

胶凝材料

——水泥、石灰、石膏的
生产和性能

刘巽伯 魏金照 孙丽玲 编

同济大学出版社

胶 凝 材 料

—水泥、石灰、石膏的生产和性能—

刘巽伯 魏金照 孙丽玲 编

同济大学出版社

内 容 提 要

本书重点阐述硅酸盐水泥的生产工艺和应用技术。书中系统介绍混合材料的组成、特性、掺加混合材料的各种通用的水泥品种及常用的特种水泥,并对石膏、石灰、镁质胶凝材料的生产和应用技术作详细介绍。本书的特点是运用科研理论成果剖析生产实际问题,解决生产中的种种问题。本书可作为高等院校建筑材料及制品专业、无机非金属材料专业的教学用书,也可供科研、设计单位、有关工矿企业科技、生产人员参考。

责任编辑:曹炽康

封面设计:王肖生

胶 凝 材 料

——水泥、石灰、石膏的生产和性能

刘巽伯 魏金照 孙丽玲 编

同济大学出版社出版

新华书店上海发行所发行

浙江上虞汤浦印刷厂排版

上海群众印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 11.5 字数: 294 千字

1990年4月第一版 1990年4月第一次印刷

印数: 1—3000 定价: 5.00元

ISBN 7-5608-0508-6/TU·64

前 言

本书为高等学校建筑材料及制品专业以及无机非金属材料专业的教学用书。

我们在编写本书时,力求做到理论与生产实际相结合。在阐述基本理论知识的同时尽量与生产应用技术结合。在说明材料的组成、结构时,注意其与宏观性质之间的有机联系。在介绍材料的生产过程时,注意分析其对材料工程性能的内在影响。总的目的是为研究解决生产实际问题时提供思路。

全书以具有典型性的硅酸盐水泥为重点,系统地阐述了其组成、水化硬化和工程性质,概括地说明了硅酸盐水泥的生产工艺技术;并在此基础上,举一反三地引伸出其他品种水泥,针对其特点进行分析比较。在编排上采取先集中介绍各种混合材料,再分别介绍各种掺加混合材料水泥的方式,既避免了某些重复,又便于掌握它们的特性。另外,非水硬性胶凝材料在本书中也占有一定篇幅。

为减少与后续课程的重复,书中对涉及混凝土与制品加工制备的内容,只作简略介绍。

本书由魏金照主编,并编写绪论和第一、四章;刘巽伯编写第二、三、五、六章;孙丽玲编写第七、八章。

在本书的编写过程中,编者根据近年来教学改革的经验,在内容选择上进行了认真的研究,并汲取了有关教材的部分内容,但由于编者水平有限,书中不妥之处甚至错误在所难免,谨请读者批评指正。

全书由沈威教授主审,编者对主审人给予的热情指导,表示衷心的感谢。

编 者 1989 年 7 月于同济大学

目 录

绪论	(1)
第一章 石膏胶凝材料	(5)
第一节 石膏胶凝材料的原料	(5)
第二节 石膏的各种变体	(8)
第三节 建筑石膏和高强石膏	(10)
第四节 硬石膏胶凝材料	(16)
第五节 石膏胶凝材料的应用	(19)
第二章 石灰	(21)
第一节 概述	(21)
第二节 石灰的原料	(21)
第三节 石灰石的煅烧	(23)
第四节 石灰的消化	(26)
第五节 石灰的硬化	(29)
第六节 石灰的技术性质	(30)
第七节 石灰的应用	(31)
第八节 生石灰粉	(32)
第三章 镁质胶凝材料	(34)
第一节 镁质胶凝材料的原料	(34)
第二节 镁质胶凝材料的生产	(35)
第三节 镁质胶凝材料的调和剂和硬化	(36)
第四节 镁质胶凝材料的性质	(38)
第五节 镁质胶凝材料的应用	(38)
第四章 硅酸盐水泥	(40)
第一节 水泥生产和应用的基本概念	(40)
一、混凝土和砂浆	
二、水泥的类型与国家标准	
三、硅酸盐水泥的生产	
第二节 硅酸盐水泥熟料的组成	(47)
一、熟料矿物组成和性能	
二、熟料的率值	
三、熟料矿物组成的计算	
第三节 硅酸盐水泥的水化和硬化	(56)
一、熟料矿物的水化	
二、硅酸盐水泥的水化	
三、水化速率	
四、水化过程	
五、水泥的凝结硬化过程	
六、硬化水泥浆体的组成和结构	

