


高性能水泥基础研究

—— 973 项目研究进展

陈益民 许仲梓 主编

 中国纺织出版社

序

Preface

水泥基材料是用量最大的人造材料,在今后数十年甚至上百年内仍然无可替代。我国水泥年产量已达 8 亿吨。随着国民经济持续发展,大规模基础设施建设还将持续多年,对水泥的需求量仍将有大幅度的增长。但是,水泥生产消耗大量的石灰石、黏土、煤等不可再生的资源和能源,同时排放数以亿吨计的 CO_2 、 SO_2 和 NO_x 等废气及粉尘,对环境造成严重污染。数量扩张型的水泥工业发展模式将使我国能源、资源和环境不堪重负。此外,社会发展对水泥的性能也提出了更高的要求,如施工性更好、水化热更低、强度更高、体积更稳定、耐腐蚀性和耐久性更好。因此,降低消耗、提高性能是水泥工业发展的方向,以较少量的高性能水泥达到较大量低质水泥的使用效果是水泥科学与技术研究的主要目标。

另一方面,我国每年排放各类固态工业废弃物 10 亿吨以上,相当大的部分具有潜在的活性或胶凝性,但是利用率很低。这些废弃物堆积如山,造成极大的环境污染,同时也是巨大的资源浪费。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废弃物、清洁环境的绿色产业。

经过数十年的研究,水泥生产装备已经达到十分先进的水平,现代化的窑外分解技术可以使水泥的生产热耗接近于理论值。水泥材料学的研究同样也取得了令人瞩目的成就,使得人们对于水泥和水泥基材料的组成变化、结构形成与演变、性能控制等有了比较深刻的理解。伴随着水泥工艺、装备和材料学的发展,水泥和水泥基材料的性能逐步提高到相当高的水平。但是,由于水泥材料的组成和结构属于最为复杂的材料,无论是在制备过程还是在使用过程,其组成、结构、性能和能量状态均处于不断的变化之中,使得至今为止仍然有许多内在的规律未能很好揭示,成为阻碍进一步提高性能的关键。

上述问题引起了政府和科技界的高度重视,国家科技部在国家重点基础研究发展计划(973 计划)中批准了“高性能水泥制备和应用的基础研究”项目,开展水泥和水泥基材料高性能化涉及的关键科学问题的研究,由此为制备具有高

的强度、优异的耐久性和较低环境负荷的高性能水泥和水泥基材料打下良好的科学基础。

该项目依托于中国建筑材料科学研究院,由中国建筑材料科学研究院、南京工业大学、同济大学、北京工业大学、武汉理工大学作为主要参加单位,加上济南大学、浙江大学、东南大学等单位的部分人员,共计一百多位科学家参加。经过两年的努力,该项目取得了较大的进展。本书以论文集的形式汇集了该项目两年来部分阶段性研究成果。这些成果中有的属于具有自主知识产权的专利成果,有的是在微观结构和过程动力学方面具有较高研究深度和学术水平的理论性成果,相信这些成果对于促进水泥科学发展、提高水泥和水泥基材料的性能具有积极作用。

由于时间和篇幅所限,尚有部分成果未能汇入本书,汇集的成果中数据和观点难免有不正确之处,望读者指正。

项目首席科学家

陈益民 许仲祥

2004年7月

目录

Contents

第一课题	高胶凝性水泥熟料矿物体系的研究	1
1	高胶凝性水泥熟料的研究	2
2	高 C_3S 含量硅酸盐水泥熟料烧成掺杂物质及掺杂效应的研究	11
3	铝氧率及液相性质对高硅酸三钙含量硅酸盐水泥熟料烧成过程的影响	18
4	高 C_3S 含量硅酸盐水泥熟料极限石灰率值选择及控制方法的探讨	26
5	杂质离子对硅酸盐水泥熟料烧成影响的研究进展	32
6	工业废渣—阴离子团多元复合掺杂对高 C_3S 水泥熟料烧成及性能的影响	40
7	不同阴离子在高阿利特熟料体系中的作用	45
8	磷、氟在高 C_3S 水泥熟料中的固溶及对 C_3S 结晶形态的影响	50
9	高 C_3S 硅酸盐水泥熟料组成及性能的研究	57
10	掺杂对高钙生料易烧性的影响	63
11	高胶凝性阿利特—硫铝酸钡钙矿相体系的研究	67
12	$C_3S - C_{2.75}B_{1.25}A_3\bar{S} - C_2S + C_2F$ 矿相体系的组成、结构与性能研究	74
13	CaF_2 对硫铝酸钡钙矿物形成机制的影响	80
14	阿利特—硫铝酸钡钙水泥材料制备技术的研究	87
15	掺杂对含 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物硅酸盐水泥烧成的影响	94
16	含 $C_4A_3\bar{S}$ 硅酸盐水泥中混合材反应程度的研究	107
17	含硫铝酸盐硅酸盐水泥力学性能及水化产物研究	112
18	高硅酸三钙含钡硫铝酸盐水泥研究	118
19	工业废渣对水泥生料易烧性影响试验研究	123
20	用磷渣制备高 C_3S 熟料的烧成机理研究	130
第二课题	高胶凝性和特性熟料复合体系的研究	137
21	高贝利特水泥熟料与硅酸盐水泥熟料复合体系的性能研究	138
22	高贝利特水泥的性能及其水化机理的研究	143
23	外加剂对磷铝酸盐—硅酸盐熟料复合水泥硬化浆体早期水化特性	

