

GONGYE FUCHAN SHIGAO YANJIU BAOGAO HUIBIAN

工业副产石膏

《《 研究报告汇编

江苏一夫科技股份有限公司 编撰

中国建材工业出版社



工业副产石膏研究报告汇编

江苏一夫科技股份有限公司 编撰

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

工业副产石膏研究报告汇编 / 江苏一夫科技股份有限公司编撰. —北京: 中国建材工业出版社, 2014. 1
ISBN 978-7-5160-0715-0

I. ①工… II. ①江… III. ①石膏—研究 IV.
①TQ177.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 318999 号

内 容 提 要

本书是江苏一夫科技股份有限公司的科技人员在工业副产石膏方面多年的研究成果和应用实践的总结。内容除了包括已在应用的建筑石膏、粉刷石膏、高强石膏、模型石膏、石膏晶须、硬石膏胶结料等外,还包括正在研究的项目,如硫酸盐复合水泥、石膏晶须造纸、硬石膏合成纸、煅烧硬石膏制备工艺及其胶凝性能、石膏分解制酸等各类工业副产石膏应用。

本书适用于从事与工业副产石膏有关的科研工作者、大专院校有关专业教师、研究生和大学生阅读。

工业副产石膏研究报告汇编

江苏一夫科技股份有限公司 编撰

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: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 17

字 数: 424 千字

版 次: 2014 年 1 月第 1 版

印 次: 2014 年 1 月第 1 次

定 价: 78.00 元

本社网址: www.jccbs.com.cn 微信公众号: zgjcycbs

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

序

我国是天然石膏蕴藏最丰富的国家，现在又是工业副产石膏堆积最多的国家。后者乃某些工业生产过程中排放的废弃物或副产品，其堆积量随工业的发展将与时俱增。在 20 世纪末，我国工业副产石膏的堆积量也只不过两百万吨左右，而今，年排放量就达一亿吨之多。如此大量增长的工业副产石膏，侵占农田，污染环境，这一问题已引起国家有关部门和石膏行业有识之士的高度关注。

一夫新材料科技公司就是较早关注和投入力量进行研究和应用的企业之一，今天他们将多年来的研究应用成果汇编成书，以飨读者，我由衷地表示欢迎和祝贺。

“一夫”的实践证明：凡是天然石膏能做的产品，工业副产石膏同样能做，而且某些方面还有优势，能做得更好。近十多年来，对工业副产石膏的研究和应用已被越来越多的企业和科技工作者所重视，新产品、新技术、新工艺、新装备不断出现，应用面不断拓宽，利用率不断提升，发展的形势可喜。

但应看到，我国工业副产石膏的利用率总体水平还很低，远远跟不上快速增长的要求。这可能因为工业副产石膏的质量波动大、含水量高、含杂质多、颗粒细小、级配不佳等，造成应用上的困难。无疑，这正是我们要深化研究和解决的问题。我想，关键是要提高工业副产石膏的产品意识，制订切实的规范化生产措施，尽可能避免产品质量波动，为开发利用打下基础。再有，要像本书介绍的那样，不断探索新方向，研制新产品，一方面研发新品种水泥、墙体材料和各种石膏粉来提高工业副产石膏的利用率；再一方面，利用高质量的工业副产石膏制作高性能、高品质、高附加值的模型石膏、石膏晶须、化工填料、外加剂和具有特殊用途的新产品，以利企业的发展。如果大家都来关心利用、变废为宝、不懈努力，我相信，污染环境的工业副产石膏必将以新的石膏资源留于后人，到那时才是真正值得高兴和赞颂的时候。

统观全书，“汇编”是一本值得推荐的好书。其内容丰富、新颖，成果翔实，不仅可以从书中获得研究开发的思路和方法，而且可以在具体产品的研究方面得到启发和借鉴。

我预祝，本书的出版对我国工业副产石膏的深入研究和开发利用将发挥很好的推动作用，也希望有关工业副产石膏的著作不断问世。

武汉理工大学

岳文海

2013 年 11 月于武昌马房山

前言

工业副产石膏，又称化学石膏，是指在工业生产过程中排出的以硫酸钙为主要成分的副产品，如磷石膏、烟气脱硫石膏、柠檬酸石膏、盐石膏、氟石膏等。

随着科学技术发展，社会文明进步，在以前被认为不能利用的副产品变成了产品，被列为废渣的副产石膏变成了对社会有用资源的今天，我们的观念也应与时俱进，不能再将其称为“废石膏”或“废渣”了。

改革开放以来，我国的经济虽高速增长，但环境污染也越来越严重，人居环境也在恶化，已经阻碍了社会进步和可持续发展。党中央“十八大”提出了“生态文明”建设的总体发展战略。影响环境的固体废弃物，其中包括各种工业副产石膏，对环境的影响以及可治理办法，是我们密切注意和研究的重要课题。

