

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ КРУПНЫХ ЗЕРЕН КВАРЦА НА ОБЖИГ КЛИНКЕРА ГОМОГЕНИЗАЦИЕЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ

Мишин Д.А., Кобзева Н.С.

Белгородский государственный технологический институт им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: chemiezem@yandex.ru

На основании описанного механизма воздействия крупных зерен кварца на процесс обжига, предложен способ нейтрализации крупных зерен кварца, заключающийся в улучшении гомогенизации сырьевой смеси. При улучшении гомогенизации сырьевой смеси уменьшается ширина областей обеднения ионами Ca^{2+} вокруг крупных зерен кварца, что приводит к увеличению содержания алита в клинкере. Области обеднения образуются вокруг зерен кварца из-за быстрого расходования CaO при появлении клинкерного расплава на связывание зерна. Уменьшение ширины областей обеднения достигается путем равномерного распределения зерен кварца в сырьевой смеси, чтобы области обеднения не объединялись; разрушения скоплений мелких зерен кварца или глины, обладающих аналогичным действием, что и близкие по размеру крупные зерна кварца; равномерного распределения основных тонкоизмельченных компонентов сырьевой смеси. Увеличение ширины областей обеднения способствует образованию меньшего количества алита. Это связано с тем, что синтез алита в областях обеднения лимитируется диффузией ионов Ca^{2+} в эту область из дальних зон обжигаемой смеси. При достижении достаточной гомогенизации сырьевой смеси, содержащей 3 % крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм, в получаемом клинкере увеличивается содержание алита (в условиях поставленных экспериментов) с 42 до 51 %, а прочность на сжатие повышается на 17 % и приближается к значению прочностей клинкеров, полученных обжигом шламов без крупных зерен кварца с достаточной гомогенизацией.

Ключевые слова: гомогенизация сырьевой смеси, диффузионные процессы, крупные зерна кварца, обжиг клинкера, область обеднения, синтез алита.

NEUTRALIZE THE NEGATIVE EFFECTS OF LARGE GRAINS OF QUARTZ IN THE CLINKER BURNING THE HOMOGENIZATION OF THE RAW MIX

Mishin D.A., Kobzeva N.S.

Belgorod state technological university V. G. Belgorod, Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46, e-mail: chemiezem@yandex.ru

On the basis of previously published mechanism of action of coarse grains of quartz in the firing process [4], proposed a method for the elimination of large grains of quartz, namely, to improve the homogenization of the raw mix. While improving the homogenization of the raw material mixture decreases the width of the depletion regions around large quartz grains, which contain only the crystals belita and the intermediate substance, which leads to an increase of the content of alite clinker. The depletion regions are formed around the quartz grains due to rapid consumption of CaO with the appearance of clinker melt to bind the grain. Reducing the width of the depletion regions is achieved by uniform distribution of grains of quartz in the raw material mixture when the depletion regions do not allow to unite; the destruction of clusters of small grains of quartz or clay, having similar effects and a similar amount of large quartz grains; uniform fine distribution of the main components of the raw mix. Increases the width of depletion regions contributes to the formation of fewer alite. This is due to the fact that the synthesis of alite in the areas of depletion is limited by the diffusion of Ca^{2+} ions in this area. When a sufficient homogenization of the raw mix containing 3% coarse grains of quartz fraction 315-630 microns, the resulting clinker increases the content of alite (in the conditions of experiments) from 42 to 51%, and the compressive strength increased by 17% and is approaching the value of the strengths of clinker obtained by roasting the slimes without large grains of quartz with sufficient homogenization.

Keywords: homogenization of the raw mix, diffusion processes, large grains of quartz, clinker burning, depletion region, synthesis alite.

Наличие крупных зерен кварца в шламе отрицательно воздействует на качество получаемого клинкера, приводит к повышению расхода топлива на обжиг, увеличению клинкерного пыления, снижению стойкости футеровки и сходу обмазки [3, 5, 6]. По данным

[4] снижению скорости усвоения $\text{CaO}_{\text{св}}$ и падению прочности на сжатие клинкера способствуют только зерна размером более 200 мкм.

