

白水泥及彩色水泥资料汇编

下册

建材研究院技术经济情报咨询服务中心

一九八六·五

目 录

下 册

钢渣白水泥的材性及其应用.....	1—6
钢渣—白矿渣—高温型石膏白水泥及其 人造大理石研制报告(摘录).....	7—32
生产彩色膨胀水泥的经验.....	32—37
伊拉克的一座用干法工艺日产三百吨白水泥的工厂.....	38—44
以SF型予分解密煨烧白水泥熟料(设计探讨).....	45—50
对燃煤制白水泥白度性能的研究.....	51—61
白度和白水泥白度的评定与测量.....	62—69
白水泥白度试验方法的研究.....	70—84
氧化锰含量和水急冷高温熟料对熟料白度的影响.....	85—91
氯化物漂白熟料的探讨报告.....	93—96
含铬铸铁应用于白水泥粉磨工艺的实践.....	97—102
美国专利3, 799, 785彩色水泥.....	103—114
硝酸磷肥废渣—碳酸钙研制白色硅酸盐水泥 可行性试验报告.....	115—126
新型钢渣白水泥的研究.....	126—135
彩色水泥的研制.....	136—147
白色硅酸盐水泥研制试验总结.....	147—167
用天然气煨烧白色硅酸盐水泥熟料.....	167—131

钢渣白水泥的材性及其应用

重庆二砖厂 孙良权

钢渣白水泥是以电炉炼钢后期渣（还原渣）为主要原料，掺入适量经煅烧的天然石膏，混合磨制而成的一种碱度较高的硫铝酸盐型水硬性胶凝材料。我厂经近三年的研制，试产和应用实践，以及重庆市硅酸盐学会建材专业委员会组织的技术鉴定会认为，这种无熟料水泥“能满足一般建筑工程作为装饰材料的使用要求”。是一条综合利用工业废渣，发展建材生产的有效途径，填补了重庆市建筑装饰材料生产的一项空白。

一、钢渣白水泥的物理性能

1、白度

电炉还原渣在自然冷却时由于矿物晶型的转变，体积增大而粉化。这种粉化渣中带色金属氧化物含量较少，所以呈白色。用 ZBD 型白度仪测定其白度约 50 度左右。经煅烧后的石膏其白度约 50 度左右。生产的钢渣白水泥之白度可达 70 度左右。由于原料状况和加工工艺的限制，与硅酸盐白水泥相比，其白度稍次。若配制各种彩色水泥，效果尤佳。

2、细度

用 4900 孔/cm² 标准筛检定，控制筛余量小于 6%。

3、标准稠度

此种水泥用水量比普通硅酸盐水泥稍大，一般为 28—33%。

4、凝结时间

由于电炉还原渣的主要矿物组成为硅酸盐（ β -C₂S 固熔体，

限其...
 C_3S 固熔体, C_2S_2 等) 铝酸盐 ($C_{12}A_7$ — $C_{11}A_7 \cdot CaF$ 固熔体, C_3A 等)、惰性矿物 ($r-C_2S$, CaF_2 , C_2A_5 和方镁石等) 因此具有水硬性。同时渣中以氟铝酸钙 ($C_{11}A_7 \cdot CaF_2$) 形式存在的矿物与水接触后立即溶解与硅酸盐水化时所生成的 $Ca(OH)_2$ 起反应, 迅速形成铝酸盐水化物 ($C_{11}AH_{12}$ 等)。这些铝酸盐水化物与溶解的石膏起反应又迅速生成低硫铝酸盐水化物, 并继续与石膏反应, 生成高硫铝酸盐水化物, 因而又确定了钢渣白水泥具有速凝的特性。但只要水灰比控制得当, 一般不用外加缓凝剂亦可保证初凝为 30~60 分钟, 终凝不大于 2 小时。注意随拌随用, 是能适应建筑施工要求的。必要时可加入缓凝剂调节凝结时间。