工业副产石膏的产量太大，其年排放量约一亿吨左右，仅限于目前我国对石膏材料的需求量，不可能消耗掉这么多工业副产石膏，因此，扩大工业副产石膏的应用领域和研究范围，不断提出新方向，研发出新产品至关重要。我们相信，依靠循环利用以及建材行业广大科技人员的聪明才智，肯定能解决好这一问题，为中国经济腾飞和可持续发展做出应有的贡献。

本“汇编”是在上述指导思想下进行编写的，把本公司的科技人员在工业副产石膏方面多年的研究成果和应用实践做一总结，做好承上启下的工作，为今后更大发展做点贡献。除建筑石膏、粉刷石膏、高强石膏、模型石膏、石膏晶须、硬石膏胶结料等已在应用外，目前正在研究的项目还有硫酸盐复合水泥、石膏晶须造纸、硬石膏合成纸、人工硬石膏煅烧温度以及时间和其水化性能、各类工业副产石膏包括热分解在内的循环经济应用等。

在近十余年对工业副产石膏的研究实践中，一夫公司总经理万建东先生付出了极大的艰辛和努力，带领和培养了数十名科技研发人员，做到管理和研发两不误；本汇编资料所列多项成果，在研究试验中许多细节都倾注了两位老人家的毕生精力，他们就是原东南大学资深教授唐修仁老先生和原中国非金属矿协会石膏专业委员会专家组组长丁大武老先生。本书的序作者为原武汉理工大学教授，当今中国石膏理论研究及学术界泰斗岳文海老先生。三位老先生都是近耄耋之年的老人，他们严谨的治学精神、谦虚平和的做人态度非常值得我们学习和敬仰。在此一并向他们表示最诚挚的感谢！

尽管编者付出了一定努力，以求篇幅统一、简洁，但水平所限，距读者要求可能还相差甚远；因收集各方资料，水平参差不齐，粗浅疏漏之处也实所难免，诚望鉴谅并不吝指正。

编者

2013年12月

目 录

第一篇 水泥、胶结料	(1)
超硫酸盐水泥是工业副产石膏应用研究方向之一	唐修仁 王彦梅 谢 波 (3)
三元复合水泥是工业副产石膏应用研究方向之二	唐修仁 谢 波 徐红英 (7)
磷石膏生产硬石膏水泥方案之一	唐修仁 丁大武 徐红英 王彦梅 刘丽娟 (11)
无水石膏水泥研制报告——四川省绵阳市磷石膏制备无水石膏水泥	唐修仁 徐红英 刘丽娟 丁大武 (16)
磷石膏复合材料制备和性能研究	何玉鑫 万建东 诸华军 华苏东 姚晓 瞿县 杨银银 (25)
纤维改性磷石膏基胶凝材料及阻裂作用机制分析	何玉鑫 万建东 刘小全 华苏东 (32)
硬石膏胶结料耐久性研究	唐修仁 (38)
特种化纤改性磷石膏基胶凝材料	田亮 诸华军 何玉鑫 张成楠 (43)
石膏煅烧及亚硫酸钙灰的分解技术研究	唐永波 (49)
第二篇 高强石膏	(65)
脱硫石膏制备高强石膏的工艺参数研究	唐修仁 段珍华 (67)
用磷石膏生产 α 型半水石膏的研究	唐修仁 包文星 (70)
第三篇 粉刷石膏、砂浆	(75)
粉刷石膏综述	唐修仁 徐红英 刘丽娟 丁大武 (77)
底层磷石膏粉刷石膏性能研究	何玉鑫 万建东 华苏东 (82)
利用脱硫建筑石膏制备粉刷石膏的研究	万建东 刘丽娟 (89)
硬石膏基粉刷砂浆的研制	刘丽娟 张秋霞 (92)
脱硫粉刷石膏的研制	刘丽娟 (96)
脱硫石膏保温砂浆研究	吴 伟 陆赛杰 唐修仁 (99)
脱硫硬石膏水泥砂浆的性能研究	刘丽娟 王彦梅 万建东 (103)
第四篇 砌块、砖	(109)
脱硫石膏空心砌块复合自保温墙体研究	刘丽娟 徐红英 陆赛杰 丁大武 唐修仁 (111)
脱硫石膏小型空心砌块的研制	徐红英 刘丽娟 丁大武 唐修仁 (117)
免煅烧磷石膏砖的制备和性能研究	何玉鑫 万建东 华苏东 唐永波 姚 晓 刘小全 (124)

