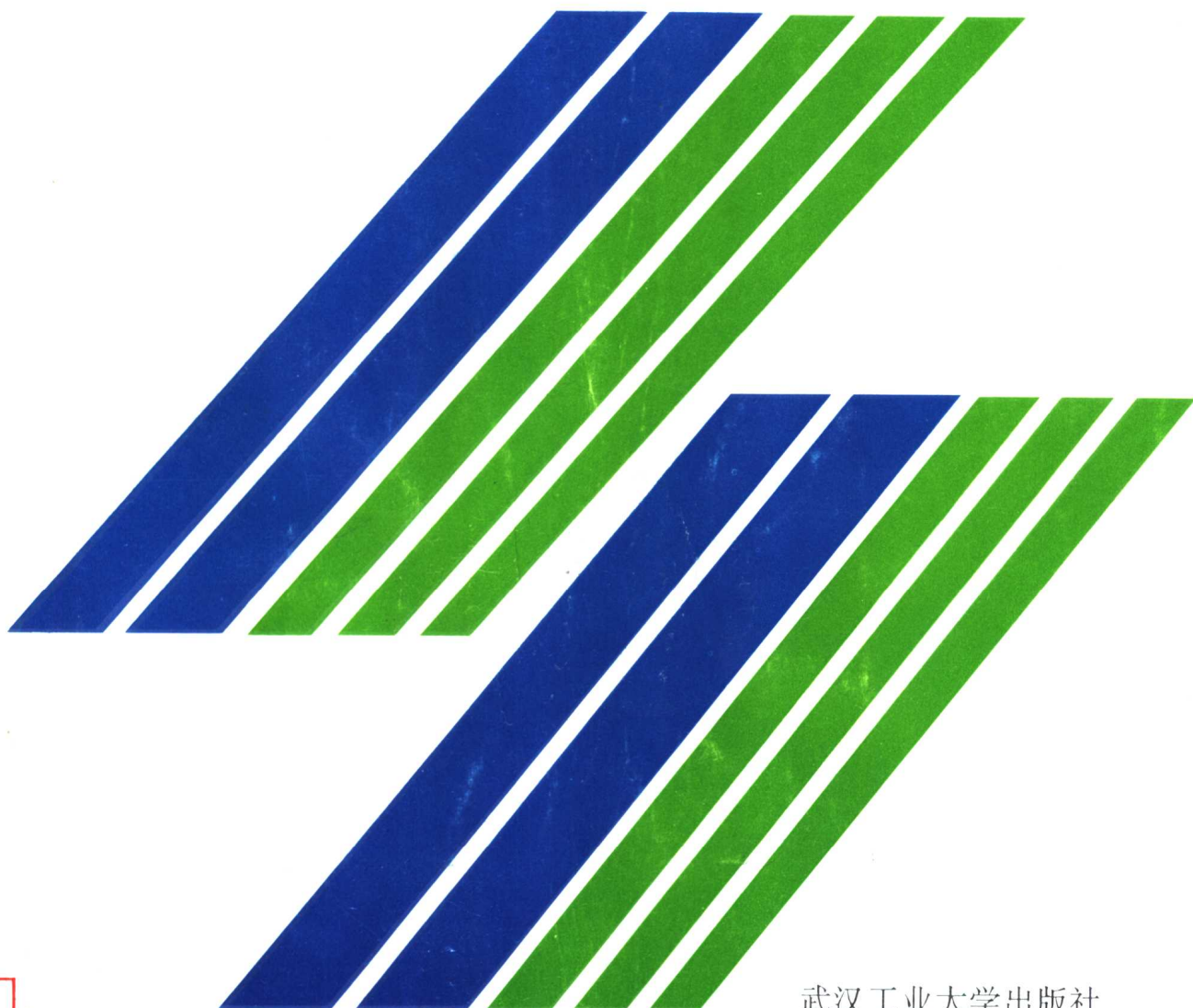


水泥工艺实验

质量控制与检验

姜玉英 主编



武汉工业大学出版社

水 泥 工 艺 实 验

质量控制与检验

姜玉英 主编

武汉工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

水泥工艺实验:质量控制与检验/姜玉英编著. —武汉:武汉工业大学出版社,2002.8 重印
ISBN 7-5629-0637-8

I. 水… II. 姜… III. ①水泥-生产工艺-性能试验②水泥-生产工艺-质量控制 IV.
TQ172.1

内 容 提 要

本书较系统、全面地介绍了水泥的质量控制、生产控制、物理性能检验和其他特性检验的方法,并介绍有关仪器、设备的使用与维护,同时编入数据处理方法、综合实验设计、微机控制等内容。

本书采用最新国家标准,使用法定计量单位,采用最新测试与计算方法,有些主要检验并列两种方法,以供选择。

本书可供大专院校、中专、技校等学生使用,也可作技工培训教材,并可供水泥生产与科研单位的工程技术人员、管理人员和质量控制岗位工人等参考。

武汉工业大学出版社出版发行

(武昌路狮路122号 邮编 430070)

