

水泥熟料的烧制过程

1 生料的干燥、脱水与预热

(1) 干燥

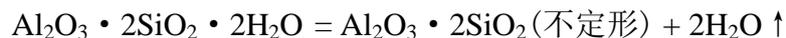
生料的干燥是指：脱除生料中物理水分(自由水)的过程，新型干法水泥生产技术所用生料的水分一半不会超过 1%。在 100℃时，每蒸发 1kg 物理水所需要的汽化潜热高达 2253.7kJ。

(2) 脱水

生料的脱水是指：脱除生料中化学水分(化合水)的过程。即，生料中黏土质矿物分解并且释放其化合水的过程。水泥生料中的化合水一般分为两种：其一是以水分子的状态吸附在黏土质矿物层状结构中的“层间水”；其二是以 OH⁻状态存在于含水矿物晶体结构中的“结晶水”，结晶水也叫做：化学结构水，或称为：配位水。

当生料温度达到 100℃，层间水就可以排除；然而，只有生料温度达到 450℃以上时，才能够排除结晶水。

当生料温度升高到 450℃时，主要的黏土质矿物——高岭石(Kaolinite, 简洁化学式为： $AS_2 \cdot 2H_2O = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)将会发生脱水反应。这个反应的热效应为：每 1kg 高岭石吸热 932kJ，其反应的化学方程式为：



失去结晶水高岭石被称为：偏高岭石(Metakaolinite)。刚刚形成的偏高岭石呈无定形态，所以，其化学反应的活性很高。但是，当升温至 970~1050℃时，无定形态的偏高岭石就会转变为具有稳定晶体结构的莫来石晶体，这时，其化学反应活性大大降低。因此，如果能够采用急烧措施(快速加热升温)，使偏高岭石来不及转换为莫来石，便与其他氧化物形成水泥熟料矿物。这对于“节能减排”以及提高水泥熟料的质量是有利的，这也是为什么人们一直在探究快烧水泥工艺的根本缘由所在。

(3) 预热

水泥生料的预热就是被加热升温，在升温过程中同时完成上述的干燥过程与

脱水过程。然后，继续预热升温到碳酸镁与碳酸钙的分解温度。

2 生料中碳酸盐的分解

生料中的碳酸镁与碳酸钙发生剧烈分解反应的温度分别是 590℃ 与 890℃，它们都是强吸热反应，其中，CaCO₃ 分解是水泥熟料形成的最大耗热过程。



上述的这两个分解反应都是可逆反应，因此，生料中碳酸镁与碳酸钙的分解程度不仅与温度有关，也与废气中的 CO₂ 浓度(用 CO₂ 分压来表征)有关。所以，加强通风来降低废气中的 CO₂ 浓度对于缩短碳酸盐分解的时间，提高分解反应的完全程度是极其有利的。

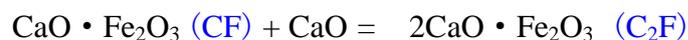
3 生料中的固相反应

生料中 CaCO₃ 分解生成的高活性 CaO 与其他氧化物通过固相反应最终形成硅酸二钙(C₂S = 3CaO · SiO₂)、铝酸三钙(C₃A = 3 CaO · Al₂O₃)、铁铝酸四钙(C₄AF = 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃)。具体的化学反应方程式为：

800~900℃时：



900~1100℃时：



1100~1300℃时：





由上述化学反应方程式，可以看出：生料中的固相反应为化合反应，所以，生料中的固相反应是放热反应，其最终的产物是硅酸二钙 (C_2S)、铝酸三钙 (C_3A)、铁铝酸四钙 (C_4AF)。

按照国家标准 GB/T 26281—2010《水泥回转窑热平衡、热效率、综合能耗计算方法》，通过固相反应形成硅酸二钙、铝酸三钙、铁铝酸四钙的热效应(放热)为：每 1kg C_2S 矿物的形成热(放热)为 610 kJ；每 1kg C_3A 矿物的形成热(放热)为 88 kJ；每 1kg C_4AF 矿物的形成热(放热)为 105 kJ。

关于影响生料中固相反应的主要因素，**第一**，生料粉越细，生料粉越分散、分散得越均匀，就越有利于生料中各成分之间的充分接触，也就有利于固相反应的进行。**第二**，原料中含有燧石、石英砂等结晶态二氧化硅时，或者方解石结晶粗大时，它们的晶格难以被破坏，这样会使固相反应困难，其反应速率明显降低，上述熟料矿物难以形成。**第三**，提高生料温度会使反应物的质点能量增大，从而加快这些质点的扩散速率和化学反应速率，这是有利于生料中固相反应的进行。当然，由于固相反应时离子的扩散与迁移需要一定的时间，因此也必须要有足够的生料停留时间来使固相反应进行完全。**第四**，在水泥熟料中添加少量的矿化剂，能够改善水泥的易烧性，从而加速固相反应，加速水泥熟料矿物的形成，这样是有利于降低水泥熟料的烧成热耗、提高窑系统的热效率及增加水泥产量。矿化剂加速固相化学反应的主要表现是：① 通过矿化剂与反应物形成固溶体使它们的晶格活化，从而增强其反应能力。② 另外的原因也可能是，矿化剂会与反应物形成低共熔物，从而迫使生料在较低温度下出现液相，这样会加速质点扩散以及对于固相的溶解作用。③ 还有可能的原因是：矿化剂会促使反应物断键，从而提高固相反应的速率。鉴于以上这三个原因，复合矿化剂的效果会更好。还有，引入晶种、合理地利用原料中的微量元素也可以达到矿化剂的某些效果。

4 液相形成与熟料烧结

水泥熟料中的硅酸三钙 (C_3S) 的形成需要在液相中进行，当温度达到 1300°C 时， C_3A 、 C_4AF 以及 R_2O (Na_2O 、 K_2O) 等熔剂矿物会产生液相， C_2S 与 CaO 会很快被这些高温液相所溶解，并进行化学反应而形成 C_3S 矿物。具体的化学反应

方程式为：



该反应被称为水泥熟料的“液相烧结反应”，或简称：烧结反应，也叫做：石灰回吸反应。该反应式在 1300~1450℃ 的温度范围内进行的，故而将该温度范围称之为水泥熟料“烧成温度范围”。特别是，在 1450℃ 时，该反应十分迅速，因此将该温度称为水泥熟料的“烧成温度”。

关于影响水泥熟料烧结反应的因素，第一，水泥熟料烧结反应所需要的反应热甚微，但是，它所需要的温度却很高。这也就是说，水泥熟料烧结反应需要的是“温度位”，基本上部需要外加热量。所以，液相形成与高温是确保水泥熟料烧成质量的两个关键因素。第二，要使水泥熟料烧结反应进行的完全，就需要有一定的反应时间，一般为 10~20min。第三，液相量越多、液相黏度低，有利于 C₃S 矿物的形成，但是，这也容易在回转窑内形成结圈、结蛋等异常操作事故；反之，液相量少，则不利于 C₃S 矿物的形成。一般来说，将回转窑内的将液相量控制在 20%~30% 为宜。

但是，要注意：当水泥熟料的温度降低到 1300℃ 以下时，液相便开始凝固。这样，由于烧结反应完成的不完全而没有参与反应的 CaO 便会随着温度的降低而凝固在水泥熟料中，这部分 CaO 被称为“游离氧化钙”，习惯上用符号“f-CaO”来表示。还有，为了将这部分“游离氧化钙”与其他原因形成的“游离氧化钙”相区别，将这部分 f-CaO 称之为：一次游离氧化钙。它对于水泥的安定性有重要影响。

5 水泥熟料的冷却

水泥熟料在回转窑内烧成之后，其温度很高，尽管经过回转窑内的冷却带，其温度会有所降低，但是，从回转窑进入冷却机时的温度仍然高达 1300℃ 左右。为此，还需要对其进行快速冷却。对于高温的水泥熟料进行快速冷却，既有利于改善水泥熟料的质量，提高水泥熟料的易磨性，还能够回收高温水泥熟料中的余热，从而降低水泥熟料的实际烧成热耗（即提高水泥熟料烧成系统的热效率），还便于水泥熟料的输送与贮存。

以下就是关于水泥熟料的冷却对于水泥熟料质量影响的探讨。

第一，快速冷却水泥熟料能够防止或减少 C_3S 的分解： C_3S 在 $1250^{\circ}C$ 时会分解成为 C_2S 与 $f-CaO$ ，这样所产生的“游离氧化钙”被称为：二次游离氧化钙。二次游离氧化钙虽然对于水泥的安定性没有很大的影响，但是却降低了水泥熟料中 C_3S 的含量，这会影响到水泥熟料的强度。所以，需要对水泥熟料急冷来快速越过 $1250^{\circ}C$ 这个温度线，以使水泥熟料中保留较多的 C_3S 矿物。

第二，快速冷却水泥熟料能够防止或减少 C_3S 的晶粒长大：晶粒粗大的 C_3S 矿物会使水泥熟料的强度降低而且难以粉磨，急冷水泥熟料可以避免 C_3S 的晶粒长大。

第三，快速冷却水泥熟料能够防止或减少 C_2S 的晶型转变： C_2S 有多种不同的结晶形态，而且各个晶型之间会相互转化。当水泥熟料的温度在 $500^{\circ}C$ 以下时， β 型 C_2S ($\beta-C_2S$) 会转换为 γ 型 C_2S ($\gamma-C_2S$)， $\beta-C_2S$ 的密度为 $3280kg/m^3$ ， $\gamma-C_2S$ 的密度为 $2970kg/m^3$ 。所以， $\beta-C_2S$ 转化为 $\gamma-C_2S$ ，体积便增大 10% 左右，体积增加会产生膨胀应力，从而引起熟料“粉化”现象。而且， $\gamma-C_2S$ 几乎没有水化强度，因此，粉化熟料属于废品。水泥熟料急冷则能够防止 $\beta-C_2S$ 转化为 $\gamma-C_2S$ 。

第四，快速冷却水泥熟料能够防止或减少 MgO 的晶相析出：水泥熟料慢冷会使 MgO 结晶为方镁石，结晶方镁石的水化很慢，往往几年后还在水化，而且其水化产物的体积会增大，从而使硬化后的水泥制品发生膨胀而遭受破坏。急冷水泥熟料可以使 MgO 熔结于玻璃体中，或者结晶为细小的方镁石晶粒，其水化速率与其它成分相当，不会产生较大的破坏作用。

第五，快速冷却水泥熟料能够防止或减少 C_3A 的晶相析出：结晶型的 C_3A 水化后容易产生快凝现象，水泥熟料急冷后，可以防止或减少 C_3A 晶相析出，从而避免水泥的快凝现象发生，同时还可以提高水泥的抗硫酸盐性能。