Авторами этой статьи предложен механизм действия крупных зерен кварца на обжиг портландцементного клинкера, согласно которому реакция взаимодействия зерна кварца с CaO сводится к 3 стадиям: 1) химическое взаимодействие в твердой фазе с образованием на поверхности кварца слоя продуктов реакции, представляющих собой силикаты кальция; 2) химическое взаимодействие между CaO и SiO_2 в присутствии расплава, когда вокруг кварцевого зерна образуется область определенной ширины (область обеднения), в которой не синтезируется алит по термодинамическим причинам; 3) диффузия ионов Ca^{2+} из дальних областей в область обеднения с образованием в ней алита.

До появления клинкерного расплава, т.е. при твердофазовом взаимодействии, реакция крупного кварцевого зерна с CaO протекает только в поверхностном слое с образованием силикатов кальция. В сырьевой смеси, прилегающей к зерну, содержатся $\text{CaO}_{\text{св}}$, который необходим для образования алита, C_2S , алюминаты и алюмоферриты кальция. При появлении расплава взаимодействие крупного зерна кварца с $\text{CaO}_{\text{св}}$ значительно интенсифицируется. Свободный оксид кальция, находящийся в окрестности кварцевого зерна, в первую очередь будет реагировать с этим зерном SiO_2 , образуя C_2S , а взаимодействия между $\text{CaO}_{\text{св}}$ и белитом, сформированным из тонкоизмельченных компонентов сырьевой смеси, с образованием C_3S происходить не будет. Такая последовательность взаимодействия будет наблюдаться, так как $\Delta G_{\text{алита}} > \Delta G_{\text{белита}}$ [1]. После исчезновения кварцевого зерна в процессе взаимодействия с $\text{CaO}_{\text{св}}$ в области, окружающей кварцевое зерно, по термодинамическим условиям становится возможным образование алита. Но в этой области уже нет $\text{CaO}_{\text{св}}$ для образования C_3S , так как он израсходовался на реакцию с крупным зерном кварца. Поэтому назовем эту область «область обеднения». После исчезновения кварцевого зерна в область обеднения из соседних областей будут диффундировать ионы Ca^{2+} . Для того чтобы «область обеднения» исчезла (т.е. в ней образовался алит), ширина ее не должна превышать 140 мкм [2]. Область обеднения такой ширины формирует кварцевое зерно размером ≈ 200 мкм. При наличии кварцевых зерен более 200 мкм в полученном клинкере будет происходить снижение количества алита, а на микрофотографиях шлифов наблюдаются крупные белитовые области вокруг пор. Отсутствие $\text{CaO}_{\text{св}}$ в клинкере объясняется наличием в кристаллических решетках алита и белита CaO сверх стехиометрии. Таким образом, согласно механизму действия крупных зерен кварца на процессы обжига клинкера, основной причиной снижения прочности клинкеров является уменьшение в них количества алита за счет образования «областей

обеднения», в которых формирование алита лимитируется диффузией ионов Ca^{2+} из дальних зон.

До настоящего времени нет единого подхода для борьбы с негативным влиянием крупных зерен кварца, содержащихся в портландцементной сырьевой смеси. Из представленного механизма вытекают три способа нейтрализации отрицательного действия зерен кварца на процесс обжига: 1) увеличение скорости диффузии оксида кальция из областей богатых оксидом кальция в области обеднения путем введения минерализующих добавок или повышение температуры обжига клинкера; 2) снижение КН сырьевой смеси; 3) улучшение гомогенизации сырьевой смеси. Первыми двумя способами иногда интуитивно пользуются на заводах. Но третий способ ранее нигде не рассматривался, и исследователи не изучали влияние гомогенизации сырьевой смеси на процесс усвоения крупных кварцевых зерен. Поэтому целью этой работы является изучение влияния гомогенизации сырьевой смеси на процесс нейтрализации отрицательного действия крупных зерен кварца в портландцементной сырьевой смеси.

