

# 氟石膏作水泥缓凝剂的使用性能分析

齐贤祥

(杭州胥口南方水泥有限公司, 浙江 杭州 311404)

**摘要:** 结合氟石膏作水泥缓凝剂在小磨试验及实际生产等相关数据, 分析对比不同磷含量、pH值、杂质等情况下的使用效果, 试验表明, 氟石膏在水泥中使用必须谨慎, 要关注磷含量、pH值即酸性程度, 尤其要特别关注氟石膏中是否混有污泥, 否则对水泥的性能及强度影响很大。因此企业进厂要有验收标准, 通过实际生产情况作优化调整, 控制使用比例, 降低生产成本。

**关键词:** 氟石膏; 杂质; 水泥性能

中图分类号: TQ172.44 文献标识码: B 文章编号: 1002-9877(2020)01-0024-03 DOI: 10.13739/j.cnki.cn12-1899/tq.2020.01.005

## 0 引言

氟石膏是化工企业在生产氟化物后所剩下的固体残渣, 反应的原理为烘干过的萤石粉与高浓度(98%以上)硫酸反应, 提取萤石中的氟, 生成的氟化氢(剧毒)通过高负压吸取, 吸取的氟化氢再与氢氧化铝反应(通过流化床)得到成品氟化铝。萤石粉与硫酸反应剩余的残渣即为副产品氟石膏。氟石膏长期堆积不仅占用大量土地资源, 而且严重影响到整个环境及地下水源。水泥企业生产水泥时所使用的缓凝剂为天然石膏或是发电厂出来的脱硫石膏, 由于目前国家对整个生态环境保护越来越重视, 火力发

电厂逐步退出, 加上节能限产等原因, 这两种石膏的资源越来越紧张, 使得氟石膏也开始被水泥企业用于替代天然石膏或一部分脱硫石膏。但由于氟石膏含有磷、pH值低(酸性), 有的甚至混有污泥等杂质, 使用后严重延迟了水泥凝结, 影响了水泥的性能, 故在使用时也受到了一定的限制。本文主要分析不同磷含量、pH值、杂质多少的氟石膏以及与脱硫石膏的混掺对水泥性能的影响, 并就氟石膏使用提出一些建议。

## 1 氟石膏作缓凝剂对水泥性能的影响

氟石膏为无水硫酸钙, 其化学成分见表1。

表1 氟石膏的化学成分

水分/%	LOI/%	SiO <sub>2</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	CaO/%	MgO/%	SO <sub>3</sub> /%	总磷/%	pH
2.8	3.53	0.86	0.68	0.27	39.29	0.17	54.66	0.0127(变化)	1~7

通过对多批次、不同产地氟石膏取样化验, 其水分在正常情况下不超过4.0%, SO<sub>3</sub>基本稳定在52.0%~56.0%, 磷含量以及pH值变化较大, 磷含量的变化主要是来源于其原料萤石, pH值高低主要与萤石与浓硫酸所反应的程度及氟石膏的陈化有关。而

对水泥的性能所产生影响的也主要是氟石膏中的磷含量与pH值。

### 1.1 不同pH值氟石膏使用对比

不同pH值的氟石膏与脱硫石膏的小磨试验对比见表2。

表2 不同pH值的氟石膏与脱硫石膏的小磨试验对比

样品	配比/%		3 d强度/MPa		28 d强度/MPa		标准稠度用水量/%	凝结时间/min		比表面积/(m <sup>2</sup> /kg)	SO <sub>3</sub> /%	净浆流动度/mm		氟石膏pH
	熟料	氟石膏	抗折	抗压	抗折	抗压		初凝	终凝			初始	30 min	
空白样														
脱硫石膏	95	5	6.1	32.6	8.1	56.2	24.2	105	155	350	2.30	190	185	
A厂氟石膏	95	5	6.0	33.6	8.2	56.8	24.0	100	150	351	2.50	185	165	7
B厂氟石膏	95	5	6.1	34.3	8.1	57.0	23.6	70	115	355	2.50	180	120	1

从表2可以看出, 掺不同pH值氟石膏的小磨样均比掺脱硫石膏的小磨样所发挥的强度要高, 在实

际生产中也有同样表现; 掺氟石膏的水泥凝结时间比掺脱硫石膏的有所缩短; 但是与外加剂(同一品种)

的相容性变化比较大,尤其表现在半小时后的净浆流动度损失,pH值越低(酸性越大),损失越大。另外,氟石膏必须进行陈化,因为新鲜的料酸性大,pH值低,经过一段时间的陈化,可以把这些酸性气体散发掉,提高pH值,可改善水泥性能。