各地新华书店经销

荆州市鸿盛印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:10.75 字数:220千字

1992年8月第1版 2002年8月第7次印刷

印数:34501—36500册 定价:10.00元

(如有印装质量问题,请向承印厂调换)

前 言

本书根据教学、科研和生产的需要而编写。书中采用最新国家标准,使用法定计量单位,采用最新测试与计算方法,有些主要检验并列两种方法,以供选择,并且依据近几年来国家标准的重大变革,作了相应的更改与补充。

本书在一般水泥工艺实验教材的基础上增加了系统的质量控制内容,克服了实验与质量控制脱节的现象,使所做水泥工艺检验更有针对性和目的性,以便理论和实践更好地结合起来,使本书成为进行系统水泥质量控制与检验的指导性书籍。

全书内容包括从水泥的原材料到半成品(熟料)及成品(水泥)全过程的工艺、生产控制与质量检验的项目。比较系统、全面地介绍了水泥的质量控制、生产控制、物理性能检验和其他特性检验的方法,并介绍有关仪器、设备的使用与维护,同时编入数据处理方法、综合实验设计、微机控制等内容。本书可供大、中专院校学生使用,并可供水泥生产与科研单位工程技术人员、管理人员和质量控制岗位工人等参考。

本书由武汉工业大学姜玉英主编。编写分工是:姜玉英第一篇第一、四、五、六章;第二篇第一至第十章、第十二章。

武汉工业大学王忠林编写第一篇第二、第三章。

武汉建筑高等专科学校冯为民编写第一篇第七章、第二篇第十一章。

由于时间紧迫,我们水平有限,故难免有许多缺点与错误,谨请读者批评与指正。

编 者
1992年2月

目 录

第一篇 水泥质量控制

第一章 原材料及燃料的质量控制	(1)
§ 1—1 概述	(1)
§ 1—2 石灰质原料的质量控制	(1)
§ 1—3 粘土质原料的质量控制	(3)
§ 1—4 校正原料和其他添加剂的质量控制	(4)
§ 1—5 燃料的质量控制	(5)
§ 1—6 混合材料的质量控制	(7)
第二章 硅酸盐水泥熟料的组成及其控制	(8)
§ 2—1 概述	(8)
§ 2—2 熟料的化学成分	(8)
§ 2—3 硅酸盐水泥熟料的矿物组成及其控制	(9)
第三章 配料计算	(14)
§ 3—1 配料计算的目的和物料基准	(14)
§ 3—2 配料计算常用公式	(16)
§ 3—3 配料计算的方法	(18)
§ 3—4 物料平衡计算	(27)
第四章 生料的质量控制	(29)
§ 4—1 出磨生料的质量控制	(29)
§ 4—2 入窑生料的质量控制	(30)
第五章 熟料的质量控制	(34)
§ 5—1 熟料矿物组成、率值与氧化物的控制	(34)
§ 5—2 窑的热工与工艺参数的控制	(35)
第六章 水泥生产质量控制	(37)
§ 6—1 水泥生产质量控制点与取样	(37)
§ 6—2 立窑水泥生产的控制项目	(37)
§ 6—3 湿法回转窑水泥生产的控制项目	(39)
§ 6—4 窑外分解窑水泥生产的控制项目	(40)
§ 6—5 五大品种水泥的国家标准	(43)
§ 6—6 我国水泥质量分等标准	(45)
§ 6—7 水泥能耗等级定额	(46)
第七章 水泥生产的微机控制	(50)
§ 7—1 概述	(50)
§ 7—2 立窑闭门操作微机控制系统的硬件结构	(50)
§ 7—3 系统自控设计与软件框图	(51)

第二篇 水泥工艺检验

第一章 水泥化学分析与混合材料检验	(57)
§ 1—1 分析样品的采取与制备	(57)
§ 1—2 水泥生料碳酸钙滴定值的测定	(58)
§ 1—3 水泥熟料中游离氧化钙的测定	(59)
§ 1—4 水泥中三氧化硫的测定	(61)
§ 1—5 混合材料及检验方法	(65)
第二章 水泥细度检验方法	(70)
§ 2—1 水泥细度(筛余量)的测定——筛析法	(70)
§ 2—2 水泥比表面积的测定——透气法	(71)
§ 2—3 水泥颗粒组成的测定——沉降法	(78)
§ 2—4 水泥颗粒测定——库尔特计数法	(85)
第三章 水泥密度、容积密度的测定与孔隙率计算	(89)
§ 3—1 水泥密度的测定	(89)
§ 3—2 水泥容积密度的测定与孔隙率计算	(90)
第四章 水泥标准稠度、凝结时间、安定性的测定	(91)
§ 4—1 水泥标准稠度的测定	(91)
§ 4—2 水泥胶砂流动度的测定	(94)
§ 4—3 水泥凝结时间的测定	(95)
§ 4—4 水泥安定性检验——试饼法和雷式夹法	(97)
§ 4—5 水泥压蒸安定性检验	(103)
第五章 水泥强度检验与水泥标号确定	(106)
§ 5—1 水泥胶砂强度的检验	(106)
§ 5—2 水泥强度的计算	(109)
§ 5—3 水泥小试体强度试验	(113)
第六章 水泥水化热的测定	(115)
§ 6—1 概述	(115)
§ 6—2 直接法(蓄热法)测定水泥水化热	(115)
§ 6—3 间接法(溶解热法)测定水泥水化热	(119)
第七章 水泥水化速度测定	(126)
§ 7—1 概述	(126)
§ 7—2 结合水法测定水泥水化速度	(126)
第八章 水泥抗硫酸盐侵蚀快速试验	(129)
§ 8—1 水泥抗硫酸盐侵蚀快速试验方法	(129)
§ 8—2 抗蚀系数的计算	(131)
第九章 水泥胀缩性试验	(132)
§ 9—1 水泥膨胀性试验	(132)
§ 9—2 水泥胶砂干缩性试验	(134)
第十章 水泥耐久性试验	(137)
§ 10—1 水泥抗渗性试验	(137)

