

水玻璃耐酸混凝土

冶金工业部建筑研究总院 编著

冶金工业出版社

水玻璃耐酸混凝土

冶金工业部建筑研究总院 编著

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书对水玻璃耐酸混凝土、密实水玻璃耐酸混凝土和胶泥的硬化机理、密实效应、物理化学性能以及影响性能的主要因素作了比较系统的论述，介绍了施工方法及应用实例。

本书可供土建、设备防腐工程的设计、施工人员及从事耐酸混凝土研究的技术人员使用。

水玻璃耐酸混凝土

冶金工业部建筑研究总院 编著

*

冶金工业出版社出版

《北京北河沿大街嵩祝院北巷39号》

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×116 1/32 印张 7 字数 182 千字

1985年11月第一版 1985年11月第一次印刷

印数00,001~5,550册

统一书号：15062·4249 定价1.60元

目 录

第一章 概 述	1
第一节 水玻璃耐酸混凝土的特点和分类	1
一、水玻璃耐酸混凝土的特点	1
二、水玻璃耐酸混凝土的分类	1
第二节 国内外水玻璃耐酸混凝土概况	2
一、国外水玻璃耐酸混凝土概况	2
二、国内水玻璃耐酸混凝土概况	4
第二章 原材料及要求	7
第一节 水玻璃	7
一、概述	7
二、水玻璃的性质	9
三、水玻璃溶液的质量指标	19
第二节 氟硅酸钠	22
一、氟硅酸钠的性质	23
二、氟硅酸钠的技术指标	24
第三节 耐酸骨料和粉料	25
一、耐酸骨料	25
二、耐酸粉料	29
第四节 外加剂	32
一、糠醇和盐酸苯胺	32
二、扩散剂 NNO	34
三、多羟醚化三聚氰胺	34
第三章 硬化与密实机理	37
第一节 硬化机理	37
一、水玻璃耐酸材料的硬化过程和硬化产物	37
二、硬化产物的物相结构	43
三、影响水玻璃硬化反应程度的几个因素	44

四、集料的作用	46
第二节 密实水玻璃耐酸材料的密实机理	48
一、水玻璃耐酸材料密实度不高的原因	48
二、密实水玻璃耐酸材料的密实机理	50
第四章 水玻璃耐酸混凝土	62
第一节 水玻璃耐酸胶泥	62
一、水玻璃耐酸胶泥的性能	62
二、影响水玻璃耐酸胶泥性能的因素	68
第二节 水玻璃耐酸混凝土	89
一、水玻璃耐酸混凝土的强度及影响因素	89
二、耐酸、耐水性及影响因素	99
三、耐热性	103
四、其它性能	111
五、酸化处理	112
第五章 密实水玻璃耐酸混凝土	116
第一节 外加剂及其分类	117
第二节 外加剂掺量选择	119
一、糠醇掺量选择	119
二、多羟醚化三聚氰胺掺量选择	122
三、NNO 掺量选择	124
第三节 密实水玻璃耐酸混凝土的性能及影响因素	125
一、密实性	126
二、强度	129
三、膨胀收缩率	133
四、稠度和凝结时间	137
五、热膨胀系数和弹性模量	137
六、化学稳定性	140
七、改性水玻璃的存放期	149
第四节 其它外加剂改性的水玻璃耐酸混凝土	152
第六章 水玻璃耐酸混凝土的施工与应用	155
第一节 配合比	155
一、选择配合比应考虑的几个问题	155

二、水玻璃耐酸混凝土的配合比	156
三、水玻璃耐酸胶泥配合比	158
第二节 施工工艺	159
一、水玻璃耐酸混凝土施工	159
二、水玻璃耐酸胶泥施工	164
三、施工后处理	171
第三节 质量检查和安全技术	172
一、质量检查	172
二、安全技术	173
第四节 应用	173
一、水玻璃耐酸混凝土的应用	174
二、密实水玻璃耐酸混凝土的应用	183
三、水玻璃耐酸胶泥的应用	188
四、技术经济效益比较	189
第五节 裂缝产生的原因与预防措施	190
一、裂缝产生的原因	191
二、裂缝的控制与预防措施	194
第七章 材料及制品性能检验	196
第一节 原材料检验方法	196
一、水玻璃溶液	196
二、氟硅酸钠	196
三、耐酸集料	198
四、外加剂	200
第二节 水玻璃耐酸胶泥性能检验	202
一、稠度测定	202
二、凝结时间	203
三、抗压强度	203
四、抗拉强度	204
五、粘结强度	205
六、抗渗性	205
七、吸油率	207
八、显气孔率及体积密度	208

