文章编号:1007-9629(2023)12-1292-11

以气态硫磺还原磷石膏作全钙源制备贝利特硫铝酸盐水泥

陈延信*, 苏嘉豪, 赵 博, 宋 强, 聂 娇
(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710055)

摘要:以气态硫磺还原磷石膏(PG)作为全钙源,采用分段煅烧制度制备了贝利特硫铝酸盐水泥,并采用X射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪等研究了其矿物相组成与水化性能.结果表明:贝利特硫铝酸盐水泥的主要矿物相为$Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$($C_4A_3\overline{S}$)、Ca_2SiO_4(β-C_2S)和$Ca_8Fe_4Al_4O_{20}$(C_4AF),同时含有少量的钙铝黄长石(C_2AS)和alpha′-Ca_2SiO_4·0.05$Ca_3(PO_4)_2$(α′-C_2S);随着煅烧温度和煅烧时间的增加,$C_4A_3\overline{S}$的含量增加,但煅烧温度超过1 300 ℃,煅烧时间超过90 min后会对$C_4A_3\overline{S}$的形成产生不利的影响;过度煅烧熟料各龄期的强度都会降低,对其早期强度的发展产生了不利的影响,但对其后期强度的发展有利.

关键词:磷石膏;熟料烧成;矿物组成;贝利特硫铝酸盐水泥
中图分类号:TQ172.4　　**文献标志码**:A　　**doi**:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.12.008

Preparation of Belite Sulfoaluminate Cement Using Phosphogypsum Reduced by Gaseous Sulphur as Sole Calcium Oxide Source

*CHEN Yanxin**, *SU Jiahao*, *ZHAO Bo*, *SONG Qiang*, *NIE Jiao*
(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Belite sulfoaluminate cement was prepared by the segmental calcination system using phosphogypsum (PG) reduced by sulfur gas as the sole calcium oxide source. The mineral phase composition and hydration properties were studied by X-ray differaction and Fourier infrared spectrum. The results show that main mineral phases of the clinker are $Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$($C_4A_3\overline{S}$), Ca_2SiO_4(β-C_2S) and $Ca_8Fe_4Al_4O_{20}$(C_4AF), with small amounts of gehlenite(C_2AS) and alpha′-Ca_2SiO_4·0.05$Ca_3(PO_4)_2$(α′-C_2S). When the calcination temperature and calcination time are increased, the content of $C_4A_3\overline{S}$ increases. However, above 1 300 ℃ and 90 min, the formation of $C_4A_3\overline{S}$ is adversely affected. Excessive calcination will reduce the strength of the clinker at each age, which is disadvantageous for its early strength development and is beneficial to its later strength development.

Key words: phosphogypsum; clinker firing; mineral composition; belite sulfoaluminate cement

磷石膏(PG)含有多种有害杂质,成分复杂,难以有效利用[1-2].中国每年磷石膏的利用率不足40%,剩余大量磷石膏未经处理便被露天堆存,在浪费土地资源的同时还污染环境[3].

利用磷石膏作为原料制备贝利特硫铝酸盐水泥熟料,不仅可以有效利用磷石膏中的Ca、S元素,还可以通过高温煅烧消除磷石膏中杂质的不利影响[1].范云燕[4]利用磷石膏部分分解烧制类硫铝酸盐水泥时,磷石膏掺量难以超过20%,否则会影响熟料的质量.张健[5]和李凤玲[6]采用预分解磷石膏烧制硫铝酸

收稿日期:2022-12-27; 修订日期:2023-02-12
基金项目:"十三五"国家重点研发计划项目(2016YFB0303400, 2017YFB0309903-03);陕西省重点研发计划项目(2020GY-260, 2021GY-203);陕西省教育厅重点科研项目(20JS079, 20JY040);陕西省科技创新团队(2021TD-53)
第一作者(通讯作者):陈延信(1974—),男,安徽合肥人,西安建筑科技大学教授,博士生导师,博士. E-mail: yx_ch@126.com

盐水泥，使用焦炭还原分解磷石膏，将预分解的磷石膏掺入水泥生料中部分替代石灰石．梁娇等[7]采用焦炭低温还原—高温氧化气氛进行分段预分解磷石膏，配制生料时替代了50％的石灰石，但焦炭还原磷石膏的分解率较低且伴随着复杂的副反应[8]，同时磷石膏掺量较低，预分解磷石膏温度较高，难以大量利用磷石膏．王成波等[9]提出利用硫磺还原磷石膏，该方法较焦炭还原的效率更高、反应温度更低，还原率可以达到98％以上，且副反应产物更少[10]．

本文将气态硫磺还原磷石膏作为全钙源烧制贝利特硫铝酸盐水泥熟料，研究了不同煅烧制度对熟料矿物相组成、水化产物和水化性能的影响，确定了水泥熟料矿物相生成的最佳反应条件，可以为大量消纳磷石膏制备贝利特硫铝酸盐水泥的生产工艺提供一定的理论依据．

1　试验

1.1　原材料

试验采用磷石膏、低品质高硫铝土矿、赤铁矿和天然石膏作为原材料．将原材料置于105 ℃的烘箱中烘干、粉磨后过80 μm方孔筛，筛余（质量分数，文中涉及的筛余、组成、铝硫比等除特别说明外均为质量分数或质量比）低于5％．采用X射线荧光光谱仪（XRF）测得原材料的化学组成如表1所示．

表1　原材料的化学组成

Table 1　Chemical compositions of raw materials

w/％

Material	SiO_2	CaO	SO_3	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	F	IL
Phosphogypsum	4.19	33.75	48.21	1.00	0.07	0.54	0.14	1.23	0.30	10.56
Bauxite	10.47	0.07	7.55	54.63	0.25	11.06	2.79			13.18
Hematite	13.03	6.83	0.54	8.41	0.41	49.49	0.43			4.09
Gypsum	2.54	36.45	48.44	0.75	1.42	0.44				

1.2　生料配制

生料的配合比见表2．设计矿物相为35.70％ $Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$（$C_4A_3\overline{S}$）、35.40％ Ca_2SiO_4（C_2S）和28.63％ $Ca_8Fe_4Al_4O_{20}$（C_4AF）．其中：全部使用磷石膏作为钙源，分解磷石膏提供CaO，无需使用石灰石；未分解磷石膏提供SO_3，参与形成$C_4A_3\overline{S}$矿物相．假设高温反应按 $3CaO+3Al_2O_3+CaSO_4 \rightarrow C_4A_3\overline{S}$、$2CaO+SiO_2 \rightarrow C_2S$ 和 $4CaO+Al_2O_3+Fe_2O_3 \rightarrow C_4AF$ 进行．控制熟料碱度系数（C_m）为0.98，铝硫比（P）为3.39．

表2　生料的配合比

Table 2　Proportion of raw meal

w/％

Bauxite	Hematite	Phosphogypsum	Phosphogypsum (decomposition)
17	8	6	69

1.3　试验方法及测试表征

首先，根据表2配置生料后使用中试设备通入硫磺气体进行磷石膏还原（控制$n(S_{gas})/n(CaSO_4)$在0.40～0.52之间，采用N_2（850～870 ℃）煅烧制度），控制磷石膏分解率达到23.90％，反应产物达到二段反应物料配比，满足配料方案；其次，取还原料加入10％无水乙醇混匀后压制成50 mm×50 mm×8 mm的试块，在烘箱中烘干至恒重后取出，放入管式炉中通入N_2保护进行磷石膏分解，于1 200 ℃下保温30 min后取出，使磷石膏的分解率达到91.97％左右（剩余未分解磷石膏后续参与形成$C_4A_3\overline{S}$矿物相）；最后，将分解物料放入高温炉中进行熟料烧成，煅烧制度如表3所示．

