

文章编号:1007-9629(2021)05-1117-06

评价方法及若干因素对水泥生料易烧性的影响

刘鹏飞¹, 王亚丽², 王图强¹, 吴学谦¹, 郝利炜¹

(1.北京建筑材料科学研究总院有限公司 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041;2.北京工业大学 材料与制造学部,北京 100124)

摘要:介绍和对比了GB/T 26566—2011《水泥生料易烧性试验方法》和拉法基 K_{1450} 易烧性指数法的测试方法和评价体系,并采用 K_{1450} 易烧性指数法对中国北方地区26条生产线中水泥生料的易烧性进行了测试和评价,同时研究了率值对水泥生料易烧性的影响规律.结果表明:GB/T 26566—2011方法有待进一步改进和完善,而 K_{1450} 易烧性指数法更为便捷、直观和实用,在一定程度可作为GB/T 26566—2011方法的补充;中国北方地区26条生产线中水泥生料的易烧性指数平均值为76,其中15%生产线的水泥生料易烧性被评价为“很好”,42%和31%被分别评价为“较好”和“一般”,12%被评价为“差”;率值对水泥生料的易烧性影响较大,石灰饱和系数(KH)、硅率(SM)的升高使1450℃时液相量减少,离子扩散速度降低,致使水泥生料易烧性变差;铝率(IM)的增加主要导致液相黏度升高,从而降低了 C_3S 的反应速率;相比SM和KH,IM对水泥生料易烧性的影响较小.

关键词:易烧性;水泥生料;液相量; K_{1450}

中图分类号:TQ172

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.030

Evaluation Method and Influencing Factors of Burnability of Cement Raw Meal

LIU Pengfei¹, WANG Yali², WANG Tuqiang¹, WU Xueqian¹, HAO Liwei¹

(1. State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials, Beijing Building Materials Academy of Sciences Research Co., Ltd., Beijing 100041, China; 2. Department of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The evaluation methods between GB/T 26566—2011 “Test method for burnability of cement raw meal” and Lafarge K_{1450} burnability index method are compared. Lafarge K_{1450} burnability index method is used to test and evaluate the burnability of cement raw meal for 26 production lines in Northern Regions of China. The influence law of cement raw meal rate value is also discussed. The results show that the GB/T 26566—2011 method still needs to be further improved, and the K_{1450} burnability index method is more convenient, which is a good supplementary for the GB/T 26566—2011 method. The average burnability index of cement raw meal is 76, of which 15% production lines are evaluated as “excellent”, 42% are “good”, 31% are “middle” and 12% are “poor”. The rate value has a great influence on the burnability of cement raw meal. Burnability of cement raw meal will get worse when lime saturation coefficient (KH) and silicon rate (SM) increases, which leading to the liquid content and ion diffusion velocity will be reduced at 1450℃. The liquid viscosity will be increased as aluminum rate (IM) increasing, and the reaction speed will decrease. Comparing with SM and KH, the impact of

收稿日期:2020-06-26; 修订日期:2021-07-30

第一作者:刘鹏飞(1989—),河北邢台人,北京建筑材料科学研究总院有限公司工程师,硕士.E-mail:liupf135@163.com

通讯作者:王图强(1964—),河北唐山人,北京建筑材料科学研究总院有限公司高级工程师,硕士生导师,学士.E-mail:m13581699505@163.com

IM on the burnability of cement raw meal is lower.

Key words: burnability; cement raw meal; liquid content; K_{1450}

水泥生料的易烧性对水泥熟料的烧成煤耗有直接影响,易烧性好能够降低水泥熟料煅烧温度,减小游离氧化钙(f-CaO)含量,提高产品合格率,在一定程度上可以起到提质降耗的作用.而且水泥熟料烧成温度的降低也有利于减少窑内氮氧化物的生成,所以,水泥生料易烧性好有利于氮氧化物的减排.水泥生料的易烧性通常以f-CaO的含量进行判断和表征,而f-CaO的含量有时并不能准确反映熟料中 C_3S 矿物的生成难易程度.近几年国内外有多篇文献介绍了水泥生料易烧性新的试验方法和表征方法,最具代表性的是GB/T 26566—2011《水泥生料易烧性试验方法》和法国拉法基公司建立的以熟料烧成热力学为基础的 K_{1450} 评价方法模型^[1-3].分析和探讨2种方法的优缺点对进一步完善水泥生料易烧性的评价方法有很大意义.影响水泥生料易烧性的因素有很多,包括生料细度、矿化剂掺量和配料率值等.水泥生料越细,其易烧性越好;但水泥生料越细,需要破碎和粉磨的电能耗也越高,所以平衡二者的关系很重要.矿化剂对生料易烧性的好处显而易见,但矿化剂来源较少,大多数企业无法获取廉价的资源,其次,矿化剂易造成预热器结皮堵塞.在保证熟料质量的前提下,通过调整配料率值在一定程度上改善生料的易烧性是较为可行的方法.

