

全國建築材料新產品經驗交流會議資料

石灰礦渣水泥

建築工程部建築科學院 編
浙 江 大 學 著

建築工程出版社

內 容 提 要

石灰矿渣水泥是利用石灰与高爐矿渣制成的一种无熟料水泥，这种水泥的标号已达400号，这种水泥不但适用于拌制砂浆，也适用鋼筋混凝土构件的生产。

本書介紹了矿渣制造水泥的經驗，原料的选择及配合比的确定，石灰矿渣水泥的主要性能应用范围以及生产工艺。可作为各地生产石灰矿渣水泥的参考。

石 灰 矿 渣 水 泥

建筑工程部建筑科学院 編
浙 江 大 学 著

*

1958年11月第1版 1959年4月第2次印刷 3,061—11,070册

787×1092 · $1/32$ · 30千字 · 印張 $1\frac{1}{2}$ · 定价：(9)0.18元

建筑工程出版社印刷厂印刷 · 新华書店发行 · 統一書号：15040·1415

建筑工程出版社出版（北京市西郊百万庄）

（北京市書刊出版业营业許可証出字第052号）

前 言

高爐矿渣是冶煉生鐵的副产品，数量一般为生鐵产量的60%，是人民的一項重要財宝。

在总路綫的鼓舞之下，浙江人民，和全国人民一样，掀起了一个大办鋼鐵事业的全民运动。随着鋼鐵工业的发展，我們也将拥有大量的矿渣，它的数量，每年将有数百万吨。

矿渣可以制造很多种高效能的建筑材料，如各种水泥、膨胀矿渣（輕質材料）、鑄块和矿渣棉（隔热材料）等。因此矿渣的綜合利用問題，显然是放在我們面前的重要任务之一。

根据建設需要和資源条件，将矿渣加以水淬并掺入少量的激发剂（石灰及石膏），以制造矿渣无熟料水泥，更是一个迫切的任务。

我們在今年4月着手对矿渣資源进行調查，并收集有关文献資料。五月以半山浙江鋼鐵公司的矿渣为重点，进行了制造矿渣无熟料水泥問題的研究。研究的結果表明，利用半山的矿渣制造矿渣无熟料水泥，其标号达300号，可以配制180号的灰浆、160号的普通混凝土和325号的干硬性混凝土，并与鋼筋有良好的粘結强度，可以用作鋼筋混凝土結構。因此，它的性能，完全可以适应一般工业与民用建筑以及农田水利建設的需要，而且这种水泥的生产工艺十分簡單，不需要設窑焙燒。它主要是將水淬矿渣晒干或烘干，并与少量石灰、石膏共同粉碎，因此成本十分低，根据一般估計，只要12元左右一吨，約为石灰成本的50%，矽酸盐水泥（400号）成本的35%左右。此外，在此类水泥中，掺入大

量的經過600—700°C 溫度煅燒的粘土，能够提高水泥的標号到400号以上，可配制强度更高的灰漿、普通混凝土和干硬性混凝土。

因此，大量組織此类水泥的生产，每年为国家积累的財富，將以成百万計，甚至以成千万計。同时，也有助于解决水泥供应緊張的問題，支援工业与民用建筑事业和农田水利的建設。

由于研究的时间短暫，某些需要長期觀察的研究項目，还没有得出結果。某些理論性問題，以及其他問題特別是掺加燒粘土的有关問題，还在繼續研究中。

我們的研究还是不够深入的，不当以致錯誤之处，也一定很多，請大家予以指正。

編 者 的 話

建筑工程部于1958年8月25日至9月5日，在北京召开了“建筑材料新产品經驗交流會議”，會議期間各地代表提供大會的190余种資料，大都是全國躍進以來，試驗研究或從實踐中創造出來的產品和先進經驗。這是全國各地建築工作者，在黨的社會主義建設總路線的光輝照耀下，發揮了敢想、敢說、敢干的共產主義精神所獲得的成果。

