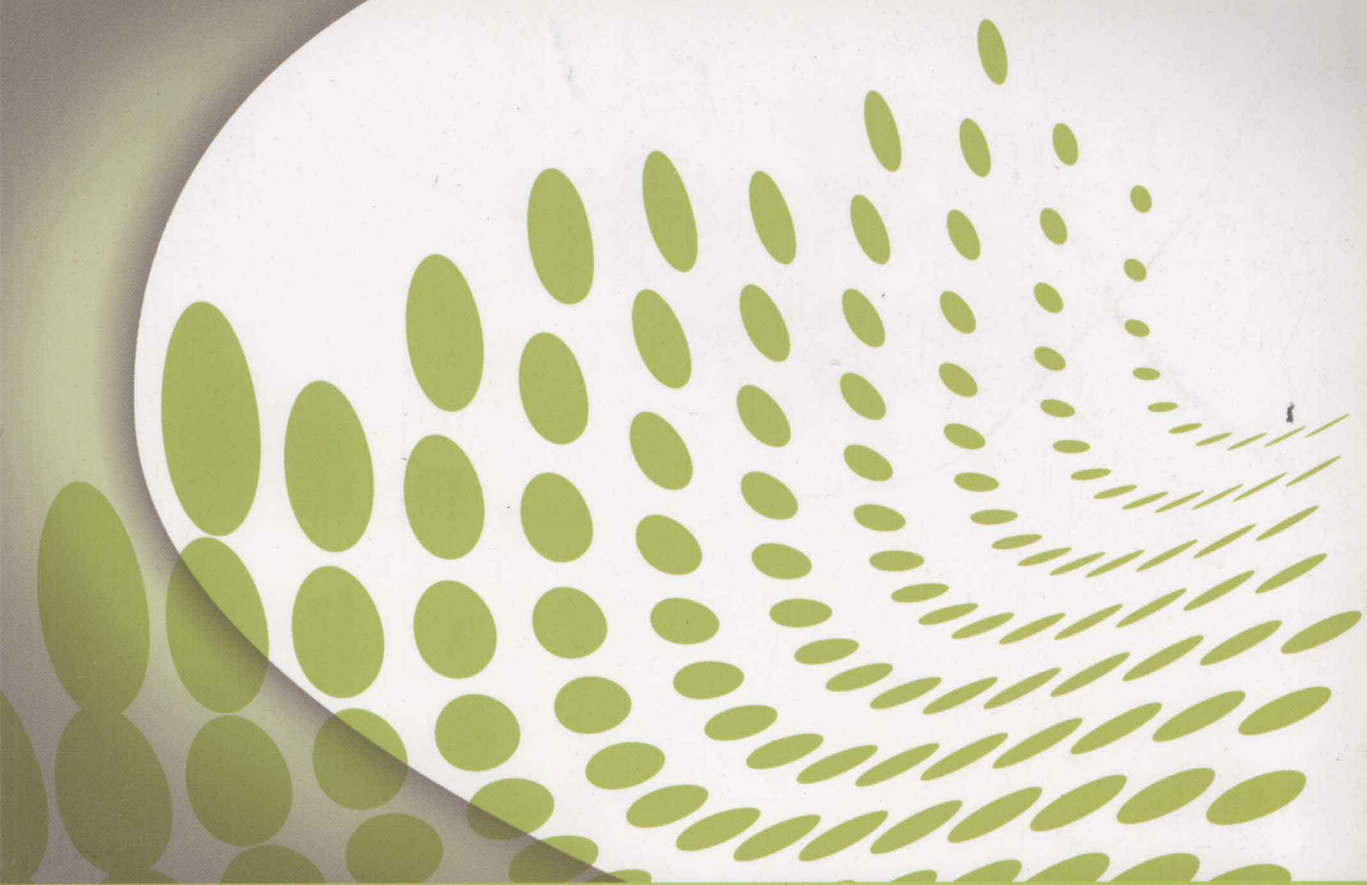




SHUINIJI CAILIAO KEXUE

水泥基材料科学

└ 施惠生 郭晓潞 阚黎黎 编著

中国建材工业出版社

水泥基材料科学

施惠生 郭晓潞 阙黎黎 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

水泥基材料科学 / 施惠生, 郭晓璐, 阚黎黎编著.

—北京: 中国建材工业出版社, 2011. 9

ISBN 978-7-5160-0009-0

I. ①水… II. ①施… ②郭… ③阚… III. ①水泥基
复合材料—基本知识 IV. ①TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 170922 号

内 容 简 介

本书系统介绍了水泥基材料科学的基本概念、基本知识和最新进展; 将水泥材料及混凝土材料这两部分以前截然分割的内容有机整合在水泥基材料科学中; 在吸取、发扬传统教材优势和特长的同时, 融入了水泥基材料科学领域的新内容和节能减排、循环经济、低碳水泥、生态水泥基材料等新理念及新动向, 使之及时反映当代水泥基材料科学的前沿知识和最新研究进展。本书不仅可作为研究生教学用书, 更适合从事水泥基材料科学研究与应用相关领域的教学、设计、生产、施工、研究、管理、监理等各类技术人员使用。

