

矿渣硫酸鹽水泥的 技术理論与生产知識

河南省建筑工程厅
建筑科学研究所編著

河南人民出版社

內 容 提 要

用簡易的方法，多快好省的生產新品種水泥，供應工業、農業、水利等工程建設的大量急需，是當前我國工業生產中一項重要的任務。本書作者就其試驗研究的結果，提供了主要用小高爐煉鐵的礦渣和部分石膏作原料，不經過煅燒，只經過粉碎就可以製成200號至400號以上的優質水泥的技術理論和生產知識。本書的出版，為當前水泥土法生產與“礦渣硫酸鹽水泥”的生產與使用，提供了重要的參考資料。

礦渣硫酸鹽水泥的技術理論與生產知識

河南省建築工程廳建築科學研究所編著

*

河南人民出版社出版（鄭州市行政區經五路）

河南省書刊出版業營業許可証出字第1號

地方國營鄭州印刷廠印刷 河南省新華書店發行

*

豫總書號：1690

787×1092 1/32 · $\frac{5}{8}$ 印張 · 8,600字

1959年9月第1版 1959年9月第1次印刷

印數：1—1,588冊

統一書號：T15105·72

定價：(7)0.08元

高爐煉鐵礦渣是一種產量很大的工業廢料，但是它又是生產建築材料的寶貴原料，直到現在為止，人們對礦渣的利用，還遠沒有達到它所能發揮的最高效能的程度。

我所自今年五月以來，在偉大的社會主義革命高潮和大躍進的形勢推動下，對利用我省正在大量發展的小型高爐煉鐵工業所產之礦渣來製造礦渣硫酸鹽水泥，進行了一些初步的研究，並由河南省第一建築工程公司籌備組織生產試用。在研究工作中發現這種新品種水泥，效果非常良好，具體反映在：

1. 質量高。能夠以簡單方法製成標號達400號之水泥，而且在原材料不變動的情況下，質量非常容易控制。除此以外，這種水泥的水化熱低，收縮性小，硫酸鹽侵蝕性高，這些都是可貴的使用特點。
2. 生產方法簡單。只需要將礦渣（占80%以上）石膏20%以內）和少量的矽酸鹽水泥混合以後共磨即成，不用煅燒。
3. 成本低廉。正因為大量地利用了工業廢料，而且不用燃料燃燒，生產過程簡單，所以這種水泥的成本非常低，大約每噸水泥成本為20元左右。

右。所以比目前生产的任何种类水泥成本都低。

4. 建厂投資少、收效快。因为生产这种水泥不用建窑，只要有一台磨机即可，所以建厂投資很省、時間短。很快就能生产出水泥，供应各項建筑工程的需要。

因此，“矿渣硫酸鹽水泥”完全符合多、快、好、省的精神，值得大大推广。

我国今年大量發展小型高爐煉鉄工業，全国將要兴建上万座高爐，一年后單是小高爐煉鉄即能生产鉄达三千万吨左右，以此数字推算大約有一千六百万吨左右的矿渣(我省为一百万吨左右)，如果仅仅利用其中的 $\frac{1}{4}$ ，即可生产矿渣硫酸鹽水泥七百万万吨，加上我国現有的水泥产量，以及土法生产矽酸鹽水泥产量，那么，不超过明年上半年，我国在水泥产量上，將把資本主义英国扔在后面(英国年产量为1300万吨左右)。

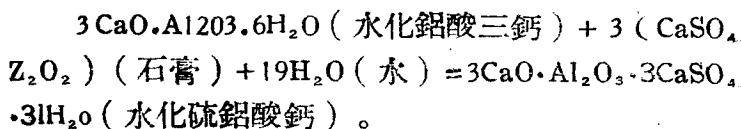
我們的研究工作虽然仅仅是开始，但是考虑到这种水泥，在国外有成熟經驗，苏联、民主德国，以及欧美資本主义国家都有所生产。苏联在1944年就頒布了这种水泥的国定全苏标准。(ГОСТ2543—44)正式生产标号为300号及以下的矿渣硫酸鹽水泥。民主德国亦于1956年經政府公布准予使用，生产标号为225号及325号两种矿渣硫酸鹽水泥。我們試制的矿渣硫酸鹽水泥，其質量完全符合全苏标准，而且标号大