第五篇 膨胀剂	(131)
硬石膏膨胀剂的研究	王彦梅 徐红英 唐修仁 刘丽娟 (133)
第六篇 晶须	(137)
石膏晶须制备的综述	丁大武 唐修仁 唐永波 (139)
硫酸钙晶须的制备技术及应用研究	唐永波 (142)
掺脱硫石膏晶须的水泥性能的研究	何玉鑫 万建东 诸华军 (150)
掺脱硫石膏晶须的脱硫粉刷石膏性能的研究	何玉鑫 万建东 唐永波 (159)
磷石膏晶须多元化应用进展	
何玉鑫 万建东 瞿 县 华苏东 唐永波 刘小全 杨银银	(165)
硫酸钙晶须应用综述	丁大武 徐红英 唐修仁 唐永波 (170)
第七篇 综合利用	(173)
工业副产石膏综合利用技术路径	唐修仁 徐红英 王彦梅 (175)
脱硫石膏综合利用现状	唐修仁 徐红英 王彦梅 刘丽娟 (177)
石膏矿渣绿色材料的研究进展	何玉鑫 华苏东 万建东 (181)
第八篇 已申请的专利	(187)
α 型高强石膏及其制备方法	(189)
一种混凝土膨胀剂	(194)
α 型高强石膏胶结料	(198)
防水防火无机封堵材料	(201)
一种石膏防火涂料	(204)
石膏基粉刷材料	(208)
一种建筑保温砂浆	(211)
石膏专用耐水增强剂	(215)
用脱硫石膏制备改性硫酸钙晶须的方法	(221)
一种化学石膏分解装置	(227)
一种建筑用硬石膏水泥及其生产方法	(231)
一种石膏煅烧系统	(236)
一种石膏钢筋混凝土建筑体系	(243)
一种新型粉刷石膏	(248)
一种新型回转窑	(251)
一种建筑工程用硬石膏胶结料	(255)
第九篇 正在申请的专利	(257)
一种新型Ⅱ型无水硫酸钙合成纸及其制备工艺	(259)
一种硫酸钙晶须合成纸及其制备工艺	(263)

第一篇 水泥、胶结料

超硫酸盐水泥是工业副产石膏应用研究方向之一

唐修仁 王彦梅 谢 波

0 前言

超硫酸盐水泥 (SSC, Supersulphated cement), 也被称为矿渣硫酸盐水泥 (sulphate-activated slag cement), 它的组成通常为矿渣、硫酸盐 (石膏) 及 10% 以下的碱性成分 (如熟料、氢氧化钙等)。超硫酸盐水泥相对于普通硅酸盐水泥而言, 其优点在于水化热低、具有微膨胀特性、优良抗碱集料反应能力、优良抗硫酸盐侵蚀性及高的后期强度等方面, 生产超硫酸盐水泥不需要经过烧成工序, 需要的熟料用量少, 具有更低的能量消耗和更少的二氧化碳排放量, 实现了生态效益和经济效益的兼顾, 是实现水泥乃至建筑业绿色化、低碳化发展战略中重要的一环, 目前已经引起世界各国的广泛关注。

“超硫酸盐水泥”的“超”字有点言过其实, 叫“硫酸盐复合水泥”更确切些。

1 超硫酸盐水泥 (SSC) 的国内外发展现状

1.1 国外 SSC 的发展状况

超硫酸盐水泥的理论基础来源于德国学者 Kuhl 在 1908 年发现的硫酸盐可用作矿渣的激活剂。经过几十年的研究和探索, 世界各国对于 SSC 的研究和应用也有了相应的进展。超硫酸盐水泥最初应用在法国及比利时, 之后德国在 SSC 的研究及应用方面较多。二战期间及战后, SSC 曾作为胶凝材料使用并作为标准水泥进行过大规模生产; 20 世纪 60 年代后期及 70 年代, 德国炼铁原材料的改变使矿渣的水化活性、化学组分发生变化, SSC 受此影响而最终停产, 相应的标准也被一度废止。2003 年后, 在德国, 超硫酸盐水泥再度受到关注。2002 年, 奥地利也生产了超硫酸盐水泥, 产品名为 Slag star 42。该胶凝材料已得到建筑工程局的官方许可, 在奥地利建筑材料市场得以销售。瑞士 A. G r u s k o v n j a k 等通过 XRD、MIP 等各种微观测试技术以及建立模型, 对 SSC 的水化机理进行了较为全面的分析。通过两种不同活性矿渣的对比, 从原材料的溶解速率、水化速率和水化产物等方面, 全面地阐述了 SSC 的强度发展机理, 得出高活性矿渣硫酸盐水泥早期强度相对较高的结论。英国相关研究者进行了养护条件以及温度对 SSC 水化产物稳定性的试验研究。在 25℃ 的养护温度、任何湿度 (11% ~ 100%) 的条件下, 早期的水化产物钙矾石可以稳定存在, 不会转变成单硫型水化硫铝酸钙; 随着养护温度的升高, 钙矾石在碳化作用的影响下变得不稳定。近年来, 为了降低环境负荷, 欧洲各国重新修订或制定相应标准, 研究影响超硫酸盐水泥发展的关键问题, 超硫酸盐水泥研究和实际应用也再度引起重视。

1.2 国内 SSC 的发展状况

我国早在 20 世纪 50 年代末就曾系统研究过 SSC 的生产与使用, 并发现其在应用中存在凝结缓慢、表面易起灰等问题。90 年代初, 武汉理工大学周明凯等人根据硫酸盐激活原

理,利用废石膏、矿渣、少量碱性激活剂研制出路面基层专用水泥,在高速公路投入使用,效果良好。李磊等利用试验室自配的化学激发剂研究了激发剂掺量对 SSC 砌筑砂浆凝结时间、力学性能以及干缩性能的影响,得出自配的适量化学激发剂可以有效地缩短 SSC 的凝结时间,并能提高砂浆强度的结论;在化学激发剂的作用下,体系主要的水化产物是钙矾石相和水化硅酸钙凝胶,较大的柱状钙矾石相对强度的贡献大。以上是我国 SSC 研究试验阶段以及初步应用阶段的成果,为了尽量克服 SSC 存在的缺陷,充分发挥其生态优势及经济效益,有必要对其进行更深入的研究。

2 超硫酸盐水泥 (SSC) 的性能研究

相对于普通硅酸盐水泥而言,超硫酸盐水泥具有水化热低、微膨胀特性、优良的抗碱集料反应能力、抗硫酸盐侵蚀性及高的后期强度等方面的优点;相对于矿渣水泥而言,SSC 矿渣掺量更高,熟料用量更少,因而具有更低的能量消耗和更少的 CO_2 排放量;相对于碱矿渣水泥而言,SSC 的原材料来源更广泛,利废率更高。但 SSC 的缺点也十分明显,如早期塑性阶段不能形成大量的钙矾石,造成水化产物匮乏,进而引起早期强度相对较低;高碳化倾向使得超硫酸盐水泥混凝土的抗冻及抗冻盐的能力下降,表面起灰,抗风化能力差。目前国内关于超硫酸盐水泥的性能研究主要着重于以下几个方面。

2.1 力学性能

影响 SSC 力学性能的主要因素有渣体的类型、碱激发剂的模数及类型、养护温度及湿度等,目前关于 SSC 基本性能的研究主要集中在力学性能、水化产物等方面。通常,SSC 制备的浆体在早期不能形成足够多的钙矾石而强度较低,而 Al_2O_3 含量高的矿渣具有较高的活性,使得 SSC 早期形成钙矾石和 C-S-H 凝胶较多,有利于早期强度的发展。有研究证明,高活性矿渣硫酸盐水泥早期水化速率较快,水化峰值的到来较其他 SSC 水化速率提前 4h 左右,再水化 1d 就可以形成较多的钙矾石,具有较高的早期强度;低活性矿渣硫酸盐水泥,后期强度增长较高,通过掺 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发以后,早期强度形成的钙矾石较多,试样的孔隙率降低,强度有所增长;通过热力学模型对 SSC 水泥浆体早期主要的水化产物进行预测,得到了与强度发展一致的结果。水化产物的种类及数量是影响 SSC 早期强度的关键因素,而温度及养护条件对水化产物钙矾石的稳定性具有重要的影响。研究证明,当养护温度升高到 50°C 甚至 75°C 时,受碳化作用的影响,钙矾石变得不稳定;而此时相对湿度 53% 左右易引起钙矾石向单硫型水化硫铝酸钙的转变。渣体的类型是影响 SSC 水化进程的关键因素,因此矿渣潜在水硬性的激发是关键因素。

2.2 耐久性

对超硫酸盐水泥耐久性的研究,主要包括抗硫酸盐侵蚀性、抗渗性、抗碳化性、抗冻融性以及干缩变形等方面。研究表明,SSC 具有良好的抗硫酸盐侵蚀性和抗渗性能,不仅因其水化形成的水泥石具有更小的孔隙率,且与其更合理、更有利的孔径分布密切相关。超硫酸盐水泥石中,孔径小于 $10\text{\AA}$ 的凝胶孔和过渡孔所占的比例达 70% 以上,孔径大于 $10\text{\AA}$ 的毛细孔或大孔的比例在 30% 以下;而硅酸盐水泥石中,孔径小于 $10\text{\AA}$ 的孔与孔径大于 $10\text{\AA}$ 的孔所占的比例几乎各半。而研究表明,对水泥混凝土有害的孔主要是孔径大于 $10\text{\AA}$ 的毛细孔和大孔,因此超硫酸盐水泥水化形成水泥石的孔径分布和孔隙率必将有助于超硫酸盐水泥抗渗性和抗硫酸盐侵蚀性的提高。SSC 的抗碳化性能较差,有研究者提出,通过适量提