将熟料从高温炉中取出后迅速急冷得到水泥熟料，再向其中掺入天然二水石膏（选用天然二水石膏避免P、F等元素对水泥水化造成影响），按照m（熟料）：m（天然二水石膏）＝88：12的比例混合磨细至比表面积为（370±20）m^2/kg，即制得贝利特硫铝酸盐水泥．

磷石膏的还原和分解过程会产大量的SO_2气体，当磷石膏的分解率达到91.97％时，尾气中SO_2的体积分数可达18.32％，具备收集制备硫酸的价值，可以进行联产制备硫酸，减少碳排放[11]．

采用GB/T 176—2008《水泥化学分析方法》中的乙醇-乙二醇法进行游离CaO含量测定，以酚酞为指示剂，用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液进行滴定．

采用0.4的水灰比成型40 mm×40 mm×40 mm的水泥净浆试件，1 d后脱模置于（20±1）℃、相对湿度95％的养护箱中养护至相应龄期并测试其1、3、7、28 d抗压强度，同时将相应龄期水化样品使用异丙醇中止水化后加入液氮冻干，再放入真空干燥箱在40 ℃下烘干至恒重．

采用D/MAX-ⅢC型X射线衍射仪（XRD）分析熟料及水化产物的矿物相组成，扫描步长0.02°，扫描

表3 煅烧制度

Table 3 Calcination regimes

No.	Calcination temperature/℃	Calcination time/min
1	1 260	90
2	1 280	90
3	1 300	90
4	1 320	90
5	1 300	30
6	1 300	60
7	1 300	90
8	1 300	120
9	1 300	150

速率为10、1 (°)/min(后者数据使用TOPAS软件进行Rietveld精修).

采用Bruker Avance Ⅲ 5000型固态核磁共振波谱仪器,操作频率分别对应^{29}Si和^{27}Al.^{27}Al固体核磁光谱以小脉冲角(π/12)获得较大的扫描宽度.

采用Nicolet iS50型傅里叶红外光谱仪(FTIR)测试贝利特硫铝酸盐水泥水化后的物质结构组成及官能团.

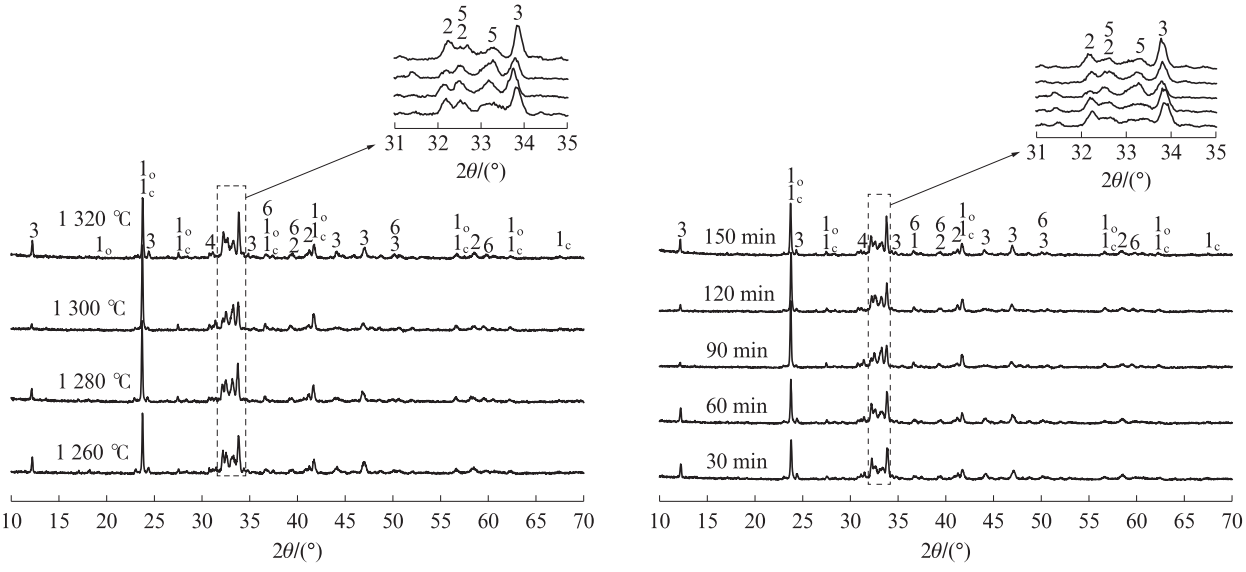
采用美国TGA 550型同步热分析仪(TG-DSC)进行热重-差示扫描量热测试,在N_2气氛下以10 ℃/min的升温速率从30 ℃升至700 ℃.

2 结果与讨论

2.1 熟料矿物相分析

不同煅烧制度制备的贝利特硫铝酸盐水泥熟料的XRD图谱如图1所示.由图1可见:

(1)熟料中含有主要设计矿物相$C_4A_3\overline{S}$、β-C_2S及C_4AF,同时含有中间过渡矿物钙铝黄长石(C_2AS)和alpha′-Ca_2SiO_4·0.05$Ca_3(PO_4)_2$(α′-C_2S),未发现$CaSO_4$和过渡矿物硫硅酸钙($C_5S_2\overline{S}$)的衍射峰.主要是因为煅烧温度较高且磷石膏经过还原和分解2道工艺后达到目标分解率,分解生成的CaO和剩余磷石膏迅速反应生成$C_4A_3\overline{S}$.C_2AS一般在950 ℃以上生成,不具备水化活性,通常认为是一种过渡惰性矿物相,其反应方程如式(1)所示[12]. α′-C_2S是一种α-C_2S的高温相与磷石膏中的磷经过高温煅烧后生成的矿物相,其水化活性低于铁酸盐相,但与β-C_2S相比则具有更高的水化活性[13].



(a) Different calcination temperatures for 90 min

(b) Different calcination time at 1 300 ℃

1_c—C-$Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$(C-$C_4A_3\overline{S}$); 1_o—O-$Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$(O-$C_4A_3\overline{S}$); 2—β-Ca_2SiO_4(β-C_2S); 3—$Ca_8Fe_4Al_4O_{20}$(C_4AF); 4—$Ca_2Al_2SiO_7$; 5—Ca_2SiO_4·0.05$Ca_3(PO_4)_2$(α′-C_2S); 6—SiO_2

图1 不同煅烧制度制备的贝利特硫铝酸盐水泥熟料的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of belite sulfoaluminate cement clinkers prepared by different calcination systems

$$CaAl_2O_4 + CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2Al_2SiO_7 \quad (1)$$

(2)随着煅烧温度的升高,$C_4A_3\overline{S}$衍射峰的强度增加,在1 300 ℃时达到最高.当煅烧温度升至1 320 ℃后,$C_4A_3\overline{S}$衍射峰的强度出现明显降低,同时β-C_2S和C_4AF的衍射峰增强.熟料中$C_4A_3\overline{S}$的分解温度为1 300 ℃,较传统原料制备的贝利特硫铝酸盐水泥下降了50 ℃左右[14].其原因有2点:一是使用磷石膏作为全钙源,在高温煅烧过程中去除了大部分的共晶磷,但还是引入了一定量的CaF_2,具有一定的助熔和矿化作用,降低了共熔温度,增加了液相的含量[15];二是设计矿物相中C_4AF的含量较高,为28.63%,在熟料成型过程中较快形成了液

