

用海盐石膏制备硅酸盐水泥缓凝剂和增强剂的研究^{***}

侯贵华

(盐城工学院建筑材料工程系, 盐城, 224003)

摘 要 在分析、测定了海盐石膏的化学组成和矿物组成及热特性的基础上,研究了不同煅烧条件下制备的改性海盐石膏对硅酸盐水泥主要性能的影响。结果表明:改性海盐石膏既明显地提高水泥的早期强度和略提高水泥的后期强度,还能十分明显地提高高掺量混合材水泥的强度,且水泥的凝结时间正常。制备的最佳工艺参数是:煅烧温度 800℃ 为左右,煅烧时间为 0.5~1h。

关键词 盐石膏 石膏 煅烧石膏 增强剂 缓凝剂

分类号 TQ172

海盐石膏是海水制盐工业的副产物,俗称盐皮子。在海水制食盐过程中,其第一道工序是将海水注入盐池中,让海水在阳光下浓缩、结晶,形成氯化钠,与此同时,海水中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子也以石膏的形态结晶于盐池的底层,并夹带着一定量的杂质。当食盐被收集以后,留下一层土黄色的、粒状物质,即为海盐石膏。海盐石膏的产量较大,仅江苏沿海盐场一年累积约十万吨,但至今一直未能得到充分利用。长期以来,海盐石膏多作为路基材料,或弃于海滩上成为废料。因此,对海盐石膏进行开发利用研究,使其成为水泥工业生产中的有用材料,是变废为宝之举。

海盐石膏的主要化学成分为硫酸钙,可以利用其作为硅酸盐水泥的缓凝剂。沿海个别水泥厂曾经直接用它作为缓凝剂。但由于海盐石膏中还含有少量的碱和氯,它会引起混凝土的钢筋锈蚀和碱—集料反应。因此,直接用海盐石膏代替二水石膏作为水泥的缓凝剂,将对混凝土建筑物的长期安全性产生极其有害的影响。也有研究者用海盐石膏炒制成建筑石膏,因杂质的存在影响石膏的色质,而未能形成产业化生产。

另一方面,近 20 年来,人们开展了煅烧石膏对硅酸盐水泥性能影响的研究。郭守铭^[1]等研究

表明:用煅烧石膏代替二水石膏掺到水泥中,可使水泥的各种性能得到改善与增强,使水泥的早期强度明显提高,后期强度稳定增长。试验数据证实了 800~1200℃ 煅烧石膏可使水泥的 3~7d 的抗折强度提高 15%~40%,28d 的抗折强度提高 15%~20%;3~7d 的抗压强度提高 30%~35%,28d 的抗压强度可提高 20%~27%。水泥的凝结时间缩短,约在 0:30~1:20,高培伟等^[2]用 750℃ 煅烧石膏掺入复合水泥中。结果表明:煅烧石膏能使复合水泥的早期和后期强度均有很大提高,而且早期强度比后期强度提高幅度大。蒋永惠等^[3]进行了煅烧石膏对粉煤灰水泥强度的影响研究。试验表明:煅烧石膏可使粉煤灰水泥早期强度提高 20%~30%,煅烧石膏的温度以 1000℃ 为最优。杨淑珍等^[4]研究了煅烧硬石膏对硅酸盐水泥水化过程的影响,研究表明:煅烧硬石膏同硬石膏相比,3~28d 抗折强度提高约 1MPa,3d 抗压强度提高 1~2MPa,7~28d 抗压强度最高约提高 6MPa。

综上所述,欲使海盐石膏成为水泥工业的有用材料,就必需寻找一种合适的加工过程,以降低其有害组分。用煅烧的方法可能会去除海盐石膏中对水泥性能有害的碱和氯,同时可能使海盐石

* 本研究课题为江苏省教委 1997 年度自然科学基金资助项目[苏教财(1997)99 号],已通过江苏省科委的科技成果鉴定[苏科鉴字(98)第 489 号]

** 收稿日期:1999-01-28

膏中的二水石膏变为煅烧石膏,从而有可能使改性后的海盐石膏具有缓凝和增强水泥的双重作用,这样可充分利用海盐石膏中的有效组分,变废为宝。这是本研究的思路。

据文献查新,迄今为止尚无海盐石膏特性及其对水泥性能影响的研究报道。

1 原材料和试验方法

1.1 原材料

表 1—1 石膏的化学组成 /wt%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	结晶水	Σ	CaSO ₄ ·2H ₂ O(计算值)
2.12	0.36	0.05	30.54	0.85	43.30	19.85	97.07	93.11

