

伊拉克库法水泥工业所用原料的化学规格

Jameel Al-Naffakh¹, Mohammed Al-Fahham², Israa Jafar³

1. AL-FuratAl-Awsat 科技大学纳杰夫技术工程学院机械动力系 伊拉克 纳杰夫 00964
2. AL-FuratAl-Awsat 科技大学纳杰夫技术工程学院航空系 伊拉克 纳杰夫 00964
3. 库法大学牙科学院基础科学系 伊拉克 纳杰夫 00964

摘要: 本文旨在提供水泥行业中已经过化学检验的原材料的背景信息。检查进入工厂的原材料, 包括石料、原油、铁屑、砂子和石膏, 发现总碳酸盐比例为 89% 重量比, 硫化物小于或等于 1% 重量比, 碳酸镁小于或等于 3%。对于含砂的铁粉, 混合物的总碳酸盐小于或等于 85%, 碳酸镁小于或等于 3%。同时也检测了砂中的氧化硅, 检测结果大于 85%。对于小于 1% 的硫氧化物以及铁粉尘, 氧化铁的比例高于 55%, 氧化铝的百分比低于 10%, 二氧化硅低于 20%。原油包含小于 4% 的硫氧化物。对一级和二级石膏的检查发现, 二级石膏里氧化硫大于 31%, 一级石膏中则大于 42%。如果是二级石膏, 材料的不溶性小于 8%; 如果是一级石膏, 材料的不溶性小于 5%。确定了检查和分析这些模型的地点以及被检查模型的存储位置。

关键词: 水泥成分; 水泥工业; 水泥元素; 水泥生产; 水泥性能

Chemical Specifications for Raw Materials Used in the Kufa Cement Industry in Iraq

Jameel Al-Naffakh¹, Mohammed Al-Fahham², Israa Jafar³

1. Mechanical Power Department, AL-Furat Al-Awsat Technical University, Najaf Technical Engineering College, Najaf 00964, Iraq
2. Aeronautical Department, AL-Furat Al-Awsat Technical University, Najaf Technical Engineering College, Najaf 00964, Iraq
3. Basic Sciences Department, University of Kufa, College of Dentistry, Najaf 00964, Iraq

Abstract: This paper aims to provide background information on raw materials included in the cement industry that have chemically examined. The raw materials entering the factory examined, which include stone, crude oil, iron dust, sand, and gypsum, as it found that the total carbonate ratio is 89 percent as a weight ratio and the sulfide is smaller or equal to 1 percent as a weight ratio, and the magnesium carbonate is smaller or equal to 3 percent. For iron dust with sand, the total carbonates of the mixture were smaller or equal to 85 percent, and magnesium carbonate was smaller or equal to 3 percent. Silica oxide were also examined in the sand and the results of the examination were greater than 85 percent. For sulfide oxide smaller than 1 percent, as well as for iron dust, the proportion of oxide Ferric is higher than 55 percent, the percentage of alumina oxide is less than 10 percent, silica oxide is less than 20 percent, as well as for crude oil, as it contains less than 4 percent of sulfide oxide, as well as primary and secondary gypsum examination, and it found that sulfide oxide is greater than 31 percent if the gypsum is Secondary and greater than 42 percent if the gypsum is primary. Materials are non-soluble smaller than 8 percent if it was secondary gypsum and less than 5 percent if the primary gypsum. Where these models examined and analyzed, and the storage location of the models examined were determined.