5. 体积安定性

生产时控制钢渣白水泥中 SO_3 含量在 7~9% 之间, $fCaO$ 含量在 0.5% 以下, 沸煮和浸水检验均是合格的。

6. 强度

钢渣白水泥原料中石膏的化学成分较为稳定, 钢渣的化学成分虽然随着冶炼条件不同而波动, 但有其规律性和相对稳定的范围。在严格控制工艺条件的情况下, 可以较稳定的生产出 400 号、500 号两种强度的产品。按 GB177-62 “水泥物理检验方法” 的规定, 并参照 “建标 31-61 石膏矿渣水泥” 的规定, 各龄期强度不低于下表所列数值:

水泥急骤膨胀试验方法

表1 各龄期强度要求规范

水泥标号	抗压强度 (kg/cm ²)		抗拉强度 (kg/cm ²)		平方厘米	重量	编号
	7 天	28 天	7 天	28 天			
400	190	400	19	25	110	31	1
500	270	500	23	28	110	31	2

钢渣白水泥强度数理统计表

表 2

编 号	配合比%					抗压强度 (28天) kg/cm^2					抗拉强度 (28天) kg/cm^2					计算组数
	钢渣	石膏	最大	最小	平均	标准 离差	变异 系数	匀质 系数	最大	最小	平均	标准 离差	变异 系数	匀质 系数		
1	85	15	595	412	511	14.30	0.028	0.944	42.7	29	37.21	3.78	0.100	0.800	21组	
2	84	16	597	487	534	28.71	0.054	0.892	39.4	27	32.90	4.70	0.143	0.715	5组	
3	83	17	648	566	593	33.25	0.056	0.888	37.3	27.6	32.00	4.01	0.125	0.750	5组	
4	82	18	604	591	597	5.48	0.009	0.982	36.1	26.1	31.50	4.50	0.143	0.715	5组	

~
~
~

二、钢渣白水泥的应用要求

钢渣白水泥主要用于建筑物内外装饰工程。(如制作干粘石、水刷石、压砂、彩色砂浆和水磨石地面、墙面等)经重庆长江大桥、市人民政府大楼、十三军军部招待所、重庆西郊公园河马馆、重庆大坪框架轻板住宅、省第二监狱人防地下室、大竹县建筑公司、毕节建材公司、贵阳延中建筑队、广州南岗砖厂附属花阶砖厂等近百个单位大面积试用,效果良好,强度较高,美观大方。特别是用钢渣白水泥制成的水磨石制品和彩色阶砖更受欢迎。

由于这种白水泥的材性和硅酸盐白水泥和普通硅酸盐水泥及矿渣水泥有一些差异,在应用中应注意以下要求。

1、此种水泥凝结较快,在使用时要随用随拌,一次拌料不宜过多,要求拌好料后在初凝前用完。在必要时可掺入缓凝剂(如制糖和造纸的废液)。掺量一般为用水量的 $0.2\sim 1\%$ (具体掺入量可根据缓凝剂的浓度及缓凝要求试验决定)。

2、使用时要求在清洁的容器内拌合,以免水分流失和污染。加水必须与搅抹同时进行,用水量要一次加够,在一次加水不够骤然失水后严禁再第二次加水拌合使用,否则会丧失其强度。

3、用此种水泥施工,其制作物宜于保潮养护,而不宜浸水养护。

4、用此种水泥制作彩色制品时,必须采用耐光,耐碱的矿物颜料及无机颜料,严禁使用酸性颜料及有机染料。在施工前必须根据颜色深浅的要求先作试配。其颜料掺入量最大不得超过水泥重量的 7% 。

常用颜料如下:

1)、红色:氧化铁红; 2)、绿色:氧化铬绿; 3)、黄色:

