

水泥工业管理局技术处 編

水泥生产技术革新

第一輯



建筑工程出版社

水泥生产技术革新

(第一輯)

水泥工业管理技术

江苏工业学院图书馆
藏书章

建筑工程出版社出版

· 1960 ·

內 容 提 要

为了配合技术革新和技术革命运动，水泥工业管理局技术处特将水泥工业中的新技术和先进經驗汇编成册，介绍出来。本書系第一輯，包括在若干水泥厂业已推广的矿化剂、石灰配料、矿渣配料及黑料浆这四項先进經驗。書中着重介绍各水泥厂的实际經驗并作了适当的綜合，內容具体而又实际，可供各水泥厂生产人員参考。

水泥生产技术革新

(第一輯)

水泥工业管理局技术处 編

1960年4月第1版

1960年4月第1次印刷

3,120 册

787×1092 $\frac{1}{32}$ • 40千字 • 印張17/8 • 定价(9) 0.20元

建筑工程出版社印刷厂印刷 • 新华書店发行 • 書号: 1951

建筑工程出版社出版(北京市西郊百万庄)

(北京市書刊出版业营业許可証出字第052号)

序

随着全国各地技术革新和技术革命运动广泛而又深入的开展，各水泥厂涌现出许多新技术和先进经验，并已开花结果。为了将各厂在技术革新和技术革命运动中所涌现出来的新技术和先进经验及时介绍出去，以便相互交流，迅速推广，决定将各水泥厂的先进经验陆续汇编出版。

本书是水泥生产技术革新第一辑，蒐集了在水泥窑上业已推广并且行之有效的四项先进经验：矿化剂、石灰配料、矿渣配料及黑料浆。书中所介绍的这些厂都分别推广了这些先进经验，并取得了良好的效果，现将他们的经验及体会介绍出来，以供各厂参考。

由于水平有限，加上时间仓促，书中难免有不妥甚至错误之处，希大家指正。

水泥工业管理局技术处

1930年3月

目 录

序

- 一、矿化剂..... (1)
- 二、石灰配料..... (15)
- 三、矿渣配料..... (36)
- 四、黑料浆..... (50)

一、矿化剂

几年来,有些水泥厂,由于煤質較差熟料中游离石灰高,或由于配料难調整,或由于熟料安定性不良,或为了更好的推广三大一快經驗而配制易燒原料,都紛紛使用了矿化剂,以改善熟料質量和提高熟料产量。所使用的矿化剂种类很多,但其中使用最广泛的是螢石。最近,重庆、哈尔滨、撫順等水泥厂已使用了銅矿渣,个别水泥厂还使用过石膏和磷酸盐类。所有这些,不論是在生产中正式使用还是試驗,都在不同程度上取得了一定的效果,表現在熟料产、質量都有所提高。下面把大同、本溪、錦西、启新、杭州、广州等水泥厂的使用效果列于表1-1、2、3、4、5、6。

大同水泥厂使用螢石前后的情况

表 1-1

項 目	煤耗 (公斤/熟料)	熟料 产量 (吨/时)	熟料的快 轉率 (%)	熟料升 重率 (%)	氧化 鉄 (%)	熟料 KH值	抗拉强度 (公斤/平方厘米)			耐压强度(公 斤/平方厘米)			备 注
							3天	7天	28天	3天	7天	28天	
掺螢石前	265	18.31	93.9	84.15	1.24	0.849	24.6	27.4	30.2	323	502	619	
掺螢石后	259	19.90	95.17	79.92	1.15	0.874	27.0	28.04	31.4	395	503	637	