大超过,可以达到400号以上与资本主义国家的普通水泥标准相比较(軟練法測标号)超过英国标准11%,超过美国标准40%。根据总路綫的精神——建設速度問題是主要的問題,为了解决当前水泥供应的緊張情况,所以提前發表这一份資料,以供推广使用之参考。

一、爐渣硫酸鹽水泥的硬化理論

由于这种水泥中摻用了較多的石膏,故無論就原材料的組成,硬化过程,以及生成的結晶,都大大有别于矽酸鹽水泥和矿渣矽酸鹽水泥(即普通所指的矿渣水泥)。所以命名为矿渣硫酸鹽水泥。

矿渣硫酸鹽水泥的硬化,主要是由于矿渣中的活性氧化鋁或鋁酸鹽,在碱性介質的作用下,水化生成的鋁酸鈣水化物,經過石膏对它的硫酸鹽激發作用,生成不溶于水而又有独立膠凝性的硫鋁酸鈣水化物。这种水化的硫鋁酸鈣,其結晶是稳定的。我們在普通的生物显微鏡下亦清楚地看出其杆狀結晶与矽鹽水泥的标本不同,其化学反应的方程式如下:



除此以外,还可能生成晶体的鋁酸 = 鈣水化物 ($\text{ZCaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot aq$)和膠体的矽酸鈣水化物 ($1.0 \sim 1.5$

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot aq$)。这些生成物决定于矿渣的成分，并且对水泥的强度影响不是主要的。

对于硫鋁酸鈣，我們在矽酸鹽水泥中是把它認為有害物質的，甚至把它叫做：“水泥杆菌”，这是因为在矽酸鹽水泥中、硫鋁酸鈣的生成時間晚于水泥石的凝固，而且在它生成时体积显著地膨脹达 2.5 倍，往往把已經凝固了的水泥石結構破坏。

但是在矿渣硫酸鹽水泥中却有根本的不同，硫鋁酸鈣形成結晶時間較早，当水泥漿呈溶液狀態下即生成，所以它的体积膨脹反而能使結構致密不透水性提高、和減少收縮性。

至于在这种水泥內，加入 5% 以下的矽酸鹽水泥熟料（在我們的試驗里为 2% 最佳）或 2% 以下的熟石灰的作用，主要是碱性激發作用；是这些碱性外加物中的石灰与矿渣中的活性氧化鋁（或高碱性矿渣中的鋁酸鹽）在矿渣顆粒發生膠化反应时化合成为水化鋁酸鈣的作用。碱性外加物，不仅能析出石灰質，而且能分离出輕离子，并構成碱性介質，有助于高爐矿渣中的玻璃体部分参加硬化反应。

二、对原材料的要求

矿渣硫酸鹽水泥的主要原料为矿渣、石膏和碱性外加物（即水泥熟料或熟石灰）三項，現分別敘述如下：

(一) 矿渣: 决定矿渣硫酸鹽水泥質量的主要因素是矿渣的化学成分和它与石膏間的比例。技术规范規定要求矿渣用量占80%以上, 在我們的試驗中, 用安陽水冶鎮的矿渣, 以占86~88%的比例为最好。

按矿渣成粒方法而言, 可分为急冷的和緩冷的两种, 而以高爐急冷矿渣为佳, 就是融溶狀的矿渣流出以后, 經水淬急冷处理呈蜂窩狀結構的粒狀矿渣, 其顏色和大小与砂子差不多, 急冷矿渣保留下来的玻璃狀体較多因而活性高。緩冷矿渣則較差。

矿渣的化学組成中, 要求氧化鈣和氧化鋁愈多愈好。氧化鋁愈多, 硫酸鹽激發作用愈有效。用矽酸率指标来表示时:

$$MC = \frac{StO_2}{Al_2O_2}$$

这个数字应愈小愈好。在碱性矿渣中, MC如小于3.0, 則可能达到的水泥标号为300~400号, 而在接近中性的矿渣中MC如小于2.0, 可能达到的水泥标号为400~500号。