	影响的研究	151
24	硫铝酸盐水泥熟料对复合水泥性能影响的研究	155
25	石膏形态对硅酸盐—硫铝酸盐复合体系水泥性能的影响	160
26	磷铝酸盐与硅酸盐熟料复合水泥浆体的水化特征	165
第三课题	性能调节型辅助胶凝组分的研究	171
27	煤矸石制备性能调节型辅助胶凝组分的性能研究	172
28	煤矸石中结构基团及其化学环境变化	179
29	不同活化方法对煤矸石胶凝性能的影响	186
30	煤矸石活化过程中结构特性和力学性能的研究	191
31	煅烧煤矸石在碱溶液中离子溶出特性及结构变化的研究	198
32	煤矸石最佳热处理工艺制度的选择	207
33	粉煤灰制备性能调节型辅助胶凝组分的性能试验	212
34	外来因素对粉煤灰中结构基团及其化学环境的影响	217
35	矿物掺和料对硅酸盐水泥浆体与集料界面性能的影响	223
36	钢渣中金属铁对钢渣胶凝性能及体积安定性能的影响	229
37	钢渣粉体颗粒形态特征与其水硬活性关系的研究	234
38	赤泥的物理化学特征及其在加热处理过程中的变化	238
39	赤泥用作高性能水泥性能调节型辅助胶凝组分的研究	246
第四课题	水泥水化机理及过程控制	251
40	低水胶比下工业废渣与水泥熟料的相互作用	252
41	水胶比和辅助胶凝材料对高 C_3S 水泥水化热的影响	259
42	煤矸石活化方式对水泥水化过程的影响	267
43	煤矸石活化及水泥水化的红外分析	273
44	热活化煤矸石火山灰活性及其对水泥水化的影响	280
45	磨细钢渣矿粉对硅酸盐水泥水化过程的影响	287
46	锌盐对水泥水化历程的影响	292
47	有机缓凝剂对水泥水化历程的影响	297
48	原子力显微镜在水泥熟料单矿物早期水化产物研究中的应用	303
第五课题	高性能水泥浆体的结构形成与优化	309
49	新型镁质膨胀材料对水泥浆体收缩的补偿	310
50	高 C_3S 水泥浆体中新型镁质膨胀材料的膨胀特性	317
51	矿物掺和料对砂浆失水和干缩性能的影响	321

52	煤矸石—水泥硬化浆体的交流阻抗研究	325
53	粉煤灰火山灰反应性及其反应动力学的研究	330
54	粉煤灰—水泥硬化浆体结构形成的研究	336
55	高钙粉煤灰对水泥浆体结构与性能的影响	341
56	养护温度对高掺量粉煤灰硅酸盐水泥砂浆干缩特性影响的研究	346
57	辅助性胶凝材料与硬化水泥浆体自收缩的关系	352
第六课题	高性能水泥和水泥基材料的环境行为与失效机理	359
58	不同浓度盐酸溶液腐蚀对不同强度混凝土力学性能的影响	360
59	钢筋混凝土在盐冻、钢锈与弯曲荷载协同作用下的损伤失效研究	367
60	应力水平对混凝土早期弯曲徐变性能的影响	376
61	氯离子腐蚀与碱集料反应双重破坏因素作用下混凝土膨胀行为的 研究	384
62	二次水化产物在抑制碱—硅酸反应中的作用	390
63	含粉煤灰水泥石孔结构与碱—硅酸反应的关系	397
附录	402

第一课题

高胶凝性水泥熟料矿物 体系的研究

◆课题负责人 陈益民 沈晓冬

1 高胶凝性水泥熟料的研究

陈益民 郭随华 管宗甫

以硅酸盐水泥熟料为主要胶凝组分的水泥是当今用量最大的水泥,包括 6 大通用水泥和大坝水泥、道路水泥、白色水泥等一些特种水泥,其数量占水泥总用量的 98% 以上。硅酸盐水泥熟料主要包含 4 大矿物:硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)、铁铝酸四钙固溶体(C_4AF),这 4 种矿物在硅酸盐水泥熟料中的总量达 95% (质量分数,全书同此)甚至更高,其中 C_3S 是最主要的熟料矿物,其胶凝性能最好,是水泥强度的主要来源。 C_3S 在熟料中的含量最多,通常占 50% ~ 60%。

社会向现代化发展对水泥与混凝土的性能提出了更高的要求:施工性更好、水化热更低、强度更高、体积更稳定、耐腐蚀性和耐久性更好;同时要求水泥生产和使用过程能够消纳尽可能多的其他工业的废弃物,有利于降低环境负荷。高胶凝性的水泥熟料在制备水泥时可以消纳更多的作为混合材料的工业废渣,也有可能使水泥水化形成的水泥石具有更为致密的结构,从而使水泥基材料可能具有更有利的耐久性。因此,开发生产适于制备高性能混凝土的水泥熟料具有十分重要的意义。

提高熟料中阿利特的含量是实现改善熟料胶凝性的有效途径之一。在熟料烧成过程中, C_3S 是形成温度最高的矿物,因此, C_3S 的充分形成实际上也就代表了熟料的烧成。提高熟料的阿利特含量,也就同时要求熟料的烧成温度更高,这在现有的水泥窑中常会遇到困难。因此,加快阿利特在较低温度下的形成速度,减少熟料烧成热耗,一直是人们关注的热点。现代的窑外分解水泥窑已经可以使水泥熟料的烧成热耗接近理论热耗,而提高熟料的胶凝性成为一个迫切需要通过水泥化学研究来解决的问题。

