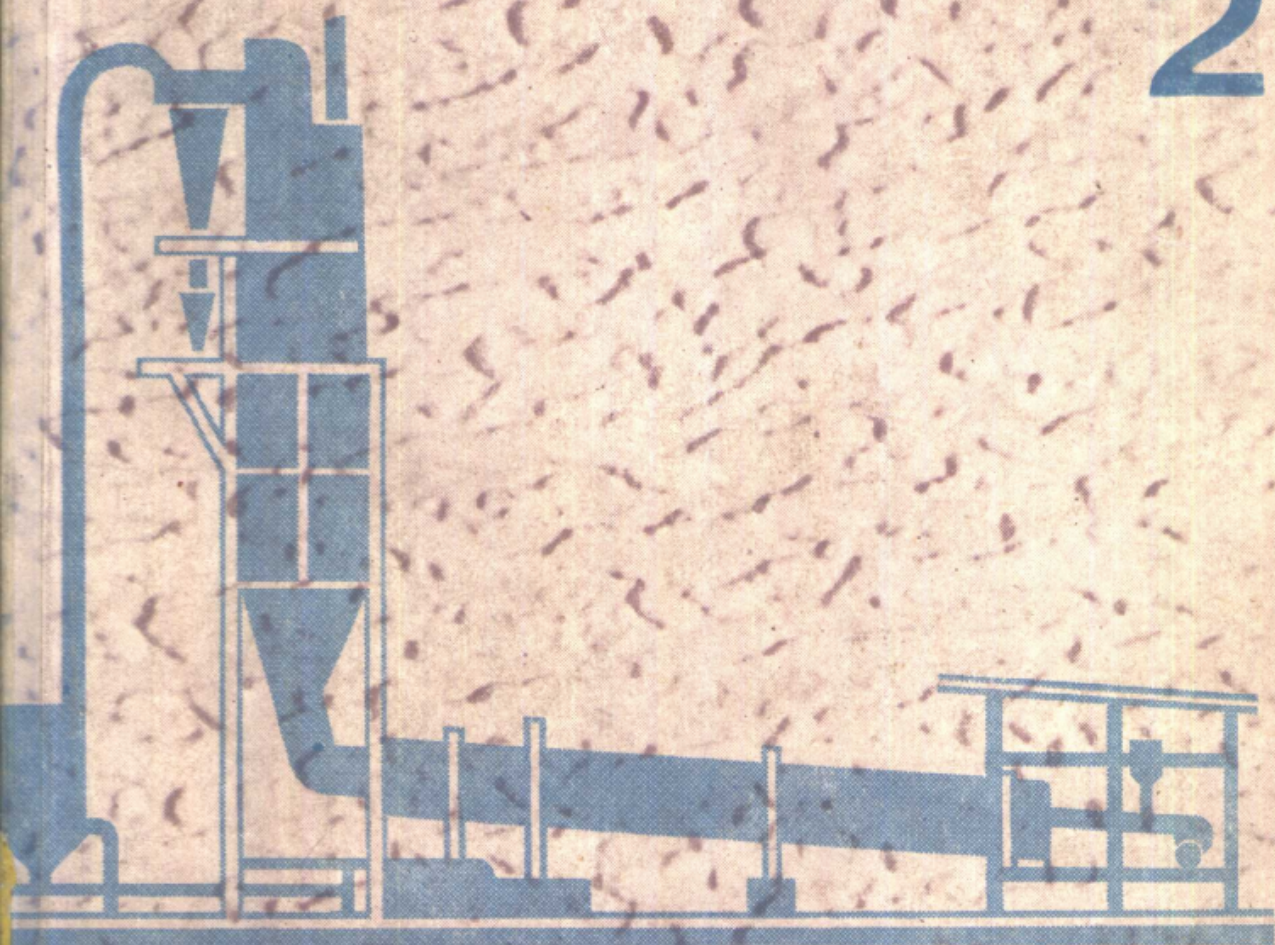


水泥工艺进展

沈曾荣 祁兴久 耿光斗 等译 朱祖培 校阅

2



中国建筑工业出版社

ISBN7-112-00681-3 / TU · 475

科技新书目 200—54 (5801) 定 价: 24.50 元

水泥工艺进展(2)

沈曾荣 祁兴久 耿光斗 等译

朱 祖 培 校阅

中国建筑工业出版社

本书是1983年出版的《水泥工艺进展》的续集。它选编了联邦德国水泥厂协会1985年举办的第三届国际水泥工艺技术会议的全部总报告和大部分补充报告的译文。这次会议内容包括七个专题：生产工艺对水泥性能的影响；通用设施；粉碎和均化；燃料和热经济；煅烧工艺；计算机辅助生产控制；环境保护。全书反映了80年代国外水泥工艺技术的发展现状和趋势。书后附有这届会议全部报告的索引，读者借此可从“Zement-Kalk-Gips”杂志上查阅原文。

本书可供从事水泥工业生产、设计和研究的工程技术人员以及有关教学人员参考。

本书全部文章选译自联邦德国“Zement-Kalk-Gips”杂志(1985、1986年)。

水 泥 工 艺 进 展 (2)

沈曾荣 祁兴久 耿光斗 等译

朱 祖 培 校阅

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

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本：787×1092毫米 1/16 印张：34 插页：4 字数：824千字

1989年10月第一版 1989年10月第一次印刷

印数：1—1,580册 定价：24.50元

ISBN7-112-00681-3/TU·475

(5801)

译 者 的 话

联邦德国水泥厂协会（简称VDZ）于1971年和1977年先后举办过第一、二届国际水泥工艺技术会议。1985年9月23日至27日，又举办了第三届国际水泥工艺技术会议，有来自五大洲41个国家的1100名水泥专家参加。这一会议不同于一般的科学讨论会。它不是为了通过专家们研究成果的报告和讨论使与会者深化并获得新的科学知识。它是为了提供一个机会，使与会者全面和客观地了解水泥工业的技术现状和发展趋向，彼此介绍开发的新技术和新设备及其使用的初步经验，从而促进技术转让。注意实用性，是它的一个特点。因此，我们尽可能详细地将这次会议的内容报导给我国水泥界，该是一件不无益处的工作。

1983年我们通过《水泥工艺进展》一书的出版，报导了第一、二届会议的内容。本书则介绍第三届会议的内容。

这次会议的主题是：改善水泥性能，保护人类环境和降低生产成本。它与上两届会议一样，分为七个专题，具体是：生产工艺对水泥性能的影响；通用设施；粉碎和均化；燃料和热经济；燃烧工艺；计算机辅助生产控制；环境保护。会上提出了7篇总报告和125篇补充报告。本书选入了7篇总报告和105篇补充报告的译文。总报告译文后保留参考文献以供读者需要时查阅。