第四节 硅酸盐水泥的性能.....	(78)
一、凝结时间	
二、强度	
三、体积变化	
四、水化热	
五、泌水性和保水性	
六、抗渗性	
七、抗冻性	
八、环境介质的侵蚀	
九、碱集料反应	
十、耐久性的改善途径	
第五节 煅烧与粉磨工艺.....	(107)
一、熟料的煅烧	
二、硅酸盐水泥粉磨工艺	
第五章 水泥混合材料.....	(116)
第一节 概述.....	(116)
一、活性混合材料	
二、非活性混合材料	
第二节 粒化高炉矿渣.....	(117)
一、高炉矿渣的形成与分类	
二、高炉矿渣的化学成分、矿物组成和结构	
三、矿渣质量的评定	
四、矿渣的粒化	
第三节 火山灰质混合材料.....	(122)
一、火山灰质混合材料的种类	
二、火山灰质混合材料的活性评定	
第四节 粉煤灰.....	(125)
一、粉煤灰的成分和结构	
二、粉煤灰的质量要求	
第五节 钢渣和化铁炉渣.....	(127)
一、钢渣	
二、化铁炉渣	
第六章 掺混合材料的水泥.....	(131)
第一节 矿渣硅酸盐水泥.....	(131)
一、矿渣水泥的生产	
二、矿渣水泥的硬化过程	
三、火山灰水泥的性质和用途	
第二节 火山灰质硅酸盐水泥.....	(134)
一、火山灰水泥的生产	
二、火山灰水泥的硬化过程	
三、火山灰水泥的性质和用途	
第三节 粉煤灰硅酸盐水泥.....	(136)
一、粉煤灰水泥的生产	
二、粉煤灰水泥的硬化过程	
三、粉煤灰水泥的性质和用途	

第四节 无熟料和少熟料水泥·····	(138)
一、石灰火山灰质水泥和石灰矿渣水泥	
二、砌筑水泥	
三、石膏矿渣水泥	
四、钢渣水泥	
第七章 铝酸盐水泥·····	(142)
第一节 高铝水泥·····	(142)
一、化学成分和矿物组成	
二、高铝水泥的水化硬化过程	
三、高铝水泥的性质	
第二节 低钙铝酸盐耐火水泥·····	(147)
一、化学成分和矿物组成	
二、品质指标	
三、性能与应用	
第三节 快硬硫铝酸盐水泥·····	(150)
第四节 氟铝酸钙型水泥·····	(152)
第八章 特种水泥·····	(154)
第一节 概述·····	(154)
第二节 快硬硅酸盐水泥·····	(155)
第三节 膨胀水泥·····	(156)
一、硅酸盐膨胀水泥和自应力水泥	
二、明矾石膨胀水泥	
三、铝酸盐自应力水泥	
四、膨胀硫铝酸盐水泥和自应力硫铝酸盐水泥	
第四节 油井水泥·····	(161)
第五节 抗硫酸盐硅酸盐水泥·····	(163)
第六节 大坝水泥·····	(165)
第七节 白水泥和彩色水泥·····	(168)
第八节 耐酸水泥·····	(170)
附录·····	(173)
一、常用原子量与分子量表(1985年资料)·····	(173)
二、常用单位及其换算·····	(174)
参考文献·····	(175)

绪 论

一、胶凝材料的定义和分类

凡能在物理、化学作用下,从具有流动性的浆体变成坚固的石状体,并能胶结其他物料,且有一定机械强度的物质,统称为胶凝材料,又称胶结材料。

胶凝材料分无机和有机两大类。沥青和各种树脂属于有机胶凝材料。无机胶凝材料按照硬化条件,则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,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。而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、耐酸胶凝材料等。

二、胶凝材料发展简史

胶凝材料的发展,有着极为悠久的历史。远在距今约 4000~10000 年的新石器时代,由于石器工具的进步,挖穴建室的建筑活动已经兴起。人们就使用粘土来抹砌简易的建筑物,有时还掺入稻草、壳皮之类植物纤维加筋增强。但未经煅烧的粘土并无抗水能力,且强度很低,另外,在我国新石器时代的遗址中,还发现用天然姜石捣碎成粉,夯实而成柱基以及铺砌的地面和四壁等,甚为光滑坚硬。经测定,这种姜石是二氧化硅含量高的石灰质原料,是黄土中的钙质结核。在仅仅以大地为源的建筑活动中,能有意识地将姜石用于特定场合,不能不说是当时居室建筑的一大进步。

随着火的使用,约在公元前 1000~3000 年,中国、埃及、希腊以及罗马等国就已开始利用经过煅烧所得的石膏和石灰来调制建筑砂浆。例如在公元前 1300 年,我国商代晚期的都城,现河南省安阳市附近的小屯村殷墟遗址中,发现已经用石灰涂抹粉饰墙面。又如古埃及的金字塔、我国著名的万里长城以及其他许多宏伟的古建筑,都是用石灰、石膏作为胶凝材料砌筑而成的。

随着生产的发展,逐渐要求有强度较高并能防止被水浸析和冲毁的胶凝材料。到公元初,古希腊人和罗马人都已发现,在石灰中掺加某些火山灰沉积物,不仅能提高强度,而且能抵御水的侵蚀。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。在我国古代建筑中用石灰、黄土、河沙混合制成的“三合土”,实际上也是一种石灰—火山灰材料。随后人们又发现,将碎砖、废陶器等磨细后与石灰混合,同样能具有水硬性。从而发展到人工制造火山灰质材料(如烧粘土)。

到十八世纪后半期,先后出现了用粘土质石灰石经煅烧后制成的水硬性石灰和罗马水泥。并在此基础上,发展到用天然水泥岩(粘土含量在 20~25% 左右的石灰石)煅烧、磨细而制得天然水泥。

十九世纪初期(1810~1825 年),已经开始采用人工配合原料,高温煅烧,再经磨细的方法制造水硬性胶凝材料,其煅烧温度达到能使物料部分熔融,即产生烧结的程度。据我国清末出

版的译著《鍊石编》记载,1924年英人爱斯匹定(J. Aspdin)获得制波特兰水泥专利,其法如下:“用灰石或砌街石,取以碾细,又泥土,皆有限数,加水搅和,以手指捻之,不觉有粗粒,然后置于袋内,令风吹干,或晒或烘,敲碎成合式之块,置于窑炉,令逐出炭氧气,磨细成极细粉……”,即成水泥。因为这种胶凝材料结硬后的外观颜色与当时建筑上常用的英国波特兰出产的石灰石相似,故称之为波特兰水泥(Portland Cement),我国称硅酸盐水泥。这种材料不但强度高,能在水中硬化,而且具有良好抗水性。其首批大规模使用的实例是英国于1825~1843年修建的泰晤士河隧道工程。

硅酸盐水泥出现后,应用日益广泛,对于工程建设起了很大的作用。但随着现代工业的发展,仅仅硅酸盐水泥、石灰、石膏等几种胶凝材料又远远不能满足工业建筑和军事工程的需要。到二十世纪初,就逐渐出现了各种不同用途的硅酸盐水泥,如快硬水泥、抗硫酸盐水泥、大坝水泥以及油井水泥,等等。另有1907~1909年发明的以低碱性铝酸盐为主要成分的高铝水泥,具有早强快硬和抗硫酸盐特性。近二十多年来,又陆续出现了硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥等品种,从而使水硬性胶凝材料又进一步发展成更多类别。

近代应用最广泛的胶凝材料除水泥外,还有石灰和石膏。石灰制造工艺简单,生产技术容易掌握,原料资源丰富。因此,在普通建筑工程中应用非常广泛。常用来调制砌筑砂浆和粉刷,也用于配制石灰—砂制品。通常石灰产品有块状生石灰、磨细生石灰、石灰膏、熟石灰粉等。

石膏胶凝材料及其制品由于生产工艺简单,单位燃料消耗和电能消耗低,近代随着工业的发展又迅速发展起来。除用作建筑装饰外,还制作各种板材、砌块、高层建筑用的隔墙板、饰面板、地坪板、天花板及隔热防火隔音板等。并逐步由单一用途向复合过渡,由非承重向承重构件过渡,用途愈来愈广,产量也愈来愈高。近代在日本、美国等工业发达国家都广泛应用。如美国八十年代以来每年石膏墙板销售量在13~19亿平方米之多。我国有丰富的天然石膏资源,探明储量约444亿吨,另外化学副产石膏年排放量也逐年增加。从建设需要来看,目前墙体材料使用最多的仍然是粘土砖,年产量近4000亿块,平均每年毁坏农田达五万亩。因此发展各种石膏制品及各种复合墙板等新型墙体材料已是当务之急。

三、水泥在国民经济中的重要性

水泥是建筑工业三大基本材料之一,使用广、用量大,素有“建筑工业的粮食”之称。生产水泥虽需较多能源,但是水泥和砂石等集料所制成的混凝土,则是一种低能耗型建筑材料。例如,在荷载相同的条件下,混凝土柱的能耗仅为钢柱的七分之一,砖柱的四分之一。根据预测,到公元2000年以后,水泥仍将是主要的建筑材料,水泥的生产和研究仍然极为重要。

水泥粉末与水拌合后,随着水化作用的进行,形成的水化产物不断增多,以致相互结合。这个过程的进展,使水泥浆体稠化而凝结,随后变硬,并将拌在一起的砂、石等散粒胶结成整体,逐渐产生强度。因此,水泥或水泥混凝土的强度是随硬化龄期而逐渐增长的。早期增长甚快,往后逐渐减缓。但是,只要维持适当的温度和湿度,其强度在几个月、几年后还会有所增长。

水泥作为水硬性胶凝材料,具有较好的抗水性。此外还有许多优点:水泥浆有很好的可塑性,与砂、石拌合后仍能使混合物具有必要的和易性,可浇筑成各种形状及尺寸的构件,以满足设计上的不同要求;适应性强,除用于地面建筑外,还可用于海上、地下、深水或严寒、

