

水泥原燃材料

周明凯 徐培涛 童大懋 编 著

武汉工业大学出版社

内 容 简 介

本书主要叙述了水泥生产所用的钙质原料、硅铝质原料、铝质原料、铁质原料、煤炭、萤石、石膏和混合材料等矿石的成因、组成、结构、性质及我国的此类矿产资源,还适当介绍了水泥工艺、原料资源、地质勘探。

本书由作者阅读了大量有关专著、文献、资料,根据水泥生产工艺特点编著而成,兼顾理论阐述和实际例证,图、表、文并茂,内容丰富、翔实、实用,对水泥专业的设计、生产、科研和教学都有较高的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

水泥原燃材料/周明凯等编著. —武汉:武汉工业大学出版社,1999. 7

ISBN 7-5629-1491-5

I. 水… II. 周… III. 水泥-原料 IV. TQ172.4

武汉工业大学出版社出版发行

(武昌珞狮路122号 邮政编码 430070)

武汉工业大学出版社印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 19.25 字数 483千字

1999年7月第1版 1999年7月第1次印刷

印数:1—2000册

定价:20.00元

序 言

至今为止,与钢材、木材、高分子合成材料相比,混凝土是当前最省能源、最为廉价的主要建筑材料。混凝土在世界各国国民经济各个领域得到广泛地应用。而作为混凝土的主要组成材料——水泥,世界总产量已达约 15 亿吨。

我国水泥工业从建设第一座水泥厂到今年整整已有 100 年历史。回眸我国水泥工业百余年发展历史进程,随着时代的变迁和科学技术的进步,我国水泥工业取得了令人瞩目的飞速发展和伟大成就。目前,我国已连续 9 年水泥总产量居世界首位。1998 年产量估计可达 5.3 亿吨。

面临世纪之交,每一个水泥工业的科技工作者都在思考,水泥工业在下一世纪将怎样发展?采取哪些科技发展战略和政策措施,以保证我国水泥工业能够持续、健康地发展。

水泥工业属非金属矿采选和化学加工业。每生产 1 吨水泥大约消耗 1.5 吨天然原燃材料和工业废渣。常用于水泥生产的原料有 10 多种以及各种固态、液态、气态燃料。为了节约和合理利用这些原燃材料,使水泥工业向着进一步节约能源、降低能耗、综合利用、改善生态环境的方向发展,走可持续发展之路,研究和掌握水泥生产所使用的原料的种类、成因、赋存条件、物化性能及工艺加工特点,使我们在水泥的生产过程中合理、有效地使用它们,将是十分必要的。尽管有关介绍和论述水泥生产的科技著作已层出不穷,内容和水平不断丰富和提高,但至今尚无一本全面介绍和论述水泥生产用原燃材料的著作。

由武汉工业大学出版社出版的《水泥原燃材料》一书是由长期从事研究水泥工业原燃材料的科技工作者和教育工作者联手奉献的,无疑对水泥工业战线广大的科技工作者提高和加深如何合理、有效地使用这些原燃材料有重要的启示和帮助。对丰富有关水泥生产的科技书库也将是一个贡献。该书系统地介绍了水泥生产所用的钙质原料、硅铝质原料、铝质原料、铁质原料、石膏、萤石及各种混合材和各种燃料的分类、矿床成因、特征及资源分布情况,同时对水泥生产工艺、矿床地质勘探和矿山地质管理也作了相应介绍。其目的是促使我们从可持续发展战略的高度更加珍惜它们和合理有效地为人类社会进步发挥其应有的作用。

我想若是读者阅读了这本新著能够在一定程度上丰富和提高了在有关水泥生产用原燃材料方面的知识,并把它运用到实际工作去中,进而促使我国水泥工业的整体科技水平的提高,那将是对作者辛勤劳作的最大回报。

蒋明谦

前 言

工业用的矿物原料与燃料是在一定地质条件下长期形成的。形成工业矿床所需时间大多在千万年以上。一个大中型矿床由于形成的时间长和面积大,矿石品位都有较大波动。矿体中往往夹有低品位矿石和废石,矿石或多或少含有害成分。在矿床勘探和矿山开采时有必要考虑对有限矿产资源的合理利用,以期作到:(1)作好高低品位矿石的质量搭配,充分有效利用资源,尽量延长矿石服务年限;(2)供给生产车间合乎要求的矿石,保证企业正常运行;(3)尽量降低入厂矿石成本,提高企业经济效益;(4)尽量减少污染物排放,搞好环境保护。

为适应我国水泥工业进入 21 世纪由大变强、靠新出强的发展战略方针,我们编写了《水泥原燃材料》一书。全书共分水泥工艺,原料资源地质勘探,钙质原料,硅铝质原料,铝质原料和铁质原料,煤炭,萤石、石膏和混合材料等七章。

