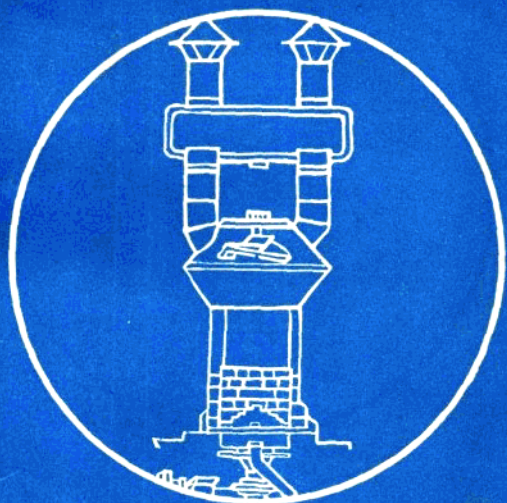


小水泥技术文集

第四集



四川省小水泥技术情报网

5-9
023
4

81.5
902
4

小水泥技术文集

第四集

礦化剂文摘

楊宝珊摘編



四川省小水泥技术情报网

• 1987 •

051197

前 言

▲ 本文摘的主要内容

(1) 随着科学技术的日益发展, 对矿化剂的概念有着进一步的认识为引导, 提及作为矿化剂应用的原、材料, 工业废渣、尾矿等, 正在扩大着它们的利用范畴; 并对矿化作用的机理, 有着进一步深入的研究和引证。

(2) 追溯到80多年前就有应用矿化剂、以至近代的和最近一个时期的论述; 特别在70年代以来, 应用矿化剂和复合矿化剂对水泥生产所提出的具体数字, 充分地反映了在工业生产中应用矿化剂的旺盛的生命力。结合我国立窑生产条件一般较差的现状, 应用矿化剂、以及因此而进一步促进工艺、管理水平 的提高, 更有它的重要意义。

(3) 突出地、广泛地摘录了从北到南, 不少省(区)的机械立窑、普通立窑水泥企业生产应用矿化剂的明显效果和宝贵经验。并把在推广、应用矿化剂过程中出现的较典型问题, 进一步集中归纳专题论述。

(4) 在应用矿化剂的过程中, 当前国内企业, 对氟、硫特别是氟的检测手段, 十分薄弱, 不少企业在控制生产中仅靠估算生、熟料的氟含量; 不利于应用矿化剂的总结和提高。因此有意识地较详细地摘录了这方面的文章, 俾能参照应用, 具体指导相应的检测工作。

(5) 对国外尤其国内的研究和生产动向以及最近的科研、应用成果及典型的和较具影响的一些论文, 加以涉猎。

▲ 本文摘的特色

(1) 属于报导性文摘, 力求简明扼要, 概括摘文的主要内容和论点, 但对主要的论据、做法也不厌其烦地加以细摘, 目的在于使读者看后能直接应用于生产实际, 极力减免还得追溯原文的手续, 才能具体引用, 使能更快得到裨益。

(2) 本文摘的文章计有 100 多篇, 达 17 万字, 主要来源于国内部级和地方省、市一级的有关专业杂志和学术会议以及还未见于公开发行的资料。对部级的如《水泥》考虑订阅的厂矿较多, 摘录较简, 而对地方杂志、厂矿订阅较少则摘录较详。对个别较典型的, 有代表性的或新近发表的文章, 作了一些详细摘录。

(3) 本文摘特别适用于一般立窑水泥生产企业的管理部门、工程技术人员、技术工人以甚至于一般生产工人阅读。科研院校师生, 亦可作为参考之用。

(4) 本文摘出于摘者早于 1970 年在实际生产工作中就应用了复合矿化剂, 并对其发生浓厚兴趣, 一直追踪和随时搜集有关文献, 作为借鉴, 现整理于众, 仅此作为向同行们学习和交流。

▲ 鸣谢

文摘的摘编动机、宗旨, 素材的搜集, 得到许多同志的启发、支持和协助。

首先得到广州地区水泥专业委员会刘发等领导同志的大力支持和鼓励。此前的第一二小辑曾在广东、广州水泥学术会议上交流和散发。

这次充实、整理并增加了许多内容, 得到华南工学院罗振华副教授的具体指点和大力协助; 得到国家建材规划院情报室庞以训工程师提供的大量素材; 得到广州水泥厂的支持, 广东水泥情

