

《水泥与房建材料》

译 丛

№ 01

白色水泥与彩色水泥 专题译文汇编

第一集

技术经济情报咨询服务中心
建材研究院 水泥研究所小水泥室

一九八六年一月

目 录

1、白色波特兰水泥 (邸雁冰译 王家治校)	1
2、制取白水泥熟料的生产 (邸雁冰译 徐曾祚校)	11
3、白水泥 (邸雁冰译 李森芳校)	15
4、生产白水泥熟料的生料 (邸雁冰译 徐曾祚校)	18
5、白色水泥制造装置 (冯勇译 钱均校)	21
6、石膏、白色水泥复合材料 (冯勇译)	27
7、应用铝硅酸盐制造白水泥和特种水泥 (邸雁冰译 徐曾祚校)	38
8、膨胀性水泥用烧结体的矿物组成 (冯勇译 钱均校)	45
9、煅烧白水泥熟料时氧化铁和氧化锰的还原 (邸雁冰译 李森芳校)	55
10、彩色水泥 (杨志耕译 李相影校)	61
11、彩色波特兰水泥熟料的生产 (邸雁冰译 李森芳校)	76
12、什金工厂组织的彩色水泥生产 (邸雁冰译 徐曾祚校)	79
13、抗盐析装饰波特兰水泥水化的研究 (李森芳译)	85
14、着色水泥板 (冯勇译 钱均校)	89

白色波特兰水泥

这是一种掺加少量硅藻土和适量石膏的情况下粉磨低铁熟料所得之产品。熟料是把具有适当成分的低铁生料烧至烧结（或熔融）状态形成的，以硅酸钙为主要成分。为了漂白，要把熟料置于一定条件下进行冷却。石膏、活性和惰性矿物混合材在细磨的状态下要有一定的白度，应该不低于该品位水泥所规定的白度。

生产白水泥可以掺用不会降低水泥白度的标准表面活性增塑剂及防潮剂（掺用量不超过水泥重量的0.5%）。白水泥按其白度分成三个级别：I、II、III。

级别	由反射系数决定的白度 以绝对刻度的%表示，不低于
I	80
II	75
III	68

根据反射系数确定的水泥白度以绝对刻度的%表示时，一级水泥不小于80，二级为75和三级不小于68；惰性矿物混合材为80及活性矿物混合材为75。

400和500号白色波特兰水泥也应满足对波特兰水泥所规定的其它各项标准要求（ГОСТ 965-78）。重要的是白水泥的白度应当均匀，而且同一批水泥的级别应该一致。

C. C. 切列波斯基和O. K. 阿廖中研究的白水泥生产工艺具有下列特点：原料中氧化铁、氧化锰、氧化钛等着色组分应尽可能

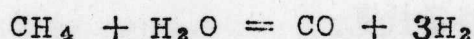
能低一些。在整个工艺过程中避免对原料半成品和成品的污染。用不含灰份的燃料煅烧熟料。虽然规定了上述诸多措施。但在出窑时仍然要带点绿点。所以。为了使熟料具有很高的白度。煅烧后要进行专门加工即漂白。白水泥的比面积应该比普通波特兰水泥高。这样可提高均匀性和白度。

当初是采用 И. Я. 斯洛博佳尼克提出的氯化方法予以漂白。把铵、钙和钠的氯化物外加剂掺入生料中。在与氧化铁作用下形成三氯化铁。后在高温煅烧下会被挥发而由废气带走。当用湿法生产和氧化铁含量高时。这种方法是很有效的。1937年 С. С. 切列波夫斯基和 О. К. 阿廖申曾提出在 1373—1473 K 温度的弱还原无氧气介质中漂白的方法。这时一氧化碳的浓度不大。由于氧部分压力差的作用使氧化铁分解成 Fe_3O_4 和使氧化锰发生部分还原。从而。提高了熟料的白度。为了推行这种方法。需要专门的漂白冷却器。曾建议采用带有防止漏风的密封装置的普通单筒冷却机。

