

建筑材料工艺原理

王立久 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

建筑材料工艺原理 / 王立久编著. —北京 : 中国建材
工业出版社, 2006.3
ISBN 7-80159-999-3

I. 建... II. 王... III. 建筑材料 - 生产工艺
IV. TU5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 154539 号

建筑材料工艺原理

王立久 编著

出版发行 : 中国建材工业出版社

地 址 : 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编 : 100044

经 销 : 全国各地新华书店

印 刷 : 北京鑫正大印刷有限公司

开 本 : 787mm × 1092mm 1/16

印 张 : 31.75

字 数 : 785 千字

版 次 : 2006 年 3 月第 1 版

印 次 : 2006 年 3 月第 1 次

定 价 : 52.00 元

网上书店 : www.ecool100.com

本书如出现印装质量问题, 由我社发行部负责调换。联系电话 : (010)88386906

前 言

本书是根据我国多年来在建筑材料方面的大量科研成果、生产经验以及本人在大连理工大学为培养研究生而进行的“建筑材料工艺原理”教学科研活动,并结合与建筑材料生产企业合作的实践编写而成。它是大专院校相关专业及科研院所和生产企业的重要参考书。

社会的发展和科学的进步都离不开材料。新型建筑材料的开发、研究与设计,除要有雄厚的材料科学基础知识外,正确选择制造工艺也是必不可少的,它是开发新型建筑材料的重要手段。当然,即使选择了正确的工艺,不控制相应工艺参数也不会生产出优质的建筑材料。因此可以说,建筑材料工艺原理是科学研究和生产企业技术人员的必备之书。

建筑材料学属技术学科,它所涉及的材料比较广泛,如水泥、混凝土、玻璃、陶瓷、耐火材料和高分子材料等,相应的工艺学为水泥工艺学、混凝土工艺学、玻璃工艺学、陶瓷工艺学、耐火材料工艺学和高分子材料工艺学等。传统建筑材料有天然材料和人造材料。作为以人造材料为主的新型建筑材料,其工艺原理就显得格外重要。为适应土木、水利、建筑类材料科技发展与生产的需要,本书对材料的各种工艺进行了详尽的论述,并分别以浇注工艺、水热技术合成工艺、烧结工艺、熔制工艺、机械化学工艺、溶胶-凝胶法工艺、表面加工工艺和自蔓延合成等工艺按章编写。

参加编写的人员有我的同事同仁,也有我的优秀学生弟子,他们是崔诗才、谢凤琴、罗玉萍、赵金龙、邢占东、李宗梅、曹庆坚、赵善宇、周飞鹏、田冬梅、王骞、李鹏、姜祖强、廉冀、刘慧等。为编写此书,他们查阅了大量科技文献资料,并深入工厂和科研院所调查研究,他们对科学的严谨作风和对事业的热忱,令我感动。在这里我还要特别指出,研究生邢占东在本书成稿前后付出了大量的心血,没有他的勤奋工作,也就没有此书的出版,一并向他们表示我的谢意。

本书的出版是集多年来全国学者同行与开发新型建筑材料辛勤劳动的结晶,也是全国建筑材料生产企业的经验总结。因此在编写过程中参考和引用了他们大量的研究成果和文献,一并表示谢意,如有不当深表歉意,如有建议也希能毫无保留地提出,以便再版时修订。

在本书即将出版之际,我还要感谢中国建材工业出版社为此书出版所作的努力,对编辑同志的辛勤劳动和帮助深表谢意。

编 者

2006年1月

目 录

绪论.....	1
第一节 建筑材料工艺原理的意义.....	1
第二节 建筑材料工艺分类.....	2
第三节 《建筑材料工艺原理》学习方法.....	3
第一章 浇注工艺.....	4
第一节 原料制备.....	4
第二节 配料计算	25
第三节 配料搅拌	27
第四节 成型及养护工艺	29
第五节 自流平混凝土	32
第六节 振压和挤出成型工艺	42
第二章 水热技术合成工艺	50
第一节 蒸压材料分类	50
第二节 常见水化硅酸钙的结构及其生成条件	51
第三节 原材料及配比计算	57
第四节 硅酸钙材料生产工艺	62
第五节 水化硅酸钙材料性能	64
第六节 水化硅酸钙材料的合成机理	65
第三章 烧结工艺	71
第一节 原材料	71
第二节 配料计算	84
第三节 坯料制备	96
第四节 成型工艺.....	103
第五节 干燥工艺.....	108
第六节 烧成工艺.....	110
第七节 釉及装饰.....	115

第四章 熔制工艺	133
第一节 原材料	133
第二节 配合料及其制备	141
第三节 玻璃的熔制	149
第四节 玻璃的成型	159
第五节 玻璃的缺陷	167
第六节 玻璃的退火	169
第七节 特种玻璃	172
第五章 机械化学工艺	180
第一节 粉体物理性能及其表征	180
第二节 粉碎机理	183
第三节 机械化学	189
第六章 溶胶-凝胶法工艺	193
第一节 溶胶的基本性质	194
第二节 溶胶的制备及纯化	200
第三节 凝胶的基本特征与制备	203
第四节 溶胶-凝胶法应用	208
第七章 表面加工工艺	217
第一节 材料表面与界面	217
第二节 研磨与抛光	223
第三节 电化学法表面加工工艺	226
第四节 涂装表面加工工艺	238
第八章 自蔓延高温合成工艺	244
第一节 引言	244
第二节 自蔓延高温合成基础理论	245
第三节 TiC 的自蔓延高温合成	251
第四节 Si ₃ N ₄ 的自蔓延高温合成	253
第五节 金属间化合物的自蔓延高温合成	256
第六节 复合相材料的自蔓延高温合成	258
第七节 自蔓延高温合成工艺其他应用	260
第九章 化学合成工艺	263
第一节 化学合成工艺基本原理	263

第二节	常用建筑涂料合成工艺原理	278
第三节	混凝土外加剂合成工艺原理	302
第十章	层压成型工艺	318
第一节	原材料	319
第二节	浸胶工艺与设备	321
第三节	层压板成型工艺过程	331
第四节	卷管成型工艺	338
第五节	覆铜箔层压板的成型工艺	341
第十一章	复配合成工艺	345
第一节	矿物掺合料合成工艺	345
第二节	干粉砂浆合成工艺	355
第三节	水泥工艺外加剂工艺	362
第十二章	抄取工艺	374
第一节	纤维水泥制品的抄取工艺	374
第二节	石膏板的抄取工艺	392
第三节	陶瓷纤维纸抄取工艺	396
第四节	油毡原纸的抄取工艺	405
第十三章	燃流技术	409
第一节	新型干法水泥生产特征与科学规律	409
第二节	悬浮预热技术	412
第三节	预分解技术	418
第四节	回转窑	440
第五节	熟料冷却机	457
第六节	煤粉制备及燃烧器	465
第七节	新型干法水泥生产与低温余热技术结合	473
第八节	陶粒的生产	475
第十四章	针刺工艺	482
第一节	土工布定义分类以及功能	482
第二节	针刺土工布	484
第三节	短纤针刺土工布的工艺及应用	487
第四节	针刺新方法	489
第五节	针刺法的椭圆形针刺行程	493

绪 论

第一节 建筑材料工艺原理的意义

1.1 建筑材料工艺的意义

建筑材料定义为人居环境构筑物所使用材料的总称,就已证明建筑材料涉及内容的广泛性。诸如硅酸盐水泥、水泥混凝土、硅酸盐制品、建筑玻璃、建筑陶瓷、砖瓦、耐火材料和高分子材料等,与之相对应的制造工艺是水泥工艺、玻璃工艺、陶瓷工艺、耐火材料工艺和高分子材料工艺等。作为建筑材料专业的科技工作者或生产企业工程技术人员,不可能把所有的制造工艺都能面面俱到地掌握,且做到精益求精。因此,亟待有一本综合性建筑材料工艺学方面的专著。

传统建筑材料主要包括砂石、烧土制品(砖瓦、玻璃)、胶凝材料(石灰、石膏、菱苦土、水玻璃和硅酸盐水泥)、混凝土、钢材、沥青、木材七大类。随着科学进步和国民经济的发展,迫切需要具有新的功能和效用的新型建筑材料。然而,新材料必须要有相应的制造工艺和相应的学科交叉渗透其中,只熟悉单一材料制造工艺,必然限制新型建筑材料的开发和制造。同时,即使按一定制造工艺生产,但对其工艺原理特别是工艺参数不甚了解,就不能对其质量施加有效的控制,也就不会得到高质量的产品。

所谓建筑材料工艺是指建筑材料产品和中间体的生产过程,主要考虑对某一具体产品的选择和确定在技术上和经济上最合理的合成路线,又称之谓工艺路线。其工艺参数是指反应物的配比、主要反应物的转化率、反应物的浓度、反应过程的温度时间和压力,还有反应剂、催化剂、熔剂等的选择和使用等。任何建筑材料工艺都和该材料的合成机理或称原理密不可分,合成原理是该工艺的理论基础,是选择和确定工艺的依据,工艺过程和相应工艺参数都取决于工艺原理。所谓最佳工艺是指通过采用的合成技术以及完成反应的方法而得到的是高质量、高收率和高选择性、低成本的产品。

实际上,建筑材料的制造过程各自都有代表性的工艺,有的还极为相似,只不过是一种工艺在不同材料制作过程中的应用而已。把这些典型工艺综合起来,既叙述了建筑材料工艺,也阐明了相应的合成原理,就构成此书的全部内容。

1.2 研究建筑材料工艺原理的目的

研究建筑材料工艺原理的目的是为了开发、研究和生产新型建筑材料,同时也希望通过工艺方法正确认识建筑材料并能合理地、有效地选用建筑材料。而作为建筑材料专业的科技人员,其重点应在于培养开发和研制新型建筑材料的能力,同时要结合使用要求和选择适当工艺开发出新的功能材料,作为生产企业的工程技术人员,其重点应在于如何按要求制造工艺保证

