

樺甸、撫順、茂名頁岩灰 制造水泥的試驗

石油部第一工程局編

石油工业出版社



內 容 提 要

这本小册子主要介绍近年来，石油部第一工程局试验研究室对桦甸、撫順、茂名三地的頁岩灰制造水泥的经验，并列出了各种数据和計算曲线供讀者参考。

本書可供从事于基建工程的和油田頁岩干餾厂的技术人員閱讀。

統一書号：15037·834

樺甸、撫順、茂名頁岩灰

制造水泥的試驗

石油部第一工程局編

*

石油工业出版社出版（社址：北京六鋪炕石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第089號

石油工业出版社印刷厂印刷

新华書店发行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本*印张1*20千字*印1—1,500册

1960年1月北京第1版第1次印刷

定價(10)0.15元



目 录

前言

一、石灰頁岩水泥	1
1. 原料的化学成分与活性	2
2. 石灰頁岩水泥配合比的确定与粉磨过程	5
3. 石灰頁岩水泥的物理性能鑑定	6
二、經热处理（煅烧）的石灰頁岩水泥	10
1. 成型方法与煅烧过程	10
2. 热处理的原理与作用	11
三、石灰頁岩水泥強度的增长和后期强度	12
四、石灰頁岩水泥的細度对其強度的影响	14
五、石灰頁岩水泥的风化試驗	16
六、石灰頁岩水泥的建筑性能	18
1. 石灰頁岩水泥配制砂浆的試驗	19
2. 石灰頁岩水泥配制混凝土的試驗	19
3. 石灰頁岩水泥混凝土抗大气稳定性的試驗	21
七、石灰頁岩水泥的生产和使用	26
1. 石灰頁岩水泥的生产	26
2. 石灰頁岩水泥的使用	27
八、結論	29

前 言

随着我国社会主义建设的飞跃发展，特别是在党中央和毛主席提出的鼓足干劲、力争上游、多快好省地建设社会主义的总路线以后，一年多来，我国在工农业生产和在其他各个经济战线上都取得了辉煌的成就，石油工业同其他工业一样，在总路线的光辉照耀下，依靠党的正确领导和大搞群众运动，也突飞猛进的发展起来了，无论是人造石油或天然石油工业，在全国许多地区都已迅速发展起来。为了加速石油工业的发展，和满足基本建设工程的需要，积极进行建筑材料的试验生产和使用，扭转目前水泥供不应求的紧张局面，是具有重大意义的。为此，石油工业部抚顺第一工程局会同建工部水泥研究院与铁道部于1959年3月进行了“頁岩灰在建筑材料中的综合利用”的试验研究工作，茲將我局所承担的试验项目及试验结果提供各有关生产部门参考。由于时间短促和限于试验人员的技术水平，因此在总结中，和内容方面都可能有不夠全面和系統的地方，錯誤之处在所难免，希讀者提出指正，以臻完善。

一、石灰頁岩水泥

在我国辽闊的土地上到处都分布着各种各样的，可以用来制造建筑材料的原料，如粘土、高炉矿渣、生石灰、石膏等……尤其是頁岩灰可以用来制造新的建筑材料——无熟料

水泥的良好原料之一，利用这些地方性材料制造无熟料水泥是节约熟料水泥和其他貴重材料有效的办法之一。

頁岩灰是油母頁岩經過不同煉制的工藝流程 and 處理方法（干餾爐及成堆干餾），及油份提煉后所剩下的大量廢品（殘渣）通稱為頁岩灰，又叫爐灰渣，在我國各地頁岩油煉廠中除了每年生產出許多石油產品外，相應的也剩下大量頁岩灰，過去這種頁岩灰因得不到適當的利用，同時在處理上也給工廠帶來了很大的困難和耗費了許多人力、物力，可是在大躍進的今天，我們通過這種爐灰渣的化學成分的分析，已找出了利用的新途徑——制造石灰頁岩水泥，從而大大的降低了頁岩油的煉制成本。在撫順、樺甸、茂名等地，過去和現在都堆積着大量的頁岩灰，尤其是樺甸已經堆積成山，因此我們就對撫順、樺甸、茂名的頁岩灰進行了一系列的研究工作。