干热地区,以及耐侵蚀、防辐射(如核电站)等特殊要求的工程;如果适当改变水泥的组成,可以调节或改善其某些性能,满足特殊工程的不同需要;尚可与纤维或聚合物等多种无机、有机材料匹配,制成各种水泥基复合材料,有效发挥材料的潜力;与普通钢材相比,水泥制品不会生锈,也没有木材这类材料易于腐朽的缺点,更不会有塑料年久老化的问题,故耐久性好,维修工作量小,等等。因此,水泥不但大量应用于工业与民用建筑,还广泛用于交通、城市市政建设、农林、水利以及海港等工程,制成各种形式的混凝土、钢筋混凝土构件和构筑物。在代钢代木方面,水泥管、水泥船等各种水泥制品的发展,也越来越显示出技术经济上的优越性。同时,也正是由于钢筋混凝土,预应力钢筋混凝土和钢结构材料的混合使用,才使高层、超高层、大跨度以及各种特殊功能的建筑物、构筑物的出现有了可能。还值得注意的是,新产业革命已经为水泥行业提出扩大水泥品种和应用范围的崭新课题。开发占地球表面71%的海洋是人类社会前进的标志,而海洋工程的建造,如海洋平台、海洋工厂乃至海洋城市,其主要建筑材料就是水泥。此外,如宇航工业、核工业以及其他新型工业的建设,也需要各种无机非金属材料,其中最为基本的则都是以水泥基为主的新型复合材料。因此,水泥工业的发展对保证国家建设计划的顺利进行起着十分重要的作用。当然,其他领域所发展的新一代技术,也自然会渗透到水泥工业当中,传统的水泥工业势必会受到崭新的科学技术的影响而带来新的工艺变革和品种演变,应用领域必将有新的开拓,从而使其在国民经济中起到更为重要的作用。

四、水泥工业发展概况

水泥工业性产品的实际应用,迄今一个半世纪以来,生产规模日益扩大,工艺技术和设备不断改进,品种和质量也有很大的发展。波特兰水泥工业率先发展于产业革命策源地的英国。1855年德国也开始制造水泥。当时是采用自然通风的普通立窑煅烧熟料。1877年英国技师克兰普顿(T.R.Crampton)发明了干法回转窑。1905年湿法回转窑诞生。1910年立窑实现了机械化。1928年德国创造了立波尔窑。五十年代悬浮预热器窑开始应用,到七十年代初大型悬浮预热器窑外分解干法窑蓬勃发展。与此同时,破碎、粉磨等其它机械设备,也在不断发展和改进。全世界的水泥产量,1986年达9.85亿吨。到本世纪末预计可达16~20亿吨。另外,在水泥科学研究中,各种精密测试仪器的应用,使水泥有关的基础理论和应用技术研究有了不少新的进展。电子计算机、自动化仪表装置以及大型、高效的机械设备的应用,则使水泥工业劳动生产率和管理水平大大提高。

我国早在十九世纪七十年代就建造过普通立窑制造水泥。1892年建成唐山细绵土厂,1907年改名为启新洋灰公司。以后又相继在湖北以及广州、上海、南京等地建立了水泥厂。但是,解放前水泥工业的发展非常缓慢,解放前的半个世纪,我国水泥最高年产量仅为229万吨。按人均消费水泥量计算,约为当时美国、比利时等国的1/150。

解放后水泥产量快速上升,从1952年到1982年的三十年间,水泥产量从286万吨/年,提高到9411万吨/年,增长了近32倍。1988年的年产量达2.03亿吨,居世界第一位。而且水泥工业的布局也有了很大改善。地方水泥工业的蓬勃发展,对支援农业和地方工业建设起了重要的作用。我国的水泥品种,已经由建国初期仅有硅酸盐水泥、白色硅酸盐水泥等几个品种,发展到现在的六十多种;从仅能生产用于一般建筑工程的通用水泥,发展到能生产适用于石油、水电、冶金、化工、机械等工业部门,以及海港和军工的特种水泥。我国还相当重视利用工业废渣生产水泥,先后研制应用了矿渣、粉煤灰、钢渣等多种混合材料生产水泥,获得很

好的效果。同时,又不断发展新技术、新工艺、新设备、促进了水泥工业的技术进步。例如,自1983年分别在江苏邳县和新疆乌鲁木齐建成日产700吨熟料的窑外分解窑之后,又相继在上海川沙、江西南昌等地建成多家同类型水泥厂;在冀东、宁国、柳州等厂引进国外大型近代干法窑的同时,又自行设计建成日产2000吨熟料的窑外分解窑生产线,在江西水泥厂首先投产,使我国水泥生产技术改造进入了一个新的阶段。另一方面,我国水泥科学研究工作也取得了较好的成绩,特别是根据材料科学的主要任务,加强了组成、结构及其与性能的关系方面的研究,以及结合生产、使用过程中的变化和行为了开展了深入的理论研究,获得了可喜的进展。

