

硫铝酸盐水泥

王燕谋 苏慕珍 张 量 著

苏慕珍 审校

Sulphoaluminate
Cement

北京工业大学出版社

TQ172.72
W-924

硫 铝 酸 盐 水 泥

Sulphoaluminate Cement

王燕谋 苏慕珍 张 量 著

苏慕珍 审校

北京工业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

硫铝酸盐水泥/王燕谋, 苏慕珍, 张量著. -北京:
北京工业大学出版社, 1999. 12

ISBN 7-5639-0819-6

I. 硫… II. ①王…②苏…③张… III. 硫铝酸盐
水泥 IV. TQ172.72

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 56586 号

硫铝酸盐水泥

王燕谋 苏慕珍 张 量 著

苏慕珍 审校

※

北京工业大学出版社出版发行

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

※

1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

850 mm×1 168 mm 32 开本 11 印张 262 千字

印数: 1~4 000 册

ISBN 7-5639-0819-6/T·135

定价: 35.00 元

出版说明

硫铝酸盐水泥的研究已有 20 余年历史，然而，迄今为止尚无一部全面论述这种水泥的著作。我们作为硫铝酸盐水泥的发明者和应用技术开发者，根据自己的实践经验和心得体会，将有关技术资料进行分析、对比、提炼和归纳，著成本书，企盼它能有助于硫铝酸盐水泥的进一步发展。

硫铝酸盐水泥的发明在许多方面得益于中国建筑材料科学研究院水泥物化室的技术储备，硫铝酸盐水泥科研成果中渗透着该室多年的技术积累。值本书出版之际，让我们深切怀念水泥物化室创始人刘公诚同志，同时衷心感谢为创建和发展该室作出贡献的同志们。

中国建筑材料科学研究院研究和开发硫铝酸盐水泥的人员除本书的 3 位作者外，还有其他一些同志，其中邓君安（发明者之一）、李德栋、葛文敏、李秀英、郑万康、张丕兴、李培铨等同志付出了辛勤劳动，作出了很大贡献。在所有研究者中，苏慕珍同志对硫铝酸盐水泥科学技术的掌握较全面，全书由她审校，以确保本书的高质量。

在撰写本书的过程中得到了许多同志的帮助，除远大特种工程材料开发公司的同志们和我们的研究生外，中国建筑材料科学研究院陈品观、杨人和、肖颢平和吴宗道等同志以及南京化工大学唐明述等教授提供了宝贵资料；国家建材局徐井军和北京工业大学路永华等同志做了大量资料整理工作。在这里，谨对他们的帮助与支持表示深深谢意。

书中难免有误，欢迎指正。

王燕谋

前 言

1824年,英国人J. Aspdin 第一个获得波特兰水泥专利。经过170多年的发展,波特兰水泥逐步形成了庞大的硅酸盐水泥系列。该类水泥的矿物组成特征都是以 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 矿物为主。 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 矿物决定了水泥的凝结和强度等一系列基本性能。硅酸盐水泥自发明以来,一直沿用至今,是应用最广泛的无机胶凝材料,目前世界总产量已达14亿t。

1908年,J. Bied 在法国获得铝酸盐水泥专利,并使其实现了工业化生产。经过80多年的发展,这种水泥也形成了一个铝酸盐水泥系列。铝酸盐类水泥与硅酸盐水泥的矿物组成特征决然不同,铝酸盐类水泥的矿物组成特征是以 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 矿物为主。 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 矿物赋予水泥早强和耐火等特殊性能。铝酸盐水泥自本世纪初发明以来,虽然一直在生产实践中应用,但仅局限于某些特殊用途,总产量并不高。

20世纪70年代,中国发明了普通硫铝酸盐水泥,80年代又首创高铁硫铝酸盐水泥(又称铁铝酸盐水泥),从而形成了不同种类的硫铝酸盐水泥系列。与硅酸盐水泥和铝酸盐水泥相比,硫铝酸盐水泥的组成属于另一个物理化学系统,它以 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 矿物为主。 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 矿物使水泥具有早强、高强、抗冻、抗渗、耐蚀和低碱度等优良特性。这类水泥是当代世界水泥发展史上新出现的品种系列,尚处于应用推广时期,然而目前已显示出十分乐观的发展前景。

由于把以 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 矿物为主的硅酸盐水泥各品种称为第一系列水泥,把以 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 矿物为主的铝酸盐水泥各品种称