报网的陈库强同志提供了封面设计及胡兆文技术员的具体协作※
特别对本文摘汇集到的文献、资料的作者和《四川水泥》责任编辑刘光前同志的支持和具体指导并与有关同志进行全面的编删、出版工作，在此一一表示衷心谢意。

▲ 致歉

本文摘未能一一征询诸位作者的意见，尤其文摘中难免挂一漏万并有不恰当之处，特此表示歉意；如有错误，应由摘者负责，并望文献的作者、读者予以指正。

摘编者：杨宝珊

1986年4月于广州

• 编注：“本文摘因收入《小水泥技术文集》而未单独出版，为尊重陈、胡二同志的劳动成果，特将原封面置于扉页，望恕。”

目 录

前 言

一、矿化剂的定义和种类	1
1. 矿化剂的定义	1
2. 矿化剂的种类	2
二、研究应用矿化剂的历程	13
三、应用矿化剂生产非硅酸盐水泥	21
四、应用矿化剂生产硅酸盐水泥	26
五、应用矿化剂生产硅酸盐水泥的性能	31
六、矿化剂在烧成熟料过程中的作用机理	38
七、应用、研究矿化剂的效果和经验	53
八、几个典型问题	102
1. 配料问题	102
(1) 熟料的成分、率值和矿物组成	102
(2) 氟、硫的匹配	119
(3) 饱和系数 (KH) 的计算公式	127
2. 煅烧温度问题	143
3. 凝结时间问题	154
九、氟、硫的检测	177
十、动 态	220
1. 学术活动	220
2. 近期成果	222
3. 一些论文	232

一、矿化剂的定义和种类

1. 矿化剂的定义

▲〔1〕凡是能加速结晶化合物的形成，使水泥生料易烧的少量外加物称为矿化剂。它本身不与反应物起作用或可能参加中间反应。

▲〔2〕矿化剂是加速和强化熟料相形成和促使熟料煅烧中产生的游离石灰被迅速吸收的物质。尽管生料粉中的某些组分对熟料形成的动力学也有一定的有利影响，但通常称之为矿化剂的物质，均指作为加速煅烧过程而掺入生料粉中的外加剂而言。由于它具有一定催化作用，因此，可以降低熟料的烧成温度并缩短煅烧时间。

▲〔3〕凡能改善生料易烧性，加速熟料矿物形成的少量外加物称为矿化剂。

它本身不参与反应物起作用，或能参加中间反应形成生成物，既有催化作用，也有助熔作用。

▲〔4〕矿化剂是一种能加速固体物在液相之中或液相与固体交界处的反应速率或反应过程的物质。

矿化剂引进水泥生料中能改变熟料成分的相互关系，还能改变和改善产生不同新的化合物的烧成反应。这种作用的程度视初始生料的成分，所用矿化剂的类别和用量，以及烧成带和冷却过程的实际情况而定。

▲〔5〕我们从1980年开始研究掺入 CaF_2 、 CaSO_4 的水泥

系统。认为 CaF_2 、 CaSO_3 既是生料的组分，又是熟料的有效成分，与矿化剂的概念有很大差别，不能单纯认为它们是矿化剂了。

▲〔6〕熟料中的 F^- 和 SO_3 是矿化剂还是组分，决定于煅烧温度，大部分的 F^- 存在于硅酸盐相中，而 SO_3 则主要存在于中间相中，随着煅烧温度的提高，中间相中的 SO_3 的相对量也增多。当 SO_3/CaF_2 (Wt%)小于1.0时，硅酸盐相中 F^- 的相对量也随煅烧温度的提高而增多，而当 SO_3/CaF_2 (Wt%)较大时则相反。

2. 矿化剂的种类

▲〔4〕矿化剂对烧成带，熟料组成的比率以及熟料的矿物组成的确定都有很大影响。矿化剂用来：

- (1) 促进生料的烧成；
- (2) 降低液相的形成温度；
- (3) 降低烧成温度；
- (4) 降低水泥熟料中低共熔混合物的形成温度，
- (5) 提高熟料化合物形成物的反应活性。