§ 10—2	水泥抗冻性试验——慢冻法·····	(138)
§ 10—3	水泥耐磨性试验·····	(141)
§ 10—4	水泥抗碳化性试验·····	(145)
第十一章	实验数据的统计与处理方法·····	(147)
§ 11—1	误差与准确度及精度的评价·····	(147)
§ 11—2	实验数据统计基本方法·····	(149)
§ 11—3	数字修约规则·····	(150)
第十二章	综合性实验设计·····	(152)
§ 12—1	综合性实验设计的意义·····	(152)
§ 12—2	综合性实验设计的方法·····	(152)

附录一 计量单位及换算

附录二 常用原子量与分子量

第一篇 水泥质量控制

第一章 原材料及燃料的质量控制

§ 1—1 概述

用于硅酸盐水泥生产的原料,主要有石灰质原料、粘土质原料、铁质原料及其他辅助原料。各种原料、燃料都是水泥生料中不可缺少的组分,也是制备合格生料的先决条件。因为原料、燃料直接影响生料成分的均匀性,也关系着熟料质量,故对原料、燃料的质量应严加控制。有的水泥厂提出四定、四分等均化措施以正确地控制原材料、燃料的质量。“四定”即定石灰石开采区,定粘土采掘点,定铁粉进厂点,定煤炭供应点;“四分”是分批进厂,分批堆放,分批化验,分批配比。

§ 1—2 石灰质原料的质量控制

石灰石、白云石及一些工业废渣主要提供氧化钙,其中石灰石是主要的天然石灰质原料。

一、石灰石原料矿山开采的质量控制

主要应考虑原料矿山的可用性与经济合理性。根据矿山开采条件的要求,即按《水泥原料矿床地质勘探》的规定要求控制如下:

(一)最低开采标高

一般不低于矿区附近地平面标高。

(二)剥采比

覆盖层(表土、围岩)和夹层总量与矿山总量之比不大于 $0.5:1(\text{m}^3/\text{m}^3)$ 。

(三)矿石最小可采厚度

1. 石灰质原料

大中型矿为 8m;小型矿为 4m。

2. 粘土质原料、硅质原料

岩石状矿床为 4m;松软状矿床为 1.5m。

(四)矿床开采最终边坡角

1. 岩石状矿床

开采最终边坡高小于 100m 时为 $55^\circ\sim 60^\circ$ 、100~150m 时为 $50^\circ\sim 60^\circ$ 、大于 150m 时小于 50° 。

2. 松软状矿床一般为 45° 。

(五)夹石最小剔除厚度

岩石状矿床 2m,松软状矿床 1m。

(六)矿床开采最终盘最小宽度

1. 岩石状矿床

大中型不小于 60m;小型不小于 40m。

2. 松软状矿床

大中型不小于 40m;小型不小于 20m。

(七)矿床开采边界

公路、铁路、高压线、压面区、工厂和其它主要建筑物的爆破安全距离,一般不小于 400m。

二、原料矿山开采的控制方法

(一)石灰石原料矿山开采,要编制矿山网

在已有矿床勘探资料的基础上,根据矿山情况,定期进行检块或取样分析,进行必要的地质测量与编号,以便为合理利用资源,满足生产要求,提供可靠资料,并掌握石灰石矿山的品位变化规律,系统设置控制点与定期全面测定矿山网,以各铲区平台炮堆取样的化学成分的分析结果,来分析观察矿山开采掌子面岩石的结构变化规律。对于矿山网测定次数,取决于矿山成分的变化,如矿山成分变化不大的矿山,可以 1~2 年测定一次;对于构造复杂,变化大的矿山,要半年至一季度测定一次。

(二)有计划的开采矿山资源,执行“按品位不同,分开采区,搭配使用”的原则。

1. 矿山开采具体作法

将矿山编制矿山网、编号,将矿山划分几个台段,再分若干个采区。对于台段的开采,应先剥去料层泥土,废石所组成的覆盖层、石缝土。力求剥净采准(削平成平台),用穿孔机凿岩后采用中等以下爆破量(2 万 t 至 10 万 t 左右)爆破。

