

水玻璃型耐酸水泥

SHUIBOLIXING NAISHANSHUINI

刘翻天 王惠孚 编 马德璋 校

化学工业出版社

水玻璃型耐酸水泥

刘翻天 王惠孚 编

马德璋 校

化学工业出版社

本书介绍水玻璃（钠水玻璃）型耐酸水泥的制造方法、组成、性能和施工。书中综合分析了国内外有关“水玻璃耐酸水泥”的硬化机理、影响物理机械性能和耐腐蚀性能的因素等技术资料，提供了合理地施工方法。

书后附有测定水泥性能的方法。

本书供从事防腐工程工作的工人、工程技术人员阅读。

水玻璃型耐酸水泥

刘翻天·王惠孚 编

马德璋 校

*

化学工业出版社 出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $6^{3/4}$ 字数149千字印数1—7,850

1979年12月北京第1版1979年12月北京第1次印刷

书号15063·3130定价0.55元

序

水玻璃型耐酸水泥是应用得最早的无机耐腐蚀胶凝材料之一。尽管新型防腐材料不断被发现和应用，耐酸水泥却由于具有耐高温、抗强氧化、廉价等优点，而在防腐蚀材料中仍占有一定的地位，被广泛地应用于化工、冶金、造纸、食品等工业的防腐工程中。

解放以来，我国的耐酸水泥生产从无到有，目前已达到较高的生产水平，品种齐全，质量稳定，产量已能满足国内的需要。

耐酸水泥的研究和实际使用情况表明，在化工防腐战线，人们对这种材料已有了比较系统的认识，积累了丰富的经验。但是，直到目前，耐酸水泥试验和使用中的某些现象，还不能解释，对某些问题的看法也不一致，四十年代的一些不完善或不正确的观点仍为一些资料引用并影响着耐酸水泥的生产和使用，关于耐酸水泥的系统的资料较为少见。

随着大中小型化工企业的迅速发展，耐酸水泥的应用更加广泛。但是，由于一些新企业不熟悉这种材料，在使用时感到困难，或甚至由于使用和施工不当而发生事故，这样，就导致有人对耐酸水泥的防腐性能感到怀疑，甚至将已购得的耐酸水泥搁置不用，导致产品的积压浪费。

显然，系统地总结一下耐酸水泥的生产和使用方面的经验是很必要的。本书正是为此目的，通俗并尽可能系统地叙述了耐酸水泥性能，生产、使用和硬化机理方面的问题。书

的内容大多取材于国内的科研和实际应用方面的资料，适当地吸收了国外资料中一些有价值的内容，并对我们认为不妥当的观点进行了分析和讨论。

本书正文和附录五由刘翻天编写，附录一至四由王惠孚编写，全文由刘翻天整理。由于作者水平和资料来源的限制，不一定能反应国内外的现代水平。对本书编写中的错误，愿望读者批评指正。

轻工业部刘秉诚工程师、南京化工学院唐明述老师和许多兄弟单位均为本书的编写提供过资料；周倚云同志曾协助作者工作，借此机会，一并致以深切的谢意。

作者

目 录

第一章 概述	1
第一节 水玻璃型耐酸水泥在国民经济中的作 用及其工业发展情况.....	1
第二节 耐酸水泥的定义和用途.....	1
第三节 耐酸水泥的种类和规格.....	4
第二章 制造耐酸水泥的原料	11
第一节 耐酸填料.....	11
第二节 粘合剂——水玻璃.....	21
第三节 硬化剂——氟硅酸钠.....	40
第三章 耐酸水泥的配合比及其选择	43
第一节 耐酸水泥的配合比.....	43
第二节 耐酸水泥配合比的选择原则.....	47
第四章 耐酸水泥的硬化机理	51
第五章 耐酸水泥的生产	59
第六章 耐酸水泥的理化性能及其影响因素	63
第一节 一般性质.....	64
第二节 标准稠度.....	64
第三节 凝结时间.....	71
第四节 机械强度.....	77
第五节 耐酸度.....	85
第六节 耐酸安定性和收缩率.....	86
第七节 化学稳定性.....	88
第八节 抗渗透性——煤油吸收率.....	99
第九节 热稳定性.....	110