一、复合矿化理论与低温烧成技术

掺加氟和硫的复合矿化理论与低温烧成技术是我国在 20 世纪 80 年代大量研究并取得成功的技术,已被我国数千家立窑企业大量采用,在部分回转窑上也进行了应用^[1]。这一技术可以降低熟料烧成温度 100℃ 左右,降低烧成热耗 10% 以上,同时辅以提高生料的石灰饱和系数,降低熟料的游离氧化钙,使熟料的强度普遍得到提高。

Gutt 等^[2]提出在 $CaO - C_2S - CaSO_4$ 系统中有一个过渡相 $2C_2S \cdot CaSO_4$, 于 1298℃ 分解成为 C_2S 和

CaSO₄。Gutt 等^[3]提出在 CaO - 2CaO · SiO₂ - CaF₂系统中有两个过渡相: 2C₂S · CaF₂和 3C₃S · CaF₂, 后者于 1175℃不一致熔融生成 C₃S 和液相。Gilioli 等^[4]提出在 CaO - C₂S - CaSO₄ - CaF₂系统中存在 4 个过渡相: 2C₂S · CaSO₄、2C₂S · CaF₂、C₁₉S₇ · 2CaF₂、3C₃S · 3CaSO₄ · CaF₂, 并指出 C₁₉S₇ · 2CaF₂和 3C₃S · 3CaSO₄ · CaF₂不能共存。刘宝元等^[5]通过高温 X 射线衍射 (X - ray diffraction, XRD) 分析得出: C₁₁S₄ · CaF₂在 1100℃形成, 在 1200℃分解成为 C₃S 和液相; 3C₃S · 3CaSO₄ · CaF₂在 900℃形成, 在 1035℃开始分解, 1100℃在分解物中出现液相。3C₃S · 3CaSO₄ · CaF₂的形成和分解与 C₃S 形成没有直接关系, 但是为 C₃S 的形成和晶体生长提供足够数量的液相。对于氟、硫矿化剂的机理, 更一般的看法^[6]是在单掺萤石时, 硅酸盐过渡相氟硅酸钙 A 相 C₁₉S₇ · CaF₂在 1170℃不一致熔融生成硅酸三钙和液相, 降低了 C₃S 稳定的热力学稳定温度; 在复合掺萤石和石膏时, 起主要作用的是氟硫硅钙石 3C₃S · 3CaSO₄ · CaF₂, 它在 1250℃熔融形成低温液相, 促使硅酸三钙通过液相扩散的形成过程加速进行, 从而使阿利特大量形成的温度从 1350℃降低到 1250℃。

冯培植等^[7]认为: 3C₃S · 3CaSO₄ · CaF₂在较大的 F⁻/SO₃质量比值范围内都可以形成, 其形成温度为 1000℃。F⁻/SO₃ = 0.101 ~ 0.526 范围内出现的中间过渡相是 3C₃S · 3CaSO₄ · CaF₂, 而 C₁₉S₇ · 2CaF₂不能形成。因此, 在含有 CaF₂和 CaSO₄熟料的低温烧成过程中, 起重要作用的是 3C₃S · 3CaSO₄ · CaF₂, 它的最佳掺量为 10% ~ 20%, 因而在硅酸盐水泥配料中 CaF₂和 CaSO₄的适宜配入量为: $w(\text{CaF}_2) = (10\% \sim 20\%) \times 7.78/100$, $w(\text{SO}_3) = 3.08w(\text{CaF}_2)$ 。

二、超高 C₃S 含量的水泥熟料烧成技术

提高 C₃S 含量是提高水泥熟料胶凝性能的有效途径。对于 C₃S 含量在 70% 以上的硅酸盐水泥熟料已经有了一些实验室的成功经验。

采用离子掺杂的方法可以降低 C₃S 大量生成的温度, 从而在正常的烧成温度范围内提高 C₃S 含量。例如, 在任祥泰等^[8]关于含氟硫复合矿化剂的体系高温相区分析的基础上, 叶瑞伦等^[9]将配合生料的组成点控制在 3C₂S · 3CaSO₄ · CaF₂ - 2C₂S · CaSO₄ - C₄A₃S̄ - C₄AF - C₃S - C₂S 相区内, 给出石灰饱和系数 $KH = \{w(\text{CaO}) - [0.7w(\text{SO}_3) + 1.05w(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.55w(\text{Al}_2\text{O}_3)]\} / 2.8w(\text{SiO}_2)$ 。

生料中, Al₂O₃含量为 3% ~ 6%, KH 为 0.92 ~ 0.98, $w(\text{SO}_3)/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.15 \sim 1.45$, 掺加适量的氟硫复合矿化剂, 在 1300℃煅烧制成的熟料中硅酸三钙含量为 70% 左右、无水硫铝酸钙含量为 3% ~ 10%、高温煅烧石膏含量不超过 6%, 还有少量其他矿物(见表 1-1)。用这一熟料磨细制成的水泥有相当高的强度(见表 1-2), 按原国家标准^[10]可以达到 625R 的强度标号。这一水泥在生料配料时不掺铁粉, 在水泥粉磨时不掺石膏。

表 1-1 掺氟硫复合矿化剂的超高 C₃S 熟料化学成分和矿物组成计算值

编号	组成及含量/%											KH
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	CaF ₂	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ A ₃ S̄	f - CaSO ₄	
1	61.66	4.07	19.89	1.77	5.85	1.87	1.90	73.38	6.85	5.86	4.95	0.96
2	60.50	3.85	19.76	1.67	4.96	2.02	1.35	73.09	6.80	5.55	3.70	0.96
3	60.61	5.07	18.83	1.84	6.00	2.30	1.39	74.56	3.24	7.76	3.58	0.98