石灰頁岩水泥，就是利用煉制后的油母頁岩殘渣與生石灰、石膏，按適當的配合比（或將頁岩灰、石膏與適量粘土制成磚塊放入窯中經過 $500-700^{\circ}\text{C}$ 煅燒后，再加入適量的生石灰）分別或混合磨細而制成的水硬性膠結材料。

1. 原料的化學成份與活性

由於各地油母頁岩的質量與煉制過程不同，因此各地頁岩灰的化學成分在某種程度上也有所區別。這次我們所採用的頁岩灰是：撫順石油二廠成堆干餾后的、樺甸頁岩公司大干餾爐的及茂名頁岩公司成堆干餾后的三種頁岩灰。以此作為主要原料來配制石灰頁岩水泥。從以上三地頁岩灰的外觀來檢查，撫順和茂名的頁岩灰為碎片狀，撫順的頁岩灰大部

分(90%)顏色較紅，質地堅硬，茂名的頁岩灰多半是油黑色，樺甸的頁岩灰是一種顏色淺紅長方形的大塊爐渣，它們的化學成分見表1。

頁岩灰的化學成份

表 1

名 稱	化 學 成 份 %						
	燒失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
撫 順	—	59.08	23.27	10.33	1.12	1.39	—
樺 甸	0.69	65.30	20.3	8.11	1.73	1.23	0.43
茂 名	2.5	65.20	23.17	8.03	0.21	0.58	0.94

从上表1中可以看出三地頁岩灰的化學成份的含量是大致相同的，氧化硅含量都在60%左右，氧化鋁含量在20%以上，都超過了15%，因為水泥中氧化鋁(Al₂O₃)含量越高，活性率也就越高 $\left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}\right)$ ，氧化鋁石灰頁岩中氧化鋁含量越多，石灰頁岩水泥抗大氣穩定性就越好，石灰頁岩水泥不同配合比的選擇是根據材料的各種化學成份的不同含量(SiO₂, Al₂O₃, CaO)而確定的，因此頁岩灰化學成份的好壞，也是決定石灰頁岩水泥質量的重要因素之一。

生石灰和石膏都是配制石灰頁岩水泥不可缺少的材料，因為頁岩灰雖然是一種具有水硬性的活性材料，但是它本身不能直接與水化合，而必須與定量的激活劑——生石灰和石膏共同起水化反應才能產生強度，對於三地的生石灰和石膏，我們也分別作了化學成份的鑑定，茲將分析結果列於表2。

生石灰、石膏的化学成份

表 2

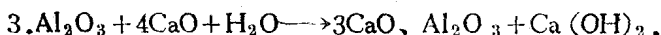
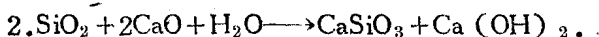
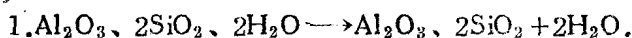
产 地	名 称	化 学 成 份 %						
		不溶物	燒失量	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
撫 順	生石灰	4.64	7.01	73.88	0.62	0.93	7.02	0.09
樺 甸	生石灰	0.36	13.22	77.14	0.55	0.40	8.51	0.034
茂 名	生石灰	2.58	7.58	70.17	1.4	0.6	4.62	0.51
撫 順	石 膏	8.38	—	32.10	2.24	0.56	0.62	43.36
樺 甸	石 膏	4.15	—	30.55	—	0.60	—	44.1
茂 名	石 膏	0.4	—	31.94	—	—	0.53	46.13

从三地生石灰的化学成份来看，我們認為氧化鈣(CaO)的含量都比較低，这对配制石灰頁岩水泥是不利的（降低強度），我們認為以氧化鈣含量在85%以上的生石灰来配制石灰頁岩水泥是較為合适的，也是我們所最理想的。因此控制生石灰中有效氧化鈣的含量是非常必要的，这也是提高石灰頁岩水泥标号的有效方法之一，三地生石灰的产地虽然不同，可是它們都屬於鈣質石灰，用生石灰来配制石灰頁岩水泥在我国还是最近才开始进行的，过去都是采用消石灰（即熟石灰）来配制无熟料水泥的。自从1958年苏联斯大林奖金获得者，И.Е.斯米 尔諾夫在“关于生石灰研究”文献中提出这点后，先后在苏联和我国都得到了广泛的采用，它与消石灰互相比較，优点很多，发热量大，強度高，凝結硬化快，不需要事先消化，用水量小等。