第十节 导热性	112
第十一节 容重	113
第十二节 泡胀性	113
第七章 耐酸水泥施工	115
第一节 耐酸水泥的几种使用状态	116
第二节 施工准备	116
第三节 施工对象基层表面的预处理	119
第四节 以耐酸胶泥为结合剂的衬砌施工	123
第五节 耐酸砂浆的涂抹	143
第六节 耐酸混凝土的浇灌	149
第七节 耐热耐酸混凝土	163
第八节 耐酸水泥构筑物的养护	171
第九节 耐酸水泥构筑物的酸处理	174
第十节 耐酸水泥构筑物的使用	176
附录	178
一 水玻璃型耐酸水泥原材料的检验方法	178
二 耐酸水泥理化性能的测定方法	189
三 耐酸砂浆性能的测定方法	195
四 耐酸混凝土性能的测定方法	197
五 耐酸水泥对各种介质的耐腐蚀情况表	200

第一章 概 述

第一节 水玻璃型耐酸水泥在国民经济中的作 用及其工业发展情况

耐酸水泥是一种重要的无机耐酸胶凝材料，它对绝大多数酸性介质具有极好的稳定性，并具有资源广、制造简单、使用方便和廉价的特点，所以在化学、冶金、纺织、轻工等工业部门接触酸性介质的生产中获得了广泛地应用。

我国冶金、化学、建筑材料工业和建筑工程等部门的科研单位、工厂，对耐酸水泥的性能和应用等做了大量研究试验工作，使耐酸水泥的理论和应用经验日趋丰富和完整。值得指出的是，由于我国铸石工业的迅速发展，辉绿岩耐酸水泥也开始生产，并广泛使用，取得了良好的效果。

目前，我国生产的耐酸水泥已基本上可以满足国内的需要。

另外，在大量使用耐酸水泥的单位（大型化工厂、造纸厂、钢铁联合企业），专业的防腐蚀施工队伍使用耐酸水泥的水平也在不断提高，并总结出了系统的经验。

第二节 耐酸水泥的定义和用途

将耐酸填料（一般采用石英岩、熔融辉绿岩、陶瓷碎片）和硬化剂（一般采用氟硅酸钠）按适当配比共同粉磨，或分别粉磨后再混合均匀制得一种粉状物料，在使用时用适

量的水玻璃溶液拌匀后，能在空气中结硬，并且具有抵抗大多数无机酸和有机酸腐蚀能力，这种材料称为水玻璃型耐酸水泥。

耐酸水泥可以制备成耐酸胶泥、耐酸砂浆和耐酸混凝土，广泛用在耐酸工程中。用于接触酸性介质的各种塔、池、槽、罐和其他设备的衬里。还大量地用于铺设耐酸地坪、排酸沟和浇灌设备基础。

耐酸水泥构筑物几乎对任何浓度的无机酸和有机酸及气体都很稳定，只有在氢氟酸、氟硅酸、 300°C 以上的热磷酸和油酸、棕榈酸等高级脂肪酸以及呈碱性反应的介质中才会被破坏。

许多工厂的实践证明，使用了耐酸水泥以后，使许多设备的腐蚀现象，有了一定程度的克服；而将水玻璃耐酸水泥和其他耐酸材料，如有机胶泥（树脂胶泥：将有机粘合剂如环氧树脂，酚醛树脂等和固化剂、耐酸填料拌合得到的一种粘结材料）以及各种耐酸板材、管材综合使用，则有更显著的成效。

氯苯生产中使用的“高温”氯化器，长期接触氯气(Cl_2)，氯化氢(HCl)、盐酸(HCl ，浓度5克/升)、苯、氯苯，在没有防腐蚀处理的情况下，仅能使用三个月。某工厂用耐酸胶泥（辉绿岩粉和71#耐酸水泥调制）衬辉绿岩板两层，使用五年还可使用，另一个工厂以辉绿岩粉及69#耐酸水泥调合的胶泥衬瓷板两层，使用二年也未发现问题。

某染料厂生产氨基C酸，稀释设备腐蚀严重，原衬里用4毫米厚的铅板，仅用3~5个月即腐蚀渗漏，尤其是铅板焊缝处，首先渗漏。经多次修理，也只能勉强使用一年左右，就要重新衬铅；改用辉绿岩耐酸水泥砌辉绿岩板的衬里后，

