

钢渣彩色水泥熟料低温烧成及其性能研究^①

秦力川 杨 涛

(建材系)

摘 要 水泥窑中直接烧成的彩色熟料水泥具有成本低、色泽鲜艳、色彩稳定性好等特点。本文着重探讨了在能源紧张情况下,利用氟、硫复合矿化剂低温烧成钢渣彩色水泥熟料的可能性。通过X射线衍射、扫描电镜观察和红外光谱等近代测试分析及化学分析、常规物理力学试验方法对用水泥工业性优质原料配料和掺电炉还原钢渣配料高低温烧成彩色熟料的矿物组成、色彩情况、物理力学性能及其特性进行了分析研究。

关键词 钢渣彩色水泥熟料, 低温烧成技术, 复合矿化剂

彩色水泥一般指具有普通硅酸盐水泥性能和满足各种装饰要求的水泥。它可应用于大型墙板的装饰层、内外墙粉刷、扶梯踏步、窗台板的彩色化、公路机场等的标志以及饰面砌块、斩假石、水泥面砖、铺路石、水磨石、人造大理石和艺术构筑物。

彩色水泥按其生产工艺大致分为三种类型:(1)在水泥生料中掺加金属氧化物着色剂经煨烧成彩色熟料水泥,亦称“先掺法”彩色水泥生产工艺;(2)在水泥厂粉磨白水泥或其它浅色硅酸盐水泥熟料时,同时掺入着色颜料、石膏和其它外加剂制成彩色水泥;(3)在施工现场根据需要将要着色颜料掺入水泥中配成彩色水泥。“先掺法”生产的彩色水泥质量好、成本低、色泽鲜艳且耐久,稳定性也较其它方法生产的彩色水泥优良,该法是彩色水泥生产的发展方向。

作者以石灰石、粘土质白泡石和电炉还原钢渣为原料,掺入 Cr_2O_3 着色剂并配入适量的萤石、石膏作复合矿化剂,在 $1350^{\circ}C-1370^{\circ}C$ 煨烧温度范围内从实验室制得彩色水泥熟料,用以配制成的彩色水泥,其色彩和质量优良,符合国家标准规定的要求。

本文通过改变原料的配比,研究比较了掺入复合矿化剂对彩色熟料烧成及其性能的影响;并仔细观察分析了着色剂对水泥熟料着色效果的影响;采用常规物理力学试验方法及X射线衍射分析、扫描电镜观察和红外光谱分析等近代测试技术,从复合矿化剂的作用和彩色熟料的矿物组成、微结构特征、理化性能以及着色机理进行了分析研究,为进一步扩大试验提供了有关生料配方、工艺条件、着色效果等实验数据和理论依据。

1 原料的化学成分及矿物组成

采用的水泥工业性原料石灰石和白泡石均取材于重庆市第二建材厂,半水石膏购自重

^①本文1990年2月1日收到

庆市江津县,其化学成分见表1.

表1 彩色水泥原料化学成分

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	结晶水	烧失量	Cr ₂ O ₃	细度 4900 孔筛 余量
石灰石	1.90	0.60	0.09	51.70	2.70				42.90		5.4
白泡石	79.10	12.70	0.70	0.40	0.60				4.80		7.5
石膏	2.60	0.30	0.03	37.00	0.60		50.30	8.30			17.0
钢渣	18.60	14.90	0.60	49.70	10.20	1.04				0.05	<5.0
着色剂				C ₂ O ₃ (分析纯试剂)						1—1.50	<4.0

钢渣取自重庆特殊钢厂电炉炼钢还原渣,外观呈灰白色粉末,经X射线分析结果(图1),其主要矿物成分为含氟七铝十二钙(C₁₁A₇·CaF₂)和γ-硅酸二钙(γ-C₂S)、硅酸三钙,其次为硅酸二钙(C₂S)、方镁石和钙铝黄长石(C₂S),还有少量铝酸三钙(C₃A)、萤石等,以这种废渣代替部分石灰石烧制彩色熟料,为钢渣的综合利用开拓了新途径.

