

高等学校教材

胶凝材料学

(第2版)

袁润章 ◆ 主编

0.1

武汉理工大学出版社

高等学校教材

胶凝材料学

(第二版)

袁润章 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

武汉理工大学出版社

内 容 提 要

本书经高等学校无机非金属材料类专业教学指导委员会审定无机非金属材料、建筑工程材料与制品专业本科教学用书。

本书以硅酸盐水泥为主,按材料品种阐述各类胶凝材料的组成、结构与性能的关系,介绍了胶凝材料的水化硬化机理以及改善硬化体结构与性能的途径。对石膏、石灰、镁质胶凝材料的生产和应用技术,以及混合材料的组成、特性等也做了详细介绍。

本书除作为高等学校教材外,还可供从事建筑工程与建筑材料工业的有关科研、设计与工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

胶凝材料学/袁润章主编. —武汉:武汉理工大学出版社,1996.10

ISBN 7-5629-1152-5

I. 胶… II. 袁… III. 胶凝材料-材料科学 IV. TQ177

武汉理工大学出版社出版发行
(武昌珞狮路122号 邮编430070)

各地新华书店经销

武汉理工大印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:15 字数:361千字

1996年10月第2版 2005年9月第4次印刷

印数:4501—5500册 定价:18.00元

(如有印装质量问题,请向承印厂调换)

前 言

《胶凝材料学》作为高等学校建筑材料与制品专业、胶凝材料与制品专业、无机非金属材料专业用的教材,已经使用了十几年。它于1980年由中国建筑工业出版社第一次印刷出版,之后多次重印。1989年全面修改后由武汉工业大学出版社出版,这次作为第二版对若干章、节的内容进行了必要的更新和增删,引用了最新颁布的国家标准和有关技术政策,并力求在理论与实际的结合上做得更好一些。

本书的章、节安排,是按胶凝材料的习惯分类编写的。虽然每类胶凝材料都有各自的特点,但是它们在胶凝材料的一些基本原理和规律方面是共同的,所以我们在各章的内容安排上,在突出各类胶凝材料的特性和应用外,在第四章,以硅酸盐水泥为重点,从材料科学的基本原理出发,较深入、系统地阐述了材料的组成、结构与材料具有胶凝性能的关系;胶凝材料水化、硬化过程的基本规律;胶凝材料硬化体的结构与工程性质的关系;以及胶凝材料及其硬化结构形成过程与工艺参数的关系,胶凝材料硬化体的结构、性能与使用条件及环境的关系等等。作者主要寄希望于读者掌握胶凝材料的这些基本原理和规律,并在应用中有所创新和发展。所以作为一本专业课的教科书,没有能够对每类胶凝材料的生产、应用中的细节加以阐明,因为每年出版的许多手册,可以帮助读者获得这方面的知识。

必须指出的是,由于胶凝材料科学本身还处于发展之中,在理论上还很不完善,读者要有分析地阅读本书所介绍的一些理论观点,并且在实践中检验它、发展它。还要提到的是,本书所引用的一些数据,都是不同的作者在不同条件下取得的,在书中引用这些数据是为了说明某些原理和规律。希望读者在实际工作中,不要生搬书中的数据,而是要根据实际情况运用书中阐明的基本原理和规律,并且通过进一步的实验来解决生产实际问题。请读者注意,材料科学的原理和规律是通过实验建立的,而把这些原理和规律运用到某一具体的生产实践,还要通过实验,认识这一特点是十分重要的。

本书虽然是作为高等学校胶凝材料与制品专业的教科书,但是,也可以供建筑材料制品厂以及土木建筑工程界从事水泥混凝土及其他胶凝材料方面的广大工程技术人员参考。读者在阅读本书时,应具备物理化学和物相分析方面的基础知识。

本书由袁润章主编,并编写了前言、绪论及第一、第四章,高琼英编写第三、第五章,水中和编写第二章,潘国跃编写第六章,毛若卿编写第七章,邢伟宏编写第八章。全书由孙复强教授主审。编者对主审人表示衷心的感谢。同时编者也感谢广大读者对本书的支持和爱护。虽然数易其稿,错误之处实在难免,敬请批评指正。

编 者

1996年5月

绪 论

一、胶凝材料的定义和分类

凡能在物理、化学作用下,从具有可塑性的浆体逐渐变成坚固石状体的过程中,能将其他物料胶结为整体并具有一定机械强度的物质,统称为胶凝材料,又称胶结料。

胶凝材料可分为无机和有机两大类。各种树脂和沥青等属于有机胶凝材料。无机胶凝材料按其硬化条件,又可分为水硬性和非水硬性两种。水硬性胶凝材料在拌水后既能在空气中硬化,又能在水中硬化并具有强度,通常称为水泥。如硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥等。非水硬性胶凝材料不能在水中硬化,但能在空气中或其他条件下硬化。只能在空气中硬化的胶凝材料,称为气硬性胶凝材料。如石灰、石膏、镁质胶凝材料等。

如果依据胶凝材料水化生成物的类别,可将无机胶凝材料分为:以生成水化硅酸钙为主的硅酸盐类;以生成水化铝酸钙为主的铝酸盐类;以生成水化硫铝酸钙为主的硫铝酸盐类等。此外,还有一些别的分类方法。

二、胶凝材料在国民经济中的作用

胶凝材料不仅广泛地应用于工业与民用建筑、水利工程及城乡建设,而且还可代钢代木生产轨枕、电杆、坑木、压力管、水泥船及海洋开发用的各种构筑物等。同时,它也是一系列大型现代化技术设施和国防工程不可缺少的材料。因此,胶凝材料作为重要的原材料之一,一直受到人们的重视。