相．这2点都会加快矿物的成型，降低熟料的烧成温度．在升温至1 320 ℃后，C_4AF液相的大量形成使熟料中液相的黏度增加，在降低固相反应扩散速度的同时使固相反应不均匀，导致熟料的局部温度过高，使得$C_4A_3\overline{S}$发生分解[16]．由于煅烧时间不足，$C_4A_3\overline{S}$来不及形成，低活性的C_2AS会残留在熟料中，影响熟料的质量．因此，在相同的煅烧温度下，延长熟料的煅烧时间，$C_4A_3\overline{S}$衍射峰的强度呈现增加的趋势，并且在90 min时达到最大．进一步延长煅烧时间后，$C_4A_3\overline{S}$衍射峰的强度开始降低．过高的煅烧温度和过长的煅烧时间都会导致$C_4A_3\overline{S}$的分解．

为了定量分析煅烧时间和煅烧温度对熟料矿物相的影响，采用Rietveld定量相分析确定熟料中主要矿物相$C_4A_3\overline{S}$、C_4AF、β-C_2S，以及中间产物C_2AS的含量，结果见表4．其中，R_{wp}表示拟合数据的精确程度，结果发现不同样品的R_{wp}均不超过15%，说明拟合数据较为合理．

表4　不同煅烧制度下矿物相的含量

Table 4　Contents of mineral phases at different calcination systems

Calcination time/min	Calcination temperature/℃	$w(C_2AS)$/%	$w(C_4A_3\overline{S})$/%	$w(C_4AF)$/%	$w(\beta\text{-}C_2S)$/%	R_{wp}
30	1 300	5.5	26.4	30.8	37.3	5.21
60	1 300	3.5	32.6	30.5	30.1	7.51
90	1 300	3.1	35.9	28.3	29.8	5.73
120	1 300	2.9	28.3	29.8	39.2	6.02
150	1 300	2.8	21.9	29.6	45.7	6.78
90	1 260	3.6	26.4	29.5	40.5	6.78
90	1 280	3.2	30.4	29.1	37.3	5.92
90	1 320	2.2	29.0	30.8	38.0	6.12

从表4可以看出：

(1)当煅烧温度低于1 300 ℃，保温时间小于90 min时，提高煅烧温度和延长煅烧时间能够减少中间惰性矿物相C_2AS的含量，最大降幅可达49%．这是因为C_2AS主要由$CaAl_2O_4$(CA)、CaO及SiO_2反应生成；随煅烧温度的升高和煅烧时间的延长，CA主要参与生成$C_4A_3\overline{S}$，C_2AS的生成被抑制[12]．

(2)当煅烧温度超过1 300 ℃时，$C_4A_3\overline{S}$的含量降低，1 320 ℃煅烧熟料$C_4A_3\overline{S}$含量的降幅为19.22%；当煅烧时间超过90 min时，熟料中$C_4A_3\overline{S}$的含量降低，煅烧150 min熟料$C_4A_3\overline{S}$含量的降幅高达38.83%．β-C_2S含量随煅烧温度和时间的变化规律与$C_4A_3\overline{S}$相反，煅烧150 min熟料中C_2S的含量比煅烧90 min熟料高53.35%．Fe_2O_3在矿物相的形成过程中固溶进硫铝酸钙矿物，导致形成C_4AF的部分中间产物，形成了比设计矿物相更多的硫铝酸钙矿物即$C_4A_3\overline{S}$，而$C_4A_3\overline{S}$分解会生成CA、CaO和游离SiO_2，同时释放出固溶的Fe_2O_3，重新结合生成C_4AF[17]．C_2AS在1 300 ℃的形成活化能(E_a)为(305±20) kJ/mol，β-C_2S的形成活化能为167.4 kJ/mol，因此游离SiO_2和CaO优先结合生成β-C_2S[12]．这也是导致熟料中的C_2AS含量在1 300 ℃随着保温时间的延长而降低，而β-C_2S含量增加的原因．

图2为不同煅烧温度煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥熟料的NMR图谱．由图2可见：

(1)^{27}Al NMR图谱中可以观察到化学位移(δ)为68处存在一个宽不对称峰，该峰由四配位[AlO_4]共振产生[18]．C_4AF中的Fe^{3+}与^{27}Al原子核未配对电子偶极耦合，因此C_4AF对于^{27}Al NMR图谱几乎无影响[19]，该^{27}Al NMR图谱可以认为是$C_4A_3\overline{S}$单独的^{27}Al NMR图谱．特征峰强度随着煅烧温度的升高逐渐上升，并且在1 300 ℃时达到峰值．

(2)对^{29}Si NMR图谱特征峰进行分峰处理，可得到−71.3、−72.5这2个特征峰，分别为β-C_2S[20]和C_2AS[21]．β-C_2S特征峰的强度随着煅烧温度的升高逐渐下降，当煅烧温度超过1 300 ℃时，特征峰的强度增长；C_2AS特征峰的强度随着煅烧温度的升高而降低，表明升高煅烧温度会加速C_2AS的分解，转化为活性矿物相．

图3为不同煅烧温度下煅烧了90 min的贝利特硫铝酸盐水泥熟料的FTIR图谱．由图3可见：410 cm^{-1}处的吸收峰由$C_4A_3\overline{S}$中[AlO_4]四面体的弯曲振动引发，其中[SO_4]的弯曲振动发生在600～700 cm^{-1}范围内，在该波数区间内[AlO_4]四面体与[SO_4]四面体发生振动偶合，产生616、641、660、690 cm^{-1}这4个吸收峰[22]；在1 109 cm^{-1}处产生的吸收峰由[SiO_4]四面体伸缩振动引发，520 cm^{-1}处的吸收峰由β-C_2S中[SiO_4]四面体的弯曲振动造成[23]，该特征峰较为尖锐，易于观察．

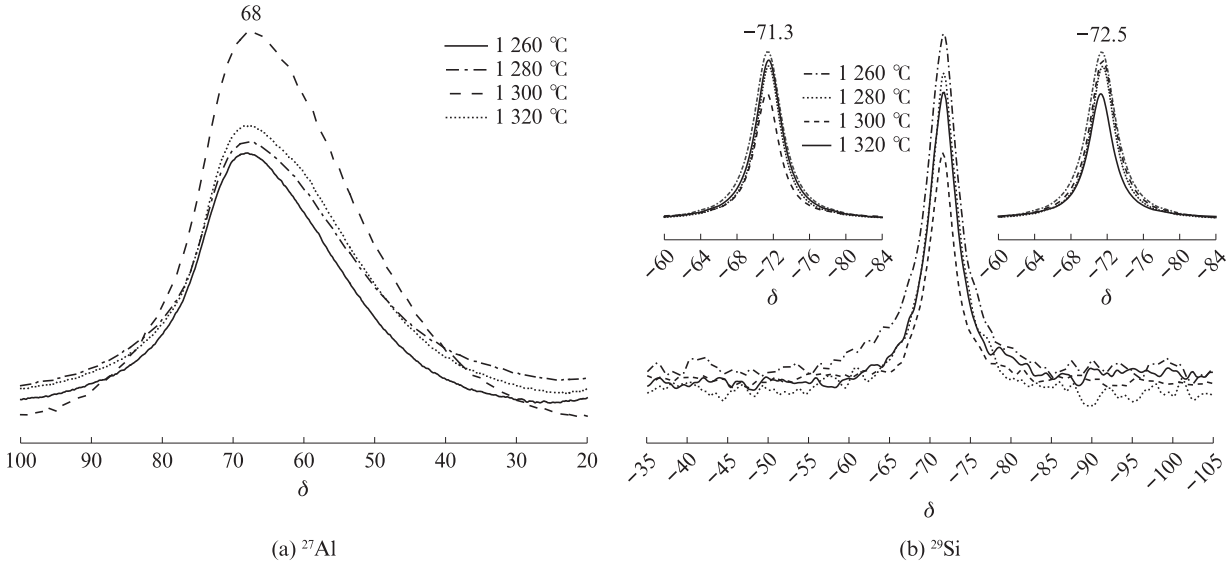


图2 不同煅烧温度煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥熟料的NMR图谱

Fig. 2 NMR patterns of belite sulfoaluminate cement clinkers calcined at different calcination temperatures for 90 min