由于熟料强度的提高,400号矿渣砂酸盐水泥的混合材掺加量有所增長,其情况列于表1-4。

錦西水泥厂在使用螢石后,熟料的产量和煤耗无显著变化,但質量大有改善,其情况列于表1-5。

启新水泥厂的效果表現在降低游离石灰方面比較显著。当熟料KH值在0.88~0.92之間,当升重在1.40~1.45公斤/升之間

本溪水泥厂使用莹石前后的情况

表 1-2

日 期	停窑与否	#1 週 轉 窑			#2 週 轉 窑		
		吨/时	标准煤 耗 (公 斤/吨 熟料)	快轉率 (%)	吨/时	标准煤 耗 (公 斤/吨 熟料)	快轉率 (%)
9月1日~9月18日 (掺莹石前)	包 括 点 窑	20.16	238.1	80.39	21.93	223.0	66.83
9月19日~10月18日 (掺莹石前)	不 包 括 点 窑	20.90	—	83.16	22.21	—	69.89
9月19日~10月18日 (掺莹石后)	包 括 点 窑	22.22	217.5	92.72	23.83	209.7	75.71
9月19日~10月18日 (掺莹石后)	不 包 括 点 窑	22.80	—	92.96	23.99	—	77.98

本溪水泥厂使用莹石前后熟料强度的分变化情况 表 1-3

日 期	#1 水 泥 窑				#2 水 泥 窑			
	抗拉强度 (公 斤/平方厘米)		抗压强度 (公 斤/平方厘米)		抗拉强度 (公 斤/平方厘米)		抗压强度 (公 斤/平方厘米)	
	3天	7天	3天	7天	3天	7天	3天	7天
9月1日~9月18日 (掺莹石前)	23.6	25.1	265	411	23.8	25.7	258	397
9月19日~10月10日 (掺莹石后)	24.7	26.0	278	421	23.4	26.2	275	416

本溪水泥厂使用莹石前后混合材的掺加量

表 1-4

日 期	混合材 掺加量 (%)	細 度 (%)	比面积 (平方 厘米/ 克)	抗拉强度 (公 斤/平方厘米)			抗压强度 (公 斤/平方厘米)		
				3	7	28	3	7	28
9月4日~ 9月21日 (掺莹石前)	42.09	6.6	2625	16.5	19.5	27.5	158	248	443
9月22日~ 10月21日 (掺莹石后)	44.97	6.7	2682	15.9	19.5	28.0	159	256	484

时，则熟料的游离石灰可从日常的1.5~2.0%降至1.2~2%以内。如熟料升重达1.45公斤/升以上时，则可降低到1.0或0.8%以下。

錦西水泥厂使用螢石前后熟料质量的情况

表 1-5

日 期	抗压强度 (公斤/平方厘米)			抗拉强度 (公斤/平方厘米)			混合 材掺 加量 (%)	游离石灰		备 注
	3天	7天	28天	3天	7天	28天		含量	合格率	
1958年1月~ 9月	329	417	498	22.4	23.5	26.6	36.2	1.60	57.05	未加石灰和螢石
1958年10月~ 1959年3月	341	444	541	22.3	23.5	27.0	35.7	1.72	53.36	加石灰而未加螢石
1959年4月~ 5月	366	463	541	24.7	25.8	29.2	41.5	1.45	60.36	加石灰与加螢石
1959年6月~ 12月	352	432	518	25.5	26.7	29.3	48.8	1.05	80.58	加螢石而未加石灰

杭州水泥厂使用螢石后（掺加量为0.284%），产量提高3~4%，煤耗降低了2~3%，游离石灰也大大降低。其情况列于表1-6。

杭州水泥厂使用螢石前后的情况

表 1-6

項 目	掺 螢 石 前					掺 螢 石 后				
	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日
熟料升重 (公斤/升)	1.22	1.22	1.23	1.23	1.27	1.34	1.33	1.33	1.31	1.39
合格率(%)	14.17	17.39	21.73	20.83	41.67	83.33	82.61	75.55	78.33	91.67
游离石灰 (%)	3.50	3.42	3.04	3.06	2.41	1.82	1.68	1.76	1.74	1.20

广州水泥厂使用螢石后，在相同熟料升重下，强度平均可提高30~50公斤/平方厘米。中国水泥厂掺加0.2~0.3%螢石后，熟料中游离石灰比前少了一半，能多掺混合材3~4%。