九、浸酸(或水)后强度变化率	209
第三节 水玻璃耐酸混凝土性能检验	210
一、坍落度	210
二、抗压强度	210
三、抗拉强度(劈裂法)	211
四、抗渗性	212
五、与钢筋粘结力	213
六、静力弹性模量	214
七、浸酸(或水)后抗压强度变化率	216
第四节 水玻璃耐酸砂浆性能检验	216
一、圆锥体沉入度	216
二、抗压强度	216
三、抗渗性	216

第一章 概 述

第一节 水玻璃耐酸混凝土的特点和分类

一、水玻璃耐酸混凝土的特点

水玻璃耐酸混凝土是由水玻璃、硬化剂、耐酸粉料和粗、细骨料配制而成的耐酸材料。水玻璃耐酸混凝土的硬化是靠水玻璃与硬化剂反应生成的硅酸凝胶将粉料和粗细骨料聚结在一起而成，故可称为化学反应型胶凝材料。为了提高和改善水玻璃耐酸混凝土的技术性能，可以加入适当的外加剂。

水玻璃耐酸胶泥和混凝土具有良好的物理力学性能，耐化学腐蚀性能，能耐大多数无机酸、有机酸和侵蚀性气体的腐蚀，如硝酸、硫酸、盐酸、醋酸等，尤其能耐强氧化性酸的腐蚀，并具有良好的耐热性能。如果使用耐热性能好的骨料，耐热温度可达 1000°C 以上。水玻璃耐酸胶泥和混凝土同时具备耐强氧化性酸的性能和耐热性能，这是一般有机耐腐蚀材料所不能比拟的。

水玻璃耐酸胶泥和混凝土不能耐碱、热磷酸、氢氟酸和高级脂肪酸的腐蚀。因所用的硬化剂氟硅酸钠有毒性，故不能用于食品工业。水玻璃耐酸混凝土的防渗性差，若用于贮酸槽等有腐蚀作用的槽罐衬里时，需要设置沥青卷材或玻璃钢等有效的防渗层。

水玻璃耐酸胶泥和混凝土的材料来源广泛，可以使用廉价的耐酸性能好的地方材料。与其它防腐材料相比，价格比较低廉。耐酸混凝土施工工艺简单，可以使用通用的普通混凝土施工设备施工。所以水玻璃耐酸胶泥和混凝土在冶金、化工、石油、轻工等部门的防腐工程中，是一种普遍使用的防腐材料。

二、水玻璃耐酸混凝土的分类

水玻璃耐酸混凝土依使用的水玻璃的品种不同、使用的用途

不同和胶材中使用的耐酸填料不同，可以有各种分类方法，简述于下：

按水玻璃品种分类：

水玻璃有钠水玻璃和钾水玻璃两种，由此水玻璃耐酸混凝土可分为两类，当使用钠水玻璃作粘结剂时称为钠水玻璃耐酸混凝土，当使用钾水玻璃时，则称为钾水玻璃耐酸混凝土。国内钾水玻璃仅在少数工程上使用，现在大量使用的还是钠水玻璃耐酸混凝土。

按耐酸粉料分类：

水玻璃耐酸胶泥和混凝土采用耐酸粉料的品种很多，主要有辉绿岩铸石粉、耐酸瓷粉、石英粉、安山岩粉等。当使用石英粉或耐酸瓷粉时，常称为硅质耐酸胶泥和混凝土；当使用辉绿岩铸石粉时，常称为辉绿岩耐酸胶泥和混凝土；当使用安山岩粉时，称为安山岩耐酸胶泥和混凝土，这种分类方法主要用于耐酸胶泥。现在水玻璃耐酸混凝土大多采用铸石粉，而石英粉已逐渐少用。