水泥基材料科学

施惠生 郭晓璐 阚黎黎 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: 北京雁林吉兆印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

印 张: 19

字 数: 468 千字

版 次: 2011 年 9 月第 1 版

印 次: 2011 年 9 月第 1 次

书 号: ISBN 978-7-5160-0009-2

定 价: 42.00 元

本社网址: www.jcbs.com.cn

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

随着我国大规模经济建设的高速发展，房地产业迅速崛起，市政基础设施和房屋建筑工程规模也越来越大，从而使得水泥基材料的需求量急剧攀升，对其质量的要求越来越高；同时，人类还在不断地扩大对海洋、地下、空间等资源的开发，并且越来越重视对环境的保护及能源、资源的节约使用和循环利用，也对水泥基材料提出了新的要求。先进水泥基材料的发展不断地为水泥基材料科学注入新的内容。

大量的工程实践已经表明，混凝土工作者必须充分了解水泥的组成及性能，才能更好地使用水泥；水泥工作者也必须根据混凝土工程的要求去合理组织生产、设计熟料组分、开发水泥新品种。因此，水泥基材料这一名称应运而生，它把水泥材料和混凝土材料有机地整合在一起。

同济大学以土木工程见长并闻名，水泥基材料是最大量使用的土木工程材料，水泥基材料科学也是同济大学的强势学科方向。我们在同济大学教材、学术著作出版基金委员会的资助下，编写了《水泥基材料科学》这本书。本书由水泥材料学、集料、混凝土外加剂、新拌混凝土的性能、硬化混凝土的结构、混凝土的力学性能、混凝土的耐久性、水泥基材料科学研究与应用的新进展、水泥基材料与生态环境等组成。作为同济大学“十一五”规划教材，本书系统介绍了水泥基材料科学的基本概念、基本知识和最新进展；将水泥材料及混凝土材料这两部分以前截然分割的内容有机整合在水泥基材料科学中；在吸取、发扬传统教材优势和特长的同时，融入了水泥基材料科学领域的新内容和节能减排、循环经济、低碳水泥、生态水泥基材料等新理念及新动向，使之及时反映当代水泥基材料科学的前沿知识和最新研究进展。本书不仅可作为研究生教学用书，更适合从事水泥基材料科学研究与应用相关领域的教学、设计、生产、施工、研究、管理、监理等各类技术人员使用。

本书由同济大学环境材料研究所所长、博士生导师施惠生教授以及郭晓潞博士和阚黎黎博士编著，编写工作还得到了吴凯、李东锋、黄昆生、苏钦、林茂松、王程、陈邦威、沙丹丹等的帮助；本书的出版得到了中国建材工业出版社的大力帮助，在此我们一并致谢。

由于编者水平的局限性，本书难免有谬误之处，诚请广大读者指正。

作者

2011年7月于同济园

目 录

第1章 水泥材料学	1
1.1 硅酸盐水泥的生产	1
1.1.1 硅酸盐水泥生产工艺简介	2
1.1.2 硅酸盐水泥熟料的形成化学	3
1.1.3 硅酸盐水泥熟料的组成	11
1.2 硅酸盐水泥的水化	14
1.2.1 水泥熟料单矿物的水化	14
1.2.2 硅酸盐水泥的水化特性	17
1.3 硅酸盐水泥的凝结与硬化	17
1.3.1 硅酸盐水泥的凝结硬化过程	17
1.3.2 硅酸盐水泥凝结硬化的影响因素	18
1.4 硬化水泥浆体的组成与结构	20
1.4.1 硬化水泥浆体的基本微结构	20
1.4.2 硬化水泥浆体中的固相成分及其结构模型	21
1.4.3 硬化水泥浆体中的液相	30
1.4.4 硬化水泥浆体的孔隙和孔结构	30
1.4.5 硬化水泥浆体结构与其性能的关系	31
1.5 硬化水泥浆体的表征方法	33
1.5.1 硬化水泥浆体的物相表征	33
1.5.2 硬化水泥浆体的显微图像分析	38
1.5.3 硬化水泥浆体中凝胶相的分析	41
1.5.4 硬化水泥浆体孔结构表征方法	43
1.5.5 硬化水泥浆体中水的测试方法	46
1.6 废弃物在水泥生产中的资源化利用	47
1.6.1 用作水泥原料	47
1.6.2 用作水泥生产用燃料	50
1.6.3 用作水泥混合材	51
1.7 思考题	54
第2章 集料	55
2.1 集料的分类	55
2.1.1 细集料	55
2.1.2 粗集料	56
2.2 集料性质与混凝土性能	56