2. 矿山开采的取样

(1)对于平台取样:钻孔机在平台钻孔后,在钻孔时排出的岩粉堆上下、内外取样,每孔取样 0.2~0.5kg。在大于 10m 平台,穿 2~3 排孔,组成 6 个试样;在小于 10m 的平台,钻单排孔,组成 3 个试样;在 10~5m 的平台,穿 2~3 排孔,组成 3 个试样;在小于 10~5m 的平台,穿 2~3 排孔,组成 2 个试样。

(2)对于炮堆取样:因爆破量大,松土多,不安全,故必须在处理得当后取样,根据矿石量约 5000~10000t 取样一个,分左、中、右,每隔 1~2m,由下而上的按不同颜色、炮堆料块的大小巡回取样(检块)共 10~20kg。

(三)做好原料矿山的剥离、采准工作

制定矿山管理规程,贯彻采剥并举,剥离先行的原则,除去矿山的表层土,清除夹层杂质,特别是雨季,土质粘性大,应仔细清除,以免成分不均匀。

(四)石灰石的开采块度

石类石的开采块度要根据水泥厂破碎机型号、规格而定。一般矿山开采石灰石的最大块度,大型厂为 800mm 以上;中型厂为 650~800mm;小型厂为 350mm 以下。

(五)石灰石的均化

应根据石灰石破碎的方式不同进行均化。如石灰石直接运到破碎机处进行破碎时,可先在

矿山处进行搭配均化。

对外购石灰石,则应采取一定均化措施控制石灰石成分稳定。如干法水泥厂的矿山地质构造复杂,原料成分波动较大时,通常应考虑采用原料石灰石预均化堆场或预均化库。

(六) 矿山储量

一般小型水泥厂有矿山的应有3天储量,无矿山的有7天的储量;大中型水泥厂有5天储量。由于每生产1t水泥需1.2~1.4t石灰质原料,如含杂质与水时,则每吨熟料需石灰石可达1.5~2.0t,不同规模水泥厂建厂与设计的需矿石储量如表1-1。

不同规模水泥厂需矿石储量表 表 1-1

水泥厂类别	水泥厂规模(万 t/年)	需矿石储量(万 t)
大型水泥厂	大于 100	>1700
中型水泥厂	20~100	350~1700
小型水泥厂	5~20	50~350

三、进厂石灰石的质量控制

(一)进厂石灰石要求分批、分堆存放,先化验,后搭配使用。石灰石每小时进行碳酸钙滴定值或氧化钙测定,每天或每班进行化学分析。

(二)石灰石储量要求:每批储量小于1天,储量一般供5~7天使用。

(三)入磨粒度要求小于20mm,一般最好小于15mm,水分小于1%。

(四)化学成分要求:每批进行氧化钙、氧化镁测定或作全分析。要求石灰石CaO含量最好大于48%,MgO小于2.5%。对其他石灰质原料,如大理石、泥灰岩、白垩、贝壳、工业废渣(电石渣)等要求含碳酸钙大于85%,碳酸镁不超过6.3%。

对于石灰石与其他石灰质原料的品位要求化学成分见表(1-2)。

石灰质原料品位化学成分要求 表 1-2

物料名称	品位	CaO	MgO	$R_2O(K_2O+Na_2O)$	SO ₃	燧石或石英
石灰石	一级	>48%	<2.5%	<1.0%	<1.0%	<4.0%
	二级	45~48%	<3%	<1.0%	<1.0%	<4.0%
	泥灰岩	35~45%	<3.0%	<1.2%	<1.0%	<4.0%

在上表中一级品位石灰石含CaO一般在48~54%范围内,石灰石二级品与泥灰岩,在一般情况下,均可以与一级品石灰石搭配使用。当用煤作燃料时,搭配后的CaO含量要求达到48%。对于其他化学成分,如石灰石中SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃的含量应满足熟料配料的要求。

§ 1—3 粘土质原料的质量控制

天然的粘土质原料较多,如黄土、粘土、页岩、泥岩、粉砂岩及河泥、煤矸石、粉煤灰及工业废渣等。粘土质原料要提供SiO₂,其次提供Al₂O₃、Fe₂O₃。

一、对粘土原料矿山的控制

应编制矿山网、定期测定矿山网成分,如土层变化要作全分析;按照品位差异分层开采;先

化验,后搭配使用;对新建矿山,应先剥去表面层植物及覆盖物。

二、对进厂与外购粘土的要求

(一)应分批分堆存放,要求每堆、每批粘土进行一次化学全分析,然后根据成分,搭配使用。

(二)要求粘土化学成分: SiO_2 为 55~72%, Al_2O_3 大于 12%,铝氧率^① p 为 1.5~3.0,当黄土以 SiO_2 为主时,硅酸率^② n 为 3.5~4.0。不掺硅质校正原料时,要求粘土质原料硅率 n 为 2.5~3.5(最好为 2.7~3.1),塑性指数 8~13(立波尔窑和立窑用粘土的塑性指数应不小于 12)。塑性指数高,成球质量好。

(三)要求粘土细度愈细愈好,一般控制 900 孔/ cm^2 筛余(粒径大于 0.2mm 的粗砂)小于 5%;4900 孔/ cm^2 筛余小于 10%。

(四)粘土中入磨水分小于 2%,入磨粒度小于 20mm。

(五)要求粘土储量:对小型水泥厂应有大于 7 天用量,大中型水泥厂应有 10 天用量。

(六)要求粘土中碱含量小于 4.0%,当有低碱要求时,碱含量以 Na_2O 计应小于 1.0%。对粘土化学成分要求见表 1-3

粘土质原料要求的化学成分 表 1-3

物料名称	品 位	硅酸率	铝氧率	氧化镁 (%)	碱含量 (%)	三氧化硫 (%)	塑性指数
粘土质 原料	一级品	2.7~3.5	1.5~3.5	≤ 3.0	≤ 4.0	< 2.0	> 13
粘土质 原料	二级品	2.0~2.7 3.5~4.0	不限量	≤ 3.0	≤ 4.0	< 2.0	> 13

当硅酸率 $n=2.0\sim 2.7$ 时,一般需掺硅质原料;当硅酸率 n 为 3.5~4.0 时,一般需与一级品或硅酸率较低的二级品粘土质原料搭配使用,或掺用铝质原料;一般用立波尔窑时,才要求提供塑性指数。

§ 1—4 校正原料和其他添加剂的质量控制

当用石灰石、粘土等主要原料配料不能满足原料中的氧化铁、氧化铝与二氧化硅的含量要求时,则需要掺入 1~2 种辅助原料。在加入辅助原料后,生料组成还有些未满足要求时,就应加入校正原料。某些石灰石不需加入任何辅助原料,而仅需要加入少量的校正原料——硅质、铝质或铁质校正原料。

一、硅质校正原料

一般采用较多的是砂岩,在无砂岩时也可用河砂。要求校正原料中含 SiO_2 的量 70~90%。一般在硅酸率 $n < 2.5$ 时,才考虑用硅质校正原料。如硅酸率 $n > 3.5\sim 4$,由于 n 值太高,若其中结晶 SiO_2 过量,易造成烧成困难,相应要采用铝质校正原料。

① 铝氧率见本篇第二章
② 硅酸率见本篇第二章

二、铝质校正原料

多用铝矾土、煤矸石、矿渣等。一般在硅酸率 $n > 3.5 \sim 4$ 时应用。由于生料硅酸率高,须加熔剂矿物(铝酸盐矿物及铁铝酸盐矿物),故用铝质校正原料要求 Al_2O_3 大于 30%,以补充三氧化二铝的含量,增加煅烧熟料时的液相组成。

三、铁质校正原料

一般用三组分配料时,除石灰石、粘土外就是铁粉;如采用二组分配料,即石灰石与粘土时,则铁质原料就作为校正原料以补充其主要原料石灰石、粘土中氧化铁的不足。常用的铁质校正原料如:铁矿石、硫酸渣,要求铁质校正原料中含 Fe_2O_3 大于 40%。

四、萤石

主要用作熟料煅烧过程中降低烧成温度、在熟料烧成中产生定向矿化作用的矿化剂。用量在 1% 左右。此外如氟硅酸钠、磷石膏、铜矿渣、铝矿渣等也有矿化作用,复合矿化剂(如萤石与硫酸钙复合矿化剂)应用效果也较好。

五、石膏

可用天然二水石膏或硬石膏(无水)、粘土质石膏及人造石膏,用来作缓凝剂,其具体质量要求应通过试验确定。

当 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 含量在 55~60% 时,要根据原料具体情况使用。当水泥熟料中铝酸三钙含量在 8.0% 以上时,可以将二水石膏与无水石膏混合使用。

要求石膏入磨粒度小于 25mm,附着水要求小于 3.0%。

几种校正原料和石膏的质量要求见表 1-4。

几种校正原料和石膏的质量要求 表 1-4

校正原料等名称	率值	氧化物(%)	R ₂ O(%)	抗压强度(MPa)
硅质校正原料	硅酸率 n>4.0	SiO ₂ 70~90	<4.0	最好 98.1
铁质校正原料		Fe ₂ O ₃ >40		
铝质校正原料		Al ₂ O ₃ >30		
二水石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O 含量>65;天然二水石膏 以 SO ₃ 计>27%			

六、原料组分之间的协调性

对某种特定的石灰石而言,在选用辅助原料和校正原料时,除了考虑化学组成外,另一重要方面还要考虑它们的物理、矿物学和热工的综合性能之间的协调性,因为它们影响着生料的粉磨、均化,分解和熟料的烧成。

§ 1—5 燃料的质量控制

在水泥熟料的烧成中,必须采用性能满足的燃料,消耗在水泥生产中的燃料是较多的,其燃料消耗占水泥生产成本的 15% 左右。

燃料按物理状态不同,可分为液体、气体、固体燃料三种。我国一般用固体燃料煅烧水泥熟

料。回转窑工厂采用烟煤,立窑水泥厂采用无烟煤或焦炭(屑)。

对于水泥生产采用的煤,一般为正常煤和低质煤二种。低质煤的灰分较高,热值也较低,这对于窑的煅烧和熟料的质量均有一定的影响。但对小水泥生产的立窑,能就地取材。目前,使用低质煤煅烧熟料,积累了一定经验。对于新建厂选择燃料是个十分重要的问题。要根据熟料煅烧的质量要求,相应的对燃料的性能及供应情况、化学成分、工业分析的数据都应了解,以便为选择燃料提供条件。要综合各种因素合理选择燃料。有关燃料情况见表 1-5,表 1-6 和表 1-7。

一、煤的分类及热工特性

煤的分类与热工特性 表 1-5

煤的种类		挥发分(%)	粘结性	着火温度(℃)	应用基低位热值(kJ/kg)
褐煤		>37		250~450	12560~16747
烟煤	长焰煤	>37	弱	400~500	20934~33494
	气煤	>37	中		
	肥煤	26~37	中强		
	焦煤	<26	强		
	瘦煤	<20	弱		
无烟煤		10~20	无		
无烟煤		~10	—	650~700	25121~32657

烟煤与无烟煤的粒度分级 表 1-6

煤的种类	粒度(mm)	煤的种类	粒度(mm)
特大块	>100	煤末	<13
大块	50~100	混末	<25
中块	25~50	混块	13~50
小块	3~25	特大块最大不超过	300
粒煤	6~13	粉煤	<6

水泥窑用煤的质量要求 表 1-7

窑 型	灰分(%)	挥发分(%)	干燥基低位热值(kJ/kg)
湿法回转窑、悬浮预热器、窑外分解窑	<28	18~30	>20900
立 波 尔 窑	<25	18~30	>22990
立 窑	<30	<10	>20900

二、煤的成分

煤的成分可以从煤样分析得知,煤的分析有元素分析及工业分析。

元素分析法提供煤的主要元素,即碳(C)、氢(H)、氮(N)、氧(O)、硫(S)的含量百分数。这种分析方法,对于精确的进行燃料计算,是必要的。水泥厂也常用煤的工业分析,煤的工业分析反映煤的燃烧状况也是较好的,而且测定方法简单、可靠。工业分析的项目有:水分 $W\%$;挥发分 $V\%$;固定碳 $C\%$;灰分 $A\%$ 。四项总和为 100%。此外,有时还测定硫含量。

三、煤的质量控制

固体燃料煤入厂后,应分批、分堆存放,其进厂最大煤粒不超过 300mm,要求煤粒度小于

3mm 的占 85%。立窑一般用无烟煤或焦炭或挥发分低的烟煤,要求固定碳大于 60%,干燥基低位热值大于 20934kJ/kg 熟料,挥发分小于 10%,灰分小于 20%。回转窑用烟煤,要求干燥基灰分小于 28%,干燥基挥发分为 18~30%,干燥基低位热值大于 20934kJ/kg 熟料。

分析取样应具有代表性,每 100kg 煤,取样不超过 10kg,每 3min 作一次煤的工业分析。煤的储存量应供 10 天使用。

§ 1—6 混合材料的质量控制

一、混合材料的分类与国家标准

混合材大致可分为活性混合材,非活性混合材料两类

(一)活性混合材

这类混合材料中含有一定的活性组分,在常温下能与熟料水化析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 CaSO_4 作用,生成具有胶凝性,水硬性的稳定化合物,凡含有一定活性组分的材料就称为活性混合材料。反之,不含或含有很少量活性组分的材料称为非活性混合材料。

(二)非活性混合材

非活性混合材是指活性指标达不到活性混合材料要求的材料以及石灰石、砂岩、生页岩等。当前只有在生产普通水泥、混合水泥时才使用非活性混合材料。如利用石灰石时,其中三氧化二铝含量不得超过 2.5%,也可用石灰石和矿渣生产双掺水泥。

一般对非活性混合材的要求是对水泥性能无害。实际上非活性混合材在水泥水化,硬化中不单纯的起填充作用,如石灰石还能与熟料中矿物生成碳铝酸钙($3\text{CaO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$),可能对硫铝酸钙有稳定作用,提高水泥早强;砂岩起填充作用,但它可以改善水泥颗粒组成,对提高水泥强度有利。但这种非活性材料基本没有或很少含有能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 起作用的活性组分,它们与活性混合材料的区别表现在以下两点:

1. 非活性混合材促进熟料水化的能力很弱,即没有吸收 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的能力。
2. 掺非活性材料的水泥强度与硅酸盐水泥强度的比值,基本不随龄期的增长而变化;相反,掺活性混合材料的水泥强度与硅酸盐水泥强度比值,在龄期 28 天至 3 月期间增长很快,形成一个突变点。

掺石灰石的水泥早期强度是比较高的。但后期强度却无多大增长,它与硅酸盐水泥的强度比值仍然比较稳定,但没形成一个突变点。

其他材料,如窑灰、钢渣、磷渣等工业废渣,用作混合材料能有明显的经济效益,但要注意材料的品质,不能乱用。有质量标准的,要严格控制质量检查。没质量标准的要谨慎使用。

二、混合材料的质量控制

混合材入厂后,要求分批、分堆存放,搭配使用,入磨水分要求小于 2.0%。

高炉矿渣、粉煤灰、火山灰材料等的技术指标要求与检测方法,详见第二篇第一章的有关内容。

第二章 硅酸盐水泥熟料的组成及其控制

§ 2—1 概述

硅酸盐水泥熟料,不是由各种单独的氧化物或单一的化合物组成的,而是由生料中的各种氧化物经高温煅烧后发生化学反应生成的多种化合物(称为熟料矿物)组成的。水泥熟料是一种多矿物组成的结晶比较细小的无机物。它的矿物组成是十分复杂的,不仅受生料中主要氧化物的影响,也与微量元素及煅烧状况和冷却速度等因素有关。水泥熟料中的各种矿物,具有不同的物理、化学性质,它们在水泥熟料中的含量对于水泥的性能和质量有着重大的影响。因此,控制水泥熟料的组成,是水泥生产的中心环节之一。

§ 2—2 熟料的化学成分

硅酸盐水泥熟料的主要化学成分,由氧化钙(CaO)、二氧化硅(SiO_2)、三氧化二铝(Al_2O_3)和三氧化二铁(Fe_2O_3)四种氧化物所组成。其总含量一般在95%以上。各种氧化物含量虽不是固定不变的,但含量的变化通常总是在一个狭小的范围内波动。当然,如果由于原料的限制、水泥品种和工艺过程不同,各种氧化物的含量也可以不在通常的范围内。

除了以上四种主要氧化物外,硅酸盐水泥熟料中还含有少量其他氧化物,如氧化镁(MgO)、氧化钛(TiO_2)、硫酐(SO_3)、氧化锰(Mn_2O_3)、氧化钠(Na_2O)、氧化钾(K_2O)、五氧化二磷(P_2O_5)以及未经化合的游离氧化钙和游离二氧化硅等。

硅酸盐水泥熟料化学成分的含量见表 2-1

硅酸盐水泥熟料化学成分的含量 表 2-1

成分	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	其他
含量(%)	62~67	20~24	4~7	2~6	5%左右

水泥熟料中各氧化物的含量,对水泥熟料的烧成和水泥的性质有重大影响。从各氧化物的含量,可以大致推断水泥的性质。

一、氧化钙(CaO)

CaO 是水泥熟料的最主要成分。它的作用是与酸性氧化物化合生成各种水硬性矿物。一般说来,增加熟料中 CaO 的含量能增强水泥的强度,但并不是 CaO 含量越多越好。因为,当 CaO 含量过高未能与酸性氧化物化合时,熟料中会出现过量的呈“死烧”状态的游离 CaO 。这种游离 CaO 与水作用极为缓慢,其消解作用不是在水泥凝结过程中完成,而是在硬化了的水泥石中进行。由于 CaO 消解时,体积发生膨胀,从而使水泥制品产生内应力而降低强度,严重时会导致整个水泥构件的破坏。这就是所谓水泥体积安定性不良。因此,使 CaO 处于最佳含量是很重要的。熟料中的游离 CaO 含量越低越好。不能超过国家标准规定的数值。

二、二氧化硅(SiO_2)

SiO_2 是在硅酸盐水泥熟料中含量仅次于 CaO 的主要氧化物。它与 CaO 作用生成硅酸盐水泥熟料的主要矿物——硅酸二钙和硅酸三钙。当 CaO 含量一定时,如果 SiO_2 含量太低,则熟料中的硅酸盐矿物太少,水泥强度不高;如果 SiO_2 含量过高,生成的硅酸二钙就多,会使水泥的凝结速度和早期强度增长速度变慢,但后期强度有显著提高,并能提高水泥的抗腐蚀性能。

SiO_2 的含量对水泥熟料的煅烧也有影响, SiO_2 含量高时, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量也须相应高些,这样会使熟料煅烧时出现过量液相而易结大块,影响窑的操作,反之,则煅烧时液相量太小,使烧成困难,同时熟料也易粉化。

三、三氧化二铝(Al_2O_3)

Al_2O_3 与 CaO 、 Fe_2O_3 化合生成铝酸三钙和铁铝酸四钙。 Al_2O_3 含量增加,水泥的凝结和硬化速度会变快,水泥的后期强度增长缓慢,并且水泥的抗硫酸盐腐蚀性能降低。因此生产抗硫酸盐水泥时, Al_2O_3 含量必须控制在允许范围之内。

Al_2O_3 含量高的熟料制成的水泥水化时放热较大,放热速度也较快。

Al_2O_3 是熟料烧成过程中产生液相的主要氧化物之一。 Al_2O_3 含量过高,液相粘度大,不利于熟料的烧成。

四、三氧化二铁(Fe_2O_3)