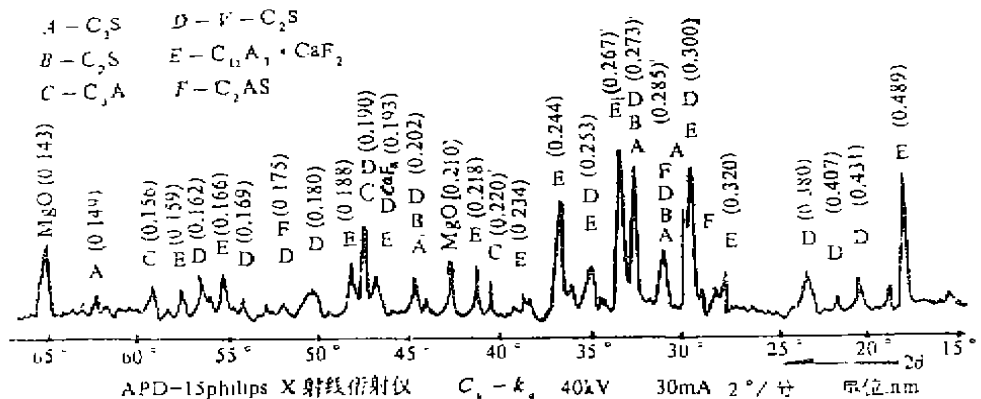


图1 电炉还原钢渣X射线衍射谱

2 试样制备和烧成条件的选择

为烧制颜色鲜艳、色彩稳定和强度较高的彩色水泥熟料,我们首先以纯工业性原料配制了KH=0.90的生料配方,通过掺入不同含量的Cr₂O₃、Fe₂O₃、Al₂O₃的组分,观察煅烧过程中的烧成情况和对熟料的影响,实验结果见表2.煅烧温度为1370℃,保温60min.

表2 KH=0.90 生料中各组分含量变化对色彩及烧成情况影响

CaF_2	Fe_2O_3	SO_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	$f-CaO$	* 颜色观察情况	备注
	0.30	1.80	1.0	4	* 13.70	浅绿色	* 严重粉化
0.5	0.30	1.80	1.5	4	# 11.20	鲜艳绿色	
	0.30	1.80	1.5	5	# 6.68	鲜艳绿色	# 弱粉化
	0.50	1.80	1.0	4	# 9.07	浅绿色	
	0.70	2.20	1.5	4	# 2.27	橄榄绿色	
0.75	0.30	1.80	1.0	4	8.43	浅绿色	
	0.30	2.20	1.5	4	3.19	鲜艳绿色	
	0.30	2.20	1.5	5	2.24	鲜艳绿色	烧结良好
	0.90	2.20	1.5	5	1.56	暗橄榄绿色	
1.00	0.30	2.20	1.5	4	2.86	鲜艳绿色	
	0.30	2.20	1.5	5	2.68	鲜艳绿色	
	0.60	2.20	1.5	5	1.67	鲜艳橄榄绿色	烧结良好
	0.90	2.20	1.5	5	1.01	暗橄榄绿色	

(各氧化物百分含量均指其换算为计算熟料中的百分含量, 以后皆同)

根据表2的实验数据, 初步确定 CaF_2 和 Cr_2O_3 的掺入量为1%和1.5%并配制了KH=0.81、0.88、0.97三组饱和比的生料配方(见表3), 其烧成情况和色彩变化见表4。其中饱和系数KH, 煅烧温度T和 SO_3 含量等三因子水平正交试验测定游离氧化钙结果见表5。

表3 三组饱和比生料配方及化学成分

生料	配合比例(克)			KH	设计熟料化学成分(%)							
	石灰石	白泡石	石膏		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	CaF_2	SO_3
I	63	14	1.0	0.81	23.91	0.31	5.16	63.06	3.47	1.50	1.00	1.00
II	63	13	1.8	0.88	22.64	0.30	4.94	64.31	3.51	1.50	1.00	1.80
III	64	12	1.8	0.97	21.26	0.30	4.74	65.80	3.58	1.50	1.00	1.80

由表4可见, 随着煅烧温度升高和保温时间延长, 彩色熟料的颜色逐渐加深, 色彩的饱和度增加; 三组饱和比配成的生料, 其烧成熟料的色彩深浅相似, 肉眼分辨不出色差; Fe_2O_3 含量对色彩影响明显, 当其含量大于0.75%时, 熟料颜色则向橄榄绿过渡。经多次试验最终确定的生料配方及工艺参数为: KH=0.88, CaF_2 (%)=1, SO_3 (%)=2-2.2, Cr_2O_3 (%)=1.5, 煅烧温度1350℃-1370℃, 保温时间50-60min。

在以上实验基础上, 进一步采用掺入电炉炼钢还原渣烧制彩色水泥熟料。由于钢渣中含有较高的MgO和 Al_2O_3 , 这些组分能起助熔剂作用, 对熟料烧成有利。据此在生料配比中, 对 Cr_2O_3 、 CaF_2 和 SO_3 的掺入量略有降低(见表6), 烧成的彩色熟料质量和色彩情况见表7。

