

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОХЛАЖДЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ КЛИНКЕРА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ C₃A

Новоселов А.Г.¹, Классен В.К.¹, Коломацкий А.С.¹

¹ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), alexxyey@mail.ru

Оценено влияние состава клинкера и условий охлаждения на фазовый состав, микроструктуру и качество цемента. Синтезированы клинкера с содержанием трехкальциевого алюмината от 0 до 15%, подвергнутые различным условиям охлаждения. Исследован фазовый состав полученных клинкеров, а также их микроструктура и гидратационная активность. В клинкере с C₃A ≤ 8% с увеличением температуры резкого охлаждения промежуточная фаза представлена обогащенным железом твердым раствором C₂A_xF_(1-x) и повышенным содержанием C₃A, а для высокоалюминатного состава – напротив, количество алюминатной фазы снижается. Резкое охлаждение от максимальной температуры клинкера с содержанием C₃A = 15% способствует уменьшению размеров кристаллов алита и снижает гидратационную активность клинкера в 28 суточном возрасте твердения. Максимальная активность клинкера в 28 суточном возрасте достигается умеренным содержанием C₃A ~ 8% и резким охлаждением от 1150°C. Многочисленные испытания промышленных вращающихся печей размером 128...185 м подтвердили данное положение и позволили разработать рекомендации для повышения качества клинкера, которые сводятся к обеспечению среднего положения зоны спекания, когда максимальная температура корпуса печи расположена на 12±1 м от горячего обреза.

Ключевые слова: клинкер, режим охлаждения, микроструктура, активность, содержание C₃A.

INFLUENCE OF COOLING ON THE ACTIVITY CLINKER WITH DIFFERENT CONTENTS OF C₃A

Novoselov A.G.¹, Klassen V.K.¹, Kolomatsky A.S.¹

¹Belgorod Shukhov State Technology University, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostyukova, 46), alexxyey@mail.ru

Viewed influence of composition of clinker and cooling conditions on the phase composition, microstructure and quality of the cement. Synthesized clinker with tricalcium aluminate content from 0 to 15%, subjected to different cooling conditions. Investigated phase composition of clinker, and their microstructure and hydration activity. C₃A in the clinker with ≤ 8% with increasing temperature quenching intermediate phase represented a solid solution of iron-fortified S₂A_xH_F (1-x) and a high content of C₃A and for high aluminate composition - on the contrary, the amount of aluminate phase is reduced. The quenching of the maximum temperature of the clinker with C₃A content = 15% reduces the size of the crystals alite hydration and reduces the activity of the clinker in the 28 days age hardening. Maximum activity of the clinker in the 28 day-old achieved moderate C₃A content of about 8%, and by quenching from 1150° C. Numerous tests of industrial rotary kilns of 128 ... 185 m confirmed this position and allowed to develop recommendations for improving the quality of clinker, which is to ensure the central position sintering zone where the maximum temperature of the furnace body is located at 12 ± 1 m from the hot cutting.

Key words: clinker, cooling, activity, contents of C₃A

Охлаждение является неотъемлемой частью процесса обжига клинкера и во многом может определять состав и качество конечного продукта. Режим обжига и охлаждения клинкера непосредственно оказывают влияние на структуру клинкера, форму и размер кристаллов, минералогический состав, размальываемость и, следовательно, на качество полученного из него цемента [1, 3...10]. Поэтому, изменяя процесс охлаждения, можно непосредственно оказывать влияние на свойства клинкера, добиваясь оптимальных результатов. Влиянию режима охлаждения клинкера на его качество посвящено много работ, однако до настоящего времени нет единого мнения исследователей по этому вопросу. Так, в работе [9, 10] показана

но, что высокая активность клинкера получается, если клинкер с содержанием $C_3A=15\%$ резко охлаждать от 1400°C . Другими исследователями [3, 4, 6...8] установлено, что оптимальным является режим, когда до $\sim 1150^\circ\text{C}$ осуществляется умеренное охлаждение со скоростью $15...20^\circ\text{C}$ в минуту, а затем – резкое. Такой режим формирует оптимальный размер клинкерных минералов, обеспечивающих высокую прочность цементного камня к 28 суткам твердения. В связи с этим целесообразны исследования в данном направлении. Учитывая, что основные минералы кристаллизуются из расплава, то следует изучить превращение клинкерных фаз в процессе охлаждения при различных свойствах и составе высокотемпературной жидкой фазы. Так как клинкерный расплав выше 1340°C более чем на 80% состоит из промежуточного вещества $C_2A_xF_{(1-x)}$ и C_3A , то целесообразно рассмотреть свойства клинкера с различным соотношением C_3A/C_4AF , т.е. переменным глиноземным модулем p .

Целью работы является определение оптимального режима охлаждения клинкера, обеспечивающего высокое качество продукции в зависимости от соотношения алюминатной и алюмоферритной фаз.

Для решения поставленной задачи были синтезированы клинкера из мела, глины, боксита и химического реактива Fe_2O_3 с расчетным содержанием C_3A 0% (№1), $\sim 8\%$ (№2) и $\sim 15\%$ (№3). Характеристика клинкеров приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика синтезированных клинкеров

Клинкер	Расчетный фазовый состав, масс.%				Модули		
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	КН	n	p
№1	64,0	15,3	0,01	19,5	0,92	2,1	0,64
№2	63,0	15,0	7,8	13,0	0,92	2,2	1,33
№3	61,6	14,7	14,8	7,7	0,92	2,2	2,85

Смеси обжигались в лабораторной печи при температуре 1450°C с выдержкой 40 минут. Охлаждение синтезированного клинкера до 1150 и 1250°C осуществлялось со скоростью $\sim 20^\circ\text{C}$ в минуту, а затем – резко на воздухе со скоростью $\sim 200^\circ\text{C}$ в минуту. Одна серия клинкеров резко охлаждалась непосредственно от температуры спекания 1450°C .

Свойства синтезированных клинкеров изучались с применением рентгенофазового и петрографического анализов и определением гидратационной активности по величине прочности на сжатие образцов из затвердевшего цементного камня через 28 суток.

Рентгенофазовый анализ свидетельствует о незначительной разнице как по составу, так и по содержанию силикатных фаз C_3S и C_2S синтезированных клинкеров. Как и следовало ожидать, полученные клинкера существенно отличаются содержанием трехкальцевого алюмината C_3A и твердого раствора переменного состава алюмоферритов кальция $C_2A_xF_{(1-x)}$, где $x=0...0,7$.

