

用粉煤灰制备高硅硫铝酸盐水泥熟料研究

Study on Preparation of High Silicon Sulphoaluminate Cement Clinker using Fly ash

龚学萍,沈晓冬,宦欢,马素花,钟白茜

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要:以石灰石、粉煤灰、石膏为原料制备高硅硫铝酸盐水泥熟料,根据设计的熟料矿物组成,设计了5个不同的生料配比,研究不同配料在各煅烧温度下矿物形成情况,寻找制备高硅硫铝酸盐水泥熟料最佳配方和煅烧温度,结合化学方法测定样品中的 $C_4A_3\bar{S}$ 和 $f-CaSO_4$ 数据及部分样品的 XRD 图谱,分析了计算 $C_4A_3\bar{S}$ 含量与实测 $C_4A_3\bar{S}$ 存在差异原因。

关键词:粉煤灰;高硅硫铝酸盐水泥熟料;矿物形成过程;

中图分类号: X773 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005 - 8249(2006)01 - 0031 - 03

降低能耗,提高水泥质量是当前水泥工业的发展方向。传统硅酸盐水泥煅烧,碳酸钙的分解热耗占总热耗的一半。硫铝酸盐水泥所需碳酸钙含量较传统硅酸盐水泥低,煅烧温度也较低,从一定程度上降低了能耗。但它以矾土为主要原料之一,其化学组成 $Al_2O_3 > 20\%$ 、 $Fe_2O_3 < 20\%$ 、 $SiO_2 < 20\%$ 。因硫铝酸盐原料受到限制,故只能用作特种水泥,很难推广。

粉煤灰中含有 Al_2O_3 23% ~ 38%、 SiO_2 38% ~ 54%,可以作为铝质原料替代矾土生产高硅硫铝酸盐水泥。S. SaHu、冯培植等人曾用粉煤灰代替矾土配料,制备高贝利特硫铝酸盐水泥,他们主要探讨了水泥强度性能和凝结时间,对 $C_4A_3\bar{S}$ 的含量也只是通过熟料化学成分的计算得到的。由于熟料的矿物形成情况决定着水泥的性能, $C_4A_3\bar{S}$ 又是硫铝酸盐类水泥重要

的矿物组成,有必要知道其在熟料中的实际含量,因此,本文用粉煤灰替代矾土,与石灰石、石膏一起配料制备高硅硫铝酸盐水泥熟料,主要对熟料的矿物形成情况进行研究并对熟料中 $C_4A_3\bar{S}$ 含量用一种简便的化学方法进行了定量分析。

1 试验

1.1 配料计算

配料计算原则是将原料中的 Al_2O_3 全部或绝大部分生成 $C_4A_3\bar{S}$,使 SiO_2 全部或绝大部分生成 C_2S 。在配料过程中,主要控制碱度系数 (C_m)、铝硫比 (P) 两个率值,用它们来控制熟料的成分并调整生料的配比。考虑到碱度系数过大会出现游离氧化钙,太小不能满足形成矿物的需要,故 C_m 设计在 0.93 ~ 1.0 之

的浆体状况直接影响到混凝土结构的抗碳化性能,在清水混凝土的施工、应用中应引起充分的重视。

参 考 文 献

[1] 杨鼎宜,周明耀,杨鼎久.粉煤灰混凝土的耐久性[J].水利与建筑工程学报.2003,1(3):1~9

[2] 杨学堂,陈建功,朱爱军.高性能混凝土掺和料对抗碳化和抗冻性能的影响[J].新型建筑材料.2003(10):19~22

[3] 朱艳芳,王培铭.大掺量粉煤灰混凝土的抗碳化性能研究[J].建筑材料学报.1999,2(4):319~323

[4] 李淑进,施惠生,赵铁军等.粉煤灰混凝土耐久性的若干研究[J].粉煤灰综合利用.2003,(2):20~22

[5] 刘斌.大掺量粉煤灰混凝土的抗碳化性能[J].混凝土.2003,(3):44~48

基金项目:国家“973”计划(2001BC610701)资助项目

收稿日期:2005-06-29

应用研究

间,同时煅烧时,因石膏中 SO_3 有不同程度的挥发,要保证 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 足够的形成量, P 在 2~3.3 之间。设计熟料的矿物组成 C_2S 60%~70%, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 20%~25%、 C_2F 4%~5%。原料的化学成分、原料配比见表 1、表 2、表 3。

表 1 原料的化学成分 / %

原料	Loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
石灰石	42.24	2.81	0.45	0.37	53.06	0.35	-
粉煤灰	1.70	51.06	30.54	3.49	2.98	1.13	-
二水石膏	-	2.86	0.62	0.12	30.77	1.20	41.19

表 2 原料配比 / %

原料	A1	A2	A3	A4	A5
石灰石	64	64	64	63	63
粉煤灰	27	28	28.5	29	30
石膏	9	8	7.5	8	7

表 3 各配方的化学成分 / %

编号	Loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
A1	29.61	15.84	8.59	1.81	37.51	0.91	3.52
A2	29.43	16.32	8.89	1.84	37.58	0.70	2.89
A3	28.93	16.56	9.04	1.69	36.65	0.58	3.62
A4	29.02	16.81	9.19	1.85	36.73	0.93	3.29
A5	28.52	17.29	9.49	1.8	36.45	0.81	2.55

1.2 试样的制备及试验方法

将配好的生料分别在球磨机中粉磨至细度为 0.08 mm 筛筛余 8% 以下,混匀后加入少量水压制成小试块,在硅碳炉中于 1200、1250、1300 煅烧,恒温 0.5h 后取出吹风冷却。采用甘油-乙醇法测定各煅烧试样中的 f-CaO 的百分含量。采用 X 型射线衍射仪

表 4 率值及熟料计算矿物组成

编号	C_m	$P/\%$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}/\%$	$\text{C}_2\text{S}/\%$	$\text{C}_2\text{F}/\%$	f-CaSO ₄ /%
A1	1.00	2.11	21.01	64.58	4.53	3.82
A2	0.97	2.68	21.75	66.37	4.59	2.11
A3	0.94	2.20	22.28	66.87	4.19	3.69
A4	0.92	2.43	22.44	67.97	4.59	2.88
A5	0.90	3.27	23.21	69.42	4.53	0.9

*矿物组成计算公式^[2]: $\text{C}_2\text{S}=2.866 \text{SiO}_2$, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}=1.99 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{C}_2\text{F}=1.7\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CS}=1.7\text{SO}_3+0.445 \text{Al}_2\text{O}_3$ (12kW), 对部分试

样进行 XRD 测定, $\text{Cu K}\alpha$; 采用文献^[1]中测定水泥熟料中游离石膏的方法经过改进完善测定了各煅烧试样中的 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和 f-CaSO₄ 含量。

2 结果和讨论

2.1 配料组成对熟料中主要矿物形成的影响

根据生料成分,推算出熟料的化学组成,计算熟料的率值及主要矿物组成,见表 4。用甘油-乙醇法测得各温度下,煅烧试样的 f-CaO 含量均不超过 0.2%。说明试验所设计的碱度系数合适。由表 4 数据看出计算 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和 C_2S 的含量是按 A1~A5 的顺序增加的。为了证实计算矿物组成与实际矿物组成是否一致。采用化学分析方法对各样品中的 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 进行了定量分析。表 5 为测得的各样品中 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 含量。由表 5 可见,随着温度的升高,各配方中 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 的量增加。各温度下 A2 中 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 含量均是各组中最高的,其次是 A1,再结合表 4 中各配方的碱度系数 C_m 可以看出, A2 的碱度系数为 0.97, A1 为 1.00, 其他均低于 0.95, 由此可见,碱度系数在 0.97~1 之间最有利于 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 的形成, $C_m < 0.95$, 不利于 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 的形成,并随碱度系数的降低, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 含量减少。计算矿物组成与实际矿物组成之间存在着较大的差异。计算矿物含量高的配方不一定实际含量就高。要使计算含量与实际含量一致,首先要保证合适的碱度系数。碱度系数表示生、熟料中 CaO 满足生熟料生成有用矿物所需的 CaO 的程度,为了保证各种矿物的形成又不至有 f-CaO 存在,一般来说,碱度系数接近 1 或者略小于 1。

表 5 各温度下 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 含量 / %

温度/	A1	A2	A3	A4	A5
1200	14.24	15.32	12.37	10.39	7.99
1250	15.83	16.65	12.84	12.30	8.25
1300	15.88	17.33	12.97	13.04	9.8

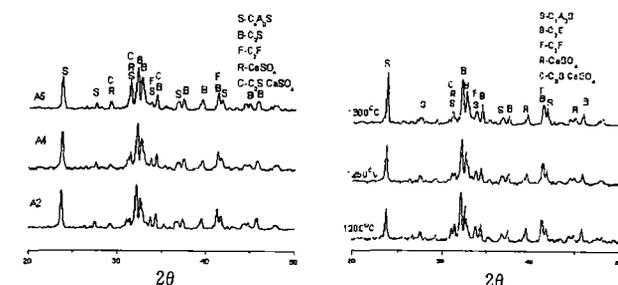


图 1 1250、0.5h 的部分熟料的 XRD 图

图 2 A2 在各温度燃烧的 XRD 图

应用研究

图1为1250℃煨烧,保温0.5h的部分试样的XRD图。由图可知,1250℃煨烧0.5h,熟料中的主要矿物为 $C_4A_3\bar{S}$ 、 C_2S ,还有少量的 C_2F 、 $CaSO_4$ 及 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 。比较A2、A4和A5三个样品中各种矿物衍射峰强度,可以看出各矿物的相对含量,A2中 $C_4A_3\bar{S}$ 的衍射峰稍强于A4和A5, C_2S 的衍射峰与A4、A5相当,两中间产物 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 和游离石膏的衍射峰强度按A5、A4、A2的顺序递减。三者比较,A2中主要矿物 $C_4A_3\bar{S}$ 、 C_2S 形成最好,残余石膏和 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 量较少。由化学分析和XRD分析都可以看出,在本试验范围内A2是最优配方。

2.2 温度对熟料矿物形成的影响

为了考察温度对矿物形成的影响,选取矿物形成较好的A2在各温度的煨烧试样进行XRD对比,图2为其XRD图谱。从图2可以看出,随着煨烧温度升高, $C_4A_3\bar{S}$ 衍射峰强度明显增加,残余 $CaSO_4$ 和中间产物 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 的衍射峰降低,1300℃,A2中主要矿物 $C_4A_3\bar{S}$ 和 C_2S 的形成量最高,残余石膏和中间产物 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 的量最少。由此,熟料的最佳烧成温度为1300℃。

2.3 $C_4A_3\bar{S}$ 实测含量与计算含量存在差异原因

比较表4和表5,碱度系数最佳的A2中实际 $C_4A_3\bar{S}$ 含量比计算含量低4个百分点左右。为了找出两者之间存在差异的原因,我们用化学分析法对试样中的f- $CaSO_4$ 含量进行了测定,测定结果见表6。对f- $CaSO_4$ 的设计与计算含量进行比较发现,温度较低时(1200~1250℃),f- $CaSO_4$ 的实测含量比设计含量高,这是因为生成 $C_4A_3\bar{S}$ 的反应还不够充分,仍有一部分 $CaSO_4$ 未被结合。到了1300℃,除了A2和A5所有样品中的f- $CaSO_4$ 都比设计的游离石膏含量低,说明A2和A5中到了1300℃还有部分应该化合成 $C_4A_3\bar{S}$ 的石膏呈游离状态,尤其是A5中未化合的石膏含量仍较多,这也是A5在所有配方中 $C_4A_3\bar{S}$ 含量最低的原因之一。其余样品中减少的那部分石膏以 SO_3 的形式挥发掉了。

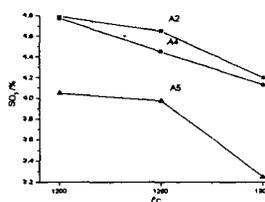


图3 部分样品中 SO_3 含量与温度的关系

随着温度的升高, SO_3 逐渐减少,A5减少得最明

显,A2减少的幅度最小。将以上三个配方中从1200到1300℃的 SO_3 损失率转化为石膏损失率,以A2、A4、A5的顺序分别为1.43%、1.55%、1.94%。将表6中f- $CaSO_4$ 设计量减去1300℃实测量得到以上三个配方中f- $CaSO_4$ 的挥发量分别为-0.64%、0.31%、-2.1%。由此可以看出样品中石膏的实际损失率远大于游离石膏的损失率,由此可以说明用来结合成 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物的部分石膏发生了分解。再结合以上的XRD图谱可以看出,在本试验烧成温度范围内始终有中间产物 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 存在。根据以上的分析,可以得出 $C_4A_3\bar{S}$ 实测含量与计算量存在差异的原因,是中间产物 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 的存在,结合成 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物的那部分石膏的部分分解,可能还有除了设计的游离石膏还有未化合的石膏的存在,这些都导致了生成 $C_4A_3\bar{S}$ 的石膏的量不足,因此 $C_4A_3\bar{S}$ 实测含量始终比设计含量低。

表6 各温度下f- $CaSO_4$ 含量 / %

温度/	A1	A2	A3	A4	A5
设计	3.82	2.11	2.69	2.88	0.9
1200	4.76	3.91	3.98	3.79	3.53
1250	4.06	3.48	3.37	3.23	2.84
1300	3.28	2.75	2.69	2.57	2.19

3 结论

(1) 利用石灰石、粉煤灰、石膏配料烧制高硅硫铝酸盐水泥熟料是可行的,可实现利废、环保、节能。(2) 碱度系数在1~0.97范围内最有利于熟料中主要矿物的形成,本试验范围内最佳配方为A2,熟料烧成最佳温度为1300℃。(3) 由化学分析法测得 $C_4A_3\bar{S}$ 含量比计算 $C_4A_3\bar{S}$ 含量少,是因为试样中的硫在加热过程中以 SO_3 的形式挥发掉一部分使形成 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物所需的石膏不足,此外加入的石膏和CaO始终有一部分以游离石膏和 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 的形式存在。

参考文献

- [1] 邹家庆,周志航.水泥熟料中游离石膏的测定[J].江苏建材,1987,24(3):48~50
- [2] 沈威,黄文熙,闵盘荣编.水泥工艺学[M].武汉工业大学出版社,1991,291,323