

861673
JGJ

041593.

1982.11.17

全国建筑材料新产品經驗交流會議資料

无水石膏水泥的試驗研究

建筑工程部 建筑科学院 編
水泥研究院 著



建筑工程出版社

內 容 提 要

天然硬石膏与粘土質石膏，在我国产量很多，过去都把这些有用的材料作廢矿石处理，建筑工程部水泥研究院利用天然硬石膏与粘土質石膏制造了无水石膏水泥，試驗結果良好，对这两种石膏材料的利用來說，开辟了一条新的途徑。

本書介紹了无水石膏水泥的一般性能，并研究了各种触媒剂对无水石膏水泥性能的影响。可供各地試制和生产无水石膏水泥的人員参考。

无水石膏水泥的試驗研究

建築科學院 編
建築工程 水泥研究院 著

編輯、設計：刘应权

1958年11月第1版 1958年11月第1次印刷 3,060 册

787×1092· $\frac{1}{32}$ • 25千字 • 印張 1張 • 定价 (9) 0.13元

建築工程出版社印刷厂印刷·新华書店发行·統一書号：15040·1399

建築工程出版社出版 (北京市西郊百万庄)

(北京市書刊出版业營業許可証出字第052号)

041593



C0081436

編者的話

建筑工程部于1958年8月25日至9月5日在北京召开了“建筑材料新产品經驗交流會議”。會議期間各地代表提供大会的190余种資料，大都是全国跃进以来，試驗研究或从实践中創造出来的新产品和先进經驗。这是全国各地建筑工作者在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，發揮了敢想、敢說、敢干的共产主义精神所获得的成果。

这次大会所交流的新产品和先进經驗的特点，一般是工艺过程所用設備簡單，就地取材，就地生产，就地应用，成本低，效能高。这些新型建筑材料的出現，将开辟建筑材料的新局面。可以大量節約水泥、木材、鋼材，这对我国社会主义建設事业具有重要的现实意义。

我院受會議的委托，为使这次大会資料及时地、广泛地介紹給全国各地，特选編了具有代表性的几种資料分單行本出版，供各地参考。

建筑工程部建筑科学院



142117/03

目 录

一、概述.....	(3)
二、試驗用的試样.....	(6)
三、无水石膏的水化速度和强度的关系.....	(9)
四、用天然硬石膏配制无水石膏水泥.....	(19)
(一) 触媒剂的确定	(19)
(二) 热处理的試驗	(27)
五、用煅燒粘土質石膏配制无水石膏水泥.....	(28)
(一) 低溫煅燒	(28)
(二) 高溫煅燒	(33)
六、結 語.....	(35)

一、概 述

无水石膏水泥是1920年П.П.布德尼可夫提出的一种气硬性胶凝材料，它的主要成分是不溶性的无水硫酸钙（ CaSO_4 ）。它是由天然二水石膏在600—800°C煅烧，加入少量的触媒剂混合磨制而成。

无水石膏水泥也可以用经过干燥（170—180°C）或不经过干燥的天然硬石膏（或化学工业副产石膏）来代替人工煅烧的无水石膏，加少量触媒剂混合磨制而成。

制造无水石膏水泥用的触媒剂有：石灰（1—5%）；经800—900°C煅烧的白云石（3—8%）；烧页岩（10—20%）；粒状高炉矿渣（10—15%）和各种硫酸盐如铜矾、铁矾、硫酸钠、酸性硫酸钠等等，触媒剂可在磨制无水石膏水泥时加入，或在使用水泥加水（先与水混拌）时加入。

无水石膏水泥中的不溶性无水硫酸钙（ rCaSO_4 ）很难溶于水，但当有触媒剂存在时，不溶性无水硫酸钙的颗粒表面起下列反应，生成不稳定的复盐：

$$m\text{CaSO}_4 + (\text{盐}) \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{盐}) \cdot m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$$
并随之分解为二水石膏：

$$(\text{盐}) \cdot m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{盐} \cdot n\text{H}_2\text{O}$$
分解的二水石膏不断结晶使水泥凝结而硬化。