漂白用的具有既定成分的弱还原气体（氧含量小于 0.2%。一氧化碳含量大于 5%）是在专用燃烧室里燃烧发生炉煤气取得的。然后被送入其出口部被密封的漂白冷却机里。熟料直接由窑口出来进入漂白用冷却机里。冷却至 473 K 以下以防氧化。

正如 А. П. 祖别希恩的研究结果所证明。用水漂白在弱还原介质中烧制的熟料已获得良好的效果。А. Н. 格拉契扬指出了两级漂白的有效性。熟料先在 1673—1273 K 温度下的转炉气体中冷却 1—2 分钟。然后送入水槽中。转炉气体是在 1173—1273 K 温度下使天然气与水蒸汽相互作用形成的。

以下是反应方程式



一氧化碳和氢按上式反应生成时具有很高的活性，并对氧化铁和氧化锰有强烈的还原作用。上述的研究人员利用磁化水，以及低浓度的盐酸、硫酸等酸性溶液进行水冷却漂白时进一步提高了水泥的白度。人们认为，对低铁熟料进行气体或快速水冷漂白会提高白度的原因，在于会降低氧化铁的化合价，改变着色氧化物的配位数和铝酸盐与硅酸盐相之间的比例。在氟化物的作用下，高铝型铁铝酸钙具有介稳性，它会促使无色铝酸钙晶体的形成。

生产白色波特兰水泥所用的原料是石灰石和着色氧化物含量极少的粘土砂质岩石。根据全苏国家水泥科学研究院的资料，石灰石根据着色氧化物含量之多寡分为 A、B 两类：石灰石中氧化铁的最大允许含量如下：A 级为 0.15%，B 级为 0.25%；换算为氧化锰 (II) 的相应含量为 0.015% 和 0.03%。对生料中粘土组分要求如下。

对粘土砂岩原料的要求

材 料	着色氧化物的容许含量%，分别小于				
	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
生高岭土	1	0.8	—	72	—
精选高岭土	1.5	1.0	—	—	—
砂质粘土废浆	1.0	0.8	—	60—72	—
半酸性粘土	1.2	1.0	—	65—80	25
石英砂	0.2	—	介质不小于96		—

上述数值一般可根据工艺条件以及水泥的用途结合生料中第二

组分的物理化学性质予以修正。例如，在生产彩色水泥时，对熟料中着色氧化物含量上的限制可以略予放宽。

舒罗夫斯基工厂生产白水泥用的当地石灰石和外地运来的塔乌茨石灰石所含的氧化铁不超过0.1%；而前一种石灰石中氧化锰(II)的含量则达到0.018%；而阿拉拉特石灰石中却不含锰。我们水泥厂用于生产灰色普通波特兰水泥的最纯的碳酸盐岩石中，其氧化铁含量相当高并达到0.29%，而氧化锰(II)则达0.039%。这表明生产白水泥要受到原料的限制。

由高岭土和石英砂，以及未经校正的半酸性粘土（系开采拉脱涅斯基矿耐火粘土时的废料）组成的粘土组分，其化学成分如下：

SiO_2	70~73%；	Al_2O_3	18~20；
Fe_2O_3	0.4~1%；	MnO	痕迹；
TiO_2	0~0.8%；	当铁率为40时，硅酸率则为3.5~4。	

原料的制备（有时包括精选在内），贮存、破碎、搅拌等等，都要认真仔细地进行，因为必须对原料化学成分的波动范围加以限制。无论用湿法还是干法都可对严格调配的生料予以细磨。粉磨时防止铁金属的添加而污染生料是很重要的。在衬以普通金属衬板的磨机里用钢球或钢段研磨时，添加到生料中的铁份一般可达到0.1%。通过煅烧过程中的氧化作用，可使熟料中氧化铁的含量提高0.2%。所以要用非金属研磨体，即《假像纤闪石》（高铝）研磨体。用特别耐磨的合金或硅质砂岩砌块砌筑磨衬。生料是按照既定的饱和系数、硅酸率、铝酸率配制的。在选择这些率值时应该考虑到，即生料中含有极少量的氧化铁都会大大提高铁率值。从而大大增加液相的粘度，使其形成温度超过1673K，给烧成带来