水泥工艺一章除有选择地介绍某些内容外,还设法说明原燃材料的有害成分对水泥及其生产可能产生的影响,并附有与水泥工业节能技术和环境保护有关的文件。

原料资源地质勘探一章围绕钙质原料及硅铝质原料介绍矿床地质勘探以及矿山地质管理的内容和方法。

钙质原料,硅铝质原料,铝质原料和铁质原料,煤炭,萤石、石膏和混合材料等章主要介绍矿石的成因、组成、结构、性质及我国的矿产资源,也适当介绍了低品位原料和工业废渣。

本书由周明凯(武汉工业大学)、徐培涛(天津水泥工业设计研究院)编写,经童大懋(武汉工业大学)统编,请天津水泥工业设计研究院李力生、郑锟源二位高级工程师审阅,再修改而成。书稿经修后大有改观,谨向他们致以由衷谢意。国家建筑材料工业局蒋明麟副局长在百忙中为本书作序,并给予高度评价。我们唯有努力发行本书,为振兴我国水泥工业起到应有的作用,以实际行动来表达感谢。

由于本书涉及专业多、内容广,而编者水平有限,一定存在不少缺点。我们敬请读者批评指正,从而使其进一步完善。

编著者

1999 年 3 月

目 录

第一章 水泥工艺	(1)
第一节 胶凝材料	(1)
第二节 通用水泥标准	(1)
第三节 生料组成设计	(5)
第四节 原料开采	(15)
第五节 生料制备	(16)
第六节 熟料烧成	(26)
第七节 水泥制成	(41)
第八节 水泥性能	(43)
第九节 特种水泥	(52)
附录 节能技术和环境保护	(58)
建材工业节能技术政策大纲(水泥部分)	(58)
水泥工厂设计节能技术规定(试行)	(59)
水泥工业环境保护设计规定	(65)
第二章 原料资源地质勘探	(71)
第一节 一般要求	(71)
第二节 矿床勘探研究	(77)
第三节 地质编录与储量计算	(97)
第四节 矿山地质管理	(109)
附录 阶以上年代地层单位的名称、从属关系和符号	(119)
第三章 钙质原料	(120)
第一节 碳酸盐岩分类	(120)
第二节 灰岩成因	(124)
第三节 灰岩的成分与特征	(144)
第四节 我国钙质原料资源	(152)
附录 碳酸盐岩中常见的生物门类	(169)
第四章 硅铝质原料	(171)
第一节 砂岩及粉砂岩	(171)
第二节 黄土	(175)
第三节 粘土岩	(179)
第四节 玄武岩	(186)
第五节 我国硅铝质原料资源	(192)

第五章 铝质原料和铁质原料.....	(205)
第一节 铝土.....	(205)
第二节 铁质原料.....	(208)
第六章 煤炭.....	(210)
第一节 燃料、气体和液体燃料	(210)
第二节 煤的形成.....	(218)
第三节 煤的组成、性能和分类	(225)
第四节 我国煤炭资源.....	(250)
第七章 萤石、石膏和混合材料	(271)
第一节 萤石.....	(271)
第二节 石膏和硬石膏.....	(275)
第三节 沸石.....	(279)
第四节 煅烧煤矸石.....	(287)
第五节 粒化熔渣.....	(290)
第六节 粉煤灰.....	(295)
参考文献.....	(300)

第一章 水泥工艺

第一节 胶凝材料

胶凝材料一般是在大气环境中处于介稳状态的无水固态物质,可在调和液中发生溶解、不一致溶解和原地反应,放出热量,形成尺寸小、比表面积大、具有胶凝性质的水化物。表 1-1 列出胶凝材料的大致分类。

表 1-1 胶凝材料的大致分类

	无 水 物	调 和 液	水 化 物
氧化 物	CaO MgO SiO ₂ Al ₂ O ₃	水 (NH ₄) _x H _{3-x} PO ₄ (x=0~3) ROH H ₃ PO ₄	Ca(OH) ₂ 鸟粪石 NH ₄ MgPO ₄ · 6H ₂ O 水玻璃 R _n S _n H _p AlPO ₄
盐 和 复 盐	半水石膏 C _m A _n S _p Ca ₃ (PO ₄) ₂ 硅酸盐水泥 铝酸盐水泥	水 Ca(OH) ₂ , ROH, CaSO ₄ 有机酸, 聚羧酸 水 水	二水石膏 水石榴石, 水化钙黄长石 羟基磷灰石等 C—S—H 等 水化铝酸钙等

表中所示硅酸盐水泥和铝酸盐水泥两类还可另行分类;按其所含主要水硬性物质名称可分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥以及少熟料或无熟料水泥等;按其用途和性能可分为通用水泥、专用水泥和特种水泥三类。通用水泥为用于一般土木建筑工程的水泥,如硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥及复合硅酸盐水泥等。专用水泥指有专门用途的水泥,如油井水泥、砌筑水泥等。特种水泥则是指某种性能比较突出的水泥,如快硬硅酸盐水泥、低热矿渣硅酸盐水泥、抗硫酸盐硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥、自应力铝酸盐水泥等。

第二节 通用水泥标准

一、定义

表 1-2 列出与通用水泥定义有关的内容,并分别介绍如下:

1. 硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料、0~5%石灰石或粒化高炉矿渣、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料,称为硅酸盐水泥(即国外通称的波特兰水泥)。硅酸盐水泥分两种类型:不掺加混合材料的称 I 型硅酸盐水泥,代号 P. I;在硅酸盐水泥熟料粉磨时掺加不超过水泥质量 5% 石灰

石或粒化高炉矿渣混合材料的称Ⅱ型硅酸盐水泥,代号P.Ⅱ。

表 1-2 通用水泥定义

标 准	代号	水 泥 名 称	组 分 含 量(%)					
			熟料 ^①	矿渣	石灰石	火山灰	粉煤灰	窑灰
GB175—92	P.Ⅰ	硅酸盐水泥	100	—	—	—	—	—
	P.Ⅱ		≥95	>0~≤5		—	—	—
	P.O	普通硅酸盐水泥	85~≤94	≥6~≤15				0~5
GB1344—92	P.S	矿渣硅酸盐水泥	30~80	20~70	(0~8)			
	P.P	火山灰质硅酸盐水泥	50~80	—	—	20~50	—	—
	P.F	粉煤灰硅酸盐水泥	60~80	—	—	—	20~40	—
GB12958—91	P.C	复合硅酸盐水泥	50~≤85	≥15~≤50				(≤8)

注:①包括石膏。

2. 普通硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料、6%~15%混合材料、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料,称为普通硅酸盐水泥(简称普通水泥),代号P.O。

掺混合材料时,最大掺量不得超过15%,其中允许用不超过水泥质量5%的窑灰或不超过水泥质量10%的非活性混合材料来代替。

掺非活性混合材料时最大掺量不得超过水泥质量的10%。

3. 矿渣硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料和粒化高炉矿渣、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料,称为矿渣硅酸盐水泥(简称矿渣水泥),代号P.S。水泥中粒化高炉矿渣掺加量按质量百分比计为20%~70%。允许用石灰石、窑灰、粉煤灰和火山灰质混合材料中的一种代替矿渣,代替数量不得超过水泥质量的8%,替代后水泥中粒化高炉矿渣不得少于20%。

4. 火山灰质硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料和火山灰质混合材料、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料,称为火山灰质硅酸盐水泥(简称火山灰水泥),代号P.P。水泥中火山灰质混合材料掺加量按质量百分比计为20%~50%。

5. 粉煤灰硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料和粉煤灰、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料,称为粉煤灰硅酸盐水泥(简称粉煤灰水泥),代号P.F。水泥中粉煤灰掺加量按质量百分比计为20%~40%。

6. 复合硅酸盐水泥

凡由硅酸盐水泥熟料、两种或两种以上规定的混合材料、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料,称为复合硅酸盐水泥(简称复合水泥),代号P.C。水泥中混合材料总掺加量按质量百分比计应大于15%,不超过50%。水泥中允许用不超过8%的窑灰代替部分混合材料;掺矿渣时,混合材料掺加量不得与矿渣硅酸盐水泥重复。

可掺用新开辟的混合材料,如磷渣、化铁炉渣、增钙液态渣、精炼铬铁渣等。

二、材料要求

1. 硅酸盐水泥熟料(简称熟料)

系指以适当成分的生料烧至部分熔融,所得以硅酸盐为主要成分的产物。

2. 石膏缓凝剂

石膏是以二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为主要成分的天然矿石。

硬石膏是以无水硫酸钙(CaSO_4)为主要成分的天然矿石。

工业副产石膏是工业生产中以硫酸钙为主要成分的副产品。采用工业副产石膏时,应经过试验,证明对水泥性能无害。

3. 活性混合材料

系指具有火山灰性或潜在水硬性,以及兼有火山灰性和水硬性的矿物质材料。

粒化高炉矿渣是高炉冶炼生铁时,所得以硅酸钙与铝硅酸钙为主要成分的熔融物,经淬冷成粒后的产品。

火山灰质混合材料是天然的或人工的以氧化硅、氧化铝为主要成分的矿物材料,本身磨细加水拌和并不硬化,但与气硬石灰混合后再加水拌和,则不仅能在空气中、而且在水中继续硬化。

粉煤灰是从煤粉炉烟道气体中收集的粉尘,以氧化硅和氧化铝为主要成分,含少量氧化钙,具有火山灰性。

粒化电炉磷渣是用电炉法制黄磷时,所得以硅酸钙为主要成分的熔融物,经淬冷成粒后的产品。

4. 非活性混合材料

包括活性指标低于 GB1596、GB2847、GB203 和 GB6645 的粉煤灰、火山灰质材料、粒化高炉矿渣和粒化电炉磷渣以及石灰石、砂岩和钛渣等。石灰石中的氧化铝含量不得超过 2.5%。

5. 窑灰

系用回转窑生产硅酸盐水泥熟料时,随气流从窑尾排出的粉尘,经收尘设备收集所得的干燥粉末。*

三、标号、技术要求与强度指标

硅酸盐水泥分 425R、525、525R、625、625R、725R 六个标号。普通水泥分 325、425、425R、525、525R、625、625R 七个标号。矿渣水泥、火山灰水泥、粉煤灰水泥分 275、325、425、425R、525、525R、625R 七个标号。复合水泥分 325、425、425R、525、525R 五个标号。