如果说1983年出版的《水泥工艺进展》反映了水泥工艺60年代和70年代的技术水平的話，那末，本书则反映了80年代这一领域的技术水平。因此，后者是前者的续集。无疑，这两书的出版，将有助于我国水泥界概括领略近二十多年来水泥工业在生产工艺、能源利用、设备制造和环境保护等方面的发展现状以及今后的趋势。

参加本书翻译的有：沈曾荣、祁兴久、耿光斗、董桂敏、许淑绵、傅君武、焦建萍、王惠英、邢宝英、周捷等。全部译文经朱祖培校阅。由于本书翻译工作量大，涉及专业较多，译者水平有限，错误仍然难免，请读者批评指正。

1988年7月

目 录

I. 生产工艺对水泥性能的影响 (联邦德国)	1
(一) 窑系统对熟料性能的影响 (联邦德国)	18
(二) 原料和生料非均质性及其对煅烧性能影响的研究 (联邦德国)	22
(三) 预分解窑的除碱 (美国)	25
(四) 波特兰水泥性能与粉磨过程的关系 (联邦德国)	28
(五) 混合材料共同粉磨对水泥性能的影响 (联邦德国)	32
(六) 将波特兰水泥熟料与粒状高炉矿渣混合和分别粉磨至不同细度的水泥 (意大利)	36
(七) 空气选粉机的结构和操作对水泥质量的影响 (联邦德国)	40
(八) 用Atox辊式磨粉磨水泥 (丹麦)	44
(九) OK系列辊式磨生产的水泥的质量 (日本)	47
(十) 水泥磨操作的最佳化 (英国)	50
(十一) 粉煤灰水泥的不同粉磨系统及其对磨机能力和水泥性能的影响 (挪威)	54
(十二) 过程参数对不同品种混合水泥性能的影响 (印度)	58
(十三) 低钙波特兰水泥的生产 (联邦德国)	61
II. 通用设施 (英国)	65
(一) 工厂布置设计原则 (英国)	74
(二) 在像印度这样的发展中国家里建设现代化大型水泥厂的特殊问题 (印度)	78
(三) 水泥厂的粉煤灰 (联邦德国)	83
(四) 粉煤灰储存系统 (联邦德国)	87
(五) 水泥工业中粉煤灰的控制喂料 (联邦德国)	92
(六) 112000吨的熟料圆库 (联邦德国)	95
(七) 圆锥形熟料库的新型卸料系统 (联邦德国)	99
(八) 减轻熟料圆库卸料的振动 (联邦德国)	103
(九) 水泥工业包装技术的新发展——带自动插袋机的包装机 (联邦德国)	107
(十) 裸包和有托盘与无托盘重载袋垛集装的新方法 (联邦德国)	111
(十一) 水泥回转窑烟气取样分析——开发和操作经验 (瑞士)	116
(十二) 作为预防性维修中磨损控制问题的齿轮损坏分析 (联邦德国)	120
(十三) 胶结润滑剂——水泥工业中重要的辅助材料 (联邦德国)	124
III. 物料粒度的缩小和物料均化 (联邦德国)	128
(一) 水泥球磨的调整和操作 (联邦德国)	144
(二) 一台用于水泥粉磨的8000kW管磨的操作经验 (日本)	148
(三) 北美O-Sepa选粉机的操作经验 (英国)	152
(四) 通过预破碎和选粉机烘干以改善原料粉磨系统 (190t/h) 的实例 (联邦德国)	156
(五) 闭路粉磨系统的简单实验和数学模型 (比利时)	159
(六) 管磨研磨体运动的方程式 (苏联)	165

(七) 奥钢联槽形衬板降低管磨电耗 (奥地利)	167
(八) 高压双辊磨的设计 (联邦德国)	171
(九) 挤压粉碎——粉磨水泥熟料和矿渣时节约能源的新途径 (联邦德国)	175
(十) 采用Loesche辊磨粉磨水泥熟料 (联邦德国)	180
(十一) 用于难磨物料的大生产能力辊磨 (联邦德国)	184
(十二) 用于水泥原料和熟料的Atox磨操作参数和成品质量的控制 (丹麦)	191
(十三) 磨盘速度和几何尺寸对辊磨作业的影响 (美国)	194
(十四) 辊磨行星锥齿轮传动的设计经验 (联邦德国)	198
(十五) 反击转子破碎机——水泥、石灰和石膏工业中的粉碎新技术 (联邦德国)	202
(十六) 潮湿、塑性和粘性物料的破碎技术 (意大利)	207
(十七) 连续生料搅拌库搅拌效率的计算 (丹麦)	210
(十八) 根据粉碎理论来评价均化库的性能 (匈牙利)	215
IV. 燃料和热经济 (联邦德国)	219
(一) 预分解装置中能量的传递 (联邦德国)	235
(二) 分解炉设计中的工艺参数 (联邦德国)	238
(三) 旋风预热器水泥窑余热利用的最佳途径 (联邦德国)	243
(四) 回转窑旁路热能的利用 (联邦德国)	249
(五) 对固体燃料在分解炉内燃烧的研究 (联邦德国)	253
(六) 预分解系统采用低挥发分固体燃料 (丹麦)	258
(七) 在预分解窑中利用低挥发分固体燃料的试验 (印度)	262
(八) 挥发盐类对预分解装置中煤粉燃烧的抑制作用 (联邦德国)	266
(九) 马来西亚拉旺地区4000t/dAPMC预分解窑采用煤矸石作辅助原料 (马来西亚、英国)	270
(十) 水泥窑中煤的火焰 (英国)	274
(十一) 窑产量对热耗的影响 (匈牙利)	278
(十二) 烘干用的烧煤粉热风炉 (联邦德国)	281
V. 煅烧工艺 (瑞士)	285
(一) 水泥熟料的粒度分布 (联邦德国)	302
(二) 水泥回转窑内受过程控制的物料运动 (波兰)	305
(三) 通过物料再循环以改善预分解 (美国)	308
(四) 从预热器中卸出已分解生料的操作经验 (奥地利)	312
(五) 为节能型NSP系统研制的旋风筒和分解炉并估计3300t/d设备的性能 (日本)	315
(六) 使用“PASEC”新型预分解窑的初步操作结果 (奥地利)	319
(七) 预热器系统的简单改造提高了生产能力和效率 (美国)	325
(八) 改四级预热器为五级的节能效果 (日本)	328
(九) 旋风预热器效率的计算 (苏联)	332
(十) 借助空气炮使预热器安全运行 (联邦德国)	335
(十一) 提高FLS干法长窑产量45%和三组分烧煤装置 (荷兰)	338
(十二) 湿法窑内部装置对改善传热的效果 (苏联)	343
(十三) 一台2500t/d预分解短窑的单筒冷却机的使用经验 (联邦德国)	345
(十四) 冷却水泥熟料的篦床 (联邦德国)	350
(十五) 水泥回转窑耐火砖用无铬耐火材料的调查研究 (奥地利)	354
(十六) 通过实验室的相互作用预测试验分析燃烧带耐火砖对不同生料成分的适应性 (印度)	358