本文对比了GB/T 26566—2011方法与拉法基 K_{1450} 易烧性指数法的优缺点,并采用 K_{1450} 易烧性指数法对中国北方地区部分水泥生产线的水泥生料易烧性进行了测试和评价,通过对比所配制的不同生料的易烧性,研究了石灰饱和系数(KH)、硅率(SM)和铝率(IM)对生料易烧性的影响规律,以期为水泥行业的生产制造提供一定的参考.

1 试验

1.1 原材料及仪器

水泥生料由承德冀东水泥公司提供,作为试验的标准样品,其化学组成见表1. $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 均为化学纯试剂.

仪器设备主要有北京西尼特公司T1700型号高温马弗炉、济南中路试验机制造有限公司YAW-300压片机、日本日立公司S-3400N扫描电镜(SEM)、荷

兰帕纳科公司Axios MAX荧光分析(XRF)和日本岛津公司XRD-7000X射线衍射分析仪(XRD)等.

表1 水泥生料化学组成
Table 1 Chemical composition of cement raw meal

									$w/\%$
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	IL	
39.98	14.54	3.63	2.07	3.31	0.38	0.26	0.14	34.86	

1.2 试验方法

1.2.1 水泥生料易烧性试验

(1)方法一 参照GB/T 26566—2011进行试验.

(2)方法二 K_{1450} 易烧性指数法,其具体步骤为:先将煤粉在750℃煅烧24h,按工厂实际生产比例与水泥生料混合,取35.0g混合样加入3.5g水搅拌均匀,以200kN压力制得直径为30mm的柱状样品,每个样品做2个压片(剩余样品采用熔片法制样,进行XRF测试),然后在125℃烘干2h,随后放入预烧至1000℃的高温炉内保温5min,接着以17℃/min的速率,将炉温升至1450℃,保温30min后从炉内取出,自然冷却至室温,将煅烧好的熟料样品用振动磨(碳化钨磨盘)以750r/min的转速粉磨4min,磨细后测定熟料的f-CaO含量.

1.2.2 XRD测试

将制得的样品粉磨后过0.08mm方孔筛,取3g左右的筛下样品进行XRD物相组成分析.XRD工作参数为Cu靶,管电压40kV,管电流30mA,特征X射线波长0.15406nm,步长0.02°,扫描范围10°~80°,采用连续扫描模式.

1.2.3 液相量计算

熟料煅烧过程会产生一定的液相.1450℃时熟料的液相量 P_{1450} 计算式如下:

$$P_{1450} = 3.0 \times w(Al_2O_3) + 2.25 \times w(Fe_2O_3) + w(MgO) + w(SO_3) + w(K_2O) + w(Na_2O) \quad (1)$$

式中: $w(Al_2O_3)$ 、 $w(Fe_2O_3)$ 、 $w(MgO)$ 、 $w(SO_3)$ 、 $w(K_2O)$ 和 $w(Na_2O)$ 为水泥生料中的质量分数, %.

1.2.4 试验配比

利用水泥生料标准样品与 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 进行复配,分别研究石灰饱和系数(KH)、硅率(SM)和铝率(IM)对水泥生料易烧性的影响.试验方案具体见表2~4.

表2 不同石灰饱和系数试验方案
Table 2 Experiment scheme with different lime saturation coefficients

Sample No.	SM	IM	KH
K-1	2.55	1.75	0.82
K-2	2.55	1.75	0.86
K-3	2.55	1.75	0.90
K-4	2.55	1.75	0.95
K-5	2.55	1.75	1.00

表3 不同硅率试验方案
Table 3 Experiment scheme with different silicon rates

Sample No.	SM	IM	KH
S-1	2.06	1.75	0.95
S-2	2.17	1.75	0.95
S-3	2.29	1.75	0.95
S-4	2.42	1.75	0.95
S-5	2.55	1.75	0.95