Keywords: Cement Composition; Cement Industry; Cement Elements; Cement Production; Cement Properties

1. 引言

随着天然岩石被发现,人们从古代就知道了水泥,这种天然岩石可以煅烧,产生一种与水混合后会变硬的产物。例如,古埃及人使用水泥等材料来建造金字塔。而希腊人和罗马人用火山灰和石灰混合来制造水泥。全球化时代的当下,人们生活中需要水泥,包括制造建筑如道路、办公楼、学校建筑、购物中心、娱乐中心以及其他重大建筑工程^[1]。因此,对水泥产品的需求水平日益增长,无论是质量还是数量。水泥工业也飞速发展。许多新的水泥公司如雨后春笋般涌现,新的水泥厂纷纷建立^[2]。

所有这些公司都在社会中竞争获得重要的市场份额。从最终产生的竞争来看,强者将是赢家,他们在资本、生产质量和公司利润方面更加可靠^[3]。与此同时,水泥厂面临着一个两难的局面:作为水泥工业原料的自然资源正在减少,数量有限。现有水泥厂数量的增加和生产能力的扩大导致自然界存在的原材料储量减少。另一个挑战是社会更加关注环境问题,表现为政府严格的法律法规^[4]。这些都迫使水泥行业的参与者努力寻找创新和突破,以克服所面临的挑战。

库法水泥厂是工业和矿产部南方水泥总公司的下属单位之一。该工厂位于伊拉克纳杰夫省/库法区。该工厂由丹麦公司于1977年建立,生产线数量为4条,年产量为1,781,000吨,该厂采用湿法生产,熟料年产量为1,728,000吨,生产的水泥符合工业和矿产部的必要规范和标准,并采用了符合国际标准的质量体系(2008-ISO 9001)。库法水泥厂从北到南向伊拉克提供水泥材料,在重建进程中发挥了重要作用。位于纳杰夫省的库法水泥厂之所以选择在这里,是因为这里有丰富的高质量原材料,其中包括水泥工业中的采石场,位于纳杰夫海域工厂附近,以及位于Kifl和Dahisia地区的土质采石场,工厂生产普通硅酸盐水泥和抗盐水泥^[5]。

水泥是通过一系列化学过程将其他材料粘合在一起的物质,统称为凝固。水泥是干粉,不会与混凝土或砂浆混淆,但它们是这两种材料的重要组成部分,因为它们是为结构提供强度的“胶水”。砂浆可能是水泥和沙子的混合物,而混凝土也包括粗骨料。作为这两种建筑材料的重要组成部分,水泥是一种特别重要的建筑材料,用于构成时尚世界的各种结构,包括建筑物、桥梁、港口、跑道和道路;也用于建筑物的正面和其他装饰特征。对水泥的需求持续增长,来自中东的需求越来越大,因此水泥是继水之后消耗最多的商品之一^[6]。建筑中使用的水泥是水硬性的还是非水硬性的,这取决于水泥在有

水的情况下的强度^[7]。

非水硬性水泥不会被放置在水下或潮湿的条件下,它会因为变干和空气中的二氧化碳反应而被调整。它凝固后经常会受到一些腐蚀性化学物质的攻击^[8]。由于干成分和水之间的反应,水硬性类型的水泥(例如硅酸盐水泥)凝固并变得有粘性。该反应导致矿物水合物,其水溶性不高,但在水中相当耐久,并且不会受到化学侵蚀。这使得能够在潮湿条件下或水下凝固,并进一步保护硬化材料免受化学侵蚀。古罗马人利用火山灰发现硅酸盐水泥的化学变化。

因此,本研究是为伊拉克库法水泥工业使用的原材料(石料-沙子-铁屑-原油-石膏)的规格创建一个数据库,以使开发该领域的研究人员受益。

2. 原料混合

制造水泥的第一步是原材料和分组,使所需的化学成分通过熔炉产生的热量进行反应。为了反应完全,水泥工业中使用的原材料将被研磨、混合,制备好放入烤箱,将磨碎的材料加热到极高的温度。由于水泥的最终成分和性能规定在相当严格的范围内,因此可以认为对生料的要求也同样严格。但是看起来往往不是这样。虽然钙、硅、铝和铁的正确比例至关重要,但各种原材料的一般化学成分和结构可能会有很大差异。其基本原理通常是,在窑内的高温下,原料中的许多化学成分被烧掉,并被空气中的氧气取代。表1仅列出了几种可能的原材料,这些原材料通常用于提供大多数水泥成分^[5]。

