

工業礦物原料叢書

水泥原料

索科洛夫 著
什涅依傑爾

中央人民政府地質部編譯出版室編印

水 泥 原 料

索 科 洛 夫 著
什 涅 依 傑 爾



中央人民政府地質部編譯出版室編印

本書係根據 1948 年蘇聯國家地質出版局 (Государственное издательство геологической литературы) 出版的“對礦物原料質量方面之工業要求叢書”(Требования промышленности к качеству минерального сырья) 第五十二冊“水泥原料”(Выпуск 52 Цементное сырье) 譯出的。爲簡便起見，我們改稱「工業礦物原料叢書」。該叢書編輯委員會的委員是維謝洛夫斯基 (В. С. Веселовский)、古達林 (Г. Г. Гудалин)、祖巴列夫 (Н. Н. Зубарев)、劉多果夫斯基 (Г. И. Людоговский)、薩阿基揚 (П. С. Саакян)、斯米爾諾夫 (В. И. Смирнов)、捷爾諾斯維托夫 (Ю. Л. Черносвитов)、什馬年科夫 (И. В. Шматков) 等。本冊的作者是索科洛夫 (П. Н. Соколов) 與什涅依傑爾 (В. Е. Шнейдер)。原書經前蘇聯地質部審定爲地質工作者的手冊。蘇聯國家地質出版局 1948 年出版。由本部編譯出版室譯出，並承重工業部建築材料工業局編譯科審校修訂。

工業礦物原料叢書 第二號

水泥原料

ЦЕМЕНТНОЕ СЫРЬЕ

原著者：索科洛夫、什涅依傑爾

П. Н. Соколов, В. Е. Шнейдер

中央人民政府地質部編譯出版室編印

(北京安定門外六鋪炕)

北京市印刷一廠印刷

一九五三年八月 北京第一版第一次印刷 (1—4000冊)

原 序

近代建築與工業上採用性質互不相同的各種水泥，其性質的差異，乃由採用不同的原料和不同的製造方法所決定。應用最廣泛的是所謂含有矽酸鈣和鋁酸鈣的水硬性水泥。這種水泥不僅在空氣中而且在水中也會變硬，它是當前膠凝材料工業的基本產品，也是近代建築的主要材料。

本書專門研討水硬性水泥原料。它對地質學者介紹這些原料的品質要求，並加以說明，且涉及到水泥的製造方法及其使用範圍，同時還闡明在水泥製造上起着巨大作用的燃料問題。直到現在，燃料基地的意義，還不常為地質學者們在水泥原料產地的工業估價上，給予應有的地位。

毫無疑義，作為一定綜合的水泥工業原料，不僅要正確解決保證必需的原料的資源問題，而且要顧及其合理的地理分佈。

目 錄

原 序

- 一、水硬性水泥的一般特徵、分類、
成分及其性質 (1)
- 二、波特蘭水泥 (11)
 - (一) 種類 (11)
 - (二) 波特蘭水泥的製造 (18)
 - (三) 波特蘭水泥的標準規格 (20)
 - (四) 製造波特蘭水泥的原料 (22)
 - (五) 對原料的技術要求 (原料的選擇) (29)
 - (六) 水硬性混合材 (39)
- 三、高鋁水泥 (45)
- 四、羅馬水泥 (49)
- 五、石灰質礦渣水泥、石灰質火山
灰水泥、石灰質黏土水泥和石

灰質灰末水泥.....	(51)
六、燃料和動力.....	(54)
七、世界的水泥生產和蘇聯的水泥 工業	(56)
參考文獻	(68)

一、水硬性水泥的一般特徵、分類、 成分及其性質

所謂水泥原料，就是岩石及工業上的廢料，從這些原料可製造水泥。本書將研討這樣的岩石，它用來製造在建設各種建築物最廣泛使用的礦物質膠凝物——水硬性水泥。其他各種膠凝物（鎂質的、石膏質的等等）的原料，在與其相當的礦物原料的冊子中有詳細的敘述（參看“菱鎂礦”、“石膏”、“石灰岩”等冊）。

水硬性水泥是粉狀物，與水混合時成可塑性物質，逐漸變成具有機械強度的石狀物體。水硬性水泥的特徵是：它先在空氣中凝結之後繼續在水中變硬。所有水硬性水泥的成分中都含有一氧化鈣（石灰）。

這類水泥可分兩種：第一種大部由矽酸鈣組成；第二種大部由矽酸鋁鈣組成。除 CaO 外，氧化矽 (SiO_2) 是第一種水泥的主要成分，而氧化鋁 (Al_2O_3) 則是第二種水泥的主要成分。含石灰質的水泥，無論其為第一種抑為第二種，除上述主要元素外，都含有 Fe_2O_3 、 MgO 、 SO_3 及含微量的其他化合物。