按用途分类：

水玻璃类耐酸材料按用途一般分为水玻璃耐酸胶泥、水玻璃耐酸砂浆和水玻璃耐酸混凝土，这是目前最通用的习惯分类方法。

水玻璃耐酸胶泥：于水玻璃胶材中仅加入适量耐酸粉料，用于涂抹或砌筑耐酸块材，如瓷板、辉绿岩板等。

水玻璃耐酸砂浆：于水玻璃胶材中加入耐酸粉料和细骨料，用于耐酸的抹灰层或砌筑表面较粗糙的耐酸块材，如花岗岩、耐酸混凝土预制块等。

水玻璃耐酸混凝土：于水玻璃胶材中加入耐酸粉料和粗、细骨料，用于捣制整体的耐酸构筑物、衬里或制作耐酸混凝土预制块。

第二节 国内外水玻璃耐酸混凝土概况

一、国外水玻璃耐酸混凝土概况

水玻璃是一种良好的耐酸材料的粘结剂，在早期因无适当的

硬化剂，水玻璃胶凝和硬化所需时间太长或太短，使用上受到很大限制或没有什么使用价值。1928年，德国人狄茨发现氟硅酸钠是一种优良的水玻璃硬化剂，自此水玻璃耐酸胶泥作为粘结材料开始得到应用。1932年，苏联把耐酸胶泥发展到耐酸混凝土，并在防腐工程上正式使用。继此之后，对水玻璃类耐酸材料的硬化机理不断进行研究，例如水玻璃与硬化剂的反应动力学和反应生成物，以及硅酸凝胶在耐酸材料中的存在状态等等。随着分析、鉴定仪器的逐步发展，研究也逐步深入。但是到目前为止，水玻璃胶材的硬化理论仍不完善。

钠水玻璃耐酸材料具有良好的耐强氧化性酸的性能，但是它存在着硫酸钠结晶盐的破坏问题，当采用钾水玻璃做耐酸混凝土时，可免除硫酸盐的结晶应力破坏，故近年来逐渐推荐采用，但钾水玻璃价格较贵，一般仅在特殊工程上使用，使用量较大的仍是钠水玻璃。

一般耐酸胶泥都是用液体水玻璃与混有硬化剂的耐酸粉料拌制而成，水玻璃和硬化剂分开包装，在使用前混合。国外，有的耐酸胶泥使用速溶的固体水玻璃粉与硬化剂、耐酸粉料直接混合在一起，制成单包装的耐酸水泥，使用时用适量的水与粉料直接拌合制成耐酸胶泥，运输使用均很方便。

对水玻璃硬化剂的研究，在国外一直受到重视。因氟硅酸钠中含有氟，毒性较大，在使用时受到限制。同时，耐酸混凝土内含有各种钠盐，这对混凝土的物化性能起了有害作用，因而国外在硬化剂方面作了探索。例如采用有机酯类来代替含有卤素的氟硅酸钠；又如采用一氧化铅、氟硅酸钾与氟硅酸钠制成复合硬化剂以提高耐酸混凝土的技术性能等等。

水玻璃耐酸混凝土受材质限制，使用中出現滲漏和裂紋是正常現象，所以在使用中不得不采用各种形式的防渗层。但随着科学技术的发展，目前正在研究一些提高耐酸混凝土抗渗性及预防开裂的方法。其中主要途径是采用各种混凝土外加剂。在这方面已有不少专利和发明报道。初期，曾用有机硅乳液改性或采用各

种金属矿渣，也用过热塑性树脂粉末等材料。但总的来看效果并不突出。六十年代以后，逐渐采用有机外加剂，例如呋喃树脂或单体、氨基醛水溶性低聚物等等，它们可以较大幅度地提高水玻璃耐酸混凝土的抗渗性，对减小收缩和开裂也有一定效果。

