

游离二氧化硅超标矿石在水泥生产中的综合利用

王龙龙 闫博华

湖南省地球物理地球化学调查所

摘要：在水泥工业中，石灰岩矿石中的游离二氧化硅的含量会影响水泥生料的加工及水泥的烧成工艺，我国执行的《规范》中对 $fSiO_2$ 化学成分质量分数规定：石英质 $\leq 6\%$ ，燧石质 $\leq 4\%$ ，将游离二氧化硅超标矿石划分为级外品剔除，使得资源未能充分利用，从而造成资源浪费。因此，我们根据矿床地质条件，结合水泥生产企业实际情况，对部分矿石化学成分 $fSiO_2$ 质量分数偏高矿石进行技术论证，以达到合理利用级外品综合利用的目的。

关键词：灰岩矿石；游离二氧化硅；级外品；技术论证；水泥

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2024.01.041

一、前言

本文以“湖南省永州市冷水滩区棉花塘矿区水泥用灰岩详查”项目为依托，就区内水泥用灰岩矿石（夹层）内游离二氧化硅超标问题进行分析研

究，将对综合开发利用区内水泥用灰岩矿石具有现实意义。

二、矿床地质特点

矿区内赋矿层位为石炭系下统石磴子组中上部，分为三个矿层，即 C_{1s}^{1-6} 与 C_{1s}^{1-5} 、 C_{1s}^{1-4} 矿层，为一套以海相沉积为主的海陆交互沉积建造，碳酸盐岩型沉积矿床，地层岩性较单一，局部夹燧石条带或结核，层间夹极不稳的透镜状泥灰岩及含硅灰岩。矿体与夹石剖面形态见图1。

三、矿石的化学组分量

棉花塘矿区按其岩性分为三个矿层，即： C_{1s}^{1-6} 矿层， C_{1s}^{1-5} 矿层、 C_{1s}^{1-4} 矿层，其全区主要化学组分两极值CaO含量为32.11~55.53，MgO含量为0.22~1.47%， SiO_2 含量为0.48~19.15%， $fSiO_2$ 含量为2.84~13.83，；组合分析 SiO_2 含量为1.53~14.51%， Al_2O_3 含量为0.14~6.04%， Fe_2O_3 含量为0.14~6.04%， K_2O 含量为0.02~1.75%， Na_2O 含量为0.0004~0.42%， SO_3 含量为

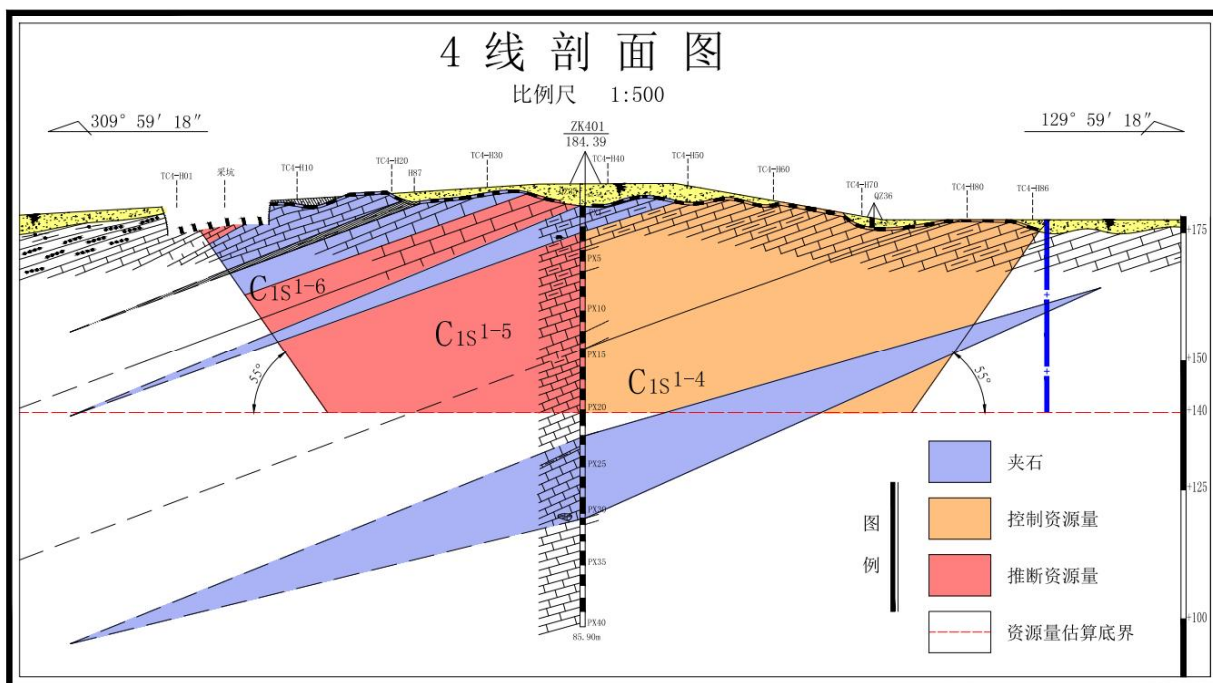


图1 矿体与夹石剖面形态图

0.02~0.1%，Cl⁻含量为0.0019~0.09%，烧失量为25.43~49.15 fSiO₂含量为0.86~13.49，硅酸率为1.59~5.88，铝氧率为1.17~1.97。

四、夹（石）层的矿物组分

夹层在石炭系下统石磴子组矿层中均有分布，全矿床在+140m标高以上圈出夹（层）石共13个，岩性为中厚层状含泥灰岩、灰岩、含燧石质灰岩。其主要化学成分两极端CaO含量为36.5~49.7，MgO含量为0.3~1.1%，SiO₂含量为4.79~15.5%，Fe₂O₃含量为0.48~7.32%，Al₂O₃含量为0.46~6.04%，fSiO₂含量为4.90~13.49，硅酸率为1.8~5.42，铝氧率为0.82~1.35。可见夹层中游离二氧化硅和硅酸率均较高，若能使用夹层则是生料中钙的一种来源，又可作为硅质校正料。

五、水泥用原料物化性能研究

如上所述，本矿区石灰岩矿石中部分矿体游离二氧化硅含量较高，无法通过加权平均消除，可能影响水泥生料的加工及水泥的烧成工艺。为此，特选择使用相邻椅子山矿区（矿区及地层分布关系示意图，见图2）同类石灰岩矿石的永州市九嶷骄阳水泥厂2018年7月~9月连续三个月的生产加工情况进行矿石质量及加工技术性能对比论证。

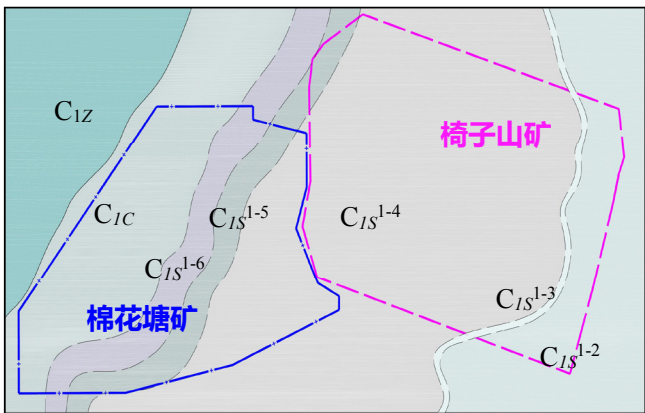


图2 矿区及地层分布关系示意图

（一）矿区及生产入窑矿石质量特征

根据椅子山矿区勘探阶段矿石质量分析结果，其主要指标：CaO平均值为52.53%，MgO平均值为0.32%、SiO₂平均值为6.22%，对27件试验样游离二氧化硅（fSiO₂）测试结果为1.19%~10.88%，加权平均值为4.65%，出现

超标样品12个，占比约为44.44%。

工作中对距矿区较近的永州市骄阳水泥厂2018年7月~9月连续三个月进厂原矿进行随机抽检采样分析，共取样253件分析了L.O.I、CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃等7项指标。其中，8月2日~8月8日，2019年1月18日~24日共随机抽取41件原矿样对fSiO₂含量进行分析，fSiO₂含量为2.01%~12.06%，平均值为4.93%。其中，超过6%的有15个，占比约为37%，结果可知，椅子山矿区及棉花塘矿区矿石二氧化硅（SiO₂）含量普遍较高，属高硅矿石。

（二）生料的易烧性

为核实矿区矿石的易烧性能，本次工作对生产流程中的四组检测数据进行分析研究，四组检测数据见表1。

从产出的熟料检测项中可看出，除了III组熟料硅酸率偏高（SM=3.07）外，其他检测项参数偏差均介于KH（碱度）=0.9±0.015、SM=2.6±0.1、AM=1.5±0.1的允许范围内，说明矿山所产矿石具良好的易烧性。

（三）终端产品质量

混合粉料经烧成，添加辅料、熟料粉磨，最终制成普通硅酸盐，据调查该水泥生产企业的水泥品种为P.C32.5R、P.042.5。正常生产过程中，水泥厂质检室对成品质检采取每天24小时不间断，每2小时抽取一组试样进行质量测试，其试检一般参数见表2。

表2 灰岩样品、出窑熟料、出磨水泥检测 results 表

方案	熟料率值与强度							
	熟料率值			fcao	抗压强度 (P.042.5)		抗压强度 (P.C32.5R)	
	KH	SM	AM		3d	28d	3d	28d
I	0.90	2.57	1.50	0.84	26.90	47.40	19.30	36.90
II	0.93	2.58	1.45	0.85	28.30	48.20	19.80	36.80
III	0.90	3.07	1.45	0.85	26.80	47.60	19.50	36.60
IV	0.91	2.47	1.41	0.83	27.50	47.50	19.10	36.70

六、结语

（1）类比椅子山矿区的矿石可知，fSiO₂超标对水泥生料的加工和水泥的烧成工艺影响较小，对破碎机和粉磨系统影响甚小，且矿石具有良好的易烧性，生产工

表1

生料配合比		单位：（%）						
方案	I	II	III	IV				
椅子山灰岩	42.41	42.64	42.84	62.1				
石灰岩	43.51	42.74	42.84	24.9				
页岩	3.16	1.62	0.13	8.7				
泥岩	7.26	9.46	10.85					
硫酸渣	1.77	1.65	1.46	2.42				
粉煤灰	1.89	1.89	1.88	1.88				
化学成分、矿物组成及率值								
项目	计算生料	实测熟料	计算生料	实测熟料	计算生料	实测熟料	计算生料	实测熟料
L.O.I	35.29	0.13	35.43	0.18	35.48	0.23	35.30	0.06
SiO ₂	13.95	22.03	13.70	21.98	14.70	22.9	13.75	21.80
Al ₂ O ₃	3.13	5.15	3.03	5.03	3.07	4.41	3.13	5.16
Fe ₂ O ₃	2.23	3.43	2.24	3.48	1.91	3.05	2.38	3.66
CaO	43.52	65.44	43.95	66.55	42.78	65.84	43.50	65.46
MgO	0.79	1.05	0.79	1.05	1.04	1.85	0.70	1.05
SO ₃	0.86	1.16	0.87	0.91	0.87	0.90	0.87	0.87
合计	99.77	98.39	100.01	99.18	99.85	99.42	99.63	98.06
KH	0.96	0.90	0.99	0.93	0.90	0.90	0.97	0.91
SM	2.60	2.57	2.60	2.58	2.95	3.07	2.50	2.47
AM	1.40	1.50	1.35	1.45	1.35	1.45	1.32	1.41
C ₃ S	/	52.32		57.72		60.77		55.01
C ₂ S	/	23.71		19.49		15.46		21.02
C ₃ A	/	7.83		7.43		7.23		7.47
C ₄ AF	/	10.43		10.58		10.21		11.13
熟料中不溶物质含量		0.03	0.06		0.16		0.07	

艺流畅，终端水泥品质优良。

(2) 合理配比使用游离二氧化硅超标矿石，可拓宽原料的选择范围，延长了矿山服务年限，提高了资源综合利用水平和节能降耗能力，可获得了良好的社会效益和经济效益。

参考文献

[1] 《湖南省零陵县椅子山石灰岩矿区勘探地质报告》 1980年7月。
 [2] 《湖南省永州市冷水滩区棉花塘矿区水泥用灰岩矿勘查报告》 2018年10月。

[3] 中华人民共和国国土资源部《冶金、化工石灰岩及白云岩、水泥原料矿产地质勘查规范》DZ/T 0213-2002，北京：地质出版社，2002。

[4] 马保国《新型干法水泥生产工艺》化学工业出版社，ISBN978-7-5025-9460-2。

[5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会《通用硅酸盐水泥》GB175-2007。

作者简介：王龙龙（1989年9月-），男，汉族，本科，工程师，地质调查与矿产勘查。