

沸石水泥

科学技术文献出版社

2.65
5

246457

沸 石 水 泥

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆ 印张：6.5 字数：166 千字

1979年6月北京第一版第一次印刷

印数：1—8,000册

科技新书目：127—21

统一书号：15176·380 定价：0.60元

目 录

1. 全国第二次天然沸石科研应用座谈会简报…………… (1)
2. 沸石岩用为水泥的活性混合材料的历史与现状……………
……………中国科学院地质研究所 赵宗溥 (3)
3. 沸石在水泥中作用机理的探讨 (讨论稿) ……………
……………郭竞雄、苏明超、王瑞、李瑞、杨永起 (8)
4. 沸石岩水泥的研究……………
……………清华大学建工系建筑材料教研组、中国科学院地质研究所沸石组 (29)
5. 天然沸石作水泥混合材料的研究试验小结……………建材研究院物理室 (48)
6. 用天然沸石生产水泥的初步实践……………黑龙江省海林县水泥厂 (58)
7. 海林县的沸石矿及沸石水泥……………黑龙江省牡丹江地区工交办 李百春 (63)
8. 立足本地资源 搞好沸石水泥生产……………山东省潍县水泥厂 (73)
9. 斜发沸石是高活性的水泥混合材料……………牡丹江水泥厂 高同绪、姜道荣 (79)
10. 钢渣沸石水泥的研究和中间试生产……………
……………北京市建材研究所、北京市钢渣水泥厂、中国科学院地质所 (86)
11. 沸石水泥混凝土试验小结……………浙江丽水地区建筑工程公司 (95)
12. 沸石无熟料水泥初步试验情况……………牡丹江市建筑科学技术研究所 (98)

全国第二次天然沸石科研应用座谈会

简 报

一九七八年十一月十五日至二十一日，中国科学院五局委托地质所在山东省濰县召开了全国第二次天然沸石科研应用座谈会。参加座谈会的有中国科学院、国家建材总局、国家地质总局和有关高等院校的代表，有来自二十个省、市、自治区的建委、科委、地质部门的代表，有三十二个水泥厂的代表，还有《中国科学》编辑部和中国科学技术情报研究所的代表，共九十多个单位，一百三十人，就沸石水泥的科研和应用问题进行了专题座谈。

(一)

水泥对工业、农业、国防建设和人民生活关系十分密切。我国水泥工业解放后有了很大发展，但还远远不能满足国家的需要。与发达国家相比，差距很大。这种状况不改变，就要拖四个现代化的后腿。因此，高速度发展我国水泥工业，是党和人民的迫切期望。

天然沸石是一种碱金属和碱土金属的含水铝硅酸盐矿物，由于它独特的结晶构造而具有良好的选择吸附、离子交换、催化等特性，是一种新型的矿产资源。去年九月，中国科学院地质所召开的第一次全国天然沸石科研应用座谈会，初步介绍了沸石用于水泥工业的可能性。一年来，一些科研、教学和生产单位，特别是许多中小水泥厂，对沸石用于水泥进行了多方面的研究、试验和试生产，取得了十分喜人的进展。与会代表一致认为，在这种形势下召开这次座谈会，是非常及时和非常必要的。

会上，有三十三多个单位宣读了三十六篇学术报告、试验报告和试生产总结。这些报告介绍了国内外沸石水泥的发展历史和现状，交流了沸石水泥的科研、试验和试生产的成果，初步探讨了沸石在水泥中的作用机理，对此有了新的认识，并讨论了沸石资源的评价和远景。座谈会还就上述内容和下步工作，分组进行了热烈讨论。与会代表一致反映，会议开得很生动活泼，内容丰富，确实“开阔了思路”，“学到了办法”，“增强了信心”，达到了会议预期目的，这将对我国沸石水泥的科研和生产产生积极的影响。

(二)

与会代表一致认为，沸石是泛指火山灰质混合材的一种，但不同于火山玻璃，它具有良好的活性。沸石岩是水泥的良好活性混合材料，其应用前景是令人鼓舞的。沸石水泥为加速发展我国水泥工业开辟了新的有效途径。

沸石在水泥中的作用及其经济效果，突出地表现在小立窑水泥方面。我国有三千多个小立窑水泥厂，其产量占全国水泥总产量的60%以上。但是，长期以来多数小立窑水泥的安定性达不到国家标准。这个老大难问题致使许多小水泥厂生产非常被动，甚至有的被迫停产。

一些科研、教学单位与生产部门相结合,进行了八百八十多组试验,试生产出三万八千余吨沸石水泥,结果表明:1.掺加适量(25—40%)的沸石岩,可以从根本上改善小水泥的安定性,使合格率达到100%;2.掺加沸石岩可以大幅度提高各龄期的抗拉强度,二十八天抗压强度高于同掺量的矿渣水泥和火山灰水泥;3.沸石水泥的凝结时间比矿渣水泥短;4.在保持水泥标号前提下,沸石岩的掺量大于矿渣,可以提高水泥产量;5.沸石岩混合材料的易磨性好,有利于提高磨机效率。

我国沸石资源丰富,已在二十一个省区发现了一百多处,为小立窑水泥厂就地取材,弥补混合材料来源不足,提高质量,增加产量,降低成本,改变生产面貌,提供了有利条件。有的代表风趣地说:“沸石救了小水泥厂的命”。

沸石用于其它水泥也有一定的作用。例如:

根据对一些回转窑熟料的试验结果,掺加15%左右的沸石岩,早期强度不低于纯熟料水泥,而二十八天的抗拉、抗压强度比纯熟料水泥提高100—150公斤/厘米²。矿渣水泥中掺加10%的沸石岩,可以保持原标号。牡丹江水泥厂的同志认为,在利用本厂现有设备的条件下,采用沸石岩代替火山灰做混合材料,使同标号水泥每年有可能增产7—10万吨。可见沸石用于回转窑水泥是有希望的。

沸石也是钢渣水泥中良好的活性材料。试验结果证明,沸石与矿渣相比,可以显著改善安定性和强度,把二十八天的抗压强度从原来的380公斤/厘米²提高到500公斤/厘米²以上,经过试生产,沸石钢渣水泥已经达到400号标准,为发展钢渣水泥提供了依据。

沸石无熟料水泥的研究也取得了初步成果。与一般无熟料水泥相比,它的早期强度高,凝结时间和安定性合格,可以达到350号。这一成果引起与会代表的重视,应进一步开展实验研究。