Гомогенизация влияет на равномерное распределение крупных зерен кварца в сырьевой смеси. При хорошей гомогенизации больше вероятность того, что крупные зерна кварца будут равномерно отстоять друг от друга (рис. 1а). Это предотвратит слияние областей обеднения (рис. 1б) и понижение количества алита в клинкере. Возможно также, что при недостаточной гомогенизации будут сохраняться скопления кремнеземсодержащих минералов или мелкоизмельченных кварцевых зерен, действие которых будут аналогичны соответствующим им крупным кварцевым зернам. Недостаточная гомогенизация приводит и к неравномерному распределению основных тонкоизмельченных компонентов: мела, глины и огарков в сырьевой смеси, что тоже способствует увеличению ширины области обеднения. Все это является причиной того, что в сырьевых смесях с недостаточной гомогенизацией сильнее, чем в шламах с хорошей гомогенизацией, замедлится связывание CaO и синтез алита. В результате того, что при получении клинкера из сырьевых смесей с крупными зернами кварца размером более 200 мкм времени обжига не достаточно для диффузии в область обеднения достаточного количества CaO для образования алита, в ней будут содержаться только кристаллы белита. Поэтому увеличение ширины областей обеднения при недостаточной гомогенизации сырьевых смесей способствует росту гломеробластичности структуры.

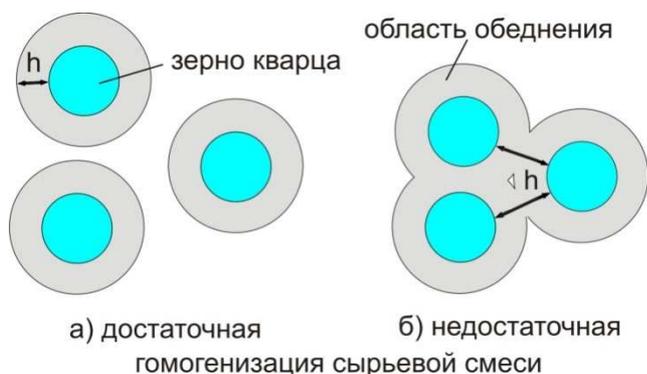


Рис. 1. Влияние гомогенизации на расположение крупных зерен кварца в сырьевой смеси

h – ширина области обеднения

Важно отметить, что чем выше концентрация зерен кварца в шламе и больше ширина областей обеднения (т.е. чем крупнее фракция зерен кварца), тем меньшее расстояние будет образовываться между областями обеднения при обжиге и тем выше вероятность того, что при недостаточной гомогенизации шлама области обеднения будут перекрываться (рис. 1). Основываясь на механизме

действия крупных зерен кварца, проведен расчет расстояния между областями обеднения, полученный при различных размерах кварцевого зерна (табл. 1). Согласно расчету в присутствии 3 % крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм образующиеся при обжиге области обеднения перекрываются.

Для изучения степени воздействия гомогенизации сырьевой смеси на активность клинкера готовился шлам с КН равным 0,9 из глины, мела, бокситов и огарков с введением крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм, обеспечивающим 3 %-ное содержание кварца в сырьевой смеси (табл. 2). Компоненты сырьевой смеси гомогенизировались в течение 5, 12 и 25 мин. Для сравнительного анализа готовились аналогичные смеси без введения крупных зерен кварца. Обжиг смесей проводился при температуре 1400 °С с изотермической выдержкой 90 мин.