为第二系列水泥,所以在中国又把以 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 矿物为主的硫铝酸盐水泥各品种称为第三系列水泥。

硫铝酸盐水泥的发明曾在 4 个方面取得重大技术突破。

第一是理论上的突破。在研究 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 的过程中,发现该矿物与 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 匹配后既有早强又有高强特性,而后再发现 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 与 $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 匹配的烧结物也有很好的胶凝性能。这些理论的揭示使发明硫铝酸盐水泥的步伐向前迈出了重要的一步。

第二是生产上的突破。在理论研究取得成果后紧接着就是开展应用研究。首先遇到的课题就是寻找低价原料和确定可行的生产工艺和设备。研究者发现采用我国储量丰富的低品位矾土和石膏就能生产出以 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 矿物为主的熟料,采用铁矾土和石膏就能生产出含有 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等矿物的烧结物。工厂试生产表明,现有水泥回转窑工艺和相应设备经适当改造后就可生产硫铝酸盐水泥。这 2 项技术问题的解决使大批量生产成为可能。

第三是性能上的突破。1 个水泥新品种必定有其自身的特点,否则很难存在下去。硫铝酸盐水泥在理论研究阶段被发现的早强、高强等性能在应用研究阶段获得了证实。这种水泥还具有一系列比硅酸盐水泥更为优异的性能,如抗渗、耐腐、抗冻,并且用 1 种熟料可制成早强、膨胀和自应力等不同性能的水泥。普通硫铝酸盐水泥另一个突出的性能是其水化液相碱度比硅酸盐水泥低得多。硫铝酸盐水泥的特殊性能是它在众多水泥中能生存和发展的先决条件。

第四是应用上的突破。在硫铝酸盐水泥推广过程中解决了许多施工技术问题,其中主要问题之一就是水泥的凝结时间。硫铝酸盐水泥凝结时间比硅酸盐水泥要短些,对一般工程可以满足施

工要求,但对某些工程则不能适应,显然这就限制了该水泥的应用范围.在研究工作中找到了适用于硫铝酸盐水泥的专用外加剂,这种外加剂能在很大范围内调节混凝土的硬化时间,使其能满足各种混凝土工作性能的要求.

普通硫铝酸盐水泥的发明是在水泥品种开发方面继铝酸盐水泥之后的一大进步.它具有与铝酸盐水泥同样的早强特点,但没有后期强度倒缩问题,可在建筑结构工程上应用,有着更为广阔的市场.该项成果于1979年通过技术鉴定,1980年获国家发明二等奖.

高铁硫铝酸盐水泥的开发成功是继普通硫铝酸盐水泥之后的又一突出成果,是硫铝酸盐水泥的重大发展.与普通硫铝酸盐水泥相比,它具有更为广阔的原料资源和独特的性能.该项成果于1985年通过技术鉴定,1987年获国家发明二等奖.

硫铝酸盐水泥生产发展曾经历3个阶段.

第一阶段是年产2万~3万t水泥的中空干法小回转窑生产.水泥开发初期先在小回转窑上进行试生产,当时生产的工厂有石家庄水泥制品厂、河北峰峰联营特种水泥厂和山东博山联营特种水泥厂等.

第二阶段是在试生产取得成功的基础上,将硫铝酸盐水泥生产技术转让给天津市联营特种水泥厂、山西省阳泉市联营特种水泥厂和上海市白水泥厂等,进行较大规模的生产.

第三阶段是年产9万~10万t水泥的立筒预热器干法回转窑生产.随着硫铝酸盐水泥的逐步推广,市场需求增加,进入20世纪90年代以来,新建了5条年产9万~10万t水泥的生产线,它们分别属于唐山市联营特种水泥公司、湖南冷水滩特种水泥厂、广西南宁市特种水泥厂、天津市华远特种工程材料生产开发基地和江苏省溧阳市周城经济实业总公司.这些生产线都已分别建成投产,从而使硫铝酸盐水泥生产进入了一个新的阶段.