根据预测,到 21 世纪以至更长的时期,水泥和水泥混凝土以及其他胶凝材料制品,仍然是主要的建筑材料。随着科学技术的发展,人类改造自然的能力和规模日益增大,对胶凝材料也提出了一系列新的要求。因此,胶凝材料具有广阔的发展前途。胶凝材料之所以能得到不断发展,还因为它具有下列特点:(1)原料丰富,能就地取材,生产成本低;(2)耐久性好,适应性强,可用于水中、海洋以及炎热、寒冷的环境;(3)耐火性好;(4)维修工作量大,折旧费用低;(5)作为基材组合或复合其他材料的能力强,如纤维增强胶凝材料、聚合物增强胶凝材料、以及纤维-聚合物-胶凝材料多元复合等,可以预期,在上述基础上可以发展出一大类新型复合材料;(6)有利于有效地利用工业废渣。因此,胶凝材料在国民经济及人民生活中是不可缺少的。

三、胶凝材料的发展简史

人们发现和应用胶凝材料有着悠久的历史。

远在 4000~10000 年前的新石器时代,人们已会使用粘土,有时还掺入植物的茎、壳、皮等混入粘土中抹砌简易穴室。在我国新石器时代的遗址中,还发现用天然姜石(一种 SiO_2 含量高的石灰质原料,是黄土中的钙质结核)夯实的柱基及地面等,甚为光滑坚硬。

随着火的发现,约在公元前 2000~3000 年,人们就开始学会利用经煅烧所得的石膏或石灰拌制砂浆。如我国的万里长城、古埃及的金字塔等都是用石膏、石灰作为胶凝材料砌筑而成的。这个时期,可称为胶凝材料发展的石膏-石灰时期。

约在公元初期,人们又开始学会应用石灰-火山灰水硬性胶凝材料。例如古希腊人和罗马

人发现,在石灰中加入某些火山灰后不仅强度高,而且能提高抵抗水的侵蚀能力。例如罗马的“庞贝”城以及罗马圣庙等著名古建筑都是用石灰-火山灰材料砌筑而成的。又由于当时应用较多的是普佐里(Pozzoli)附近所产的火山灰,因此在意大利语中将“Pozziana”作为火山灰的名称,并沿用至今。随后,人们又进一步发现,将废陶器、碎砖等烧粘土类的材料磨细后,可以代替天然火山灰,将其与石灰混合后,同样具有水硬性,从而使火山灰质材料由天然发展到人工配制。直到18世纪后半期,先后出现了水硬性石灰和罗马水泥,这些都是将含有适量粘土的石灰石经煅烧后所得。并在此基础上,发展到用天然水泥岩(粘土含量在20%~25%的石灰石)煅烧、磨细后得到了天然水泥。随后,逐渐发展到用石灰石与定量的粘土共同磨细混匀,经过煅烧制成由人工配料的水硬性石灰。这实际上就是硅酸盐水泥生产的雏型。

19世纪初期(1810~1825年),已开始采用人工配料、高温煅烧、再经磨细的方法生产水硬性胶凝材料,其煅烧温度已达到了使物料部分熔融,即产生烧结的程度。1824年,英国的约瑟夫·阿斯普丁(Joseph·Aspdin)首先取得了该产品的专利权。因为这种胶凝材料凝结后的外观颜色与当时建筑上常用的英国波特兰岛出产的石灰石相似,故称为波特兰水泥(Portland Cement),我国称为硅酸盐水泥。由于含有较多的硅酸钙,不但能在水中硬化,而且强度较高。其首批大规模使用的实例是1825~1843年修建的泰晤士河隧道工程。

硅酸盐水泥的出现,对工程建设起了很大的作用。随着现代科技和工业发展的需要,到20世纪初,逐渐生产了各种不同用途的水泥,近30多年来,又陆续出现了硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥等品种,从而使水硬性胶凝材料发展到更多类别。同时,对石灰、石膏等古老的胶凝材料也获得了新的认识,扩大了它们的应用范围,加速了它们的发展。现在,胶凝材料进入了一个蓬勃发展的阶段。

四、胶凝材料科学的发展

由于在胶凝材料的生产实践和科学实践的广泛领域内人们积累了许多丰富的知识,特别是随着材料科学的形成和发展,人们对胶凝材料的认识正在发生新的深刻的变化。这个变化的特点和趋势是:(1)对胶凝材料本身的认识方面正在逐渐深化,由宏观到微观,并逐渐揭示其性能与内部结构的关系,从而为发展新品种,扩大应用领域,提供了理论基础;(2)对胶凝材料生产过程的规律和水化硬化过程的规律方面,人们的认识正在逐渐地从经验上升到理论,从现象深入到本质,从而为有效地控制胶凝材料与制品的生产过程以及采用新工艺、新技术提供了理论基础。毋庸置疑,胶凝材料学作为材料科学的一个重要组成部分正在逐步形成。

胶凝材料学研究的主要内容包括以下几个方面:(1)胶凝材料的组分、结构与胶凝性能的关系;(2)胶凝材料水化硬化以及结构形成过程的规律;(3)胶凝材料硬化体的组分、结构与工程性质的关系;(4)制备具有指定性能与结构的胶凝材料及其制品的技术途径。

我们深信,随着胶凝材料科学的发展,胶凝材料与制品工业必将产生新的飞跃。

目 录

绪 论

第一章 石膏	1
第一节 石膏胶凝材料的原料	1
第二节 石膏的相组成及其形成条件与机理	5
第三节 石膏脱水相的水化过程与机理	12
第四节 石膏浆体的硬化及其强度发展过程	16
第五节 石膏硬化浆体的结构与性质	19
第六节 建筑石膏及高强石膏的生产和质量标准	22
第七节 石膏材料的应用	26
第二章 石灰	33
第一节 概述	33
第二节 石灰的原料	33
第三节 石灰石的煅烧及石灰的结构特性	35
第四节 石灰的水化反应	41
第五节 石灰在水作用下的分散与浆体的结构形成过程	48
第六节 石灰浆体的硬化	52
第七节 石灰的应用	54
第三章 镁质胶凝材料	57
第一节 镁质胶凝材料的原料及煅烧	57
第二节 氧化镁-水体系	59
第三节 氧化镁-氯化镁-水体系	61
第四节 氧化镁-氧化硅-水体系	69
第五节 镁质胶凝材料的应用	71
第四章 硅酸盐水泥	72
第一节 硅酸盐水泥的生产过程与方法	73
第二节 硅酸盐水泥熟料矿物形成的物理化学过程	78
第三节 硅酸盐水泥熟料矿物的组成、结构及其与胶凝性能的关系	82
第四节 硅酸盐水泥的水化反应及机理	93
第五节 水泥浆结构的形成过程与特性	107
第六节 水泥石的结构	121
第七节 水泥石的工程性质	141
第五章 高炉矿渣和矿渣水泥	160
第一节 高炉矿渣	160
第二节 矿渣硅酸盐水泥	167
第三节 无熟料及低熟料矿渣水泥	169