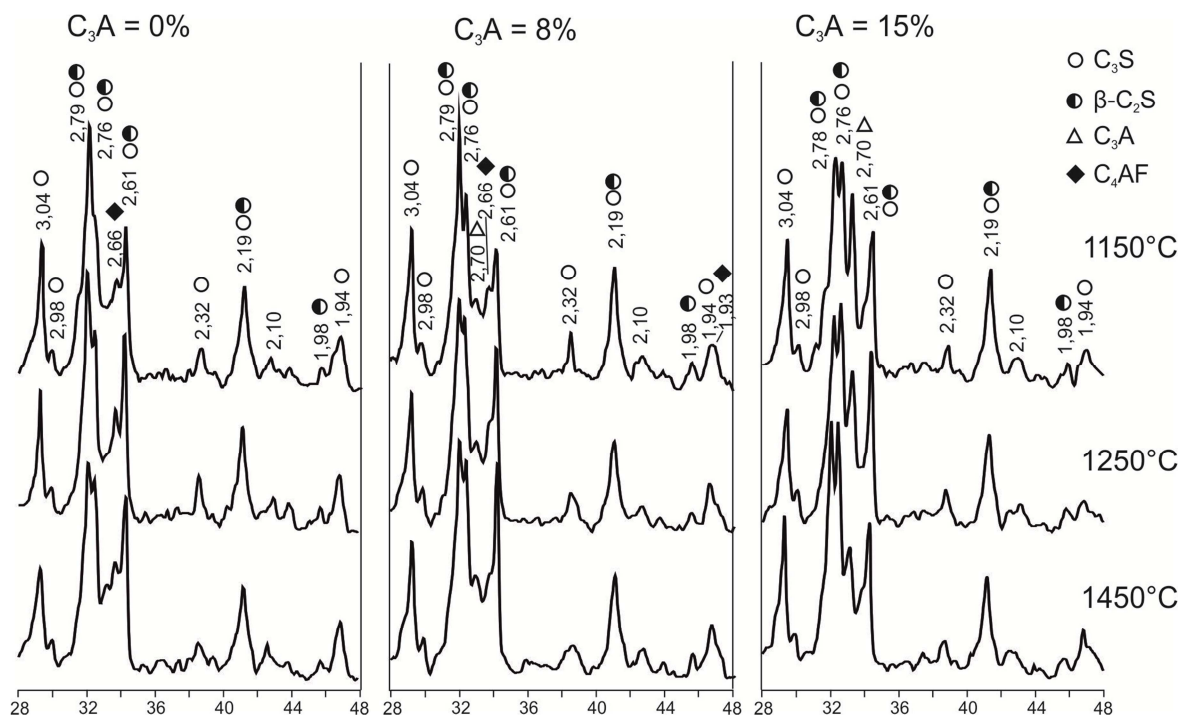


Рис.1. Рентгенограммы синтезированных клинкеров переменного состава при различных условиях охлаждения

Чтобы более детально рассмотреть эти различия, на рисунке 2 приведены фрагменты рентгенограмм, характеризующих эти фазы. Так, для клинкера №1, резко охлажденного от 1150 и 1250°C, фактический состав близок расчетному, т.е. отсутствуют дифракционные максимумы C_3A и наблюдаются значительные отражения $C_2A_xF_{(1-x)}$ ($d = 2,66 \text{ \AA}$). В клинкере, резко охлажденном от 1450°C, дополнительно проявляется максимум при $d = 2,70 \text{ \AA}$, который, несомненно, принадлежит C_3A . Это обусловлено тем, что при 1450°C алюминатные и алюмоферритные фазы находятся в расплавленном состоянии и при резком охлаждении от этой температуры будут кристаллизоваться более тугоплавкие минералы, к которым относятся обогащенный оксидом железа твердый раствор C_6AF_2 , кристаллизующийся при 1415°C, тогда как кристаллизация расчетного состава C_4AF происходит при более низкой температуре 1395°C. Следовательно, высвободившийся из C_6AF_2 избыточный оксид алюминия образует C_3A .

Фактический состав клинкера №2 с расчетным значением 8% C_3A близок к составу рядового клинкера, здесь присутствуют C_3A ($d = 2,70 \text{ \AA}$) и $C_2A_xF_{(1-x)}$ ($d = 2,66 \text{ \AA}$). Однако с повышением исходной температуры резкого охлаждения наблюдается некоторая тенденция увеличения содержания C_3A и уменьшения – C_3S , что, вероятно, опять таки, связано с вышеприведенными особенностями процесса кристаллизации отдельных фаз, приводящих к перераспределению CaO от C_3S к C_3A .

В отличие от клинкера №1 и №2 при охлаждении клинкера №3 с повышенным содержанием C_3A наблюдается противоположная зависимость, а, именно, с повышением начала тем-

пературы резкого охлаждения от 1150 до 1450°C максимум C_3A ($d = 2,70 \text{ \AA}$) не увеличивается, как в предыдущих случаях, а значительно снижается (рис.2).