此外,沸石水泥具有水化热低的优点,沸石还能初步改善油井水泥的性能,用沸石岩代替粘土烧制熟料有可能改善熟料的性能。

应该指出,沸石水泥的早期强度低,标准稠度需水量大,这是急需加以研究和改进的问题。

(三)

座谈会认真讨论了沸石水泥的下一步工作,一致认为首先要加强水泥的科研、生产、使用(建筑施工)三结合,系统地开展沸石水泥的物理性能、工艺条件和使用效果的试验。对于早期强度低、需水量大的问题,尤其要及早寻求解决的有效途径。同时指出,小立窑水泥厂还应努力加强提高熟料质量的工作。

与会代表一致指出,要加强沸石资源的评价和找矿勘探工作。沸石的种类和含量对沸石水泥的质量有一定影响。目前试验、试生产所用的沸石岩均为斜发沸石和丝光沸石,其含量一般在50%左右,铵交换量一般大于100毫克当量/100克。要加强沸石的矿物学、岩石学,特别是沸石成矿规律的研究。

与会代表还认为,要在广泛深入实际的基础上把沸石水泥的科学研究往高里提。要继续研究沸石水泥的水化机理,为沸石水泥的生产和使用提供科学依据。

与会代表建议:明年再召开一次全国性的沸石水泥科研应用座谈会,就科研、生产和使用方面的新成果进行总结、交流,以进一步推动我国水泥工业的迅速发展。

一九七八年十一月二十一日

沸石岩用为水泥的活性混合材料的历史与现状

中国科学院地质研究所 赵宗溥

一、引言

水泥是现代工业、民用建筑，水利工程和国防设备工程不可缺少的重要材料。随着我国社会主义建设事业的发展，水泥需要量将与日俱增。

我国目前产量多，用途广，价格较低的矿渣水泥是用波特兰水泥熟料和水淬高炉渣混合材料（一般为重量比30—45%）加入适量的石膏，一起磨细而成的波特兰—高炉渣水泥；而用“火山灰质”物质做混合材料（一般为重量比15—40%）的波特兰—火山灰水泥产量有限。

大家知道，火山灰质水泥有可固定游离石灰、抗侵蚀水的优点，并可增加混凝土的塑性和加工性，防止集料的析水和凝离，降低水化热，改进透水性，抑制碱性集料反应产生的膨胀。在欧美各国早已大量使用于水坝、海港及地下工程等方面。最后已经发展为一般建筑水泥，如意大利掺有30—40%火山灰的水泥，按波特兰水泥同样混合比例，广泛使用于一般建筑和大坝混凝土以及海港钢筋混凝土。德国、荷兰、比利时等国在波特兰水泥混凝土内加入凝灰岩混合材料多年来已成习惯，使用于建造船坞、港口、内河航道、排水系统、铁路桥梁及其它建筑工程。因此，在国外火山灰水泥是常用的五大水泥之一。我国要增加水泥产量，发展火山灰水泥是有效的途径之一。

二、火山灰、凝灰岩和水淬渣的水硬性的发现

据文献记载，使用水泥的历史已很悠久，追溯到二千多年前的古罗马时代就已发现普佐里（Pozzuoli）附近的玻璃质火山灰与生石灰的混合物在水中发生胶凝作用，当时称它为火山灰水泥（Pozzuolan Cement）。很显然，它的水硬性是由火山灰引起的。当时用这种水泥建造的建筑物在庞贝废墟中直到今天仍然保持良好的强度和耐久性。

中世纪欧洲建筑物的质量和寿命都比较低劣，许多建筑者怀疑火山灰水泥的配料秘方已经失传，但可能是由于石灰煅烧的不完全和缺少火山灰的缘故。直到十四世纪后，在德国柯布兰兹（Coblenz）附近发现凝灰岩（Trass），用做石灰的混合材料，才使质量得到了改进。

十八世纪时，在英国认识到用含大量硅质和泥质的石灰岩烧制的石灰都具有不同程度的水硬性。1756年斯密顿（J. Smeaton）选择泥质石灰岩来烧制水硬石灰，同时证实加入意大利火山灰更为有利；认为“砂浆的最理想成分，目前已初步证实是泥质石灰岩和火山灰二者正确配合的混合物”。到1824年阿斯普丁（J. Aspdin）取得人工配合粘土与石灰岩制造波特兰水泥（Portland Cement）的专利，才奠定了近代水泥工业的基础。

1863年德国兰根（E. Langen）发现水淬高炉渣与消石灰混合，同样可制成一种水硬石灰。到1882年普律辛格（G. Prussing）开始建厂，用高炉渣与波特兰水泥熟料混合，制造高炉水泥出售。最晚到二十世纪初，在欧洲开始用火山灰和凝灰岩做为波特兰水泥的活性混

合材料,并取得了专利 (Bougleux, 1908)。美国在1912年建造长达240英里的洛 杉 矶渡槽时,开始使用波特兰—凝灰岩水泥。当时用加利福尼亚州蒂哈查比 (Tehachabi) 附近凝 灰岩代替了至少25%的波特兰水泥。与此同时,帝俄的诺沃罗西斯克水泥厂也使用克里木凝灰岩做为制造波特兰—凝灰岩水泥的基本原料。

看来。火山灰和凝灰岩的水硬性的发现已分别有二千多年和近六百年的历史,水淬渣和凝灰岩用做水泥的混合材料已分别有近百年和近七十年的经历,用这些水泥建造的建筑物至今都保存良好的强度。

三、沸石的水硬活性性质的认识

在1935年前后,西欧已经完成现代的矿渣水泥的基础技术,制出与现代规格相近的产品。与此同时,1933年美国开拓局实验室开始对水泥的各种活性混合材料进行调查研究。当时在这方面的研究人员和组织不多,因为在水泥工业对此有争论的问题是有对立的意见的。当时发现除天然的火山灰、凝灰岩、(轻)浮岩外,如硅藻土、蛋白石、燧石和人工烧制的页岩、粘土和粉煤灰都具有活性混合材料的性质,并通称为“火山灰”物质。很明显,这时所谓的“火山灰”已不限于天然的火山碎屑物,而是泛指“天然的和人工的硅质或硅酸质物质,它本身很少或无胶凝价值,但其细粉在有水条件下,可在常温与消石灰反应,生成具有胶凝性的化合物”(Lea, 1938)。

