



“小水泥”技术丛书

原料与配料



中国建筑工程出版社

本书介绍制造水泥所用的原料及配料方法。原料着重介绍石灰石和粘土，并介绍了石灰石矿的开采。对其他可用作制造水泥的天然原料、工业废渣以及燃料、石膏、混合材料等也作了介绍。配料方法介绍按原料化学全分析配料（拼凑法）和酸碱滴定小炉试烧两种，本书可供小水泥厂工人、技术人员和有关管理干部阅读参考。

本书由四川省建委组织江油水泥研究所编写。

21134/04

“小水泥”技术丛书

原料与配料

“小水泥”技术丛书编写组

*

中国建筑工业出版社出版（北京西郊百万庄）
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
河北省固安县印刷厂印刷

*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：3 字数：66 千字

1973年8月第一版 1980年5月第三次印刷

印数：41,601—57,790册 定价：0.21 元

统一书号：15040·3103

目 录

第一章 概述	1
第二章 石灰质原料	4
第一节 天然石灰质原料	4
第二节 工业废渣石灰质原料	12
第三章 粘土质原料、辅助原料及燃料	15
第一节 粘土质原料	15
第二节 铁质原料	21
第三节 矿化剂	22
第四节 燃料	23
第四章 配料	26
第一节 水泥熟料的组成	26
第二节 水泥熟料矿物的形成及其对燃烧过程的影响	29
第三节 配料的一般标准	30
第四节 配料计算	37
第五节 如何控制生料成分的均匀性	46
第五章 石膏	49
第六章 混合材料	53
第一节 水泥中掺加混合材料的意义和混合材料的分类	53
第二节 粒状高炉矿渣混合材料	54
第三节 火山灰质混合材料	63
第四节 填充性混合材料	77
第七章 石灰石矿的开采	78
第一节 石灰石的物理特性	78

· 35746

第二节	地质构造及矿床埋藏条件.....	80
第三节	矿山储量的计算及取样法.....	82
第四节	矿床的开拓和覆盖层的剥离.....	84
第五节	凿岩.....	85
第六节	炸药、雷管和导火线.....	87
第七节	爆破.....	90

第一章 概 述

水泥是一种水硬性胶凝材料，和水后不仅能在空气中硬化，产生强度，而且可以在潮湿的地方及水中继续硬化和增长强度。水泥加水后制成的净浆或砂浆，具有良好的粘结性和可塑性，它能把其他材料（砖、砂石、钢筋等）粘结在一起，凝结硬化后成为岩石一样坚硬的整体，在施工中，能用来浇注成各种形状的构件和构筑物。

水泥之所以具有上述特性，主要是因为用于磨制水泥的熟料中含有硅酸三钙（ C_3S ）、硅酸二钙（ C_2S ）、铝酸三钙（ C_3A ）和铁铝酸四钙（ C_4AF ）等矿物，这些矿物遇水后即发生水化作用，产生出新的水化物，并进而凝结硬化，发挥强度，与其他材料构成坚固的整体。

水泥的生产步骤是：先将各种原料按适当的比例配合磨制生料；再将生料煅烧成熟料；熟料与适量的石膏及混合材料共同粉磨制成水泥。由此可见，烧制熟料时，各种矿物的生成量，主要决定于生料的化学成分，而生料的各种成分又是由原料提供的，只有当原料提供的成分符合要求，加上良好的煅烧与粉磨，才能制得优质水泥。因此，选择合乎要求、来源丰富的原料，是建设水泥厂需要解决的首要问题。

用于烧制水泥熟料所用的生料，含有氧化钙（ CaO ）、二氧化硅（ SiO_2 ）、三氧化二铝（ Al_2O_3 ）、三氧化二铁（ Fe_2O_3 ）等多种成分，并且要求它们之间必须具有一定的比例，但在自然界中要找到符合这种要求的单一原料是困难

的，因此在实际生产中，通常都是以几种原料进行调配来满足。

制造水泥所用的原料有以下三类：

1. 石灰质原料：主要成分为碳酸钙（ CaCO_3 ），它是水泥熟料中氧化钙的主要来源。常用的有石灰石、白垩、贝壳和蛎壳等天然原料，以及某些工业废渣如电石渣、糖滤泥、碱渣等。石灰质原料是制造水泥的主要原料，在配料中占80~86%。

2. 粘土质原料：最常用的是粘土，目前已开始利用某些工业废渣代替。它主要供给熟料中的二氧化硅、三氧化二铝及少量三氧化二铁，也是制造水泥的主要原料之一，在配料中占11~17%。

3. 辅助原料：制造水泥除石灰质和粘土质原料外，还需要用一些辅助原料，主要的是校正原料、矿化剂、缓凝剂等。

（1）校正原料

用石灰质和粘土质两种原料配料，往往不能满足生料成分的要求，最常碰到的是三氧化二铁不足，因此需加入铁质校正原料进行调整。一般水泥厂常用的铁质原料有硫酸渣（俗称铁粉）、铁矿石等，它主要供给熟料中的三氧化二铁，在配料中占2~3%。

当生料中二氧化硅不足时，可加入砂子或砂岩等硅质校正原料进行调整。当生料中三氧化二铝不足时，可加入工业废渣铁矾土或含铝高的粘土等铝质校正原料进行调整。

目前，我国的小水泥厂一般都是采用石灰质、粘土质和铁质三种原料配料。

（2）矿化剂

为了改善烧成条件，在配料中有时加入少量能促进煅烧的外加剂，这种外加剂叫矿化剂。常用的矿化剂有萤石及铜矿渣等。

（3）缓凝剂

纯熟料水泥的凝结时间非常迅速，往往在几分钟内完成，这样对施工很不利，因此在制成水泥时均加入适量的石膏等缓凝剂共同磨制，以延缓水泥的凝结速度，使其合乎使用的要求。

此外，为了改善水泥的某些性质，提高水泥产量、质量，降低成本和调节水泥标号，在磨制水泥时还加入一定数量的活性混合材料或填充性混合材料，常用的有高炉矿渣、火山灰质混合材料等。

立窑生产使用的燃料为无烟煤，目前我国一些小水泥厂也开始试验采用烟煤或当地的劣质煤煅烧熟料。

我国地大物博，自然资源极其丰富，随着工业的日益发展，工厂排出的大量废渣又为水泥工业提供了新的原料来源。在选择水泥原料时，应贯彻因地制宜、就地取材的原则，充分利用本地的自然资源，同时要大搞综合利用。利用工业废渣作水泥原料，不仅可以降低生产成本，促进小水泥工业的发展，而且可减少由大量废渣堆积所带来的侵占良田和污染环境等危害。

第二章 石灰质原料

凡是以碳酸钙为主要成分的原料都叫石灰质原料，如石灰石、白垩、贝壳、蛎壳等以及某些工业废渣，是制造水泥的主要原料。

对石灰质原料除要求有足够的储量和容易开采外，在质量上有如下要求：

1. 氧化钙含量在 47% 以上（即碳酸钙含量在 85% 以上）。
2. 氧化镁含量在 3% 以下。
3. 采矿层中的燧石平均含量最好不超过 4%，或燧石质二氧化硅的含量低于 3%。
4. 三氧化硫、氧化钾、氧化钠等的含量在与粘土配合使用时，应保证在水泥熟料中的允许含量内（即不超过 3%）。

第一节 天然石灰质原料

一、石灰石

石灰石通常用来烧制石灰，也是制造水泥使用最普遍的石灰质原料，它的主要成分是碳酸钙（ CaCO_3 ）。

石灰岩是一种沉积岩，主要由方解石微粒组成。它依成因可分为生物石灰岩（如有孔虫石灰岩、贝壳石灰岩、珊瑚石灰岩等）、化学石灰岩（如鲕状石灰岩、石印石、石灰华）和碎屑石灰岩三种。石灰岩中常有其他混合物，如白云石、

粘土矿物和石英等。它依所含混合物的不同又可分为白云质石灰岩、粘土质石灰岩和硅质石灰岩。一般石灰石结构致密，普氏坚固性系数 $f = 8 \sim 10$ ，用小刀刻划条痕白色。比重 $2.6 \sim 2.8$ 。纯净的石灰石为白色，通常为灰白色，有时因含有其它杂质而呈浅红、淡黄等色。

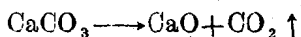
石灰岩中常见到方解石细脉穿插。方解石是一种碳酸钙矿物，透明无色或白色，完好的晶体呈菱面体及偏三角面体形，表面有玻璃光泽，易被小刀或玻璃刻划，条痕白色。

石灰石中还含有少量白云石和燧石。白云石颜色较浅，通常为灰白色，也有呈白色、浅黄色或浅红色的，外观很象石灰石，不易分辨，它是水泥中有害物质氧化镁的主要来源。燧石俗称“火石”，成分主要是二氧化硅（ SiO_2 ），通常为褐黑色，凸出在石灰石的表面或呈结核状夹杂在其中，硬度较大，小刀刻不动。燧石含量高会影响粉磨和烧成。作为水泥原料的石灰石，希望其中白云石和燧石的含量尽量少。

大理石的主要成分也是碳酸钙，它是由石灰石或白云石受高温变质而成。完全纯净的大理石是白色的，但往往含有其他杂质，常呈玫瑰色、红色、褐色、灰色和黑灰色等美丽的云状色彩，加上大理石表面容易加工磨光，一般作装饰品用。加工时产生的废料可作为水泥的原料。

当石灰质和粘土质的细粒均匀混杂结合在一起时，这种石灰岩就叫做泥灰岩。泥灰岩因含粘土量的不同，其化学成分也随之波动，用它作水泥原料时，有时要加些石灰石，有时要加些粘土。有些泥灰岩的化学成分适宜，可直接单独用来烧制水泥熟料，但这种泥灰岩在自然界中是很少的。

石灰石受热时，碳酸钙便分解生成氧化钙（ CaO ）并放出二氧化碳（ CO_2 ）气体：



在实验室里，这个反应于600°C开始，900°C结束。如果温度提高到1000~1100°C，石灰石的分解反应加速进行。一吨石灰石，煅烧后可得560公斤石灰，并逸出440公斤CO₂气体。

石灰石遇盐酸，碳酸钙立即分解产生二氧化碳气泡，其反应如下：



我们常用石灰石的上述特性来寻找和鉴定石灰石。取一些矿石小块，于1000°C左右煅烧约二小时，冷却后放入水中，若发热强烈，并在10~20分钟内消化完毕，出灰率高，表明此是氧化钙含量较高的石灰石；反之，冒热气微弱，消化缓慢，表明其氧化钙含量低，氧化镁含量高。另一种方法是，用5~10%的稀盐酸滴在矿石上，如迅速而激烈地产生气泡，则可初步鉴定这矿石是石灰石。白云石遇盐酸也有气泡产生，但白云石(石块)与10%的盐酸反应迟缓，与5%的盐酸几乎不起反应，因此，可以此来区分石灰石和白云石。但这些都只是初步的鉴定，还要通过化学分析才能最后确定。

含有二氧化碳的流水，对石灰石有溶蚀作用，因此，矿山如有溶洞存在，也是寻找石灰石矿的线索。

石灰石在自然界中分布很广，藏量极其丰富，作为水泥原料，对石灰石提出以下技术要求：

1. 对碳酸钙含量的要求：

石灰石主要是供给水泥熟料中的氧化钙，因此希望其碳酸钙含量越高越好。水泥生料中碳酸钙的含量一般控制在75%以上，为了使配料时有调整余地，因此要求石灰石中碳酸钙的含量在85%以上（相当于氧化钙47%以上）。

2. 对氧化镁含量的要求:

熟料中的氧化镁,一部分存在于固熔态中,它是无害的,但大部分仍处于游离状态(以方镁石晶体存在),这种晶体水化速度慢,生成的氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, 能在硬化后(有时甚至一、二年后)的混凝土中发生体积膨胀而造成建筑物的崩裂。因此我国国家标准规定,熟料中的 MgO 含量不得超过4.5%。为此,要求石灰石中 MgO 的含量在3%以下。

如果水泥厂的石灰石矿 MgO 含量较高,须进行挑选,搭配使用。当 MgO 含量很高,在实际生产中无法挑选,需要生产熟料中 MgO 含量超过4.5%的水泥时,必须经国家有关部门批准,同时应限制其含量最高不得超过6%。为减轻 MgO 的危害,在生产这种水泥时,可采取下列一些措施:

(1) 提高熟料中铁铝酸四钙 (C_4AF) 的含量(例如控制在20~25%),使较多的 MgO 与 C_4AF 生成固熔体,相对减少方镁石的含量。

(2) 尽可能降低熟料中的游离氧化钙(例如控制在0.5%以下)。

(3) 提高水泥的比表面积,例如控制在3000厘米²/克左右,以加速水泥的水化。

(4) 磨制水泥时,最好加水淬矿渣或赤页岩作混合材料。

熟料中 MgO 含量超过4.5%的水泥,应通过高温高压蒸煮的方法,检查其体积安定性合格后才能出厂。对这种水泥的使用,应受一定的限制,只许用在地上的建筑中(如单层房屋、砌筑砂浆、不承重的混凝土抹面等)。禁止用在大体积工程、水中工程及潮湿地基中。

3. 关于燧石问题:

燧石的主要成分是 SiO_2 ，某些水泥厂矿山所含燧石的化学成分列于表 1。燧石质地坚硬，不易磨细。高温下燧石中的 SiO_2 （结晶石英）与 CaO 的反应能力也较无定形 SiO_2 差，因此，石灰石中燧石的含量一般控制在 3% 以下。但据研究证明，生料中含有 3~7% 的燧石，只影响生料磨的产量（约降低 5%），对熟料的质量和窑（回转窑）的产量没有显著的影响。因此在石灰石中混有少量的燧石，仍能生产出质量良好的熟料。

某些水泥厂矿山的燧石成分(%)

表 1

厂 名	烧失量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	游 离 SiO_2
南 平	6.21	80.09	1.22	2.28	8.63	1.32	78.65
江 山	12.18	69.55	0.18	2.59	15.06	0.44	67.70
龙 岩	6.54	81.31	1.03	2.11	8.26	0.75	80.30

4. 对五氧化二磷 (P_2O_5) 含量的限制:

水泥生料中如果含有少量 P_2O_5 ，在煅烧时就会生成高碱性的磷酸钙，它对水泥的水化和硬化过程表现出有益的作用。当熟料中含有 0.3% 左右的 P_2O_5 时，效果最好，但当超过 1% 时，熟料的强度便显著下降，所以对石灰石中 P_2O_5 的含量应予限制。但也有人认为，如正确选择熟料矿物组成，熟料中 P_2O_5 的含量可以放宽到 2~2.5%。

5. 对氧化钛 (TiO_2) 含量的限制:

水泥熟料中含有适量的 TiO_2 ，对水泥的硬化过程有强化作用。当 TiO_2 含量达 0.5~1.0% 时，强化作用最显著。

但若 TiO_2 的含量超过3%，水泥的强度就要降低。如果含量继续增加，水泥就会溃裂。所以石灰石中 TiO_2 的含量，应控制在2%以下。

一个石灰石矿山，要用几十年，而石灰石的质量，又直接影响到水泥的质量，所以选择石灰石矿山时，不但要注意其存量，还要注意其质量，应作全面考察。我国某些水泥厂所用石灰石的化学成分列于表2。

某些水泥厂的石灰石的化学成分(%)

表 2

厂 名	烧失量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	合 計
济 南	41.27	5.42	1.03	0.48	49.06	2.10	99.36
天 津	38.28	7.11	2.10	1.05	48.87	1.88	99.29
漩 口	42.20	0.86	0.26	0.13	52.82	1.95	98.22
巡 場	41.56	3.25	0.10	0.19	54.22	0.67	99.99
东 莞	41.92	3.38	0.55	0.57	52.54	0.45	99.41
玉 林	41.00	1.90	0.39	0.36	54.40	1.43	99.48
鄂 城	42.95	1.28	0.33	0.30	53.97	0.45	99.28
常 山	42.90	0.28	0.30	0.18	55.65	0.58	99.89
徐 州	42.76	1.76	0.24	0.30	51.96	2.00	99.02
濰 县	41.68	3.82	0.39	0.35	53.25	0.53	100.02
博 山	43.11	0.99	0.26	0.40	53.30	1.82	99.88
鐸 子	42.31	2.15	0.42	0.25	53.24	1.24	99.61

二、白 垩

白垩也是一种重要的石灰质原料，它是生物化学沉积岩之一。由方解石质点和有孔虫、软体动物与球菌类的方解石碎屑组成。它的主要成分是 CaCO_3 ，含量80~90%。一般呈白色，也有因含粘土等杂质而呈淡灰、淡黄等色。白垩质软而轻，结构单一，容易开采、破碎和粉磨。白垩多藏于有

石灰石地带，有些产地离石灰岩很近。白垩接近地面，有的地方露头，有的地方不露头，其上部多系料礓石，因此一般有料礓石的地方，下面常有白垩存在。我国河南（如新乡地区）盛产白垩，其化学成分见表3。用白垩作原料，生料磨的产量高，对降低电耗和生产成本十分有利。

白 垩 的 化 学 成 分(%)

表 3

产 地	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	合 計
偃师县諸葛乡	36.37	12.22	3.26	1.40	45.84	0.81	99.90
新乡水泥厂	39.80	6.60	1.80	0.80	49.00	1.40	99.40
李固水泥厂	36.66	12.46	3.41	1.69	44.29	0.63	99.14

三、贝 壳 和 蛎 壳

贝壳和蛎壳是贝类和蛎类的外壳，含有90%左右的CaCO₃，也是一种石灰质原料。贝壳和蛎壳产于广东、福建、浙江等沿海地区，储藏量极大，蛎壳的化学成分参见表4。

蛎 壳 的 化 学 成 分(%)

表 4

厂名(产地)	样品处理方法	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	合計
浙江禾清水泥厂	水洗晒干	43.36	2.03	0.71	0.26	52.62	0.54	99.57
浙江温岭水泥厂	水洗晒干	40.73	4.40	1.67	0.60	53.60	0.90	101.90
广东海丰大蜆壳	水洗晒干	44.16	0.69	0.46	0.12	53.51	0.40	99.34
福建东山水泥厂	水洗晒干	40.42	0.88	0.40	1.62	50.73	—	94.05

蛎壳捞自海底，又是片状，表面积大，含有15~18%的

水分，因此需要烘干。有些蛎壳的表面附着较多的氯化镁、氯化钠和氯化钾等有害成分，因此须用水冲洗。如果有有害成分不多，可不冲洗，直接烘干使用。

四、珊瑚石

珊瑚石是海底生物珊瑚虫遗骸的化石。有一种钙质珊瑚石， CaCO_3 含量在90%以上，产于我国海南岛和西沙群岛一带，可以作为水泥原料。海南岛文昌县水泥厂所用的珊瑚石的化学成分见表5。

珊瑚石、料礓石、河卵石的化学成分(%) 表5

	烧失量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
珊瑚石	—	1.62	0.11	0.73	52.34	0.42
料礓石	36~40	4~13.5	1~4	0.5~2	44~51	0.1~2
河卵石	40.93	4.19	0.68	0.70	51.23	1.00

五、料礓石

料礓石有的呈致密状，也有似鸡粪样的硬颗粒，互相粘结在一起，较一般石灰石坚硬。大部分料礓石呈黄红色或褐色。在山西、陕北等黄土地区，料礓石一般分布在山沟底部，厚度不等，矿层上面覆盖着较厚的红粘土层。在河南等地的平原地带，料礓石分布在粘土中。料礓石的化学成分见表5。

六、石灰质河卵石

河卵石是原矿被河水冲走，遗留在河床上的岩石，由于

长期冲刷，多呈卵形。河卵石的成分很复杂，因地区不同，成分差别很大。在四川广汉连山一带的河滩上，分布有呈灰白色的石灰质河卵石， CaCO_3 含量很高，该地区一些水泥厂已用它作原料生产水泥，其化学成分见表5。

其它如石灰厂的块度不够的石灰石，石料厂加工大理石或石灰石坯料时所产生的碎屑，都可作为水泥的石灰质原料。

第二节 工业废渣石灰质原料

一、电 石 渣

电石渣是化工厂排出的废渣。一吨电石和水反应后，产生1.2吨干电石渣（实际生成的是含80%水分的电石渣浆约6吨），它的主要成分是氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 。在吉林、福建和北京等地，有的工厂以电石渣为原料，在回转窑或立窑中生产水泥熟料。由于电石渣含水量大，因此采用立窑生产时，必须将配制好的生料浆，用压滤机脱水，经自然干燥减少水分后松散成球，然后再入窑煅烧（如福州第二化工厂那样）。也有的厂直接把沉淀后的电石渣，与其它已磨成细粉的原料、煤混合成球，风干后入窑煅烧（如北京市朝阳区水泥厂那样）。一些水泥厂使用的电石渣化学成分见表6。

二、糖 滤 泥

糖滤泥是糖厂用碳酸法制糖生产过程中排出的一种废渣。它的主要成分是 CaCO_3 （见表6）。广东江门甘化厂和齐齐哈尔糖厂已用糖滤泥作原料，生产水泥。由于糖滤泥含有50%左右的水分，因此需经脱水烘干后再使用。

表 6
工业废渣石灰质原料化学成分(%)

废渣名称	产地	烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	Na ₂ SO ₄	Cl ⁻	合计	备 注
电 石 渣	福州	24.58	1.94	2.45	0.12	65.04						94.13	
	北京	22.86	3.90	3.16	0.44	65.74	0.32					96.42	
糖 滤 泥	江 门	39.78	4.46	1.16	0.60	48.18	3.90	1.89					
碱 渣	塘 沽	31.56	4.61	2.70	0.78	37.23	6.47				14.53		
白 泥	吉 林	37.80	3.96	2.44		51.40	1.18		1.37	1.64			水洗前
		42.28	2.10	0.41	0.17	52.37	1.40		0.04	0.01			水洗后