水泥的技术要求除初凝不早于 45 分钟、安定性用沸煮法检验必须合格外,其它要求见表 1-3。水泥的强度指标见表 1-4。此外,水泥企业质量管理规程规定,出厂水泥 28 天抗压强度目标值必须大于国家标准规定值+富裕标号 $2.5\text{MPa}+3S$ 。S 为上月 28 天抗压强度标准偏差,要求小于 1.65MPa 。

* ①水泥粉磨时允许加入不损害水泥性能的助磨剂,其加入量不得超过水泥质量的 1%。

②水泥厂启用副产石膏和助磨剂时,须经省、市自治区以上建材行业主管部门批准,投产后定期进行质量检验。

表 1-3 通用水泥的技术要求

项 目	各 品 种 要 求						
	P. I	P. II	P. O	P. S	P. P	P. F	P. C
不溶物(%)	≤0.75	≤1.5	—	—	—	—	—
烧失量(%)	≤3.0	≤3.5	≤5.0	—	—	—	—
氧化镁(%)	水泥中≤5.0,压蒸合格≤6.0			熟料中≤5.0,压蒸合格≤6.0			
碱 ^① (%)	低碱水泥中≤0.60 或协商			协商			
三氧化硫(%)	≤3.5			≤4.0	≤3.5		
比表面积(m ² /kg)	≥300		—	—	—	—	—
80μm 筛筛余(%)	—	—	≤10				
终凝(时:分)	≤6:30		≤10:00				≤12:00

注:①碱含量按钠当量 $\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}$ 计。

表 1-4 通用水泥的强度指标(MPa)

标 号		P. I, P. II	P. O	P. S, P. P, P. F		P. C		P. I ~ P. C
		3d	3d	3d	7d	3d	7d	28d
抗 压 强 度	275	—	—	—	13.0	—	—	27.5
	325	—	12.0	—	15.0	—	18.5	32.5
	425	—	16.0	—	21.0	—	24.5	42.5
	425R	22.0	21.0	19.0	—	21.0	—	42.5
	525	23.0	22.0	21.0	—	—	31.5	52.5
	525R	27.0	26.0	23.0	—	26.0	—	52.5
	625	28.0	27.0	—	—	—	—	62.5
	625R	32.0	31.0	28.0	—	—	—	62.5
	725R	37.0	—	—	—	—	—	72.5
抗 折 强 度	275	—	—	—	2.5	—	—	5.0
	325	—	2.5	—	3.0	—	3.5	5.5
	425	—	3.5	—	4.0	—	4.5	6.5
	425R	4.0	4.0	4.0	—	4.0	—	6.5
	525	4.0	4.0	4.0	—	—	5.5	7.0
	525R	5.0	5.0	4.5	—	5.0	—	7.0
	625	5.0	5.0	—	—	—	—	8.0
	625R	5.5	5.5	5.0	—	—	—	8.0
	725R	6.0	—	—	—	—	—	8.5

四、检验规则(摘录)

1. 编号及取样

水泥出厂前按同品种、同标号进行编号取样。袋装水泥和散装水泥应分别编号和取样。每一编号为一取样单位。水泥出厂按水泥厂年生产能力进行编号(表 1-5)。

表 1-5 水泥出厂编号单位

工厂生产能力 (万吨)	出厂编号单位 (吨)	工厂生产能力 (万吨)	出厂编号单位 (吨)
>120	1200	10~30	400
60~120	1000	4~10	200
30~60	600	<10	100

2. 废品与不合格品

(1) 废品

凡氧化镁、三氧化硫、初凝时间、安定性中的任一项不符合相应标准规定时均为废品。

(2) 不合格品

凡细度、终凝时间、不溶物和烧失量中的任一项不符合相应标准规定或混合材掺加量超过最大限量和强度低于商品标号规定的指标时称为不合格品。水泥包装标志中水泥品种、标号、工厂名称和出厂编号不全的也属于不合格品。

第三节 生料组成设计

水泥的生产过程一般包括原料开采、生料制备、熟料烧成和水泥制成四个阶段及相应的工艺管理。欲获得优质、高产、低耗、设备长期安全运转和高效益,就必须逐一完成各个阶段的工艺要求;其中首先要根据水泥的品种和标号,原、燃材料的品位,设备的类型和性能,选择适当的熟料率值和设计相应的生料组成。

一、熟料组成

水泥熟料是一种多矿物的工艺岩石,决定着水泥的性能。图 1-1、1-2 分别表示正常熟料在反光显微镜下的典型岩相结构和熟料单矿物的抗压强度发展曲线。岩相图中深色多角形晶体颗粒是固溶有其它组分的硅酸三钙,称为阿利特(alite)或 A 矿;有双晶纹的圆形晶体颗粒是固溶有其它组分的硅酸二钙,称为贝利特(belite)或 B 矿。A 矿和 B 矿如图 1-2 所示是水泥强度的主要贡献者;前者早期强度发展快,后者后期强度增进率大。二者合称硅酸盐矿物,熟料中含量约 75%。硅酸盐矿物晶体间隙之中充填有反光能力较强的淡色间充物质(light interstitial material)铁相固溶体和反光能力较弱的深色间充物质(dark interstitial material)铝酸三钙。它们对水泥强度的直接贡献虽不主要,但在熟料烧成中硅酸二钙吸收游离石灰形成硅酸三钙时是必不可少的熔体。二者合称熔剂矿物,熟料中含量约 20%。剩余 5%则为游离石灰、方镁石(游离氧化镁晶体)、含碱矿物、硫酸钙等。表 1-6、1-7、1-8 分别列出单矿物的一般表示方法、单矿物固溶体的典型化学组成和熟料的大致化学组成。表 1-6 中未列入很少见到的 $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2 (KC_{23}S_{12})$ 矿物。