和提高产品质量。因此建筑材料的性质、使用、开发和生产四者关系是相辅相成、相互依赖的。这四者中制造工艺更为重要,因为没有工艺也就没有材料可言。

建筑材料工艺学是建筑学科一重要分支,其任务是运用建筑材料科学的研究成果,促进指定结构和性能的材料形成。当代建筑材料正向复合、轻质、高强、多功能、低成本、大型及不断提高预制程度方向发展,而建筑材料工艺正是力求争取优化工艺措施,以达到高效、优质、低耗的目的。因此,开展工艺理论方面的研究,本质上是使工艺措施有明确目标和坚实的理论依据。为此,研究“建筑材料工艺原理”的目的就在于掌握建筑材料各种典型制造工艺,为开发和研制新型建筑材料提供有力的“工具”,并能保证生产出所要求的新材料。同时对现有建筑材料产品生产工艺借助于“原理”审视“自己”,能有助于对该工艺的总结和提高,必要时可对工艺进行相应的升级改造,以保证产品的质量。

第二节 建筑材料工艺分类

建筑材料工艺根据不同的出发点有多种分类方法。

(1)按照材料化学组成分类

- 无机材料工艺
- 有机材料工艺
- 高分子材料工艺
- 复合材料工艺

(2)按照材料制品分类

- 硅酸盐水泥工艺
- 混凝土制品工艺
- 蒸压材料工艺
- 陶瓷工艺
- 砖瓦烧结工艺
- 玻璃工艺
- 耐火材料工艺
- 化工建筑材料工艺

(3)按典型工艺分类

- 浇注工艺(水泥及混凝土制品、石膏制品、菱苦土制品)
- 水热技术合成工艺(硅酸盐制品、铝硅酸盐制品、混凝土材料)
- 烧结工艺(陶瓷、耐火材料、砖瓦制品)
- 熔制工艺(玻璃、电熔耐火材料)
- 机械化学工艺(矿物材料粉碎、新材料合成、纳米材料)
- 溶胶-凝胶法工艺(膜材料、微细粉、精细陶瓷、纤维材料、纳米材料)
- 表面加工工艺(各种建筑材料)
- 自蔓延合成工艺(各种新材料)

本书就是按照典型工艺进行分类,并按此分章编写。

第三节 《建筑材料工艺原理》学习方法

(1)从事科研开发的人员在研究学习本书时,应注意同“建筑材料科学基础”“建筑材料设计”“新型建筑材料学”等有关理论的衔接,并灵活运用专业基础及技术的理论知识,以便深入理解工艺过程中各种现象的本质和内在规律。

在选择工艺和确定工艺制度时,应以相应工艺原理为依据,其工艺参数应同工艺过程中材料性能试验相配合。在研修本书过程中,要结合必要的生产实践环节,以利于对工艺原理的理解,并应参考各章后面所附的参考文献。

(2)研究生在学习本书时,还要查阅大量本书各章后面所附参考文献并应逐渐扩展其检索范围,而且最好配合相应的“工艺试验”,以便能熟练掌握各章节主要内容。各章“工艺试验”的内容可根据导师研究方向和学位论文选题,要有针对性。当然,如能结合生产实际,依工厂具体生产工艺为样本,将是学习本书最好的方法。

(3)生产企业的工程技术人员在学习本书时,要结合本企业的实际生产工艺,以相应工艺原理为依据,并运用专业技术理论知识,掌握工艺过程的各个环节及其控制参数,以提高产品质量为基本出发点,同时参考其他类似工艺以求对本工艺进行相应改进。

参 考 文 献

- [1] 沈威,黄文熙,闵盘荣等主编.水泥工艺原理.北京:中国建筑工业出版社,1986. 7
- [2] [苏]П. И. 波任诺夫,吕昌高译.蒸压材料工艺学.北京:中国建筑工业出版社,1985. 11
- [3] 袁润章主编.胶凝材料学.武汉:武汉工业大学出版社,1996. 2
- [4] 同济大学等主编.混凝土制品工艺学.北京:中国建筑工业出版社,1986. 7
- [5] 西北轻工业学院主编.玻璃工艺学.北京:轻工业出版社,1985. 9
- [6] 刘康时主编.陶瓷工艺原理.广州:华南理工大学出版社,1999. 6
- [7] 殷念祖主编.烧结砖瓦工艺.北京:中国建筑工业出版社,1986. 12
- [8] 王维邦主编.耐火材料工艺学.北京:冶金工业出版社,1984. 6
- [9] 罗玉萍、王立久著.建筑装饰材料工艺.大连:大连理工大学出版社,1995. 8
- [10] 王立久主编.新型建筑材料.北京:中国电力出版社,1997. 4
- [11] 王立久,李振荣主编.建筑材料学.北京:中国水利水电出版社,2000. 6
- [12] 姜继圣,罗玉萍,兰翔编著.新型建筑绝热吸声材料.北京:化学工业出版社,2002. 8
- [13] 李凤生等编著.超细粉体技术.北京:国防工业出版社,2000. 7
- [14] 费学宁,贾提,池勇志主编.功能性建筑涂料的工艺与应用.北京:机械工业出版社,2004. 5
- [15] 陈益民,许仲梓主编.高性能水泥基础研究——973项目研究进展.北京:中国纺织出版社,2004. 11
- [16] 赵九蓬,李圭,刘丽编.新型功能材料设计与制备工艺.北京:化学工业出版社,2003. 6
- [17] 刘雄亚,晏石林编著.复合材料制品设计及应用.北京:化学工业出版社,2003. 6

