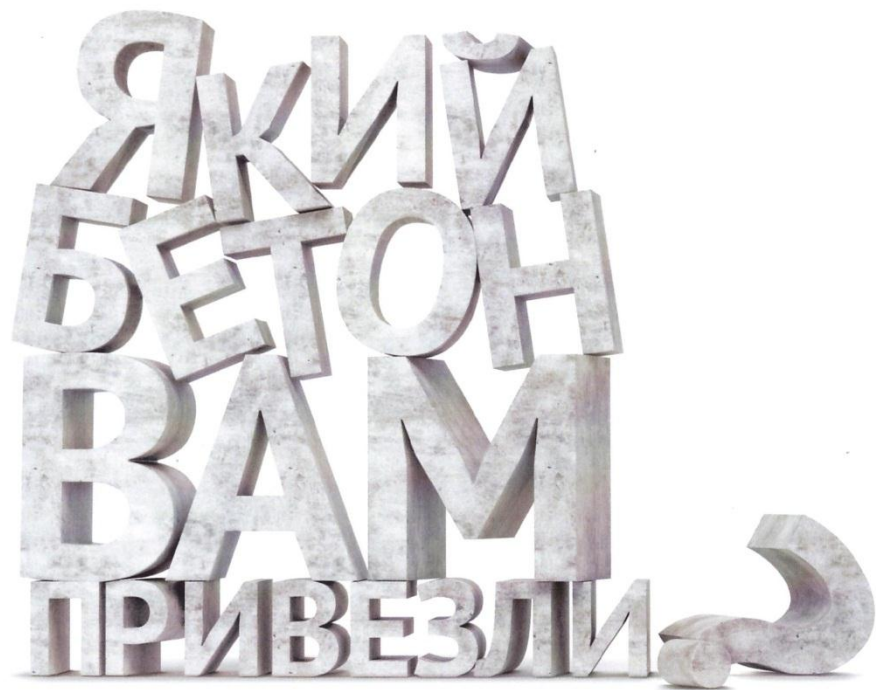


**БУДІВЕЛЬНІ  
МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ  
ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА**

ISSN 2413-7693

**№56'2015**



**Перевір одним кліком  
[control.kovalska.com](http://control.kovalska.com)**



**Веб-контроль  
бетону**

*Шабанова Г.Н.*, д.т.н., професор,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
*Вяткин К.И.*, аспірант,  
Харківський національний університет  
городского хозяйства имени А.Н. Бекетова, г.  
Харьков 61002, , ул. Маршала Бажанова, 17  
тел.. +380667239076, e-mail: vyatkun@mail.ru

### ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

*Рассматриваются процессы обжига портландцементного клинкера с целью определения перспектив повышения энергоэффективности процесса производства портландцементов. Проведен анализ влияния примесей смеси на процесс обжига и проведены изменения минерализованного состава компонентов смеси с учетом потери воды в процессе обжига цементного клинкера.*

**Ключевые слова:** *портландцементный клинкер, обжиг, энергоэффективность.*

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Технология производства цементного клинкера является энергоемкой, что существенно влияет на затраты при производстве портландцементов. В условиях ограничения и дороговизны топливных ресурсов поиск энергоэффективных методик получения цементов является актуальным.

Анализ исследований и публикаций. Вопросу оптимизации процесса обжига и повышения его экономичности посвящены ряд исследований отечественных и зарубежных авторов. Среди них Пашенко О.О., Классен В.К., Лугинина И.Г., Барбанягрэ В.Д., Никифоров Ю.В., Корнеев В.И. [1-8]

Однако, проблема оптимизации процессов обжига при получении портландцемента пока не решена, а существующие математические модели и методы не приводят к существенной экономии энергетических ресурсов.

Постановка задачи. Поэтому, целью данной статьи является проведение анализа процессов обжига портландцементного клинкера для определения температурных параметров при прохождении химических реакций элементов сырьевой смеси.