這次大會所交流的新產品和先進經驗的特點，一般是工藝過程和所用設備簡單，就地取材，就地生產，就地應用，成本低，效能高。這些新型建築材料的出現，將開辟建築材料的新局面，可以大量節約水泥、木材、鋼材。這對我國社會主義建設事業具有重要的現實意義。

我院受會議的委托，使這次大會資料及時地廣泛地介紹給全國各地，特選編了具有代表性的幾種資料，分單行本出版，供各地參考。

建築工程 部建築科學院

目 录

前 言

- 一、高爐矿渣和用以制造水泥的理論基础…………… (1)
- 二、原料的选擇和配合比的确定…………… (6)
- 三、主要的和特殊的性能…………… (16)
- 四、在工业与民用建筑及农田水利建設中的应用…………… (20)
- 五、生产工艺…………… (32)
- 六、掺加燒粘土問題…………… (33)
- 七、結論…………… (41)

参考文献

一、高爐矿渣和用以制造水泥的理論基础

(一) 概 述

冶金矿渣，按照获得的技术过程，分成两大类：（1）黑色金屬冶金矿渣和（2）有色金屬冶金矿渣。黑色金屬冶金矿渣也可根据同样的特征划分成：（1）高爐矿渣和（2）再煉过程矿渣。在高爐中冶煉生鉄，获得高爐矿渣。在平爐、轉爐、电爐或其他爐中熔化生鉄煉鋼所得矿渣，則屬于再煉过程矿渣。

最大量和最普遍的是高爐矿渣，我們要着重研究的，也就是这种矿渣。

高爐矿渣是高爐煉鉄时，爐料的各个組分——矿石、焦炭和石灰石之間互相发生作用所得到的一种副产品。

矿渣的数量，一般为生鉄产量的60%，随着鋼鐵工业的迅速发展，矿渣的数量，将是很多的。

矿渣可以制造很多种高效能的建筑材料，例如：

- ①水泥；
- ②膨脹矿渣（輕質材料）；
- ③鑄块；
- ④矿渣棉（隔热材料）。

本書主要是介紹矿渣水淬（驟冷处

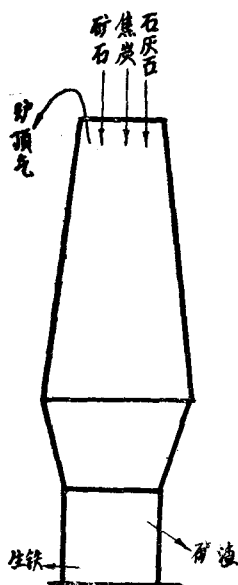


图 1 煉鉄高爐

理)后, 加入少量激发剂(石灰和石膏), 以制造石灰矿渣水泥的問題。

(二) 矿渣的化学成分

煉鉄的矿石含有杂质, 如粘土、石英、碳酸盐等, 在高温下与石灰石作用成为矿渣。

半 山 浙 鋼 的 矿 渣

化 学 成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	S
%	33.26	13.02	43.20	8.22	1.03	0.50	1.00

可以看出, 矿渣的化学成分和矽酸盐水泥十分接近, 矽酸盐水泥的成分規定变动于下列范围之内:

CaO	60—67%
SiO ₂	21—24%
Al ₂ O ₃	4—7%
Fe ₂ O ₃	2—4%

因此, 二者的差别, 只是在化学成分间的比例不同而已。

矿渣中 Al₂O₃ 是很有价值的组分, 如其含量高, 最适宜于制造水泥。CaO 的含量高亦使矿渣的活性提高, 故希望尽可能提高CaO含量, 但是不要高到使矿渣碎散。SiO₂ 的含量增加, 矿渣的活性就要减低 MnO 含量增加, 则矿渣的活性就要显著降低。