表1 用于提供每种主要水泥成分的原材料

钙	硅	铝	铁
石灰石	黏土	黏土	黏土
泥灰	泥灰	页岩	铁矿石
方解石	沙	粉煤灰	铁鳞
文石	页岩	铝	页岩
页岩	粉煤灰		高炉粉尘
贝壳	稻壳灰		
水泥窑粉尘	矿渣		

水泥工业被视为战略性产业。简单工业与重要工业相比,依赖于所需原材料的供应。水泥是一种建筑材料的水硬性粘合剂,这意味着当它与水混合时会成为一种粘合剂。一般来说,水泥原料分为三个类型,即熟料/矿渣水泥(70%至95%,是石灰石、硅砂、铁砂和粘土燃烧的结果)、石膏(约5%,作为硬化缓凝剂)和第三种材料,如石灰石、火山灰、粉煤灰等。如果第三元素不超过3%左右,一般还是符合OPC(普通硅酸盐水泥)的质量标准。然而,如果第三种材料的含量高于大约25%

的最大值,那么水泥将变成PCC(硅酸盐复合水泥)类型^[8]。

普通硅酸盐水泥用于各种建筑,不需要特定的性能,例如抗硫酸盐、抗水化热。普通硅酸盐水泥包含下表中的主要化合物。

表2 主要水泥化合物的组成^[9]

化学名称	化学公式
硅酸三钙(C ₃ S)	3CaO·SiO ₂
硅酸二钙(C ₂ S)	2CaO·SiO ₂
铝酸三钙(C ₃ A)	3CaO·Al ₂ O ₃
四钙铝试剂(C ₄ AF)	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O

·C₃S和C₂S是水泥中最主要的化合物,提供水泥性能。暴露在水中时,C₃S物质会立即水合并产生热量。

·C₂S与水反应较慢,所以它只影响水泥在超过七天的龄期后的硬化,并提供极限强度。C₂S还能使水泥抵抗化学侵蚀,减少干燥损失。

·C₃A(第三种元素)是放热水合的,反应非常快,24小时后产生强度。

·第四种元素,C₄AF,对水泥硬度的影响较小。白水泥中的少量铁会使水泥中含有少量的C₄AF,使水泥的质量在强度方面提高。

3. 水泥原料

3.1 石膏

石膏是一种白色石灰石或细颗粒,由碳酸钙组成。泥和石英是最常见的杂质。大多数石膏是一种柔软易碎的岩石,在开采中不需要炸药^[10]。石膏材料被称为含水硫酸钙。伊拉克安巴尔省的采石场的石膏,由于其质量好,运至库法水泥厂,但距离是一个巨大的挑战。因此有了替代方案,在靠近工厂的纳杰夫进行了勘探。水泥工业中的一级和二级石膏材料是在倒数第二阶段添加到水泥中的基本原材料,具有3%的熟料。其中对于二级石膏,氧化硫的可接受混合极限为31%至40%,对于一级石膏则是40%至44%。二级石膏的材料不溶物为5%至11%,一级石膏,则为3%至6%。对于二级石膏,当氧化硫的百分比高于30%的情况下则被淘汰;对于一级石膏,如果该比率超过43%,并且在非接受性材料的比例增加的情况下被淘汰。二级石膏的溶解度为大约8%,一级石膏的溶解度大于6%。因此,如果石膏没有达到上述可接受的混合极限,则被废弃,并替换成质量优良的石膏。

3.2 石灰石

石灰石是制造水泥的主要原料之一,以大面积矿床的形式存在,覆盖数百平方公里,其厚度和质量相对不

同。因此,石灰石材料量多且长期存在。可以在几平方公里的区域内开采几百英尺厚的石灰石层。许多矿山生产多种产品,压碎的岩石可能仍然不够纯,不适合用作道路堆积物。因此,从库法水泥厂拥有的采石场运来石灰石,该采石场距离工厂35公里,然后转移到破碎机进行破碎,由橡胶输送机运输,然后储存在工厂仓库中,并转移到磨机进料区。在送到进料区之前,先经过实验室检查。碳酸钙的混合极限为85%至98%,氧化硫的混合极限为1.5%至0.5%,碳酸镁的混合极限为1.5%至5%。如果碳酸钙的比例小于85%,氧化硫的百分比大于1.5%,并且碳酸镁的比例大于3%,则弃用原材料(石灰石),并替换为优质产品。