现在,中国已有 15 个硫铝酸盐水泥生产厂,1997 年总生产能力近 100 万 t,其产品广泛应用于房屋建筑、桥梁、码头、机场、市政设施和工矿建设。

随着科研和生产的进一步发展,硫铝酸盐水泥已引起国际同行们愈来愈大的兴趣,产品已出口到南非、澳大利亚、英国、法国和韩国等国家。技术合作者已有日本、韩国、英国、法国和美国等国的相关企业和科研单位。

在送别 20 世纪的重要时刻,本书作者深感有必要对 20 多年来研究、开发硫铝酸盐水泥的工作进行深入分析和系统总结。为此,我们撰写了这本书。本书从理论、生产、性能和应用 4 个方面对硫铝酸盐水泥进行了比较全面的论述。第一篇总论,可让读者了解包括硫铝酸盐水泥在内的我国各种水泥品种概貌;第二篇生产,可帮助读者在熟料化学理论指导下组织硫铝酸盐水泥生产;第三篇性能和第四篇应用,能使读者在理解水泥水化机理和混凝土理论知识的基础上自如地使用硫铝酸盐水泥。本书是一部兼有学术意义与实用价值的专业著作。

硫铝酸盐水泥有 20 多年的历史,与硅酸盐水泥、铝酸盐水泥相比,时间并不算长。但是,硫铝酸盐水泥生产仍要发展,使用还要扩大,科学研究尚需深入。作者深信,在未来的岁月里,硫铝酸盐水泥必将有更大的发展。

目 录

前言	(I)
----------	-------

第一篇 总 论

第一章 中国水泥品种的发展及其分类	(1)
第一节 水泥品种的发展	(1)
第二节 水泥分类	(3)
第二章 硅酸盐水泥品种概述	(5)
第一节 通用硅酸盐水泥	(5)
第二节 特种硅酸盐水泥	(7)
第三章 铝酸盐水泥品种概述	(17)
第一节 铝酸盐水泥的基本化学理论	(17)
第二节 耐火铝酸盐水泥	(20)
第三节 建筑用铝酸盐水泥	(23)
第四章 硫铝酸盐水泥品种概述	(26)
第一节 水泥复合矿物的研究与开发	(26)
第二节 硫铝酸盐水泥	(31)
第三节 待开发的品种	(32)

第二篇 生 产

第五章 硫铝酸盐水泥熟料化学	(36)
第一节 主要矿物	(36)
第二节 少量矿物	(47)
第三节 熟料形成化学	(50)

第四节	熟料组成	(60)
第六章	硫铝酸盐水泥原料与生料制备	(62)
第一节	原料	(63)
第二节	配料计算	(76)
第三节	原料堆存、破碎与预均化	(80)
第四节	原料粉磨	(86)
第五节	生料均化	(96)
第六节	生料质量控制	(98)
第七章	硫铝酸盐水泥熟料烧成	(102)
第一节	物化特征	(102)
第二节	烧成工艺	(105)
第三节	煅烧设备	(107)
第四节	煅烧操作	(112)
第五节	熟料质量控制	(116)
第六节	煤粉制备	(118)
第七节	熟料储存与均化	(120)
第八章	硫铝酸盐水泥制成	(122)
第一节	水泥配制	(122)
第二节	水泥粉磨	(125)
第三节	水泥的均化、包装与贮存	(134)
第四节	水泥质量控制	(135)
第九章	硫铝酸盐水泥工厂设计与全厂质量控制	(138)
第一节	工艺流程	(138)
第二节	主要设备	(140)
第三节	设计基础数据	(143)
第四节	主要技术经济指标	(145)
第五节	全厂质量控制	(147)

第三篇 性 能

第十章 硫铝酸盐水泥水化化学	(149)
第一节 主要水化产物.....	(149)
第二节 单矿物的水化.....	(154)
第三节 水泥的水化.....	(158)
第四节 水泥石孔结构.....	(166)
第五节 界面效应.....	(174)
第十一章 快硬与高强型硫铝酸盐水泥及其混凝土 的性能	(179)
第一节 水泥强度.....	(179)
第二节 混凝土的力学性能.....	(186)
第三节 水化热.....	(196)
第四节 热稳定性.....	(198)
第五节 抗冻性.....	(205)
第六节 耐腐蚀性.....	(207)
第七节 碱-集料反应性能	(215)
第八节 关于若干性能问题的说明.....	(219)
第十二章 膨胀与自应力型硫铝酸盐水泥及其混凝土 的性能	(223)
第一节 膨胀与自应力产生机理.....	(223)
第二节 膨胀型硫铝酸盐水泥及其混凝土的性能.....	(226)
第三节 自应力型硫铝酸盐水泥与混凝土的性能.....	(233)
第十三章 低碱度硫铝酸盐水泥的性能	(246)
第一节 综述.....	(246)
第二节 水泥对玻璃纤维的侵蚀作用.....	(248)
第三节 水泥性能.....	(253)

