

文章编号: 1005-0523(2015)05-0121-07

# 离子掺杂对高强低钙硅酸盐水泥熟料煅烧性能的影响

周双喜, 陈鹏飞, 喻乐华, 邓文武

(华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:**选择几种不同生料进行配方, 烧制不同含量硅酸二钙水泥熟料, 在煅烧过程中通过阴离子掺杂来研究对熟料易烧性能的影响, 并添加稳定剂  $B_2O_3$  使贝利特保持活性较高的晶型; 运用 XRD、岩相分析、SEM 等测试手段, 初步探讨了离子掺杂对高强低钙硅酸盐水泥熟料煅烧和水化性能的影响。主要结论是, 最佳的煅烧温度为  $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ , 稳定剂的加入可以促进熟料中的稳定存在; 其次, 当煅烧温度在  $1\ 400\sim 1\ 450\ ^\circ\text{C}$ ,  $w(C_2S)$  含量在 45%、 $w(C_3S)$  含量 30% 时, 熟料矿物结晶完整, 矿物形貌最好, 其早期期的水化产物量也最多。

**关键词:**硅酸盐水泥熟料; 熟料煅烧; 水化性能

中图分类号: TQ172

文献标志码: A

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2015.05.019

传统的硅酸盐水泥熟料以硅酸三钙为主导矿物, 硅酸三钙含量一般稳定在 60% 左右, 熟料烧成温度较高。传统的硅酸盐水泥熟料烧成高能耗的根本原因在于其矿物组分的高钙设计。高钙矿物设计方案还导致了优质石灰石和优质煤资源的过多消耗和大量的温室气体  $CO_2$  的排放, 从而加剧了水泥工业能源、资源消耗及环境负荷<sup>[1]</sup>。我国对水泥需求量自上个世纪末开始逐年攀升, 2013 年全国水泥产量高达 24.1 亿 t, 连续多年位居世界水泥首位。如何实现我国水泥工业的节能减排和低碳发展已越来越受到业内专家的高度关注<sup>[2-3]</sup>。

高强低钙硅酸盐水泥熟料中以  $C_2S$  矿物为主,  $w(C_2S)$  含量在 45%、 $w(C_3S)$  含量 30% 左右, 其中  $w$  为质量百分含量; 此熟料组成不仅拥有高贝利特水泥所不具备的高早期强度性能, 同时又具有较高的后期强度<sup>[4-6]</sup>。目前针对高强低钙硅酸盐的研究还鲜有报道<sup>[7-8]</sup>, 只能在以前高贝利特水泥研究的基础上, 探索高强低钙硅酸盐水泥制备应用关键技术。本文选择几种不同生料进行配比, 烧制不同含量硅酸二钙水泥熟料, 在煅烧过程中通过阴离子掺杂来研究对熟料易烧性能的影响, 并添加稳定剂  $B_2O_3$  使贝利特保持活性较高的晶型, 得出合适的矿物组成和烧制条件, 为高强低钙硅酸盐水泥研究与应用提供理论指导。

## 1 试验

### 1.1 试验原材料

化学试剂  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaF_2$ 、 $Al_2O_3$  等均为分析纯, 工业原料石灰石、低碱页岩、铝矿废石、有色金属灰渣由四川嘉华企业(集团)有限公司提供。其化学成分分析见表 1 所示。以上原料先经破碎、烘干, 再置于球磨机中粉磨, 细度达到  $80\ \mu\text{m}$  筛余 5%。

收稿日期: 2014-12-19

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAE09B01); 江西省科技支撑计划重大项目(20142BBG70027)

作者简介: 周双喜(1972—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为水泥与混凝土。

## 1.2 试验设计

高强低钙硅酸盐水泥要求  $w(C_2S)$  含量在 45%, 笔者在中间相基本不变的前提下, 设计了 5 组不同  $C_2S$  含量的配比试验, 各组熟料矿物组成见表 1 所示。根据上述五组配料试样矿物分析, G2 组试样  $C_2S$  含量 45%、 $C_3S$  含量 30% 较符合课题设计的工艺技术方案, 故选取 G2 样进行掺杂与添加稳定剂对高强低钙水泥熟料性能进行分析。

表 1 试样配比及相关组成  
Tab.1 The composition contrast of test samples

样品 编号	生料配比/%				实际率值				实际计算矿物组成/%				
	石灰石	低碱 页岩	铝矿 废石	有色金 属灰渣	石灰饱 和系数 (LSF)	石灰饱 和系数 (KH)	硅率 (SM)	铝率 (IM)	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$	Total
G1	75.4	10.54	12.0	2.06	0.834	0.8	2.154	0.872	34.831	40.117	3.566	17.47	95.98
G2	75.05	10.9	12.1	1.95	0.815	0.78	2.199	0.879	29.743	45.216	3.660	17.37	95.99
G3	74.72	11.23	12.25	1.80	0.798	0.76	2.241	0.891	24.864	50.094	3.802	17.24	96.00
G4	74.37	11.58	12.35	1.70	0.78	0.74	2.283	0.898	19.872	55.084	3.889	17.16	96.00
G5	74.02	11.93	12.45	1.60	0.763	0.72	2.325	0.905	14.900	60.055	3.977	17.07	96.01
P	78.42	8.43	10.02	3.13	0.934	0.90	2.501	1.598	58.129	19.096	8.602	10.27	96.10

## 1.3 试验方法

1) 试样制备。首先严格按设计配比配制混合料, 然后加入适量水, 在 50~60 kN 压力下压制成直径 30 mm、厚度 6mm 的圆饼, 先在 105 °C 的鼓风干燥箱中烘干, 后置于 950 °C 预烧高温炉中预烧 0.5 h, 然后转移至已升至煅烧温度的高温炉中保温 0.5 h, 迅速取出熟料并用风扇急冷, 煅烧温度: 1 300 °C, 1 350 °C, 1 400 °C, 1 450 °C。

2) 化学分析: 用乙醇-乙二醇法测定 f-CaO 的含量。

3) XRD 分析: 采用日本理学(Rigaku)公司生产的 Dmax-III A 型 X 射线衍射仪(37.5 kV, 40 mA, CuK)进行测试分析。

4) 岩相分析: 采用德国 leitz ORTHOLUX II POL-BK 型反光显微镜, 样品抛光后用 1% 硝酸酒精溶液浸蚀。

5) SEM 分析: 采用中科院仪器公司生产的 KYKY-1000B 扫描电镜/能谱分析仪, 仪器测试参数为: 电流 75 mA, 电压 20 kV。

6) DTA/TG 分析: 采用德国 NETZSCH STA 449C 综合热分析仪, 该仪器可同时差热(DTA)与热重(TG)分析。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 杂质离子对高强低钙硅酸盐水泥熟料的易烧性分析

#### 2.1.1 熟料中游离氧化钙含量的标定

将烧制好的高强低钙水泥熟料试样小块研磨成粉末, 进行 f-CaO 的滴定, 滴定结果如表 2 所示, 不掺杂的试样在 1 300 °C 下有较高的 f-CaO, 达到 2.16%, 而掺杂杂质离子氟、磷及复掺氟硫的各个试样在各个煅烧温度下的 f-CaO 含量均较低, 且随着煅烧温度的升高熟料中 f-CaO 的含量降低。

表2 阴离子掺杂对熟料易烧性能的影响  
Tab.2 Effects of mixing negative ions on burnability of cement clinker

样品编号	1 300 °C	1 350 °C	1 400 °C	1 450 °C
G20(空白样)	2.16	1.87	1.43	0.75
G21(单掺氟)	1.98	1.23	1.20	0.65
G22(单掺磷)	1.85	1.28	0.67	0.43
G23(复掺氟硫)	1.45	1.20	1.11	0.21

### 2.1.2 阴离子掺杂对高强低钙水泥熟料易烧性的影响

掺杂离子设计为原料易得、矿化效果较好的氟、硫、磷及其组合,拟在探索高效、低挥发的杂质离子组合。尽管许多研究表明阳离子对改善熟料易烧性和熟料性能有明显作用,但含有这些阳离子的废渣地域性很强,原料来源受限制,其次大部分金属冶炼废渣或选尾矿所含相应金属离子非常少,因此这些废渣在熟料烧成中的作用是否单纯为阳离子所有,有些研究结论尚需探讨。图1为阴离子掺杂对熟料易烧性能的影响。

从图1可以看出,3条曲线表现出相同的规律,在1400°C以前,磷对烧成的促进作用不如氟硫复合矿化剂。在1350°C,三者效果相同,曲线交于一点。到1400°C,磷对烧成的促进作用则优于单掺氟以及氟硫复合,因此可认为,无论基本矿物匹配如何,氟硫复合矿化剂更适宜于低温煅烧,对于本研究的高强低钙硅酸盐熟料,磷是一种在高温下对烧成有促进作用的有效矿化剂。

### 2.1.3 磷的掺量与其作用效果的关系

为了考察磷的掺量与其作用效果的关系,本文选取了磷( $P_2O_5$ )和3个掺量试样编号为:G24,2%掺量;G25,3%掺量;G26,4%掺量(2%,3%,4%)测定不同温度下游离氧化钙的结果,如图2所示。

从图2可以看出,磷对高强低钙水泥熟料易烧性的改善作用总体上随掺量水平提高而增强,在掺量低(2%)的试样G24试样明显比掺量水平较高的其他试样(3%、4%)要差,但与不掺的空白水泥熟料相比,易烧性能相对较好。

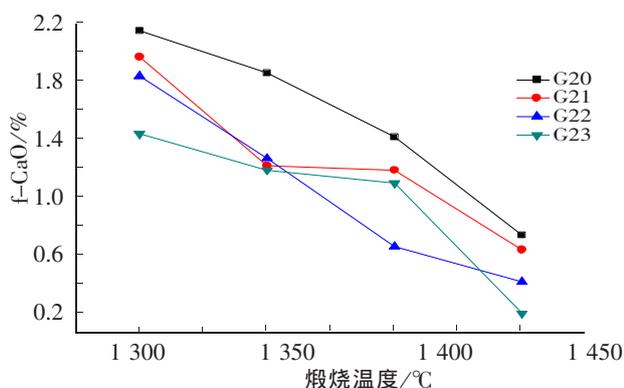


图1 阴离子掺杂对熟料易烧性能的影响

Fig.1 Effects of mixing negative ions on burnability of cement clinker

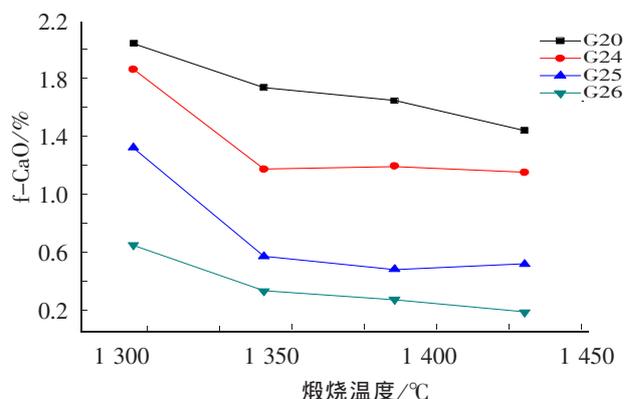


图2 磷的掺量对熟料易烧性能的影响

Fig.2 Effects of phosphorus parameter on burnability of cement clinker

## 2.2 稳定剂对高强低钙水泥熟料的性能影响

### 2.2.1 熟料中游离氧化钙含量的标定

将烧制好的高强低钙水泥熟料试样小块研磨成粉末,进行f-CaO的滴定,滴定结果显示,不加稳定剂 $B_2O_3$ 的试样在1300°C下有较多的f-CaO;达到2.16%;加稳定剂 $B_2O_3$ (0.5%)时,f-CaO达到1.57%;增加稳定剂 $B_2O_3$ 到1%时,f-CaO达到1.02%;当稳定剂 $B_2O_3$ 达到1.5%,f-CaO达到1.65%。加稳定剂 $B_2O_3$ (1%)的

各个试样在各个煅烧温度下的  $f$ -CaO 含量均较低。通过对熟料中游离氧化钙含量滴定可以说明,适量稳定剂  $B_2O_3(1\%)$  的加入能够促进水泥熟料的烧成,降低烧成温度。

### 2.2.2 熟料 XRD 的分析

将烧制好的高强低钙水泥熟料小块在三头磨上磨制成一定细度的粉末,对试样做 XRD 衍射分析实验,研究熟料中各种矿物组成。试验对比了加入稳定剂  $B_2O_3 1\%$  掺量(G30)和不加稳定剂(G20)硅酸二钙含量为 45% 的熟料在各个烧制温度下的 XRD 的衍射结果,如图 3,图 4 所示,其中  $\theta$  为衍射角。

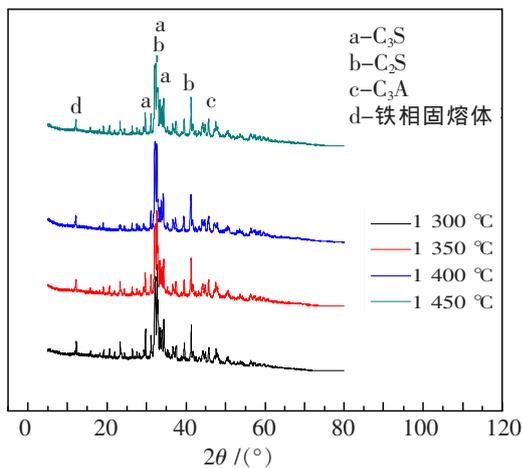


图 3 未加稳定剂试样的 XRD 分析(G20)

Fig.3 XRD(G20) analysis based on the test samples without stabilizers

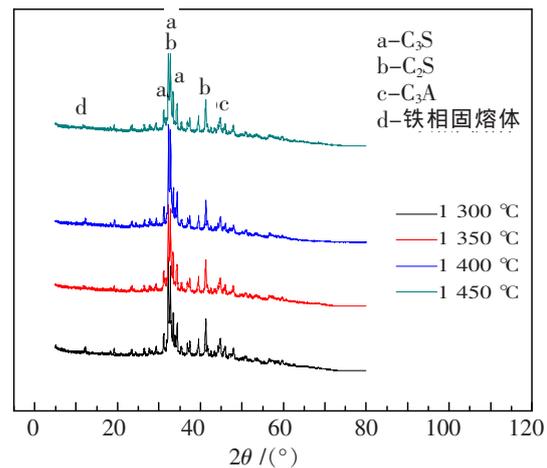


图 4 加稳定剂  $B_2O_3(1\%)$  试样的 XRD(G30)

Fig.4 XRD(G30) based on test samples with the stabilizer  $B_2O_3(1\%)$

从图 3、图 4 可以看出,加入稳定剂的试样,随着煅烧温度的提高,熟料中硅酸二钙的含量逐渐增多,而硅酸三钙的含量则逐渐减少,趋势很明显,且试样中没有出现的衍射峰。相对而言,未加入稳定剂的熟料中,随着煅烧温度的升高,熟料特征峰的高度变化不明显。由此可见,稳定剂的加入有利于的稳定存在,可以达到烧制高强低钙水泥的目的。

### 2.2.3 高强低钙水泥熟料岩相的分析

对  $C_2S$  含量在 45%、 $C_3S$  含量 30% 各个煅烧温度下的试样熟料做了岩相分析,放大倍数均为 500 倍,分析结果如图 5~图 8 所示。

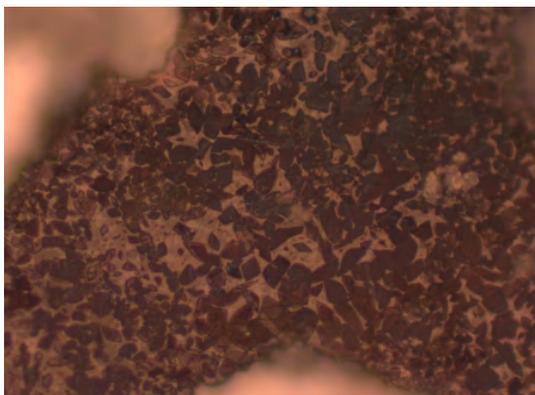


图 5 加稳定剂(G30),煅烧温度为 1 300 °C  
Fig.5 1 300 °C calcination temperature with the stabilizer G30

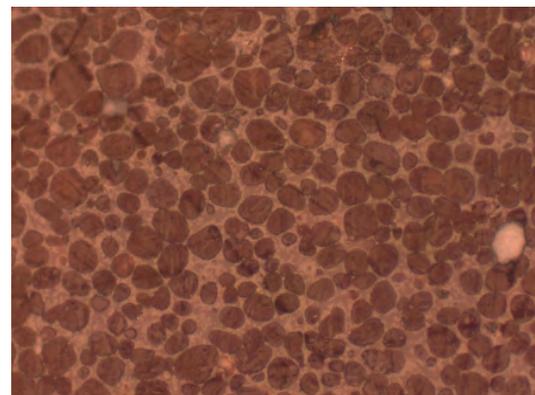


图 6 加稳定剂(G30),煅烧温度为 1 350 °C  
Fig.6 1 350 °C calcination temperature with the stabilizer G30

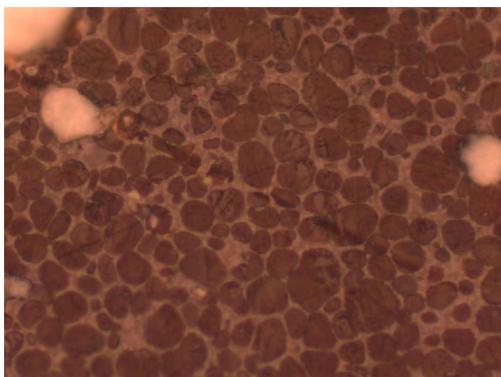


图 7 加稳定剂(G30),煅烧温度为 1 400 °C  
Fig.7 1 400 °C calcination temperature with the stabilizer G30

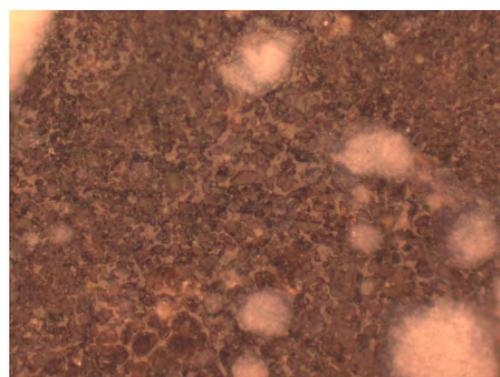


图 8 不加稳定剂(G20),煅烧温度为 1 350 °C  
Fig.8 1 350 °C calcination temperature without the stabilizer G30

从试样的熟料岩相分析结果可以看出,加入稳定剂后,随着温度的升高,熟料中呈菱形的颗粒逐渐减少,不规则多边形的含量逐渐增多,晶粒尺寸也越来越小,也就是熟料中 B 矿(富含硅酸二钙)的含量明显增加,A 矿(富含硅酸三钙)的含量明显减少。相比较而言,未加入稳定剂的试样在 1 350 °C 的煅烧温度下,熟料中依然有硅酸三钙的出现,并且生成的硅酸二钙颗粒也不完整,由此可见,稳定剂  $B_2O_3(1\%)$  的加入有利于熟料中硅酸二钙的大量形成和稳定存在,能够达到烧制高强低钙硅酸盐水泥的目的。

### 2.3 高强低钙硅酸盐水泥水化产物

试验选取硅酸二钙含量为 45%,硅酸三钙含量为 30%加稳定剂(1%)的试样各个煅烧温度的熟料加 5% 的石膏磨细,制备成水灰比为 0.4 的水泥水化样,养护到一定龄期龄期进行 SEM 和 DTA/TG 的研究分析。

#### 2.3.1 水化产物 SEM 形貌分析

高强低钙硅酸盐水泥各个水化样 7 d SEM 表征结果如图 9~图 12 所示。

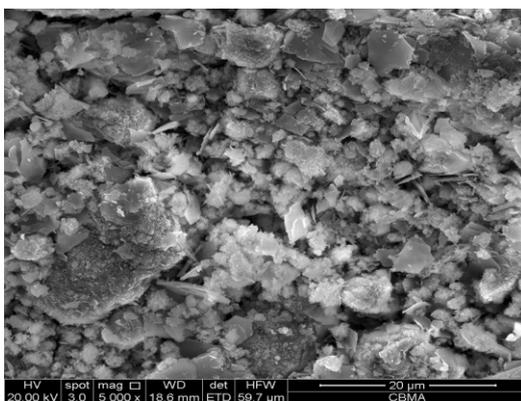


图 9 煅烧温度 1 300 °C (G30)  
Fig.9 1 300 °C calcination temperature (G30)

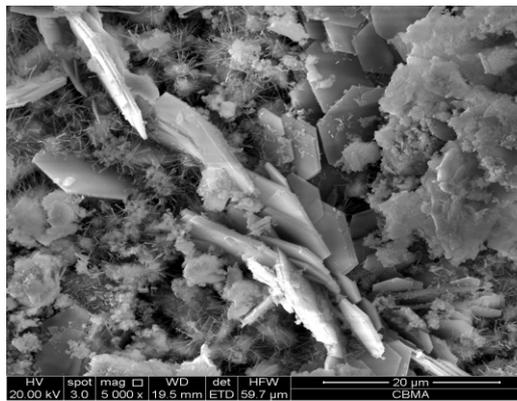


图 10 煅烧温度 1 350 °C (G30)  
Fig.10 1 350 °C calcination temperature (G30)

从高强低钙水泥水化样 7 d SEM 分析结果可以看出,在煅烧温度较低时,水化样中水化产物比较少,随着煅烧温度的逐渐升高,水泥水化样中水化产物含量逐渐增多,从图中可以明显的看出有水化产物大量形成并生长结晶析出,尤其是在 1 400 °C 的煅烧温度下。由此可以得出,煅烧温度越高,硅酸二钙和硅酸三钙含量越多,水泥水化速度越快,煅烧温度是影响水泥水化速率的一个重要因素。

#### 2.3.2 高强低钙硅酸盐水泥水化产物的 DTA/TG 分析

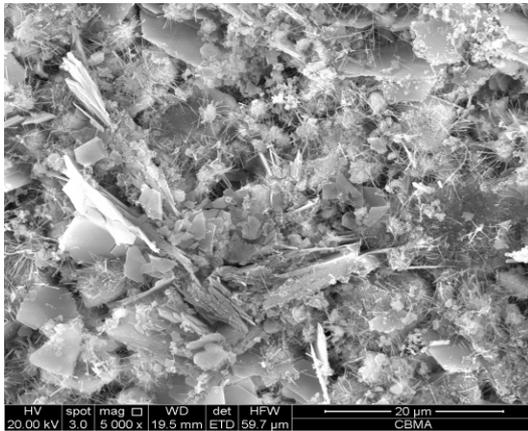


图 11 煅烧温度为 1 400 °C (G30)

Fig.11 1 400 °C calcination temperature (G30)

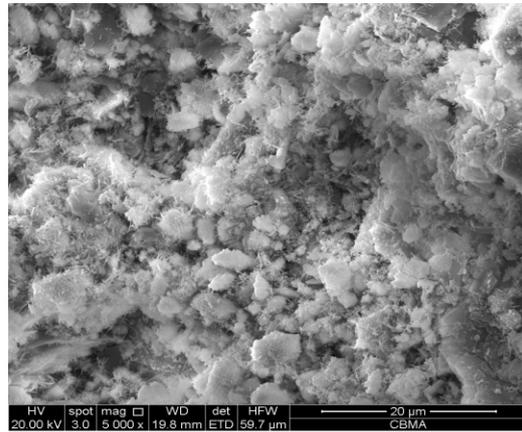


图 12 煅烧温度为 1 450 °C (G30)

Fig.12 1 450 °C calcination temperature (G30)

各个水化样 1,3,7 d 化学结合水和氢氧化钙含量如图 13,图 14 所示。从图可以看出,随着煅烧温度的逐渐提高,水化样中化学结合水和氢氧化钙的含量都各水化龄期在逐渐增加,这种趋势在煅烧温度从 1 300 °C 提高到 1 350 °C 时表现的最为明显;煅烧温度继续升高到 1 400 °C 时,煅烧温度继续升高则水化产物中的化学结合水和氢氧化钙的含量的变化值相对较小。当温度为 1 400 °C 和 1 450 °C 时,水化样的化学结合水与氢氧化钙含量曲线均出现了相交现象,可能的原因是随着煅烧温度的提高,体系中  $C_2S$  与  $C_3S$  含量均发生了相应的变化,但在某一个龄期时,体系中  $C_2S$  与  $C_3S$  水化产生的水化产物总量大致相等所致。因此认为加入一定量稳定剂时,高强低钙水硅酸盐水泥熟料的最佳烧制温度为 1 350 °C。