表 1-2 超高 C₃S 水泥的性能

比表面积/ m ² ·kg ⁻¹	安定性	标准稠度 用水量/%	凝结时间		抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
			初凝	终凝	3d	7d	28d	3d	7d	28d
302	合格	23.5	1h29min	2h9min	49.1	59.3	73.0	7.1	7.8	8.8
315	合格	25.0	1h5min	1h35min	51.5	66.9	69.1	7.3	7.9	8.7
298	合格	25.5	1h32min	2h21min	49.2	58.3	68.1	6.4	7.3	8.4

注 按照国家标准^[10]检验。

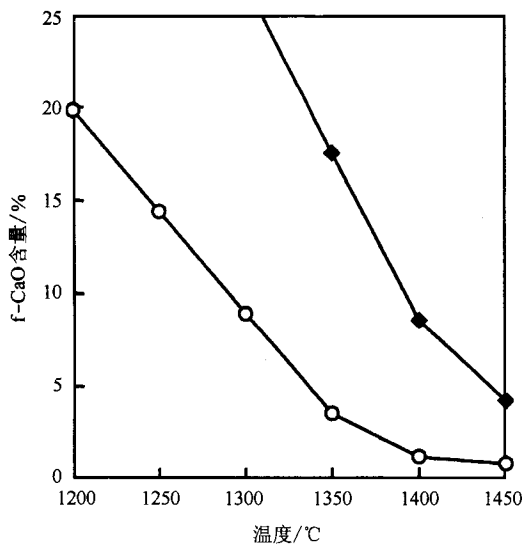


图 1-1 掺 1% CuO 对高 C₃S 生料易烧性的影响^[11]

○—掺 1% CuO ◆—无 CuO

侯贵华等^[11]设计了一种 KH。硅酸率 SM 和铝氧率 IM 分别为 0.98、2.4 和 2.4 的硅酸盐水泥熟料组成,在该生料中掺入 1% CuO,在各个温度保温 30min 的游离 CaO 含量测定结果见图 1-1。没有掺杂的生料在 1450℃ 不能烧成,掺入 1% 的 CuO 对于生料易烧性有很大的改善。X 射线衍射分析及显微分析结果表明:1450℃ 的烧成样中 C₃S 的含量为 73.37%,其晶体尺寸大、晶界清晰。因此,该高 C₃S 熟料可以在传统水泥烧成制度下烧成。在 1450℃ 烧成的熟料中加入 50% 的粉煤灰及 5% 的石膏制得水泥,该水泥的性能符合强度等级为 32.5 的粉煤灰水泥标准要求(见表 1-3)。

表 1-3 高 C₃S 熟料掺 50% 粉煤灰制成水泥的性能

比表面积/ m ² ·kg ⁻¹	标准稠度 用水量/%	安定性	凝结时间		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
			初凝	终凝	3d	28d	3d	28d
350	27	合格	1h58min	2h52min	3.2	5.9	13.2	37.3

注 按照国家标准^[12]检验。

文献^[13,14]的大量实验结果表明:掺入少量含磷组分并与氟离子复合,或者掺入适量钢渣,在较宽的掺量范围内,可明显改善超高 C₃S 含量熟料的易烧性。采用这些掺杂方式成功地制成了阿利特含量高达 70% 左右的熟料,该熟料的 28d 强度超过 70MPa,甚至高于 80MPa,可以掺入较多的辅助胶凝组分,实现水泥生产的低环境负荷。

作者采用石灰石、黏土、铁粉作为主要原料,以石英砂和矾土进行矫正,由掺入磷渣引入少量磷,配制成高饱和比的生料,熟料的设计 KH = 0.96,硅酸率 SM = 2.5 ~ 2.7,铝氧率 IM = 1.62。熟料 C₃S 含量在 71% ~ 72%。由图 1-2 可见:掺入少量磷后生料的易烧性良好。实验结果还表明:在生料中配入适量钢渣,也可以烧成 C₃S 含量高达 70% 左右的熟料,其原因可能是钢渣中含有少量 P₂O₅,也可能钢渣本身已经

含有部分熟料矿物。表 1-4 为复合掺加氟和磷的设计熟料率值和矿物组成,其中 SO_3 为原料中带入,非特意掺加。在 $1450^\circ C$ 烧成熟料,加入 6% 石膏磨制成水泥,测得水泥性能列于表 1-5。由表 1-5 可见,掺氟和磷烧制成的高 C_3S 熟料强度高于未掺杂的熟料。

表 1-4 掺少量氟和磷的设计熟料率值与矿物组成

编号	设计熟料率值			设计矿物组成/%				掺杂/%			f-CaO 含量/% ($1450^\circ C$)
	KH	SM	IM	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	SO_3	CaF_2	P_2O_5	
F1	0.97	2.53	1.62	72.2	6.2	8.3	9.7	0.13	—	—	0.75
F3	0.97	2.53	1.62	71.8	5.8	8.2	9.6	0.13	0.61	0.32	0.56
F9	0.97	2.53	1.52	71.5	5.9	8.2	9.6	0.13	0.61	0.63	0.27