表4 不同铝率试验方案
Table 4 Experiment scheme with different aluminum rates

Sample No.	SM	IM	KH
I-1	2.42	1.45	0.95
I-2	2.42	1.55	0.95
I-3	2.42	1.65	0.95
I-4	2.42	1.75	0.95
I-5	2.42	1.86	0.95

2 水泥生料易烧性测试方法对比

2.1 易烧性测试方法

目前中国水泥生料易烧性试验方法现行标准为GB/T 26566—2011.该方法(简称国标法)是用水泥生料煅烧后的f-CaO含量来评价水泥生料的易烧性.具体试验步骤如下:首先将100 g水泥生料样品与10 mL蒸馏水拌和均匀后,取3.6 g放入模具压制成型;然后将试样放入100~110 °C恒温电热干燥箱内,至少烘60 min;之后将试样随容器迅速放入恒温950 °C的预烧高温炉,恒温预烧30 min;再将其迅速转移至1 350、1 400、1 450 °C的煅烧高温炉内,恒温煅烧30 min;接着迅速从煅烧高温炉内取出,置于空气中自然冷却至室温;最后将其中的1组试样用研钵研磨成全部通过80 μm试验筛的分析样,测试其f-CaO含量.

在该水泥生料易烧性试验过程中有3个问题值得深入探讨:熟料煅烧温度为非连续升温,需要人工在2个煅烧炉之间夹取和转移样品,其操作产生的误差会在一定程度上影响试验结果;将预烧和煅烧2个

阶段分开使用炉子,不利于煅烧炉的使用,且存在安全隐患^[4];对水泥生料易烧性的描述仅以f-CaO含量和生料的3个率值给予展示,而对组成生料的CaO、SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃主要四组分影响易烧性的描述缺失;试验样品量小,导致试样代表性较差,对试验结果影响较大.

郭随华等^[5]对拉法基公司的水泥生料易烧性测试评价方法——K₁₄₅₀易烧性指数评价方法(以下简称K₁₄₅₀法)进行了详细分析和评述,其计算式为:

$$K_{1450} = \frac{1000}{3.07\Delta^*} \ln \left(\frac{[C] + \Delta^*}{[C_0] + \Delta^*} \times \frac{[C_0]}{[C]} \right) \quad (2)$$

式中:[C₀]=w(CaO)-1.87×w(SiO₂)-1.65×w(Al₂O₃)-0.35×w(Fe₂O₃),%;[C]=煅烧后样品中的f-CaO含量,%;Δ*=2.80×w(SiO₂)+1.65×w(Al₂O₃)+0.35×w(Fe₂O₃)-w(CaO),%.

式(2)是根据熟料煅烧过程的化学动力学及C₃S形成的二级方程推导出来的,涵盖了生料各组分的含量,其中也包括f-CaO的含量.易烧性指数K₁₄₅₀能够反映熟料在特定煅烧条件下C₃S形成的快慢或难易程度,在一定程度上比GB/T 26566—2011法的表达形式更加全面和直观.

另外,该试验方法只用1个高温炉,且为连续煅烧,中间不需要转移样品,可以有效避免人为误差,同时可以防止发生烧伤、烫伤等安全事故;该方法每个试样的质量约38 g,是GB/T 26566—2011方法要求的10倍左右,样品代表性更好.需要说明的是,K₁₄₅₀方法仅测试1 450 °C条件下水泥生料的f-CaO含量和易烧性指数,未测试1 350、1 400 °C条件下水泥生料的f-CaO含量,导致无法获得不同温度下f-CaO含量的变化趋势.

2.2 国标法与K₁₄₅₀法测试结果对比

采用国标法和K₁₄₅₀法对水泥生料样品(A和B)进行测试,结果见表5、6.表5中的国标法将1 350、1 400、1 450 °C下的f-CaO含量和率值展示出来,由此来判断水泥生料的易烧性.表6中的K₁₄₅₀法不仅展示了率值结果,还包括易烧性指数K₁₄₅₀和评价等级,其中K₁₄₅₀结果是综合水泥生料成分和率值得到的最终结果,并由此划分易烧性评价等级.