矿渣按其化学成分的不同, 分为酸性和碱性二类, 每类又分为二级——Ⅰ级和Ⅱ级, 其技术条件如下。

矿渣的技术条件

项 目	碱 性 矿 渣				酸 性 矿 渣	
	一 级	二 级			一 级	二 级
		1 族	2 族	3 族		
碱性系数 $\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}$ 不少于	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.65
活性系数 $\frac{\%Al_2O_3}{\%SiO_2}$ 不小于	0.25	0.25	0.20	0.17	0.4	0.33
MnO含量, 不大于(%)	2.0	5.0	4.0	2.0	2.0	4.0
硫化物含量, 不大于(%)	3.6	3.6	3.6	3.6	未 规 定	

决定矿渣是否可以作为制造水泥之用, 首先要根据碱性率 (M_0) 和矽酸率 (M_c , 活性系数的倒数) 而定。

$$M_0 = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad M_c = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3}$$

M_0 愈大和 M_c 愈小, 则矿渣的化学活性就愈高, 水硬性也表现得愈明显, 一般作这样的分类:

矿 渣 的 特 性	碱 性 率	矽 酸 率
活性的	1.5—1.0	1.3—2.4
低活性的或潜活性的	1.3—0.9	2.7—4.1

碱性率的变动范围比较小, 矽酸率比起碱性率来, 更能明显地说明矿渣的活性。其实, 这二个指标并不能肯定地表明矿渣的特性, 只能作为一种概略的标志而已。

有些科学家, 提出矿渣质量系数问题, 在质量系数中, 反映了矿渣中主要组分的含量, 以判断矿渣的活性:

$$K(\text{質量系数}) = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO} + \% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{MnO}}$$

通常K值是在1—2之間，仅在个别的情况下，才会降低到0.2或升高到2.1，根据K值的不同，可按活性，将矿渣分为二类：第一类， $K > 1.6$ ，第二类， $K \leq 1.6$ 。

半山浙鋼的矿渣，属于碱性一級，主要指标如下：

$$M_0(\text{碱性系数}) = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{43.20 + 8.22}{33.26 + 13.02} = 1.11$$

$$M_c(\text{矽酸率}) = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{33.26}{13.02} = 2.55$$

$$K(\text{質量系数}) = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO} + \% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{MnO}} = 1.91$$

其化学成分基本上是稳定的，参見下表。

爐 号	化 学 成 分 及 主 要 指 标									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	S	M ₀	M _c	K
296	35.85	11.58	42.28	7.82	0.60	0.62	1.17	1.06	3.09	1.74
299	35.30	13.01	43.02	7.80	0.81	0.42	1.29	1.05	2.71	1.79
302	36.80	13.09	42.35	8.50	0.37	0.53	1.22	1.02	2.82	1.71
362	32.15	13.49	44.85	7.13	0.35	0.45	1.04	1.09	2.39	2.00
365	35.56	12.59	43.85	8.36	0.64	0.31	1.29	1.08	2.82	1.81
368	33.33	13.67	44.07	8.36	0.69	0.44	1.19	1.11	2.44	1.95
501	36.50	14.91	40.00	7.71	0.52	0.40	1.21	0.94	2.41	1.72
558	34.22	11.93	46.05	6.16	0.35	0.30	0.92	1.13	2.86	1.86
612	37.68	12.71	40.00	7.65	0.56	0.80	1.11	0.95	2.96	1.57
748	37.05	11.33	41.95	7.33	0.54	0.67	1.08	1.02	3.26	1.61
816	36.30	12.40	41.90	7.55	0.52	0.69	1.11	1.03	2.92	1.69

(三) 矿渣的矿物组成、骤冷处理和水质性

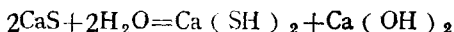
矿渣的活性，除与化学成分有关外，也在很大的程度上决定于它的矿物组成和结构。矿石在高温下，特别是处于熔融状态的时候，其粘土组分中的矽酸，将强烈地与碱性氧化物发生反应而化合。在碱性矿渣中，强碱性正矽酸盐如 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量最多，在酸性矿渣中，却是弱碱性偏矽酸盐（如 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）含量最多。另外，在矿渣中还有钙黄长石 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ——一种不活泼的物质，以及其他各种组分。