为保证水玻璃类耐酸材料的工程质量，国外制定了有关施工的技术规程以及有关试验检验方法和质量标准。

二、国内水玻璃耐酸混凝土概况

对于水玻璃耐酸混凝土，我国主要是从二十世纪五十年代以后开始大量使用，在一些引进的防腐工程项目中采用了水玻璃耐酸胶泥砌筑砖板衬里或用耐酸混凝土作槽罐内衬。当时国内没有高模数水玻璃生产，耐酸粉料也比较单一，主要用硅质耐酸粉料。在工程实践中积累了一些经验，也出现了各种问题。国内研究部门对耐酸材料的材性，如选材上对水玻璃模数、比重的要求、耐酸粉料的选用，耐酸混凝土的配合比和施工工艺等方面作了许多工作。

二十世纪五十年代后期，冶金系统将耐酸混凝土成功地用于有色冶金工厂的防腐工程，如排出有害气体的高度为120米的烟囱衬里等；化工系统使用耐酸胶泥作贮酸槽罐砖板衬里的粘结料等，均取得良好效果。这些工程都经受了十多年和二十多年的生产实践考验。六十年代以后，高模数水玻璃在国内市场上已有供应，辉绿岩粉的供应量逐渐扩大。试验证实，辉绿岩粉配制的耐酸混凝土较石英质粉料配制的有较好的效果，而辉绿岩铸石粉具有更加优良的性能。因此，到六十年代后期，以铸石粉作耐酸粉的使用量不断扩大。冶金系统的各种贮酸槽罐较多地使用了耐酸混凝土，如焦化厂的耐酸饱和器、钢材冷加工厂的酸洗槽、制酸厂的吸收塔衬里等等都采用了耐酸混凝土和砖板衬里，化工，轻工系统也广泛地使用，并且用于比较苛刻的条件，如380~420℃受高温气体腐蚀的设备衬里、170℃以下硝酸浓缩塔衬里等等。石油系统较成功地用于酸渣蒸解罐衬里。轻工造纸工业的蒸煮罐一直采用水玻璃胶泥衬里。

为保证和进一步提高水玻璃耐酸混凝土工程的施工质量，化工、冶金、轻工等部门都制定了企业级的施工规程。1963年，化工部和原建工部在系统总结经验的基础上，编制了《工业建筑物和构筑物防腐工程施工及验收暂行技术规范》，经多年实践使用后，于1976年经国家建委审查修定，作为国家级的防腐规范颁发，定名为《建筑防腐蚀工程施工及验收规范》(TJ212—76)。这些规范中水玻璃耐酸材料部分是建国以来对水玻璃耐酸混凝土的施工实践和科研工作的总结，统一了原材料的技术要求、施工工艺和检验方法。

六十年代以来，又进一步对水玻璃耐酸混凝土的原材料的技术要求、配制工艺和施工工艺进行了总结、提高和完善，对水玻璃的硬化机理也作了一些探讨和分析，并开始重视提高水玻璃耐酸混凝土抗渗性能的研究。在应用技术方面，主要针对水玻璃混凝土的耐稀酸和耐水性能进行了研究。

在提高水玻璃耐酸混凝土抗渗性能的研究方面，国内比较有成效的工作是：第八冶金建设公司建筑研究所、茂名石油公司等单位采用呋喃树脂改性耐酸混凝土和硅质胶泥；冶金部建筑研究院研究了掺加糠醇、多羟醚化三聚氰胺等外加剂的密实水玻璃耐酸混凝土；上海建筑科学研究所采用掺水溶性环氧树脂、木钙等外加剂改性的水玻璃耐酸混凝土。以上都在水玻璃耐酸材料的抗渗性方面有较大突破，并进行了工程试点。例如在有色冶炼厂锌、铜电解槽上试用了外加剂改性的水玻璃耐酸混凝土，并采用防腐层和结构层合一的单一结构，取得了一定效果。其它还在酸洗槽、贮酸罐、地坪等工程中使用，也取得了较好效果。掺外加剂的水玻璃耐酸混凝土已列入国家标准《工业建筑防腐蚀设计规范》GBJ46—82（试行）中。

水玻璃耐酸混凝土从围护结构向承重结构发展，从不配筋的衬里结构向配筋混凝土单一结构发展，这是七十年代以来的新动向。上海建筑科学所在配筋耐酸混凝土的力学性能方面做了不少工作，并在使用耐酸混凝土制作承重结构方面进行了工程尝