无水石膏水泥的凝结硬化，按照П.П.布德尼可夫的意见，可分为三个阶段：

1) 无水石膏的溶解及水化；无水石膏颗粒的表面生成复盐，然后分解，并溶于水中与水化合，水化的放热效应在极大的程度上为溶解所产生的吸热效应所抵消。

2) 二水石膏胶体的形成: 凝結析出晶核, 加速已水化的二水石膏結晶, 在这时期, 无水石膏水泥凝結, 并很快的放出热量。

3) 二水石膏逐漸結晶, 結晶过程中放出的热量很少。无水石膏水泥在这时期內硬化。

无水石膏水泥的强度在气硬性胶凝材料中是占第一位。它能在干燥的或湿的空气中硬化, 在水中养护則强度降低, 但經干燥后强度又重新恢复。按ГОСТ 2767—44規定无水石膏水泥有四种标号即: « 50 » « 100 » « 150 » « 200 »。它的标号是以 1 : 3 硬練胶砂28天的試体抗压强度来表示。

无水石膏水泥一般性能試驗方法与矽酸盐水泥相同, 但安定性試驗必須把試餅放在115—120°C下加热两小时, 再檢查其体积变化是否均匀。无水石膏水泥可以与河砂或矿渣配制各种标号的建筑砂浆; 掺和有机或无机填料可以制成保温混凝土, 并能与礫石、碎石、磚块一起制成普通低标号的混凝土。

无水石膏水泥拌制成的砂浆, 具有良好的抗冻性和与磚的粘結能力; 并且硬化相当快, 同时不游离出水份。

无水石膏水泥拌制的保温混凝土, 在苏联用来制造各种規格的預制构件和空心的墙磚, 它具有輕的質量与好的隔热性能。

无水石膏水泥制作的預制构件具有高的耐火与耐酸、碱侵蝕的性能, 可以作貯存化学葯品的仓库。

与鋸末做成的預制构件, 可以鋸、凿、鑽孔和釘鉄釘, 在某些地方可以代替木材使用。

此外, 无水石膏水泥还可以用来建筑石油瀝青仓库及金屬与磁絕緣体联接的胶凝材料。

无水石膏水泥的生产工艺过程簡單, 燃料消耗量很低, 可在靠近石膏出产的地方生产, 成品的价格极为低廉。在使用方面有它自己的特点。所以这种胶凝材料在苏联建筑中得到广泛的使用。

在我国,这种水泥正进行試驗研究, 得出良好的結果后, 即投入生产, 予以推广和利用。

二、試驗用的試样

試驗用的硬石膏和粘土質石膏是 705 队从山西太原西山地区采运来的。它的化学成分与矿物組成見表 1。表中矿物組成系根据化学成分, 按照 K.C. 庫塔捷拉德节提出的方法計算出来的。

从表 1 看出: 硬石膏已部分水化, 約含有 24% 的二水石膏 (根据結晶水計算的); 粘土質石膏不仅含有粘土, 还含有其他如碳酸盐的杂质, 它的二水石膏含量介于 46—80% 之間。苏联制作无水石膏水泥所用的石膏原料, 主要是二水石膏; 按 П. П. 布德尼可夫的意見, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量应在 90% 以上, 其次是天然硬石膏及副产石膏。用天然不經煨燒的硬石膏, 只能制作 50 号的无水石膏水泥。在苏联标准 (ГОСТ 2767—44) 中已加以明文規定, 同时在 A.C. 柯斯捷林的研究中也予以論証。

为了了解粘土質石膏的杂质成分, 对粘土質石膏进行了光譜分析, 結果見表 2。

从表 2 看出: 粘土質石膏中含 Ca、Si、Mg、Al、Ti 等等元素比較多; 含 Sr 也不少; 而其他金屬元素含量却很少。

試驗用的触媒剂有: 周口店和龙潭的生石灰; 海城的煨燒白云石; 鞍山、石景山、馬鞍山、宣化等地的矿渣; 山东 501 厂的赤泥; 撫順的赤頁岩和綠頁岩; 棲霞山、宣化、張家口等地的凝灰岩, 它們的化学成分見表 3。此外, 还用了 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 、 CuSO_4 、 KHSO_4 、 NaOH 、明矾等化学药品与工业原料来作触媒剂的試驗。