表4 彩色熟料游离氧化钙测定结果及颜色变化观察

生料	改变化学成分(%)		不同煅烧温度下的含量(%)(℃)				颜色观察情况	备注
	SO ₃	Fe ₂ O ₃	1300	1350	1370	1400		
I	1.00	0.30	9.98 [*]	5.50 [*]	3.59	/	鲜艳的绿色	※表面
	2.20	0.30	5.35	3.38	1.00	/	鲜艳的绿色	有粉化现象
	3.50	0.30	5.52	3.57	1.57	/	鲜艳的绿色	
II	1.80	0.30	9.43	5.46	3.77	2.84	鲜艳的绿色	
	2.20	0.30	6.18	2.70	1.00	0.47	鲜艳的绿色	
	2.20	1.50	4.73	2.40	0.45	0.15	浅黄橄榄绿色	
III	1.80	0.30	13.94	13.03	9.04 [*]	8.11	鲜艳的绿色	※表面有
	2.20	0.30	11.20	8.90	6.24	1.21	鲜艳的绿色	弱粉化现象其
	2.20	0.90	7.73	3.90	2.40	2.05	暗橄榄绿色	余烧结良好。

表5 KH, T 煅, SO₃ %是三因子正交分析结果

组别	KH	T 煅(℃)	SO ₃ (%)	f-CaO
1	0.81	1300	1.0	9.90
2	0.81	1350	1.8	3.38
3	0.81	1370	2.2	1.00
4	0.88	1300	1.8	9.43
5	0.88	1350	2.2	2.70
6	0.88	1370	1.0	4.05
7	0.97	1300	2.2	11.20
8	0.97	1350	1.0	13.10
9	0.97	1370	1.8	9.04
K ₁	4.76	10.18	9.02	
K ₂	5.39	6.39	7.28	(K ₁ = K ₁ / 3)
K ₃	11.11	6.36	4.97	

表6 掺还原渣生料配比情况

生料 编号	生料配合比例				KH	CaF ₂ (%)	SO ₃ (%)	CrO ₃ (%)
	石灰石	电炉还原渣	白泡石	半水石膏				
I	102	18	20	4.0	0.90	1.0	2.0	1.0
II	108	20	24	4.0	0.84	1.0	2.0	1.0
III	98	30	17	4.0	0.96	1.0	2.0	1.0

表7 烧成熟料游离氟化钙测定及色彩观察

生料 编号	Cr_2O_3 掺量 (%)	CaF_2 掺量 (%)	不同煅烧制度下 f-CaO 含量(%) (°C / min)			颜色观察
			1300 / 40	1330 / 40	1350 / 40	
I	1.0	1.0	4.25	1.99		浅绿色
II	1.0	1.0	2.39	0.60		浅绿色
III	1.0	1.0	4.55	2.56		浅绿色
	1.0	0.75			1.14	淡绿色
	1.0	1.0			0.78	浅绿色
I	1.5	0.75			0.16	鲜艳绿色
	1.5	1.0			0	鲜艳绿色

表8 彩色熟料水泥物理性能测试结果

编 号	配比※	煅烧温 度(°C)	KH 值	安定性	细度 (%)	标准稠 度用水 量(%)	外掺 石膏 (%)	初凝 时间 (h)	终凝 时间 (h)
1	126 / 26 / 0	1370	0.88	合格	3.7	27.1	5	0:55	1:40
							6	1:20	2:30
2	102 / 20 / 18	1350	0.90	合格	3.5	26.2	5	<0:30	0:59
							6	0:43	1:30
							7	0:55	2:00
3	96 / 18.5 / 24	1350	0.90	合格	2.7	26.2	10	1:05	2:00
							5	<0:30	1:05
							6	<0:30	1:15
							7	0:47	1:55
4	93 / 17 / 30	1350	0.90	合格	3.0	26.9	8	0:50	2:05
							10	0:50	2:00
							4	<0:30	0:35
5	90 / 16 / 35	1350	0.90	合格	3.5	28.0	7	<0:30	0:40
							10	<0:30	0:30
6	85 / 14.5 / 40	1350	0.90	合格	3.6	28.2	7	<0:30	0:30
							10	<0:30	0:30
7	同1	1450	0.88	合格	4.1	25.2	3	1:50	3:20
8	同2	1450	0.90	合格	4.2	25.7	3	1:25	2:30

※ 配比表示为: 石灰石 / 白泡石 / 还原渣, 重量比。外掺石膏用分析纯 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 化学试剂。4[#]、5[#]、6[#] 水泥由于初凝快, 测得的标准稠度用水量仅供参考)

从表7可见,掺入钢渣使生料的易烧性得到改善,在1350℃范围内即可烧成质量优良的彩色熟料。对于烧成的彩色熟料,必须经过物理性能检验之后才能最终确定生料配方的合理性。因为合格的生料配方烧成的彩色熟料,不仅要求熟料烧成质量好、游离氧化钙含量低,而且要求彩色熟料水泥的物理性能符合国标GB2015-30的规定。各种生料配方烧成的彩色水泥熟料物理性能见表8。从表中可见,随着钢渣掺入量增加,水泥的凝结时间缩短,这是由于在还原渣里含有较多的 Al_2O_3 、 MgO 成分,导致彩色熟料中生成较多的快凝矿物 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 的缘故。因此,还原渣的掺入量受到限制,由表7可以看出,还原渣掺入量为生料配比的15%(重量比)时,可以确保凝结时间和体积安定性合格。