石膏在水泥中起促硬作用，我們所用之石膏是来自撫

順、樺甸、茂名等地，撫順的石膏是制鋁廠的副產品，樺甸和茂名的石膏都是天然產的二水石膏，從它們的化學成份含量來看，三地石膏的質量基本上是符合一般要求的。

頁岩灰的活性：頁岩灰是一種含有多量粘土質的水硬性混合材料，但它本身又具有獨立的水硬性，只有與生石灰或熟料水泥混合方具有水硬性，因此頁岩灰水泥的活性是由頁岩灰加生石灰加石膏和加水來決定的，而頁岩灰的活性，又是由它成份中的偏高嶺土、游離二氧化矽和 Al_2O_3 所決定的，同時偏高嶺土又是頁岩灰的主要成份，它是經過 $(500-700^\circ\text{C})$ 煅燒脫水後所得到的。



$$4. \text{撫順頁岩灰活性率} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = \frac{23.27}{59.08} = 0.392.$$

2. 石灰頁岩水泥配合比的確定與粉磨過程

石灰頁岩水泥是以頁岩灰為主與生石灰、石膏按適當的比例配合而成的。石灰頁岩水泥配合比的選擇是提高水泥標號和改善其他物理性能的有效的方法，對於這一項工作，我們作了充分考慮和全面試驗，因為石灰頁岩水泥不同配合比的選擇是根據材料的性質而確定的。在試驗過程中，我們初步選擇了6個配合比，即生石灰的摻量在15—35%，頁岩灰在60—85%之間，而石膏摻量均為5%。通過試驗我們認為石灰頁岩水泥最適宜的配合比應該是生石灰在10—26%，頁岩灰在70—80%，石膏均為5%的重量比的範圍內，如果生

石灰和石膏的摻量过多或过少，都会直接的影响石灰石頁岩水泥的質量，因此配合比的选择，是配制石灰頁岩水泥不可忽略的重要环节之一。

各种材料的粉磨，是利用我室現有的0.9米×2米的球磨机来进行的，因为在露天堆放的頁岩灰含有較多的水份，在制造水泥前，必須把三种材料分別由火坑烘干（100—200℃）。若干小时根据材料的干湿情况而定），粉磨可分两种方法进行；一种是分別粉磨，另一种是混合粉磨，这两种粉磨方法，我們都进行試驗过，分別粉磨方法是在进行按普通的配合方法制造，撫順、樺甸、茂名的石灰頁岩水泥时得到了証明，在配制低温煅烧的撫順石灰頁岩水泥时，是用混合粉磨方法进行的，但應該指出無論是用那一种粉磨方法或磨粉设备（土的或洋的），都必須要达到下列的目的：能合乎所要求的細質，产品混合均匀，根据試驗我們認為混合粉磨方法是生产石灰頁岩水泥最适合的方法，也是目前应用最普遍的生产方法。

3. 石灰頁岩水泥的物理性能鑑定

三地石灰頁岩水泥的物理性能的鑑定，是按照石灰、烧粘土水泥暫行技术条件103-57的試驗方法进行的，其經驗結果見表3、4、5。

从上面試驗結果可以看出，用撫順石油二厂成堆干餾后的废頁岩灰和当地的生石灰、石膏按普通的配合方法在适当的配合比的条件下，能制得質量較好标号为200#的石灰頁岩水泥，但應該指出，生石灰摻量太多会导致水泥不安定和降低水泥标号，这样既不經濟又不合理，根据撫順石油二厂