硬石膏和粘土質石膏的化学成分和矿物組成 (%)

表 1

編 号	石 膏 种 类	化 学 成 分						矿 物 組 成			
		結晶水	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	石膏	粘土	石英
1	硬石膏 *	4.5	2.41**	0.5	3	37.05	1.46	51.03	—	—	—
2	粘土質石膏 M112	7.46	10.99	4.31	0.89	26.99	9.21	21.63	46.5	9.4	5.9
3	粘土質石膏 M185	13.03	7.70	3.43	0.21	29.11	4.51	33.69	72.5	7.5	3.7
4	粘土質石膏 M121	17.06	4.51	0.72	0.17	31.76	2.92	37.10	80.0	1.6	3.7
5	粘土質石膏 M105	5.50	8.90	2.67	0.84	31.52	4.60	38.73	71.0	5.8	5.8
6	粘土質石膏 M122	12.90	11.13	2.61	1.53	26.87	6.10	28.97	62.0	5.7	8.1

* 硬石膏系地質局編号 M141、M143、M194 的混合样。

** 系不溶質。

粘土質石膏的光譜分析

表 2

編 号	Al	Mg	Fe	Si	Cu	Na	Ti	Ca	Mn	K	Sr	Ba	Ni	v
M112	有	多	有	有	微	有	有	多	无	无	有	微	无	痕
M185	有	有	微	有	微	痕	有	多	无	无	有	微	无	无
M121	微	微	微	有	微	痕	微	多	无	无	有	微	无	无

各种触媒剂的化学成分(%)

表 3

触媒剂名称	燒失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S	** 活性
周口店生石灰	2.69	—	00	5	83.33	7.92	—	—	—
龙潭生石灰	3.30	1.16	0.11	0.06	95.08	0.22	—	—	—
海城白云石	45.58	—	—	—	29.45	21.71	—	—	—
鞍山半干法水淬矿渣	—	39.34	8.09	0.82	44.27	4.63	2.16	0.98	244
石景山湿法水淬矿渣	—	37.77	11.56	0.99	34.13	11.48	1.36	1.03	164
馬鞍山未水淬矿渣	—	37.63	9.71	1.15*	42.57	6.78	1.50	1.11	—
馬鞍山湿法水淬矿渣	—	37.74	9.58	0.96*	44.06	5.13	2.10	1.29	252
宣化未水淬矿渣	—	39.92	12.15	1.30*	34.45	4.67	5.36	1.03	16
宣化湿法水淬矿渣	—	40.14	11.41	1.17*	35.32	5.00	5.06	1.99	65
撫順赤頁岩	1.90	59.90	19.43	12.85	3.48	1.67	—	—	43
撫順綠頁岩	14.47	43.67	16.15	7.63	7.34	4.70	—	—	139
棲霞山凝灰岩	6.15	62.52	12.88	3.74	5.39	0.82	—	—	55
宣化凝灰岩	9.41	65.71	12.50	1.29	5.33	2.22	—	—	172
張家口凝灰岩	2.13	75.32	12.76	1.80	0.59	0.43	—	—	—
501厂赤泥	16.45	20.24	9.76	11.22	38.76	0.90	—	—	—

* 系FeO的数值。

** 除矿渣的活性是石膏吸收值外,其他混合材料皆是30天的石灰吸收值。

无水石膏水泥試样的配制是把各种經過或未經過热处理的石膏与触媒剂，分別磨細，然后按一定比例配合，再經混合而制成的。

各种物料的磨細除硬石膏外，皆在試驗室球磨中进行，硬石膏的研磨是在試驗厂長約二公尺的連續喂料磨机中进行的。

三、无水石膏的水化速度和強度的关系

影响无水石膏水泥的强度因素很多，在石膏本身方面有石膏的細度，煨燒溫度，石膏的結構形态等，試驗时水泥試体的用水量，养护条件等等也有影响。而各种不同的外加物，对于无水石膏水泥起着更大的作用。但是无疑的作为无水石膏水泥主要的原料——人造或天然无水石膏的性質影响是最大的，如果这些石膏本身具有良好的性質，无水石膏水泥的强度是会大大增加的。