2.2.1	普通混凝土用集料的基本性质	57
2.2.2	集料性质对混凝土性能的影响	64
2.3	不同混凝土对集料的要求	66
2.3.1	高强混凝土对集料的要求	66
2.3.2	自密实混凝土对集料的要求	69
2.3.3	补偿收缩混凝土对集料的要求	69
2.3.4	大体积混凝土对集料的要求	69
2.3.5	道路水泥混凝土对集料的要求	71
2.3.6	铁路客运专线高性能混凝土对集料的要求	74
2.4	特殊集料	74
2.4.1	轻集料	74
2.4.2	重集料	76
2.4.3	再生集料	76
2.5	思考题	81
第3章	混凝土外加剂	82
3.1	化学外加剂	82
3.1.1	概述	82
3.1.2	化学外加剂	93
3.2	矿物外加剂	101
3.2.1	粉煤灰	101
3.2.2	粒化高炉矿渣	104
3.2.3	硅灰	105
3.2.4	沸石粉	106
3.3	思考题	106
第4章	新拌混凝土的性能	107
4.1	和易性	107
4.1.1	和易性的概念	107
4.1.2	和易性的测定及评价指标	108
4.1.3	影响和易性的主要因素	110
4.1.4	调整和易性的措施	112
4.2	黏聚性与保水性	113
4.2.1	基本概念与评定方法	113
4.2.2	调整黏聚性和保水性的主要措施	114
4.3	流变性	116
4.3.1	流变学的基本概念与模型	116
4.3.2	新拌混凝土的流变性模型	117
4.3.3	新拌混凝土流变性的测试方法	117
4.4	可泵性	120
4.4.1	可泵性的概念	121

4.4.2	可泵性的评价方法	122
4.4.3	泵送混凝土的设计要点	124
4.5	混凝土的塑性收缩和最早期裂纹	127
4.6	思考题	129
第5章	硬化混凝土的结构	130
5.1	概述	130
5.2	混凝土的界面过渡区	131
5.2.1	混凝土界面过渡区的研究现状	131
5.2.2	界面研究的实验技术	132
5.2.3	界面过渡区特征与混凝土性能的关系	133
5.3	再生混凝土的界面过渡区	135
5.3.1	再生混凝土界面过渡区的研究现状	136
5.3.2	界面过渡区是再生混凝土的薄弱环节	137
5.3.3	改善再生混凝土界面过渡区的措施	137
5.4	著名学者有关硬化混凝土结构的论述	139
5.4.1	中心质假说	139
5.4.2	硬化混凝土的四个结构层次	144
5.5	思考题	146
第6章	混凝土的力学性能	147
6.1	抗压强度及其主要影响因素	147
6.1.1	混凝土的抗压强度	147
6.1.2	混凝土的强度等级	148
6.1.3	影响混凝土抗压强度的因素	148
6.1.4	提高混凝土抗压强度的措施	152
6.2	混凝土的其他强度	152
6.2.1	混凝土的劈裂抗拉强度	152
6.2.2	混凝土的弯拉强度	153
6.3	混凝土的变形	153
6.3.1	塑性收缩	154
6.3.2	化学收缩	154
6.3.3	自收缩	156
6.3.4	碳化收缩	157
6.3.5	温度变形	157
6.3.6	混凝土的干缩湿胀	158
6.3.7	荷载作用下的变形	159
6.4	思考题	164
第7章	混凝土的耐久性	165
7.1	概述	165

7.2 破坏类型与破坏机制	165
7.2.1 破坏类型	165
7.2.2 表面磨损	167
7.2.3 冻融破坏	168
7.2.4 环境化学作用	176
7.2.5 碱-集料反应 (AAR)	179
7.2.6 钢筋锈蚀	185
7.2.7 碳化	187
7.2.8 火灾破坏	191
7.3 思考题	195
第8章 水泥基材料科学研究与应用的新进展	196
8.1 高强和高性能混凝土	196
8.1.1 高强混凝土	196
8.1.2 高性能混凝土	199
8.2 含聚合物混凝土	200
8.2.1 聚合物混凝土	200
8.2.2 聚合物改性水泥基复合材料	201
8.2.3 聚合物浸渍混凝土	201
8.3 膨胀混凝土	202
8.3.1 概述	202
8.3.2 膨胀水泥	202
8.3.3 自应力水泥	205
8.3.4 膨胀剂	208
8.4 纤维增强混凝土	209
8.4.1 概念	209
8.4.2 分类	210
8.4.3 纤维在混凝土中的作用	211
8.4.4 纤维混凝土的发展历程	212
8.5 钢管混凝土	212
8.5.1 概述	212
8.5.2 特点	213
8.5.3 工作原理	215
8.5.4 组成材料	215
8.6 冬季施工混凝土	217
8.6.1 概述	217
8.6.2 早期冻结对混凝土性能的影响	217
8.6.3 防冻剂	219
8.7 水下不分散混凝土	220
8.7.1 概述	220