3.3 粘土

粘土是用于制造水泥的主要材料,是一种软材料,主要是含水的铝硅酸盐(Al₂Si₂O₅)(OH)。它含有23.5%的氧化铝,46.5%的二氧化硅,用于制造白色陶瓷以及包装和涂布纸张,也可作为油漆、橡胶、塑料和许多其他产品的填充材料^[6]。

氧化铝和硅酸盐的比例根据粘土的类型而不同。因为粘土材料在水泥制造中具有重要作用,其以特定的比例与水泥制造中使用的其它材料混合,例如石灰石、铁屑和水泥制造中涉及的其它材料。库法水泥厂从Al-Diwaniyah省的Al-Dahisia区采购上好的粘土,该区距离水泥厂50公里。这种粘土含有15%的土壤,由Al-Diwaniyah省的地质调查部门挑选。泥浆中的污物含有42%的氧化硅。粘土材料的水分含量必须低于55%。其中粘土材料的可接受限度为45%至57%,因此,如果湿度超过57%,则加以保存,并减少添加到土壤中的水量。然后转移到粘土破碎机,混合比例从55%到60%。粘土中的土壤还含有5.5%的氧化铁、18%的氧化钙、5%的氧化镁和1%的二氧化硫。此外,它还含有比例很高的碱,即0.2%的氧化钾和钠,这些比例得到了伊拉克质量评估和控制局的批准,用于在伊拉克制造库法水泥。

4. 结果和讨论

2020年1月1日至2020年1月31日期间,在伊拉克库法水泥厂与纳杰夫技术工程学院合作的实验室内,对用于制造水泥材料的原材料,获得了实验室结果。由于原材料在产品的质量和稳定性中起着至关重要的作用,因此原材料应该具有接近的、无波动的规格。鉴于生产水泥所需原材料的化学(实验室)要求,如石灰石中碳酸镁的要求限值,小于或等于3%,通过实验室测试获得的值为0.77%。石灰石中硫酸盐的要求值小于或等于1%,实验室获得的值为0.79%。砂中硫酸盐的值小于或

等于1%作为要求值,在实验室获得的值为0.98%。对于石膏,要求硫酸盐的比值大于或等于31%,实验室获得的值为32.16%。石灰石中二氧化硅的要求值小于或等于5%,实验室获得的二氧化硅值为2.23%。同样,对于砂材料,根据所需规范,所需值大于或等于85%,实验室采集的值为92.62%。

关于三氧化二铁,标准中要求的铁粉比例大于或等于55%,而通过实验室测试获得的值为24.45%。同样,三氧化铝(氧化铝)中,铁粉尘的百分比应小于或等于10%,实验室获得的氧化铝值为3.57%。如表3所示,该表阐明了实验室获得的水泥行业所用原材料的值。

表3 水泥中化学原料的使用日期为

2020年1月1日至1月31日

复合物	石灰石	粘土	铁	沙	窑炉进料	石膏
SiO ₂	2.23	39.90	9.86	92.62	13.34	-
Al ₂ O ₃	0.53	15.24	3.57	2.04	3.24	-
Fe ₂ O ₃	0.29	4.94	75.24	0.78	3.40	-
MgO	0.77	5.25	-	0.08	2.20	-
SO ₃	0.79	0.48	-	0.98	1.09	32.16

