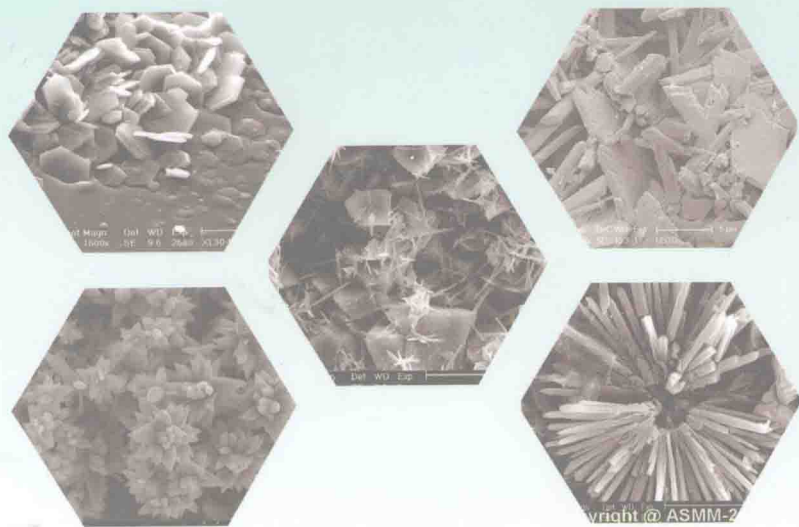


普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

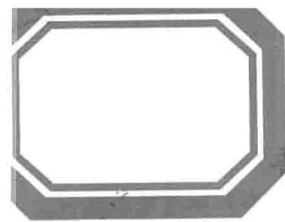
Cementitious Material Science

胶凝材料科学

◎ 主 编 林宗寿
主 审 水中和



武汉理工大学出版社



普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

胶凝材料学

主 编 林宗寿
副主编 刑伟宏 陈 伟
主 审 水中和

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

【内容简介】

本书为普通高等学校材料科学与工程学科规划教材,可作为无机非金属材料、建筑工程材料与制品等专业的本科教学用书。

本书以硅酸盐水泥为主,按品种阐述了各类胶凝材料的组成、结构与性能的关系,介绍了胶凝材料的水化硬化机理以及改善硬化体结构与性能的途径。对石膏、石灰、镁质胶凝材料的生产和应用技术,以及混合材料的组成、特性等也作了详细介绍。

本书除作为普通高等学校教材外,还可供从事建筑工程与建筑材料工业的有关科研、设计与工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

胶凝材料学/林宗寿主编. —武汉:武汉理工大学出版社,2014.8

ISBN 978-7-5629-4684-7

I. ① 胶… II. ① 林… III. ① 胶凝材料-高等学校-教材 IV. ① TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 183534 号

项目负责人:田道全

责任编辑:田道全 万三宝

责任校对:希文

装帧设计:许伶俐

出版发行:武汉理工大学出版社

地址:武汉市洪山区珞狮路 122 号

邮编:430070

网址:<http://www.techbook.com.cn>

经 销 者:各地新华书店

印 刷 者:湖北恒泰印务有限公司

开 本:889mm×1194mm 1/16

印 张:13.25

字 数:400 千字

版 次:2014 年 8 月第 1 版

印 次:2014 年 8 月第 1 次印刷

印 数:1—3000 册

定 价:30.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87515778 87515848 87785758 87165708(传真)

· 版权所有,盗版必究 ·

前 言

《胶凝材料学》作为普通高等学校建筑材料与制品专业、胶凝材料与制品专业、无机非金属材料专业教学用的教材,于1980年由中国建筑工业出版社第一次印刷出版。1989年全面修改后由武汉工业大学出版社(现为武汉理工大学出版社)出版。1996年再次改版,由武汉工业大学出版社出版,之后多次重印。

本教材以袁润章主编的《胶凝材料学》第2版(2009年12月重印)为重要的参考资料重新编写而成。按照目前教学的需要,基本保留了原来的章节,但对各章的内容进行了较大范围的更新和增删,引用了最新颁布的国家标准和有关技术政策,并力求在理论与实际的结合上做得更好一些。

本书的章节安排,还是依据胶凝材料学的传统习惯分类。从胶凝材料共同的基本原理和规律出发,突出各类胶凝材料的特性和应用,以通用硅酸盐水泥为重点,较深入、系统地阐述了材料的组成、结构与材料具有胶凝性能的关系;胶凝材料水化、硬化过程的基本规律;胶凝材料硬化体的结构与工程性质的关系,以及胶凝材料及其硬化结构形成过程与工艺参数的关系;胶凝材料硬化体的结构、性能与使用条件及环境的关系;等等。但并未对每类胶凝材料的生产设备和生产工艺参数加以过多阐述,寄希望于读者掌握各类胶凝材料的基本原理和性能,并在应用中有所创新和发展。

必须指出的是,由于胶凝材料科学本身还处于发展之中,在理论上还很不完善,读者要有分析地阅读本书所介绍的一些理论观点,并在实践中检验它、发展它。还要提到的是,本书所引用的一些数据,都是不同的学者在不同条件下取得的,在书中引用这些数据是为了说明某些原理和规律。希望读者在实际工作中,不要生搬书中的数据,而是要根据实际情况运用书中阐明的基本原理和规律,并且通过进一步的实验来解决生产实际问题。请读者注意,材料科学的原理和规律是通过实验建立的,而把这些原理和规律运用到某一具体的生产实践,还要再通过实验,认识这一特点是十分重要的。

本书虽然是作为普通高等学校无机非金属材料专业的教科书,但是,也可以供建筑材料制品厂以及土木工程界从事水泥混凝土及其他胶凝材料方面的广大工程技术人员参考。读者在阅读本书时,应具备物理化学和物相分析方面的基础知识。

