

文章编号 1000-5013(2005)01-110-03

低温烧成阿利尼特白水泥的试验

严 捍 东

(华侨大学土木工程系, 福建 泉州 362021)

摘要 利用低温盐溶工艺,探讨在 1 200 ℃ 烧成阿利尼特白水泥熟料的可行性.初步揭示低温盐溶工艺烧成熟料的主要矿物成分为阿利尼特、贝利特和氯铝酸钙,掺加质量分数为 0.003 ~ 0.004 柠檬酸,可以解决因早强矿物氯铝酸钙造成的阿利尼特白水泥速凝问题.浸水急冷熟料粉磨至比表面积大于 3 000 cm² · g⁻¹ 时,白度可达到 84 % 左右,20 mm × 20 mm × 20 mm 水泥净浆试件的 28 d 抗压强度可达到 75 MPa 左右.

关键词 阿利尼特, 白水泥, 低温盐溶工艺, 抗压强度, 白度

中图分类号 TU 525.02

文献标识码 A

Noudel man 在 20 世纪 50 年代提出,水泥熟料矿物在高温盐熔体中而不是在熟料熔剂矿物形成的液相中生成,则能在 1 100 ~ 1 150 ℃ 烧成熟料.这种工艺称为低温盐熔工艺,所得熟料中主要矿物被称为阿利尼特(Alinite).普通白水泥的烧成温度在 1 600 ℃ 左右.目前,降低白水泥烧成温度主要有两个研究方向.(1) 在原有白水泥烧成工艺的基础上,通过掺加矿化剂(CaF₂, CaSO₄ 或 CaCl₂)、晶种等降低烧成温度^[1~3].(2) 改变白水泥的矿物组成,以 C₁₂A₇、-C₂S 等为主要矿物的白水泥熟料^[4]、以无水硫铝酸钙为主要矿物的白水泥^[5]、以阿利尼特为主要矿物的白水泥^[6~7].其中,以生成阿利尼特矿物的白水泥对普通白水泥原料、设备等的改造最少,烧成温度降低幅度较大,该工艺也将为我国氨碱工业废渣-碱渣的综合利用提供新途径.

1 试验原材料和试验方法

生料由石灰石、叶腊石和复合外加剂组成,复合外加剂均为化学试剂,其中外加剂 A 为氯化钙.生料配比(质量分数 w)和计算率值,如表 1 所示.表中 k_H 为石灰饱和系数, n 为硅率, p 为铝率.生料各组分混合均匀后加适量水成球,在 100 ~ 110 ℃ 下烘干,置于耐火匣钵中,在箱式硅碳棒电炉中从室温升至 1 200 ℃,保温 45 min,平均升温速率为 5 ℃ · min⁻¹.保温结束后,将熟料取出适量,用水淋或水浸的方法急冷,烘干后用小瓷磨磨细至不同细度.用 BDI-Dc 型白度计测定阿利尼特白水泥的白度,用硝酸银-硫氰酸铵容量法测定熟料经水淬急冷后的总氯含量(硝酸溶样)和游离氯含量(水溶样).其余熟料在空气中慢冷,取适量在玛瑙研钵中研细至全部通过 0.080 mm 方孔筛后,用甘油乙醇法测定熟料中 f-CaO 的含量,用 X 射线衍射仪(DMAX-YB)检测熟料的矿物成分.剩余熟料加质量分数为 0.05 的二水石膏在小瓷磨中粉磨至比表面积约 4 000 cm² · g⁻¹,测定阿利尼特白水泥的标准稠度、凝结时间和体积安定性,并用 20 mm × 20 mm × 20 mm 净浆试块测定水泥 3 d, 7 d 和 28 d 的抗压强度.

表 1 白水泥的生料配比和计算率值

样品编号	w						生料率值		
	石灰石	叶腊石 1	叶腊石 2	外加剂 A	外加剂 B	外加剂 C	k_H	n	p
B-1	0.681 6	0.088 8	0.083 7	0.09	0.025 9	0.029 9	0.88	4.41	18
B-2	0.691 9	0.084 6	0.077 7	0.09	0.025 9	0.029 9	0.96	4.41	19

收稿日期 2004-07-12

作者简介 严捍东(1968-),男,副教授,主要从事建筑材料的研究. E-mail: hdyan @hqu. edu. cn

2 试验结果和分析

2.1 阿利尼特白水泥熟料的 f-CaO 质量分数和矿物组成

样品实测的 f-CaO 和沸煮法安定性检测结果,如表 2 所示. B-1 样品的 k_H 值比 B-2 样品低,因此 B-1 熟料的 f-CaO 质量分数较低. 但是,两个样品的沸煮安定性均合格,说明在低至 1 200 ℃ 时可以烧成白水泥熟料. 图 1 为 B-1 熟料的 XRD 图谱. 从图中可看出,低温烧成的白水泥熟料中主要的矿物组成为: 阿利尼特 ($d = 3.240, 2.810, 2.620, 1.850, 1.545$), $-C_2S$ ($d = 2.800, 2.750, 2.189, 1.910$) 和 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ ($d = 4.910, 2.690, 2.195, 1.607$). 阿利尼特和 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ (氯铝酸钙) 是低温合成白水泥熟料中新出现的两种矿物. Noudelman 的研究^[8]表明,阿利尼特的晶体结构类似于阿利特,是由氯离子部分取代氧离子而形成的,其分子式为 $21CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$.

$CaCl_2 \cdot Mg^{2+}, Fe^{2+}$ 离子也能固溶到阿利尼特相中,分子式为 $Ca_{21-x}Fe_xMg[Si_{0.75}Al_{0.25}O_4]_8O_4Cl_2$,因而可减少降低白水泥白度的铁元素含量. 氯铝酸钙可看作由氯离子取代 $C_{12}A_7$ 中的氧离子而形成的,因而其结构和性能类似于 $C_{12}A_7$. 氯铝酸钙是一种早强型矿物,凝结时间很短. 笔者曾合成过氯铝酸钙单矿物,发现不加缓凝剂,在水灰比为 0.70 时,其初凝时间为 2 min,终凝时间为 3 min.

2.2 阿利尼特白水泥的物理力学性能

阿利尼特白水泥的标准稠度用水量(w)、凝结时间(t)、抗压强度实测值(R)表示,如表 3 所示. 阿利尼特白水泥的标准稠度用水量与普通水泥没有大的差异,随着水泥比表面积的提高,达到相同稠度时,其需水量增加. 由于阿利尼特白水泥中含氯铝酸钙矿物及氯离子,它们都是促凝早强的成分,造成水泥凝结时间较短,不能满足水泥标准对初凝时间不早于 45 min 的要求. 值得注意的是,掺加石膏并不能延缓氯铝酸钙的急凝,另选的缓凝剂应不影响水泥的白度. 因此,经过大量试验,发现掺加质量分数 0.003~0.004 的柠檬酸可使水泥凝结时间正常,如掺加质量分数 0.003 柠檬酸, B-1 水泥的初凝时间(t_0)为 105 min,终凝时间(t_d)152 min; B-2 水泥的初凝时间(t_0)为 49 min,终凝时间为(t_d)68 min. 水泥净浆抗压强度测试结果表明,低温合成阿利尼特白水泥的强度是令人满意的,随水泥生料 k_H 的提高,熟料中生成的强度矿物阿利尼特含量增加,因而 B-2 水泥的强度比 B-1 水泥的强度要高.

2.3 阿利尼特白水泥熟料的白度

浸水熟料在不同比表面积(S)时的白度(K),如表 4 所示. 由表可以看出,低温合成阿利尼特白水泥

表 2 熟料的 f-CaO 和安定性检测结果

样品	w_{f-CaO}	安定性
B-1	0.021 6	合格
B-2	0.040 9	合格

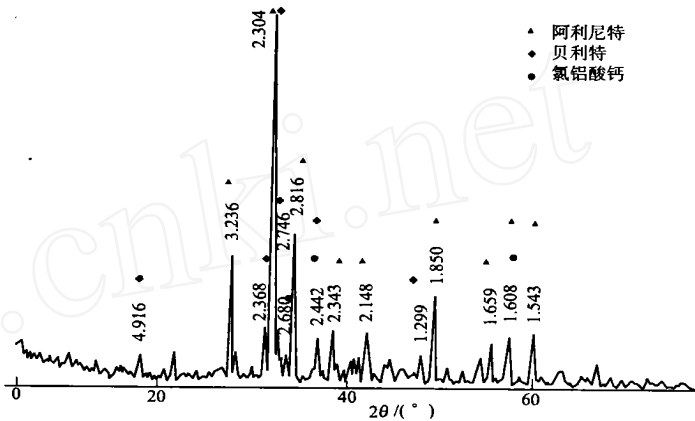


图 1 B-1 熟料的 XRD 图谱

表 3 阿利尼特白水泥的物理力学性能

样品	$/cm^2 \cdot g^{-1}$	W	t_0/min	t_d/min	R/MPa		
					3 d	7 d	28 d
B-1	3 740	0.25	13	30	45.3	53.8	74.8
B-2	4 310	0.27	8	15	48.5	59.4	78.4

表 4 浸水熟料在不同比表面积时的白度

B-1		B-2	
$/cm^2 \cdot g^{-1}$	$K/(%)$	$/cm^2 \cdot g^{-1}$	$K/(%)$
2 290	82.1	2 080	83.2
3 380	83.7	3 440	84.7
4 120	84.4	4 046	86.4

的白度在粉磨细度为大于 $3\,000\,cm^2 \cdot g^{-1}$ 时,熟料的白度能达到 84 % 左右;如再掺加优质的二水石膏,则水泥的白度还可以再提高. 有研究表明^[1],在生料中加入氯盐或盐酸溶液可显著地提高熟料的白度. 这是因为熟料中 Fe_2O_3 与氯盐或盐酸反应生成 $FeCl_3$ 被排除;并且白水泥熟料的白度随粉磨细度的提高而提高. B-2 熟料的白度比 B-1 熟料的白度高,这是由于 f-CaO 水化成 $Ca(OH)_2$,使得熟料的白度(K)提高.