表 1—2 熟料的化学组成 /wt%

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Σ
熟料 1	21.46	5.10	4.63	64.81	1.95	97.95
熟料 2	21.09	5.94	3.43	63.28	3.49	97.56

表 1—3 熟料的矿物组成 /wt%

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f-CaO	KH	KH ⁻	SM	IM
熟料 1	52.19	22.17	5.67	14.07	2.10	0.91	0.88	2.2	1.1
熟料 2	48.24	24.06	9.92	10.42	1.16	0.89	0.87	2.3	1.7

表 1—4 矿渣和粉煤灰的化学组成 /wt%

原材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	LOSS
矿渣	32.10	14.80	0.42	38.76	10.10	0.30	—
粉煤灰	52.10	24.82	8.01	2.83	1.31	—	6.05

1.2 试验方法

1.2.1 原材料化学成分分析

按 GB176—92 水泥化学分析方法测定原材料的化学成分。

1.2.2 物理性能测试

1.2.2.1 水泥强度

按 GB177—92 水泥胶砂强度检验方法。

1.2.2.2 水泥凝结时间、标准稠度、安定性

按 GB1346—92,测定水泥的凝结时间、安定性、标准稠度。

1.2.2.3 粉料细度

按 GB1345—92 水泥细度检验(80μm 筛筛析法),测定粉料细度。

1.2.2.4 粉料比面积

按 GB8074—92 水泥比表面积测定法(勃氏法),测定各种粉料的比面积。

1.2.3 XRD 分析

二水石膏:山西太原,化学成分如表 1—1。

海盐石膏:江苏射阳盐场,化学成分如表 2—1,XRD 图见图 2—1。

硅酸盐水泥熟料 1:江苏盐城市水泥厂,立窑熟料,化学组成和矿组成如表 1—2、表 1—3。

硅酸盐水泥熟料 2:徐州霸王山水泥厂回转窑熟料,化学组成和矿物物组成表 1—2、表 1—3。

矿渣:南京钢铁厂,化学组成如表 1—4。

用日本理学 D/MAX R—B 型 X 射线衍射确定粉末的矿物组成。

工作条件为 CuK₂ 线,管电压 40kV,管电流 100mA。

1.3 海盐石膏的热分解性能测定

精确称取试样 0.5g 于铂金坩埚中,置于硅棒高温电炉中,在不同加热温度与时间条件下灼烧,灼烧后的试样作为待测样,后按常规氯化钡法测定 SO₃ 含量,并以此计算分解率。

2 结果与讨论

2.1 海盐石膏的组成及热分解特性

2.1.1 海盐石膏的化学组成

张化等^[5]测定了海盐石膏的主要化学成分和晶相组成,但对少量组分未做测定,因此,对其组分进行全面地测定是必要的。测定结果如表 2—1。

表 2—1 海盐石膏的化学组成 /wt%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	K ₂ O+Na ₂ O	Cl ⁻	结晶水	Σ	CaSO ₄ ·2H ₂ O(计算值)
8.17	0.33	0.59	0.54	30.21	40.45	0.66	0.87	18.29	97.60	86.98

从表 2-1 的数据可知,其主要组分为 SO_3 、 CaO 、 SiO_2 ,总和约为 79%;以 SO_3 量为基础,计算得 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量为 86.98%,属二级品石膏;可用作硅酸盐水泥的缓凝剂。其余组分含量较少,约占 3%,但 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 及 Cl^- 带入到水泥