(十七) 使用硅酸锆耐火材料减少悬浮预热器内碱结皮(美国)	364
(十八) 水泥工业使用尖晶石耐火砖值得吗?(联邦德国)	367
(十九) 用胶砂、钢板和干缝法砌筑耐火砖特别是碱性砖(联邦德国)	372
(二十) 用于白水泥和灰水泥窑内典型磨损带的新型窑衬(联邦德国)	375
(二十一) 水泥回转窑窑皮垮落早期探测仪(联邦德国)	378
(二十二) 计算机辅助检测窑筒体温度(联邦德国)	383
VI. 计算机辅助生产控制(联邦德国)	388
(一) 水泥工业过程控制系统的评价标准(联邦德国)	404
(二) 采用各种不同控制方案的生产经验(瑞士)	408
(三) 水泥厂改造与现代化——现代过程控制系统的适应范围和局限性(瑞士)	411
(四) 水泥厂操作中应用计算机控制(日本)	415
(五) 计算机辅助窑操作系统(联邦德国)	419
(六) 应用计算机和模糊逻辑技术自动控制窑的经验(丹麦)	426
(七) 用过程控制计算机进行水泥窑自动控制(日本)	431
(八) 高水平的窑控制(英国)	436
(九) 用过程计算机监视窑操作——在带有多筒冷却机的旋风预热器窑上长期研究的结果 (联邦德国)	440
(十) 用于水泥生产过程控制的新一代X射线光谱分析仪(瑞士)	444
(十一) 用同位素X射线分析仪对生料和入窑物料进行在线高频分析(芬兰)	448
(十二) 使用个人计算机控制一座用废旧轮胎作燃料的水泥厂(联邦德国)	452
(十三) 用最佳物料粒度控制熟料煅烧的数学基础(苏联)	457
VII. 水泥工业环境保护的进展(联邦德国)	460
(一) 水泥工业的电收尘器——从经济和技术观点出发考虑设计方案(瑞士)	485
(二) 新型宽极距电收尘器的研究(联邦德国)	489
(三) 电收尘器脉冲激能问题(联邦德国)	493
(四) 改进静电收尘器的操作(英国)	496
(五) 袋收尘器节省费用的可能性(荷兰)	498
(六) 反吹风袋收尘器中过滤介质的作用(联邦德国)	501
(七) 水泥回转窑旁路和收尘器粉尘的团聚(联邦德国)	504
(八) 减少水泥厂污染气体的排放(联邦德国)	508
(九) 水泥熟料煅烧中排放的 NO_x 和 SO_2 (丹麦)	511
(十) 水泥煅烧的操作参数对氧化氮排放的影响(联邦德国)	514
(十一) 降低水泥回转窑的 NO_x (联邦德国)	518
(十二) 用粉磨兼烘干和旁路放风联合系统减少预热器中的碱和重金属(联邦德国)	522
(十三) 粉磨水泥时助磨剂的状况(联邦德国)	525
(十四) 降低水泥厂噪声的措施(联邦德国)	530
附录 VDZ 第三届国际水泥工艺技术会议报告索引	533

I. 生产工艺对水泥性能的影响

S.Sprung (联邦德国)

1. 引言

生产水泥时,不仅要想到能源的节约和生产成本的降低,而且还要想到环境保护的改善。但是,所采用的工艺措施又必须考虑到对水泥和混凝土性能的要求。近年来的发展愈来愈清楚地表明:水泥并不是成品,而是一种半成品,它将随后由一些部门用来生产经济耐用的建筑材料,即混凝土。对使用水泥有重要意义的性能有:需水量、凝结和硬化性能,以及自行硬化并发展至要求的强度,即使在水下也长期保持坚固和体积稳定的能力⁽¹⁾。对此起决定性作用的是水泥的成分和其组分的水硬性,以及水泥的粉磨细度和粒度分布范围。

本文讨论的是工艺措施和水泥使用性能之间的相互关系。第一部分谈熟料生产本身带来的影响。与此有关的主要是生料和熟料的成分以及煅烧和冷却的条件。自上届会议就这一题目的总报告发表以来,在这方面已有新的认识⁽²⁾。本文的另一个重点是探讨水泥粉磨对凝结和硬化的意义,其中考虑到了作为硫酸盐成分的废石膏的利用,添加剂的使用和粉磨方法对水泥细度和粒度分布以及对水泥均质性和稳定性的影响。

2. 熟料生产

2.1 入窑物料的化学成分

原料成分的稳定对熟料的煅烧状况及其性能起着决定性的作用,在考虑燃料灰分的情况下,利用石灰标准、硅酸率和铝氧率来调整化学成分。熟料相的种类和数量在很大程度上决定着水泥的性能。为了使原料混合物的成分保持稳定,不仅要对原料和煅烧产品进行不断的检测,而且还要用其结果来控制 and 调整工艺过程。为此,今天广泛采用由计算机控制的取样、制样和X射线荧光分析系统。

生产中采取的措施有:控制矿山开采和破碎机喂料情况,设置中间储存或混合堆场,并用间歇或连续均化库来均化生料^(3~9)。用化学成分标准偏差来表示的均化率是衡量均化效果的指标。在粗碎和中间储存中,均化率可能达到10~40%;在混合堆场中,可达75~90%;而在间歇均化的均化库中可达80~97%⁽¹⁰⁾。因此,现在有可能使熟料的石灰标准和其它两个率值的标准偏差分别下降至1.0和0.1以下⁽¹¹⁾。即使采用高灰分的烟煤作燃料时也能实现这种情况。当然,为了消除灰分对熟料成分的影响,应该有一个能经济开采且储量足够的高品位石灰石矿床供生产使用。