3 彩色熟料物质成分、结构和性能

为了便于对比,选定A生料和B生料两种配方分别进行低温(1350℃~1370℃)和高温(1450℃)烧成。烧成彩色熟料的化学成分、率值、矿物组成计算值和物理性能分别见表9和表10。为进一步确定熟料矿物成分的含量变化,进行了X射线衍射分析。实验仪器为D/MAX-3C全自动X射线衍射仪,Cu-K α ,30kV,40mA,测得的X射线衍射谱见图2。从图中谱线特征峰的d值(nm),可知低温烧成彩色熟料(AL、BL)的主要矿

表9 设计彩色熟料的化学成分(%)

生料	配合比例(重量比)				KH	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CaF ₂	Cr ₂ O ₃
	石灰石	还原渣	白泡石	石膏									
A	126	0	26	4	0.88	22.64	4.94	0.30	64.31	3.51	2.00	1.0	1.0/1.5
B	102	18	20	4	0.90	21.21	5.85	0.34	63.24	4.74	2.00	1.0	1.0/1.5

(着色剂Cr₂O₃在低温烧成时掺加1.5%,高温烧成时掺1.0%)

表10 彩色熟料率值及熟料矿物组成

熟料	石灰饱和系数		硅率n	硅率p	F/SO ₃	C ₁ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₁₁ A ₇ CaF ₂	C ₄ A ₁ \bar{S}
	KH	KHDW									
AL	0.88	0.92	3.45	16.5	0.24	65.38	15.58		0.91	5.08	4.33
AH	0.88	- /	3.45	16.5	0.24	55.06	23.46	12.53	0.91		
BL	0.90	0.95	4.32	18.9	0.24	68.99	8.82		1.03	5.97	5.14
BH	0.90	/	4.32	18.9	0.24	56.42	18.24	14.93	1.03		

$$[KH_n \text{ 的计算}] \quad \text{参照资料[29]推荐的: } KH_n = \frac{CaO - 0.86(Al_2O_3 + Fe_2O_3) - 0.7\bar{S}}{2.80SiO_2}$$

低温烧成熟料的矿物计算:

$$C_{11}A_7 \cdot CaF_2 = \frac{1.97Al_2O_3 - 1.26Fe_2O_3}{1 + 0.42g}; \quad C_4A_1\bar{S} = \frac{0.34Al_2O_3 - 0.54Fe_2O_3}{1 + 0.42g}g; \quad g = \bar{S} / CaF_2$$

高温熟料矿物的计算用常用的石灰饱和系数法公式^[1]

相为硅酸三钙 $[C_3S(0.276, 0.303, 0.274, 0.218, 0.177, 0.163)]$ 硅酸二钙, $[C_2S(0.275, 0.278, 0.260, 0.219)]$, 其次为含氟七铝十二钙 $[C_{11}A_7 \cdot CaF_2(0.490, 0.267, 0.245)]$ 和方镁石 $[MgO(0.210)]$ 以及少量无水硫酸钙 $[CaSO_4(0.350, 0.285, 0.233)]$ 和过渡相氟硫酸硅钙石 $[3C_2S \cdot 3CS \cdot CaF_2(0.347, 0.282, 0.279, 0.184)]$. 采用化学萃取(SM法)对低温熟料进行相分离, 以进一步考查熟料中非硅酸盐相分的组成情况, 将萃取残渣经 X 射线衍射分析表明 (见图 3), 熟料中非硅酸盐相分主要为含氟七铝十二钙和方镁石, 其次含有少量铝酸三钙(C_3A)和无水石膏以及过渡相 $3C_2S \cdot 3CS \cdot CaF_2$, 未发现铁酸盐相分和铬酸盐矿物存在.

高温烧成熟料(AH、BH)中的矿相主要由硅酸三钙组成, 其次为硅酸二钙方镁石和铝酸三钙, 低温熟料中的 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 和过渡相分的衍射峰消失, 说明它们在高温煅烧时已发生分解.

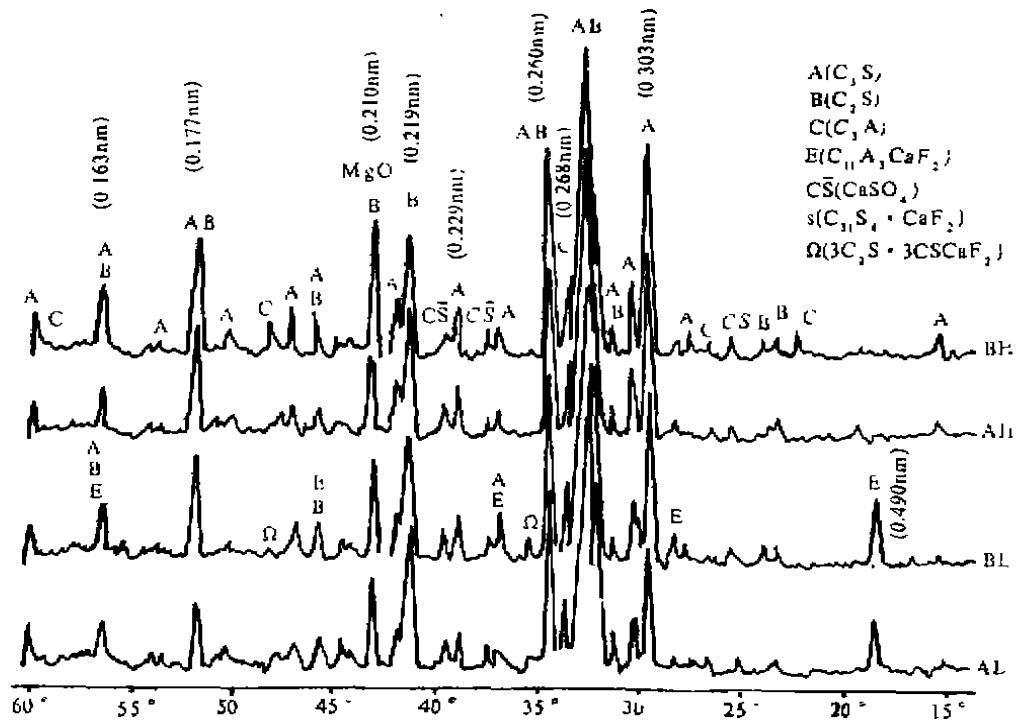


图 2 彩色熟料 X 射线衍射谱

将高温熟料(AH)粉末与液态石蜡混磨至 $2\mu\text{m}$ 左右的粒度, 然后涂于 KBr 压片进行红外光谱分析 (见图 4), 测试结果表明, 在波数为 940cm^{-1} 、 450cm^{-1} 和 523cm^{-1} 处显示出硅酸三钙较强的吸收峰, 其次为硅酸二钙 (999cm^{-1} 、 515cm^{-1}) 以及铝酸三钙 (745cm^{-1} 、 820cm^{-1}), 与 X 射线分析结果相符.

根据 X 射线衍射峰值强度对比, 在四种彩色熟料中矿物的相对含量顺序为: 硅酸三钙 (BH>AH>BL>AL)>硅酸二钙 (AL>BL>AH>BH)>含氟七铝十二钙 (BL>AL>BH>AH)>方镁石 (BH>BL>AL>AH)>铝酸三钙 (BH>BL>AH>AL).

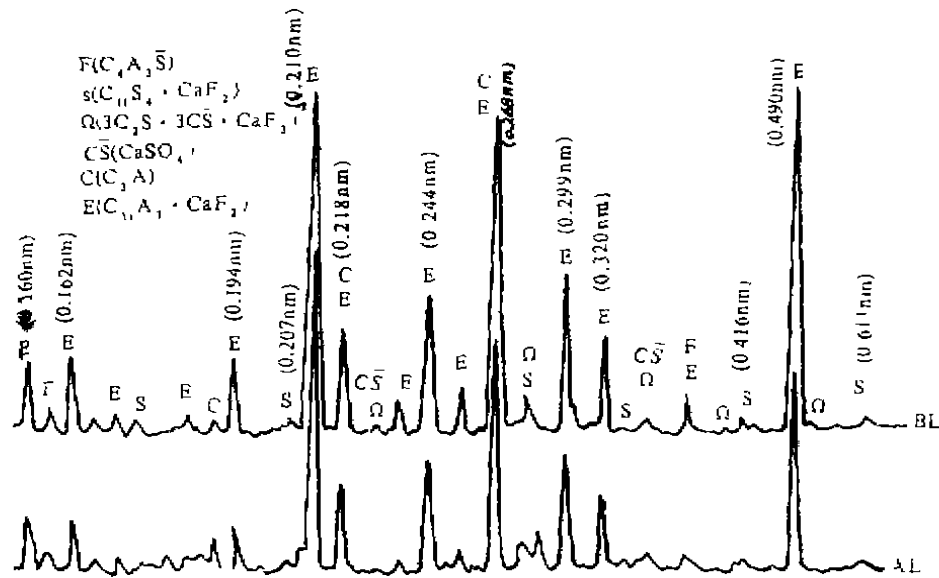


图3 低温彩色熟料化学萃取 X 射线衍射谱

在扫描电镜下观察四种彩色熟料的结构，可见硅酸三钙发育良好，边缘界面清晰，主要呈六角十四面体和六方板柱状。低温烧成熟料中的硅酸三钙中有较多的嵌入物，结构疏松多孔，结晶完好的颗粒较少（见图 5-6）。而高温烧成熟料中的硅酸三钙晶形完整，晶体尺寸为 20-35um，晶界清晰，表面嵌入物少（见图 7-8）。硅酸二钙多呈不规则形聚集体或球粒状聚晶。低温熟料中的硅酸二钙以不规则细颗粒被硅酸三钙所包裹（见图 5-6），而高温熟料中硅酸二钙球粒状晶体颗粒边界清晰，呈等粒状相嵌的蜂巢结构。结晶完好的硅酸二钙可见一组发育的平行双晶纹（见图 9-10）。由于引入萤石作矿化剂，因而在低温烧成熟料中可见到含氟七铝十二钙矿物呈柱状或长柱状分布（见图 11）。在掺入钢渣配料低温烧成熟料中，还发现方镁石呈圆形颗粒集合体分布（见图 12）。

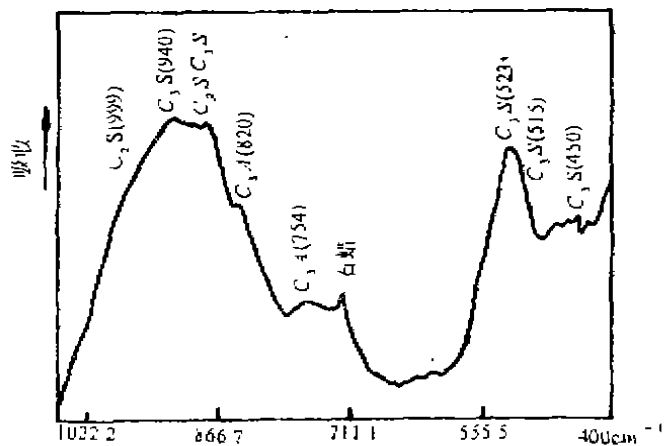


图4 高温彩色熟料红外光谱图



图5 BL熟料,大颗粒 C_3S 与小颗粒 C_2S 及熔融态中间相

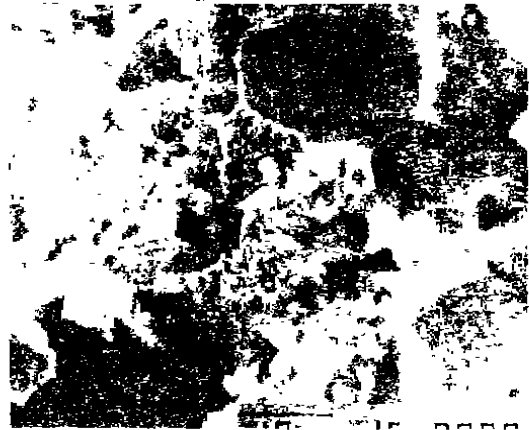


图6 BL熟料, C_3S 表面大量不规则形状嵌入物



图7 AH熟料,发育良好的 C_3S 与小颗粒状 C_2S

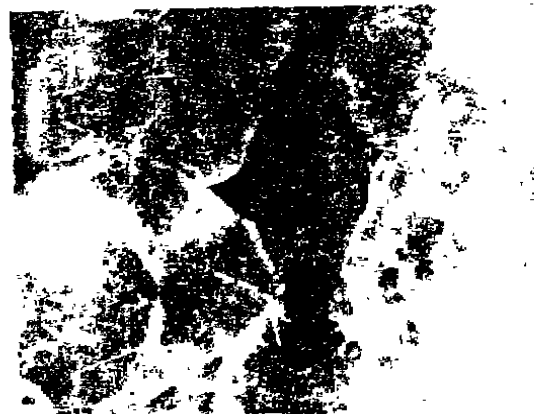


图8 BH熟料,大颗粒 C_3S 晶体

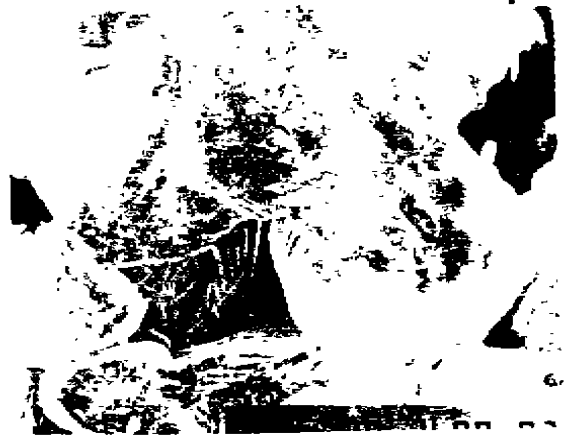


图9 AH熟料,发育良好的小颗粒 C_3S 矿物 图10 AH熟料,发育良好的大颗粒 C_3S 矿物



图11 AL熟料中长条柱状 $C_{33}A_7 \cdot CaF_2$ 图12 BL熟料,小于 $5\mu m$ 的方镁石晶体

彩色熟料的硅酸三钙和硅酸二钙,都是含有 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 等多种异离子的硅酸盐固溶体,它们是常温下存在的介稳高温矿物,其中着色 Cr^{3+} 离子的固溶,主要置换熟料矿物中的 Si^{4+} 离子形成四面体配位,少量的铬离子置换熟料矿物中的 Ca^{2+} 离子形成八面体配位。 Cr_2O_3 在熟料矿物中的极限固溶量为1.4~2%,含量过多则会使 C_3S 和 C_2S 分解,由于 Cr^{3+} 离子的固溶,将导致熟料矿物无序程度增加,提高矿物的

水化活性。根据晶体配位场理论可以解释 Cr_2O_3 的引入使熟料呈现绿色的机理: 着色剂 Cr^{3+} 离子在四面体配位中的键能很强, 并有保持这种低配位的趋势, 在高温条件下, 受到熟料矿物晶体场的作用, 铬离子的 d-d 轨道电子产生跃迁, 吸收了可见光中次蓝光波 (波长 $\lambda=730\text{nm}$), 使熟料矿物呈现出绿色。此外, 镁、铝、铁等离子固溶量的多少, 都将影响熟料矿物的结构和色彩。

4 矿化剂作用机理的分析

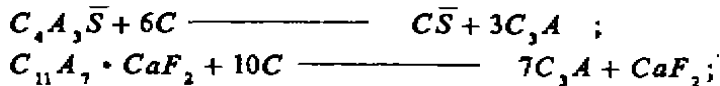
为降低能耗和利用钢渣生产彩色水泥熟料, 在生料中引入了石膏、萤石复合矿化剂以探索改善生料的易烧性和加速水泥熟料矿物的形成, 试验结果表明: 在矿化剂作用下, 于 1350°C 范围内能烧成 f-CaO 含量小于 2% 的彩色熟料。本文结合实验情况对复合矿化剂在煅烧过程中的作用简释如下。

在煅烧早期阶段 ($600\sim 900^\circ\text{C}$), 矿化剂促进了生料中 $CaCO_3$ 的分解。一些资料表明^[6,9], 当引入 2-4% 的石膏, 可提高 $CaCO_3$ 的分解速率达 20-40%, 因而加速了 C_1A 、 $C_{12}A_7$ 的形成。而萤石引入不仅破坏了 $CaCO_3$ 菱面体结构, 使 $CaCO_3$ 的分解温度降低, 还能破坏 SiO_4^{4-} 四面体结构生成 SiF_4 , 并进一步生成方石英 ($\alpha-SiO_2$), 从而加速形成了 $\alpha'-C_2S$ 、 $2(C_2S) \cdot CaF_2$ 、 $3(C_2S) \cdot 3(C\bar{S}) \cdot CaF_2$ 等过渡相。

在低温煅烧阶段 ($1000\sim 1350^\circ\text{C}$), 由于低铁生料在煅烧过程中出现液相少, 生料易烧性差, 引入矿化剂后能增加液相量, 使液相粘度和表面张力降低, 从而提高了液相离子的扩散速度和化合物的活性, 促使过渡相增加和分解, 加速了 C_2S 和 C_3S 的形成。有关资料^[4,10] 对 $KH=0.90$, 掺 CaF_2 3% 石膏 5% 的生料经高温 X 射线衍射分析表明: 在 1050°C 时形成硫酸硅钙石 ($2C_2S \cdot C\bar{S}$), SiO_2 消失; 在 1100°C 时形成 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 。氟硫硅钙石 ($3C_2S \cdot 3C\bar{S} \cdot CaF_2$) 为不一致熔融形成富硫酸盐液相, 分解产物 CaO 、 $\alpha'-C_2S$ 、 $C\bar{S}$ 及 CaF_2 溶入液相中; 在 1200°C 时液相增加, $2C_2S \cdot C\bar{S}$ 和部分 $3C_2S \cdot 3C\bar{S} \cdot CaF_2$ 过渡相消失, f-CaO 迅速减少, C_3S 和 C_4AF 开始形成; 1300°C 时形成大量的 C_3S , f-CaO 消失, $C_4A_3\bar{S}$ 、 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 残留在液相中。很明显, C_3S 生成温度比不掺矿化剂生料的烧成温度降低了 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 。

由于配制的彩色水泥生料中含铁量少, 相应减少了熟料中出现的液相, 因而低铁生料比普通水泥生料 (煅烧温度为 $1300\sim 1350^\circ\text{C}$) 难烧, 在 1370°C 范围内才能烧成质量优良的彩色熟料。钢渣的掺入, 引进了较多的 MgO 组分, 增加了熟料中液相量的出现, 有效地促进了熟料的烧成, 在 $1330^\circ\text{C}\sim 1350^\circ\text{C}$ 范围内烧成了质量合格的彩色熟料。

在高温煅烧阶段 ($1400\sim 1450^\circ\text{C}$), 低温烧成时形成的某些相分发生分解, 例如:



这些变化从高温熟料 (AH、BH) X 射线衍射分析结果得到证实。在高温煅烧过程中, 矿化剂改善了 C_3S 矿物的性状和质量, 并加速了晶体的生长发育, 因而对晶体形态、结构、固溶成分和晶体的稳定性等均有显著改善, 提高了彩色熟料的质量。

综上所述, 低铁生料烧成彩色水泥熟料过程中, 在复合矿化剂的作用下, 首先生成含氟硫的中间相化合物, 降低了液相温度, 增加了液相量。在低温阶段, 随着中间相化合物分解, 加速了 $\alpha-C_3S$ 吸收游离氧化钙的过程, 促使 C_2S 在较低温度下形成, 并获得早强矿物 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 和 $C_4A_3\bar{S}$, 使彩色水泥熟料的强度显著增强。

根据彩色熟料烧成结果分析, 除复合矿化剂能有效地改善生料易烧性外, 熟料中存在的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 等金属氧化物含量均能降低f-CaO的含量, 促进熟料矿物的形成和增长。

5 结 论

1 以石灰石、粘土质海泡石为生料, 掺入1-1.5%的 Cr_2O_3 和适量萤石、石膏作矿化剂, 控制生料中其它着色杂质元素的含量, 则能在1370℃范围内烧成425标号的低温彩色水泥熟料; 生料中配入15%左右电炉炼钢还原渣后, 在1330℃-1350℃范围内即可烧成425标号的低温彩色水泥熟料。烧成的熟料色彩鲜艳、物理性能优良。

2 掺入复合矿化剂能改善低铁生料的易烧性, 增加液相量, 降低液相温度和粘度, 加速以 C_3S 为主的熟料矿物的形成和增长, 对提高熟料质量和减少f-CaO的含量具有显著效果。

3 低温烧成彩色熟料含有快凝矿相 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 和 $C_4A_3 \cdot \bar{S}$ 取代 C_3A , 使熟料获得早强快凝的性质。还原钢渣掺入量增加时, 熟料中 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 矿物也相应增多, 导致水泥的凝结时间缩短, 即使掺入大量缓凝剂也很难把凝结时间调整合格, 故钢渣配入量不宜超过15% (生料生量比)。高温烧成彩色熟料与普通水泥熟料矿相相同, 其凝结时间正常。

4 利用电炉炼钢还原渣代替部分石灰石原料, 由于钢渣系粉化渣, 能减少原材料粉磨能耗, 具有明显的节能利废效果。

参 考 文 献

- 1 童大慈、余其俊, 彩色水泥熟料着色机理的研究。《水泥》, 1987, 8
- 2 吴梦堆, 绿色水泥的工业性实验。《水泥》1989.1
- 3 李浩旋、杨家智, 煅烧温度对掺复合矿化剂水泥熟料岩相构造及A矿固溶程度的影响。《硅酸盐学报》, 1986, 3
- 4 刘宝元、李秀英, 高温X射线衍射法研究低温烧成熟料中的过渡相。《硅酸盐学报》, 1981, 12
- 5 冯锦芬, 含氟硫熟料化学相分离方法研究。《硅酸盐通报》, 1986, 5
- 6 刘宝元、薛君 萤石、石膏复合矿化剂对硅酸盐水泥熟料矿物的影响。《硅酸盐学报》, 1984, 12
- 7 彩色熟料水泥, 第六届国际水泥化学会议论文集《水泥及其性能》, 中国建筑工业出版社, 1980
- 8 J.A.Imlach, Assessment of the role of chromium in portland cement </ Ceramic / Bulletin>, Vol.54.No.5 1975
- 9 李发林, 煤矸石沸腾炉渣低温煅烧制水泥中试研究报告煤炭科学院重庆分院, 1985, 10

- 10 钟景裕, 矿化剂对提高立窑水泥熟料强度的作用机理, 水泥学会论文选集, 中国建筑工业出版社, 1983.5

(编辑: 姚国安)

STUDY ON THE LOW TEMPERATURE CALCINATION AND THE BEHAVIOUR OF STEEL SLAG COLOUR CLINKER CEMENT

Qin Lichuan

Yang Tao

(Department of Building Material Engineering)

ABSTRACT The coloured clinker cement which fired directly from kiln has the advantages of low cost, bright colour and good colour durability. This paper studies the possibility of using calcium fluoride and gypsum combined mineralizer to calcine the coloured clinker cement at low temperature. Different methods such as X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, infrared spectra analysis, combined water content chemical analysis, compressive strength test and so on are used to study the clinker minerals, the colour, the physical and mechanics properties and behaviour of the coloured clinker cement which made both with high quality raw materials and with electric furnace reduced slag additive.

KEY WORDS colour clinker cement, calcium fluoride, low temperature calcination