Fe_2O_3 与 CaO 、 Al_2O_3 化合生成铁铝酸钙矿物。适当增加水泥熟料中 Fe_2O_3 的含量,能使熟料液相粘度变小,可以降低水泥熟料的烧成温度,熟料较易烧成,并能提高水泥抵抗硫酸盐腐蚀的性能。 Fe_2O_3 含量过高时,会造成烧成过程中液相增长迅速、液相量过多,易造成窑内结大块而影响烧成,并使水泥的凝结、硬化过程变慢。

五、氧化镁(MgO)

MgO 是水泥熟料中的一种有害成分。当 MgO 的含量超过一定数值(约 2%),它在熟料中就以游离 MgO (方镁石晶体状态)存在。在水泥水化时,方镁石与水反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。这一反应进行缓慢,当水泥硬化后还在进行。由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 比 MgO 占有较大的体积,并且在方镁石颗粒所在的同一地点形成,因此它能够使硬化了的水泥开裂。引起水泥的体积安定性不良。 MgO 含量应严格控制在规定的范围内。

六、碱(Na_2O 和 K_2O)

Na_2O 和 K_2O 也是水泥熟料中的有害成分。它们能造成水泥熟料煅烧困难、水泥的凝结时间不正常、水泥的强度下降,并在硬化后的水泥表面形成色斑,以及在水泥与混凝土构件与建筑物中引起碱骨料反应,影响使用寿命。

§ 2—3 硅酸盐水泥熟料的矿物组成及其控制

研究和实践证明,水泥熟料的矿物组成和矿物结晶形态,决定着水泥熟料的水硬胶凝性

能。根据岩相分析、X 射线分析以及其他一些分析方法,发现水泥熟料是由多种晶体矿物及玻璃体组成的集合体。硅酸盐水泥熟料的矿物组成,可分为硅酸盐矿物和熔剂矿物两大类。前者包括硅酸二钙和硅酸三钙,后者包括铝酸三钙和铁铝酸四钙。两类矿物的比值一般波动范围不大,但在两类矿物内,各矿物的含量变化较大,其中任何一种矿物含量的变化,都会影响水泥的性质。

一、硅酸盐熟料的矿物

(一) 硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 缩写为 C_3S)

C_3S 由 CaO 和 SiO_2 化合而成,以固溶体形式存在熟料中。 C_3S 因温度不同有三种晶型、七种变型,即一种三方(菱形,代号 R)、三种单斜(代呈 M_1 、 M_2 、 M_3)、三种三斜(代号 T_1 、 T_2 、 T_3)。其转变过程如下:



通常熟料中不以纯 C_3S 存在,而是 C_3S 中溶有少量 Al_2O_3 及 MgO 等,称为阿利特或 A 矿。阿利特在透射光下呈透明无色的六角形片状晶体或棱柱状体,在反射光下晶体更为清楚,呈六角形棱柱形,有时呈带状结构。阿利特的组成,有两种意见:一种为 $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_{54}\text{S}_{16}\text{MA})$,另一种为 $105\text{CaO} \cdot 35\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_{105}\text{S}_{35}\text{M}_2\text{A})$ 。阿利特的密度为 $3.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。阿利特的成分与 C_3S 非常接近(见表 2-2)

阿利特与 C_3S 的成分 表 2-2

矿物名称	化 学 成 分 (%)			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
C_3S	73.69	26.31	—	—
$\text{C}_{54}\text{S}_{16}\text{MA}$	73.29	23.27	2.47	0.97
$\text{C}_{105}\text{S}_{35}\text{M}_2\text{A}$	72.02	25.75	1.25	0.98

阿利特与 C_3S 的岩相分析很少有差别,仅差热曲线和 X 射线分析有差别,两者的水硬性差别也很小。

C_3S 水化凝结硬化速度快,早期及后期强度高,对水泥的性能起主导作用。

(二) 硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 缩写 C_2S)

C_2S 也是由 CaO 和 SiO_2 化合而成,以固溶体形式存在于熟料中。 C_2S 有 α 、 β 、 γ 三种晶型,在正常熟料中通常以 β - C_2S 形式存在。

C_2S 在熟料中也通常溶有少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 TiO_2 等,称为贝利特或 B 矿,贝利特呈球形颗粒结晶,具有复杂的双晶结构特征,在透射光下呈黄色或棕色。在反光镜下贝利特晶体比较明亮,形状呈圆形,很容易与阿利特区别。贝利特的密度为 $3.28\text{g}/\text{cm}^3$ 。

C_2S 与水作用很慢,因此它凝结硬化速度慢,早期强度低,但 28 天以后强度有较大的增长,一年以后的强度能够与 C_3S 接近。

C_2S 形成比较容易,当熟料中含量高、煅烧温度低且冷却慢时,由于 β - C_2S 转变为 γ - C_2S 体积膨胀 10%,造成熟料粉化。而 γ - C_2S 几乎没有强度,所以粉化熟料的强度低。

(三) 铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 缩写 C_3A)

C_3A 是由 CaO 与 Al_2O_3 化合而成。在熟料中, C_3A 与铁铝酸盐和非结晶的玻璃体一起形