值得注意的是,1938年在瑞典举行的活性混合材料座谈会上明确指出:“从古时就在德、法和意大利使用的粗面和响岩凝灰岩和火山灰,其良好的活性的引起,明显地需先经热水蚀变产生粘土和沸石”(Lea, 1938)。这里暂称沸石引起水泥混合材料活性的说法为里氏观点,因为这一概念的提出,始自里氏。

美国材料检验协会在四十年代末曾举行活性材料在砂浆和混凝土中应用的座谈会 (ASTM Spec. Tech. Publ. No. 99, 1950);并制定了有关活性混合材料的暂行规范,如举出评价标志:成分、可溶性、氧化钙吸收值、岩石种类和X射线分析等。虽然用于美国的天然活性材料多数为流纹质玻璃凝灰岩,含 SiO_2 70—76%,玻璃含量从约50%至近100%,其余组分为其它造岩矿物和少量蛋白石与多少不等的蒙脱石型粘土,但开拓局实验将活性混合材料分为五种活性类型,其活性组分与岩石种类如下表所示:(Mielenz et. al. 1949, 1951)。

活性类型	活 性 组 分	岩 石 种 类
1	火 山 玻 璃	流纹、英安(轻)浮岩与凝灰岩及蚀变的(轻)浮岩与凝灰岩,包括混合活性型,由火山玻璃与高岭石、蒙脱石型粘土(3a, 3b)组成。
2	蛋 白 石	硅藻、硅藻土、蛋白石燧石及混合活性型,含有蒙脱石(3b)。
3a	高岭石型粘土	高岭石粘土
3b	蒙脱石型粘土	斑脱岩粘土与页岩、漂白土
3c	伊利石型粘土	伊利石粘土与页岩
3d	蚀变蛭石与混合粘土	冰川粘土与粉砂
3e	坡缕石	绿坡缕石粘土

4	沸石	沸石凝灰岩与火山灰
5	水化氧化铝	铝土岩

表内所列沸石的实例为加利福尼亚州罗索蒙德 (ROSOMOND) 组蚀变凝灰岩, 含斜发沸石80%。当时进行室内试验, 证明用它制造的波特兰—凝灰岩水泥显示满意的抗压、抗拉和抗硫酸水侵蚀性。需水量有适当的增高, 但混凝土的冻解耐久性未见不利的影响。淋滤试验发现在蒸馏水中释出0.43%重量当量的碱认为可能增加水泥碱的供给, 带来碱性集料反应 (Mielenz et al. 1951)。

在五十年代, 似乎对天然的和人工的活性材料的特性和效用研究风行一时, 如意大利化学学会举行火山灰及其应用座谈会 (1953)。在日本进行火山灰、白土和粉煤灰的活性研究, 结论认为活性材料是可以可用溶性氧化硅的含量进行比较的。如别府白土 (可溶部分 SiO_2 82.98%, Al_2O_3 1.88%) 优于浅间火山灰 (可溶部分 SiO_2 30.86%, Al_2O_3 12.12%), 而粉煤灰 (可溶部分 SiO_2 35—40%) 比火山灰并不差 (永井, 1955; 植村, 1956)。同样, 在美国则强调非晶质比结晶形式的硅酸要更快的与消石灰反应。“活性材料可以定义为基本部分含非晶质硅酸的硅质物“和”所有粘土和页岩可能发展为经济可能性的活性材料 (Nora-meyer, 1954)。这种看法直接影响苏联学者对活性材料的认识, 如认为凝灰岩的活性主要由于含有活性的氧化硅, 并举克里本卡拉达格凝灰岩为例, “凝灰岩石基的非晶质部分大部由蛋白石矿物组成” (斯捷潘诺夫, 1955)。

值得注意的是前述里氏的沸石引起混合材料活性的观点在他的著作中一直保持下来。如“在很多古老文献中都有这样一种认识, 即天然的火山灰都是一些沸石状的化合物…” (Lea, 1956)。“火山质活性混合材料由硅酸盐的混合物组成, 含有玻璃和结晶碎屑。火山灰、尘的形成曾经受急冷, 并有时随后遭受相当的化学变化, 导致形成沸石化合物”。“火山物质的活性归功于火山玻璃和蚀变的沸石化合物这两者”。“非晶质和玻璃质部分的活性并非起自化学成分, 因为除结合水外, 火山灰的不同部分的分析值都是相似的, 并与熔岩成分接近” (Lea, 1971)。就解释火山灰物质活性的起源来说, 显然是支持沸石理论的, 并且引证意大利采石场从底部至顶部火山灰活性逐渐减小和相似成分的现代维苏威火山灰砾的微弱活性性质的实例, 说明蚀变产物的沸石具有较高的活性。可能由于英国未发现适于做水泥活性混合材料的火山灰、凝灰岩, 限制了里氏观点的检验和发展。

四、国外用沸石岩做水泥活性混合材料的实例

从文献可知, 做为水泥的良好活性混合材料的凝灰岩, 现已证实, 主要为沸石岩。可以说, “世界其它各国有些地方虽然同样的利用沸石凝灰岩做为水泥的活性混合材料, 可是用户们对这些材料的矿物成分大概是不知道的” (Mumpton, 1975)。

1. 美国用凝灰岩做为水泥的活性混合材料, 早在1912年修建落杉矶渡槽时就已使用。当时试验用62.5%凝灰岩与37.5%蒙诺利特水泥厂波特兰水泥 (体积比) 的混合物, 28天的抗拉强度为430 (lb/in²)。制作混凝土时, 凝灰岩水泥与纯波特兰水泥有同样良好的强度 (Lippincott, 1910)。到五十年代才知道蒂哈查比蚀变凝灰岩是含斜发沸石80%的沸石岩。并且最近仍然被蒙诺利特波特兰水泥厂开采, 做为波特兰—火山灰水泥产品的主要组分

(Mumpton, 1975)。

2. 苏联克里木卡拉达格凝灰岩, 从1913年至1941年定期的开采, 用以制造火山灰—石灰水泥, 并且后来做波特兰—火山灰水泥的基本原料。最近进行综合的矿物学研究, 才明确凝灰岩的主要造岩矿物是丝光沸石, 另外有蒙脱石、绿泥石、埃洛石和玉髓等; 某些凝灰岩部分完全由交代火山玻璃而发育的纤维沸石晶体组成。欧洲特拉斯型和晋佐兰型火山碎屑岩的水硬活性和吸附性是由于沸石性质决定的, 可被克里木和阿塞拜疆凝灰岩的例证所支持 (Suprychev, 1976)。