表 1-5 掺少量氟和磷的高 C_3S 含量熟料的性能

编号	凝结时间		细度/%	比表面积/ $m^2 \cdot kg^{-1}$	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
	初凝	终凝			3d	7d	28d	3d	7d	28d
F1	2h31min	5h1min	1.6	307	5.5	7.0	9.5	31.3	45.4	65.4
F3	4h36min	5h17min	2.4	328	5.9	8.2	10.3	34.3	50.6	70.9
F9	3h46min	4h46min	2.0	337	6.2	7.8	9.5	36.4	51.6	70.6

注 按照国家标准^[12]检验。

吴秀俊^[15]研究了磷渣的矿化作用。电炉磷渣的化学成分如表 1-6 所示。表 1-7 的数据表明:随 P_2O_5 含量增加,熟料的强度逐渐下降,当熟料中 P_2O_5 含量超过 2.5% 后就无法生产出合格的水泥。电炉磷渣中还含有少量氟。图 1-3 示出生料中电炉磷渣掺量增加可以改善生料的易烧性。

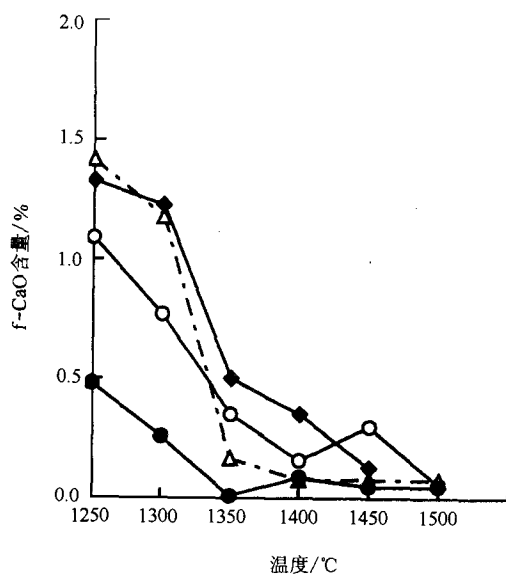


图 1-2 掺入少量磷渣的生料易烧性实验结果

◆—磷渣掺量为 4% ○—磷渣掺量为 6%
△—磷渣掺量为 8% ●—磷渣掺量为 10%

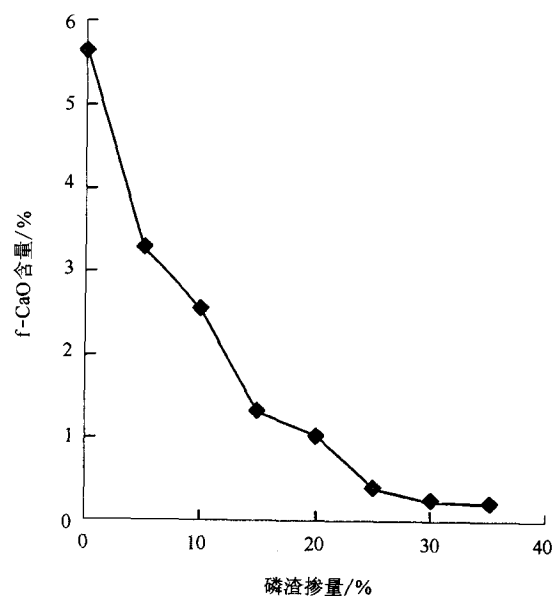


图 1-3 电炉磷渣掺量对 $1350^\circ C$ 煅烧熟料游离 CaO 含量的影响

表 1-6 电炉磷渣的化学成分

产地	化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	F ⁻	K ₂ O	Na ₂ O
建德		38.12	4.21	0.67	47.68	2.50	3.48	2.50	—	—
昆明		40.89	4.16	0.24	44.64	2.12	0.77	2.65	0.15	0.25
德国		42.89	2.10	0.20	47.20	2.00	1.80	2.50	0.20	0.20
前苏联		43.00	3.40	0.20	45.00	—	3.00	2.70	—	—

注 表中数据以%表示。

表 1-7 P₂O₅含量对熟料强度的影响

编号	设计熟料率值			P ₂ O ₅ 含量/%	f-CaO含量/%	抗压强度/MPa		
	KH	SM	IM			3d	7d	28d
P1	0.94	1.80	2.60	0.24	3.80	30.47	51.25	59.88
P2	0.93	1.83	2.57	0.90	3.02	24.40	39.00	57.23
P3	0.91	1.89	2.60	1.54	5.32	19.70	31.46	47.63
P4	0.90	1.89	2.38	2.26	7.27	9.60	17.05	48.51
P5	0.92	1.96	2.42	2.70	10.40	0	0	0

注 按照国家标准^[10]检验。

表 1-8 给出了实验室小窑烧制的不同磷渣掺量的熟料率值和强度。将 4 种主要成分 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 按照 96% 计算,扣除 4% 其他少量成分后计算出 C₃S 含量列于表 1-8,由于没有 SO₃ 含量的数据,计算时没有扣除由于 SO₃ 和 P₂O₅ 等引起的 C₃S 含量的降低值。由表 1-8 可知:随 P₂O₅ 含量的增加,游离 CaO(f-CaO)含量下降,熟料强度提高,但是,这些强度值低于表 1-5 中相应的强度,可能的原因是熟料中游离 CaO 含量偏高,致使 C₃S 含量较低。