如何来确定无水石膏水泥所使用的各种石膏品質的好坏呢？我們認為水化速度的測定是有很大帮助的。

各种石膏的水化速度大小是它的煨燒溫度、粉磨細度、石膏結晶形态、甚至雜質影响的綜合表現。

我們对表 1 中所列的硬石膏和粘土質石膏（包括已煨燒的）都进行了試驗。为了比較起見，还对二水石膏加以煨燒（ 700°C ）予以試驗，試驗的方法是：

將已磨細的試样 20 克 放入 60°C . 广口瓶內，然后再加入 40°C . 的蒸餾水，并进行搖盪，置于溫度为 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的环境內养护到測定的时期，再取出試驗。为了免除石膏硬化沉淀下来必須每天至少应充分的搖动一次，使水与石膏充分的混合。

測定时，將广口瓶中的石膏取出 3 克左右，置于吸气漏斗中过

滤，取出沉淀物并注入无水酒精，防止石膏繼續水化。

带有无水酒精的石膏在 45°C 下干燥到恒重，称取一克在 400°C 下煨燒测定其結晶水量，結晶水量的多少表示各种石膏水化速度的大小。因为石膏的細度对水化速度有一定的影响，試驗中除未煨燒的粘土石膏外，其他石膏的細度，皆为无水石膏水泥所采用的細度。

各种石膏試驗的結果如图 1—6 所示。

从图 1 中看出天然硬石膏在蒸馏水中的水化速度甚慢，經過 28 天結晶水仅含 5.62%（相当 26.7% 的二水石膏）；二水石膏經 700°C 煨燒，它的水化速度在 14 天以前很慢，但以后水化却很快，28 天的結晶水达 16.25% 之多（相当 77.5% 的二水石膏）；这

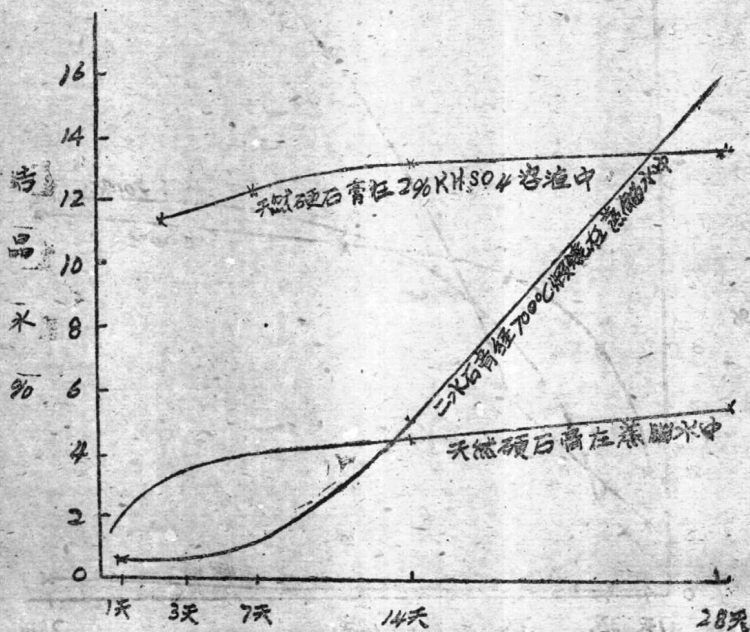


图 1 天然硬石膏与經 700°C 煨燒过的二水石膏的水化速度

样可以推断二水石膏煅烧后比天然硬石膏所制的无水石膏水泥具有較好的胶凝性能,即凝結快,强度高。結果試驗証明,上述推断完全正确,在不加任何触媒剂的情况下,天然硬石膏經過数天后,还没有凝結,自然也没有强度。