本书由林宗寿担任主编,并编写了前言、绪论及第1~2章;邢伟宏副教授担任副主编,并编写了第3~5章;陈伟教授担任副主编,并编写了第6章。全书由水中和教授主审,编者对主审人的精心审阅表示衷心的感谢。同时,编者以十分怀念的心情,对已故袁润章教授表示敬意。对武汉理工大学出版社田道全、万三宝等编辑同志为提高本书质量所付出的艰辛劳动,表示感谢。此外,编者也感谢广大读者对本书的支持 and 爱护。

限于编者的水平和条件,书中难免有疏漏、不当甚至是错误之处,恳请广大师生和读者提出宝贵意见,以便订正。

林宗寿

2014年3月于武汉

目 录

绪论	(1)
1 通用硅酸盐水泥	(4)
1.1 水泥的发明与工艺流程	(4)
1.1.1 水泥的发明	(4)
1.1.2 水泥生产工艺流程	(5)
1.2 硅酸盐水泥熟料的组成	(7)
1.2.1 熟料化学成分及矿物组成	(7)
1.2.2 熟料的率值	(9)
1.2.3 熟料矿物组成的计算	(12)
1.3 硅酸盐水泥的原料及生料配料	(14)
1.3.1 水泥原料	(14)
1.3.2 熟料组成设计	(19)
1.3.3 生料配比计算	(21)
1.4 硅酸盐水泥熟料的煅烧	(24)
1.4.1 干燥与脱水	(24)
1.4.2 碳酸盐分解	(24)
1.4.3 固相反应	(25)
1.4.4 熟料的绕结	(26)
1.4.5 熟料的冷却	(28)
1.4.6 其他组分的作用	(29)
1.4.7 熟料煅烧主要设备	(31)
1.5 通用硅酸盐水泥的制成与标准	(35)
1.5.1 水泥混合材料	(35)
1.5.2 通用硅酸盐水泥定义、分类及技术要求	(41)
1.5.3 石灰石硅酸盐水泥	(45)
1.5.4 水泥的粉磨	(46)
1.6 通用硅酸盐水泥的水化和硬化	(48)
1.6.1 熟料矿物的水化	(48)
1.6.2 硅酸盐水泥的水化	(54)
1.6.3 掺混合材硅酸盐水泥的水化硬化	(56)
1.6.4 水化速率	(58)
1.6.5 硬化水泥浆体	(61)
1.7 通用硅酸盐水泥的性能	(78)

1.7.1	密度与体积密度	(78)
1.7.2	细度	(78)
1.7.3	需水量(稠度、流动度)	(80)
1.7.4	凝结时间	(81)
1.7.5	强度	(85)
1.7.6	体积变化	(88)
1.7.7	保水性与泌水性	(90)
1.7.8	水化热	(91)
1.7.9	耐热性	(92)
1.7.10	抗渗性	(92)
1.7.11	抗冻性	(94)
1.7.12	抗蚀性	(95)
	习题	(100)

2 特性水泥和专用水泥 (102)

2.1	铝酸盐及耐高温水泥	(102)
2.1.1	铝酸盐水泥	(102)
2.1.2	磷酸和磷酸盐耐火浇注料	(104)
2.1.3	水玻璃耐火浇注料	(105)
2.2	快硬高强水泥	(105)
2.2.1	快硬硅酸盐水泥	(106)
2.2.2	快硬硫铝酸盐水泥	(106)
2.2.3	快硬铁铝酸盐水泥	(108)
2.2.4	快硬氟铝酸盐水泥	(110)
2.2.5	快硬高强铝酸盐水泥	(111)
2.2.6	特快硬调凝铝酸盐水泥	(112)
2.3	抗硫酸盐、中低热及道路水泥	(113)
2.3.1	抗硫酸盐水泥	(113)
2.3.2	中低热硅酸盐水泥、低热矿渣水泥	(115)
2.3.3	低热微膨胀水泥	(116)
2.3.4	低热钢渣硅酸盐水泥	(117)
2.3.5	道路硅酸盐水泥	(118)
2.3.6	钢渣道路水泥	(120)
2.4	膨胀和自应力水泥	(120)
2.4.1	制造膨胀水泥的基本原理	(121)
2.4.2	膨胀水泥的种类	(122)
2.4.3	生产工艺及性能	(123)
2.5	油井水泥	(126)
2.6	装饰水泥	(128)
2.6.1	白色硅酸盐水泥	(128)
2.6.2	彩色水泥	(131)
2.7	砌筑水泥	(132)

2.7.1 《砌筑水泥》(GB/T 3183—2003)	(132)
2.7.2 《钢渣砌筑水泥》(JC/T 1090—2008)	(133)
习题	(133)
3 石膏	(135)
3.1 石膏生产原料	(135)
3.1.1 天然石膏	(135)
3.1.2 工业副产石膏	(136)
3.2 石膏胶凝材料的生产	(140)
3.2.1 石膏的脱水转变	(140)
3.2.2 半水石膏的制备	(143)
3.3 建筑石膏	(144)
3.3.1 建筑石膏的生产	(144)
3.3.2 建筑石膏的性能及其影响因素	(146)
3.4 半水石膏的水化硬化过程	(149)
3.4.1 石膏胶凝材料的水化	(149)
3.4.2 脱水相的水化与凝结硬化机理	(151)
3.4.3 影响半水石膏水化过程的主要因素	(152)
3.4.4 石膏浆体的硬化	(152)
3.5 硬石膏的活化及其应用	(153)
3.5.1 硬石膏的活化方法	(153)
3.5.2 硬石膏胶结料	(154)
3.6 石膏硬化浆体的结构与性质	(154)
3.6.1 石膏硬化浆体的结构	(154)
3.6.2 石膏硬化浆体的强度	(155)
3.6.3 石膏硬化浆体的耐水性	(155)
3.7 石膏胶凝材料的应用	(156)
3.7.1 石膏胶凝材料	(156)
3.7.2 石膏制品	(156)
3.8 石膏的验收与储运	(157)
习题	(158)
4 石灰	(159)
4.1 石灰生产原料	(159)
4.2 石灰的生产	(159)
4.2.1 碳酸钙的煅烧	(159)
4.2.2 石灰品种	(161)
4.2.3 建筑石灰的特性	(162)
4.2.4 建筑石灰的技术要求	(163)
4.2.5 石灰的活性	(165)
4.3 石灰的消解	(166)
4.3.1 石灰的水化	(166)