表5 国标法测试结果
Table 5 Burnability test results with national standard method

Sample No.	KH	SM	IM	w(f-CaO)/%		
				1 350 °C	1 400 °C	1 450 °C
A	0.92	2.34	1.63	4.52	2.77	2.14
B	0.90	2.37	1.57	6.66	4.52	1.91

表6 K_{1450} 法测试结果

Sample No.	KH	SM	IM	K_{1450}	Grade
A	0.92	2.34	1.63	82	Good
B	0.90	2.37	1.57	69	General

由表5可见,样品A在1350、1400℃时的f-CaO含量均低于样品B,但在1450℃时的f-CaO含量高于样品B,因此无法通过这3个数值直接判定样品A、B易烧性的好坏.由表6可见, K_{1450} 法是直接对比1450℃下的 K_{1450} 值,样品A的 K_{1450} 值为82,高于样品B的 K_{1450} 值(69),由此可判断出样品A的易烧性更好. K_{1450} 的建立过程与三率值相结合,能够对水泥生料的易烧性进行完整全面的科学表达,是国标法的有效补充.

3 中国北方地区生产线水泥生料易烧性评价

根据 K_{1450} 值可以将水泥生料易烧性划分为6个等级,由低到高分别为极差、差、一般、较好、很好和极好. K_{1450} 值越高,水泥生料的易烧性越好,反之越差,具体见表7.利用 K_{1450} 法对中国北方地区26条典型生产线的水泥生料易烧性进行定量分析和评价,并进行横向对比和分析,同时探究了 P_{1450} 、f-CaO含量与 K_{1450} 之间的关系,见图1.

由图1(a)可见:中国北方地区水泥生料易烧性

表7 易烧性评价等级划分

K_{1450}	Grade
0-30	Very poor
30-45	Poor
45-70	General
70-100	Good
100-140	Very good
>140	Excellent

普遍为“较好”等级,其中“差”等级有3家、“一般”等级有8家、“较好”等级有11家、“很好”等级有4家.通过综合比较3家“差”等级和4家“很好”等级水泥生产线的水泥生料,发现水泥生料易烧性与其化学组成有较明显的关系,说明配料对水泥生料易烧性影响较大.影响水泥生料易烧性的因素不仅在于水泥生料本身的化学组成,还与水泥生料的细度、游离石英含量、燧石含量以及矿化剂有很大关系.通常来讲,液相量增加、液相黏度降低均会改善水泥生料的易烧性,但图1(a)显示 K_{1450} 与 P_{1450} (计算值)之间关联性并不强,说明液相量不是决定 K_{1450} 的唯一因素,应该还有其他因素影响水泥生料的易烧性.由图1(b)可见,水泥熟料的f-CaO含量与 K_{1450} 有一定的相关性,随着 K_{1450} 的增加,水泥熟料的f-CaO含量整体呈现降低趋势,两者有一定的相关性,但并非完全的线性关系.

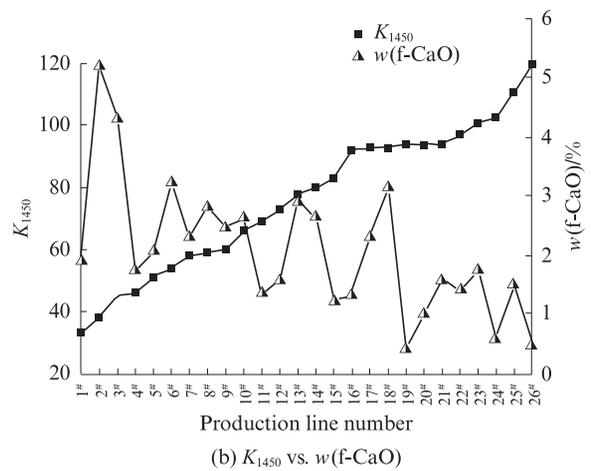
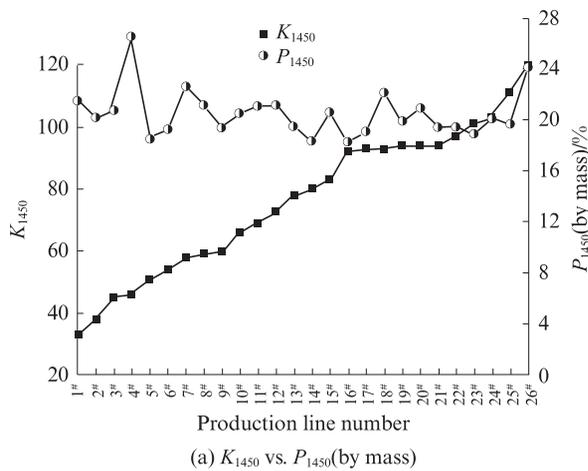


图1 中国北方地区26条生产线 P_{1450} 、f-CaO含量与 K_{1450} 之间的关系

Fig. 1 Relationship between P_{1450} , f-CaO content and K_{1450} of 26 cement production lines in the north of China