第六章 火山灰质混合材料与火山灰水泥..... 174

第一节 火山灰质混合材料..... 174

第二节 火山灰质混合材料活性的评定..... 179

第三节 火山灰质硅酸盐水泥..... 180

第四节 石灰火山灰质水泥..... 182

第五节 粉煤灰硅酸盐水泥..... 183

第六节 沸腾炉渣水泥..... 185

第七章 铝酸盐水泥..... 187

第一节 高铝水泥..... 187

第二节 快硬高强铝酸盐水泥..... 193

第三节 低钙铝酸盐耐火水泥..... 194

第四节 硫铝酸盐型快硬水泥..... 195

第五节 氟铝酸钙型水泥..... 197

第八章 其他品种水泥..... 200

第一节 快硬高强水泥..... 200

第二节 抗硫酸盐硅酸盐水泥..... 204

第三节 膨胀水泥..... 206

第四节 白色和彩色水泥..... 213

第五节 砌筑水泥..... 215

第六节 道路水泥..... 216

第七节 中热硅酸盐水泥和低热矿渣硅酸盐水泥..... 217

第八节 油井水泥..... 219

第九节 耐酸水泥..... 223

第十节 耐高温水泥..... 225

附录..... 228

一、常用相对原子质量与相对分子质量表..... 228

二、常用单位及其换算..... 229

参考文献..... 230

第一章 石 膏

石膏是一种应用历史悠久的材料。它与石灰、水泥并列为无机胶凝材料中的三大支柱。在现代建筑中,特别引人注目的是石膏胶凝材料和石膏制品。因为采用石膏材料与制品对于节约建材资源,提高建筑技术水平有很大的潜力。例如,生产1吨石膏胶凝材料所耗燃料比生产1吨水泥少 $3/4$;其建设投资比水泥工业少 $1/2$;石膏工业的设备用钢量比水泥厂低 $2/3$ 等。且石膏制品具有生产率高、质量轻、耐火、隔音、绝热性能好以及资源丰富等优点。

由于石膏主要是由单一的硫酸钙组成,随着脱水温度及条件的不同,其结晶结构又存在着多种形态,而脱水石膏的水化物又均为二水石膏晶体,所以它们在晶态胶凝材料体系中是具有代表性的。因此,无论从应用或理论的角度,许多科学技术工作者都对石膏进行了大量的研究。

石膏有着广泛的用途,如医药用品、塑制工艺品、制作陶瓷和机械模型等。在建筑材料工业中,石膏应用也十分广泛,例如:在生产普通硅酸盐水泥时要加入适量的石膏作为缓凝剂;在生产膨胀水泥时,石膏也是一种不可缺少的组成材料;在硅酸盐建筑制品的生产中,石膏作为外加剂能有效地提高产品的性能。在建筑工业中,由于石膏制品具有许多优点,因此,用量不断增加。应用较多的是纸面石膏板、建筑饰面板、隔音板以及纤维石膏板和各种砌块等。

作为石膏制品工业来说,它主要包括两个方面:一是石膏胶凝材料的制备;二是石膏制品的制作。前者一般是指将二水石膏加热使之部分或全部脱去水分,以制备不同的脱水石膏相;后者一般是指将脱水石膏再水化,使之再生成二水石膏并形成所需的硬化体。因此,石膏的脱水与再水化是整个石膏工业的理论基础。本章将讨论石膏及其脱水相:石膏脱水相的形成机理、构造及特性,脱水相的水化机理以及石膏制品的制作。

第一节 石膏胶凝材料的原料

生产石膏胶凝材料的原料有天然二水石膏、硬石膏及化工生产中的副产品——化学石膏。我国天然石膏已探明储量为471.5亿吨,居世界之首;化学石膏排放量很大,如磷石膏年排放量将达到2000余万吨,排烟脱硫石膏也将十分可观,这些丰富的资源都应当加以充分利用。

一、天然二水石膏

天然二水石膏又称生石膏、软石膏或简称石膏。分子式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。化学组成的理论质量为: CaO —32.57%, SO_3 —46.50%, H_2O —20.93%。常含有粘土、细砂等杂质。

二水石膏属单斜晶系,其结晶结构见图1-1。 Ca^{2+} 联结 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 四面体,构成双层的结构层, H_2O 分子则分布于双层结构层之间。石膏的晶形如图1-2所示,其双晶常成燕尾状。由于二水石膏的 (010) 晶面发育好,其解理完全,所以在显微镜下常看到菱形薄板状、柱板状或针状晶体。但其晶形也常因微量杂质、溶液的性质、pH值、温度等的影响而变化。不论何种晶形的二水石膏,其折射率是一定的, $N_g=1.529$; $N_p=1.520$ 。