3. 德国来因凝灰岩做为水泥和混凝土的混合材料已是建筑工程的寻常事物。这种凝灰岩含约总体半数的非均质石基, 已经过蚀变成为沸石质化合物, 其中主要为方沸石 (15%) 和菱沸石 (6%) 或碱菱沸石 (Ludwig & Schwiete, 1962)。

4. 意大利拿不勒斯周围的弗来格里 (Flegree) 火山碎屑岩可分两部。下部黄色细密凝灰岩含碱菱沸石而绿色者含方沸石与海绿石。上部松散与块状火山灰即著名的“晋佐兰”火山灰。据说似乎仅使用松散的玻璃物质, 虽然磨细的蚀变细密凝灰岩显示较高的活性性质。 (Capaldi et.al, 1971)。

5. 保加利亚库尔扎里 (Kurdzali) 附近北东罗多波 (Rhodopes) 海相块状凝灰岩, 厚达100米, 露头分布面积近50平方公里, 岩性稳定, 现在单独做为水泥的活性混合材料开采。其矿物组分含80%斜发沸石, 并混杂有方英石、蒙脱石等 (Alexiev, 1968)。

6. 南斯拉夫北部采列 (Ceslje) 附近, 每月开采几千吨海相凝灰岩做为水泥的混合材料和轻质集料的原料, 塞尔维亚弗拉斯卡巴尼亚 (Vranska Banja) 附近, 每年开采大于10万吨的富斜发沸石的岩屑凝灰岩, 专用于生产波特兰—火山灰水泥 (Stojanovic, 1972)。

从上述几个国外例证可知, 美、苏、意、德、保、南等国几十年来做为波特兰—火山灰水泥的良好水硬性活性混合材料的凝灰岩, 都已证实是富含沸石矿物的沸石岩。但不是说, 所有的凝灰岩都是沸石岩, 有些仍是火山玻璃质碎屑岩, 而且一般水硬性低劣。

五、沸石岩做活性混合材料的评价标准

可以说, 火山灰的活性问题尚未完全认识。普佐兰火山灰虽是地方性名词, 如在拿不勒斯地区应指火山作用的任何碎屑性沉积, 但并不是所有火山灰都具有活性性质, 有些仅能用作惰性砂。即在拿不勒斯地区仅巴科里 (Bacoli) 和巴衣亚 (Baia) 两地可用作真正活性材料, 而其它火山碎屑沉积是不能作为活性材料的。因此, 过去所有评价火山灰活性的标志, 如化学成分 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 至少为70% (A·STM), 结合水在98°C烧失量不少于6% (DFN) 和石灰吸收值等, 皆不能全面、准确而有效的评定沸石质混合材料的质量。

沸石是一族架状构造结晶质碱和碱土金属含水硅铝酸盐矿物的类属性名称, 包括近四十种独立种矿物, 如斜发沸石、丝光沸石、方沸石、菱沸石、钙十字沸石等, 皆以具有 $(\text{Si} + \text{Al})$: 格架O = 1:2 和可逆地脱水及离子交换为特征; 其化学实验式为: $\text{M}_2/n\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O}$, M为任何碱或碱土阳离子, n为其价数, X为从2至10数字, Y为从2至7数字。例如斜发沸石的氧化物和单位晶胞公式为: $(\text{Na} \cdot \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40})\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。因此, 沸石与火山玻璃、含水硅酸和烧粘土 (包括粉煤灰) 有截然不同的矿物性质。沸石岩做为水泥的活性混合材料, 应该独立门户, 因它是具有独立性质的活性组分和活性类型的水硬性混合材料, 它的活性评价标志应是: (1) 用X

射线衍射法检查沸石种类(斜发沸石、丝光沸石、方沸石、菱沸石、钙十字沸石等);(2)用阳离子交换容量吸铵值(meq/g)测定沸石含量%。

在五十年代,火山沉积型沸石岩还没有被完全认识以前,许多地区未能将沸石岩和沸石化凝灰岩与玻璃质火山碎屑岩区别开来,这种错误是可以理解的。现已确知不仅沸石岩水泥久经历史的考验,并且沸石是名符其实的品质优良的活性混合材料。这就首先要从认识上将沸石岩与火山灰、凝灰岩区别开来,才能确认它做为水泥混合材料的优异性能和功效。

六、我国沸石岩做水泥活性混合材料的初步成果

我国将凝灰岩做为水泥的水硬活性混合材料,曾有报导,但利用不多,主要因活性较低或经热处理后才能达到标准要求,如江南水泥厂所用凝灰岩。

据报导,1975年世界上沸石岩年产约30万吨,大部做为火山灰活性混合材料用于水泥工业,但因价格较高,利用上受到一定的限制(Fyde, 1976)。

在我国1977年沸石应用座谈会和沸石地质现场会议上,对沸石岩应用于水泥活性混合材料曾有过宣传介绍。到1978年初,先后有海林水泥厂、丽水水泥厂、地质研究所沸石组与清华大学建材教研组开始进行用沸石岩做水泥混合材料的试验工作,随后有牡丹江水泥厂、建设水泥厂、哈尔滨水泥厂、濰县水泥厂、围场水泥厂和北京钢渣水泥厂等单位相继开展此项试验工作,皆取得良好的结果,并取得下述几点认识:

1. 沸石岩可以全面地代替高炉渣,对高饱和系数的熟料可大幅度提高水泥的物理强度。掺加量为15%时,强度可达850号标准。掺加量为25%时,一般不低于原熟料标号,为生产高标号水泥创造了条件。

2. 沸石岩的活性高于水淬渣,其石灰吸收值为170—260mg/g,因其高活性性质,对游离石灰偏高的熟料,在掺加量为30—40%时,可使水泥安定性合格,标号提高至不低于400号标准;并且质量稳定,成本降低,为解决矿渣供应方面的某些困难问题开辟了道路。

3. 沸石岩用于油井水泥、钢渣水泥及无熟料水泥皆能改进质量,达到技术标准即可用于生产其它品种水泥。

4. 我国沸石的产地很多,储量丰富,易于开采。就地取材因地制宜采用沸石岩做水泥的活性混合材料,相信是今后水泥工业增加产量、降低成本和资源综合利用等方面的一个有效的途径。

1978年9月

七、参考文献

Bougleux, E. 1908; Pat. Brit. 467, Jan. 8, (1908).

Lea, F. M. 1938; Sym., Stockholm(1938).

Mielenz R. C. et. al., 1949; Spec. tech. puble. ASTM, No. 99, P. 43.

Mielenz R. C. et. al., 1951; Econ. Geol. 56, P. 311—328.

永井彰一郎, 1955; 设计材料, 1. 78—81.

植村次郎, 1956; 材料试验: 5. 398—403.

Nordmeyer, R. L. 1954; Bull. Cer. Soc. Amer. 10, 1309—1310.

斯捷潘诺夫, 1955; 简明综合技术辞典, 水硬性掺料条。

Lea, F. M. 1956; The Chemistry of Cement & Concrete 2nd ed.

Lea, F. M. 1971; Ibid, 3rd ed.

- Lippincott, J. B., 1910: Cement Age, 12, P86—90.
Mumpton, F. A., 1975: In Industrial minerals & Rocks, 4th ed. 1265—66.
Suprychev, V. A. 1976: Intern. Geol. Rev., 19(11). P. 1305—1308.
Ludwig, U. & Schwiete, H. E., 1962: Zement-kaek-Gips, 15, 160—165.
Capaldi, G. et. al., 1971: Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 1067—72.
Alexiev, B, 1968: Comp Rend. Bulgare A. N., 21, 1093—5.
Stojanovic, D. 1972: Proc. for 1968—70, Serbian Geol. Soc. 9—20.
Fyde, T. H., 1976: Min. Eng N. Y., 28(3), 51—53.

沸石在水泥中作用机理的探讨(讨论稿)

郭竞雄 苏明越 王瑞 李瑞 杨永起*

一、引言

沸石岩作为波特兰水泥的活性混合材料,实际上已有七十年的历史。但是,在五十年代以前,仅认识到那些火山岩晶洞内粗大晶体的沸石,而对于具有工业价值的沉积型沸石岩,并不了解。因此,沸石岩就被笼统地包括在凝灰岩中,以它为混合材料的水泥称为火山灰质水泥。选择这种活性混合材料的评价方法相当困难,无论是碱交换、结合水和化学分析都不能作为评定其活性的依据。

“火山灰质”被泛指为“天然的和人工的硅质或硅酸质物质,它本身很少或无胶凝价值,但其细粉状态,在有水条件下,可在常温与消石灰反应,生成具有胶凝性化合物”(Lea, 1938)(1)。在美国则强调“非晶质比结晶形式的硅酸更快的与消石灰反应”。“活性材料可以定义为基本部分含非晶质硅酸的硅质物。”(Nordmeyer, 1954)(2)。苏联对活性材料的认识和研究,大体上得出类似的结论,如认为,克里木卡拉达格轻浮质凝灰岩内含有活性氧化硅,“凝灰岩石基的非晶质部分大部由蛋白石矿物组成”(斯捷潘诺夫, 1955)(3)。与此相反,在有关火山岩水泥的问题上,英国某些水泥化学家一直谈及沸石,认为凝灰岩和火山灰“其良好的活性的引起,明显地需要先经热水蚀变产生粘土和沸石”(Lea, 1938);又说“在很多古老文献中都有这样一种认识,即天然的火山灰都是一些沸石状的化合物”(Lea, 1956)(4),火山物质的活性归功于火山玻璃和蚀变的沸石化合物这两者”(Lea, 1971)(5);并引入有关碱菱沸石与石灰结合的实验数据,但他没有列入有关沸石水泥的任何参数。

到五十年代,美国证实一九一〇年修建洛杉矶渡槽时就已使用的蒂哈查比蚀变凝灰岩,是含斜发沸石80%的沸石岩(Mumpton, 1975)(6)。苏联1913年开始使用的克里木卡拉达格凝灰岩,最近也明确其凝灰岩的主要造岩矿物是含丝光沸石70~90%的沸石岩,另外还有蒙脱石、绿泥石、埃落石和玉髓等(Suprychev, 1976)(7)。此外,如西德用做水泥和混凝土混合材料的凝灰岩,含有6%菱沸石和15%方沸石(Ludwig & Schwiete, 1962),南斯拉夫北部采列附近已开采沸石凝灰岩做为水泥活性料和轻质骨料,而塞尔维亚弗拉斯卡巴尼亚

* 郭竞雄、苏明越是中国科学院地质研究所科技人员;王瑞是清华大学教员;李瑞是北京钢渣水泥厂工程师;杨永起是北京市建材研究所科技人员。

附近所开采富斜发沸石的岩屑凝灰岩，专用于生产波特兰——火山灰水泥 (Stojanović, 1972)，保加利亚库尔扎里附近块状凝灰岩，其矿物成分含 80% 的斜发沸石，现在单独做为水泥的活性材料开采 (Alexiev, 1968) [9]。看来，原来的火山岩质水泥的天然混合材料应该分为“火山玻璃”和“沸石岩”两大类。

近年来，我国对沸石岩的地质工作有了较快的发展。随着沸石矿物的深入研究，中国科学院地质研究所沸石组在认识沸石与消石灰结合具有良好的活性水硬性和国外沸石岩已用于水泥的混合材料的基础上，在 1978 年年初，分别与清华大学建材教研组和北京钢渣水泥厂协作，进行“沸石水泥”和“沸石钢渣水泥”的试验。结果表明，沸石可作为水泥的优质活性水硬性混合材料。但就我国来说，用沸石岩做水泥的混合材料，尚在试验阶段，而在国外对于沸石的作用机理还未解决，“直到最近，在美国对沸石矿物在活性料中所引起的特殊反应，仍未完全了解” (Munpton, 1975) [6]，或只说：“它们的活性水硬性质和吸附性质，是由于带有造岩水和含有硅铝盐骨架结构的丝光沸石所造成的” (Suprychev, 1976) [7]。因此，探讨沸石在水泥中的作用，不仅是一个理论性的课题，也与沸石水泥的试验和生产密切相关。