中,会对水泥的性能产生有害的影响。尤其是后者可能会引起混凝土中钢筋的锈蚀。这已为人们所公认。

2.1.2 海盐石膏的矿物成分

海盐石膏的 X-ray 衍射图谱如图 2-1 所示。

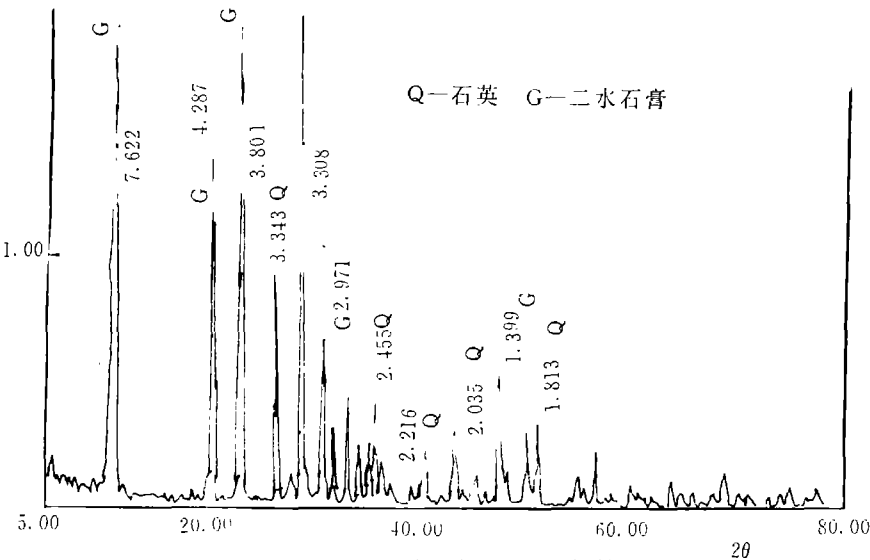


图 2-1 海盐石膏的 X-ray 衍射图

由图 2-1 可知:海盐石膏的矿物主要为二水石膏,衍射强峰为 0.762、0.428、0.380、0.06nm。另一可见矿物为 β -石英,衍射强峰为 0.334、0.245、0.181nm。衍射图上几乎所有的峰值均能较好的与这两个矿物相对应。图中未见可能存在的 MgCl_2 、 NaCl 和 CaCO_3 。因此,可以认为盐石膏的矿物成分主要为二水石膏(约 87%)和 β -石英(约

8%)。2.1.3 经 800 C 煅烧海盐石膏的矿物成分
用海盐石膏于 800 C 高温电炉内灼烧 1h,以此为试样,进行 X-ray 衍射分析,结果如图 2-2 所示:

由图可知:800 C 海盐石膏的矿物成分主要为

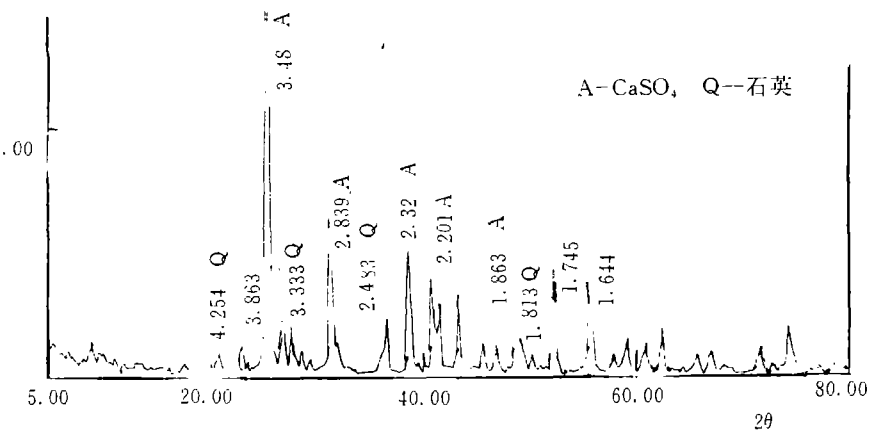


图 2-2 经 800 C 海盐石膏的 X-ray 衍射图

CaSO_4 ,峰值为 0.348、0.284、0.232、0.220、0.187nm。另一矿物为 β - SiO_2 ,峰值为 0.425、0.333、0.181nm。衍射谱中未见 CaO 晶体的衍射峰值,因为其时分解率仅为 0.36%。(参见 2.1.5 节)

2.1.4 煅烧海盐石膏中碱和氯含量

煅烧海盐石膏中碱和氯的含量,是关系到它能否作为水泥外加剂的主要问题之一,因此有必要进行测定,测定结果表明:煅烧 1h 的 800 C 海盐石膏,其 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 和 Cl^- 含量分别为 0.28% 和 0.08%,量很低。在海盐石膏煅烧时,将其

中的碱和 Cl^- 离子挥发掉(尤其是 Cl^- 离子的含量已接近于 0),使得它可以作为水泥添加剂而不会对水泥的质量带来不利的影响。与未经煅烧的海盐石膏比较, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 和 Cl^- 分别挥发逸去了 0.44% 和 0.81% (按未煅烧海盐石膏计)。

2.1.5 海盐石膏的热分解特性

2.1.5.1 海盐石膏的热分解特性

石膏的热分解特性是人们研究煅烧石膏提高水泥强度所关心的因素之一。因此测定了海盐石膏在 800℃、1000℃、1200℃ 的温度下于 40、60、80、100min 时 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分解率,结果如表 2—2。

表 2—2 海盐石膏的热分解性能 /wt%

	40min		60min		80min		100min	
	SO_3	分解率	SO_3	分解率	SO_3	分解率	SO_3	分解率
800℃	51.93	0	51.74	0.36	51.48	0.86	51.23	1.05
1000℃	51.75	0.34	51.45	0.92	51.37	1.07	51.08	0.63
1200℃	49.90	3.9	49.83	4.04	49.64	4.40	49.48	4.71

注:1、表中的 SO_3 为重量百分含量;

2、表中的分解率是以 800℃、40min 海盐石膏的分解率为零计算的;

由表 2—2 可知:海盐石膏分解率与时间和温度有关。随着时间的增长,分解率增大;随着温度的升高,分解率也相应增加。在温度低于 1000℃ 时,分解率不超过 2%,而在 1200℃ 时,分解率明显增加。这与文献^[6]的结果相一致。

为了分析海盐石膏所含杂质对其分解率的影响,对分析纯二水石膏在高温下的分解特性进行了测定。

用分析纯二水石膏分别在 800℃、1000℃、1200℃ 约烧 40min、60min、80min、100min,用甘油-乙醇法测定灼烧样中的氧化钙,作为评定石膏分

解的参数。结果显示:未有氧化钙被测出。因此,可以认为石膏的分解温度和分解率与其所含杂质多少有关。对于纯的二水石膏,即使灼烧温度高达 1200℃、灼烧时间长至 100min,也未有可测的 CaO 产生。

2.1.5.2 海盐石膏烧失量的测定

烧失量是物质性能的表征之一。对于海盐石膏来说,为将其煅烧成工业用原料,则需通过烧失量来计算成品的得率,从而计算产品的成本,估算煅烧海盐石膏加工过程的经济效益。因此,烧失量的测定是很有必要的。测定结果如表 2—3 所示:

表 2—3 海盐石膏的烧失量 /wt%

温 度 C	800			1000			1200		
时 间(min)	30	60	90	30	60	90	30	60	90
烧失量	16.27	16.46	16.54	17.32	17.49	17.54	17.93	18.09	18.37

由表可见:海盐石膏的烧失量随灼烧温度的增高和灼烧时间的增长而增大。但相比而言,灼烧时间对烧失量的影响较小,而温度的影响较大。由此看来,延长灼烧时间,不会使盐石膏的化学组成产生较大的变化,从工业化生产煅烧海盐石膏角度考虑,适当的缩短煅烧时间,有利于降低能耗和成本。

2.2 制备改性海盐石膏的最佳工艺条件

煅烧石膏的不同制备条件,会使石膏呈不同的形态,从而会对水泥性能产生不同的影响,这已被人们证实。从应用价值来看,以水泥性能的变化,作为衡量煅烧石膏条件优劣的标准,具有明显

的实际作用。因此,测定了海盐石膏的煅烧温度与时间对水泥凝结时间、强度的影响,并与二水石膏相比较,以期寻找海盐石膏作为水泥增强剂的最佳制备条件。

2.2.1 煅烧温度对水泥抗折、抗压强度的影响

一般来说,石膏的煅烧温度在 600~1200℃ 范围内,会比二水石膏对水泥强度产生更有利的影响,因此,本实验选择了 600℃、800℃、1000℃、1200℃ 煅烧海盐石膏为试样,并以未经煅烧的海盐石膏及二水石膏作为参比样,试验结果如表 2—4、2—5。

表 2—4 海盐石膏的煅烧温度对水泥抗压强度的影响

编 号	抗压强度 /Mpa							
	1d		3d		7d		28d	
	强度值	增 幅	强度值	增 幅	强度值	增 幅	强度值	增 幅
G	15.70	0	35.60	0	46.50	0	58.50	0
G0	16.15	2.8	32.80	-7.8	45.5	-2.1	56.8	-2.9
G6	18.76	19.5	38.01	8.8	49.10	6.7	59.10	1.0
G8	19.65	25.2	41.10	15.4	51.50	10.7	63.70	8.9
G10	18.95	20.7	38.90	9.3	50.08	7.8	61.5	5.1
G12	18.70	19.1	38.87	9.2	49.80	7.1	60.90	4.1

注：1、G、G0、G6、G8、G10、G12 依次为掺二水石膏、海盐石膏、600℃、800℃、1000℃、1200℃煅烧海盐石膏(煅烧 1h)的水泥，下同；
2、表中的增幅是以 G 为基准的强度增长百分数，下同；
3、加入量以 SO₃ 计均为 2.5%。

表 2—5 海盐石膏的煅烧温度对水泥抗折强度的影响

编 号	抗折强度 /Mpa							
	1d		3d		7d		28d	
	强度值	增 幅	强度值	增 幅	强度值	增 幅	强度值	增 幅
G	3.68	0	5.40	0	6.70	0	7.60	0
G0	3.80	3.2	5.15	-3.0	6.50	-3.0	7.50	-1.3
G6	4.01	9.0	5.90	9.2	7.10	5.9	8.17	7.5
G8	4.42	20.1	6.42	18.9	7.45	11.2	8.95	17.7
G10	4.21	14.4	6.13	13.5	7.50	11.9	8.55	12.5
G12	4.19	13.8	6.20	14.8	7.42	10.7	8.53	12.2

从表 2—4、2—5 可知：煅烧海盐石膏能明显地提高硅酸盐水泥的强度，尤其是水泥的早期强度。相对于二水石膏来说，1d 的抗压强度，最高增加了 4Mpa，提高幅度为 25.2%，28d 的抗压强度最高增加了 5Mpa，提高幅度为 8.9%；1d 的抗折强度，最高增加了 0.74Mpa，提高幅度为 25.2%，28d 的抗折强度，最高增加了 1.35Mpa，提高幅度为 17.7%。

从表中亦可得出：无论是抗折强度，还是抗压强度，均以 800℃煅烧海盐石膏的增强效果为最好。高于或低于 800℃煅烧，虽可增加水泥强度，但增幅较小。

从表中同样可以看出：掺未经煅烧的海盐石膏，除 1d 外，均会导致水泥强度的降低。其 1d 强度的增高，可能是由于海盐石膏中含有一定量的碱和氯，它们促进了水泥初期的水化。

此外，在水泥试块脱模时发现，掺未经煅烧的海盐石膏的试模上有较严重的锈蚀产生，这说明氯的腐蚀作用的存在。而加入不同温度煅烧的海盐石膏时，都不存在锈蚀现象，这也可以证明在煅烧时绝大多数 Cl⁻ 已逸去。

由此可知：煅烧海盐石膏，能够作为硅酸盐水泥的增强剂。

2.2.2 海盐石膏的煅烧温度对水泥凝结时间的影响

不同煅烧温度所制备的海盐石膏对水泥的凝

结时间影响如表 2—6：

表 2—6 海盐石膏煅烧温度对水泥凝结时间的影响

石膏种类	G	G0	G6	G8	G10	G12
初凝时间(min)	151	140	45	95	105	110
终凝时间(min)	228	220	100	160	190	190

注：海盐石膏煅烧时间为 1h。

由表 2—6 可知掺煅烧海盐石膏水泥凝结时间明显比二水石膏和海盐石膏短，但 G8、G10、G12 的凝结时间均在国家标准的规定之内。G6 的初凝时间最短，如果将该石膏用于实际生产，将难控制水泥凝结时间。

2.2.3 海盐石膏的煅烧时间对水泥强度的影响

为了研究煅烧时间对水泥强度的影响，对 G8、G10、G12 分别煅烧 30、60、90min，测定了它们掺入水泥熟料后水泥强度的变化。石膏的掺入量以 SO₃ 计均为 2.5%。实验结果：无论是水泥的抗折强度，还是抗压强度，海盐石膏煅烧时间的变化均未对水泥的早期和后期强度值产生明显的变化。