使用期限延长了5~10倍。

某厂对生产中的萃取槽(5%左右的硝酸磷矿粉,微量的磷酸,60℃)、二盐反应器(二盐、二氧化硫, -2~+5℃)、羟胺贮槽(相当10%硫酸)、亚硫酸氢胺贮槽(常温)、脲化反应器(环己酮,硫酸羟胺,硫酸铵, 40~95℃)、脲贮槽(环己酮, 常温)、水解器(相当10% H_2SO_4 , 95~100℃)等设备使用耐酸胶泥砌板衬里,已使用1~3年,仍在用;该厂以辉绿岩耐酸混凝土制作硫酸泵基础、硫酸泵房地坪,均已使用三年,仍在用;同样制作的硫酸高位槽、硫酸低位槽,也已使用2年以上。另外,某厂混合机的搅拌桨,原用钢轴铸铁桨叶(涂胶泥)只能使用三天,后改为配筋耐酸混凝土,可使用半个月左右。还有硝酸浓缩塔,也有使用耐酸混凝土制作的,效果良好。

氯碱生产中虎克电解槽槽盖也是一个腐蚀比较严重的部位。某化工厂在钢筋混凝土壳体内用耐酸胶泥衬辉绿岩板制作电解槽盖,效果较好,使用期限在一年以上。而某农药厂以瓷粉耐酸混凝土浇灌的电解槽盖已使用三年,仍在用。

有资料指出:在浓硫酸介质中使用水玻璃耐酸水泥衬瓷砖,使用期限可达十年以上;在以碱中和酸液的情况下(pH5~7),用耐酸水泥衬瓷板的设备使用7年仍然完好;在真空度为700毫米汞柱、温度变化比较剧烈的情况下以及在各种很稀的酸性介质中,耐酸水泥的使用均获得了成功。

以耐火粘土转粉、硅砖粉,镁砂粉等耐火粉料为填料,可制成水玻璃型耐热耐酸水泥,这种水泥和同种原料制成的粗细集料相配合,可制成耐热耐酸混凝土,曾用于接触高温酸性气体的设备,如硫酸生产中的硫铁矿焙烧炉的内衬。

以导热系数比较高的物料做为填料可制成导热的耐酸水

泥，如石墨耐酸水泥，用以构筑要求有较好的导热性的设备和管道，如氯碱厂盐酸生产中的氯化氢气体输送管道。

应用耐酸水泥进行防腐施工，不但效果好，而且投资低。表 1-1 所示为某厂两种不同防腐衬里的经济效果对比。

表 1-1 用两种方法衬212米²的效果对比

项 目	用辉绿岩耐酸水泥衬辉绿岩板	衬 铅 板
材 料	辉绿岩板22吨	4毫米厚铅板 10.6吨
	辉绿岩粉11吨	
	氟硅酸钠550公斤	
	水玻璃5吨	
施 工	安全	易中毒
使用年限	五年以上	一年左右
造价比较	100	170

在使用水玻璃型耐酸水泥应注意以下事项：

1. 在食品工业中使用，应考虑氟硅酸钠的毒性，必须先进行产品中含氟量的化验，证明对人体无害时才能使用；
2. 能用于受氢氟酸、氟硅酸、300℃以上的热磷酸及碱性溶液（包括碱类和碱性盐类）浸蚀的工程；
3. 不能用于长期受水浸润的工程；
4. 不能用于受高级脂肪酸（油酸、棕榈酸等）浸蚀的工程。

第三节 耐酸水泥的种类和规格

一、耐酸水泥的分类

耐酸水泥可按下列方法分类；

1. 按凝结速度分:

- 1) 快凝耐酸水泥;
- 2) 慢凝耐酸水泥。

凝结的快慢是相对而言的。初凝时间在20分钟以内的为快凝耐酸水泥,主要用于修补工程。

2. 按硬化剂分类:

1) 以氧化铅(又称密陀僧, PbO)为硬化剂的耐酸水泥,这种水泥目前很少使用,国内也不生产;

2) 以氟硅酸钠(Na_2SiF_6)为硬化剂的耐酸水泥,国内生产的耐酸水泥均属于此种;

3) 复合硬化剂耐酸水泥,即同时使用氟硅酸钠和氧化铅为硬化剂的耐酸水泥(国内使用单位采用这种耐酸水泥)。

3. 按填料组成分类:

- 1) 石英耐酸水泥;
- 2) 长石耐酸水泥;
- 3) 瓷粉耐酸水泥;
- 4) 辉绿岩耐酸水泥;
- 5) 安山岩耐酸水泥;
- 6) 凝灰岩耐酸水泥;
- 7) 石英、矿渣纤维耐酸水泥;
- 8) 混合填料耐酸水泥等等。

4. 按其用途分:

- 1) 普通耐酸水泥;
- 2) 耐热耐酸水泥;
- 3) 导热耐酸水泥等等。

二、耐酸水泥的规格

国内外的一些耐酸水泥的组成和性能列于表1-2至表1-8,供参考。

表 1-2 国产耐酸水泥的组成^(6,7,8,19~21)

编 号		1	2	3	4	5	6
产 地		旅 大	沈阳69#	广 州	景德镇	景德镇	咸 阳
填 料	名 称	熔 融 辉绿岩	84%石英 10%硅渣	石 英	瓷粉	卵 石	80%砂岩 20%瓷片
	用量(克)	100	94	100	93.5	94.5	100
氟硅酸钠用量(克)		5	6	4.5~6	6.5	5.5	6.5
水 玻 璃	模 数	2.5~3.0	2.6~2.8	>2.4	2.94	2.6~2.8	2.5~3.0
	比 重	1.42~ 1.5	1.45~ 1.38	1.4~1.5	1.40	1.38~ 1.42	1.43~ 1.38
	用量(克/公斤水泥)	375~450	380~440	300~400	450	370	370~390

表 1-3 国产耐酸水泥的性能^(6,7,8,19~21)

编 号①	1	2	3	4	5	6
细度(4900孔/厘米 ² 筛余 %)			<12	<12		<15
初凝时间 (分)		>55	>30	116	298	160
终凝时间 (时)		<6	<8	3.5	8.5	5.4
抗拉强度 (公斤/厘米 ²)	30~45	>97	>95	>97	>97	97.2
抗压强度 (公斤/厘米 ²)	400~500	40	22	25	29.40	35.9
抗折强度 (公斤/厘米 ²)	80~100	470		208		259
粘结强度 (公斤/厘米 ²)	和 铁 和 瓷 和 铸石	20 25	20 40			
导热系数(千卡/米·小时·℃)	0.5					
线膨胀系数 (200℃时)	1×10^{-5}					
煤油吸收率 (%)			<15	<15		
收缩率 (%)				<0.5		
化学稳定性 (公斤/厘米 ²)②		强 度 不降低	强 度 不降低	27.1	47.0	

① 组成见表1-2。

② 以40% H₂SO₄蒸煮1小时后的抗拉强度。

表 1-4 苏联耐酸水泥的组成⁽¹⁾

编 号	填 料		氟硅酸钠	水 玻 璃		
	名 称	用量(克)	用量(克)	模 数	比 重	用量(公撮) ^①
1	安山岩或 石英粗面岩	950	50	2.3	1.50	230~250
2		950	50	2.6	1.47	260~275
3		960	40	3.15	1.39	300~320
4	辉 绿 岩	950	50	2.23~2.25	1.50	220
5		950	50	2.25~2.75	1.49~1.46	242~244
6		950~960	50~40	2.75~3.00	1.46~1.36	250~260
7	石 英	950	50	2.23~2.25	1.50	227
8		950	50	2.25~2.75	1.50~1.43	238~214
9		950~960	50~40	2.75~3.00	1.43~1.38	245~250
10	粉状石英	940	60	2.45~2.50	1.48~1.47	240~250
11	凝 灰 岩	960	40	2.7~2.8	1.40~1.36	255~265

① 系指作为设备衬里时用来制作胶泥的水玻璃用量。

表 1-5 苏联耐酸水泥的性能^{①(1)}

编 号	容 重 (克/厘米 ³)	凝结时间(小时) ^②		强度极限(公斤/厘米 ²) ^③		化学稳定性 ^④ (公斤/厘米 ²)
		初 凝	终 凝	抗 拉	抗 压	
1	2.10	15	25	45	470	50
2	2.05	3.5	5	35	430	40
3	2.04	2	3.5	28	350	35
4	2.00	10	15	70	500	53
5	1.97	5	6	35	440	45
6	1.95	1	2	30	380	40
7	1.97	9	12	70	450	50
8	1.90	4	6	35	400	50
9	1.80	1	2	30	320	20
10	1.95	4	6	29	—	35
11	1.97	3	5	29	—	30

① 耐酸水泥组成见表 1-4 性能系按 ГОСТ 5562-51 《耐酸胶泥试验方法》测定；② 在温度 $\leq 18^{\circ}\text{C}$ 时的最长凝结硬化时间；③ 在 $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 空气中养护 20 昼夜后测得；④ 养护 $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 后浸在 $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的 30% 硫酸中 10 天后取出，测得的残余抗拉强度。

资料[24]中指出,在国外,水玻璃型耐酸水泥有一些发展。第一个重大的改进是以钾水玻璃代替钠水玻璃用于接触硫酸和醋酸的场合。因为这些酸的钠盐会结合大量的结晶水,易使耐酸水泥构筑物膨胀以致开裂,而采用钾水玻璃则无上述现象。第二个重大的改进是采用不含卤素的硬化剂,以提高耐酸水泥的粘结强度和抗水性。

表 1-6 西德赫希斯特耐酸水泥的组成 (%)

组成物的名称	水 泥 牌 号					
	SW10	SW20	SWK	SWD	SWD2	K
氟硅酸钠	4	4	—	3	4	—
氟硅酸钾	—	—	6	3	2	3
氟硅酸钙	—	—	—	1	0.8	—
可溶性硅胶	—	—	3	2	3.2	3
粘土 (高岭土)	2	2	2	6.5	5.2	—
石英粉或石英砂	94	94	89	84.2	63.3	30
耐火粘土	—	—	—	—	—	50
石 膏	—	—	—	0.3	1.5	—
矿物溶渣纤维	—	—	—	—	20	—
重 晶 石	—	—	—	—	—	14
水玻璃(毫升/公斤水泥)	300	300	300	300	300	300
水玻璃模数	3.36	3.36	3.4	2.8	2.8	3.4
水玻璃种类	钠	钠	钾	钠	钠	钾
水玻璃比重	1.33	1.33	1.32	1.48	1.48	1.32

苏联生产二种掺活性含硅物质的耐酸水泥。其一商标为“KII”,这种耐酸水泥能耐强酸(HF除外);其二为“KII B”,能耐弱酸或酸与水交替作用。其配合比为:

KII, 石英粉……………90%
 活性含硅物质(酸洗硅藻土)10%
 水玻璃用量……………225~250毫升/公斤水泥

表 1-7 西德赫希斯特耐酸水泥的性能①

性能指标	水泥的牌号				
	SW10	SW20	SWK	SWD2	SWD
抗压强度 (公斤/厘米 ²)	150~170	150~170	300~350	350~400	
抗折强度 (公斤/厘米 ²)	20	20	20	50	
对金属的粘结强度 (公斤/厘米 ²)	5~8	5~8	5~8	12	
硬 度	50~60				
弹性限度	约80,000				
膨胀系数	1.2×10^{-5}				
抗渗透性	实际不透水				
20℃时的初凝时间 (分)	10	20	40	20	30
初硬时间 (天)	>1	>4	>5		>5
酸处理的最早时间			8天后	10天后	10天后

① 表中耐酸水泥的组成见表1-6。

表 1-8 复合硬化剂耐酸水泥的参考配合比

名 称	配 方 (重量比)		名 称	配 方 (重量比)	
	I	II		I	II
水 玻 璃	38~40	38	一氧化铅	3~4	2
辉绿岩粉	100	100	氟硅酸钙	—	2
氟硅酸钠	5	5	陶 土	5~6	—

K11B, 石英粉..... 90%
 活性含硅物质..... 10%
 外加亚麻油..... 0.5%
 水玻璃用量..... 250~275毫升/公斤水泥

其化学组成为:

SiO_2	$\leq 92\%$
$\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\geq 4\%$
Al_2O_3	$\geq 3\%$

这种耐酸水泥的硬化是基于磨细的含硅物质和水玻璃的反应。将硅藻土酸洗活化(同时除去不耐酸的杂质),使其中的 Al_2O_3 与酸作用生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 起硬化剂作用。其硬化作用仅局限于很薄的一层,因此掺活性含硅材料的耐酸水泥不能应用于横截面很大的结构或制品。

为了缩短耐酸水泥的硬化时间和防止耐酸构筑物裂缝,日本专利介绍了一种特种耐酸水泥:它除了应用水玻璃、皂土、酚醛树脂和脲醛树脂外,还加入动植物油脂,以改善耐酸水泥硬化体的脆弱的特点。这种水泥需加热至 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 硬化,硬化时间视涂层厚度而定。

为了改善耐酸水泥的某些弱点,或者为了把耐酸水泥应用到某些特殊的场合,制作的特种耐酸水泥的品种是较多的,这里不一一赘述了。