氧化铁黄；4)、兰色：群青或钴兰；5)、黑色：氧化铁黑；6)、棕色：氧化铁棕(或用氧化铁红配氧化铁黑代用)；7)、紫色：氧化铁紫(或用氧化铁红配群青代用)。

5、为了提高此种水泥制品的白度，可以掺入下列白色材料：

1)、经充分消解的石灰膏(其游离石灰含量在2%以下)，消解不好的则严禁使用；

2)、钛白粉(二氧化钛)，比重为4.26的金红石型二氧化钛适用于外粉刷，比重为3.48的锐钛矿型二氧化钛适用于内粉刷；

3)立德粉(锌钡白)宜用于内粉刷；

4)、碳酸钙应选用比重为2.70~2.85的天然矿物加工而成的产品。

上述材料的掺入量，必须经过试验确定。

6、此种水泥未经试验不宜与其它品种水泥混合使用。

7、钢渣白水泥中三氧化硫(SO_3)含量一般在7~9%之间，对钢筋有一定锈蚀作用，所以不宜直接配制钢筋混凝土承重构件，但可以与普通硅酸盐水泥作复合面层。如制作饰面板材需加钢筋时，钢筋必须作防腐处理。

8、由于受到原料成分的局限，此种水泥水化后在短时期内有时可能出现不同程度的翻绿现象，但这种现象会随着饰面脱水而逐渐消除。

9、此种水泥磨细度较大，应注意防潮。贮存时间不宜过长，结硬后的水泥可重新磨细，经检验合格后仍可使用。

10、操作要求：

各种制品的底层，要求采用普通硅酸盐水泥砂浆。不能用石灰砂浆灰打底，不能用带锈的工具操作。

1)、水磨石：机械成型，一般水灰比为 $0.35 \sim 0.45$ ，灰石比为 $1:2 \sim 2.8$ ；人工成型，一般水灰比为 $0.4 \sim 0.5$ ，灰石比为 $1:1.5 \sim 2.5$ 。

2)、水刷石：一般水灰比为 $0.4 \sim 0.5$ ，灰石比为 $1:1.5 \sim 2$ 。面层上好后应根据气温高低和强度发展的情况，选择刷洗的适宜时间。

3)、干粘石：与普通硅酸盐水泥操作程序相似。但面层水泥浆抹上后，必须在初凝前粘完石子。最好二人配合操作，一人抹面层，一人粘石子，将石子粘上用铁板压平即可。

4)、锻石：在低层灰上抹上钢渣白水泥石子浆，待具有一定强度后进行砍剁即成。

5)、白水泥砂浆灰：用白水泥与白砂。按常规比例拌合，一般水灰比为 $0.4 \sim 0.45$ ，将白水泥砂浆抹在划毛的底层灰上，收光或搓毛便成。

6)、此种水泥由于凝结较快，作水磨石、干粘石、水刷石等最好采用分格小面积施工效果较好。

钢渣——白矿渣——高温型石膏

白水泥及其人造大理石

研制报告 (摘录)

建筑材料工业部水泥研究院工艺研究所

四川省绵阳市涪江水泥厂

一、原材料及其性能

石膏白水泥的原料有三种：电炉还原期粉化渣、白色矿渣及高温型不溶性石膏。其特征和性能分述如下：

1、电炉钢渣

电炉钢渣是电炉炼钢的工业废渣。有氧化渣和还原期粉化渣两大类，取其在自然冷却时由于钢渣矿物的晶型转变，体积增大，成粉状物质的电炉还原钢渣，由于铁、锰、钛等带色金属的氧化物含量很少，所以呈色粉状体，电炉钢渣的矿物组成和化学成分，随着炼钢条件不同而波动。但其矿物组成有它的规律性，具有一定的稳定范围，我们采用的钢渣化学成分见表1。

电炉还原渣化学成分

表1

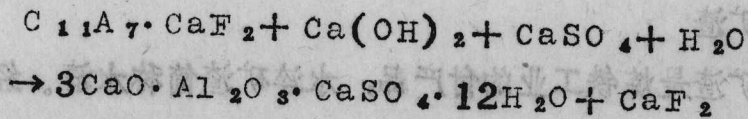
成份 产地	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
302总厂	19.45	54.78	14.88	0.67	9.16
德阳二重厂	17.79	53.36	6.88	0.93	16.20
302—4分厂	18.504	54.92	12.74	0.64	6.76

它的主要矿物为硅酸盐、铝酸盐以及惰性矿物。硅酸盐矿物有 β -C₂S 固溶体，C₃S 固溶体，C₃S₂；铝酸盐矿物有：C₁₂A₇—C₁₁A₇·CaF₂ 固溶体，C₇A 等；惰性矿物有： γ -C₂S、CaF₂、C₂AS 和方镁石，还原渣和石膏配制的钢渣水泥其水化产物有 C₄AH₁₃、C₂A·3CaSO₄·32H₂O 和托勃莫来石类水化产物，由于铝酸盐水化产物和硫铝酸盐的存在，使得钢渣水泥具有早期强度；由于托勃莫来石类水化物的存在，使得钢渣水泥具有中期和后期强度。钢渣中的 C₁₂A₇·CaF₂、C₃S、 β -C₂S、C₂A 等矿物都具有水硬性，发挥水泥的强度，就其水化速度来说 C₁₁A₇·CaF₂ 最大，其次是

$C_{1.1}A_7$ 、 C_2S 、 $\beta-C_2S$ 等。

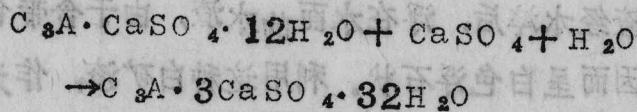
日本资料指出 $C_{1.1}A_7$ 、 CaF_2 与水接触后立即溶解，与硅酸盐水化时生成的 $Ca(OH)_2$ 起反应，约 10 秒钟内形成铝酸盐水化物 $C_{1.1}AH_{1.4}$ 等。这些铝酸盐水化物与溶解的石膏起反应，在 1 分钟内开始生成低硫铝酸盐水化物。

其反应式：



生成的低硫铝酸盐在几分钟内，继续与石膏反应生成高硫铝酸盐水化物。

其反应式为：



电炉还原渣中含有较多的二价氧化物的固溶体，这种固溶体叫 RO 相。一般在 CaO 、 MgO 、 FeO 、 MnO 之间互相固溶，形成不同的 RO 相。在电炉渣中主要看到以 $MgO-FeO(MnO, CaO)$ 为主要的 RO 相和以 $CaO-FeO(MgO, MnO)$ 为主的 RO 相，这种 RO 相主要在碱度很高的电炉钢渣中偶尔发现。在 x 克衍射图中看到间距 d 为 $2.10 \sim 2.15 \text{ \AA}$ 之间有较高的衍射峰，根据 ASTM 卡片 d 为 2.11 \AA 是方镁石的主峰； d 为 2.15 \AA 峰是方铁石的主峰。电炉炼钢的氧化期渣中因 FeO 较多，因此主要形成 $MgO-FeO$ 的固溶体，压蒸安定但是在电炉还原渣中因 FeO 很少，这种固溶体基本接近于方镁石，也具有方镁石的特征，由于电炉炼钢温度高达 $1700^\circ C$ ，因此方镁石结晶度好，同时随着炼钢炉令的增加，炉衬逐渐被溶蚀，渣中的方镁石含量也随着增加，这种方镁石对纯钢渣水泥起

长期安定性不良作用，压蒸安定性不合格，这是因为在RO相中固溶成分尤其是FeO含量的变化，对钢渣的物化性能产生很大的影响。所以不能只以氧化镁含量多少来判断钢渣水泥长期安定性的好坏，而主要取决于FeO相溶入方镁石的数量多少来决定。即面间距d值越远离 2.11\AA ，越接近 2.15\AA ，钢渣水泥的长期安定性越趋于良好。

2、矿渣

高炉矿渣是炼铁工业的付产品，水淬矿渣简称水渣。经过水淬后，热矿渣达到急冷的目的，使钢渣玻璃化，增加其活性。矿渣经过水淬急剧冷却，液相内有的矿物来不及结晶，保持着无定形玻璃体，这种玻璃体能蓄贮较多的化学能，所以提高了矿渣的活性，成都钢铁厂高炉矿渣经水淬后，浮在水面的水渣，由于含带色金属的氧化物量很少，因而呈白色浮石状。利用这种白矿渣，作为掺入试验白水泥中的原料，其化学成分见表2。

成都钢铁厂白矿渣化学成分表 2

成分 顺序	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	SO ₃
白矿渣①	37.58	0.21	11.16	2.01	40.55	5.78	0.09	
白矿渣②	37.79	0.32	11.71	0.11	40.55		0.38	0.70
白矿渣③	36.97	0.42	13.07		40.44	5.57		
白矿渣④	36.24	2.16	10.15		40.31	5.42		
白矿渣⑤	37.27	0.13	0.22	0.22	43.98	4.06	0.19	
白矿渣⑥	38.05	0.53	8.36		42.64	5.03	0.94	0.97

成钢矿渣

$$\text{碱度} : \frac{\text{CaO}\% + \text{MgO}\%}{\text{SiO}_2\% + \text{Al}_2\text{O}_3\%} < 1$$

$$\text{硅酸率} : \frac{\text{SiO}_2\%}{\text{Al}_2\text{O}_3\%} \approx 3.5$$

$$\text{质量系数} : K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$$

(1.6 氧化锰的含量少于 1)。

用这种钢渣配制白水泥，不仅强度发挥好而且白度高。

3、石膏

石膏是水泥工业不可缺少的一种原料。石膏在胶凝材料的硬化过程中起不同的作用。在硅酸盐、铝酸盐无机熟料水泥的水化过程中不仅起激发作用，而且直接参与发挥强度的作用。我们采用煅烧石膏的化学成分见表 3。在白水泥生产中，掺加高温型不溶性石膏也起上述两种作用。我们在研制和生产白水泥过程中逐步认识到，使用 950—1100°C 温度范围的煅烧石膏比天然二水石膏、硬石膏、750°C 以下煅烧石膏好。所以，我们就采用 950—1100°C 左右的高温型不溶性石膏。

煅烧石膏的化学成份

表 3

产地 \ 成份	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃
大邑石膏	/	/	41.20	/	59.25
峨眉石膏	0.48	/	42.50	0.11	59.15

由于不同温度煅烧石膏在水泥的凝结硬化过程中起的作用不同，

从表 4 中可以看到在钢渣—矿渣—石膏的配料中采用 150°C 煅烧石膏时，标准用水量较大。采用 350°C 和 400°C 煅烧石膏配料水泥凝结很快，10 分钟后即终凝。用 400°C 以下煅烧石膏配料时，七天强度较低，仅 60 kg/cm² 左右。用 800~950°C 煅烧石膏配料时，凝结时间比较正常，强度发挥也较好，一般初凝大于 45 分钟，终凝 2 小时左右，强度比较高，采用 1050—1250°C 煅烧石膏配料时，各性能都较为理想，不仅早期强度高而且后期强度继续增长。

不同温度的石膏在白水泥硬化过程中对水化物的生成速度和生成量的影响分述于下：

a、这种水泥的主要水化产物是硫铝酸钙 ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)，它的含量随着龄期的增加而增长。生成速度一天之内已有较多。

b、从不同温度石膏配料的水泥水化时硫铝酸钙生成速度看，用低温型石膏配料的快，高温型石膏配料的慢，这样对于水泥凝结时间的控制和发挥强度非常有利。低温型石膏配料的水泥，虽然硫铝酸钙的生产速度快，量也多，但试块膨胀而造成孔隙率大，严重者甚至把水泥石崩裂；采用高温型不溶性石膏时硫铝酸钙的生成速度和量很有规律，它的生成速度和水泥石的凝结硬化相适应，因此水泥石十分密实、强度高。

c、通过 x 光分析可知，这种水泥水化产物中二水石膏较多。用低温石膏配料的水泥水化时不仅生成大量的硫铝酸钙同时也生成大量的二水石膏。但高温型石膏配料的水泥水化时虽然部分的无水石膏变成二水石膏，但它的生成速度比 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 慢得多，因此主要生成硫铝酸钙，二水石膏较少。