第一章 浇注工艺

浇注工艺是指原料、配料以某种稠度浆料形态 ,按一定模具形成所需形状 ,然后自然养护硬化合成材料的一种制造过程。它是建筑材料生产最基本也是应用最广泛的一种工艺。整个工艺过程分为原料—配料—搅拌—浇注—养护—出厂等步骤。其中最为关键的是要有能在自然条件下硬化的胶凝材料。

第一节 原 料 制 备

1.1 胶凝材料

广义上讲 ,把某种材料加水混合或直接加入熔剂 ,或加热熔化后 ,形成可塑性浆体 ,经自身的物理化学作用使其硬化 ,并能胶结其他散粒材料为整体 ,且具有一定强度 ,称之为胶凝材料。

常用的胶凝材料主要有硅酸盐水泥、石膏、氯氧镁水泥、沥青、活性氧化铝、高分子聚合物等。

1.1.1 硅酸盐水泥

水泥是以石灰质原料和黏土质原料为主 ,辅以校正原料(如铁粉) ,按一定比例配合并磨细 ,送入回转窑或立窑中 ,在 1 450 左右高温下煅烧 ,使之达到部分熔融 ,得到以硅酸钙为主要成分的硅酸盐水泥熟料 ,然后再将此熟料与适量石膏和混合材料共同磨细而制成的水硬性胶凝材料 ,其工艺流程如图 1-1 所示。

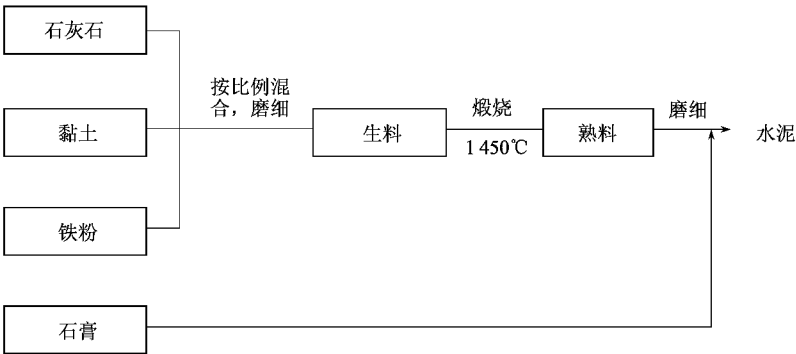


图 1-1 硅酸盐水泥生产工艺流程

硅酸盐水泥熟料主要矿物组成是硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF) ,以及少量游离氧化钙($f-CaO$)、氧化镁(MgO)、氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)和三氧化硫(SO_3)等有害成分。各主要矿物特性详见表 1-1。

表 1-1 硅酸盐水泥熟料主要矿物的名称、含量范围和特性

矿物名称	化 学 式	简 写	含量(%)	主 要 特 征					
				水化速度	水化热	强度	抗蚀	干缩	耐磨
硅酸三钙	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	37 ~ 60	快	大	高	中等	中等	良好
硅酸二钙	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	15 ~ 37	慢	小	早期低 后期高	良好	中等	不好
铝酸三钙	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	7 ~ 15	最快	最大	低	不好	不好	中等
铁铝酸四钙	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	10 ~ 18	快	中	较高	良好	良好	中等

水泥品种有不同的分类 ,如以硅酸盐矿物为主(如 C₂S、C₃S 等)的水泥称为第一系列水泥 ;而以铝酸盐矿物为主(如 CA、CA₂)的水泥称为第二系列水泥 ;以硫铝酸盐矿物为主的水泥(如 C₄A₃ $\bar{S}$ 、C₄AF)称为第三系列水泥。也可用硅酸盐水泥熟料配以不同混合材料 称为通用水泥。而调整水泥熟料矿物成分相对含量所得到的水泥称为特种水泥 ;以加入某新型矿化剂制得的水泥 ,一般称为新型水泥。

(1)通用水泥

将硅酸盐水泥熟料与石膏共同粉磨得到的是硅酸盐水泥 ,如在粉磨中加入不同混合材料就分别得到普通硅酸盐水泥(活性混合材料小于 15% ,非活性混合材料小于 10% ,如共同加入 ,总量不得超过 15% ,其非活性材料不得超过 10%)、矿渣硅酸盐水泥(矿渣 20% ~ 70%)、火山灰硅酸盐水泥(火山灰 20% ~ 50%)、粉煤灰硅酸盐水泥(粉煤灰 20% ~ 40%) ,这些水泥统称通用水泥。有时也把除硅酸盐水泥以外的通用水泥 称为混合水泥 ,详见表 1-2。

表 1-2 通用水泥主要性能及应用范围

水泥品种 性能及应用	硅酸盐水泥 P·I、P·II	普通水泥 P·O	矿渣水泥 P·S	火山灰质水泥 P·P	粉煤灰水泥 P·F
混合材料掺量	0% ~ 5%	活 性 混 合 材 料 15%以下 ,或非活 性混合材料 10% 以下	粒化高炉矿渣 20% ~ 70%	火山灰质混合材料 20% ~ 50%	粉煤灰 20% ~ 40%
水化热	高		低		
凝结时间	快	较快	较慢 ,低温下尤甚		
强度发展	早期强度高 ,与同 强度等级普通水 泥相比 ,3d 和 7d 强度高 3% ~ 7%	早期强度较高 ,7d 约为 28d 的60% ~ 70%	早期强度低		
抗硫酸盐腐蚀性	差		较强	当 SiO ₂ 多时 ,抗硫酸盐腐蚀强 当 Al ₂ O ₃ 多时 ,抗硫酸盐腐蚀差	
抗冻性	好		差	较差	
干缩	小		较大	大	较小
保水性	较好		差	好	
蒸养适应性	60 ~ 80		好		

