱模(蒸养强度45MPa以上)—在1MPa、160℃蒸气环境下蒸压至强度达C80以上, 一般整个工艺时间在24h左右。

管桩制品工艺对水泥的要求从理论上来说, 主要是控制熟料的C₃A含量小于6.0%, 混合材不宜采

用火山灰质类原料及需水性高和保水性较好的原料。高含量的C₃A和火山灰质混合材的水泥需水性强、保水性好, 不利于管桩制品成型时形成好的外观和养护时强度的发挥。

市场上反映管桩水泥使用效果变化主要体现在管桩制品蒸压强度变化大, 效果好的时候C80混凝土蒸压强度能达到90MPa甚至100MPa以上, 效果一般时蒸压强度在85MPa左右, 效果差时蒸压强度只有80MPa左右。当管桩制品蒸压强度低于90MPa后, 遇地质情况复杂时施工过程中管桩制品容易出现爆桩等问题。

2 水泥生产情况

从我公司管桩水泥生产数据统计结果中发现, 用户反映管桩水泥使用效果好的阶段并非是水泥28d抗压强度最高的时候, 反而是水泥强度最低的时候, 所以可以得出在一定程度上并非是水泥强度越高, 管桩制品蒸压强度就越高。

[3] 杨冬蕾. 我国磷石膏和钛石膏资源化利用进展及展望[J]. 硫酸工业, 2018(10): 5-10.

[4] 王凌云, 丁明, 张纪黎. 钛石膏除铁及综合利用现状[J]. 广州化工, 2016(15): 33-35.

[5] 谭纪林. 钛石膏作缓凝剂在水泥生产中的应用[J]. 水泥, 2017(2): 20-23.

[6] 冯宏伟. 燃煤电站锅炉烟气脱硫石膏的物化特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.

[7] 蒋美雪. 钛石膏除杂制备硫酸钙晶须与酸浸液处理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.

(编辑 胡如进)