很大的困难，並要把熟料的烧成温度提高到 $1873-1923\text{ K}$ 。在这种条件下采用矿化剂即氟化物、氟硅酸盐、硫酸钙等是很有效的。例如；在生料中掺用氟硅酸钠会加快固相反应并可使液相的形成温度降到普通水泥熟料的温度，即约 1553 K 左右。同时，液相的粘度会得以降低；而阿利特的结晶也不会有多大困难。生产磷酸盐的废渣是很有效的矿化剂，也是粘土的代用组分。

生料组分的计算应在使硅酸率为 $3.2-4.0$ 的情况下，使熟料的 KH 达到 $0.85-0.88$ 。这时，一定要采用矿化剂。回转窑的窑衬是用尖晶石粘结剂砌筑的滑石质镁质耐火材。这样，就不会再向熟料中落入着色的氧化物。

舒罗夫斯基工厂采用水漂白，即约为 1573 K 的熟料经过一些孔洞直接从回转窑烧成带落入水池中，然后用传送带将其送入筒式干燥机中干燥。其温度不超过 573 K 。熟料的骤然冷却会对高温煅烧时还原的氧化铁起稳定作用。从而，可以明显地提高熟料的白度。在采用这种漂白方法时，由于烧成带较短，熟料中游离氟化钙的含量会有所增加。

两个厂熟料的化学矿物成分列于表。

熟料的化学矿物成分

工 厂	含量，% (平均)					
	C_3S	C_2S	C_3A	Fe_2O_3^*	KH	n
舒罗夫斯基	51	28	15	2	0.86	3.5
萨斯—秋别	60	24	12	2	0.89	4.1

换算为 Fe_2O_3

* 原文如此。疑为 C_4AF 之误。——译注

在粉磨舒罗夫斯基厂的漂白干燥的熟料或塔乌斯基厂的冷却熟料料时，都往熟料中添加了石膏和硅藻土。磨机为球磨机。用铬镍钢球或假像纤闪石陶瓷球作研磨体。采用表面活性剂强化粉磨过程。但是，白水泥的细研会使水泥白度大约降低5—7%*。舒罗夫斯基水泥厂采用0·1%向日葵加工废料作助磨剂使磨机产量提高3%，白度提高6%，并使电耗降低了25%。（见表）

一级白水泥的物理力学指标

工 厂	标号	平均强度极限，兆帕					
		不同龄期抗拉强度，日			不同龄期抗压强度，日		
		3	7	28	3	7	28
舒罗夫斯基	400	4·0	4·7	5·6	20·7	28·7	42·3
	500	4·5	5·0	6·0	28·5	39·3	51·4
萨斯—秋别	400	4·2	4·9	6·4	28·8	37·3	46·4
	400	3·1	4·5	6·3	24·2	31·9	45·7

※ 此句似应为：提高白度5—7%——译注

2. 彩色波特兰水泥

这是一种水硬性胶凝物质，是通过混合粉磨白色或彩色熟料、活性矿物混合材料即白色硅藻土、石膏和颜料或者着色矿石制成的。研磨彩色熟料也可不必另掺着色剂。成具有适当成分的生料烧至烧结（或熔融状态）并在能保证其漂白和改变颜色的条件下予以冷却，制造熟料。

根据国家标准15825—80的规定。彩色水泥中的熟料含量不得小于80%，硅藻土不得超过6%，人工合成或天然产的矿

物着色剂，着色原料或着色矿石不得超过15%。有机着色剂不得超过熟料重量的0.5%。也可以往彩色水泥中加入以干基计量不超过水泥重量0.3%的增塑剂或防潮剂。

着色剂和着色原料应当具有耐碱性和光稳定性，并且不能含有损害水泥石强度和抗冻性的有害杂质。粉磨水泥时可以同时使用不超过两种的颜料。应该往作复盖层用的彩色水泥中掺用不超过水泥重量1%的硬脂酸钙或者不超过水泥重量2%的氯化钙。目前，针对以下几种颜色的水泥经审定的标准样，以及专用的对比刻度为：浅黄色、金黄色、橙色、浅粉红色、粉红色、红色、浅褐色和深褐色、绿色、蓝色和黑色。

天然矿物的着色多半是因为矿物成分中含有的同晶形生色团离子。生色团是Fe、Ca、Mn、Ni、Cr、Ti、Cu等等。铁以 Fe^{3+} 氧化物的形式在生色团中位于首位。它会使水泥具有鲜艳的色彩即红色、棕褐色、黄色； Fe^{2+} 离子会使水泥呈微绿色和微蓝色。铬的着色主要是由于存在着三价 Cr^{3+} 的关系。根据矿物晶体结构的特点，三价铬会使水泥的颜色在红色和碧绿色之间发生变化。除了锰和铬以外，人工合成和天然产的矿物颜料，着色原料和着色矿石大都是氧化铁。大部分有机着色剂都没有耐碱性。但酞菁青和酞菁绿着色剂则属例外，它们都具有较高的耐碱、耐酸和耐大气腐蚀的作用。具有很强的着色性能，使水泥呈现纯正而鲜艳的色彩。

П. И. 博热诺夫和А. И. 霍洛波夫研究了一种方法，通过掺用微量着色剂使熟料矿物本身产生颜色。他们通过研究确定，为了制得彩色熟料必须在煅烧前往生料中加入铬、锰、钴、镍的氧化物之一或其它化合物（0.05%—1%）。当锰、铬或镍的氧化物掺量适当时，贝利特熟料的着色效果最好。B矿对着色具有很高的

敏感性，因为生色团可进入它的晶体结构中。而A矿只是在某些个别情况下，例如，在添加钴的化合物时才能得到着色。

舒罗夫斯基工厂用低铁生料烧制了绿色熟料。生料中先掺入了铬镁砖的碎块。熟料中着色氧化物的含量是： Cr_2O_3 1.19%， Fe_2O_3 0.75%。按照生产白水泥时使用的工艺，对熟料进行水冷却。这种水泥具有鲜艳的绿颜色和很高的抗压强度。

应该指出，彩色熟料制的水泥通过硬化才能对其颜色获得较为准确的认识。彩色熟料颗粒的水化会使彩色发生明显的变化，在水泥颗粒表面上会出现凝胶状和次微结晶的水化新生成物，即使含有很少量的铁化合物也会被着色染彩色的。蒸汽养护和蒸压处理会引起水泥颜色的变化，养护后，颜色便稳定不变。在这种养护条件下，贝利特水泥的颜色最有稳定性。铝酸盐含量的阿利特水泥颜色在水化过程中的稳定性不好，它的颜色是由水化程度较低且已着了色的活性较低的贝利特颗粒赋予的。

为了使由着色熟料磨制的水泥保持较鲜艳的颜色，П、И、博热诺夫和А、И、霍洛波夫提出了在粉磨过程中向水泥中掺入颜色适宜的抗碱氧化铁或酞菁颜料(0.05—0.3)以使水泥着色。这种水泥主要应在正常大气条件下使用。水泥设计院试验厂就金属盐和某些有机着色剂的水溶液对白水泥熟料的着色作用进行了有趣的研究。这些着色物质会同硬化时析出的氢氧化钙形成不溶性的着色剂。采用这种方法也可提高由着色熟料磨制的水泥的鲜艳程度。根据С、С、切列波夫和О、К、阿廖申的建议，可以在弱还原气体介质中对氧化铁含量较高的熟料10.8~2.5%予以漂白的方法来制造赭色熟料。彩色水泥分为300、400、500标号(国家标准15825—80)。有三家水泥厂正在生产这种水泥。

莫斯科水泥科学研究院是采用熔化铬铁或高炉渣的方法来制造电熔彩色水泥。把铬铁炉渣和石灰配制的生料放入半工业三相电弧炉中熔融。当温度升至2223 K时将熔融物由炉中放出，注入模中并冷却。也曾进行过熔融物成球的试验。由于在高温炉内主要是还原过程，熟料中氧化铁在0.16%以下，而氧化铬含量在0.34%以下。重要的是在熔融过程中会发生氧化镁还原和挥发。结果已使熟料中氧化镁的含量从8%降到4%。缓冷熟料的反射系数是60—78%。而成粒的熟料则低5—6%。而且熟料呈微绿色。

因为电炉渣含有铬，可以用作着色剂，采用低铁熟料时可以制造绿色水泥。电熔水泥同用烧结法生产的白水泥有所不同。这些水泥的标准稠度比舒罗夫斯基工厂的水泥低4%。两年龄期水泥试体的试验结果表明，其强度在不断的增大。这种水泥适于水养护；收缩小和抗冻性好。

3. 白色和彩色水泥最重要的性能

白水泥的特点是铝酸三钙含量高，而彩色水泥则含有着色矿物，特别是粘土赭石。因此，干缩性较大。在配制砂浆和混凝土时必须采用优质集料和减少单位水泥用量。白色和彩色水泥的抗冻性是令人满意的。

水泥的耐光性和防褪色性高是至关重要的。然而，在进行水热处理时，已发现彩色熟料，特别是绿色熟料制的水泥。其耐光性多少有所下降。而着色熟料相的进一步深入水化会在原矿物上引起深黄色胶体水化升生成物的沉淀，而导致其颜色的变化。白色和彩色水泥的耐褪色性，特别是在毛细作用的情况下是受砂浆和混凝土表面盐分的影响。研磨时添加到水泥中的硅藻土会同氢氧化钙产生

化学结合，有助于减少其褪色。掺用油脂酸或环烷酸皂外加剂会有效地使水泥产生憎水性而改善其耐褪色性。莫斯科水泥科学研究所和混凝土与钢筋混凝土科学研究所对装饰水泥制品上出现的盐析物的成分进行了研究，结果表明了盐析物是由于沿着水泥石或混凝土的毛细管移动的氢氧化钙饱和溶液的碳化而形成的。对制品表面综合采用电热处理可防止盐析现象的出现。

装饰水泥是极有效的装饰材料。它坚固耐久，众所周知。现代化建筑不使用预制钢筋混凝土是不可想象的。而采用装饰水泥便可在成型过程中用工业化方法对正面构件予以装饰。在工业条件下制造带彩色水泥外装修层的墙板，是具有很大的实际意义。

适当选配彩色水泥和集料，以及碎石片的数量和大小来对正面层予以适当的装修，就会使装饰混凝土具有装饰的性能。采用彩色水泥等对建筑物的正面和单个的物件予以着色，可望获得良好的效果。装饰材料中通常是掺用90%的彩色水泥，7%熟石灰，2%氯化钙和1%的硬脂酸盐钙组成的。疏水剂和氧化钙会使着色层具有稳定的湿度，有助于保持稳定的颜色。而熟石灰是增塑剂并可对经常污染大气的硫和其它一些酸性气体产生中和作用。

用彩色水泥制作公路和机场等处的标志是最有效的。对这种水泥要求有较高的耐磨性。

〔邱雁冰节译自苏联 Специальные

Цементы 1983年版，191—202页

王家治 校〕

制取白水泥熟料的生料

本发明是关于生产白水泥熟料的生料的组成，可以在建筑材料工业得到应用。

生产白色硅酸盐水泥熟料的生料通常需含有铁₂O₃低的组分，如：白垩和铝硅酸盐材料。这种生料的饱和系数 $KH = 0.85 - 0.88$ 。

应用这种生料设备熟料的缺点是：原料稀缺，必须用白粘土作为酸性成分；在熟料中含有较多铝酸盐矿物 (C_3A)，白度比硅酸三钙低 (C_3S)；煅烧温度高；最终产品的成本高。

另一常用生产白色硅酸盐水泥熟料的生料，包含碳酸盐组分，高氧化硅的铝硅酸盐组分和含氧添加剂。

这种生料的缺点是由于铝酸三钙含量增高，水泥的白度低。

发明的目的是要提高水泥的白度。

目的是这样达到的：生产白水泥熟料的生料，除包含碳酸盐组分，高氧化硅的铝硅酸盐组分和含氟添加剂外，作为高氧化硅铝硅酸盐组分和含氟添加剂用了生产氟化铝的废料。各组分的比例如下：(重量%)

碳酸盐组分		75—97
生产氟化铝的剩料	($KH=0.97-1$)	3—25
原料的饱和系数 $KH=0$ 。		97—1

原料的化学成分列于表中。

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	F	烧失量
白垩泥灰岩	12.86	1.83	0.50	16.75	0.50	—	37.56
石灰石	1.25	0.70	0.32	53.38	1.45	—	42.90
生产废料	82.93	1.26	—	0.47	—	6.40	8.94

所使用的碳酸盐组分是含铁量低的。

例1. 制备饱和系数KH 0.97的生料取白垩泥灰岩96.15% (碳酸盐组分) 和生产AF₃的废料3.85%。干燥的生料在实验室球磨机中粉碎至92%，通过N. 0.08筛。

将生料压成块状，然后在1350℃下煅烧一小时，随后熟料在空气中快速冷却。制得的熟料的成分为：%

C ₃ S	86
C ₂ S	5
C ₃ A	6
C ₄ AF	2
其它杂质	1
游离CaO	—

为制成白水泥，取85%制得的熟料，12%的白硅藻土和3%的石膏，用瓷磨机进行混合粉磨达到98%，通过N 0.08细筛。为测定制得的白水泥的性能制备了灰浆，稠度为1:3 (水泥1重量份和标准砂3重量份) 的白色试样。

例2. 制取饱和系数为0.99的生料。取82.5%的石灰石 (碳酸盐组分) 和生产AlF₃的废料17.5%。象例1那样制备生料。在1260℃下煅烧。制得熟料的成份如下%：

C ₃ S	90
------------------	----

$C_3A + C_5A_2$	3
C_4AF	1
C_2S	3
其它杂质	3
游离 CaO	—

象例 1 一样用制得的熟料制备白水泥和用测定性能的白色试样。
实验的结果如下。

	1	2
饱和系数	0.97	0.99
煅烧温度, $^{\circ}C$	1350	1260
熟料的矿物成分	(B%)	
C_3S	86	90
C_2S	5	3
C_3A	6	3
C_4AF	2	1
其它杂质	1	3
游离 CaO	无	
水泥的辉度系数	78	84
机械强度 KTC/cm^2		
经过 28 天, 抗弯强度	72	65
经过 6 个月	140	135
抗压强度		
28 天	683	615
6 个月	802	740

由上表所列的材料中得出，用包括生产 AlF_3 的废料的生料生产的白水泥，其特点是 C_3S 含量高，具有非常高的机械强度和高的白度系数。在低温煅烧时（温度范围 $1250 - 1350^\circ C$ ）可以保证较好的吸收石灰（熟料中没有游离石灰）。扩大了生产高质量的白硅酸盐水泥的原料来源。

[邱雁冰译自苏联专利

755764

徐曾祚 校]

白 水 泥

本发明属于建筑材料工业方面的专利，即白水泥的生产。
通常白水泥包含熟料和硅藻土。

但是，这种水泥的特点是存在收缩变形。

包括白色熟料、石膏和矿物混合材，例如：二氧化硅在内的白水泥技术要求和达到的效果来看与本发明非常接近。

常用白水泥的缺点是强度低和不够白。

本发明的目的是要提高白水泥的白度和强度。

包括白熟料、石膏和矿物混合材在内的白水泥采用碱镁铝酸盐作矿物混合材可达到此目的，下面是组分比例，重量，%：

白熟料	89—93
石 膏	3—5
碱镁铝酸盐	4—6

例如：用舒罗夫斯基水泥厂的白熟料配制三种成分的白水泥，熟料化学成分列于表 1。

表 1

氧 化 物 含 量 %					
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Σ
67.90	23.08	6.75	0.43	1.10	99.26

用二氧化硅和碱镁铝酸盐作矿物混合材，碱镁铝酸盐的成分是：
P₂O₅ 0%，MgO 48%，Al₂O₃ 44%。碱镁铝酸盐是在温度
1000℃下由有关的氧化物和碳酸盐煅烧制得的。合成的混合材
具有95%的白度。原始组分的比表面积是4200cm²/g。

白水泥成分列于表 2。