撫順石灰頁岩水泥的物理学檢驗結果

表 3

編 号	配 合 比 %			細 度 4900孔 /厘米 ² 篩余, %	稠 度 用 水 量 %	凝 結 時 間		安 定 性		1 : 3 硬 煉 胶 砂 强 度 公 斤 / 厘米 ²				
	頁 岩	生 石 灰	石 膏			初 凝	終 凝	變 斜	變 餅	抗 拉		抗 壓		
										7 天	28 天		7 天	28 天
4—1	70	20	10	35	39	0 : 40	4 : 49	合格	合格	10.2	15.5	88	199.5	
4—2	80	15	5	4	38.5	1 : 20	6 : 30	合格	合格	17.5	25.7	151	157	
4—3	75	20	5	3	40	1 : 40	6 : 15	合格	合格	8	20.5	95	247	
4—4	70	25	5	3.5	38.5	1 : 0	4 : 40	合格	合格	5.25	23	82, 2	243	
4—5	65	30	5	4	39.5	1 : 0	4 : 35	不合格	合格	6.7	23.75	84	209	
4—6	60	35	5	5	38.5	0 : 45	2 : 26	不合格	不合格	5	17.5	59	173	

的頁岩灰化学成份含量的分析，又通过物理試驗証明，用这种頁岩灰来配制水泥，其最适合的配合比是80:15:5（頁岩灰:生石灰:石膏）。

用樺甸的頁岩灰（干餾炉渣）和当地的生石灰、石膏来試制水泥，其材料的配合比和粉磨方法均与撫順的石灰頁岩水泥相同，茲將其檢驗結果列于表4。

从表中試驗結果可以看出，用樺甸的頁岩灰按普通的配合方法在适当的配合比情况下，能够制得标号150—200#号的石灰頁岩水泥。同时應該指出，通过几次安定性的檢驗，都发现这种水泥，尤其是在試餅上由于干燥而产生了体积收縮和裂紋，至于为何产生这种現象，还不能找出适当的依据来解释，可是这种現象还是可以避免或改善的，如果在这种水泥中掺入20%的熟料水泥来适当的減少或不用生石灰，則它的体积安定性（即干縮現象）就能改变。

用茂名的成堆干餾后的頁岩灰，与当地的生石灰、石膏所制得的水泥其檢驗結果見表5。

从表中檢驗結果可以看出，用茂名的成堆干餾頁岩灰很有可能制得200—250#的石灰頁岩水泥，其它性能亦較好，唯有这种水泥的顏色太黑，不甚美觀，頁岩灰本身的顏色虽然不能十分明确的判断，但我們認為这还是一种干餾不完全的炉灰渣，这也是影响茂名石灰頁岩水泥強度的因素之一。

总之，不管是撫順、樺甸、茂名的成堆干餾頁岩灰也好或干餾炉灰渣也好，上面的对比試驗結果証明，用三地頁岩灰按普遍的配合方法能够制得标号不低于200#到250#的和其他物理性能良好的石灰頁岩水泥，如果能获得質量更好的頁岩灰和氧化鈣含量更高的生石灰，則石灰頁岩水泥的标号不

表 4
磚 甸 石 灰 質 岩 水 泥 的 物 理 力 學 性 能 檢 驗 結 果

編 號	配 合 比		細 度 4900孔 /厘米 ² 石 膏 篩 余	稠 度 用 水 量	凝 結 時 間		安 定 性		1:3硬煉膠砂強度 公斤/厘米 ²				備 註	
	頁 岩	生 石 灰			初 凝	終 凝	煮 餅	煮 餅	抗 拉	抗 壓				
B—1	85	10	5	9.8	41.5	1:20	9:45	干縮	干縮	7	11	70.5	235	
B—2	80	15	5	11	45	1:0	9:10	干縮	干縮	7	11.5	79.5	200	
B—3	75	20	5	10	44	1:15	6:30	干縮	干縮	10.35	13	62	190	
B—4	70	25	5	10.2	45	1:20	6:30	干縮	干縮	11.75	8.75	67	149	
B—5	65	30	5	8.4	47	1:10	6:50	干縮	干縮	10.25	7.5	75	139	