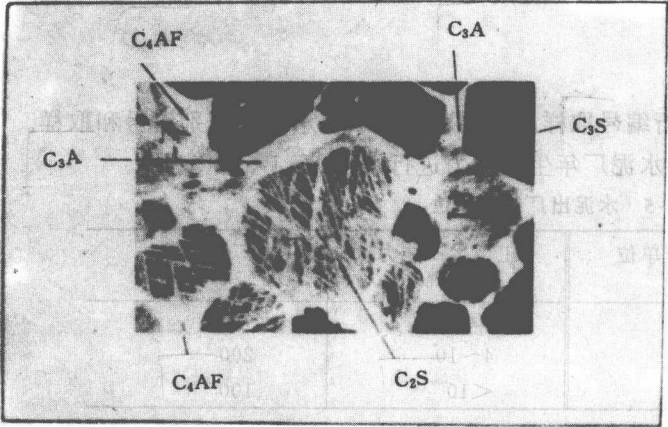


图 1-1 熟料的岩相结构

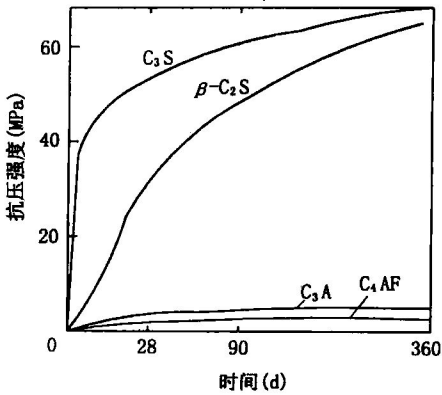


图 1-2 熟料单矿物的强度

表 1-6 单矿物的一般表示方法

名 称	化 学 式	缩 写	备 注
硅酸三钙	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	
硅酸二钙	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	
铝酸三钙	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} > 1.6$ $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} < 0.64$
铁铝酸钙(高铝)	$6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$	
(高铁)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	
铁酸二钙	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_2F	
游离石灰	fCaO		
方镁石	MgO		
含碱铝酸钙	$(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{K}, \text{N})\text{C}_8\text{A}_3$	$\frac{\text{SO}_3}{1.292\text{Na}_2\text{O} + 0.85\text{K}_2\text{O}} < 1$ $\frac{\text{SO}_3}{1.292\text{Na}_2\text{O} + 0.85\text{K}_2\text{O}} > 1$
硫酸碱	$(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$	$(\text{K}, \text{N})_2\text{S}$	
硫酸钙	CaSO_4	$\text{C}\bar{\text{S}}$	

表 1-7 单矿物固溶体的典型化学组成(%)

矿 物		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O	Mn_2O_3	P_2O_5
阿 利 特		25.2	1.0	0.7	71.6	1.1	0.0	0.1	0.1	0	0.2
贝 利 特		31.5	2.1	0.9	63.5	0.5	0.2	0.1	0.9	0	0.2
铝酸钙	立方	4.9	26.4	7.8	55.5	1.3	0.29	0.5	0.25	0	0
	正交	5.5	28.4	4.8	55.5	0.9	0.40	0.85	3.12	0	0
	单斜	4.4	26.0	7.9	54.8	0.8	—	0.55	4.70	0	0
铁相	高铝	3.6	21.9	21.4	47.5	3.0	1.6	0.1	0.2	0.7	0
	高铁	3.5	15.2	29.8	46.0	2.8	1.7	0.1	0.2	0.7	0

表 1-8 熟料的大致化学组成(%)

IL	0.5~3	CaO	63~65	Mn ₂ O ₃	0~3
SiO ₂	20~23	MgO	1~5	P ₂ O ₅	0~1.5
Al ₂ O ₃	3.5~6	TiO ₂	0~0.5	SO ₃	0.1~2.5
Fe ₂ O ₃	2.5~5	R ₂ O	0~1	Cl ⁻	0~0.01

1. 硅酸盐矿物

(1)C₃S

C₃S 水化较快,凝结正常,28 天和后期强度都很高,是主要的熟料矿物,含量 40%~60%。由于水化放出较多尺寸大、易溶于水的 Ca(OH)₂ 晶体,后期强度增长缓慢,抗水性较差。