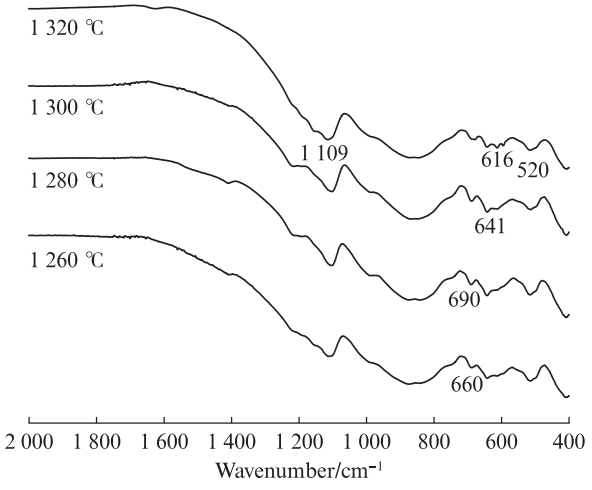


图3 不同煅烧温度下煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥熟料的FTIR图谱

Fig. 3 FTIR spectra of belite sulfoaluminate cement clinkers at different calcination temperatures for 90 min

综上所述，C_2S以520 cm^{-1}吸收带为特征吸收带，而$C_4A_3\overline{S}$主要以1109、616～690 cm^{-1}吸收带为特征吸收带．随着煅烧温度的升高，代表$C_4A_3\overline{S}$的690、1 109 cm^{-1}吸收带的峰值有变强趋势．当煅烧温度超过1 300 ℃时，吸收带的峰值降低，说明升温有利于$C_4A_3\overline{S}$的形成，但温度过高会使$C_4A_3\overline{S}$分解．图2、3的分析结果与XRD和Rietveld定量相分析的结果一致．

易烧性是判断水泥生料是否充分煅烧的重要参数．虽然根据图1所示，使用XRD检测没有发现游离CaO，这是因为贝利特硫铝酸盐水泥熟料中游离CaO的含量常常低于XRD的检测极限．因此，需要对游离CaO的含量进行检测．游离CaO的含量越低，说明水泥生料的易烧性越好．

不同煅烧温度下煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥熟料中游离CaO的含量如表5所示．由表5可见，不同煅烧温度煅烧90 min熟料中游离CaO的含量均低于0.5%，保持在一个较低水平，表明均已较好的烧成了贝利特硫铝酸盐水泥熟料，其易烧性良好．这是由于使用磷石膏作为全钙源会引入较多的CaF_2，CaF_2对游离CaO的吸收有一定促进作用．随着煅烧温度的升高，游离CaO的含量增加．

表5 不同煅烧温度下煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥熟料中游离CaO的含量

Table 5 Free CaO contents in belite sulfoaluminate cement clinkers at different temperatures for 90 min

w/%

1 260 ℃	1 280 ℃	1 300 ℃	1 320 ℃
0.15	0.18	0.35	0.37

1 300 ℃下煅烧不同时间的贝利特硫铝酸盐水泥熟料中游离CaO的含量如表6所示．由表6可见，随着煅烧时间的延长，熟料中游离CaO的含量增大，煅烧时间为150 min时，熟料中游离CaO的含量已高达0.75%．结合图1所示，煅烧时间应控制在60～120 min．结合前文所述，过度延长煅烧时间不仅会导致主要活性矿物相$C_4A_3\overline{S}$的含量降低，更会造成游离

表6 在1 300 ℃下煅烧不同时间的贝利特硫铝酸盐水泥熟料中的游离CaO含量

Table 6 Free CaO content in belite sulfoaluminate cement clinkers at different times at 1 300 °C

w/%

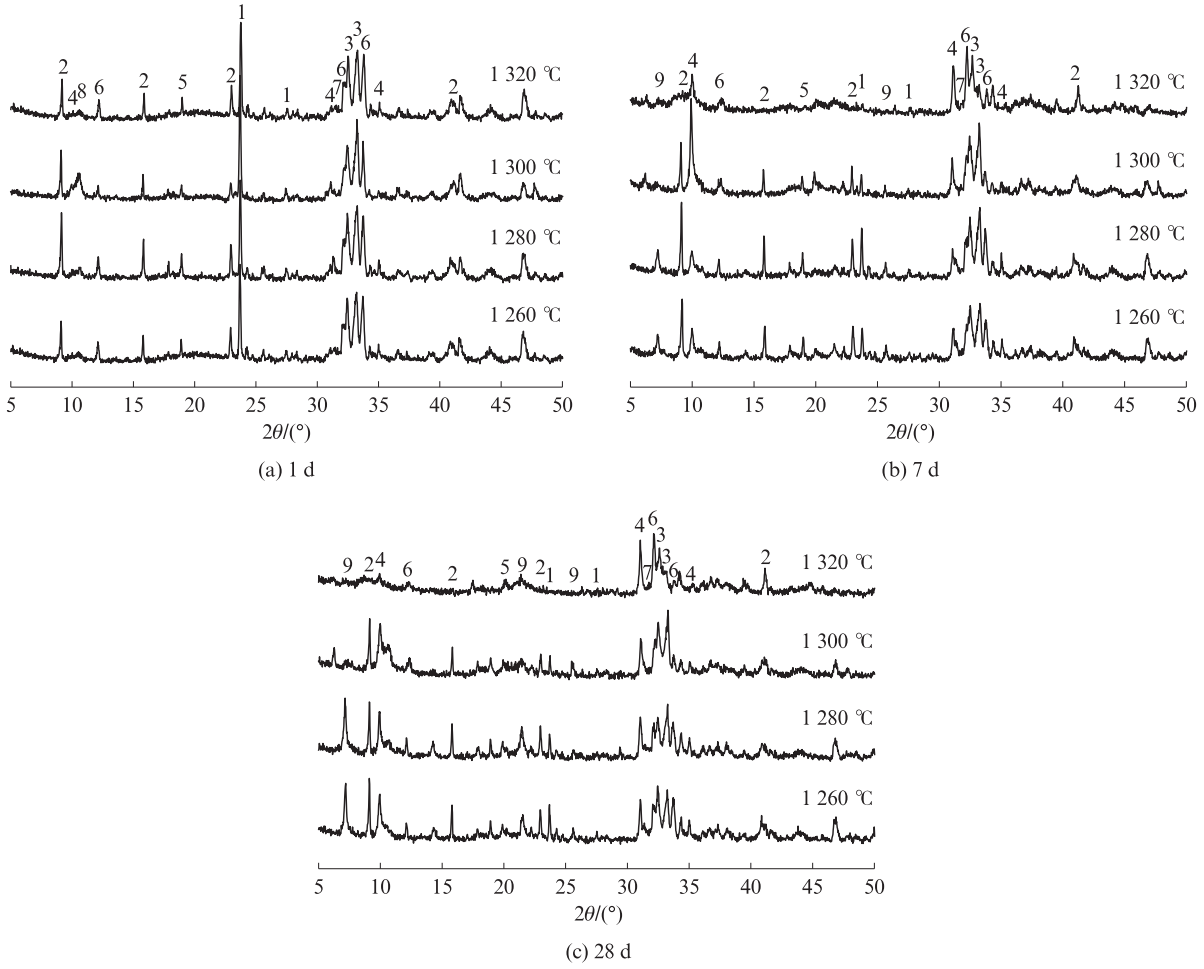
30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
0.27	0.33	0.35	0.49	0.75

CaO的含量偏高，对熟料的安定性造成不利影响.