二、沸石与石灰的反应过程

沸石是含水结晶质架状构造的碱和碱土金属铝硅酸盐矿物。一般化学式可用 $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot XSiO_2 \cdot YH_2O$ 表示，式中 M 为任何碱或碱土阳离子，n 为阳离子价数，X 为 2—10 的数字，Y 为 2—7 的数字，如常见的斜发沸石的氧化物和单位晶胞公式如下： $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$ 和 $(Na_4K_4)(Al_8Si_{40})O_{96} \cdot 24H_2O$ 。晶胞构造式内，前面括号内离子为可交换阳离子，后面括号内为构造阳离子，它们与氧组成四面体骨架。从公式可知，碱与铝比常等于 1， $(Al + Si):O = 1:2$ 。由于沸石构造的开放性较大，有很多大小均一的孔道和空腔被阳离子和脱附自由的沸石水占据。因格架中的阳离子与格架的联系比较弱，所以这些阳离子又具有可被其它阳离子交换代替的性质。此外，沸石还具有作为固体催化剂的固体酸的性质。

英国里氏 (Lea, 1956) 曾指出：“火山灰的最基本的性能是它具有与石灰相化合的能力”，“并且它的许多性质都是碱交换的结果”，“如果说碱交换是促使火山灰与石灰相结合的一个因素，那末它是否能促进强度的发展，看来是值得怀疑的”。由于沸石与石灰结合的机理没有完全解决，因此往往把活性与离子交换性联系起来。我们最近测定沸石的钙离子交换容量结果是：当溶液为 0.5 毫克/升氯化钙时，独石口斜发沸石岩 f_1 的交换容量为：0.5 毫克钙/克原料；独石口斜发沸石岩 f_2 为 1.1 毫克钙/克原料；涌泉庄斜发沸石岩为 0.25 毫克钙/克原料；天井山丝光沸石岩为 0.5 毫克钙/克原料。看来，碱性交换在沸石与石灰的反应中是很少的。

我国几个沸石矿样品的石灰吸收值高于一般凝灰岩和其他玻璃质的混合材的石灰吸收值 (表 1)，显然不能用碱性交换加以解释，也就是说，沸石的高石灰吸收值，不是沸石的离子交换性能所造成的。

沸石不仅具有很高的石灰吸收值，而且消石灰胶砂的强度比凝灰岩，甚至烧凝灰岩和烧粘土都高数倍 (表 2)。

为什么沸石的石灰吸收值和消石灰胶砂强度比凝灰岩和烧粘土高这么多，显然是沸石与石灰发生的特殊反应所引起的。我们先采用弗洛伦丁 (Florentin) 方法来测定火山灰石灰

石 灰 吸 收 值 试 验

表 1

产 地	沸 石 含 量	30天的石灰吸收值及 (mgCaO/g原料)	分 析 者
缙云沸石岩	~50%	>150.0	浙江非金属地质队
宣化沸石岩	~50%	176.12	建工部水泥研究院
海林沸石岩	~60%	196.58	哈尔滨水泥厂
海林沸石岩	~75%	262.0	牡丹江建设水泥厂
江西凝灰岩	—	53.53	引自《小水泥生产技术》
江南烧凝灰岩	—	74.44	引自《小水泥生产技术》
新疆烧粘土	—	31.53	引自《小水泥生产技术》
国家规定标准	—	>50~60	

消 石 灰 胶 砂 强 度 试 验

表 2

配 合 比 (%)		抗拉强度 (kg/cm ²)		抗压强度 (kg/cm ²)		试 验 单 位
消 石 灰	沸 石 岩	7 天	28天	7 天	28天	
15	85	14	13	79	89	哈尔滨水泥厂
20	80	16	15	114	140	
25	75	15	23	117	177	
30	70	16	24	125	189	
40	60	14	21	95	151	
50	50	14	17	93	146	
15	85	20.8	23.3	162	189	建设水泥厂
20	80	23.4	24.4	170	261	
25	75	22.6	24.4	151	263	
30	70	21.1	24.8	136	224	
40	60	20.1	24.4	113	197	
50	50	16.2	20.9	97	176	
江西凝灰岩		3.17	2.92	16.5	37.3	
江西烧凝灰岩		5.60	8.71	40.90	81.8	
国家规定标准		>2.0	>5.0	>10.6	>25.0	

相结合的过程。这种方法基于火山灰不能溶于冷盐酸（比重=1.12）中，而石灰—火山灰的反应产物则能溶于该试剂中。由于沸石岩和它的玻璃体也不溶于冷盐酸，因此，按照弗洛伦丁的方法，分析了沸石——石灰混合物中溶于酸的成分。我们所选的几种沸石岩的化学成份（表3）和里氏（Lea, 1971）所引用的凝灰岩的化学成分相近（表4）。试验的结果表明，它们比凝灰岩还不易溶于冷盐酸，但是沸石岩和石灰反应后的化合物，随着龄期的增长，溶解的二氧化硅的数量增多，并在同龄期内，比里氏所引用的凝灰岩、火山灰和烧粘土石灰反应化合物所溶解的二氧化硅的数量高3—7倍。这可说明沸石岩与石灰的反应比凝灰岩、火山灰和烧粘土不仅反应速度快，并且所生成的产物也得多。同时，为了对照沸石相和它的同成分的玻璃体的反应结果，我们将独石口沸石岩加热至1350℃，保温一小时，然后迅速水淬为玻璃，这种玻璃与石灰反应后的化合物溶于冷盐酸的数量与凝灰岩、火山灰和烧粘土接近（表5）。

表 3

我国几种沸石岩的化学成分

产地及岩石	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	挥发质	S	CO ₂	总计
海林沸石岩 1	62.31	0.32	12.76	0.77	1.79	2.50	1.32	1.45	0.75	0.03	0.03	5.11	10.40	0.07	0.015	—	99.01
海林沸石岩 4	58.57	0.39	14.12	0.33	2.05	3.40	1.44	2.30	0.35	0.02	0.11	7.06	9.25	—	0.007	—	99.39
海林沸石岩 5	61.58	0.10	13.60	0.43	1.69	3.27	1.20	2.15	0.40	0.03	0.23	4.24	11.41	—	0.014	—	100.33
海林沸石岩 f1	66.45	0.13	12.08	0.15	1.51	3.27	1.32	1.25	0.40	0.02	0.04	3.77	9.47	—	0.007	—	99.86
独石口沸石岩 f2	66.24	0.22	12.82	0.48	1.42	2.40	1.08	3.30	1.10	0.02	0.04	2.82	8.00	0.08	0.007	—	100.02
涌泉庄沸石岩	65.04	0.20	11.85	0.12	1.07	2.83	0.91	2.35	0.80	0.03	0.03	3.87	10.12	0.11	0.008	—	99.33
天井山斜发沸石岩	62.35	0.18	12.62	1.32	2.57	3.67	1.44	1.30	0.55	0.02	0.04	2.79	11.23	0.17	0.008	—	100.25
天井山斜发沸石岩 1	64.29	0.16	12.85	0.37	0.78	4.07	1.01	1.45	1.30	0.08	0.04	3.32	9.89	—	0.014	—	99.61
天井山斜发沸石岩 2	65.27	0.14	11.85	0.36	0.67	3.67	0.48	0.60	1.80	0.10	0.05	2.82	11.51	0.46	0.017	—	99.78
天井山斜发沸石岩 2	70.03	0.10	9.85	0.39	1.13	2.61	0.30	0.55	2.30	0.04	0.05	1.88	9.87	0.55	0.018	—	99.65

分析者: 别婉林, 1978

表 4

火山灰或沸石岩—石灰混合物中溶于酸的成分

	凝灰岩	罗马火山灰	巴科利火山灰	烧粘土	沸石沸石岩 f ₂	沸石沸石岩 f ₁
占火山灰等的重量的百分数	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	47.8 17.3 9.8	57.1 18.3 4.6	60.1 24.3 7.2	65.04 11.85 1.07	66.24 12.82 1.42
溶于冷盐酸 (比重 = 1.12) 的 %	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	1.0 8.3 0.7	0.3 1.1 0.4	1.2 0.4 5.0	0.008 2.43 0.58	— 1.79 0.46
石灰—火山灰等混合物在 15℃ 水中养护、溶于冷盐酸的百分数, 折合成	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	5.0 11.9 0.7	2.3 3.1 0.4	7.9 7.0 6.1	14.4 2.5 0.5	3.52 0.76 0.66

续表 4

灼烧火山灰的百分数						
	凝灰岩	罗马火山灰	巴科利火山灰	烧粘土	独石沸石岩 f_2	独石沸石岩 f_1
4周	SiO ₂	6.7	8.3	4.5	10.7	26.4
	Al ₂ O ₃	11.3	12.9	3.5	12.0	1.22
	Fe ₂ O ₃		0.9	0.4	6.1	0.66
26周	SiO ₂	13.7	14.1	10.6	14.9	
	Al ₂ O ₃	12.5	16.4	5.3	14.4	
	Fe ₂ O ₃		1.0	1.0	6.4	
据Lea, 1971						
分析者: 刘加琳, 1978						

沸石岩或玻璃—石灰混合物中溶于酸的成分

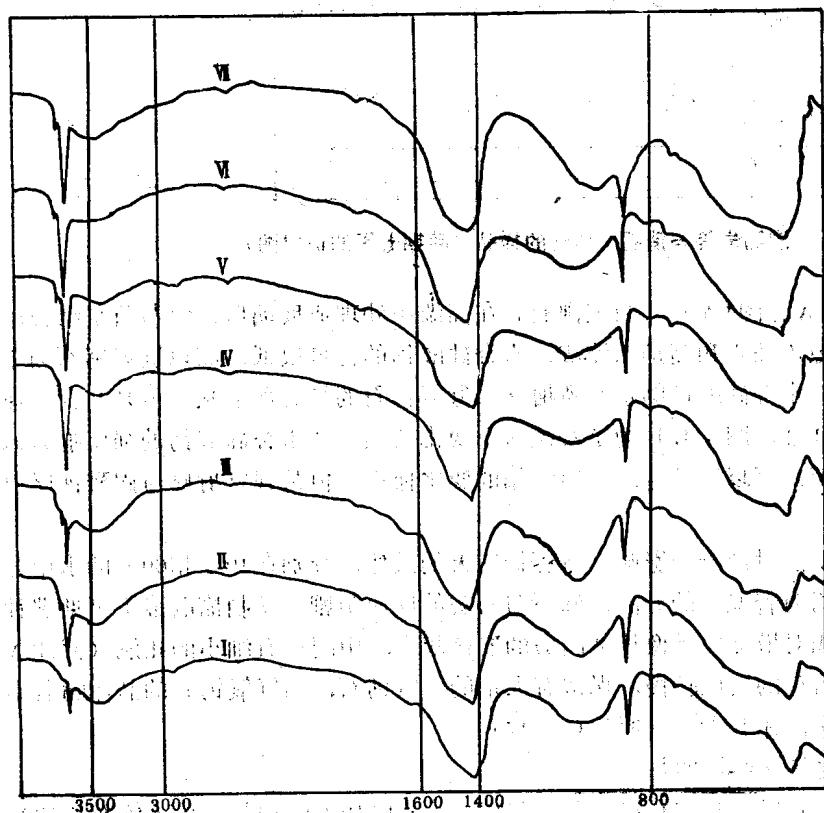
表 5

	独石口沸石岩 f_2	独石口沸石岩 f_1	涌泉庄沸石岩	天井山沸石岩	天井山沸石岩	天井山沸石岩	源珍珠岩
占沸石岩的重量百分比	SiO ₂	65.04	73.9	62.35	70.03	78.6	72.00
	Al ₂ O ₃	11.85	13.5	12.82	10.20	11.3	11.90
	Fe ₂ O ₃	1.07	1.2	2.57	1.13	1.24	0.42
溶于冷盐酸 (比重 = 1.12) 的%	SiO ₂	0.008	0.03	0.01	0.01	0.05	0.04
	Al ₂ O ₃	2.43	0.05	3.86	0.67	0.07	0.08
	Fe ₂ O ₃	0.58	0.75	0.06	0.26	0.72	0.75
沸石等——石灰混合物在17℃水中养护, 溶于冷盐酸的百分数, 折合成灼烧沸石的百分数	SiO ₂	14.4	3.52	12.11	10.69	3.40	5.25
	Al ₂ O ₃	2.5	0.76	3.7	1.38	0.60	0.66
	Fe ₂ O ₃	0.50	0.66	0.57	0.38	0.44	1.00
分析者: 刘加琳, 1978							

为了进一步探讨不同沸石岩及其玻璃、珍珠岩和高炉水淬渣与石灰的反应速度和反应产物的数量，我们分别选取了独石口沸石岩 f_2 ，天井山丝光沸石岩和它们的玻璃体，凌源的珍珠岩及首都钢铁公司的高炉水渣与高钙石灰分别混合后，加水调成可塑稠度，并制成试体。在湿空气中养护三天，然后放在15—17°C的水中，至要求龄期后，将一块试体干燥（防止碳化），磨细过200目筛，分析结果表明独石口沸石岩、涌泉庄沸石岩和天井山丝光沸石岩与石灰的反应速率和反应产物的数量都远远超过沸石岩处理后的玻璃和凌源珍珠岩（表6）。至于高炉水淬渣与石灰的反应过程，用弗洛伦丁方法测定不甚可靠，因碱性的高炉水渣不同程度地溶于冷盐酸，使实验不准确。

实验的分析结果说明，过去传统的观点认为，“非晶质比结晶形式的硅酸更快的与消石灰反应”的说法是不全面的，布特1961所提出：“玻璃体的水硬活性比同一成分矿物的活性要高得多”的看法是有问题的，对沸石岩来说是错误的。应该是沸石岩比天然火山玻璃及人工非晶质的硅酸与消石灰的反应速率更快，反应产物更多。

弗洛伦丁的方法仅能说明活性材料与石灰的反应速率和产物的数量，而不能测定产物的物相。因此，我们在化学分析的同时，对试件进行了系统的矿物学的研究。从独石口沸石岩、涌泉庄沸石岩和天井山丝光沸石岩分别与石灰结合后的产物，通过红外、X射线衍射和差热分析，都得出沸石岩与石灰的反应产物是水合硅酸钙（初步鉴定以 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为主），并且同龄期的沸石岩与消石灰的结合比玻璃体的反应快，（图1、2），随着龄期的增长，水合硅酸钙的数量也增多，晶体变粗变厚，而残存的氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 和沸石



- I. 独石口斜发沸石岩，
- II. 涌泉庄钙斜发沸石岩，
- III. 天井山丝光沸石岩，
- IV. 斜发沸石岩处理成的玻璃，
- V. 丝光沸石岩处理成的玻璃，
- VI. 凌源珍珠岩，
- VII. 高炉水淬渣。

图1. 沸石岩等与消石灰结合（龄期七天）物的红外吸收谱图

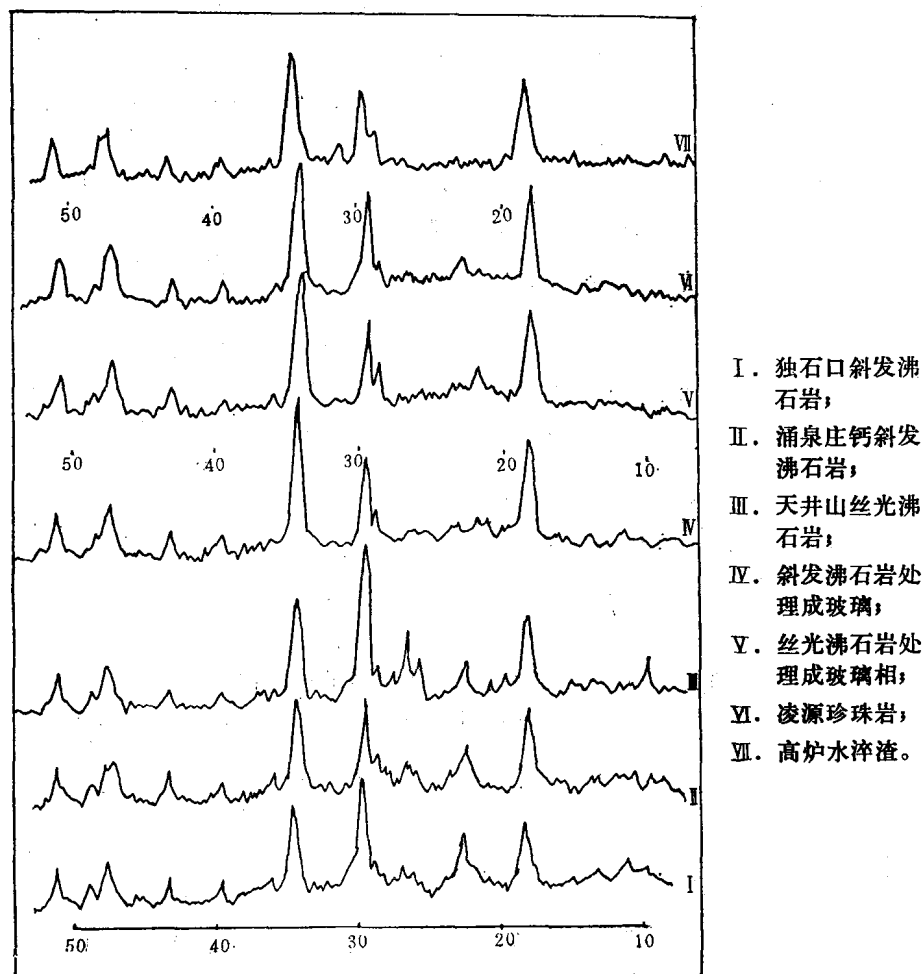


图 2. 沸石岩等与消石灰结合的样品 (龄期七天的衍射图)

量则相对的减少 (图 3 A、图 4 A)。当把沸石岩在高温中处理成玻璃后, 它与石灰结合所产生的物相, 类似于凌源珍珠岩和高炉水淬渣, 水合硅酸钙的含量很低, 而以氢氧钙石为主。虽然随着龄期的增长, 水合硅酸钙的量有所增多, 氢氧钙石的量有所消减, 但是其变化速率远远不及沸石岩 (图 3 B、图 4 B) 为了对比这个变化关系, 从水合硅酸钙的强反射 3.04 和氢氧钙石的 2.62 的比值, 可以清楚地反应出物相的变化梯度。但是强反射峰与碳酸钙反射峰相重叠。

考虑到水泥的水化热对产物的影响, 将养护三天的试体, 分别在 40°C 和 60°C 的水中分别放置六小时, 结果证明随着温度的升高, 沸石与石灰的反应加剧。从扫描电镜下可见那种不定形的凝胶体的数量相对增多似乎像棉絮团似的连接起来, 中间还有细小的孔洞 (照片 A、B), 而沸石玻璃与石灰的反应较慢, 保留有大量的氢氧钙石, 而氢氧钙石的晶体随着温度的升高, 晶体发育加快晶体变大。 (照片 C、D)

照片说明: 扫描电子显微镜照片。

A、独石口斜发沸石岩 f_2 与消石灰结合, 在 15°C 的水中 10 天的样品。放大倍数为 8288。

B、独石口斜发沸石岩与消石灰结合, 在 15°C 的水中 10 天后, 于 40°C 的水中养护六小时