表 1-9 为纯 C₃S 在不同温度下的多晶转变。各种变体的结构非常相似,转变时只须原子稍作位移而不破坏原配位键,转变焓很小。

表 1-9 C₃S 的多晶转变

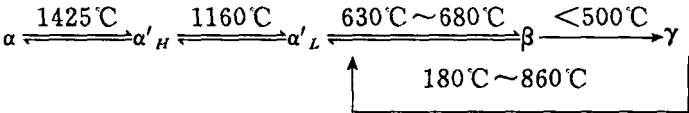
温度(℃)	XRD	MICR	DTA(J/g)
1070	R	R	—
1060	M _{1b}	M ₃	—
990	M _{1a}	M ₂ ,M ₁	0.21
980	M _{1a}	M ₂ ,M ₁	2.01
920	T ₁	T ₃ ,T ₂	4.18
620	T ₁	T ₃ ,T ₂	2.51
20	T ₁	T ₁	—

纯 C₃S 在常温下只能保留 T₁。熟料中的 C₃S 因固溶有其它组分,通常以 M₁ 和 M₃ 之一或二者存在。

C₃S 是 C₂S 和 CaO 以非化学计量形成,长期处于约 1250℃ 温度下会缓慢分解为 C₂S 和二次游离石灰。固溶有 Fe₂O₃ 或过量 SO₃、P₂O₅、Cr₂O₃ 以及和水蒸气接触会加速分解反应进行。

(2)C₂S

C₂S 水化较慢,早期强度较低,但一年强度可赶上 C₃S。由于水化放出的 Ca(OH)₂ 较少,所以抗水性较好。也是熟料的重要矿物,含量 15%~35%。



纯 C₂S 有如下多晶转变,各种变体的有关数据见表 1-10。

表 1-10 C₂S 变体的有关数据

变 体	晶 型	密度(g/cm ³)	折 射 率
α	三方	2.94	1.700~1.713
α' _H	正交	3.11	1.710~1.730
α' _L	正交	3.14	1.710~1.730
β	单斜	3.20	α1.717,β1.723,γ1.737
γ	三斜	2.94	α1.642,β1.645,γ1.654

α'_H—高温型;α'_L—低温型。

以上多晶转变都是晶体内局部改变取向的过程。由 α 向 α'_H 、 α'_L 和 β 转变时, SiO_4^{4-} 四面体离子改变取向, Ca^{2+} 离子有所位移,使晶体出现双晶纹。在 β - γ 转变中原子结构有更大的改变,密度由3.20降到2.94。体积膨胀8.8%,晶体粉化,在常温下几乎不和水反应。熟料中的 C_2S 固溶有其它组分,只要冷却速率足够,可在常温下保留具有活性的 β 型。

2. 熔剂矿物

(1) C_3A

C_3A 晶型随碱含量而异。表1-11列出 C_3A 晶型随 Na_2O 含量变化而变化。

表 1-11 C_3A 的晶型

$\text{Na}_2\text{O}(\%)$	0~1.0	1.0~2.4	2.4~3.7	3.7~4.6	4.6~5.7
晶 型	C_1	C_1	C_1+O	O	M

C —立方晶体; O —正交晶体; M —单斜晶体。

熟料中 C_3A 的形态因碱含量和冷却速率而异。慢冷时为立方或正交晶系,几乎没有单斜晶系。快冷时以不规则状立方微晶或玻璃体充填在其它相的间隙中,在透射光下是均质的。

C_3A 水化凝结迅速,须加石膏缓凝。此外, C_3A 水化热大,硬化快而强度不高,干缩性大,抗硫酸盐性差。

(2)铁相

铁相属于正交晶系,是一种成分为 $\text{C}_2\text{A}_x\text{F}_{1-x}$, $0 < x < 0.7$ 的系列固溶体。例如: $x=0$ 时为 C_2F ; $x=0.5$ 时为 C_4AF ; $x=0.7$ 时为 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ 。熟料中铁铝酸钙的组成决定于有无 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比和冷却速率。无 MgO 时含铁比 C_4AF 稍多。含 MgO 较多、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1.6$ 时,组成为 $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.64$ 时,该比值和液相一样。快冷时,形成枝晶或针晶和铝酸钙基质混在一起,在透射光下呈多色性;慢冷时组成接近于 C_4AF 。

铁铝酸钙凝结正常,强度不高,抗硫酸盐性好,是抗硫酸盐水泥的重要组成部分之一。

(3)其它

①游离石灰

图1-3为游离石灰团(free lime cluster)。游离石灰的出现与配料不当、粗粒子过多、成分均性较差、煅烧不良等原因有关。在烧成温度下死烧的游离石灰消解非常缓慢,加水数天后才有明显反应。游离石灰消解时产生的体积膨胀,有可能使水泥浆体胀裂而导致安定性不良。为此,一般控制熟料游离石灰的含量,回转窑在1.0%以下,立窑在2.5%以下。

②方镁石

原料中的氧化镁有一部分和熟料矿物形成固溶体,超过2%以后便以游离的方镁石晶体存在。图1-4所示为方镁石混杂在阿利特晶体颗粒群中。烧成温度下形成的方镁石水化很慢,可持续若干年之久。水化所产生的体积膨胀,将使水泥浆体遭到破坏。为此,一般控制熟料中的氧化镁含量不超过5.0%。如果能在煅烧过程中加速熟料冷却,减小方镁石粒径,并尽量保留在玻璃体中,经压蒸安定性试验合格,则其含量可放宽到6%。