4.3.2 石灰的水化特点	(167)
4.4 石灰浆体结构的形成	(169)
4.4.1 石灰在水作用下的溶解与分散	(169)
4.4.2 石灰浆体凝聚结构的形成	(169)
4.4.3 石灰浆体结晶结构的形成	(170)
4.5 石灰浆体的硬化	(171)
4.5.1 结晶与干燥附加强度	(171)
4.5.2 碳酸化	(171)
4.6 石灰的应用	(172)
4.6.1 生产建筑生石灰粉	(172)
4.6.2 制备消石灰粉或消石灰浆	(172)
4.6.3 配制石灰砂浆和灰浆	(173)
4.6.4 配制灰土和三合土	(174)
4.6.5 生产硅酸盐制品	(174)
4.6.6 制造碳化制品	(174)
4.7 石灰的验收、储运及保管	(174)
习题	(175)
5 镁质胶凝材料	(176)
5.1 镁质胶凝材料的定义	(176)
5.2 镁质胶凝材料的原料	(176)
5.3 镁质胶凝材料的煅烧	(177)
5.4 镁质胶凝材料的水化	(179)
5.4.1 水化用调和液	(179)
5.4.2 镁水泥的水化产物	(180)
5.4.3 镁水泥硬化体的强度	(181)
5.5 镁质胶凝材料的性能	(182)
5.5.1 水化活性	(182)
5.5.2 黏结性	(182)
5.5.3 耐热与抗冻性	(182)
5.5.4 耐磨性	(183)
5.5.5 返卤起霜性	(183)
5.5.6 耐水性	(183)
5.6 镁质胶凝材料的应用	(183)
5.6.1 镁水泥刨花板、木丝板	(183)
5.6.2 镁水泥地板	(184)
5.6.3 镁水泥混凝土及镁水泥制品	(184)
5.6.4 镁纤复合材料	(185)
5.6.5 镁水泥混凝土太阳灶	(185)
5.7 镁质胶凝材料的储藏和运输	(185)
习题	(185)

6 其他胶凝材料	(186)
6.1 水玻璃	(186)
6.1.1 水玻璃的主要参数	(186)
6.1.2 水玻璃的种类和制备方法	(186)
6.1.3 水玻璃的技术性质	(187)
6.1.4 水玻璃的硬化过程	(188)
6.1.5 水玻璃的应用	(189)
6.2 磷酸盐胶凝材料	(189)
6.2.1 磷酸镁胶凝材料	(190)
6.2.2 磷酸铝胶凝材料	(192)
6.3 地聚物胶凝材料	(193)
6.3.1 地聚物胶凝材料的水化过程和水化产物	(194)
6.3.2 地聚物胶凝材料的力学性能	(195)
6.3.3 地聚物胶凝材料的应用	(197)
6.4 聚合物改性无机胶凝材料	(198)
习题	(199)
附录	(200)
参考文献	(201)

绪 论

1. 胶凝材料的定义和分类

凡能在物理、化学作用下,从具有可塑性的浆体逐渐变成坚固石状体的过程中,能将其他物料胶结为整体并具有一定机械强度的物质,统称为胶凝材料,又称胶结料。

胶凝材料可分为无机和有机两大类。各种树脂和沥青等属于有机胶凝材料。无机胶凝材料按硬化条件可分为水硬性和非水硬性两种。水硬性胶凝材料在拌水后既能在空气中硬化,又能在水中硬化并具有强度,通常称为水泥。如硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥等。非水硬性胶凝材料不能在水中硬化,但能在空气中或其他条件下硬化。只能在空气中硬化的胶凝材料,称为气硬性胶凝材料。如石灰、石膏、镁质胶凝材料等。

依据胶凝材料水化生成物的类别,可将无机胶凝材料分为:以生成水化硅酸钙为主的硅酸盐类;以生成水化铝酸钙为主的铝酸盐类;以生成水化硫铝酸钙为主的硫铝酸盐类等。此外,还有一些别的分类方法。

2. 胶凝材料在国民经济中的作用

胶凝材料不仅广泛地应用于工业建筑、民用建筑、交通、水利、农林、国防、海港、城乡建筑和宇航工业、核工业以及其他新型工业的建设等领域,还可代钢代木生产轨枕、电杆、坑木、压力管、水泥船及海洋开发用的各种构筑物等。同时,它也是一系列大型现代化技术设施和国防工程不可缺少的材料。因此,胶凝材料作为重要的原材料之一,一直受到人们的重视。

在可预见的未来,水泥、混凝土以及其他胶凝材料,仍然是主要的建筑材料。随着科学技术的发展,人类改造自然的能力和规模日益增大,对胶凝材料也提出了一系列新的要求。因此,胶凝材料具有广阔的发展前途。胶凝材料之所以能得到不断发展,还因为它具有下列特点:① 原料丰富,能就地取材,生产成本低;② 耐久性好,适应性强,可用于水中(尤其是海洋中)以及炎热、寒冷的环境;③ 耐火性好;④ 维修工作量小,折旧费用低;⑤ 作为基材组合或复合其他材料的能力强,如纤维增强胶凝材料、聚合物增强胶凝材料,以及纤维-聚合物-胶凝材料多元复合材料等,可以预期,在上述基础上可以发展出一大类新型复合材料;⑥ 有利于有效地利用工业废渣。

胶凝材料的应用已遍及到工业和民用的各个方面并发挥了重要的作用,胶凝材料工业是国民经济中不可忽视的一个产业。随着现代科学技术的发展,其他领域的新技术也必然会渗透到胶凝材料工业中来,传统的胶凝材料工业势必随着科学技术的迅猛发展而发生新的工艺变革和品种演变,应用领域也必将有新的开拓,从而在国民经济中起到更为重要的作用。

3. 胶凝材料的发展简史

胶凝材料的发展史,可追溯到人类史前时期。它先后经历了天然产出的黏土、石膏-石灰、石灰-火山灰及人工配料制得水硬性胶凝材料等各个阶段。古埃及人采用尼罗河的泥浆砌筑未经煅烧的土砖。为增加强度和减少收缩,在泥浆中还掺入砂子和草。大约在公元前 3000~2000 年间,古埃及人

开始采用煅烧石膏作建筑胶凝材料,古埃及金字塔的建造中就使用了煅烧石膏。

古希腊人与埃及人不同,在建筑中所用的胶凝材料是将石灰石经煅烧后而制得的石灰。公元前146年,罗马帝国吞并希腊,同时继承了希腊人生产和使用石灰的传统。罗马人使用石灰的方法是先是将石灰加水消解,与砂子混合成砂浆,然后用此砂浆砌筑建筑物。采用石灰砂浆砌筑的古罗马建筑,其中有些非常坚固,甚至保留到现在。

古罗马人对石灰使用工艺进行过改进,在石灰中不仅掺砂子,还掺磨细的火山灰,在没有火山灰的地区,则掺入与火山灰具有同样效果的磨细碎砖。这种砂浆在强度和耐水性方面较“石灰-砂子”的二组分砂浆有很大改善,用其砌筑的普通建筑 and 水中建筑都较耐久。有人将“石灰-火山灰-砂子”三组分砂浆称为“罗马砂浆”。

中国建筑胶凝材料的发展有着自己特有的一段很长的历史过程。早在公元前5000~3000年的新石器时代的仰韶文化时期,就有人用“白灰面”涂抹山洞、地穴的地面和四壁,使其变得光滑和坚硬。“白灰面”因呈白色粉末状而得名,它由天然姜石磨细而成。姜石是一种二氧化硅含量较高的石灰石块,常夹杂在黄土中,是黄土中的钙质结核。“白灰面”是至今被发现的中国古代最早的建筑胶凝材料。

公元前16世纪的商代,地穴建筑迅速向木结构建筑发展,此时除继续用“白灰面”抹地以外,开始采用黄泥浆砌筑土坯墙。在公元前403~221年的战国时代,出现用草拌黄泥浆筑墙,还用它在土墙上衬砌墙面砖。在中国建筑史上,“白灰面”很早就被淘汰了,而黄泥浆和草拌黄泥浆作为胶凝材料一直沿用到近代社会。

公元前7世纪的周朝出现了石灰,周朝的石灰是用大蛤的外壳烧制而成。蛤壳主要成分是碳酸钙,将它煅烧到碳酸气全部逸出即成石灰。在周朝它就被发现具有良好的吸湿防潮性能和胶凝性能,并在中国历史上流传了很长时间。

在公元5世纪的中国南北朝时代,出现一种名叫“三合土”的建筑材料,它由石灰、黏土和细砂所组成。到明代,出现由石灰、陶粉和碎石组成的“三合土”。在清代,除石灰、黏土和细砂组成的“三合土”外,还有石灰、炉渣与砂子组成的“三合土”。以现代人的眼光看,“三合土”也就是以石灰与黄土或其他火山灰质材料作胶凝材料,以细砂、碎石或炉渣作填料的混凝土。“三合土”与古罗马的三组分砂浆,即“罗马砂浆”有许多类似之处。“三合土”经夯实后不仅具有较高的强度,还有较好的防水性,在清代人们还将它用于夯筑水坝。

中国古代建筑胶凝材料发展中一个鲜明的特点是采用石灰掺有机物的胶凝材料,如“石灰-糯米”、“石灰-桐油”、“石灰-血料”、“石灰-白芨”以及“石灰-糯米-明矾”等。另外,在使用“三合土”时,掺入糯米和血料等有机物。

中国古代建筑胶凝材料发展的进程,是从“白灰面”和黄泥浆起步,发展到石灰和“三合土”,进而发展到石灰掺有机物的胶凝材料。中国古代建筑胶凝材料有过自己辉煌的历史,在与西方古代建筑胶凝材料基本同步发展的过程中,由于广泛采用石灰与有机物相结合的胶凝材料而显得略高一筹。

18世纪后半期,先后出现了水硬性石灰和罗马水泥,这些都是将含有适量黏土的石灰石经煅烧后所得。并在此基础上,发展到用天然水泥岩(黏土含量在20%~25%的石灰石)煅烧、磨细后得到天然水泥。随后,逐渐发展到用石灰石与一定量的黏土共同磨细混匀,经过煅烧制成由人工配料的水硬性石灰。这实际上就是硅酸盐水泥生产的雏形。

19世纪初期(1810—1835年),已开始采用人工配料、高温煅烧再经磨细的方法生产水硬性胶凝材料,其煅烧温度已达到了使物料部分熔融,即产生烧结的程度。1824年,英国的约瑟夫·阿斯普丁(Joseph Aspdin)首先取得了该产品的专利权。因为这种胶凝材料凝结后的外观颜色与当时建筑上常用的英国波特兰岛出产的石灰石相似,故称为波特兰水泥(Portland Cement),我国称之为硅酸盐水泥。它由于含有较多的硅酸钙,不但能在水中硬化,而且强度较高。其首批大规模使用的实例是1825—1843年修建的泰晤士河隧道工程。

硅酸盐水泥的出现,对工程建设起了极大的推动作用。随着现代科技和工业发展的需要,到20世纪初,人们逐渐生产出了各种不同用途的水泥,近半个世纪以来,又陆续出现了硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥等品种,从而使水硬性胶凝材料发展到更多类别。同时,对石灰、石膏等古老的胶凝材料也获得了新的认识,扩大了它们的应用范围,加速了它们的发展。现在,胶凝材料已进入了一个蓬勃发展的阶段。

4. 胶凝材料科学的发展

在胶凝材料的生产实践和科学实践的广泛领域内,人们积累了许多丰富的知识,特别是随着材料科学的形成和发展,人们对胶凝材料的认识正在发生新的深刻的变化。这个变化的特点和趋势是:

(1) 对胶凝材料本身的认识正在逐渐深化,由宏观到微观,并逐渐揭示其性能与内部结构的关系,从而为发展新品种、扩大应用领域提供了理论基础。

(2) 对胶凝材料生产过程的规律和水化硬化过程的规律,人们的认识正在逐渐地从经验上升到理论,从现象深入到本质,从而为有效地控制胶凝材料与制品的生产过程以及采用新工艺、新技术提供了理论基础。毋庸置疑,胶凝材料学作为材料科学的一个重要组成部分正在逐步形成。

(3) 传统的胶凝材料是利用天然原料生产,将来的胶凝材料应该是不用自然资源,而以各类工业废渣为主要原料,制造工艺简单,能耗小,基本上零排放的环境友好型胶凝材料。

胶凝材料学研究的主要内容包括以下几个方面:

- (1) 胶凝材料的组分、结构与胶凝性能的关系;
- (2) 胶凝材料水化硬化以及结构形成过程的规律;
- (3) 胶凝材料硬化体的组分、结构与工程性质的关系;
- (4) 制备具有指定性能与结构的胶凝材料及环境友好型胶凝材料的技术途径。

我们深信,随着胶凝材料科学的发展,胶凝材料与制品工业必将取得新的飞跃。

1 通用硅酸盐水泥

加入适量水后可形成塑性浆体,既能在空气中硬化又能在水中硬化,并能将砂、石等材料牢固地胶结在一起的细粉状水硬性胶凝材料,通称为水泥(Cement)。

水泥的种类很多,按用途和性能可分为:通用水泥、专用水泥和特性水泥三大类。通用硅酸盐水泥为大量土木工程一般用途的水泥,包括硅酸盐水泥(Portland Cement)、普通硅酸盐水泥(Ordinary Portland Cement)、矿渣硅酸盐水泥(Portland Blastfurnace-slag Cement)、火山灰质硅酸盐水泥(Portland Pozzolana Cement)、粉煤灰硅酸盐水泥(Portland Fly-ash Cement)和复合硅酸盐水泥(Composite Portland Cement)。专用水泥指有专门用途的水泥,如油井水泥(Oil Well Cement)、砌筑水泥(Masonry Cement)、道路水泥等。而特性水泥则是某种性能比较突出的一类水泥,如快硬硅酸盐水泥(High Early Strength Portland Cement)、抗硫酸盐硅酸盐水泥(Sulfate Resisting Portland Cement)、中热硅酸盐水泥(Moderate Heat Portland Cement)、膨胀硫铝酸盐水泥(Sulphoaluminate Expansive Cement)、自应力铝酸盐水泥(Aluminate Cement)等。

按所含的主要水硬性矿物,水泥又可分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥(Aluminate Cement)、硫铝酸盐水泥(Sulphoaluminate Cement)、氟铝酸盐水泥(Fluoaluminate Cement)、石膏矿渣水泥、石灰火山灰水泥等。目前水泥品种已达 100 多种。

1.1 水泥的发明与工艺流程

1.1.1 水泥的发明

18 世纪中叶,英国建造灯塔主要用木材和“罗马砂浆”,由于经不住海水的侵蚀和冲刷,灯塔经常损坏。对此,被尊称为英国土木之父的工程师史密顿(J. Smeaton)应聘承担建设灯塔的任务。1756 年,史密顿在建造灯塔的过程中,发现含有黏土的石灰石,经煅烧和细磨后,在海水中的强度较“罗马砂浆”高得多,能耐海水的冲刷。用含黏土、石灰石制成的石灰被称为水硬性石灰。史密顿的这一发现是水泥发明过程中知识积累的一大飞跃,对“波特兰水泥”的发明起到了重要作用。

1796 年,英国人派克(J. Parker)将称为 Sepa Tria 的黏土质石灰岩,磨细后制成料球,在高于烧石灰的温度下煅烧,然后磨细制成水泥。派克称这种水泥为“罗马水泥”(Roman Cement),并取得了该水泥的专利权。“罗马水泥”凝结较快,可用于与水接触的工程,在英国曾得到广泛应用,一直沿用至被“波特兰水泥”所取代。

差不多在“罗马水泥”产生的同时期,法国人采用 Boulogne 地区的化学成分接近现代水泥成分的泥灰岩,也制造出了水泥。这种与现代水泥化学成分接近的天然泥灰岩称为水泥灰岩,用此灰岩制成的水泥则称为天然水泥。美国人用 Rosendale 和 Louisville 地区的水泥灰岩也制成了天然水泥。在 19 世纪 80 年代及以后的很长一段时间里,天然水泥在美国得到广泛应用,在建筑业中曾占据很重要的地位。

英国人福斯特(J. Foster)是一位致力于水泥的研究者。他将白垩和黏土按 2:1 的质量比混合后加水湿磨成泥浆,送入料槽进行沉淀,置沉淀物于大气中干燥,然后放入石灰窑中煅烧,温度以料子中碳酸气完全挥发为准,烧成产品呈浅黄色,冷却后细磨成水泥。福斯特称该水泥为“英国水泥”(British Cement),于 1822 年 10 月 22 日获得英国第 4679 号专利。“英国水泥”由于煅烧温度较低,其质量明显不及“罗马水泥”,所以售价较低,销售量不大。这种水泥虽然未能被大量推广,但其制造方法已是近代水泥制造的雏形,是水泥知识积累中的又一次重大飞跃。

1824 年 10 月 21 日,英国利兹(Leeds)的泥水匠阿斯普丁(J. Aspdin)获得英国第 5022 号的“波特兰水泥”(硅酸盐水泥)专利证书,从而一举成为流芳百世的水泥发明人。他的专利证书上叙述的“波特兰水泥”制造方法是:“把石灰石捣成细粉,配合一定量黏土,掺水后以人工或机械搅拌均匀成泥浆。置泥浆于盘上,加热干燥。将干料打击成块,然后装入石灰窑煅烧,烧至石灰石内碳酸气全部逸出。再将煅烧后的烧块冷却和打碎磨细,制成水泥。使用水泥时加入少量水分,拌和成适当稠度的砂浆,可应用于各种不同的工作场合”。该水泥水化硬化后的颜色类似英国波特兰地区建筑用石料的颜色,所以被称为“波特兰水泥”。

阿斯普丁专利证书上所叙述的“波特兰水泥”制造方法,与福斯特的“英国水泥”并无根本差别,煅烧温度都是以物料中碳酸气完全挥发为准。根据水泥生产一般常识,在该温度条件下制成的“波特兰水泥”,其质量不可能优于“英国水泥”。然而在市场上“波特兰水泥”的竞争力大于“英国水泥”。1838 年重建泰晤士河隧道工程时,“波特兰水泥”价格比“英国水泥”要高很多,但业主还是选用了“波特兰水泥”。很明显,阿斯普丁出于保密原因在专利证书上并未把“波特兰水泥”生产技术都写出来,他实际掌握的水泥生产知识比专利证书上表明的要多。阿斯普丁在工厂生产中一定采用过较高的煅烧温度,否则水泥硬化后不会具有波特兰地区石料那样的颜色,其产品也不可能有那样高的竞争力。

不过,根据专利证书所载内容和有关资料,阿斯普丁未能掌握“波特兰水泥”确切的烧成温度和正确的原料配比,因此他的工厂生产出的产品质量很不稳定,甚至造成有些建筑物因水泥质量问题而倒塌。

在英国,与阿斯普丁同一时代的另一位水泥研究天才是强生(I. C. Johnson)。他是英国天鹅谷怀特公司的经理,专门制造“罗马水泥”和“英国水泥”。1845 年,强生在实验中一次偶然的机会发现,煅烧到含有一定数量玻璃体的水泥烧块,经磨细后具有非常好的水硬性。另外还发现,在烧成物中含有石灰会使水泥硬化后开裂。根据这些意外的发现,强生确定了水泥制造的两个基本条件:第一是烧窑的温度必须高到足以使烧块含一定量玻璃体并呈黑绿色;第二是原料比例必须正确而固定,烧成物内部不能含过量石灰,水泥硬化后不能开裂。这些条件确保了“波特兰水泥”的质量,解决了阿斯普丁无法解决的质量不稳定问题。从此,现代水泥生产的基本参数确定下来。

中国最早的水泥厂是外资企业在澳门开办的青洲英坭厂,建于 1886 年。唐山细绵土厂是中国最早的民族水泥企业,创建于 1889 年,比澳门的青洲英坭厂晚了 3 年,是中国人开办的第一个水泥厂。之后,又相继建成了大连、上海、广州等水泥厂,并根据英文 Cement 的音译将这些工厂的产品称为“细棉土”、“土敏土”、“水门汀”及“洋灰”等。最早使用“水泥”这一名称的是位于湖北省大冶县黄石港明家嘴的“湖北水泥厂”,就是现在的华新水泥股份有限公司的前身,它于 1909 年 5 月 2 日建成投产,日产水泥 180~200 t。

1.1.2 水泥生产工艺流程

水泥的生产工艺流程,按生料制备方法的不同可分为干法与湿法两大类。原料经烘干、粉碎制成生料粉,然后喂入窑内煅烧成熟料的方法称为干法;将生料粉加入适量的水分制成生料球,再喂入立窑或立波尔窑内煅烧成熟料的方法称为半干法,亦可归入干法。将原料加水粉磨成生料浆,再喂入回转窑内煅烧成熟料的方法称为湿法。

20 世纪 50 年代出现的悬浮预热窑,在 20 世纪 60 年代取得了较大发展,大大降低了熟料热耗,20 世纪 70 年代出现的窑外分解技术,使熟料产量成倍提高,热耗也有较大幅度的下降。同时,生料的均化和原料预均化技术的发展,烘干兼粉磨设备的不断改进,使熟料质量进一步提高,冷却机热风用于窑外分解炉,窑废气用于原料及煤粉的烘干,以及成功地利用窑尾废气和窑头冷却机余热进行发电,使余热得到了比较充分的利用。近十年来,随着新型干法生产工艺的进一步优化,环境负荷进一步降低,并且成功研发降解利用各种替代原、燃料及废弃物技术,水泥工业正在以新型干法生产为支柱,向生态环境材料型产业转型。如图 1.1 所示为水泥窑外分解干法生产的工艺流程。

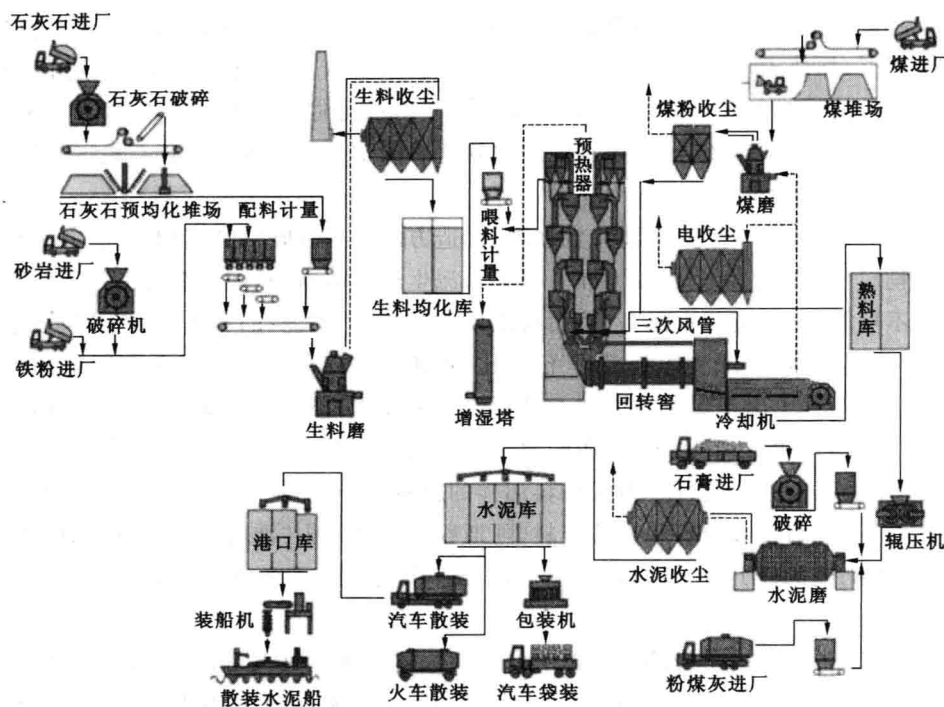


图 1.1 预分解窑水泥厂生产流程示意图

图 1.1 中,石灰石进厂后,经过破碎成为碎石,然后进入石灰石预均化堆场预均化后,再进入原料库。砂岩经汽车运输进厂,经破碎机破碎后进入原料库。铁粉经汽车运输进厂,直接进入原料库。石灰石、砂岩和铁粉按规定的配比经过配料计量后,进入生料磨磨制成生料粉。粉磨后的生料粉进入生料均化库。均化后的生料经喂料计量后进入预热器、分解炉和回转窑进行熟料煅烧。烧成后的熟料进入冷却机冷却,经冷却后的熟料进入熟料库。石膏经汽车运输进厂,经破碎后入石膏库。粉煤灰经汽车运输进厂后直接入粉煤灰库。熟料经辊压机挤压后与石膏和粉煤灰一起按一定的比例进入水泥磨磨制成水泥。制成的水泥入水泥库储存,然后经包装出厂,或者汽车散装出厂,或者经装船机由散装水泥船出厂。煤进厂后入煤堆场进行均化,然后由煤磨粉磨制备成煤粉,供窑头回转窑和窑尾分解炉煅烧之用。煤磨烘干所需的热气体来自冷却机。窑尾预热器出来的高温废气经增湿塔降温后供生料磨烘干生料所用,然后经收尘后排放。冷却机冷却熟料后产生的高温气体,一部分作为二次风直接进入窑帮助窑头煤粉燃烧;另一部分经三次风管输送到窑尾分解炉帮助煤粉燃烧;多余的气体供煤磨烘干或经排气收尘系统排出。

1.2 硅酸盐水泥熟料的组成

由主要含 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的原料,按适当比例磨成细粉烧至部分熔融所得以硅酸钙为主要矿物成分的水硬性胶凝物质称为硅酸盐水泥熟料,简称熟料(Clinker)。

1.2.1 熟料化学成分及矿物组成

1.2.1.1 化学成分

硅酸盐水泥熟料主要由 CaO (简写为 C)、 SiO_2 (简写为 S)、 Al_2O_3 (简写为 A)和 Fe_2O_3 (简写为 F)四种氧化物组成,其含量总和通常都在 95% 以上。如将主要氧化物的含量($w_c + w_s + w_A$)换算成 100%(将 w_F 计算在 w_A 中),则硅酸盐水泥熟料的组成几乎落在如图 1.2 所示的 C_3S - C_2S - C_3A 三角形的图形区域内。

现代生产的硅酸盐水泥熟料,各氧化物含量的波动范围为: w_c 为 62%~67%; w_s 为 20%~24%; w_A 为 4%~7%; w_F 为 2.5%~6.0%。

在某些情况下,由于水泥品种、原料成分以及工艺过程的不同,其氧化物含量也可能不在上述范围内。例如,白色硅酸盐水泥熟料中 w_F 必须小于 0.5%,而 w_s 可高于 24%,甚至可达 27%。除了上述四种主要氧化物外,通常还含有 MgO (简写为 M)、 SO_3 (简写为 $\bar{\text{S}}$)、 K_2O (简写为 K)、 Na_2O (简写为 N)、 TiO_2 (简写为 T)、 P_2O_5 (简写为 P)等。

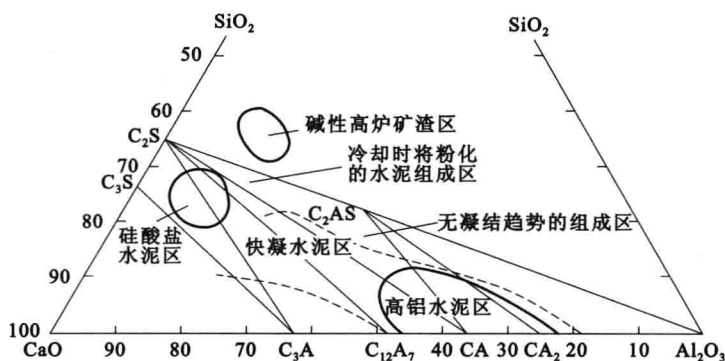


图 1.2 CaO - SiO_2 - Al_2O_3 系统中的水泥区

1.2.1.2 矿物组成

在硅酸盐水泥熟料中 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 不是以单独的氧化物存在,而是两种或两种以上的氧化物经高温化学反应而生成的多种矿物的集合体。其结晶细小,一般为 30~60 μm 。主要有以下四种矿物:

硅酸三钙 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 可简写为 C_3S

硅酸二钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 可简写为 C_2S

铝酸三钙 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 可简写为 C_3A

铁相固溶体,通常以铁铝酸四钙 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 作为代表式,可简写成 C_4AF 。

此外,还有少量游离氧化钙($f\text{-CaO}$)、方镁石(结晶氧化镁)、含碱矿物及玻璃体。图 1.3 为硅酸盐水泥熟料在反光显微镜下的岩相照片。黑色多角形颗粒为 C_3S ;具有黑白双晶条纹的圆形颗粒为 C_2S 晶体;在这两种晶体之间的是反射能力强的白色中间相(浅色)铁相固溶体和反射能力弱的黑

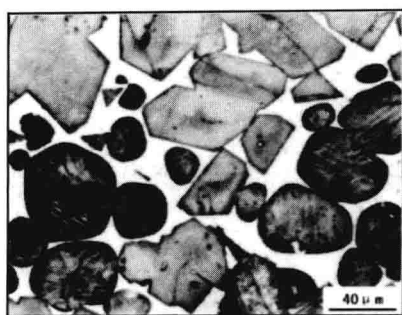


图 1.3 硅酸盐水泥熟料岩相照片

色中间相(深色)铝酸三钙。

通常,熟料中 C_3S 和 C_2S 含量占 75% 左右,称为硅酸盐矿物。 C_3A 和 C_4AF 的理论含量占 22% 左右。在水泥熟料煅烧过程中, C_3A 和 C_4AF 以及氧化镁、碱等在 1250~1280 °C 会逐渐熔融形成液相,促进硅酸三钙的形成,故称熔剂矿物。

(1) 硅酸三钙(Tricalcium Silicate)

C_3S 是硅酸盐水泥熟料的主要矿物,其含量通常为 50% 左右,有时甚至高达 60% 以上。纯 C_3S 只有在 1250~2065 °C 温度范围内才稳定。在 2065 °C 以上,不一致熔融为 CaO 和液相;在 1250 °C 以下,分解为 C_2S 和 CaO ,但反应很慢,故纯 C_3S 在室温可呈介稳状态存在。 C_3S 有三种晶系七种变型:



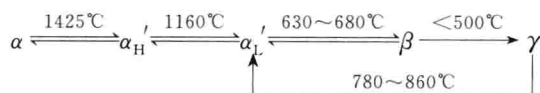
R 型为三方晶系,M 型为单斜晶系,T 型为三斜晶系,这些变型的晶体结构相近。在硅酸盐水泥熟料中,通常不以纯的 C_3S 形式存在,总含有少量 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等,形成固溶体,称为阿利特(Alite)或 A 矿,阿利特通常为 M 型或 R 型。

纯 C_3S 为白色,密度为 3.14 kg/m^3 ,其晶体截面为六角形或棱柱形。单斜晶系的阿利特单晶为假六方片状或板状。在阿利特中常以 C_2S 和 CaO 的包裹体存在。

C_3S 凝结时间正常,水化较快,放热较多,早期强度高且后期强度增进率较大。28 d 强度可达 1 年强度的 70%~80%,其 28 d 强度和 1 年强度在四种矿物中均最高。但 C_3S 的水化热较高,抗水性较差。

(2) 硅酸二钙(Dicalcium Silicate)

C_2S 在熟料中的含量一般为 20% 左右,是硅酸盐水泥熟料的主要矿物之一,在熟料中并不是以纯的形式存在,而是与少量 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 R_2O 等氧化物形成固溶体,通常称为贝利特(Belite)或 B 矿。纯 C_2S 在 1450 °C 以下有下列多晶转变:



(H—高温型;L—低温型)

在室温下, α 、 α_H' 、 α_L' 、 β 等变型都是不稳定的,有转变成 γ 型的趋势。在熟料中 α 型和 α' 型一般较少存在,在烧成温度较高、冷却较快的熟料中,由于固溶有少量 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等氧化物,可以 β 型存在。通常所指的 C_2S 或 B 矿即为 β 型 C_2S 。

α 型和 α' 型 C_2S 强度较高,而 γ 型 C_2S 几乎无水硬性。在立窑生产中,当通风不良、还原气氛严重、烧成温度低、液相量不足、冷却较慢时,则硅酸二钙在低于 500 °C 下,易由密度为 3.28 kg/m^3 的 β 型转变为密度为 2.97 kg/m^3 的 γ 型,体积膨胀 10% 而导致熟料粉化。但若液相量多,可使溶剂矿物形成玻璃体,将 β 型硅酸二钙晶体包裹住,并采用迅速冷却方法使之越过 β 型向 γ 型转变温度而保留下来。

纯硅酸二钙色洁白,当含有 Fe_2O_3 时呈棕黄色。贝利特水化反应较慢,28 d 仅水化 20% 左右。凝结硬化缓慢,早期强度较低,但后期强度增长率较高,在 1 年后可赶上阿利特。贝利特的水化热较小,抗水性较好。

(3) 中间相

填充在阿利特、贝利特之间的物质通称中间相。中间相在煅烧过程中,熔融成为液相,冷却时,部分液相结晶,部分液相来不及结晶而凝固成玻璃体。