2.4 阿利尼特熟料中氯离子的存在形式和脱氯方法

低温合成熟料中氯离子的存在形式有两种,即固定氯和游离氯.固定氯存在于熟料矿物中,是形成熟料矿物所必需的成分,一般很稳定,只能用硝酸溶解;而游离氯则是没有结合于熟料矿物中的过剩氯离子,可以直接溶解于水.表5为B-2熟料中氯离子含量的测定结果.从表中可知,升温至1200℃,熟料中氯离子挥发率 η_1 可达54.1%,此时在熟料中游离氯占总氯的49.7%.浸水急冷主要将游离氯部分脱去.因总氯的减少量(A-C)和游离氯的减少量(B-D)几乎相等,实验室浸水脱氯效率(η_2)只有58.4%,熟料中的游离氯含量仍偏高.最好在工厂采用高温水蒸汽脱氯,其脱氯效率可达到95%.其原理为在高温水蒸气作用下,氯化钙会分解形成氯化氢(其方程式为 $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{HCl}$ (高温)),氯化氢可与碳酸钙反应再生成氯化钙,循环使用.

表5 阿利尼特熟料中氯离子质量分数

样品	熟料计算 氯离子	空气急冷熟料		$\eta_1 / (\%)$	浸水急冷熟料		$\eta_2 / (\%)$
		总氯 A	游离氯 B		总氯 C	游离氯 D	
B-2	0.133	0.061	0.030 3	0.541	0.043 2	0.012 6	58.4

3 结束语

(1) 利用低温盐溶工艺,在传统白水泥生料中掺加以氯盐为主的复合外加剂,可以在1200℃左右低温烧成阿利尼特白水泥熟料.熟料主要矿物组成为阿利尼特、 $\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$.(2) 低温合成阿利尼特白水泥具有较好的早期和后期强度,凝结时间很短,可掺加适量柠檬酸使水泥凝结时间正常.浸水急冷熟料粉磨至比表面积大于 $3\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时的白度可达到84%左右.(3) 低温合成阿利尼特白水泥熟料中存在固定氯和游离氯,应采取适当的工艺措施提高脱氯效率,以降低熟料中游离氯含量.

参 考 文 献

1 李坦平,曾利群.提高白水泥熟料白度的工艺措施[J].水泥,2001,(12):9~11
2 黄海龙,姚永红.晶种技术在煅烧白水泥熟料中的应用[J].水泥,1999,(3):16~17
3 朱教群,徐贤进,周明凯. CaCl_2 作为白水泥生料添加剂的初步研究[J].水泥,1995,(6):22~24
4 师瑞霞,杨瑞成,丁立波等.低温合成白水泥的形成机理的研究[J].甘肃工业大学学报,2001,27(1):31~34
5 段庆奎,薛金根.利用煤系高岭土试制硫铝酸盐型白水泥[J].非金属矿,1997,(1):38~39
6 侯贵华.碱渣烧制白水泥熟料显微结构的研究[J].硅酸盐通报,2002,(5):54~58
7 侯贵华.白色阿利尼特水泥矿物组成的设计与研究[J].建筑材料学报,2002,5(1):80~83
8 Babaev N K H, Noudel man B I, Ismatov A A. White alinite cements[J]. Doklady Akademii Nauk Uzbekskoi CCP (in Russian), 1990,(2):40~42

A Trial of Calcining Alinite White Cement at Low Temperature

Yan Handong

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract By using technology of low-temperature and salt solution, the author explores the feasibility of sintering the clinker alinite white cement at 1200℃. As revealed initially, alinite and $\text{-C}_2\text{S}$ and $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ are the main mineral compositions of the clinker sintering by technology of low-temperature and salt solution; rapid hardening of alinite white cement resulting from the early strength mineral $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ can be settled by adding 0.003~0.004(mass fraction) citric acid; the alinite clinker may attain a whiteness around 84% when they are ground into flour with a surface area larger than $3\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and are soaked rapidly into water; a test sample of white cement paste in a bulk of (20×20×20) mm may attain a 28 d compression strength around 75 MPa.

Keywords alinite, white cement, technology of low temperature and salt solution, compression strength, whiteness