第四篇 应 用

第十四章	硫铝酸盐水泥混凝土外加剂	(258)
第一节	减水剂.....	(258)
第二节	引气剂.....	(261)
第三节	缓凝剂.....	(263)
第四节	速凝剂.....	(268)
第五节	复合外加剂.....	(270)
第十五章	快硬与高强型硫铝酸盐水泥使用技术要求 和说明事项	(281)
第一节	使用技术要求.....	(281)
第二节	使用说明事项.....	(288)
第十六章	硫铝酸盐水泥应用实例	(290)
第一节	房屋建筑工程.....	(291)
第二节	市政建设工程.....	(306)
第三节	防水建筑工程.....	(309)
第四节	混凝土制品.....	(312)
第五节	海洋建筑工程.....	(317)
第六节	玻璃纤维增强水泥 (GRC) 制品	(325)
第七节	其他.....	(328)
参考文献		(331)
结束语		(333)

第一篇 总 论

第一章 中国水泥品种的发展及其分类

第一节 水泥品种的发展

1949年中华人民共和国成立时,水泥品种很少,仅有2种,一种是属通用水泥的硅酸盐水泥,另一种是属特种水泥的白色水泥.当时水泥科学研究事业几乎是空白,没有相应机构,更无专业队伍.1954年国家建立建筑材料综合研究所,开始水泥产品的专业研究.在我国,水泥品种的开发经历了3个阶段.

第一阶段是仿造阶段.20世纪50年代初期,水泥品种开发从仿照前苏联起步.大坝水泥就是其中的一个例子.第一个五年计划期间,前苏联在设计三门峡水电站时提出了施工用水泥的技术条件.在大坝建设中,我国按照该技术条件进行实验室研究和组织工厂生产.后来,又仿照前苏联国家标准制订了中国大坝水泥国家标准,其主要技术指标一直沿用至今.又如快硬硅酸盐水泥,当时国际上生产这种水泥的技术途径有2条:一条是在烧成条件许可的情况下尽量提高 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量;另一条是采用综合措施,适当提高 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量,辅之以细磨和调整石膏掺量等.我国在试制时仿照前苏联选取了后一条措施,成功地生产出300[#]和400[#]快硬硅酸盐水泥,

满足了水泥混凝土构件厂的需要。

第二阶段是在仿造中自主开发的阶段。水泥品种的发展与资源条件及社会需求密切相关。随着技术力量的成长壮大，水泥品种研究工作逐渐走上在仿造基础上进行自主开发的道路。例如油井水泥，在 20 世纪 50 年代，按前苏联油井水泥技术条件和质量评定标准，我国试制成功了冷井和热井 2 个水泥品种。冷井水泥用于低温固井，热井水泥用于高温固井，但在实际使用中，石油部门强烈反映这 2 种水泥不能满足我国油田开发的需要。到 20 世纪 60 年代，科研单位即开始研究能适用于我国油田固井要求的水泥，后来试制成功了独特的 45、75、95、150~180℃等油井水泥系列。在 20 世纪 80 年代，中国油井水泥品种和规格向国际通用的美国石油学会（API）标准靠拢。又如铝酸盐水泥，众所周知，生产铝酸盐水泥有 2 种方法：一种是倒焰窑工艺，另一种是回转窑工艺。在 20 世纪 50 年代，前苏联生产铝酸盐水泥时采用的是间歇式倒焰窑生产方法。我国研究铝酸盐水泥时，开始也是仿照前苏联的倒焰窑工艺。由于我国矾土资源条件较好，其含铁量低，后来在采用倒焰窑的基础上试用回转窑工艺，取得了成功，使铝酸盐水泥得以大批量连续生产。

第三阶段是在理论研究基础上创新的阶段。正当水泥品种研究由仿造起步走向自主开发时，1958 年中国第一个水泥物理化学研究室在中国建筑材料科学研究院诞生，这标志着水泥科研工作进入更深层次。数十年来，该室对硅酸钙和铝酸钙两大系统，从熟料化学、水化化学和水泥石结构等方面进行了大量研究，积累了许多技术资料。物化室的理论研究引导水泥品种的开发工作走上了创新之路，硫铝酸盐水泥的研制成功就是一个突出的例子。