4 率值对水泥生料易烧性的影响

4.1 石灰饱和系数

利用标准水泥生料样品与 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 进行复配,保持硅率(SM)和铝率(IM)不变,仅

改变石灰饱和系数(KH),得到5组样品:K-1、K-2、K-3、K-4和K-5(见表2).按照 K_{1450} 法进行测试,得到水泥生料的 K_{1450} 和 P_{1450} 随KH的变化曲线,如图2所示.由图2可见:水泥生料的KH值越高,其 K_{1450} 就越低,即易烧性越差.郭随华等^[5]也得出了同样结

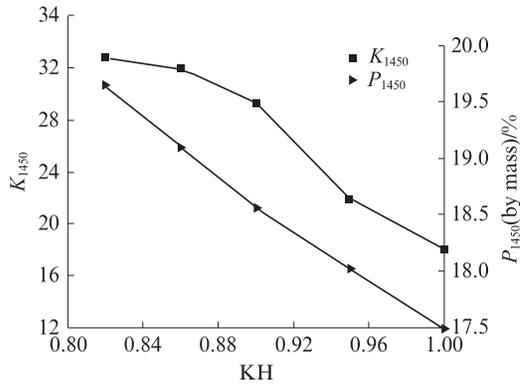


图2 水泥生料 K_{1450} 和 P_{1450} 随KH的变化曲线
Fig. 2 Variation curves of K_{1450} and P_{1450} of cement raw meal with KH

论,但对于原因并没有进一步给出合理的解释.笔者认为,试验过程只增加了CaO的比例,虽然在理论上不会降低煅烧过程 C_3S 的形成速率,但是由于CaO比例的增加,其他组分的比例会相应减少, P_{1450} 会相应减少,在液相黏度不变的前提下液相量减少会降低离子迁移速度,从而降低 C_3S 的反应速率,所以水泥生料KH的增加,使得其 K_{1450} 降低.

4.2 硅率

利用标准水泥生料样品与 $CaCO_3$, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 进行复配,保持石灰饱和系数(KH)和铝率(IM)不变,仅改变硅率(SM),制备5组样品:S-1、S-2、S-3、S-4和S-5(见表3).按照 K_{1450} 法进行测试,得到水泥生料的 K_{1450} 和 P_{1450} 随SM的变化曲线,如图3所示.由图3可见:水泥生料的SM值越高,其易烧性越差.其根本原因是,水泥生料SM值的提高导致 P_{1450} 呈明显降低趋势,致使离子的移动和扩散速率减缓,从而影响f-CaO的扩散速率, C_3S 的反应速率降低,最终致使水泥生料易烧性变差.

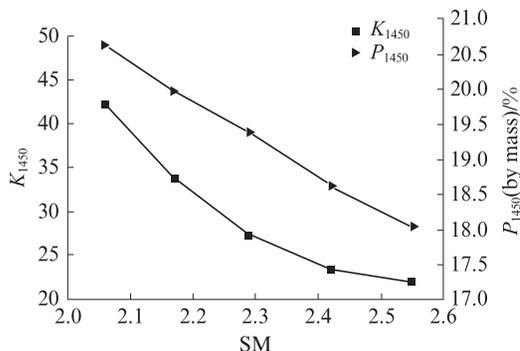


图3 水泥生料 K_{1450} 及 P_{1450} 随SM的变化曲线
Fig. 3 Variation curves of K_{1450} and P_{1450} of cement raw meal with SM

4.3 铝率

利用标准生料样品与 $CaCO_3$, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 进行复配,保持石灰饱和系数(KH)和硅率(SM)不变,仅改变铝率(IM),制备5组样品:I-1、I-2、I-3、I-4和I-5(见表4).按照 K_{1450} 法进行测试,得到水泥生料的 K_{1450} 和 P_{1450} 随IM的变化曲线,如图4所示.