由于 H_2O 分子与层状结构之间的结合力较弱,因此当加热二水石膏时,层间水首先脱出

而使其结晶结构发生变化。

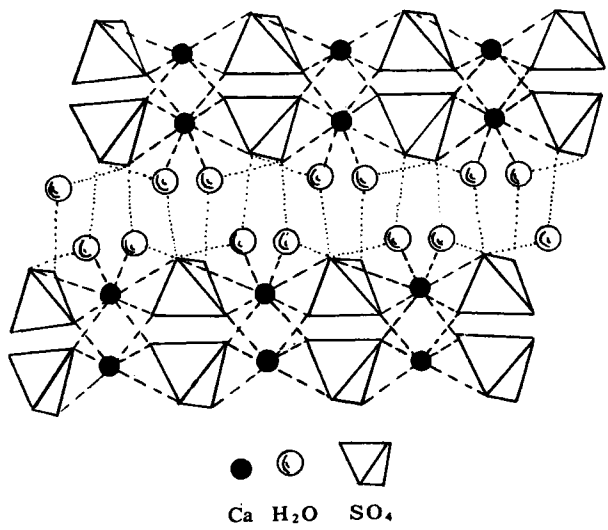


图 1-1 石膏的晶体结构

纯天然二水石膏呈白色或无色透明。硬度(莫氏)为 1.2~2.0,密度为 2.2~2.4g/cm³。常温下在水中的溶解度按 CaSO₄ 计为 2.05g/L。依据物理性质可将二水石膏分为五类:无色透明、有时略带浅色、呈玻璃光泽者为透明石膏;纤维状集合体并呈丝绢光泽者为纤维石膏;细粒块状、白色透明者为雪花石膏;致密块状、光泽较暗淡者为普通石膏;不纯净,有粘土混入物,杂质较多呈土状者为土石膏。

天然二水石膏按其二水硫酸钙百分含量的多少,划分为五个等级,见表 1-1。

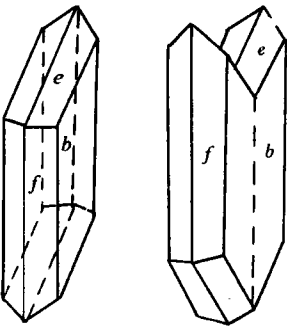


图 1-2 石膏的晶形和双晶
 $b\{010\}, f\{110\}, e\{111\}$

表 1-1 二水石膏等级

等 级	一	二	三	四	五
CaSO ₄ · 2H ₂ O(%)	≥95	94~85	84~75	74~65	64~55

在确定二水石膏等级时,应先对其化学成分进行分析,根据所得 CaO、SO₃ 和结晶水的百分含量分别计算 CaSO₄ · 2H₂O 的量,然后取三者中的最小值作为定级的依据。其计算系数分别为 3.07、2.15、4.78。即

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\%) : 3.07\text{CaO}\% ; 2.15\text{SO}_3\% ; 4.78\text{H}_2\text{O}\% .$$

通常生产高强建筑石膏的二水石膏品位应达二级以上,生产普通建筑石膏时,原料的品位应在四级以上为好。由于石膏胶凝材料的质量不仅取决于石膏石的纯度,还取决于所含杂质的种类和各种杂质的相对含量等,根据我国石膏矿床类型,常见杂质为粘土、硬石膏和碳酸盐。一般来说,过量的粘土杂质对石膏胶凝材料的强度不利并使其软化系数下降。硬石膏则使早期强

度下降,但适量时,对软化系数方面却无不利影响。碳酸盐无明显影响,但若碳酸盐或硬石膏含量过大会引起石膏胶凝材料标准稠度需水量显著降低而使制品的表观密度增加。因此,在生产中可根据试验结果适当调整所需原料等级。

我国若干主要石膏矿床的化学成分见表 1-2。

表 1-2 我国石膏的化学成分(%)

矿 床	化 学 成 分							CaSO ₄ · 2H ₂ O		
	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O	最 大	最 小	平 均
湖北省应城矿	32.40	45.17					20.76	99.9	65	85.3
山西省太原西山矿	31.75	44.17	1.34	0.14	0.18	0.98	19.69	94.36		82.56
湖南省平江矿	32.27	46.13					20.65	99.05		
广东省兴宁矿	32.86	46.66					16.56	96.08		
甘肃省武威矿	32.00	44.00					19.80	96.46	70.65	83.55
江苏省南京矿			0.32	0.50	0.50		20.21	96.62	66.42	82.32

二、天然硬石膏

天然硬石膏主要由无水硫酸钙(CaSO₄)组成,又名无水石膏。化学组成的理论质量为:CaO—41.19%;SO₃—58.81%。属正交晶系,晶体参数为: $a=0.697\text{nm}$, $b=0.698\text{nm}$, $c=0.623\text{nm}$ 。硬石膏的矿层一般位于二水石膏层下面。硬石膏通常在水作用下变成二水石膏,因此在天然硬石膏中常含有 5%~10%的二水石膏。

硬石膏的单晶体呈等轴状或厚板状,集合体常呈块状或粒状,有时为纤维状。硬度(莫氏)3.0~3.5,密度 2.9~3.0g/cm³。

纯净的硬石膏透明、无色或白色。常因含杂质而成暗灰色,有时微带红色或蓝色,玻璃光泽,解理面呈珍珠光泽。三组解理面互相垂直,可分裂成盒状小块,此特点可作为鉴定特征。与方解石等碳酸盐矿物的区别是解理面的分布方向不同,且遇 HCl 不发生气泡。表 1-3 是部分硬石膏矿石的化学成分。

表 1-3 我国硬石膏化学成分(%)

矿 床	化 学 成 分							CaSO ₄		
	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O	最 大	最 小	平 均
江苏省南京矿	40.04	53.04	1.20	1.52	1.34	3.64	0.27	97.04	55.0	82.32
山西省太原西山矿	39.63	55.04	1.02	0.15	0.19	1.08	1.89	93.57		
广东省兴宁矿	37.68	48.84					0.29	83.30		
广东省三水矿								93.86	82.4	85.55
湖南省邵东西市矿	32~26	42~38	13~6	4~2	2~1	4.5~2	5~0.5	71.4	65	68.2