二水石膏經煅烧后,却具有胶凝性能,7天的强度已經达到抗压127公斤/平方公分。

在图1中同样看出天然硬石膏在2%KHSO₄溶液中的水化速度較在蒸餾水中显著的增加,7天已經基本水化結束,結晶水达13.32%,28天为13.82%之多。

用2%KHSO₄与硬石膏配制的无水石膏水泥,它的淨浆强度

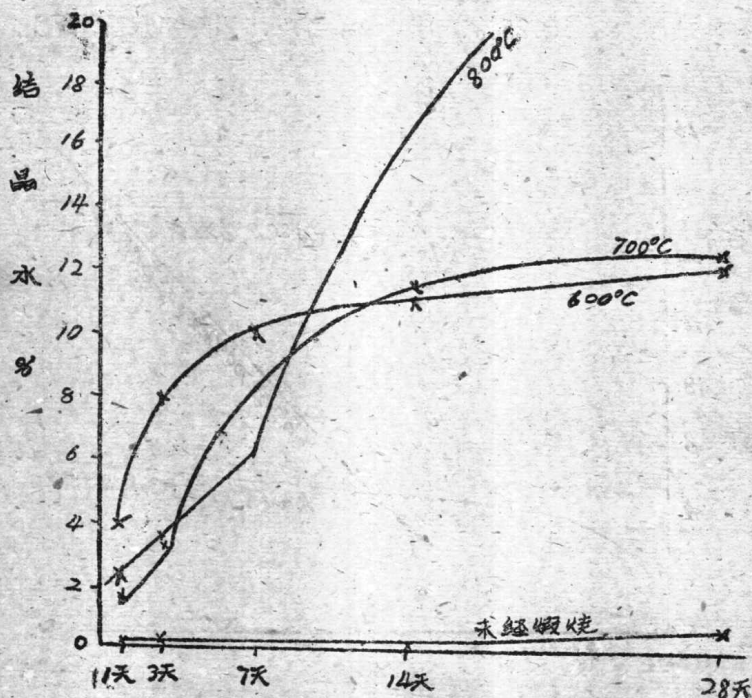


图2 №2粘土質石膏(石膏含量46.5%)的水化速度

7天为145公斤/平方公分，28天为186公斤/平方公分，这说明硬石膏加触媒剂后情况就改善了，水化速度增加，强度也随之升高。

从图2中看出，未經煨燒的№ 2 粘土質石膏可以說沒有水化，这是不难理解的。粘土質石膏中的石膏都是成二水石膏状态存在的，不需要任何水分与它化合。对于已經煨燒的石膏，則以 800°C 較为良好，它在7天以前虽然水化速度較慢，而7天以后却迅速增加。到28天結晶水竟达24.44%，有人会提出，純粹的二水石膏，結晶水也不过20.93%，何以粘土質石膏經28天水化后，竟超过了純粹石膏的結晶水量呢？我們認為粘土質石膏在 800°C 时，其中所含的碳酸盐部分已經分解，可能与粘土質石膏中的大量的粘土質起固相反应生成矽酸盐、鋁酸盐，这些化合物能够与水化合，并形成帶有結晶水的結晶体和帶有多量附着水的胶体。因此28天后測定的結晶水就超过了二水石膏的結晶水的数量。由于这些矽酸盐与鋁酸盐水化速度比較慢，所以在 800°C 煨燒的粘土質石膏，7天以前的結晶水数量不多，7天到28天中間結晶水的数量却显著增加。对于 600°C 煨燒的粘土質石膏，上述固相反应是极微的，所以28天結晶水在图2中是較少的，并且7天以前已經大部分水化。 700°C 煨燒的粘土質石膏，其水化速度显然介于煨燒溫度 600°C 之間；前期的水化速度比 600°C 稍小，而后期的却較 600°C 为大。上面的情况說明粘土質石膏中的粘土質成分，經煨燒后显然对粘土質石膏的水化速度起了良好的影响，由于粘土質石膏中的碳酸盐分解出来的氧化鈣含量有限，加上固相反应的生成物在上述溫度範圍內还没有大量生成，所以煨燒石的粘土質石膏再加入适量的石灰后，它的水化速度还要加快，因而强度显著提高。

№ 2 粘土質石膏煨燒后的水化速度和它加4%石灰配制无

水石膏水泥强度的对照結果列入表 4 中。从表 4 中看出 28 天的强度与煨燒粘土質石膏 28 天的結晶水含量是一致的。

表 4

煨 燒 溫 度	1:3 硬 練 砂 抗 壓 強 度 (公 斤 / 平 方 公 分)		水 化 速 度 (結 晶 水 %)	
	7 天	28 天	7 天	28 天
600°C	89.0	167	10.18	12.52
700°C	144	208	8.32	13.30
800°C	145	230	6.44	24.40