高碱度,保证液相中 Ca^{2+} 的浓度,有利于 SSC 抗碳化性能的提高。抗干缩性能也是影响 SSC 耐久性的关键因素,引起浆体变形,主要有原材料的类型、激发剂的作用及水化生成钙矾石的量。超硫酸盐水泥中各种原材料相互作用,可改变水化基体的孔隙大小与分布,对水泥胶砂早期的干缩性能也有较大影响;碱性激发剂的掺入能够影响超硫酸盐水泥的水化过程,进而对水泥胶砂的干缩性能产生影响;钙矾石是超硫酸盐水泥体系中主要的膨胀源,也是强度的贡献者,强度高的配比水化进程中形成了更多的钙矾石,除了表现出较高的强度,同时也会产生较大的体积膨胀,因此强度高的试件较强度低的干缩率小。

3 应用领域

基于现有的发现,硫酸盐复合水泥用于下列方面较为理想:①大体积低水化热混凝土,例如用于水电厂大坝、地基、防水结构及对控制微细裂缝要求严格的结构单元。②处于侵蚀性环境中的地基用混凝土,其中侵蚀性环境包括侵蚀性土壤、地下水和地面水、输送污水的管道、污水处理厂、与海水接触的工厂以及农业建筑和工厂等。③高水泥用量的混凝土,例如,自密实混凝土和高性能混凝土。④由活性碱集料配制的混凝土。⑤砌筑砂浆是将砖、石、砌块等黏结成为砌体的砂浆,运用钢渣硫酸盐水泥配制砌筑砂浆,既能减少水泥熟料用量、有效利用工业废弃物,而且能获得性能优异的砌筑砂浆,实现生态效益和经济效益的兼顾。

4 应用障碍

超硫酸盐水泥的应用障碍之一是早期强度低、抗碳化性能差,进而导致表面起灰、抗风化能力及抗冻性差。引起早强低的主要原因是 SSC 水化硬化时,由于矿渣特性、液相碱度及养护方式等条件的影响,不能在早期塑性阶段形成足够多对强度起主要作用的钙矾石,导致早期强度低。另一个主要的障碍在于 SSC 抗碳化性、抗冻融性较差,碳化行为会导致出现稳态 CaCO_3 的变体文石和球霏石,在冻融作用下,该变体会快速溶解而呈现出明显的结构不稳定性,导致持续的冻融作用下耐候性变差。目前研究表明,通过 SSC 组分优化,再通过合适的养护工艺等方法,可以适当提高抗碳化性。但还缺乏这方面通用性的基础研究数据支撑,以及相应的水化机理和耐久性的深入研究。

5 发展前景

近年来,为推进建筑材料的多元化发展,降低水泥行业的环境负荷,实现经济利益和环保效益的兼顾,超硫酸盐水泥的研究和实际应用再度提上日程,其研究和应用具有更广阔的发展前景。

(1)符合现代建筑的发展要求,推动建筑材料的多元化发展。随着现代水泥混凝土技术的发展,水泥混凝土组分的多元化已成为一种趋势。尽管目前国内外对矿物掺合料的研究已取得了相当的成果,但仍存在许多问题。如主要集中在数量有限的磨细矿渣粉和硅灰等极少的原材料方面。生产超硫酸盐水泥会用到如磷渣、钢渣等工业废渣体,而这些方面的实际利用率还相对较低,对其还缺乏更深入的研究和创新。所以,当前矿物掺合料的主要研究方向之一是实现建筑材料的多元化,广泛探求各种工业渣体的利用,提高废物利用率,以满足现代混凝土可持续发展的需求。

(2) 产生巨大的经济效益。生产 SSC 的原材料使用矿渣、钢渣、脱硫石膏、氟石膏等工业固体废弃物，属于资源的二次利用，且生产工艺简单，熟料用量少，成本低，效益显著；随着研究的深入，利用含碱的废渣、废液、天然碱及其他新型碱组分，将会进一步促进 SSC 的潜在水硬活性，克服 SSC 的缺陷，使之产生良好的经济效益。

(3) 具有显著的环保意义。SSC 的发展和应用，使继续降低 CO_2 的排放量和节省能量消耗成为可能。相对于盛行的传统硅酸盐水泥的生产而言，SSC 熟料用量仅为 5%，生产过程排放的 CO_2 极低，对有效减少空气污染、循环利用工业废弃物、节约能源，具有显著的环保意义。可以预见，在对超硫酸盐水泥新的认识下，提高工业固体废弃物的利用率，着重解决 SSC 发展和应用中的关键问题，制备出性能优良的超硫酸盐水泥，具有极好的应用前景。

6 结束语

传统的水泥对环境造成了严重的破坏，超硫酸盐水泥熟料用量少， CO_2 排放量极低，是一种新型的在能耗和减少空气污染等诸多方面都优于普通硅酸盐水泥的胶凝材料，是一种符合可持续发展和环保性的“绿色建筑材料”。超硫酸盐水泥不仅能调整水泥工业结构，还能节约资源和能源，大大降低 CO_2 的排放量，具有较高的环境效益和经济优势，值得深入研究与推广应用。

三元复合水泥是工业副产石膏应用研究方向之二

唐修仁 谢 波 徐红英

0 引言

水泥基材料如今已成为不可替代的最大宗人造建筑材料,但其最重要的原材料硅酸盐水泥尚存在一些性能上的不足,主要表现为:早期强度偏低且强度发展慢,标准养护条件下3d强度仅为20~30MPa;此外,硅酸盐水泥硬化浆体后期体积变形较大,易收缩开裂。而铝酸盐水泥具有早强、高强、抗硫酸盐腐蚀、抗海水腐蚀等特点,但是在服役期间会因其晶型转变引发结构变化,使晶体间结合力降低,导致强度倒缩。为了充分发挥硅酸盐水泥和铝酸盐水泥的优点,抑制各自的缺点,人们越来越重视硅酸盐水泥和铝酸盐水泥的混合使用。两种水泥混合后可组成硅酸盐水泥-铝酸盐水泥二元混合体系,其凝结时间将缩短;更重要的是该体系既能保留硅酸盐水泥的后期强度,又能利用铝酸盐水泥的早强特性,还能避免铝酸盐水泥因水化产物晶型转化而产生的后期强度损失。在二元体系中添加石膏组成三元混合体系(三元体系),还能利用三者之间反应形成钙矾石的特性,使之具有快速硬化及收缩补偿等功能。硅酸盐水泥和铝酸盐水泥的混合不仅能在性能上取长补短,而且工艺过程简便容易控制,其应用与理论研究也越来越受到人们的重视。本文阐述了近年来国内外硅酸盐水泥、铝酸盐水泥和石膏混合体系的研究结果,并在此基础上提出了今后尚待研究的问题。

1 硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系

1.1 石膏的作用

无论在硅酸盐水泥、铝酸盐水泥还是其混合体系中,石膏都对水泥的水化过程起重要作用。石膏通常在水泥中的作用是调节凝结时间,也会适当提高水泥的强度。研究发现,掺二水石膏在一定程度上可以使硅酸盐水泥凝结时间延长,其主要原因是二水石膏溶解快,在水化初期较快较多地提供 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 能迅速与水化活性较高的含铝矿物反应生成钙矾石,发挥缓凝作用。由于二水石膏中 SO_4^{2-} 的溶出速度比无水石膏快,在其他条件相同的情况下,掺二水石膏的水泥生成的钙矾石数量较掺无水石膏的多,因而表现为掺二水石膏的水泥强度较高;但当掺量过高时,过量的 SO_4^{2-} 易导致水化后期继续生成钙矾石,使浆体膨胀开裂,此时掺二水石膏的水泥的强度显著低于掺无水石膏的水泥。二水石膏对钙矾石生成的影响集中在早期(此时浆体强度还不太高),大量钙矾石的生成在宏观上虽然使得浆体刚度增大,但后期过多的膨胀使强度明显下降。而无水石膏使钙矾石生成的时间变长,浆体强度的发展减少了膨胀。总之,在混合体系中加入适量石膏,会使水泥浆产生足够的 SO_4^{2-} 促进钙矾石的形成,而针棒状的钙矾石晶体相互搭接后形成网状结构,具有较好的韧性,可有效提高混合体系的早期强度,并使硬化体中的残余水减少,从而降低硬化浆体的干燥收缩。三元体系的早期水化主要由钙矾石的生成所控制,而石膏对三元体系性能的影响主要基于对钙矾石生

成的影响。

1.2 三元体系的性能

1.2.1 凝结时间与力学性能

铝酸盐水泥及石膏掺量对三元体系的凝结时间起关键作用。随着铝酸盐水泥掺量的增加,凝结时间缩短。铝酸盐水泥掺量大于6%时,凝结时间明显缩短,主要原因是铝酸盐水泥的主要矿物水化速度较快,加入石膏后,会促进钙矾石的形成,从而加速凝结。但铝酸盐水泥掺量小于6%时,三元体系的凝结时间较硅酸盐水泥明显延长,尤其在石膏掺量超过10%时,凝结时间较单独的硅酸盐水泥延长1倍,呈现缓凝状态。铝酸盐水泥及石膏的掺量也是决定三元体系力学性能的关键。当铝酸盐水泥取代20%硅酸盐水泥时,三元体系的早期强度最高。随石膏掺量的增加,三元体系的抗压强度增大。当铝酸盐水泥掺量高于10%时,加入适量的石膏,能够改善三元体系的早期强度,石膏掺量为5%~12%时,甚至可提高后期强度。但是石膏掺量大于铝酸盐水泥掺量时,会导致三元体系强度明显降低,特别是后期强度。这是因为石膏过量时,钙矾石生成量过大,积聚迅速,形成的浆体结构不利于强度的发展。尤其当石膏不能在早期完全反应时,后期还会生成延迟钙矾石及石膏,造成三元体系后期安定性不良,强度下降。温度及石膏种类对三元体系的力学性能也有显著影响。掺无水石膏三元体系的28d抗压强度和抗折强度随温度的升高(0~20℃)先增大后降低,在10℃时达到最大值;而掺半水石膏三元体系的28d抗压强度和抗折强度随温度的升高一直增大;在0~10℃时,掺无水石膏三元体系的抗压强度和抗折强度均高于掺半水石膏三元体系。因此,三元体系要在低温下获得较高的抗压强度和抗折强度,掺无水石膏更加合适。Maier研究掺 α -半水石膏的三元体系后得出:①掺 α -半水石膏能够显著缩短凝结时间;②掺30% α -半水石膏的三元体系,铝酸盐水泥掺量小于60%时,7d强度非常低,而且随铝酸盐水泥掺量的增加,7d强度不断降低,仅当铝酸盐水泥掺量大于60%时,7d强度才逐渐上升。黄明城等发现,石膏的掺入能提高三元体系的强度, β -半水石膏的作用大于二水石膏,但石膏掺量过大,会导致三元体系在水化后期形成过量钙矾石而产生膨胀,对强度发展产生不利影响。

1.2.2 体积变形

铝酸盐水泥及石膏的掺量对三元体系体积变形具有显著影响。掺入适量石膏可以减小三元体系的干缩率,但掺量过大会导致三元体系在硬化后期形成过量二次钙矾石而产生有害膨胀。无水石膏的掺量越高,钙矾石的生成量越大,三元体系的膨胀率越大。铝酸盐水泥掺量增加(10%~40%),三元体系的膨胀率下降(24h膨胀率由0.047%降为0.002%)。Hirano等发现,三元体系存在两种体积变形形式:收缩—膨胀—收缩,即三元体系先收缩,后膨胀,再收缩;收缩—稳定—收缩,三元体系没有出现膨胀阶段,而经过开始的快速收缩之后到达一个稳定阶段,然后继续收缩。当石膏掺量高于铝酸盐水泥和硅酸盐水泥时,发生前一种变形形式;反之,发生后一种变形形式。黄明城等指出,石膏的掺入能有效减小三元体系干缩,其中二水石膏的作用大于 β -半水石膏。但是,Kighelman等的研究表明,膨胀总量不与钙矾石的生成量成正比,如以硅酸盐水泥为主的三元体系较以铝酸盐水泥为主的三元体系,钙矾石生成的速度低且数量少,但其膨胀量很大。

1.3 混合体系的水化硬化机理

1.3.1 二元体系

硅酸盐水泥的水化产物主要为水化硅酸钙凝胶、氢氧化钙及水化硫铝(铁)酸钙(单硫型或三硫型)晶体,而铝酸盐水泥的水化产物主要是水化铝酸钙晶体和铝胶。硅酸盐水泥与铝酸盐水泥混合后,硅酸盐水泥中的石膏和由硅酸三钙水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 均能加速铝酸盐水泥的凝结,且铝酸盐水泥的水化产物 CAH_{10} 和 C_2AH_8 以及 CAH_3 凝胶遇 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 立即转变成 C_3AH_6 ; 硅酸盐水泥中的石膏被铝酸盐水泥消耗后,就不能起到应有的缓凝作用;同时, C_3S 的水化又由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被消耗而加速。因此,二元体系的早期水化非常迅速,往往表现为快凝甚至速凝。Czernin 指出,硅酸盐水泥一旦与水接触就会产生过饱和的 CaO 溶液,而 CaO 与 Al_2O_3 能立即反应,因此二元体系发生快凝。Robson 也认为,各种不同的因素结合在一起而导致快凝,石膏和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 都加速了铝酸盐水泥的凝结,硅酸盐水泥中加入铝酸盐水泥后快凝是由硅酸盐水泥中的石膏与铝酸盐水泥水化后生成的水化铝酸钙反应生成钙矾石而引发的,Gu 等也赞同 Robson 的上述观点。Gu 等推测,铝酸盐水泥对二元体系强度不利的原因主要是水化早期生成了较多的钙矾石,包裹在未水化颗粒表面,从而延迟了硅酸盐水泥的水化。利用环境扫描电镜,的确观察到膜状水化产物包裹在未水化颗粒表面,但该膜很薄,因此无法鉴定其组分,并推测除钙矾石外亦包含铝胶或水化铝酸钙等物质。而 Rao 等指出,铝酸盐水泥中的 CA 和硅酸盐水泥中的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 共同水化,主要形成水化钙黄长石(C_2ASH_8),这样便抑制了 C_3AH_6 的生成,从而使硬化水泥浆体的强度持续上升。而那些 CaO 含量较高的铝酸盐水泥物仅在浆体中能与 CO_2 接触处被发现,且以低碳型水化碳铝酸钙形式存在。