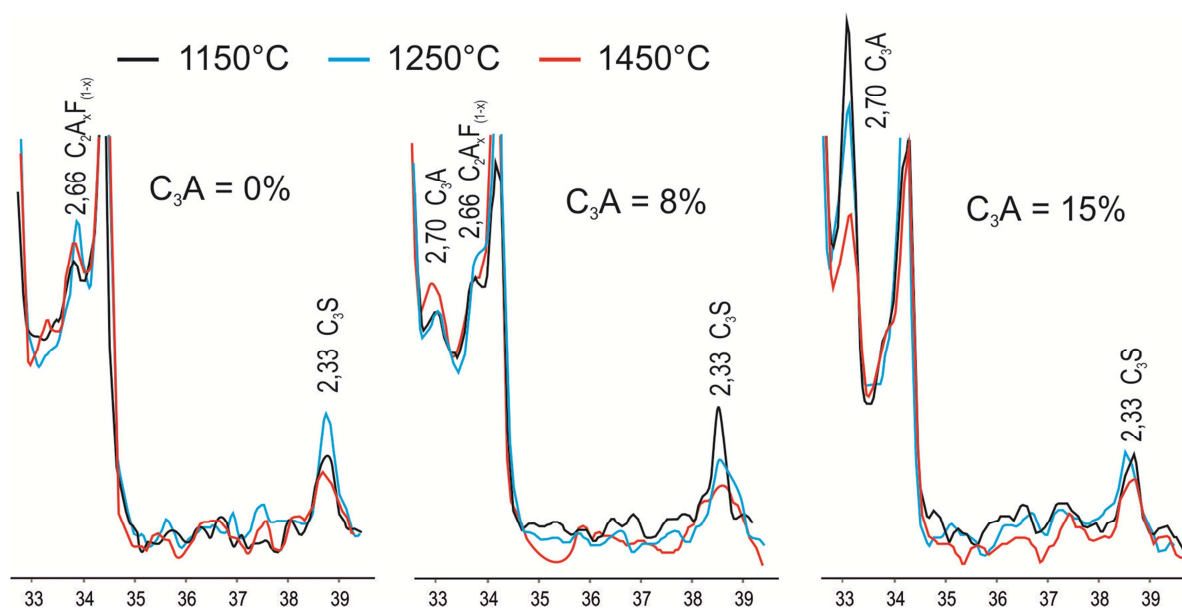


Рис.2. Влияние состава и режима охлаждения клинкера на кристаллизацию C_3A

Такая аномалия объясняется тем, что при увеличении глиноземного модуля от 0,64 до 1,33 и 2,85 (табл.1) вязкость клинкерного расплава возрастает соответственно с 0,14 до 0,19 и 0,31 Па·с[2]. Следовательно, увеличивающаяся вязкость высокоалюминатного расплава затрудняет кристаллизацию C_3A , который, вероятно, остается в стекле, и поэтому при резком охлаждении клинкера от высоких температур снижается доля закристаллизованного C_3A .

Известно, что режим охлаждения клинкера оказывает существенное влияние на его микроструктуру. Петрографические исследования шлифов клинкеров показали значительные отличия их микроструктуры (рис.3). Клинкер №1 ($C_3A \sim 0\%$) имеет четкую кристаллизацию. Алит в клинкере №1, охлажденном резко от 1150 и 1250°C, преимущественно представлен сросшимися кристаллами со средним размером 20...30 мкм. Встречаются кристаллы с размером 40...60 мкм. При охлаждении клинкера №1 резко от 1450°C средний размер кристаллов уменьшается до 5...15 мкм. Встречаются кристаллы алита с включениями белита, что говорит о быстром охлаждении данного клинкера и, следовательно, вызванной этим быстрой кристаллизацией алита из расплава. Из-за отсутствия C_3A занижено количество расплава, что обуславливает наличие большого количества сросшихся кристаллов алита. Белит при любом режиме охлаждения сформирован округлыми кристаллами, распределенными неравномерно и сконцентрированными преимущественно вокруг пор. Средний размер кристаллов белита составляет 15 – 30 мкм.

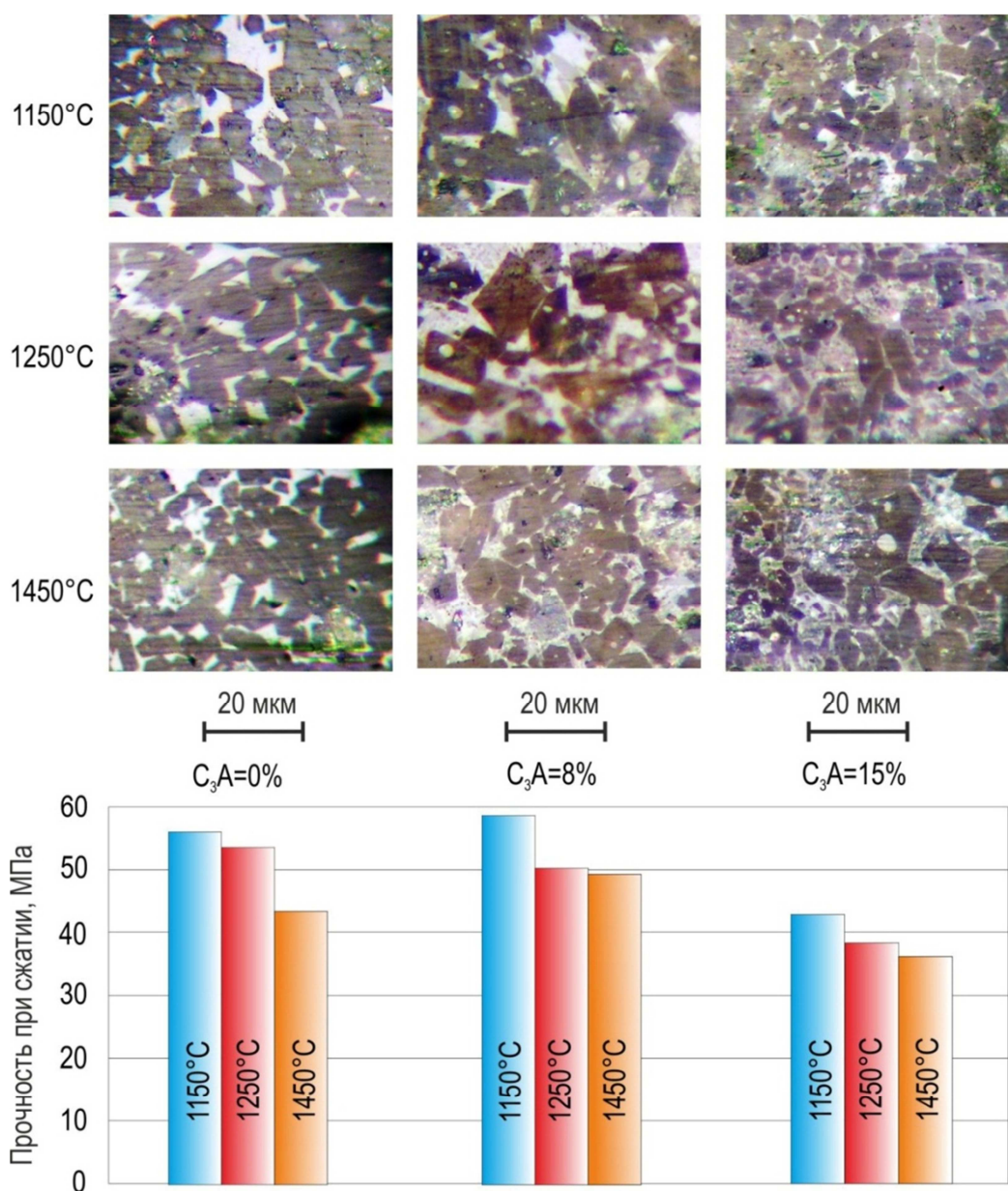


Рис.3. Микроструктура и гидратационная активность клинкера

Клинкер №2 ($C_3A = 8\%$) имеет четкую микроструктуру с равномерным распределением клинкерных минералов. Алит клинкера №2 имеет четкие кристаллы с ровными не разрушенными гранями. Средний размер кристаллов алита с повышением исходной температуры резкого охлаждения клинкера уменьшается и составляет: для температуры 1150°C – 20...30, для 1250°C – 10...20, для 1450°C – 5...15 мкм. При резком охлаждении от максимальной температуры встречаются сросшиеся кристаллы алита и кристаллы с включениями C_2S . Белит, средний размер которого составляет 20...35 мкм, имеет четкие грани и в основном распределен равномерно между кристаллами алита. Иногда встречается групповое скопление этой фазы. Промежуточная фаза представлена светлым(C_4AF) и темным(C_3A) веществом и содержится в достаточном количестве.

Клинкер №3 ($C_3A = 15\%$) имеет нечеткую микроструктуру и мелкую кристаллизацию

независимо от условий охлаждения. Это связано, в первую очередь, с избытком алюминатной фазы, что вызывает повышение вязкости расплава и, соответственно, препятствует росту кристаллов силикатов кальция, обеспечивая, тем самым, формированию большого количества мелких кристаллов.

Средний размер кристаллов алита в клинкере №3, резко охлажденного от 1150°C составляет 5...10 мкм, при этом наблюдается большое количество сросшихся кристаллов C_3S . С увеличением температуры, от которой происходит резкое охлаждение, до 1250°C количество сросшихся кристаллов C_3S уменьшается, однако средний размер остается таким же – 5...10 мкм. Иногда встречается алит удлиненной формы, размером до 25 мкм. Резкое охлаждение клинкера от 1450°C обеспечивает уменьшение количества сросшихся и удлиненных кристаллов, однако средний размер кристаллов C_3S остается 5...10 мкм. Для белитовой фазы клинкера №3 также характерна мелкая кристаллизация с нечетко выраженными гранями. Встречаются скопления белита вокруг пор. Средний размер кристаллов C_2S составляет 10 – 15 мкм. Промежуточное вещество представлено в основном алюминатной фазой.

Для определения прочности цемента клинкер с добавкой реактивного гипса измельчали до удельной поверхности $300 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$. В зависимости от содержания трехкальциевого алюмината ввод гипса в клинкер составил для №1 – 3,5%, №2 – 5%, №3 – 7,5%. Активность цемента в 28-суточном возрасте в сравнении с микроструктурой клинкера показана на рисунке 3.

Для всех цементов наблюдается тенденция снижения их активности по мере повышения начальной температуры, от которой резко охлаждался клинкер. Это связано с тем, что при резком охлаждении от температуры 1450°C наблюдается незавершенное формирование микроструктуры клинкерных фаз с образованием большого количества мелких кристаллов, размером 0...5 мкм, которые преимущественно определяют прочность цементного камня в начальные сроки твердения. Количество же кристаллов размером 10...30 мкм, которые определяют марочную прочность в 28 суток, несколько занижено.

Анализируя только влияние количества трехкальциевого алюмината на активность цемента, можно сделать вывод, что прочностные характеристики клинкеров, содержащих 0 и 8% C_3A , находятся примерно на одном уровне. При повышении количества C_3A до 15% активность цемента, независимо от условий охлаждения, снижается более чем на 10 МПа, т.е. на одну марку. Это, опять-таки, объясняется формированием мелкокристаллической структуры клинкера вследствие повышенной вязкости расплава, что наглядно подтверждается выше приведенными микрофотографиями.

Проведенные лабораторные исследования подтверждены нами при испытании более 30 промышленных вращающихся печей, длиной от 128 до 185 м. Усредненные результаты при-

ведены в таблице 2.

Таблица 2. Изменение активности клинкера промышленных печей в зависимости от условий охлаждения

Наименование параметров	Значения			
Удаление максимальной температуры корпуса от горячего обреза, м	22	12	9	6
Время охлаждения клинкера в печи от 1450°C, минуты	27	15	11	8
Температура клинкера на горячем обрезе печи, °C	1050	1150	1230	1290
Гидратационная активность клинкера через 28 суток твердения, МПа	43	53	50	45

Действительно, при расположении максимальной температуры корпуса печи на удалении 12 м от горячего обреза и резком охлаждении клинкера в холодильнике от 1150°C достигается максимальная активность клинкера. Смещение температурного максимума в ту или другую сторону и, следовательно, отклонение температуры клинкера на выходе из печи приводит к снижению его прочностных свойств. Снижение активности клинкера с повышением его температуры на выходе из печи объясняется вышеприведенными лабораторными исследованиями, а уменьшение его активности при удалении процесса спекания от горячего обреза печи обусловлено чрезмерным увеличением размеров кристаллов вследствие медленного длительного охлаждения клинкера. На основании лабораторных и промышленных исследований разработана методология оптимизации работы цементной вращающейся печи, одной из рекомендаций которой является – поддержание максимума температуры корпуса, определяющей положение зоны спекания, на расстоянии 12 ± 1 м от горячего обреза печи, что достигается рациональным сжиганием топлива.

Выводы

1. Режим охлаждения оказывает существенное влияние на фазовый состав, микроструктуру и гидратационную активность цементного клинкера. При расчетном содержании до 8% C_3A резкое охлаждение клинкера от 1450°C вследствие неравновесного состояния системы приводит к кристаллизации обогащенного железом твердого раствора $C_2A_xF_{(1-x)}$ с образованием избыточного C_3A . Для высокоалюминатного состава с $C_3A=15\%$ наблюдается противоположная тенденция. С увеличением исходной температуры резкого охлаждения значительно снижается содержание кристаллической фазы C_3A , что обусловлено повышением вязкости клинкерного расплава, вследствие чего часть C_3A при охлаждении застывает в виде стекла.

2. При увеличении начальной температуры резкого охлаждения для составов с $C_3A \leq 8\%$ наблюдается уменьшение размера кристаллов C_3S от 20...30 до 5..15 мкм. Клинкер с $C_3A=15\%$ имеет нечеткую микроструктуру и мелкую кристаллизацию независимо от условий охлаждения. Мелкая недостаточно сформированная кристаллическая структура является причиной пониженной прочности цементного камня через 28 суток твердения, полученного на основе такого клинкера.

3. Оптимальным режимом является резкое охлаждение клинкера от температуры ~1150°C, который обеспечивает высокую марку цемента более 50 МПа и в промышленных условиях достигается рациональным сжиганием топлива, при котором максимальная температура корпуса вращающейся печи находится на расстоянии 12 ± 1 м от горячего обреза.

Список литературы

1. Борисов И.Н. Возможность использование отхода ООО «Ванадий-Тула» в качестве железосодержащего компонента цементной сырьевой смеси / И.Н. Борисов, О.С. Мандрикова // Цемент и его применение. – 2011. – №6. – С. 90-94.
2. Будников П.П. О вязкости жидкой фазы портландцементного клинкера / П.П. Будников, З.Б. Энтин, А.П. Белов // ДАН СССР 176. – 1967. 3.– С. 645-647.
3. Классен В.К. Оптимизация процесса охлаждения клинкера в колосниковом холодильнике / В.К. Классен, А.Г. Новоселов, В.В. Степанов // Цемент и его применение. – 2008. – №3. – С. 91-96.
4. Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента / В.К. Классен. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 308 с.
5. Коновалов В.М. Термомодифицирование портландцементной сырьевой смеси / В.М. Коновалов, М.А. Акуликина // Цемент и его применение. – 2009. – №5. – С. 102-105.
6. Кузнецова Т.В. Микроскопия материалов цементного производства / Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко. – М.:МИКХиС, 2007. – 304 с.
7. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. / Ф.М. Ли. – М.: Госстройиздат, 1961. – 646 с.
8. Оно М. Влияние условий охлаждения клинкера на прочность цемента / М. Оно, Н. Нагашима // Шестой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т.1. – С. 170-173.
9. Шпрунг С. Влияние процесса обжига на образование и свойства клинкера / С. Шпрунг // VII международный конгресс по химии цемента. – Париж. – 1980. – С. 49-68.
10. Sylla H.-M. Influence of clinker composition and clinker cooling on cement properties // VDZ KONGRESS, 1993. – P. 135-145.

Рецензенты:

Кузнецова Т. В., д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г.Москва.

Везенцев А.И. д.т.н., заведующий кафедрой «Общей химии» ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный университет», г.Белгород.