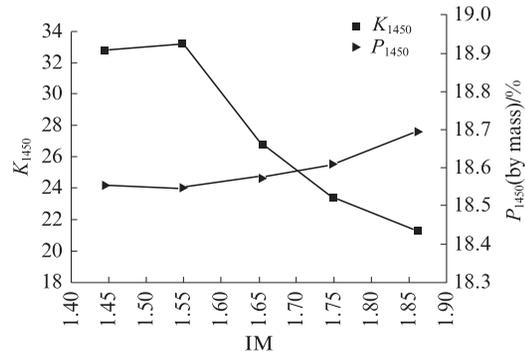


图4 水泥生料的 K_{1450} 和 P_{1450} 随IM的变化曲线
Fig. 4 Variation curves of K_{1450} and P_{1450} of cement raw meal with IM

由图4可见:随着水泥生料的IM值增加,其 K_{1450} 值有降低趋势, P_{1450} 有增加趋势,但幅度不大.IM值的大小主要影响烧成过程液相的黏度,IM值越大,液相的黏度就越大,虽然 P_{1450} 有所增加,但液相黏度起主要因素,导致离子的扩散速率减缓,降低了 C_3S 的形成速率,进而导致水泥生料易烧性变差.

5 结论

(1)中国现行的GB/T 26566—2011《水泥生料易烧性试验方法》在试验过程中需要人工在2个煅烧炉之间转移样品,操作产生的误差在一定程度上影响试验结果,还可能存在着安全隐患,且试验样品量小,取样代表性较差对结果影响较大.

(2)易烧性指数 K_{1450} 是根据熟料煅烧过程的化学动力学及 C_3S 形成的二级方程推导出来的,能够反映熟料在特定煅烧条件下 C_3S 形成的快慢或难易程度,并分为评价等级,在一定程度上比GB/T 26566—2011更全面和直观,可以作为国标法的补充; K_{1450} 法试验过程不需要转移样品,可以有效避免试验人为误差,降低烫伤风险;另外试验样品量是GB/T 26566—2011方法的10倍左右,样品代表性更好.

(3)利用 K_{1450} 法对中国北方地区26条生产线的水泥生料易烧性进行了测试和评价,易烧性指数平均为76,其中15%的水泥生料易烧性被评价为“很好”,42%和31%被评价为“较好”和“一般”,12%被

评价为“差”。

(4)随着石灰饱和系数(KH)、硅率(SM)和铝率(IM)的增加,水泥生料的 K_{1450} 均会降低,即易烧性变差。KH和SM的增加主要导致 P_{1450} 减少,从而影响 C_3S 的反应速率,而IM的增加主要导致液相黏度升高,从而降低 C_3S 的反应速率。相比SM和KH,IM对水泥生料易烧性的影响较小。

参考文献:

- [1] RADU D, GHIZDAVET Z. Relationship between burnability indices of the raw mix for clinker production[J]. *Romain Journal of Materials*, 2016, 46(3):303-312.
- [2] 韩立杨. 浅析水泥生料易烧性的研究对水泥生产节能降耗的意义[J]. *水泥技术*, 2015(3): 28-32.
- HAN Liyang. Analysis on the significance of cement burn-ability on energy saving and consumption reduction in ce-

ment production[J]. *Cement Technology*, 2015(3):28-32. (in Chinese)

- [3] 刘鹏飞,王图强,张泰格,等. 细度和矿化剂对水泥生料易烧性影响研究[J]. *混凝土世界*, 2020(6):68-71.
- LIU Pengfei, WANG Tuqiang, ZHANG Taige, et al. Study on the effect of fineness and mineralizer on the burnability of cement raw meal[J]. *China Concrete*, 2020(6):68-71. (in Chinese)
- [4] 邓磊. 对水泥生料易烧性试验方法的改进[J]. *水泥工程*, 2016(6):47-49.
- DENG Lei. Improvement of test method for burnability of cement raw meal[J]. *Cement Engineering*, 2016(6):47-49. (in Chinese)
- [5] 郭随华,任兵建,姚燕,等. 生料易烧性指数 K_{1450} 的计算和影响因素研究与应用实践[J]. *水泥*, 2018(10): 7-13.
- GUO Suihua, REN Bingjian, YAO Yan, et al. Calculation of burnability index K_{1450} of raw meal and its influence factor research and application[J]. *Cement*, 2018(10):7-13. (in Chinese)

(上接第 1059 页)

- [16] WANG P, DONG Z J, TAN Y Q, et al. Investigating the interactions of the saturate, aromatic, resin, and asphaltene four fractions in asphalt binders by molecular simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 112-121.
- [17] DUGDALE S. Yielding of steel sheets containing slits[J]. *Jour-*

nal of the Mechanics and Physics of Solids, 1960, 8(2):100-104.

- [18] BARENBLATT G I. The formation of equilibrium cracks during brittle fracture. General ideas and hypotheses. Axially-symmetric cracks[J]. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 1959, 23(3):622-636.