注：未經煨燒的粘土質石膏，因为 它的水化速度甚微，所以未予强度試驗（以后表 5—8 皆同）。

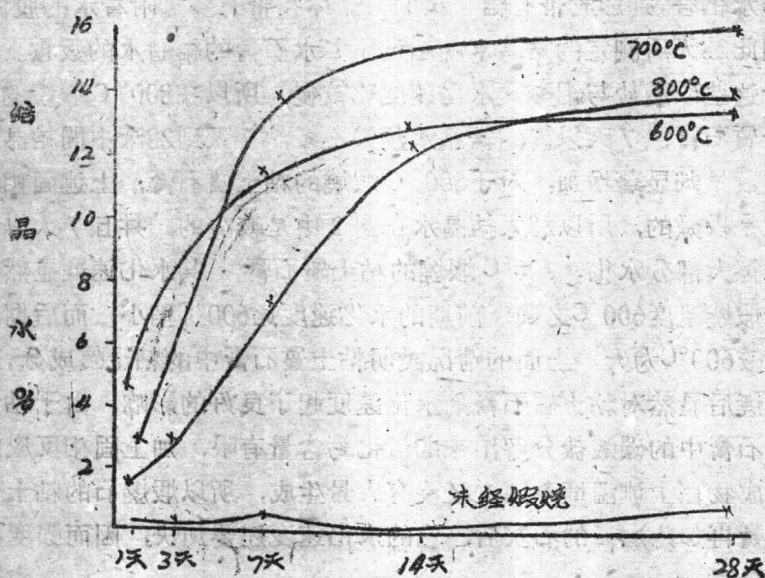


图 3 №3 粘土質石膏（石膏含量为 72.5%）的水化速度

从图 3 看出未經煨燒的 № 3 粘土質石膏与 № 2 一样, 水化甚微, 經過热处理后水化速度大大的增加了, 其中以 700°C 煨燒的 28 天結晶水含量最多 (16.49%), 600°C 煨燒的 28 天結晶水含量为 13.92%, 比同样溫度下的 № 2 粘土質石膏多, 这与 № 3 石膏含量高有关, 值得注意的是 800°C 煨燒后 28 天的結晶水反而比 700°C 小。

№ 3 粘土質石膏煨燒后的水化速度和用这些石膏加 3 % 注石灰配制的无水石膏水泥的强度如表 5。

从表 5 看出 600°C 煨燒的石膏, 强度最低, 28 天的結晶水含量也較少。

700°C 煨燒的, 在初期强度方面比 800°C 的高, 28 天强度却較 800°C 的低些, 这在水化速度上, 也同样可以見到。

表 5

煨 燒 溫 度	1:3 硬練胶砂抗压强度 (公斤/平方公分)		水化速度 (結晶水%)	
	7 天	28 天	7 天	28 天
600°C	180	258	11.53	13.92
700°C	265	358	13.47	16.49
800°C	231	362	6.98	14.59

№ 4 粘土質石膏包含的石膏含量最多, 經不同的热处理后, 石膏的水化曲綫也与前面不同, 由于包含的石膏量很多, 因此总的結晶水数量比較大, 它的水化速度如图 4。

从图 4 中看出, 水化速度最快的是經 600°C 煨燒的 № 4 粘土質石膏, 它在第三天已經水化了 28 天的 72%, 經過 7 天已經基本結束, 28 天后粘土質石膏中的无水石膏已經全部水化成二水石膏,