表 1 列舉水硬性水泥化學成分及其原料的特徵。

水硬性水泥特徵表

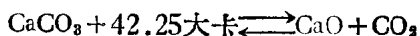
表 1

膠凝物名稱	主要化合物	不適當的或有害的化合物（如含量甚多）	原 料
波特蘭水泥	CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3	MgO 、 SO_3	石灰質泥灰岩或石灰岩同黏土的人工混合物
羅馬水泥	CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO		泥灰岩或鎂質泥灰岩
礬土水泥	Al_2O_3 、 CaO	SiO_2 、 MgO	石灰岩同鐵礬土
石灰質火山灰水泥	CaO 、 SiO_2		石灰岩及富有活性氧化矽的水硬性混合材
石灰質礦渣水泥	CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3		石灰岩及高爐礦渣
火山灰波特蘭水泥	CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3		石灰質泥灰岩或石灰岩同黏土的人工混合物，加以富有活性氧化矽的水硬性混合材
波特蘭礦渣水泥	CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3	MgO	石灰質泥灰岩或石灰岩同黏土的人工混合物，加高爐礦渣。

水硬性水泥是由適當化學成分的岩石所製造。煅燒是製造水泥的主要過程。有些水泥（例如火山灰水泥）在其成分中也含有未經煅燒的原料，但其中必須含有煅燒過的物質。

含石灰質原料的煅燒過程，視其化學成分、均勻性及煅

燒溫度之不同，生成與水起反應的各種新的產物。純粹石灰岩成爲氣硬石灰的最簡單煅燒過程是除碳作用。其反應如下：



在實驗中，這個反應在溫度 600° 時即開始進行，而在 900° 才結束。

爲了加速煅燒過程，根據石灰岩的密度和石塊的大小，提高煅燒溫度到 $1000^\circ - 1200^\circ$

純石灰岩的煅燒產物主要是 CaO ，遇水起劇烈作用而生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。石灰岩和黏土質物質當高溫煅燒時，發生相當複雜的化學變化。 CaO 和黏土質物質充分混合時，即使在固相，亦能發生互換作用。儘管生料中碳酸鈣 (CaCO_3) 遠超過黏土質的量，但低溫煅燒時，並不能生成高鹽基性矽酸鹽及鋁酸鹽。一氧化鈣同黏土成分作用，通常生成矽酸二鈣 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、鋁酸鈣 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 及亞鐵酸二鈣 ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)。這些新的產物慢慢地同水反應，具有在水中硬化的能力，而同水混合的一氧化鈣 (CaO)，則只能在空氣中變硬。石灰岩中含黏土質超過 8 % 時，則同水混合後既能在空氣中變硬，同時也能在水中變硬。這樣的膠凝物叫做「水硬性石灰」。當含大量黏土物質，而所有石灰消耗在生成矽酸鹽、鋁酸鹽

及亞鐵酸鈣時，則煅燒的產物幾乎全是由具有水硬性的化合物所組成。

氣硬和水硬性石灰以及羅馬水泥（後面將論到它）的煅燒進行在比較低的溫度下，因此所煅燒的物質不能形成液相。在這種情形下，原料成分間的反應只在固態下進行。煅燒波特蘭水泥，則在比較高的溫度下進行。此時物質發生部分的熔融，即開始有液相出現。由於液相的存在，大大地促進了生料成分間反應的完全。因此，煅燒產物含有水硬石灰及羅馬水泥所缺乏的高鹽基性矽酸鹽和鋁酸鹽。這高鹽基性矽酸鹽和鋁酸鹽正是波特蘭水泥具有高强度的主要物質。

在固態中進行反應的過程及反應的完全程度，除溫度外，還有賴於生料的均勻程度及其比面積的大小。而比面積決定於生料顆粒的大小，顆粒愈小則比面積愈大，即在固相中反應進行愈容易、愈完全。因此，製造波特蘭水泥時由石灰岩和黏土配合的生料，在煅燒前絕大多數都採用濕法磨成混合均勻和適當細度的泥漿。反應的過程完全與否，也與反應物質的構造有關；無定形物質比晶體物質是具有更大的反應能力的。

製造波特蘭水泥最廣泛採用的迴轉窯，其中反應過程大致如下：燃料和生料在窯內相向地移動，大概在 $400-450^{\circ}$

之間發生水的氧化和生料物理狀態的變化；大約加熱到 500° 開始化學反應，而生料的化學成分同物理性質都起變化：高嶺土的脫水作用與有機物質的燒完。溫度繼續增加，開始石灰岩的除碳作用，同時一氧化鈣與黏土成分間在固態中起反應。當溫度 900° 時碳酸鈣的除碳作用進行最為劇烈，而生料中的一氧化鈣同黏土成分之間在固態中的反應則達溫度 $1000-1200^{\circ}$ 。由於其中易熔成分的存在，溫度到 1300° 即有液相出現，此時所有固態的反應即告結束。因而煅燒的物質通常含有： $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO 同 MgO 。氧化鎂幾乎不與生料的其他原素反應，在所煅燒的產物中大部呈現游離狀態。

煅燒波特蘭水泥生料的最高溫度平均約為 1450° 。在 $1300-1450^{\circ}$ 之間物質發生燒結現象，而以後的反應則在有液相的存在下進行。在此溫度之內一氧化鈣同 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 反應而生成 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。

煅燒後的產物名為熟料（Клинкер）。在正常煅燒情況下，煅燒配料準確的生料所得波特蘭水泥熟料的成分是：

矽酸三鈣—— $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

矽酸二鈣—— $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

鋁酸三鈣—— $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

三鋁酸五鈣—— $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

亞鐵鋁酸四鈣—— $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

氧化鎂—— MgO

水泥熟料含少量游離的一氧化鈣 CaO 及一些其他化合物。

羅馬水泥由於採用比製造波特蘭水泥含一氧化鈣為少的原料，同時在非常低的溫度下煅燒（視其原料成分，其溫度由 $850—1100^\circ$ ）。因此，在羅馬水泥中沒有高鹽基性矽酸鈣及鋁酸鈣。

製造羅馬水泥最普遍用的是天然泥灰岩，其先決條件是使用在製造羅馬水泥的原料的範圍，可以比製造波特蘭水泥所要求的化學成分為寬。製造羅馬水泥，也可以採用石灰岩或黏土質石灰岩同黏土的人工混合物，不過這樣是比較不太經濟的。

製造羅馬水泥，也可使用鎂質泥灰岩。含少量鎂質混合物的原料，其煅燒溫度是 $1000—1100^\circ$ ，這樣的溫度不宜煅燒鎂質泥灰岩，因為此時氧化鎂將被煅燒過度並慢慢地水化。因此，煅燒鎂質泥灰岩的羅馬水泥要在 $850—900^\circ$ 溫度下進行。

煅燒後的產物主要是下列成分：

矽酸二鈣—— $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

鋁酸鈣—— $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

三鋁酸五鈣—— $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

亞鐵酸二鈣—— $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

氧化鎂—— MgO

至於當製造礬土水泥，煅燒富於礬土的原料時，進行方式又略有不同。這原料幾乎含有等量的 CaO 同 Al_2O_3 和少量二氧化矽的雜質。通常把這種原料煅燒到熔融，由於氧化鈣同氧化鋁的作用而生成下列產物：鋁酸一鈣（ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 是礬土水泥最活動的元素）、五鋁酸三鈣（ $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ）及三鋁酸五鈣（ $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ）。因為在礬土原料中的二氧化矽同 CaO 和 Al_2O_3 生成水硬性不活潑的礦物質格列尼特（геленит, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ），所以二氧化矽在製造礬土水泥的原料中是有害的雜質。

當水硬性水泥同水混合成可塑性的膠漿時，可以看出它的外部物理狀態的變化如下：膠漿最初具有充分的流動性和表面光澤，以後漸漸失去可塑性和表面光澤，這第一步過程叫「水泥的凝結」（схватывание цемента）。膠漿繼續變硬而強度與時俱增，這第二步過程叫「水泥的硬化」（твердение цемента）。水泥膠漿的凝結通常都進行較快（在數小時

內)，而硬化則延續到數月甚至數年。

關於研究水泥硬化的過程，蘇聯學者巴伊科夫 (А.А. Байков)、得魯日寧 (С.И. Дружинин)、雲格 (В.Н. Юнг)、金德 (В.А. Кинд)、布得尼科夫 (П.П. Будников) 等都有很大的貢獻。

水泥硬化過程的各種不同說法，在目前為一般所公認的是以下的理論：從水泥和水摻合的瞬間起即發生水化和水解作用，由於這些作用，水泥微粒表面生成一種使水泥具有可塑性的膠體物質，這作用最初僅在微粒表層進行，而只消耗其中一部分的水，其餘的水則仍充滿於微粒中，使膠漿具有流動性和表面光澤。

隨著水繼續向膠體中心滲透，膠漿表面失去光澤而可塑性亦隨之急劇下降，此時即水泥的凝結開始。由於生成矽酸鹽和鋁酸鹽的水合物的凝聚作用，使水泥硬化過程更形複雜，產生的膠體很快地吸收剩餘的水分，因而加速了凝結的過程。凝結的形成是水泥微粒表面生成的膠狀薄膜把其他微粒膠結起來，但因為膠體中尚含有大量水份，粘度不大，膠結力很小，所以此時水泥沒有強度。

由於膠體內未水解的微粒繼續藉膠體中的水份進行水解作用，膠體內水份漸漸乾涸。因此，膠體膠結愈益緊密和牢

固，則強度愈益增大。

這過程叫做水泥的硬化。有些水泥硬化可延續若干年，所以強度不斷增長。但硬化後，較大之矽酸鈣分子並不完全參加作用，所以膠體中心是保持不變的。

根據布特 (Ю.М. Бутт) 教授研究的材料，波特蘭水泥顆粒水化作用的深度在以水摻和之後六個月內達 $5-15\mu$ (микрон)。繼續較深入的水化作用進行非常之慢，因此，在波特蘭水泥中佔大多數的大小超過 $25-30\mu$ 的顆粒，甚至在很長時期內還含有不被水化的內核。在顯微鏡下觀察硬化的水泥，可以看到它含有膠質的各向同性體，形成的結晶物及作為水化顆粒內核的沒有變化的水泥熟料。

按照布特教授的研究，在構成波特蘭水泥的各種化合物中，起水化作用最快的是鋁酸三鈣，進行水化作用比較慢的是亞鐵鋁酸四鈣、矽酸三鈣，而更慢的是矽酸二鈣。

根據布特的材料，波特蘭水泥的硬化可得如下新的產物：

氫氧化鈣—— $\text{Ca}(\text{OH})_2$

含水矽酸鈣—— $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

含水鋁酸鈣—— $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

含水鋁酸鈣—— $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

含水亞鐵酸鈣—— $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

礬土水泥的水化作用，產生含水鋁酸二鈣 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

$7\text{H}_2\text{O}$

表 2 指出水硬性水泥成分中，所含未受水化的化合物的膠凝性質。

水泥成分及其膠凝性質

表 2

氧化鈣 (CaO) 氧化鎂 (MgO)	受高溫煅燒（波特蘭水泥）的 CaO 同 MgO 水化非常慢。低溫煅燒時（羅馬水泥）水化進行快。決定強度的碳酸化作用，要延續多年，因而 CaO 與 MgO 具有低的膠結性。
矽酸二鈣（ β 式變形）($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	硬化較慢，但後期強度很高。
矽酸三鈣 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	波特蘭水泥活性最強的成分之一，水化及硬化較矽酸二鈣快得多，具有高強度。
鋁酸三鈣 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	凝結與硬化很快，同時放出大量的熱。單獨來看，它不具有高強度。
亞鐵鋁酸四鈣($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)	有膠凝性
三鋁酸五鈣 ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$)	水化很快，但在長期間內有降低強度的趨向。
鋁酸一鈣 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	礬土水泥活性最強的成分，水化和硬化很快，同時大量放熱。
五鋁酸三鈣 ($3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)	具有膠凝性，但在一月內達到的強度在長期中降低。
亞鐵酸二鈣 ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)	不具有足夠的膠凝性

根據布特的研究資料

二、波特蘭水泥

(一) 種 類

普通波特蘭水泥，是把由煅燒生料而得以矽酸鈣爲主的熟料細磨以後的成品。蘇聯國家標準 970—41 容許添加在數量上不超過成品重量的 15% 的水硬性混合材；爲了調節凝結時間，同時還加入石膏，其數量不得超過熟料重量的 3%。

石膏使水泥凝結緩慢的作用解釋如下：水泥的凝結是由於含水矽酸鹽和含水鋁酸鹽的凝聚，因此產生的膠體很快地吸收其餘的水分，而由鋁酸鹽所生成的三價離子更加速了凝聚作用。但石膏加入後，鋁酸鈣溶解於水，與石膏生成不溶性的複鹽——硫酸鋁鈣，石膏存在不能生成三價離子，因此凝結就變慢了。

就生產範圍及應用的多樣性言，波特蘭水泥在膠凝建築材料中佔有首要的地位。

根據布特的研究資料，波特蘭水泥熟料中最主要的礦物成分有如下範圍：

矽酸三鈣—— $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ——33——76%

矽酸二鈣—— $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ——9——45%