表 1-8 实验室小窑熟料的生料率值和熟料强度

磷渣掺量/%	熟料率值			f-CaO含量/%	C ₃ S含量/%	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa			
	KH	SM	IM			3d	7d	28d	3d	7d	28d	90d
0	0.97	2.71	2.73	5.19	51.33	4.90	5.48	6.86	25.3	32.7	45.8	56.7
10	1.00	3.06	2.83	4.39	60.79	4.31	5.78	7.45	27.5	36.3	50.6	64.7
15	0.98	2.62	2.68	4.20	57.58	5.10	5.78	7.55	27.4	38.6	54.3	70.8
20	0.97	2.29	2.56	3.64	55.38	6.08	7.25	7.94	39.9	51.6	64.4	78.8
30	0.97	4.68	2.88	3.87	62.67	6.57	7.54	8.62	42.2	53.6	67.4	81.3

注 按照国家标准^[10]检验。

童雪莉等^[16]研究了 P₂O₅ 含量从 1% 到 5% 的熟料烧成过程和磷对硅酸盐矿物形成过程的影响,分析了磷在熟料各个相中的分布,结果表明:掺入磷有利于 C₂S 的形成和高温型 C₂S 的稳定,但是在 P₂O₅ 含量从 2% 到 10% 范围内,无论是采用 3CaO + SiO₂ 还是 C₂S + SiO₂ 配料,都不利于 C₃S 的形成和稳定,掺入过多

的磷甚至会使已经形成的 C_3S 分解(见表 1-9)。当 P_2O_5 含量达到 5% 时,水泥熟料中阿利特将不能形成。经电子探针分析,熟料中的磷主要分布在贝利特相中,在阿利特中也有少量分布。表 1-10 给出了部分强度数据。熟料中 P_2O_5 含量低于 1% 时,水泥的凝结时间稍有延长,对强度性能影响不大。随着磷含量的增加,水泥的强度尤其是早期强度明显下降。 P_2O_5 含量为 5% 的熟料制成的水泥其凝结时间和安定性均不合格,几乎没有强度。

表 1-9 在 1450°C 保温 2h 时掺入的磷对硅酸盐矿物形成与分解的影响

原料组成/%	$\frac{n(CaO)}{n(SiO_2)}$	P_2O_5 掺量/%	f-CaO 含量/%	由 f-CaO 计算出硅酸钙形成或分解率
65.11w(CaO) + 34.89w(SiO ₂)	2	0	0.40	约 99% CaO 与 SiO ₂ 化合
57.85w(CaO) + 31w(SiO ₂) + 11.15w(C ₃ P)	2	5.1	0.39	约 99% CaO 与 SiO ₂ 化合
73.75w(CaO) + 26.25w(SiO ₂)	3	0	7.43	约 90% CaO 与 SiO ₂ 化合
50.53w(CaO) + 25.1w(SiO ₂) + 4.375w(C ₃ P)	3	2.0	27.00	约 60% CaO 与 SiO ₂ 化合
75.44w(β -C ₂ S) + 24.56w(CaO)	3	0	8.74	约 64% CaO 与 SiO ₂ 化合
75.44w(β -C ₂ S) + 24.56w(CaO) + 21.8w(C ₃ P)	3	10	21.20	约 14% β -C ₂ S 与 SiO ₂ 化合
93.45w(C ₃ S) + 6.55w(C ₃ P)	3	3	2.76	约 11% C ₃ S 分解
78.15w(C ₃ S) + 21.85w(C ₃ P)	3	10	14.30	约 58% C ₃ S 分解

表 1-10 含磷熟料掺 4% 石膏制成水泥的性能

熟料率值			P_2O_5 含量/%	f-CaO 含量/%	比表面积/ $cm^2 \cdot g^{-1}$	凝结时间		抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
KH	SM	IM				初凝	终凝	3d	7d	28d	3d	7d	28d
0.88	2.20	1.27	0	0.66	3444	1h40min	2h47min	7.2	8.0	9.5	34.8	51.8	79.8
0.92	2.29	1.20	0	1.95	3184	1h19min	2h21min	6.7	7.7	10.2	35.2	50.6	76.2
0.90	2.17	1.25	0.93	0.45	3210	3h20min	4h33min	6.7	7.7	9.6	32.8	50.2	76.6
0.91	2.24	1.2	1.47	1.10	3120	2h12min	3h24min	5.3	7.1	8.8	25.4	38.5	64.0
0.89	2.23	1.27	2.22	0.48	3100	3h8min	4h35min	3.7	5.3	8.1	16.6	25.8	62.6
0.96	2.16	1.12	1.07	0.79	3225	2h45min	3h46min	6.9	8.0	9.7	37.6	57.6	82.5
0.94	2.31	1.18	1.50	0.54	3506	—	—	5.9	7.0	9.1	31.4	46.2	74.9
0.94	2.31	1.19	2.50	1.07	3565	—	—	4.1	5.3	8.3	18.7	—	70.1

注 按照国家标准^[10]检验。

三、阿利特硫铝酸盐熟料

在硅酸盐水泥熟料中引入适量硫铝酸盐矿物可以有效提高胶凝性能,这种水泥通常称为阿利特硫铝酸盐水泥或改性硅酸盐水泥,其中,硫铝酸盐和阿利特的含量与其比例是能否烧成和实现高强度和水化产物高致密性的重要因素。这种熟料的烧成过程要兼顾到阿利特的形成和避免硫铝酸钙的分解。

李秀英等^[17]在硅酸盐水泥熟料中引入硫铝酸钙矿物,发明了阿利特硫铝酸盐水泥,并称之为改性硅酸盐水泥,曾经在水泥厂投入实际生产。这一水泥早期和后期强度均很高,可以参加较多的混合材料而