### 1.2 不同磷含量的氟石膏使用对比

表3 不同磷含量的氟石膏小磨试验对比

类别 型号	配比/%		3 d强度/MPa		28 d强度/MPa		标准稠度 用水量/%	凝结时间/min		比表面积 /(m <sup>2</sup> /kg)	SO <sub>3</sub> /%	氟石膏		
	熟料	脱硫石膏	氟石膏	抗折	抗压	抗折		抗压	初凝			终凝	SO <sub>3</sub> /%	P/ppm
空白样	95	5	6.5	35.5	8.3	59.3	24.5	100	145	358	2.10			
1#氟石膏	95		5	6.6	35.1	8.4	59.1	24.8	130	170	355	2.04	53.53	63.00
2#氟石膏	95		5	6.4	35.4	8.7	62.6	24.5	190	260	360	2.03	53.69	113.50
3#氟石膏	95		5	6.9	36.8	8.4	60.4	24.7	195	265	360	2.07	54.74	433.50
4#氟石膏	95		5	6.9	37.6	8.2	59.8	24.6	90	145	360	2.23	57.66	54.00

从表3可见,氟石膏对水泥强度没有不利影响,需水量与掺脱硫石膏对比也几乎无变化。水泥的凝结时间变化较大:磷含量在60 ppm以下时,水泥初凝时间反而比掺脱硫石膏短,终凝时间无变化;当磷含量为63 ppm时,初凝、终凝时间都比掺脱硫石膏有所延长,但还能接受。但当磷含量达113.5 ppm时,凝结时间延长比较长,初凝延长90 min,终凝延长115 min,磷含量在433.5 ppm时,凝结时间延长与113.5 ppm时相差不大,说明氟石膏中的磷含量对凝结时间影响有个极限值。

### 1.3 氟石膏中所含的杂质或污泥对水泥的影响

氟石膏所混的污泥(见图1)水分在50%左右,SO<sub>3</sub>在5.0%~30.0%,磷含量相当高,超过1 000 ppm,

氟石膏中的磷主要由萤石带入,由于萤石的矿点不同,或者说同一矿点因断面不同,都会导致萤石中的磷含量发生变化,直接导致氟石膏中的磷含量发生变化。磷含量的高低对水泥的凝结时间影响较大,试验结果见表3。

这些污泥产生的根源是氢氟酸厂家生产时石灰与氟化钙反应后所留下的沉淀物,这些污泥没有去处,厂家又不能随便外排,所以个别厂家会偷偷地掺入到氟石膏中。这类污泥的试验结果见表4。



图1 氟石膏中混的白色污泥

表4 氟石膏中的污泥小磨试验结果

项目	配比/%			3 d强度/MPa		28 d强度/MPa		标准稠度 用水量/%	凝结时间/min		比表面积 /(m <sup>2</sup> /kg)	细度 /%	流动度 /mm	SO <sub>3</sub> /%	氟石膏中的污泥相应成分		
	熟料	脱硫石膏	污泥	抗折	抗压	抗折	抗压		初凝	终凝					水分 /%	SO <sub>3</sub> /%	P /ppm
空白样	95	5		6.5	35.5	8.3	60.3	24.5	100	145	358	2.7	190	2.10			
氟石膏中的污泥	95		5	4.0	18.1	8.0	51.6	23.0	85	160	355	7.9	280	0.40	49.4	8.92	2 878.00

从表4中可以看出,该污泥的SO<sub>3</sub>含量不高,水分大,磷含量高,在所掺熟料比例同等的条件下,小磨样的SO<sub>3</sub>仅为0.40%,但凝结时间还是很长,终凝时间反而还比空白样长了15 min,同时水泥的3 d抗压强度下降17.4 MPa,28 d抗压强度下降8.7 MPa。

说明该类污泥对水泥的性能、强度影响相当大。

## 2 脱硫石膏与氟石膏双掺对水泥性能的影响

脱硫石膏与氟石膏双掺对水泥性能的影响见表5。

表5 脱硫石膏与氟石膏双掺实际生产样的对比试验

项目	实际生产试验配合比/%				45 μm 细度/%	比表面积 /(m <sup>2</sup> /kg)	SO <sub>3</sub> /%	3 d强度/MPa		28 d强度/MPa		凝结时间/min		净浆流动度 /mm
	熟料	脱硫石膏	氟石膏	混合材				抗折	抗压	抗折	抗压	初凝	终凝	
方案1	91.5	4.5		4.0	4.5	303	2.2	5.8	31.4	8.5	61.8	180	230	180
方案2	91.5	4.0	0.5	4.0	2.7	307	2.3	5.9	32.0	8.5	61.9	205	258	182
方案3	91.5	3.5	1.0	4.0	4.0	310	2.3	5.8	33.0	8.6	62.0	210	260	185
方案4	91.5	3.0	1.5	4.0	5.0	311	2.5	5.9	33.5	8.5	62.1	208	259	200