▲ 对矿化剂的质量要求

矿化剂应当：

- (1) 廉价易得；
- (2) 易于加入生料中；
- (3) 不会干扰窑或煅烧的过程；
- (4) 能增加产量和降低燃料消耗；
- (5) 不影响水泥的质量；
- (6) 能加快氧化钙与氧化硅的反应速度；
- (7) 能降低烧结温度和缩短烧结时间；
- (8) 不会产生任何对水泥有害的成份，例如碱——它是不受欢迎的。

矿化剂的选用和效果取决于生料组分的化学成分、物理化学性质以及助熔剂的实用性。

作为助熔剂的较理想的物质应当是：

- (1) 易溶解于液相中；
- (2) 能降低液相形成温度。在此温度下，能出现足够的液相来充填易于产生的空隙；
- (3) 能改善液体的湿润性和物质的输送性能；
- (4) 当温度升高时，不会导致液相比率增长过快或液相粘度降低过快。

加入的物质必须不致过多地减少胶凝相的潜在生成量，或在冷却过程中也不致对 β - C_2S 的形成产生不利的影响。

总结助熔剂对水泥工业的作用，可以说，含氟固溶体百分比例较高的生料，其烧成反应的速产较高。含氟矿化剂在 $2190^{\circ}F$ ($1200^{\circ}C$) 下是极好的助熔剂， CaF_2 的效果略优于 $CaSiF_6 \cdot 2H_2O$ 。

关于助熔剂与潜在能量的节约，潜在产量的增长，碱、硫酸盐和氟化物的循环，以及与水泥质量和经济效益关系的资料尚很少。助熔剂和矿化剂对水泥长期强度和十年以上龄期强度的影响，应当加以研究。

建议对最有效的助熔剂和矿化剂进行详尽的研究和试验。

▲〔7〕由于氟化物或能降低熔化温度、或能在给定温度下改变由水泥基本成分所形成的液相量，因而被归入既是助熔剂又是矿化剂的范畴。

▲〔8〕

- (1) 氧化物：如 B_2O_3 、 CdO 等。
- (2) 氯化物：如 $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 等。
- (3) 硫酸盐：如 $MnSO_4$ 、 $CdSO_4$ 及石膏、磷石膏、氟石

膏等。

(4) 硫化物：如硫化铁、黄钾铁矾（二硫酸铁的水化物）等。

(5) 氟化物：如萤石、氟硅酸钠、 NaF 、 MgSiF_6 、 CaSiF_6 等。

(6) 其他工业废渣：如铜矿渣、钛矿渣、铁矿渣、黄铁矿渣、铅锌矿渣、钢渣、钡渣等。

▲〔9〕煅烧水泥用的各种矿化剂、按其分子式字母序排列如下：

B_2O_3 Cd_2O_3 MnCl_2 Na_2SO_4

CaF_2 Fe_2O_3 MnSO_4

CaCl_2 FeS Na_2CO_3

CaSO_4 K_2CO_3 NaCl

CdSO_4 KCl NaF

CdCl_2 Na_2SO_4

（在 700°C — 900°C 的范围内，标以——号者，表示效果最好。）当往生料中加入钠盐、钙盐、镉盐、锰盐及铁盐时，由于强化 CaCO_3 的分解，有可能缩短回转窑的碳酸钙分解带。往一个克分子 CaCO_3 中加入 $0.02\sim 0.04$ 克当量的 NaCl 、 NaF 、 CaCl_2 、 CaF_2 、 CdSO_4 、 MnCl_2 ，即使在低温时也能使 CaCO_3 的分解速度加快一倍左右。

▲〔10〕根据试验确证：在生料粉中存在着一系列阳离子和阴离子，可以明显地加快熟料相的形成速度。

本文对在已作过介绍的研究中效果特别显著的 CaF_2 、 ZnO 、 CuO 和 Co_2O_3 等化合物作矿化剂进行了研究。

结论：

关于 CaF_2 、 ZnO 、 CuO 和 Co_2O_3 对熟料形成过程影响的研究表明，这四种物质都会明显地加快熟料形成过程，但同时也说明，在作用方式方面，四种物质确有不同。