Для достижения поставленной в статье цели разработан ряд задач:

- 1) литературный обзор материалов, посвященных процессам обжига портландцементного клинкера;
- 2) рассмотрение процесса обжига с точки зрения физических и физико-химических реакций;
- 3) составление таблицы температурных режимов соответствующих химическим реакциям и процессам при обжиге;
- 4) рассмотрение влияния примесей на температурные показатели в процессе обжига портландцементного клинкера.

Обжиг сырьевой смеси портландцементного клинкера является важным

технологическим процессом, который сопровождается системой физических и физико-химических реакций.

В результате данных процессов происходит существенное изменение минералогического состава, а сырьевая шихта превращается в спекшиеся зерна. Клинкер образуется путем взаимодействия основного и кислых оксидов, находящихся в составе сырьевой смеси. Основным оксидом представлен оксидом кальция ( $\text{CaO}$ ), а кислые оксиды представлены оксидом алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), кремния ( $\text{SiO}_2$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Процессы, происходящие в твердой фазе завершаются в расплавленном состоянии сырьевой смеси, при этом испаряется адсорбированная вода, и происходит превращение и расщепление отдельных составляющих сырьевой смеси [1].

Процесс обжига имеет определенную специфику в зависимости от способа производства портландцемента (сухого или) и агрегата, который при этом применяется. Различают печи с внешними теплообменниками и длинные вращающиеся печи.

В первом случае, реакция декарбонизации, то есть клинкерообразование, осуществляется в теплообменных устройствах.

При использовании длинных вращающихся печей подготовительный процесс и непосредственно образование клинкера проходят совместно.

Потеря воды, а также изменение состава смеси происходит поэтапно.

Вначале, когда температура нагрева смеси сравнительно небольшая, происходят изменения минерализованного состава алюмосиликатов.

При температуре выше  $100^\circ\text{C}$  происходят изменения в составе глинистых минералов, галлузит и монтмориллонит теряют межпакетную воду.

При температуре от  $150$  до  $250^\circ\text{C}$  происходит потеря воды гидроксида алюминия, который переходит в моногидрат, а моногидрат, в свою очередь, при температуре  $300^\circ\text{C}$  превращается в безводный  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , а последний, постепенно уплотняясь, превращается в корунд ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

При температуре  $200-400^\circ\text{C}$  начинается потеря воды в гидроксидах железа, моногидраты которых превращаются в гематит ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетит ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и вюстит ( $\text{FeO}$ ).

При температуре от  $450$  до  $600^\circ\text{C}$  происходит основная потеря воды, что сопровождается повышением активности и аморфизацией глинистых минералов. Безводный остаток распадается полностью или частично.

При температуре  $500^\circ\text{C}$  начинается разложение карбонатов. Первым начинается разложение магнетита, температурный промежуток разложения от  $500$  до  $700^\circ\text{C}$ . При температуре  $600-700$

С начинаются химические процессы в примесях глинистых минералов и пиритных огарков, в частности в пирите  $\text{FeS}_2$ . Химический элемент переходит в пирротин  $\text{FeS}$ . В результате процесса перехода выделяется элементарная сера, которая при данной температуре окисляется до  $\text{SO}_2$ .

Также, при данной температуре происходит диссоциация кальцита. Ускорению процесса диссоциации карбонатов способствует применение фторидов и хлоридов. Они образуют на поверхности кальцита эвтектики, которые легко плавятся, что способствует снижению температуры диссоциации.

В температурном промежутке от  $600$  до  $900^\circ\text{C}$  начинается разложение доломита. До  $2$  масс. % воды остается в глинистом минерале до достижения температуры  $800-900^\circ\text{C}$ .

Скорость дегидратации глинистых минералов при обжиге клинкера существенной роли не играет.

## БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

При температуре более 900 °С начинаются процессы изменения более термостойких элементов, чем глинистые минералы. В интервале 940-980 °С происходит процесс выделения воды из алюмосиликатов, в частности слюды.

При температуре свыше 1100 °С начинается распад термостойкого биотита. Одна из самых высоких температур плавления у полевых шпатов. Они входят в состав глины в качестве примесей и плавятся при температуре от 1118 °С. Лейцит и анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  не плавятся в пределах температур, характерных для клинкерообжигающих печей [2-5].

Все клинкерные минералы, за исключением алита, образуются благодаря твердофазным реакциям, которые начинаются уже при температуре 550 – 600°С. Таким образом, клинкерные минералы образуются параллельно с дегидратацией глинистых минералов и разложением карбонатов.

Свободный оксид кальция не выделяется до температуры 900 °С, что связано с повышенной активностью метастабильных фаз.

При температуре 600 °С появляется двухкальциевый силикат, при 850 °С связывается более половины  $\text{SiO}_2$ . Также, образуется геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и частично  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ , ферриты.  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  переходит в  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , а затем в  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ , а  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  – в  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ .

Твердофазные реакции сопровождаются выделением промежуточных соединений, таких как: комплексные карбонаты и сульфаты  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

В дальнейшем, при температуре от 830°С они начинают процесс распада. Щелочи, не вступившие реакцию с сульфатами, дают щелочесодержащие соединения  $\text{K}_2\text{Ca}_{23}\text{Si}_{12}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$  [6,7].

На скорость протекания твердофазных реакций существенно влияют примеси, присутствующие в сырье. Они приводят к образованию микроэвтектик, которые резко ускоряют минералообразование.

Представим процессы изменения минерализованного состава смеси клинкера в виде табл 1.

**Таблица 1**

Изменения минерализованного состава компонентов смеси и потеря воды в процессе обжига цементного клинкера

Температура обжига, °С	В каком компоненте происходит изменение	Изменения минерализованного состава	Потеря воды
1	2	3	4
выше 100	Глинистые минералы галлузит и монтмориллонит		Потеря межпакетной воды
от 150 до 250	Гидроксид алюминия	Переход в моногидрат	Потеря воды
свыше 250	Моногидрат алюминия	Переход в безводный $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	
свыше 300	Безводный $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	Переход в корунд ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ )	
200-400	Моногидраты гидроксиды железа	Превращение в гематит ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетит ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и вюстит ( $\text{FeO}$ )	Потеря воды
450 до 600	Глинистые минералы	Аморфизация	Основная потеря воды
500-700	Магнезит	Процесс разложения Появление ферритов	

Конец таблицы 1

1	2	3	4
600-700	Пирит $FeS_2$	Переход в пирротин $FeS$ с выделением элементарной серы	
600	Появление двухкальциевого силиката		
700	Элементарная сера	Окисление до $SO_2$	
700-900	Кальцит	Процесс диссоциации	
600-900	Доломит	Процесс разложения	
800-900	Глинистый минерал	Связывается $SiO_2$	Испарение остаточной воды до 2 масс. %
940-960	Алюмосиликат		Выделение воды
1100	Биотит	Процесс распада. Образуется геленит $Ca_2Al_2SiO_7$	
1118	Альбит $NaAlSi_3O_8$ Геленит $Ca_2Al_2SiO_7$	Процесс плавления (конгруэнтно) Выделяется значительное количество $CaAl_2O_4$ и частично $Ca_2Al_6O_{14}$ Распадается геленит $Ca_2Al_2SiO_7$	
1170	Ортоклаз $KAlSi_3O_8$	Процесс плавления (инконгруэнтно)	

Представим влияние примесей клинкерообразующего сырья на процесс обжига – табл.2.