2.2　水化产物及性能分析

图4为不同煅烧温度下煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥水化产物的XRD图谱.图5为1 300 ℃下煅烧不同时间的贝利特硫铝酸盐水泥水化产物的XRD图谱.由图4、5可见：

(1)1、7、28 d龄期的主要水化产物有$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$(AFt)、$Ca_2Al(OH)_6(S_{0.5}O_2(OH_2)_3$(AFm)和$Ca_2Al_2SiO_7\cdot 8H_2O$($C_2ASH_8$)，同时还存在部分未完全水化的$C_4A_3\overline{S}$、β-$C_2S$和$C_4AF$；水化1 d时，图谱中还有较强的$C_4A_3\overline{S}$衍射峰，在水化7 d后，$C_4A_3\overline{S}$的衍射峰与石膏的衍射峰基本消失，由此说明水化过程中石膏全部与$C_4A_3\overline{S}$发生水化反应，生成了AFt、AFm与铝胶(AH_3)(见式(2)、(3)[24-25]).由于7 d后缺少石膏参与水化反应，AFt开始转化为AFm，AFm衍射峰的强度快速增长，AFt衍射峰的强度下降.相较于$C_4A_3\overline{S}$，β-C_2S的水化速率较为缓慢，水化1～7 d，衍射峰的强度几乎没有变化，水化7 d后衍射峰的强度明显降低，部分样品生成C_2ASH_8(见式(4)[25]).随着水化时间的延长，部分样品C_2ASH_8衍射峰的强度逐渐变大.C_2ASH_8是硅酸盐阴离子取代部分稳定CAH_x相形成的AFm变体[26]，是β-C_2S在缺少石膏后与AH_3水化生成的一种铝硅酸盐水化产物，可以提供一定的后期强度，这可能是高铝水泥后期强度恢复的原因.同时在3个龄期的XRD图谱中都没有发现$Ca(OH)_2$的衍射峰，其原因可能是由于β-C_2S水化速率较慢，在石膏充足的情况下，生成的少量$Ca(OH)_2$与AH_3迅速发生反应生成AFt，呈现出低碱特性.



1—$C_4A_3\overline{S}$; 2—AFt; 3—β-C_2S; 4—AFm; 5—Beidellite-18A; 6—C_4AF; 7—$CaSO_4$; 8—Defernite; 9—Stratlingite

图4　不同煅烧温度下煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥水化产物的XRD图谱

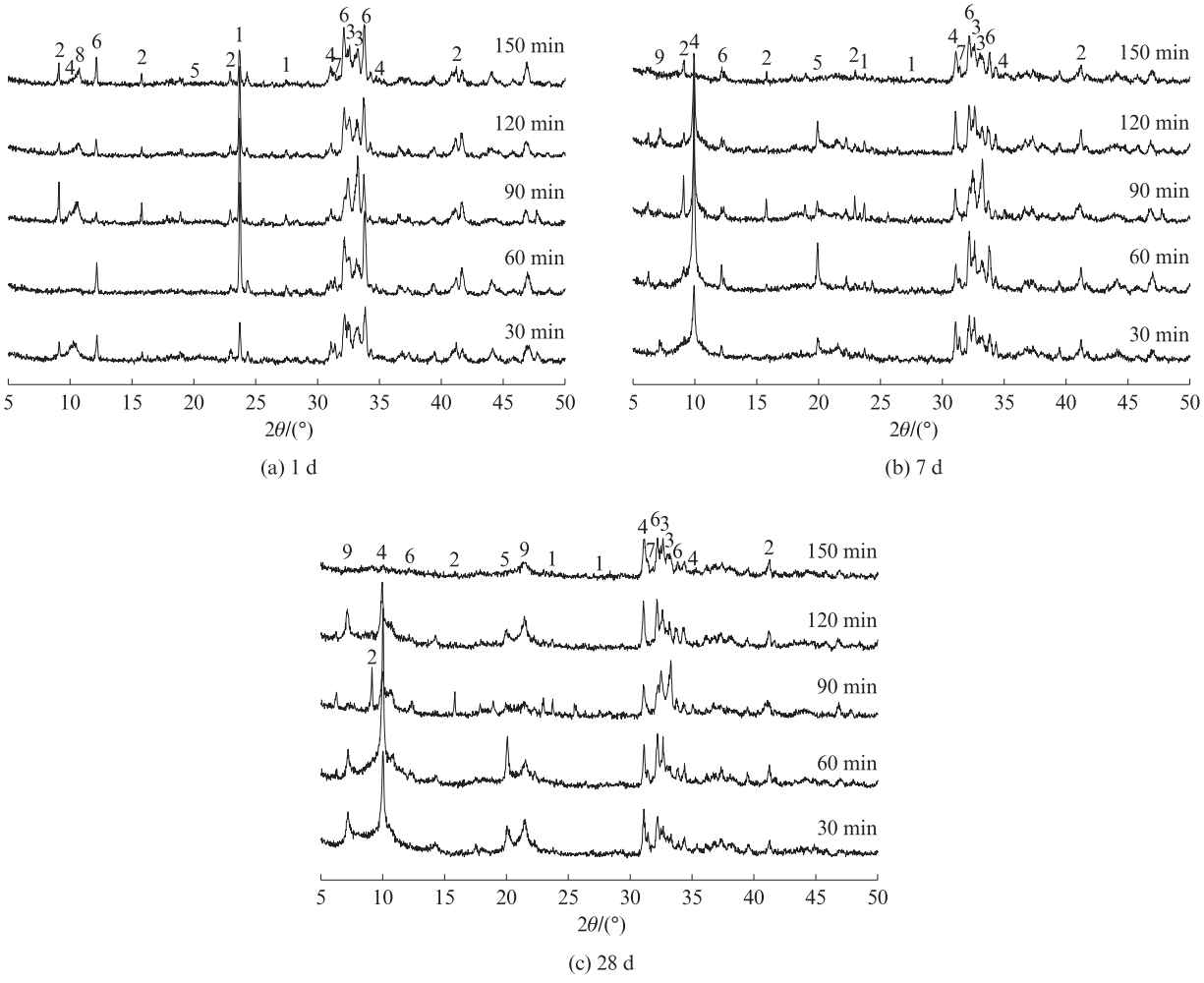
Fig. 4　XRD patterns of the hydration products of belite sulfoaluminate cements calcined at different calcination temperatures for 90 min

$$C_4A_3\overline{S}+2C\overline{S}+34H\rightarrow AFt+2AH_3 \quad (2)$$

$$C_4A_3\overline{S}+18H\rightarrow AFm+2AH_3 \quad (3)$$

$$\beta\text{-}C_2S+AH_3+5H\rightarrow C_2ASH_8 \quad (4)$$

(2)在相同煅烧时间下，1 300 ℃煅烧的熟料含有



1—$C_4A_3\overline{S}$; 2—AFt; 3—β-C_2S; 4—AFm; 5—Beidellite-18A; 6—C_4AF; 7—$CaSO_4$; 8—Defernite; 9—Stratlingite