矿渣徐徐冷却时，会全部结晶而形成各种稳定的、水质性很小或根本没有水质性的矿物。对熔融的矿渣加以骤冷处理，也就是说，当熔融的矿渣放出来以后，迅速在水中冷却，或者用强力喷出的水、压缩空气，以及湿润的或差不多干燥的水蒸汽，予以强力的冷却，而使之变成多孔隙的疏松的粒状物。这样，就防止了或中止了它的结晶化，熔融化合物的潜热（这是一种潜能，这潜能如放出来，便发生热能并使化合物结晶化）以内部化学能的形式保存下来，这就是决定粒状高炉矿渣的反应能力及其水质性的主要因素。同时，矿渣形成玻璃状物质后，其中具有活泼状态的氧化矽和氧化铝。骤冷亦防止了矿渣中的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，从活性的 β 型，变成非活性的 γ 型。硫化钙亦促进矿渣硬化。

实际上，经过骤冷处理的矿渣，在单独使用时，亦只能表现出微弱的独立胶结能力，但它是全部或大部分玻璃化的，有化学潜能，并有活性结构，故具有很大的潜在水质性，在某些外加物的作用下，会被激发而表现出来。这种外加物，称为激发剂，采用碱性物质，例如石灰，称为碱性激发；采用各种硫酸盐物质，例如石膏，称为硫酸盐激发；有的二者并用，则称为复合激发。

矿渣单独使用时，所表现的微弱的独立胶结能力，也是一种

碱性激发的結果，因为矿渣在水的作用下，其中的硫化鈣将发生水解：



分解出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，成为碱性激发剂，对矿渣的玻璃状物質发生作用。再者， β 型的矽酸二鈣也将直接发生水化作用。

矿渣玻璃状物質中的活潑状态的氧化矽和氧化鋁，呈不規則状态的矽酸根和鋁酸根(SiO_4^{4-} ， $\text{Al}_2\text{O}_3^{6-}$)，能和阳离子 Ca^{2+} （和 Mg^{2+} ）化合，由于高爐矿渣过热的关系，其化合力非常微弱。但是在激发剂作用之下，上述酸根将发生一定的重新排列作用和一定的化学反应，其中活性氧化鋁将急剧地与氢氧化鈣及硫酸鈣化合，而生成水化硫鋁酸鈣和水化鋁酸鈣，又由于活性氧化矽的存在，也将生成水化矽酸鈣。

以上所述，就是在水淬矿渣中加少量的激发剂（石灰和石膏）以制造石灰矿渣水泥的根据。

二、原料的选择和配合比的确定

（一）原料的选择

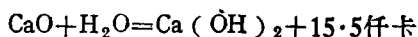
矿渣問題已如前述，現在我們討論石灰和石膏这两种激发剂。根据过去研究无熟料水泥的經驗，我們肯定了用生石灰而不用熟石灰作碱性激发剂。

生石灰具有較多的能量，在水化过程中能产生热量，有利于水泥的凝結和硬化。其次，由于生石灰的松散体积和表面积較熟石灰为小，其标准稠度（需水量）可以比用熟石灰时低得多，而且加入的水量，其中的一部分将供生石灰消解的需要（消解需水量为石灰重量的32.2%）。如此，水泥的胶質就減小了被水稀釋的程度，增强了胶結能力，并改善了水泥的干縮、耐磨、防水、抗

冻等性能。更重要的是，生石灰可以和矿渣共同磨細，簡化生产工艺，省去石灰消解、篩分的工序，也省去将經過消解、篩分的石灰与磨細的矿渣均匀混合的工序，而且生石灰还有助磨作用。这样，就能有效地使生产簡化，使成本降低。

