

粉体改性与水泥的高性能化

韩仲琦

(天津水泥工业设计研究院, 天津 300400)

摘 要: 建筑技术的进步对水泥的性能和品质提出了越来越高的要求, 为了满足这些需求, 水泥本身的改性是重要的技术措施。本文中介绍了水泥粉体改性的主要方法和对提高水泥性能的作用, 提出了粉碎机械力化学法和球形水泥技术在水泥基材料中的应用研究, 并认为这是应该关注的水泥粉体改性问题。

关键词: 表面改性; 高性能水泥; 功能水泥

中图分类号: TQ172.7

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)05-0043-04

Powder Modification and High-performance Cement

HAN Zhong-qi

(Tianjin Cement Industry Design & Research Institute,
Tianjin 300400 China)

Abstract: The progress of construction technology set the more and more high request to the cement performance and the quality. For satisfying these the request, the cement modification is the important technical measure. The main methods of the cement powder modification and the functions of the cement performance of right exaltation are introduced and the applied researches of the mechano-chemistry process and the sphere cement technology in the cement based materials are proposed. It is considered that the cement powder modification must be paid a good deal of attention.

Key words: surface modification; high-performance cement; functional cement

水泥是一种重要的基础原材料, 由于水泥的用量大、用途广、性能稳定且耐久性好及其制品结构性能优良, 所以水泥是建筑工程和各种构筑物不可或缺缺少的大宗材料, 而且在今后相当长的时期内, 不可能会有别材料可以完全代替它。

对水泥粉体进行改性的主要目的是为了得到不同性能和不同品质的水泥, 以满足建筑工程或水泥制品的需要。例如, 随着建筑物的高层化、大型化及耐久化, 对混凝土的施工性、强度和长寿命的要求也

越来越高了, 在港口、机场、桥梁建设时又需要一些特殊性能的水泥, 这就要求水泥必需实现高性能化和多功能化。

水泥的改性是通过物理法或化学法使水泥粉体产生物理化学变化并使其性能发生变化, 在粉体工程中常常采用的粉体表面改性技术, 也在水泥工业中得到了很好应用。

1 水泥粉体的改性目的

水泥是水硬性胶凝材料, 被广泛应用于各种建筑工程和结构工程中。为了满足水泥应用的各种性能要求, 而出现了多品种水泥和各种功能水泥。概括起来说水泥的改性是水泥应用的需要。当然, 在水泥制备过程中, 许多粉粒体物料也要进行改性, 以适应生产工艺的需要, 本文没有述及。建筑工程与水泥制品对水泥的性能的要求如下。

1.1 对水泥强度的要求

一般来说, 水泥抗压强度越高性能越好, 因为各种建筑工程主要是利用水泥的抗压强度, 所以随着高层、大型建筑结构的出现, 对混凝土的强度要求越来越高。水泥不是最终产品, 水泥的性能要通过混凝土或通过水泥制品的形式来体现。

1.2 对特种水泥的需求

水泥水化时会生成热, 因此有时会使构筑物因热膨胀而损害, 像三峡大坝那样的特大体积和面积的混凝土构筑物就需要低放热性的水泥, 即大坝水泥; 为了美化环境需要白色水泥和彩色水泥等, 这些都是对特种水泥的需求。

1.3 军工的需要

在防原子辐射的特殊军事工程、牢固的防御工事、军事指挥中心、要塞和堡垒的构筑物等方面, 都需要特殊功能的水泥进行修建, 例如防原子辐射水泥、快硬高强水泥等。

1.4 对新型功能水泥的需要

通过水泥改性所得到的各种特殊功能水泥, 可

收稿日期: 2006-10-13。

第一作者简介: 韩仲琦(1939-), 男, 教授级高级工程师。电话: 022-26915330, 传真: 022-26915341, E-mail: jinhan0225@sina.com。

以满足水泥应用时的特殊需要,例如:陶瓷水泥(硬度可与硬塑料媲美)、碳纤水泥(耐高温、阻燃性好)、木质水泥(其制品能像木材一样锯切、钉割和开螺孔)、变色水泥(可预报天气、湿度的变化)、夜光水泥(贮存白天的日光及来往车辆的灯光,夜晚时闪闪发光,构成‘夜光公路’)等。

2 水泥粉体的改性方法

(1) 改变原料配料方案,制备不同品种水泥。改变水泥品种主要依赖水泥原料的配料方案变化,从而达到产品性能的改变。这种改性采用的是水泥物理化学法。

熟料的矿物组成决定了水泥水化速度、形态以及彼此构成网状结构时各种链的比例,因此对强度的增长起着很重要的作用。为了得到某品质的水泥(如快硬、低放热性、膨胀性低等),可通过设计熟料矿物含量和熟料率值,求出原料的配料量。