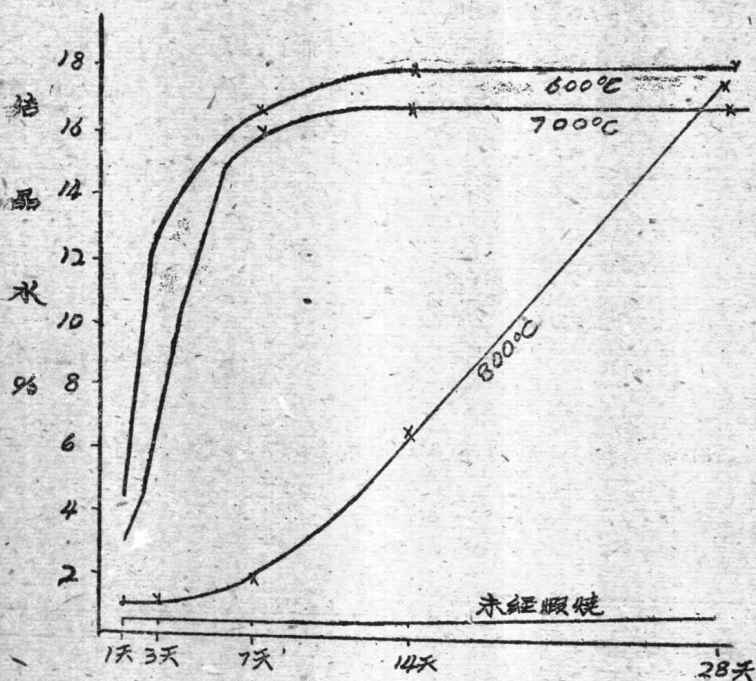


图 4 №4 粘土質石膏 (石膏含量为80.0%) 的水化速度

用它制成的无水石膏水泥的强度最高 (見表 6)。

№4 粘土質石膏經700°C 煅燒后水化速度比 600°C 的較差, 800°C 煅燒后在 7 天以前水化特別慢, 14 天以后水化速度却很快。

800°C 煅燒粘土質石膏的水化速度到 7 天仅含有 1.70 % 結晶水, 但到 28 天却有 18%, 比 700°C 同期的結晶水还多些, 用它与 4 % 生石灰配制的无水石膏水泥也有同样的結果, 即 7 天强度最低, 但 28 天强度超过了 700°C 煅燒粘土質石膏所制的水泥。

这些数字見表 6。

表 6

煨 燒 溫 度	1:3硬練胶砂抗压强度 (公斤/平方公分)		水化速度(結晶水%)	
	7 天	28 天	7 天	28 天
600°C	322	385	16.58	18.40
700°C	253	316	16.18	17.19
800°C	217	327	1.70	18.00

№ 5 和下面的№ 6 是高温处理的粘土質石膏，在高温处理过程中粘土質石膏雜質的物理化学变化更为激烈，对于粘土質石膏性能的影响也更为明显了。

№ 5 号粘土質石膏經過高温煨燒后，水化速度如图 5。

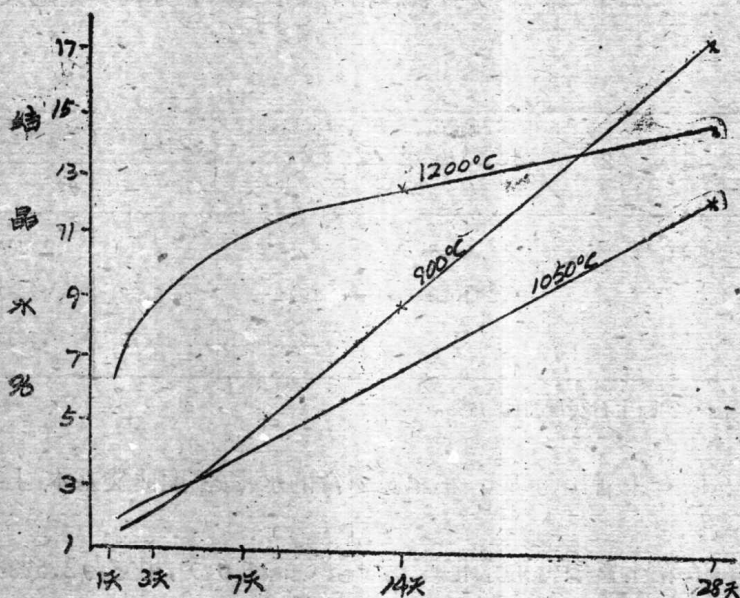


图 5 № 5 粘土質石膏 (石膏含量为 71%) 的水化速度