# P·O42.5 水泥需水量偏高的原因分析及解决措施

贾兆义, 李县军, 马金强

(尧柏特种水泥集团有限公司, 陕西 西安 710100)

**摘要:** 通过对水泥配料方案的优化、水泥生产细度的控制和粉磨工艺过程的改进, HT公司P·O42.5水泥标准稠度用水量大幅降低, 由调整前28.3%下降到调整后26.8%, 水泥与混凝土外加剂的相容性显著增强, 用户拌制混凝土和易性改善, 得到用户普遍认可, 进而提高了产品的市场竞争力。

**关键词:** 配料方案; 细度; 粉磨工艺; 标准稠度用水量

中图分类号: TQ172.61 文献标识码: B 文章编号: 1002-9877(2020)01-0026-03 DOI: 10.13739/j.cnki.cn12-1899/tq.2020.01.006

## 0 引言

当前不同厂家同一品种水泥实物质量趋于同质化条件下, 用户对水泥使用功能性需求明显提升, 尤其是水泥与混凝土外加剂的相容性, 越来越受到水泥企业及混凝土工程技术人员的广泛关注。降低水泥标准稠度用水量, 提高水泥与混凝土外加剂的相容性成为水泥企业迫切需要解决的问题。我集团新疆南疆区域HT公司与LX公司出窑熟料标准稠度用水量相差不大, 但两家公司P·O42.5水泥标准稠度用水量差异较大, HT公司比LX公司P·O42.5水泥标准稠度用水量平均偏高2.50%左右。本文主要从两家公司出窑熟料、使用混合材风积沙、石灰石及粉煤灰

的标准稠度用水量和水泥粉磨的比表面积、细度和粉磨工艺等方面进行对比分析, 通过采取相应的改进措施, 降低P·O42.5水泥标准稠度用水量, 增强水泥与混凝土外加剂的相容性, 进而用户拌制混凝土和易性显著改善, 得到用户普遍认可, 提高了产品的市场竞争力。

## 1 熟料及水泥标准稠度用水量

### 1.1 熟料的标准稠度用水量

HT公司与LX公司生料配料均为石灰石、白砂及铁矿石三组分配料, 出窑熟料标准稠度用水量对比见表1。

表1 HT公司与LX公司出窑熟料标准稠度用水量

名称	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	3~11月平均
HT公司	23.02	23.09	23.17	23.29	23.7	23.40	23.30	23.19	23.06	23.24
LX公司	23.35	23.45	23.59	24.15	24.2	24.30	23.92	23.83	23.51	23.81

通过实际生产中的对比试验结果分析, 脱硫石膏与氟石膏同时掺加, 水泥的强度略有提高, 至少是不会下降, 凝结时间有所延长, 水泥净浆流动度略有改善。

## 3 结论

(1) 氟石膏用作水泥缓凝剂对水泥强度几乎无影响, 反而在一定程度上有所提高。

(2) 使用时特别要关注氟石膏的酸性程度, 即pH值, 当太低时不能使用, 氟石膏必须经过陈化后再使用, 否则水泥与外加剂的相容性受到影响。

(3) 氟石膏作为缓凝剂, 一旦其磷含量过高时水泥的凝结时间会显著延长。

(4) 要特别关注进厂的氟石膏是否掺入了污泥, 一旦有必须拒收, 否则这些污泥不仅延长水泥凝结时间, 同时水泥强度下降特别明显。

(5) 通过大磨试验分析, 脱硫石膏与氟石膏同时掺加, 但氟石膏的比例不宜超过1.5%, 水泥SO<sub>3</sub>含量适当提高, 这样对水泥与外加剂的相容性有一定程度的改善。

(6) 氟石膏由于水分低, SO<sub>3</sub>含量高, 在实际生产中尤其是一些粉磨站能起到降低入磨物料水分的作用, 改善堵库现象, 降低配比量, 从而降低水泥生产成本, 提高效益。

(编辑 胡如进)