(2) 控制水泥细度、制备不同强度等级的水泥。水泥的粉磨细度与强度有着密切关系。水泥细度可以用不同的指标来说明,如筛余、比表面积、颗粒平均粒径或颗粒级配等。水泥颗粒越细强度越高,水泥的标号也越高,尤其是早期强度。后来人们注意到更应注意水泥中是否含有粗粒,因而发展用筛余来表示细度,欧洲采用标准筛是 90 μm 筛,美国最先采用筛孔 74 μm 和 44 μm 的 200 目筛和 325 目筛,但有些国家在采用细筛的同时还限制了 90 目筛(筛孔 200 μm)的筛余量。此外,水泥颗粒级配不当会影响水泥标准稠度的需水量或和易性,因此合适的粒度分布也是重要的。

20 世纪 50 年代以后,水泥工业使用了比表面积来从另一角度表示水泥细度,这不但可以反映水泥颗粒的粗细还可表示粉磨水泥时输入的能量多少,也反映了水泥水化能力的高低,因为任何反应速度都随反应物质表面积的增大而加快。

我国水泥细度用 80 μm 筛孔的标准筛筛余百分数表示,例如硅酸盐水泥的细度为 80 μm 筛孔的筛余小于 15%,当用透气法测定水泥比表面积时,普通硅酸盐水泥的比表面积范围在 250~350 m^2/kg 。

在水化过程中,由于水泥颗粒被 C-S-H 凝胶包裹,反应速率逐渐为扩散所控制,当包裹层厚度达到 25 μm 时,扩散非常缓慢,水化逐渐停止。因此粒径

在 50 μm 以上时,水泥颗粒就有可能存在未水化的内核部分。

一般情况下,水泥强度与比表面积成正比,尤其对早期强度影响最为明显,但扩散逐渐控制水化进程,比表面积的作用也逐步减弱,水泥浆体硬化 90 d 以后,细度对强度已几乎没有影响。可以说提高细度的效果对原来较粗的水泥比较有利。

(3) 利用不同的粉磨方法改变水泥颗粒特性。随着水泥粉磨技术的不断进步与发展,出现了多种粉磨设备,如球磨机、立式磨、辊压机和筒辊磨等,并且以这些设备加上选粉机又组成多种粉磨系统,一般认为以立式磨或辊压机作为预粉磨设备、以球磨机为终粉磨设备的粉磨系统,具有很好的节能粉磨效果。

然而不同的粉磨设备或粉磨系统对水泥颗粒特性(如比表面积、颗粒级配、颗粒形貌等)有一定影响,在其它各种因素相同的条件下,水泥颗粒分布对水化过程及强度的影响是: <30 μm 的颗粒对强度起主要作用,0.1~10 μm 颗粒主要对水泥早期强度有作用,10~30 μm 颗粒对水泥后期强度贡献大。当用同一水泥厂的熟料和石膏,用不同粉磨机进行粉磨试验时,水泥强度的数值列于表 1。试验中还对各粒级范围内的水泥矿物含量(如 C_3S 和 C_2S)进行了测定,用于比较易磨性。

由上述试验得出的几点结论是:(1) 不同粉磨方法制成的相同比表面积的水泥强度差异较大,强度大小的顺序是:立磨水泥、球磨水泥、振动磨水泥。这是因为不同的粉磨方法得到的水泥颗粒粒度分布不同,各龄期水泥强度与 3~30 μm 颗粒含量相对应。(2) 相同粉磨方法制成的水泥,比表面积越大强度越高,且振动磨水泥的 3 μm 以下颗粒含量增加较快、最为明显。(3) 立磨的颗粒级配较窄,且细粉含量高,其他粉磨设备颗粒级配则较宽,在同一粉磨设备情况下,水泥颗粒的球形度随比表面积的增大而增大。(4) 水泥的颗粒形貌与水泥性能有着密切的关系,水泥球形度低(球形度的定义:具有与颗粒相等体积的

表 1 不同粉磨设备的水泥抗压强度

Tab.1 The compresses strength of cement produced by different mill

试样	粉磨设备	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	抗压强度 /MPa		
			1d	3d	28d
1	立 磨	307	22.3	41.2	69.2
2	球 磨	313	16.8	33.8	59.9
3	振动磨	311	16.6	29.8	55.8

球的表面积与实际颗粒的表面积之比), 摩擦阻力大, 使得水泥流动度变小, 标准稠度需水量增大, 使得强度减小; 而另一方面, 由于水泥强度的产生主要是由于水泥颗粒及水化产物之间相互连生、搭接, 可以抵抗外力的作用。水泥球形度高时, 虽然使得标准稠度需水量减少, 避免产生泌水现象, 但同时水泥中的多角形颗粒减少, 不利于颗粒间的搭接, 降低了强度。在比表面积增大的情况下, 水泥水化面积增大, 水化速率增加, 水化程度变大, 有益于水泥颗粒及水化产物之间的相互搭接, 此时再加上球形度增大使得水泥流动度变大, 标准稠度需水量减少, 这些变化都使得水泥的强度增加。(5) 球磨与振动磨的水泥产品球形度最高, 而立磨水泥球形度较低。(4) 粉碎机机械力化学效应。所谓机械力化学是指通过压缩、剪切、摩擦、延伸、弯曲、冲击等方法对固体、液体等物质施加机械能而诱发这些物质的物理化学性质变化, 以促进其与周围的气体、液体、固体的相互作用。机械力化学同热力学、电化学、光化学等一样是化学领域的一个分支, 作为一门新的学科, 目前在材料科学和水泥技术等领域也有了一些探讨和研究。

近年来采用机械力化学法, 使用粉体工业原料, 将无机物-有机物、无机物-金属、有机物-金属等组合而成精细复合材料已成为可能, 这也是超细颗粒与机械科学的交叉问题, 利用机械方法也可得到纳米颗粒, 因此可对原有粉体改性或制备出新材料。

机械力化学的机理逐步被探明, 由于机械力化学效应引起的粉体活性增强的原因, 一般有格子缺陷或格子畸变的原因, 还有比表面积和表面能的原因。粉体的比表面积在粉体反应中既是动力学、又是热力学的重要参数。比表面积大, 反应面积增加, 反应速度加快, 所以活性大, 当粉碎达到微细化, 使比表面积增加时, 再伴随着格子畸变、格子不规则, 就会使表面能增加。

机械力化学在水泥工业中的应用可举例如下: 水泥生料需经烧结工艺才能发生物理化学变化生成熟料, 因此熟料的烧结性能直接影响到熟料的物性, 所以可利用机械力活化进行前处理, 使之易于烧结。我们若将水泥原料经超细粉磨等处理, 使其获得最佳的机械力活化效果, 在高温下煅烧时, 烧结时间可能缩短或使烧成温度降低到 1450 以下。

此外, 电厂的粉煤灰经机械力活化, 使其各氧化物参与水化, 可作为新资源, 在水泥粉磨时作为掺合

料使用。

现在已有许多研究者指出, 将矿渣粉磨到比表面积 400~600 m²/kg, 作为混合材以较大比例加到水泥中, 而水泥强度不变, 并且对水泥后期强有好处, 这就是细掺合料技术。可将工业废渣的利用提升到工业废渣资源化的高度, 成为水泥性能调节型材料。

(5) 球形水泥技术

球形颗粒对水泥或混凝土流动性的作用。当水泥颗粒是球形时, 由于颗粒本身易于转动, 因此颗粒与颗粒之间具有轴承滑动作用, 因此可提高水泥或混凝土的流动性。另外球形水泥颗粒比一般不定形水泥颗粒的充填特性好, 因此水化后的硬化体组织致密, 混凝土的强度和耐久性都可以提高。

高速气流冲击法机理。现在普遍认为高速气流冲击法是最有效的球形化方法。采用高速气流促使水泥颗粒相互撞击, 磨去棱角, 在初期粉碎后微细颗粒产生了附着、固化并进行了球形化处理, 这种现象称之为“自己调和”。其原因是由于水泥或熟料颗粒带有正电荷, 而石膏和水泥粉磨时的一部分混合材细颗粒带有负电荷, 石膏易于粉磨, 所以比表面积增加很快。由于静电引力作用使石膏细颗粒与熟料颗粒或混合材颗粒连接生成粘结剂作用, 促进了颗粒间的附着和团聚, 使颗粒形成多层结构, 产生“球形颗粒”。概括起来说, 高速气流冲击法是通过自己调和过程使纳米级颗粒在细颗粒表面富集而成为微型胶囊的水泥球形颗粒。

球形水泥的作用。高速气流冲击法一般可使水泥颗粒球形度由 0.67 提高到 0.85, 并且 40 μm 以上颗粒基本消失, 单位质量的比表面积减少约 20%, 3 μm 以下颗粒也减少, 粒度分布变窄, 表观密度增大 20%, 充填性提高。

这种方法可以保持原化学组成不变, 当水泥水化时不仅使形成一定厚度水膜所需的水量减少, 而且能减少颗粒相互间的摩擦, 产生能提高流动性的轴承效应, 由此显著减少了水泥水化需水量, 提高了混凝土的强度和耐久性, 强度可提高约 30%以上。

3 高性能水泥研究的主要内容

水泥是一种处于介稳状态的矿物粉体材料, 通过水化后产生水化物, 水化物彼此键合并逐渐硬化成为具有强度的硬化体。水泥从制备到应用, 不单是

复杂的粉体工程,而且是一个从稳定态到介稳态,又从介稳态向较稳定的状态过渡的过程。所以为了提高水硬性就要提高水泥熟料矿物的介稳性,使其尽量处于高能态,但为了提高耐久性就要提高水化物的稳定性,尽量降低其能态。

为了得到高性能,我们要考虑采用上述的各种改性方法,其主要研究目标如下:

(1) 通过水泥熟料矿相体系的优化与改进,使水泥高强度化、高性能化。发现新的水泥矿相形成机理,使水泥生产能耗降低,矿相晶格缺陷增加,突破矿相低温生成与高位能的矛盾。

(2) 深入研究水泥颗粒微细化理论和最佳级配的理论,提高水泥熟料颗粒水化率,提高水泥内部潜能利用率,并使水泥基材料有高致密性和高耐久性,例如用体积增大型水化产物增加组织结构的致密性,用须状等特殊形状的水化产物增加浆体的强度和韧性,通过亚微米级或纳米级的微细水化产物共生复合化实现物理性能的突变,调整水泥颗粒形状和颗粒级配,将水泥各组分控制在不同粒度范围,达到体系最紧密堆积,需水量减少。

(3) 研究不同熟料的复合,不同熟料与混合材的复合、不同颗粒尺寸材料的复合,以及有机与无机的复合,增加水泥水化密实性和耐久性。

(4) 对混合材料进行物理化学预处理(如用机械力化学法),使之微细化、活性化,具有性能调节功

能,使混合材的水化产物在水泥中起到结构致密性、胶结性和耐久性作用。

4 结 语

水泥粉体的改性不单有粉体表面改性的内容,而且还有水泥化学方面的内容,因为可通过改变原料配料方案来改变水泥的应用性能,所以水泥的改性,在水泥工艺学中具有很重要的意义。

本文中介绍了水泥改性的目的和方法,其中粉碎机械力化学法和球形水泥技术在水泥基材料中的应用研究是值得关注的,也是材料科学的重要内容,虽然还在深入研究之中,但已越来越引起人们的重视。

支配水泥和混凝土性能的水泥粒度范围在 10~100 μm ,从材料科学与材料设计观点出发,需要用粉体技术和纳米技术改善提高水泥及水泥基材料的性能。

参考文献(References):

- [1] 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [2] 曾凡, 胡永平. 矿物加工颗粒学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1995.
- [3] 山田一夫, 高桥智雄, 松久真人. ポリカルボン酸系分散剤添加セメントペーストの流重性に及ぼす分子構造と水セメント比の影響[M]. セメント・コンクリート論文集. 1998, 52: 158-165.

握行业脉搏 浓缩技术精华 满足读者需求 指导企业生产

欢迎订阅 2008 年《粮食流通技术》

《粮食流通技术》是国家粮食局主管, 郑州科学研究所设计院主办的全国唯一以粮食流通为主题的科学技术性期刊, 是粮食流通行业知名的国家级精品刊物。是一本融可读性、实用性、技术性和服务性为一体的粮食流通行业的综合性期刊。

《粮食流通技术》自 1995 年创刊以来, 先后荣获“河南省优秀科技期刊”; 《中国学术期刊检索与评价数据规范》执行优秀期刊等称号; 并被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和科技部《万方数据-数字化期刊群数据库》全文收录; 是《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国学术期刊评价数据库》和《中文科技期刊数据库》的来源期刊。

《粮食流通技术》现辟有粮食流通专论、工程设计、工

艺设备、粮食储藏、制粉工业、饲料工业和食品加工等栏目, 内容丰富详实、新颖实用, 是粮食、食品、油脂、饲料等行业研究、设计、生产、制造、管理和教育等有关人员及大中专院校学生的得力助手和理想读物。

《粮食流通技术》为彩色胶印大 16 开本的双月刊。连续出版物号: ISSN 1007-3583, CN41-1241/TS。每期定价 10 元。全年定价 60 元(含邮费), 各地邮局均可订阅, 邮发代号: 36-53。也可直接与本刊编辑部联系订阅。

地 址: 河南省郑州市南阳路 153 号

电话: 0371-63731409

传真: 0371-63753609

E-mail: lsltjs@vip.sohu.com

邮编: 450053