現分別就螢石摻加量的多少、配料方案、煅燒情況以及摻加螢石的理論敘述如下。

(一) 螢石摻加量

本溪水泥廠根據文獻記載，當氟化鈣的含量大於液相量0.72%時，液相的粘度反而升高。從這一理論出發，參照該廠的具體情況計算如下（可供參考）：

熟料的平均礦物組成（1959年1～8月份）：

$$C_8A=7.9\%$$

$$C_4AF=12.66\%$$

則熟料中液相量為20.56%。

所用螢石其 CaF_2 含量跳動較大，平均以54.60%計，則螢石的理論摻加量為：

$$G_{\text{螢}} = \frac{20.56 \times 0.0072}{54.6} \times 100 = 0.271\%$$

但參照各廠的經驗（約摻0.3～0.6%），上述計算值顯然小一些，因此經過研究，決定在試驗推廣中以0.5%的數量摻入。

，啟新水泥廠生料中螢石摻加量由0.15、0.25、0.30、0.40%以後逐漸又增加到0.7～0.9%，甚至高達1.0%（螢石中 CaF_2 有90%左右。試驗結果說明，螢石摻加量為0.3%時，窯的產量有所提高，游離石灰有所降低。特別在白灰配料的情況下摻加螢石後，產量提高更多，不過熟料中的游離石灰基本上沒有變化。

錦西水泥廠在1959年8月末，由於石灰石中二氧化矽突然上升，礦渣加入量顯著的下降，另外，螢石的質量也有所下降（其中 CaF_2 含量由原來的70%左右降到55%左右），因此二台窯的產量降低約3%左右，並還感覺難燒。熟料中游離石灰及升重

的合格率也大大降低，后經有关人員研究，將螢石的摻加量由0.5%改為0.7%，結果不但窯的產量恢復到正常情況，而且游離石灰也降低，混合材摻加量也比前提高了27.3%。

大同水泥廠也証明了當摻加螢石量不同時，其效果也就不同，其情況列於表1-7。

大同水泥廠螢石摻加量與熟料各項指標的關係

表 1-7

螢石摻 加 量 (%)	窯的產量 (噸/時)	窯的快 轉 率 (%)	熟 料 升重合 格 率 (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	熟料 KH值	抗 拉 強 度 (公斤/平 方厘米)			耐壓強度 (公斤/平 方厘米)		
						3天	7天	28天	3天	7天	28天
0.2	19.32	92.3	70.5	1.33	0.892	25.2	27.3	29.0	376	516	622
0.3	20.50	74.7	73.9	1.07	0.876	26.9	29.0	32.6	423	547	671
0.4	20.26	92.3	84.3	0.94	0.863	27.7	29.0	33.3	400	528	650

從表1-7中可以看出，螢石摻加量為0.4%時，效果為最好。

由上面可以看出，螢石的摻加量固然要看螢石中含CaF₂數量的多少，但是更重要的是需要通過生產實踐，才能作出比較肯定的答復，因為它隨着各廠原、燃料的物理性能、配料方案不同而不同。

(二) 配 料 方 案

一般來說，在生料中摻加螢石後各水泥廠都適當地調整了熟料KH值。如錦西水泥廠接受過去經驗，為了防止結圈、結大塊、黑影串過窯頭等現象的發生，採取了提高熟料KH值（由原來的0.86~0.90提高到0.87~0.91）的措施，結果降低了物料粘度，提高了熟料質量，而且基本上穩定了熱工制度。經驗證明，當熟料KH值為0.85~0.87時，看火工人就感到煅燒困難，窯速不穩，往往引起結圈。

启新水泥厂与錦西水泥厂有同样的体会，認為使用螢石后，如果維持原来的熟料KH值，在煅燒过程中就显得不合适，尤其在料子波动、KH值稍有偏低的情况下，料子发粘，有結大塊的現象，引起窑內溫度也不正常，熟料升重不能保持均匀，因而打乱了窑的热工制度和正常的操作条件。其結果是熟料質量不好，产量也不甚高。根据这种情况，适当提高熟料KH值是正确的。过去一般熟料KH值在0.86~0.89之間，生料中掺加螢石之后，为了防止結大塊和結圈，适当提高了KH值达0.87~0.90，有时波动到0.92或更高。当然，熟料KH值不宜过高，过高的反而会引引起熟料产、質量的下降。熟料KH的极限值应根据窑內的燃燒情况和熟料中的游离石灰含量来定。这个极限值应滿足下列要求：①窑上操作正常，不經常結大塊和結圈，同时能保持一定的快轉率。②尽量使熟料中的游离石灰降低到1.2%或1.0%以內。