铁铝酸钙固溶氧化镁后,颜色由棕色变成浓黑,从而改善水泥色泽。

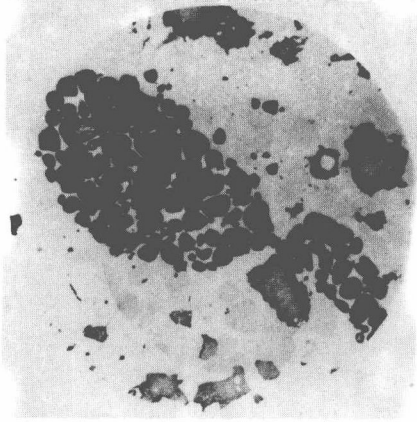


图 1-3 游离石灰团

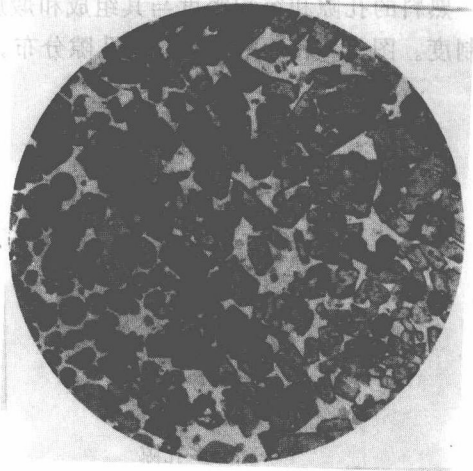


图 1-4 方镁石(有突起边的颗粒)

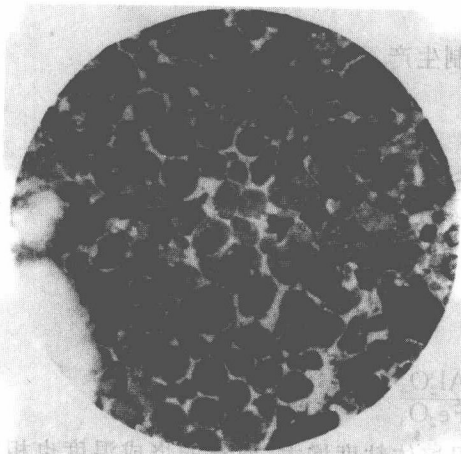


图 1-5 $KC_{23}S_{12}$

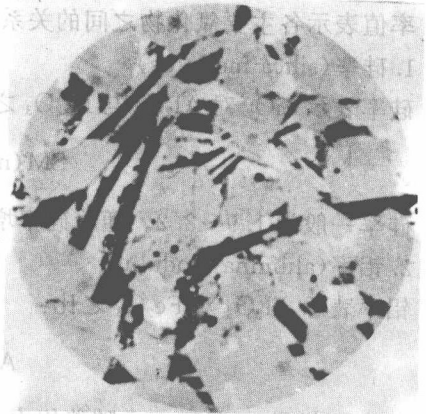


图 1-6 NC_8A_3

③碱

碱主要来自原料,在煅烧时部分挥发,其余残留在熟料中。碱在熟料中的分布决定于硫酸摩尔比(碱的硫酸盐化程度):

$$SG = \frac{SO_3}{1.292Na_2O + 0.85K_2O}$$

$SG < 1$ 时除形成 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 外, K_2O 还和 C_2S 形成图 1-5 所示的不规则圆形 $KC_{23}S_{12}$ 颗粒及残留较多的游离石灰; Na_2O 还和 C_3A 形成图 1-6 所示的暗色长条状 NC_8A_3 。

$SG > 1$ 时除形成 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 外,剩余的 SO_3 则形成 $CaSO_4$ 。

碱不论以何种形式存在,都使水泥快凝、早强,降低 28 天强度;还可能使混凝土产生碱集料膨胀。为此规定,若用户采用活性集料要求提供低碱水泥时,碱含量按 $Na_2O + 0.658 K_2O$ 计不得大于 0.6%,或由供需双方商定。

④孔隙

熟料的孔隙和容积密度与其组成和煅烧制度有关。通常用后者来检验和控制窑内的煅烧制度。图 1-7 表示两种熟料的孔隙分布。

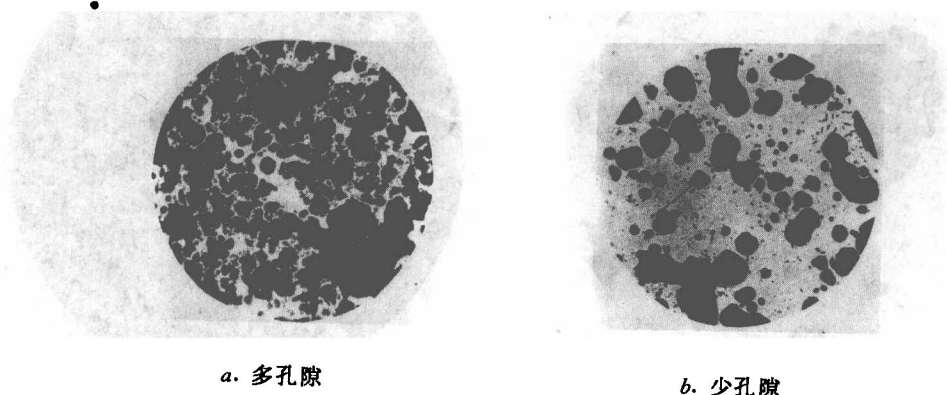


图 1-7 熟料的孔隙(18×)