三、工业副产石膏

随着化学工业的发展,某些化学工业生产过程中同时产生以硫酸钙为主要成分的工业废渣即为工业副产石膏。如何充分利用工业副产石膏,已成为建材工业的一项任务。通过反复实践,在充分利用化工厂含有 CaSO₄ 成分的废渣(如氟石膏、磷石膏)等方面已取得显著效果。

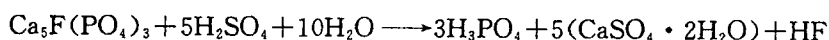
我国目前化工石膏的主要来源及化学成分如表 1-4 所示。

表 1-4 化工(废渣)石膏来源及化学成分

石膏名称	石 膏 来 源	化学成分(%)			
		化合水	SO ₃	CaO	CaSO ₄ · 2H ₂ O
磷石膏	磷酸盐矿与硫酸反应制造磷酸时的副产品	18.0~20.2	40.3~44.4	33.0~35.0	64.0~96.0
氟石膏	氟化物与硫酸反应制造 HF 时的副产品	18.4~19.4	41.0~44.5	28.0~32.0	88.4~95.2
盐石膏	由海水制造 NaCl 时钙化合物与硫酸盐反应而成	0.50	46.0	31.7	98.0
乳石膏	制造乳酸时的副产品	—	45.0~50.0	37.0	77.0~80.0
黄石膏	染化厂生产氧化剂、染化中间体、扩散剂等副产品	—	35.0~48.9	22.0~36.0	67.0~84.0
苏打石膏	苏打石灰工业与人造丝工业中 CaCl ₂ 与 Na ₂ SO ₄ 反应生成	18.0~20.5	44.0~46.9	31.0~33.0	99.0
	硫酸铵与 Ca(OH) ₂ 反应生成	19.0~20.0	44.0~45.0	32.0~33.0	95.0~96.0
	硫酸铜或硫酸锌提纯过程中,用钙化合物和废硫酸作用而成	18.0~19.5	41.0~44.0	32.0~33.0	88.0~94.0

(一)磷石膏

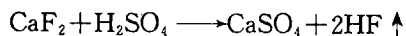
磷石膏是合成洗衣粉厂、磷肥厂等制造磷酸时的废渣,它是用磷灰石或含氟磷灰石(Ca₅F(PO₄)₃)和硫酸反应而得的产物之一,其反应如下:



磷矿石与硫酸作用后,生成的是一种泥浆状的混合物;其中含有液体状态的磷酸和固体状态的硫酸钙残渣,再经过滤和洗涤,可将磷酸和硫酸钙分离,所得硫酸钙残渣就是磷石膏。其主要成分是二水石膏(CaSO₄ · 2H₂O),其含量约 64%~69%,除此含有磷酸约 2%~5%,氟(F)约 1.5%,还有游离水和不溶性残渣,是带酸性的粉状物料。每生产 1 吨磷酸约排出 5 吨磷石膏,随着化学工业的发展,磷石膏的产量很大,据化工部预计,到 2000 年,我国磷石膏年排放量可达 800 万吨,因此回收和综合利用磷石膏的意义重大。磷石膏除了能代替天然石膏生产硫酸氨以及作农业肥料外,凡符合国家标准 GB6566—86《建筑材料放射卫生防护标准》和 GB6763—86《建筑材料用工业废渣放射性物质限制标准》的磷石膏也可以作为水泥的缓凝剂,还可以用它生产石膏胶凝材料及制品。

(二)氟石膏

氟石膏是制取氢氟酸时所产生的废渣。萤石粉(CaF₂)和硫酸(H₂SO₄)按一定比例配合经加热产生下列反应:



HF 气体经冷凝收集成氢氟酸,残渣即氟石膏,主要化学组成为Ⅰ型无水硫酸钙(CaSO₄Ⅰ),渣中残存的硫酸也可用石灰中和生成 CaSO₄。每生产 1 吨 HF 约产生 3.6 吨无水氟石膏。

新生氟石膏在堆放过程中能缓慢水化生成二水石膏,自然堆放二年以上的氟石膏的主要成分为二水石膏,杂质为 CaF₂、硬石膏等。由于氟石膏一般无放射性污染,因此可直接作为原料资源利用,使用效果较好。

(三)排烟脱硫石膏(FGD)

排烟脱硫石膏是利用火力发电站、钢铁厂、冶炼厂及各种化工厂等在燃烧煤或重油过程中排放的大量 SO_2 废气经脱硫装置或采用隔离预洗涤循环法处理后所得到的副产品。排烟脱硫石膏的主要成分为二水硫酸钙,其纯度可达 90% 以上。目前其生产和应用较好的国家有日本、德国和美国等。例如德国现在每年排放 SO_2 约 350 万吨,欧共体要求 1993~1998 年应减少 SO_2 排放量 250 万吨;1998~2003 年应减少排放量 200 万吨。德国在 1989 年已生产排烟脱硫石膏约 250 万吨,近期可增加到 320~390 万吨/年。我国 SO_2 年排放量也很大,若能充分利用,不仅可减少空气污染,还可以提供大量的排烟脱硫石膏。

(四)其他副产石膏

氟石膏及磷石膏是在化学反应中直接生成的,此外,在化工过程中为了中和过多的硫酸而加入含钙物质时,也会形成以石膏为主要成分的废渣。例如在生产供印染用的氧化剂——染盐 S(又名硝基苯磺酸),采用苯和硫酸作为原料,它们相互作用后,过剩的硫酸与熟石灰中和而生成石膏:



石膏沉淀经过滤后与产品分离。这种石膏是中性黄色粉末,因此习惯上又称为“黄石膏”,属无水石膏类型,但因存在大量吸附水和游离水等,所以也有二水石膏成分。

又如用萘和硫酸生产染料中间体(克利夫酸)时,利用白云石粉($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)进行中和,此时过剩的硫酸与白云石所含的碳酸钙反应,同时生成石膏:



这种石膏是黄白色中性粉末,含有较多的游离水。

以上各类化工石膏经适当处理后都可以代替天然石膏矿用作建筑材料。

第二节 石膏的相组成及其形成条件与机理

一、石膏及其脱水作用

目前,在 $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系统中一般公认的石膏相有五种形态、七个变种。它们是:二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); α 型与 β 型半水石膏(α 、 β - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$); α 与 β III 型硬石膏(α 、 β - CaSO_4 III); II 型硬石膏(CaSO_4 II); I 型硬石膏(CaSO_4 I)。除此,有一些研究者还发现在上述变种之间还存在一些中间相。

二水石膏既是脱水物的原始材料,又是脱水石膏再水化的最终产物。

半水石膏有 α 型与 β 型两个变种。当二水石膏在加压水蒸气条件下,或在酸和盐的溶液中加热时,可以形成 α 型半水石膏。如果二水石膏的脱水过程是在干燥环境中进行,则可以形成 β 型半水石膏。

III 型硬石膏也称为可溶性无水石膏。也存在 α 型与 β 型两个变种,它们分别由 α 型与 β 型半水石膏加热脱水而成。如果二水石膏脱水时,水蒸气分压过低,二水石膏也可以不经过半水石膏直接转变为 III 型硬石膏。

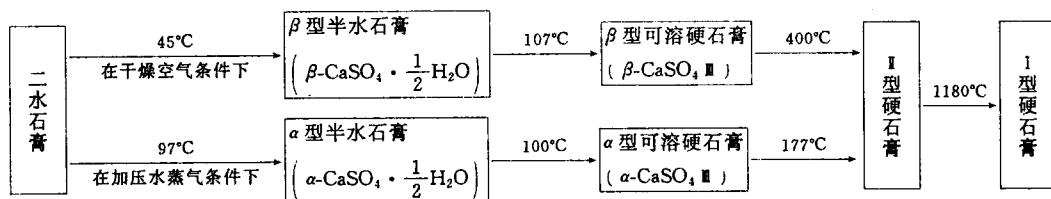
I 型硬石膏是难溶的或不溶的无水石膏,它是二水石膏、半水石膏和 III 型硬石膏经高温脱水后在常温下稳定的最终产物。另外,Bensetted 等人在 400~600°C 加热 III 型硬石膏时,还发现

了不同于 $\text{CaSO}_4 \text{ III}$ 和 $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ 的中间相,即低温型 $\text{CaSO}_4 \text{ II}'$ 。

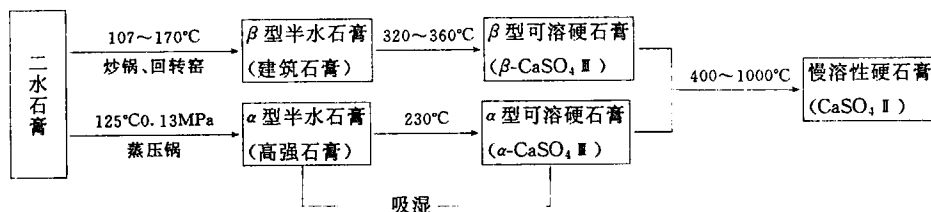
I 型硬石膏只有在温度高于 1180°C 时才能存在,如果低于此温度,它会转化为 II 型硬石膏。所以 I 型硬石膏在常温下是不存在的。

二、石膏的脱水转变及脱水石膏的形成机理

石膏胶凝材料的制备过程主要是二水石膏加热脱水转变为不同脱水石膏相的过程。二水石膏转变为脱水相的温度,由于各种条件的变化,不同的研究者提出过不同的参数。在实验室要得到某一个纯净的石膏相是十分困难的,因为半水石膏和 III 型硬石膏是介稳态化合物,并且没有十分确定的相变点。在实验室的理想条件下二水石膏的脱水转变温度可以参考以下图示:



在上述转变温度下,所需的时间比较长。而在工业性生产中,总希望用最低的能耗和尽可能短的时间来完成所需的相转变。因此在工业上石膏的实际煅烧温度要超过实验室的温度,但是很容易出现其他相的混合。下面是一般工业上常见的脱水温度转变图示:



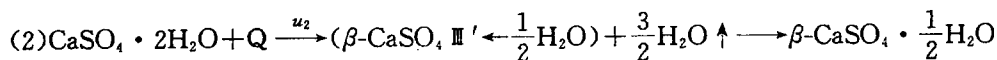
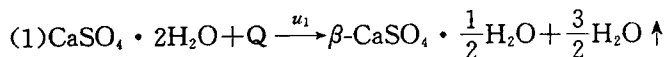
下面分别讨论脱水石膏的形成机理,由于 β 型半水石膏是常用的建筑石膏,因此,这里着重讨论它的形成机理。

(一) β 型半水石膏的形成机理

关于 β 型半水石膏的形成机理,目前有两种说法:一种是所谓一次生成机理,即二水石膏加热后直接形成半水石膏。

另一种是所谓二次生成机理,也就是说二水石膏先直接脱水形成硬石膏 III,再立即吸附脱出的水分子转变为 β 型半水石膏。

β 型半水石膏的形成究竟按上述何种机理进行,尚在研究之中。不过一般认为这与二水石膏脱水时的温度及水蒸气压有关。在较高的水蒸气压力下可能按一次生成机理形成;而在水蒸气压很低或者真空条件下,则可能按二次生成机理形成。研究表明,在真空条件下形成的硬石膏 III' 极不稳定,其比表面积约比普通的硬石膏 III 大 10 倍,因此,它会立即吸收水分子变成为 β 型半水石膏。许多研究成果进一步说明了 β 型半水石膏的两种生成机理主要取决于水蒸气压,因为水蒸气压的影响在本质上是对下述两个过程反应速度的影响。



在较高的水蒸气压下,反应(1)的速度 u_1 大于反应(2)的速度 u_2 ,因此,中间产物主要是 β 型半水石膏。在减少水蒸气压的情况下, $u_2 > u_1$,最后会导致二水石膏直接向硬石膏Ⅲ'转变,由于硬石膏Ⅲ'极不稳定,吸水而转变为半水石膏。