不至于过度降低水泥强度。该水泥水化产生的水泥石结构十分致密,具有十分优越的耐久性。但是这一水泥熟料的烧成温度范围较窄,生产控制较硅酸盐水泥熟料困难。沈晓冬^[18]等对这一水泥熟料的烧成作了研究。图 1-4 为 1400℃烧成的含 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物硅酸盐水泥熟料的 X 射线衍射(XRD)图,该水泥熟料的矿物组成主要为 C_3S 、 C_2S 、 $C_4A_3\bar{S}$,另外还含有少量的氟硅酸钙($11CaO \cdot 4SiO_2 \cdot CaF_2$),其中, $C_4A_3\bar{S}$ 含量的理论计算值约为 8%,水泥的强度数据见表 1-11。由表 1-11 可知,这一水泥具有很高的强度。总之,该水泥的工业化生产工艺还有待于更深入的研究。

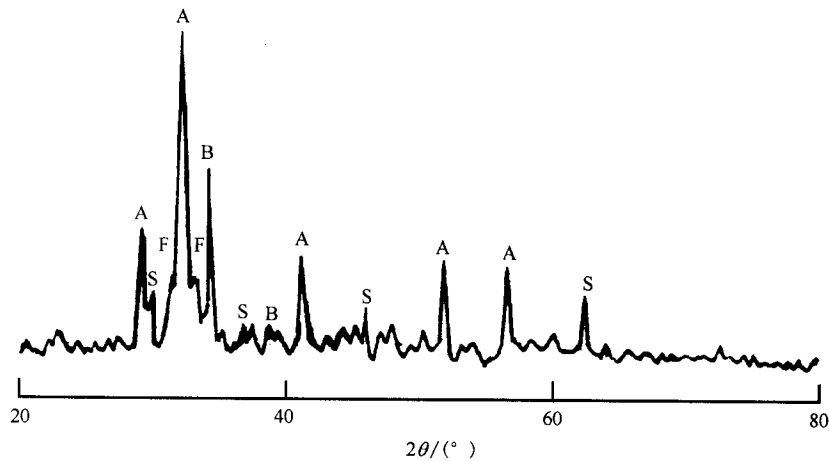


图 1-4 1400℃烧成的阿利特硫铝酸盐水泥熟料 X 射线衍射图

A— C_3S B— C_2S S— $C_4A_3\bar{S}$ F— $C_{11}S_4 \cdot CaF_2$

表 1-11 阿利特硫铝酸盐水泥的性能

细度/%	标准稠度 用水量/%	凝结时间		抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
		初凝	终凝	1d	3d	28d	1d	3d	28d
4.8	25.5	1h35min	3h15min	4.2	6.0	9.20	17.6	32.4	65.0

注 按照国家标准^[12]检验。

由此可见:掺杂高阿利特的高胶凝性水泥熟料具有与传统熟料相同的矿物种类和较宽的烧成温度范围,原料来源广泛,生产控制比较容易,熟料强度明显高于常规的熟料。在硅酸盐水泥熟料中,引入无水硫铝酸钙矿物虽然可以获得很好的胶凝性能,也可以在消纳较多混合材的同时得到较致密的水泥石结构,但是,其烧成温度范围偏窄的问题至今尚未得到有效解决,熟料中阿利特含量不宜提高,生产控制比较困难,熟料本身的强度也不如高阿利特熟料那么高,其发展前景尚不明确。

四、结论与展望

1. 提高水泥熟料的胶凝性是提高水泥性能的重要因素,在硅酸盐水泥熟料中 C_3S 是提供胶凝性的最主要矿物,提高熟料中 C_3S 的含量是提高水泥胶凝性的重要途径,也是水泥化学和水泥工业的一个发展方向。降低 C_3S 大量形成的温度,加快 C_3S 生成的速度,一直是研究的重点。

2. 将熟料中 C_3S 含量提高到 70% 以上, 是提高熟料胶凝性的有效途径, 对于这种超高 C_3S 含量的水泥熟料而言, 掺杂是比较有效的。研究表明: 采用氟、硫复合矿化剂, 掺加 1% CuO , 或者掺加适量的 P_2O_5 或复合掺加磷与氟, 都有可能在正常温度烧成熟料, 降低熟料的游离 CaO , 使熟料强度高于普通的熟料, 但是, 磷的掺量应该限制在一定数值以下, 否则熟料将不能烧成或者不能制成合格的硅酸盐水泥熟料, 因为过量的磷将导致 C_3S 的分解。