Таблица 1

Расчетные изменения расстояний между границами зон обеднения ионами Ca^{2+} в зависимости от размера зерен кварца и их концентрации в шламе

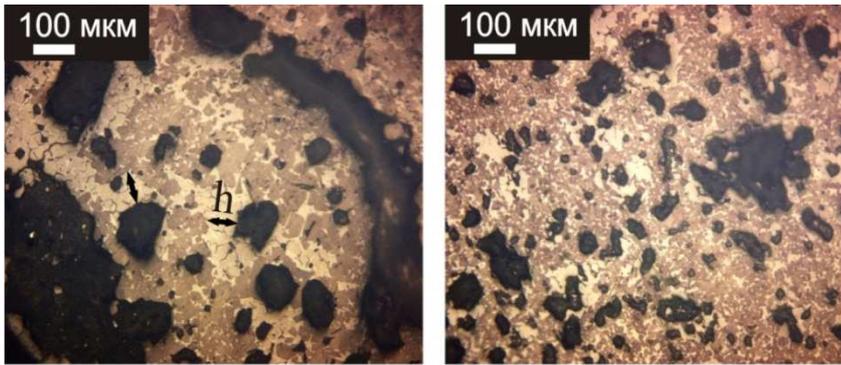
№	Фракция кварца, мкм	Средний арифметический диаметр кварцевого зерна во фракции, мкм	Содержание зерен в шламе, %	Расстояние между центрами крупных зерен кварца при равномерном распределении (в расчете на клинкер), мкм	Расстояние между границами зон обеднения, мкм
1	80-200	140	1,5	360	100
			3	290	30
2	315-630	472,5	1,5	1220	183
			3	973	-64*

*Примечание: зоны обеднения ионами Ca^{2+} перекрываются между собой

Таблица 2

Химический состав портландцементной сырьевой смеси

Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	ППП	прочие	R_2O	Σ	КН	n	p
3,7	43,12	14,3	2,73	34,5	0,95	0,7	100	0,9	2,22	1,35



а - 5 мин

б - 25 мин

Рис. 2. Воздействие времени гомогенизации на ширину областей обеднения (h) в клинкерах, полученных обжигом шламов без введения крупных зерен кварца

наблюдается образование областей обеднения ширина которых достигает 70 мкм (рис. 2) и, как следствие, снижение количества алита в получаемом клинкере (табл. 4, №1, 2). В результате того, что в клинкерах, полученных обжигом сырьевых смесей, гомогенизовавшихся в течение 5 мин, без введения кварца и с 3 % зерен кварца фракции 315–630 мкм, количество алита практически совпадает, то и прочности на сжатие этих клинкеров также совпадают (табл. 3, 4 № 1, 4), что подтверждает положения механизма, касающиеся условий образования алита в областях обеднения.

При недостаточной гомогенизации сырьевых смесей без крупных зерен кварца в течение 5 мин в обожженном клинкере формируется гломеробластическая структура. Не смотря на то что сырьевая смесь не содержит крупных зерен кварца, в получаемых клинкерах

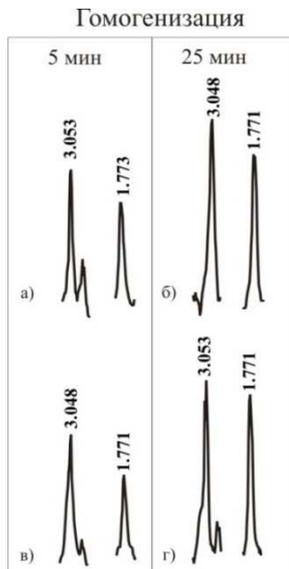


Рис. 3. Изменение интенсивностей отражений алита в зависимости от времени гомогенизации сырьевых смесей: а, б – без крупных зерен кварца; в, г – с 3 % крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм

образуются белитовые каемки вокруг пор, такие же как и в клинкерах из сырьевых смесей с 3 % крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм с 5 мин гомогенизацией (рис. 2, 4). Причины их образования связаны с тем, что при недостаточной гомогенизации в сырьевой смеси присутствуют области с пониженными значениями КН, в которых преобладают глинистые минералы и/или скопления мелких зерен кварца (менее 80 мкм). Эти области с низким КН при обжиге ведут себя аналогично соразмерным крупным зернам кварца, поэтому их можно также называть областями обеднения. После исчезновения в этих областях кремнезема в ходе реакций с CaO образуется пора, окруженная каемкой белита. Синтез алита здесь лимитируется диффузией ионов Ca^{2+} из соседних

Из-за неравномерного распределения тонкоизмельченных компонентов сырьевой смеси без введения зерен кварца при недостаточной ее гомогенизации в течение 5 мин, при обжиге (так же как и при обжиге шламов с крупными зернами кварца)

областей.

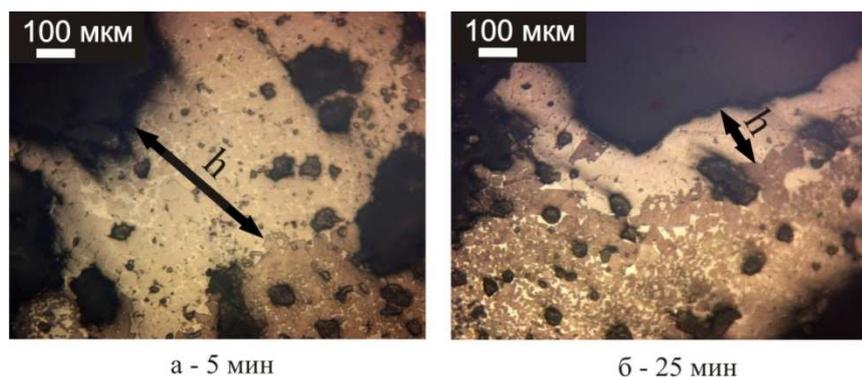


Рис.4. Воздействие времени гомогенизации смеси с 3% крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм на ширину образующихся областей обеднения (h)

Установлено, что при увеличении времени гомогенизации сырьевой смеси с 3 % крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм с 5 до 25 мин, средняя ширина образующихся при обжиге областей обеднения уменьшается с

340 до 220 мкм (рис. 4), что приводит к повышению содержания алита в клинкере с 42 до 51 % (табл. 4). Увеличение количества алита в клинкере подтверждается также данными рентгенофазового анализа (рис. 3), где наблюдается рост интенсивности отражений $C_3Sd\text{\AA}=3,04; 1,77$. Повышение содержания алита является причиной роста активности клинкеров (табл. 3). Поэтому при увеличении времени гомогенизации сырьевой смеси с крупными зернами кварца с 5 до 25 мин прочность на сжатие получаемого цементного камня повышается на 17 % с 76 до 91,2 МПа и приближается к значениям прочностей клинкеров, полученных обжигом сырьевой без присутствия крупных зерен кварца гомогенизированной 25 мин (табл. 3, № 4–6). Важно отметить, что прочностные клинкеров из шлама без введения зерен кварца при 12 мин гомогенизации совпадают с прочностями клинкеров из шлама с 3 % крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм при 25 мин гомогенизацией (табл. 3, № 2, 6).

Таблица 3

Влияние гомогенизации сырьевых смесей на активность получаемого клинкера с $KH=0,9$, $T_{обж}=1400\text{ }^{\circ}C$, 90 мин

№	Содержание зерен кварца в шламе, %	Фракция кварца, мкм	Время гомогенизации сырьевой смеси, мин	Прочность на сжатие, МПа в возрасте, сут.		
				2	7	28
1	–	–	5	33,2	63	77,8
2			12	31,2	70,7	99,2
3			25	36	89,7	115,3
4	3	315-630	5	25,5	52,9	76
5			12	29,9	59,1	83,6
6			25	31,9	60,5	91,9

Известно, что клинкера, имеющие гломеробластическую структуру, обладают более низкой активностью, чем клинкера с монадобластической структурой [3]. Причины этого в литературе до сих пор не объяснены. Но на основании механизма действия крупных зерен кварца и представленных в этой статье экспериментальных данных их легко объяснить. Из

