

过硫钛石膏矿渣水泥的水化特性

蒋勇^{1,2}, 刘成¹, 王国敏¹, 吴茂杰³, 蒋赞³

(1. 绵阳职业技术学院, 四川 绵阳 621000; 2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621000; 3. 四川砦兴源建材有限责任公司, 四川 绵阳 621000)

摘要: 这是一篇矿物材料领域的论文。借鉴工业副产石膏与矿渣复合制备胶凝材料的经验, 设计了若干组过硫钛石膏矿渣水泥, 对该水泥的标准稠度用水量、凝结时间、力学性能和耐水性进行了研究, 并对水化产物进行了 XRD 和 SEM 分析。结果表明, 钛石膏会增大标准稠度用水量, 并延长凝结时间, 对力学性能和耐水性均有不利影响。通过适当增加熟料掺量可以弥补钛石膏的不利影响, 当熟料掺量达到 25% 时, 复合胶凝材料的 28 d 抗压强度达到 30 MPa。在钛石膏和熟料掺量较高的实验组中, 水化产物主要以钙矾石和水化硅(铝)酸钙为主, 而矿渣掺量较高和熟料掺量较低实验组中, 水化产物主要是无定形水化硅(铝)酸钙。

关键词: 矿物材料; 钛石膏; 矿渣; 钙矾石; 水化硅(铝)酸钙

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.007

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)06-0040-07

引用格式: 蒋勇, 刘成, 王国敏, 等. 过硫钛石膏矿渣水泥的水化特性[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 40-46.

JIANG Yong, LIU Cheng, WANG Guomin, et al. Hydration characteristics of excess-sulfate titanium gypsum slag cement[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 40-46.

钛石膏是采用硫酸法生产钛白粉时, 为治理酸性废水, 加入石灰(或电石渣)以中和大量的酸性废水而产生的一种工业副产物^[1], 主要由结晶石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、无定形氢氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3$)和石英(SiO_2)等组成^[2-3]。采用硫酸盐法生产 1 t 钛白粉会产生大约 6~10 t 的钛石膏^[4], 钛石膏已经成为我国继脱硫石膏和磷石膏之后的第三大工业副产石膏, 每年产生量约 1 500 万 t^[5]。钛石膏的大量堆存给环境造成了巨大污染, 所以对它的资源化利用研究受到了国内外学者的广泛关注。将钛石膏用于填埋场的覆盖材料^[6]、固定二氧化碳^[1,7]、制备碱激发材料^[8]、改良土壤^[9-11]、制备泡沫混凝土^[12]等方面均有文献报道。然而, 由于上述大多数处理方式的成本较高或消耗量低, 绝大部分钛石膏依然被简单地填埋处理。

近几十年来, 国内外学者对工业副产石膏+矿渣复合胶凝材料的大量研究表明, 工业副产石膏+矿渣复合胶凝材料具有实际的应用价值, 在生

产低熟料甚至无熟料水泥方面表现出了潜在的应用前景, 这种水泥通常被称为“过硫石膏矿渣水泥”。已有文献报道, 复合 5% 水泥+95% 改性氟石膏^[13], 50%~70% 的硬石膏+粒化高炉矿渣^[14], 45%~65% 磷石膏+22.2%~40% 粒化高炉矿渣+5%~20% 矿渣+6.4%~40% 石灰石粉^[15]、5% 熟料+40%~50% 煅烧氟石膏+45%~55% 粒化高炉矿渣^[16], 0~30% 黄石膏+100%~70% 水泥^[17], 均能制备出力学性能优良的胶凝材料。而关于钛石膏+矿渣体系制备胶凝材料方面的研究还较少。受此启发, 文章以钛石膏、矿渣粉、熟料粉为主要原料, 设计了不同的配合比, 对复合体系的物理力学性能和水化过程进行了研究, 为利用钛石膏制备低熟料水泥提供参考。

1 实验

1.1 原材料

矿渣, 经粉磨后备用。钛石膏, 含水率 35.2%,

收稿日期: 2022-02-06

作者简介: 蒋勇(1988-), 男, 讲师, 博士生, 主要研究方向为工业固废利用和混凝土外加剂。

在(50±2)℃鼓风干燥箱中烘干,经粉磨后备用。和
基本性能测试结果见表1和表2。
熟料,经破碎粉磨后备用。原材料XRF分析结果

表1 原材料的XRF分析结果/%
Table 1 XRF analysis results of raw materials

成分	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
矿渣	28.06	27.76	15.69	13.57	6.13	4.22	2.41	0.05	0.81	0.55	0.45
钛石膏	36.22	2.90	1.20	1.58	1.62	13.56	41.95	0.37	0.10	0.07	0.27
熟料	68.17	18.54	0.67	4.44	1.40	3.57	1.68	0.12	0.31	0.83	0.10

表2 原料的基本性能
Table 2 Basic properties of raw materials

原料	密度/(g/cm ³)	堆积孔隙率/%	比表面积/(m ² /kg)
矿渣	2.96	0.536	500.4
钛石膏	2.38	0.498	676.8
熟料	3.08	0.483	378.4

1.2 实验方法

按表3配合比进行配料,标准稠度用水量和
凝结时间的测试参照标准GB/T 1346—2011《水泥
标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》
进行。在模具中浇筑成型2 cm×2 cm×2 cm的试
块,标准养护3 d后拆模,再标准养护至指定龄期
测试抗压强度,测试的加载速率为2.4 kN/s。测试
完抗压强度后,取破碎试块中间部分浸泡于酒精
中,以中止水化,用于取样进行微观分析。

表3 实验配合比/%
Table 3 Test mix ratios

组号	钛石膏	矿渣	熟料	水灰比
T1	85	10	5	28.4
T2	65	30	5	28.4
T3	45	50	5	28.4
T4	25	70	5	28.4
T5	5	90	5	28.4
K1	40	55	5	28.4
K2	40	50	10	28.4
K3	40	45	15	28.4
K4	40	40	20	28.4
K5	40	35	25	28.4

取养护28 d的6个试块于(50±2)℃鼓风干燥
箱中烘干至恒重,冷却至室温后取3个试块进行
抗压强度测试。另取3个试块浸泡于(20±2)℃的
恒温自来水中,浸泡48 h,然后取出,擦干表面
水分,测试抗压强度。以浸水后的抗压强度平均
值除以浸水前的抗压强度平均值,得到软化系数。

2 结果与分析

2.1 物理力学性能

2.1.1 标准稠度用水量和凝结时间

各实验组的标准稠度用水量和凝结时间测定
结果见表4。T组的变量为钛石膏与矿渣的质量比
例,随着组号的增加,钛石膏用量减少,而矿渣
用量增加。T组的标准稠度用水量随着钛石膏掺量
的减少而逐渐降低,钛石膏和矿渣均属于亲水性
质,由于钛石膏的比表面积大于矿渣,而密度低
于矿渣,所以当钛石膏用量越高时,其吸水的表
面积就越大,因此标准稠度用水量也越大,反之
亦然。凝结时间也表现出了明显的规律,随着钛
石膏用量的减少,初凝时间和终凝时间均逐渐缩
短,这与标准稠度用水量的降低和熟料对矿渣的
激发作用有关。

表4 标准稠度用水和凝结时间测定结果
Table 4 Determination results of standard consistency water
and setting time

组号	标准稠度用水量/%	初凝时间/min	终凝时间/min
T1	31.7	264	451
T2	29.3	250	442
T3	28.7	248	421
T4	28.3	228	430
T5	28.0	191	401
K1	28.3	248	421
K2	28.3	214	371
K3	27.7	207	361
K4	27.3	153	307
K5	27.0	138	304

K组的变量是矿渣与熟料的质量比例,随着
组号的增加,矿渣用量逐渐减少,而熟料用量增
多。标准稠度用水量随着熟料掺量的增加而降
降,这是由于熟料的比表面积低于矿渣引起的。
初凝时间和终凝时间均随着熟料掺量的增加而缩

短,这与熟料的快速水化起到了促凝作用有关。

2.1.2 抗压强度

各实验组的抗压强度测试结果见图1。分析T组的测试结果知,随着养护龄期的延长,各组的抗压强度均明显提高。随着矿渣掺量的增加,即随着钛石膏掺量的降低,各龄期的抗压强度均呈上升趋势。钛石膏中主要成分为二水石膏,有少量二水石膏会与熟料中的铝酸三钙反应,大部分只能起到惰性填充的作用,而熟料可以显著激发矿渣的反应活性,因此钛石膏掺量越高,抗压强度越低。分析K组的测试结果可知,各组的抗压强度随着养护龄期的延长而逐渐提高。随着熟料掺量的增加,各龄期抗压强度得到了显著提升。当熟料掺量为25%时,28d的抗压强度达到了30MPa。并且K组的整体强度优于T组,说明通过适当增加熟料掺量,可以弥补钛石膏对力学性能造成的不利影响。

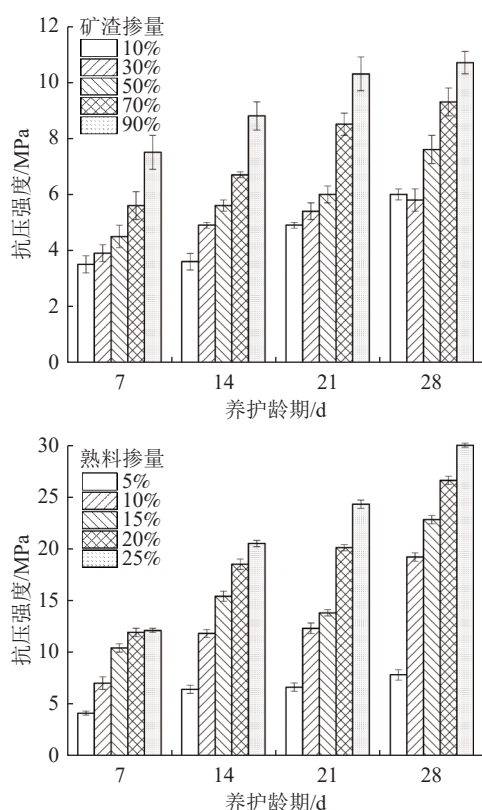


图1 不同龄期的抗压强度(左:T组,右:K组)

Fig.1 Compressive strength at different ages (left: group T, right: group K)

取养护28d的试块,测试样品的表观密度,采用拟合分析的方法,分析试样密度与抗压强度的关系。分析结果见图2。T组的抗压强度与试样

的密度表现出了明显的相关性,随着试样密度的增大,抗压强度呈直线上升趋势,这主要是由于钛石膏的密度明显低于矿渣和熟料,随着钛石膏掺量的降低,试样密度逐渐增加,抗压强度逐渐上升。K组的抗压强度与试样的密度之间没有明显的相关性,密度表现出了集中分布的特点。K组的变量是矿渣与熟料的质量比例,二者的密度差距不大,比例变化对试样的密度影响较小,因此强度与密度没有表现出明显的相关性。

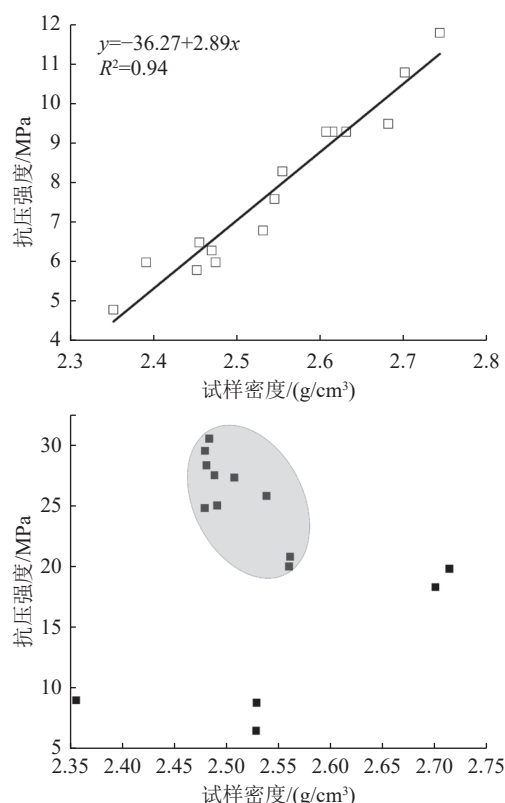


图2 标准养护28d试样的抗压强度与密度的关系(左:T组,右:K组)

Fig.2 Relationship between compressive strength and density of specimens subjected to standard curing for 28 d (left: group T, right: group K)

2.1.3 软化系数

由于各组试样中均掺有钛石膏,而石膏的典型特点是耐水性差,所以有必要探究各实验组的软化系数的变化规律。各组软化系数的测试结果见图3。整体来看,各组的软化系数均低于1,说明浸水强度均低于烘干强度,这是由于部分二水石膏溶于水,影响了试块的结构造成的。T组软化系数随着钛石膏掺量的降低表现出了明显的上升趋势,各组相比于上一组的软化系数增长率标注在图中,T2、T3、T4组增长较明显,

T5组增长率相对较低，但软化系数最高，达到了0.81，表现出了较好的耐水性。T组的变化规律说明钛石膏对软化系数有显著影响，且随着钛石膏掺量的降低软化系数逐渐升高。K组随着熟料掺量的增加，即随着矿渣掺量的下降，软化系数呈上升趋势，但增长率相对较低。熟料与矿渣均属于水硬性材料，耐水性优良，因此二者掺量的变化对软化系数的影响不大，但由于熟料具有较高的水化强度，因此对软化系数有更积极的贡献。

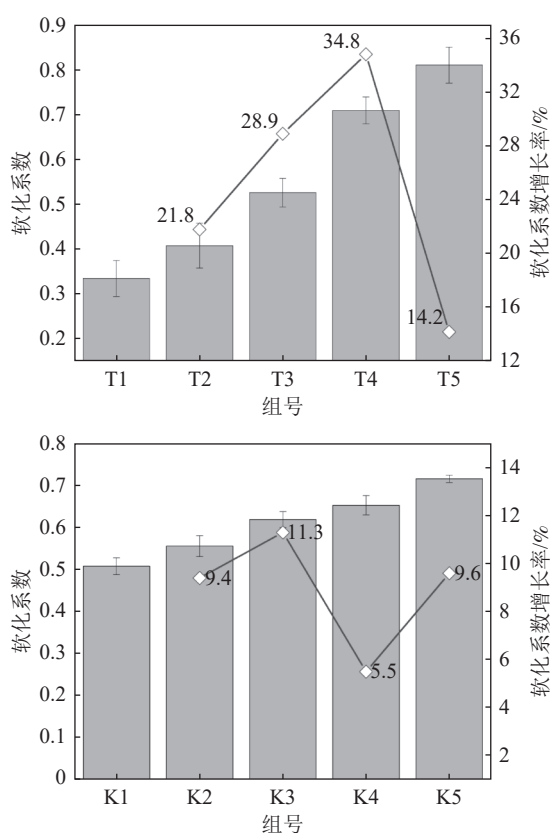


图3 软化系数测试结果（左：T组，右：K组）
Fig.3 Test results of softening coefficient (left: group T, right: group K)

测试软化系数需要先将试样放在 $(50\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下进行烘干，相当于提高了试样的养护温度，有利于强度的发展，同时由于水分的散失会造成试样密度的变化。因此有必要探讨烘干试样的强度与密度的关系。单独对烘干试样的强度与密度进行了拟合，得到的结果见图4，观察知所表现出的规律与2.1.2类似。即T组的烘干强度与密度之间仍然保持着较高的线性相关性，而K组的烘干强度与密度之间没有明显的相关性，仍然呈集中分布的特点。

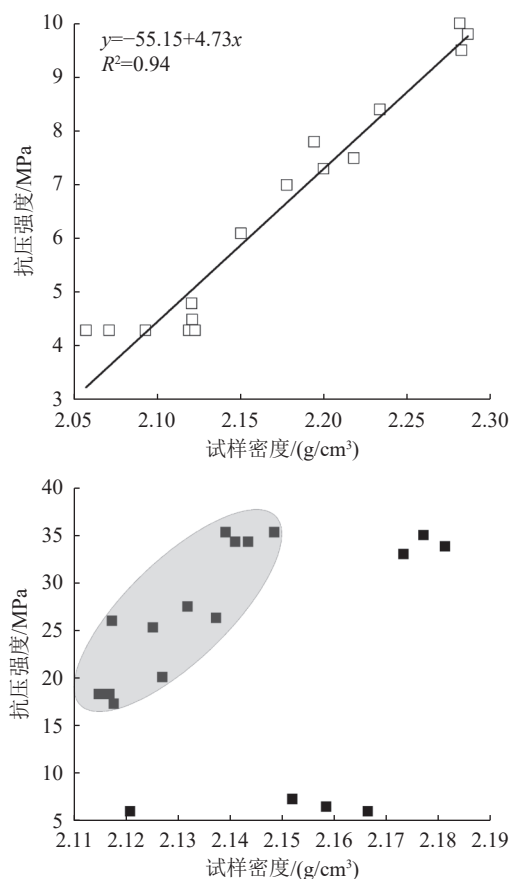


图4 烘干试样的抗压强度与密度的关系（左：T组，右：K组）

Fig.4 Relationship between compressive strength and density of dried specimens(left: group T, right: group K)

2.2 微观分析

2.2.1 XRD 分析

取T1、T3、T5和K1、K3、K5组的28d标准养护试块进行XRD测试，结果见图5。在T组中，可以观察到二水石膏、钙矾石和石英的衍射峰，二水石膏由钛石膏引入，钙矾石由熟料中的铝酸三钙与二水石膏反应得到，矿渣和钛石膏中含有少量的石英，引入到了反应体系中。钛石膏掺量最高的T1组具有明显的二水石膏衍射峰，矿渣掺量最高的T5组各处衍射峰均较弱，说明水化产物主要以无定形水化产物为主。观察 9° 左右的钙矾石衍射峰发现峰高和峰面积没有明显变化，但从原料成分上分析知，T1组可能会生成更多的钙矾石。

K组同样出现了明显的二水石膏、钙矾石和石英的衍射峰。但相比于T组，钙矾石的衍射峰更为明显。观察 9° 左右的钙矾石衍射峰发现，随着熟料掺量的增加，衍射峰的峰高和峰面积逐渐

增大,说明生成的钙矾石的量逐渐增多,这有利于提高强度。

2.2.2 SEM 分析

取 T1、T3、T5 和 K1、K3、K5 组的 28 d 标准养护试块进行 SEM 分析,放大 3 000 倍的分析结果见图 6。在 T 组的扫描图中可以观察到钙矾石 (AFt)、水化硅 (铝) 酸钙 (C-S(A)-H)、二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、未水化的熟料或矿渣颗粒 (Clinker or slag)、裂缝 (Crack) 等。在钛石膏掺量较高的 T1 组中,纤维状或短柱状的钙矾石大量分布于孔隙和裂缝之中; T3 组中可以观察到少量钙矾石,并存在较多的孔隙和裂缝;而 T5 组中钙矾石极少,主要以无定形的水化硅 (铝) 酸钙为主,并且孔隙和裂缝相对较少,结构更为密实。在 K 组的扫描图中依然可以观察到钙矾石、水化硅 (铝) 酸钙、二水石膏、未水化的熟料或矿渣颗粒以及裂缝等。熟料掺量较低的 K1 组中整体结构较为疏松,存在较大的孔隙和裂缝,有少量纤维状钙矾石和无定形水化硅 (铝) 酸钙零散分布其中;熟料掺量较高的 K3 和 K5 组结构致密,钙矾石的结晶度更高,呈集中分布状,并且存在大量的水化硅 (铝) 酸钙。

3 结 论

(1) 钛石膏会增大复合胶凝材料的标准稠度

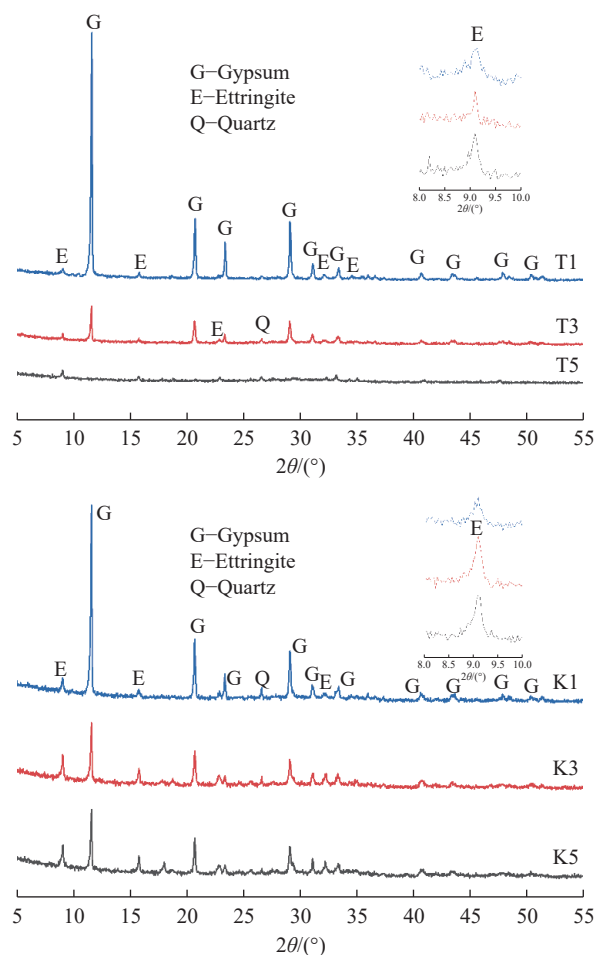
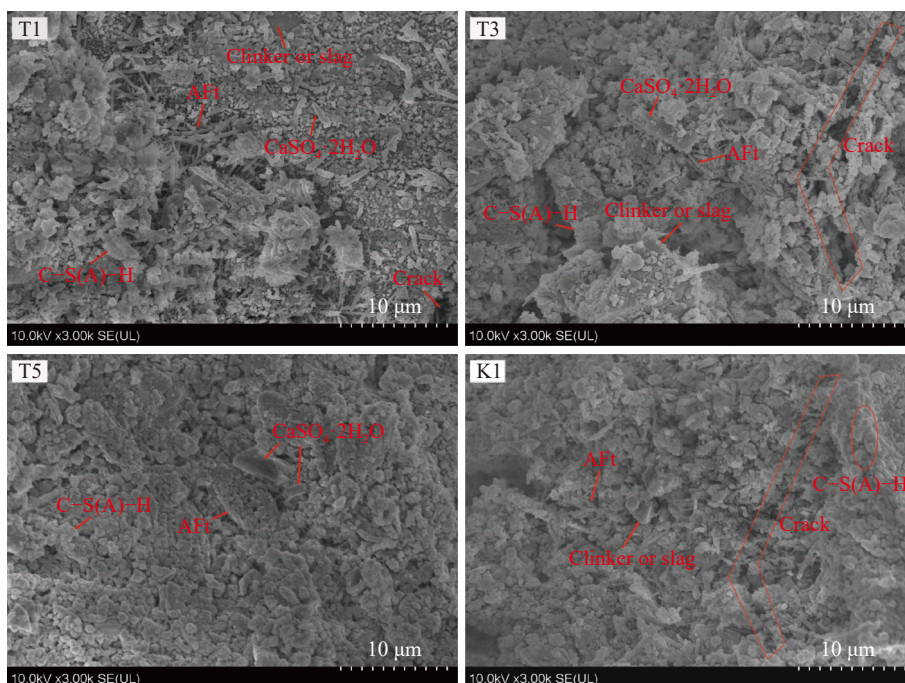