使用生石灰，一个最根本的問題，是水泥体积变化是否均匀。

我們認為体积变化不均匀的原因之一，是由于生石灰在消解过程中，产生很多热量：



1 克分子量生石灰消解，放出15.5仟卡热量，即1公斤生石灰消解放出277仟卡热量，而且是在短促的时间內（几十分鐘）放出的，这在各种胶凝材料中是发热量最多的。

名 称	經 过 时 間	产 生 热 量 (仟卡/公斤)
生 石 灰	1 小时	277
石 膏	1 小时	27
矽酸盐水泥	1 天	30
矽酸盐水泥	3 天	86
矽酸盐水泥	28天	96

同时，石灰一經消解，即自行粉碎成平均直徑約 6 微米的顆粒，每克消石灰的表面积达到4,000公分²，体积要膨脹1.5—2 倍

引起体积变化不均匀的另一原因，是由于石灰的煅燒温度和時間的不一，和由于含有氧化鎂及其他雜質，导致全部石灰消解速度的不一致。

为保証体积变化的均匀性，应控制石灰的質量，增加粉磨細度（900孔篩全部通过，4,900孔篩篩余<15%），并注意用水量，同时在配制灰浆和混凝土时必须均匀攪拌，更重要的是掌握石灰和

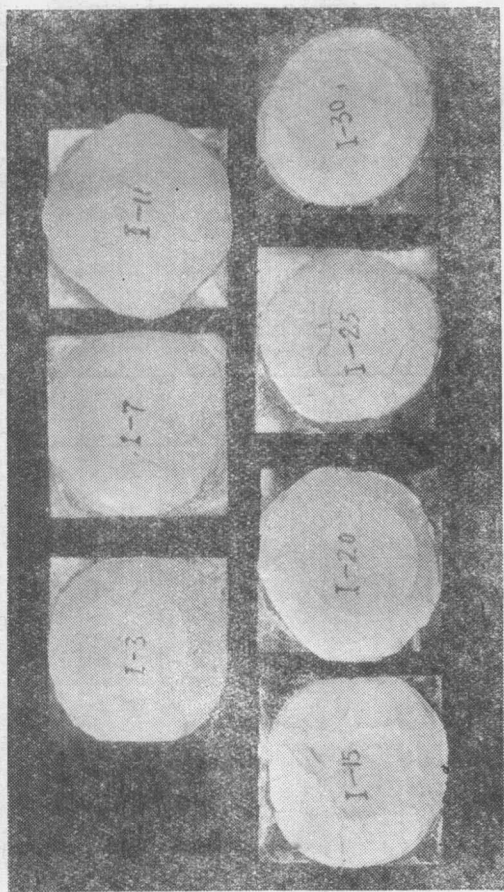


图 2 生石灰不同参加量对水泥安定性的影响

石膏等電解質的摻加數量。

石灰的摻加量影響體積變化的均勻性，從上圖可以明顯看到。各個試驗中石灰的摻加量分別是3%、7%、11%、15%、20%、25%和30%。

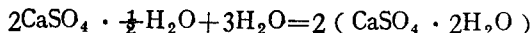
強度是最基本的指標，使用生石灰比使用消石灰時的強度要更高些。

成分配合的比例				用水量	7 天 強 度 (公斤/公分 ²)		28 天 強 度 (公斤/公分 ²)	
礦渣	生石灰	熟石灰	二水石膏		抗 折	耐 壓	抗 折	耐 壓
98	2	—	5	0.47	10.00	33.71	25.63	107.80
96	4	—	5	0.47	10.53	41.10	26.21	111.40
94	6	—	5	0.47	9.24	36.00	27.38	114.60
92	8	—	5	0.47	5.62	18.45	24.37	103.40
95	—	5	5	0.48	12.63	48.80	25.04	95.00
90	—	10	5	0.485	13.34	47.35	26.12	93.40
85	—	15	5	0.49	15.20	53.65	29.25	98.80
80	—	20	5	0.50	12.02	40.40	25.21	85.70

摻加石膏，亦有利於水泥保持體積變化的均勻性，因為石膏能延緩石灰的消解速度，並影響水泥膠質的電性質。

使用半水石膏或二水石膏，所得效果並無顯著差別。

半水石膏在硬化中變成二水石膏，其反應式如下：



半水石膏能溶於水，飽和狀態時1公升水中大約能溶解10克，而反應所形成的二水石膏的溶解度卻很小，1公升水中約溶解2、故很快以微細的顆粒的膠質狀態離析出來。

如使用二水石膏時，它亦很快地在水中溶解，達到飽和後即離析為膠體狀態。這個過程較半水石膏更為直接和短促。

因此，使用半水石膏或二水石膏，效果並無重要差別。但二水石膏系未經加工的天然礦石，故更為便利。

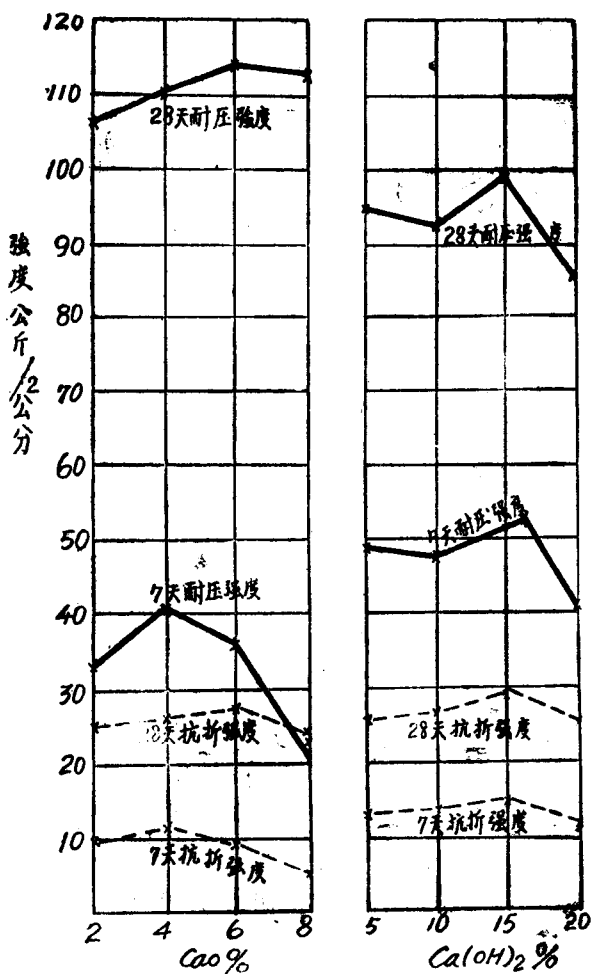


图 3 掺加生石灰与消石灰对水泥强度的影响

此次研究所用的生石灰系長兴石灰厂生产，其成分如下：

編 号	化 学 成 分				
	CaO	MgO	SiO ₂	鉄鋁氧化物	灼燒失量
1	97.50	0.084	0.194	0.164	1.518
2	95.15	1.126	0.343	0.345	2.687
3	94.69	0.783	0.018	0.206	3.576

石膏产自山西，其成分如下：

化学成分	CaO	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	燒失量	不溶質
%	31.03	45.40	1.44	0.20	0.38	20.44	0.54

为保証石灰矿渣水泥的質量，石灰或石膏均宜采用一級品。

(二) 配合比的确定

我們通过大量的試餅試驗（安定性試驗），确定生石灰的最多摻加量不宜大于7%。通过硬練和軟練試驗，在固定二水石膏用量的基础上，寻找生石灰的最适宜摻加量。

水泥試样，由于用量不多，因此是将矿渣、生石灰和二水石膏分別磨細以后，用手工拌合的。这样制备出来的試样，組分不可能均匀，强度偏低者可能达到30%以上，用水量（硬練）亦偏多些，不过这一类的試驗，都是比較性質的，这些缺点尙不会产生严重影响。