Таблица 2

Влияние примесей исходного сырья на процесс обжига портландцементного клинкера

Температура, °С	Примеси или образовавшиеся соединения в системах соединений
<b>Твердофазное спекание</b>	
700	Водяной пар как катализатор химических реакций
800	Образование $Ca_3SiO_5$ до 15 масс. %
1000	Образование $Ca_2SiO_4$ , $Ca_3Al_2O_6$ , $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ , небольшое количество $K_2Ca_{23}Si_{12}O_{60}$ , $Na_2Ca_8Al_6O_{18}$ и свободный $CaO$ . Иногда наряду с этими минералами присутствуют $Ca_5Al_6O_{14}$ и $Ca_2Fe_2O_5$ .
<b>Жидкофазное спекание</b>	
снижение T с 1900 до 1455	В системе $CaO - SiO_2$ в области, ограниченной $Ca_2SiO_4 - Ca_3SiO_5$ , после добавления $Al_2O_3$
снижение T с 1388 до 1280	Система $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3$ после добавления оксидов $MgO$ , $K_2O$ , $Na_2O$

Исследованиями установлено, что с уменьшением флюсующего действия оксиды можно расположить в следующий ряд:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO}$ .

В реальных смесях в период спекания расплав сначала образуется вследствие появления легкоплавких эвтектик между алюминатами, алюмоферритами и второстепенными составляющими. До  $1400^\circ\text{C}$  алюминаты и ферриты расплавляются полностью. Образовавшийся алюмоферритный расплав растворяет некоторое количество  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и свободной извести. Количество образовавшегося расплава зависит от содержания в смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и щелочей, соотношения между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (поскольку это соотношения определяет, какие соединения выделяются:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  или  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), а также от температуры расплава. В связи с тем что в промышленных печах температура спекания, как правило, не превышает  $1450^\circ\text{C}$ , исследования влияния более высокой температуры на процесс имеет решающее значение только при получении плавящихся цементов [69].

Количество жидкой фазы клинкерного портландцемента при расплаве зависит от минерального состава исходной сырьевой смеси и может составлять от 15 до 30 масс. %. При подготовке смеси к обжигу перспективное значение процента жидкой фазы в массе расплава можно рассчитать используя формулу для анализа системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Если температура при обжиге достигал менее  $1400^\circ\text{C}$ , используются различные формулы. При температуре свыше  $1400^\circ\text{C}$ , когда в расплав переходит все количество содержащегося в клинкере  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – по одной формуле. Процесс зависит от количества глиноземной составляющей в клинкере. Количество расплава активно прирастает при температуре до  $1338^\circ\text{C}$ , а затем происходит более медленно, прирастая не более, чем на 1-2 масс. %.

### *Выводы и направления дальнейших исследований*

Проведя анализ, можно сделать ряд выводов.

Применение щелочных элементов для увеличения количества жидкой фазы в расплаве при проведении процесса обжига клинкерной смеси допустимо в количестве до 0,2 – 0,3 масс. %. В этом случае щелочные элементы положительно влияют на процесс алитообразования. Если в смеси присутствует более 0,3 масс. % щелочных элементов, процесс алитообразования тормозится и повышается вязкость раствора. Отрицательное влияние  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  может быть компенсировано повышением содержания  $\text{MgO}$ , а также сульфатов.

Вторым важным технологическим фактором, влияющим на процесс алитообразования, является поверхностное натяжение расплава  $\sigma$ , которое определяет химическое взаимодействие на границе жидкость – кристалл. С ростом электроотрицательности поверхностное натяжение s-элементов повышается, а p-элементов падает. С увеличением кислотности d-элементов наблюдается тенденция к уменьшению поверхностного натяжения.

Повышение температуры расплава также ведет к уменьшению  $\sigma$ . Чем выше поверхностное натяжение расплава, тем лучше он проникает в твердые частицы и оказывает диспергирующее влияние. Следовательно, увеличение поверхностного натяжения приводит к повышению реакционной способности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пашенко О.О. В'яжучі матеріали / О.О. Пашенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К.: Вища школа, 1995. – 416 с.
2. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера / В.К. Классен. – Красноярск: Стройиздат, 1994. – 323 с.
3. Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента /