

新型绿色环保水泥的研究与发展

导语

随着经济建设的发展和环保力度的加强，高性能和多功能的绿色环保胶凝材料越来越引起人们的兴趣和重视。德国、日本、美国、瑞士和加拿大等发达国家于上世纪70年代开始研究和推进废弃物替代自然资源，加强高性能水泥与水泥基材料的研究。我国于20世纪90年代末开始对“水泥绿色化”的研究与开发。

2015年我国水泥产量达23亿吨，水泥工业已成为产能过剩产业，传统水泥企业已开始探索转型升级的途径。由于水泥工业具有利用废弃物为再生资源 and 能源的特点，所以水泥工业不但可以为人类社会提供基础原材料，还可以对环境做出较大贡献。水泥工业将逐步演变为环保产业的一员，在可预见的未来，新型绿色环保水泥的工艺技术、专用设备以及产品开发，将会得到发展。

一起来看看新型绿色环保水泥的研发现状！！！！

波特兰水泥体系

1 低温烧成水泥

节能水泥熟料烧成方法研究包括研究添加矿化剂或提高原料易烧性等。在添加矿化剂方面，若高效采用“氟”和“硫”，则可以降低烧成温度100℃，今后有望实现采用。虽然少量的微量元素成分会给产品带来不良的影响，但不同的使用方法也可使其变成有利的元素。目前已有使用矿化剂使熟料颗粒细粒化的研究报告，在这样的窑内环境下，温度测定的精度很高。

国外有的公司对一种硫铝酸盐矿物作用进行了研究，这种矿物表示为 $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ (C4A3S)，从原料组成来看，形成的CO₂量较少，并且烧成温度也比阿利特低。为了适应低碳社会的要求，水泥CO₂的排放量越少越好，这种钙硫铝系水泥比现在通用硅酸盐水泥的CO₂排放量少30%左右，故世界上出现了这种系列水泥商品化的研发动向。另外，在超快硬水泥、玻璃纤维增强水泥和膨胀剂方面，也研究了这种矿物作用，受到了很多人的关注。

2 “间隙质”对水泥熟料性能的影响

使用废弃物作为替代原燃料的水泥较之普通波特兰水泥，其Al₂O₃的成分较多，这是由于采用了废弃物的结果，所以今后要考虑水泥中“间隙质量”的增加问题。“间隙质”，即“质量空白”，含量多会对凝结时间、水化热、流动性、最终强度、收缩率造成影响，故有必要研究其影响关系，找到对应措施。例如，当C3A增加时，可以调整石膏的加入量来保证好的流动性，所以有人提出了保证一定物性、强度和水化热的“间隙质量”组成方案。

3 “低放射性”水泥

与“高间隙质”概念相反的技术也在研究，现已开发了大幅度降低“间隙质”熟料的技术，这种熟料仅含普通硅酸盐水泥1/4的“间隙质相”和低热波特兰水泥1/2的“间隙质相”。

一般认为，为了保证熟料烧成稳定，就要保证有一定的“间隙质量”。通过原料配料和实验，可以找到合适的参数值，同时可满足低热水泥的质量要求。这样的熟料尽量不使用Fe和Al成分，所以与这些元素可能同时进入的Co、Na、K等微量放射元素也随之减少。这样的熟料具有低放射性，可用于处理具有放射性的设施 and 与原子能关联的设施。

4 “低钙”水泥

在低钙水泥系统方面，早期出现的有矿渣硅酸盐水泥（高炉矿渣掺加量为20%~70%）、火山灰硅酸盐水泥（火山灰质混合材20%~50%）、粉煤灰硅酸盐水泥（粉煤灰20%~40%），后来又出现了复合硅酸盐水泥，即掺入两种以上混合材。为了满足高性能混凝土的要求，人们又采用掺加大量超细矿渣（比表面积600~800m²/kg）和高质量粉煤灰等混合材技术，同时，人们还在研究C₂S及C₄AF含量高的熟料以及活化它们的方法，以便开发出新品种水泥。此外，高贝利特水泥（C₂S > 50%、C₃S 30%）的性能也正在研究中。此外，利用粉煤灰配料研究开发一种能够大幅度降低能耗和二氧化碳排放的水泥熟料生产方法，也是对低钙水泥生产方法的研究，其产品综合性能优于普通硅酸盐水泥，二氧化碳排放量和烧成热耗都可大幅降低，吨熟料使用的粉煤灰比例 > 40%，吨熟料二氧化碳排放量和烧成热耗可

以降低20%以上。此方法是以新型干法水泥生产工艺为基础，形成适用于低钙水泥生产的新工艺，我国在这方面已取得较大进展。

5 “生态”水泥与协同处置废弃物

“生态”水泥是相对普通波特兰水泥的概念，即在传统水泥制造过程中，充分利用废弃物替代原料或燃料，减少环境负荷，所得产品仍属硅酸盐水泥。因这种产品与环境友好，有利于可持续发展，故称“生态”水泥。一般硅酸盐水泥的原料包括石灰石、粘土类原料和铁质原料等，而生态水泥的配比组成因垃圾焚烧灰和下水污泥等占有相当大的比重，则石灰石的含量可大大减少。日本上世纪90年代开发的“生态”水泥，1t水泥至少要使用500kg垃圾焚烧灰和下水污泥。由废弃物带入的二噁英可以在回转窑1350~1500的高温中分解，所以回转窑的废气和熟料中都不会含有。另外，废弃物带入的重金属在回转窑1300以上高温中以氯化物形式挥发而随废气排出，再由重金属回收装置浓缩分离成为可利用的再生资源，重金属回收装置的废水在满足其排放标准之后排放。

从上世纪70年代开始，德国、美国、瑞士、法国、英国、意大利、挪威、瑞典、美国、加拿大、日本等发达国家利用水泥窑处置危险废物和城市生活垃圾，替代量一般在20%~40%，个别水泥厂替代率可达50%以上，例如，上述垃圾焚烧灰生态水泥法、垃圾焚烧飞灰洗氯法、原态垃圾发酵焚烧法、德国的大垃圾直接投入法、史密斯的圆盘炉焚烧法等。一般废弃的生活、工业垃圾，当其数量、性状与特点不是标准状态时，也可以按“合理性”与“可能性”在烧成系统的恰当位置投入到窑内。如废轮胎可以用皮带机一个一个从窑尾烟室送入，酿酒废液可以用泵送进窑尾合适位置。我国一些水泥厂在回转窑协同处置废弃物方面取得了一定进展，如利用垃圾焚烧飞灰作为替代原料、生活垃圾综合预处理焚烧法、回转窑焚烧有毒有害废弃物和焚烧生活污水泥等。

6高性能水泥的研究

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。高性能水泥的研究内容如下：

- (1) 通过对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，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。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，性能提高。
- (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，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、抗腐蚀性和耐久性作用，我国在机械力化学法研究方面有一定进展。
- (5) 使水泥的综合性能取得突破性提高，从而极大提高混凝土构筑物各方面的性能和寿命，如强度提高10MPa、水泥用量减少20%~30%、抗渗性能提高、混凝土寿命提高30%~50%等。

非波特兰水泥体系及其他

1特种水泥

我国硅酸盐体系的特种水泥有几十个品种，特种水泥能满足各种特殊性能混凝土的要求，可以考虑在水泥中添加外加剂，但要注意外加剂的品种配套和质量问题。我国非波特兰水泥体系的特种水泥也有几十个品种，是对普通水泥性能的补充，满足了大坝、军工、防洪、防辐射等特殊工程的要求，例如硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥、铝酸盐水泥和阿利尼特水泥等。其中，硫铝酸盐水泥的原料为低品位矾土、石灰石和石膏。由于石灰石的配合量低，所以烧成温度低，CO₂排放量也低。氟铝酸盐水泥用于抢修、堵漏等特殊工程，铝酸盐水泥主要应用在耐火材料方面。特种水泥在适应节能环保和应用性能的要求下，品种逐步增多。

2化学激发胶凝材料的研发

传统的硅酸盐水泥胶凝材料，在制备过程中会消耗较多的资源和能源，排放出的粉尘和废气也需要处理。近年来，国内外出现了对碱激发胶凝材料的研究与报道，称为碱胶凝材料，其目的就是大量采用工业副产物及工业废渣，减少有害物质的排放。碱激发胶凝材料的主要原料是工业排放的废渣、尾矿、粘土类物料、天然矿物等，激发剂主要是各种化学试剂、工业副产品或产品，一般用量在10%以下。碱激发剂的作用是激发原料，使之具有胶凝性，并且形成含碱水化物。由于大部分原料中都含有一定量的钙，因此不用专门的含钙物质也可以使其具有胶凝性。一些化学激发胶凝材料的研发种类如下：

(1) 碱—铝硅酸盐玻璃体类，是以矿渣、粉煤灰、磷渣、赤泥、煤矸石等为主要原料，这些原料是以铝硅酸盐的玻璃体或无定形物质为主体。

(2) 碱—烧粘土类，以粘土经适当温度煅烧后形成偏高岭石作原料，经碱的激发而形成的胶凝材料，其组成几乎不含钙。

(3) 碱—矿石尾矿类，如碱激发钾长石尾矿，和烧粘土类有相似处，含钙量少。

(4) 碱—碳酸钙类，在一定条件下，碱性硅酸盐溶液可能与天然石灰岩形成胶凝性材料。

这些水泥的加工方法不用高温处理，处理过程中内部原子、离子发生重排，组成新的结构。

3 低碳水泥混凝土制品

掺入混合材是水泥混凝土功能化、高性能化的有效手段，近年来在深度研究方面又有一定进展，成为低碳化的手段之一。加入石灰石等混合材与少量废弃物混合，在不使一般水泥性能有较大变化的情况下，形成废弃物可利用性与低碳化的平衡，可对低碳水泥进行设计，是新的技术研究内容。水泥与混合材的简单混合不一定就好，要全盘研究质量管理、控制技术和恰当的制造方法。

利用某些工业副产品中的 $-C_2S$ 与 CO_2 反应，可提高碳酸养护的低水灰比混凝土的致密度，因此这种混凝土的耐久性可能提高。另外，混入粉煤灰的混凝土，再用火力发电站排放的废气养护，甚至可使混凝土 CO_2 的排放量成为负值，其产品已用于路面装饰砌块材料。还有一种低碳胶凝材料，完全不用水泥的压缩强度也可与水泥一样，但要蒸汽养护。这种科技创新最近已有进展，引起了世界的关注。这种材料由铝硅酸盐和碱化硅溶液制造。

4 新型水泥基材料

目前报道研究开发的品种有：无宏观缺陷胶凝材料、含有均匀分布超细颗粒的致密材料体系、活性粉末混凝土和化学结合陶瓷材料等。目前在这一领域国内外的关注点在于提高胶凝材料的力学性能、断裂韧性和耐久性，研究内容包括不同性能材料的复合和超细化，在最小水灰比条件下实现结构致密化。新型水泥基材料在隔音、保温、核废料储存、遮挡核辐射等方面具有优越的功能和性能。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/news/98193.html>