根据工厂窑的情况和前一阶段生产实际經驗，初步得出：在生料中掺加螢石时，比較适宜的熟料KH值是0.92，正常情况可控制在0.87~0.91範圍內。

从大同水泥厂的情况来看，与上述两个厂的情况有些不同，他們原以为在生料中掺加0.2~0.4%的螢石，数量微小，对生料成分影响不会大，所以在掺加螢石后，配料指标沒有改变，仍然按原指标規定控制（其生料滴定值为78.55~78.65%； Fe_2O_3 为2.15~2.25%），結果发现在煅燒上反映出料子耐火，燒成溫度需要提高，燒成的熟料KH值比正常指标高出0.02，熟料中的游离石灰也比正常时高，平均为1.15%。根据这种情况，在配料指标上加以調整，于是将生料滴定值降低为78.35~78.45%，偏低了0.20%，結果在煅燒上反映出操作稳定，煅燒正常，熟料KH值一般达到要求指标，在0.85~0.87的範圍內。

本溪水泥厂使用螢石前后熟料矿物組成变动情况列于表1-8。

本溪水泥厂使用螢石前后的熟料矿物組成

表 1-8

項 目	SM	IM	KH	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	矽酸盐	鋁酸盐
生料中摻螢石前	2.17	1.35	0.872	49.20	23.12	7.77	12.55	72.32	20.32
生料中摻螢石后	2.18	1.34	0.887	51.90	20.70	7.61	12.55	72.60	20.16

除了配料方案上需要适应参加螢石后的新情况以外，还应该注意配料的稳定、螢石参加均匀，即使增加参加量也应由少到多地逐渐增加。若不注意这些，就很难获得如期的效果，有时甚至会造成相反的效果：窑皮长又厚，甚至结圈，出现包心料或黄心料。

(三) 煅烧情况

使用螢石后，各水泥厂普遍地认为熟料KH值虽有所提高，但并不难烧，加煤量无需增多，料子容易转大，窑的快转率也提高。但是感到麻烦的是窑皮不但不容易挂上，而且挂上的窑皮也易蚀薄，因此在保护窑皮上要比生料未掺螢石时要困难一些。

锦西水泥厂使用螢石后，由于及时地提高了熟料KH值，因此从窑皮火色来看未发现明显的差别，而且从几次停窑来看，也没有发现粘结窑皮的情况。

在一、二次风量和用煤量上变化不大，因此窑内的发热能力基本上保持不变。

不过，使用螢石后有时发现熟料升重处于下限（指标1.40~1.60公斤/升）的时候，熟料中的游离石灰含量仍然在合格（指标小于1.50%）的范围内。

启新水泥厂在开始使用螢石时，看火工怕窑内结圈，不敢提高温度，熟料升重偏低，在窑内情况主要是：烧成带物料发亮、窑皮发暗、温度容易提高（窑后的温度低）、料子来的快、快車开不长

等現象。分析这种情况，主要是燒成溫度不够。本来物料的亮度受两个因素影响：①溫度的高低；②液相量和液相粘度。在上述情况下，物料发亮主要是螢石加入后液相提前出現和液相粘度降低而致；并非溫度高。正因为如此，才能够表现出窑皮发暗、快車开不長的现象，但在操作中往往認為物料发亮即溫度高，因而不去提高燒成帶溫度（很可能比正常溫度低），这样熟料升重势必偏低，熟料中的游离石灰含量也降不下来。针对这种情况，经过研究决定，要求提高熟料升重，以达到1.45 公斤/升以上。結果，窑上操作也就正常，同时窑內也沒有出現大块和发粘的现象。

另外，启新水泥厂对于在熟料煅燒过程中 CaF_2 的揮发問題也进行了探討。 CaF_2 在燒成过程中是要揮发的，但是究竟揮发了多少？有多少留在熟料矿物以內？他們曾經作了几个試驗，其結果列于表1-9。

启新水泥厂关于螢石在煅燒过程中的揮发問題的試驗数据 表1-9

項 目	生料中螢石添加量(%)				
	#2窑	#4窑		#6窑	
	0.9	0.7	0.9	0.9	0.9
生料中的 CaF_2 (%)	1.23	0.886	1.20	1.13	1.19
熟料分析中的 CaF_2 (%)	0.80	0.76	1.03	0.97	1.10
揮发的 CaF_2 (%)	34.90	14.20	14.20	14.20	6.00
CaF_2 相当 CaO (%)	0.57	0.54	0.74	0.69	0.79
对熟料KH值的影响	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02

注：1. 螢石中的 CaF_2 以90%計算；

$$2. \text{熟料中的 } \text{CaF}_2 = \frac{\text{生料中的螢石} \times \text{螢石中的 } \text{CaF}_2}{100 - \text{生料燒失量}};$$

$$3. \text{CaF}_2 \text{ 相当 } \text{CaO} = \frac{\text{CaO 分子量}}{\text{CaF}_2 \text{ 分子量}} \times \text{螢石中的 } \text{CaF}_2 \text{ 百分数}.$$

由表1-9看出, CaF_2 的揮发程度各窖不同, *2窖为 $\phi 2.1 \times 30$ 米的小窖, 无收尘設備, 通风較好, 故揮发較多。*4窖为 $\phi 2.4/\phi 2.1 \times 45$ 米, 窖尾也无收尘和預热設備, 但長度較 *1、*2 窖为長, 因而揮发較 *2 窖 为少, *6窖为 $\phi 3.0/\phi 2.7 \times 60$ 米, 窖尾有余热鍋爐和电收尘等設備, 因而揮发就最少。当然, 由于試驗做得很少, 因此, 只能說是一些初步的探討而已, 还不能依据上述几个数据作結論。

大同水泥厂在試驗以前, 鉴于工厂迴轉窖是装有电器收尘器, 考虑到螢石进入迴轉窖燒成帶受高溫作用分解而生成氟氫酸, 会对电收尘的石英套管吸收可能有侵蝕作用, 所以就作了氟氫酸对套管的侵蝕試驗, 其結果列于表1-10。

大同水泥厂氟氫酸侵蝕試驗的数据

表 1-10

受蝕時間(天)	受蝕材料	HF濃度(%)	重量損失(%)
46	鋼板	0.2	16.54
46	鋼板	0.2	11.70
46	鋼板	0.1	7.783
46	瓷瓶	0.2	5.35
46	瓷瓶	0.2	1.73
46	瓷瓶	0.1	1.91

注: 套管和极板分別用鋼板、瓷瓶制成。

从以上結果看，在未采取防酸侵蝕措施前，試驗時間不宜太長。

錦西水泥厂使用螢石后，燒成帶簾皮易受溫度变化的影响而脫落，而且又不易粘挂，因此燒成帶襯料使用寿命可能就是由于这个原因而縮短。不但如此，同时挂簾皮的时间也要延長。其原因可能是：①生料中掺加螢石后液相粘度降低，使得物料与襯料的粘結作用減弱；②生料中掺加螢石后，物料对襯料的化学侵蝕性較沒有螢石时为大。因此，要求看火工人尽可能地稳定燒成帶溫度和稳定簾速，勤看火和勤保护簾皮不受溫度变化而影响。

根据上面所述，在挂簾皮时最好不加螢石。如1959年9月份檢修后，*2簾生料中不掺加螢石挂簾皮效果良好。

(四) 螢石矿化剂的作用原理

螢石矿化剂的作用原理大致有下面几点：

1. 加有螢石的生料，在迴轉簾的燒成帶中液相出現較早，因此在加有螢石的影响下，燒成帶的長度相应的就有所延長，亦即燒結阶段的持續時間增加了，使石灰吸收过程得到更充裕的时间，可以减少熟料的游离石灰的数量。

2. 在氟化鈣的影响下，特別是燒成帶，液相粘度大大減小，因此石灰饱和系数高的熟料，其石灰吸收过程，亦即矽酸三鈣(C_3S)生成反应就处于更有利的条件下。因为粘度小，反应物的流动性也就随之增大了。

3. 矿物的形成是由固相反应和从熔融体中結晶而得到的，所以加速固相反应就能促进熟料的形成。根据B. Φ. 魯拉孚了夫研究，認為煅燒熟料时，氟化物的作用是它們会使反应能使物質的結晶格子发生根本破坏，因而提高了固相反应的活性，而且，

氟化物在含有水蒸汽的空气中加热时，将发生水解作用。在煅烧水泥熟料的条件下，如加入氟化钙或氟化钠，即有氟氢酸（ HF ）生成，氟氢酸与生料中的二氧化硅（ SiO_2 ）作用而生成氟硅酸（ SiF_4 ），这就破坏了二氧化硅的结晶格子。当采用氟化钠（ NaF ）时，产生中间生成物 $\text{CaO} \cdot 3\text{NaF}$ ，能加速硅酸钙的形成。在仔细分析钾钠对水泥熟料所产生的不良影响时，如发现钾钠过高（超过1%），加入一些萤石矿化剂将能起更好的作用。

通常，氧化钾含量超过了标准限度时，游离石灰将偏高。这是由于硅酸二钙能与部分 K_2O 化合而形成另一结晶的缘故，甚至当石灰很多时，也不变成硅酸三钙，因而大部分石灰都是游离状态，这就带来了安定性不良的后果。

苏联门捷列夫化工学院和其他研究机构所做过的很多研究证明，在四面体多硅酸根的原子团 $[12(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)]$ 中，阳离子K可以取代Ca而生成 $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ ，其结构非常稳定，再不会变成 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ （即 C_3S ），因而得不到阿利特含量多的熟料。不仅如此， K_2O 还能破坏已有的 C_3S 而生成 $\text{KC}_{32}\text{S}_{12}$ ，同时析出游离石灰。当加入氟化物时，就能使 $\text{KC}_{32}\text{S}_{12}$ 很容易的分解，因为它能破坏化合物 $\text{KC}_{32}\text{S}_{12}$ 的结晶格子。

从一般资料中看到，萤石的加入量都是0.5%左右，超过这个数的，虽然也有，但很少，下列的实验数据，亦可作为说明效果的参考：

П.Ф.柯诺华乐夫的研究：他将生料加入不同的氟化钙；在不同煅烧温度下，测定其游离石灰的含量和矿物成分的含量，证实了上述理论的正确性（详见表1-11、12）。

螢石摻加量与游离石灰的关系

表 1-11

螢石摻加量 (%)	游 离 石 灰 (%)				
	1100° C	1200° C	1300° C	1400° C	1450° C
0.0	24.32	18.95	17.14	4.91	2.14
0.5	1.81	无	无	无	无
1.0	1.26	1.61	0.08	无	无

掺螢石前后煅烧温度对熟料矿物生成的影响

表 1-12

样 品	煅烧温度对熟料矿物生成的影响		
	1200° C	1300° C	1400° C
无矿化剂	C ₂ S 20%	C ₂ S 30%	C ₂ S 33%
	C ₃ S 15%	C ₃ S 25%	C ₃ S 46%
	CaO 18.85%	CaO 17.14%	CaO 2.14% C ₄ AF 19%
0.5% CaF ₂	C ₂ S 35%	C ₂ S 29%	C ₂ S 24%
	C ₃ S 28%	C ₃ S 41%	C ₃ S 54%
		C ₄ AF 39%	C ₄ AF 22%

(五) 以銅矿渣作矿化剂

重庆水泥厂根据苏联“水泥”杂志1958年第1期的介绍，先后在1959年9月和10月进行了两次銅矿渣的試驗，接着在10月下旬就正式納入了生产。

工厂这次在推广时，沒有經過小型試驗，一开始就进行了生产試驗。試驗前后的熟料矿物組成基本上保持不变，銅矿渣的摻加量也由少到多。为了掌握和研究銅矿渣配料的效果，每二小时