但是,也应该看到,与世界先进水平相比,我国水泥工业还存在不少问题,主要是生产效率低、能耗高、经济效益较差和技术力量不足。我国水泥总产量虽居世界第一位,但人均水泥耗用量与发达国家相比,差距仍很大(参见图0-1)。

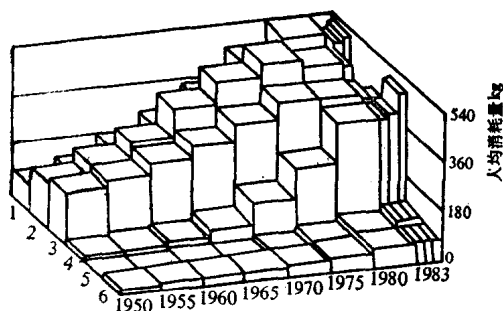


图0-1 各国人均水泥消耗量

1. 东欧各国; 2. 欧洲经济共同体各国; 3. 美、日
4. 南朝鲜; 5. 中国; 6. 巴西、印度、墨西哥

当前,世界水泥工业的中心课题仍是能源、资源和环境保护。我们一定要依靠技术进步来加速发展水泥工业,才能保证到本世纪末水泥产量翻两番的任务得以胜利完成。必须要在现有的技术基础上,因地制宜地采用先进技术,减少能耗,提高质量,降低成本,改善环境,增加产量,不断提高经济效益,大力开发智力人才。发展以窑外分解为中心的新工艺以及其他煅烧技术;并在我国的特定条件下,发展以机立窑为中心的小型

生产线;同时以节能为中心,对具有改造价值的水泥厂采用不同方法进行技术改造,逐步淘汰普通立窑,从而形成一个具有中国特色的水泥工业体系,以低能耗、高质量的水泥,通过经济合理流通渠道保证工农业建设、国防建设和人民生活的需要。对此,我们这一代人负有重大的历史责任,我们必须奋发学习,努力工作,积极推动技术进步,才能为加速实现水泥工业和水泥科学技术的现代化作出更大贡献。展望未来,任重而道远。

第一章 石膏胶凝材料

石膏在化工、医药、工艺美术、建筑雕塑、建筑材料工业等方面都有广泛的用途。如在水泥工业中,石膏可作为硅酸盐型水泥的缓凝剂,可用于配制硅酸盐与铝酸盐自应力水泥,也可用作生产硫铝酸钙早强水泥的原料。在硅酸盐建筑制品生产中,石膏作为外加剂能有效地改善产品的性能。石膏胶凝材料包括建筑石膏、高强石膏、硬石膏水泥等,不仅可用于粉刷和制备砌筑砂浆,而且还可制成各种石膏制品。我国天然石膏储量丰富,随着工业的日益发展而相应的伴生出多种副产化学石膏。由于石膏制品具有重量轻、凝结快、防火隔热隔音性能好,可加工性和装饰效果好等优点,近年来应用广泛,发展很快。我国七十年代以来,相继在北京、沈阳、天津、哈尔滨等市,建成年设计能力数百万平米的石膏板厂,并从国外引进石膏板生产线的成套设备。同时石膏胶凝材料的生产也相应地迅速发展。本章将要讨论石膏胶凝材料的一些基本问题。

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、硬石膏和工业副产石膏。

一、天然二水石膏

天然二水石膏是由两个结晶水的硫酸钙 $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 为主要组成的层积岩石。纯粹的二水石膏的重量组成为:

CaO —32.57%, SO_3 —46.50%, H_2O —20.93%。

天然二水石膏为白色或无色透明,多因含有氧化铁、粘土质等杂质而呈黄、褐、灰、黑灰等色。质软可用指甲划痕。硬度(莫氏)为1.2~2.0,密度约为2200~2400千克/米³。在水中溶解度按 CaSO_4 计为2.05克/升。二水石膏按物理性质通常分为五类:

透明石膏:片状结晶,无色透明似玻璃;

纤维石膏:纤维状结晶,丝绸光泽;

雪花石膏:细粒块状,白色半透明;

普通石膏:致密粒状,不纯净;

土石膏:土状,不聚结或稍结,不纯净。

二水石膏属于单斜晶系,一般以柱状和板状形式进行结晶,往往形成犹如燕尾的双晶体。它的结晶格子由 Ca^{2+} 和硫酸根 SO_4^{2-} 离子组成的离子结合层与水分子层交替形成的一种层状结构。 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子之间互相紧密结合,较之同水分子结合要牢固得多。加热二水石膏时,首先在水分子同 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子之间结合力比较薄弱的地方发生解裂,然后从结晶格子中失去水。