表 5
茂 名 石 灰 質 岩 水 泥 的 物 理 力 學 性 能 檢 驗 結 果

編號	配合比			細度 4900孔 /厘米 ² 石膏 篩余	稠度 用水量	凝結時間		安 定 性		1:3硬煉膠砂強度 公斤/厘米 ²				備註
	頁岩	生石	灰			初凝	終凝	煮餅	煮餅	抗	拉	抗	壓	
C-1	80	15	5	11	48.50	5:40	12:44	合格	合格	17.25	20	139	172.5	
C-2	75	20	5	9	48.50	4:10	11:53	合格	合格	19.5	22.5	142.5	202.5	
C-3	70	25	5	10.5	46.0	4:0	9:41	合格	合格	18.5	25.5	138	227	
C-4	65	30	5	10.5	47.5	2:15	8:50	合格	合格	19.5	21.25	181.3	244.5	

仅仅只停留在200—250*之間，而是在各种条件具备的情况下，很有可能达到更高的标号——300*以上。

二、經热处理（煨燒）的石灰頁岩水泥

如將頁岩灰按一定的方法使其成型，再經過煨燒后就能夠大大的改善和提高石灰頁岩的水泥質量和标号，因此热处理（即500—700℃煨燒）是一种制取石灰頁岩水泥的特殊方法，也是用頁岩灰来制造水泥的新途径。

1. 成型方法与煨燒过程

將粒径不大于30公厘的頁岩灰、石膏和粘土按重量的配合比（頁岩灰：粘土：石膏）55:20:5混合，并加入一定量的水（約为总重量的10—16%），然后充分的拌合均匀。加入粘土的目的是使它們粘結成为一体，密实成型不致松散，所以粘土的掺量不宜过多，最好介于15—20%之間，用水量的多少也要严格的控制。

攪拌应在鉄板上，由人工用鉄鍬进行攪拌的时间 and 物料的温度均与攪拌的質量都有直接关系。將拌合好的材料一次装入(240×115×55毫米)的耐火砖模型中按耐火砖的成型方法进行錘击使之成型，成型时一定要用力錘击，以保証砖坯的質量，成型后的砖坯应立即脫模，置于阳光下或干燥的室内干燥二昼夜，使其具有一定的机械強度，使在入窖时不致損坏。

將已成型的砖坯按着煨燒耐火砖和紅砖的方法进行装窖和煨燒，煨燒窖的形状和大小可根据实际情况来决定，但煨

竟增长到520公斤/厘米²。6 烧的温度一定要控制在500—700℃之間，尤其要注意温度的升降，升温时必须由常温連續而逐漸的升到所要求的温度500—700℃。經過恆温20小时后，則停火，再讓其徐徐的自然冷却到大气温度后始可出窑。

砖坯經過煨烧后加以破碎，加入20%的生石灰混合磨成細粉，即成为經热处理的石灰頁岩水泥，上述成型与煨烧的过程，均是在鉄道部沈阳鉄路局材料处沈东耐火材料厂进行的。

2. 热处理的原理与作用

頁岩灰經热处理的作用是在于有部分頁岩灰在干餾处理过程中受热炭化时，在某些原因下受热不均匀而未干餾透还有部分油份与杂质，对于水泥的活性是不利的，为了驅除存在的油份与杂质，提高原料的活性，經過再一次的煨烧就显得更重了。

煨烧温度的选择，是决定煨烧后的石灰頁岩水泥質量的主要因素，試驗証明，煨烧500—700℃是热处理石灰頁岩水泥的最合适温度，因为頁岩灰是一种含有多量粘土質的水硬性混合材料，所以它的活性是由粘土中的偏高岭土与二氧化硅、三氧化二鋁来决定的，而偏高岭土又是頁岩灰的主要成份，偏高岭土是从高岭土在500—700℃温度范围内进行脫水而生成的，高岭土經過煨烧和脫水的作用而生成偏高岭土。

(Al_2O_3) SiO_2 的反应式如下：



热处理石灰頁岩水泥的試驗結果見表 6。

从上表6試驗結果可以看出，經热处理的石灰頁岩水泥的

热处理石灰頁岩水泥試驗結果

表 6

名称	配合比%				稠細度 4900 厘米 ³ 篩余	凝結時間安 定性				1:3硬煉胶砂强度 公斤/厘米 ²				
	頁 岩 灰	粘 土	石 膏	生 石 灰		初凝	終凝	煮餅	煮餅	抗 拉		抗 压		
										7 天	28天	7 天	28天	
撫順	55	20	5	20	40	1	0:55	4:35	合格	合格	19.75	19.3	208	358
撫順	55	20	5	20	42	1.5	2:10	6:50	合格	合格	20.75	19.75	218.5	322.5
樺甸	55	20	5	20	40	1	2:29	10:41	合格	合格	20.5	27.25	310	430
樺甸	55	20	5	20	40	1	—	—	合格	合格	16	26	242	350

标号可以达到300—400*（上表是以每一个地方的材料作两次檢驗，但時間不同）。

三、石灰頁岩水泥强度 的增長和后期强度

从下表所列的結果可以很明显的看到石灰頁岩的早期强度，和后期强度的增长情况（見表7）。

通过一系列的长时期的石灰頁岩水泥后期强度的試驗，我們可以有根据的来闡明石灰頁岩水泥（無論采用何种方法）都具有較低的早期强度，尤其是放在湿气中7天的强度增长率不高（个别的例外），而經過养护21天至28天的强度就为247公斤/厘米²，三个月的为406公斤/厘米²，6个月的

石灰頁岩水泥后期强度的檢驗結果

表 7

編 号	配 合 比 %			1 : 3 硬 煉 胶 砂 强 度 公 斤 / 厘 米 ²										備 註
	頁 岩 灰	生 石 灰	石 膏 粘 土	抗 拉 强 度				抗 压 强 度						
				7 天				28 天						
				7 天	28 天	3 个月	6 个月	7 天	28 天	3 个月	6 个月			
泥-1	55	20	5	20	12	25	—	38	103	254	490	煨燒水泥		
粘-20	55	20	5	20	7	15	25	26	67	274	336	东北制油厂		
20-700	75	20	5	—	8	14	27	30	64	358	4.4	頁岩灰煨燒 700°C		
20-1	75	20	5	—	0	0	23	24	10	142	207	东北制油厂		
A-1	80	10	10	—	10.25	25.5	—	36.75	88	199	420	撫順頁岩灰		
A-2	80	15	5	—	17.5	25.75	29	29.3	151	257	400	"		
A-3	75	20	5	—	8	20.5	23.5	34.75	95	247	406	"		
A-4	70	25	5	—	5.25	23	—	31.5	82.2	242.5	452	"		
A-5	65	30	5	—	6.7	23.25	30.75	32	84	209	300	撫順頁岩灰		
A-6	60	35	5	—	10.5	17.5	—	29.3	59	173	374	"		
A-10	55	20	5	20	197	193	29	—	208	353	469	撫順煨燒的		
B-10	"	"	"	"	16	26.25	32.75	—	242	350	473	韓甸煨燒的		
F-1	"	"	"	"	16.5	24.3	27.7	—	188.5	307.5	392	沈东煨燒的		

个月的为7天强度的5.5倍，因此可以肯定石灰頁岩水泥完全适合于水中养护，它是一种新的良好的胶結材料，在水中具有较高的长期强度，是石灰頁岩水泥的唯一的特性，这样不仅能把它应用到一般民用和工业建筑中去，而且更重要的是能保証工程质量，从而大大的延长建筑物的寿命。

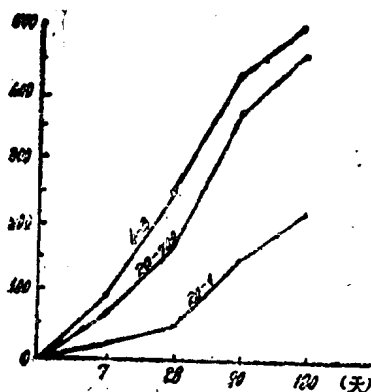


图1 各令期强度的发展曲线

四、石灰頁岩水泥的細度 对其强度的影响

影响水泥强度的因素很多，如原材料的种类与性質配合比的选择，制造方法粉磨細度等，其中細度对水泥强度的关系尤要重要，細度越細强度就越高，因此严格控制石灰頁岩水泥的細度，是保証和提高水泥强度的有效措施，事实上試驗結果証明了这一点。在細度对水泥强度的影响这一項試驗