美国标准测试和材料(ASTM) C150将水泥定义为由破碎机熟料生产的“水硬性水泥”(水泥不仅通过与水反应硬化,而且形成防水材料),由硅酸钙水硬性材料组成,通常含有一种或多种形式的硫酸钙作为土间添加物^[11]。欧洲标准EN 197-1描述水泥熟料为一种水硬性材料,由至少三分之二的硅酸钙(3CaO·SiO₂和2CaO·SiO₂)组成,其余由含铝和铁的熟料相和其他化合物组成。CaO与SiO₂的比率不能小于2.0。氧化镁(MgO)的含量不得超过5.0%^[12, 13]。后两个条件已在1909年发布的德国标准中确立。

根据各种标准,水泥由90%的熟料和有限量的硫酸钙(控制规定的时间)以及5%的小成分(填料)形成。熟料是粒状结构(直径0.2-1.0英寸,即5-25毫米),当预定成分的原料混合物加热到高温时产生。区分硅酸盐水泥和其他熟石灰的关键化学反应发生在高温(>1300℃)下,并且在Ca₂SiO₄与氧化钙(CaO)结合形成硅酸三钙石(Ca₃SiO₅)^[14]。

水泥熟料是通过在水泥窑中将原料混合物加热到600℃以上,然后达到熔化温度(现代水泥的熔化温度约为1450℃,从而将材料粘结成熟料制成的。铝、铁和氧化镁作为助熔剂存在,允许硅酸钙在较低温度下形成,对强度贡献不大^[15]。对于特殊水泥,如低热(LH)和抗硫酸盐(SR)水泥,有必要限制铝酸三钙(3CaO·Al₂O₃)的形成量。制造熟料的主要原料通常是石

灰石(CaCO₃)与含有作为硅酸铝源的粘土的第二种材料的混合物。通常,使用含有粘土或二氧化硅的不纯石灰石。石灰石中的CaCO₃含量可低至80%。二级原料(原料混合物中除石灰石以外的成分)取决于石灰石的纯度。使用的一些材料有粘土、页岩、沙子、铁矿石、铝矾土、粉煤灰和矿渣。当水泥窑以煤为燃料时,粉煤灰作为辅助原料。

简而言之,制造这种水泥的过程就是所有的原料混合在一起;这些原材料必须无尘。由这种原料产生的粉尘将被除尘器捕获,这样粉尘就不会污染空气。被放置之后,这些材料被放入预热器悬浮液中。这种预热器悬浮液通过喷射热空气来加热。然后将配料放入回转窑(一个相当大的旋转炉)中,在1400℃左右的温度下燃烧,产生黑色的小颗粒,称为熟料(半成品)。熟料然后被放置在筒仓熟料内。熟料从筒仓中取出,然后放入水泥磨。这个水泥磨是石膏混合过程发生的地方。经过水泥磨,进入水泥库。水泥生产过程的最后一步是包装,然后再销售到市场。

从1992年的一项研究开始,NEDO的日本研究人员研究了燃烧废物和污水沉积物产生的灰烬作为水泥材料的可能性。从这些结果可知,燃烧废物产生的灰烬含有与水泥基本成分相同的元素^[16]。2001年,世界上第一家将垃圾变成水泥的工厂在千叶正式运营。这种水泥产品被称为Eko水泥。每年,日本人倾倒大约3700万吨燃烧垃圾。垃圾被燃烧(焚烧)并产生灰烬(焚烧灰),达到6吨/年。这些灰烬被用作制造生态水泥的原料。这种灰和脏水沉积物含有普通水泥形成过程中的化合物,即氧化物,如CaO、SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃。因此,这种焚烧灰可以作为粘土的替代品,用于普通水泥的生产^[17]。

5. 结论

从本文中得出的主要结论是:

- 碳酸镁的评估和特定控制装置的规格中要求的百分比小于或等于3%,而实验室获得的比率为0.77%,被认为在要求的标准范围内,但是一个低百分比。因此,最好能找到一种更好的石质石灰石,它含有显著高于0.77%的碳酸镁,不超过3%。而石灰石中硫酸盐的比例很好并且在要求的规格内。