从下述实例中可了解到利用现代化监控装置可能达到的均化效果。研究是在一台日产

约1900吨熟料的窑上进行的。使用低灰分烟煤（含灰量10~12%，按重量计，下同）作燃料。图1所示是工厂化验室测得的窑喂料成分。所用的控制指标是铝氧率、硅酸率和石灰标准。每个点表示12个试样的日平均值，而每个试样又是取自2小时内的平均样。图内的水平虚线表示30天的平均值。针对煤灰分的掺入量和成分的变动来调整，就是说，为了进行补偿而需事先留出余量，因而使这些率值和石灰标准的标准偏差都比较高，它们分别为0.05、0.02、和0.80。

图2以同样的时间横座标和同样的比例来表示熟料的成分。由于针对灰分的掺入量和成分事先考虑了适当的余量，使铝氧率、硅酸率和石灰标准的平均值达到所希望的设定值。此外，铝氧率的标准偏差下降至0.02，石灰标准的标准偏差下降至0.50。从这些数值可以标出石灰标准的均化率约为38%。在煅烧过程中所以能得到均化，是由于窑喂料的成分能在短时间内根据煤的灰分含量和灰分成分的变化加以调整，并且灰分与入窑物料在煅烧过程中能保持均匀混合。当煤中的灰分含量大大超过10%时，最好另外再对燃料加以均化，如采用预均化堆场⁽¹²⁾。

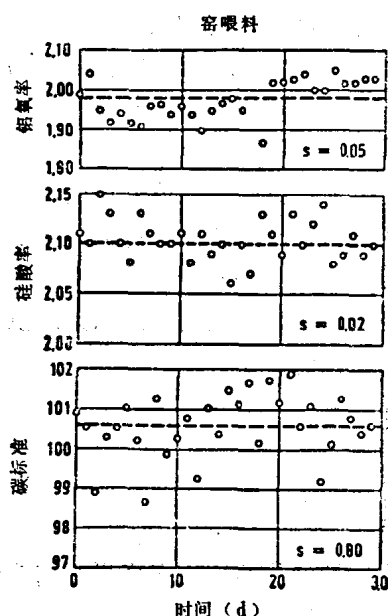


图1 窑喂料成分的波动范围

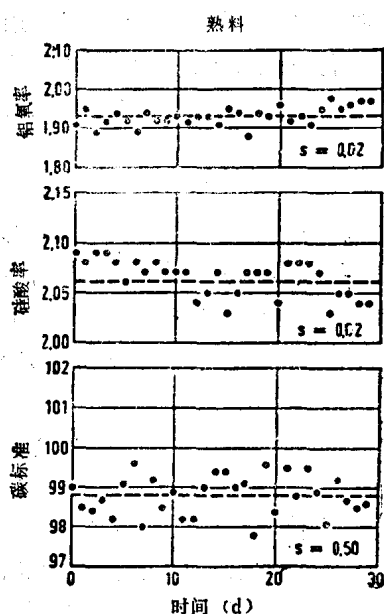


图2 熟料成分的波动范围

同样的考虑也适用于其它工业为水泥厂提供的废料或废燃料。如果额外的运输、储存和配料和均化成本允许的话，可以用它们来代替优质的一次能源⁽¹³⁻²¹⁾或天然石灰石⁽²²⁻²⁴⁾、粘土⁽²⁵⁻³¹⁾和砂子⁽³²⁾。在评价其利用的可能性时，不仅要考虑到它们对窑的运转、煅烧状况、有害物排放⁽³³⁾的影响，特别是要考虑对熟料和水泥性能的影响。

2.2 煅烧状况

2.2.1 细度和均质性

为了使烧结过程最佳化所采取的一切措施，其目的在于使生料具有有利于煅烧的性能，使单位能耗保持很低，并使所生产的熟料易于粉磨，而且要使得到的水泥符合标准要求并使性能保持高度稳定。生产实践不断证明，仅靠化学分析来评价煅烧状况是不够的。对组分完全反应起主要作用的，除了烧结温度，煅烧物料在预热器、分解炉和窑内的停留

时间以及窑内气氛外,还有入窑物料的矿物组成、粉磨细度和其组分的均匀分布。入窑物料粉磨较细,可使它在低于1450°C的温度下易于烧结,而在1450°C以上时粉磨细度就不再起主要作用了^(34~35)。粘土矿物、粘土页岩、云母或长石内化合的二氧化硅,其活性比石英要高,因而使预分解和烧结过程易于进行^(36,37)。

只有当原料中的方解石、粘土矿物和其它含SiO₂的组分本来就细颗粒形式存在且分布均匀时,才有可能节约粉磨能耗。所以,对于带粗颗粒石英的生料来说,为了改善其均质性和煅烧状况,必须将其磨得很细。W. Grigel、G. Oberheuser和A. Wolter在提交给这次会议的论文⁽³⁸⁾中对此提出建议:除了采用全化学分析以外,还应该通过显微荧光分析技术来检测生料的均质性并使粉磨过程达到最佳的程度。

石英的易磨性很差,它会在辊式磨的粉磨流程中富集,使粉磨部件严重磨损并导致生料成分的离析⁽³⁹⁾。这种离析现象会恶化煅烧状况,破坏窑的正常运转和危害水泥性能的稳定性,特别是由于阿利特形成量的减少而影响强度的增长⁽⁴⁰⁾。如果将石英与粘土和石灰石分别细磨的话,会大大地改善煅烧状况^(34,41)。但是,这一措施的重要先决条件是,混合后生料的均质性应该和一起细磨后的一样。在多数情况下这一措施需要消耗较多的能量。

2.2.2 灰分的掺入

烟煤与通常是低灰分和高钙量的褐煤相反,如果其灰分的影响无法通过生料成分的调整加以消除的话,它会使煅烧物料的化学成分发生明显变化。图3表明了灰分含量达30%且灰分中Fe₂O₃含量较高的(约20%)的鲁尔煤对熟料石灰标准和率值的影响程度。计算是以单位燃料热耗约为3360kJ/kg(800kcal/kg熟料)为依据的。如果用无灰分燃料在1450°C时烧得的熟料,其石灰标准为100的话,那末,当煤的灰分含量为30%时,石灰标准下降至94。硅酸率和铝氧率也相应下降。至于因此而出 现的标准强度下降,则可通过提高水泥的粉磨细度加以消除。

图4表示熟料液相比比例与煤中灰分含量的关系。从中可以看到,灰分含量在10%以下时,熟料液相量增加很少;但是,当灰分含量较高时,熟料液相量增加至26%以上。提高熟料液相比比例原则上可望改善煅烧状况^(42,43)。然而看来这种情况只有在使用天然校正原料时才会发生。随窑废气或通过二次燃烧系统进入旋风预热器的灰分颗粒在那里与化学成分均匀的煅烧物料相混合^(40,45)。由于灰分的反应性很差,在烧结温度下的停留时间又太短,而且灰分含量很高,就会在熟料的相结构方面出现不均质的现象^(46,49)。在使用块煤进行预分解⁽⁴⁷⁾,或采用富碳飞灰作原料组分^(50,51)或利用含石墨的废燃料时,都存在着类似的情况。在某些情况下,由于不均匀而形成大量贝利特和游离石灰,再加上还原的燃烧条件,就会使熟料的强度明显地下降。此外,凝结时间也受到影响⁽⁴⁸⁾。

在立波尔窑内,当煤的灰分含量限于15%左右时,即使熟料球粒表面灰分吸收不均匀,实际上对性能几乎没有影响⁽⁴⁴⁾。旋风预热器窑则不同,为了在化学上消除灰分的影响,事先将石灰标准配得较高,灰分沉积在已经形成球粒的熟料颗粒上有可能引起相结构方面的非均质现象⁽⁵²⁾。

2.2.3 循环过程

次要组分碱、硫和氯的循环过程影响着煅烧状况、窑的运转、有害物排放和熟料性能。在利用废料时尤其要注意到这一点。其它次要组分和微量组分(如氟化物或重金属)只是在其浓度超过0.02~0.05%时,对熟料和水泥性能才有明显的影响。

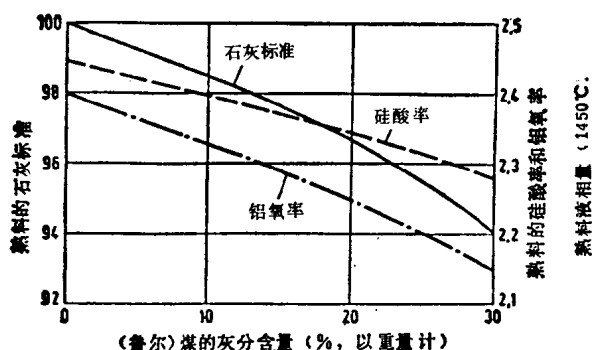


图 3 烟煤的不同灰分含量使石灰标准、硅酸率和铝氧率变化的情况

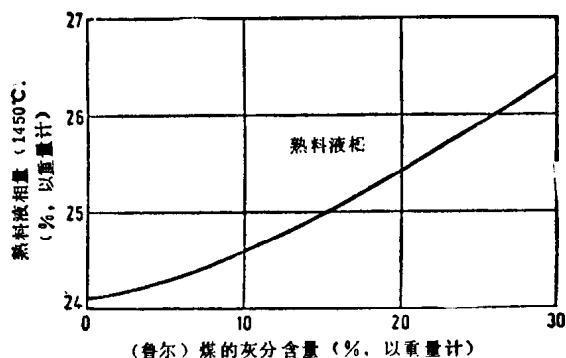


图 4 随燃料进入的灰分增加时液相量的变化

当窑的气氛是氧化气氛时，碱和硫在很大程度上结合在熟料中。当碱量过剩时，硫将结合在硫酸碱 (K_2SO_4 、 $(K_1Na)SO_4$ 、 Na_2SO_4 、 $3K_2SO_4$) 中，而未与硫结合的碱主要是结合在 C_3A 内，部分也结合在硅酸盐内。当硫过量时，则将形成硫酸钙 ($CaSO_4$) 和钾钙硫酸盐 ($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$)^(54,55)。另外，硫酸盐还能结合到硅酸钙内，主要是结合到贝利特内^(56,57)。这些相的热稳定性的先决条件是窑内气相中有相当高的 SO_2 分压。

硫酸碱是不能与熟料液相混合的。但是，它在一定程度内改善了生料的煅烧性能。当碱含量超过1.5%和有过量硫存在时，煅烧性能明显地恶化。熟料质量因阿利特含量下降和硫酸碱含量增加而受损^(58,59,64,68,69)。显然，阿利特含量低的原因是由于 C_2S 被 SO_3 所稳定，从而促进了贝利特熟料的形成^(56,57)。此外，碱和硫循环的增加会引起窑进料区结皮和结圈现象增加⁽⁶⁰⁻⁶²⁾，粉尘循环也加剧⁽³³⁾。

碱的结合方式对熟料的性能有不同的影响^(55,56,58,59,63,64,68,69,71)。当硫低时，过量的碱主要结合在 C_3A 内。在熟料成分、粉磨细度和粒度分布不变的情况下，高的碱含量会导致早期强度提高，而28天的标准强度下降。强度之所以下降，是由于 C_3A 反应性提高和溶于拌和水的碱含量增加^(67,73)。通常只有当硫酸盐成分调节到对 C_3A 的反应性非常合适时，水泥的凝结性能才能符合标准要求。然而，为获得标准稠度的需水量随着 C_3A 转化量的增加而增加。

碱的高度硫酸盐化（即熟料中大部分化合成硫酸盐）在一定程度上降低了 C_3A 的反应性。经验认为，出于运转、有害物排放和质量等原因，当碱的总含量较高时，硫酸盐化程度为40~70%，当碱的总含量较低时，硫酸盐化程度达90%左右，是有利的^(67,70)。事实证明，在这个范围内，标准强度的发展与硫酸盐化程度基本无关⁽⁶⁴⁾。由此可知，在采用含硫量高且波动大的废料时，需要确定熟料内碱的最佳的硫酸盐化程度，并且为了稳定熟料性能，还要对此不断进行调整。

在立波尔窑和旋风预热器窑内，可通过破坏循环过程使熟料的碱含量降低到一定程度^(2,33,60,72-74)。为了生产“低碱”水泥，通常还需要提高碱的挥发性。G.D.Jones和E.R.Hansen在提交给会议的论文中谈到了这一点⁽⁷⁵⁾。

一般说来，氯循环对熟料的性能并无显著影响，因为熟料与 Cl^- 的结合平均低于0.05% Cl^- 。但是，当 Cl^- 随生料进入的数量超过0.015%时，很快就会形成能干扰窑运转的循环现象。因此，需要限制使用富氯燃料，或者安装旁路系统^(33,60,72)。

2.3 烧结过程

2.3.1 加热速度

根据最近的研究, 加热速度快会加速熟料的反应过程。这首先是由于在生料的粉磨细度和均质性已定的情况下分解后产生的氧化物反应性较高。由于缓慢加热而再结晶的 CaO 愈少, CaO 和 C_2S 在固态下并且在出现液相后反应生成 C_3S 的过程就能进行得愈快, 愈充分^(75,85)。 C_3S 的生成还会因灰硅钙石 ($2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$) 而加快^(46,47)。对于工业煅烧过程来说, 物料在分解后尽可能快地加热至烧结温度, 看来是有利的。A. Wolter⁽⁷⁷⁾ 在提交给会议的论文中讨论了这方面的技术可能性。此外, 根据目前已知的研究结果, 快速而又充分煅烧的熟料, 因其 C_3S 含量高且粒度小, 可具有较好的水硬性和易磨性。

2.3.2 温度

按目前的工艺技术, 工业生产的熟料仍然是在温度约为 $1400\sim 1450^\circ\text{C}$ 的氧化气氛中烧结的⁽⁷⁶⁾。由这种熟料生产的水泥符合当今质量标准的所有要求。温度超过 1450°C , 在技术上毫无意义。通常能源的消耗随着对熟料和水泥质量的要求提高而增加。

近年来频繁研究低钙原料的低温煅烧, 目的是为了节约燃料和粉磨能耗并在烧结带火焰范围内减少氧化氮的形成。如果石灰标准由 100 降至 90 的话, 那末, 以理论需热量表示的正常成分生料的反应焓将降低约 5%。假设冷却机的热损失仍然不变, 可使每公斤熟料节约燃料的绝对热耗值约 150kJ 。其原因是: 不仅由于理论需热量降低, 而且由于燃料用量减少, 使窑系统的废气热损失也降低。但是, 这种生料成分的改变, 也影响到熟料的性能。为了能够达到与高钙熟料的水泥同样的强度, 必须将低钙熟料的水泥磨得更细。因此可以想到: 节约的燃料热耗至少有部分被粉磨时增加的电耗所抵消。

在使用石灰标准为 80 和 80 以下的生料时, 理论需热量进一步降低。在这种成分的物料中, 作为水硬活性相存在的, 除了铝酸盐以外, 仅有贝利特。为了使贝利特稳定, 需要外来离子, 尤其要求在高温范围内有每分钟超过 100K 的很高的冷却速度^(57,68,78,79,81,82)。对于粒度分布比较宽的熟料来说, 在窑的预冷带和目前使用的冷却机内要求达到上述数量级的冷却速度, 不是没有问题的。此外, 高速冷却时对工业窑燃料消耗的影响, 尚未作过详细研究。在这方面, 冷却空气需要量和它对二次空气温度和过剩空气系数的影响将起重要的作用。

除此以外, 必须考虑到这种成分的熟料所具有的水硬活性相当低, 即使有可能生产强度等级为 Z35 的波特兰水泥, 对这些水泥必须磨得相当细, 从而就要提高粉磨的电耗。还必须注意到的是: 高的比表面积会损害其施工性能。至今还有这样一个问题不清楚, 即: 是否能在粉磨低钙熟料的水泥时使用外加剂使其达到同样的强度等级。U. Ludwig 和 R. Pöhlmann⁽⁷⁹⁾ 在这次会议上提出的论文中介绍了石灰标准很低时对煅烧状况和熟料与水泥性能的影响。

要是不改变熟料成分的情况下改善煅烧状况, 唯一的办法是使用助熔剂和矿化剂。但是, 模型计算表明: 烧结温度降低 200K 时, 在工业设备上仅能节约燃料 5% 左右。而在这种节约的背后, 却要矿化剂的购置、堆存和计量以及粉磨水泥等方面支出额外的费用。

2.4 熟料冷却

熟料的冷却速度对水泥的性能有相当大的影响^(2,34,78,81~87)。为了尽可能完整地保持

C_3S , 必须将熟料非常快地从烧结温度冷却到 1200°C 左右。在这个过程中, C_3A 和 C_4AF 相应该结晶成尽可能细小的颗粒, 但不得凝固成玻璃体。与 C_4AF 共同生长的细颗粒 C_3A 晶体与拌和水的反应, 要比冷却速度慢时形成的粗颗粒 C_3A 晶体来得慢。快速冷却时即使 MgO 含量较高, 对安定性也不会产生不良影响。高温范围内的快速冷却通常会降低水泥的需水量, 加上粉磨水泥时硫酸盐成分的合理调整, 熟料中 C_3S 和 C_3A 的含量愈高, 对凝结性能和强度增长愈有利。此外, 在快速冷却的熟料内形成的细小的阿利特颗粒能降低粉磨阻力, 从而减少粉磨水泥时电能的消耗。

水泥窑高温区内的冷却速度在很大程度上取决于熟料粒度和窑内预冷带的长度。由于冷却机热荷载能力过大而要求的预冷带愈长, 熟料的冷却速度愈慢。此外, 为了有利于能量平衡而降低冷却空气量以及降低冷却空气或二次空气与熟料之间的温差, 也会降低冷却速度。这首先会发生在带预分解装置和三次风管的现代化窑系统上, 如果熟料在窑内的预冷却只能依靠需要作为窑的主燃烧装置的燃烧空气用的二次空气的话。

在这方面重要的还有煤和其它废燃料分别用作一次燃料或二次燃料。如果由于煤灰而大大提高了熟料液相的比例以及如果熟料又是缓慢地预冷却时, C_3S 含量将由于再吸收而可能急剧降低, C_2S 和 C_3A 的含量则相应地提高⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾。熟料液相内氧化铁含量较高时, 会使熟料颗粒变粗, 从而又促使冷却速度变慢。根据今天的技术条件, 通过这样一些工艺上的措施, 如提高煤粉火焰温度, 使用优质低灰分煤和缩短窑内的预冷带, 可以避免对熟料质量的不良影响⁽⁴⁵⁻⁸⁸⁾。但是, 要完全弄清楚这些关系, 需要进一步对相当于实际工业装置的冷却速度问题进行系统研究。另一方面, 在 1250°C 以下的温度范围内, 冷却速度似乎对熟料质量无多大影响⁽⁸⁹⁻⁹⁰⁾。

3. 水 泥 粉 磨

3.1 引言

粉磨是工艺流程中的又一个重点, 它对水泥的性能影响很大。这不仅适用于波特兰水泥, 而且也适用于掺混合材的水泥。为控制性能而需考虑的因素通常有原始物料的成分及其数量配比、比面积和粒度分布。目的是生产出性能稳定和质量可比的水泥。

如果一批试样在性能方面差异很小的话, 就可认为这种水泥是均质的; 如果在不同时期提供的几批试样都具有相同的质量, 而且彼此差异很小的话, 表明这种水泥是高度稳定的。水泥性能的稳定不仅取决于主要组分和次要组分的配比准确。为了达到这样的准确度, 必须在粉磨前了解原始物料, 特别是混合材, 在性能方面的波动程度, 以便必要时通过混合料堆场或储库的均化作用而减少其波动, 此外, 还可在粉磨过程中采取控制措施加以校正⁽⁹¹⁾。

3.2 原始物料

3.2.1 熟料

粉磨水泥时在数量 and 性能上最为重要的原始物料是波特兰水泥熟料。它的性能在很大程度上是由入窑物料的成分并通过煅烧过程来决定的(参阅第2节)。它直接影响到波特兰水泥的性能。对于掺混合材的水泥来说, 熟料还作为潜在水硬性反应的激发剂和火山灰反应的反应剂。

3.2.2 矿渣

矿渣是波特兰矿渣水泥的主要组分(在德国称之为“高炉水泥”和“铁波特兰水泥”)。在一些文献中已综合介绍了生产工艺对其化学和物理性能的影响^(91~94)。矿渣是一种潜在水硬性材料,它要求硬化时受碱和/或硫酸盐激发。激发剂是溶解于水泥拌和水中的碱、由于溶解平衡而存在的氢氧化钙以及掺入水泥中的硫酸盐成分。看来高的碱浓度会削弱熟料为波特兰矿渣水泥在强度方面作出的贡献⁽⁹⁵⁾。矿渣比较容易受到激发以产生水硬性的硬化作用,从水泥储存寿命的观点来看可能是一个缺点。如果在潮湿条件下形成碱性溶液,则未经粉磨的水淬矿渣只能储存有限的时间才不会使其质量恶化。类似的情况也适用于含有硫酸盐成分的粉磨水淬矿渣。

在波特兰矿渣水泥中的主要水硬性硬化剂是硅酸钙水化物,它保证在硬化水泥浆和尚未完全水化的矿渣颗粒之间的坚固粘结^(94,96,97)。除了 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 含量以外,矿渣中95%以上的玻璃体高含量是其重要的质量标志。

3.2.3 火山灰

天然和人造火山灰不能独立硬化。但是,有碱性活化剂存在且水分足够时,经较长时间水化作用后,会发生强度增长^(97,99,101,105)。活性二氧化硅的含量至少要25%,其火山灰作用才足以满足结构要求。

在多数情况下天然火山灰来源于火山作用。可利用的人造火山灰主要是火力发电站的粉煤灰。经证实,由于煤的种类和产地、燃烧室温度、燃烧条件和锅炉荷载情况不同^(98~100),来自湿排燃烧炉、干灰式燃烧炉和沸腾层燃烧炉的粉煤灰在化学成分、比表面积、粒度分布和火山灰活性方面差别很大。由于它的活性低,粉煤灰实际上像惰性填充剂那样并不参与初期的水泥反应。但粉煤灰的次要成分则例外,如较高含量的水溶性硫酸盐,它能影响水泥的最佳硫酸盐含量并导致快硬。具有相当高的比表面积和良好的粒度分布的粉煤灰可以改善水泥浆和混凝土的流变性能和结构。

3.2.4 填充剂

属于这类填充剂的是经过选择的天然或人造的无机矿物材料,它们经细磨后因其粒度分布情况而能改善水泥的流变性能。如石灰石这样的填充剂仅在很小的程度上参与水化反应。能否用作填充剂的重要标准是矿物本身的强度和孔隙率、与硬化水泥浆体的结合情况,对混凝土结构的影响以及与此有关的混凝土抗碳酸盐化和抗冷冻的能力。对确定矿物材料能否用作填充剂的合适的试验方法所进行的研究工作尚在进行中⁽⁹⁷⁾。

3.2.5 硫酸盐成分

用来控制水泥的凝结时间的是硫酸钙。通常采用的是天然石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和无水石膏($\text{CaSO}_4 \text{ II}$)。随着粉磨方法和粉磨过程中产生的粉磨物料温度不同,石膏会脱水而成为易溶解的半水化合物($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)和可溶的无水石膏($\text{CaSO}_4 \text{ III}$)。最近成功地试用来自烟气脱硫系统和化工系统的石膏和无水石膏代替天然硫酸盐成分。代替的先决条件是高度的均匀性,杂质含量低及其便于储存与计量的制备程度。亚硫酸钙($\text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)含量高时会影响水泥的施工性能,在某种程度上还影响水泥强度的增长^(105~110)。

水泥的硫酸盐含量在有关水泥标准中有所限制。硫酸盐成分的种类和数量应针对熟料中 C_3A 的含量和 C_3A 的反应性能来合理调整,对于掺混合材的水泥来说,则要针对熟料

的比例和混合材的品种以及水泥的比表面积和粒度分布来调整⁽⁶⁵⁾。最佳凝结性能的先决条件是硫酸盐成分在水泥中的均匀分布。这在技术上只有通过与水泥组分一起粉磨才能达到。有时候由于不同水泥的不正确的混合或不正确的采用混合材或外加剂,使原已调整好的凝结性能遭到严重破坏。

3.3 粉磨细度和粒度分布

在实践中,水泥的粉磨细度通常是根据勃氏法确定的比表面积来评价的。但是,由于在比表面积相同时其粒度分布可能不一样,单用比表面积来表示粉磨细度是不够的,因此还得用RRSB颗粒级配图上粒度分布曲线的位置参数 x' ●(它是细颗粒比例的量值)和斜率 n 作为补充指标。在水泥的粒度分布参数和使用性能之间存在着密切的关系^(2,112~117)。

在其它条件相同的情况下,比表面积愈高和位置参数 x' 愈小,而粒度分布的斜率 n 保持不变时,水泥硬化得愈快,达到的强度愈高。此外,研究工作进一步表明:在强度相同时,如颗粒级配图内的相应曲线具有较高斜率 n 的话,波特兰水泥的比表面积可以降低。这是由于在粒度分布范围变窄的情况下,细颗粒比例提高或位置参数 x' 值降低。根据现有的知识,在熟料成分一定和硬化条件正常的情况下,标准强度的增长主要决定于位置参数 x' 的大小。对于工业生产的水泥来说, x' 值在15和30 μm 之间,它代表在斜率值处于0.7~1.2范围内时一定时期内进行水化的细颗粒比例,因而也就是标准强度的代表性指标^(116,117)。但是,由于根据混凝土中水泥的施工性能而提出的额外要求,使粉磨粒度分布窄的波特兰水泥受到限制。因此,仅有标准强度还不足以作为考虑的指标^(113,119)。

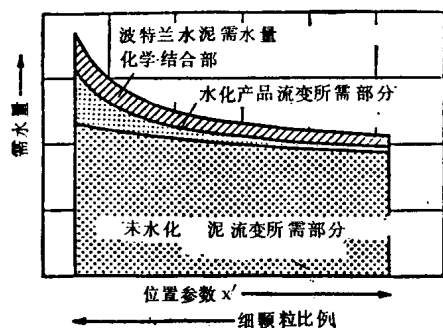


图5 粒度分布对具有标准稠度的波特兰水泥浆中水结合的影响

在其它条件相同的情况下,需水量也受水泥比表面积和粒度分布的影响。但是,为此而确定的指标与为强度而确定的不同。从图5所示的最新研究成果可知,为使水泥浆达到标准稠度的需水量随着细颗粒比例的增长而增长,亦即当粒度分布曲线斜率 n 不变时,它随着位置参数 x' 的下降而上升。需水量由三部分组成。一小部分水是化学结合在静止期开始前生成的水化相内。这一部分在图上用窄的阴影区域表示。它取决于 C_3A 转化量的大小。在熟料成分一定时, C_3A 的转化量随水泥中细颗粒比

例的增长而增长。在 n 值不变而位置参数 x' 变小时,或者水泥的比表面积不变而粒度分布范围变窄时,就出现这种情况。

大部分拌和水是为了获得标准稠度出于流变原因而需要的,其中少量(图中加较细的点表示的区域)用于湿润在熟料颗粒上生成的水化产品并填充水化相之间的孔隙。当 C_3A 的转化量较大时,这部分水和化学结合水的量就随着水泥中细颗粒部分增加而增加。当硫酸盐成分已按照 C_3A 的转化量调整得最合理时,总需水量中这两部分水量处于最小值。此外,绝大部分由于流变原因所需的水(用较粗的点表示的区域),像存在惰性材料一样,用于湿润熟料颗粒并填充颗粒之间的孔隙。它相当于0.2的水灰比。类似的关系也适用

● RRSB粒度分布曲线在双对数坐标上为一直线,它有两项特征参数: x' 和 n ; x' 为直线上累计筛余为36.8%时的粒径, n 为直线的斜率。 x' 用于确定直线的位置,故后者又称为位置参数。——校者注

于水泥灌浆的流动性⁽¹¹⁹⁾和混凝土的和易性。

3.4 粉磨方法

水泥获得的比表面积和粒度分布在很大程度上取决于选用的粉磨的方法，在一定程度上可以通过粉磨设备的操作加以控制。

通常在开路系统中粉磨至比表面积约为 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ （勃氏值）的波特兰水泥具有较宽的粒度分布。如果采用特殊形状、大小和级配的研磨体，可在一定限度内改变水泥的粒度分布。操作经验表明，单独的、彼此串联的或与闭路粉磨系统串联的开路磨也可以用来生产粉煤灰水泥。对此，E. Stoltzenberg Hansson在提交给会议的论文中已有报导⁽¹²¹⁾。从这些以及早先的研究中得到的一个重要成果是^(122,123)：熟料和石膏一起粗磨后接着与20%的粉煤灰一起细磨，这对电耗、水泥性能及其稳定性会产生良好的影响。

细度较高的水泥和掺混合材的水泥照例是在闭路粉磨系统上生产的。通过对粉磨过程以及对选粉机的设计特点和操作方式进行合理调整，可以有目的地改进波特兰水泥的强度增长。N.M. Hephner和M.S. Sumner⁽¹²⁴⁾以及O. Knobloch、G. Blasczyk和H. Eickholt⁽¹²⁵⁾在会议报告中谈了这方面的内容。

虽然水淬矿渣比熟料难磨而天然火山灰或石灰石则较为易磨，但是在操作条件稳定的情况下可以遵照要求的成分、均质性和稳定性生产出具有不同组分的水泥。这点已被在各种闭路粉磨系统上进行的平衡研究所证实⁽¹¹³⁾。另外，在粉磨粉煤灰水泥时，从节约能耗的观点来看，将已成细颗粒的粉煤灰是喂入磨机细仓内还是喂入闭路系统选粉机的斗式提升机内，没有什么差别。

为了达到强度级为Z35的波特兰水泥的强度水平，必须把掺混合材的水泥磨得较细，比表面积约高 $500\sim 1500\text{cm}^2/\text{g}$ （勃氏值）。由于粉煤灰的水硬性较低，它在水泥中的比例通常不超过20~30%。作为实际上不参予强度增长的填充剂来说，水泥中粉煤灰的比例应该是15%，最多是20%。

当熟料与较易粉磨的混合材一起粉磨时，后者往往集中在细颗粒部分。像粉煤灰和石灰石填充剂等都出现这种现象。根据H.G. Ellerbrock、S. Sprung和K. Kuhlmann在提交给会议的论文中阐述的初步研究结果⁽¹²⁶⁾表明：较易粉磨的石灰石比例即使只掺入10%时，需水量也明显减少。这不仅由于水硬性的熟料部分得到“稀释”，还由于熟料较粗的颗粒级配形成的孔隙被细颗粒的石灰石所填充，其结果是硬化的水泥浆体具有相当密实的总体结构。如果最细颗粒部分的体积明显超过熟料颗粒之间存在的孔隙的体积，而混合材本身却具有较高的孔隙率或者甚至自己具有很窄的粒度分布，从而增大整个颗粒体的孔隙体积时，需水量并不随混合材比例增加而进一步减少，而是反而增加。在这种情况下，就需要有较多的水用于湿润细颗粒表面、填充孔隙或填充新增加的孔隙体积。由于在一定程度上粉磨物料组分的粒度分布可以通过粉磨过程加以控制，因此可以根据每一具体情况确定细颗粒的需要量，以便使水泥的需水量减至最少。这些结论也可以从有关在闭路粉磨系统内研究火山灰的粉磨状况以及在辊式磨内粉磨矿渣和波特兰/石灰石水泥的研究中得到。J.R. Baragano Coronas和P. Rey Y Vazquez de la Torre⁽¹²⁹⁾以及W. Leyser、P. Hill和H. Sillem⁽¹³⁰⁾在其提交给会议的论文中介绍了这方面的内容。

在辊式磨内粉磨的波特兰水泥，其粒度分布曲线相当陡，从而使能源得到较好的利用。但是水泥的使用性能不太好^(131~135)。因此，为了在不掺填充剂的情况下改善波特兰