8.7.2	原料组成	221
8.7.3	施工	223
8.8	真空脱水混凝土	225
8.8.1	概述	225
8.8.2	主要特性	225
8.8.3	真空脱水原理	225
8.9	大掺量矿物外加剂混凝土	227
8.9.1	矿物外加剂	227
8.9.2	大掺量粉煤灰混凝土	228
8.9.3	大掺量磨细矿渣微粉混凝土	228
8.9.4	大掺量复合矿物掺和料混凝土	229
8.10	导电混凝土	230
8.10.1	概述	230
8.10.2	原料组成	230
8.10.3	导电性能及影响因素	231
8.11	土聚水泥	232
8.11.1	无机聚合机理	232
8.11.2	材料组成与性能	233
8.11.3	应用与发展前景	236
8.12	低碳水泥	236
8.12.1	水泥行业 CO ₂ 的排放特征	236
8.12.2	水泥工业中的低碳技术	238
8.12.3	低碳水泥新产品	241
8.13	外墙外保温材料	242
8.13.1	挤塑聚苯板 (XPS) 薄抹灰外墙外保温体系	242
8.13.2	胶粉聚苯颗粒外墙外保温体系	243
8.13.3	外墙外保温体系的展望	245
8.14	自密实混凝土	246
8.14.1	概述	246
8.14.2	原材料要求	246
8.14.3	性能	248
8.15	海工混凝土	252
8.15.1	概述	252
8.15.2	原料要求	254
8.15.3	技术要求	254
8.15.4	施工	256
8.16	高延展性纤维增强水泥基复合材料 (ECC)	256
8.16.1	概述	256
8.16.2	ECC 的特征性能	257

8.16.3 ECC 理论·····	258
8.17 预拌砂浆·····	262
8.17.1 定义与分类·····	262
8.17.2 原材料和技术要求·····	265
8.17.3 技术优势·····	266
8.18 思考题·····	267
第9章 水泥基材料与生态环境 ·····	268
9.1 生态环境学基础 ·····	268
9.1.1 生态系统与生态平衡 ·····	268
9.1.2 环境学的基本知识 ·····	273
9.1.3 环境科学 ·····	275
9.2 材料与环境 ·····	276
9.2.1 全球环境状况 ·····	276
9.2.2 水泥基材料与环境 ·····	277
9.3 生态水泥基材料 ·····	278
9.3.1 概述 ·····	278
9.3.2 评价指标体系 ·····	279
9.3.3 生态水泥和混凝土研究开发现状 ·····	279
9.4 水泥基材料与循环经济 ·····	281
9.4.1 循环经济 ·····	281
9.4.2 水泥基材料与发展循环经济 ·····	283
9.5 思考题 ·····	285
参考文献 ·····	286

第1章 水泥材料学

水泥是一种粉末状材料，当它与水或适当的盐溶液混合后，在常温下经过一定的物理化学作用，能由浆体状逐渐凝结硬化，并且具有强度，同时能将砂、石等散粒材料或砖、砌块等块状材料胶结为整体。水泥是一种良好的矿物胶凝材料，它与石灰、石膏、水玻璃等气硬性胶凝材料不同，不仅能在空气中硬化，而且在水中能更好地硬化，并保持和发展其强度。因此，水泥是一种水硬性胶凝材料。

水泥是制造各种形式的混凝土、钢筋混凝土和预应力钢筋混凝土构筑物的最基本组成材料，也常用于配制砂浆，以及用作灌浆材料等。水泥在国民经济建设中起着十分重要的作用，不仅大量用于工业和民用建筑，还广泛用于道路、桥梁、铁路、水利和国防工程中。

我国的水泥工业始于1889年，河北唐山启新洋灰公司为首家水泥制造厂，但截至1949年中华人民共和国成立之时，水泥产量仅66万t；新中国成立以后，尤其是改革开放后，我国水泥工业迅速发展，至2009年，我国的水泥产量已达到16.5亿t。相对来说，水泥生产技术是非常传统的，在很长的一段时间里其基本原理始终保持不变。但是，在朝着低碳经济、降低能耗、减少员工，以及根治污染等方面努力的过程中，水泥生产工艺发生了意义十分深远的变化，这些变化使得水泥工业与环境相友好。

水泥的品种很多，按其主要水硬性矿物名称可分为硅酸盐系水泥、铝酸盐系水泥、硫铝酸盐系水泥、铁铝酸盐系水泥、磷酸盐系水泥等，其中在土木工程中生产量最大、应用最广的是硅酸盐系水泥。硅酸盐水泥是用量最大、生产最普遍的水泥，因此，本章将以硅酸盐水泥为基础介绍有关水泥的组成、生产过程和性能等，特别是水泥在制备混凝土时的水化过程、水泥水化产物、水泥浆体结构等知识。

1.1 硅酸盐水泥的生产

硅酸盐水泥（英文名 Portland Cement，故也常称为波特兰水泥）分两种类型：不掺加混合材料的称为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熟料质量5%的石灰石或粒化高炉矿渣混合材料的称为Ⅱ型硅酸盐水泥，代号P·Ⅱ。硅酸盐水泥是硅酸盐系水泥的一个基本品种。其他品种的硅酸盐类水泥，都是在此基础上加入一定量的混合材料，或者适当改变水泥熟料的成分而形成的。

硅酸盐系水泥（图1-1）是以硅酸钙为主要成分的水泥熟料、一定量的混合材料和适量石膏共同磨细而成。按其性能和用途不同，又可分为通用水泥、专用水泥和特性水泥三大类。

通用水泥是指大量用于一般土木建筑工程中的水泥，专用水泥是指用于各类有特殊要求的工程中的水泥，特性水泥是指具有某些特殊性能的水泥。

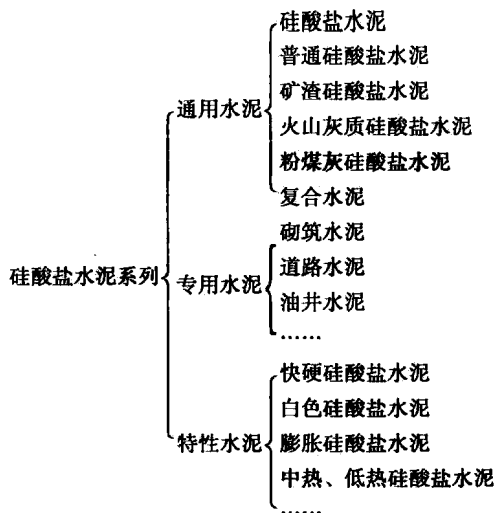


图 1-1 硅酸盐水泥系列

1.1.1 硅酸盐水泥生产工艺简介

(1) 水泥的主要原料

硅酸盐水泥的主要原料是石灰质原料（主要提供氧化钙）和黏土质原料（主要提供氧化硅和氧化铝，也部分提供氧化铁）。我国黏土质原料及煤炭灰分一般含氧化铝较高，含氧化铁不足。因此，使用天然原料的水泥厂大都需用铁质校正原料，另外还有辅助的熔剂原料和矿化剂。

1) 石灰质原料

石灰质原料作为水泥生产的主要原料，占水泥生料的 80% 左右。天然的石灰质原料有石灰岩、泥灰岩、白垩、贝壳等。我国大部分水泥厂使用石灰石和泥灰岩，其主要成分为 CaCO_3 。纯石灰石 CaO 最高含量为 56%，其品位也由 CaO 含量来决定。

石灰岩中夹杂的黏土物质，使石灰石成分波动大，严重时必须剔除。熟料中的 MgO 来源于石灰石中的白云石（ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ），为了保证水泥中氧化镁含量小于规定值，应对石灰石中的氧化镁含量给予足够的重视。石灰石中的碱和硫会影响煅烧和水泥熟料质量，石灰石中夹杂的燧石（结晶二氧化硅）质地坚硬，难以磨细和煅烧，对窑、磨产量和熟料质量不利，也是有害成分，对其含量应予以控制。

除了天然石灰质原料外，还有电石渣、糖滤泥、碱渣、白泥等，其主要成分都是碳酸钙，均可用作石灰质原料，但应注意其中杂质的影响。

2) 黏土质原料

黏土质原料主要提供 SiO_2 和 Al_2O_3 。天然黏土质原料有黄土、黏土、页岩、泥沙、粉砂岩及河泥等。工业废料如粉煤灰、赤泥、高炉矿渣等也都可以用作提供 SiO_2 和 Al_2O_3 的原料，使用时对其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的比例有一定的要求：

$$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \approx 2.5 \sim 3.5, \text{ 最好在 } 2.7 \sim 3.1;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 1.5 \sim 3.0。$$

除此之外，黏土质原料中的有害成分为碱、氧化镁和三氧化硫。

3) 辅助原料

石灰质原料主要提供 CaO ，黏土质原料主要提供 SiO_2 、 Al_2O_3 及少量的 Fe_2O_3 。当这两种原料按任何配合均达不到所要求的组成时，常用辅助原料以校正 Fe_2O_3 或 SiO_2 的不足。辅助原料分为硅质、铝质和铁质三种校正原料。硅质校正原料常用的有砂岩、河砂、粉砂岩等；铝质校正原料主要是电厂粉煤灰；铁质校正原料有硫铁矿渣、铜、铝矿渣等。

4) 矿化剂

为降低水泥生料煅烧温度，使煅烧时的熔融物（又称液相）增多，有利于水泥熟料质量的提高，还常加入一些矿化剂，如石膏、萤石以及一些含微量元素的尾矿。在使用矿化剂时，必须注意其中一些有害物质可能对生态环境产生污染，严格控制使用。

(2) 水泥的生产工艺

典型的水泥生产工艺流程主要有干法回转窑生产工艺流程、湿法回转窑生产工艺流程、半干法生产工艺流程、立窑生产工艺流程四种。水泥生产过程可分为制备生料、煅烧熟料、粉磨水泥三个主要阶段。该生产工艺过程可简述如下：石灰质原料和黏土质原料按适当的比例配合，有时为了改善烧成反应过程还加入适量的铁矿石和矿化剂，将配合好的原材料在磨机中磨成生料；然后将生料入窑煅烧成熟料。以适当成分的生料，煅烧至部分熔融得到以硅酸钙为主要成分的物料称为硅酸盐水泥熟料。工艺流程如图 1-2 所示。

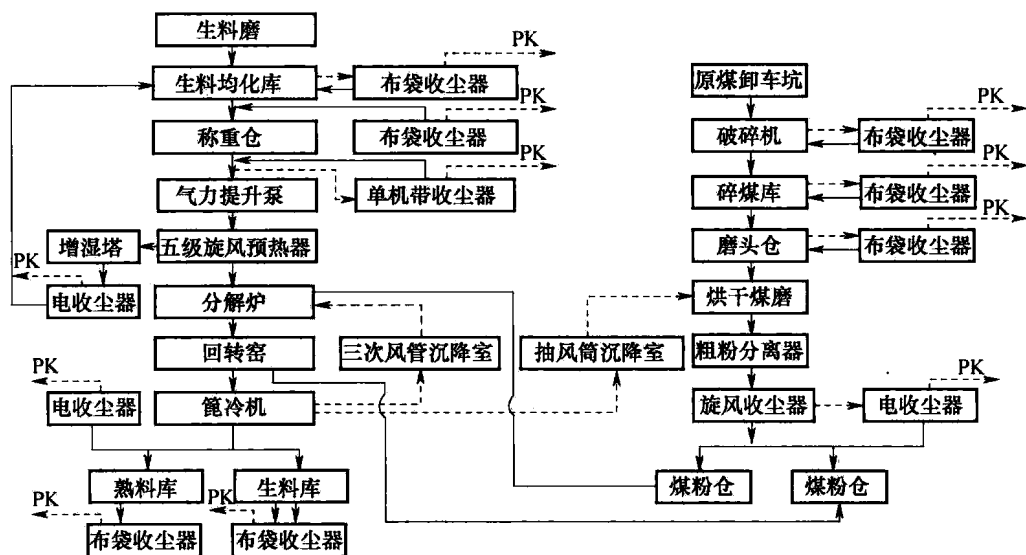


图 1-2 水泥生产工艺流程图

注：1. $\longrightarrow$ ，物料流向；2. $\cdots\cdots\longrightarrow$ ，气流流向；3. PK：排空

水泥生料的配合比例不同，将直接影响硅酸盐水泥熟料的矿物成分比例和主要技术性能，水泥生料在窑内的烧成（煅烧）过程，是保证水泥熟料质量的关键。熟料在配以适量的石膏，或根据水泥品种要求掺入混合材料，入磨机磨至适当细度，即制成水泥。

1.1.2 硅酸盐水泥熟料的形成化学

水泥生料入窑煅烧成熟料，熟料的煅烧是水泥生产中的中心环节，影响着水泥生产的产量、质量、燃料与耐火材料的消耗和窑的长期安全运转。水泥熟料的形成与煅烧制度、物料之间的相互反应、窑内气氛及冷却速度等直接相关，也正是对熟料形成过程的不断研究和了

解，促使水泥工业新技术的涌现，水泥工业不断向前推进。

1.1.2.1 熟料形成过程

水泥生料在水泥窑内，由常温加热到 $1400 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 的高温下，进行着复杂的物理化学和热化学反应过程。在煅烧过程结束后形成各种矿物，从外观上看物料大部分已烧成了 $10 \sim 20\text{mm}$ 的颗粒，这就称之为硅酸盐水泥熟料（图 1-3）。表 1-1 为硅酸盐水泥熟料形成的基本程序。



图 1-3 硅酸盐水泥熟料

表 1-1 水泥熟料形成的大体程序

程序	温度范围 ($^{\circ}\text{C}$)	反应产物
脱水和结构水分解	$27 \sim 600$	H_2O 释出
碳酸盐分解	$500 \sim 1000$	CaO_f 由 $<2\%$ 增至 17%
铝硅酸盐分解	$660 \sim 950$	形成 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
固相反应	$550 \sim 1280$	形成 $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_{12}\text{A}_7 + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_2(\text{A}, \text{F}) + \text{C}_4\text{AF} + \text{CaO}_f$
液相烧结	$1280 \sim 1450$	形成 $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{熔体}$
冷却结晶	$1300 \sim 1000$	形成 $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF} + \text{玻璃体}$

(1) 生料的干燥与脱水

生料中自由水的蒸发，称为干燥。生料中黏土矿物分解并放出其化合水，称为脱水。生料中自由水的含量因生产方法和窑型的不同而差别很大。自由水蒸发耗热十分巨大。每千克水蒸发潜热高达 2275kJ 。

黏土矿物的化合水有两种：一种以 OH^- 离子状态存在于晶体结构中，称为晶体配位水；另一种以水分子状态吸附在晶层结构间，称为晶层间水或层间吸附水。所有的黏土矿物都含有配位水；蒙脱石还含有层间水；伊利石的层间水因风化程度而异。黏土脱水首先在粒子表面发生，接着向粒子中心扩展。对于高分散度的微粒，由于比表面积大，一旦脱水在粒子表面开始，就立即扩展到整个微粒并迅速完成。对于接近 1mm 的较粗粒度的黏土，因粒度大，比表面积小，脱水从粒子表面向纵深的扩散速度较慢，因此颗粒内部扩散速度控制整个煅烧过程。

温度升至 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 时，黏土中主要矿物高岭土发生脱水分解反应。其在失去化学结合水的同时，本身晶体结构也受到破坏，生成无定型的偏高岭土，其具有较大的反应活性，

当提高温度，一旦形成稳定的莫来石，则其反应活性降低。如果采用快速煅烧制度，虽然温度较高，由于来不及形成稳定的莫来石，因而其产物仍可处于活性状态。

(2) 碳酸盐的分解

生料中碳酸盐主要有碳酸钙和碳酸镁，其反应如下：



碳酸盐的分解反应有以下特点：首先其是可逆反应，系统温度和周围介质中 CO_2 的分压、 CO_2 的浓度和分解温度之间存在着一定的关系，如 CO_2 分压和温度处于平衡状态，使反应向正向或逆向进行，所以为了使分解反应顺利进行，必须保持较高的反应温度，降低周围介质中 CO_2 的分压或减少 CO_2 的浓度。其次，碳酸盐分解时，需要吸取大量的热能，是熟料形成过程中消耗热量最多的一个工艺过程。分解所需热量约占湿法生产总热耗的 $1/3$ ，约占新型干法窑热耗的 $1/2$ 。因此，为保证碳酸钙分解反应能完全地进行，必须提供足够的热量。最后，碳酸盐分解反应的起始温度较低，约在 600°C 时碳酸镁分解，而碳酸钙开始有微弱的分解，至 894°C 时，分解速度加快， $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 时分解极为迅速。

碳酸盐的分解分两个阶段进行。先进入动力学阶段，其速率取决于 CaO 晶核的形成能量和其浓度。然后进入扩散阶段，其速率取决于 CaCO_3 颗粒表面形成的 CaO 外壳的厚度和 CO_2 通过这一外壳的扩散速度。 CaCO_3 颗粒表面首先受热达到分解温度后进行分解，排出 CO_2 。随着过程的进行表层变为 CaO ，分解反应逐步向颗粒内部推进。颗粒内部的分解反应可分为下列五个过程：

- ①气流向颗粒表面的传热过程；
- ②热量由表面以传导方式向分解面传递的过程；
- ③碳酸钙在一定的温度下，吸收热量，进行分解并放出 CO_2 的化学过程；
- ④分解放出的 CO_2 ，穿过 CaO 层向表面扩散的传质过程；
- ⑤表面的 CO_2 向周围介质气流扩散的过程。

当碳酸钙颗粒尺寸小于 $30\mu\text{m}$ 时，由于传热和传质过程的阻力都比较小，因而分解速度和分解所需要的时间，将决定于化学反应所需要的时间。当粒径大约为 0.2cm 时，传热、传质的物理过程与分解反应化学过程具有同样重要的地位。当粒径约等于 1.0cm 时，传热和传质过程占主导地位，而化学过程降为次要地位。

影响碳酸钙分解反应的因素有：

①石灰石的种类和物理性质：结构致密、质点排列整齐、结晶粗大、晶体缺陷少的石灰石，分解速度慢。质地松软的白垩和内含其他组分较多的泥灰岩，则分解反应容易。

②生料细度和颗粒级配：生料细度细，颗粒均匀，粗粒少，使传热和传质速度加快，有利于分解反应。

③温度：随温度的升高，分解反应速度加快。但应注意温度过高，将增加废气温度和热耗，预热器和分解炉的结皮、堵塞的可能性亦大。

④窑系统的 CO_2 分压：通风良好，促使 CO_2 扩散速度加快， CO_2 分压较低，有利于碳酸钙的分解。

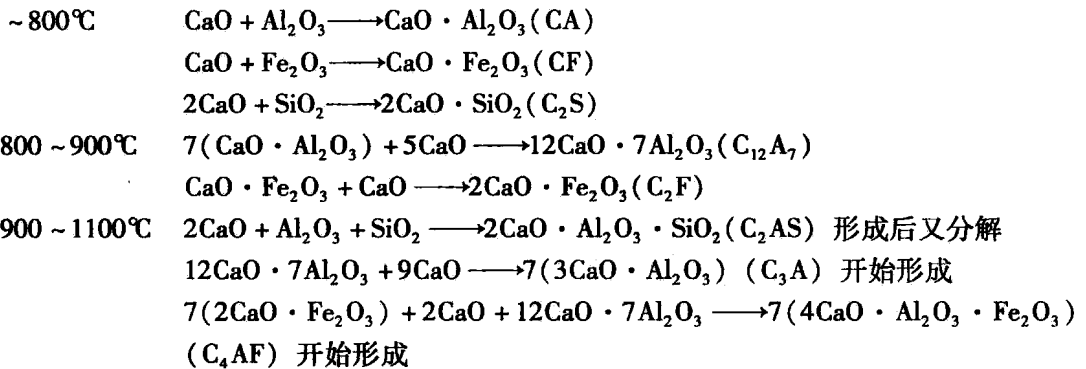
⑤生料的悬浮分散程度：生料悬浮分散差，相对增大了颗粒尺寸，减少了传热面积，降低了碳酸钙分解速度。因此，生料悬浮分散程度是决定分解速度的一个非常重要的因素。这

也是在悬浮预热器和分解炉内的碳酸钙分解速度较回转窑、立窑和立波尔窑内快的主要原因之一。

⑥黏土质组分的性质：如黏土质原料的主导矿物是活性大的高岭土，由于其容易和分解产物 CaO 直接进行固相反应生成低钙矿物，从而加速 CaCO_3 的分解速度。

(3) 固相反应

在生料煅烧过程中，碳酸盐分解的组分与黏土分解的组分通过质点之间相互扩散的反应称为固相反应。固相反应的过程比较复杂，其过程大致如下：



1100 ~ 1200°C 大量形成 C_3A 和 C_4AF ， C_2S 含量达最大值

在 1250°C 以下由于液相没有形成，反应总是在两种组分的界面上，通过颗粒之间的直接接触点或接触面进行。碳酸钙分解产物 CaO 和铝硅酸盐等的分解产物 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 之间通过双向扩散进行固相反应。扩散途径首先发生在接触颗粒的外表面上，继而转移到颗粒间的界面上，最后转移到颗粒内部。因此接受 CaO 扩散的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 颗粒的大小控制着这些固相反应的动力学过程。黏土中的石英碎屑、砂岩中的石英等反应性都很差。因此，在原料选择中，力求避免采用粗晶石英。有资料推荐，生料中石英、长石和方解石颗粒的最大粒径，应分别控制在 44 μm 、63 μm 和 125 μm 。

影响固相反应的主要因素有以下几个方面：

①生料的细度和均匀性：生料越细，则其颗粒尺寸越小，比表面积越大，各组分之间接触面积越大，同时表面的质点自由能也越大，使反应和扩散能力增加，因此反应速度加快。但是，当生料磨细到一定程度后，如果继续再细磨，则对固相反应速度的影响不明显，而磨机产量却会大大降低，粉磨电耗剧增。因此，必须综合平衡，优化控制生料细度。生料各组分均匀混合，有利于增加组分之间的接触，从而加速固相反应的进行。

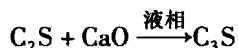
②温度和时间：当温度较低时，固体的化学活性低，质点的扩散和迁移速度很慢，因此，固相反应通常需要在较高的温度下进行，提高反应温度，可加速固相反应。由于固相反应时离子的扩散和迁移需要时间，所以必须要有一定的时间才能使固相反应进行完全。

③原料的性质：如果相互进行固相反应的物质都处于晶型转变或刚分解的新生态时，由于其质点间的相互作用较弱，因此，其固相反应的速度较快，耗能较低。

④矿化剂：能加速结晶化合物的形成，使水泥生料易烧的少量外加物称为矿化剂。加入矿化剂可以通过与反应物形成固溶体而使晶格活化，从而增加反应能力；或是与反应物形成低共熔物，使物料在较低的温度下出现液相，加速扩散和对固相的溶解作用；或是可促使反应物断键而提高反应物的反应速度。因此，加入矿化剂可以加速固相反应速度。

(4) 液相烧结和熟料结晶

占硅酸盐水泥熟料 45% ~ 65% 的 C_3S 是在熟料液相出现后形成的。它由已形成的 C_2S 和未结合的 CaO 在液相中扩散反应所生成。熔体含量有限又极黏稠，便只能形成熟料球那样的烧结产物。其反应式如下：



C_3S 的形成过程与熟料的液相密切相关，液相的温度、液相量、液相的黏度、表面张力及 C_2S 、 CaO 溶解于液相的速度等影响着 C_3S 的形成。

1) 最低共熔温度

物料在加热过程中，两种或两种以上组分开始出现液相的温度称为最低共熔温度。 $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ 系统中，液相出现的温度为 1338°C ，掺有 5% MgO 后降为 1300°C 。碱存在时液相出现的温度将进一步降低（表 1-2）。所有能熔入的少量化合物，均能进一步降低液相初始出现的温度，即降低了熟料的烧成温度。

表 1-2 一些系统的最低共熔温度

系统	最低共熔温度 ($^\circ\text{C}$)
$C_3S-C_2S-C_3A$	1450
$C_3S-C_2S-C_3A-Na_2O$	1430
$C_3S-C_2S-C_3A-MgO$	1375
$C_3S-C_2S-C_3A-Na_2O-MgO$	1365
$C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$	1338
$C_3S-C_2S-C_3A-Fe_2O_3$	1315
$C_3S-C_2S-C_3A-Fe_2O_3-MgO$	1300
$C_3S-C_2S-C_3A-Na_2O-MgO-Fe_2O_3$	1280

由表 1-2 可知，组分的性质和组分数都影响系统的最低共熔温度。硅酸盐水泥熟料由于含有氧化镁、氧化钾、氧化钠、硫酐、氧化钛、氧化磷等次要氧化物，因此其最低共熔温度为 $1250 \sim 1280^\circ\text{C}$ 。

2) 液相量

液相量增加，则能溶解的氧化钙和硅酸二钙亦多， C_3S 形成就快。但是液相量过多，则煅烧时容易结大块、结圈、结炉瘤等，影响正常生产。液相量不仅与组分的性质有关，而且与组分的含量、熟料烧结温度等有关。因此，不同的熟料成分与烧成温度等对液相量会有很大的影响。通常一定烧成温度下的液相量 P ，可按下列式计算：

$$1400^\circ\text{C} \quad P = 2.95A + 2.2F$$

$$1450^\circ\text{C} \quad P = 3.0A + 2.25F$$

$$1500^\circ\text{C} \quad P = 3.3A + 2.6F$$

式中 A 、 F 为熟料中的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量，由于工业熟料还含有氧化镁、氧化钾、氧化钠等其他成分，可以认为这些成分全都变成液相，因而，计算时还需要加氧化镁含量 M 与碱含量 R ，如：

$$1400^\circ\text{C} \quad P = 2.95A + 2.2F + M + R$$