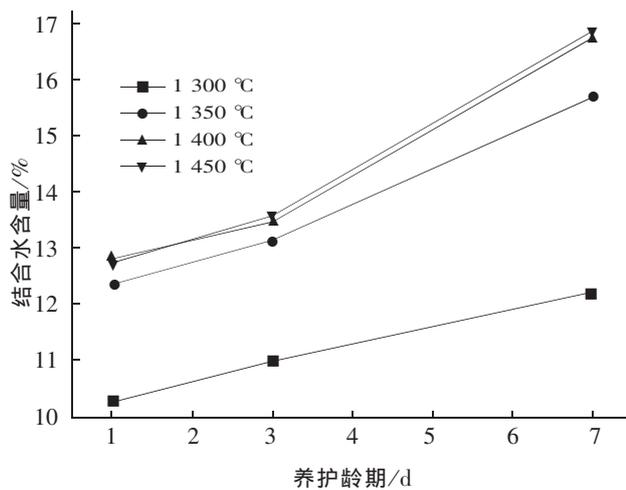


图 13 水化样中化学结合水的含量

Fig.13 The chemical bonding water contents of hydration

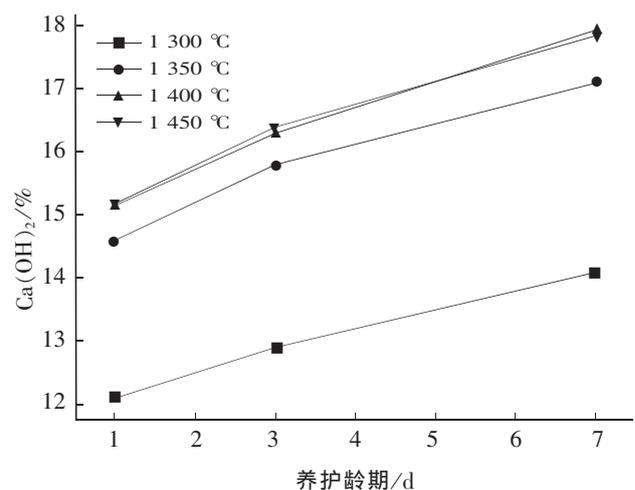


图 14 水化样中氢氧化钙的含量

Fig.14 The calcium hydroxide contents of hydration

### 3 结论

1) 工业原料配料时,当煅烧温度在 1400~1450 °C,  $w(C_2S)$  含量在 45%、 $w(C_3S)$  含量 30% 时,熟料矿物结晶完整,矿物形貌最好。

2) 对于高强低钙硅酸盐水泥烧成而言,氟硫复合矿化剂更适宜于低温煅烧;加入稳定剂  $B_2O_3(1\%)$  的各个试样在各个煅烧温度下的 f-CaO 含量均较低,随着煅烧温度的升高熟料中 f-CaO 的含量进一步降低。

3) 从熟料岩相中可以发现, 高强低钙硅酸盐水泥熟料的煅烧温度在 1 350 °C 比较合适, 稳定剂的加入可以促进熟料中的稳定存在; 从结合水以及氢氧化钙含量随煅烧温度和养护龄期的变化可以得出, 最佳的煅烧温度为 1 350 °C, 温度继续增加熟料水化后形成的水化产物相差不大。

#### 参考文献:

- [1] 王姣兰. 可持续发展的低需水量水泥现状研究[J]. 国外建材科技, 2013, 24(1): 6-8.
- [2] 陶从喜, 赵林, 俞为民, 等. 水泥工业节能减排技术及装备的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(5): 980-985.
- [3] 李海涛. 大掺量石灰石复合水泥专用助磨剂的研究[J]. 新世纪水泥导报, 2012(1): 27-29.
- [4] 王可良, 隋同波, 许尚军, 等. 高贝利特水泥混凝土的断裂韧性[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8): 1139-1142.
- [5] QUILLIN K. Performance of belite - sulfoaluminate cements[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(9): 1341-1349.
- [6] GLASSER F P, ZHANG L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(12): 1881-1886.
- [7] 刘松辉, 魏丽颖, 赵松海, 等. 高强低钙硅酸盐水泥制备关键技术研究[J]. 水泥工程, 2014(3): 22-23.
- [8] 刘松辉, 魏丽颖, 周双喜, 等. 高强低钙硅酸盐水泥研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014(33): 553-557.

## Effect of Ions Doping on Calcining and Hydration Properties of High-strength Low-calcium Portland Clinker

Zhou Shuangxi, Chen Pengfei, Yu Lehua, Deng Wenwu

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** With view to the new requirements of energy-saving emission reduction and low-carbon economy, the research and development(R&D) of low calcium cement has great significance. This paper probes into firing different content belite cement clinkers and proportioning different raw materials, which finds out that the burnability of clinkers can be improved remarkably by ions adopting and the crystal form can be stabilized by adopting  $B_2O_3$ . Using chemical reagent and industrial raw materials, by chemical analysis, XRD (X-ray diffraction), lithofacies analysis and SEM, effects of ions doping on calcining and hydration properties of high strength low calcium portland clinker are discussed in details. Results show that the most suitable temperature of clinkers sintering is 1 350°C, can be in steady existence by adding stabilizers, and fossil has its best morphology under the condition of complete mineral crystallizing cement when the calcination temperature ranges from 1 400 °C to 1 450 °C with  $w(C_2S)$  being 45% and  $w(C_3S)$  30% of the content.

**Key words:** portland clinker; clinker calcining; hydration properties

(责任编辑 姜红贵)