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(表 1-1)。

天然二水石膏的等级

表 1-1

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

天然二水石膏中常含一定数量的杂质,其中碳酸盐类的杂质有石灰石和白云石;粘土类杂质有石英、长石、云母和蒙脱石等;还可能有少量的氯化物、黄铁矿、有机质等。所谓二水石膏的品位是按二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量评定的,而二水硫酸钙含量一般是通过 CaO 、 SO_3 和结晶水含量推算。如按 CaO 含量推算的称钙值:

$$\begin{aligned}\text{钙值} &= \frac{M \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{M \text{CaO}} \times \text{CaO 含量}(\%) \\ &= 3.07 \text{CaO 含量}(\%) \end{aligned}$$

按 SO_3 含量推算的称硫值:

$$\begin{aligned}\text{硫值} &= \frac{M \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{M \text{SO}_3} \times \text{SO}_3 \text{ 含量}(\%) \\ &= 2.15 \text{SO}_3 \text{ 含量}(\%) \end{aligned}$$

按结晶水含量推算的称水值:

$$\begin{aligned}\text{水值} &= \frac{M \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 M \text{H}_2\text{O}} \times \text{结晶水量}(\%) \\ &= 4.78 \times \text{结晶水量}(\%) \end{aligned}$$

由于天然二水石膏所含杂质中也存在 CaO 、 SO_3 和结晶水成分,因此,钙值、硫值、水值是不相等的。一般应分别算出三个值,取最小的一个值比较接近二水硫酸钙的实际含量。

一般认为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,二水石膏纯度四级以上为好。当然,不同杂质的影响也不完全一样。我国几个主要石膏矿的二水石膏化学成分见表 1-2。

部分天然二水石膏的化学成分(%)

表 1-2

产 地	烧 失 量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
湖北应城	20.88	0.36	0.19	—	32.60	0.06	45.00
山西太原	20.51	0.88	0.07	0.12	33.38	0.88	43.35
青 海	19.89	1.00	0.45	0.12	32.65	—	42.83
甘 肃	20.45	6.18	0.75	0.31	29.76	0.64	41.38

二、天然硬石膏

天然硬石膏主要是由无水硫酸钙(CaSO_4)所组成的沉积岩石。纯粹的硫酸钙重量组成为: CaO -41.19%, SO_3 -58.81%,硬石膏的矿层一般位于二水石膏层下面。硬石膏通常在矿物水

作用下变成二水石膏,在天然硬石膏中有时含有 5~10% 以上的二水石膏。

天然硬石膏纯净者透明,无色或白色,常因含杂质而呈暗灰色,有时带红色或兰色。玻璃光泽,解理面呈珍珠光泽。硬度(莫氏)2.5~3.5;密度约为 2900~3000 千克/米³。

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。双晶成接触双晶或聚片双晶。硬石膏的结晶格子是由每个网格内四个分子组成的单元结构,结晶格子紧密,与其他种类硫酸钙结晶格子相比它具有较高的稳定性。

我国有丰富的天然硬石膏资源,仅江苏省南京硬石膏矿储量就有 11 亿吨。表 1-3 是部分硬石膏矿石的化学成分,表 1-4 是这几种硬石膏的矿物组成。

部分硬石膏的化学成分(%)

表 1-3

产 地	烧 失 量	结 晶 水	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
江苏南京	4.04	0.11	0.75	0.03	0.02	40.54	1.53	52.98
山西西山	4.53	1.30	0.94	0.06	0.03	40.30	0.73	52.37
湖南邵东	6.46	1.20	10.53	0.58	0.24	33.96	1.96	44.10

部分硬石膏的主要矿物组成(%)

表 1-4

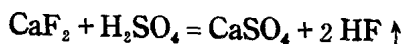
产 地	CaSO ₄ · 2H ₂ O	CaSO ₄	CaCO ₃	MgCO ₃
江苏南京	0.53	89.65	6.14	3.20
山西西山	6.21	84.12	6.48	1.53
湖南邵东	5.73	70.44	5.50	4.10

三、工业副产石膏

某些化学工业的生产过程中,同时产生的以硫酸钙为主要成分的副产品,也可作为石膏胶凝材料的原料,下面列举几种。

氟石膏

氟石膏是制取氢氟酸生产过程中排出的废渣。萤石粉(CaF₂)和硫酸(H₂SO₄)按一定比例配合经加热产生反应:

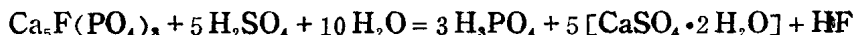


HF 气体经冷凝收集成氢氟酸, CaSO₄ 残渣即氟石膏。由于氟石膏中常常残留一定数量的硫酸或氟化氢,呈酸性,故一般要用石灰进行中和。

氟石膏以低温型无水硫酸钙为主要组分。在水合所需足够水分存在的条件下,经三个月左右几乎全部水合转化为二水硫酸钙。氟石膏一般情况下没有经过充分溶解和良好结晶过程,结晶体仍维持了细小形态,发育也不完整。

磷石膏

磷石膏是在制造正磷酸时获得的,其化学反应为:磷灰石和硫酸反应生成磷酸及石膏。常用含氟磷灰石称为氟磷灰石。



将磷酸分离出来之后,所剩残渣即磷石膏。其主要成分为二水石膏,含量可达85%以上。常含有2%左右的磷、氟、有机物等杂质。一般生产1吨磷酸产生4吨磷石膏。

磷石膏的结晶与天然二水石膏很接近。多数呈菱形板状,部分呈长板状,少量为燕尾双晶。

表1-5是氟石膏和磷石膏典型样品的化学组成。此外,氨碱法制碱过程中排出的废渣经废硫酸中和形成碱渣石膏,用石灰水净化含硫烟气形成排烟脱硫石膏,用海水制盐的副产品盐石膏等,都可作为石膏胶凝材料的原料。

部分氟石膏、磷石膏的化学组成(%)

表 1-5

试样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	F	结晶水
氟石膏	0.65	0.39	0.14	34.12	—	42.67	3.13	19.19
氟石膏	5.17	1.94	0.12	32.22	0.29	40.23	2.43	17.33
磷石膏	9.58	0.64	0.34	28.89	0.40	40.59	1.03	17.89
磷石膏	9.21	0.28	0.18	28.35	—	40.95	—	18.52

第二节 石膏的各种变体

石膏胶凝材料一般是用二水石膏为原料,在一定条件下进行热处理而制得。二水石膏受热脱水过程中,根据不同条件,会得到各种半水和无水石膏变体,它们的结构和性质是有区别的。

如图1-1所示,二水石膏在干燥空气中加热至110~170℃,则脱水形成β-半水石膏,继续加热至200~360℃,β-半水石膏转化为β-无水石膏Ⅲ。二水石膏在温度为120~140℃,饱和蒸汽压力有液态水存在的条件下进行热处理,则脱水成α-半水石膏,继续加热至200~230℃转化为α-无水石膏Ⅲ。无水石膏Ⅲ在温度400℃以上转化为无水石膏Ⅱ。温度为1180℃时无水石膏Ⅱ转化为无水石膏Ⅰ。

苏联学者认为,β-半水石膏在170~180℃温度下,α-半水石膏在195~210℃温度下,会完全脱水但仍保持半水石膏的结构变成对应的β-脱水半水石膏和α-脱水半水石膏。有些学者的研究证明,脱水半水石膏是极不稳定的形态,遇水立即成为半水石膏或温度略高则转化为无水石膏Ⅲ。也有的学者认为脱水半水石膏并不存在。对于各种变体的转化温度以及无水石膏Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型的划分,国内外文献上的论点也不完全一致。

β-半水石膏是普通建筑石膏的主要组分,而α-半水石膏是高强建筑石膏的主要组分。α型与β型半水石膏虽然在微观结构上相似,但是作为石膏胶凝材料,其宏观特性却相差很大。比如,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7.0~10.0兆帕,而α型半水石膏则可达24.0~40.0兆帕。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。用扫描电镜观察表明,α型半水石膏是致密的、完整的、粗大的

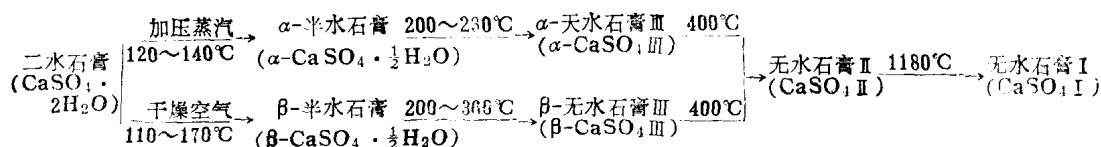


图 1-1 石膏的各种变体

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。

半水石膏的密度和折射率

表 1-6

类 别	密 度 (kg/m^3)	折 射 率	
		N_z	N_p
α 型	2730~2750	1.584	1.559
β 型	2620~2640	1.550	1.556

2. 在晶粒分散度方面的差别,用小角度 X-射线散射法分别测定过 α 型和 β 型半水石膏的内比表面积,并确定了晶粒的平均粒径,其结果如表 1-7 所示。

α 型和 β 型半水石膏的内比表面积

表 1-7

类 别	内比表面积(m^2/kg) (用小角度 X-射线测定)	晶粒平均粒径($\text{\AA}$)
α 型半水石膏	19300	940
β 型半水石膏	47000	386