d、这种白水泥水化物中存在无水石膏。用低温型石膏配料的

水泥水化时无水石膏随着期令显著下降，到二十八天除生成硫铝酸钙以外几乎全部无水石膏变成二水石膏。但用高温型石膏配料的水泥水化时无水石膏不明显下降，到二十八天仍然较多。

e. 从差热曲线看出水泥硬化体基本上都有 $110 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $144 \sim 148^{\circ}\text{C}$ 、 $740 \sim 770^{\circ}\text{C}$ 左右的吸热效应，在 $800 \sim 805^{\circ}\text{C}$ 有放热效应。分析认为 110°C 吸热峰是 CSH 的热效应， 144°C 左右的吸热峰是硫铝酸钙的热效应， $740 \sim 770^{\circ}\text{C}$ 吸热峰是水化硅酸钙的热效应， 800°C 左右的放热峰是矿渣的反玻璃化效应。

二、配料试验

为了稳定生产 400 号的钢渣—矿渣—石膏白水泥，我们从 302 厂的钢渣和有关地区同类钢渣的物相分析基础上，参考了无熟料水泥和石膏矿渣水泥的研究资料，进行了大量的配料选择试验，即钢渣—石膏配料试验，矿渣—石膏配料试验，钢渣—矿渣—石膏的配料试验。结果采用了钢渣—矿渣—高温型不溶性石膏配料方案。

1、钢渣—石膏配料试验

通过研究试验，这种配料存在两类问题。即长期安定性不良和速凝问题。虽然采用缓凝剂基本解决速凝问题，但是水泥的后期强度和膨胀问题不好解决。从微观分析看，这种配料的水泥水化过程中硫铝酸钙的生成速度难以控制，发生强度倒缩，水浸安定性不稳定，三个月后试块表面均产生裂纹，严重的变成泥浆。用这种配料的水泥，质量随钢渣的波动而波动，白度和安定性也较差。从表 5 中可以看出，随着石膏掺入量的增大强度也提高，但掺到 40% 时，虽然 3 天达到 506 kg/cm^2 ，7 天达到 638 kg/cm^2 ，但 14 天后，在水中膨胀没有强度不宜采用。

我们从表6中可以看到在矿渣—石膏配料试验中，外加1%石灰的4—4配料，28天强度可达400号水泥，但早期强度发挥较差，凝结快，而且在空气中易起砂、风化。在这种配方基础上，掺入15%的电炉还原渣后水泥后期强度可达500号。但上述缺点仍然存在。矿渣：石膏之比在80：20%时，其凝结时间很慢，初凝大于11小时，强度也很低，七天内不能下水养护。因此，这种配方不宜采用。

3. 钢渣—矿渣—石膏配料试验

上述两种配料存在的问题，要加以改善，必须采取新的措施，克服弱点，提高水泥质量。在微观结构分析和反复试验的基础上进行了对于钢渣—矿渣—高温型不溶性石膏的大量配料试验。其结果见下表7。

从表中可以看到钢渣20~50%，矿渣30~55%，石膏12~20%时水泥性能良好。在配料时必须注意方镁石的含量，它来源于钢渣。因此，应根据钢渣的不同化学成份，适当改变它的配料比。我们所用的302厂钢渣中MgO的含量大致在5~10%之间。因此生产配料时，钢渣掺50%左右。如果钢渣中MgO含量不多，也可以适当增加其用量。这样，无论钢渣含镁量的高低，均可以生产质量好、强度高的白水泥。

总之，要利用电炉还原渣生产白水泥，必须采用三种原料，即钢渣、矿渣、高温型不溶性石膏。这样即可以解决石膏~矿渣配料的大气稳定性差，早期强度低等缺点，也可以解决钢渣石膏配料的速凝，安定性不良的问题。

用这种配料生产的白水泥，经一年来的使用证明，其各种性能基本满足建筑工程的装饰要求。