рис. 4а видно, что при недостаточной гомогенизации сырьевой смеси в течение 5 мин в сравнении с достаточной в течение 25 мин в получаемых клинкерах увеличивается размер белитовых областей, т.е. повышаетсяglomerоластичность структуры. При увеличении glomerоластичности структуры прочность на сжатие цементного камня падает (табл. 3, № 4, 6) вследствие снижения в клинкере количества алита за счет увеличения ширины областей обеднения (табл. 4). Таким образом, причиной снижения активности клинкеров с glomerоластической структурой в сравнении с монадоластической является уменьшение содержания алита в клинкере. На основании представленных экспериментальных данных и механизма действия крупных зерен кварца на обжиг клинкера можно сказать, что одна из основных причин появления glomerоластической структуры у клинкеров – недостаточная гомогенизация сырьевой смеси.

В настоящей работе исследовали сырьевые смеси с высокой концентрацией крупных зерен кварца. На цементных заводах такие концентрации не встречаются. Однако как видно из экспериментальных данных, даже при таких концентрациях крупных зерен кварца в сырьевой смеси (до 3 %) достаточная гомогенизация ее приводит к повышению прочности на сжатие получаемого клинкера и приближает ее к значению прочности клинкера, приготавливаемого из смеси без крупных зерен кварца.

Таблица 4

Воздействие степени гомогенизации сырьевой смеси на минералогический состав клинкеров с КН=0,9

№	Содержание кварца фракции 315–630 мкм в шламе, %	Время гомогенизации сырьевой смеси, мин	Минералогический состав клинкеров, %			Ширина области обеднения, мкм
			алит	белит	пром. вещ	
1	0	5	45	35	20	–
2		25	61	19	20	70
3	3	5	42	37	21	340
4		25	51	29	20	220

Таким образом, хорошая гомогенизация является важным и необходимым условием при обжиге шламов, содержащих крупные зерна кварца, так как при этом вследствие снижения размера областей обеднения повышается количество алита в клинкере, а, следовательно, и прочность на сжатие получаемого цементного камня, которая в условиях эксперимента увеличивается на 17 % с 76 до 91,5 МПа. Снижение размера областей обеднения достигается путем равномерного распределения зерен кварца в сырьевой смеси; разрушением (путем усреднения) возможно присутствующих скоплений мелких зерен кварца или глины, которые ведут себя аналогично близким по размеру крупным зернам кварца; равномерного распределения основных тонкоизмельченных компонентов сырьевой смеси: мела, глины и огарков в объеме смеси.

Авторы выражают благодарность Классену В.К. за ценные замечания.

Список литературы

1. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М. Стройиздат, 1986. – 408 с.
2. Бандурина, Ю.А. Изучение твердофазовых реакций с участием расплава на примере реакции синтеза алита / Ю.А. Бандурина, Д.А. Мишин // «III Междунар. семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей». – СПб.: Изд-во «АлитИнформ», 2012. – С. 10-14.
3. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высш. школа, 1980. – 473 с.
4. Кобзева Н.С., Мишин Д.А. Влияние различных фракций кварца, содержащихся в сырьевой смеси, на параметры работы вращающейся печи и качество цемента // наукоемкиетехнологии и инновации: сб. докладов Юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – Ч. 1. – С.118-124.
5. Текучева Е.В. Совершенствование контроля содержания кварца в печном шламе на ОАО «Осколцемент»/ Е.В. Текучева, А.А. Дроздов // Цемент и его применение. – 2006. – № 6. – С. 47-49.
6. Тейлор, Х. Химия цементов. – М.: Стройиздат, 1960.

Рецензенты:

Борисов И.Н., д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии цемента и композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород;

Классен В.К., д.т.н., профессор кафедры технологии цемента и композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород.