

建材情报资料

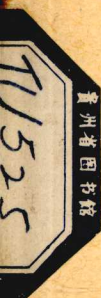
总第8222号

水泥类 3

贝利特系列水泥

国家建材工业局技术情报标准研究所

一九八二年八月



编 辑 前 言

建材部技术情报标准研究所1981年组织协调全国水泥技术情报网部分成员单位和有关大专院校分工协作,进行了“水泥生产节约能源和资源综合利用”的情报调研课题。该课题包含四个分项,其中“低温合成贝利特系列水泥”一项由南京化工学院硅工系低温合成水泥教研组承担。经过半年的工作,该项研究甫告完成,由金钦华执笔提出了总结报告。

经我所审定、编辑,现将该项调研报告发表刊行,以供参考。由于编者水平有限,审核仓促,讹误不当之处请批评指正。

建材部技术情报标准研究所

一九八二年元月

一、前言

目 录

七十年代以来,世界上能源危机是一个带有普遍性的、日益突出的问题。水泥工业是能源消耗量比较大的工业部门之一,世界水泥工业每年耗用的能源约两亿多吨标准燃料单位(热值为7000千卡/公斤),占世界总能源消耗量的2.2%。从水泥的需要量来看,在今后相当长的时期内,水泥将是世界上用得最广泛的建筑材料。1980年全世界水泥的产量已接近九亿吨。	
一、前言	(1)
二、提高C ₂ S活性的措施	(3)
(一)提高水泥中贝利特的活性	(4)
(二)从理论上研究C ₂ S的活化	(6)
三、贝利特系列品种水泥	(9)
四、生产贝利特系列水泥的可能性	(25)

的贝利特系列水泥便是最活跃的一类。

生产贝利特水泥所以能省能的主要原因是:降低了熟料的烧成温度,减少了熟料中CaO的含量(减少耗于分解CaCO₃的热量)。

煅烧波特兰水泥熟料过程中,当温度在1100~1200℃时,C₂S的生成量就达最大值,而C₃S在1200~1450℃之间才形成。因此水泥熟料中以C₂S代替C₃S煅烧温度可从波特兰水泥的1450℃降至1200~1250℃,这样还可减少热损失。估计这一项措施可省能80千卡/公斤熟料。

其次波特兰水泥熟料的氧化物组成中氧化钙含量一般为62~67%左右。CaO来源于CaCO₃的分解,一般CaCO₃分解需耗用形成熟料时理论耗热的46%左右,各熟料矿物成分的CaO含量见表2。因此如以C₂S、C₁A、C₃A、C₄A、CS、C₁S、C₂A等来代替C₃S和C₄A生产以C₂S为主的贝利特水泥,可以大幅度节约能量。例如P·K·Mehta等

按C₂S—C₁A—C₃A系列水泥计算了省能的效果:

CaCO₃分解所需热能为714千卡/公斤CaO

波特兰水泥熟料中氧化钙含量为62~67%

如以熟料中CaO含量为65%计则

所需CaCO₃分解热耗为0.65×714=464千卡/公斤熟料

如改变矿物成分后熟料中CaO含量为60%

则分解CaCO₃所需热量为0.60×714=357千卡/公斤熟料

从CaCO₃分解一项可节能464-357=107千卡/公斤熟料

前面提到降低生成温度可省能80千卡/公斤熟料

则生产C₂S—C₁A—C₃A系列水泥可省能

107+80=187千卡/公斤熟料

按现代干法窑典型热平衡计算,熟料热耗为800千卡/公斤熟料,这样热耗可降至613千卡/公斤熟料,也就是可节能 $\frac{800-613}{800} \times 100\% = 23\%$

一、前言

七十年代以来,世界上能源危机是一个带有普遍性的、日益突出的问题,水泥工业是能源消耗量比较大的工业部门之一,世界水泥工业每年耗去的能源约两亿多吨标准燃料单位(热值为7000千卡/公斤),占世界总能源消耗量的2.2%。从水泥的需要量来看,在今后相当长的时期内,它仍将是世界上用得最广的建筑材料,1980年全世界水泥的产量已接近九亿吨,预计今后还将不断增加,所以水泥工业消耗的能量亦将相应增加。尤其是近五年来西方各国能量价格急剧上涨,更促使水泥工作者从多方面研究水泥工业节能的问题。目前世界各国正在研究和已经实施的省能途径见表1。

由表可见,充分利用工业废渣是一条切实可行的有效途径;在降低熟料煅烧热耗和减少热损失方面也已取得了很大进展。一般干法悬浮予热器窑煅烧每公斤熟料的热耗已降低到750~800千卡/公斤,在现有条件下想改变机械来进一步降低热耗似乎已不大可能,故人们十分重视改变熟料的矿物组成用低温煅烧方法制备能耗低的新品种水泥。以 C_2S 为主要成分的贝利特系列水泥便是最活跃的一类。

生产贝利特水泥所以能省能的主要原因是:降低了熟料的烧成温度,减少了熟料中 CaO 的含量(减少耗于分解 $CaCO_3$ 的热量)。

煅烧波特兰水泥熟料过程中,当温度在1100~1200℃时, C_2S 的生成量就达最大值,而 C_3S 在1200~1450℃之间才形成,因此水泥熟料中以 C_2S 代替 C_3S 煅烧温度可从波特兰水泥的1450℃降至1200~1250℃,这样还可减少热损失。估计这一项措施可省能80千卡/公斤熟料。

其次波特兰水泥熟料的氧化物组成中氧化钙含量一般为62~67%左右。 CaO 来源于 $CaCO_3$ 的分解,一般 $CaCO_3$ 分解需耗用形成熟料时理论耗热的46%左右,各熟料矿物成分的 CaO 含量见表2。因此如以 C_2S 、 C_4AF 、 $C_4A_3\bar{S}$ 、 $\bar{CS}$ 、 $C_{12}A_7$ 等来代替 C_3S 和 C_3A 生产以 C_2S 为主的贝利特水泥,可以大幅度节约能量。例如P·K·Mehta^[25]

按 $C_2S-C_4AF-C_4A_3\bar{S}$ 系列水泥计算了省能的效果:

$CaCO_3$ 分解所需热能为714千卡/公斤 CaO

波特兰水泥熟料中氧化钙含量为62—67%

如以熟料中 CaO 含量为65%计则

所需 $CaCO_3$ 分解热耗为 $0.65 \times 714 = 464$ 千卡/公斤熟料

如改变矿物成分后熟料中 CaO 含量为50%

则分解 $CaCO_3$ 所需热量为 $0.50 \times 714 = 357$ 千卡/公斤熟料

从 $CaCO_3$ 分解一项可节能 $464 - 357 = 107$ 千卡/公斤熟料

前面提到降低生成温度可省能80千卡/公斤熟料

则生产 $C_2S-C_4AF-C_4A_3\bar{S}$ 系列水泥可省能

$107 + 80 = 187$ 千卡/公斤熟料

按现代干法窑典型热平衡计算,熟料热耗为800千卡/公斤熟料,这样热耗可降至613千卡/公斤熟料,也就是可节能 $\frac{800 - 613}{800} \times 100\% = 23\%$

水泥工业省能的途径

表 1

方 法	效 果	经 济	评 论	世界各国进展情况
生产工艺的改革及研制新设备 1. 湿法改为带悬浮预热器的干法窑	可节省约 500 千卡/公斤熟料	投资高 建新厂 100 美元/吨 改干法 70 美元/吨	投资高、改造期间要停产故改建的工厂很少	在欧洲, 湿法改干法的结果使生产能力提高较多但投资高, 推广价值不大。预计今后五年将有 90% 以上建新的干法悬浮预热器窑
2. 控制原料的易烧性和易磨性	控制好石灰饱和系数、硅率、铝率即可改善熟料易磨性, 效果较好	费用少	通过试验可以做到	
3. 工厂节能的辅助性措施: 密封窑的进口, 降低漏风, 降低一次风, 降低辐射热损失及窑的废气温度, 降低入窑料浆水分等	较好	费用少	较易实施	
4. 使用助磨剂或料浆稀释剂	可省能省燃料, 提高产量	所需费用低	可使用地方材料	有相当实际意义
5. 矿化剂的使用	省燃料和增加产量	费用低	工业范围可使用	苏联、美国正在积极研究
6. 研究新的研磨机械特别是喷射磨	比表面积相同时, 喷射磨磨出的水泥强度高		研究阶段	苏联等国正在研究
使用工业废渣 1. 熟料中掺入活性材料(粉煤灰、矿渣、火山灰等) 减少熟料的用量, 生产混合水泥	掺 20% 粉煤灰省能 19%, 掺 20% 矿渣省能 22%,	既可省能又可降低水泥成本	既达到省能的目的又可减少环境污染还可改善水泥性能是条好途径	法国、比利时、荷兰等国均有生产, 美国亦有少量生产
2. 用炼铝渣、粉煤灰、矿渣等作混合材	用 45% 矿渣作混合材可省能 40%	同上	同上	同上
3. 用粉煤灰、煤研石、炼铝废渣等作为生料组分生产波特兰水泥和特种水泥	用矿渣代粘土配料可降低热耗 100 千卡/公斤熟料	同上	同上	中国、苏联均有研制, 有的品种已试生产
研制新品种水泥——低温烧成	可省燃料, 并使用工业废料		研究和试生产阶段, 受到人们高度的重视	东德、印度、苏联、日本、中国均在积极研制, 有铝酸盐贝利特水泥、波色尔水泥、高铁氧水泥、活性贝利特水泥、贝利特硫铝酸盐水泥及低温合成粉煤灰水泥等

此外, 还可利用矿渣、粉煤灰等工业废渣配料, 减少环境污染, 并可使用低品位的石灰石作原料。贝利特水泥能省能, 但是以 C_2S 代替 C_3S 以后其性能又如何呢?

众所周知, 自 1824 年硅酸盐水泥问世以来, 它在水泥工业中一直占有统治地位。这主要

熟料矿物成分的含量及烧成温度 (表 2)

矿物成分	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C _{1,2} A ₇	C ₄ AF	CaSO ₄	C ₄ A ₃ $\overline{S}$	CA
氧化钙含量 (%)	73.7	65.1	62.2	48.4	46.2	41.2	36.7	35.7
烧成温度 (℃)	1450	1200	900—1100	800—900	1100左右	—	1200	800

由于其中各矿物在水化过程中各自发挥的作用相互配合较好，如C₃A水化时起着速凝和早期强度的作用，C₃S凝结正常具有早期强度高以及其它良好性能，而C₂S则发挥后期强度，使水泥石在几年以后还能够不断地增长强度。正由于这种密切的配合，普通硅酸盐水泥得到了广泛的应用。长期以来，为满足一些特殊工程所要求的各品种水泥，多数是从它派生出来的，只是在组成的含量上有所波动，但没有超出硅酸盐水泥的范围，例如普通油井水泥仍是以硅酸盐水泥熟料加适量石膏磨而成，只是根据油井深度、井内不同的温度，略为变化其矿物组成，又如用于大型水坝的低热水泥要求水化放热量低，常用减少熟料中C₃A的含量，并适当控制C₃S含量来达到所需性能。

C₂S和C₃S水化以后的最终产物都是C—S—H凝胶，这是水泥石强度来源的主要组成。但是，C₂S浆体的强度发挥较慢，根据R.H.Bogue[1]的试验，C₂S浆体水化一年的强度可以达到C₃S浆体水化同期令的强度(图1)，以后并可高于C₃S的强度[2]。这是由于当矿物含量相同时，C₂S水化以后将生成更多的C—S—H凝胶，而C₃S却生成较多的不利于水泥石强度的氧化钙。

并且C₂S含量高的水泥水化热小，有较高的化学抗蚀性，干燥收缩小，具有良好的建筑性能。

但是，在通常生产硅酸盐熟料时煅烧温度必须在1450℃，使原先通过固相反应已经形成的部分C₂S与溶解在液相中的CaO再反应生成C₃S，以提高水泥的早期强度。由于温度较高又有液相存在，使得C₂S结晶完整粗大，降低了它的活性，不能发挥它固有的性能。从C₃S与C₂S的性能比较可以看到只要改善C₂S的早期水化性能，就可提高水泥中C₂S含量生产贝利特系列水泥。

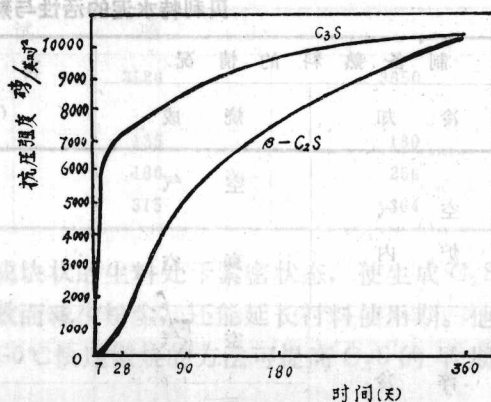


图1 C₂S与C₃S的强度与令期的关系 (R.H.Bogue试验)

二、提高C₂S活性的措施

C₂S与C₃S的性能相比：在后期强度、化学抗蚀性和干燥收缩等性能方面C₂S都优于C₃S，但C₂S的早期强度低，硅酸盐水泥熟料中若以C₂S代替C₃S其性能就不能满足工程建筑的要求。所以如何提高C₂S的早期活性是生产能耗低的贝利特水泥的关键。提高其活性的途径是多方面的，但不外乎可分成两种：一是提高水泥中贝利特的活性；二是从理论上研究C₂S的活化，现分述如下：

(一) 提高水泥中贝利特的活性

1. 掺外加剂

贝利特在形成固溶体时可包含比较多的外来离子，外来离子的性质、数量、处理温度和冷却制度都会影响贝利特的晶格缺陷和水硬性。晶格缺陷多，早期强度就高。许多学者在这方面做了大量的工作。

M·Regourd和A·Guinier^[3]总结了前人的工作指出在C₂S晶格中由于结合了Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺和Cr³⁺等而产生了晶格缺陷，他还列出了加入各种金属阳离子后的C₂S的晶格常数，从试验得出，β-C₂S的活化能为1.3尔格，α'-C₂S的为1.7尔格，加入无机氧化物后形成了晶格缺陷使活化能提高至4.5~5尔格，从而提高了C₂S的水硬性。

Valentin I. Kornecv^[4]等人指出，把超过化学计量的CaO引入C₂S晶格，C₂S—CaO形成固溶体，CaO的浓度影响了β-C₂S的活性， $\frac{\text{CaO}}{\text{SO}_{2i}} = 2.2$ 的r-C₂S和用B₂O₃稳定的β-C₂S的水硬性具有相同的数量级，而且和 $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2.0$ 的热稳定的β-C₂S有相同的水硬性。

苏联P·L·Bojcerov^[5]等人在第七届国际水泥化学会议上提出：为了提高C₂S的活性可把CaO：SiO₂≈2.2：1的混合物烧过一次的产物再在不太高的(1000℃)温度下短时间第二次加热。他用外加1%氧化铬的KH=0.67的熟料制成水泥进行试验，结果(表3)证实二次煅烧可提高贝利特的强度。

贝利特水泥的活性与熟料冷却再烧情况的关系

表 3

制 备 熟 料 的 情 况		再 烧 时 间 (分 钟)	活 性 Mpa	
冷 却	烧 成		7 天	28天
空 气 炉 内	空 气	5	4.6	5.9
		30	3.2	3.5
	真 空	5	5.0	5.9
		30	4.4	4.9
淬 冷	空 气	5	6.9	12.6
		30	5.6	10.9
	真 空	5	8.0	16.0
		30	6.0	12.0
一 次 烧			5.0	8.5

他还指出，在某些情况下，用CaO稳定的C₂S与高碱水化硅酸钙脱水所得的化合物属于同一种类型。

2. 用物理方法提高C₂S的活性

除了用掺外加剂的方法外，通过物理的方法例如用热处理或喷射研磨也可以增加C₂S的晶格缺陷，提高其早期活性。

(1) 用快速煅烧或快速冷却的热处理方法

快速煅烧法：B·C·Рангнкар等人^[2]用改变煅烧速度的方法形成结构有缺陷的C₂S的介

稳相提高C₂S的早期硬化活性。

他们认为由氧化物生成C₂S是放热过程，放出的热量若加以有效地利用，足以使物料温度升高700℃，但反应物必须紧密接触。

为此，在球磨中干法粉磨物料，(90微米筛的筛余为10%)混以20%的水，而后分两组进行试验，一组是快速加热，将物料成型为10×2.5×2.5cm的试块，烘干后在电炉中以1050~1100℃加热，使碳酸盐分解，再将试块转移到另一个已加热到1550℃的电炉中煅烧7分钟，取出试块，在空气中迅速冷却。另一组是慢加热，物料成型为∅12.5×100-150mm的园柱体，在电炉中连续加热到1400℃。两种熟料均加石膏粉磨制得水泥，分别加水制成净浆，测得其性能结果如下表：

不同煅烧制度对水泥性能的影响 表 4

组 分	快 烧	慢 烧	回转窑普通水泥
C ₃ S	10.1	16.5	37
C ₂ S	55	55	34
C ₃ A	11.2	11.5	9
C ₄ AF	10.6	10.3	7.6
fcao	1.06	0.14	2.4
CaSO ₄	2.99	4.73	3.91
MgO	1.11	1.04	1
Na ₂ O	0.12	0.12	0.18
K ₂ O	1.62	0.2	0.58
物 理 试 验			
比表面积(cm ² /g)	3200	3180	3650
抗压强度(kg/cm ²)			
3 天	165	135	180
7 天	330	186	256
28天	490	315	364

他们认为采用不运动的窑—隧道窑可保持压成块状的生料处于紧密状态，使生成C₂S过程中放出的热量得到充分利用，使生料块不至抛散而减少粉尘，还能延长衬料使用期。他们的试验证实：1000~1100℃使CaCO₃分解后于1550℃快速煅烧的方法可提高C₂S的早期活性。

快速冷却法：东德的J·Stark和A·Müller[8，6，7]把熟料石灰饱和系数为0.8~0.81的生料在1350℃烧成熟料(含C₂S50%)，然后将熟料用压缩空气从1300℃骤冷到900℃，冷却梯度为1000℃/分钟使这种水泥的强度达到50~60MPa。强度的提高是由于低温形成的C₂S活性高以及急冷使C₂S产生了晶格缺陷(详细情况请见本文第三部分)。

(2)用喷射磨提高C₂S的早期活性

1967年苏联B·И·Акунов早就提出用喷射磨粉磨水泥的许多优点，喷射磨是靠超声波的冲击来粉磨物料的，磨机不分仓，没有活动部分，没有研磨介质，操作时无噪音，故能耗与制造费用都较低。

近年来，B·N·Акунов等人[10]采用VSV-300型喷射磨粉磨得到的物料早期强度比用球磨粉磨物料的早期强度要高得多，因此，他们认为可用喷射磨提高炼铝废渣—工业β-C₂S的

活性，使它得到更广泛的应用。

试验所采用的原材料的化学成分列于表 5。

原 材 料 的 化 学 成 分				表 5
氧 化 物	熟 料	$\beta-C_2S$ 半成品	$\gamma-C_2S$	
烧失量	0.21	2.76	0.35	
SiO_2	21.56	30.52	35.00	
Al_2O_3	4.69	2.79	0.22	
Fe_2O_3	4.52	2.52	0.10	
CaO	64.97	56.67	63.70	
fcao	0.05	未测	0.40	
MgO	1.46	—	痕量	
SO_3	0.53	—	痕量	

研磨所得材料的强度列于表 6。

用球磨 I 和喷射磨 II 研磨所得材料的强度							表 6
特 性	熟 料 100% 石 膏 3%		熟 料 70% $\beta-C_2S$ 30% 石 膏 5%		熟 料 70% $\gamma-C_2S$ 30% 石 膏 5%		
	I	II	I	II	I	II	
比 表 面 积 ($1000 \times cm^2/g$)	3.4	3.3	3.4	3.5	3.7	3.7	
w/c	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
抗拉强度 (kg/cm^2)	1 天	39	32	26	24		
	3 天	51	54	44	48		
	7 天	59	62	49	54		
	28天	68	78	59	66		
抗压强度 (kg/cm^2)	1 天	94	153	62	67		
	3 天	246	281	194	233		
	7 天	342	345	254	340		
	28天	409	481	343	419		

由表可见，当物料的比表面积相近时喷射磨所得材料的抗压强度较高，但早期抗拉强度反而低。这是由于：喷射磨的颗粒均匀系数为1.1~1.3，而球磨的颗粒均匀系数只有0.7~0.9，使用喷射磨能使颗粒表面的发射电子增多，提高材料的活性，喷射磨粉磨的部分物料颗粒由解理面所组成，颗粒表面光滑且粒子面间夹角小于1弧度，而球磨所得物料颗粒的夹角小于1.4弧度，这是由于球磨有研磨作用把锐角磨钝了。喷射磨粉磨物料的锐角现象使物料中心更易进行化学反应，上述现象就是喷射粉磨的活化效应所在。

(二)从理论上研究 C_2S 的活化

苏联A·А·Пашенко等人[11]研究了700~1350℃范围内合成的 C_2S 的水硬性。用纯 $Ca(OH)_2$ 和 SiO_2 共同粉磨，将生料在250kg/cm²压力下压成块状，并煅烧到 $Ca(OH)_2$ 全部被吸收，试验结果表明 $\beta-C_2S$ 的结晶增长随温度而变化，1000℃烧成的 $\beta-C_2S$ 晶体大小为0.02mm，1350℃烧得的 $\beta-C_2S$ 晶粒达到0.25mm。低温合成的 C_2S 的机械强度与合成温度有

很大关系(表7), 1000℃合成的 β -C₂S早期强度最大, 1350℃合成的 β -C₂S早期强度最小, 水化一年时, 它们的强度差距显著缩小。700℃合成的C₂S水化速度最大(根据表8的结合水量), 1350℃的水化速度最小, 1000℃合成的C₂S水化速度比700℃合成的仅小11%, 却比1350℃合成的要大1.6倍。

C₂S 的 合 成 温 度 与 强 度 的 关 系 表 7

硬化期 度(kg/cm ²) (天)		合 成 温 度 (℃)						
		700	800	900	1000	1100	1200	1350
14		145	100	85	350	250	175	75
28		240	375	450	750	500	475	200
182		310	560	650	1100	750	700	575
365		500	750	870	1000	920	850	875

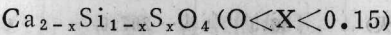
C₂S 合 成 温 度 与 结 合 水 的 关 系 表 8

硬化期 结合水量(%) (天)		合 成 温 度 (℃)						
		700	800	900	1000	1100	1200	1350
14		11.9	6.63	4.09	6.41	5.7	4.07	3.59
28		14.91	13.95	9.44	10.64	9.55	6.22	5.9
182		16.4	16.59	14.33	14.9	11.99	10.4	10.38
365		20.55	18.85	16.25	16.31	15.79	14.31	14.05

试验还表明在未掺外加剂的条件下合成温度低于1100℃时, 贮存两个月后 β -C₂S未转变成 γ -C₂S, 在1170℃烧成的试样有部分粉化, 温度更高则全部粉化。

美国D·M·Roy等人用喷雾干燥工艺^[13]和凝胶工艺^[12]制备了高活性的 β -C₂S。他们将一定比例的Ca(NO₃)₂溶液与一个当量的稳定的含水硅胶溶液混合均匀。凝胶工艺是把混合料在70℃脱水, 干燥凝胶, 再在760℃加热1小时。喷雾干燥工艺是将混合料喷入予热至750~940℃的立式炉内。两种方法制得的 β -C₂S28天抗压强度为690kg/cm², 而普通的 β -C₂S仅为420kg/cm², 说明是活性的C₂S, 用BET表面积测定活性 β -C₂S的有效面积约为普通 β -C₂S的10倍, 所以活性 β -C₂S的水化速度快。

法国R·Struillou等人^[14]提出用Ca(NO₃)₂、SiO₂和CaSO₄在约750℃合成含硫酸根的 β -C₂S, 它比一般 β -C₂S有较高的水硬性。Ca(NO₃)₂在561℃熔化, 然后分解, 同时放出亚硝酸(可回收)和CaO(与SiO₂化合), 该反应在液相中反应很快(750℃反应20分钟), 产物的化学分子式近似为:



该水泥的比重为2.9g/cm³, 勃氏比面积5000~15000cm²/g, 凝结时间短。
用水化产物脱水生成活性C₂S的方法不仅试验成功, 而且已用于试生产。
英国F·M·Lea早就报导过用高压蒸汽养护合成水化铝酸钙, 再在1000℃分解水化产物可

制成矾土水泥。

最近Bojenov等人^[5]提出从高碱度水化硅酸钙在真空中脱水可形成 β - C_2S ，它具有较高的抗压强度。他人工合成了C/S比 ≥ 2 的水化硅酸钙(如 C_5S_2H 等)，并于500~900℃在空气或真空中脱水，所得结果列于表9。

水化高碱硅酸钙脱水产物的活性 表 9

水化产物	脱水条件 (℃, 压力)	产物结晶相的 化合物	活 性 (MPa)	
			7 天	28 天
C_5S_2H	635℃ 空气中 真 空	C_5S_2H, CaO, C_2S	6.9	10.1
		$\beta-C_2S, CaO, C_5C_2H$	18.7	24.1
	700℃ 空气中 真 空	C_2S, CaO	8.7	13.3
		$\beta + \gamma - C_2S, CaO$	31.6	42.3
	900℃ 空气中 真 空	$\gamma - C_2S, CaO$	6.4	8.9
		$\beta + \gamma C_2S, CaO$	26.1	35.0
霞石浆的水化产物	700℃ 真空	$\beta + \gamma C_2S, CaO$	18.5	20.0
	800℃ 真空	$\beta + \gamma C_2S, CaO$	25.6	28.3
	900℃ 真空	$\beta + \gamma C_2S, CaO$	8.8	9.6

由表可见水化产物在真空脱水的活性要比在空气中脱水的高2—4倍。适宜的脱水温度与水化产物的种类有关。

南京化工学院等单位研究成功了低温合成粉煤灰水泥，它的熟料矿物也是由水化产物脱水形成的。他们模拟该水泥的工艺过程^[15]，用化学纯氧化钙和硅藻土配成C/S比不同的配料，先在水热条件下养护，再在800℃左右加热。研究指出，蒸养混合料的C/S比值不同蒸养后生成的水化硅酸钙的类型也有差别，最后生成的熟料矿物也不同：C/S之比小于1.5，蒸养后生成CSH(B)，CSH(B)在840℃转变成无水硬性的 C_2S ；用C/S=2的配料经8小时水热处理生成的水化产物是 C_2SH_2 、 C_2SH 和CH，水化物经750℃煅烧两小时，生成高活性的 β - C_2S 和少量的 γ - C_2S 。因此制备活性 β - C_2S 必须保证配料中有足够多的CaO，使C/S之比不小于1.5。

用上述方法合成的低温 β - C_2S 比1350℃下多次煅烧生成的高温 β - C_2S 早期强度高，水化速度快。

高温 β - C_2S 和低温 β - C_2S 的抗压强度(kg/cm²) 表 10

样 品	水 灰 比	期 令 (天)				
		3	7	28	90	180
高温 β - C_2S	0.44	8.8	8.8	11.5	42.0	64.0
低温 β - C_2S	0.35	9.3	14.6 (8天)	36.5	207.0	353.0

从表10数据可知，虽然低温的水灰比比高温的高，但前者强度始终高于后者，尤其后期强度相差更大。从而可以肯定，经水热合成再低温烧成的 β - C_2S 的早期水化活性远高于普通

高温下合成的 β - C_2S 。

高、低温 β - C_2S 的结合水与生成的 $Ca(OH)_2$

表 11

结 合 水 (%)	期 令 (天)			
	3	7	28	90
低温 β - C_2S	1.33	1.68	4.96	17.80
高温 β - C_2S	0.08	0.77	2.15	7.10
$Ca(OH)_2$ 量以 CaO %计				
低温 β - C_2S	—	0.11	0.86	1.5
高温 β - C_2S	—	—	0.11	0.32

说明低温 β - C_2S 的水化速度比高温 β - C_2S 的水化速度快得多, 不论早期水化和后期均如此。

三、贝利特系列品种水泥

从世界各国研究情况来看, 提高 C_2S 早期活性的措施很多, 但能在生产中采用的却很少。然而, 如果采用能耗低早期强度又高的水泥矿物以弥补 C_2S 早期强度低的弱点倒是比较现实的。例如苏联Л.А.Захаров研制了以 C_2S 和 CA 、 $C_{12}A_7$ 为主的贝利特—铝酸盐水泥; V.H.Viswanthana研制了以 C_2S 和 CA 、 $C_4A_3\bar{S}$ 为主的波色尔水泥; 中国、苏联И.В.Карбюнкo研制了以 C_2S 和 $C_4A_3\bar{S}$ 为主的贝利特—硫铝酸盐水泥; 美国P.K.Mehta试制了以 C_2S 、 C_4AF 、 $C_4A_3\bar{S}$ 为主的高铁氧水泥; 东德试制了石灰饱和系数低的活性贝利特水泥。贝利特水泥的品种逐渐增加, 采用途径也是多方面的, 但大体上可以分为贝利特—铝酸盐水泥、贝利特—铝酸盐—铝酸盐衍生物水泥、贝利特硫铝酸盐水泥。下面分别介绍几种贝利特水泥。

(一) 贝利特—铝酸盐水泥

贝利特铝酸盐水泥是在二十世纪六十年代由苏联Л.А.Захаров^[7, 18, 19]首先提出的, 他在这方面进行了近二十年的工作, 下面简要介绍这种水泥的生产、配料范围及特性。

1. 原料及配料

原料用石灰石、铝硅酸盐矿, 原料应有较高的铝和较低的硅。为适应固相反应和制得600号的水泥, 原料应粉磨至 $7000\text{cm}^2/\text{g}$ 。配料组成范围应落于 C_2S — CA — $C_{12}A_7$ 和 C_2S — CA — C_2AS 三角内形(图2), 并必须在 C_2S — C_2AS 组成连线之下。

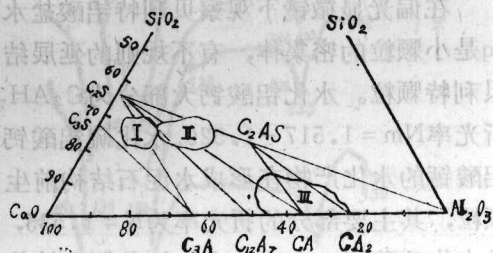


图 2 相图

配料时也可应用石灰饱和系数 KH 、硅率 SM 和铝率 IM 来控制, 各率值如下:

$$KH = \frac{CaO - (0.65Al_2O_3 + 0.7Fe_2O_3)}{1.87SiO_2} \quad \begin{matrix} \text{(I) 普通波特兰水泥} \\ \text{(II) 铝酸盐—贝利特水泥} \\ \text{(III) 高铝水泥} \end{matrix}$$

其中0.65是考虑 CaO 与 Al_2O_3 结合为 CA 和 $C_{12}A_7$, 它们之间的比例以3:1计算, CaO 与

Fe_2O_3 结合为 C_2F 。从理论上这时KH应当为1,但实际上往往高于1,在1.05~1.20之间。分析熟料矿物组成可知,这是由于加入矿化剂后有部分形成了无水硫铝酸钙和氟铝酸盐,同时CA和 C_{12}A_7 比例发生变化所造成的。 $\text{SM}=1.02\sim 2$; $\text{IM}\geq 5$ 。

为了降低煅烧温度,需加入矿化剂以及 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的稳定剂,一般加入少量石膏和萤石,从而使熟料矿物含有少量硫铝酸盐和硫硅酸钙。

2. 熟料形成过程

在烧成时为避免生成较多的 C_2AS 和 CAS_2 ,必须在尽可能低的温度下借助于固相反应烧成矿物,一般温度不应超过1250—1300℃,熟料经空气急冷,以防止 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。根据物理化学研究的结果,熟料形成过程可以分为以下几个阶段:

①在1000℃,大部分CaO被吸收,形成大量 C_2S 的稳晶,个别CA。

②1150℃,游离CaO显著减少,由硅酸盐和铝酸盐两个相所组成的稳晶增加,结晶趋于完整——主要是CA、 C_{12}A_7 ,并开始生成 $3(\text{CA})\cdot\text{CaSO}_4$ 和少量 $2(\text{C}_2\text{S})\cdot\text{CaSO}_4$ 。

③1250℃,游离CaO消失,铝酸盐结晶结束,开始生成大量 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 。

④1300℃,晶体——稳晶质相等,主要为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和CA,同时有 C_{12}A_7 (在两个相中)、 $\text{C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$ 和 $2(\text{C}_2\text{S})\cdot\text{CaSO}_4$ 。

⑤急剧冷却。

在这种条件下形成的矿物颗粒均比较细小,在 $2\sim 10\mu$ 之间,各矿物的折射率及光学特性又非常相近,并且各细小矿物颗粒还会互相共生在一起,因而,用岩相分析其矿物就十分困难。大致上,形成的CA/ $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 之比波动于0.2—0.4, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的含量62~64%,CA15~18%, C_{12}A_7 含量不超过8~10%(颗粒细小,小于 6μ ,在 $2\sim 10\mu$ 之间), $3(\text{CA})\cdot\text{CaSO}_4$ 含量5~8%,为透明薄片颗粒,Fe含量很少,一般进入到 C_2S 和CA的固溶体中。

3. 水化过程

贝利特——铝酸盐水泥同时具有硅酸盐水泥和高铝水泥水化过程的主要规律性,在水化初期生成低碱铝酸盐和硫铝酸钙[CA, C_{12}A_7 和 $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$]的水化产物,在后期可看到硅酸二钙的水化产物。

表12中列出了铝酸盐贝利特水泥和铝酸盐水泥水化7天时液相成分的变化,由表可见,两种水泥相比较贝利特铝酸盐水泥液相中铝酸盐的饱和程度要小得多,因为在贝利特铝酸盐水泥中含铝酸盐较少,但这两种水泥具有同样的水化规律。还可看到贝利特水化作用最慢。

在偏光显微镜下观察贝利特铝酸盐水泥的水化产物通常是微晶结构,水化硅酸盐— $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{aq}$ 是小颗粒的密集体,有不规则的延展结构,折光率 $N_m=1.597$,在密集体中可看到未水化的贝利特颗粒。水化铝酸钙大部分为 $\text{C}_2\text{AH}_{7-9}$,是不同大小的六方片状晶体,其尺寸达 40μ ,折光率 $N_m=1.517\sim 1.520$ 。水化硫铝酸钙有两种晶形,硬化初期呈针状,水化后期呈园形。硫铝酸钙的水化产物在形成水泥石结构前生成,所以不会造成膨胀。在水泥石成分中有很多细颗粒,其主要部分的折光率为 $N=1.533$,在电子显微镜下放大12000—15000倍,观察为少量水化硅酸钙、六方的水化铝酸钙和针状的水化硫铝酸钙。

在贝利特铝酸盐水泥硬化期间没有发现六方片状水化铝酸盐结晶(C_2AH_6)转变成为立方体 C_3AH_6 的现象,各期龄的水泥石在水中硬化的差热曲线(到3年)见图3,再一次证明没有 C_3AH_6 ,因在325~330℃没有吸热效应。如果注意下列情况可以认为完全符合规律:

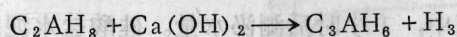
①众所周知,铝酸盐水泥硬化时剧烈放热,使硬化体系的温度急剧提高,在这种条件下

在固：液=1：100的条件下水泥悬浮体的液相组成 表 12

水化时间	贝 利 特 铝 酸 盐 水 泥					铝 酸 盐 水 泥		
	含 量 (毫克/升)			分子比 CaO:Al ₂ O ₃	PH 值	含 量 (毫克/升)		分子比 CaO:Al ₂ O ₃
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂			CaO	Al ₂ O ₃	
30分钟	166	206	没有发现	1.46	7.6	388	474	1.49
1 小时	196	240	"	1.49	7.8	500	662	1.37
4 小时	296	336	7	1.60	7.9	683	1026	1.21
1 天	260	248	5	1.91	8.4	316	454	1.26
2 天	238	205	4	2.11	8.5	274	358	1.39
3 天	154	180	5	1.56	8.6	295	310	1.73
4 天	178	160	5	2.02	8.8	193	292	1.20
5 天	188	160	5	2.14	8.9	234	275	1.55
6 天	142	108	3	2.40	9.1	214	262	1.49
7 天	135	130	4	1.90	9.4	214	236	1.65

六方的C₂AH₈转化为立方体的C₃AH₆，铝酸盐水泥与贝利特铝酸盐水泥之区别在于硬化期间贝利特铝酸盐水泥放出的热量少得多。因此，在贝利特铝酸盐水泥硬化体系中温度升高不多，六方的水化铝酸盐不会转化为立方体的C₃AH₆。(见表14)

②通常，水化反应所形成的氢氧化钙和六方的水化铝酸盐反应能得到C₃AH₆。



但贝利特铝酸盐水泥的悬浮液相中氢氧化钙含量少，化学分析和热分析的数据证实了这一点(表12和图3)，因此贝利特铝酸盐水泥硬化期间没有形成C₃AH₆的条件。

③在贝利特铝酸盐水泥水化期间能生成相当多的水化硅酸钙凝胶，可以与水化铝酸钙反应生成强度较高的C₂ASH₈从而阻止了六方水化硅酸钙再结晶为立方体水化铝酸盐。



4. 水泥的性能

贝利特铝酸盐水泥的颜色主要取决于原材料中粘土质的成分，呈淡白色至赭色。水泥的比重3.0~3.1克/厘米³，松散容重900~1100公斤/米³，比表面积为4500~5000厘米²/克时的紧密(振动)容重为1400~1600公斤/米³。水泥的自然休止角为41.5~43°。

用酚酞测定呈弱碱性 PH=8~10。

水泥最佳比表面积为4500~5000厘米²/克

①储存性：

存放初期，水泥强度易下降，存放3个月

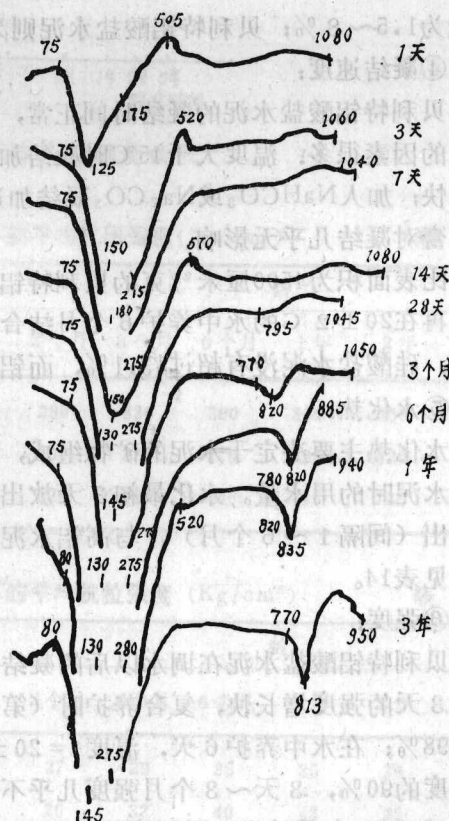


图3 水泥水化后的差热曲线

平均下降5~10%，存放6个月平均下降15~25%，一年下降20~30%。

②需水量:

标准稠度为24~28%。

加水量大于或小于标准稠度时强度降低，如下表:

加 水 量 对 强 度 的 影 响

表 13

加 水 量 (%)	凝 结		1:3 硬 练 强 度 (kg/cm ²)					
	初 凝	终 凝	抗 压			抗 拉		
			3天	7天	28天	3天	7天	28天
标准稠度 P	1:03	5:35	167	352	386	19.3	20.3	30.9
P-0.5	0:59	5:00	160	247	248	14.9	15.8	24.9
P-1	0:50	3:53	164	218	246	13.6	14.5	23.7
P-1.5	0:40	2:55	100	180	202	11.2	11.7	13.6
P-2.0	0:43	2:10	100	190	172	14.5	14.1	16.7
P+0.5	1:10	5:50	139	342	346	15.2	18.1	26.9
P+1.0	1:25	5:55	116	270	284	14.2	15.1	24.4
P+1.5	2:00	5:10	156	279	271	14.6	16.0	25.0
P+2.0	2:35	5:59	156	219	242	10.1	13.3	24.1

③泌水性及保水性:

将固体:液体=1:1的水泥悬浮体倒入量筒中,1小时后测泌水量。硅酸盐水泥的泌水量为1.5~8%;贝利特铝酸盐水泥则为2.2%。

④凝结速度:

贝利特铝酸盐水泥的凝结时间正常,初凝大于45分钟,终凝小于12小时。影响水泥凝结速度的因素很多:温度大于45℃时凝结加快;用水量减少,凝结也加快;比表面积增加,凝结加快;加入NaHCO₃或Na₂CO₃凝结加速;加入H₃BO₃、CH₃COOH、甘油或糖凝结减慢;硬石膏对凝结几乎无影响。

比表面积为4500厘米²/克的贝利特铝酸盐水泥在温度为20±3℃的潮湿空气中养护一天后,再在20±2℃的水中养护6个月结合水为15.65%,与硅酸盐水泥和铝酸盐水泥相比它居中,硅酸盐水泥没有超过13.1%,而铝酸盐水泥可达22.5%。

⑤水化热:

水化热主要决定于水泥的矿物组成,其次是水泥的细度、存放时间、熟料的冷却速度及拌和水泥时的用水量。水化最初3天放出大部分热量,平均为60~65%,其余部分在水化后期放出(间隔1~6个月),与高铝水泥等四种水泥相比,贝利特铝酸盐水泥的水化热最小,见表14。

⑥强度:

贝利特铝酸盐水泥在调水以后的凝结和硬化性能与硅酸盐、铝酸盐水泥没有根本区别,1~3天的强度增长快,复合养护时(第一天湿空气养护,温度为20±3℃、相对湿度φ=99~98%;在水中养护6天,温度t=20±2℃;然后湿空气养护到所需期龄。)3天达28天强度的90%,3天~3个月强度几乎不增长,3~6个月强度再增长,3个月的强度为28天的150%,6个月时为28天强度的227%,见图4,表15。1~7天的强度主要由CA和C₁₂A₇提供,后期主要由β-C₂S所提供,至于3(CA)S和2(C₂S)S虽然含量很少,却也具有

较好的胶凝性。

几种水泥的水化热 (卡/克)

表 14

水泥品种	期 龄 (天)					
	1	2	3	28	90	180
高 铝 水 泥	77~93	78~95	78~95			
硅酸盐水泥(正常)	28~46	42~65	47~75			
高 标 号 水 泥	35~71	45~89	51~94			
矿 渣 水 泥	18~28	30~51	33~67			
贝利特铝酸盐水泥	20~28	22~30	32~44	40~64	40~64	52~74

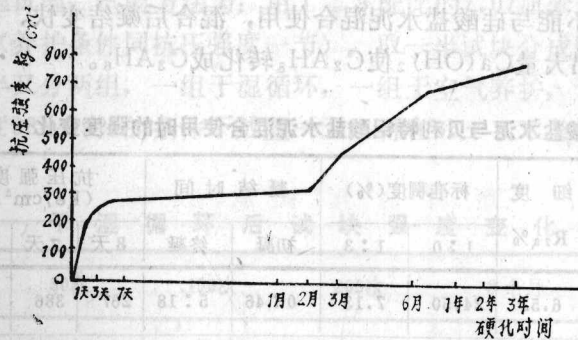


图 4 1 : 3 砂浆试材的抗压强度曲线

贝利特铝酸盐水泥在不同养护条件下的平均抗压强度 (kg/cm²)

表 15

养 护 条 件	期 龄									
	1天	3天	7天	28天	2个月	3个月	6个月	1年	2年	3年
水 中	200	270	280	280	290	320	390	390	400	410
空气 $\phi = 50\%$	200	220	260	290	300	370	470	490	520	540
复 合	200	270	280	300	320	450	680	710	730	780

贝利特铝酸盐水泥在不同养护条件下的平均抗拉强度 (Kg/cm²)

表 16

养 护 条 件	期 龄									
	1天	3天	7天	28天	2个月	3个月	6个月	1年	2年	3年
水 中	10	24	26	26	27	29	35	35	36	37
空气 $\phi = 50\%$	10	20	23	25	26	32	40	42	45	48
复 合	10	24	26	28	30	40	60	62	63	64

当用压蒸处理贝利特铝酸盐水泥时，温度提高到175℃可强化贝利特铝酸盐水泥的水化过程，然而在硬化一个月这种强化引起了六方的 C_2AH_6 转化为立方体的 C_3AH_6 。在养护56天以后提高温度是有利的，8个大气压下养护的贝利特铝酸盐水泥的1：3砂浆之抗压和抗折强度见表17。

8 个大气压下养护的抗压和抗折强度(kg/cm²) 表 17

养 护 时 间	抗 压	抗 折
6 小时	610	34.1
18小时	704	50.9
42小时	792	70.8

贝利特铝酸盐水泥不能与硅酸盐水泥混合使用，混合后凝结变快、强度下降，因为普通硅酸盐水泥中的 C_3S 放出大量 $Ca(OH)_2$ 使 C_2AH_6 转化成 C_3AH_6 。

硅酸盐水泥与贝利特铝酸盐水泥混合使用时的强度变化 表 18

水 泥 种 类	容 重 (kg/m ³)	细 度 R ₇₀ %	标准稠度(%)		凝 结 时 间		抗压强度 (kg/cm ²)			抗折强度 (kg/cm ²)		
			1：0	1：3	初凝	终凝	8天	7天	28天	8天	7天	28天
贝利特铝酸盐水泥	912	6.52	24.50	7.13	0：46	5：18	267	386	433	20.3	30.9	40.4
* 硅酸盐水泥	1020	12.38	29.50	8.38	3：35	5：20	438	472	562	25.5	28.7	36.2
50%贝利特铝酸盐水泥和50%硅酸盐水泥	991	8.28	27.25	7.81	0：12	0：16	80	85	283	10.0	11.3	15.3

* 所用硅酸盐水泥由阿拉拉水泥厂生产，矿物组成为阿 利 特 60%、贝利特20%、中间相20%。

在贝利特铝酸盐水泥中加半水石膏可提高强度，加入活性混合材无效果，加入 $Ca(OH)_2$ 能缩短凝结时间。

⑦耐磨性：

用1：3的砂浆制备成边长为7.07厘米的立方体，进行耐磨试验，28天期龄的试块磨损值为0.104~0.176克/厘米²，3个月试块的磨损值为0.100~0.167克/厘米²。而花岗岩的磨损值为0.22克/厘米²，可见贝利特铝酸盐水泥与天然石材相比磨损很小。

⑧耐热性：

用10×10×10cm³混凝土放入高温炉，从室温加热到800℃，在最终温度保持1小时，然后试样与炉子一起自然冷却，结果是硅酸盐水泥强度下降84%，铝酸盐水泥强度下降42%，贝利特—铝酸盐水泥下降36%。

⑨抗大气稳定性：

在北方需做抗冻融试验，采用ГОСТ4800—59的方法。