二、率值

率值表示各主要氧化物之间的关系,用以控制生产。

1. 硅率(silica modulus)

硅率表示 SiO_2 对 Al_2O_3 与 Fe_2O_3 之和之比:

$$\text{SM}(n) = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

硅率一般为 1.9~3.2。随着硅率增大,熔剂矿物减少,熟料的烧成温度相应提高。

2. 铝率(alumina modulus)

铝率表示 Al_2O_3 对 Fe_2O_3 之比:

$$\text{AM}(p) = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

铝率一般为 0.9~2.5。随着铝率增大,高温熔体粘度增大,熟料的烧成温度也相应提高。

3. 石灰饱和系数

石灰饱和系数规定熟料所允许的石灰含量。

(1) 水硬率(hydraulic modulus)

水硬率表示 CaO 对 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 之和之比,由米契阿利斯首先提出:

$$\text{HM}(m) = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

水硬率一般为 1.7~2.3。小于 1.7,水泥的强度较低;大于 2.4,将因游离石灰含量过高而使水泥安定性不良。

(2) 石灰饱和系数(Коэффициент Насыщения Известью)

古特曼与吉勒以 C_3S 、 C_3A 和 C_4AF 三种矿物化合的石灰量作为理论极限,提出以下公式:

$$\text{CaO} \leq 2.8\text{SiO}_2 + 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3$$

金德与容克认为以该公式配料时必须在数项 2.8SiO_2 之前乘以一个小于 1 的系数：

$$\text{CaO} = \text{KH} \cdot 2.8\text{SiO}_2 + 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3$$

然后改写为：

$$\text{KH} = (\text{CaO} - 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3) / 2.8\text{SiO}_2$$

KH 一般分布在 0.82~0.95 之间,对水泥的影响和 HM 相同。

(3) 石灰饱和系数(lime saturation factor)或石灰标准值(Kalk standard)

如图 1-8 和 1-9 所示,根据相平衡理论,在 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 三元系统和 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 四元系统中任何组成平衡冷却的最后产物必定是各系统的端元组分。由于实际的固相反应过程不可能达到平衡,凡是处于 CaO 初相区内的上述系统的组成最后都会或多或少残留未能被吸收的游离石灰。为此,李与派克以图 1-9 中的 $\text{C}_3\text{S}-\text{D}-\text{C}_4\text{AF}$ 平面作为 CaO 含量的极限提出如下石灰饱和系数。

$$\text{LSF} = \frac{100\text{CaO}}{2.8\text{SiO}_2 + 1.18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

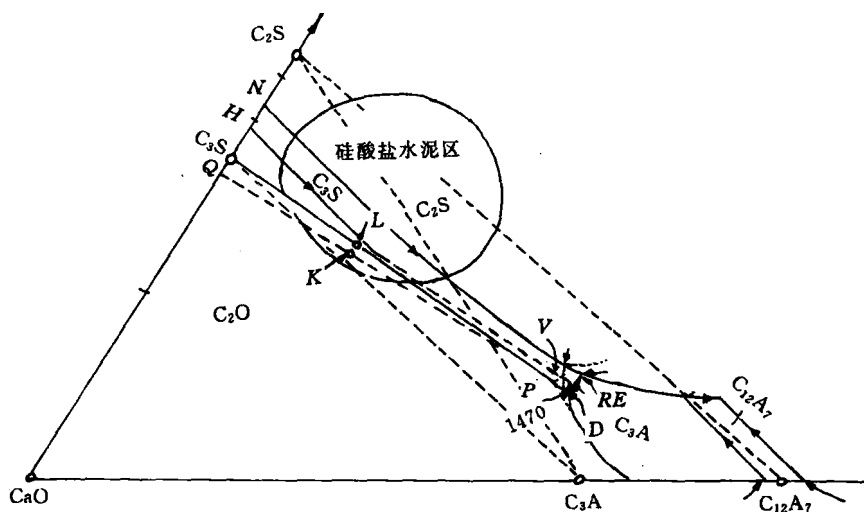


图 1-8 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 区域中熟料的石灰最大含量

库尔提出的石灰标准值为：

$$\text{KST} = \frac{100\text{CaO}}{2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

由于 MgO 在熟料煅烧过程中会置换 CaO 而出现游离石灰,斯朋按图 1-10 所示提出对 LSF 的修正如下：

当 $\text{MgO} \leq 2\%$ 时

$$\text{LSF}(\text{KST III}) = \frac{100(\text{CaO} + 0.75\text{MgO})}{2.8\text{SiO}_2 + 1.18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

当 $\text{MgO} > 2\%$ 时

$$\text{LSF}(\text{KST III}) = \frac{100(\text{CaO} + 1.50)}{2.8\text{SiO}_2 + 1.18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$\text{LSF}(\text{KST III})$ 一般分布在 90~102 之间,对水泥的影响与前二者相同。