- 沙子中的硫酸盐含量比率理想,实验室值为0.98%,规范中的要求值小于或等于1%。

- 根据实验室测试,石膏中硫酸盐的百分比为32.16%,而规范中要求的比率大于或等于31%。因此,可以认为石膏材料在水泥制造中良好,可接受,并且符合规范。

·实验室检测的石灰石中二氧化硅的百分比为2.23%，而既定标准中要求的百分比小于或等于5%，因此被视为在标准范围内。然而，由于比率较低，因此最好是找到更好的石灰石，并且不超过5%。

·我们认为用于水泥工业的沙子是可接受的优质材料，因为它含有92.62%的二氧化硅，已经在实验室进行了测试。相比之下，既定规范中要求的百分比大于或等于85%。

·根据既定规范，铁粉尘中三氧化二铁的百分比应大于或等于55%，而实验室检测的值为75.24%，这一百分比被认为良好且可接受。因此，铁粉是制造水泥的优良原料。

·根据要求和批准的标准，铁粉中氧化铝的百分比小于或等于10%，而实验室测试的值为3.57%，在标准范围内，但被认为是一个低百分比。因此，优选增加铁粉中氧化铝的百分比，但不能超过要求标准的10%。

·根据要求的标准，粘土中二氧化硅的百分比应在(38%–42%)范围内，而实验室检测的值为39.9%。因此，粘土材料在水泥制造中的使用是可接受的和有效的。

致谢

非常感谢伊拉克库法水泥厂与Al-Furat Al-Awsat大学/纳杰夫技术工程学院的合作。我们成功地在实验室对原材料进行化学检查，并完成了研究所需的所有工作。

参考文献:

1. P. E. Halstead, "The early history of Portland cement," *Trans. Newcom. Soc.*, vol. 34, no. 1, pp. 37 - 54, 1961.

2. H. Dumez and A. Jeunemaître, *Understanding and regulating the market at a time of globalization: the case of the cement industry*. Springer, 1999.

3. E. Elhauge, "Sacrificing corporate profits in the public interest," *NyUL Rev.*, vol. 80, p. 733, 2005.

4. H. G. Van Oss and A. C. Padovani, "Cement manufacture and the environment part II: environmental challenges and opportunities," *J. Ind. Ecol.*, vol. 7, no. 1, pp. 93 - 126, 2003.

5. Kufa Cement Plant, "Report of Cement Quality," 2019. [Online]. Available: [http://www.southern-cement.com/specifications/kufa 4 2019.pdf](http://www.southern-cement.com/specifications/kufa%204%2019.pdf).

6. F. Ridi, "Hydration of cement: Still a lot to be understood," *La Chim. L' Industria*, vol. 3, pp. 110 - 117, 2010.

7. R. G. Blezard, "The history of calcareous cements," *Lea' s Chem. Cem. Concr.*, vol. 4, 1998.

8. S. N. Ghosh, *Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing*. Crc Press, 2003.

9. D. Darwin, S. Mindess, and J. F. Young, *Concrete*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 2003.

10. H. Alnawafleh, K. Tarawneh, and R. Alrawashdeh, "Geologic and economic potentials of minerals and industrial rocks in Jordan," 2013.

11. ASTM C185-19, "Standard Test Method for Air Content of Hydraulic Cement Mortar," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019. [Online]. Available: www.astm.org.

12. G. C. Bye, *Portland cement: composition, production and properties*. Thomas Telford, 1999.

13. R. H. Bogue, *The chemistry of Portland cement*, vol. 79, no. 4. LWW, 1955.

14. D. Moore, "Design features of rotary kilns," *Cem. Kilns*, vol. 26, no. 8, 2014.

15. H. McArthur and D. Spalding, *Engineering materials science: Properties, uses, degradation, remediation*. Elsevier, 2004.

16. K.-S. Wang, K.-L. Lin, and Z.-Q. Huang, "Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 1, pp. 97 - 103, 2001.

17. S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff, and W. C. Panarese, *Design and control of concrete mixtures*, vol. 5420. Portland Cement Association Skokie, IL, 2002.