CaF_2 的效果似乎最广泛。加入这种矿化剂后，在所研究的整个温度范围内都会加快石灰吸收，这也就相应地加强了硅酸盐的形成。不仅可加快 C_3S 的形成，更可使煅烧温度降低。降至纯化合物的热力学稳定极限以下，即 1250°C 。掺入3%的 CaF_2 对所形成的熔融物数量的影响，经过加热微观研究尚未得到明确的印证，相反，通过DTA的研究，却明确了熔融物形成温度降低的原因。 CaF_2 对熟料形成的作用在不可能出现熔融物的温度条件下就能观察得到。用纯 C_3S 的出现亦可推论， CaF_2 至少是在较低温度下就可发挥作用，而与系统中熔融物的存在无关。

ZnO 和 Co_2O_3 对熟料形成的影响直到 $1200^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ 都不是很大的。但温度继续升高则会更明显地加快 C_3S 的形成过程，因为在所形成的熔融物数量增加的同时，形成熔融物时的温度则降低了。大概高于 1250°C 的时候加快熟料矿物形成的原因至少要部分地归于熔融物的数量较多。但在纯 C_3S 合成时也能观察到石灰吸收加快的事实说明，氧化物对石灰吸收加快的效应与熔融相的存在并无联系。

CuO 主要是加快 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的形成，尤其是在高于 1000°C 时，它对 C_3S 形成的影响较小，尽管它对增加熔融物的数量具有有利的影响，在加入这种氧化物的情况下，通过对 C_3S 生料粉的研究，与熔融物的存在无关的作用是可以得到证明的。

上述各种物质的矿化作用，表现在较低的温度下就能使熟料形成过程的完成，并能缩短煅烧时间，事实表明 Co_2O_3 和 CuO 的作用差些。因为所观察到的作用都是由于某些离子的存在而形成的，可以假定，类似的效应通过把 F^- 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等一系列其它

的化合物也达到。

▲(11) “矿化剂对波特兰水泥煅烧的影响” 译文结论:

1. 相当多的无机化合物可以在熟料煅烧过程中对石灰化合的速度产生有利的或不利的影 响; 一般地说, 这种影响的大小取决于所添加的量和温度。

2. 在所研究的阴离子中, 离子 F^- 和 SiF_3^{2-} 显示出对石灰化合速度有强烈的促进作用。在所有的氟的化合物中, 似乎 LiF 所显示出的矿化能力最强, 而以氟化物和氟硅酸盐化合的氟, 它们之间的矿化能力差别甚微, 与氟化物相反, 氯化钙明显地对石灰化合起着不良的影响。

3. 除了影响反应速度外, 氟似乎也影响所生成的 C_3S 的热力学稳定性。它与大约 $1250^\circ C$ 才形成的硅酸三钙的无氟体系相反, 在有足够量的氟和在有足够长的煅烧时间情况下, 在 $1200^\circ C$ 和这个温度以下, 就已经形成一种大致通过氟而稳定的 C_3S 。

4. 在所研究的阳离子中, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Co^{3+} 特别显示对石灰结合的促进作用, 与氟化物相反, 在金属离子情况下, 观察不到 C_3S 化合的下限向较低的温度移动。

5. 同时使用两种对石灰化合均显出促进作用的离子(F^- 和 Zn^{2+}), 似乎只能到超过一种矿化剂能力的额外作用, 但是这两种矿化剂的共同矿化能力并不等于它们各自能力之和。

▲(12) 过去, 曾在早强水泥中加入氯化钙以提高水泥的早期强度。但是, 看来氯化物会助长钢材的腐蚀, 这对预应力混凝土内张拉的钢筋有不利影响。因此, 1970年修订的德国水泥标准规范DIN 1164规定不允许在水泥中加氯化物。但是, 如果氯化物来自原料, 则允许有不超过0.1%的微量的Cl。

▲(12) 氟化物——在一般水泥原料中, 氟化物含量波动在0.03—0.08%的范围内。与氯化物截然不同, 氟化物不

容易挥发，所以不在窑系统内循环，因而不会干扰窑的操作。从前在生料中加 1% 左右氟化钙以促进熟料烧成的做法，现在多数情况下已不采用了，因为通过生料的高度均化和精细粉磨，可以达到石灰的结合。