(二) α 型半水石膏的形成机理及制备方法

一般认为, α 型半水石膏的形成机理与 β 型半水石膏的形成机理不同,它是在加压水蒸气条件下由溶解析晶过程形成。而 Safava 在小型高压釜中观察,在温度为 125°C 的情况下,二水石膏转变为 α 型半水石膏的初期是按局部化学反应机理进行,而后期则按溶解析晶机理进行。

α 型半水石膏的制备方法通常有加压水蒸气法和水溶液法:

1. 加压水蒸气法

自 1889 年 Lewinski 取得加压水蒸气法的专利以来,经过多次改进后才使加压水蒸气法得到应用。但有关详细资料很少。在一般情况下,若用 $\phi 2\sim 3\text{cm}$ 的原料,在 $120\sim 130^\circ\text{C}$,经 $5\sim 8\text{h}$ 的热处理就可得到 α 型半水石膏。若原料为 $\phi 5\sim 8\text{cm}$,在 $150\sim 160^\circ\text{C}$ 经 $1.5\sim 3\text{h}$ 的热处理也可得到 α 型半水石膏。通常,在低温下缓慢析出的 α 型半水石膏比在高温下快速析出的 α 型半水石膏的硬化强度高。且块状石膏原料的致密度越大,则所得到产品的需水量越小,其硬化体的强度越高。

2. 水溶液法

目前,水溶液法一般有两种,即常压水溶液法和加压水溶液法。在通常情况下由常压水溶液法制成的半水石膏结晶度比较差,并且脱盐,干燥较困难。所以至今尚未工业化生产。日本近几年进行了这方面的基础研究。

加压水溶液法的专利最初是由 Haddon 取得的。在这种制法中不可缺少的晶型转换剂有以下几种:加水分解呈水溶性的蛋白质;琥珀酸,马来酸,枸橼酸以及碳原子数在 2 以上的羧酸及其盐;棕榈酸,亚油酸等碳原子数在 15 以上的脂肪酸的水溶性碱金属盐。

在晶型转换剂为 $0.01\%\sim 0.2\%$ 的水溶液中加入二水石膏,使密闭的容器中温度达到 $120\sim 140^\circ\text{C}$,在其饱和水蒸气压下保持一段时间,二水石膏便转变为短柱状或板状的 α 型半水石膏,将固、液二相在热态下分离,水洗后干燥即可得到稳定的 α 型半水石膏。

本法与加压水蒸气法不同,它是将粉末状二水石膏作为原料。晶型转换剂不仅限于有机物,在无机盐中也有效果较好的。本法的处理条件与晶型转换剂的种类、浓度、水温及水热时间有关,还与二水石膏本身的结晶度有关。上述条件进行适当的组合则可制备出性能优良的 α 型半水石膏。

(三) 其他脱水相的形成

半水石膏继续脱水,则形成相应的Ⅲ型硬石膏。关于可溶无水石膏(CaSO_4 Ⅲ)向难溶的Ⅱ型无水石膏的转变机理,Ball(1978)进行过研究,他认为首先是在Ⅲ型硬石膏晶体中形成Ⅱ型石膏的晶芽,随后按扩散规律长大。

Ⅱ型硬石膏向Ⅰ型硬石膏的转变是可逆的,它们的机制还不清楚。

三、石膏相的结构特征及其特性

(一) 二水石膏

二水石膏的晶体结构如图 1-1 及 1-3(a)所示。它是由 Ca^{2+} 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 组成的离子结合层与水分子层交替形成的一种层状结构。在离子结合层内部是由正、负离子的相互作用而产生的

结合力;在水分子层内部,则是由偶极子与偶极子之间的相互作用而产生的结合力;水分子层与离子结合层之间,则是由离子与偶极子的相互作用而产生的结合力。因此,在自然状态下,二水石膏的结构是稳定的,但在加热过程中,由于水分子层以及分子层与离子层之间的结合力较弱,水分子易于脱出而使结构转变成各种脱水相。

(二)半水石膏的结构与特性

半水石膏有 α 型和 β 型两个变种,它们的精细结构还不十分清楚,目前对它们的 X 射线衍射图谱分析表明,它们在微观结构上没有本质的差别。它们的结晶学参数根据三好(1953)和 Vusher(1978)的资料列于表 1-5。应该说,它们在晶胞尺寸上也是相似的。

表 1-5 α 型和 β 型半水石膏的结晶学参数

资料来源	三好(1953)		Vusher(1978)	
晶 系	三 方		六 方	
晶格常数	α 型	β 型	α 型	β 型
$a(\text{nm})$	0.693	0.6915	0.697	1.396
$b(\text{nm})$	0.693	0.6915	0.697	1.396
$c(\text{nm})$	1.266	1.266	1.276	1.275

О. П. Мчедлов-Петросян 于 1966~1967 年曾提出了垂直于 C 轴的半水石膏的结晶构造图示,如图 1-3(b)。

图 1-3(a)是二水石膏的结构图示,如前所述,它具有平行于(010)面的层状结构,在两个离子层(由 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 组成)之间有一个水分子层,在化学计量上它相当于每个 CaSO_4 有两个水分子。而当二水石膏转变为半水石膏时,如图 1-3(b)所示,要发生两类变化:一是在两个离子层之间的水分子失去 3/4;二是 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 彼此错开。因此,在水分子层中形成了直径为 3Å 的沟道,水分子可以通过沟道,这是半水石膏比较容易水化的重要原因。