2.3 煅烧海盐石膏对掺混材水泥性能的影响

用回转窑熟料 2、矿渣、粉煤灰、二水石膏及煅烧海盐石膏，按下列配比(质量比)配制了 6 组试样，以了解煅烧海盐石膏对掺混材水泥性能的影响。

- 1[#] 熟料：二水石膏=94：6
- 2[#] 熟料：800℃煅烧海盐石膏=94：6

3[#]熟料：矿渣：二水石膏=44：50：6

4[#]熟料：矿渣：800℃煅烧海盐石膏=44：50：6

5[#]熟料：矿渣：粉煤灰：二水石膏=44：25：25：6

6[#]熟料：矿渣：粉煤灰：800℃煅烧海盐石膏=44：25：25：6

从表 2—7 可知，掺煅烧海盐石膏的 2[#] 试样同掺二水石膏 1[#] 相比，前者初凝时间缩短了

25min，终凝时间缩短了 40min，3d、7d、28d 抗压强度分别提高了 4Mpa。掺煅烧海盐石膏的 4[#] 试样同掺二水石膏的 3[#] 相比，前者初凝时间缩短了 53min，终凝时间缩短了 77min，3d、7d 抗压强度提高了约 3Mpa，28d 抗压强度提高了 8Mpa。6[#] 试样同 5[#] 试样相比，初凝时间缩短了 89min，终凝时间缩短了 99min，3d、7d、28d 抗压强度分别提高了 10Mpa、12Mpa、15Mpa。抗折强度也有所提高。

表 2—7 煅烧海盐石膏对掺混合材水泥性能的影响

编 号	初凝时 间(分)	终凝时 间(分)	标准 稠度	安定 性	细度 /%	抗折强度 Mpa			抗压强度 Mpa		
						3d	7d	28d	3d	7d	28d
1 [#]	105	160	26	合格	6.4	7.4	8.3	9.5	41.90	54.60	65.80
2 [#]	80	120	26	合格	7.0	8.0	8.8	10.0	44.50	57.70	67.81
3 [#]	293	393	29	合格	8.0	1.9	3.8	7.4	11.60	20.20	37.40
4 [#]	240	316	26	合格	6.7	2.9	4.3	7.8	15.70	24.60	45.40
5 [#]	250	340	28	合格	7.2	1.6	2.9	7.2	9.00	15.30	33.10
6 [#]	161	241	26	合格	6.7	3.9	5.3	8.6	19.30	27.70	48.40

这说明煅烧海盐石膏对掺矿渣和粉煤灰混合材水泥的水化与硬化有很强的促进作用，其增强效果远高于对硅酸盐水泥强度的激发。它为实际生产低成本的高掺量混合材水泥提供了一条有效的途径。尽管该试验在水泥细度和三氧化硫的掺量上有一定的差异，但可以认为：煅烧海盐石膏能大幅度提高掺矿渣和粉煤灰混合材水泥的强度。

3 结论

煅烧海盐石膏能明显地提高硅酸盐水泥的强度，能代替二水石膏作为硅酸盐水泥的缓凝剂。

制备煅烧海盐石膏最佳煅烧温度为 800℃左右，煅烧时间为 0.5~1h。在此条件下，水泥可获得较高的强度，凝结时间正常，且有害组分（主要是 Cl⁻）含量几乎为 0。

煅烧海盐石膏能十分明显地提高高掺量矿渣和粉煤灰水泥的抗压强度，同时对抗折强度亦有所提高。

参 考 文 献

- 1 郭守铭等. 掺煅烧石膏提高水泥强度. 水泥, 1995(1):14~17
- 2 高培伟等. 用烧石膏提高复合水泥强度的理论研究. 水泥工程, 1997(4):35~37
- 3 蒋永惠等. 高温煅烧石膏对粉煤灰水泥强度的影响. 水泥技术, 1997(5):18~20
- 4 杨淑珍等. 煅烧硬石膏对硅酸盐水泥水化过程的影响. 硅酸盐学报, 1997, 25(2):245~249
- 5 张化等. 盐场废渣—盐石膏的开发和利用. 化工环保, 1988(2):91~93
- 6 冯修吉, 王卉. 石膏对硫铝酸盐水泥一些性能的影响. 硅酸盐学报, 1984, 12(2):167~177

Study of the Manufacture of Silicate Cement Retarder and Reinforcer from Sea Slat Gypsum

Hou Guihua

(Department of Building Material Engineering of Yancheng Institute of Technology, Yancheng, 224003, PRC)

Abstract On the basis of analysis and determination of the chemical, mineral composition and thermal properties of slat-gypsum, the effect of various burnt salt-gypsum on primary properties of Portland cement is investigated. The results show that salt-gypsum burnt at 800℃, 0.5—1h can increase the early strength significantly and the later strength slightly of Portland cement, and also develops the strength of the cement added largely slag and fly-ash. The setting time is proper.

Keywords bunt gypsum; gypsum; salt-gypsum; strengthened agent; retarding agent