图5 1 300 ℃下煅烧不同时间的贝利特硫铝酸盐水泥产物的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of the hydration products of belite sulfoaluminate cements calcined at 1 300 ℃ for different time

更多的$C_4A_3\overline{S}$,其水化速度更快.在水化前期,其AFt衍射峰的强度略微低于1 280 ℃煅烧的熟料,但已经出现AFm的衍射峰.AFt和AFm的总量与熟料中$C_4A_3\overline{S}$的含量有直接关系.1 260 ℃煅烧熟料的C_2ASH_8衍射峰强度略低于1 280 ℃煅烧的熟料.根据式(4)所示,C_2ASH_8的生成与AH_3的含量有直接关系,1 260 ℃煅烧熟料的$C_4A_3\overline{S}$含量较低,水化生成的AH_3含量较少,限制了C_2ASH_8的生成.从水化龄期28 d的XRD图谱中可以明显看到,C_2ASH_8的衍射峰强度与熟料体系中β-C_2S衍射峰的变化趋势基本一致,均随着煅烧温度和煅烧时间的增长而减弱.当煅烧时间超过90 min或煅烧温度超过1 300 ℃时,C_2ASH_8衍射峰的强度又重新开始增加,这是由于C_2ASH_8在含硅高的体系中更易形成[26].

图6为不同煅烧温度下煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥水化产物的FTIR图谱.由图6可见:3 635 cm^{-1}处[OH]的伸缩振动吸收峰与3 428 cm^{-1}处H_2O的伸缩振动吸收峰均较强;[SO_4]的红外吸收谱主要位于410、616、1 109 cm^{-1}这3处,其中410、616 cm^{-1}处对应[SO_4]的弯曲振动,1 109 cm^{-1}对应[SO_4]四面体的不对称振动.

AFt主要由3 635 cm^{-1}的[OH]吸收带与1 109 cm^{-1}的[SO_4]吸收带表征.水化过程中会产生AH_3,但各龄期均未发现用来表征AH_3的1 020 cm^{-1}处吸收峰,其原因是AH_3的结晶度较差,当其含量较少时难以观察到尖锐明显的吸收带[27].

C_2S的主要水化产物水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的主要吸收带位于995 cm^{-1}[28]处,该吸收带主要是由[SO_4]的不对称收缩振动引发,在水化初期几乎难以观察到特征峰.水化7 d后C-S-H在凝胶的衍射峰开始出现,并且特征峰的强度随着水化龄期的增加而增强.同时还可观察到随着水化龄期的增加,616~690 cm^{-1}吸收峰的峰值逐渐减弱,$C_4A_3\overline{S}$在水化7 d后基本消失,生成大量的H_2O峰以及AFt峰.煅烧温度

为1 300 ℃熟料水化7 d后，其AFt特征峰的强度明显较其他熟料弱，616～690 cm^{-1}处特征峰几乎消失．结合图1中该熟料$C_4A_3\overline{S}$衍射峰的强度最大以及图4中的AFm衍射峰强于其他熟料，其原因可能是该熟料水化过快，水化过程中缺少$CaSO_4$，大量AFt转化为AFm．

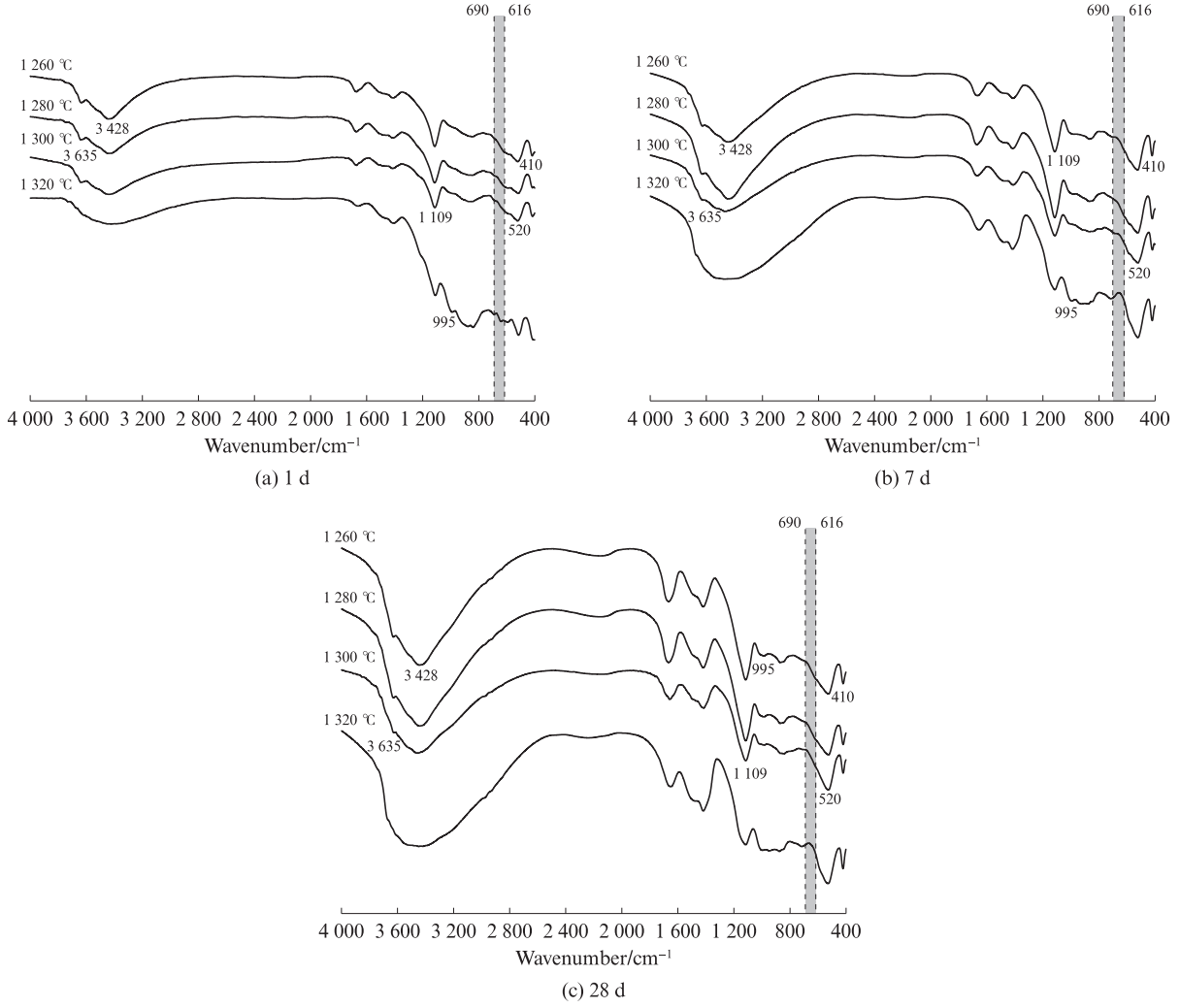


图6　不同煅烧温度煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥水化产物的FTIR图谱

Fig. 6　FTIR spectra of the hydration products of belite sulfoaluminate cements calcined at different calcination temperatures for 90 min

图7为1 300 ℃下煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥水化1、3、7、28 d的TG-DSC曲线．由图7可见：由于$C_4A_3\overline{S}$和$CaSO_4$的快速水化，水泥浆体在水化1 d后，在110～130 ℃和260～280 ℃明显观察到AFt和AH_3的吸热峰，且失重较大，说明水化生成了大量的AFt和AH_3[29]；水化3 d后AFt与AH_3的含量持续增加，对比水化3～7 d的AFt和AH_3增量，可以发现其增长较少，表明该样品水化主要集中在前3 d；在水化7 d后，随着石膏的消耗，以及AFt与AH_3的形成，形成了少量的C_2ASH_8；水化28 d后，水化产物中AFt的形成逐渐明显，AH_3与C_2ASH_8的含量均有增加，水泥的水化程度进一步提高．

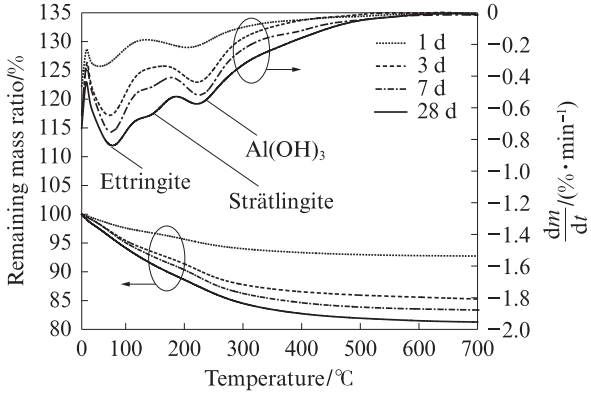
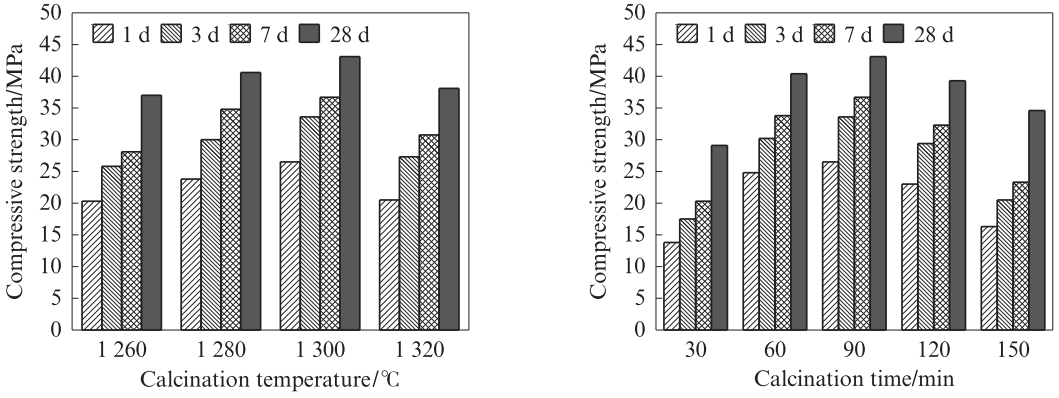


图7　1 300 ℃下煅烧90 min的贝利特硫铝酸盐水泥水化1、3、7、28 d的TG-DSC曲线

Fig. 7　TG-DSC curves of hydration of 1, 3, 7, 28 d hydration of belite sulfoaluminate cement calcined at 1 300 ℃ for 90 min

不同煅烧制度下水泥净浆的抗压强度如图8所

示.由图8可见:水泥净浆的抗压强度均随着水化龄期的增加而增长,在整个龄期1 300 ℃下煅烧90 min水泥净浆的抗压强度均高于其他水泥净浆,3、28 d抗压强度分别为33.625、43.125 MPa;煅烧30 min水泥净浆的抗压强度在整个龄期都是最低,这主要是因为水泥熟料中硫铝酸钙矿物的含量较低,较短的煅烧时间导致其主要矿物$C_4A_3\overline{S}$难以完全形成;煅烧120 min水泥净浆抗压强度的降幅较煅烧90 min水泥净浆小,3、28 d抗压强度的降幅分别为12.6%和8.9%;煅烧150 min水泥净浆的早期抗压强度比煅烧90 min的水泥净浆大幅度下降,其3、28 d抗压强度的降幅可达39.2%和19.7%;煅烧150 min水泥净浆7~28 d的抗压强度增幅可达48.9%,而煅烧90 min水泥净浆7~28 d的抗压强度增幅仅为17.6%;当煅烧温度由1 300 ℃升高至1 320 ℃时,水泥净浆各龄期的抗压强度都有所降低;过度煅烧(煅烧温度超过1 300 ℃或煅烧时间超过90 min)水泥净浆各龄期的抗压强度均会有所下降,其早期强度降幅更大,后期强度降幅较小,这是由于过度煅烧使得$C_4A_3\overline{S}$矿物相分解,且生成较多的β-C_2S.



(a) 90 min (b) 1 300 ℃

图8 不同煅烧制度下水泥净浆的抗压强度

Fig. 8 Compressive strength of cement pastes under different calcination systems

综合游离CaO含量、矿物相形成和水泥强度等多种因素,确定贝利特硫铝酸盐水泥熟料的最佳煅烧温度范围为1 280~1 300 ℃、最佳煅烧时间范围为60~120 min.

3 结 论

(1)贝利特硫铝酸盐水泥熟料的易烧性良好.钙铝黄长石的含量随着煅烧温度的升高逐渐降低;当煅烧温度由1 260 ℃升高至1 300 ℃时,$Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$($C_4A_3\overline{S}$)的含量逐渐升高,当煅烧温度大于1 300 ℃时,$C_4A_3\overline{S}$开始分解;当煅烧时间由30 min延长至90 min,$C_4A_3\overline{S}$的含量逐渐升高,当煅烧时间大于90 min时,$C_4A_3\overline{S}$开始分解;Ca_2SiO_4和$Ca_8Fe_4Al_4O_{20}$含量的变化趋势与$C_4A_3\overline{S}$相反.

(2)贝利特硫铝酸盐水泥的水化产物以钙矾石(AFt)、铝胶(AH_3)和$Ca_2Al_2SiO_7\cdot 8H_2O$为主,未发现$Ca(OH)_2$等碱性成分,呈现低碱特性.

(3)过度煅烧熟料各龄期的抗压强度均会降低,对其早期强度的发展有不利的影响,对其后期强度发展有利.使用气态硫磺还原磷石膏作为主要钙源制备贝利特硫铝酸盐水泥熟料的最佳煅烧温度范围为1 280~1 300 ℃,最佳煅烧时间范围为60~120 min.

参考文献:

[1] TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8):2377-2386.

[2] 陈迁好,蒋正武.化学预处理对磷石膏基复合胶凝材料性能的影响[J].建筑材料学报, 2020, 23(1):200-209.
CHEN Qianhao, JIANG Zhengwu. Effect of chemical pretreatment on the properties of phosphogypsu based composite cementitious materials[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1):200-209. (in Chinese)

[3] 储学群,童小祥.磷石膏干法堆存若干问题的探讨[J].磷肥与复肥, 2014, 29(6):52-54,58.
CHU Xuequn, TONG Xiaoxiang. Discussion on some questions of dry method stockpiling of phosphogypsum[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2014, 29(6):52-54,58. (in Chinese)

[4] 范云燕.磷石膏部分分解制类硫铝酸盐水泥初步研究[D].重庆:重庆大学, 2013.
FAN Yunyan. Pilot study on phosphogypsum partially decomposed for preparing quasi-sulphoaluminate[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013. (in Chinese)

[5] 张健.磷石膏部分分解及硫铝酸盐水泥制备[D].重庆:重庆大学, 2015.

ZHANG Jian. Phosphogypsum partially decomposed and preparing sulphoaluminate cement[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015. (in Chinese)

[6] 李凤玲. 磷石膏分解特性与其分段煅烧制备硫铝酸盐水泥研究[D]. 重庆：重庆大学，2016.
LI Fengling. Decomposition characteristics of phosphogypsum and piecewise calcination for preparing sulphoaluminate cement[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016. (in Chinese)

[7] 梁娇，楚婉怡，黄永波，等. 预分解磷石膏制备贝利特-硫铝酸盐水泥[J]. 材料导报，2017，31(24)：1-5.
LIANG Jiao, CHU Wanyi, HUANG Yongbo, et al. Utilizing decomposed phosphogypsum for the preparation of belite-calcium sulphoaluminate cement[J]. Materials Reports, 2017, 31(24): 1-5. (in Chinese)

[8] 任雪娇，夏举佩，张召述. 磷石膏还原分解反应热力学分析[J]. 环境工程学报，2013，7(3)：1128-1132.
REN Xuejiao, XIA Jupei, ZHANG Zhaoshu. Thermodynamic analysis of reductive decomposition for phosphogypsum [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(3): 1128-1132. (in Chinese)

[9] 王成波. 磷石膏制硫酸新工艺探讨[D]. 成都：四川大学，2007.
WANG Chengbo. A new process of producing sulfuric acid from phosphpgypsum[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007. (in Chinese)

[10] NG K H, LIEW S C, ZHANG S L. Thermodynamic analysis of CaS production from various Ca-based precursors: A prequel to SO_2 reduction mediated by $CaS/CaSO_4$ redox agents[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 147: 900-911.

[11] 马小玲，谭宏斌，侯雄，等. 磷石膏生产硫酸联产水泥研究现状及发展趋势[J]. 新型建筑材料，2021，48(3)：71-76.
MA Xiaoling, TAN Hongbin, HOU Xiong, et al. Research status and development trend of sulphuric acid co-productio cement from phosphogypsum[J]. New Building Materials, 2021, 48(3): 71-76. (in Chinese)

[12] 杨庆春，吴佳明，胡常庆，等. 低铝硅比条件下硫铝酸盐水泥熟料中钙铝黄长石相的演变及形成动力学[J]. 硅酸盐学报，2022，50(7)：1972-1977.
YANG Qingchun, WU Jiaming, HU Changqing, et al. Evolution and formation kinetics of gehlenite phase in ordinary sulfoaluminate cement clinker with low Al_2O_3/SiO_2 ratio[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(7): 1972-1977. (in Chinese)

[13] SERPELL R, LOPEZ M. Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 64: 16-26.

[14] 马素花，沈晓冬，陈琳，等. $C_4A_3\overline{S}$分解反应动力学研究[J]. 硅酸盐通报，2010，29(3)：701-704.
MA Suhua, SHEN Xiaodong, CHEN Lin, et al. Research on the decomposition kinetics of calcium sulphoaluminate[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(3): 701-704. (in Chinese)

[15] 李艳君，张宁，刘峰，等. CaF_2对$C_4A_3\overline{S}$矿物形成及水化性能的影响[J]. 建筑材料学报，2001，4(3)：217-221.
LI Yanjun, ZHANG Ning, LIU Feng, et al. Influence of CaF_2 on the formation and hydration properties of $C_4A_3\overline{S}$[J]. Journal of Building Materials, 2001, 4(3): 217-221. (in Chinese)

[16] 王晓丽，李秋义，陈帅超，等. 全固废高贝利特-硫铝酸盐水泥熟料矿物的形成研究[J]. 水泥，2019(7)：11-15.
WANG Xiaoli, LI Qiuyi, CHEN Shuaichao, et al. Study on minerals formation of high belite-sulphoaluminate cement clin prepared by solid waste[J]. Cement, 2019(7): 11-15. (in Chinese)

[17] 王红，Hamid FARZAM. 铁酸盐相为主的水泥熟料液相在水泥化学中的重要性[J]. 硅酸盐学报，2015，43(10)：1305-1313.
WANG Hugh, FARZAM Hamid. Importance of clinker liquid phases, particularly the ferrite phase in cem chemistry[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(10): 1305-1313. (in English)

[18] ZOU D H, WANG K, LI H Y, et al. Effect of LiAl-layered double hydroxides on hydration of calcium sulfoaluminate cement at low temperature[J]. Construction and Building Materials, 2019, 223: 910-917.

[19] LE SAOUT G, LOTHENBACH B, HORI A, et al. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 43: 81-94.

[20] RAUPP-PEREIRA F, SEGADAES A M, SILVA A S, et al. ^{27}Al and ^{29}Si NMR and XRD characterisation of clinkers: Standard phases and new waste based formulations[J]. Advances in Applied Ceramics, 2008, 107(1): 37-45.

[21] FLORIAN P, VERON E, GREEN T F G. Elucidation of the Al/Si ordering in gehlenite $Ca_2Al_2SiO_7$ by combined ~(29)Si and ~(27)Al NMR spectroscopy/quantum chemical calculations[J]. Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society, 2012, 24(21): 4068-4079.

[22] 李德栋. 硫铝酸盐水泥的红外光谱研究[J]. 硅酸盐学报，1984，12(1)：119-125.
LI Dedong. Study on infrared spectrum of sulfoaluminate cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1984, 12(1): 119-125. (in Chinese)

[23] 刘松辉，张海波，管学茂，等. 钠离子对硅酸二钙碳化产物的影响[J]. 建筑材料学报，2018，21(6)：956-962.
LIU Songhui, ZHANG Haibo, GUAN Xuemao, et al. Effect of sodium ions on carbonation products of dicalcium silicate[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(6): 956-962. (in Chinese)

[24] 王茹，周袁宇，刘校荣，等. HPC对硫铝酸盐水泥水化的影响[J]. 建筑材料学报，2023，26(5)：538-546.
WANG Ru, ZHOU Yuanyu, LIU Xiaorong, et al. Effect of HPMC on the hydration of calcium sulfoaluminate cement[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(5): 538-546. (in Chinese)

[25] BERGER S, COUMES C C D, LE BESCOP P, et al. Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulphoaluminate cements with variable gypsum contents[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(2): 149-60.

[26] OKORONKWO M U, GLASSER F P. Stability of strätlingite in the CASH system[J]. Materials and Structures, 2016, 49(10): 4305-4318.

[27] SONG F, YU Z L, YANG F L, et al. Microstructure of amorphous aluminum hydroxide in belite-calcium sulfoaluminate cement[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 71(15):1-6.

[28] SCRIVENER K L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures:Understanding and quantifification [J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26(8):935-945.

[29] 常钧,张洋洋,尚小朋,等. AH_3及水化程度对硫铝酸盐水泥强度的影响[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(6):1028-1032.
CHANG Jun, ZHANG Yangyang, SHANG Xiaopeng, et al. Effects of AH_3 phase content and hydration degree on the strength calcium sulfoaluminate cement[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(6):1028-1032. (in Chinese)