

JIAONING CAILIAO

胶凝材料

侯云芬 主编



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

JIAONING CAILIAO

胶凝材料

主编 侯云芬

参编 白瑞英 岳雪涛 王 林



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

近些年胶凝材料的快速发展,大量新的研究成果、新的材料品种、新的标准等不断出现,本书正是为了适应新形势下的要求编写而成。全书共分7章,具体内容包括:绪论、石膏、石灰、硅酸盐水泥、其他通用硅酸盐水泥、其他水泥、新型胶凝材料。每章后面还附有扩展阅读,以便为读者提供更多的胶凝材料相关知识。

本书可供从事建筑材料研究的技术人员、工程应用人员、学生等学习和参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

胶凝材料/侯云芬主编. —北京:中国电力出版社,2012.5

ISBN 978-7-5123-3077-1

I. ①胶… II. ①侯… III. ①胶凝材料 IV. ①TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第103923号

中国电力出版社出版发行

北京市东城区北京站西街19号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>

责任编辑:未翠霞 联系电话:010-63412611

责任印制:蒯义舟 责任校对:李 亚

汇鑫印务有限公司印刷·各地新华书店经售

2012年8月第1版·第1次印刷

787mm×1092mm 1/16·12印张·286千字

定价:36.00元



敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

前 言

作为人类建筑必需原材料之一，胶凝材料已经经历了几千年的发展历程，从古埃及的金字塔，古罗马的斗兽场，到现代化的摩天大楼，无不体现着胶凝材料的贡献；而且在人类未来的世界中，胶凝材料仍然不可缺少。

在胶凝材料伴随人类发展进程中，也经历着自身不断的发展。从早期的石灰、石膏等气硬性胶凝材料，发展到古罗马水泥，以及近代的硅酸盐水泥，直至现代的各种新型胶凝材料，可以说，胶凝材料的发展也促进了混凝土技术的发展，反过来，现代混凝土技术的发展，对胶凝材料提出了新的要求和挑战。

本书的特点有：

1. 突出有关新的一些研究成果、新的标准，尤其突出各种工业固体废弃物在胶凝材料生产、使用中的应用。

2. 单独安排一章介绍新型胶凝材料的有关知识，包括高性能混凝土所用高性能胶凝材料、适应社会发展的环保型胶凝材料以及与传统水泥体系不同的碱激发胶凝材料体系，旨在丰富和扩展学生对胶凝材料的认识。

3. 在每一章后面安排了“扩展阅读材料”，有目的地介绍一些胶凝材料发展趣闻或者对实际工程影响的案例等内容，旨在增加学生学习的兴趣和积极性。这部分内容也可以作为学生课后扩展阅读的范例，让学生有意识地在课后进行扩展阅读。

4. 每年的课后习题指出了所在章需要掌握的主要内容，可供学生预习或复习参考。

本书由北京建筑工程学院侯云芬主编，参加编写的有北京建筑工程学院侯云芬（第1章、第4章、第7章的第3节），河北联合大学白瑞英（第3章、第6章），山东建筑大学岳雪涛（第5章、第7章的第1节和第2节），北京建筑工程学院王林（第2章）。侯云芬对全书进行了统稿。