从表 1-7 的数据可以看到, β 型半水石膏的内比表面积要比 α 型半水石膏的内比表面积大的多。

3. 在水化热方面的差别。根据试验资料表明, α 型半水石膏完全水化为二水石膏时的水化热为 17200 ± 85 焦耳/摩;而 β 型半水石膏的水化热为 19300 ± 85 焦耳/摩。后者比前者要大 2100 焦耳/摩。

4. 在差热分析方面的差别。图 1-2 表示 α 型和 β 型半水石膏的差热曲线。它表明 β -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 -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。研究证明,温度 190°C 左右吸热峰表示半水石膏脱水转变为无水石膏 III。而放热峰 370°C (或 230°C) 则表示无水石膏 III 向无水石膏 II 的转变。也就是说, α -半水石膏在不断加热时,转变为无水石膏 II 的温度要比 β -半水石膏低。应该指出,用

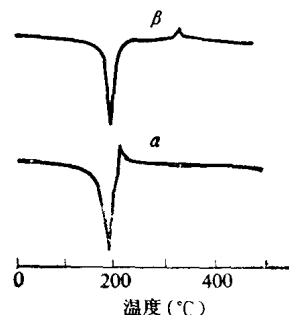


图 1-2 半水石膏的差热曲线

差热分析法来鉴别石膏变体时,由于测试条件的差别,其热效应的温度是会变化的,这点必须注意。

研究工作证明, β -半水石膏和 α -半水石膏在宏观性能上的差别,主要不是由于微观结构上即原子排列的细致结构上的不同,而是由于亚微观上即晶粒的型态、大小以及聚集状态等方面的差别。 β -半水石膏结晶度较差,常为细小的纤维状或片状聚集体,内比表面积较大。而 α -半水石膏结晶比较完整,常呈短柱状,晶粒较粗大,聚集体的内比表面积较小。因此两者相比前者水化速度较快,水化热高,需水量大,硬化体的强度较低。

无水石膏Ⅲ(α 型、 β 型)又称可溶性硬石膏Ⅲ。它们的微观结构与半水石膏相似。有的学者认为无水石膏Ⅲ的晶格中尚残留微量的水,测试结果表明 α -无水石膏Ⅲ晶格中残留水为0.02~0.05%,而 β -无水石膏Ⅲ晶格中残留水分为0.6~0.9%。这些水分类似于沸石水。半水石膏脱水成无水石膏Ⅲ的反应是可逆的,无水石膏Ⅲ很容易吸水成半水石膏。无水石膏Ⅲ在水中的溶解度,当温度3℃时为11.5克 CaSO_4 /升,当温度50℃时为4.8克 CaSO_4 /升。

无水石膏Ⅱ又称不溶性硬石膏Ⅱ,它在400~1180℃温度范围内是一个稳定相。它的晶粒大小,密度和连生程度与热处理温度有关。温度越高,结构越致密,密度一般为2200~3100千克/米³,在水中的溶解度较小,当温度3℃时为3.77克 CaSO_4 /升,当温度50℃时为1.84克 CaSO_4 /升。

无水石膏Ⅰ只有在温度高于1180℃时才是稳定的,无水石膏Ⅱ向无水石膏Ⅰ的转变是可逆的。关于无水石膏Ⅰ结晶结构的研究较少。

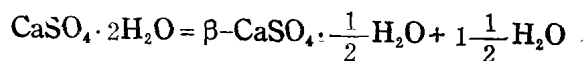
第三节 建筑石膏和高强石膏

建筑石膏是二水石膏在一定温度下加热脱水,并磨细制成的以 β -半水石膏为主要组成的气硬性胶凝材料。

高强石膏是二水石膏在加压蒸汽热处理条件下,形成 α -半水石膏经干燥磨细制成的气硬性胶凝材料。

一、建筑石膏和高强石膏的生产

建筑石膏和高强石膏的生产过程主要是对二水石膏进行热处理,使其脱水成半水石膏,这一反应是吸热的。常压干燥空气条件下进行热处理,水以过热蒸汽的形式排出,一般按



进行。这时生成1公斤半水石膏,热量消耗为580.3千焦。二水石膏脱水成半水石膏的温度与水蒸汽压力有关,水蒸汽压降低脱水温度向低的方向转移。二水石膏的脱水温度还与其本身的纯度有关,二水石膏含杂质少脱水温度高,能量消耗也大些。工业生产条件下总希望用较短的时间,同时消耗较少的能量完成脱水热处理过程。这样一般控制温度范围比实验室试验温度要高些。技术要求上既要保证从二水石膏脱水为半水石膏的这一反应进行得完全,又要控制尽量少产生无水石膏Ⅲ,否则会影响产品质量。

α -半水石膏的形成是在加压水蒸汽有液态水存在或者有某种盐溶液存在的条件下产生