▲(13) 下列物质也是降低烧成温度的助熔剂：（摘注：本文一直结合矿化剂一起阐述。）

萤石（氟化钙）	CaF_2
氟化钠	NaF
氟化镁	MgF_2
氟硅酸镁	MgSiF_6
氟硅酸钙	$\text{CaSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
氟硅酸	H_2SiF_6
五氧化二磷	P_2O_5
氧化硼	B_2O_3
氧化锌和硫化锌	ZnO 和 ZnS
碱氧化物	Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O

（注：含碱量多影响熟料质量，因此下述这些含碱物质不能作为助溶剂和矿化剂）

氧化钛	TiO_2
氯化钙	CaCl_2
冰晶石	Na_3AlF_6
氟硅酸钠	Na_2SiF_6
氧化铬	Cr_2O_3

在此值得提及的是：含硫、氟和金属（如锌）的助熔剂或矿化剂具有从水泥窑中挥发含碱化合物的作用。

萤石（ CaF_2 ）起着助熔剂和矿化剂的作用。它能降低液相形成温度 250°F （ 120°C ）左右，同时能降低烧成温度和游离石灰

含量。萤石是常用的助熔剂，通常可作为一种混合物加于水泥原料中。以 CaF_2 作助溶剂，为了防止水泥化合物分解，建议采用快速冷却。

CaF_2 通常用于制造白水泥。它会严重地损坏窑衬。Kneve和SKue断定：在干粉料中加入0.5%的 CaF_2 ，会形成稳定的窑皮，有时，会产生熟料粉化增多，水泥早期强度下降及凝结时间不正常等现象。有时， CaF_2 对窑结圈、耐火材料面层和水泥强度都产生有害作用。业已证实：在生料中加入1%的 CaF_2 ，于 2640°F (1450°C)下煅烧与不加助溶剂的生料在控高 180°F (80°C)的温度下煅烧相比较，对 CaO 的吸收作用几乎是一样的；由于这1%的加入，使在 2640°F (1450°C)下烧得熟料的 $\text{C}_3\text{S}:\text{C}_2\text{S}$ 的比值与不加助溶剂、在 2820°F (1550°C)下烧得的比值几乎相同。其它一些研究证明， CaF_2 能促进 C_3S 的形成，并可使烧成温度降低 355°F (180°C)左右。

在 2460°F (1350°C)下氟化物对生料煅烧的影响 表1

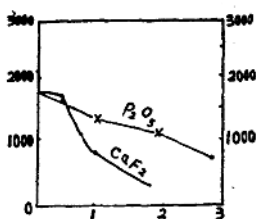
	游离石灰%	不溶物%	残留氟化物%
原始生料	6.79	0.20	_____
生料+0.5% CaF_2	4.37	0.20	_____
生料+0.5% NaF	3.42	0.15	_____
生料+0.5% MgF_2	4.54	0.15	_____

表1表示了生料中分别加入0.5%的 CaF_2 、 NaF 和 MgF_2 时，游离石灰的含量。游离石灰是试样在试验室内，于 2460°F (1350°C)下加热一小时后测定的。这个试验说明， NaF 跟 CaF_2 一样，是极为有效的，凡是氟化物都可利用。氟化物的残

存量取决于煅烧温度和氟化物的用量。

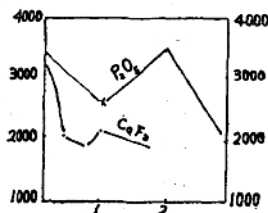
五氧化二磷 (P_2O_5) 通常存在于水泥原料中, 只要水泥熟料中 P_2O_5 的含量不超过 2.5%, 都能生产出安定的水泥。生料的配合比和煅烧过程应当恰当, 因为在 P_2O_5 存在的情况下 C_3S 能分解成 C_2S 和 CaO 。对比磷酸盐和氟化物这两种添加剂对 C_3S 的影响时, 就更清楚看出某些有意义的性质: 例如加入一定量的氟化物, 对抗压强度的影响可能与加入等量的磷酸盐所产生的影响则相反。这些性能示于图 1 和图 2。

氟硅酸镁的作用有点像 CaF_2 。氟离子使复杂的 SiF_4 离子分解, 加入百分之一的 $MgSiF_6$ 便能大大地降低游离石灰, 同时增加 $\beta-C_2S$ 和 C_3S 的含量。正如 Flint 通过研究所肯定的那样: $MgSiF_6$ 是最活泼的矿化剂。氟硅酸盐是比氟化物更有效得多的矿化剂。 $MgSiF_6$ 是一种廉价的工业化材料, 是制造磷酸和过磷酸钙肥料的付产品, 用量仅为 1% 时, 就具有很高的活性。