试。

目前，在提高水玻璃耐酸混凝土的密实性方面已取得了可喜的成绩，在配筋耐酸混凝土结构方面也做了一些工作，但还存在一定的问题，例如在使用状态下，特别是在有温度的条件下使用，耐酸混凝土产生裂缝的问题，还是有待研究解决的课题。

随着科学技术的发展，走有机材料和无机材料结合的途径，采用有效的外加剂、选用新品种的硬化剂以及用改进耐酸填充料、改进配筋形式和材料，改进工程对象的构造形式并配合以理论上对密实性与防裂机理的进一步研究，水玻璃耐酸混凝土必将以新的面目出现，在防腐工程中发挥更大的作用。

第二章 原材料及要求

水玻璃耐酸混凝土的原材料，主要有耐酸骨料、粉料、粘结剂和硬化剂。用于水玻璃改性的还有各种外加剂。根据所用原材料的性质不同，耐酸混凝土就会具有不同的性能和使用范围。为了能够正确合理地选用耐酸混凝土的原材料，必须了解各种材料的性质及要求。

第一节 水 玻 璃

一、概述

水玻璃是耐酸混凝土的粘结剂。

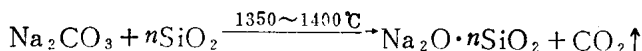
水玻璃又称泡花碱，是碱金属硅酸盐的玻璃状熔合物，呈浅绿或浅灰色并带有介于这两种颜色之间的各种色泽。根据碱金属氧化物的种类不同，主要可分为钠水玻璃和钾水玻璃。其化学组成可用通式表示：



式中 R_2O ——指金属氧化物，如 Na_2O 或 K_2O ；

n —— SiO_2 的克分子数。

固体水玻璃是由磨细的石英砂（或石英岩粉）与碳酸钠（或硫酸钠）按一定比例混合后，置于 $1350 \sim 1400^\circ C$ 熔炉中经过熔融反应而制得的，其反应式如下：



将固体水玻璃装进蒸压釜内，通入水蒸汽，使固体水玻璃溶解于水中，便获得液体水玻璃。在固体水玻璃溶解于水的过程中，发生了复杂的物理化学变化。水玻璃的水溶液是一种复杂的胶体溶液。由于水玻璃是一种强碱弱酸盐，所以溶液还具有碱性溶液的性质。

应该指出，国内的水玻璃耐酸制品主要采用钠水玻璃溶液作为粘结剂，所以本书中所提到的水玻璃都是指钠水玻璃溶液而言。

为了方便，通常把水玻璃组成中的二氧化硅和氧化钠的克分子数的比值称为模数。

$$M = \frac{A}{D} \cdot 1.032$$

式中 M ——水玻璃模数；

A ——二氧化硅的百分含量(%)；

D ——氧化钠的百分含量(%)；

1.032——氧化硅和氧化钠的分子量比。

模数是水玻璃的一个重要技术性能指标。它的大小直接决定着水玻璃的品质及其制品的物理、化学性能。

水玻璃的另一项重要技术指标是比重，它的大小与水玻璃溶液中溶解的固体水玻璃的总量及其化学组成有关。水玻璃溶液的浓度可以用比重表、波美表测定，二者关系如下：

$$\text{比重} = \frac{145}{145 - \text{波美度}}$$

$$\text{波美度} = 145 - \frac{145}{\text{比重}}$$

除了模数及比重外，水玻璃中所含的其它杂质，如氧化钙、氧化铁、三氧化二铝等对水玻璃的质量及其制品的物理化学性能也有影响。

市场上销售的水玻璃有各种分类法。

1. 按模数不同分类：

按照水玻璃的模数不同，可分为高模数水玻璃和低模数水玻璃。

按水玻璃中二氧化硅的含量不同，通常把 $M \geq 3$ 者，称为中性水玻璃； $M < 3$ 者，称为碱性水玻璃。应该指出，这只是一种习惯的分类方法，无论是中性还是碱性水玻璃，在其水解以后，

均呈碱性反应。

2. 按水玻璃中含水程度的不同分类：

按照水玻璃中的含水量不同，分为无水块状或粉状水玻璃、含有化合水的固体水玻璃或水合水玻璃以及液体水玻璃。

3. 按熔制时的原料分类：

按熔制时所用的碱金属氧化物的不同品种，可分为钠水玻璃，钾水玻璃或钾钠水玻璃。另外，以硫酸钠为原料熔制成的水玻璃，称为硫酸钠水玻璃；以纯碱为原料熔制成的水玻璃称为纯碱水玻璃。

4. 按掺入外加剂分类：

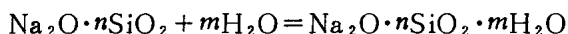
于液体水玻璃中加入外加剂的水玻璃，称为改性水玻璃，不加入外加剂的水玻璃为普通水玻璃。

水玻璃在耐酸材料及其制品方面，早已被广泛采用，以水玻璃为粘结剂的耐酸混凝土也已成为耐酸防腐工程中不可缺少的品种。调整水玻璃的技术指标（如模数、比重）、改变水玻璃的用量或加入各种外加剂，可以使水玻璃耐酸材料及其制品的某些性能得到很大改善。

二、水玻璃的性质

水玻璃溶液是一种复杂的胶体溶液。为要弄清它的性质，必须通过它的溶解过程进行分析。水玻璃的溶解是一种不同于普通无机电解质（酸、碱、盐）溶解的特殊物理化学过程。这个过程很复杂，是由下述顺序彼此衔接的各个阶段所组成。

（1）水合过程：水和水玻璃的组分结合，生成化学组成不固定的水合物。这一过程可以简要地用下面的方程式表示：



（2）初步溶解过程：生成的水合物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 变成溶液。其溶解的难易及完全与否，取决于水玻璃中 SiO_2 的含量。 SiO_2 含量越高，溶解度越小。

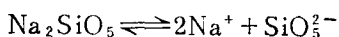
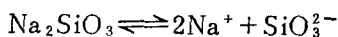
（3）水解过程：水玻璃是强碱弱酸盐，在水的作用下不可避免地要发生水解，结果产生游离的苛性碱。二氧化硅含量越

高，水解越不容易进行。其水解过程可以用下列的方程式近似地表示：

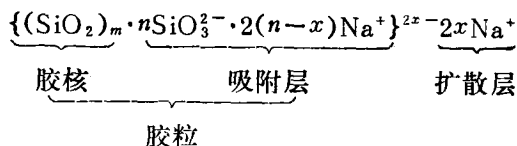


由于NaOH的进一步电离，使溶液呈碱性反应。

(4) 胶溶及电离过程：水玻璃中（特别是模数高于2者）复杂的复合物分解而生成的二氧化硅，能被水解时生成的苛性碱所胶溶。同时，变成溶液的硅酸盐电离，生成简单离子和复杂离子，由此形成复合与游离的胶团。硅酸盐电离可以用下面反应式简单表示：



由以上可见，水玻璃溶解是一个复杂的物理化学过程。水玻璃溶液是一种既具有胶体的特征，又具有溶液特征的胶体溶液。在这种体系中，胶粒的中心部分叫胶核，硅酸钠溶液中的胶核可以看作是二氧化硅的聚集体，具有很强的吸附性。胶液中被电离出的 n 个 SiO_3^{2-} 离子被胶核所吸附，同时又有 $2n$ 个 Na^+ 离子电离出来，其中 $2(n-x)$ 个 Na^+ 离子又被吸附在 SiO_3^{2-} 周围，这些就组成胶粒。胶核所吸附的 SiO_3^{2-} 离子和一部分较近的 Na^+ 离子形成吸附层。这样胶粒带负电，在胶粒周围还松弛地吸附了一部分相反电荷的 Na^+ 离子，这部分 $2x$ 个 Na^+ 离子形成了扩散层。硅酸钠的结构一般可用下式表示：



为了便于理解，硅酸钠胶粒也可以用图2-1表示。

实际上，这种胶体溶液除了胶团以外，还存在着碱金属的氢氧化物及无定形二氧化硅的水合物等。弄清这一点，对于正确认