图5 标准养护 28 d 试样的 XRD
Fig.5 XRD of specimens with standard curing for 28 d



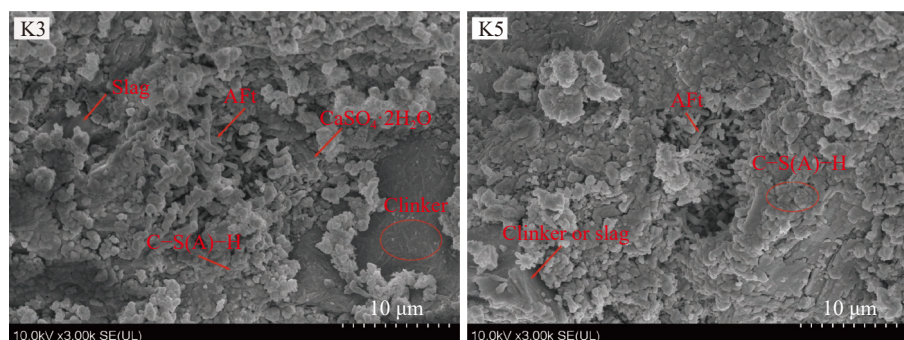


图6 标准养护 28 d 试样的 SEM
Fig.6 SEM of specimens with standard curing for 28 d

用水量，并延长凝结时间，对力学性能和耐水性均有明显的负面影响。通过增大熟料掺量可以弥补钛石膏造成的不利影响，当钛石膏、矿渣和熟料的质量比例为 40:35:25 时，初凝时间为 138 min，终凝时间为 304 min，28 d 抗压强度达到了 30.0 MPa，软化系数 0.71，整体性能较优。通过对试样密度与抗压强度的拟合分析可知，在改变钛石膏与矿渣质量比例的 T 组中抗压强度与试样密度之间表现出了良好的线性相关性。

(2) XRD 和 SEM 分析表明，复合胶凝材料的主要水化产物是水化硅（铝）酸钙和钙矾石，除此之外还有未水化的二水石膏、石英、熟料和矿渣颗粒。在钛石膏和熟料掺量较多的试样中（T1 和 K5），可以观察到大量的纤维状钙矾石和无定形水化硅（铝）酸钙，而矿渣掺量较高和熟料掺量较低的试样中（T5 和 K1），水化产物以无定形水化硅（铝）酸钙为主。

参考文献：

[1] 刘洪, 郝朝阳, 朱静平. 钛石膏的开发利用进展[J]. *矿产综合利用*, 2011(1):36-38.
LIU H, HAO C Y, ZHU J P. Progress in exploitation and utilization of titanium gypsum[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2011(1):36-38.
[2] O RAHMANI. An experimental study of accelerated mineral carbonation of industrial waste red gypsum for CO₂ sequestration[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020(35):265-671.
[3] ZHAI W W, DAI Y X, ZHAO W L, et al. Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum[J]. *Environmental Pollution*, 2020(258): 1-10.
[4] LI J W, WANG W L, WU D, et al. Preparation of sulfoaluminate cementitious material using harmful titanium

gypsum: material properties and heavy metal immobilization characteristics[J]. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2020(2):127-137.

[5] ZHANG J F, YAN Y, HU Z H, et al. Properties and hydration behavior of Ti-extracted residues-red gypsum based cementitious materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2019(218):610-617.

[6] N A ROSILI, H A AZIZ, M R SELAMAT, et al. A mixture of sewage sludge and red gypsum as an alternative material for temporary landfill cover[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020(263):1-9.

[7] A AZDARPOUR, M A KARAEI, H HAMIDI, et al. CO₂ sequestration through direct aqueous mineral carbonation of red gypsum[J]. *Petroleum*, 2018(4):398-407.

[8] 李超宇, 陈爱军, 贾致荣, 等. 钛石膏掺量对碱激发胶凝材料强度与水稳定性的影响[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 2022(2):47-52+57.

LI C Y, CHEN A J, JIA Z R, et al. The effect of titanium gypsum content on the strength and water stability of alkali-activated cementitious materials[J]. *Journal of Shandong University of Technology(Natural Science Edition)*, 2022(2):47-52+57.

[9] 汪镜亮. 石膏及其制品的开发[J]. *矿产综合利用*, 1993(2):22-30.

WANG J L. Development of gypsum and its products[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1993(2):22-30.

[10] 倪孟杰. 水泥-钛石膏改良红层风化残积土的工程特性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.

NI M J. Study on engineering characteristics of cement titanium gypsum improving weathered residual soil in red bed[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.

[11] 靳必强, 张婷婷, 朱静平, 等. 钛石膏的开发利用研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):28-32.

JIN B Q, ZHANG T T, ZHU J P, et al. The development and research progress of titanium gypsum exploitation and utilization[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2020(3):28-32.

[12] ZHANG J F, YAN Y, HU Z H. Preparation and characterization of foamed concrete with Ti-extracted residues and red gypsum[J]. *Construction and Building Materials*, 2018(171):109-119.

[13] 马正先, 郭浩, 杭鑫坤, 等. 应用改性的氟石膏制备专用砌筑材料[J]. *矿产综合利用*, 2016(6):55-60.

MA Z X, GUO H, HANG X K, et al. Research on preparing special masonry materials by using modified fluorgypsum[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(6):55-60.

[14] M SINGH, M GARG. Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures[J]. *Cement and Concrete*, 1995(25):332-338.

[15] HUANG Y, LIN Z S. Investigation on phosphogypsum-steel slag-granulated blast-furnace slag-limestone cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2010(24):1296-1301.

[16] HUANG X Q, JIANG M M, ZHAO X R, et al. Mechanical properties and hydration mechanisms of high-strength fluorogypsum-blast furnace slag-based hydraulic cementitious binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2016(127):137-143.

[17] 刘振东. 用黄石膏、水泥和 FAC-1 配制混凝土的研究[J]. *矿产综合利用*, 2013(3):75-78.

LIU Z D. Research on preparation of concrete with yellow gypsum, cement and FAC-1[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2013(3):75-78.

Hydration Characteristics of Excess-sulfate Titanium Gypsum Slag Cement

JIANG Yong^{1,2}, LIU Cheng¹, WANG Guomin¹, WU Maojie³, JIANG Yun³

(1. Mianyang Polytechnic, Mianyang 621000, Sichuan, China; 2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, Sichuan, China; 3. Sichuan Tong Xingyuan Building Materials Co., Ltd., Mianyang 621000, Sichuan, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral materials. Based on the experience of cementing materials composited with industrial by-product gypsum and slag, several sets of excess-sulfate titanium gypsum slag cement were designed, and the water requirement of normal consistency, setting time, mechanical properties and water resistance of the cement were studied, and the hydration products were analyzed by XRD and SEM. The results show that titanium gypsum can increase the water requirement of normal consistency and prolong the setting time, which has an adverse effect on the mechanical properties and water resistance. The adverse effect of titanium gypsum can be compensated by increasing the content of clinker appropriately. When the content of clinker is 25%, the compressive strength of composite cementing material can reach 30 MPa at 28 d. In the experimental group with higher titanium gypsum or clinker content, the hydration products were mainly ettringite and calcium silicate/aluminate hydrate, while in the experimental group with higher content of slag and lower content of clinker, the hydration products were mainly amorphous calcium silicate/aluminate hydrate.

Keywords: Mineral materials; Titanium gypsum; Slag; Ettringite; Calcium silicate/aluminate hydrate