3. 在硅酸盐水泥熟料中引入适量硫铝酸钙也可以制成高胶凝性的水泥熟料, 但是, 需要解决矿物合理匹配和烧成温度范围过窄的问题。

参考文献

- [1] Li Peiquan, Liu Changfa, Su Muzhen, et al. Research and Application of Composite Mineralizer in Rotary Kiln [A]. 9th International Congress on the Chemistry of Cement[C], Vol.2. New Delhi, India, 1992, 393 ~ 398
- [2] Gutt W, Smith M A. Study of the role of colcalcium sulphate in the manufacture of portland cement clinker [J]. Trans Brit Ceram Soc, 1968, 67(10):487 ~ 509
- [3] Gutt W, Osborne G J. The system $CaO - 2CaO \cdot SiO_2 - CaF_2$ [J]. Trans Brit Ceram Soc, 1970, 69(3):125
- [4] Gilioli C, Massazza F, Fezzuoli. Study on clinker of calcium silicates bearing CaF_2 and $CaSO_4$ [J]. Cem and Concr Res, 1979, 9(3):295 ~ 301
- [5] 刘宝元, 李秀英. 高温 X 射线衍射法研究烧成熟料中的过渡相[J]. 硅酸盐学报, 1981, 9(4):456 ~ 465
- [6] 陈益民. 氟硅酸钙 A 相及其与 C_3S 形成的关系:[学位论文]. 杭州: 浙江大学, 1985
- [7] Feng Peizhi, Yin Hongfeng, Tong Damao. The promoting effect of CaF_2 and $CaSO_4$ on the formation of C_3S [A]. In: Proceedings of 1985 Beijing International Symposium on Cement and Concrete[C]. Vol 1. Beijing: China Building Industry Press, 1985. 162 ~ 173
- [8] 任祥泰, 柳玉娥. 在 $CaO - C_2S - C_3A - C_4AF - CaSO_4 - CaF_2$ 系统中相区的研究[J]. 硅酸盐通报, 1984 (6):14 ~ 22
- [9] 叶瑞伦, 朱教群. 超高阿利特水泥的研究[A]. 见: 第四届水泥学术会议论文集[C]. 北京: 中国建材工业出版社, 1992. 337 ~ 339
- [10] 张大同, 赵福欣, 范继权. GB 175—1985 硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥[S]. 北京: 中国标准出版社, 1985
- [11] 侯贵华, 沈晓冬, 许仲梓. 高 C_3S 硅酸盐水泥熟料组成设计及矿物形成的研究[A]. 中国硅酸盐学会 2003 年学术年会水泥基材料论文集[C]. 北京: 中国硅酸盐学会, 2003. 246 ~ 251
- [12] 白显明, 颜碧兰, 王文义, 等. GB 175—1999 硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999
- [13] 郭随华, 陈益民, 管宗甫, 等. 铝率及液相性质对高硅酸三钙含量的硅酸盐水泥熟料烧成过程影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3):340 ~ 345
- [14] 管宗甫, 陈益民, 郭随华, 等. 不同阴离子在高 C_3S 熟料体系中的作用[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3):

317 ~ 320

- [15] 吴秀俊. 电炉磷渣矿化机理的探讨[A]. 见:第四届水泥学术会议论文集[C]. 北京:中国建材工业出版社,1992. 814 ~ 819
- [16] 童雪莉,张晓东. 磷对硅酸盐水泥熟料矿物组成影响的研究[J]. 硅酸盐学报,1986,14(1):56 ~ 62
- [17] 李秀英,童雪莉,范家俊,等. 一种阿利特硫铝酸盐钙水泥的组成及制造方法[P]. 中国专利, 86103649,1988 - 10 - 26
- [18] 沈晓冬,等. 含 $C_4A_3\bar{S}$ 矿物硅酸盐水泥熟料的制备[A]. 高性能水泥制备和应用的基础研究 2003 年度总结和研讨会[C], 上海, 2004

2 高 C_3S 含量硅酸盐水泥熟料烧成 掺杂物质及掺杂效应的研究

郭随华 陈益民 管宗甫 秦守婉

高 C_3S 含量硅酸盐水泥熟料是制备高胶凝性水泥的关键, 它将对水泥混合材活性的激发起重要作用^[1,2]。众所周知, 水泥熟料的胶凝性主要取决于熟料中 C_3S 的含量及其晶型晶貌特征, 熟料中 C_3S 含量高, 结晶完整, 则熟料的强度较高, 故提高熟料中 C_3S 含量、控制 C_3S 的晶型晶貌是提高熟料胶凝性的有效手段。但是, 高 C_3S 含量硅酸盐水泥熟料矿物体系中, C_3S 的含量由在一般熟料中的 55% 提高至 70% 以上, 水泥熟料的煅烧将面临烧成温度过高的困难, 而提高煅烧温度某些离子稳定的 C_3S 晶型水化活性并不高, 因此, 通过物理化学手段改善生料的易烧性, 控制 C_3S 的晶型晶貌, 成为高胶凝性高 C_3S 含量硅酸盐水泥熟料的技术关键^[1,3]。水泥熟料常规成分以外的某些杂质离子或离子团(包括某些固体废弃物)对熟料的烧成和性能有较大影响, 能够改善熟料的易烧性和胶凝性, 因而日益受到人们的重视^[4]。

鉴于此, 本文探讨了适用于促进高 C_3S 含量硅酸盐水泥熟料高温烧成和提高其水化活性的有效掺杂元素和掺杂方法。

一、实验

1. 原材料

选用国内某水泥厂的石灰石、黏土和硫酸渣等作为水泥生料配制的主要原料, 采用少量石英砂或矾土作为硅、铝质校正原料。实验中所采用的掺杂物质种类参见表 2-1, 其中矿化剂 A 是一种含有大量 F、S 成分的复合矿化剂。CaSO₄·2H₂O、CaF₂、P₂O₅、Li₂CO₃ 和 BaSO₄ 等及单矿物的配料均采用化学试剂。

2. 配料方案

本实验中, 各熟料试样的 C_3S 含量均在 70% 以上。熟料组成硅酸率(SM)包含了常见水泥生产设计的各个数值范围, 如 3.05、2.81、2.53 及 1.99 等; 熟料铝氧率(IM)一般控制在 1.61 左右, 对于高硅熟料控制在 2.96 左右, 低硅熟料控制在 0.95 左右。

掺杂元素的种类包括阳离子掺杂、阴离子掺杂和工业废渣掺杂三大类; 复合掺杂研究包括阴离子复合掺杂、阴阳离子复合掺杂、阴离子化合物与废渣的复合掺杂和废弃物或废渣之间的复合掺杂等, 并和传