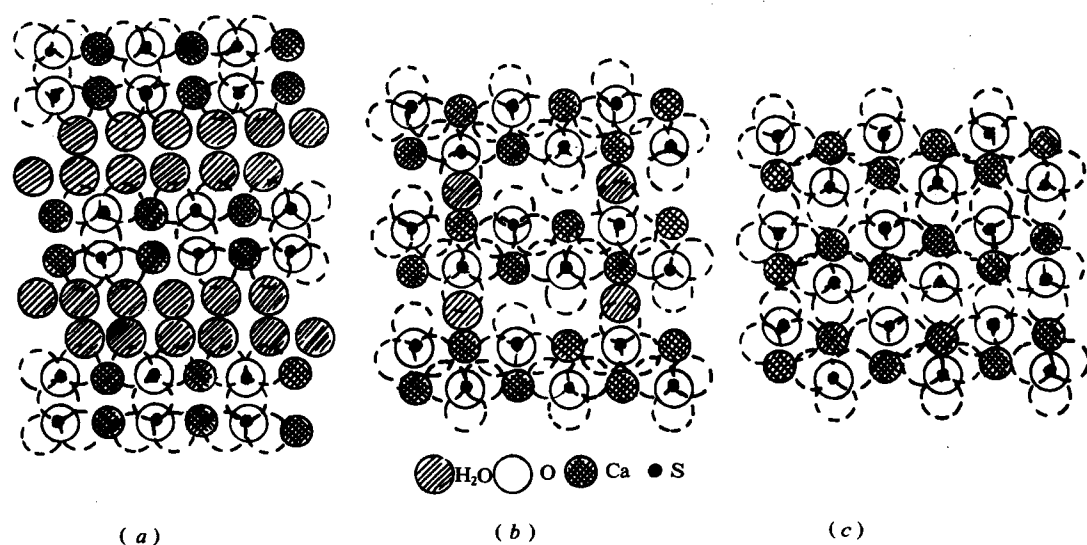


图 1-3 各种石膏的充填排列方式
(a)二水石膏;(b)半水石膏;(c)型无水石膏

在这里要指出的是, α 和 β 型半水石膏虽然在微细结构上相似, 但是作为石膏胶凝材料, 其宏观特性相差很大。例如, 标准稠度需水量, α 型半水石膏约为 0.4~0.45, 而 β 型半水石膏则为 0.7~0.85; 又如试件的抗压强度, β 型半水石膏只有 7~10MPa, 而 α 型半水石膏则可达 24~40MPa。因此, 为了揭示它们两者之间的差别, 许多学者进行了一系列的研究工作, 概括起来, 它们的差别主要有以下几点。

1. 在结晶形态上的差别。用扫描电镜的观察表明, α 型半水石膏是致密的、完整的、粗大的原生颗粒, 而 β 型半水石膏则是片状的、不规则的, 由细小的单个晶粒组成的次生颗粒。比较密实的 α 型半水石膏与比较疏松的 β 型半水石膏的差别也表现在它们的密度和折射率两个指标上, 如表 1-6 所示。

表 1-6 α 型和 β 型半水石膏的分散度及折射率

类 别	比表面积 m^2/g (用小角度 X 射线测定)	晶粒平均粒径 ($\text{\AA}$)	密 度 (g/cm^3)	折 射 率	
				N_g	N_p
α 型半水石膏	19.3	940	2.73~2.75	1.584	1.559
β 型半水石膏	47	388	2.62~2.64	1.550	1.556

2. 在晶粒分散度方面的差别, A. Фщуров 等人(1974)曾用小角度 X 射线散射法分别测定过 α 型和 β 型半水石膏的比表面积, 并确定了晶粒的平均粒径, 其结果如表 1-6 所示。

从表 1-6 的数据可以看到, β 型半水石膏的分散度要比 α 型半水石膏大得多。

3. 在水化热方面的差别。根据佛朗兹·威欣提供的资料, α 型半水石膏完全水化为二水石膏时的水化热为 $17200 \pm 85 \text{J}/\text{mol}$; 而 β 型半水石膏的水化热为 $19300 \pm 85 \text{J}/\text{mol}$ 。

4. 在差热分析方面的差别。图 1-4 表示 α 型与 β 型半水石膏的差热曲线, 它表明, β 型半水石膏在 190°C 左右有一个吸热峰, 在 370°C 左右有一个放热峰, 而 α 型半水石膏除了在 190°C 左右有一个相同的吸热峰外, 它的放热峰不在 370°C 左右而是在 230°C 左右。 190°C 的吸热峰表示半水石膏向 III 型硬石膏的转变。而放热峰 370°C (或 230°C) 则表示 III 型硬石膏向 II 型硬石膏的转变。即, α 型半水石膏在不断加热时, 转变为 II 型硬石膏的温度要比 β 型半水石膏低。

5. 在 X 射线衍射谱方面的差别。图 1-5 表示 α 型和 β 型半水石膏的 X 射线衍射谱。可见

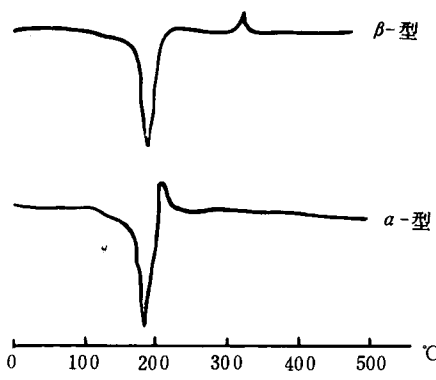


图 1-4 α 型与 β 型半水石膏的差热曲线

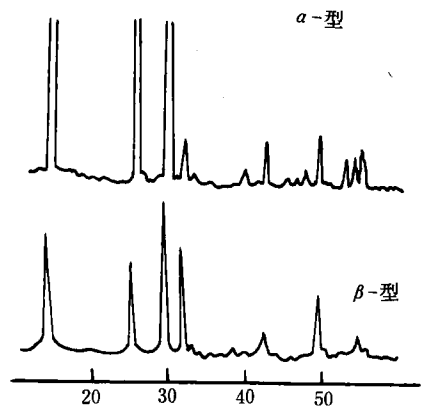


图 1-5 α 型与 β 型半水石膏的 X 射线衍射图