氧化鈣含量亦要求多一些为好, 当用碱性率系数MO来表示时:

$$MO = \frac{CaO + MgO}{Al_2O_2 + SiO_2}$$

如 $MO > 1$, 矿渣是碱的, $MO < 1$, 則为酸性的。矿渣中的有害杂质是氧化亞錳MnO, 因为它妨

碍水泥結晶过程的形成，所以要愈少愈好。至于硫酸含量，在这种水泥內并無限制。

根据Ⅱ、Ⅱ、布特尼可夫教授的資料，不同品种的矿渣予期可能达到的矿渣硫酸鹽水泥标号如下表所示：

矿渣品种	碱性率	矽酸率	MnO含量%	水泥予期标号
碱性的	>1.0	≤3.0	≤1.5	300~400
” ”	>1.0	3.0~4.0	≤1.5	200~300
酸性的	0.9~1.0	≤2.0	≤1.0	400~500
” ”	0.75~0.9	≤2.0	≤3.0	250~300
” ”	0.7~0.75	≤2.0	≤3.0	150~200

我們采用的矿渣，系安陽水冶鎮的，其化学分析結果如下表：

編 号	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	StO ₂	MnO	备 注
安—1	41.6	2.2	9.6	37.0	微	
安—2	37.7	2.6	11.9	39.3	”	
安—3	38~40	3~5	16~18	37—39		
安—4	39.6		18.6	31.4		

注：以上“安—1”，“安—2”为我所分析結果，“安—3”、“安—4”系安陽鋼鐵厂提供的資料。

根据上述分析結果，这种矿渣为近似中性的酸性

矿渣， $MO=0.8-0.9$ ，平均 0.9 ，矽酸率 $MC3.7-2.3$ 平均 3.0 MnO 含量極微，可能制成的标号为 $300-400$ 号左右，从我們的实践中亦証实了基本符合这个数字，且有超过。

(二) 石膏：無論二水石膏（生石膏）半水石膏（熟石膏）以及經過 $600^{\circ}C$ 溫度脫水的無水石膏都可以用作硫酸鹽激發劑。但就成本观点而言，当推二水石膏最經濟。無水石膏需要加工煨燒。但是当要求提高水泥的磨細程度时，無水石膏比較合适，因为二水石膏与矿渣共磨时，由于磨細过程中机体内部溫度的提高，將使二水石膏部分脫水，致使磨料粘附在球磨机壁上使粉磨效率降低，当用無水石膏时，就沒有这一缺点。

在我們的試驗里，由于为了尽快地投入生产、尽可能減少建厂的投資与設備，所以沒有对無水石膏进行比较。

我們所用的二种石膏，一种化学分析結果如下表：

編 号	$CaSO_4$	其 他	注：
郑—1	78.2	21.8	色發白成針狀結晶另一种熟石膏未作分析

对安陽水冶鎮的矿渣而言，石膏用量如为生石膏时以 $10-12\%$ 为宜，熟石膏則以 $8-10\%$ 为宜。（均以重量計）。

在試驗中發現半水石膏用于矿渣硫酸鹽水泥，常常出現初凝过快之敝。

(三) 碱性外加剂：

我們分別用熟石灰和山西大同水泥厂出品的普通矽酸鹽水泥来充做碱性外加剂，对比之下，熟石灰远远不如矽酸鹽水泥来得好。至于用量，則以矽酸鹽水泥占1.5—2.0为宜。

根据П、П、布特尼可夫教授的資料，選擇必要之CaO濃度，取决于矿渣的种类，其次是用作碱性激發剂的材料內石灰含量。一般当采用碱性矿渣时为0.1—0.5克/立升CaO，用酸性矿渣时为0.4—0.6克/立升，最为相宜。

三、物理力学特性

我們曾对不同配合比的矿渣硫酸鹽水泥，作了物理力学分析其結果如后表(二)所示。按照全苏标备ГОСТ2543—44的規定，这种水泥的标号以7天强度来評定，28天强度仅供参考，其評定标准如后表(一)所示。对于400号以上的矿渣硫酸鹽水泥、国家标准內沒有，系按照矿渣矽酸鹽水泥的7天强度对比后，参考評定的。

(一)

国定全苏标准ГОСТ 2 5 4 3 — 4 4 摘要

强 度	以 1.3 硬練膠砂成形之立方体及 8 字試塊其七天期令的抗压与抗張强度規定不得低于下列数字:		
	标 号	抗压强度	抗張强度
	150	90	10
	200	110	11
	250	140	13
	300	170	15
	注: 水泥标号以七天極限耐压强度結果为依据。必須进行 28 天極限耐压强度試驗, 但仅供生产上之檢查及研究水泥强度增加之参考		
安 定 性	水泥体积变化在用煮沸法及蒸餾法时必須是安定的		
凝固时间	初凝应不早于 30 分, 終凝不迟于 12 小时		
細 度	NO, 90 (4900 孔篩) 篩通过量不得少于 85 %		
每批水泥 取 样 数	以每晝夜所生产的数量为一批水泥, 日每批不得超过 20 吨, 每批中取 10 Kg 試样作試驗		

就試驗結果分析如下：

(一) 碱性外加剂愈增加，强度愈低，当采用矽酸鹽水泥时，以1.5—2.0%为宜。石灰用作碱性外加剂时，强度低于用矽酸鹽水泥的。

(二) 石膏与矿渣間的組成比以1:7—10間为宜。

(三) 使用二水石膏时，凝固時間能够符合要求，但在使用半水石膏时就失之太快。

(四) 在矿渣硫酸鹽水泥內加入水解性血塑化剂 (Г、K塑化剂) 剂量为0.75%濃度 5%的溶液时，和易性大大改善，凝固時間亦显著延長。

(五) 矿渣硫酸鹽水泥的安定性，無論煮沸法，汽蒸法，以及冷并法檢查結果，全部良好。虽然全苏标准并未要求做冷并法檢驗，但是某些技术資料表明，矿渣硫酸鹽水泥的安定性在汽蒸法和煮沸法时表現为安定，而用冷并法时反映出石膏安定性不良，但在我們的对比試驗中并未發現任何一組有此現象。

四、矿渣硫酸鹽水泥配制之混凝土

用矿渣硫酸鹽水泥制之混凝土，其强度与水泥标号間的关系，仍可符合鮑罗米公式之形式，即：

$$RB = ARU \left(\frac{u}{B} + B \right)$$

当水灰比愈小时强度愈高，反之則愈低，經利用“2—9”号矿渣硫酸鹽水泥 (配合比矿渣86% = 水

原书缺页

原书缺页

原书缺页

原书缺页

石膏12%，砂配鹽水泥 2%，标号 $R_7 = 257.8$ ， $R_{28} \approx 410$ ）以不同的水灰比和用水量来配制了八組混凝土，其强度試驗結果如附表六（全部用的是0.5—1.5的小礫石）。

按照附表六之結果推算，該組水泥与混凝土灰水比时的关系大体如下：

$$R_B = 0.25 R_u \left(\frac{u}{B} + 0.4 \right)$$

式中： R_B —混凝土强度(标号)以 Kg/Gm_2 計；

R_u —水灰标号；

$\frac{u}{B}$ ——灰水比。

当混凝土內用水量不同，而水灰比相同时，除干硬性混凝土以外，基本上强度相同（見下表內 1—3；1—7；1—8）。

矿渣硫酸鹽水泥混凝土强度表

編 号	水 灰 比	用 水 量 (Kg)	水 泥 用 量 (Kg)	砂 率	用 砂 量 (Kg)	礫石 用 量 (Kg)	坍落度湿容重		R 7 Kg/cm ²	R 28 Kg/cm ²
							Cm	Kg/m ³		
I—1	0.35	195	558	0.28	461	1180	2.5	2448	203.1	302.0
I—2	0.50	195	370	0.31	563	1252	2.7	2408	152.9	190.5
I—3	0.65	195	300	0.34	648	1257	2.5	2383	125.7	171.0
I—4	0.80	195	244	0.37	726	1235	2.4	2368	103.7	159.5
I—5	0.95	195	205	0.39	780	1220	0.7	2368	74.9	86.8
I—5	0.65	130	200	0.16	326	1810	30秒	2510	163.1	239.5
I—7	0.65	162	250	0.34	676	1212	0.2	2363	121.9	184.5
I—3	0.65	195	300	0.34	648	1253	2.5	2388	125.7	171.0
I—8	0.65	227	350	0.34	620	1203	14.2	2378	119.9	194.5