由于编者水平有限，书中难免存在不足和疏漏之处，谨请使用这本教材的老师和学生提出指正，以使此书不断完善。

编 者

目 录

前 言

第 1 章 绪论	1
1.1 胶凝材料的定义和分类	1
1.2 胶凝材料的历史及其发展趋势	1
1.3 本课程的学习内容	3
扩展阅读	4
第 2 章 石膏	6
2.1 石膏胶凝材料的原料	6
2.1.1 天然二水石膏	7
2.1.2 天然硬石膏	8
2.1.3 工业副产石膏	8
2.2 石膏的相组成及其形成条件与机理	10
2.2.1 石膏及其脱水相	10
2.2.2 石膏的脱水转变及脱水石膏的形成机理	10
2.2.3 石膏脱水相的结构特征及其特性	12
2.3 石膏脱水相的水化过程与机理	14
2.3.1 半水石膏的水化过程与机理	14
2.3.2 影响半水石膏水化过程的主要因素	15
2.3.3 硬石膏的水化	15
2.4 石膏浆体的硬化及其强度发展过程	16
2.4.1 石膏浆体结构强度的发展过程	16
2.4.2 影响石膏浆体结构强度发展的因素	17
2.5 石膏硬化浆体的结构与性质	18
2.5.1 石膏硬化浆体的结构	18
2.5.2 石膏硬化浆体的强度	18
2.5.3 石膏硬化浆体的耐水性	19
2.6 建筑石膏及高强石膏的生产和质量标准	20
2.6.1 建筑石膏的生产	20
2.6.2 建筑石膏和高强石膏的主要质量标准	20
2.7 石膏材料的性质及应用	21
2.7.1 石膏制品的性能	21
2.7.2 生产特点及发展趋势	22
2.7.3 石膏的应用	23
扩展阅读	25

习题	26
第3章 石灰	27
3.1 石灰的原料和生产过程	28
3.1.1 石灰的原料	28
3.1.2 石灰的生产过程	29
3.1.3 碳酸钙的分解	29
3.1.4 石灰石的煅烧过程	31
3.2 生石灰的结构特点	32
3.3 石灰的水化反应及浆体结构的形成	33
3.3.1 石灰的水化反应	33
3.3.2 石灰水化时的体积变化	35
3.3.3 石灰在水化作用下的分散与浆体结构形成过程	37
3.4 石灰浆体的硬化及其性质	39
3.4.1 石灰浆体的干燥硬化	39
3.4.2 硬化石灰浆体的碳酸化	39
3.5 石灰的应用	39
扩展阅读	40
习题	41
第4章 硅酸盐水泥	42
4.1 硅酸盐水泥的生产	42
4.1.1 生产硅酸盐水泥的原料	42
4.1.2 硅酸盐水泥的生产流程	43
4.2 硅酸盐水泥熟料矿物形成的物理化学过程	44
4.2.1 生料的干燥和脱水	44
4.2.2 碳酸盐分解	49
4.2.3 固相反应	50
4.2.4 液相的形成和熟料的烧结	52
4.2.5 熟料的冷却	54
4.3 硅酸盐水泥熟料矿物的组成、结构及其与胶凝性能的关系	54
4.3.1 硅酸盐水泥熟料的化学成分	54
4.3.2 硅酸盐水泥熟料的矿物组成及其结构	55
4.3.3 硅酸盐水泥熟料具有水化反应能力结构本质	59
4.3.4 硅酸盐水泥熟料矿物组成计算	60
4.4 硅酸盐水泥的水化反应及其机理	64
4.4.1 硅酸盐水泥熟料矿物的水化	64
4.4.2 硅酸盐水泥熟料矿物水化特性及其硬化性能比较	70
4.4.3 硅酸盐水泥的水化过程	72
4.4.4 影响硅酸盐水泥水化速率的因素	74
4.5 水泥浆体的凝结硬化及其结构的形成过程	76

4.5.1	水泥浆体的凝结硬化	76
4.5.2	水泥浆体结构的形成过程	78
4.5.3	水泥的需水性、泌水性和凝聚结构的关系	80
4.5.4	水泥浆体的流变性质	81
4.5.5	水泥浆体结构形成与凝结时间	85
4.6	水泥石的结构	87
4.6.1	水化产物组成与结构	88
4.6.2	水泥石的孔结构	93
4.6.3	水泥石中的水及其形态	98
4.7	水泥石的工程性质	101
4.7.1	水泥石的强度	101
4.7.2	水泥石的变形	106
4.7.3	水泥石的体积变化	107
4.7.4	水泥石的耐久性	110
4.8	通用硅酸盐水泥的技术性质	116
4.8.1	化学成分	116
4.8.2	物理技术性质	118
	扩展阅读	120
	习题	121
第5章	其他通用硅酸盐水泥	123
5.1	高炉矿渣	123
5.1.1	高炉矿渣的形成	123
5.1.2	高炉矿渣的化学成分和矿物组成	125
5.1.3	高炉矿渣的水化机理	128
5.1.4	高炉矿渣潜在水化活性的激发	128
5.1.5	矿渣的质量评定	129
5.2	火山灰质混合材料	132
5.2.1	火山灰质混合材料的化学成分和种类	132
5.2.2	粉煤灰	134
5.2.3	煤矸石	137
5.2.4	沸石粉	137
5.2.5	沸腾炉渣	138
5.2.6	火山灰质混合材料的活性评价	139
5.3	其他通用硅酸盐水泥	141
5.3.1	组分和材料	141
5.3.2	矿渣硅酸盐水泥	141
5.3.3	火山灰质硅酸盐水泥	144
5.3.4	粉煤灰硅酸盐水泥	146
5.3.5	石灰石硅酸盐水泥	147

