



文章编号:1006-7329(2004)01-0093-04

钛石膏作水泥缓凝剂研究*

彭志辉^{1,2,3}, 刘巧玲¹, 彭家惠¹, 万体智¹

(1.重庆大学 建材系, 重庆 400045; 2.重庆市建设技术发展中心, 重庆 400015; 3.重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要:介绍了钛石膏中的杂质组成与形态,以及用钛石膏作水泥缓凝剂时,杂质对水泥性能的影响。研究表明,钛石膏中杂质主要为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeSO_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。杂质对水泥性能影响不大,不经预处理作水泥缓凝剂,其性能与采用天然石膏的水泥相当。

关键词:钛石膏; 杂质; 水泥; 缓凝剂

中图分类号:TQ172.4⁺62; TQ177.3⁺75

文献标识码:A

Study on Titanium Gypsum as Set Retarder for Cement

PENG Zhi-hui^{1,2,3}, LIU Qiao-ling¹, PENG Jia-hui¹, WAN Ti-zhi¹

(1. Department of Building Materials, CU, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Chongqing Construction Development Center, Chongqing 400015, P. R. China; 3. College of Urban Construction and Environmental Engineering, CU, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The chemical composition and form of impurities in titanium gypsum and their effects on properties of cement were introduced when used as set retarder for Portland cement. Experimental results show that the impurities are mainly $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeSO_4 and $\text{Al}(\text{OH})_3$, and they may do little effect to Portland cement. The properties of cement with titanium gypsum are similar to those of Portland cement with natural gypsum,

Keywords: titanium gypsum; impurity; cement; set retarder

钛石膏是采用硫酸法生产钛白粉时,加入石灰(或电石渣)以中和大量酸性废水所产生的以二水石膏为主要成分的废渣。每生产1 t钛白粉就产生浓度为10%的酸性废水100~200 t,全国每年约产生16~24万 t钛石膏^[1],排放的钛石膏几乎没有得到利用。钛石膏的排放不仅占用大量土地,污染环境,而且给钛白粉企业造成很大的负担。

目前,对钛石膏的研究和利用较少,仅有人做过复合胶结材和路基材料的研究,而对于钛石膏中的杂质及其他应用领域尚无人做过探讨。本文旨在弄清钛石膏中的主要杂质,采用天然石膏中加入杂质来模拟钛石膏体系的方法,找出杂质对水泥性能的影响规律,将钛石膏用作水泥缓凝剂。

1 试验用原材料

钛石膏 取自重庆渝港钛白粉股份有限公司,主要成份 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,比表面积为 $630 \text{ m}^2/\text{kg}$,化学成

* 收稿日期:2003-06-20

作者简介:彭志辉(1970-),男,湖南人,副教授,博士后研究人员,主要从事固体废弃物资源化、建筑节能等研究。

分列于表 1。

硅酸盐水泥熟料 取自重庆地维水泥有限公司硅酸盐水泥熟料,经粉磨至比表面积 $320 \text{ m}^2/\text{kg}$,化学成分列于表 1。

天然石膏 取自重庆璧山石膏厂,比表面积为 $360 \text{ m}^2/\text{kg}$,化学成分见表 1。

其他化学试剂 均由市购经配制而成。

表 1 原材料的化学成分

原材料	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	结晶水
钛石膏	少量	8.62	2.03	27.00	0.82	35.87	18.7
水泥熟料	19.79	5.74	5.78	63.47	1.22	0.86	
天然石膏	4.30	1.15	1.73	31.50	1.30	41.09	16.5

2 试验方法

1) 材料性能测试

天然石膏、钛石膏和水泥熟料的比表面积按 GB8074-87《水泥比表面积测定方法》进行测定。水泥标准稠度用水量、凝结时间按 GB/T1346-2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测定,水泥胶砂强度按 GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行测定。

2) 杂质采用化学分析、X-ray 衍射方法并结合硫酸法生产钛白粉的生产工艺过程确定。

3 试验结果与讨论

3.1 钛石膏中杂质的分析与确定

从表 1 中钛石膏的化学分析结果可以看出,钛石膏中 Fe 相较多,杂质的主要成分应该以 Fe 的某几种形态存在,而且从石膏的颜色可以推断有三价铁存在。图 1 为钛石膏 X-ray 衍射图谱,图中 A 所示峰为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰,特征峰很强,可见钛石膏主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。B 所示峰为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的特征峰,特征峰较为明显,因此断定有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 存在,且含量较高。

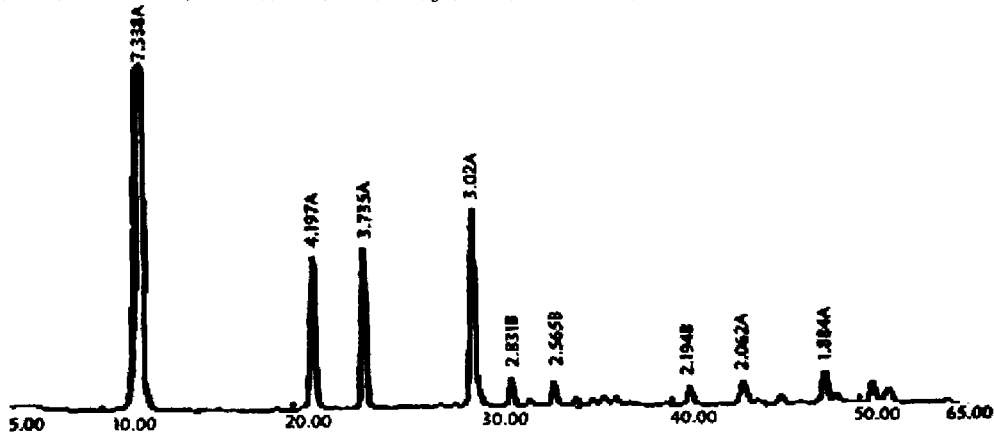


图 1 钛石膏 X-ray 衍射图谱

在硫酸法生产钛白粉的工艺中, FeSO_4 是其产生的废渣之一,其大部分已被分离并得到利用,但有少部分则进入了钛石膏中,成为杂质之一。为了更清楚的看出峰强较弱的特征值,对 2θ 值为 30-65 的范围做了 X-Ray 衍射图,如图 2 所示。图 2 中,C 所示峰为 FeSO_4 的特征峰。此外还可以找到的 Al_2O_3 特征峰,但峰强较弱,因此 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是钛石膏的杂质之一,但含量较少。由于杂质的存在,钛石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量不能简单的以 CaO 、 SO_3 或结晶水的含量来推算。为此,我们对用钛石膏炒制的半水石膏进行了相分析,从而推算出二水石膏的含量在 60% 左右。



图2 钛石膏 X-ray 衍射图谱

3.2 钛石膏中杂质对水泥性能的影响

为探索钛石膏中主要杂质对水泥性能的影响,采用了在天然石膏中掺入不同杂质来模拟钛石膏体系的方法。表2为天然石膏中掺入杂质对水泥性能的影响。杂质 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的掺入对水泥的凝结时间影响不大,杂质 FeSO_4 的掺入使水泥的初凝时间略有延长。杂质 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 FeSO_4 的掺入,使标准稠度用水量略有增加, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对标准稠度用水量影响不大。当掺入杂质 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 时,水泥强度略有降低。但当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的掺量超过 12% 时,后期强度反而有所提高。 FeSO_4 的掺入使水泥早期强度提高,后期强度略有降低。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的掺入对水泥后期强度不利。故钛石膏中 FeSO_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的含量不能过高,否则会对水泥造成不利影响。

杂质对水泥性能的作用是双重性的,阻碍石膏的溶出速率则产生促凝作用,阻碍水泥熟料水化则产生缓凝,并影响强度^[2]。杂质 FeSO_4 的存在使水泥浆体中 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 升高,使水泥的初凝时间延长,但因早期生成钙矾石增多,早期强度有所增强。包裹在水泥颗粒表面的钙矾石阻止水泥的继续水化^[3],使后期强度降低。一般来讲,杂质对水泥熟料水化的阻碍作用大大超过它们对石膏溶出速率的影响。

表2 天然石膏中掺入杂质对水泥性能的影响

杂质形态	杂质掺量 (%)	标准稠度用水量 (%)	凝结时间 (h: min)		7 d 强度 (MPa)		28 d 强度 (MPa)	
			初凝	终凝	抗折	抗压	抗折	抗压
—	0	24.1	2:06	3:15	6.6	27.5	8.3	37.1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3	24.8	2:13	3:35	6.2	24.0	8.0	35.9
	6	24.6	2:14	3:26	6.1	25.3	7.9	36.1
	9	24.8	2:30	3:25	6.4	29.6	8.2	36.1
	12	24.8	2:13	3:14	6.3	25.5	8.2	37.1
	13	24.8	3:01	3:50	7.1	30.0	8.4	38.8
FeSO_4	2	24.8	2:30	3:35	6.7	32.3	8.5	38.5
	5	24.8	2:25	3:18	6.7	29.6	7.8	36.8
	7	24.9	2:37	3:45	6.8	29.8	8.5	37.0
	12	24.9	2:15	3:50	6.6	30.6	7.9	36.5
	17	24.9	2:27	3:30	6.6	28.7	7.9	36.3
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.5	23.9	2:02	3:25	6.0	26.9	7.9	34.3
	1	24	2:03	3:37	5.8	23.8	7.7	34.5
	2	24	2:16	3:30	5.7	27.5	7.6	35.1
	3	24	2:03	3:26	6.1	27.2	7.8	34.5
	4	24	2:12	3:38	6.7	32.6	7.7	34.9

注:石膏含量为 4% (钛石膏:水泥 = 4:96)

3.3 钛石膏与天然石膏的掺量对水泥性能的影响

钛石膏与天然石膏的掺量不同对水泥性能的影响见表3及图3、图4。从表及图中看出,用钛石膏作水泥缓凝剂的水泥比用天然石膏作水泥缓凝剂的水泥标稠用水量略高,初凝时间和终凝时间相差不大,强度也基本相当。钛石膏掺量从 2% ~ 5% 增加时,早期和后期强度都有所增长,当掺量为 6% 时,早期强度和后期强度开始下降。而天然石膏掺量增到 5% 时强度就开始下降。由于钛石膏中 SO_3 含量通

常低于天然石膏,作水泥缓凝剂时,钛石膏的适宜掺量一般应略高于天然石膏。

表3 钛石膏与天然石膏的掺量对水泥性能的影响

钛石膏掺量 (%)	天然石膏掺量 (%)	标准稠度用水量 (%)	凝结时间(h:min)		7 d 强度(MPa)		28 d 强度(MPa)	
			初凝	终凝	抗折	抗压	抗折	抗压
2	—	24.0	1:42	2:27	6.2	27.3	7.5	33.5
—	2	24.0	1:45	2:25	6.4	27.9	8.1	35.7
3	—	24.2	2:01	2:54	6.5	28.3	7.6	36.7
—	3	24.3	1:58	2:50	5.7	28.0	7.8	36.5
4	—	24.5	2:15	3:12	6.9	30.5	8.2	38.2
—	4	24.1	2:06	3:15	6.6	31.6	8.3	37.1
5	—	24.6	2:26	3:27	6.8	30.7	7.9	39.5
—	5	23.6	2:22	3:30	6.0	26.8	7.8	36.0
6	—	24.7	2:45	3:50	6.5	29.3	8.5	37.1

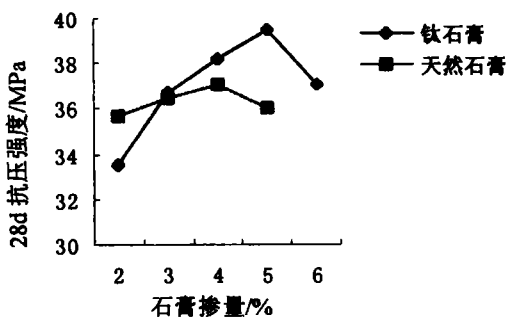


图3 石膏掺量对28 d抗压强度的影响

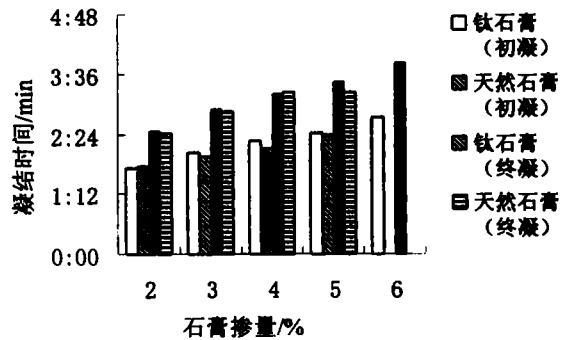


图4 石膏掺量对水泥凝结时间的影响

4 结论

1) 钛石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量在 60% 左右, 主要杂质为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeSO_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。杂质 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对水泥性能影响不大, 当杂质 FeSO_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的掺量较大时, 强度略有降低。

2) 钛石膏作水泥缓凝剂与天然石膏作水泥缓凝剂相比, 水泥性能没有较大变化。钛石膏不经过处理直接用来作水泥缓凝剂是完全可行的, 其适宜掺量为 4% ~ 5%。

参考文献:

- [1] 施惠生, 袁玲, 赵玉静. 化工废石膏—粉煤灰复合胶凝材料的改性研究[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(2): 2-4.
- [2] 彭家惠, 林常青, 彭志辉, 等. 非水洗预处理磷石膏的改性研究[J]. 新型建筑材料, 2000, (9): 6-8.
- [3] 严吴南. 建筑材料性能学[M]. 重庆: 重庆大学出版社.