抗压强度 磅/平方英寸
百分掺量 (以重量计)

图 1 P_2O_5 和 CaF_2 对水泥 18 天抗压强度的影响



抗压强度 磅/平方英寸
百分掺量 (以重量计)

图 2 P_2O_5 和 CaF_2 对水泥 28 天抗压强度的影响

在水泥工业中, 用氟硅酸钙 ($CaSiF_6 \cdot 6H_2O$) 作为助熔剂和矿化剂为提高密的生产效率和节约能量提供了可能性。氟硅酸

钙能促进必需的液相量的形成和加速烧成反应，并能降低液相形成和烧成温度。

一般来说，在水泥生料中，引入氟化物或氟硅酸阴离子能改变相组成关系。它们能降低共熔温度，加速形成 C_3S 的反应，并降低 $fCaO$ 的含量。

氟硅酸 (H_2SiF_6)

表2列出了掺和未掺 H_2SiF_6 的生料在 $2370^{\circ}F$ ($1300^{\circ}C$)下煅烧一小时后的游离石灰和 C_3S 的含量(该表数据引自参考文献)。

不掺和掺不同比例 H_2SiF_6 的生料 $fCaO$ 与阿利特含量
(在 $2370^{\circ}F$ ($1350^{\circ}C$)下煅烧一小时) 表2

H_2SiF_6 (重量%)	加料条件	$fCaO$ (重量%)	阿利特 (重量%)
0	湿法	8.6	35
0.125	湿法	5.6	47
0.25	湿法	2.3	58
0.50	湿法	1.5	58
0.25	干法	4.2	48
0.50	干法	2.3	52

氧化硼 (B_2O_3)能阻止 C_2S 由 β 型转化 γ 型。氧化硼加入 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 三元混合物中,无论有否 Fe_2O_3 和 MgO ,都对化合起抑制作用。

Knofel指出: 掺有2.4%硫化锌 (ZnS) 的生料, 在 $2460^{\circ}F$ ($1350^{\circ}C$)下就很明显地烧结, 而不掺硫化锌的生料, 甚至要加热到 $2730^{\circ}F$ ($1500^{\circ}C$)才能烧结。由于挥发作用, 包含在硫化

锌中的硫90%逸出了,而且,很少量的锌从生料中被排出,通过加锌,较多的锌与阿利特相结合,并且锌置换了钙;少量的氧化锌(ZnO)则与贝利特结合。随着锌量的增多,水泥的颜色变得较暗,但熟料的易磨性不会明显地受影响。加入1~2%的 ZnO 或1.8~2.4%的 ZnS 可使强度增长20%以上。随锌加入量的增大,凝结时间越来越长。

Knofel博士发现,1%的氧化钛(TiO_2)能使开始烧结的温度下降 120°F 到 212°F (即 $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$)。在这种情况下,形成较大的硅酸盐晶体,特别是阿利特晶体,与不掺 TiO_2 的相比,掺有 TiO_2 的生料,具有较宽的烧结范围,并且在任何给定的温度下,都能增大液相量。

贝利特的含量随着 TiO_2 含量的增大而增加,其所增多的量与阿利特所减少的量相近。百分之一的 TiO_2 所减少的 C_3S 的量约和空白试样的10%相当。

TiO_2 的百分比增大时,水泥的颜色由浅灰变成深灰。 TiO_2 的含量增至1%时,强度上升(两天的强度除外)。尽管 C_3S 的含量减少了,强度还是增长了10%。这可能是由于含钛阿利特的强度的增长所致。

已经发现,随着 TiO_2 含量的增大,初凝推迟,但对抗硫酸盐水的能力并无明显的影响。表3和表4列出一种或几种助溶剂对生料在 2370°F (1320°C)下加热后的效果。从这些数据可清楚地看到: MgO 和 K_2SO_4 都不能显著地影响反应速率。作为矿化剂,一般认为 K_2SO_4 比 MgO 要好一些。同时还发现:含氟矿化剂是极好的助溶剂。氟不会因挥发作用而损失。