1.3.2 三元体系

三元体系的早期水化主要由钙矾石的形成所控制,即液相中的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 通过成核、析晶长大而形成钙矾石。与二元体系的石膏是由硅酸盐水泥和铝酸盐水泥提供不同,三元体系的石膏除此以外还有额外掺加。无论是哪种石膏,铝酸盐水泥与硅酸盐水泥混合体系中水化产物的种类是相同的,只是生成的钙矾石和其他水化产物的速度和数量不同。但掺加适量的无水石膏,钙矾石形成得快, C_3S 水化后的 C-S-H 凝胶填充在骨架之间,针棒状的钙矾石与其他水化产物紧密结合,结构致密,水泥的早期强度发展较快。掺不同类型石膏的三元体系的力学性能差别较大,这与石膏的溶解度和溶解速率相关。

2 应用

国内外不乏基于三元体系而发展起来的材料,此类材料的性能优势主要体现在:快凝、早强、微膨胀(可补偿收缩)。Laxmi 等以硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、无水石膏(二水石膏经过 $350\sim 380^\circ\text{C}$ 煅烧所得)、氯化钙、磨细砂和其他掺合料为基础,混匀磨细至比表面积为 $470\text{m}^2/\text{kg}$ 左右,研制出快凝高强材料(申请了专利),其凝结时间在 15min 以内,1h、2h、8h、24h 强度分别为 20MPa、23MPa、45 MPa、70 MPa,并具有一定的膨胀性能(3d 膨胀率可达 0.2%),可用于采矿工程、隧道工程、大坝抢修以及各种防御设施抢修工程。Mikhaiov 研制出由 67%硅酸盐水泥、18%铝酸盐水泥和 15%二水石膏组成的自应力水泥。刁桂芝等选择将硅酸盐水泥与熔融法生产的铝酸盐水泥进行混合,并加入二水石膏和熟石灰(85%硅酸盐水泥、5%铝酸盐水泥、4%二水石膏和 6%熟石灰),大幅度提高了混合体系的

早期强度和后期强度,并使凝结时间缩短(初凝时间为 50 min,终凝时间为 84min),亦使干燥收缩率低于硅酸盐水泥,且未发现强度倒缩现象。刘成楼以 20% 硅酸盐水泥、10% 铝酸盐水泥、7%~8% 无水石膏、35%~45% 河砂、20% 可再分乳胶粉、2%~3% 粉煤灰、2%~4% 硅灰、0.1% 葡萄糖酸钠和 0.08% 糖钙等为原料配制出一种快凝高强的水泥基自流平砂浆。李英丁等采用三元体系配制了无收缩灌浆,其在铝酸盐水泥取代 20% 硅酸盐水泥时凝结时间为 130min,1d、3d、28d 抗压强度分别为 42MPa、56 MPa、86 MPa,24h 膨胀率为 0.029%。国内还报道了三元体系制备的可满足建筑上高标准要求的若干特种砂浆,例如,体积稳定的自流平砂浆,缩短工期或适于冬期施工的快凝快硬高强砂浆,具有膨胀特性的修补砂浆、堵漏砂浆,可操作时间长、流动性大、早强、高强、微膨胀的高性能灌浆料、瓷砖黏结砂浆等。此外,20 世纪 80 年代,基于硅酸盐水泥与铝酸盐水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与无水石膏或半水石膏在 60℃ 以上急剧反应形成钙矾石的原理,日本积水化学公司生产出建筑外墙板,由于在加热加压过程中只需保持 30min 即可成材,从而可大幅度缩短水泥制品的生产周期,给大型板材连续机械化生产创造了条件。

3 展望

研究硅酸盐水泥与铝酸盐水泥的混合,并引入其他矿物和化学外加剂,改变和突破传统的硅酸盐水泥与铝酸盐水泥的水化产物体系,对克服两种水泥体系各自的缺点,开发不同性能干混砂浆的研制具有重要意义。这方面的研究虽取得了一定进展,但在以下方面仍有待深入开展:① 针对耐久性,应广泛研究硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系的长期性能、微观结构演变及其相互关系。② 基于施工时的气候条件,应深入研究不同温度下、不同胶凝材料比例条件下,硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系在强度及工作性等方面的性能,制备能满足不同施工条件的特种胶凝材料。