

白水泥及彩色水泥资料汇编

第四册

建材研究院技术情报中心

一九八七年四月

目 录

第 四 册

熔融法生产白色硫酸盐水泥的研究.....	1
新型白水泥厂.....	1 2
氟、硫复合矿化剂在制备白水泥熟料中的应用.....	1 6
着色金属氧化物对熟料纯矿物色度影响的探索研究.....	2 8
用电炉还原渣配制白水泥.....	3 8
提高白色波特兰水泥熟料白度系数的工艺方法.....	4 7
白色硅酸盐水泥试验技术总结.....	5 1
熟料白度与水泥白度的相关性.....	5 9
电炉还原渣白水泥制品的生产应用.....	7 3
白色硅酸盐水泥熟料贮存工艺探讨.....	7 7
含氟白熟料的矿物组成.....	8 5
普通白水泥的研制(用窑灰作混合材).....	9 0
提高白水泥熟料白度的探讨.....	1 0 3
提高钢渣白水泥质量的途径.....	1 0 7

熔融法生产白色硫酸盐水泥的研究

安徽省建材科研所 金际新执笔

本水泥系采用白色熔渣，生产白色硫酸盐水泥，这是一项新工艺，它与目前采用回转窑用高铁原料，重油烧制的硅酸盐熟料生产白水泥工艺不完全相同。当前，在国家标准中尚无该种水泥标准的情况下，试验研究过程中水泥品质指标参照GB 1344—77矿渣水泥标准。白度参照GB 2016—80白色硅酸盐水泥标准。

一、白色硫酸盐水泥的配制

1. 原材料种类及其性能：

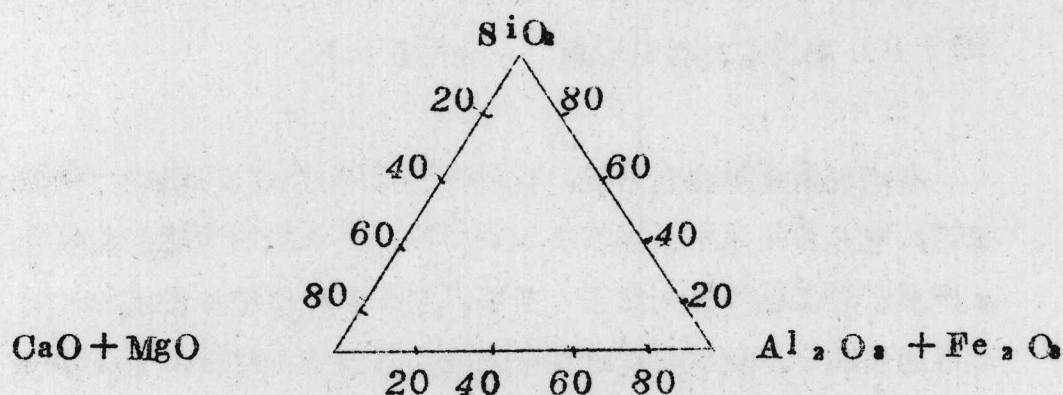
配制白色硫酸盐水泥的原材料有：熔渣、石膏、激发剂A（或激发剂B）。它们的特征和特性如下：

熔渣：

试验中采用石灰石、白云石、钾长石，校正原料，矿化剂，以焦炭为热源，经设计配合，经过高温熔炼后得水淬熔渣，水淬渣供配制水泥用。所得熔渣质轻多孔，出池含水率为20~60%，颜色白、灰白及黄色兼有，其干容重为 $450 \sim 900 \text{ Kg/m}^3$ ，玻璃体含量大于90%并含有少量 $\beta\text{C}_2\text{S}$

熔渣主要化学成分见表一。

根据熔渣的化学成分和 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图，三次试验的水淬渣的化学分析均在相图硅酸钙或钙长石区。如图一



图一、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图

熔渣的化学成份分波动范围

表一

化学 成分 编 号	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO SiO ₂
熔 渣	40.23	32.5	12.96	0.07	4.43	1.19
	~	~	~	~	~	~
	44.14	37.86	15.88	0.54	7.51	1.36

石膏：

石膏在本水泥的水化过程中，不仅起硫酸盐激发剂的作用，而且有直接参加发挥强度的作用。采用的天然二水石膏，其原矿层之间，晶面之间，矿石裂隙中充填有灰绿色页岩夹层。试验时剔除夹层后在一定温度下煅烧成白色伴有粉红色的无水石膏。对

石膏的要求是 SO_3 含量高，杂质少。经过煅烧后的石膏要求 SO_3 含量大于 55%，结晶水小于 2%，游离氧化钙小于 1%，白度近于 90 度。

激发剂 A:

A 在本水泥水化过程中系作激发剂，要求是质地均匀，有效成份高。

激发剂 B:

B 在本水泥水化过程中既是激发剂，又可单独水化硬化产生强度，并且还能调节水泥的凝结时间。是一种工业废料。一般呈灰白色。它的矿物组成和化学成份随着主产品的品种、工艺不同而波动。

2、试验室配制白水泥:

为了能够稳定生产 325 # 的白水泥，选择渣型，选择激发剂种类及其掺量是很重要的。因此我们在每次熔渣得出后进行了大量的水泥配比选择试验，即熔渣、石膏、激发剂的配比试验，合格后方进行物理力学性能试验，不合格不进行物理力学性能试验。

试样制备:

试验各组分原材料分别于 $\Phi 500 \times 500 \text{ mm}$ 小球磨机中粉磨（研磨体为鹅卵石），粉磨细度（0.08 毫米方孔筛）筛余一般在 10% 以下。粉磨一定时间后，取出过筛，然后按不同配比要求称量配料，再经混样机中混合 20 分钟。

试验配比采用排列组合法：采用熔渣、石膏、激发剂 A 配料方案；熔渣、石膏、激发剂 B 配料方案。

配制的水泥物理力学性能试验，结果见表二、表三。

二、白水泥主要技术性能及其影响因素的分析：

1. 强度

水泥强度是水泥的重要的物理力学性能之一，它是硬化的水泥能够承受外力破坏的能力。

白色硫酸盐水泥，由高炉熔渣加入适量的激发剂和硫酸盐激发剂后经水化而产生强度。其强度高低与熔渣化学成份，水淬条件有关外，还与激发剂的种类和加入量有更密切的关系。

(1) 熔渣中 Al_2O_3 含量对水泥强度的影响：

Al_2O_3 在熔渣中是决定活性大小的重要氧化物之一，氧化铝含量高，熔渣的活性大，所制成的水泥强度高，特别是对提高早期强度有利。

从实验可知提高 Al_2O_3 含量可以大大提高水泥强度，特别是早期强度（抗折、抗压）高铝的几乎是低铝的三倍。由于水泥早期强度的提高，对水泥起砂现象有了明显的改善。从成型试块外表观察无起砂现象。

(2) 激发剂 A、B 及硫酸盐激发剂的加入量对强度的影响，现分述如下：

① 激发剂 A 加入量对水泥强度的影响

水泥中加入激发剂 A，正是为了调节硬化时的液相碱度，其用量的多少对量大限度的激发熔渣活性，发挥水泥强度的影响极大。不同成分的熔渣都有各自的激发剂的适宜加入量，加入量不足或过多，都不能充分发挥水泥强度。并且敏感性强，变化急剧，对强度影响较大。

（下面见表二、表三）

熔渣配制水泥的物理力学性能表 表二

编 号	细 度 %	稠 度 %	凝 结 时 间		安 定 性	强 度						
						抗 折 (Kg / Cm ²)			抗 压 (Kg / Cm ²)			
			初 凝 时:分	终 凝 时:分		水 浸	3 天	7 天	28 天	3 天	7 天	28 天
12-1	4.6	25.00	1:39	2:44	合格		55	77			244	572
12-2	4.4	25.00	1:00	2:29	合格		56	77			260	511
12-3	5.0	25.00	2:15	3:35	合格		53	69			215	414
12-4	2.4	25.00	0:31	1:25	合格		44	57			181	245
12-5	4.0	25.00	2:03	3:18	合格		52	71			245	533
12-6	4.0	25.00	1:01	3:28	合格		48	72			241	515
12-7	4.8	25.00	1:45	3:50	合格		53	68			251	378
12-8	4.8	25.00	1:14	3:04	合格		39	60			184	248

熔渣配制水泥的物理力学性能表 表三

编 号	细 度 %	稠 度 %	凝 结 时 间		安 定 性	强 度					
			初 凝 时 : 分	终 凝 时 : 分		抗 折 (Kg / Cm ²)		抗 压 (Kg / Cm ²)			
						3 天	7 天	28 天	3 天	7 天	28 天
S ₁		25.75	2:25	7:25	水 沸 浸 煮 合格	52	84	93	309	600	809
S ₂		26.25	2:27	7:10	合格	43	71	84	263	540	733
S ₃		26.25	2:08	6:50	合格	33	61	74	222	457	648
S ₄		24.25		1:49	合格	42	70	67	284	528	644
S ₅		24.25	0:50	1:20	合格	43	69	71	275	517	665
S ₆		22.5	0:43	1:10	合格	38	65	70	283	507	638
S ₇		25.5	3:53	8:10	合格	25	47	100	167	341	719
U ₁	6.4	25.5	3:07	9:24	合格	43	73	88	285	524	697

续表三

U ₁	4.8	25.75	3:17	8:27	合格	35	66	77	246	424	567
U ₂	2.9	25.5	3:02	7:54	合格	33	56	83	241	429	638
U ₄	2.8	27.5	4:17	9:03	合格	46	76	80	283	500	529
T ₁		31	6:26	14:40	合格		24	82		177	594
T ₂		31.75	6:00	14:45	合格		32	76		184	487
T ₃		31.75	6:53	12:52	合格		31	67		182	381
T ₄	1.7	26.25	1:11	3:21	合格		20	81		194	645
T ₅	1.5	25.50	1:00	2:08	合格		34	34		237	
T ₆	1	25	0:42	1:40	合格		50			324	
T ₇	1.1	24.5	0:42	1:26	合格		48			331	
V ₁	4.0	22	1:10	2:20	合格		55	57		379	560
V ₂	3.8	21.5	1:00	1:55	合格		49	62		382	547
V ₃	4.4	22	1:26	3:43	合格		52	56		371	564

$\left. \begin{array}{c} \infty \\ \infty \end{array} \right\}$

V ₄	4.5	22	0:55	2:05	合格	46	62	359	584
V ₅	10.6	25	4:38	11:33	合格	59	80	387	621
V ₆	10	24.75	4:45	11:30	合格	58	81	412	667
V ₇	10.4	24.75	4:45	10:35	合格	49	79	367	648
V ₈	10.8	24.75	4:15	10:42	合格	58	82	406	648
S ₇		25	3:35	8:10	合格	47	100	341	719

激发剂 A 的最宜加入量，与熔渣成分有关，熔渣中氧化钙含量高，所需激发剂 A 加入量应少些，反之就应多些。生产上一般宜采用稳定的渣型和操作制度，从而使激发剂 A 的掺量稳定。

② 石膏掺入量对水泥强度的影响

石膏在水泥中的作用主要是激发熔渣的活性和提供水化所需的硫酸钙成分，并生成该水泥中的主要水化产物硫铝酸钙。

石膏掺加对多，就可能引起“石膏膨胀”使水泥强度反而下降，并造成水泥安定性不良，石膏掺入过少，熔渣的活性也难以充分激发。

③ 激发剂 B 掺入量对强度的影响

激发剂 B 由于本身具有水硬性，而且具有较高的早期强度，因而，当用 B 掺入本水泥时对改善水泥性能，提高早期强度和加快凝结时间都有较显著的影响。当以激发剂 B 作激发剂时，可以不用激发剂 A。

2 · 凝结时间

影响水泥凝结时间的因素是多方面的，凡是影响水泥水化速度的因素，一般都能影响凝结时间。而此种水泥中的 A、B 加入量以及三氧化铝含量均对凝结时间产生影响，分述如下：

(1) 激发剂 A 掺量对凝结时间的影响

激发剂 A 加入量的多少对凝结时间有显著影响，掺量过少，水化期的碱度过低，熔渣中的铝酸盐的溶解度就低，相应地生成硫铝酸钙的量就少，速度也慢，水泥强度增长不快，凝结硬化非常缓慢，凝结时间较长，随着 A 掺量的增加，凝总时间，特别是终凝也随着加快，这是因为激发剂 A 水化时放热，能使水泥硬化加速。

(2) Al_2O_3 量对凝结时间的影响

Al_2O_3 的含量高，不但对强度有很大的影响而且也可以加快凝结。

(3) 激发剂 B 加入量对凝结时间的影响

激发剂 B 掺入白水泥中大大地改善了凝结时间，并可以以激发剂 B 掺量的多少来控制凝结时间，但掺量过多会造成水泥凝结时间过快。

3. 安定性

引起白色硫酸盐水泥安定性不良的因素主要来自石膏、激发剂 A、B 中的游离氧化物，在配料正常情况下： SO_3 在水泥水化初期与铝酸盐反应生产硫铝酸钙，如果水泥中 SO_3 过多会造成在已硬化的水泥石中继续生产硫铝酸钙，结果不仅不起发挥强度作用，反而使试块发生膨胀轻者强度低，重者开裂溃散。

当用激发剂 A 和煅烧石膏为激发剂时，由于激发剂 A 掺入量极少，主要是造成有利的水化条件，所以 A 掺入量对安定性无不良影响。石膏煅烧温度过高时，石膏中 $CaSO_4$ 分解产生较多的 $f-CaO$ ，这种 $f-CaO$ 颗粒大，结晶好并被玻璃质包围着，因此水化慢，在已经硬化的水泥石中起膨胀而产生应力，致使水泥石被破坏，因此在生产中石膏煅烧温度要严加控制，从而可以避免 $CaSO_4$ 的分解产生的 $f-CaO$ 而引起的安定性不良问题。

当掺入激发剂 B 时，也会造成安定性不良的问题，因此选用激发剂 B 时一定要控制其量。

4. 细度

粉磨细度是影响水泥一系列建筑性能的重要物理指标，而且影响磨机产量和经济效益，所以必须控制在合适的范围。适宜的水泥

细度决定了水泥的早期水化速度，对提高早期强度起重要作用。

细度采用水筛法测定。 0.08 mm 方孔筛筛余波动在 $3\sim 6\%$ ，但最好以比表面积控制而且要求达到 $3500\sim 4000\text{ cm}_2/\text{g}$ 为好。

5. 比重

本水泥比重一般为 2.9 。较普通硅酸盐水泥和矿渣水泥的比重稍小。而若袋装，纸袋要大些。

6. 白度

水泥白度是白水泥的重要指标之一。它首先取决于渣的白度。其次是石膏与激发剂的色度和水泥的细度。根据工业性试生产的熔渣白度情况有所波动，但一般为 $76\sim 80\%$ 。

四、白色硫酸盐水泥的水化机理及产物的探讨

白色硫酸盐水泥的水化硬化作用是在激发剂A（或B）和硫酸盐激发的同时作用下发生的。起激发剂作用的氢氧化钙与熔渣中的活性氧化铝化合成水化铝酸钙，与活性氧化硅化合成水化硅酸钙（ $\text{C}-\text{S}-\text{H}(1)$ ），起硫酸盐激发作用的石膏则与新生成的水化铝酸钙再反应，生成水化硫铝酸钙（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ）。经过白色硫酸盐水泥进行不同龄期的水化产物的差热，X射线衍射和扫描电镜观察，该水泥的主要水化产物是水化硫铝酸钙和水化硅酸钙，它们提供了水泥石的强度。

在水化过程中，水化1天就有柱状的水化硫铝酸钙晶体和纤维状的水化硅酸钙微晶体生成，水化3天时，水化硫铝酸钙已大量生成，并且结晶已相当完好，说明水化硫酸钙的生成速度和数量对本水泥的早期强度起着主要作用，水化7天到28天，水化

硅酸钙凝胶大量生成，石膏已消耗完毕，形成水泥石结构，并且逐渐密实。所以，水化硅酸钙对该水泥的后期强度起着主要作用。

新型白水泥厂

西卓子山水泥厂 刘占林译

在法国，白水泥市场年需求量一般大约为30万吨，总是一半来源于法国水泥公司。

Ferrand~sud矿山基本上是由含硅石灰石构成，这种矿石含有极少量的有色氧化物，适合于生产白水泥。

原料的化学成份一般为： CaCO_3 —78%， SiO_2 —18%， Al_2O_3 —4%。

将原料送入三个为一组的库，在库中进行调整。每一个库可以交替地用来贮存和搅拌。搅拌是靠库底的多孔板吹入的空气来进行的。

将库内卸出的原料喂入二级预热器，在这里物料与从窑内出来的 1200°C 的热气流进行热交换，物料入窑时，温度达到了 900°C 。窑的规格为 $\phi 3.8 \times 48$ 米，由于斜度和旋转，窑内的物料向热源移动。烧油喷嘴出b处的火焰温度达 1900°C ，在 $950 \sim 1450^\circ\text{C}$ 之间发生熟料化（形成未水化的硅酸钙和铝酸盐矿物）。

生产白水泥、在窑出口处，设有冷却机，但在这里安装着一个特殊的系统，用来预热入窑参加燃烧的二次空气。

在白水泥的生产过程中，热耗是非常高的，这个因素首先促

使法国水泥公司采用了Cruas工厂的干法过程。事实上，关键的是要设置节能的热收集系统，即：预热器。将回转热交换器安装在抽热气的管道上，这就使提高二次风温成为可能。用流化床干燥机来干燥经水淬的熟料。

用煤作燃料是不行的，因为煤灰中含有有色氧化物，会影响白度，天然气又太贵，成本高，由此，Cruas采用了烧油法。

取决于所设计的特性，白水泥熟料的化学成份一般取于下列范围：

$C_2S-60-70\%$ ， $C_3S-10\sim20\%$ ， $C_3A-5\sim15\%$ 。

水淬

水淬，在法国水泥公司已经有30年的成功经验，这种方法，可以保证最佳白度的可能性，出水淬槽的部分水蒸汽入了窑。

设计水淬槽和拉链时，研究了水蒸汽对火焰温度影响，这个研究和一系列的工厂试验说明，保持火焰温度在 2000°C 以上的入窑水蒸汽量允许量为 1540克水/公斤熟料 。

对出窑熟料进行水淬，是为了防止熟料与周围的空气发生氧化，增加熟料的白度。在水淬槽内的拉链，配备着边缘超过30毫米的外罩。熟料在这里经水淬后，被输送到流化床干燥机进行干燥，水淬槽总重 23.5吨 ，其中包括7吨的拉链，水量被自动控制，水的消耗量大约是 800升/吨熟料 。

通过检测窑尾废气的湿度来控制入窑水蒸汽量。

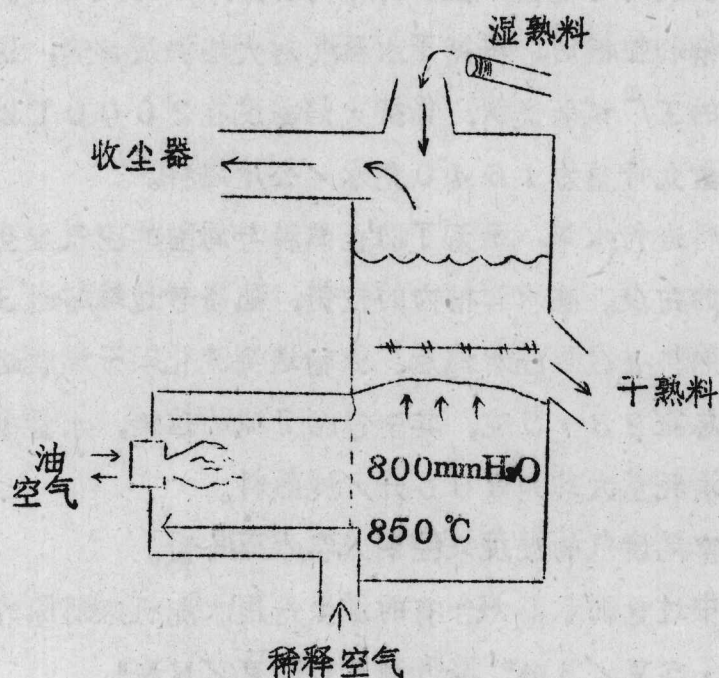
排气烟道中过量的水蒸汽含有的湿尘是用水洗机来消除的，使含尘量由 1.5克/NM^3 降低到 50毫克/NM^3 。

流化床

水淬后的熟料含有18%的水，在老Oruas厂和Guerville厂，熟料是在回转式烘干机内进行烘干的。气流温度比较高及物料在回转式烘干机内停留的时间比较长，造成部分熟料产生水化，导致产品的凝结时间长和早期抗压强度低。

这些就是在以后有许多单位要采用法国水泥公司的流化床的原因。在流化床中，通过100℃的低温干燥，时间仅5分钟。用燃油加热干燥机内的热气体，进干燥机的气流压力为800mm H₂O，用稀释的方法使气体温度不超过850℃。

流化床干燥机是密闭的，在这里面，熟料颗粒在上升的气流中呈悬浮状态，这种气流是在高压下经烧油加热后鼓入的。当选取了比较合适的气流速度，颗粒在悬浮中将连续地处于湍流体（流化床），在这种状况下，热交换的效率是很高的。



流化床干燥机示意图

用十环计算机来完全地控制着干燥机的操作，一些处于串连的形式，主环控制着熟料床的深度、热流和气流。控制很可靠，例如，如果熟料温度太高，就去调节水喷头阀门，如果出干燥机的气流温度太高，防止烧坏收尘器，就去调节冷空气阀门。

出干燥机的熟料的水份在 0.5% 以下，储存入带盖的储库中，干燥机收尘器收集下的细粉（占熟料 15% ）被储入一个仓中以便单独入水泥磨。

在熟料储存装置的底部，有九个用水压原理操作的阀门，由控制室所选择的阀门卸出熟料，经输送机到小仓，再进入水泥磨进行粉磨。两台水泥磨安装在平行样式的建筑物中，通过混凝土墙体来削弱声音。

带有两个仓的磨机，配备着涡轮分离器和收尘器，涡轮分离器从粗颗粒中以反旋器的形式分离出细粉（ <40 微米）。

控制室

Cruas 厂是由中央控制室来控制全厂的设备操作的。非常简单概要地提供了设备操作的整个图象，靠阴极射线管存储器的三个色显示进行补码。其中有两个显示提供在设备运转过程中所需关心的详细操作情况，第三个显示通知了在所测的量（温度、压力、气流、速度、产量）和所建的点之间的全部差异。

用生产计算机进行监视。这种计算机在具有微信息处理程序的变化对应于各种装置的变化过程中可以连续计算。通过一组电视荧光屏，可以了解到生产过程中比较重要的状态的图象，在控制室中控制着全部设备。根据打写机提供的连续记录，可以调查出发生事故或不正常生产的原因。