扩展阅读	149
习题	150
第6章 其他水泥	151
6.1 铝酸盐水泥	151
6.1.1 铝酸盐水泥的矿物组成	151
6.1.2 铝酸盐水泥的水化硬化	152
6.1.3 铝酸盐水泥的技术指标及要求	152
6.1.4 铝酸盐水泥的性质和应用	153
6.2 硫铝酸盐水泥	154
6.2.1 硫铝酸盐水泥的矿物组成	154
6.2.2 硫铝酸盐水泥的水化硬化	154
6.2.3 硫铝酸盐水泥的性能和应用	155
6.3 快硬高强水泥	155
6.3.1 快硬硅酸盐水泥	155
6.3.2 快硬硫铝酸盐水泥	156
6.4 抗硫酸盐水泥	156
6.4.1 硫酸盐腐蚀机理	156
6.4.2 抗硫酸盐水泥的矿物组成	157
6.4.3 抗硫酸盐水泥的应用	157
6.5 膨胀水泥	157
6.5.1 膨胀原理	157
6.5.2 常用膨胀水泥	158
6.5.3 膨胀水泥的应用	159
6.6 低热水泥	159
6.6.1 低热水泥的矿物组成	160
6.6.2 低热水泥的水化热	160
6.6.3 低热微膨胀水泥	161
6.7 道路水泥	161
扩展阅读	163
习题	163
第7章 新型胶凝材料	164
7.1 高性能胶凝材料	164
7.1.1 高性能混凝土的产生	164
7.1.2 高性能混凝土的定义	164
7.1.3 高性能混凝土对水泥的要求	165
7.1.4 高性能水泥的产生	166
7.1.5 高性能水泥的定义及要求	167
7.1.6 高性能水泥的技术特征	167
7.1.7 高性能水泥的生产途径	168

7.1.8 影响高性能水泥性能的因素	171
7.1.9 高性能水泥基础理论的研究	173
7.2 环保型胶凝材料.....	173
7.2.1 环保型胶凝材料的特征	173
7.2.2 矿物掺合料在混凝土中的应用	174
7.2.3 环保胶凝材料的配制	174
7.3 碱激发胶凝材料.....	175
7.3.1 碱激发胶凝材料的研究历史	175
7.3.2 矿物聚合物起源及其结构	176
7.3.3 矿物聚合物的性能	176
7.3.4 矿物聚合物的应用	178
扩展阅读	179
习题	180
参考文献.....	181

第 1 章 绪 论

1.1 胶凝材料的定义和分类

胶凝材料是指凡能在物理、化学作用下,可由可塑性浆体逐渐变成坚固石状体,并能将各种散粒矿物材料或块状材料粘结成一个整体的材料。

胶凝材料按照其主要化学成分的不同可分为有机胶凝材料(如沥青、树脂等)和无机胶凝材料两大类,其中的无机胶凝材料又按照其凝结硬化特点分为气硬性胶凝材料和水硬性胶凝材料。

气硬性胶凝材料是指只能在空气中硬化,也只能在空气中保持和发展强度的胶凝材料,如石膏、石灰等。气硬性胶凝材料只适合于地上或干燥环境,不宜用于潮湿环境,更不可用于水中。

水硬性胶凝材料是指不仅能在空气中,而且能更好地在水中硬化,保持和发展强度的胶凝材料,如各种水泥。水硬性胶凝材料既适用于地上,也适用于地下或水中。

1.2 胶凝材料的历史及其发展趋势

早期的建设者是用黏土将石子粘结成一个固体结构用来遮风挡雨。现在发现最古老的混凝土大约是在公元前 7000 年。这是 1985 年在以色列加利利的 Yiftah Ei 修筑公路工程中发现的一段混凝土路面,它是由石灰混凝土构成,即将生石灰加水和石子拌合,硬化后即得混凝土。

大约在公元前 2500 年修建的古埃及吉萨高地胡夫金字塔的石块间就发现使用了胶凝材料(图 1-1)。有些报道称其为石灰砂浆,而另外一些报道则称胶凝材料来自煅烧石膏。而我国在西周的陕西凤雏遗址中,发现了土坯墙上采用了三合土(石灰、黄砂、黏土混合)抹面,说明我国在 3000 年前已能烧制石灰。到公元前 500 年,在古希腊出现了制作石灰砂浆的技术。古希腊人用石灰基材料作为粘结石头和砖的胶结材料,或当用多孔的石灰石建造寺庙和宫殿时作为粉刷材料。

已发现的早期使用的罗马混凝土可追溯至公元前 300 年。世界上通用的“concrete”(混凝土)一词即源于拉丁文“concretus”,意为“共同生长或化合”。古罗马人喜欢用火山灰作为胶凝材料。公元前 2 世纪的某段时期,古罗马人在 Pozzuoli 采集到一种火山灰,他们认为这是砂,将其与石灰拌合,发现所得的拌合物比他们之前制得的拌合物强度高得多。这个发现对建筑业产生了深远影响。这种物质并不是砂,而是一种含硅、铝的细火山灰,当其与石灰混合,所得即为现代所谓的火山灰水泥。建筑者将它用于著名的古罗马城墙、沟渠和其他历史上著名的建筑,包括庞贝大剧院(可容纳 2 万观众)、罗马圆形大剧院(图 1-2)和古罗马万神殿(图 1-3)。但在中世纪,由于建筑施工水平比之前并没有明显的改善,以及胶

凝材料质量的恶化，火山灰似乎受到人们的冷落，直到 14 世纪 30 年代，人们很少使用煅烧石灰和火山灰。

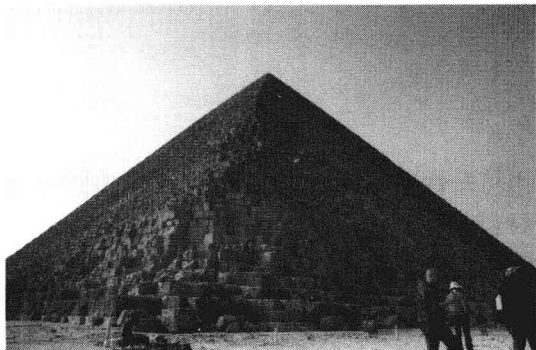


图 1-1 吉萨高地胡夫金字塔



图 1-2 罗马圆形剧场

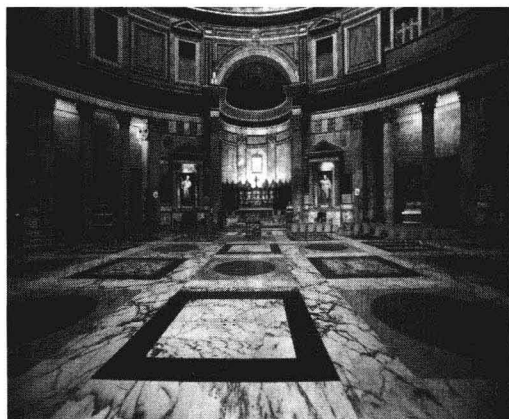


图 1-3 古罗马万神殿

直至 18 世纪，人们都没有试图去解开为什么有些石灰具有水硬性，而有些（主要由纯石灰石制得）没有水硬性的谜团。被人们称为“英国土木工程之父”的 John Smeaton 潜心于此领域，他发现当石灰石不纯，而含有软石灰石和黏土矿物时制得的石灰水硬性最好，他将其与火山灰（从意大利进口）混合，用于英格兰普利茅斯西南部的英吉利海峡的 Eddystone lighthouse 的重建工程。该工程于 1759 年动工，3 年后竣工，被认为是水泥工业发展史上的一个巨大的成就。在蓬勃发展的天然水泥工业中，人们经过不懈的研究和尝试，总结出许多规律，使水泥的质量逐渐趋于稳定。

水硬性石灰和天然水泥间的区别在于煅烧过程中温度不同，且水硬性石灰可以块状水化，而天然水泥水化前必须粉碎、磨细。天然水泥强度高于水硬性石灰而低于硅酸盐水泥。19 世纪 80 年代早期，在纽约的 Rosendale 就生产出天然水泥，并于 1818 年首次用于伊利运河的建造。

科学家与工业界为生产出优质天然水泥而长期不懈的研究推动了硅酸盐水泥的发展。一

般将硅酸盐水泥的发明归功于一个英国泥瓦匠 Joseph Aspdin, 1824 年他的产品获得了专利。因为他的产品凝结硬化后的颜色与英吉利海峡的波特兰岛上采集的天然石灰石类似 (图 1-4), 故他将其命名为波特兰水泥 (在我国将其称为硅酸盐水泥)。这个名字一直流传下来并在世界各地广为使用。

Aspdin 是第一个为硅酸盐水泥规定配方的人, 也是第一个将自己的产品申请专利的人。但是, 直到 1845 年, 英格兰 swanscombe 的 I. C. Johnson 宣布自己通过高温煅烧石灰原料直至完全玻璃化, 生产出我们熟知的硅酸盐水泥。这种水泥成为 19 世纪中期流行的选择, 并从英国出口到世界各地。

与此同时, 比利时、法国和德国也开始生产这种产品, 大约在 1865 年, 这些产品开始从欧洲出口到北美。首次运输硅酸盐水泥至美国的记载是在 1868 年, 首次在美国生产硅酸盐水泥的是 1871 年宾夕法尼亚州 Coplay 的一家工厂。1889 年我国在河北唐山建立了第一家水泥企业——启新洋灰公司, 正式开始生产水泥。

自此以后, 水泥基材料成为世界上用量最大的人造材料, 为改善人类的生存环境做出了巨大的贡献。进入 21 世纪后, 人们认为水泥基材料仍然是主要的结构材料, 在今后数十年甚至上百年内无可替代。

但是, 水泥的生产需要消耗大量的石灰石、黏土和煤等不可再生的资源, 同时排放数以亿吨计的 CO_2 、 SO_2 和 NO_x 等废气及粉尘, 对环境造成严重的污染。此外, 社会发展对水泥性能也提出了更高的要求, 如施工性能更好、水化热更低、强度更高、体积稳定性更好、耐腐蚀性更好等。因此, 降低消耗, 提高性能是水泥工业发展的方向之一。

另一方面, 其他工业每年会排放大量各类固体废弃物, 而且相当大的部分具有潜在的活性或胶凝性, 但是利用率均较低, 致使这些废弃物堆积如山, 造成极大的环境污染, 同时也造成巨大的资源浪费。所以这就迫切需要水泥工业在降低自身造成的环境负荷的同时, 能够成为大量消纳其他工业排放的废弃物、清洁环境的绿色产业。现在出现的各种新型水泥品种, 如生态水泥可以利用大量废弃物生产水泥。因此, 大量利用工业废弃物生产水泥是水泥工业发展的方向之二。

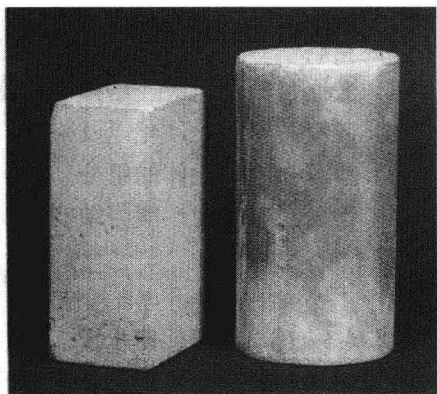


图 1-4 波特兰岛上采集的石头 (左) 和现代混凝土的圆柱形试件 (右)

1.3 本课程的学习内容

由于在胶凝材料的科学研究和生产实践中积累了丰富的知识, 特别是随着材料科学的发展, 人们对胶凝材料的认识不断深入。具体表现为:

(1) 对胶凝材料本身的认识逐渐深化, 由宏观到微观, 并揭示了其性能与内部结构的关系, 从而为发展新品种, 扩大胶凝材料的应用领域提供理论基础。

(2) 对胶凝材料生产过程和水化硬化的规律的认识不断深入, 从经验上升到理论, 从现象深入到本质, 从而为有效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。

胶凝材料学研究的主要内容包括以下几个方面：

- (1) 胶凝材料的组成、结构与其胶凝性能的关系。
- (2) 胶凝材料水化硬化以及浆体结构形成过程的规律。
- (3) 胶凝材料硬化体的组分、结构与其工程性质的关系。
- (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。

扩 展 阅 读

【材料 1-1】 谁发明了水泥

英国人说，最早发明水泥的是英国人。

英国人 Joseph Aspdin 在 1824 年用黏土和石灰混合起来，在高温炉中煅烧制成了水泥。因为用这种水泥拌制的混凝土硬化后，在硬度、颜色和外观与英国波特兰岛上的石材相似，所以命名为“波特兰水泥”，并以此申请了专利。Joseph Aspdin 还利用波特兰水泥建造了穿越伦敦泰晤士河河底隧道。

俄国人则说，发明水泥的荣誉应该归于杰出的工程师契利耶夫。

18 世纪初，俄国工程师就在思考这样一个问题：为什么有些石灰在遇到水后，会剧烈发热，然后爆裂开来，最后成为浆状石灰乳；而有些石灰却能够在水中转变为石头似的硬块，他们百思不得其解。19 世纪初，建筑工程师契利耶夫在莫斯科工作时，发现用混有黏土的石灰石烧制的石灰在水中能够凝结硬化。他受到启发，将黏土和石灰石按一定比例掺和后煅烧，然后再磨成细粉，从而发明了水泥。1825 年契利耶夫出版了世界上第一本关于水泥的专著，书名很长，《适用水下建筑工程，如运河、桥梁、贮水池、堤坝、隧道和砖木结构粉刷等的品质优良、价格低廉的泥灰土或水泥的制造方法指南》。在书中，他指出，把一份石灰和一份黏土加水拌合，制成砖块，晾干后用木柴在炉子中煅烧到白热，待其冷却后磨细过筛，即制成了价廉物美的水泥。契利耶夫还指出，在应用水泥时加入少量石膏粉，可以增加水泥的强度。

但水泥很有可能是中国人所首创。

1985 年，在我国甘肃省秦安县大地湾村发现了一个新石器时代的文化遗址。在遗址一座保存完好的建筑物厅室内，平整而又光洁，颜色呈青黑色的地坪引起了考古学家的关注，因为它好像是水泥地坪。考古学家凿开一角仔细观察，只见地坪中混有人造的轻质骨料，其余部分肉眼看来正是水泥。接着化学家对它做了分析，证明其中的主要成分是硅和铝的化合物，与现代水泥的主要成分相同。地坪的抗压强度约为 10MPa，而附近的农家并没有类似的地坪。因此我们有理由设想 5000 年前我们的祖先已发明了水泥。

【材料 1-2】 金字塔使用的胶凝材料

古埃及人发现尼罗河流域盛产的石膏可以做成很好的粘结材料。他们发现，把开采出来的石膏碾碎磨细，再加上少量黏土一起煅烧，就会失去一部分结晶水成为熟石膏。熟石膏加水，调成糊状，过不多久又会重新变硬，而且石膏糊黏性很好。由此，古埃及人发明了与水泥相似的石膏胶粘剂，还用它创造了世界建筑史上的奇迹——金字塔。

到目前为止，埃及尚存的金字塔有近 80 座左右，其中规模最大的位于开罗郊区、尼罗河西岸吉萨的胡夫金字塔。它是由约 230 万块巨大的石块用石膏复合胶凝材料粘结而成的。

胡夫金字塔大约建造与公元前 26 世纪，距今已有 4500 多年的历史，可见该石膏复合胶凝材料具有良好的耐久性。

【材料 1-3】 月球上的建筑材料

1969 年人类首次登上了月球。地球上人口增长、资源枯竭，月球有可能成为人类除地球以外的居住空间。人类如何在月球上建立自己的第二家园呢？

对从月球带回的岩石进行成分分析发现，其中含有丰富的氧化钙、氧化硅、氧化铝、氧化铁等，可直接用于煅烧生产与地球高铝水泥成分相似的胶凝材料。月球的岩石可以加工成碎石、碎砂，若解决了水的问题，则可大量生产月球混凝土。事情尽管令人鼓舞，但仍存在不少问题，月球表面处于真空状态，混凝土浇筑、振捣很可能需要人为施压等。相信人类将会在宇宙中建立起自己的第二家园。

第 2 章 石 膏

石膏是一种传统的胶凝材料，它是以硫酸钙为主要成分的气硬性胶凝材料，石膏的资源比较丰富，主要用作石膏胶凝材料和石膏制品。在胶凝材料体系中，石膏与石灰、水泥并列称为无机胶凝材料中的三大支柱。

随着工业和科学技术的发展，根据石膏的特性和使用方法，石膏的用途大致可以分为两大类：第一类石膏不经煅烧而直接使用，主要用于调节水泥凝结、冶炼镍、豆腐凝固、光学器械、石膏铸型等；第二类石膏经煅烧变成熟石膏，用于生产建筑材料、陶瓷模型、牙料、粉笔、工艺品、研磨玻璃、豆腐凝固等。生产石膏胶凝材料时只需除去部分或全部结晶水，耗能低，排出的废气是水蒸气，使用的设备简单，建厂投资较少。用烧成的建筑石膏为主要原料制成的各种石膏建筑材料，凝结硬化快，生产周期短，模具周转快，易实现大规模产业化生产。石膏建筑材料质量轻、防火并具有一定的隔声、保温和呼吸功能。其制品的安装为干作业，施工文明、快速。因此，石膏建筑材料被公认为是一种生态建材、健康建材，如图 2-1 和图 2-2 所示。

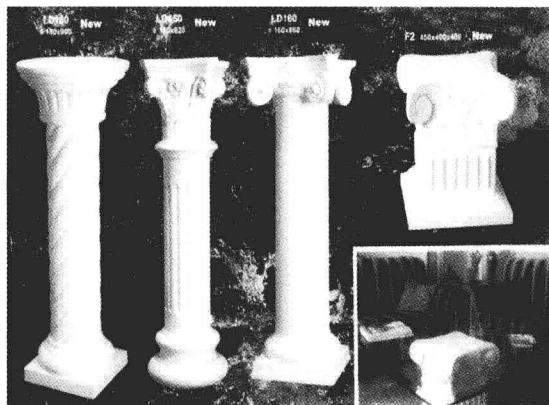


图 2-1 石膏立柱



图 2-2 石膏吊顶

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。

本章将讨论石膏脱水相的形成机理、构造及特性，脱水相的水化机理，石膏浆体的硬化过程及石膏制品的制作。

2.1 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 t，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 t，排烟脱硫石膏也将十分可观，因而，石膏胶凝材料具有极稳定的原料基础。

2.1.1 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，常含有黏土、细砂等杂质，有时含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、 CO_2 等杂质。

二水石膏属单斜晶系，其结晶结构如图 2-3 所示。 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，其双晶常呈燕尾状，石膏的晶形如图 2-4 所示。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。

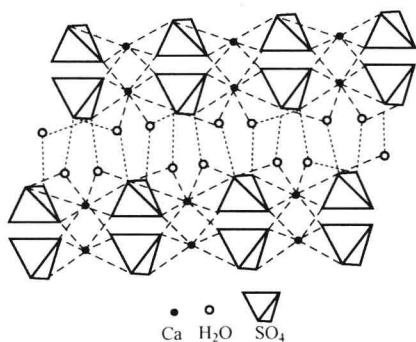


图 2-3 石膏的晶体结构

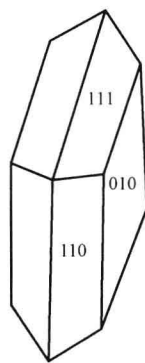


图 2-4 石膏的晶形

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晶体结构发生变化。

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 $2.2\sim 2.4\text{g/cm}^3$ ，常温下在水中的溶解度按 CaSO_4 计为 2.05g/L 。依据物理性质可将二水石膏分为五类：①无色透明、有时略带浅色、呈玻璃光泽者为透明石膏；②纤维状集合体并呈丝绢光泽者为纤维石膏；③细粒块状、白色透明者为雪花石膏；④致密块状、光泽较暗淡者为普通石膏；⑤不纯净，有黏土混入物，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 2-1。

表 2-1 二 水 石 膏 等 级

等级	一	二	三	四	五
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%)	≥ 95	94~85	84~75	74~65	64~55

在确定二水石膏等级时，根据 CaO 、 SO_3 和结晶水的百分含量分别计算 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的量，然后取三者中的最小值作为定级的依据。计算系数分别为 3.07，2.15，4.78，即 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 $3.07\text{CaO}\%$ 、 $2.15\text{SO}_3\%$ 和 $4.78\text{H}_2\text{O}\%$ 。

石膏胶凝材料的质量主要取决于生石膏的纯度，还取决于所含杂质的种类和各种杂质的

相对含量等。石膏中常见的杂质为黏土、硬石膏和碳酸盐。过量的黏土会降低石膏的胶凝强度，并使其软化系数下降。碳酸盐含量过高会降低石膏的标准稠度用水量。

2.1.2 天然硬石膏

天然硬石膏主要由无水硫酸钙 (CaSO_4) 组成，又名无水石膏。化学组成的理论质量为： CaO —41.90%； SO_3 —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）为 3.0~3.5，密度为 $2.9 \sim 3.0\text{g/cm}^3$ 。

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。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。

2.1.3 工业副产石膏

工业副产品石膏是指工业生产中由化学反应生成的以硫酸钙（含零至两个结晶水）为主要成分的副产品或废渣，磷素化学肥料和复合肥料生产是产生工业副产石膏的一个大行业。燃煤锅炉烟道气石灰石法/石灰湿法脱硫、萤石用硫酸分解制氟化氢、发酵法制柠檬酸都产生工业副产石膏，工业副产石膏是一种非常好的再生资源，综合利用工业副产石膏，既有利于保护环境，又能节约能源和资源，符合我国可持续发展战略。

1. 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 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 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，所得含硫酸钙的残渣就是磷石膏。其主要成分是二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，其含量约 64%~69%，此外还含有磷酸约 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 1t 磷酸约排出 5t 磷石膏，随着化学工业的发展，磷石膏的产量很大，到 2000 年，我国磷石膏年排放量已达 800 万 t，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铵以及作农业肥料外，凡符合《建筑材料放射性核素限量》(GB 6566—2010) 和 GB 6763—1986 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。

2. 氟石膏

氟石膏是制取氢氟酸时所产生的废渣。萤石粉 (CaF_2) 和硫酸 (H_2SO_4) 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 II 型无水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \text{ II}$)，渣中残存的硫酸也可用石灰中和生成 CaSO_4 。每生产 1t 的 HF 约产生 3.6t 无