续表

水泥品种		硅酸盐水泥 P·I、P·II	普通水泥 P·O	矿渣水泥 P·S	火山灰质水泥 P·P	粉煤灰水泥 P·F
性能及应用						
应用范围	使用范围	适用于高强度混凝土、预应力钢筋混凝土预制构件，喷射混凝土和现浇预应力桥梁等要求快硬高强度的结构	适用于一般土木建筑工程中的混凝土、钢筋混凝土及预应力钢筋混凝土的地上、地下和水中的结构，其中包括受反复冻融作用的结构	1. 优先用于高温车间的混凝土结构和有耐热要求的混凝土结构 2. 适用于大体积混凝土结构 3. 适用于蒸汽养护的构件 4. 适用于一般地上、地下和水中的混凝土和钢筋混凝土结构	1. 优先用于水中、地下和大体积混凝土工程和有抗渗要求的混凝土工程 2. 适用于蒸汽养护的构件 3. 可用于一般混凝土和钢筋混凝土工程	1. 适用于地上、地下和水中的大体积混凝土工程 2. 适用于蒸汽养护的构件 3. 适用于一般混凝土工程和有抗硫酸盐腐蚀要求的一般工程
	不宜使用范围	1. 不宜用于大体积混凝土工程 2. 不宜用于受化学作用和海水侵蚀的工程 3. 不宜用于有水压的工程		1. 不宜用于早期强度要求较高的混凝土工程 2. 不得用于严寒地区以及处在水位升降范围内的混凝土工程	1. 不宜用于处在干燥环境的混凝土工程 2. 不宜用于有耐磨性要求的工程 3. 其他同矿渣水泥	不宜用于有抗碳化要求的工程，其他同矿渣水泥

(2)特种水泥

如调整水泥熟料矿物成分相对含量，就得到特种水泥，以满足特殊工程的要求。熟料中硬化最快的矿物是 C_3A 和 C_3S ，因此提高其含量(C_3S 为 50% ~ 60%、 C_3A 为 8% ~ 14%，二者总量不少于 60% ~ 65%)，并提高石膏掺量(可达 8%)和粉磨细度，就得到快硬硅酸盐水泥。

熟料中，抗硫酸盐侵蚀最差的是 C_3A ，其次是 C_3S [原因是水化物中 $Ca(OH)_2$ 含量大]，如以 C_4AF 代替 C_3A ，即 $C_3S \leq 50\%$ ， $C_3A \leq 8\%$ ， $C_3A + C_4AF \leq 22\%$ 就得到抗硫酸盐水泥。

熟料矿物 C_3A 放热量最大，对于大体积混凝土易产生温度裂缝，因此如限制熟料中 C_3A 含量就得到大坝水泥(C_3S 为 40% ~ 55%， $C_3A < 6\%$)。

如在水泥配料中不使用铁质原料，直接用铝矾土和石灰石为原料煅烧，就得到矾土水泥或称铝酸盐水泥，其主要矿物是铝酸一钙 CA 。

如控制铁质原料的使用($Fe_2O_3 < 0.5\%$)就可制得白水泥，道路水泥要求抗折强度高、脆性小、胀缩小、弹性模量低、弹性好、耐磨、抗冻、抗冲击，又因 C_4AF 抗折性能好、硬度大、耐磨，只要提高 C_3S 含量，降低 C_2S ，限制 C_3A ，控制 C_4AF 的含量，就可得到道路水泥。

(3)新型水泥

新型水泥是在煅烧熟料的配料中加入不同助剂(如矿化剂、着色剂等)而制得的水泥总称。

如熟料中引入 $CaCl_2$ (即为 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-CaCl_2$ 系统)，在 1 100℃，主要矿物 $C_{21}S_6A \cdot CaCl_2$ 、 $\alpha-C_2S$ 和 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ ，制得阿利尼特水泥。

如引入 CaF_2 ，在 1 250 ~ 1 300℃， CaF_2 含量较高时主要矿物 C_2S 、 C_3S 和 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ，制得氟铝酸盐水泥。

如引入 $CaSO_4$ ，在 1 300℃，主要矿物 $C_4A_3\bar{S}$ 、 $\alpha'-C_2S$ 和 $CaSO_4$ ，制得硫铝酸盐水泥。

续表

化 合 物	性 质	熔 点 ()	化 合 物	性 质	熔 点 ()
2CaO·SiO ₂	一致熔融	2 130	3CaO·SiO ₂	不一致熔融	2 150 分解
12CaO·7Al ₂ O ₃	一致熔融	1 392	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	一致熔融	1 553
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	一致熔融*	1 850	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	一致熔融	1 584
3CaO·2SiO ₂	不一致熔融	1 464 分解			

* 有的资料认为是不一致熔融化合物

表 1-4 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中化合物的平衡温度和组成

图 上 点 号	相 平 衡 关 系	平衡性质	平衡温度()	组 成 (%)		
				CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	L $\rightleftharpoons$ 磷石英 + CAS ₂ + A ₃ S ₂	低共熔点	1 345	9.8	19.8	70.4
2	L $\rightleftharpoons$ 磷石英 + CAS ₂ + α -CS	低共熔点	1 170	23.3	14.7	62.0
3	L $\rightleftharpoons$ CAS ₂ + C ₂ AS + α -CS	低共熔点	1 265	38.0	20.0	42.0
4	L $\rightleftharpoons$ C ₂ AS + C ₃ S ₂ + α -CS	低共熔点	1 310	47.2	11.8	41.0
5	L + α -CS $\rightleftharpoons$ C ₃ S ₂ + C ₂ AS	双升点	1 315	48.2	11.9	39.9
6	L + C ₃ S $\rightleftharpoons$ C ₃ A + α -C ₂ S	双升点	1 455	58.3	33.0	8.7
7	L + CaO $\rightleftharpoons$ C ₃ S + C ₃ A	双升点	1 470	59.7	32.8	7.5
8	L $\rightleftharpoons$ α -C ₂ S + C ₃ A + C ₁₂ A ₇	低共熔点	1 335	52.0	41.2	6.8
9	L $\rightleftharpoons$ α -C ₂ S + CA + C ₁₂ A ₇	低共熔点	1 335	49.5	43.7	6.8
10	L + C ₂ AS $\rightleftharpoons$ α -C ₂ S + CA	双升点	1 380	48.3	42.0	9.7
11	L $\rightleftharpoons$ C ₂ AS + CA + CA ₂	低共熔点	1 500	37.5	53.2	9.3
12	L + CA ₂ $\rightleftharpoons$ C ₂ AS + CA ₆	双升点	1 475	31.2	44.5	24.3
13	L $\rightleftharpoons$ CAS ₂ + C ₂ AS + CA ₆	低共熔点	1 380	29.2	39.0	31.8
14	L + α -Al ₂ O ₃ $\rightleftharpoons$ CA ₆ + CAS ₂	双升点	1 495	23.0	41.0	36.0
15	L + α -Al ₂ O ₃ $\rightleftharpoons$ CAS ₂ + A ₃ S ₂	双升点	1 512	15.6	36.5	47.9

熟料中主要矿物含量 C₃S 40% ~ 60% ,C₂S 15% ~ 30% ,C₃A 6% ~ 12% ,C₄AF 10% ~ 16%。因此 ,熟料的化学组成认为是 CaO 60% ~ 67% ;SiO₂ 20% ~ 24% ,Al₂O₃ 5% ~ 7% ,Fe₂O₃ 4% ~ 6%。如把 Fe₂O₃ 折算为 Al₂O₃ 的含量 ,则 CaO 60% ~ 67% ;SiO₂ 20% ~ 24% ,Al₂O₃ 9% ~ 13%。最好的配料点应在新生成 C₃S 的三角形内 ,即 C₃S-C₂S-C₃A 内。如选择在 CaO-C₃S-C₃A 内 ,水泥熟料中难免有较多的游离 CaO ,导致水泥安定性不好 ,如选择在 C₂S-C₃A-C₁₂A₇ 内 ,使得析晶物中没有 C₃S ,熟料强度低 ,且含有较多水硬性差的 C₁₂A₇。

生产中 ,水泥熟料是在部分熔融状态下烧成 ,且物料冷却时间不充分 ,整个过程是一个不平衡过程。当水泥熟料冷却到 6 点发生转熔 ,如 C₃S 被析出的 C₂S 和 C₃A 所包裹而不能进一步转熔 ,在后续析晶中 ,液相组成点可能向 8 点移动而析出 C₁₂A₇ ,如析晶到 6 点时(1455)快速冷却 ,那么系统中有 16.2%液相可能全部转为玻璃体 ,使得 C₃S 含量由完全平衡过程所获得的 63.9%提高到 74%。

从该相图中可知 ,靠近 CaO-Al₂O₃ 一侧也是高铝水泥配料计算的理论依据。

②单矿物合成配料计算

水泥单矿物主要有 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 、 $C_4S_3\bar{S}$ 、 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 等。这些单矿物合成主要是根据各自矿物组成的摩尔比进行配料。现以 C_2S 为例简述单矿物合成配料计算方法,原料采用氧化硅和氧化钙。纯 C_2S 有 α 、 α' 、 β 、 γ 型多种变体,在慢冷和没有稳定剂时 α 、 α' 及 β 型将自动转化为 γ 型,同时体积增大 10% 左右,加入稳定剂可防止这种转化,如 B_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 P_2O_5 、 As_2O_5 、 V_2O_5 及 BaO 等。以 B_2O_3 为例,一般加入 C_2S 摩尔数的 1% ,计算如下表所示:

合成 C_2S 所需原料	$CaCO_3$	SiO_2	B_2O_3
摩尔比	2	1	0.01
重量比	332.83	100.00	1.16

按此配料混料,就可采用烧结法制得 C_2S 矿物。

③ 熟料矿物配料计算

配料计算依据是物料平衡。生料配料计算方法很多,有代数法、图解法、尝试误差法(包括递减试凑法)、矿物组成法、最小二乘法等。随着计算机应用的发展,现主要采用尝试误差法。该方法先按假定的原料配合比计算熟料组成,若计算结果不符合要求,则要求调整原料配合比,再进行计算,重复至符合要求为止。这里所说的“符合要求”就是指硅酸盐水泥熟料率值,不同水泥熟料有不同的率值要求。

率值是表示水泥熟料中各种化学成分相对含量的指标,包括硅率 n (或 SM): $n = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 、铝率 P (或 IM): $P = Al_2O_3 / Fe_2O_3$ 和石灰饱和系数 KH 。

为便于计算,认为 C_4AF 是由“ C_3A ”和“ CF ”组成,则

$$\text{每 } 1\% Al_2O_3 \text{ 形成 } C_3A \text{ 所需 } CaO = \frac{3CaO \text{ 分子量}}{Al_2O_3 \text{ 分子量}} = \frac{3 \times 56.08}{101.96} = 1.65$$

$$\text{每 } 1\% Fe_2O_3 \text{ 形成 } CF \text{ 所需 } CaO = \frac{3CaO \text{ 分子量}}{Al_2O_3 \text{ 分子量}} = \frac{56.08}{159.70} = 0.35$$

由每 1% 酸性氧化物所需石灰量乘以相应酸性氧化物含量,使得石灰理论极限含量。

$$CaO = 2.8SiO_2 + 1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3$$

实际上硅酸盐水泥熟料矿物中, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 始终为 CaO 所饱和,唯独 SiO_2 可能不完全被 CaO 饱和生成 C_3S 而存在部分 C_2S ,否则将有 $f-CaO$ 。

$$CaO = KH \cdot 2.8SiO_2 + 1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3$$

$$\text{即} \quad KH = \frac{CaO - 1.65Al_2O_3 - 0.35Fe_2O_3}{2.8SiO_2}$$

KH 表明了熟料中 SiO_2 被 CaO 饱和形成 C_3S 的程度。

上式适于 $n \geq 0.64$ 的熟料,如 $n < 0.64$,因熟料中矿物组成为 C_3S 、 C_2S 、 C_2F 和 C_4AF ,把 C_4AF 写成“ C_2A ”和“ C_2F ”,得各率值的控制范围:

$$KH = \frac{CaO - 1.1Al_2O_3 - 0.7Fe_2O_3}{2.8SiO_2}$$

实际上,三个率值之间并非是独立的。对于 $n \geq 0.64$ 的熟料,经推导满足

$$KH \cdot SM = \frac{K}{IM + 1} - 0.589$$

其中 $K = 0.357 \frac{\text{CaO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.464$,这也是入窑生料日常生产为什么要控制 CaO 或 CaCO_3 滴定值和 Fe_2O_3 的原因。控制住 CaO 和 Fe_2O_3 也就控制了率值。一般 Fe_2O_3 目标控制值变化不大 ,而 CaO 或 CaCO_3 滴定值 则因使用原料、燃料成分和窑的生产状况需做及时调整。

根据窑型 and 水泥品种而有所不同。详见表 1-5。

表 1-5 不同窑型的率值

窑 型	KH	n(或 SM)	P(或 IM)
湿法长窑	0.89 ~ 0.9	2.0 ~ 2.4	1.1 ~ 1.8
干法旋窑	0.86 ~ 0.89	2.0 ~ 2.75	1.0 ~ 1.6
立窑	0.8 ~ 0.89	1.9 ~ 2.8	1.1 ~ 1.8

水泥熟料配合比计算的计算机方法可参考有关书籍。

1.1.2 石膏

石膏是一种应用历史悠久的胶凝材料。它是由硫酸钙单一化合物组成 ,以两种稳定形态存在于自然界中 ,一种是未水化的称天然无水石膏 (CaSO_4) ,另一种为二水化合物称二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。介于这两种形态之间的工业硫酸钙 ,是二水石膏焙烧后的产物 ,以几种可变的水化形态存在。

(1)分类

按其含结晶水不同 ,分为二水石膏也叫生石膏 ,半水石膏也叫熟石膏 ,无水石膏也叫硬石膏。

1)生石膏是种天然矿物。分子式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,熟石膏再次水化和人工合成的二水石膏都用此式表示。人工合成二水石膏也叫化学石膏或废石膏 ,是生产磷酸(磷石膏)、氢氟酸(氟石膏)、硼酸(硼石膏)或其他产品(有机石膏、钛石膏、硫石膏、钠石膏、盐石膏等)的副产品。

生石膏的晶体属单斜晶系。从分子体积看 ,呈片状结构 ,是一层水与两层硫酸钙交替堆积。结晶形态是透明呈月白色反射光晶体(透明石膏)、纤维状集合体呈丝绢光泽晶体(纤维石膏)、细粒致密块状晶体(雪花石膏)等。

生石膏结晶结构如图 1-3。 Ca^{2+} 联结 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体构成双层结构层 ,而水分子分布于双层结构层之间。 Ca^{2+} 的配位数为 8 除与四个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 的 6 个 O^{2-} 相联结外 ,还与 2 个 H_2O 分子联结。

2)半水石膏 ,分子式 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$,属三方或六方晶系的晶体。它是二水石膏脱水过程中一个初级产物。半水石膏常分为 α 型半水石膏和 β 型半水石膏。二水石膏在流体中或在蒸汽压下脱水 ,则形成 α 型半水石膏 ,若在常压下脱水 ,则形成 β 型半水石膏。

① α 型半水石膏是在加压水蒸气条件下由溶解析晶过程形成 ,通常有加压水蒸气法、陈化法和水溶液法。加压水蒸气法是用 $\phi 2 \sim 3\text{cm}$ 的原料 ,在 $120 \sim 130$ 经 $5 \sim 8\text{h}$ 的热处理 ,或 $\phi 5 \sim 8\text{cm}$ 在 $150 \sim 160$ 经 $1.5 \sim 3\text{h}$ 热处理得到 α 型。陈化法是在煅烧前(或煅烧中)向原料中加入可溶性盐类的粉末或水溶液(为石膏量的 $0.1\% \sim 0.5\%$) ,这些盐类可以是碱金属卤化物、硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐等。加压水溶液法是在晶型转换剂为 $0.01\% \sim 0.2\%$ 的水溶液中加入二水石膏 ,在密闭的容器中使温度达到 $120 \sim 140$,在饱和水蒸气压下保持一段时间 ,将固液二相在热态下分离 ,就得到短柱状——板状 α 型半水石膏。这种晶型转换剂主要是琥珀酸、马来酸、枸橼酸等。

② β 型半水石膏的形成机理 :第一种说法是次生成即 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$,而另一

种说法是二水石膏先脱水形成硬石膏Ⅲ,再吸附脱出的水分子的二次生成过程,即 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$,这两种说法目前尚无定论。

3)图 1-4 曲线 A 是二水石膏差热曲线。

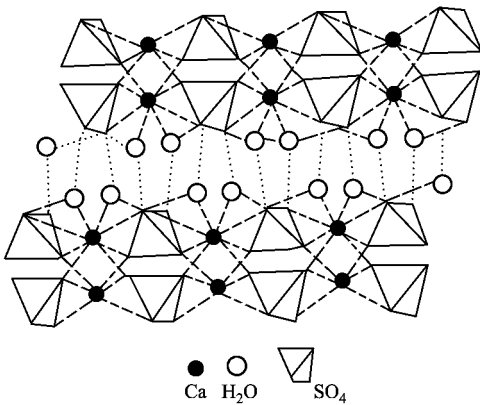


图 1-3 二水石膏的结晶结构

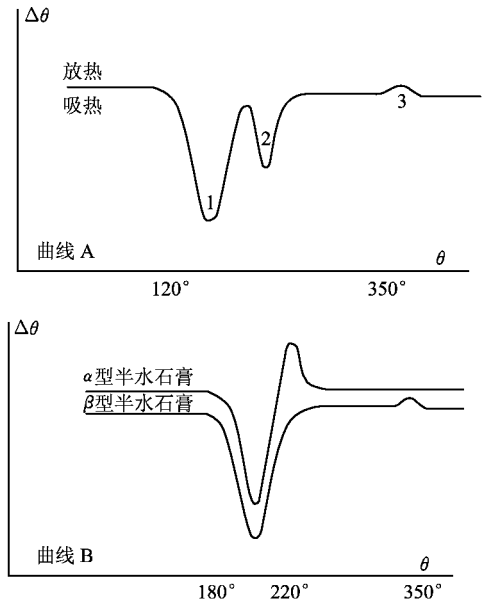


图 1-4 差热分析(升温 300 /h)

可以看出,曲线中第 1 吸热谷表明转变成 β 型半水石膏,第 2 吸热谷为半水石膏转变成无水石膏Ⅲ型,然后在放热峰 3 处表明无水石膏Ⅲ型转变成无水石膏Ⅱ型。曲线 B 表明, α 型半水石膏放热峰在 220,而 β 型半水石膏则在 350。Ⅲ型石膏难以制成。Ⅱ型石膏是由二水石膏在 300 ~ 700 煅烧而成,也叫过烧石膏。

如果过烧石膏的烧成温度超过 700 称为死烧。无水石膏Ⅰ型或高温无水石膏(或称 α 型无水石膏)就是在 1 200 左右烧成的。但在常温下没有Ⅰ型石膏存在,因为温度降至 1 200 以下时,就转变成无水石膏Ⅱ型。

硫酸钙相平衡曲线见图 1-5。溶解曲线见图 1-6。

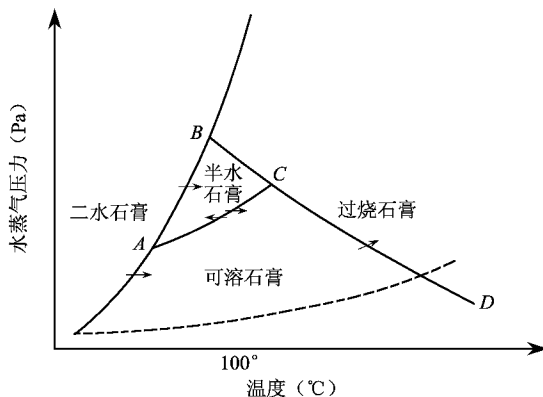


图 1-5 硫酸钙相平衡曲线