经过 40 多年的研究和开发，我国已经建立起能满足市场需要的具有自己特点的水泥品种体系，包括硅酸盐水泥系列、铝酸盐

水泥系列和硫铝酸盐水泥系列。

第二节 水泥分类

水泥分类的依据有 3 个方面：用途、性能和成分。水泥用途由其性能所决定，而性能则由其内在成分和结构所决定。所以，最本质的分类依据应当是成分。基于这个认识，首先应按矿物组成分类，在此基础上再按性能或用途进一步区分。我国水泥品种可按表 1-1 进行分类。

表 1-1 水泥分类

系 列	类 别	品 种
硅酸盐水泥 $(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ (第一系列水泥)	通用硅酸盐水泥	1. 硅酸盐水泥：I 型、II 型 2. 普通硅酸盐水泥 3. 矿渣硅酸盐水泥 4. 火山灰质硅酸盐水泥 5. 粉煤灰硅酸盐水泥 6. 复合硅酸盐水泥
	特种硅酸盐水泥	1. 大坝水泥 (1) 中热硅酸盐水泥 (2) 低热矿渣硅酸盐水泥 2. 油井水泥 按 API 标准分为 A、B、C、 D、E、F、G、H 和 J 级 3. 白色硅酸盐水泥 4. 快硬硅酸盐水泥 5. 膨胀硅酸盐水泥 (1) 矾土膨胀硅酸盐水泥 (2) 明矾石膨胀硅酸盐水泥 (3) 石灰膨胀硅酸盐水泥 6. 自应力硅酸盐水泥 7. 抗硫酸盐硅酸盐水泥 8. 道路硅酸盐水泥 9. 快凝快硬硅酸盐水泥

续表

系 列	类 别	品 种
铝酸盐水泥 $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ (第二系列水泥)	耐火铝酸盐水泥	1. 铝酸盐水泥 2. 耐火铝酸盐水泥 3. 低钙耐火铝酸盐水泥 4. 纯铝酸钙耐火铝酸盐水泥
	建筑用铝酸盐水泥	1. 快硬高强铝酸盐水泥 2. 膨胀铝酸盐水泥 3. 自应力铝酸盐水泥
硫铝酸盐水泥 $(3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4)$ (第三系列水泥)	普通硫铝酸盐水泥	1. 快硬硫铝酸盐水泥 2. 膨胀硫铝酸盐水泥 3. 自应力硫铝酸盐水泥 4. 高强硫铝酸盐水泥 5. 低碱度硫铝酸盐水泥
	高铁硫铝酸盐水泥 (铁铝酸盐水泥)	1. 快硬铁铝酸盐水泥 2. 膨胀铁铝酸盐水泥 3. 自应力铁铝酸盐水泥 4. 高铁铁铝酸盐水泥

第二章 硅酸盐水泥品种概述

硅酸盐水泥熟料主要矿物包括 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系统中的 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 4 种化合物。 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 遇水后具有早强、高强和水化热高等特性； $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 浆体具有早期强度低、后期强度高和水化热较低等性能； $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 水化试体则有水化速度快、水化热高、凝结时间短、早期强度高、后期强度低和抗硫酸盐性能差等特点；硅酸盐水泥熟料中的 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其水化试体性能特征是水化速度慢、水化热低、强度低和耐磨性高。矿物的性能与水泥熟料性能密切相关，调整熟料矿物之间的比例就可获得不同性能的熟料，从而制得不同品种的水泥。

在熟料中，除石膏外，还掺入其他混合材和外加剂，这是水泥制造业的重大技术进步。它不仅能降低生产热耗，利用工业废渣，还能改善水泥性能。控制混合材的品种和数量也可以制得不同品种的硅酸盐水泥。

硅酸盐水泥有许多品种。按中国通常沿用的水泥分类方法，硅酸盐水泥分为通用硅酸盐水泥和特种硅酸盐水泥两大类。

第一节 通用硅酸盐水泥

通用硅酸盐水泥是由硅酸盐水泥熟料、石膏、混合材（外加或不加）混合磨细而成。硅酸盐水泥熟料的矿物组成、化学组成及其控制范围列于表 2-1 中。