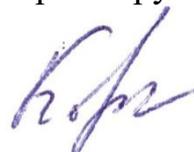


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА»
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

На правах рукописи



КОВАЛЕВ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА БЕЛОГО
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА РАЗДЕЛЬНЫМ ВВОДОМ
МИНЕРАЛИЗАТОРОВ**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент Мишин Д.А.

Белгород - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИЗ ВОПРОСА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОБЖИГА БЕЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА	9
1.1 Проблемы производства белого портландцемента	9
1.2 Опыт применения минерализаторов в цементной промышленности.....	10
1.3 Способы отбеливания клинкера.....	13
1.4 Основные закономерности изменения белизны клинкера.....	16
1.5 Выводы по первой главе.....	33
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	34
2.1 Исходные материалы.....	34
2.2 Методы исследования.....	41
2.3 Выводы по второй главе.....	46
3 ЭФФЕКТИВНОСТЬ СПОСОБОВ ВВОДА МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОБЖИГЕ БЕЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА.....	47
3.1 Исследование эффективности способов ввода минерализаторов R_2O , NaF и CaF_2 при получении белого портландцементного клинкера	47
3.2 Исследование интенсифицирующей способности минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ при получении портландцементного клинкера	56
3.2.1 Интенсифицирующая способность минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ при получении серого портландцементного клинкера	56
3.2.2 Интенсифицирующая способность минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ при синтезе белого портландцементного клинкера.....	65
3.2.3 Исследование влияния раздельного ввода R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ на характеристики белого клинкера с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3	70
3.2.4 Определение температуры появления клинкерного расплава при раздельном вводе минерализаторов R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$	81
3.3 Выводы по третьей главе.....	88

4 ОСОБЕННОСТЬ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КЛИНКЕРЕ ПРИ РАЗДЕЛЬНОМ ВВОДЕ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ R_2O И CaF_2	90
4.1 Влияние R_2O на формирование трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита в системе $R_2O-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$	90
4.2 Влияние R_2O на процессы минералообразования в портландцементной сырьевой смеси с повышенным содержанием Fe_2O_3	102
4.3 Влияние CaF_2 на процессы минералообразования в портландцементной сырьевой смеси с повышенным содержанием Fe_2O_3 ...	110
4.4 Влияние способа ввода двух минерализаторов R_2O и CaF_2 на процессы минералообразования.....	120
4.5 Влияние температурного фактора на процессы минералообразования при раздельном вводе минерализаторов R_2O и CaF_2	130
4.6 Влияние процессов минералообразования при раздельном вводе минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O на прочностные характеристики белого цемента	137
4.7 Разработка технологии интенсификации процесса обжига белого клинкера раздельным вводом минерализаторов R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$	142
4.7.1 Технология получения минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$	142
4.7.2 Технология интенсификации процесса обжига белого клинкера раздельным вводом минерализаторов R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ во вращающихся печах..	146
4.8 Выводы по четвертой главе.....	149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	152
ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	155
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	156
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	171

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Несмотря на возрастающую потребность в белом портландцементе, его производство весьма ограничено. В настоящее время в России данный вид цемента выпускают всего два завода ОАО «Холсим (Рус) СМ» («Щуровский цементный завод») и завод Cemix в Башкортостане. Развитие промышленности белого цемента ограничивается, в частности, высокой себестоимостью по сравнению с серым портландцементом. Одним из основных факторов, увеличивающих себестоимость, является высокая температура обжига сырьевой смеси. Согласно ГОСТ 965-89 используемое сырье должно обеспечить содержание в клинкере не более 0,5 мас. % FeO, так как ионы железа представляют собой сильные хромофоры. Снижение количества оксида железа, являющегося плавнем, обуславливает необходимость увеличения температуры обжига в зоне спекания. Это ведет к увеличению удельного расхода топлива. Поэтому научной задачей, становится разработка методов интенсификации процесса обжига белого портландцементного клинкера, приводящих к снижению расхода топлива и увеличению качества выпускаемой продукции.

Степень разработанности темы. Известна интенсификация обжига белого портландцементного клинкера путем ввода минерализаторов в сырьевую смесь. Наиболее эффективными минерализаторами, ускоряющими синтез клинкерных минералов и усвоение свободного оксида кальция, являются соединения, содержащие катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др., в сочетании с F^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Процессы, раскрывающие интенсифицирующую способность данных минерализаторов в присутствии Na_2O и K_2O , изучены в недостаточной степени. Решением, не применяемым ранее, является разработка методов интенсификации процесса обжига белого портландцементного клинкера, направленных на использование отдельного ввода минерализаторов.

Цель работы: установление закономерностей влияния способов ввода минерализатора на температурный режим синтеза, процессы

минералообразования и коэффициент яркости белого портландцементного клинкера в присутствии Na_2O .

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- выбор минерализаторов и оптимальных параметров синтеза клинкера;
- изучение особенностей процессов минералообразования клинкера в присутствии минерализаторов в зависимости от способа их ввода;
- изучение взаимосвязи способа ввода минерализаторов и качественных характеристик белого клинкера;
- разработка способа интенсификации обжига белого портландцементного клинкера минерализаторами.

Научная новизна работы. Установлена закономерность влияния отдельного ввода минерализаторов R_2O ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) и F^- на интенсификацию процесса минералообразования при обжиге белого портландцементного клинкера, заключающаяся в образовании алюмоферритов натрия и калия $\text{R}_2\text{O}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, что способствует повышению коэффициента яркости белого клинкера на 10-16 абс. %

Установлен процесс разложения алюмоферритов натрия и калия $\text{R}_2\text{O}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ в системе белого портландцементного клинкера при отдельном вводе R_2O и F^- , обусловленный термической неустойчивостью $\text{R}_2\text{O}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ при температуре более $1300-1350^\circ\text{C}$ с последующим образованием алюмоферритов кальция $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$, что снижает коэффициент яркости белого портландцементного клинкера.

Установлена закономерность увеличения коэффициента яркости белого портландцементного клинкера при вводе синтезированного соединения $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) путем отдельного ввода минерализаторов, заключающаяся в образовании клинкерного расплава в интервале температур $1200-1250^\circ\text{C}$, что позволяет полностью завершить процессы клинкерообразования при температуре 1300°C до разложения алюмоферритов натрия и калия $\text{R}_2\text{O}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Сформулированы теоретические представления о принципах интенсификации обжига белого портландцементного клинкера отдельным вводом минерализаторов в присутствии Na_2O .

Установлен механизм процессов формирования алюмоферритов щелочных металлов и их разложения в присутствии минерализаторов, позволяющий регулировать коэффициент яркости белого портландцементного клинкера.

Установлена закономерность снижения времени помола цемента до заданной удельной поверхности $350 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$ на 60-33 % из белого клинкера с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3 , полученного при отдельном вводе R_2O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) и $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaF}_2$.

Разработана и запатентована технология интенсификации обжига клинкера белого портландцемента во вращающихся печах путем отдельного ввода синтезированного минерализатора $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaF}_2$ в присутствии оксидов щелочных металлов Na_2O и K_2O , позволяющая снизить температуру обжига на $200 \text{ }^\circ\text{C}$, удельный расход топлива при обжиге клинкера на 1,9 % и увеличить коэффициент яркости клинкера на 10-16 абс. %. Для получения клинкера максимальной белизны при допустимом содержании свободного оксида кальция температура обжига должна быть ниже $1350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе использованы современные физико-химические методы исследования, включающие рентгенофазовый анализ, растровую электронную микроскопию и энергодисперсионный анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию и другие методы. Белизна клинкера оценивалась по коэффициенту яркости (КЯ) с помощью блескомера БФ5-45/0/45, эталон – пластина BaSO_4 .

Положения, выносимые на защиту:

- Способ интенсификации процесса обжига клинкера белого цемента путем отдельного ввода минерализаторов на основе F^- и оксидов щелочных металлов;

- Зависимость протекания процессов минералообразования от способа ввода минерализаторов R_2O (Na_2O+K_2O) и CaF_2 и регулирование коэффициента яркости клинкера за счет изменения процессов минералообразования;

- Научно обоснованные параметры отдельного ввода R_2O (Na_2O+K_2O) и $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$, обеспечивающие снижение температуры синтеза клинкера, энергоёмкости производства и увеличение коэффициента яркости клинкера без ухудшения прочности цемента.

Степень достоверности полученных результатов. Экспериментальные данные получены с использованием комплекса современного научно-исследовательского оборудования. Полученные результаты согласуются с теоретическими положениями и результатами работ других авторов.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы представлены на Международных конференциях: «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: Международная научно-техническая конференция» (Белгород, 2015); «Эффективные строительные композиты: Научно-практическая конференция к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук Баженова Юрия Михайловича» (Белгород, 2015); «V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей» (Москва, 2015); «Научные технологии и инновации: Международная научно-практическая конференция» (Белгород, 2016); семинар на тему «Современные энергосберегающие технологии, оборудование и приборы для производства цемента» (Цемклуб, Белгород 2019); семинар «Энергосберегающие технологии и оборудование для производства цемента» (Цемклуб, Белгород 2021).

Внедрение результатов исследований. Лабораторией службы качества ООО «Цементум Центр» (г. Коломна) проведены испытания способа отдельного ввода минерализаторов с использованием переданной опытной партии минерализатора $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$. Результаты исследований внедрены в

учебный процесс БГТУ им. В.Г. Шухова по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе: 3 – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 5 – в зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получено 4 патента на изобретение, в том числе: 3 патента РФ, 1 патент Евразийского патентного ведомства.

Личный вклад. Автором выполнен сбор и анализ теоретических сведений об использовании минерализаторов в цементной промышленности, проведены эксперименты по изучению интенсифицирующей эффективности минерализаторов и способов их ввода, проведены исследования по установлению процессов минералообразования в присутствии минерализаторов и их взаимосвязи с величиной коэффициента яркости белого клинкера. Все главы диссертации, обработка и анализ экспериментальных данных выполнены лично автором.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и приложений. Изложена на 174 страницах, включает 54 рисунка, 21 таблицу, библиографический список из 129 наименований, 3 приложения.

1 АНАЛИЗ ВОПРОСА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОБЖИГА БЕЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

1.1 Проблемы производства белого портландцемента

Основной качественной характеристикой белого цемента является его белизна [1], определяемая коэффициентом диффузного отражения в процентах абсолютной шкалы по отношению к эталону. Для получения клинкера максимальной белизны в клинкере должно содержаться минимальное количество оксида железа, ввиду того что оксиды железа придают готовому клинкеру интенсивную зеленовато-серую окраску. Согласно ГОСТ 965-89 [1] содержание оксида железа в клинкере в пересчете на FeO не должно превышать 0,5 %. Оксид железа является плавнем, поэтому при его отсутствии уменьшается количество и увеличивается вязкость расплава.

Согласно современным представлениям о процессах минералообразования [2] формирование алита в клинкере возможно только в клинкерном расплаве и подчиняется следующему механизму:

1) При появлении расплава происходит растворение CaO и C₂S в нем и пересыщение расплава соответствующими оксидами;

2) Образование центров кристаллизации, которое возникает за счет соударения растворенных в расплаве субтаксических групп Ca²⁺ и SiO₄⁴⁻ и самопроизвольной кристаллизации или за счет наличия в расплаве кристаллов C₂S и CaO.

3) Рост кристаллов алита, складывающийся из диффузии ионов из расплава к поверхности кристалла и реакции присоединения ионов и готовых микрокристаллов C₃S к растущему кристаллу алита.

Поэтому свойства расплава играют определяющую роль при формировании алита [2]. Низкое содержание оксида железа в смеси для получения белого клинкера приводит к формированию в результате твердофазных реакций преимущественно C_2F и $C_3A:F$, а не C_4AF , из-за чего клинкерный расплав образуется при температуре приблизительно на $100\text{ }^\circ\text{C}$ выше [3], к уменьшению количества расплава, а также к увеличению вязкости расплава примерно в три раза по сравнению с расплавом в сером цементе [4]. В таких условиях существенно замедляется процесс алитообразования. Возникает необходимость обжига клинкера при более высоких температурах (в среднем на $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ выше), чем при производстве серого портландцемента. Например, на Енакиевском цементном заводе для полного завершения процессов клинкерообразования рекомендовали температуру в зоне спекания не ниже $1590\text{-}1620\text{ }^\circ\text{C}$ [5].

Повышенная температура обжига снижает производительность вращающихся печей и увеличивает удельный расход топлива на обжиг клинкера. По данным на 2015 год норма удельного расхода топлива при получении белого цемента на ОАО «Холсим (Рус) СМ» (Щуровский цементный завод) мокрым способом составляет 380 кг у. т./т клинкера. При производстве серого портландцемента мокрым способом этот показатель составляет $190\text{-}230\text{ кг у. т./т}$ клинкера [6]. Поэтому изучение процессов интенсификации обжига клинкера белого портландцемента приобретает особо важное значение.

1.2 Опыт применения минерализаторов в цементной промышленности

В соответствии с вышесказанным для облегчения процесса алитообразования в белом клинкере необходимо повысить количество расплава и понизить его вязкость. В традиционной технологии производства белого цемента это достигается увеличением температуры обжига клинкера. Однако подобного

эффекта можно достичь при воздействии на расплав модифицирующих веществ - минерализаторов.

Например, вязкость расплавов уменьшается в присутствии катионов Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} [7] и в присутствии анионов SO_4^{2-} , Cl^- , F^- [8]. При повышении концентрации K_2O и Na_2O вязкость напротив возрастает. При совместном присутствии воздействие K_2O и Na_2O аддитивно.

В тоже время механизм интенсифицирующего действия минерализаторов связан не только с влиянием на расплав. И.Ф. Пономарев, А.Н. Грачян, А.П. Зубехин и их коллеги изучили и систематизировали сведения об эффективности действия различных типов минерализаторов [9, 10].

1) В зависимости от величины интенсифицирующего действия на реакции в твердой фазе катионы располагаются в порядке убывания силы следующим образом: $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$

При температуре обжига 1250-1450 °С этот ряд выглядит следующим образом: $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$, что согласуется с интенсифицирующим влиянием катионов на вязкость расплава.

2) Изучение различных типов анионов показало, что в сочетании с катионами натрия и кальция по способности интенсифицировать процесс клинкерообразования первыми идут кремнефториды и фториды, а затем сульфаты и хлориды.

Существует широкий спектр веществ изученных в технологии производства цемента как минерализаторы. Наиболее богатый опыт применения минерализаторов в цементной промышленности принадлежит производству серого цемента.

На Беговатском и Чимкентском заводах был применен NaCl в количестве 0,7-1 % от массы смеси [11]. Производительность при этом увеличилась на 6-7 %.

В ходе испытаний по применению плавикового шпата на ОАО «Красносельскстройматериалы» удалось повысить производительность вращающихся печей на 1,9-2,8 % [12].

Согласно патенту США № 4,135,941 [13] в сырьевую смесь в качестве минерализаторов могут вводиться H_2TiF_6 , HBF_4 , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, HPO_2F_2 , HPF_6 , H_2SiF_6 , HF в количестве не более 3 % от массы сырьевой смеси с оптимумом от 0,2 до 0,5 %. При этом удалось снизить температуру обжига на 50-100 °С.

На цементном заводе Аальборг в Дании использовали двухкомпонентный минерализатор, заключающийся во вводе 1,5 % CaSO_4 + 0,3 % CaF_2 . При этом температура обжига снизилась на 200 °С. Экономия топлива составила 5 % [14].

В качестве минерализаторов могут применяться отходы производств. Согласно патенту РФ № 238506 [15] применяют минерализатор в виде фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства (содержащие Al_2O_3 , криолит, хиолит, С, Na_2SO_4) в исходную сырьевую смесь в количестве 0,1-0,2 % отходов и (или) флюорита, до содержания 0,15-0,4 % в пересчете на фтор. При этом отмечается, что ввод отходов по сравнению с вводом флюорита позволяет увеличить производительность вращающейся печи на 1,9 %, снизить удельный расход топлива на 1,4 %.

Наряду с производством серого цемента известен промышленный опыт применения минерализаторов и при производстве белого цемента.

При проведении промышленных испытаний на Ангренском цементном комбинате и Щуровском цементном заводе был применен сульфат натрия. Данное мероприятие позволило увеличить производительность вращающихся печей на 3,5-4 % и снизить удельный расход топлива на 1,5-3 % [16].

На Щуровском цементном заводе при производстве белого цемента был применен Na_2SiF_6 в количестве 0,3 % от сырьевой смеси. Это позволило увеличить производительность вращающихся печей на 10 % и снизить расход топлива на 3 % [17].

На заводе в Рас-Эль-Хайма в ОАЭ при производстве белого цемента был применен в небольших количествах фтористый кальций, добавляемый к сырьевой смеси [18]. Добавка минерализатора в количестве 0,1 % позволила экономить 50 ккал/кг.

В отличие от интенсифицирующей способности влияние минерализаторов на белизну клинкера неоднозначно. Существуют минерализаторы увеличивающие белизну клинкера белого цемента, но также существуют минерализаторы, которые ее снижают. В дополнение к этому минерализаторы, зачастую, являются отходом какого либо производства и снижают белизну клинкера, вследствие того что содержат в своем составе «загрязняющие» соединения. В связи с этим необходимо рассмотреть существующие способы отбеливания клинкера.

1.3 Способы отбеливания клинкера

Одним из наиболее эффективных и распространенных способов отбеливания является способ резкого охлаждения клинкера в воде. При таком способе охлаждения выгрузку клинкера из печи осуществляют в специальный отбеливатель, наполненный водой. В промышленных условиях этот способ впервые применили на Таузском цементном заводе в 1937 г, а в 1953 г он был осуществлен на Щуровском цементном заводе [19]. По данным исследований [20-23] клинкер белого цемента, охлажденный в воде, имеет коэффициент отражения почти на 20 % выше, чем у клинкера, охлажденного в обычных условиях. А по данным Зубехина А.П. [24] способ отбеливания клинкера охлаждением в воде является очень эффективным даже при содержании оксида железа в клинкере до 1,50 %.

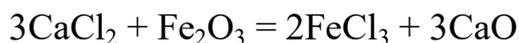
Помимо отбеливания клинкера в обычной воде известна возможность отбеливания клинкера в воде, модифицированной посредством магнитной обработки [25]. Действие омагниченной воды уменьшает красящую способность ионов железа, входящих в состав жидкой фазы охлаждаемого клинкера. При отбеливании клинкера в воде, прошедшей магнитную обработку, происходит увеличение коэффициента отражения на 5 % по отношению к отбеливанию в обычной воде [26].

В ходе своих работ многие исследователи пробовали осуществлять отбеливание клинкера охлаждением в специальных химических растворах: растворах солей $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ [27, 28], в 2 %-ном растворе уксусной кислоты [29] в 5 %-ном водном растворе триэтаноламина [30]. Эти способы не нашли распространения в промышленности белого цемента.

Вторым по значимости способом отбеливания является создание восстановительных условий при обжиге и охлаждении клинкера. Способ охлаждения клинкера в слабовосстановительной среде предложил в 1937 г. Череповский С.С. Этот способ включает выгрузку клинкера из печи в специальный отбеливатель, куда подавали газ, получаемый в отдельной установке [31].

Существует ряд исследований, в которых произведено объединение достоинств охлаждения клинкера в восстановительной среде и резкого охлаждения. Известны способ охлаждения клинкера путем обрызгивания клинкера нефтью с последующим разбрызгиванием воды [32]. Более эффективным способом является двухступенчатый или комбинированный способ отбеливания [33]. Сущность данного способа заключается в том, что выгружаемый из печи клинкер охлаждают до температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в среде CO и H_2 , которая возникает в результате конверсии природного газа с водяным паром. После этого клинкер подвергается резкому охлаждению в воде. Белизна клинкера полученного таким способом на 5 % выше белизны клинкера, полученного простым отбеливанием в воде.

Ввиду того, что в большинстве сырьевых материалов содержание оксида железа превышает допустимое, были предприняты попытки вывода железа из системы при обжиге материала. В этом плане интересны работы, в которых исследована возможность частичного удаления оксидов железа путем их взаимодействия с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов посредством транспортных реакций с превращением оксида железа в летучие хлориды [34].



В ходе практических испытаний этот способ не дал положительных результатов. Однако, Грачъяну и коллегам [26] удалось повысить белизну клинкера на 7-8 % путем ввода в печь хлористых солей в виде 5 % раствора и соляной кислоты. Иными исследователями изучались возможности повышения белизны с помощью газообразного хлора [35, 36]. Эти способы не нашли применения в промышленности из-за сложности и опасности работы с хлором.

Как было установлено Зубехиным А.П. [4] условия обжига и охлаждения существенно влияют на способность минерализаторов изменять белизну клинкера.

Например, в окислительных условиях обжига [4] при вводе 0,3 % Na_2SiF_6 происходит снижение белизны клинкера с 70,8 % до 68,7 % при охлаждении на воздухе. При охлаждении в воде коэффициент отражения немного возрастает с 83,5 % до 83,7 %, но с увеличением количества минерализатора происходит его падение.

Применение 0,3 % NaF [4] снижает белизну клинкера до 68,6 % при охлаждении на воздухе. При охлаждении в воде белизна клинкера не меняется (83,5 %), но при увеличении количества минерализатора происходит ее снижение.

Применение 1 % CaSO_4 [4] в окислительных условиях приводит к снижению белизны клинкера как при охлаждении на воздухе (63,5 %), так и при охлаждении в воде (79,2 %). С увеличением количества минерализатора эффект снижения белизны усиливается.

В условиях восстановительного обжига и охлаждения в воде влияние этих минерализаторов на белизну клинкера несколько иное [4]. При вводе 0,3 % Na_2SiF_6 белизна увеличивается с 85,5 % до 86,9 %, а при вводе 1 % CaSO_4 белизна снижается до 83,1 %.

Следовательно, для получения клинкера высокой белизны при вводе минерализаторов необходимо рассмотреть основные закономерности процессов, приводящих к изменению белизны клинкера.

1.4 Основные закономерности изменения белизны клинкера

Первые попытки объяснить увеличение коэффициента отражения клинкера, который был охлажден в восстановительной среде, были предприняты Череповским С.С. [31]. Причиной повышения коэффициента отражения клинкера были названы изменение валентности ионов железа с образованием фазы Fe_3O_4 . Однако данный вывод не может быть справедлив, потому как для образования соединения Fe_3O_4 требуются очень высокожелезистые составы [37], что не может быть реализовано в сырьевых смесях для получения белого цемента.

Влияние газовой среды на обжиг клинкера изучалось во множестве работ. И.Ф. Пономарев, А.Н. Грачмян, П.П. Гайджуров установили [36], что при создании в печи восстановительных условий состав алюмоферритной фазы клинкера приближается к C_6AF_2 , и образуются бесцветные кристаллы алюминатов кальция. При этом ионы Fe^{3+} восстанавливаются до ионов Fe^{2+} , которые обладают меньшей окрашивающей способностью. В результате коэффициент отражения клинкеров возрастает.

Влияние восстановительной среды на алюмоферритную фазу изучалось Ю.М. Буттом и коллегами [38]. В результате исследований они пришли к выводу, что под действием восстановительной среды алюмоферриты подвергаются разложению, продуктами которого могут стать C_3A , C_5A_3 (C_{12}A_7), CaO , FeO и даже металлическое железо.

О переходе трехвалентного железа в двухвалентное вследствие возникновения восстановительной атмосферы в печах производства серого цемента упоминалось Лугининой И.Г. [39]. Автор указывает на то, что в таких условиях алюмоферриты кальция не могут образовываться. При этом клинкер приобретал более светлый желтоватый или коричневый оттенок. Увеличение белизны клинкера вследствие перехода железа из Fe^{3+} в Fe^{2+} отмечалось в работе А.Н. Грачмяна и коллег [40] по изучению белых цементов из марганецсодержащего сырья. Многими переход железа из одного валентного

состояния в другое был принят за основной механизм отбеливания клинкера. Однако еще в 1931 А. Пуль указывал на то, что снижение валентности ионов железа не является причиной отбеливания, хоть и способствует изменению окраски клинкера [41].

В печах производства цемента затруднительно добиться полного восстановления ионов железа из Fe^{3+} в Fe^{2+} . В этом случае в клинкере в том или ином количестве будут находиться оба иона. Проведенные П.П. Гайджуровым исследования [42] позволили установить, что белизна клинкера во многом зависит от валентного соотношения ионов железа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Данное соотношение изменяется в зависимости от состава газовой среды и температуры восстановления. С ростом валентного соотношения ионов железа происходит рост белизны клинкера. В клинкере с содержанием Fe_2O_3 до 0,8 % максимальное значение коэффициента отражения было получено при валентном соотношении ионов железа равном 0,75. Данное соотношение было достигнуто при 1300 °С и 12-ти минутном воздействии восстановительных агентов. Однако, в исследованиях Зубехина А.П. и коллег [43] было установлено, что при неполном восстановлении ионов железа белизна клинкера зависит не только от степени перехода железа в двухвалентное состояние, но и от того в какую клинкерную фазу оно внедряется. Следовательно, необходимо рассмотреть закономерности распределения ионов железа в составе клинкерных фаз.

Известно, что минералы портландцементного клинкера способны растворять в своих кристаллических решетках различные примеси [44-47], в том числе железо, с образованием поликомпонентных твердых растворов. В этом случае огромное значение имеет явление изоморфизма – свойство ионов, групп ионов или комплексов замещать другие ионы, группы ионов и комплексы в кристаллических решетках минералов [48]. Различают изовалентный и гетеровалентный изоморфизмы. При изовалентном изоморфизме происходит замещение ионов равной валентности, а при гетеровалентном замещаются ионы разной валентности. Обязательным условием гетеровалентного замещения

является компенсация заряда с сохранением электронейтральности кристалла. Гетеровалентный изоморфизм является наиболее распространенным для природных и клинкерных минералов [46], потому как обуславливает дефектность их кристаллических решеток. Дефектность кристаллических решеток является одним из основных факторов, влияющих на внедрение примесей в структуру минерала.

Количество примесей, растворяемых в кристаллической решетке, является предельным и зависит от атомной структуры минерала. Максимально возможное количество примесей, которое может разместиться в структуре минерала, называют изоморфной емкостью. По данным Фомичевой О.И. и Бойковой А.И. [47] наименьшее количество примесей распределяет в своем составе алит (4 %), чуть больше белит (6 %). Наибольшее количество примесей внедряется в состав алюмоферритной (11 %) и алюминатной фаз (13 %). Находясь в составе клинкерных фаз, примеси оказывают воздействие на их структуру. В большей степени примеси влияют на структуру белитовой и алюмоферритной фаз.

Если в составе минерала находятся примеси, способные занимать одинаковые позиции в его кристаллической решетке, то данные примеси будут снижать предельную растворимость друг друга. Внедрение ионов-хромофоров на различные позиции в кристаллическую решетку минералов портландцементного клинкера приводит изменению их окраски и как следствие изменению белизны клинкера. Установлено, что наличие ионов железа октаэдрической координации обуславливает менее интенсивное снижение белизны клинкера, чем ионов железа тетраэдрической координации [4]. При этом ионы Fe^{3+} предпочитают занимать тетраэдрические, а ионы Fe^{2+} октаэдрические позиции [49]. Однако, интенсивность окрашивания зависит не только от координационного состояния ионов железа, но и от структуры минералов и изоморфных замещений в них.

Основные закономерности окрашивания соединений ионами железа были описаны Марфуниным [50]. Прохождение монохроматического света сквозь кристалл при длине волны света равной разности энергетических уровней в

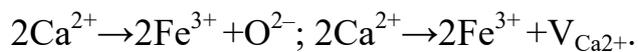
кристалле вызывает поглощение энергии проходящего потока света. При этом на оптических спектрах кристалла появляются полосы поглощения. Энергетические уровни иона соответствуют уровням, расщепленным кристаллическим полем. Кристаллическими полями расщепляются только уровни ионов с незаполненными d- и f-орбиталями. Разность энергий уровней этих ионов соответствует видимой области спектра, а также ближним инфракрасным и ультрафиолетовым областям спектра. Это вызывает окраску соединений с такими ионами. Все полосы кристаллического поля ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} (кроме одного перехода Fe^{2+}) имеют низкую интенсивность. Поэтому основным фактором, определяющим окраску силикатных минералов, считают полосу переноса заряда (вместе с разрешенным переходом Fe^{2+}). Полоса переноса заряда представляет собой перенос электрона от ионов кислорода к ионам железа. Максимум полосы переноса заряда ионов Fe^{3+} располагается далеко в ультрафиолетовой области и в видимую часть попадает только хвост этой полосы. Однако эта полоса имеет очень высокую интенсивность. Это приводит к тому, что при небольшом содержании ионов Fe^{3+} (до 0,5 %) хвост полосы находится в видимой фиолетовой области. Но при увеличении содержания ионов железа полоса переноса заряда захватывает уже всю видимую область, вызывая интенсивное окрашивание. При этом слабые полосы кристаллического поля накладываются на хвост полосы переноса заряда с возрастанием интенсивности запрещенных переходов.

При внедрении ионов железа Fe^{3+} в кристаллическую решетку силикатных материалов может происходить гетеровалентное замещение ионов Si^{4+} и Ca^{2+} . В этом случае электронная оболочка Fe^{3+} взаимодействует с оболочкой ионов кислорода с образованием полосы переноса заряда. Образование ионных группировок типа $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{2+}$ способствует переносу заряда от кислорода к железу. Поэтому образование подобных группировок в структуре силикатных материалов приводит к резкому усилению окраски. Также отмечается, что комплексы ионов, обладающие высокой симметрией, имеют меньшую

интенсивность полосы переноса заряда. Вследствие этого октаэдрические комплексы менее окрашены, чем тетраэдрические.

Таким образом, окраска клинкерных минералов зависит от того на какие позиции внедряются ионы железа, а также от количества внедряемых ионов.

По данным Торопова Н.А. и Волконского Б.В. [51] в белите способно растворяться около 4,6 % FeO. Установленная Зубехиным А.П. и коллегами растворимость оксидов железа в пересчете на Fe₂O₃ составляет для алита 0,82±0,05 % и 1,05±0,05 %, а для белита 0,76±0,05 % и 0,86-1,10 % в условиях охлаждения на воздухе и в воде соответственно [4]. Акрамовым Р.А. [41] отмечается, что внедрение Fe³⁺ в структуру белита обуславливает изменение его окраски в светло-желтую, а Fe²⁺ в кремовую. При этом авторы считают, что ионы железа занимают в белите только октаэдрические позиции, изоморфно замещая Ca²⁺ на Fe²⁺, а также гетеровалентно замещая Ca²⁺ на Fe³⁺ с компенсацией положительного заряда добавочными анионами или вакансиями:



Отмечается, что в окислительных условиях обжига в C₃S внедряются ионы железа тетраэдрической координации, а восстановительные условия обжига приводят к переходу около 70 % ионов железа в октаэдрическую. Поэтому в зависимости от среды обжига ионы железа в алите могут занимать позиции Ca²⁺ и Si⁴⁺. Окраска C₃S, содержащего ионы Fe³⁺ тетраэдрической координации при окислительных условиях является бурой или серовато желтой, а при восстановительных условиях – кристаллы приобретают намного более светлый желтоватый оттенок. Охлаждение водой, по мнению авторов, предотвращает внедрение ионов железа высокой валентности в клинкерные минералы. Внедрение ионов железа в белит по октаэдрическим позициям отмечается также в работах К.К. Карибаева [53] и Ж.А. Ибрагимова [54].

А.Н. Грачмян и В.И. Турчанинов [55], при изучении белого глиноземисто-белитового цемента отметили, что при внедрении ионов железа Fe³⁺ в структуру белита они занимают не октаэдрические, а тетраэдрические позиции.

Кроме того авторами отмечается, что с усилением деформации кристаллической решетки клинкерных минералов происходит усиление окраски. Формирование более совершенных структур, напротив, способствует увеличению коэффициента отражения.

При внедрении ионов железа в клинкерные минералы наибольшее снижение коэффициента отражения происходит у силикатных фаз. По мнению А.Н. Грачьяна [19, 26] белит интенсивнее окрашивается, чем алит вследствие того, что оксид железа лучше растворяется в белите, нежели в алите. В противоположность этому Гайджуров считает, что коэффициент отражения белита выше, чем у алита [56]. Как было установлено Зубехиным А.П. и коллегами это утверждение справедливо. Так при внедрении ионов железа коэффициент отражения алита снижается на 29,8 %, а белита на 9,4 % [57]. Однако, данное утверждение справедливо только для индивидуальных фаз. Авторами установлено, что в реальных клинкерных системах распределение примесей подчиняется закону сокристаллизации фаз.

Согласно этому закону выявлены следующие закономерности окрашивания силикатных фаз клинкера. При возникновении расплава образуется алит, который кристаллизуется при охлаждении расплава. При этом из расплава также будет выкристаллизовываться некоторая доля белита. Отмечается следующая последовательность кристаллизации клинкерных фаз из расплава $C_3S - \beta-C_2S - C_3A - C_4AF$ -стекло [58]. Т.е. первично из расплава будет выкристаллизовываться алит, а за ним белит. При кристаллизации из расплава выделяющиеся первыми кристаллы будут иметь наименьшую концентрацию примеси. В результате к моменту кристаллизации белита расплав будет характеризоваться большей концентрацией примесей. Поэтому количество примесей, которое войдет в состав белита будет выше, чем в составе алита. Следовательно, окраска белитовой фазы клинкера будет изменяться наиболее интенсивно, и снижение коэффициента отражения будет определяться в большей степени ее составом, чем составом алитовой фазы.

Это подтверждается данными И.В. Кравченко и Т.Г. Мешик [59], согласно которым в клинкере серого портландцемента кристаллы алита бесцветны, а кристаллы белита имеют желтоватую окраску. Таким образом, коэффициент отражения должен изменяться в зависимости от модульных характеристик клинкера.

Установлено [26, 60], что при увеличении коэффициента насыщения от 0,85 до 0,95 при повышенных и малых количествах Fe_2O_3 происходит увеличение коэффициента отражения клинкера на 5-6 %. Увеличение силикатного модуля при постоянном значении коэффициента насыщения обуславливает снижение белизны клинкера вследствие относительного увеличения содержания белита. При различных значениях коэффициента насыщения белизна клинкера возрастает с увеличением силикатного модуля до 3,5. При увеличении силикатного модуля сверх 3,5 белизна клинкера снижается. Наибольшее снижение коэффициента отражения при увеличении силикатного модуля наблюдается у составов с повышенным содержанием Fe_2O_3 .

На коэффициент отражения влияет также глиноземный модуль [61]. При увеличении значения глиноземного модуля коэффициент отражения увеличивается. Это происходит вследствие изоморфного замещения ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} с образованием группировок типа $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Al}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$. В таких группировках ионы железа находятся в октаэдрической координации.

Не менее важным фактором, определяющим белизну клинкера, является микроструктура силикатных фаз, входящих в его состав. Мелкокристаллическая структура силикатных фаз клинкера обуславливает более высокий коэффициент отражения, чем у клинкера, характеризующегося крупнокристаллической структурой силикатных фаз [19]. На микроструктуру клинкерных минералов способны влиять различного рода модифицирующие вещества. Отмечается, что наиболее благоприятными для увеличения белизны клинкера являются вещества, состоящие из катиона с наименьшей электроотрицательностью и аниона с наибольшей электроотрицательностью (например, Na_2SiF_6).

Помимо силикатных фаз важно отметить особые свойства алюминатной и алюмоферритной фаз клинкера. По данным А.Н. Грачьяна и Карибаева К.К. [19, 53] в трехкальциевом алюминате не растворяется оксид железа. Эти положения расходятся с данными Румянцева П.Ф. и Хотимченко В.С. [62], которые исследовали систему $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и отметили возможность замещения ионов Al^{3+} ионами Fe^{3+} . Согласно данным И. Теореану [63] в C_3A способно раствориться до 5 % Fe_2O_3 .

Мнение о том, что оксид железа не растворяется в трехкальциевом алюминате, было выдвинуто на основании того, что при обжиге C_3A с небольшим количеством Fe_2O_3 окраска кристаллов алюмината кальция отсутствует. По данным Боженова П.И. и Холоповой Л.И. [64] алюминат кальция обычно находится в составе жидкой фазы. А как было установлено Зубехиным и коллегами [4] алюминатная фаза и затвердевшая жидкая фаза наименее всего склонны к снижению коэффициента отражения при образовании твердых растворов с Fe_2O_3 . Отмечается, что для получения цемента максимальной белизны необходимо предотвратить внедрение оксида железа в силикатные фазы и зафиксировать их в составе затвердевшей жидкой или алюминатной фаз, что и достигается охлаждением водой [43, 65]. По данным Зубехина А.П. и коллег [4] максимальное содержание Fe_2O_3 в C_3A достигается при 1450 °С охлаждением в воде и составляет 5,5 %. В условиях медленного охлаждения (воздушного) содержание Fe_2O_3 в C_3A составляет 2,6 %.

Наибольшее количество оксида железа содержится в составе алюмоферритной фазы. Алюмоферриты кальция характеризуются самым малым значением коэффициента отражения, который может изменяться в зависимости от ее состава от 13,6 до 25,5 % [4]. Следовательно, алюмоферритная фаза является основной фазой, придающей окраску клинкеру. Отмечается, что при охлаждении в воде клинкера с содержанием Fe_2O_3 до 1 % алюмоферриты кальция могут не выкристаллизовываться. При более высоком содержании оксида железа кристаллизация алюмоферритной фазы происходит даже при охлаждении в воде.

По мнению Лугининой И.Г. [66] отсутствие четырехкальциевого алюмоферрита в клинкере не должно вызвать существенных изменений прочности цементного камня, т.к. свойства данной фазы не являются определяющими при твердении.

В соответствии с вышесказанным необходимо рассмотреть возможность влияния минерализаторов на процесс формирования алюмоферритов кальция в клинкере. Поэтому рассмотрено влияние различных минерализаторов, на формирование железосодержащих фаз клинкера.

Влияние соединений с ионами фтора.

Данные анионы, как интенсификаторы, наиболее эффективны в сочетании с катионами кальция и натрия. Поэтому в качестве минерализатора наиболее часто используют фторид кальция, как один из наиболее доступных и эффективных минерализаторов. В природе фторид кальция или плавиковый шпат встречается в виде горной породы, которая содержит от 30 до 95 % CaF_2 [67].

Отмечается способность фторида влиять на формирование и устойчивость алюмоферритной фазы клинкера. Тороповым Н.А. [68] установлено разложение алюмоферритной фазы с образованием алюминатной фазы C_5A_3 (C_{12}A_7), выделением более обогащенной железом фазы состава близкого к C_6AF_2 и свободного оксида кальция. Образование обогащенных железом алюмоферритов и низкоосновных алюминатов кальция отмечалось в работах Огорокова С.Д. и коллег [69], а также Сатарина В.И. [70].

Введение фторидов способно повлиять координацию ионов железа в минералах. Установлено [26], что наличие в клинкере ионов высокой электроотрицательности, в частности ионов F^- способствует переходу железа из тетраэдрической координации в октаэдрическую, которая менее окрашена. По данным твердотельной спектроскопии ЯМР [71] при внедрении в силикатные фазы ион фтора предпочитает занимать позиции промежуточного кислорода в алите. При этом ионы фтора вместе с ионами алюминия могут приводить к парному замещению кислорода и кремния алита по схеме $\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{F}^-$.

Наличие ионов фтора в алите практически не влияет на внедрение ионов Fe^{3+} в алит, которые внедряются на октаэдрические позиции. А повышенное содержание ионов фтора увеличивает количество октаэдрически координированных ионов Al^{3+} в алите.

Лугининой И.Г. было изучено влияние условий введения фторида кальция на формирование основных клинкерных фаз и активность клинкера [72]. Установлено, что первичный контакт минерализатора существенно влияет на процесс формирования клинкерных фаз. Так при помоле минерализатора с огарками в составе промежуточной фазы наблюдается трехкальциевый алюминат, алюмоферритная фаза состава C_6AF_2 и железистая составляющая, обладающая высокой отражательной способностью. Полученный таким способом клинкер характеризовался наибольшим количеством алита. Однако при помоле фторида кальция с известняком в составе промежуточной фазы не наблюдалось C_3A , а алюмоферритная фаза была представлена фазой состава $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$. Полученный клинкер характеризовался низким содержанием алита.

Наряду с алюмоферритной фазой ионы фтора влияют на формирование алюминатной фазы. По данным Огорокова С.Д. [73, 74] фторид кальция, подшихтованный в количестве 2 % к чистому C_3A обуславливает его неустойчивость, начиная с $800\text{ }^\circ\text{C}$. В присутствии CaF_2 начинается разложение алюминатной фазы с выделением C_5A_3 (C_{12}A_7) и свободного оксида кальция. Отмечается, что в присутствии фторидов из алюминатных фаз неустойчивым является только трехкальциевый алюминат. Выделившийся свободный оксид кальция, взаимодействуя с белитом, образует дополнительное количество алита. Немного позднее было установлено, что при взаимодействии C_3A и CaF_2 образуется соединение $\text{C}_{12}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$. Данное соединение образует ряд непрерывных твердых растворов с C_{12}A_7 и плавится конгруэнтно при температуре $1577\text{ }^\circ\text{C}$ [75, 76].

Применение плавикового шпата на Горнозаводском цементном заводе обуславливало увеличение количества алита и уменьшение количества

белита [77], что подтверждает вышесказанное. Алит клинкеров Горнозаводского цементного завода характеризовался мелкокристаллической гломеробластической структурой. При этом алит находился преимущественно в моноклинной модификации, обладающей высокой симметрией. На формирование мелкокристаллических клинкерных фаз во фторсодержащих сырьевых смесях указывается в работах [78, 79]. Отмечается, что увеличение концентрации ионов фтора не влияет на характер кристаллизации алита.

Введение фторида кальция в сырьевые смеси для получения белого портландцемента [80] обуславливало образование фазы C_3A только при температуре обжига выше $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, до этой температуры алюминатная фаза была представлена фазой состава $C_{12}A_7$. При наличии фторидов в сырьевой смеси в совокупности с восстановительными условиями обжига алюминатная фаза была представлена только фазой $C_{12}A_7$ [81]. Стоит отметить, что использование CaF_2 в качестве минерализатора на Курментинском заводе показало наибольший коэффициент отражения клинкера, по сравнению с вводом других минерализаторов [82].

Влияние R_2O .

Влияние солей щелочных металлов на процессы клинкерообразования глубоко изучалось в работах Лугининой И.Г и Классена В.К. Анализируя результаты данных исследований, можно заключить, что действие R_2O на процессы клинкерообразования является весьма обширным.

Исследователями металлургических процессов отмечается, что в восстановительной атмосфере щелочные соединения являются катализаторами перехода оксида железа из трехвалентного в двухвалентный [83, 84]. Схожую картину можно проследить по данным Лугининой И.Г. и коллег, изучавших работу цементных вращающихся печей [39, 85]. Отмечается, что при возникновении в печи восстановительных условий клинкер приобретает коричневую окраску. Полученные спеки характеризуются наличием FeO , а в некоторых случаях может наблюдаться даже металлическое железо в виде

вкраплений. Важно отметить, что при подаче пыли электрофильтров, обогащенной солями щелочных металлов, это явление возникает гораздо чаще.

Лугинина И.Г., опираясь на общую теорию кислот и оснований М.И. Усановича [86], предлагает рассматривать процесс образования клинкерных фаз как реакции солеобразования и нейтрализации [87]. Следовательно, для образования тех или иных фаз должно наступить определенное кислотное-основное соотношение. Взаимодействия, протекающие в присутствии R_2O , можно представить как реакции нейтрализации кислоты основанием.

С позиции теории кислот и оснований при переходе из трехвалентного в двухвалентный, оксид железа приобретает основные свойства и должен взаимодействовать с кислотным компонентом. В результате происходит взаимодействие оксида железа не с оксидом кальция, а, например, с кремнеземом. Поэтому в условиях образования FeO и Fe синтез алюмоферритной фазы будет затрудняться из-за нехватки в смеси Fe_2O_3 , и появится большое количество алюминатов кальция, а также увеличится содержание несвязанного CaO . Поэтому изменение цвета клинкера на заводах по производству серого портландцемента можно связать с изменением состава алюмоферритной фазы.

Согласно исследованиям Фомичевой О.И. [88] содержание в сырьевой смеси даже незначительных количеств оксида натрия (до 0,3 % Na_2O) приводит к снижению интенсивности отражений алюмоферритной фазы на рентгеновских спектрах, что может свидетельствовать о снижении ее содержания в клинкере. А по данным М. Оно [89] даже уже сформированный алюмоферрит кальция, смешанный с карбонатом натрия при нагревании до плавления распадается на C_3A , CaO , FeO и $\alpha-Fe$.

Образование больших количеств двухвалентного оксида железа при производстве портландцемента является весьма негативным фактором. Торопов и Волконский [51] установили тот факт, что в присутствии FeO происходит разложение алитовой фазы на белитовую и оксид кальция, а также трехкальциевого алюмината на C_5A_3 ($C_{12}A_7$) и оксид кальция. Негативное

воздействие закисного железа на алит также отмечалось Воерманом [90]. Была установлена способность FeO замещать ионы кальция в кристаллической решетке алита. При охлаждении клинкера закисное железо окисляется, в результате чего разрушается алитовая фаза. Пономарев и коллеги [91] установили, что пределом растворимости FeO в C_3S , при котором алит остается устойчивым, является 1 %. Растворение FeO свыше 1 % приводит к разрушению алита. Отрицательное влияние FeO исключалось только при резком охлаждении.

Анализируя работу вращающихся печей глиноземного производства [92], нужно отметить, что в обжигаемых смесях, которые характеризуются высоким содержанием Na_2O , не происходит образования ферритов, алюмоферритов или алюминатов кальция. Вместо них до температур $1200^\circ C$ в продуктах реакции присутствуют только ферриты и алюминаты натрия ($Na_2O \cdot Fe_2O_3$ и $Na_2O \cdot Al_2O_3$). Исходя из анализа термодинамической вероятности взаимодействия компонентов стекольных шихт [93], вероятность взаимодействия оксидов железа с Na_2CO_3 выше, чем с SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и $CaCO_3$. Причем вероятность взаимодействия с Fe_2O_3 более высока, чем с FeO. При спекании шихт для производства глинозема [92, 94] взаимодействие карбоната натрия с Fe_2O_3 и Al_2O_3 с образованием ферритов и алюминатов натрия начинается уже при $700^\circ C$. Первоначально скорость образования феррита натрия выше скорости образования алюмината натрия. Образование $NaAlO_2$ на данном этапе происходит через обменную реакцию между $NaFeO_2$ и Al_2O_3 . Образовавшиеся в результате взаимодействия ферриты натрия являются весьма устойчивыми. Согласно справочным данным температура плавления феррита натрия составляет $1350^\circ C$, а алюмината натрия $1800^\circ C$ [95].

Алюминат и феррит натрия образуют ряд непрерывных твердых растворов – алюмоферритов, общая формула которых – $Na_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3$ [94]. В процессе обжига шихты глиноземного производства температуру материала поддерживают около $1200^\circ C$. При температуре выше $1250^\circ C$ происходит оплавление шихты. Повышенная температура и недостаток Na_2O могут привести к образованию

алюмоферритов $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, которые являются малорастворимыми соединениями, в то время как ферриты и алюминаты натрия легко растворимы.

Таким образом, можно ожидать, что взаимодействие повышенного содержания R_2O с компонентами сырьевой шихты для производства портландцементного клинкера будет подчиняться аналогичным закономерностям. При достаточном содержании R_2O вместо алюмоферритов кальция будет происходить образование ферритов и алюминатов натрия. Связывание оксида железа с натрием должно затруднить процесс их растворения в силикатных фазах. Вместе с этим кристаллы ферритов натрия имеют зеленую с коричневым оттенком окраску, а алюминаты натрия представляют собой аморфное вещество белого цвета [95], в то время как алюмоферриты и ферриты кальция обладают черным цветом. Поэтому образование ферритов и алюминатов натрия вместо ферритов и алюмоферритов кальция должно привести к увеличению коэффициента отражения клинкера.

Исследования, проведенные Классеном В.К. [96], показали, что в присутствии щелочных оксидов образуется алюмоферритная фаза, состав которой смещается в сторону более обогащенных оксидом железа составов. При этом образуются щелочесодержащая алюминатная фаза NC_8A_3 и свободный оксид кальция. Например, в сырьевой смеси, рассчитанной на получение алюмоферритной фазы состава $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$, при добавлении Na_2O и обжиге при температуре, не превышающей температуры плавления смеси (1300°C), состав фазы приближался к C_6AF_2 . А обжиг такой смеси при температуре 1350°C , которая выше температуры плавления смеси, приводил к появлению алюмоферритной фазы состава $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$. При вводе K_2O наблюдалась аналогичная закономерность. Следовательно, в присутствии R_2O при нагреве портландцементной сырьевой смеси выше температуры плавления алюмоферритной фазы в ее составе должно произойти резкое изменение коэффициента отражения обожженного материала. В клинкере белого

портландцемента алюмоферритная фаза близкая по составу к фазе C_6AF_2 образуется в восстановительной газовой среде [36].

Образование высокожелезистой алюмоферритной фазы происходит ввиду торможения растворения алюминатов в ней, вследствие образования щелочесодержащей алюминатной фазы (NC_8A_3 , KC_8A_3), которая не входит в твердые растворы с клинкерными минералами [97]. По данным Бутта и Тимашева [98] KC_8A_3 легко переходит в C_3A при медленном охлаждении. Выделение бесцветных кристаллов алюминатов в свободном виде приводит к увеличению коэффициента отражения клинкера [26]. Следовательно, образование алюмоферритов, более обогащенных железом, и выделение вследствие этого свободных алюминатов кальция должно приводить к росту белизны клинкера. Поэтому при переходе состава алюмоферритной фазы клинкера в присутствии солей щелочных металлов от C_6AF_2 (до плавления состава) к C_6A_2F (после плавления состава) будет происходить снижение коэффициента отражения клинкера.

Наряду с влиянием на процесс формирования алюмоферритных фаз, щелочные примеси оказывают влияние на характер кристаллизации алюмоферритов кальция [96]. На рентгенограммах образцов, полученных при медленном охлаждении различных составов алюмоферритных фаз в присутствии R_2O , наблюдалось увеличение высоты фона. Увеличение высоты фона при одинаковом содержании оксида железа свидетельствует об увеличении доли стеклофазы в составе образцов. При резком охлаждении в воде со льдом алюмоферриты кальция всех составов находились в стеклообразном состоянии.

Проведенные А.П. Зубехиным и коллегами исследования [4] показали, двоякое влияние сильнощелочных катионов на коэффициент отражения клинкера. Наличие некоторых щелочных катионов в сырьевой смеси (например, добавка соединения Li_2CO_3) может приводить к возникновению более крупнокристаллической микроструктуры клинкера вследствие ликвации клинкерного расплава. Явление ликвации клинкерного расплава в совокупности с

медленным охлаждением приводит к существенному снижению коэффициента отражения. В то же время наличие щелочных катионов повышает основность расплава. Повышение основности расплава приводит к разрушению ионных группировок типа $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$ и др. Поэтому ввод сильнощелочных катионов (например, K^+) при охлаждении в воде обуславливает увеличение коэффициента отражения. При введении до 1 % Na_2CO_3 белизна клинкера снижается при охлаждении на воздухе, а при охлаждении в воде практически не изменяется по отношению к составу без Na_2CO_3 .

Содержание солей щелочных металлов в составе сырьевых компонентов обычно невелико. Однако такие соли обладают способностью возгоняться. Возогнанные соли конденсируются и присаживаются к материалу с холодного конца печи. Весомая часть солей уносится газовым потоком, осаждается в фильтрах и вместе с пылью подается обратно в печь. Вследствие этих процессов в современных печных системах возникает циркуляция и накопление солей щелочных металлов [96, 99, 100]. При подаче пыли фильтров в печь накопление R_2O происходит быстро. В результате содержание R_2O в обжигаемом материале вплоть до зоны спекания может достигать свыше 3-4 % [101], а на некоторых заводах были отмечены колебания до 10 % [96]. В таком количестве соли щелочных металлов можно расценивать как компонент клинкерной системы. Поэтому щелочные соединения могут в весомерной степени воздействовать на процессы минералообразования. Протекающая возгонка солей щелочных металлов в зоне и после зоны спекания снижает количество R_2O в готовом клинкере. Поэтому получаемый на выходе клинкер может иметь удовлетворительное содержание R_2O . Возгонка чистых солей происходит при гораздо более низкой температуре, чем в материале при обжиге. Данный эффект возникает ввиду того что соли щелочных металлов образуют промежуточные соединения. Это задерживает возгонку солей и позволяет им вступить во взаимодействие в более высокотемпературных зонах печи [85]. Установлено, что натриевые соли обладают менее высокой летучестью, чем калиевые [67]. При

этом для равной степени воздействия калиевых солей требуется в два раза больше, чем натриевых [102]. Установлено, что наибольшее влияние на фазовый состав клинкера оказывают карбонаты щелочных металлов [96].

Следовательно, при обжиге в составе материала всегда будут находиться в некотором количестве соли щелочных металлов. Поэтому эффект введения минерализаторов должен рассматриваться в совокупности с ними. Мишиным Д.А. [103] был предложен отдельный способ ввода минерализаторов. Данный способ позволяет объединить в себе интенсифицирующий эффект от наличия R_2O в материале и введения CaF_2 при обжиге. В результате снижается температура появления клинкерного расплава. Температура обжига клинкера при этом понижается до $1300\text{ }^\circ\text{C}$. На рентгенограмме полученного клинкера наблюдается пониженное содержание C_4AF [104].

1.5 Выводы по первой главе

1. Производство белого цемента связано с повышенным удельным расходом топлива обжиг до 380 кг у. т./т клинкера. Одной из основных причин этого является трудная спекаемость сырьевой смеси ввиду низкого содержания оксида железа, понижения количества расплава и увеличения его вязкости. Облегчить процесс обжига клинкера позволяют минерализаторы. При использовании минерализаторов производительность вращающихся печей возрастает на 1,9-10 %, а удельный расход топлива снижается на 1,4-3 %. Многие из минерализаторов, такие как Na^+ , K^+ , F^- , могут приводить к снижению белизны клинкера.

2. Принятые в технологии белого цемента способы увеличения белизны клинкера предполагают:

а) использование сырьевых смесей, обеспечивающих не более 0,5 % оксида железа в пересчете на FeO ;

б) создание восстановительных условий обжига и охлаждения

в) резкое охлаждение клинкера в воде или иных растворах.

Некоторыми авторами отмечается, что для получения клинкера высокой белизны необходимо отсутствие алюмоферритов кальция как фазы. Разложению алюмоферрита кальция способствуют фторид кальция и R_2O .

3. В практике получения серого портландцемента известен способ отдельного ввода минерализатора. Данный способ позволяет объединить интенсифицирующий эффект CaF_2 и R_2O , снижая температуру обжига до 1300 °С. Образцы клинкера, полученные при этом, характеризуются пониженным содержанием алюмоферритов кальция

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В работе использовались:

1) лабораторная сырьевая смесь для получения серого портландцемента (таблица 2.1), приготовленная из реактивов квалификации «ч»: CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Таблица 2.1 – Характеристика лабораторной сырьевой смеси для получения серого портландцемента, приготовленной из реактивов, и клинкера на ее основе

	Химический состав, %					Модульные характеристики		
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ППП	КН	n	p
Смесь	44,31	13,59	2,93	3,64	34,81	0,93	2,18	1,24
Клинкер	67,96	21,96	4,50	5,58	-	0,93	2,18	1,24

Фазовый состав реактива CaCO_3 (рисунок 2.1) представлен кальцитом (d , Å = 3,867; 3,048; 2,862; 2,501; 2,290; 2,099; 1,922; 1,882)

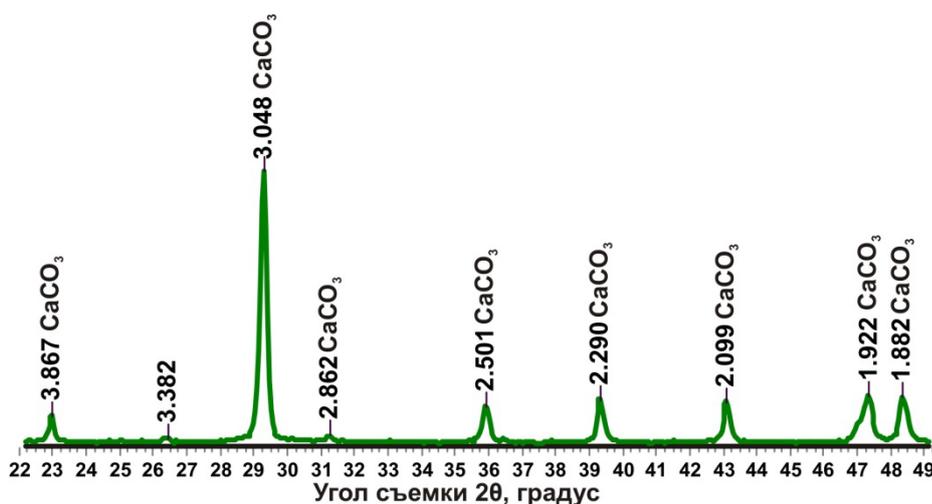
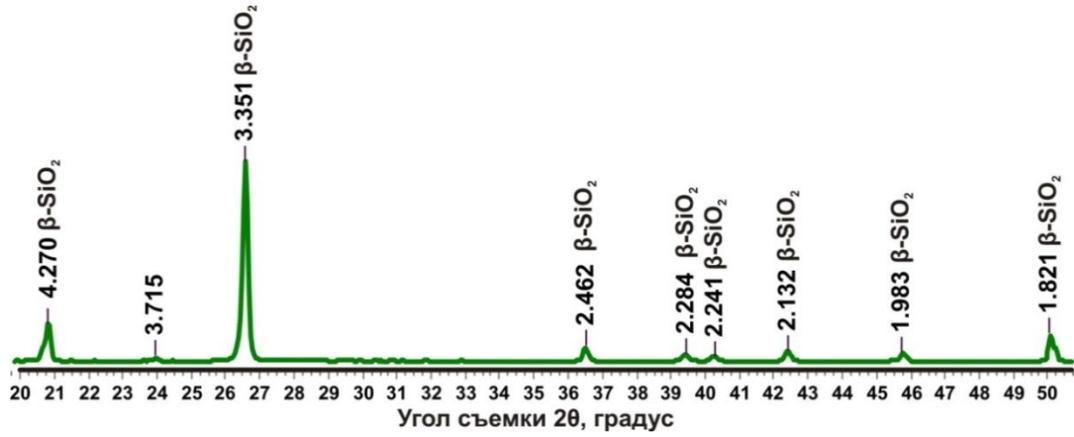
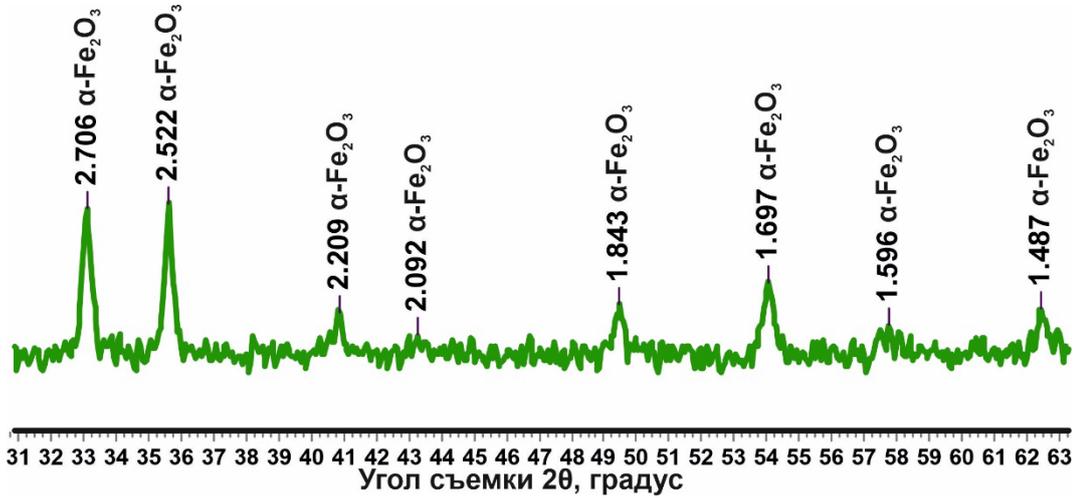


Рисунок 2.1 – Фазовый состав реактива CaCO_3

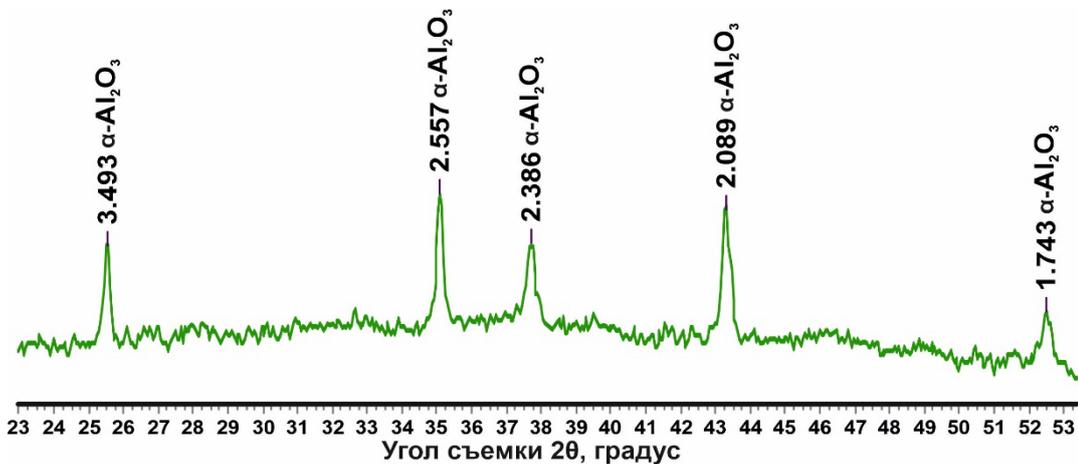
Фазовый состав реактива SiO_2 (рисунок 2.2) представлен β - SiO_2 (d , Å = 4,270; 3,351; 2,242; 2,284; 2,241; 2,132; 1,983; 1,821)

Рисунок 2.2 – Фазовый состав реактива SiO₂

Фазовый состав реактива Fe₂O₃ (рисунок 2.3) представлен α-Fe₂O₃ (d, Å = 2,706; 2,522; 2,209; 2,092; 1,843; 1,697; 1,596; 1,487)

Рисунок 2.3 – Фазовый состав реактива Fe₂O₃

Фазовый состав реактива Al₂O₃ (рисунок 2.4) представлен α-Al₂O₃ (d, Å = 3,493; 2,557; 2,386; 2,089; 1,743).

Рисунок 2.4 – Фазовый состав реактива Al₂O₃

2) высушенный заводской сырьевой шлам ЗАО «Белгородский цемент» (таблица 2.2) для получения серого портландцемента;

Таблица 2.2 – Характеристика высушенного заводского шлама ЗАО «Белгородский цемент» и клинкера на его основе

	Химический состав, %									
	ППП	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Проч.
Сухой шлам	35,25	43,15	13,98	2,80	3,56	0,37	0,24	0,47	0,14	0,04
Клинкер	-	66,64	21,59	4,32	5,50	0,57	0,37	0,73	0,22	0,06
Модульные характеристики										
КН	n					p				
0,93	2,22					1,23				

3) заводские сырьевой шлам и белый клинкер ОАО «Холсим (Рус) СМ» («Щуровский цементный завод») для получения белого портландцемента (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Характеристика заводских сырьевых шлама и белого клинкера ОАО «Холсим (Рус) СМ» для получения белого портландцемента

	Химический состав, %									
	ППП	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Проч.
Сырьевой шлам	36,03	43,85	15,00	0,19	4,02	0,40	0,10	-	-	0,41
Клинкер	-	68,55	23,45	0,30	6,28	0,63	0,16	-	-	0,64
Модульные характеристики										
КН	n					p				
0,89	3,56					21,16				

Фазовый состав заводского белого клинкера ОАО «Холсим (Рус) СМ» (рисунок 2.5) представлен алитом ($d, \text{Å} = 5,965; 3,883; 3,548; 3,187; 3,043; 2,978; 2,889; 2,784; 2,755; 2,614; 2,449; 2,324; 2,290; 2,188; 2,137; 1,985; 1,937; 1,834; 1,766$); белитом ($d, \text{Å} = 4,671; 3,187; 2,889; 2,784; 2,755; 2,614; 2,188; 2,036; 1,985$); трехкальциевым алюминатом ($d, \text{Å} = 4,250; 4,077; 2,694; 1,903$).

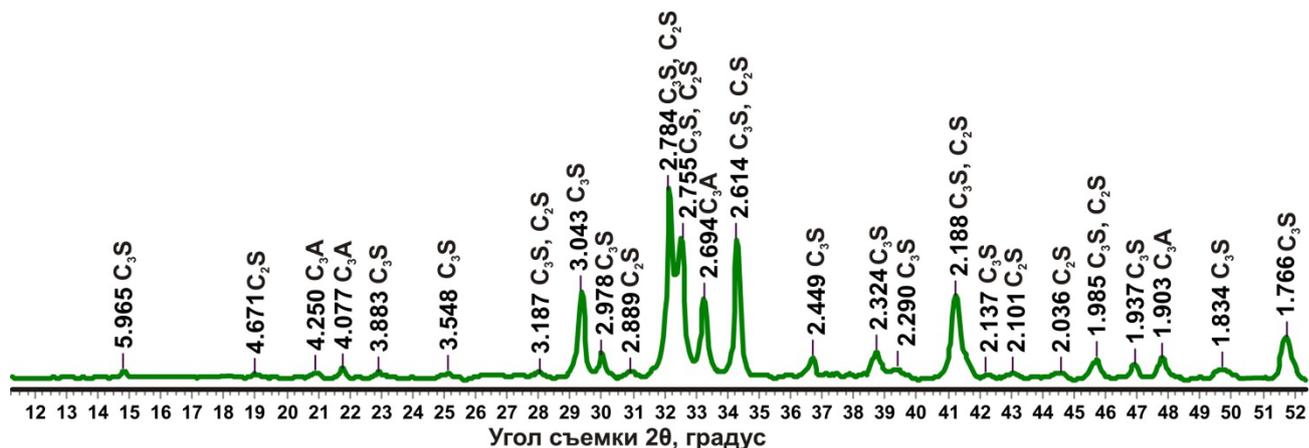


Рисунок 2.5 – Фазовый состав белого клинкера ОАО «Холсим (Рус) СМ»

4) смеси из реактивов квалификации «ч» (CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), рассчитанные на получение C_4AF , C_3A ;

5) лабораторная смесь для получения белого клинкера, приготовленная из мела ЗАО «Белгородский цемент» и каолина месторождения «Журавлиный Лог» (таблица 2.4);

Таблица 2.4 – Характеристика сырьевых компонентов и лабораторной смеси для получения белого клинкера на их основе

	Химический состав, %								
	ППП	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	Проч.
Мел ЗАО «Белгородский цемент»	42,40	54,74	1,86	0,14	0,38	0,23	0,01	0,08	0,16
Каолин месторождения «Журавлиный Лог»	7,45	0,07	71,18	0,36	19,23	0,43	0,00	0,88	0,4
Смесь	35,78	44,38	15,00	0,18	3,95	0,27	0,01	0,26	0,17
Клинкер	-	69,10	23,35	0,28	6,15	0,42	0,01	0,41	0,18
Модульные характеристики									
КН	n					p			
0,9	3,63					21,75			

Фазовый состав мела ЗАО «Белгородский цемент» (рисунок 2.6) представлен кальцитом CaCO_3 (d , Å = 3,867; 3,043; 2,853; 2,501; 2,290; 2,099; 1,931; 1,916; 1,879)

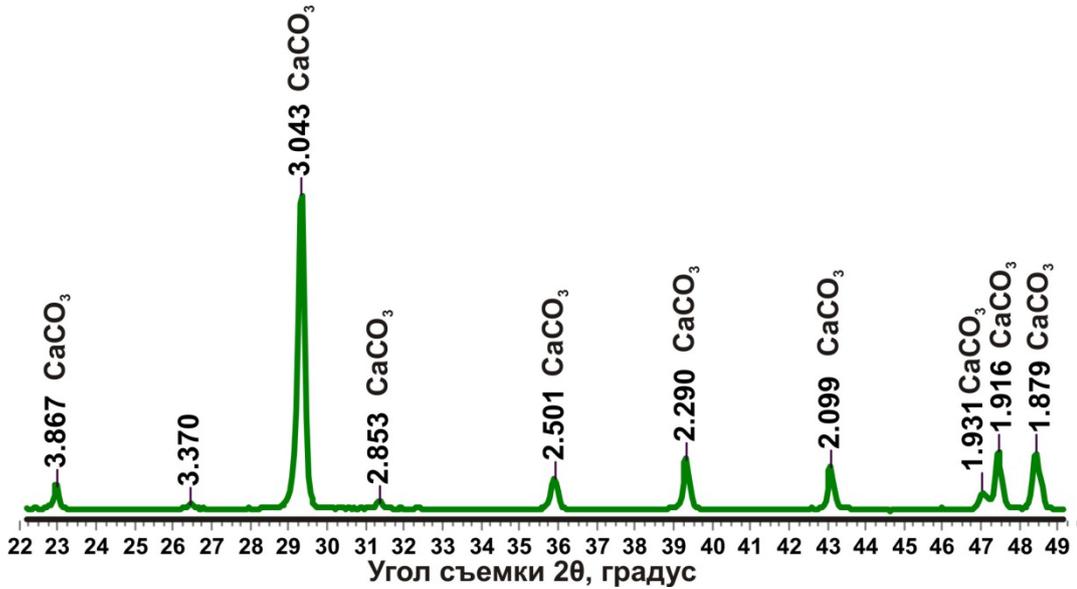


Рисунок 2.6 – Фазовый состав мела ЗАО «Белгородский цемент»

Фазовый состав каолина месторождения Журавлиный Лог (рисунок 2.7) представлен каолинитом $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (d , Å = 7,196; 4,484; 3,590; 2,564; 2,501; 2,389; 2,347; 1,985) и кремнеземом (SiO_2 d , Å = 4,270; 3,357; 2,465; 2,287; 2,241; 2,132; 1,822)

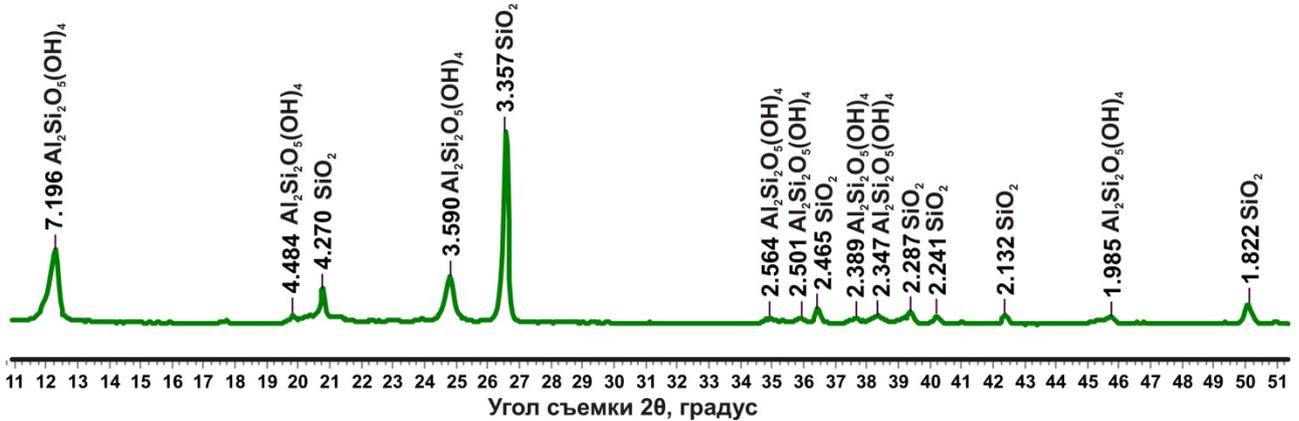


Рисунок 2.7 – Фазовый состав каолина месторождения Журавлиный Лог

б) для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов во вращающейся печи использовали реактивы квалификации «ч»: Na_2CO_3 и K_2CO_3 .

Фазовый состав реактива Na_2CO_3 представлен на рисунке 2.8 (Na_2CO_3 d , Å = 3,917; 3,778; 3,433; 3,238; 2,974; 2,718; 2,625; 2,603; 2,553; 2,371; 2,259; 2,199; 2,181; 2,134; 2,040; 1,955; 1,933; 1,888; 1,852; 1,796; 1,713; 1,684; 1,666)

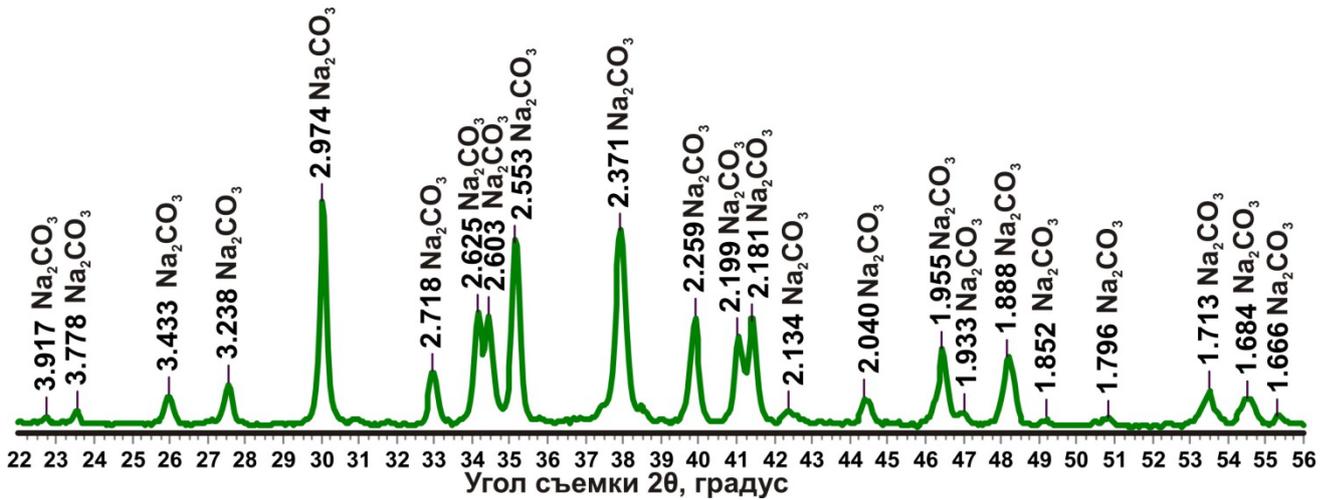


Рисунок 2.8 – Фазовый состав реактива Na_2CO_3 .

Фазовый состав реактива K_2CO_3 представлен на рисунке 2.9 (K_2CO_3 , $d, \text{Å} = 3,469; 3,016; 2,833; 2,793; 2,725; 2,631; 2,557; 2,391; 2,363; 2,314; 2,189; 2,114; 1,996; 1,873; 1,778$)

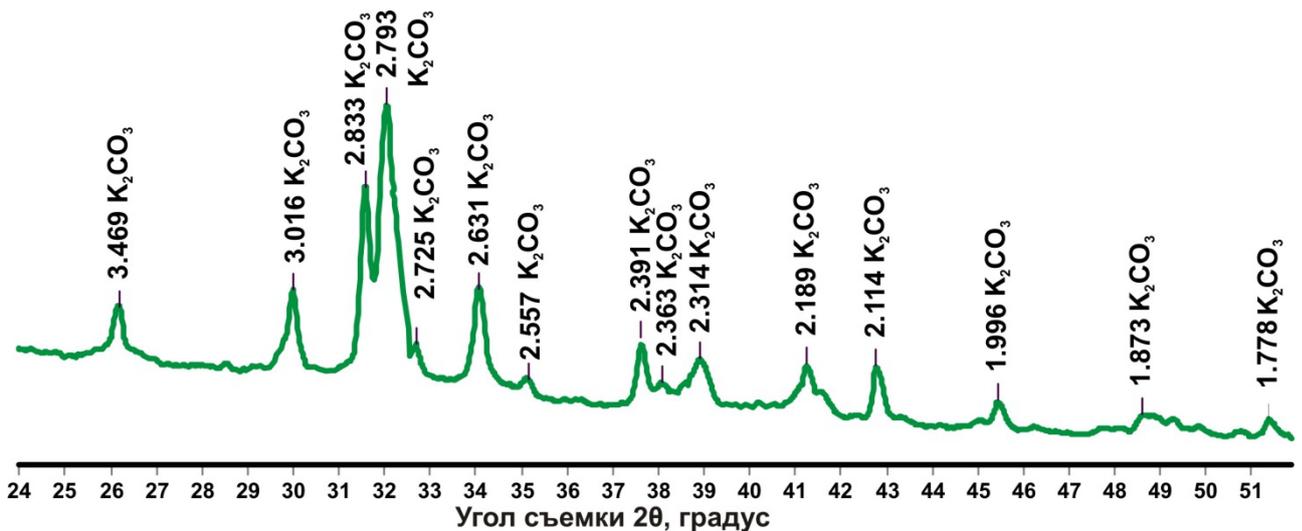


Рисунок 2.9 – Фазовый состав реактива K_2CO_3

7) сырьевые смеси из реактивов квалификации «ч» (Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), рассчитанные на получение NaFeO_2 и $\text{Na}_2\text{AlFeO}_4$;

8) гипс ЗАО «Белгородский цемент», фазовый состав которого представлен на рисунке 2.10 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $d, \text{Å} = 7,621; 4,291; 3,809; 3,505; 3,175; 3,074; 2,880; 2,793; 2,690; 2,600; 2,498; 2,455; 2,408; 2,222; 2,089; 1,996; 1,901; 1,882; 1,814; 1,781$).

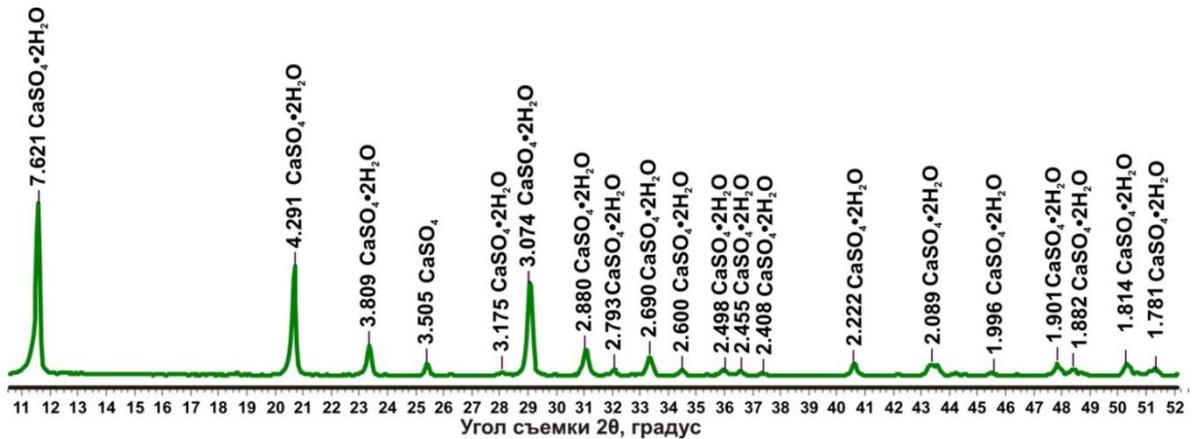


Рисунок 2.10 – Фазовый состав гипса ЗАО «Белгородский цемент»

9) реактив CaF₂ квалификации «ч», фазовый состав которого представлен на рисунке 2.11 (CaF₂ d, Å = 3,164; 1,935; 1,650),

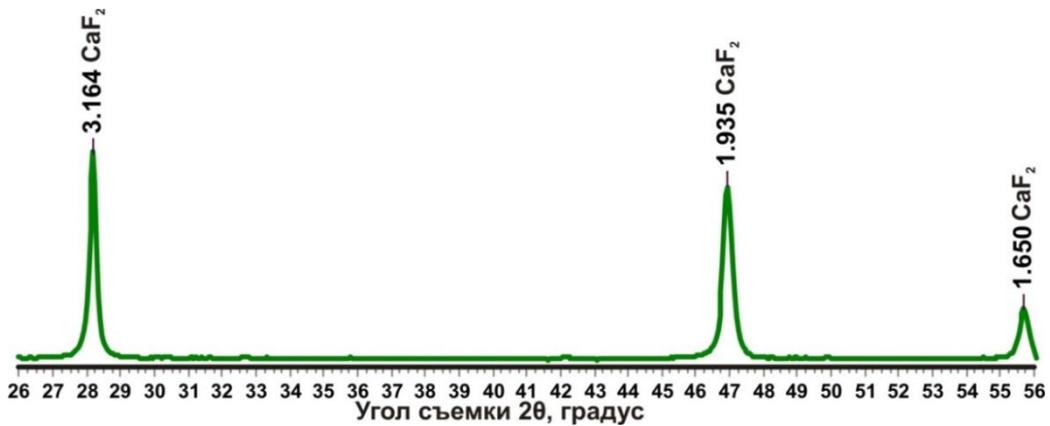


Рисунок 2.11 – Фазовый состав реактива CaF₂

а также синтезированное из реактивов (CaCO₃, SiO₂ и CaF₂) соединение 2(2CaO·SiO₂)·CaF₂ (рисунок 2.12) в качестве минерализаторов обжига (в диссертации будет использоваться сокращенная запись формулы 2C₂S·CaF₂).

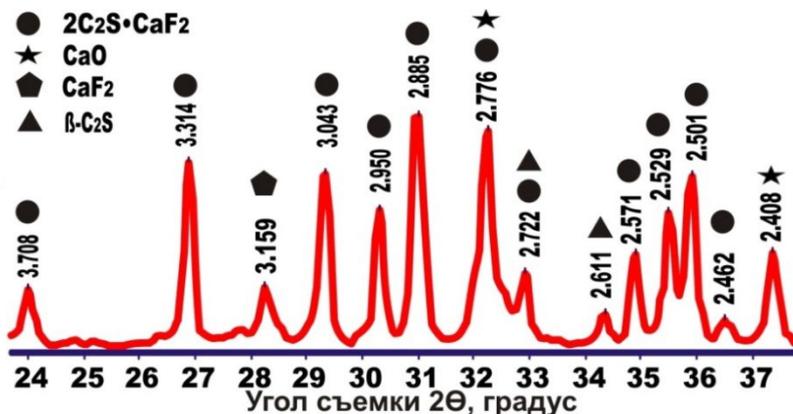


Рисунок 2.12 – Фазовый состав синтезированного минерализатора 2C₂S·CaF₂

2.2 Методы исследования

1. Химический анализ проводился согласно ГОСТ 5382-2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа [105].

2. Расчет цементных сырьевых смесей проводился с помощью программы для ЭВМ «Шихта 2.0».

3. Приготовление смесей проводили путем измельчения и смешения необходимых компонентов (или готового высушенного шлама) и минерализатора. Время усреднения смесей – 1 час.

4. Моделирование циркуляции и накопления солей щелочных металлов моделировалось путем ввода реактивов Na_2CO_3 или K_2CO_3 в исходную смесь при ее приготовлении.

5. Формование образцов для обжига массой ≈ 15 г проводилось на лабораторном прессе. Давление прессования 30 МПа. Формование образцов для обжига массой ≈ 2 г проводилось ручным прессованием.

6. Обжиг образцов проводился в высокотемпературной силитовой печи при необходимых температурах и времени выдержки. Скорость набора температуры 10 °С/мин. Охлаждение продукта обжига воздушное либо водное. Водное охлаждение осуществлялось путем помещения образцов в емкость с ледяной водой на 5-6 секунд с последующим высушиванием в сушильном шкафу.

7. Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия). Диапазон 25-1450°С. Скорость нагрева 10°С/мин. Атмосфера – Ar.

8. Ввод минерализаторов осуществлялся двумя способами традиционным способом и отдельным способом ввода.

Моделирование традиционного ввода минерализаторов осуществлялось путем их ввода непосредственно в сырьевую смесь при ее приготовлении.

Моделирование раздельного ввода осуществлялось вводом минерализатора F^- в измельченный материал, полученный обжигом исходной сырьевой смеси при 1100°C и времени изотермической выдержки 30 мин. Состав усреднялся, из него формовались таблетки и помещались в разогретую до 1100°C печь. После чего осуществлялся обжиг при необходимых температурах и времени изотермической выдержки.

Промежуточное измельчение обожженной при 1100°C сырьевой смеси может повлиять на ход процессов образования клинкерных минералов. Поэтому для определения возможного влияния промежуточного измельчения на процессы минералообразования был проведен анализ методом ДСК [104] сырьевой смеси ЗАО «Белгородский цемент» (см. таблицу 2.2) с измельчением после обжига при 1100°C (рисунок 2.13, а) и без измельчения (рисунок 2.13, б). В результате установлено, что экзотермический эффект формирования белита смещается в область более высоких температур с $1215,3^\circ\text{C}$ до $1228,5^\circ\text{C}$. Вероятно это обусловлено наличием изотермической выдержки при 1100°C .

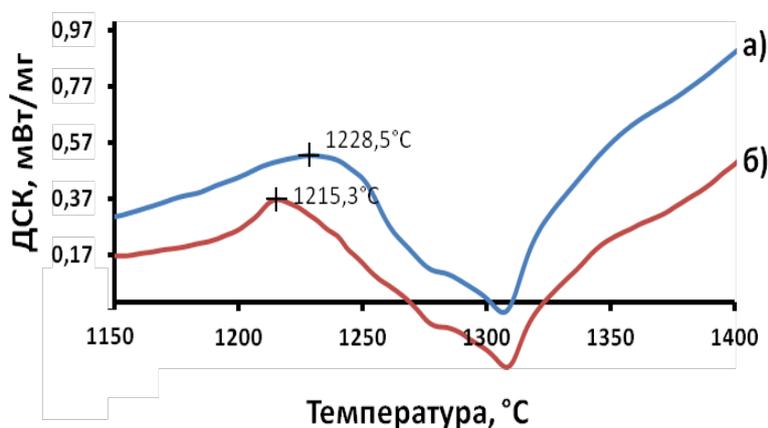


Рисунок 2.13 – Фрагмент кривой ДСК шлама

ЗАО «Белгородский цементный завод»:

а) с промежуточным измельчением после обжига при 1100°C ;

б) без промежуточного измельчения

термические эффекты, возникающие в смесях в интервале температур $1150-1400^\circ\text{C}$. Это говорит об аналогичности высокотемпературных процессов клинкерообразования в смесях с промежуточным измельчением при 1100°C и без.

Она приводит к рекристаллизации кристаллов CaO и снижению их химической активности. Поэтому максимальная скорость образования белита наблюдается в области более высоких температур, чем в смеси без промежуточного обжига и измельчения. В остальном, промежуточное измельчение сырьевой смеси при 1100°C не влияет на

Поэтому выбранный метод моделирования отдельного ввода минерализаторов можно использовать для проведения лабораторных исследований.

9. Выбор минерализаторов для исследования производился в соответствии с их способностью интенсивно снижать вязкость клинкерного расплава, принимая во внимание жидкофазный механизм синтеза алита. С этой позиции минерализаторы на основе фтора в сочетании с катионами Na^+ и Ca^{2+} являются одними из наиболее эффективных [4], а также одними из самых доступных.

В качестве минерализаторов для исследования выбраны CaF_2 и NaF , взятые в виде реактивов квалификации «чистый». Согласно данным Кондо [107] на интенсивность синтеза алита влияет количество клинкерного расплава. Количество расплава, в свою очередь пропорционально количеству модификаторов расплава [108]. При вводе в сырьевую смесь сверх 1,00 % CaF_2 ($\approx 1,50\%$ в пересчете на клинкер) или других фторидов возможно увеличение вязкости расплава и снижение интенсифицирующей активности минерализатора вследствие выкристаллизации его избытка из расплава [7]. Поэтому для текущего исследования минерализаторы вводились мною в количестве 1,50 % CaF_2 и 1,62 % NaF , что соответствует вводу 0,73 % F^- . Все вводимые минерализаторы, представленные в диссертационной работе, взяты в массовых процентах от массы клинкера сверх 100 %.

10. При исследованиях использовался минерализатор $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$, который синтезировался из смеси реактивов CaCO_3 , SiO_2 и CaF_2 , смешанных в стехиометрическом соотношении. Согласно литературным данным соединение $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ формируется в результате твердофазной реакции при температуре 950-1040°C [75]. Поэтому из смеси реактивов формовались образцы, которые обжигались при температуре 980 °C и времени изотермической выдержки 1 час в муфельной печи. Для полноты синтеза обжиг осуществлялся 3 раза. Между обжигами полученный материал измельчали, усредняли и формовали новые образцы. После третьего обжига содержание свободного оксида кальция в материале не должно превышать 2,00 %.

11. Определение содержания свободного оксида кальция в клинкере проводили с помощью сахаратного [106] и этиленово-глицератного методов [105].

12. Подготовка навески клинкера к помолу осуществлялась по следующей методике. Навеска клинкера измельчается в щековой дробилке, после чего просеивается через сито с размером ячейки 1,25 мм. Материал, оставшийся на сите, подвергается повторному измельчению в щековой дробилке. Куски клинкера, которые больше не измельчаются при прохождении через щековую дробилку, подвергаются измельчению в железной ступке. После 10-15 ударов пестиком материал вновь рассеивается на сите с размером ячейки 1,25 мм. Данные операции повторяются до полного прохождения навески через сито. Материал, прошедший через сито с размером ячейки 1,25 мм, просеивают через сито с размером 0,315 мм. В результате образуется 2 фракции измельченного клинкера: 1) $1,25 > X_1 > 0,315$ мм; 2) $X_2 < 0,315$ мм. Содержание первой фракции будет приблизительно 65 ± 2 %, а второй 35 ± 2 %. В случае содержания первой фракции более чем 65 ± 2 % необходимо добиться указанного соотношения домолом навески. Если содержание первой фракции менее чем 65 ± 2 %, то осуществляется рассев всей навески на сите с размером ячейки 0,315 мм и удаляется часть фракции $< 0,315$ мм до получения требуемого соотношения.

Подготовка навески гипса осуществлялась аналогичным образом.

13. Помол подготовленного клинкера с гипсом проводился в лабораторной керамической мельнице объемом 1 л до удельной поверхности 350 ± 10 м²/кг. В качестве мелющих тел использовался керамический цельпес.

14. Определение удельной поверхности цемента осуществлялось методом воздухопроницаемости на приборе ПМЦ-500.

15. Рентгенофазовый анализ использовался для определения фазового состава образцов материалов, полученных в ходе работы. Анализ проводился с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific, оснащенного полупроводниковым Si (Li) детектором Пельтье. Источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом ($\text{CuK}\alpha_1/\text{K}\alpha_2=1,541/1,544$ Å). Съемка производилась в диапазоне углов 2θ от 4° до 64°.

16. Обработка рентгеновских спектров осуществлялась с помощью программы для ЭВМ «DifWin».

17. Идентификация фаз на рентгеновских спектрах проводилась с помощью программы для ЭВМ «SearchMatch» на основе базы данных PDF2.

18. Определение степени белизны (коэффициента яркости) проводилось с помощью блескомеров фотоэлектрических ФБ-2 и БФ5-45/0/45 при геометрии освещения-наблюдения $45^\circ/0^\circ$. Эталонный образец – белая полированная пластина сульфата бария.

19. Микроскопический анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU, оснащенном – энерго-дисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max 50. Условия: 10kV, BSE, покрытие Cr.

20. Определение прочности при сжатии проводилось в малых образцах. Для этого использовалась разъемная металлическая форма для образцов в форме куба 1,41x1,41x1,41 см. Перед работой форма смазывается тонким слоем моторного масла. Раствор для приготовления кубов готовится в фарфоровой чашке. Перед засыпанием навески цемента в чашку ее необходимо протереть влажной тряпкой или салфеткой. Для затворения используется отстоянная вода комнатной температуры. В навеске цемента в чашке делается углубление, куда в один прием вливается необходимое количество воды. Масса перемешивается до однородной консистенции в течение 5 минут от момента вливания воды. Заполнять форму можно шпателем или ножом, но не уплотнять. После заполнения форма встряхивается на встряхивающем столике 15 раз со скоростью 1 встряхивание в секунду. После этого тесто в форме штыкуется тонкой проволокой или иглой. Затем вновь производится встряхивание в количестве 15 раз. Излишек цементного теста срезается влажным ножом. Заполненную форму помещают в ванну с гидрозатвором на 24 ± 2 часа для твердения в атмосфере водяных паров. По истечении указанного времени образцы расформовываются, маркируются и помещаются в емкость с отстоянной водой для твердения. Объем воды в емкости должен быть не менее, чем в 4 раза больше объема кубиков. Емкость с кубиками помещается в климатическую камеру, где происходит твердение при стандартных тепловлажностных условиях. Через 14 суток воду в емкости необходимо полностью заменить. Испытание

образцов проводится в возрасте в возрасте 2 и 28 суток \pm 2 часа. По истечении срока твердения образцы извлекаются из воды и не позднее, чем за 10 минут, подвергаются испытанию.

Определение прочности при сжатии полученных кубиков проводилось на прессе испытательном малогабаритном ПМ-30МГ4 СКБ Стройприбор (Россия).

2.3 Выводы по второй главе

1. Используемые сырьевые компоненты и сырьевые смеси позволяют получить белый портландцемент. Используемые минерализаторы содержат малое количество примесей. Это позволяет оценить их влияние на интенсификацию обжига и белизну клинкера белого портландцемента.

2. Выбранный комплекс современных методов исследования позволяет изучить всесторонний и достаточный набор характеристик белого клинкера и цемента в зависимости от использования минерализаторов: белизну, фазовый состав клинкера, температуру появления клинкерного расплава, прочностные характеристики цемента и др.

3. Промежуточное измельчение сырьевой смеси при 1100°C , используемое для моделирования раздельного ввода минерализаторов, практически не влияет на термические эффекты, возникающие в смесях в интервале температур $1150\text{-}1400^{\circ}\text{C}$. Поэтому предложенный способ моделирования раздельного ввода минерализаторов в лабораторных условиях может быть использован для исследования.

4. Для исследований специально синтезировано соединение $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$. Способ синтеза $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ позволяет полностью синтезировать данное соединение в лабораторных условиях из реактивов CaCO_3 , SiO_2 и CaF_2 при 980°C .

3 ЭФФЕКТИВНОСТЬ СПОСОБОВ ВВОДА МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОБЖИГЕ БЕЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

3.1 Исследование эффективности способов ввода минерализаторов R_2O , NaF и CaF_2 при получении белого портландцементного клинкера

Одним из способов снижения удельных затрат на обжиг клинкера является интенсификация процесса обжига минерализаторами. Не смотря на литературные источники, которые могут говорить о 10 и даже 20% увеличении производительности печи при вводе минерализаторов, в реальности удается получить только около 5 %. Впервые на это обратил внимание Мишин Д.А. [119]. В ходе проведенных исследований при производстве серого портландцемента [119] было установлено, что причина такого противоречия заключается в явлении циркуляции и накопления солей щелочных металлов. Именно оно снижает эффективность действия минерализаторов. Данное явление усилилось за годы развития пылеулавливающих устройств и возвращения все большего количества уносимой пыли в печь. А, как известно, пыль, уносимая из вращающейся печи, обогащена соединениями калия и натрия [96, 101]. Поэтому результат действия целенаправленно вводимых минерализаторов должен рассматриваться в совокупности с присутствующими в сырьевой смеси солями щелочных металлов (R_2O), которые являются интенсификаторами низкотемпературных твердофазных реакций, но тормозят высокотемпературный процесс синтеза алита. На основании этого Мишиным Д.А. был предложен способ отдельного ввода минерализаторов R_2O и F^- [119]. Способ заключается во вводе минерализатора F^- в температурную область материала $1100^\circ C$, где он наиболее эффективен, в

отличие от традиционного способа, когда минерализатор вводят при приготовлении сырьевой смеси. Предложенный способ показал высокую эффективность при получении серого портландцементного клинкера, снижая температуру обжига на 50-150°C. Отсюда было выдвинуто предположение, что при вводе минерализаторов F^- отдельно от R_2O , увеличится интенсивность процесса обжига белого портландцемента по аналогии с серым портландцементом.

Вследствие наличия циркуляции и накопления R_2O ($Na_2O + K_2O$) во вращающейся печи, содержание R_2O в материале перед зоной спекания может достигать 3,50-4,00 % [96]. Согласно исследованиям серого портландцемента при таком содержании R_2O полностью препятствует синтезу алита [8, 96]. Поэтому было решено провести исследования эффективности ввода минерализаторов CaF_2 и NaF при таком повышенном содержании R_2O . В соответствии с этим, моделирование циркуляции и накопления солей щелочных металлов осуществлялось путем ввода R_2O в виде реактива Na_2CO_3 квалификации «чистый» в исходную сырьевую смесь в количестве 3,50 % Na_2O по клинкеру.

В качестве сырьевой смеси для получения белого портландцемента использовался высушенный сырьевой шлам ОАО «Холсим (Рус) Строительные Материалы» (см. таблицу 2.3). Шлам имеет следующие модульные характеристики: $Kn=0,89$; $n=3,56$; $p=21,16$ и содержит 0,30 % Fe_2O_3 по клинкеру. Ввод минерализаторов 1,50 % CaF_2 , и 1,62 % NaF осуществлялся традиционным (смешение с исходной сырьевой смесью) и отдельным (ввод минерализатора в температурную область материала 1100 °C) способами. Масса таблетки – 2 г. Время изотермической выдержки 10 мин. Охлаждение клинкера водное.

Исследовались составы:

№ 1 – контрольный состав без минерализаторов;

№ 2 – ввод 3,50 % Na_2O ;

№ 3 – ввод 1,50 % CaF_2 традиционным способом;

№ 4 – ввод 1,62 % NaF традиционным способом;

№ 5 – ввод 3,50 % Na_2O +1,50 % CaF_2 традиционным способом;

№ 6 – ввод 3,50 % Na_2O +1,62 % NaF традиционным способом.

№ 7 – 1,50 % CaF_2 отдельный ввод;

№ 8 – 1,62 % NaF отдельный ввод;

№ 9 – 3,50 % Na_2O +1,50 % CaF_2 отдельный ввод;

№ 10 – 3,50 % Na_2O +1,62 % NaF отдельный ввод.

Проведенные исследования [109)] показали, что все минерализаторы, введенные традиционным способом в сырьевую смесь (рисунок 3.1, а), при индивидуальном действии интенсифицируют процесс обжига в интервале температур 1300-1350 °С по сравнению с контрольным составом без минерализатора (составы № 2, № 3, № 5). Однако при температуре обжига 1400 °С у данных составов содержание свободного оксида кальция находится практически на одинаковом уровне с контрольным составом № 1 ($\text{CaO}_{\text{св}} = 15,42 \%$).

Теоретически, при полном формировании белита и трехкальциевого алюмината в составе №1 без минерализаторов ($\text{KH}=0,89$; $n=3,56$; $p=21,16$) должно остаться 15,70 % несвязанного оксида кальция. Это говорит о том, что при 1400°С при традиционном вводе исследуемые минерализаторы не обладают высокой эффективностью и алитообразования практически не происходит. При вводе 1,50 % CaF_2 (состав № 3) содержание свободного оксида кальция составляет 14,88 %, а при вводе 1,62 % NaF (состав № 4) – 14,50 %.

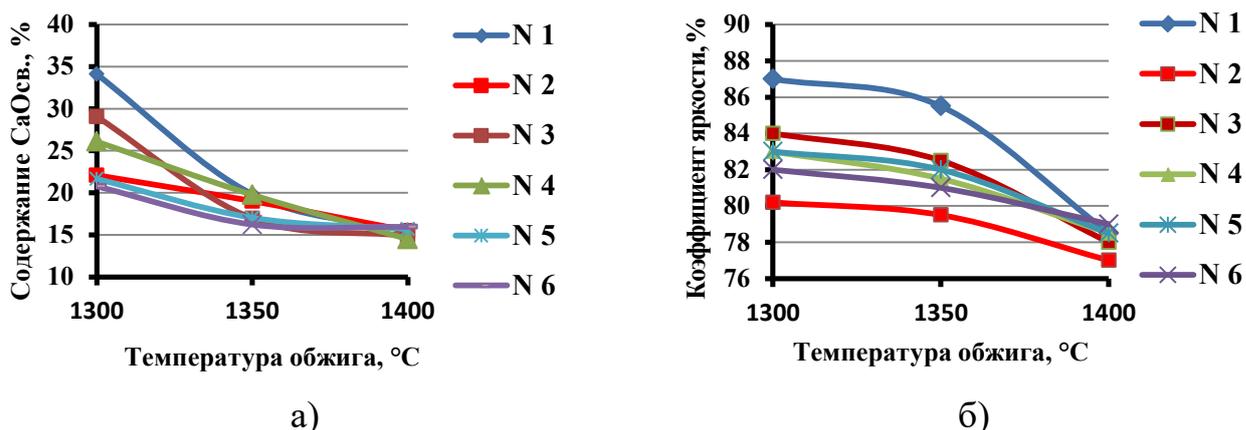


Рисунок 3.1 – Влияние традиционного ввода минерализаторов на

а) содержание свободного оксида кальция; б) коэффициент яркости клинкера

в составах на основе заводской сырьевой смеси ОАО «Холсим (Рус)

Строительные Материалы» (КН=0,89; n=3,56; p=21,16):

№ 1 – контрольный состав минерализаторов; № 2 – 3,50 % Na₂O; № 3 – 1,50 % CaF₂;

№ 4 – 1,62 % NaF; № 5 – 3,50 % Na₂O+1,50 % CaF₂; № 6 – 3,50 % Na₂O+1,62 % NaF

Принимая во внимание явление циркуляции и накопления солей щелочных металлов, исследовались составы, в которых действие минерализаторов CaF₂ и NaF рассматривалось в совокупности с Na₂O (составы № 4, № 6). При этом наблюдается аналогичная закономерность – происходит интенсификация процесса обжига в интервале температур обжига 1300-1350°C. При температуре 1400°C содержание свободного оксида кальция находится вблизи уровня контрольного состава. Но необходимо отметить, что NaF и CaF₂ при действии совместно с Na₂O обуславливают небольшое повышение содержания свободного оксида кальция при 1400°C, чем при индивидуальном действии CaF₂ и NaF и даже по сравнению с контрольным составом без минерализаторов. При вводе 3,50 % Na₂O (состав № 2) содержание CaO_{св.} составляет 15,49 %; при вводе 1,50 % CaF₂ (состав № 3) составляет 14,88 %; при вводе 3,50 % Na₂O+1,50 % CaF₂ (состав № 5) – 15,69 %; при вводе 1,62 % NaF (состав № 4) – 14,50 %; при вводе 3,50 % Na₂O+1,62 % NaF (состав № 6) – 15,95 %. Содержание свободного оксида кальция в контрольном составе – 15,42 %. Это говорит о том, что при традиционном вводе эффективность действия минерализаторов CaF₂ и NaF в совокупности с Na₂O снижается.

Таким образом, при традиционном вводе минерализатора, ни один из исследуемых минерализаторов (Na_2O , CaF_2 и NaF) по отдельности и в совокупности не позволили достичь значимых результатов по степени усвоения свободного оксида кальция при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в сравнении с контрольным составом.

Рассматривая данные минерализаторы с позиции их влияния на белизну клинкера (рисунок 3.1, б), можно выделить следующее. Ввод $3,50\%$ Na_2O в виде Na_2CO_3 (состав № 2) снижает коэффициент яркости клинкера при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ до $\text{КЯ}=77\%$ (рисунок 3.1, б) по сравнению с контрольным образцом № 1 ($\text{КЯ}=78,5\%$). Вероятной причиной тому является возможность возникновения ликвационных явлений, снижающих белизну клинкера, при вводе сильнощелочного катиона [4]. Коэффициент яркости клинкера (рисунок 3.1, б) при традиционном вводе минерализаторов (составы № 3 - № 6) практически идентичен коэффициенту яркости контрольного образца № 1 ($\text{КЯ}=78,5\%$). У состава № 3 коэффициент яркости клинкера составляет 78% ; у состава № 4 – $78,5\%$; у состава № 5 - $78,5\%$; у состава № 6 – 79% . Т.е. при традиционном вводе CaF_2 и NaF по отдельности и в совокупности с Na_2O (в виде Na_2CO_3) практически не влияют на белизну клинкера при $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

Совершенно иная картина наблюдается при вводе минерализаторов отдельным способом. Происходит увеличение эффективности действия минерализаторов по сравнению с традиционным вводом (рисунок 3.2, а). В интервале температуры обжига $1300\text{-}1350\text{ }^\circ\text{C}$ отдельный ввод минерализатора (составы № 7 – № 10) обуславливает даже более полное усвоение свободного оксида кальция, чем при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в аналогичных образцах с традиционным вводом минерализатора (№ 3 - № 6). Например, в составе № 4 ($1,62\%$ NaF традиционный ввод) содержание свободного оксида кальция при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $14,50\%$, а в составе № 8 ($1,62\%$ NaF отдельный ввод) при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $13,21\%$.

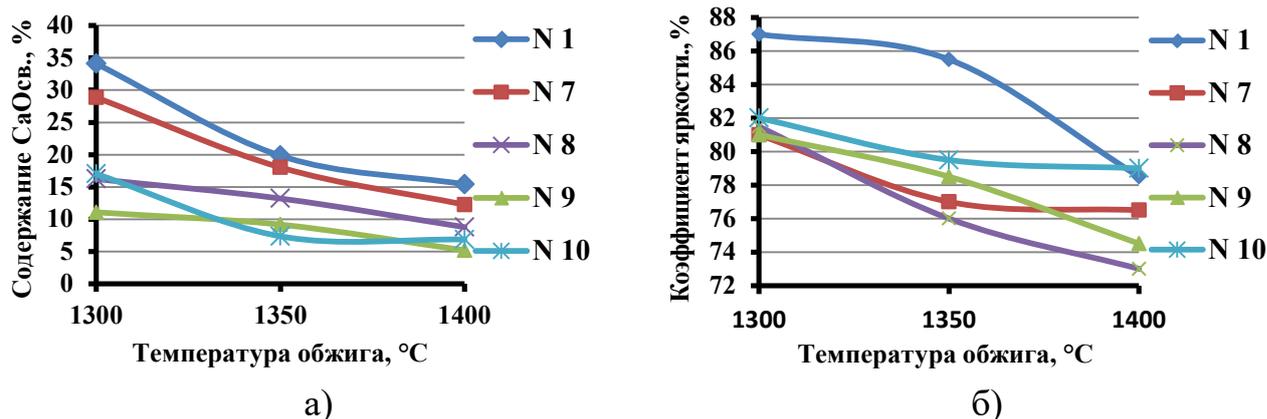


Рисунок 3.2 – Влияние отдельного ввода минерализаторов на:

а) содержание свободного оксида кальция; б) коэффициент яркости клинкера

в составах на основе заводской сырьевой смеси ОАО «Холсим (Рус)

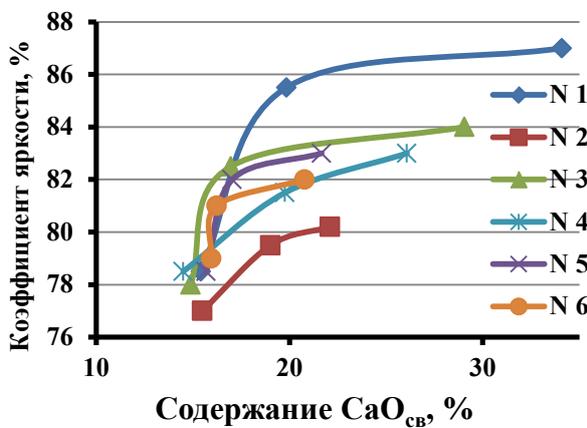
Строительные Материалы» (КН=0,89; n=3,56; p=21,16)

№ 1 – контрольный состав без добавок; № 7 – 1,50 % CaF₂; № 8 – 1,62 % NaF;

№ 9 – 3,50 % Na₂O+1,50 % CaF₂; № 10 – 3,50 % Na₂O+1,62 % NaF

Обращает на себя внимание тот факт, что наименьшее содержание свободного оксида кальция при 1400°C (рисунок 3.2) достигается в составе № 9 – 3,50 % Na₂O+1,50 % CaF₂ отдельный ввод (5,19 % CaO_{св.}) и в составе № 10 – 3,50 % Na₂O+1,615 % NaF отдельный ввод (6,86 % CaO_{св.}). В этих составах моделируется отдельный ввод минерализаторов в присутствии 3,50 % Na₂O. В то время как отдельный ввод минерализаторов без Na₂O: состав № 7 (ввод 1,50 % CaF₂) и состав № 8 (ввод 1,62 % NaF) позволяют достичь только 12,26 % и 8,78 % CaO_{св.} соответственно. Т.е. в отличие от традиционного ввода при отдельном вводе минерализаторов действие CaF₂ и NaF в совокупности с R₂O способствует усвоению свободного оксида кальция в клинкере. При этом в составе № 9 содержание CaO_{св.} на 1,67 % меньше, чем в составе № 10 и на 10,23 % меньше, чем в контрольном образце № 1. Следовательно, в условиях циркуляции и накопления солей щелочных металлов отдельный ввод 1,50 % CaF₂ более эффективен, чем отдельный ввод 1,62 % NaF.

При температуре обжига 1400 °С максимальный коэффициент яркости (рисунок 3.2, б) клинкера (КЯ=79 %) наблюдается у состава № 10 при $\text{CaO}_{\text{св.}} = 6,86\%$ по сравнению с контрольным образцом № 1 (КЯ=78,5 %) при $\text{CaO}_{\text{св.}} = 15,42\%$. При отдельном вводе минерализатора образцы при 1400 °С (рисунок 3.2, б) имеют более низкий коэффициент яркости по сравнению с традиционным вводом и контрольным составом (рисунок 3.1, б). При вводе 1,50 % CaF_2 традиционным способом КЯ=78 % (состав № 3), а при отдельном вводе КЯ=76,5 % (состав № 7); при вводе 1,62 % NaF традиционным способом КЯ=78,5 % (состав № 4), при отдельном вводе – 73 % (состав № 8); при вводе 3,50 % Na_2O и 1,50 % CaF_2 традиционным способом КЯ=78,5 % (состав № 5), а при отдельном вводе КЯ=74,5 % (состав № 9); при вводе 3,50 % Na_2O и 1,62 % NaF традиционным способом КЯ=79 % (состав № 6), а при отдельном вводе КЯ=79 % (состав № 10).



а)

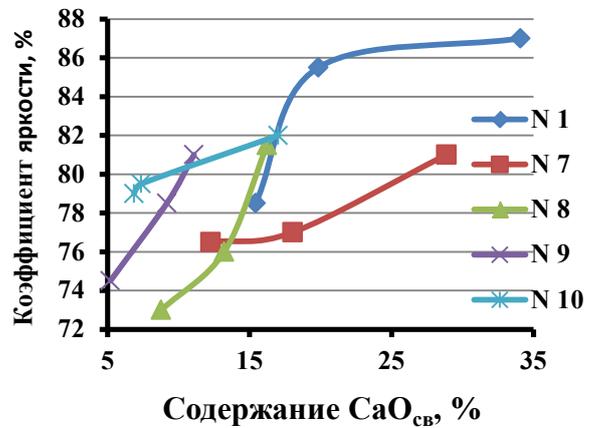
№ 1 – контрольный состав без добавок;

№ 2 – 3,50 % Na_2O ; № 3 – 1,50 % CaF_2 ;

№ 4 – 1,62 % NaF ;

№ 5 – 3,50 % Na_2O +1,50 % CaF_2 ;

№ 6 – 3,50 % Na_2O +1,62 % NaF



б)

№ 1 – контрольный состав без добавок;

№ 7 – 1,50 % CaF_2 ; № 8 – 1,62 % NaF ;

№ 9 – 3,50 % Na_2O +1,50 % CaF_2 ;

№ 10 – 3,50 % Na_2O +1,62 % NaF

Рисунок 3.3 – Влияние свободного оксида кальция на коэффициент яркости клинкера:

а) при традиционном вводе минерализатора; б) при отдельном вводе минерализатора

При сравнении коэффициента яркости образцов клинкера необходимо обратить внимание, что его величина находится в зависимости от содержания свободного оксида кальция (рисунок 3.3). Свободный оксид кальция представляет собой белое кристаллическое вещество, поэтому высокое содержание его в клинкере будет увеличивать белизну клинкера, как например это происходит при увеличении количества бесцветных алюминатов кальция [26]. Следовательно, необходимо учесть значительное снижение количества оксида кальция, вносящего вклад в белизну клинкера, при отдельном вводе минерализатора. Это дает право предполагать, что при равной степени усвоения $\text{CaO}_{\text{св}}$ белизна клинкера при отдельном вводе минерализатора будет не ниже, чем у контрольного образца и образцов с традиционным вводом минерализатора. Поэтому в дальнейшем необходимо сравнивать белизну у образцов с минимальным или сопоставимым по величине содержанием свободного оксида кальция.

Выводы:

1. Минерализаторы в количестве 1,50 % CaF_2 и 1,62 % NaF (или 0,73 % F^-) интенсифицируют процесс обжига клинкера белого цемента. Интенсифицирующая способность минерализаторов при обжиге белого клинкера зависит от способа их ввода. Ввод данных минерализаторов отдельным способом значительно интенсифицирует процесс обжига при температуре обжига 1400 °С, в то время как традиционный ввод практически не оказывает интенсифицирующего действия. При вводе 1,50 % CaF_2 отдельным способом содержание свободного оксида кальция составляет 12,26 %, а при традиционном вводе – 14,88 %. При отдельном вводе 1,62 % NaF содержание свободного оксида кальция составляет 8,78 %, а при традиционном вводе – 14,50 %. Тогда как контрольный состав без минерализаторов имеет 15,42 % $\text{CaO}_{\text{св}}$.

2. Соли Na^+ влияют на интенсификацию процесса обжига клинкера белого цемента минерализаторами на основе F^- . Поэтому циркуляция и накопление солей щелочных металлов, возникающая во вращающихся печах, воздействует на эффективность применения минерализаторов. Эффект совместного действия минерализаторов R_2O и CaF_2 или R_2O и NaF зависит от способа ввода минерализаторов.

а) При традиционном вводе суммарная интенсифицирующая способность минерализаторов при 1400°C снижается. Состав с 1,50 % CaF_2 имеет 14,88 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$, а состав с 3,50 % Na_2O + 1,50 % CaF_2 имеет 15,69 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$. Состав с 1,62 % NaF имеет 14,50 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$, а состав с 3,50 % Na_2O + 1,62 % NaF имеет 15,95 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$

б) При раздельном вводе, в отличие от традиционного, суммарная интенсифицирующая способность минерализаторов увеличивается. Состав с 1,50 % CaF_2 имеет 12,26 $\text{CaO}_{\text{св.}}$, а состав с 3,50 % Na_2O + 1,50 % CaF_2 имеет 5,19 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$. Состав с 1,62 % NaF имеет 8,78 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$, а состав с 3,50 % Na_2O + 1,62 % NaF имеет 6,86 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$

3. При раздельном вводе минерализатора при обжиге белого клинкера интенсифицирующая способность NaF выше, чем CaF_2 , а в составах с Na_2O интенсифицирующая способность CaF_2 выше, чем NaF . Наивысшую интенсифицирующую способность при 1400°C ($\text{CaO}_{\text{св.}} = 5,19\%$) показал состав при раздельном вводе 1,50 % CaF_2 в присутствии 3,50 % R_2O .

4. Коэффициент яркости клинкера зависит в большой степени от содержания свободного оксида кальция. Поэтому необходимо учитывать количество свободного оксида кальция при сравнении образцов клинкера.

3.2 Исследование интенсифицирующей способности минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ при получении портландцементного клинкера

3.2.1 Интенсифицирующая способность минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ при получении серого портландцементного клинкера

Данные, полученные в п. 3.1 свидетельствуют о том, что один и тот же минерализатор проявляет различную интенсифицирующую способность в зависимости от способа ввода. Для объяснения причины, по которой отдельный ввод минерализаторов эффективнее традиционного ввода было выдвинуто следующее предположение.

По всей видимости, при традиционном вводе минерализатора F^- некоторая часть минерализатора растворяется в кристаллической решетке белита при его формировании. Для синтеза алита белит должен раствориться в расплаве. Растворяясь, белит будет высвобождать ион фтора, постепенно донасыщая клинкерный расплав минерализатором.

При отдельном вводе минерализатор вводится в температурную область 1100 °С, когда основная масса белита уже сформирована (более 70 %). В этом случае процесс растворения минерализатора в белите будет лимитироваться диффузией минерализатора в кристаллическую решетку белита. Поэтому, количество минерализатора CaF_2 , способного модифицировать расплав, будет выше, чем при традиционном вводе, а концентрация F^- в расплаве будет возрастать быстрее. Этим должна обуславливаться более высокая интенсифицирующая эффективность отдельного ввода минерализатора по сравнению с традиционным вводом.

Для проверки данной гипотезы было решено заранее связать фторид кальция в соединение, т.к. изоморфная емкость белита по отношению к F^- ограничена. Известным химическим соединением является фторосиликат

кальция $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaF}_2$ (далее будет использоваться сокращенная запись $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$). Согласно гипотезе при вводе фторида кальция в составе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ его эффективность должна снизиться.

Проверка гипотезы осуществлялась на сырьевой смеси из чистых реактивов (см. таблицу 2.1, содержит 4,50 % Fe_2O_3 по клинкеру). Исходная сырьевая смесь была откорректирована таким образом, чтобы при вводе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ модульные характеристики клинкера соответствовали требуемым. Соединение $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ вводили отдельным способом в количестве 3,95 %, 5,41 % и 8,11 %, что в пересчете на фторид кальция составляет 0,73 %, 1,00 % и 1,50 % соответственно. Проверка осуществлялась в условиях повышенного содержания R_2O , моделируемого путем ввода 3,5% Na_2O . Масса таблетки для обжига составляла 2 г, а время изотермической – 10 мин.

При обжиге состава с отдельным вводом $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и 3,50 % Na_2O алитообразование наблюдается уже при 1300°C . При этом содержание свободного оксида кальция уменьшается с увеличением количества минерализатора (таблица 3.1). Контрольный образец при 1300°C содержит 20,1 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$, а при отдельном вводе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и Na_2O содержит 9,66 - 5,75 % $\text{CaO}_{\text{св.}}$ в зависимости от количества введенного $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$.

Таблица 3.1 – Характеристика образцов клинкера с отдельным вводом 3,50 % Na_2O и минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$, обожженных при 1300°C и времени изотермической выдержки 10 мин.

Параметр	Количество минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ / в пересчете на CaF_2 , %			Контроль ный состав без добавок
	3,95 / 0,73	5,41 / 1,00	8,11 / 1,50	
Содержание $\text{CaO}_{\text{св.}}$, %	9,66	7,57	5,75	20,10
Коэффициент яркости клинкера, %	44	40	43	39

Примечание – Характеристики сырьевой смеси: $\text{KH}=0,93$ $n=2,18$ $p=1,24$

Такое содержание свободного оксида кальция указывает на отсутствие алитообразования в контрольном составе и о наличии такового при отдельном вводе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и Na_2O . Следовательно, отдельный ввод $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ обладает

интенсифицирующей высокой интенсифицирующей способностью, несмотря на высокое содержание R_2O . Это говорит о том, что гипотеза о причинах эффективности отдельного ввода не подтвердилась. Соединение $2C_2S \cdot CaF_2$ обладает интенсифицирующей способностью, поэтому в дальнейшем к нему будет применен термин «минерализатор».

В ходе данного эксперимента был обнаружен ряд примечательных явлений. В интервале температур 1300-1350 °С наблюдалось неравномерное осветление образцов, выражающееся возникновением контрастных светлых зон, уходящих на несколько миллиметров в глубину таблетки (рисунок 3.4). Яркость этих зон усиливалась с увеличением количества $2C_2S \cdot CaF_2$ от 3,95% до 8,11 % (1,50 % в пересчете на CaF_2).

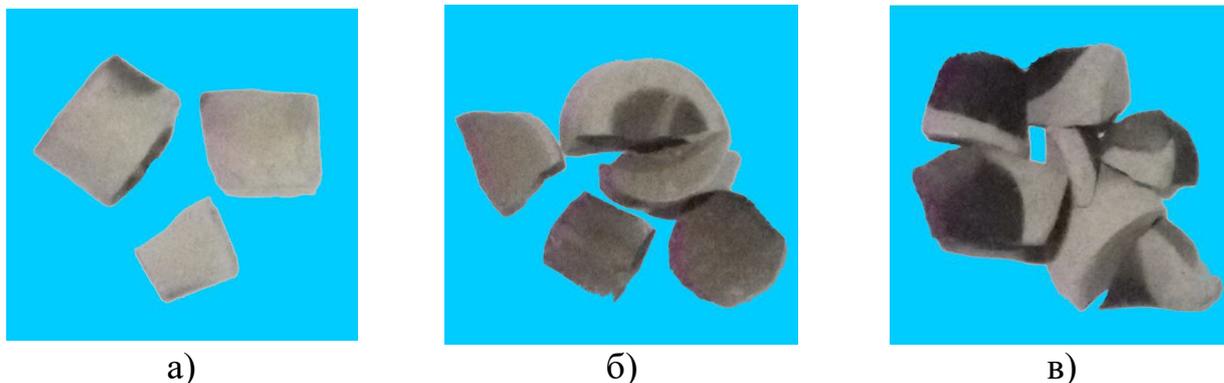


Рисунок 3.4 – Внешний вид образцов клинкера при температуре 1300°С и времени изотермической выдержки 10 мин. с 3,50 % Na_2O и отдельным вводом минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ в количестве: а) 3,95 %; б) 5,41 %; в) 8,11 %

Зональное осветление клинкера (рисунок 3.4, в) повысило его общий коэффициент яркости. При минимальном содержании свободного оксида кальция ($CaO_{св} = 5,75\%$, ввод 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$) коэффициент яркости увеличивается до 43 % (таблица 3.1), что выше на 4 абс. % по сравнению с контрольной смесью без добавок ($KЯ = 39\%$) при данной температуре. Контрольная смесь содержит 20,10 % свободного оксида кальция, который вносит вклад в величину коэффициента яркости клинкера. Т.е. при равной степени усвоения свободного оксида кальция разница в величине коэффициента яркости будет еще больше.

Принимая во внимание обнаруженные явления, было выдвинуто предположение, что зональное осветление образцов является следствием неравномерного нагрева образцов в печи при воздействии излучения от нагревателей, располагающихся у боковых стенок камеры обжига. В результате чего по поверхности таблетки возникает градиент температур, который приводит к перегреву внешних слоев. С целью снижения влияния излучения нагревателей было решено произвести обжиг образцов, поместив их за защитный экран, закрывающий от прямого излучения нагревателей. Экраном послужила конструкция из огнеупорного кирпича (рисунок 3.5) с открытым верхом, внутрь которой помещались образцы.

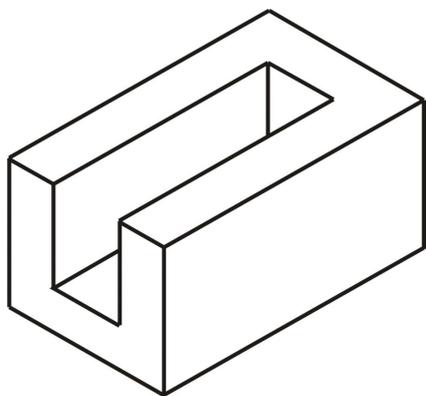


Рисунок 3.5 – Вид защитного экрана

Измерение термоЭДС по показаниям термопар внутри защитного экрана и за ним показало разницу температур, составляющую порядка $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в интервале температур $1200\text{-}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому обжиги образцов, производимые с установленным защитным экраном осуществлялись при температуре на $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше требуемой температуры обжига по показаниям термопары печи. Далее по тексту в случае эксперимента с защитным экраном указана температура обжига за ним.

В результате проведенных мероприятий при температуре $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ удалось получить равномерно окрашенный образец светло-серого цвета (рисунок 3.6, а). Сердцевина образца имеет более темный цвет, чем поверхность. Обращает на себя внимание тот факт, что существенную роль при этом играет температура обжига. При увеличении температуры обжига свыше $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.6, б, в) происходит возвращение цвета клинкера к обычному – черному с полным исчезновением осветленных зон при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

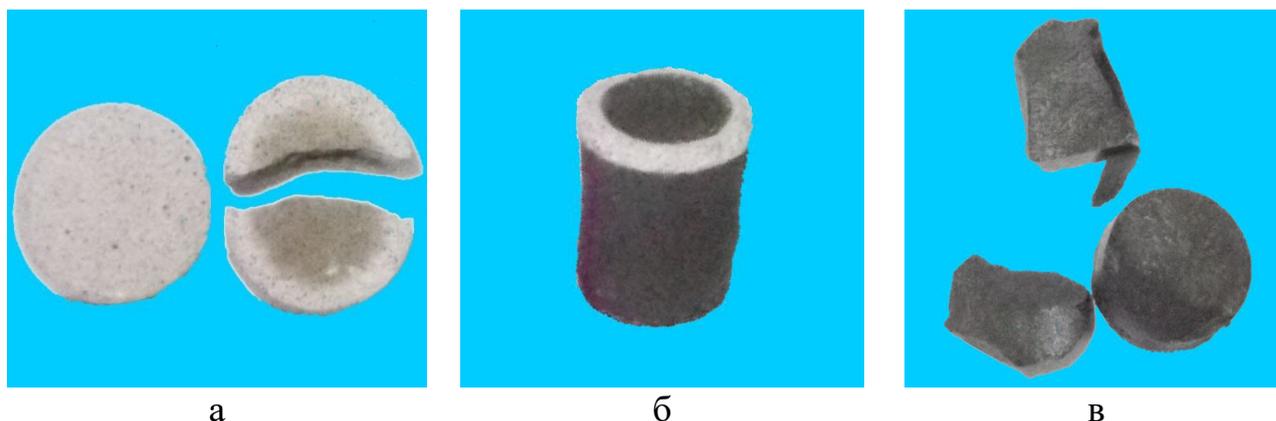


Рисунок 3.6 – Внешний вид образцов клинкера ($KH=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$), полученных раздельным вводом минерализаторов $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ и $3,50\% Na_2O$ при температуре обжига: а) $1300\text{ }^\circ C$; б) $1350\text{ }^\circ C$, в) $1400\text{ }^\circ C$ со временем изотермической выдержки 20 мин.

Коэффициент яркости наиболее светлого образца составил 52% при содержании $5,39\% CaO_{св.}$ в нем (таблица 3.2). Это на 15 абс. $\%$ выше, чем у контрольного состава при $1400\text{ }^\circ C$ без добавок, имеющего $11,15\% CaO_{св.}$. Это является очень высоким показателем КЯ для смеси, содержащей такое количество оксида железа ($4,5\% Fe_2O_3$ по клинкеру).

Таблица 3.2 – Влияние температуры обжига на характеристики клинкера, полученного раздельным вводом $3,50\% Na_2O$ и $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ при установленном экране со временем изотермической выдержки 20 мин.

Параметр	Температура обжига, $^\circ C$			
	1300	1350	1400	1400*
Содержание $CaO_{св.}$, $\%$	5,39	3,27	2,65	11,15
Цвет клинкера	светло-серый	черный	черный	черный
Коэффициент яркости, $\%$	52	40	39	37
Примечания				
1. Характеристики сырьевой смеси: $KH=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$				
2. Символом «*» обозначен контрольный состав без добавок				

Фазовый анализ образца, показавшего наибольший коэффициент яркости [104], характеризуется отсутствием аналитических рефлексов алюмоферрита кальция (рисунок 3.7, а). Необходимо обратить внимание, что при увеличении

температуры обжига до 1350 °С (когда образец начинает чернеть) появляются рефлексы алюмоферритной фазы $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$ ($x = 0 \dots 1$) ($d, \text{Å} = 2,667$), а увеличение температуры обжига до 1400 °С (рисунок 3.7, в) приводит к росту интенсивности отражений данной фазы ($d, \text{Å} = 2,667$), что говорит об увеличении ее содержания в клинкере. Алюмоферриты кальция являются наиболее окрашивающей фазой в составе клинкера [4], поэтому можно предположить, что изменение окраски клинкера обусловлено процессами минералообразования, приводящими к изменениям в алюмоферритной фазе.

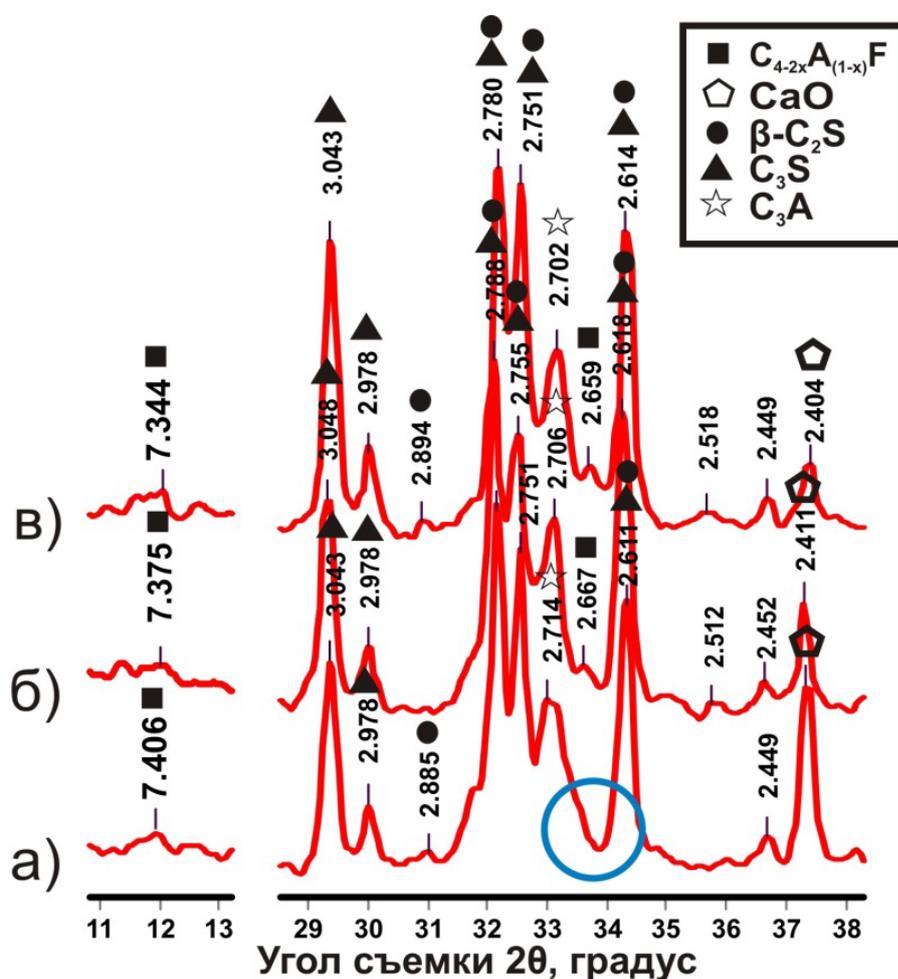


Рисунок 3.7 – Фазовый состав образцов клинкера ($KH=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$) с отдельным вводом минерализаторов 3,50 % Na_2O и 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$, обожженных с установленным экраном при температуре: а) 1300 °С; б) 1350 °С; 1400 °С

В связи с тем, что исследование ввода минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ проводилось на модельной сырьевой смеси из чистых реактивов (см. таблицу 2.1)

установлена эффективность ввода минерализатора и его влияние на цвет клинкера на заводской сырьевой смеси [110, 111]. С этой целью был использован высушенный заводской шлам ЗАО «Белгородский цемент» (см. таблицу 2.2; содержит 4,32 % Fe_2O_3 по клинкеру). Исследование проводилось при тех же параметрах обжига, которые были при обжиге модельной смеси из чистых реактивов. Ввиду того, что исходная смесь уже содержит в своем составе 0,99 % R_2O ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) по клинкеру, в сырьевую смесь был введен Na_2CO_3 в количестве, обеспечивающем общее содержание 3,50 % R_2O ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) по клинкеру. Минерализатор $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ вводился отдельным способом в количестве 8,11 % (1,50 % в пересчете на CaF_2). Обжиг проводился при установленном экране со временем изотермической выдержки 20 мин. В результате было получено осветление образцов в температурном интервале 1250-1300 °С (рисунок 3.8).

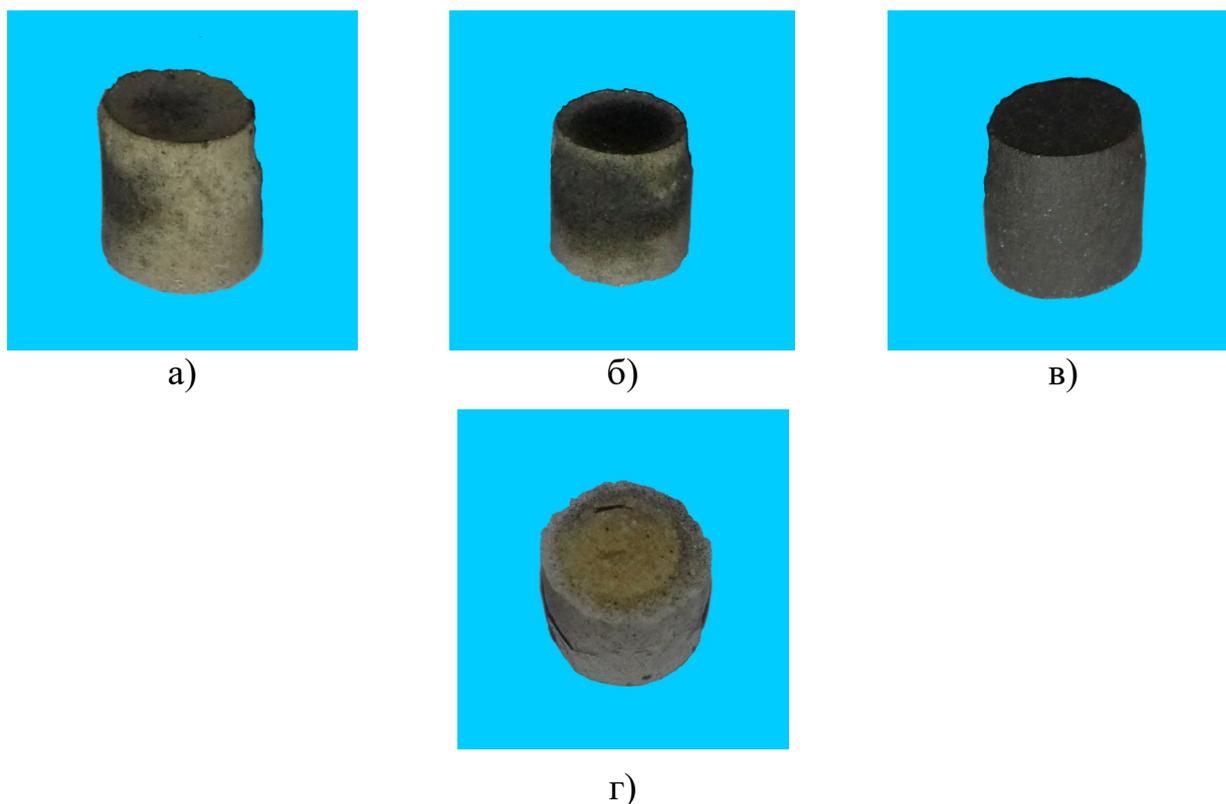


Рисунок 3.8 – Внешний вид образцов, полученных отдельным вводом 8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и 3,50 % R_2O в сырьевую смесь ЗАО «Белгородский цемент», при температурах обжига:

а) 1250 °С; б) 1275 °С; в) 1300 °С; г) 1250 °С (охлаждение в воде)

При превышении данной температуры все образцы приобретают черную окраску (рисунок 3.8, б, в). Резкое охлаждение в воде полученных образцов позволяет дополнительно осветлить клинкер (рисунок 3.8, г). При охлаждении в воде сердцевина таблетки приобретает желтоватый оттенок, в то время как поверхность таблетки имеет серый цвет.

Полное усвоение свободного оксида кальция наступает уже в интервале температур 1250-1300 °С (таблица 3.3). Это о высокой интенсифицирующей способности раздельного ввода $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O ($Na_2O + K_2O$).

Таблица 3.3 – Влияние температуры обжига и способа охлаждения на коэффициент яркости клинкера при раздельном вводе минерализатора 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ в сырьевую смесь ЗАО «Белгородский цемент» в присутствии 3,50 % R_2O

Параметр	Температура обжига, °С				
	1250	1250	1275	1300	1400*
Способ охлаждения	водн.	возд.	возд.	возд.	возд.
Цвет клинкера	серый	серый	серый	черный	черный
Коэффициент яркости, %	46	41	37,5	30	31
Содержание $CaO_{св.}$, %	0,55	0,50	0,30	0,31	0,10
Примечания					
1. Характеристики сырьевой смеси: $KH=0,93$; $n=2,22$; $p=1,23$					
2. Символом «*» обозначен контрольный состав без добавок					

Коэффициент яркости клинкера в интервале температур 1250-1300 °С (таблица 3.3) выше, чем у контрольного образца при 1400 °С. При охлаждении на воздухе самое высокое значение коэффициента яркости имеет образец клинкера при температуре обжига 1250°С ($KЯ = 41$ %). Резкое охлаждение образцов в воде повысило коэффициент яркости клинкера на 5 абс. % по сравнению с охлаждением на воздухе. Различия в содержании свободного оксида кальция у светлого образца с минерализатором ($CaO_{св.} = 0,50$ %) и контрольного образца ($CaO_{св.} = 0,10$ %) невелики. Поэтому фактор влияния свободного оксида кальция на коэффициент яркости клинкера в данном случае можно исключить. Следовательно, раздельный ввод 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ и 3,50 % R_2O ($Na_2O + K_2O$) увеличивает коэффициент яркости клинкера в интервале температур 1250-1300 °С

по сравнению с контрольным образцом при 1400°C. В интервале температур 1300-1400 °C коэффициент яркости клинкера с минерализатором уменьшается до величины $KЯ = 30 \%$, схожей с составом без минерализатора $KЯ = 31 \%$ (таблица 3.3).

Таким образом, закономерности, полученные при отдельном вводе $2C_2S \cdot CaF_2$ и $3,50 \%$ R_2O в сырьевую смесь на основе чистых реактивов справедливы и для заводской сырьевой смеси ЗАО «Белгородский цемент». Наблюдается значительная интенсификация усвоения свободного оксида кальция, клинкер светлеет вблизи температуры 1300°C и темнеет при увеличении температуры выше данного значения.

Выводы:

1. Впервые при обжиге серого клинкера в качестве минерализатора применено синтезированное соединение $2C_2S \cdot CaF_2$. Обнаружена его высокая интенсифицирующая способность при обжиге клинкера. При отдельном вводе $8,11 \%$ $2C_2S \cdot CaF_2$ и $3,50 \%$ R_2O процессы клинкерообразования в сырьевой смеси ЗАО «Белгородский цемент» завершаются при температуре до 1250 °C ($CaO_{св.} = 0,50 \%$). В смеси без минерализатора процессы клинкерообразования завершаются только при 1400°C ($CaO_{св.} = 0,10 \%$).

2. Отдельный ввод $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O обуславливает осветление образцов клинкера серого цемента в интервале температур 1250-1300 °C и увеличение его коэффициента яркости по сравнению с контрольным образцом при 1400 °C на 10-15 абс. % При дальнейшем увеличении температуры поверхность клинкера становится черной и при 1400°C принимает коэффициент яркости $KЯ = 30 \%$ близкий к контрольной смеси $KЯ = 31 \%$. Фазовый состав образцов светлого клинкера характеризуется низким содержанием алюмоферрита кальция.

3.2.2 Интенсифицирующая способность минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ при синтезе белого портландцементного клинкера

Раздельный ввод $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O оказывает интенсифицирующее воздействие на обжиг клинкера серого портландцемента. При этом происходило существенное осветление образцов клинкера. Справедливо ожидать, что данные эффекты будут наблюдаться и на сырьевых смесях для получения белого клинкера. Поэтому ввод минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ был применен для интенсификации обжига клинкера белого портландцемента. Для исследования была приготовлена сырьевая смесь из мела ЗАО «Белгородский цемент» и каолина месторождения «Журавлиный Лог» (см. таблицу 2.4). Сырьевая смесь была откорректирована с получением смеси с содержанием 0,50 % Fe_2O_3 по клинкеру. В данную смесь произведен ввод минерализатора в ранее установленном оптимальном количестве 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ (1,50 % в пересчете на CaF_2) по клинкеру традиционным и раздельным (глава 2.2) способами.

Содержание R_2O регламентируется стандартом только для сульфатостойких цементов [112] (0,60 % от массы цемента в пересчете на Na_2O) и цементов, используемых в дорожном строительстве (0,80 % от массы цемента) [113, 114]. С другой стороны отечественные и другие мировые производители рекомендуют не превышать порог в 1,00-1,20 % эквивалента Na_2O в клинкере во избежание ухудшения прочностных характеристик цемента. Согласно практике цементных заводов Китая эта величина не должна превышать 1,50 % [115]. Поэтому для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов в исходную смесь с содержанием 0,41 % R_2O по клинкеру был введен карбонат натрия в количестве, требуемом для общего содержания 1,20 % R_2O ($Na_2O + K_2O$) по клинкеру. Минерализатор $2C_2S \cdot CaF_2$ вводился традиционным и раздельным способами в количестве 8,11 % (1,50 % в пересчете на CaF_2). Исследование интенсифицирующего действия проводилось в таблетках массой 8 г со временем изотермической выдержки 30 минут. Обжиг проводился в интервале температур

1250-1400 °С. Скорость нагрева печи 10°С/мин. Охлаждение клинкера резкое водное.

В исследуемом интервале температур 1250-1400°С состав № 1 (без минерализатора) не достигает удовлетворительной степени усвоения свободного оксида кальция (таблица 3.4). При температуре 1400 °С содержание свободного оксида кальция в составе № 1 составляет 11,00 % при КЯ = 74 %.

Таблица 3.4 – Влияние минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O на интенсификацию обжига и коэффициент яркости (КЯ) клинкера белого цемента.

№	Вводимый минерализатор	Температура обжига, °С							
		1250		1300		1350		1400	
		CaO _{св.} , %	КЯ, %	CaO _{св.} , %	КЯ, %	CaO _{св.} , %	КЯ, %	CaO _{св.} , %	КЯ, %
1	Без минерализатора	23,11	91	19,07	88	15,03	87	11,00	74
2	1,20 % R ₂ O	14,21	90	12,33	85	10,11	81	7,21	72
Традиционный ввод минерализаторов									
3	8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$	12,74	88	8,44	87	4,32	84	1,12	73
4	1,20 % R ₂ O+8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$	9,14	88	5,81	87	3,53	83	0,43	76
Раздельный ввод минерализаторов									
5	8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$	3,03	84	0,62	83	0,00	79	0,00	75
6	1,20 % R ₂ O+8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$	2,40	86	0,00	85	0,00	79	0,00	76
Примечания									
1. Сырьевая смесь без минерализатора содержит в своем составе 0,41 % R ₂ O (Na ₂ O+K ₂ O) по клинкеру									
2. Количество 1,20 % R ₂ O представляет собой сумму R ₂ O, уже содержащегося в смеси, и Na ₂ O, дополнительно введенного в виде Na ₂ CO ₃ для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов.									

В составе с 1,20 % R₂O (состав № 2, таблица 3.4) наблюдается уменьшение количества свободного оксида кальция по сравнению с исходным составом во всем температурном интервале обжига 1250-1400°С. Это говорит о том, что данный минерализатор в количестве 1,20 % R₂O интенсифицирует процесс обжига белого клинкера. Но данный состав также не достигает удовлетворительной степени усвоения свободного оксида кальция при 1400°С (7,21 % CaO_{св.}). При этом коэффициент яркости в исследуемом температурном интервале ниже, чем у исходной смеси № 1 без минерализаторов.

При традиционном вводе минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ (состав № 3, таблица 3.4) наблюдаются более высокие показатели усвоения свободного оксида

кальция по сравнению с составами № 1 и № 2 во всем температурном интервале обжига 1250-1400°C. При 1400°C достигается удовлетворительная степень усвоения свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св.}} = 1,12\%$). Это говорит об эффективности $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ как минерализатора обжига клинкера белого цемента. Коэффициент яркости состава № 3 в исследуемом интервале температур на 1-3 абс. % ниже, чем в исходном составе № 1 без минерализаторов.

При традиционном вводе минерализаторов $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O (состав № 4, таблица 3.4) при 1400 °C наблюдается практически полное усвоение свободного оксида кальция $\text{CaO}_{\text{св.}} = 0,43\%$. Т.е. совместный эффект действия $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O выше, чем их индивидуальное действие. Коэффициент яркости состава № 4 по сравнению с составом без R_2O (состав № 3) в интервале 1250-1350°C практически не изменяется. При 1400°C состав № 3 имеет КЯ = 73 %, а состав № 4 имеет КЯ = 76 %.

При отдельном вводе минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ при температуре 1250°C (таблица 3.4) в составе № 5 (ввод 8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$) содержание свободного оксида кальция составляет 3,03 %, а в составе № 6 (1,20 % R_2O +8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$) составляет 2,40 %. При температуре 1300°C в составе № 5 (ввод 8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$) наблюдается практически полное ($\text{CaO}_{\text{св.}} = 0,62\%$), а в составе № 6 (1,20 % R_2O +8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$) полное усвоение оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св.}} = 0,00\%$). Отсюда можно сказать, что отдельный ввод минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ обладает сильным интенсифицирующим эффектом при получении белого клинкера, который превосходит эффект от традиционного ввода этих минерализаторов. И в данном случае отдельный ввод двух минерализаторов $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O более эффективен, чем их индивидуальный ввод.

При температуре полного усвоения свободного оксида кальция 1300°C у составов № 5 и № 6 (таблица 3.4) коэффициент яркости ниже, чем у контрольного состава при 1300°C. У состава № 5 коэффициент яркости составляет 83 %, а у состава № 6 – 85 %, в то время как у контрольного состава № 1 – 88 %. Однако здесь необходимо учитывать, что контрольный состав при данной температуре

является некачественным клинкером и содержит 19 % $\text{CaO}_{\text{св}}$. Свободный оксид кальция вносит свой вклад в величину КЯ клинкера. И поэтому КЯ клинкера необходимо сравнивать в образцах с минимальным или удовлетворительным содержанием свободного оксида кальция. Следовательно составы № 1 - № 4 при 1400 °С должны сравниваться с составами № 5 и № 6 при 1300 °С (таблица 3.4, выделено цветом). При таком сравнении коэффициент яркости у составов № 5 и № 6 с отдельным вводом минерализатора выше, чем у контрольного состава № 1 на 9 и 11 абс. % соответственно.

Обращает на себя внимание тот факт, что в интервале температур 1250-1300°С при индивидуальном действии R_2O (состав № 2, таблица 3.4) коэффициент яркости снижается. По данным главы 3.1 коэффициент яркости клинкера с 3,50 % Na_2O при 1400°С также уменьшается. Коэффициент яркости составов с 1,20 % R_2O при отдельном вводе 8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$, напротив, выше, чем без ввода R_2O . Этого не наблюдается при традиционном вводе минерализаторов. Следовательно R_2O при отдельном вводе R_2O и $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ оказывает положительное влияние на коэффициент яркости клинкера. Отсюда можно предположить, что состав № 3 схож по полученным параметрам с составом № 4, а состав № 5 схож с составом № 6 вследствие того, что исходная сырьевая смесь уже содержит в своем составе 0,41 % R_2O по клинкеру (см. таблицу 2.4).

Необходимо также отметить, что при отдельном вводе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O , аналогично составам для серого клинкера (глава 3.2.1), в сырьевой смеси для белого клинкера при увеличении температуры свыше 1300 °С происходит резкое снижение КЯ клинкера (таблица 3.4). Например, для состава № 6 коэффициент яркости клинкера при 1300°С составляет 85 %, а при 1400°С составляет уже 76 % и приближается к контрольному составу без добавок (КЯ = 74 %). При этом содержание свободного оксида кальция в составе № 6 и при 1300°С и при 1400°С равно нулю. Что наряду с интенсифицирующей способностью минерализатора требует изучения.

Выводы:

1. Впервые применен минерализатор $2C_2S \cdot CaF_2$ для интенсификации обжига клинкера белого цемента. Установлена его высокая интенсифицирующая способность при традиционном и раздельном вводе минерализатора.

а) при традиционном вводе минерализатора процессы минералообразования завершаются при $1400^\circ C$. В составе с $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ содержание свободного оксида кальция составляет $1,12\%$. При традиционном вводе двух минерализаторов $1,20\% R_2O$ и $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ суммарный эффект выше ($CaO_{св.} = 0,43\%$), чем при их индивидуальном вводе. Контрольный клинкер при температуре обжига $1400^\circ C$ не достигает удовлетворительной степени усвоения свободного оксида кальция ($CaO_{св.} = 11,00\%$)

б) раздельный ввод минерализатора обладает более высокой интенсифицирующей способностью по сравнению с традиционным вводом. При раздельном вводе $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ процессы минералообразования в сырьевой смеси для получения белого клинкера завершаются в интервале температур $1250-1300^\circ C$. При температуре $1300^\circ C$ в составе с раздельным $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ содержание свободного оксида кальция составляет $0,62\%$. Наличие в составе второго минерализатора $1,20\% R_2O$ при раздельном вводе $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ способствует интенсификации процесса обжига при $1300^\circ C$ ($CaO_{св.} = 0,00\%$).

2. Минерализаторы $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O влияют на коэффициент яркости белого клинкера.

При раздельном вводе $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ коэффициент яркости увеличивается в интервале температур $1250-1300^\circ C$. Образцы клинкера с минерализатором, полученные при $1300^\circ C$ имеют коэффициент яркости на $9-11$ абс. % выше, чем у контрольного клинкера при $1400^\circ C$ (сравниваются образцы с минимальным содержанием свободного оксида кальция).

Наличие в составе $1,20\% R_2O$ при раздельном вводе $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ увеличивает коэффициент яркости клинкера в интервале температур $1250-1300^\circ C$ на 2 абс. % по отношению к составу без R_2O . При традиционном вводе

минерализатора $8,11\% \text{ 2C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и $1,20\% \text{ R}_2\text{O}$, коэффициент яркости не увеличивается по сравнению с составом без R_2O .

В образцах составов, показавших наивысший коэффициент яркости клинкера в интервале температур обжига $1250\text{-}1300^\circ\text{C}$ при отдельном вводе минерализатора, происходит резкое снижение КЯ клинкера при превышении температуры обжига выше 1300°C .

3.2.3 Исследование влияния отдельного ввода R_2O и $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ на характеристики белого клинкера с содержанием $0,28\text{-}1,00\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Отдельный ввод минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ в условиях моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов ($1,20\% \text{ R}_2\text{O}$ по клинкеру) показал высокую интенсифицирующую способность в совокупности с увеличением белизны клинкера для сырьевой смеси с содержанием $0,50\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ в клинкере. Поэтому представляет интерес исследовать интенсифицирующую способность отдельного ввода минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O и его влияние на коэффициент яркости белого клинкера при вариациях содержания оксида железа.

С этой целью была приготовлена сырьевая смесь из мела ЗАО «Белгородский цемент» и каолина месторождения «Журавлиный Лог» (см. таблицу 2.4). Данная сырьевая смесь была откорректирована оксидом железа с получением смесей с содержанием $0,28\%$; $0,50\%$; $0,70\%$ и $1,00\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ в клинкере. Для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов в сырьевую смесь был введен Na_2CO_3 до общего содержания $1,20\% \text{ R}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) по клинкеру.

Ввиду того, что в предыдущих экспериментах контрольные образцы не имели удовлетворительной степени усвоения свободного оксида кальция, требуется добиться получения и контрольных образцов и образцов клинкера с

минерализатором, характеризующихся полным усвоением свободного оксида кальция. Это позволит сравнивать коэффициент яркости белого клинкера без поправки на содержание свободного оксида кальция в нем. Поэтому для достижения полного усвоения оксида кальция контрольные образцы без минерализатора обжигались при температуре 1500 °С и времени изотермической выдержки 2 часа.

Образцы с отдельным вводом минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O обжигались при контрольной температуре 1300 °С, выбранной на основании данных, полученных в главе 3.2.2. При данной температуре наблюдается полное усвоение свободного оксида кальция и высокий коэффициент яркости белого клинкера. Время изотермической выдержки для составов с минерализаторами составляло 1 час.

Исследование проводили при формовании смесей в таблетки массой 15 г. Обжиг таблеток проводился без создания восстановительной газовой среды. Все образцы подвергались резкому охлаждению в воде.

В рамках исследований [116] были получены 12 составов клинкера (таблица 3.5). Для сравнения также использовали заводской белый клинкер ОАО «Холсим (Рус) Строительные Материалы» (см. таблицу 2.3), содержащий 0,30 % Fe_2O_3 .

При осмотре внешнего вида обожженного клинкера (рисунок 3.9) можно увидеть, что образцы клинкера, полученные отдельным вводом R_2O и минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ существенно светлее образцов без минерализатора с соответствующим содержанием Fe_2O_3 . Начиная от 0,50 % Fe_2O_3 (составы № 4, № 7, № 10 и № 5, № 8, № 11) контрольные образцы приобретают грязно-зеленый цвет, в то время как клинкер, полученный отдельным вводом минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O , приобретает желтоватый цвет (составы № 6, № 9, № 12)

Таблица 3.5 – Влияние отдельного ввода $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O на характеристики клинкера белого портландцемента с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3

№ пп	Вводимый минерализатор	Содержание Fe_2O_3 (FeO) в клинкере, %	Температ. обжига, °C	Содержание $CaO_{св.}$, %	КЯ, %
1	Без минерализаторов	0,28 (0,25)	1500	0,00	79
2	1,20 % R_2O	0,28 (0,25)	1500	0,72	79,5
3	1,20 % R_2O +8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2(p)$	0,28 (0,25)	1300	2,21	89
4	Без минерализаторов	0,50 (0,45)	1500	0,00	70
5	1,20 % R_2O	0,50 (0,45)	1500	0,00	69,5
6	1,20 % R_2O +8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2(p)$	0,50 (0,45)	1300	0,83	83
7	Без минерализаторов	0,70 (0,63)	1500	0,00	62
8	1,20 % R_2O	0,70 (0,63)	1500	0,34	62
9	1,20 % R_2O +8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2(p)$	0,70 (0,63)	1300	0,60	78
10	Без минерализаторов	1,00 (0,90)	1500	0,00	53
11	1,20 % R_2O	1,00 (0,90)	1500	0,00	53,5
12	1,20 % R_2O +8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2(p)$	1,00 (0,90)	1300	0,43	65
13	клинкер ОАО «Холсим (Рус) СМ	0,30 (0,27)	-	0,77	82

Примечания

1. В данных составах исходная смесь с $КН=0,9$; $n=3,63$; $p=21,75$ откорректирована оксидом железа до получения требуемого содержания Fe_2O_3 в клинкера
2. Сырьевая смесь без добавок содержит в своем составе 0,41 % R_2O (Na_2O+K_2O) по клинкеру
3. Количество 1,20 % R_2O представляет собой сумму R_2O , уже содержащегося в смеси, и Na_2O , дополнительно введенного в смесь в виде реактива Na_2CO_3 для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов.
4. (p) – означает, что минерализатор введен отдельным способом при 1100°C.

	0,28 % Fe ₂ O ₃	0,50 % Fe ₂ O ₃	0,70 % Fe ₂ O ₃	1,00 % Fe ₂ O ₃
Без минерализ.	Состав № 1 	Состав № 4 	Состав № 7 	Состав № 10 
1,2% R ₂ O	Состав № 2 	Состав № 5 	Состав № 8 	Состав № 11 
1,20 % R ₂ O + 8,11% 2C ₂ S·CaF ₂	Состав № 3 	Состав № 6 	Состав № 9 	Состав № 12 

Рисунок 3.9 – Влияние раздельного ввода минерализаторов 8,11 % 2C₂S·CaF₂ и 1,20 % R₂O на внешний вид образцов белого клинкера с содержанием 0,28-1,00 % Fe₂O₃

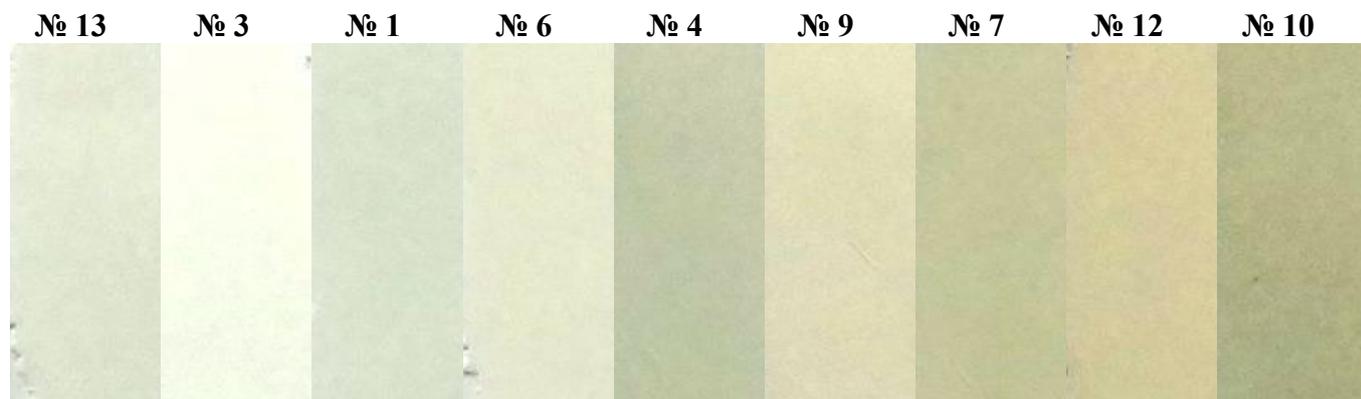
Расшифровку составов смотреть по таблице 3.5

Контрольный клинкер без добавок достигает полного усвоения свободного оксида кальция при 1500 °С (составы № 1, № 4, № 7, № 10, таблица 3.5). Наличие в сырьевой смеси 1,20 % R₂O по клинкеру несколько ухудшает усвоение свободного оксида кальция, но во всех составах (№ 2, № 5, № 8, № 11) его содержание находится в пределах ниже 1,00 %. Клинкер, полученный раздельным вводом минерализатора 8,11 % 2C₂S·CaF₂ и 1,20 % R₂O, характеризуется практически полным усвоением CaO_{св.} уже при температуре 1300 °С (таблица 3.5). У состава № 3 содержание свободного оксида кальция составляет 2,21 %; у состава № 6 – 0,83 %; у состава № 9 – 0,60 %; у состава № 12 – 0,43 %. Это говорит о высоком минерализующем эффекте раздельного ввода 2C₂S·CaF₂ и R₂O.

Все образцы белого клинкера характеризуются практически полным усвоением свободного оксида кальция, что позволяет сопоставить величину коэффициента яркости клинкера (таблица 3.5) между собой без погрешности, вносимой белыми кристаллами $\text{CaO}_{\text{св}}$. При содержании 0,28 % Fe_2O_3 коэффициент яркости клинкера с $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O (состав № 3) составляет 89 %, что на 10 абс. % выше, чем у контрольного клинкера с соответствующим содержанием оксида железа (состав № 1, КЯ = 79 %). При содержании 0,50 % Fe_2O_3 коэффициент яркости клинкера с $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O (состав № 6) составляет 83 %, что на 13 абс. % выше, чем у контрольного клинкера с соответствующим содержанием оксида железа (состав № 4, КЯ = 70 %). При содержании 0,70 % Fe_2O_3 коэффициент яркости клинкера с $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O (состав № 9) составляет 78 %, что на 16 абс. % выше, чем у контрольного клинкера с соответствующим содержанием оксида железа (состав № 7, КЯ = 62 %). При содержании 1,00 % Fe_2O_3 коэффициент яркости клинкера с $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O (состав № 12) составляет 65 %, что на 12 абс. % выше, чем у контрольного клинкера с соответствующим содержанием оксида железа (состав № 10, КЯ = 53 %). У составов, содержащих только минерализатор 1,20 % R_2O (№ 2, № 5, № 8, № 11), коэффициент яркости практически не отличается от контрольного состава без добавок с соответствующим содержанием оксида железа. Стоит отметить, что коэффициент яркости клинкера с минерализаторами (состав № 6), содержащего 0,50 % Fe_2O_3 , равен коэффициенту яркости клинкера ОАО «Холсим (Рус) СМ (состав № 13), у которого содержание оксида железа в 1,67 раза меньше. На основании вышесказанного можно заключить, что применение отдельного ввода $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O повышает коэффициент яркости белого клинкера в зависимости от содержания оксида железа на 10-16 абс. % (таблица 3.5).

Для сопоставления оттенков цвета исследуемые образцы клинкера были растерты в фарфоровой ступке, чтобы исключить намол железа от мелющих тел. Растертый клинкер насыпался тонкой линией на лист бумаги и разравнивался без нажатия гладкой пластинкой (рисунок 3.10). Лист бумаги располагался таким образом, чтобы все образцы на нем были равноудалены от источника освещения.

Произведена фотография всех образцов на листе. Затем на фотографии увеличил контрастность на несколько пунктов, чтобы облегчить восприятие оттенков глазом.



КЯ=82% КЯ=89% КЯ=79% КЯ=83% КЯ=70% КЯ=78% КЯ=62% КЯ=65% КЯ=53%
 Примечание – составы № 2, 5, 8, 11 не представлены, т.к. имеют коэффициент яркости и оттенок, аналогичный составам № 1, 4, 7, 10 соответственно

Рисунок 3.10 – Влияние отдельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O на цвет и оттенок растертых образцов белого клинкера
 Расшифровку составов смотреть по таблице 3.5

Растертые контрольные составы № 1, № 4, № 7, № 10, (рисунок 3.10) полученные при $1500^{\circ}C$, имеют зеленовато-серый оттенок, усиливающийся с увеличением содержания Fe_2O_3 в клинкере. Образцы клинкера № 2, № 5, № 8, № 11 при той же температуре имеют оттенок аналогичный оттенку образцов без добавок № 1, № 4, № 7, № 10 соответственно, поэтому на рисунке 3.10 не представлены. При отдельном вводе $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O клинкер с содержанием 0,70-1,00 % Fe_2O_3 (№ 12, № 9 рисунок 3.10) при температуре $1300^{\circ}C$ имеет более светлый молочно-желтый оттенок по отношению контрольному клинкеру, а клинкер с содержанием до 0,50 % Fe_2O_3 (№ 6, № 3 рисунок 3.10) приобретает молочно-белый оттенок. Зеленватый оттенок практически полностью исчезает. Белизна и оттенок клинкера ОАО «Холсим (Рус) СМ (состав № 13), который содержит 0,30 % Fe_2O_3 , соответствуют белизне и оттенку состава № 6, который содержит 0,50 % Fe_2O_3 . Т.е. при отдельном вводе минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O при $1300^{\circ}C$ цемент на основе полученного клинкера будет обладать более высокими эстетическими качествами.

Фазовый состав описанных образцов клинкера № 1-12 показан на рисунке 3.11 и представлен в таблице 3.6.

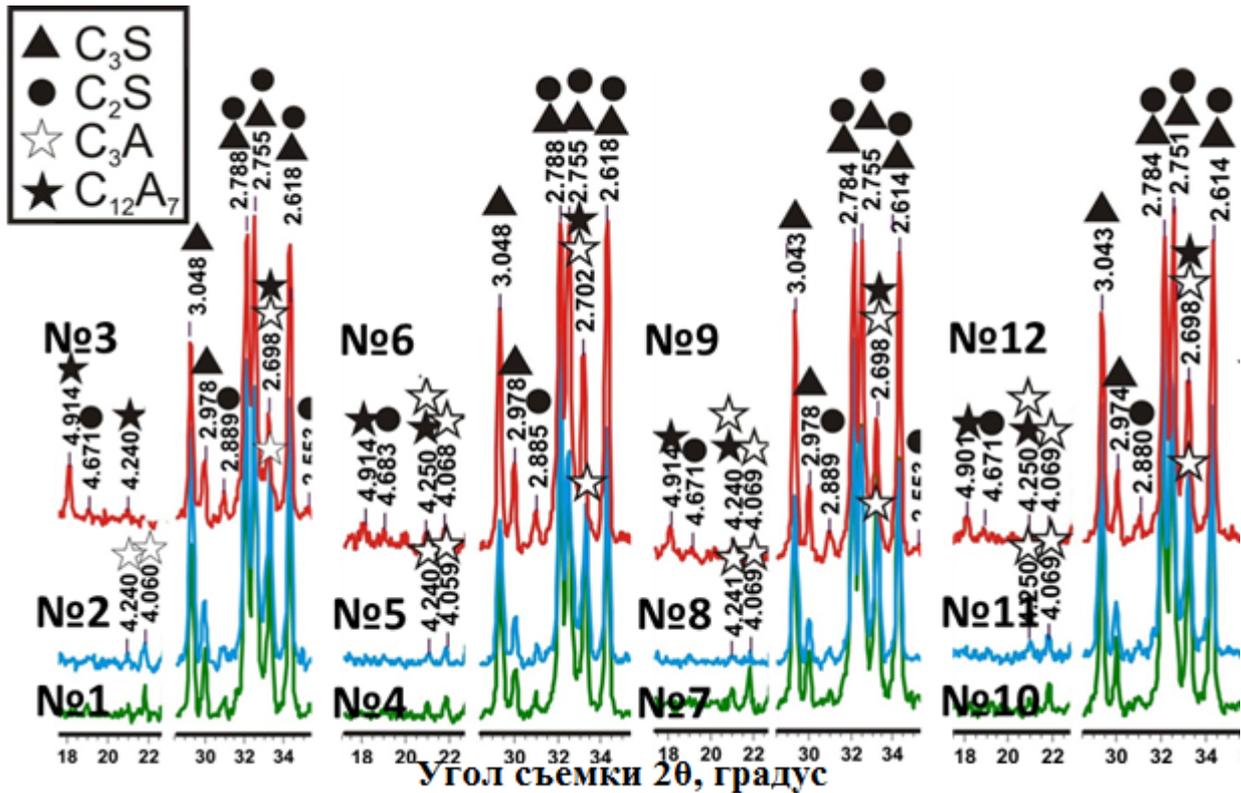


Рисунок 3.11 – Влияние отдельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O на фазовый состав образцов белого клинкера с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3

Расшифровку составов смотреть по таблице 3.5

Фазовый состав образца № 1 (рисунок 3.11, № 1) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,048; 2,978; 2,788; 2,755; 2,618), белитом (C_2S d, Å = 2,889; 2,788; 2,755; 2,618); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,240; 4,060; 2,698).

Фазовый состав образца № 2 (рисунок 3.11, № 2) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,048; 2,978; 2,788; 2,755; 2,618), белитом (C_2S d, Å = 2,889; 2,788; 2,755; 2,618); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,240; 4,060; 2,698).

Фазовый состав образца № 3 (рисунок 3.11, № 3) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,048; 2,978; 2,788; 2,755; 2,618), белитом (C_2S d, Å = 4,671; 2,889; 2,788; 2,755; 2,618); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,240; 4,060; 2,698) и майенитом ($C_{12}A_7$ d, Å = 4,914; 4,240; 2,698).

Фазовый состав образца № 4 (рисунок 3.11, № 4) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,048; 2,978; 2,788; 2,755; 2,618), белитом (C_2S d, Å = 2,885; 2,788; 2,755; 2,618); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,240; 4,059; 2,702).

Фазовый состав образца № 5 (рисунок 3.11, № 5) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,048; 2,978; 2,788; 2,755; 2,618), белитом (C_2S d, Å = 2,885; 2,788; 2,755; 2,618); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,240; 4,059; 2,702).

Фазовый состав образца № 6 (рисунок 3.11, № 6) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,048; 2,978; 2,788; 2,755; 2,618), белитом (C_2S d, Å = 4,683; 2,885; 2,788; 2,755; 2,618); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,250; 4,068; 2,702) и майенитом ($C_{12}A_7$ d, Å = 4,914; 4,250; 2,702).

Фазовый состав образца № 7 (рисунок 3.11, № 7) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,043; 2,978; 2,784; 2,755; 2,614), белитом (C_2S d, Å = 4,671; 2,889; 2,784; 2,755; 2,614); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,241; 4,069; 2,698).

Фазовый состав образца № 8 (рисунок 3.11, № 8) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,043; 2,978; 2,784; 2,755; 2,614), белитом (C_2S d, Å = 4,671; 2,889; 2,784; 2,755; 2,614); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,241; 4,069; 2,698).

Фазовый состав образца № 9 (рисунок 3.11, № 9) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,043; 2,978; 2,784; 2,755; 2,614), белитом (C_2S d, Å = 4,671; 2,889; 2,784; 2,755; 2,614); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,240; 4,069; 2,698) и майенитом ($C_{12}A_7$ d, Å = 4,914; 4,240; 2,698).

Фазовый состав образца № 10 (рисунок 3.11, № 10) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,043; 2,974; 2,784; 2,751; 2,614), белитом (C_2S d, Å = 4,671; 2,880; 2,784; 2,751; 2,614); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,250; 4,069; 2,698).

Фазовый состав образца № 11 (рисунок 3.11, № 11) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,043; 2,974; 2,784; 2,751; 2,614), белитом (C_2S d, Å = 4,671; 2,880; 2,784; 2,751; 2,614); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,250; 4,069; 2,698).

Фазовый состав образца № 12 (рисунок 3.11, № 12) представлен алитом (C_3S d, Å = 3,043; 2,974; 2,784; 2,751; 2,614), белитом (C_2S d, Å = 4,671; 2,880; 2,784; 2,751; 2,614); трехкальциевым алюминатом (C_3A d, Å = 4,250; 4,069; 2,698) и майенитом ($C_{12}A_7$ d, Å = 4,901; 4,240; 2,698).

Таблица 3.6 – Характеристика фазового состава образцов белого клинкера

№	Вводимый минерализатор	Содержание Fe ₂ O ₃ (FeO) в клинкере, %	t _{обж} , °C	Фазы клинкера			
				C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₂ A ₇
1	Без минерализаторов	0,28 (0,25)	1500	+	+	+	-
2	1,20 %R ₂ O	0,28 (0,25)	1500	+	+	+	-
3	1,20 %R ₂ O+8,11 %2C ₂ S·CaF ₂ (p)	0,28 (0,25)	1300	+	+	+	+
4	Без минерализаторов	0,50 (0,45)	1500	+	+	+	-
5	1,20 %R ₂ O	0,50 (0,45)	1500	+	+	+	-
6	1,20 %R ₂ O+8,11 %2C ₂ S·CaF ₂ (p)	0,50 (0,45)	1300	+	+	+	+
7	Без минерализаторов	0,70 (0,63)	1500	+	+	+	-
8	1,20 %R ₂ O	0,70 (0,63)	1500	+	+	+	-
9	1,20 %R ₂ O+8,11 %2C ₂ S·CaF ₂ (p)	0,70 (0,63)	1300	+	+	+	+
10	Без минерализаторов	1,00 (0,9)	1500	+	+	+	-
11	1,20 %R ₂ O	1,00 (0,9)	1500	+	+	+	-
12	1,20 %R ₂ O+8,11 %2C ₂ S·CaF ₂ (p)	1,00 (0,9)	1300	+	+	+	+

Примечания

1. + фаза присутствует – фаза отсутствует
2. Сырьевая смесь без добавок содержит в своем составе 0,41 % R₂O (Na₂O+K₂O) по клинкеру
3. Количество 1,20 % R₂O представляет собой сумму R₂O, уже содержащегося в смеси, и Na₂O, дополнительно введенного в смесь в виде реактива Na₂CO₃ для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов.
4. (p) – означает, что минерализатор введен отдельным способом при 1100 °C.

Фазовый состав клинкера с отдельным вводом минерализаторов 2C₂S·CaF₂ и R₂O отличается от клинкера без 2C₂S·CaF₂ наличием майенита C₁₂A₇ (таблица 3.6). По данным Волконского Б.В. [67] в сырьевых смесях для получения серого цемента возможно формирование майенита обусловленное разложением алюминатной фазы под воздействием ионов фтора. Ионы фтора присутствуют в составе минерализатора 2C₂S·CaF₂ и аналогично способствуют образованию майенита при 1300°C в составе белого клинкера, полученного отдельным вводом минерализатора. В остальном фазовый состав клинкера с минерализатором соответствует контрольному клинкеру: присутствуют алит и белит.

В ходе проведенных выше исследований минерализатор 2C₂S·CaF₂ вводился только при температуре 1100°C, поэтому необходимо произвести выбор оптимальной температуры ввода минерализатора. С этой целью в отдельной серии опытов [117] исследовали клинкер, отвечающий составам с минерализаторами № 3,

№ 6 и № 9 таблицы 3.5. В эти составы минерализатор $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ вводился отдельным способом при $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ и $1250^\circ C$. Обжиг составов с минерализатором проводился при $1300^\circ C$ со временем изотермической выдержки 1 час. В результате анализа полученных образцов установлено влияние температуры ввода минерализатора $8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2$ на характеристики белого клинкера (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Влияние температуры ввода $2C_2S \cdot CaF_2$ на характеристики белого клинкера, полученного при $1300^\circ C$ при отдельном вводе $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O .

№	Вводимый минерализатор	Содерж. Fe_2O_3 (FeO) в клинкере, %	Температура ввода минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$, $^\circ C$					
			1100		1200		1250	
			Содерж. $CaO_{св.}$, %	КЯ, %	Содерж. $CaO_{св.}$, %	КЯ, %	Содерж. $CaO_{св.}$, %	КЯ, %
1	$1,20\% R_2O + 8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2(p)$	0,28 (0,25)	1,70	88,5	0,62	87,0	0,38	83,0
2	$1,20\% R_2O + 8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2(p)$	0,50 (0,45)	0,54	84,5	0,31	83,0	0,15	81,5
3	$1,20\% R_2O + 8,11\% 2C_2S \cdot CaF_2(p)$	0,70 (0,63)	0,62	83,0	0,54	82,0	0,23	78,5

Примечание – (p) – отдельный ввод минерализаторов

С увеличением температуры ввода минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ происходит некоторое ускорение усвоения оксида кальция в исследуемом интервале 0,28-0,70 % Fe_2O_3 . Но во всем интервале температур ввода минерализатора $1100-1250^\circ C$ содержание свободного оксида кальция находится на удовлетворительном уровне.

С увеличением температуры ввода минерализатора происходит снижение коэффициента яркости клинкера во всем исследуемом интервале 0,28-0,70 % Fe_2O_3 в клинкере. При повышении температуры от $1100^\circ C$ до $1250^\circ C$ коэффициент яркости при содержании 0,28 % Fe_2O_3 снижается на 5,5 % (состав № 1, таблица 3.7); при содержании 0,50 % Fe_2O_3 на 3,0 % (состав № 2, таблица 3.7); при 0,70 % Fe_2O_3 – на 4,5 % (состав № 3, таблица 3.7). Следовательно, температуру подачи минерализатора $1100^\circ C$ можно считать оптимальной.

Выводы:

1. Раздельный ввод минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O значительно интенсифицирует процесс обжига клинкера с содержанием оксида железа 0,28-1,00 %. В составах для получения белого клинкера с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3 процессы клинкерообразования при раздельном вводе 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ и 1,20 % R_2O завершаются при температуре до 1300 °С. В контрольных образцах без минерализатора процессы клинкерообразования в условиях настоящей работы завершаются при температуре 1500 °С.

2. Клинкер белого цемента, полученный при раздельном вводе минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ и 1,20 % R_2O при температуре обжига 1300 °С, обладает более высокими показателями КЯ, чем контрольные составы без минерализатора при 1500 °С. Коэффициент яркости у образцов с минерализатором выше на 10-16 абс. %, чем у образцов клинкера без минерализатора. Цвет клинкера при раздельном вводе $2C_2S \cdot CaF_2$ и 1,20 % R_2O более близок к белому, чем цвет контрольных образцов. При увеличении содержания оксида железа в клинкере от 0,28 % до 1,00 % оттенок клинкера, полученного раздельным вводом минерализатора изменяется от молочно-белого к желтовато-коричневому, в то время как контрольный клинкер от зеленоватого к грязно-зеленому оттенку.

3. Температура ввода минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ оказывает влияние на коэффициент яркости клинкера. При повышении температуры ввода минерализатора от 1100°С до 1250°С коэффициент яркости клинкера, содержащего 0,28-0,70 % Fe_2O_3 снижается на 3-5,5 %. Оптимальной выбрана температура ввода 1100°С.

4. Фазовый состав образцов белого клинкера с раздельным вводом минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O при температуре обжига 1300 °С отличается от фазового состава контрольных образцов без минерализатора при температуре обжига 1500 °С наличием майенита $C_{12}A_7$. Майенит возникает вследствие воздействия ионов фтора в составе минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ на алюминатную фазу, что согласуется с данными Волконского Б.В. для серых цементов.

3.2.4 Определение температуры появления клинкерного расплава при раздельном вводе минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O

В ходе проведенных мной исследований показана высокая интенсифицирующая способность раздельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O . Эта способность требует объяснения. Предварительно она, может быть объяснена снижением температуры появления расплава, в котором формируется алит. Согласно современным представлениям о механизме формирования алита, его синтез в клинкере возможен только в присутствии жидкой фазы. Появление клинкерного расплава при более низкой температуре способствует раннему формированию алита. Однако стоит отметить, что не все низкотемпературные расплавы пригодны для формирования алита. Например, в низкотемпературных расплавах, обусловленных присутствием повышенного содержания R_2O , алит не образуется [96, 101]. Минерализаторы на основе ионов фтора (к которым можно отнести $2C_2S \cdot CaF_2$) обычно выступают в роли плавней, снижая температуру появления клинкерного расплава и снижая температуру синтеза алита [7, 67, 101]. Поэтому необходимо определить температуру появления клинкерного расплава при раздельном вводе $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O и установить возможность формирования алита в нем.

Для достижения поставленной цели из сырьевой смеси для получения белого цемента (см. таблицу 2.4), откорректированной до содержания 0,50 % Fe_2O_3 по клинкеру были приготовлены следующие составы:

№ 1 – без минерализаторов;

№ 2 - с 1,20 % R_2O ;

№ 3 - с 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ традиционный ввод;

№ 4 - с 1,20 % R_2O + 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ традиционный ввод;

№ 5 - с 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ раздельный ввод;

№ 6 - с 1,20 % R_2O + 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ раздельный ввод;

Температуру появления расплава в данных составах оценивали с помощью дифференциально-термического анализа по положению эндотермических эффектов в интервале температур 1200-1450°C (рисунок 3.12).

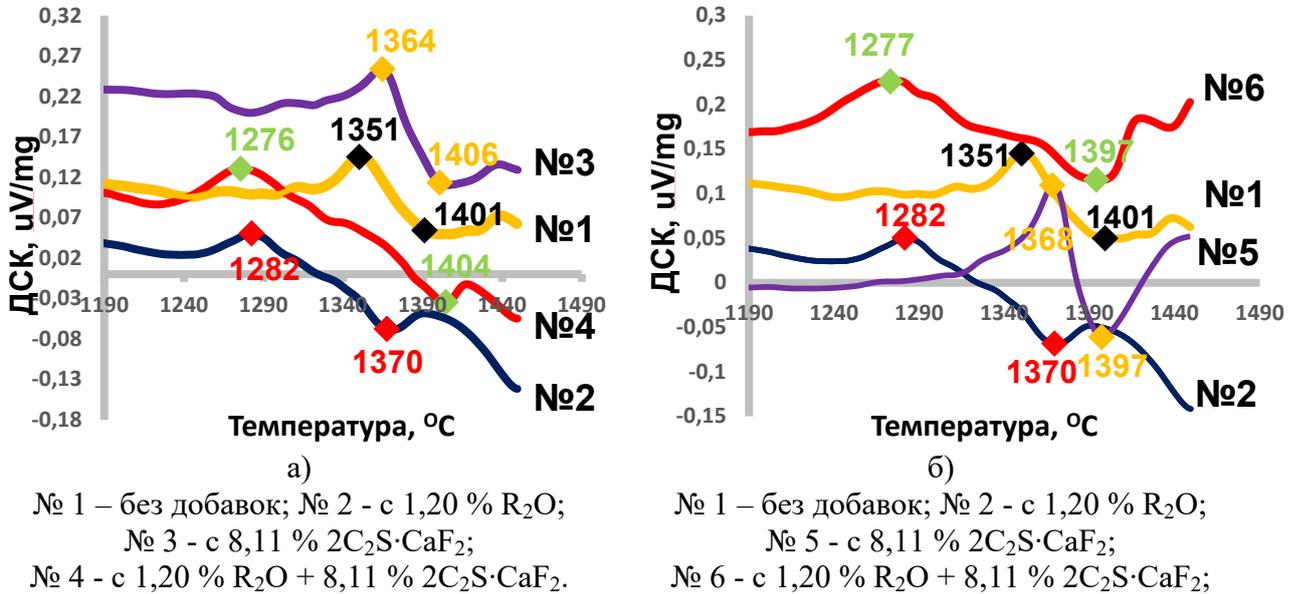


Рисунок 3.12 – Влияние минерализатора 2C₂S·CaF₂ на появление клинкерного расплава при: а) традиционном вводе минерализаторов; б) раздельном вводе минерализаторов

Анализ показал, что эндотермический эффект, который можно отнести к появлению клинкерного расплава у состава № 1 без минерализаторов (рисунок 3.12) наблюдается при 1401 °C. Экзотермический эффект формирования белита выражен пиком при температуре 1351 °C.

Наличие в составе 1,20 % R₂O (состав № 2, рисунок 3.12) смещает экзотермический пик формирования белита до 1282 °C, а эндотермический эффект появления расплава смещается до 1370 °C.

Ввод минерализатора 2C₂S·CaF₂ изменяет тепловой эффект формирования белита по сравнению с составом без добавок: с 1351 до 1364 °C при традиционном вводе (состав № 3, рисунок 3.12, а) и до 1368 °C при раздельном вводе (состав № 5, рисунок 3.12, б). Эндотермический эффект появления клинкерного расплава смещается от 1401 до 1406 °C при традиционном вводе и

до 1397 °С при отдельном вводе.

Ввод минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ в присутствии 1,20 % R_2O смещает пик формирования белита в низкотемпературную область: при традиционном вводе до 1276 °С (состав № 4, рисунок 3.12) и до 1277 °С при отдельном вводе минерализатора (состав № 6, рисунок 3.12). Затем происходит плавное опускание кривой с образованием выраженного эндотермического эффекта при 1400 °С у состава № 4 и 1397 °С у состава № 6.

Таким образом, эндотермические эффекты, которые можно отнести к клинкерному расплаву, расположены при температурах выше, чем температура полного синтеза клинкера при отдельном вводе минерализаторов $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O (1300 °С), что указывает на твердофазный механизм формирования алита. Это противоречит общепринятой жидкофазной теории синтеза алита в клинкере. Принимая ее во внимание, можно выдвинуть следующее предположение. На раннем этапе образования расплава его количество невелико, и эндотермический эффект образования расплава может быть перекрыт экзотермическим эффектом образования белита. Следовательно, температура появления клинкерного расплава, в котором возможно формирование алита, может быть ниже температуры полученных эндотермических эффектов и должна располагаться в интервале температур до 1300 °С. Поэтому для установления температуры появления такого клинкерного расплава при отдельном вводе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O были проведены дополнительные исследования.

С этой целью были обожжены образцы клинкера состава № 6 (такой клинкер показал лучшие результаты по усвоению оксида кальция и величине коэффициента яркости в главе 3.2.2.) Полученные образцы исследовали с помощью электронного растрового микроскопа, оснащенного энергодисперсионным спектрометром.

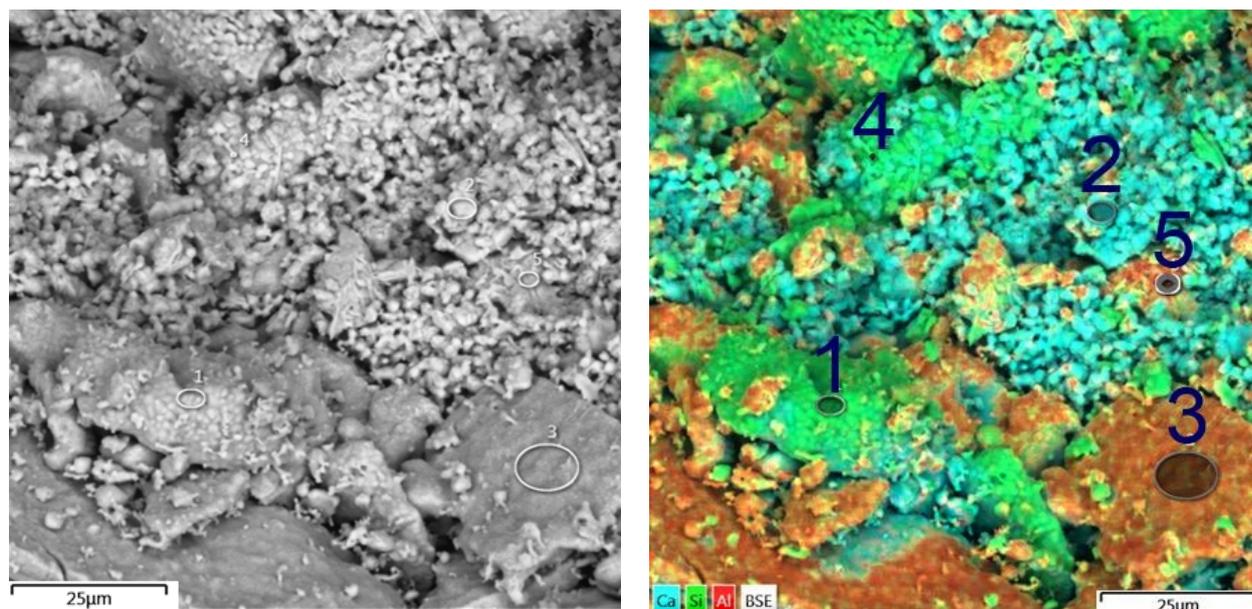


Рисунок 3.13 – Распределение элементов при 1200 °С в образце белого клинкера, полученном при раздельном вводе минерализаторов 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ и 1,20 % R_2O

Таблица 3.8 – Атомный состав участков поверхности образца с раздельным вводом минерализаторов 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ и 1,20 % R_2O , полученного при 1200 °С

Номер области спектра	Содержание элементов, вес. %							
	O	F	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
1	45,84	0,00	0,15	0,00	0,25	14,73	39,02	0,00
2	40,68	0,00	0,00	0,18	0,67	1,03	57,44	0,00
3	50,03	2,11	0,00	0,00	9,26	7,85	30,45	0,30
4	45,41	0,00	0,00	0,00	0,26	7,76	46,57	0,00
5	43,97	2,25	0,23	0,17	7,97	6,86	38,17	0,38

При температуре 1200 °С в образце клинкера наблюдаются следующие особенности (рисунок 3.13, таблица 3.8).

Область спектра 1 Располагается на частице с округлыми краями и характеризуется атомным отношением $Ca/Si \approx 1,84$. Следовательно, данного типа частицы можно идентифицировать как формирующийся белит.

Область спектра 2 характеризуется практически полным отсутствием основных элементов кроме Ca. Следовательно, данные частицы можно идентифицировать как свободный оксид кальция.

Область спектра 3 располагается на монолитной частице без видимых пор с округлыми краями. Данная область охватывает часть спектра, включающую Al, Si, Ca и F. Следовательно, ее можно идентифицировать как застывший расплав или частицу покрытую расплавом. Химический состав в данной области соответствует $F^- = 2,65 \%$; $Al_2O_3 = 22,00 \%$; $SiO_2 = 21,16 \%$; $CaO = 53,64 \%$; $Fe_2O_3 = 0,54 \%$.

Область спектра 4 располагается на округлой частице, представляющей собой белит в окружении CaO.

Область спектра 5 располагается на плато, похожем на сплавление окружающих частиц. В составе данной области присутствуют все элементы Ca, Al, Si, F, Na. Химический состав в данной области соответствует $F^- = 2,60 \%$; $Na_2O = 0,36 \%$; $MgO = 0,33 \%$; $Al_2O_3 = 17,39 \%$; $SiO_2 = 16,98 \%$; $CaO = 57,89 \%$; $Fe_2O_3 = 0,63 \%$ и близок к составу в области спектра 3. Следовательно, область спектра 5 можно охарактеризовать как расплав.

Необходимо отметить, что частиц, которые можно было бы отнести к алиту при температуре $1200^\circ C$ не обнаружено. Следовательно, в появившихся при $1200^\circ C$ зонах расплава алит не формируется.

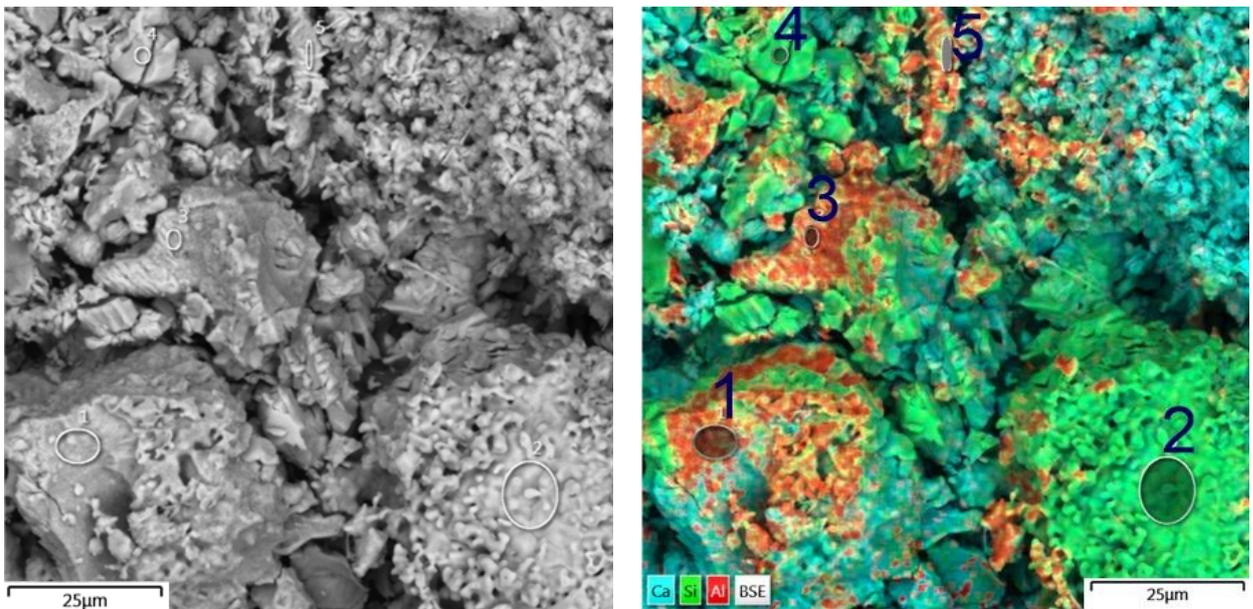


Рисунок 3.14 – Распределение элементов при $1250^\circ C$ в образце, полученном при раздельном вводе минерализаторов $8,11 \%$ $2C_2S \cdot CaF_2$ и $1,20 \%$ R_2O

Таблица 3.9 – Атомный состав участков поверхности образца с отдельным вводом минерализаторов 8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и 1,20 % R_2O , полученного при 1250 °С

Номер области спектра	Содержание элементов, вес. %							
	O	F	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
1	30,16	0,56	0,18	0,00	8,77	9,04	51,03	0,26
2	42,94	0,00	0,00	0,00	0,06	15,15	41,85	0,00
3	38,38	1,02	0,54	0,00	9,80	8,36	41,62	0,27
4	45,41	0,00	0,00	0,00	0,15	14,46	39,98	0,00
5	38,87	1,32	0,57	0,00	7,86	7,65	43,23	0,51

При температуре обжига 1250 °С в образце клинкера наблюдаются следующие особенности (рисунок 3.14, таблица 3.9).

Область спектра 1 (рисунок 3.14) располагается на спеченной частице. Спектр в этой области содержит элементы F, Na, Al, Si, Ca, Fe. Оксидный состав в данной области $\text{F}^- = 0,52\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,22\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,26\%$; $\text{SiO}_2 = 17,85\%$; $\text{CaO} = 65,05\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,34\%$. Произведен расчет минералогического состава в данной области спектра по формулам Р.Х. Богга [118] с учетом их видоизменения ввиду того, что при 1250 °С в исследуемом образце формируется C_{12}A_7 , а не C_3A (рисунок 3.15).

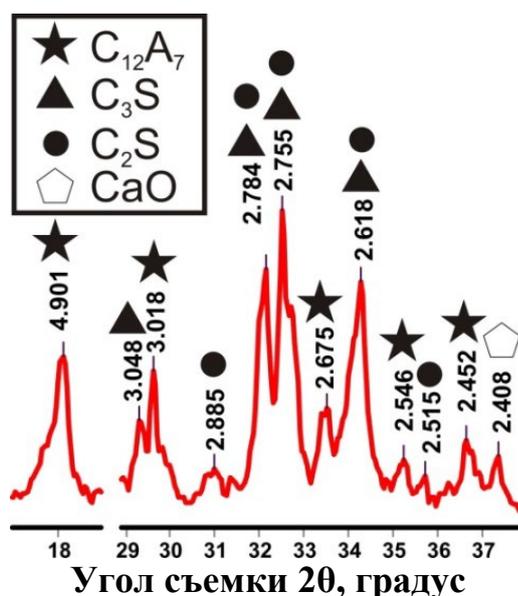


Рисунок 3.15 – Фазовый состав образца при температуре обжига 1250 °С с отдельным вводом минерализаторов 8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и 1,20 % R_2O

$$C_4AF = 3,04Fe_2O_3 = 1,0 \% \quad (2)$$

$$C_{12}A_7 = 1,94Al_2O_3 - 1,24Fe_2O_3 = 29,2 \% \quad (3)$$

$$C_2S = 8,6SiO_2 + 2,89Al_2O_3 + 1,08Fe_2O_3 - 3,07(CaO - 1,47F^-) = 0,8 \% \quad (4)$$

$$C_3S = 4,07(CaO - 1,47F^-) - 7,6SiO_2 - 3,83Al_2O_3 - 1,43Fe_2O_3 = 66,8 \% \quad (5)$$

$$CaF_2 = 2,05F^- = 1,15 \% \quad (6)$$

Отсюда можно заключить, что данная частица, которой принадлежит область спектра 1, покрыта расплавом и является алитом. Следовательно, имеющийся при 1250 °С расплав пригоден для формирования алита.

Область спектра 2 (рисунок 3.14) располагается крупной округлой частице и практически полностью представлена элементами Ca и Si. Атомное отношение Ca/Si \approx 1,93 говорит о том, что данная частица является белитом.

Область спектра 3 (рисунок 3.14) располагается на монолитной частице, как бы сплавленной из блоков. Спектр в данной области содержит элементы F, Na, Al, Si, Ca, Fe. Следовательно, данная частица покрыта расплавом. Оксидный состав в данной области Na₂O = 0,75 %; Al₂O₃ = 19,12 %; SiO₂ = 18,50 %; CaO = 58,63 %; Fe₂O₃ = 0,40 %; F⁻ = 1,05 %.

Область спектра 4 (рисунок 3.14) располагается на частице с атомным соотношением Ca/Si = 1,93. Следовательно, данная частица является осколком белита.

Область спектра 5 (рисунок 3.14) находится в зоне, визуальной похожей на сплав из окружающих частиц. Спектр в этой области содержит элементы F, Na, Al, Si, Ca, Fe. Следовательно, в данной зоне находится расплав. Оксидный состав Na₂O = 0,81 %; Al₂O₃ = 15,70 %; SiO₂ = 17,33 %; CaO = 61,93 %; Fe₂O₃ = 0,77 %; F⁻ = 1,40 %.

Выводы:

1) Ввод 8,11 % 2C₂S·CaF₂ и 1,20 % R₂O отдельным способом снижает температуру появления расплава при синтезе белого клинкера. Расплав, в котором возможно формирование алита, появляется уже в области температур 1200-1250 °С.

2) В составе областей спектра, идентифицированных как расплав, определены элементы F и Na. Именно они обуславливают раннее появление расплава.

3.3 Выводы по третьей главе

1) Ввод минерализаторов на основе ионов F^- интенсифицирует процесс обжига белого клинкера. Эффективность интенсифицирующего действия зависит от способа ввода минерализатора. Раздельный ввод минерализатора более эффективен, чем традиционный ввод как с позиции интенсификации процесса обжиг клинкера, так и с позиции величины коэффициента яркости клинкера.

2) Циркуляция и накопление солей щелочных металлов обуславливает постоянное наличие второго минерализатора R_2O (Na_2O+K_2O) при обжиге смеси. Совокупное влияние R_2O и F^- различно в зависимости от способа ввода минерализаторов. При традиционном вводе суммарный эффект действия R_2O и F^- менее выражен, чем их индивидуальное действие. При раздельном вводе суммарная интенсифицирующая способность R_2O и F^- более высока, чем их индивидуальное действие.

3) Впервые применено как минерализатор синтезированное соединение $2C_2S \cdot CaF_2$. Установлены сильные интенсифицирующие свойства данного минерализатора при получении клинкера. Процессы клинкерообразования в сырьевых смесях для получения белого клинкера с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3 при раздельном вводе $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O завершаются в интервале температур 1250-1300 °С. При традиционным вводе минерализатора процессы клинкерообразования завершаются при температуре до 1400 °С. В составе без минерализатора процессы клинкерообразования завершаются при температуре до 1500 °С. Оптимальным количеством раздельного ввода минерализатора является 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ (или 1,50 % по CaF_2). В сырьевых смесях для получения обычного портландцементного клинкера процессы клинкерообразования завершаются при температуре 1250 °С.

4) Интенсифицирующий эффект раздельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O связан с температурой появления клинкерного расплава. Ввод 8,11 % $2C_2S \cdot CaF_2$ и 1,20 % R_2O раздельным способом при обжиге белого клинкера

обуславливает температуру появления расплава, в котором возможно формирование алита, в области температур 1200-1250 °С. Формирование такого расплава обусловлено наличием F и Na.

5) Раздельный ввод двух минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O существенно увеличивает коэффициент яркости белого клинкера. Максимальный эффект увеличения белизны клинкера наблюдается в интервале температур обжига до 1300 °С. При раздельном вводе этих минерализаторов клинкер с содержанием 0,28-1,00 % Fe_2O_3 , полученный при 1250-1300 °С характеризуется коэффициентом яркости на 10-16 % выше, чем у клинкера без минерализатора при 1500 °С. Это позволяет расширить сырьевую базу производства белого цемента. В интервале температур обжига 1300-1400 °С происходит резкое снижение КЯ клинкера по отношению к КЯ при 1250-1300 °С.

При увеличении температуры ввода минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ происходит снижение коэффициента яркости клинкера. Оптимальной температурой ввода синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ при содержании 0,28-1,00 % Fe_2O_3 является 1100 °С.

6) Минерализаторы $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O при раздельном вводе оказывают влияние на процессы минералообразования при 1300°С. Помимо раннего формирования алита раздельный ввод $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O влияет на формирование алюминатной и алюмоферритной фаз клинкера. При обжиге белого клинкера минерализаторы $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O при раздельном вводе обуславливают формирование майенита $C_{12}A_7$ вместо алюмината кальция, а при обжиге серого клинкера затрудняют формирование алюмоферрита кальция

Влияние минерализаторов на процессы минералообразования может обуславливать увеличение коэффициента яркости клинкера. Поэтому процессы минералообразования при раздельном вводе минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O требуют дальнейших исследований.

4 ОСОБЕННОСТЬ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КЛИНКЕРЕ ПРИ РАЗДЕЛЬНОМ ВВОДЕ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ R_2O и CaF_2

В ходе настоящей работы при раздельном вводе минерализаторов: R_2O и фторида кальция в виде $2C_2S \cdot CaF_2$ был установлен эффект значительного увеличения белизны клинкера при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ как в смесях для получения белого клинкера, так и в смесях для получения серого клинкера. В образцах такого клинкера при данной температуре присутствует майенит и отсутствуют аналитические пики алюмоферрита кальция (даже в образцах серого клинкера). Можно предположить, что влияние R_2O и CaF_2 в составе минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ на процессы минералообразования при раздельном вводе обуславливает увеличение коэффициента яркости клинкера. Поэтому были исследованы процессы минералообразования алюминатной и алюмоферритной фаз в присутствии минерализаторов R_2O и CaF_2 .

4.1 Влияние R_2O на формирование трехкальцевого алюмината и четырехкальцевого алюмоферрита в системе $R_2O-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$

Соли щелочных металлов R_2O практически всегда в небольшом количестве содержатся в сырьевой шихте для получения клинкера. При работе цементных вращающихся печей вследствие циркуляции и накопления солей щелочных металлов увеличивается концентрации R_2O в системе, что влияет на процессы минералообразования и влечет за собой, в том числе, снижение эффективности действия минерализаторов при традиционном вводе [119].

Опыт глиноземного производства говорит об образовании алюминатов и ферритов натрия и калия или иных щелочесодержащих продуктов вместо алюминатов и алюмоферритов кальция при наличии высокой концентрации R_2O [92, 94]. Справедливо ожидать, что циркуляция и накопление солей щелочных

металлов в цементной вращающейся печи может привести к ситуации, аналогичной печам глиноземного производства, влияя на процессы минералообразования алюминатной и алюмоферритной фаз. При обжиге портландцементного клинкера алюмоферриты кальция образуются путем взаимодействия ферритов и алюминатов кальция [4]. Наиболее часто алюминатная фаза представлена трехкальциевым алюминатом. В связи с этим исследовалось формирование отдельных клинкерных минералов C_3A и C_4AF в присутствии R_2O .

Для этого были приготовлены сырьевые смеси из реактивов квалификации «ч» ($CaCO_3$, Al_2O_3 , Fe_2O_3), рассчитанные на получение C_3A и C_4AF (обозначены C_3A^{cm} и C_4AF^{cm} соответственно). В эти сырьевые смеси вводились Na_2O и K_2O в виде реактивов Na_2CO_3 и K_2CO_3 квалификации «ч» в определенных мольных соотношениях (таблица 4.1). Количество смеси из реактивов соответствует получению из нее 1 моль минерала C_3A или C_4AF .

Таблица 4.1 – Состав сырьевых смесей для исследования влияния R_2O на формирование C_3A и C_4AF

№	Состав смеси	Теоретическое мольное отношение			
		CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	R_2O
1	$C_3A^{cm} : Na_2O$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	-
2	$C_3A^{cm} : K_2O$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	-
3	$C_4AF^{cm} : Na_2O$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
4	$C_4AF^{cm} : K_2O$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	-

Примечания

1. Индекс «см» означает, что Na_2O или K_2O в виде реактивов Na_2CO_3 и K_2CO_3 добавляются к смеси из реактивов $CaCO_3$, Al_2O_3 и Fe_2O_3 , а не к ранее полученному минералу;
2. Состав смеси из реактивов и ее количество стехиометрически соответствует получению из нее C_3A (№ 1, № 2) или C_4AF (№ 3, № 4) в количестве, обеспечивающем заданное мольное отношение минерала и R_2O .

Влияние Na_2O на формирование C_3A

Для установления влияния Na_2O на формирование C_3A обжиг смесей (таблица 4.1, составы № 1) проводили при 1100 °С. В эту температурную область подается минерализатор на основе F^- при раздельном вводе. Поэтому необходимо установить, как Na_2O влияет на формирование C_3A до подачи минерализатора F^- . Образцы обжигались со временем изотермической выдержки 20 минут.

Охлаждение образцов воздушное.

При температуре 1100°C в контрольной смеси без R_2O (рисунок 4.1, а) формируется трехкальцевый алюминат C_3A ($d, \text{Å} = 5,111; 4,623; 4,250; 4,086; 3,339; 3,058; 2,998; 2,840; 2,788; 2,702; 2,279; 2,206; 2,042; 1,989; 1,957; 1,910; 1,826$). Наблюдается незначительное количество свободного оксида кальция CaO ($d, \text{Å} = 2,411; 1,698$)

При мольном отношении $C_3A^{CM} : Na_2O = 1 : 1$ (рисунок 4.1, б) появляются отражения новообразования, которое можно идентифицировать как алюминат натрия $NaAlO_2$: ($d, \text{Å} = 4,266; 4,195; 2,948; 2,697; 2,658; 2,614; 2,571$). При этом появляется очень интенсивные рефлекссы ($d, \text{Å} = 2,408; 1,703$), принадлежащие свободному оксиду кальция. Это может свидетельствовать о протекании взаимодействия между Na_2O и Al_2O_3 , вместо CaO и Al_2O_3 . В результате CaO остается несвязанным.

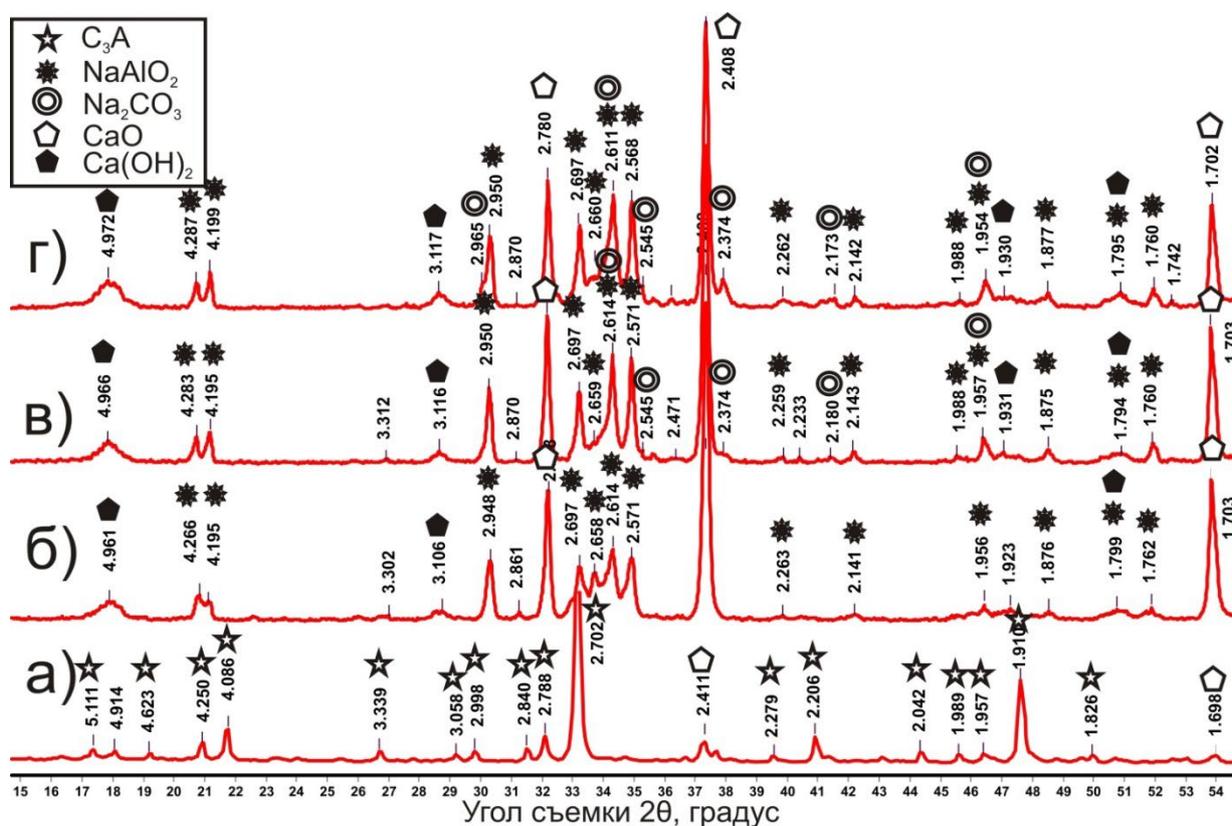


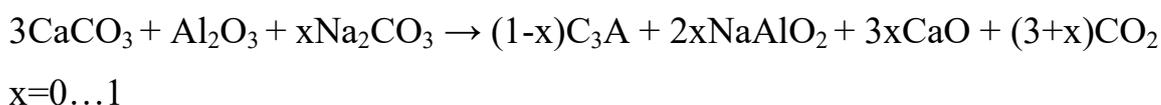
Рисунок 4.1 – Влияние Na_2O на формирование C_3A из смеси реактивов $CaCO_3$, и Al_2O_3 при температуре обжига 1100 °С:

а) C_3A^{CM} ; б) $C_3A^{CM} : Na_2O = 1 : 1$; в) $C_3A^{CM} : Na_2O = 1 : 2$; г) $C_3A^{CM} : Na_2O = 1 : 3$

При изменении мольного отношения $C_3A^{cm} : Na_2O$ до 1 : 2 (рисунок 4.1, в) наблюдается небольшой рост интенсивностей отражений $NaAlO_2$ ($d, \text{Å} = 4,283; 4,195; 2,950; 2,697; 2,614; 2,571$) по сравнению с мольным отношением $C_3A^{cm} : Na_2O = 1 : 1$. Вероятно, это связано с более полным формированием данной фазы, т.к. из-за склонности Na_2O к возгонке не обеспечивается заданное мольное отношение. Оставшийся сверх стехиометрического отношения, необходимого для формирования $NaAlO_2$, карбонат натрия не вступает в дальнейшие взаимодействия и остается в свободном виде ($d, \text{Å} = 2,614; 2,545; 2,374; 2,180; 1,957$).

При мольном отношении $C_3A^{cm} : Na_2O = 1 : 3$ (рисунок 4.1, г) не происходит изменений алюмината натрия в сравнении с мольным отношением $C_3A^{cm} : Na_2O = 1 : 2$. Интенсивность рефлексов свободного Na_2CO_3 увеличивается ($d, \text{Å} = 2,965; 2,611; 2,545; 2,373; 2,173; 1,954$).

На основании вышеизложенного взаимодействие C_3A^{cm} и Na_2O (введенного в виде Na_2CO_3) можно выразить реакцией:



Т.е. до температуры 1100°C (перед вводом минерализатора с F^-) Na_2O влияет на процессы минералообразования, препятствуя формированию трехкальциевого алюмината путем образования алюминатов натрия.

Влияние K_2O на формирование C_3A

В сырьевых материалах цементного производства помимо натриевых содержатся калиевые соли щелочных металлов. Поэтому необходимо установить влияние K_2O на формирование трехкальциевого алюмината. С этой целью проводился обжиг смесей с K_2O (таблица 4.1, составы № 2) при 1100°C . Обжиг проводился совместно (в одной камере) с описанной выше смесью C_3A^{cm} с Na_2O с целью создания одинаковых условий обжига. Образцы обжигались со временем изотермической выдержки 20 минут. Охлаждение образцов воздушное.

Фазовый анализ образцов после обжига показал наличие гидратных фаз в их составе. При мольном отношении $C_3A^{cm} : K_2O = 1 : 1$ (рисунок 4.2, а) в образце

присутствуют $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ($d, \text{Å} = 5,137; 4,453; 3,363; 3,147; 2,810; 2,569; 2,461; 2,296; 2,041; 1,745; 1,682$); гидратная форма алюмината калия $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6)$, ($d, \text{Å} = 5,137; 3,590; 3,030; 2,958; 2,938; 2,515; 1,983$); некоторое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d, \text{Å} = 4,955; 1,922; 1,793$); небольшое количество CaO ($d, \text{Å} = 2,787; 2,413; 1,699$) и C_3A ($d, \text{Å} = 4,088; 2,702; 2,387; 2,203; 1,983; 1,936; 1,903$), а также карбонат калия в виде кристаллогидрата $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($d, \text{Å} = 3,482; 2,356$).

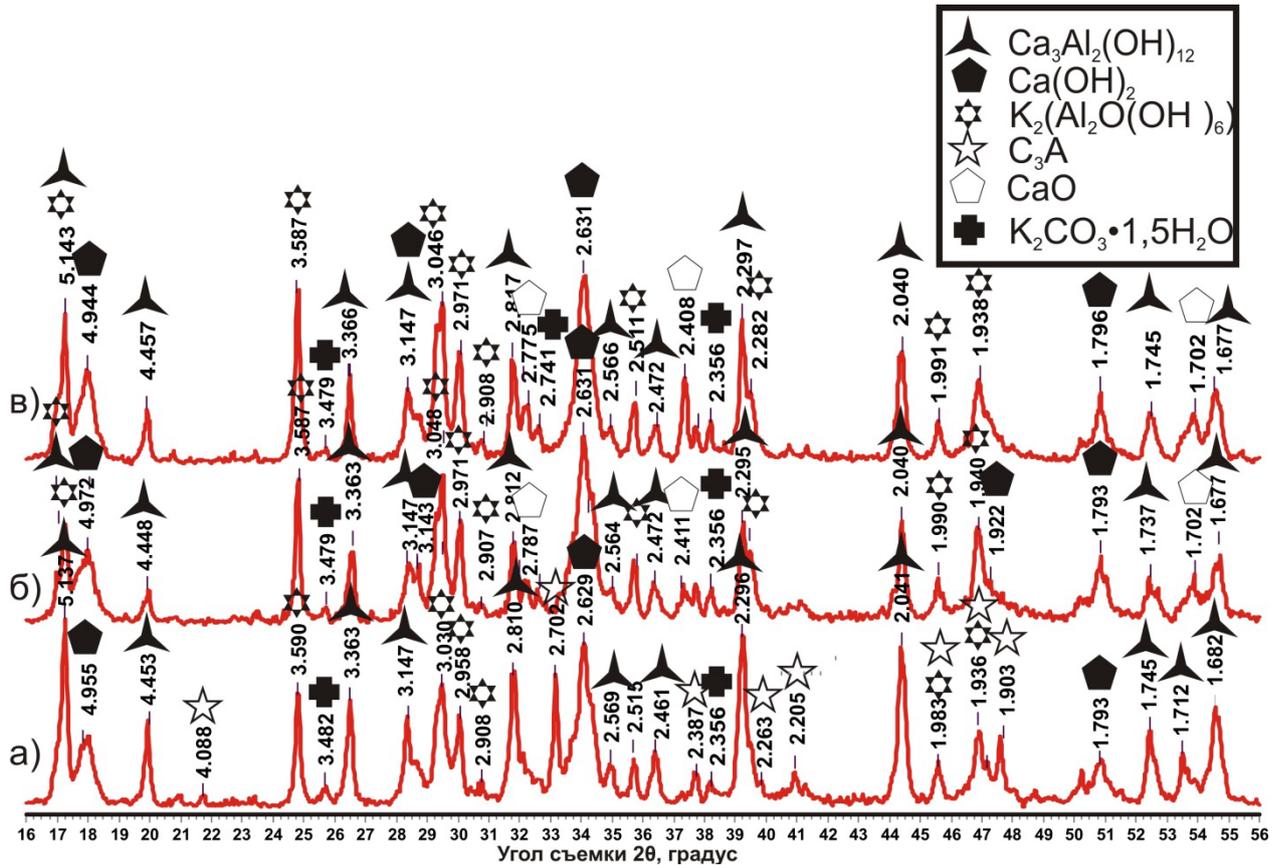


Рисунок 4.2 – Влияние K_2CO_3 на формирование C_3A при 1100°C :

а) $\text{C}_3\text{A}^{\text{CM}} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$; б) $\text{C}_3\text{A}^{\text{CM}} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 2$; в) $\text{C}_3\text{A}^{\text{CM}} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 3$

При изменении мольного отношения до $\text{C}_3\text{A}^{\text{CM}} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 2$ (рисунок 4.2, б) в образце присутствуют $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ($d, \text{Å} = 5,140; 4,448; 3,363; 3,147; 2,812; 2,564; 2,472; 2,295; 2,040; 1,737; 1,677$); гидратная форма алюмината калия $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6)$, ($d, \text{Å} = 5,140; 3,587; 3,048; 2,971; 2,907; 2,515; 2,282; 1,990; 1,940$); некоторое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d, \text{Å} = 4,972; 3,143; 1,793$); небольшое количество CaO ($d, \text{Å} = 2,787; 2,411; 1,702$), а также карбонат калия в виде кристаллогидрата $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($d, \text{Å} = 3,479; 2,741; 2,356$).

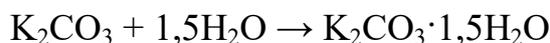
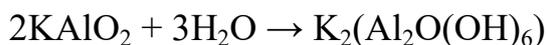
При мольном отношении $\text{C}_3\text{A}^{\text{CM}} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 3$ (рисунок 4.3, в) в образце

присутствуют $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ($d, \text{Å} = 5,143; 4,457; 3,366; 3,147; 2,817; 2,566; 2,472; 2,297; 2,040; 1,745; 1,677$); гидратная форма алюмината калия $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6)$, $-(d, \text{Å} = 5,140; 3,587; 3,046; 2,971; 2,908; 2,511; 2,282; 1,991; 1,948)$; некоторое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d, \text{Å} = 4,944; 3,147; 1,796$); CaO ($d, \text{Å} = 2,775; 2,408; 1,702$), а также карбонат калия в виде кристаллогидрата $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($d, \text{Å} = 3,479; 2,741; 2,356$).

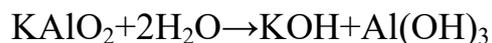
Фазовый состав исследованных образцов говорит о том, что в смеси при обжиге протекает реакция формирования алюмината калия. В результате того, что часть Al_2O_3 связывается в алюминат калия, в составе продукта обжига остается несвязанный оксид кальция. Суммарно это можно представить в виде уравнения, где $x = 0 \dots 1$:



Карбонат и алюминат калия являются гигроскопичными соединениями и поэтому способствуют возникновению гидратных фаз путем интенсивного поглощения влаги из воздуха:



и по аналогии и с действием NaAlO_2 в бетонных растворах, возможно, протекает реакция по схеме



Т.е. K_2O до температуры 1100°C влияет на процессы минералообразования, препятствуя формированию трехкальцевого алюмината путем образования алюминатов калия.

Влияние Na_2O на формирование C_4AF

Алюмоферритная фаза, как наиболее окрашивающая [4], имеет огромное влияние на белизну клинкера. Алюмоферритная фаза клинкера наиболее часто представлена четырехкальцевым алюмоферритом, поэтому было исследовано влияние Na_2O в виде Na_2CO_3 на формирование C_4AF [120]. Для установления

влияния Na_2O на формирование C_4AF обжиг образцов (таблица 4.1, составы № 3) проводили при 1100°C . В эту температурную область подается минерализатор при раздельном вводе. Поэтому необходимо установить, как влияет Na_2O на формирование C_4AF в смеси до подачи минерализатора. Образцы обжигались со временем изотермической выдержки 20 минут. Охлаждение образцов воздушное.

При температуре 1100°C в смеси $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}}$ (рисунок 4.3, а) формируется алюмоферрит кальция ($d, \text{Å} = 7,284; 3,658; 3,655; 3,408; 2,784; 2,675; 2,644; 2,678; 2,433; 2,154; 2,051; 1,929; 1,861; 1,816; 1,734$), занимающий промежуточное положение по составу между C_4AF и C_6AF_2 (таблица 4.2) и близкий к C_4AF .

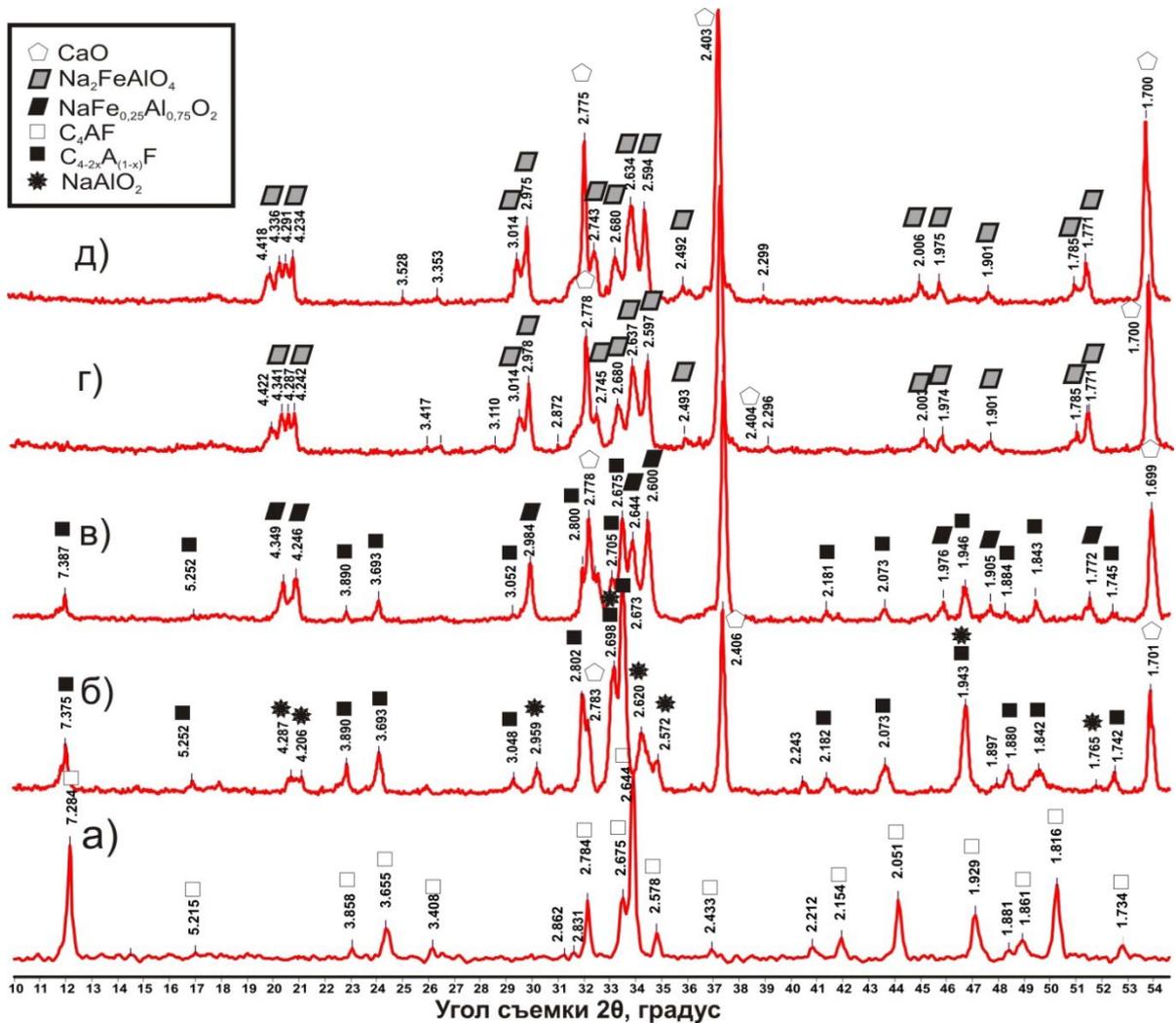


Рисунок 4.3 – Влияние Na_2CO_3 на формирование C_4AF из смеси реактивов

$\text{CaCO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}})$ при 1100°C :

а) C_4AF ; б) $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$; в) $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2$; г) $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 3$;

д) $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 4$

При мольном отношении $C_4AF^{cm} : Na_2O = 1 : 1$ (рисунок 4.3, б) в полученных образцах обнаруживается алюмоферрит натрия ($d, \text{Å} = 4,287, 4,206; 2,959; 2,698; 2,620; 2,572$), близкий по химическому составу к $NaAlO_2$ (на рисунке обозначен как $NaAlO_2$). Железосодержащая фаза представлена низкоалюминатным алюмоферритом кальция, занимающим по химическому составу промежуточное положение между C_2F и C_6AF_2 (таблица 4.2). Его состав можно выразить формулой $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$, где $x = 0...1$.

Таблица 4.2 – Сравнение межплоскостных расстояний железосодержащих фаз C_2F , C_4AF и фазы $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$, образующейся при взаимодействии C_4AF^{cm} и Na_2CO_3 при $1150\text{ }^\circ\text{C}$, $d, \text{Å}$

C_2F	$C_{4-2x}A_{(1-x)}F$ ($x = 0...1$), образующаяся при мольном отношении:		C_6AF_2	C_4AF^{cm}	C_4AF
	$C_4AF^{cm}:Na_2O=1:1$	$C_4AF^{cm}:Na_2O=1:2$			
7,450	7,375	7,387	7,330	7,284	7,24
3,910	3,890	3,890	3,880	3,858	
3,708	3,693	3,693	3,675	3,655	3,63
2,959	2,959	-	2,945	-	-
2,803	2,802	2,800	2,801	2,784	2,77
2,718	2,698	2,705	2,687	2,675	2,67
2,687	2,673	2,675	2,658	2,644	2,63
2,614	2,620	-	2,589	2,578	2,57
2,190	2,182	2,181	2,170	2,154	-
2,085	2,073	2,073	2,060	2,051	2,04
1,950	1,943	1,946	1,937	1,929	1,92
1,888	1,880	1,884	1,870	1,881	1,86
1,850	1,842	1,843	1,820	1,816	1,81
1,746	1,742	1,745	1,740	1,734	1,73

Примечание – индекс «см» означает, что Na_2O в виде реактива Na_2CO_3 добавляется к смеси из реактивов $CaCO_3$, Al_2O_3 и Fe_2O_3 , а не к ранее полученному C_4AF ; состав смеси из реактивов стехиометрически соответствует получению из нее 1 моль C_4AF .

Также наблюдается значительное количество свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,406; 1,701$). Следовательно, Na_2O , связывая Al_2O_3 в $NaAlO_2$, препятствует образованию алюмоферритной фазы C_4AF . В результате этого формируется низкоалюминатный алюмоферрит кальция $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$ ($x=0...1$), а остаток CaO выделяется в свободном виде.

При изменении мольного отношения до $C_4AF^{cm} : Na_2O = 1 : 2$ (рисунок 4.3, в) происходит снижение интенсивностей рефлексов низкоалюминатного алюмоферрита кальция $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$ ($x=0...1$) ($d, \text{Å} = 7,387; 3,890; 3,693; 3,052; 2,800; 2,705; 2,675; 2,181; 2,073; 1,946; 1,884; 1,843; 1,745$), а на рентгенограмме обнаруживается алюмоферрит натрия $NaFe_{0,25}Al_{0,75}O_2$ ($d, \text{Å} = 4,349; 4,246; 2,984; 2,675; 2,644; 1,905$). Интенсивность рефлексов свободного оксида кальция увеличивается. Следовательно, при данном мольном отношении происходит взаимодействие Na_2O с Al_2O_3 , а также Na_2O с Fe_2O_3 . В результате оксид алюминия и оксид железа, которые должны пойти на образование $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$ ($x=0...1$), связываются с оксидом натрия, а остаток CaO выделяется в свободном виде. Поэтому интенсивность отражений $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$ ($x=0...1$) снижается, а интенсивность свободного CaO увеличивается.

При мольном отношении $C_4AF^{cm} : Na_2O = 1 : 3$ (рисунок 4.3, г) исчезают отражения железосодержащей фазы состава $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$ ($x=0...1$). Формируется алюмоферрит натрия состава Na_2AlFeO_4 ($d, \text{Å} = 4,341; 4,242; 3,014; 2,978; 2,745; 2,680; 2,637; 2,597; 2,493; 2,003; 1,974; 1,901; 1,785; 1,771$). Интенсивность рефлексов свободного оксида кальция увеличивается. Формирование алюмоферрита натрия состава Na_2AlFeO_4 и отсутствие алюмоферритов кальция говорят о полном взаимодействии Na_2O с Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Теоретически весь Al_2O_3 и весь Fe_2O_3 должен был прореагировать еще при соотношении $C_4AF^{cm} : Na_2O = 1 : 2$, но здесь необходимо принимать во внимание возгонку Na_2CO_3 .

При мольном отношении $C_4AF^{cm} : Na_2O = 1 : 4$ (рисунок 4.3, д) фазовый состав спека аналогичен фазовому составу при мольном отношении $C_4AF^{cm} : Na_2O = 1 : 3$. Железосодержащая фаза представлена алюмоферритом натрия Na_2AlFeO_4 ($d, \text{Å} = 4,336; 4,234; 3,014; 2,975; 2,743; 2,680; 2,634; 2,594; 2,492; 2,006; 1,975; 1,901; 1,785; 1,771$), а оксид кальция остается в свободном виде ($d, \text{Å} = 2,775; 2,403; 1,700$).

Описанные взаимодействия можно выразить реакциями:



где $x=0\dots 1$



Т.е. Na_2O при температуре до 1100°C (до ввода минерализатора F^-) влияет на процессы минералообразования, препятствуя формированию алюмоферрита кальция путем формирования алюмоферритов натрия.

Влияние K_2O на формирование C_4AF

В сырьевых материалах цементного производства помимо натриевых содержатся калиевые соли щелочных металлов. Поэтому необходимо установить влияние K_2O на формирование четырехкальциевого алюмоферрита. K_2O вводили в виде реактива K_2CO_3 квалификации «ч». Обжиг смеси с K_2CO_3 проводили при 1100°C совместно (в одной камере) со смесью с Na_2CO_3 при тех же мольных отношениях (таблица 4.1, составы № 4). Время изотермической выдержки 20 мин. Охлаждение воздушное.

Фазовый анализ полученных образцов показал наличие гидратных фаз в их составе. При мольном отношении $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$ (рисунок 4.4, а) в образцах обнаруживаются гидратные фазы: $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ($d, \text{Å} = 5,149; 4,453; 3,363; 3,143; 2,804; 2,472; 2,296; 2,039; 1,745; 1,679$), $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6)$ ($d, \text{Å} = 3,587; 3,054; 2,971; 2,607; 1,992$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d, \text{Å} = 4,912; 1,794; 1,703$). Присутствует фаза $\text{C}_{4-2x}\text{A}_{(1-x)}\text{F}$ ($x = 0..1$) ($d, \text{Å} = 7,351; 3,900; 3,696; 3,054; 2,607; 2,188; 2,069; 1,943; 1,836$), занимающая промежуточное положение по химическому составу между C_2F и C_6AF_2 (таблица 4.3). В образце присутствует некоторое количество CaO ($d, \text{Å} = 2,788; 2,408$).

Изменение мольного отношения до $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 2$ (рисунок 4.4, б) не вносит существенных изменений в составе образца. В образцах обнаруживаются гидратные фазы: $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ($d, \text{Å} = 5,137; 4,448; 3,371; 3,151; 2,804; 2,477; 2,296; 2,042; 1,742; 1,704; 1,679$), $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6)$ ($d, \text{Å} = 3,584; 3,046; 2,969; 2,611; 1,992$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d, \text{Å} = 4,950; 1,794; 1,704$), а также фаза алюмоферрит кальция $\text{C}_{4-2x}\text{A}_{1-x}\text{F}$

($x = 0..1$) ($d, \text{Å} = 7,413; 3,883; 3,693; 3,046; 2,804; 2,672; 2,611; 2,188; 2,074; 1,939; 1,836$). В образце присутствует некоторое количество CaO ($d, \text{Å} = 2,778; 2,409$). В составе наблюдается карбонат калия в виде $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($d, \text{Å} = 6,967; 3,464; 2,745; 2,332; 2,188$).

Таблица 4.3 – Сравнение межплоскостных расстояний железосодержащих фаз C_2F , C_4AF и фазы $\text{C}_{2+4x}\text{A}_x\text{F}_{2-x}$, образующейся при взаимодействии $\text{C}_4\text{AF}^{\text{см}}$ и K_2CO_3 при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $d, \text{Å}$

C_2F	$\text{C}_{2+4x}\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ ($x = 0..1$) образующаяся при мольном отношении $\text{C}_4\text{AF}^{\text{см}} : \text{K}_2\text{O}$			C_6AF_2
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	
7,450	7,351	7,413	7,387	7,330
3,910	3,900	3,883	3,893	3,880
3,708	3,696	3,693	3,686	3,675
2,959	2,971	2,969	2,969	2,945
2,803	2,804	2,804	2,812	2,801
2,718	2,705	2,705	2,705	2,687
2,687	2,673	2,672	2,672	2,658
2,614	2,607	2,611	2,609	2,589
2,190	2,188	2,188	2,187	2,170
2,085	2,069	2,074	2,075	2,060
1,950	1,943	1,939	1,945	1,937
1,888	1,883	1,883	1,876	1,870
1,850	1,836	1,836	1,841	1,820
1,746	1,745	1,742	1,746	1,740

Примечание – индекс «см» означает, что K_2O в виде реактива K_2CO_3 добавляется к смеси из реактивов CaCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , а не к ранее полученному C_4AF ; состав смеси из реактивов стехиометрически соответствует получению из нее 1 моль C_4AF

При мольном отношении $\text{C}_4\text{AF}^{\text{см}} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 3$ (рисунок 4.4, в) в образцах обнаруживаются гидратные фазы: $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ($d, \text{Å} = 5,155; 4,457; 3,366; 3,147; 2,812; 2,472; 2,296; 2,042; 1,746; 1,704; 1,682$), $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6)$ ($d, \text{Å} = 3,596; 3,046; 2,969; 2,613; 1,987$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d, \text{Å} = 4,950; 1,794; 1,704$). Алюмоферритная фаза ($d, \text{Å} = 7,387; 3,893; 3,686; 3,046; 2,812; 2,672; 2,613; 2,187; 2,075; 1,945; 1,841$) представлена фазой состава $\text{C}_{4-2x}\text{A}_{(1-x)}\text{F}$ ($x = 0..1$). В образце присутствует некоторое количество CaO ($d, \text{Å} = 2,778; 2,408$). Остается карбонат калия в виде $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($d, \text{Å} = 6,975; 3,464; 2,745; 2,332; 2,187$).

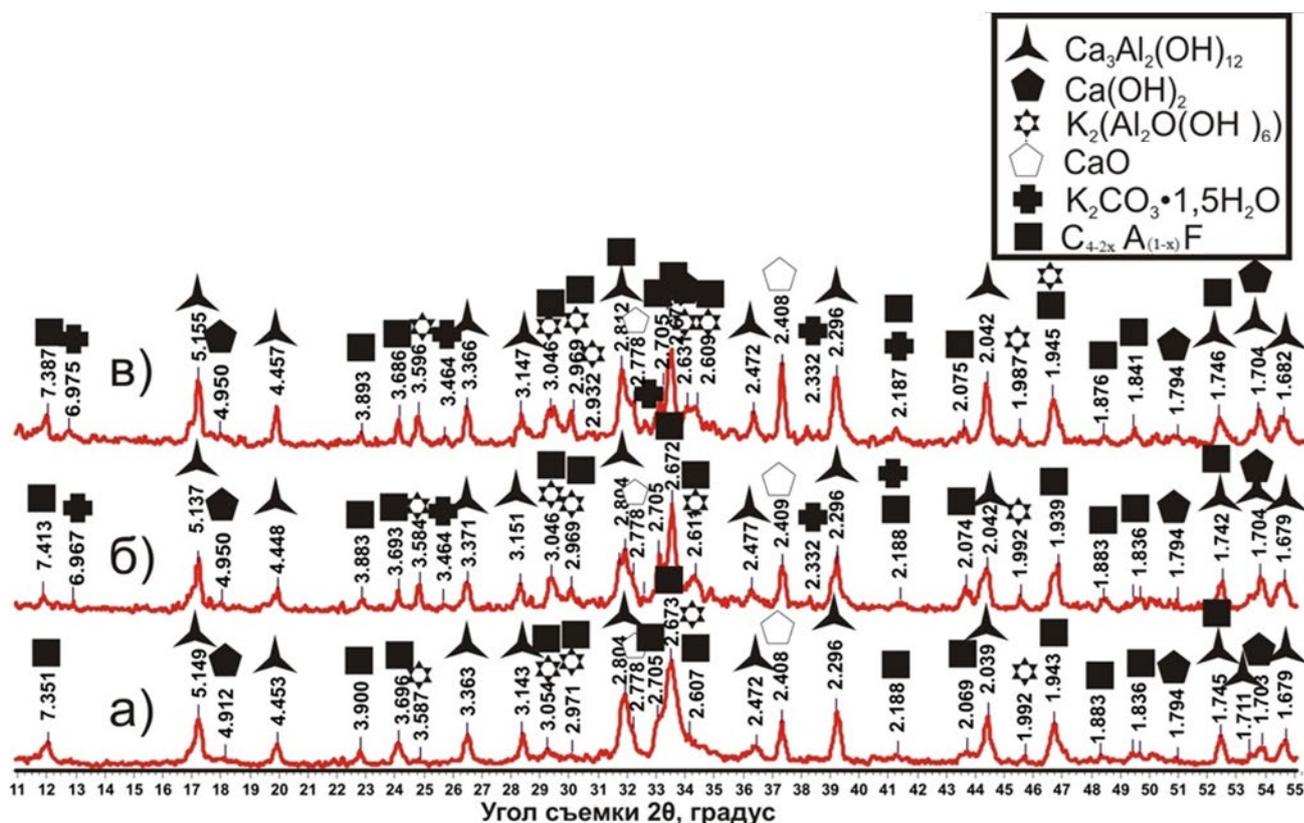
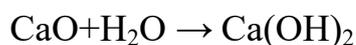
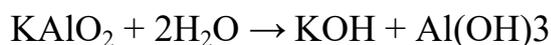
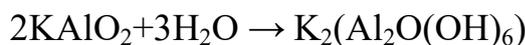
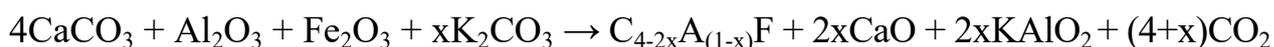


Рисунок 4.4 – Влияние K_2CO_3 на формирование C_4AF из смеси реактивов $CaCO_3$, Al_2O_3 , Fe_2O_3 (C_4AF^{CM}) при $1100\text{ }^\circ\text{C}$: а) $C_4AF^{CM} : K_2O = 1 : 1$;
 б) $C_4AF^{CM} : K_2O = 1 : 2$; в) $C_4AF^{CM} : K_2O = 1 : 3$

Описанные выше взаимодействия можно выразить реакциями:



Т.е. K_2O при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (до ввода минерализатора F^-) влияет на процессы минералообразования, препятствуя формированию алюмоферрита кальция. Возникновение гидратных фаз можно связать с поглощением влаги из воздуха гигроскопичным алюминатом калия.

Вывод:

Минерализатор R_2O в виде R_2CO_3 (Na_2CO_3 или K_2CO_3) препятствуют формированию трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита в смесях, рассчитанных на синтез C_3A или C_4AF , путем связывания Al_2O_3 и Fe_2O_3 смеси в алюминаты и алюмоферриты натрия или калия:



где $x = 0 \dots 1$



4.2 Влияние R_2O на процессы минералообразования в портландцементной сырьевой смеси с повышенным содержанием Fe_2O_3

Влияние R_2O в виде R_2CO_3 на процессы минералообразования алюминатной и алюмоферритной фаз было установлено мною для модельных сырьевых смесей, рассчитанных на получение конкретного минерала C_3A или C_4AF (глава 4.1). Для того чтобы связать данное влияние и увеличение величины белизны клинкера при отдельном вводе минерализатора, исследовано влияние R_2CO_3 на процессы минералообразования в цементной сырьевой смеси при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [121]. При данной температуре получены образцы клинкера при отдельном вводе минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O , отличающиеся наивысшим коэффициентом яркости и полным усвоением свободного оксида кальция (глава 3). В клинкере белого цемента содержится очень малое количество алюмоферритной фазы и изменение ее состава будет сложно идентифицировать. Поэтому для исследования была использована сырьевая смесь с повышенным по отношению к сырьевой смеси для получения белого цемента содержанием оксида железа. В качестве такой смеси исследовалась портландцементная сырьевая смесь на основе

реактивов CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 квалификации «ч» (см. таблицу 2.1), позволяющая получить клинкер, содержащий 4,50 % Fe_2O_3 (расчетное количество C_4AF составляет 13,67 %).

В виду того, что установленное в главе 4.1 влияние Na_2O аналогично влиянию K_2O (оба препятствуют формированию C_3A и C_4AF), то исследование влияния R_2O на процессы минералообразования осуществлялось путем ввода в сырьевую смесь Na_2CO_3 в интервале концентраций 3,50-7,00 % в пересчете на Na_2O по прокаленной массе. Такой интервал выбран, исходя из того, что для сырьевой смеси из чистых реактивов (см. таблицу 2.1) при содержании 3,50 % Na_2O во взаимодействие теоретически вступит весь оксид алюминия смеси или оксиды алюминия и железа, которые должны пойти на формирование алюмоферрита кальция. При содержании 7,00 % Na_2O обеспечивается его избыток, и во взаимодействие с ним теоретически вступит весь оксид алюминия и весь оксид железа смеси. Обжиг образцов осуществлялся при температуре 1300 °С. Образцы накрывались сверху платиновыми тиглями для уменьшения испарения Na_2O . Охлаждение образцов воздушное.

При температуре 1300 °С в образцах из сырьевой смеси без добавок (рисунок 4.5, а) наблюдаются следующие особенности. Образование фазы алита не происходит. Алюмоферритная фаза представлена в виде алюмоферрита кальция, близкого по составу к четырехкальциевому алюмоферриту ($d, \text{Å} = 7,290; 3,656; 2,678; 2,643; 2,056; 1,932; 1,820$). Алюминатная фаза представлена трехкальциевым алюминатом ($d, \text{Å} = 4,073; 2,698; 1,910$). Вследствие произошедшего $\beta \rightarrow \gamma$ перехода белит представлен двумя модификациями: $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ($d, \text{Å} = 4,332; 3,831; 3,358; 3,018; 2,753; 2,456; 1,910; 1,804$) и модификацией $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($d, \text{Å} = 3,234; 2,881; 2,790; 2,753; 2,616; 2,456; 2,325; 2,284; 2,192; 2,172; 2,132; 2,027; 1,989$). Наблюдается свободный оксид кальция ($d, \text{Å} = 2,790; 2,409; 1,702$), а также некоторое количество Ca(OH)_2 ($d, \text{Å} = 4,988; 3,121; 2,643; 1,804$).

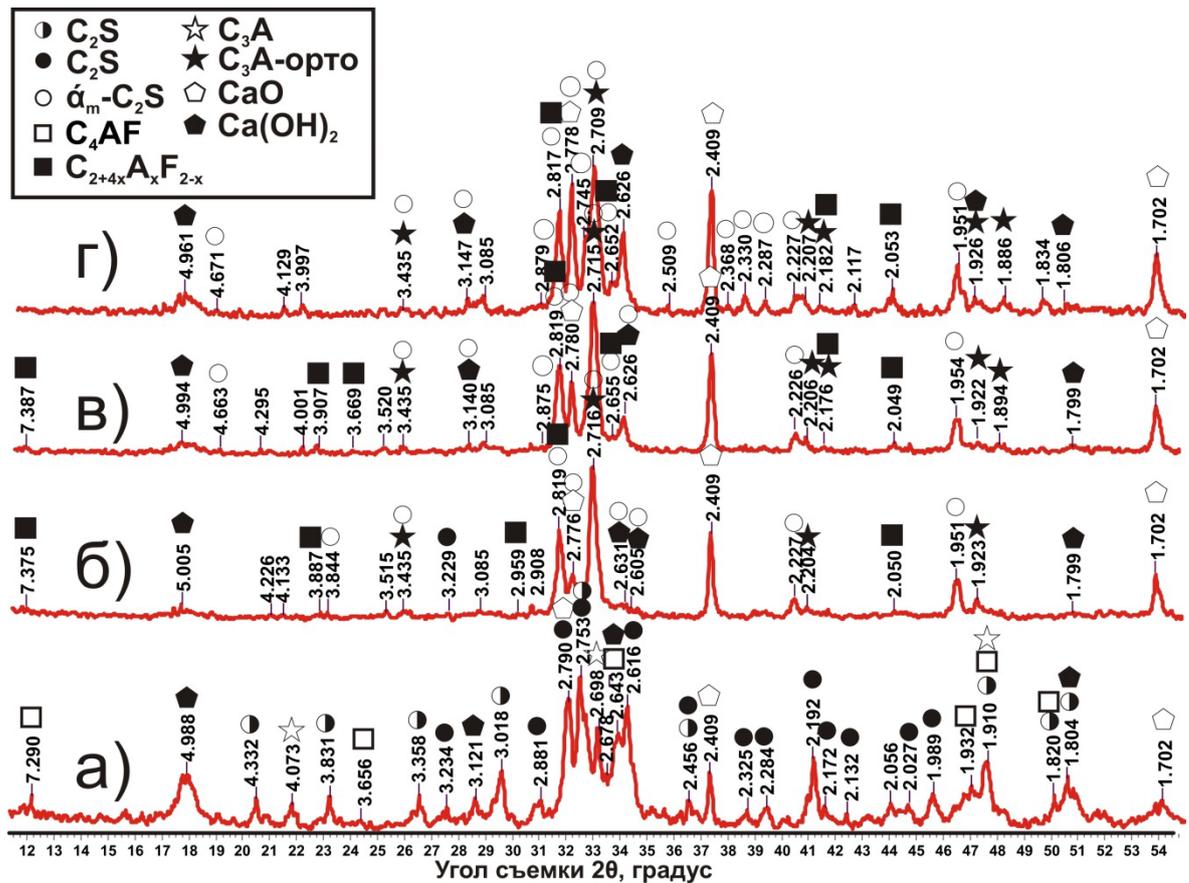


Рисунок 4.5 – Влияние Na_2O на фазовый состав клинкера

($\text{KH} = 0,93$; $n = 2,18$; $p = 1,24$) при $1300\text{ }^\circ\text{C}$:

а) смесь без добавок; б) ввод $3,50\%$ Na_2O ; в) ввод $5,00\%$ Na_2O ; г) ввод $7,00\%$ Na_2O

Ввод в данную смесь $3,50\%$ Na_2O (рисунок 4.5, б) вызывает стабилизацию $\alpha'_m\text{-C}_2\text{S}$ ($d, \text{Å} = 3,844; 2,819; 2,776; 2,716; 2,631; 2,227; 1,951$). Алюмоферрит кальция ($d, \text{Å} = 7,387; 3,877; 3,060; 2,819; 2,050$) представлен $\text{C}_{4-2x}\text{A}_{(1-x)}\text{F}$ ($x = 0 \dots 1$), занимающим промежуточное положение по химическому составу между C_2F и C_6AF_2 (таблица 4.4). При этом интенсивность алюмоферрита кальция по отношению к контрольному составу снижается. Вследствие внедрения Na_2O в трехкальциевый алюминат образуется трехкальциевый алюминат орторомбической модификации (C_3A $d, \text{Å} = 2,716; 2,204; 1,923$) Интенсивность рефлексов $\text{CaO}_{\text{св}}$ ($d, \text{Å} = 2,776; 2,409; 1,702$) возрастает. В составе образца имеется некоторое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d, \text{Å} = 5,005; 2,631$).

Таблица 4.4 – Сравнение межплоскостных расстояний железосодержащих фаз C_2F , C_6AF_2 и низкоалюминатной железосодержащей фазы, образующейся при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в цементной сырьевой смеси, приготовленной из чистых реактивов, Å

C_2F	$C_{4-2x}A_{(1-x)}F_x$ ($x = 0 \dots 1$) образующаяся при вводе Na_2CO_3 в количестве, которому соответствует мольное отношение			C_6AF_2
	3,50 % Na_2O $C_4AF:Na_2O=1:2,01$	5,00 % Na_2O $C_4AF:Na_2O=1:2,87$	7,00 % Na_2O $C_4AF:Na_2O=1:4,01$	
7,450	7,375	7,387	-	7,330
3,910	3,887	3,907	-	3,880
3,708	-	3,669	-	3,675
2,959	2,959	-	-	2,945
2,803	2,819	2,819	2,817	2,801
2,718	-	-	-	2,687
2,687	-	2,655	2,652	2,658
2,614	2,605	-	-	2,589
2,190	-	2,176	2,182	2,170
2,085	2,050	2,049	2,053	2,060
1,950	-	-	-	1,937
1,888	-	-	-	1,870
1,850	-	-	-	1,820
1,746	-	-	-	1,740

Примечания

1. Модульные характеристики сырьевой смеси: $KH = 0,93$; $n = 2,18$; $p = 1,24$

2. Мольное отношение $C_4AF:Na_2O$ представляет мольное отношение расчетного количества C_4AF , образующегося при обжиге смеси, и Na_2O , вводимого в виде Na_2CO_3

Ввод 5,00 % Na_2O (рисунок 4.5, в) вызывает рост интенсивности пиков α'_m-C_2S ($d, \text{Å} = 4,663; 3,435; 3,140; 2,875; 2,819; 2,780; 2,655; 2,626; 1,954$). Алюмоферритная фаза ($d, \text{Å} = 7,387; 3,907; 3,669; 2,819; 2,655; 2,176; 2,049$) представлена алюмоферритом кальция состава $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$ ($x = 0 \dots 1$). Аллюминатная фаза представлена C_3A орторомбической модификации ($d, \text{Å} = 3,435; 2,715; 2,206; 2,176; 1,922; 1,894$). Интенсивность отражений свободного оксида кальция немного увеличивается ($d, \text{Å} = 2,780; 2,409; 1,702$). Наблюдается некоторое количество $Ca(OH)_2$: ($d, \text{Å} = 4,994; 3,140; 2,626; 1,799$), возникшее вследствие поглощения влаги из воздуха при хранении образцов.

При вводе Na_2O в количестве 7,00 % (рисунок 4.5, г) в составе образца наблюдается $\alpha'_m\text{-C}_2\text{S}$ ($d, \text{Å} = 4,671; 3,435; 3,147; 2,879; 2,817; 2,778; 2,709; 2,652; 2,509; 2,368; 2,330; 2,287; 2,227; 1,951$). Аллюминатная фаза представлена трехкальциевым аллюминатом орторомбической модификации ($d, \text{Å} = 3,435; 2,709; 2,652; 2,207; 2,182; 1,926; 1,886$). Отражения аллюмоферрита кальция $\text{C}_{4-2x}\text{A}_{(1-x)}\text{F}$ ($d, \text{Å} = 2,817; 2,652; 2,182; 2,053$) отсутствуют на 12° (таблица 4.4). Интенсивность отражений свободного оксида кальция увеличивается ($d, \text{Å} = 2,778; 2,409; 1,702$). Наблюдается некоторое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$: ($d, \text{Å} = 4,961; 3,147; 2,626; 1,806$), возникшее вследствие поглощения влаги из воздуха при хранении образцов.

Стоит отметить, что соединений, таких как аллюминаты, ферриты, или аллюмоферриты натрия не удалось идентифицировать. Возможно, их не удалось идентифицировать ввиду высокой интенсивности силикатных фаз. Но можно увидеть, что происходит изменение состава аллюмоферрита кальция и уменьшение его количества подобно тому, как это наблюдалось в смесях, рассчитанных на формирование только минерала C_4AF при вводе R_2O , (глава 4.1). С другой стороны даже при избытке Na_2O (рисунок 4.5, г) трехкальциевый аллюминат остается стабильным, но изменяет свою модификацию за счет внедрения Na_2O в его структуру. Это говорит о том, что при 1300°C Na_2O оказывает воздействие в первую очередь на формирование аллюмоферритной фазы клинкера.

Предположим, что в исследуемой в данной главе смеси уменьшение количества аллюмоферрита кальция достигается, за счет формирования вместо аллюмоферрита кальция аллюмоферрита натрия. Аллюмоферрит натрия обладает более светлой окраской, чем четырехкальциевый аллюмоферрит (рисунок 4.6). Принимая во внимание данный факт, а также взаимодействия, описанные в главе 4.1, процессы минералообразования в цементной сырьевой смеси с R_2O должны сопровождаться увеличением содержания свободного оксида кальция и увеличением коэффициента яркости клинкера.



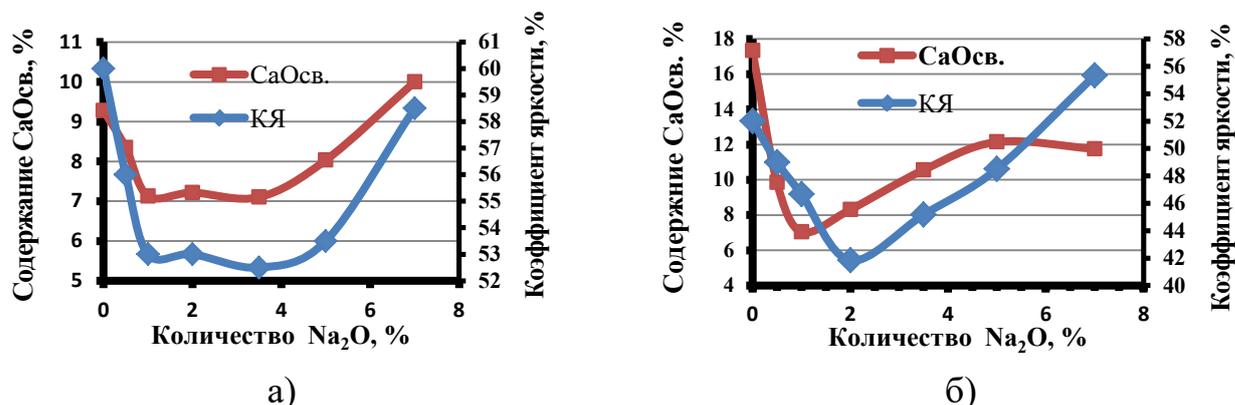
а)

б)

Рисунок 4.6 – Цвет железосодержащих фаз при полном синтезе в лабораторной печи:

а) $\text{Na}_2\text{AlFeO}_4$; б) C_4AF

Исследуя смеси с содержанием 0,00-7,00 % Na_2O при температурах обжига 1250 и 1300 °С [122] можно отметить следующие особенности, которые возникают в зависимости от количества введенного Na_2O (рисунок 4.7).



а)

б)

Рисунок 4.7 – Влияние Na_2CO_3 на содержание $\text{CaO}_{\text{св.}}$ и величину коэффициента яркости образцов клинкера ($\text{KH}=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$), полученного при температуре: а) 1250 °С; б) 1300 °С

При температуре 1250 °С (рисунок 4.7, а) в интервале концентраций 0,00-3,50 % Na_2O происходит уменьшение коэффициента яркости и содержания $\text{CaO}_{\text{св.}}$. В интервале концентраций 3,50-7,00 % Na_2O происходит резкое увеличение содержания свободного оксида кальция и увеличение коэффициента яркости клинкера.

При температуре обжига 1300 °С (рисунок 4.7, б) в интервале концентраций от 0,00 до 2,00 % Na_2O происходит снижение коэффициента яркости клинкера и уменьшение содержания свободного оксида кальция. При достижении 3,50-7,00 % Na_2O наблюдается рост коэффициента яркости и содержания $\text{CaO}_{\text{св.}}$.

Уменьшение содержания $\text{CaO}_{\text{св.}}$ при введении до 2,00 % Na_2O обусловлено тем, что наличие Na_2CO_3 способствует взаимодействию SiO_2 и CaO [96]. Сырьевая смесь на основе чистых реактивов без Na_2O при температуре 1300°C (рисунок 4.8) характеризуется некоторым количеством непрореагировавшего реактива SiO_2 ($d, \text{Å} = 3,358$). При вводе 2,00 % Na_2O в виде Na_2CO_3 непрореагировавший SiO_2 полностью исчезает, что доказывает вышестоящее утверждение. Уменьшение содержания белых кристаллов свободного оксида кальция влечет за собой сопутствующее уменьшение коэффициента яркости клинкера.

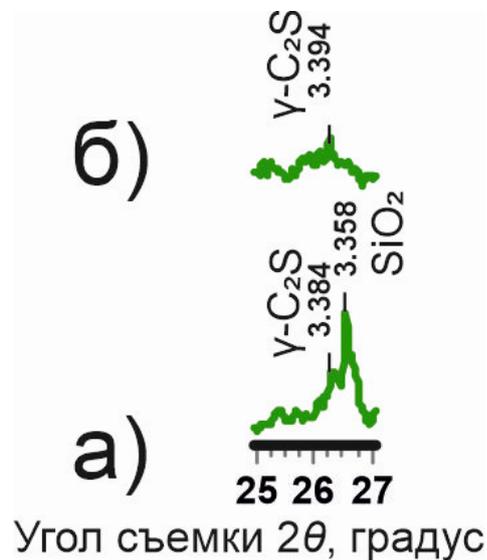


Рисунок 4.8 – Влияние Na_2O на связывание SiO_2 в смеси на основе чистых реактивов при температуре 1300 °С: а) без добавок; б) 2,00 % Na_2O

Для рассматриваемой сырьевой смеси (таблица 2.1) количество 3,50 % Na_2O соответствует тому количеству (3,49 % Na_2O), которое необходимо для полного связывания оксида алюминия и оксида железа, которые должны расходоваться на формирование алюмоферрита кальция, в алюмоферрит натрия. Т.е. при концентрации 3,50 % Na_2O и выше достигается стехиометрическое соотношение достаточное для реакций формирования алюмоферрита натрия (глава 4.1), протекающих с уменьшением количества алюмоферрита кальция и выделением $\text{CaO}_{\text{св.}}$. Увеличение коэффициента яркости и увеличение содержания свободного

оксида кальция при постоянной температуре 1300 °С при вводе 3,50-7,00 % Na₂O (рисунок 4.7), сопровождающееся уменьшением количества алюмоферрита кальция (рисунок 4.5) в отсутствие иных железосодержащих фаз, а также в отсутствие формирования алита, подтверждает формирование алюмоферрита натрия вместо алюмоферрита кальция в цементной сырьевой смеси с R₂O. Следовательно доказано, что до 1300 °С влияние минерализатора R₂O на процессы минералообразования способствует увеличению коэффициента яркости клинкера при обжиге цементных смесей.

Выводы:

1) Минерализатор R₂O при температуре 1300 °С влияет на процессы минералообразования в цементной сырьевой смеси, препятствуя формированию алюмоферрита кальция в клинкере. При соотношении образующегося по расчету четырехкальциевого алюмоферрита и C₄AF : Na₂O = 1 : 2,01 вместо обычного алюмоферрита кальция в клинкере формируется алюмоферрит натрия и алюмоферрит кальция C_{4-2x}A_(1-x)F (x = 0...1), занимающий промежуточное положение по химическому составу между C₂F и C₆AF₂. При увеличении количества Na₂O происходит снижение количества алюмоферрита кальция C_{4-2x}A_(1-x)F в клинкере вплоть до исчезновения его аналитических рефлексов при C₄AF : Na₂O = 1 : 4,01.

2) Влияние минерализатора R₂O на процессы минералообразования путем изменения состава и количества алюмоферрита кальция посредством формирования вместо него алюмоферрита натрия обуславливает увеличение коэффициента яркости клинкера.

4.3 Влияние CaF_2 на процессы минералообразования в портландцементной сырьевой смеси с повышенным содержанием Fe_2O_3

Одной из возможных причин увеличения коэффициента яркости клинкера при отдельном вводе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O является воздействие иона фтора в составе минерализаторов на процессы минералообразования. По полученным ранее результатам (глава 3) в образцах клинкера, отличающихся наивысшим коэффициентом яркости отсутствует алюмоферрит кальция (даже в смесях для серого портландцемента) и присутствует майенит.

По литературным данным [67] при вводе в портландцементную сырьевую смесь (традиционный ввод минерализатора) фторид кальция активизирует твердофазные реакции синтеза белита, а также интенсифицирует жидкофазный синтез алита. С другой стороны фториды препятствуют образованию C_3A [73] и высокоалюминатных алюмоферритов кальция. Тороповым Н.А. и Скуе Е.Р. установлена диссоциация алюмоферритов кальция в присутствии солей фтора [68]. Согласно этим исследованиям в присутствии CaF_2 даже уже сформировавшийся алюмоферрит кальция распадался с выделением фазы C_6AF_2 и C_5A_3 (C_{12}A_7). В данном случае можно провести аналогию с отдельным вводом минерализатора, когда минерализатор вводится в температурную область $1100\text{ }^\circ\text{C}$, в которой уже сформирована часть минералов. Поэтому влияние фторида кальция на процессы минералообразования в клинкере при отдельном вводе минерализатора требует исследования.

В клинкере белого портландцемента содержится очень малое количество алюмоферритной фазы и изменение ее состава будет сложно идентифицировать. Поэтому для исследования была использована сырьевая смесь для получения серого портландцементного клинкера.

Минерализатор CaF_2 вводился отдельным способом в сырьевую смесь из чистых реактивов (см. таблицу 2.1). Согласно данным Окорокова С.Д. разрушение алюмоферритной фазы проявляется при вводе 1,00 % CaF_2 и усиливается при увеличении содержания CaF_2 до 5,00 %. Поэтому фторид кальция вводился в количестве 0,00; 1,50; 3,50; 5,00 % отдельным способом в температурную зону 1100 °С. В данном исследовании вводился только фторид кальция для оценки его индивидуального влияния. Ввод R_2O для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов не производился.

Обжиг проводился при температуре 1300 и 1350 °С, при которых уже завершаются процессы минералообразования в белом портландцементном клинкере при отдельном вводе минерализаторов (глава 3). Время изотермической выдержки 20 минут. Охлаждение воздушное.

При температуре 1300 °С в составе без минерализатора (рисунок 4.9, а) алюмоферрит кальция представлен фазой, близкой по химическому составу к C_4AF ($d, \text{Å} = 7,249; 3,645; 2,678; 2,635; 2,045; 1,920$). Алюминатная фаза представлена фазой C_3A ($d, \text{Å} = 4,073; 2,700; 1,910$). Вследствие произошедшего $\beta \rightarrow \gamma$ перехода в составе образца наблюдаются $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ($d, \text{Å} = 5,659; 4,332; 4,073; 3,831; 3,018; 2,753; 2,456; 1,910, 1,804; 1,759$) и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($d, \text{Å} = 3,234; 2,881; 2,790; 2,753; 2,616; 2,456; 2,284; 2,192; 2,172; 2,132; 2,028; 1,989$).

Необходимо отметить, что формирования алита в клинкере при данной температуре не наблюдается. Поэтому интенсивность рефлексов свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,409; 1,702$) очень высокая.

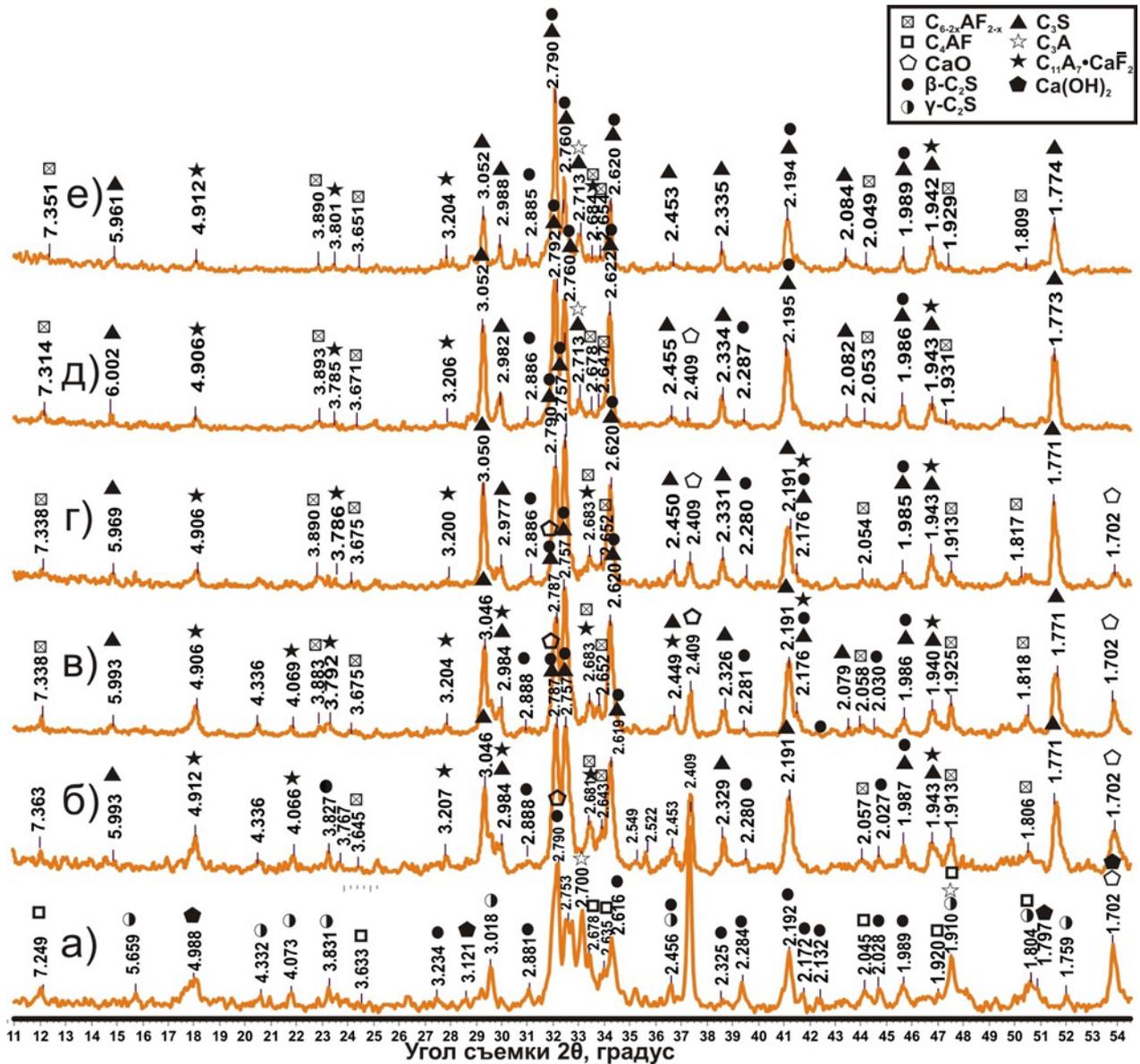


Рисунок 4.9 – Влияние отдельного ввода фторида кальция на процессы минералообразования в цементной сырьевой смеси

(КН=0,93; n=2,18; p=1,24) при 1300 °С:

- а) без минерализатора; б) 1,00 % CaF₂; в) 1,50 % CaF₂; г) 2,00 % CaF₂;
 д) 3,50 % CaF₂; е) 5,00 % CaF₂

При температуре обжига 1300 °С при вводе 1,00 % CaF₂ отдельным способом (рисунок 4.9, б) происходит смещение состава алюмоферрита кальция до алюмоферрита C_{6-2x}AF_{2-x} (x=0...1) (d, Å = 7.363; 3,645; 2,790; 2,681; 2,643; 2,057; 1,913; 1,806), который занимает промежуточное положение между C₄AF и C₆AF₂ и располагается ближе к C₄AF (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Сравнение межплоскостных расстояний фаз C_6AF_2 , C_4AF и фазы $C_{6-2x}AF_{2-x}$, образующейся при температуре обжига 1300 °С при отдельном вводе CaF_2 в смесь для получения клинкера из чистых реактивов ($KH=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$), Å

C_6AF_2	алюмоферрит кальция $C_{6-2x}AF_{2-x}$ ($x=0...1$) образующийся при, отдельном вводе					C_4AF
	1,00 % CaF_2	1,50 % CaF_2	2,00 % CaF_2	3,50 % CaF_2	5,00 % CaF_2	
7,33	7,363	7,338	7,338	7,314	7,351	7,24
3,88	-	3,883	3,890	3,893	3,890	-
3,675	3,645	3,675	3,675	3,671		3,63
2,945	-	-	-	-		3,39
2,801	2,790	2,787	2,790	2,792	2,790	2,77
2,687	2,681	2,683	2,683	2,678	2,684	2,67
2,658	2,643	2,652	2,652	2,647	2,654	2,63
2,589	-	-		-	-	2,57
2,17	-	2,176	2,176	-	2,176	2,43
2,06	2,057	2,058	2,057	2,053	2,049	2,04
1,937	1,913	1,940	1,943	1,931	1,942	1,92
1,87	-	-	-	-	-	1,86
1,82	1,806	1,818		-	-	1,81

Алюминатная фаза представлена фтормайнитом ($d, \text{Å} = 4,912; 4,066; 3,207; 2,984; 2,681; 1,943$). Силикатные фазы представлены белитом ($d, \text{Å} = 3,827; 2,888; 2,787; 2,757; 2,619; 2,280; 2,027; 1,987$) и образующимся вследствие ввода фторида кальция C_3S ($d, \text{Å} = 5,993; 3,046; 2,984; 2,787; 2,757; 2,619; 2,453; 2,329; 2,191; 1,987; 1,943; 1,771$). Интенсивность рефлексов свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,787; 2,409; 1,702$) снижается.

При температуре обжига 1300 °С при вводе 1,50 % CaF_2 отдельным способом (рисунок 4.9, в) происходит смещение состава алюмоферрита кальция ($d, \text{Å} = 7,338; 3,883; 3,675; 2,683; 2,652; 2,058$) к алюмоферриту $C_{6-2x}AF_{2-x}$ ($x=0...1$), который занимает промежуточное положение по составу между C_4AF и C_6AF_2 и располагается близко к C_6AF_2 (таблица 4.5). Алюминатная фаза представлена фтормайнитом $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ($d, \text{Å} = 4,906; 3,792; 3,204; 2,683$). Силикатные фазы представлены C_2S ($d, \text{Å} = 2,888; 2,787; 2,755; 2,620; 2,281; 2,191; 2,176; 1,986$) и

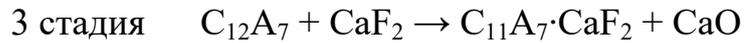
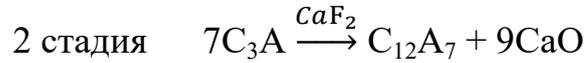
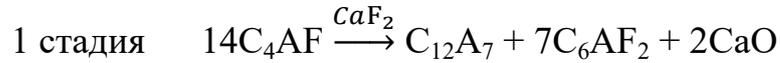
C_3S ($d, \text{Å} = 5,993; 3,046; 2,984; 2,787; 2,755; 2,620; 2,449; 2,326; 2,191; 2,176; 2,079; 1,986; 1,940; 1,771$). Интенсивность рефлексов свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,409; 1,702$) ниже, чем при вводе 1,00 % CaF_2 .

При температуре 1300 °C при вводе 2,00 % CaF_2 отдельным способом (рисунок 4.9, г) алюмоферритная фаза ($d, \text{Å} = 7,388; 3,675; 2,790; 2,683; 2,652; 2,176; 2,057; 1,943$) представлена фазой $C_{6-2x}AF_{2-x}$ ($x=0...1$), которая занимает промежуточное положение по составу между C_4AF и C_6AF_2 и располагается близко к C_6AF_2 . Алюминатная фаза представлена фазой $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ($d, \text{Å} = 4,906; 3,786; 3,200; 2,683; 2,176; 1,943$). Силикатные фазы представлены алитом ($d, \text{Å} = 5,969; 3,890; 3,050; 2,977; 2,790; 2,757; 2,620; 2,450; 2,331; 2,191; 1,985; 1,943; 1,771$). Интенсивность рефлексов свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,409; 1,702$) ниже, чем при вводе 1,50 % CaF_2 .

При температуре 1300 °C при вводе 3,50 % CaF_2 (рисунок 4.9, д) состав алюмоферрита кальция ($d, \text{Å} = 7,314; 3,671; 2,678; 2,647; 2,053; 1,931$) представлен фазой $C_{6-2x}AF_{2-x}$ ($x=0...1$), занимающей промежуточное положение между C_6AF_2 и C_4AF (таблица 4.5). Количество фтормайнита $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ($d, \text{Å} = 4,906; 3,785; 3,206; 2,678$) снижается, что можно увидеть по снижению интенсивности отражений данной фазы. Присутствует некоторое количество C_3A ($d, \text{Å} = 2,713$). Интенсивность отражений алита увеличивается ($d, \text{Å} = 6,002; 3,052; 2,982; 2,792; 2,760; 2,622; 2,455; 2,334; 2,195; 2,082; 1,986; 1,943; 1,773$). Отражения свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,409; 1,702$) практически отсутствуют.

При температуре обжига 1300 °C при вводе 5,00 % CaF_2 (рисунок 4.9, е) алюмоферрит кальция представлен фазой $C_{6-2x}AF_{2-x}$ ($x=0...1$), занимающей по составу промежуточное положение между C_6AF_2 и C_4AF (таблица 4.5). Наблюдается некоторое количество фтормайнита ($d, \text{Å} = 4,912; 3,204; 2,684; 1,942$) трехкальциевого алюмината ($d, \text{Å} = 2,713$). Силикатные фазы представлены алитом ($d, \text{Å} = 5,961; 3,890; 3,052; 2,988; 2,790; 2,760; 2,713; 2,620; 2,453; 2,355; 2,194; 2,084; 1,989; 1,942; 1,774$)

Присутствующий на рентгенограммах фтормайнит является следствием воздействия фторида кальция на алюмоферритную и алюминатную фазу клинкера. Это можно выразить уравнениями:



При обжиге сырьевой смеси из чистых реактивов (см. таблицу 2.1) на 100г клинкера теоретически должно образоваться 13,67 г (0,028 моль) C_4AF и 7,13 г (0,026 моль) C_3A . Согласно указанным выше реакциям из 0,028 моль C_4AF может образоваться 0,002 моль C_{12}A_7 , а из 0,026 моль C_3A – 0,0037 моль C_{12}A_7 . Тогда в сумме для взаимодействия с 0,0057 моль C_{12}A_7 необходимо 0,0057 моль или 0,45 г CaF_2 . Т.е. того количества фторида кальция, который вводится в составы для обжига (1,00-5,00 %), достаточно для перевода всего количества C_4AF и C_3A в $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$.

При температуре 1350 °С в интервале концентраций 1,00-5,00 % вводимого отдельным способом фторида кальция состав алюмоферрита кальция аналогичен составу алюмоферрита кальция при температуре обжига 1300 °С, а общий фазовый состав претерпевает изменения (рисунок 4.10).

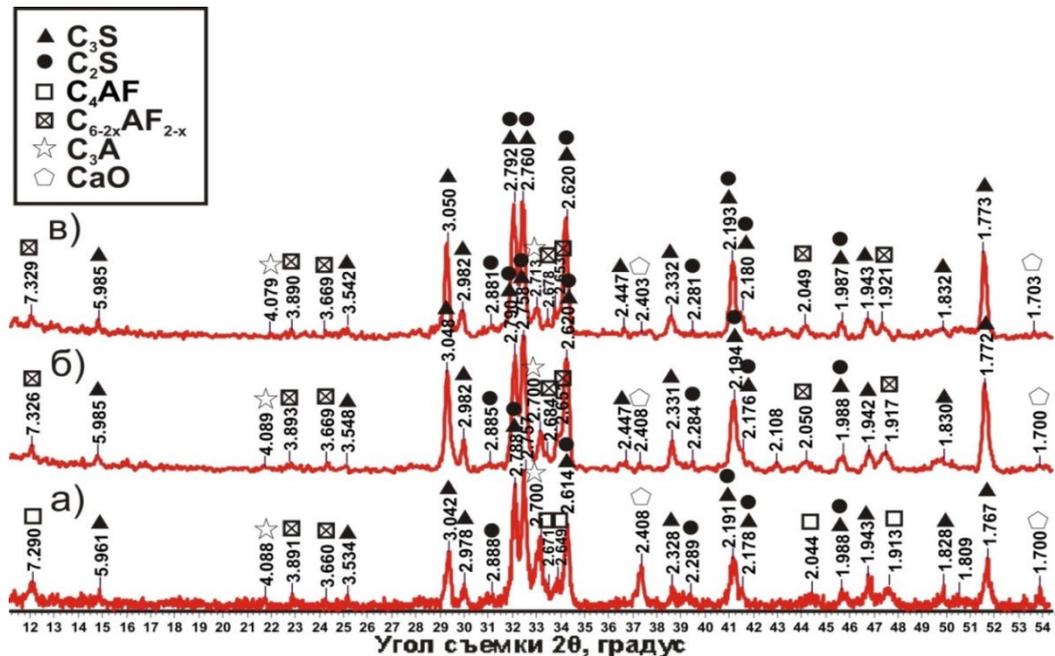


Рисунок 4.10 – Фазовый состав образцов клинкера (КН=0,93; n=2,18; p=1,24), полученных при 1350 °С отдельным вводом фторида кальция в количестве:

а) без добавок; б) 1,50 % CaF_2 ; в) 3,50 % CaF_2

При температуре 1350 °С в составе без добавок (рисунок 4.10, а) алюмоферритная фаза представлена четырехкальциевым алюмоферритом ($d, \text{Å} = 7,290; 3,660; 2,671; 2,649; 2,044; 1,913$). Алюминатная фаза представлена трехкальциевым алюминатом ($d, \text{Å} = 4,088; 2,700$). Силикатные фазы представлены алитом ($d, \text{Å} = 5,961; 3,891; 3,534; 3,042; 2,978; 2,788; 2,614; 2,328; 2,191; 2,178; 1,988; 1,828; 1,767$) и белитом ($d, \text{Å} = 2,888; 2,788; 2,614; 2,289; 2,191; 2,178; 1,988$). Наблюдаются интенсивные отражения свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,408; 1,700$).

При температуре обжига 1350 °С ввод 1,50 % CaF_2 отдельным способом (рисунок 4.10, б) смещает состав алюмоферритной фазы к составу $\text{C}_{6-2x}\text{AF}_{2-x}$ ($x = 0 \dots 1$) ($d, \text{Å} = 7,326; 3,669; 2,684; 2,651; 2,050$), занимающему промежуточное положение между C_4AF и C_6AF_2 (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Сравнение межплоскостных расстояний фаз C_6AF_2 , C_4AF и фазы $\text{C}_{6-2x}\text{AF}_{2-x}$, образующейся при температуре обжига 1350 °С при отдельном вводе CaF_2 в смесь для получения клинкера из чистых реактивов ($\text{KH}=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$), Å

C_6AF_2	Алюмоферрит кальция $\text{C}_{6-2x}\text{AF}_{2-x}$, ($x=0 \dots 1$) образующийся при отдельном вводе минерализатора		C_4AF
	1,50 % CaF_2	3,50 % CaF_2	
7,33	7,326	7,329	7,24
3,88	3,893	3,890	-
3,675	3,669	3,669	3,63
2,945	-	-	3,39
2,801	2,790	2,792	2,77
2,687	2,684	2,678	2,67
2,658	2,651	2,653	2,63
2,589	-	-	2,57
2,17	2,176	2,180	2,43
2,06	2,050	2,049	2,04
1,937	1,917	1,921	1,92

Алюминатная фаза представлена трехкальциевым алюминатом ($d, \text{Å} = 4,089; 2,700$). Отражений майенита не наблюдается. Это связано с тем, что майенит не устойчив вблизи температуры 1350°C . Интенсивность отражений алита ($d, \text{Å} = 3,893; 3,548; 3,048; 2,982; 2,790; 2,758; 2,620; 2,447; 2,331; 2,194; 2,176; 1,988; 1,942; 1,830$) увеличивается, а белита ($d, \text{Å} = 2,885; 2,790; 2,758; 2,620; 2,284; 2,194; 2,176; 1,988$) снижается. Интенсивность отражений свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,408; 1,700$) низкая.

При отдельном вводе $3,50\%$ CaF_2 (рисунок 4.10, в) алюмоферрит кальция представлен фазой $\text{C}_{6-2x}\text{AF}_{2-x}$ ($x = 0 \dots 1$) ($d, \text{Å} = 7,329; 3,669; 2,678; 2,653; 2,049$). Алюминатная фаза представлена трехкальциевым алюминатом ($d, \text{Å} = 4,079; 2,713$). Интенсивность силикатных фаз: алита ($d, \text{Å} = 5,985; 3,890; 3,542; 3,050; 2,982; 2,792; 2,760; 2,620; 2,447; 2,332; 2,193; 2,180; 1,987; 1,943; 1,832; 1,773$) и белита ($2,881; 2,792; 2,760; 2,620; 2,281; 2,193; 2,180; 1,987$) не изменяется. Свободный оксид кальция практически отсутствует ($d, \text{Å} = 2,403; 1,703$).

Исходя из полученных выше данных, можно заключить, что фторид кальция, введенный отдельным способом, помимо интенсификации образования алита, разлагает алюмоферрит кальция и обуславливает формирование фтормайенита. Это согласуется с данными Торопова. Подобное влияние на процессы минералообразования должно отразиться на величине коэффициента яркости клинкера, т.к. алюмоферриты кальция являются наиболее окрашивающей фазой клинкера.

Проведенные исследования [123] показали, что для сырьевой смеси из чистых реактивов, содержащей $4,50\%$ Fe_2O_3 по клинкеру, при обжиге наблюдаются следующие особенности изменения коэффициента яркости.

При температуре обжига 1300°C (рисунок 4.11, а) в интервале ввода $0,00-0,73\%$ CaF_2 происходит незначительное снижение коэффициента яркости клинкера от $46,5\%$ до 46% и снижение содержания свободного оксида кальция от $12,73\%$ до $7,83$. При достижении $1,00-1,50\%$ CaF_2 происходит рост коэффициента

яркости клинкера, а снижение содержания свободного оксида кальция замедляется. Максимальное значение коэффициента яркости (КЯ = 48 %) наблюдается при 1,50 % CaF_2 и превышает значение у состава без добавок (КЯ = 46 %). При этом содержание свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св.}}$ = 6,77 %) на 5,96 % меньше, чем в контрольном образце ($\text{CaO}_{\text{св.}}$ = 12,73 %). С увеличением концентрации минерализатора более 1,50 % CaF_2 коэффициент яркости падает. Минимальное значение коэффициента яркости (КЯ = 34,5 %) и минимальное содержание свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св.}}$ = 1,72 %) наблюдаются при вводе 3,50 % CaF_2 . Визуально образцы не отличались друг от друга и имели черновато-серый цвет.

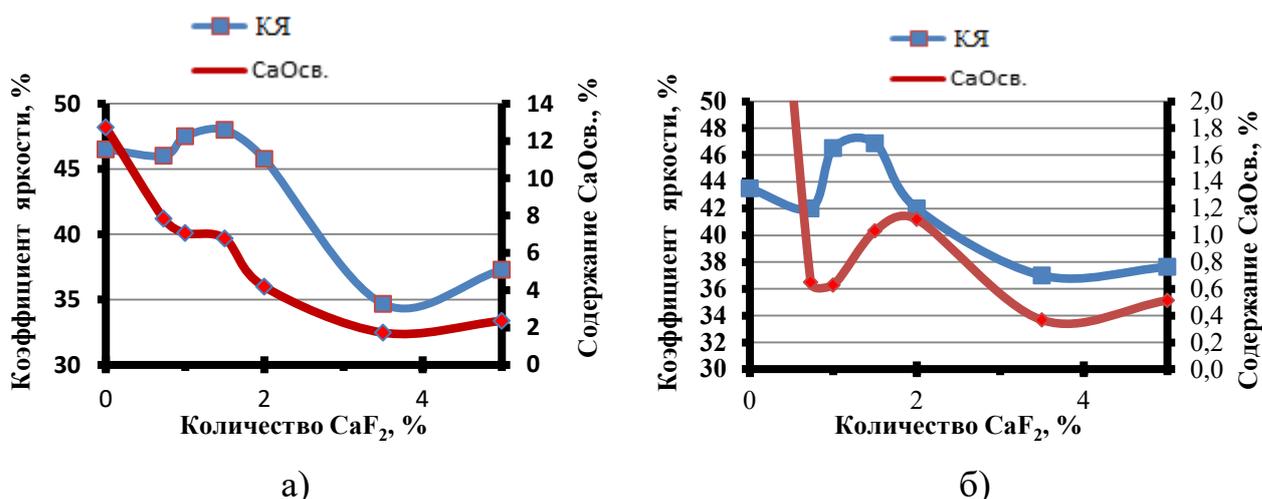


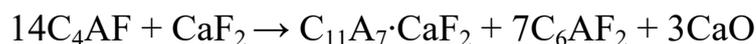
Рисунок 4.11 – Влияние отдельного ввода CaF_2 на коэффициент яркости (КЯ) клинкера ($\text{КН}=0,93$; $n=2,18$; $p=1,24$) и содержание свободного оксида кальция в нем: а) при 1300 °С; б) при 1350 °С

При температуре обжига 1350 °С (рисунок 4.11, б) возникает аналогичная ситуация. В интервале ввода 0,00-0,73 % CaF_2 происходит снижение коэффициента яркости клинкера от 43,5 до 42 %. При достижении 1,00-1,50 % CaF_2 коэффициент яркости возрастает. Максимальное значение коэффициента яркости (КЯ = 47 %) наблюдается при введении 1,50 % CaF_2 и превышает значение коэффициента яркости состава без добавок на 3,5 абс. % Минимальное значение коэффициента яркости (КЯ = 37 %) наблюдается при 3,50 % CaF_2 .

В рассмотренных образцах при температурах обжига 1300 и 1350 °С величина коэффициента яркости практически полностью согласуется с содержанием свободного оксида кальция. Поэтому можно предположить, что снижение коэффициента яркости происходит за счет уменьшения количества белых кристаллов свободного оксида кальция. Примечательна область концентраций вблизи 1,50 % CaF₂, в которой на фоне общей динамики снижения коэффициента яркости, происходит его возрастание до точки максимума. При этом в данной области содержание свободного оксида кальция перестает интенсивно снижаться (при 1300 °С) и даже возрастает (при 1350 °С). Эти явления можно связать с полученными выше данными: при вводе 1,50 % CaF₂ наблюдается максимальная степень диссоциации алюмоферрита кальция с образованием C_{6-2x}AF_{2-x} (x = 0...1), близкого по составу к C₆AF₂ и выделением белых кристаллов алюминатов кальция и свободного оксида кальция. При дальнейшем увеличении содержания CaF₂ образовался алюмоферрит кальция, более близкий к C₄AF, чем к C₆AF₂. Это наряду с уменьшением содержания свободного оксида кальция обуславливает последующее падение коэффициента яркости клинкера.

Выводы:

1) Фторид кальция при отдельном вводе разрушает алюминат и алюмоферрит кальция в клинкере:



2) При отдельном вводе 1,50 % CaF₂ наблюдается максимальное смещение состава алюмоферрита кальция к C₆AF₂. При таком количестве минерализатора образцы клинкера характеризуются максимальной белизной.

4.4 Влияние способа ввода двух минерализаторов R_2O и CaF_2 на процессы минералообразования

Установленное в главе 4.1 препятствование R_2O на формированию C_3A и C_4AF при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ путем формирования соединений с Na_2O показывает процессы минералообразования в смеси до ввода фторида кальция. При вводе Na_2O и CaF_2 традиционным и отдельным способами время и температурная область нахождения фторида кальция в составе смеси различны. А согласно ранее полученным данным (глава 3) традиционный ввод Na_2O и CaF_2 или Na_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ практически не влияет на коэффициент яркости клинкера при температуре полного усвоения $CaO_{св}$. При отдельном вводе коэффициент яркости клинкера существенно увеличивается. С другой стороны при испытаниях по вводу минерализаторов на основе иона фтора в сырьевую смесь при производстве серого портландцемента не отмечаются изменения в сторону осветления клинкера. Это дает право предполагать, что процессы минералообразования при традиционном и отдельном вводе R_2O и CaF_2 различны. Поэтому необходимо установить, как влияет способ ввода минерализаторов R_2O и CaF_2 на процессы минералообразования в портландцементном клинкере.

Влияние способа ввода минерализаторов CaF_2 и R_2O на формирование C_3A

Для исследования влияния способа ввода Na_2O и CaF_2 на формирование C_3A были приготовлены два состава со следующим теоретическим мольным отношением: $C_3A^{см} : Na_2O : CaF_2 = 1 : 2,12 : 0,72$ ($C_3A^{см}$ означает смесь из реактивов $CaCO_3$ Al_2O_3 , рассчитанную на формирование C_3A ; количество $C_3A^{см}$ соответствует необходимому для формирования 1 моль C_3A). Данное мольное отношение взято в соответствии с тем теоретическим мольным отношением,

которое возникнет между C_3A , Na_2O и CaF_2 в сырьевой смеси из реактивов (см. таблицу 2.1), если в нее ввести 3,50 % Na_2O и 1,50 % CaF_2 .

Для первого состава использовали традиционный ввод минерализатора CaF_2 (непосредственное смешение минерализатора с сырьевой смесью), а для второго состава – отдельный ввод минерализатора.

Отдельный ввод минерализаторов осуществляли при 1100 °С. Для этого при 1100 °С была предварительно обожжена смесь, рассчитанная на получение минерала C_3A (C_3A^{cm}), с введенным в нее карбонатом натрия. Количество карбоната натрия соответствует необходимому количеству Na_2O . Время изотермической выдержки – 20 мин. Продукт обжига измельчили и ввели фторид кальция в количестве, требуемом для получения заданного соотношения $C_3A^{cm} : Na_2O : CaF_2 = 1 : 2,12 : 0,72$. Полученную смесь поместили в разогретую до 1100 °С печь и провели дальнейший обжиг.

Обжиг составов с традиционным и отдельным вводом минерализаторов осуществляли при температуре 1150 °С. Время изотермической выдержки при вводе обоими способами составляет 20 минут. Охлаждение воздушное.

При традиционном вводе минерализатора (рисунок 4.12, а) основная часть алюминатной фазы представлена фтормайнитом $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ($d, \text{Å} = 4,901; 3,795; 3,204; 2,998; 2,683; 2,352; 2,189; 2,055; 1,944; 1,850; 1,767; 1,731$). Небольшое количество алюминатов представлено алюминатом натрия $NaAlO_2$ ($d, \text{Å} = 4,246; 2,945; 2,614; 2,558; 2,268; 2,146; 1,872; 1,767$). Вследствие формирования $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ и $NaAlO_2$ вместо C_3A в продукте обжига остается несвязанный оксид кальция ($d, \text{Å} = 2,782; 2,409; 1,703$) и некоторое количество $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,106; 2,614; 1,921; 1,795$) из-за частичной гидратации CaO .

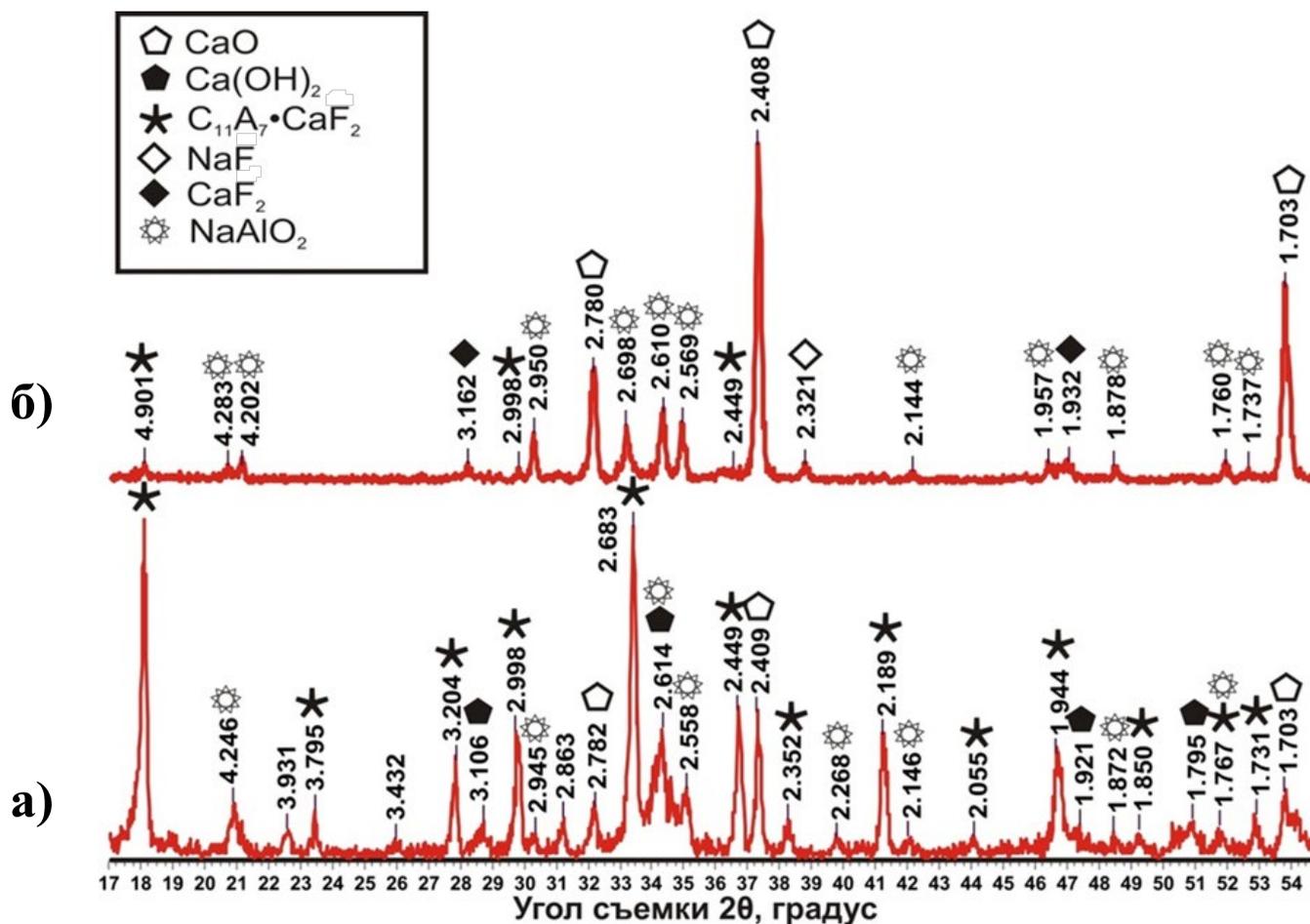


Рисунок 4.12 – Влияние способа ввода минерализаторов на фазовый состав смеси $C_3A^{cm} : Na_2O : CaF_2 = 1 : 2,12 : 0,72$ при температуре 1150 °C:

а) традиционный ввод CaF_2 ; б) отдельный ввод CaF_2

При отдельном вводе минерализатора (рисунок 4.12, б) фтормайнит практически отсутствует ($d, \text{Å} = 4,901; 2,998; 2,449$). Алюминатная фаза представлена алюминатом натрия ($d, \text{Å} = 4,283; 4,202; 2,950; 2,698; 2,610; 2,659; 2,144; 1,957; 1,878; 1,760; 1,737$) и незначительным количеством $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ($4,901; 2,998; 2,449$). Интенсивность свободного оксида кальция ($d, \text{Å} = 2,780; 2,408; 1,703$) по сравнению с традиционным вводом существенно увеличивается. Это происходит вследствие более полного взаимодействия Al_2O_3 с Na_2O вместо CaO . Часть фторида кальция вступает во взаимодействие с Na_2O с образованием NaF ($d, \text{Å} = 2,321$). Оставшееся количество фторида кальция остается непрореагировавшим ($d, \text{Å} = 3,162; 1,932$).

Таким образом, при 1150°C традиционный ввод CaF_2 и R_2O способствует формированию кальциевой алюминатной фазы в виде фтормайенита, а отдельный ввод этих минерализаторов более благоприятен для формирования вместо кальциевой алюминатной фазы алюмината натрия.

Влияние способа ввода минерализатора CaF_2 и R_2O на формирование C_4AF

Для исследования были приготовлены два состава с теоретическим мольным соотношением $\text{C}_4\text{AF}^{\text{см}} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaF}_2 = 1 : 2,02 : 0,68$ ($\text{C}_4\text{AF}^{\text{см}}$ означает смесь из реактивов CaCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , рассчитанную на формирование C_4AF ; количество $\text{C}_4\text{AF}^{\text{см}}$ соответствует необходимому для формирования 1 моль C_4AF). Данное мольное соотношение взято в соответствии с тем теоретическим мольным соотношением, которое возникнет между C_4AF , Na_2O и CaF_2 в сырьевой смеси из реактивов (см. таблицу 2.1), если в нее ввести 3,50 % Na_2O и 1,50 % CaF_2 .

В первом составе минерализатор CaF_2 вводили традиционным способом (непосредственное смешение с сырьевой смесью), а во втором составе – отдельным способом.

Отдельный ввод минерализатора при 1100 °C моделировали следующим образом. При 1100 °C была предварительно обожжена смесь, рассчитанная на получение минерала C_4AF (смесь обозначена как $\text{C}_4\text{AF}^{\text{см}}$), с введенным в нее Na_2O . Продукт обжига измельчили и ввели фторид кальция в количестве, требуемом для получения заданного мольного соотношения. Полученную смесь поместили в разогретую до 1100 °C печь и провели дальнейший обжиг.

Обжиг составов с традиционным и отдельным вводом минерализаторов проводился при температуре 1150 °C. Время изотермической выдержки при традиционном и отдельном вводе минерализатора составило 20 минут. Охлаждение воздушное.

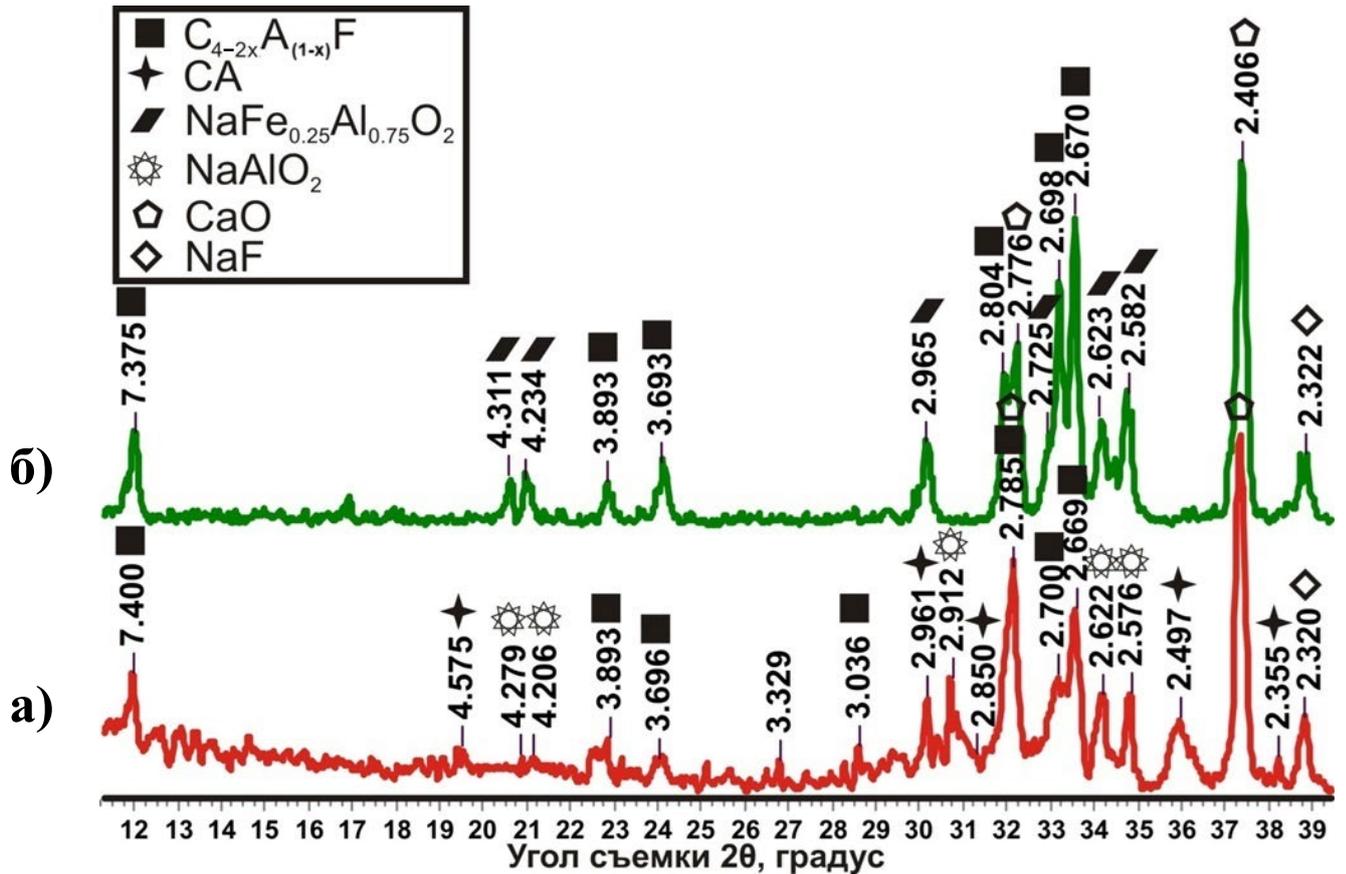
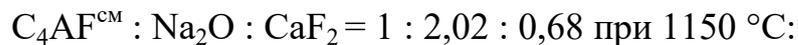


Рисунок 4.13 – Влияние способа ввода минерализатора на фазовый состав смеси



а) традиционный ввод CaF_2 ; б) отдельный ввод CaF_2

При мольном отношении $\text{C}_4\text{AF}^{\text{cm}} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaF}_2 = 1 : 2,02 : 0,68$ в составе, полученном традиционным вводом минерализаторов (рисунок 4.13, а) наблюдается низкоалюминатный алюмоферрит кальция $\text{C}_{4-2x}\text{A}_{(1-x)}\text{F}$, ($x = 0 \dots 1$) ($d, \text{Å} = 7,400; 3,893; 3,693; 3,036; 2,785; 2,700; 2,672; 2,584$), близкий по составу к C_2F . Также формируется монокальциевый алюминат CA ($d, \text{Å} = 4,575; 2,961; 2,850; 2,497; 2,355$). Остаток Al_2O_3 связывается в алюмоферрит натрия ($d, \text{Å} = 4,379; 4,210; 2,940; 2,700; 2,622; 2,575$), который можно выразить составом $\text{NaAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$). Этот алюмоферрит натрия занимает промежуточное положение по химическому составу между NaAlO_2 и $\text{NaAl}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_2$ (таблица 4.7) и располагается ближе к NaAlO_2 (на рисунке 4.13 обозначен как NaAlO_2). Оставшаяся часть CaO выделяется в свободном виде ($d, \text{Å} = 2,785; 2,406$). Присутствуют рефлексы NaF ($d, \text{Å} = 2,320$).

Таблица 4.7 – Сравнение межплоскостных расстояний фаз NaAlO_2 , $\text{NaAl}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_2$, и алюмоферритов натрия $\text{NaAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$, образующихся при обжиге $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaF}_2 = 1 : 2,02 : 0,68$

NaAlO_2	$\text{NaAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), образующийся при		$\text{NaAl}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_2$
	традиционный ввод CaF_2	раздельный ввод CaF_2	
4,283	4,279	4,311	4,324
4,195	4,206	4,234	4,224
2,946	2,912	2,965	2,970
2,695	2,700	2,725	2,731
2,609	2,622	2,623	2,632
2,564	2,576	2,582	2,587

При раздельном вводе минерализаторов (рисунок 4.13, б), также наблюдается формирование низкоалюминатного алюмоферрита кальция $\text{C}_{4-2x}\text{A}_{(1-x)}\text{F}$ ($x = 0 \dots 1$) ($d, \text{Å} = 7,375; 3,893; 3,693; 2,804; 2,698; 2,670$). Алюмоферрит натрия $\text{Na}_x\text{AlFe}_{1-x}\text{O}_2$ более обогащен оксидом железа и приближается к составу $\text{NaFe}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_2$ ($d, \text{Å} = 4,311; 4,234; 2,965; 2,725; 2,623; 2,582$). Интенсивность алюмоферритов натрия более высокая. Оставшаяся часть CaO выделяется в свободном виде ($d, \text{Å} = 2,776; 2,406$). Присутствуют рефлексы NaF ($d, \text{Å} = 2,322$).

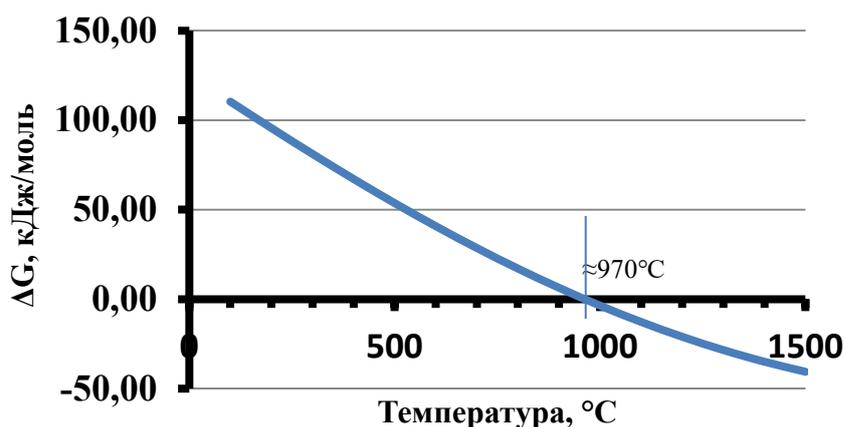
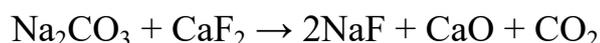
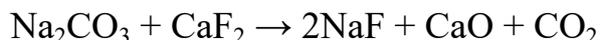


Рисунок 4.14 – Изменение энергии Гиббса при образовании NaF по реакции:



Таким образом, при раздельном вводе Na_2CO_3 и CaF_2 создаются менее благоприятные условия для формирования алюмоферритов кальция. Это может быть связано с взаимодействием Na_2CO_3 и CaF_2 по реакции, которая вероятна при

данной температуре обжига (рисунок 4.14) и наблюдается при раздельном вводе CaF_2 и Na_2CO_3 [124] в сырьевых смесях для получения серого цемента:



На процесс взаимодействия Na_2CO_3 и CaF_2 указывает наличие в образцах NaF . При традиционном вводе минерализатора переход от мольного отношения $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaF}_2 = 1 : 2 : 0,33$ (рисунок 4.15, а) к мольному отношению $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaF}_2 = 1 : 2 : 0,68$ (рисунок 4.15, в) обуславливает увеличение интенсивности отражений алюмоферритной фазы $\text{C}_{4-2x}\text{A}_{(1-x)}\text{F}$ ($x = 0 \dots 1$). Интенсивность алюмоферритов натрия снижается, а их состав смещается от $\text{NaFe}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_2$ в сторону NaAlO_2 ($d, \text{Å} = 4,379; 4,210$). Интенсивность NaF при этом возрастает.

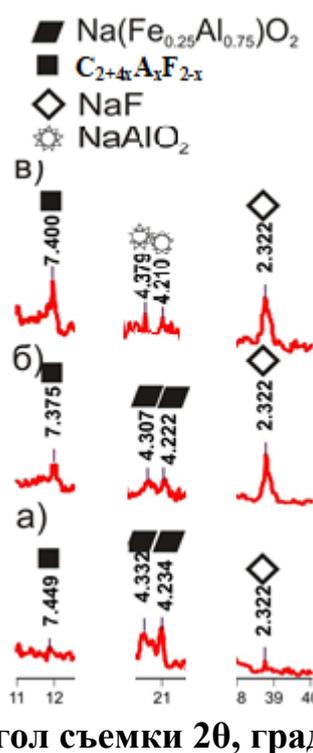


Рисунок 4.15 – Влияние традиционного ввода фторида кальция на формирование минералов в смеси при температуре обжига 1150°C :

а) $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaF}_2 = 1 : 2 : 0,33$; б) $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaF}_2 = 1 : 2 : 0,46$;

в) $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaF}_2 = 1 : 2 : 0,68$

В результате того, что часть фторида кальция вступает во взаимодействие с Na_2CO_3 , оксид железа вступает во взаимодействие с CaO . Об этом

свидетельствует увеличение рефлексов фазы $C_{4-2x}A_{(1-x)}F$, ($x = 0...1$) и смещение состава алюмоферрита натрия к составу, менее богатому железом и близкому по химическому составу к $NaAlO_2$ (рисунок 4.15). Вследствие связывания CaO и высвободившегося Fe_2O_3 интенсивность рефлексов алюмоферрита кальция возрастает. Т.к. при традиционном вводе Na_2CO_3 и CaF_2 находятся вместе в начальный момент обжига, то процесс взаимодействия начнется раньше и будет протекать более полно, чем при раздельном вводе минерализатора. С другой стороны при раздельном вводе минерализатора CaF_2 при $1100^\circ C$ оксид натрия уже связан в соединения с Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Поэтому его взаимодействие с CaF_2 затрудняется по сравнению с традиционным вводом. Следовательно, при раздельном вводе количество Fe_2O_3 , связанное в алюмоферриты натрия больше, чем при традиционном вводе. А как упоминалось в главе 4.6, алюмоферриты натрия имеют более высокую белизну, чем алюмоферриты кальция. Отсюда вытекает высокий коэффициент яркости клинкера при вводе $2C_2S \cdot CaF_2$. В данном случае CaF_2 также связан в соединение, затрудняющее взаимодействие R_2O и CaF_2 .

Чтобы окончательно связать описанное влияние R_2O и CaF_2 на процессы минералообразования при раздельном вводе и увеличение коэффициента яркости клинкера необходимо исключить вероятность того, что увеличение коэффициента яркости клинкера могло быть вызвано влиянием иных соединений, присутствующих в составе заводских смесей или лабораторных смесей из природных компонентов. Поэтому было исследовано [123] влияние раздельного ввода минерализаторов Na_2CO_3 и CaF_2 на коэффициент яркости клинкера из сырьевой смеси на основе чистых реактивов (см. таблицу 2.1). Для этого минерализатор Na_2O вводили в виде Na_2CO_3 в количестве 2,00 %, 3,50 %, 5,00 %, 6,00 % и 7,00 %, а минерализатор CaF_2 введен в количестве 1,50 %. Обжиг проводился в таблетках, накрытых платиновым тиглем для уменьшения испарения Na_2CO_3 и CaF_2 .

При температуре обжига 1300 °С (рисунок 4.16, а) при вводе Na_2CO_3 и CaF_2 раздельным способом происходит увеличение коэффициента яркости клинкера. Максимальный коэффициент яркости достигается при 3,50 % Na_2O и 6,00 % Na_2O составляет 47,5 %. Его величина на 21,8 % (отн.) выше, чем у состава без добавок (КЯ = 39 %). При вводе свыше 6,00 % Na_2O происходит резкое падение коэффициента яркости клинкера.

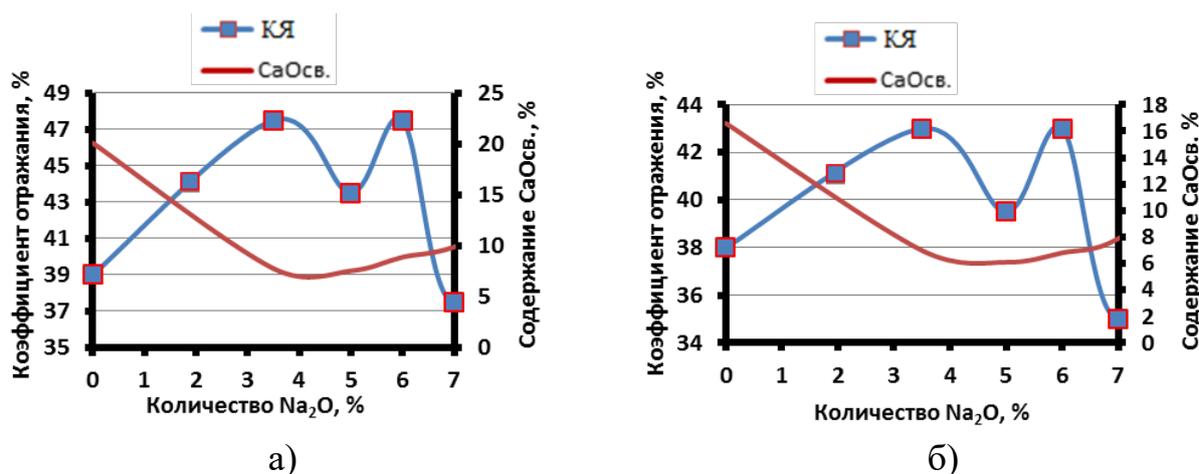


Рисунок 4.16 – Влияние Na_2O на коэффициент яркости (КЯ) клинкера

(КН=0,93; n=2,18; p=1,24) с раздельным вводом 1,50 % CaF_2 при температуре обжига: а) 1300 °С; б) 1350 °С

В интервале до 3,50 % Na_2O идет непрерывный рост КЯ при непрерывном уменьшении содержания свободного оксида кальция. Минимальное содержание свободного оксида кальция наблюдается при вводе 3,50 % Na_2O ($\text{CaO}_{\text{св.}} = 6,9$ %). Ввод свыше 3,50 % Na_2O вызывает рост содержания свободного оксида кальция.

При температуре обжига 1350 °С (рисунок 4.16, б) наблюдается практически аналогичная картина. Максимальное значение коэффициента отражения как и при 1300 °С наблюдается у составов с 3,50 % Na_2O и 6,00 % Na_2O (КЯ = 42,5 %). Коэффициент яркости у образцов таких составов выше на 13 % отн., чем у состава без добавок (КЯ = 38 %). Минимальное содержание свободного оксида кальция наблюдается в интервале ввода 3,50-6,00 % Na_2O . Ввод свыше 3,50 % Na_2O вызывает рост содержания свободного оксида кальция.

Отсюда можно заключить, что именно процессы минералообразования при раздельном вводе R_2O и CaF_2 приводят к увеличению коэффициента яркости клинкера.

Сравнивая между собой значения коэффициента яркости в пределах одного состава клинкера (рисунок 4.16, а, б), можно заметить, что с увеличением температуры обжига от $1300\text{ }^\circ\text{C}$ до $1350\text{ }^\circ\text{C}$ происходит снижение значения КЯ клинкера. Данное явление наблюдается даже для образцов клинкера с примерно равным содержанием $CaO_{св.}$ Снижение коэффициента яркости составов при увеличении температуры наблюдалось также при вводе R_2O и F^- в главе 3. Это явление требует дополнительного исследования.

Выводы

1) Влияние двух минерализаторов Na_2CO_3 и CaF_2 на процессы минералообразования зависит от способа ввода минерализаторов. Традиционный ввод минерализаторов способствует формированию кальциевой алюминатной и алюмоферритной фаз. Раздельный ввод минерализаторов более благоприятен формированию натриевой алюминатной и алюмоферритной фаз вместо кальциевой. Причиной тому служит более выраженное взаимодействие CaF_2 и Na_2O с образованием NaF при традиционном вводе, в результате которого часть Na_2O не участвует в формировании алюмината и алюмоферрита натрия.

2) Процессы минералообразования при раздельном вводе R_2O и CaF_2 приводят к увеличению коэффициента яркости клинкера. Более полное разложение алюмоферрита кальция и формирование алюмоферритов натрия обуславливает высокую белизну клинкера при раздельном вводе минерализаторов F^- и R_2O по сравнению с традиционным вводом минерализатора и контрольным составом.

3) При увеличении температуры обжига от 1300 до $1350\text{ }^\circ\text{C}$ при раздельном вводе минерализаторов происходит снижение коэффициента яркости клинкера. Снижение содержания $CaO_{св.}$ не является единственным фактором снижения КЯ клинкера при увеличении температуры обжига. Данное явление требует изучения.

4.5 Влияние температурного фактора на процессы минералообразования при раздельном вводе минерализаторов R_2O и CaF_2

Как было установлено ранее, величина коэффициента яркости клинкера при раздельном вводе минерализаторов непосредственно связана с температурой обжига. Достижение температуры свыше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (глава 3.2) приводит к резкому снижению коэффициента яркости белого портландцементного клинкера. Это явление можно соотнести с почернением осветленных образцов серого портландцементного клинкера при температуре свыше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (глава 3.2.1). Синтез клинкера при данных температурах уже завершён ($CaO_{\text{св.}} < 1\%$). Поэтому необходимо уточнение процессов, которые протекают в сырьевой смеси с минерализаторами R_2O и CaF_2 при изменении температуры.

Так как минерализаторы R_2O и CaF_2 влияют на формирование C_3A и C_4AF , то исследовались взаимодействия в сырьевой смеси, рассчитанной на получение обоих минералов $C_3A + C_4AF$. Для этого ранее используемые смесь для получения C_3A ($C_3A^{\text{см}}$) и смесь для получения C_4AF (смесь $C_4AF^{\text{см}}$) были смешаны и в них добавлены минерализаторы Na_2CO_3 и CaF_2 . Далее индекс «см» означает смесь из реактивов $CaCO_3$, Al_2O_3 и Fe_2O_3 , рассчитанную на получение конкретного минерала C_3A или C_4AF . Количество смеси соответствует необходимому количеству моль минерала. Количество $C_3A^{\text{см}}$, $C_4AF^{\text{см}}$ и минерализаторов бралось в таком соотношении, чтобы оно соответствовало теоретическому отношению минералов C_3A и C_4AF и минерализаторов, которое возникнет при вводе $3,50\%$ Na_2O и $1,50\%$ CaF_2 в сырьевую смесь для получения серого портландцементного клинкера из чистых реактивов (см. таблицу 2.1).

Таким образом, были получены 3 состава со следующими мольными отношениями:



Исследование проводилось в интервале температур обжига 1150-1350 °С.

Раздельный ввод минерализаторов моделировался следующим образом. Смесь $\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{C}_3\text{A}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O}$ обжигалась при температуре 1100 °С со временем изотермической выдержки 30 мин. Полученный продукт измельчался и в него вводилось требуемое количество CaF_2 . Полученная смесь возвращалась в разогретую до 1100°С печь, и проводился дальнейший обжиг при контрольных температурах.

При температуре выше 1250 °С образцы полностью расплавлялись. Поэтому обжиг образцов при этих температурах проводили в открытых платиновых тиглях. Охлаждение образцов воздушное.

Исследование состава № 1 ($\text{C}_4\text{AF}^{\text{CM}} : \text{C}_3\text{A}^{\text{CM}} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1,07 : 2,14$) показало, что при температуре 1150 °С (рисунок 4.17, а) кальциевая алюмоферритная фаза представлена фазой C_6AF_2 ($d, \text{Å} = 7,328; 3,883; 3,684; 2,963; 2,801; 2,658; 2,171; 2,066; 1,939; 1,871; 1,826; 1,740$). В образце формируется алюмоферрит натрия, близкий по химическому составу к NaAlO_2 ($d, \text{Å} = 4,291; 4,206; 2,963; 2,698; 2,620; 2,579; 2,141; 1,956$). Остаток оксида кальция, который должен был пойти на образование C_3A , остается в свободном виде, о чем свидетельствуют интенсивные рефлекссы $d, \text{Å} = 2,782; 2,406; 1,702$ и небольшое количество Ca(OH)_2 ($d, \text{Å} 4,972; 1,939$). Т.е. при данной температуре Na_2O активно взаимодействует с Al_2O_3 .

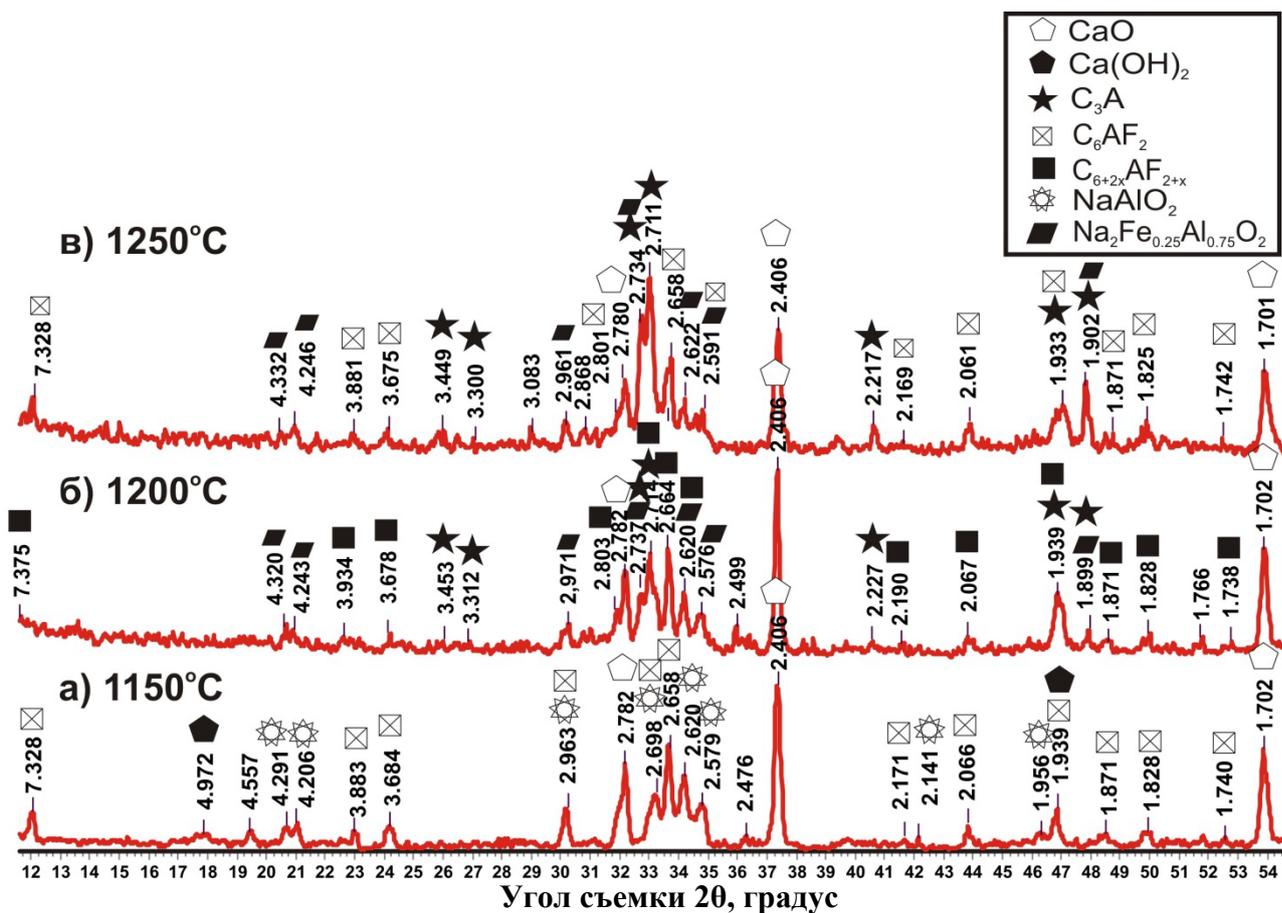


Рисунок 4.17 – Фазовый состав смеси № 1 - $C_4AF^{CM} : C_3A^{CM} : Na_2O = 1 : 1,07 : 2,14$ при: а) 1150 °С; б) 1200 °С; в) 1250 °С

При температуре 1200 °С (рисунок 4.17, б) состав алюмоферрита кальция смещается в область менее богатых алюминием составов, о чем свидетельствует увеличение значений межплоскостных расстояний ($d, \text{Å} = 7,375; 3,934; 3,678; 2,803; 2,714; 2,664; 2,620; 2,190; 2,067; 1,871; 1,738$). Состав алюмоферритной фазы занимает промежуточное положение между C_2F и C_6AF_2 , а ее количество уменьшается. Формируется алюмоферрит натрия, близкий по составу к $Na_2Fe_{0,25}Al_{0,75}O_2$ ($d, \text{Å} = 4,320; 4,210; 2,971; 2,737; 2,620; 2,576; 1,899$). Уменьшение интенсивности алюмоферрита кальция и формирование более высокожелезистого алюмоферрита натрия свидетельствует о вовлечении Fe_2O_3 в реакцию с Na_2O . Смещение состава алюмоферрита кальция к более высокожелезистому составу может быть следствием того, что в смеси формируется C_3A (стабилизируется 3,50-

4,50 % Na₂O) орторомбической модификации ($d, \text{Å} = 3,453; 3,312; 3,026; 2,737; 2,714; 2,227; 1,939; 1,899$), в который поступает Al₂O₃ из «разлагающегося» алюмоферрита кальция. На это указывает то, что интенсивность рефлексов CaO_{св.} практически не меняется ($d, \text{Å} = 2,782; 2,406; 1,702$).

При температуре 1250 °С (рисунок 4.17, в) интенсивность алюмоферрита кальция по отношению к температуре обжига 1200 °С увеличивается, а его состав смещается к C₆AF₂ ($d, \text{Å} = 7,328; 3,881; 3,673; 2,801; 2,658; 2,591; 2,169; 2,061; 1,933; 1,871; 1,825; 1,742$). Интенсивность отражений алюмоферрита натрия Na₂Fe_{0,25}Al_{0,75}O₂ ($d, \text{Å} = 4,322; 4,246; 2,961; 2,734; 2,622; 2,591; 1,902$) снижается. Интенсивность отражений трехкальциевого алюмината орторомбической модификации ($d, \text{Å} = 3,449; 3,300; 2,734; 2,711; 2,217; 1,933; 1,902$) увеличивается. Интенсивность свободного оксида кальция уменьшается. Это свидетельствует о высвобождении Al₂O₃ и Fe₂O₃ от связи с Na₂O и взаимодействии их с CaO. Вероятной причиной этого является то, что Na₂O интенсивно возгоняется из алюмоферритов натрия при температуре 1250 °С [94]. Т.е. при температуре выше 1250°С в данной смеси вновь формируется алюмоферрит кальция, взаимодействуя с Fe₂O₃ и Al₂O₃ из алюмоферритов натрия.

Исследование состава № 2 (C₄AF^{св} : C₃A^{св} : Na₂O : CaF₂ = 1 : 1,07 : 2,14 : 0,68 традиционный ввод) показало, что при температуре 1150 °С (рисунок 4.18, а) формируется алюмоферритная фаза, близкая по составу к C₆AF₂ ($d, \text{Å} = 7,302; 3,877; 3,675; 2,957; 2,783; 2,658; 2,572; 2,169; 2,061; 1,937; 1,875; 1,823; 1,737; 1,585; 1,545; 1,527$). Наблюдаются интенсивные рефлексы алюмоферрита натрия, близкого по составу к NaAlO₂ ($d, \text{Å} = 4,299; 4,206; 2,957; 2,708; 2,620; 2,572; 1,958; 1,875; 1,763$). Содержание CaO_{св.} очень высокое, о чем свидетельствует высокая интенсивность рефлексов $d, \text{Å} = 2,783; 2,411; 1,702$.

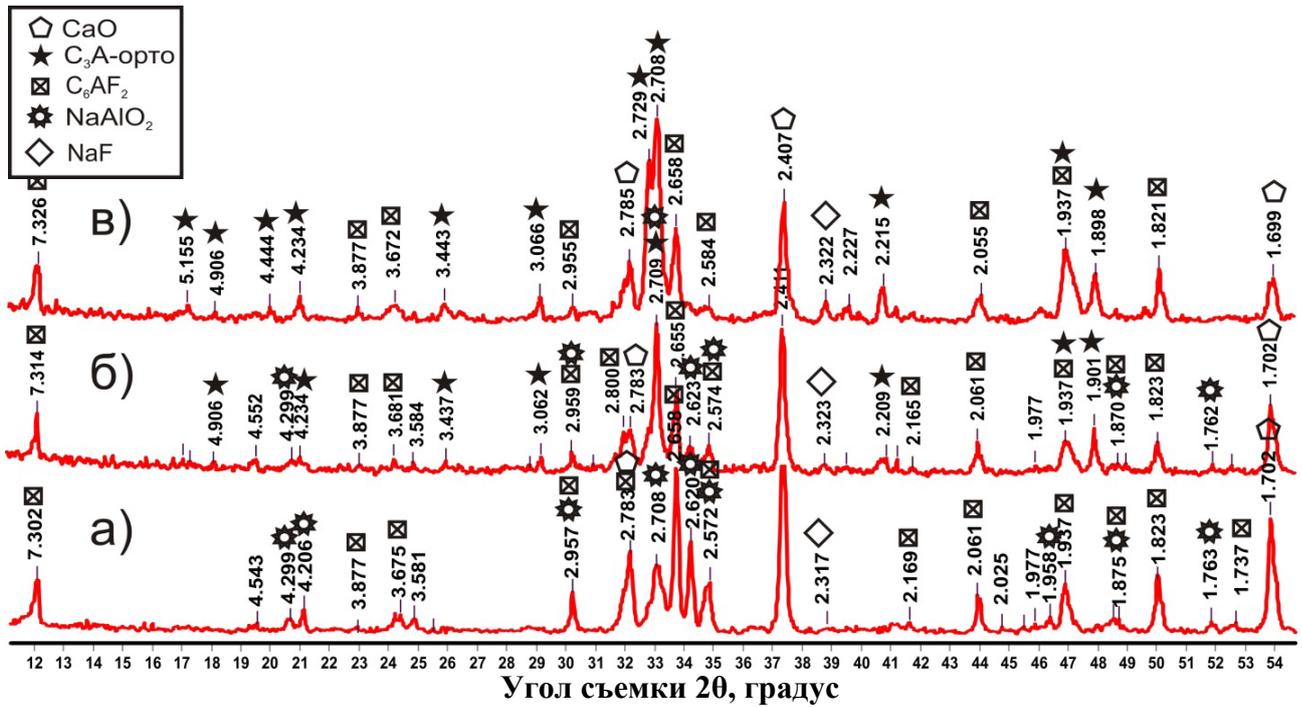


Рисунок 4.18 – Фазовый состав смеси $C_4AF^{CM} : C_3A^{CM} : Na_2O : CaF_2 = 1 : 1,07 : 2,14 : 0,68$ с традиционным вводом минерализаторов при температуре обжига:

а) 1150 °С, б) 1200 °С, в) 1250 °С

При температуре 1200 °С (рисунок 4.18, б) также отмечается наличие алюмоферритной фазы близкой по составу к C_6AF_2 ($d, \text{Å} = 7,314; 3,681; 2,959; 2,800; 2,655; 2,574; 2,165; 2,061; 1,937; 1,823; 1,586; 1,548$). Но в данном случае алюмоферритная фаза более обогащена железом, чем при 1150 °С. Интенсивность отражений алюмоферрита натрия снижается. Формируется трехкальциевый алюминат орторомбической модификации ($d, \text{Å} = 4,234; 3,437; 3,062; 2,709; 2,209; 1,937; 1,901; 1,572; 1,558$), которая стабилизируется Na_2O . Вследствие формирования трехкальциевого алюмината интенсивность отражений CaO снижается ($d, \text{Å} = 2,783; 2,411; 1,702$). Наличие рефлекса $d, \text{Å} = 2,323$ свидетельствует о взаимодействии Na_2O со фторидом кальция с образованием NaF .

При температуре 1250 °С (рисунок 4.19, в) интенсивность отражений трехкальциевого алюмината увеличивается. Это говорит о более полном его формировании. Отражения соединений Na_2O с Fe_2O_3 и Al_2O_3 не наблюдается. Т.е. при традиционном вводе алюмоферриты натрия в смеси существуют до

температуры 1250°C. При достижении данной температуры весь оксид железа вновь поступает на создание алюмоферрита кальция.

При отдельном вводе минерализатора наблюдаются следующие особенности. Исследование состава № 3 ($C_4AF^{CM} : C_3A^{CM} : Na_2O : CaF_2 = 1 : 1,07 : 2,14 : 0,68$ отдельный ввод) показало, что при температуре 1150 °C (рисунок 4.19, а) формируется алюмоферритная фаза, близкая по составу к C_6AF_2 ($d, \text{Å} = 7,326; 3,883; 3,678; 2,783; 2,658; 2,575; 2,161; 2,061; 1,940; 1,898; 1,878; 1,822$). Формируется алюмоферрит натрия, близкий по составу к $NaAlO_2$ ($d, \text{Å} = 4,299; 4,218; 3,576; 2,959; 2,709; 2,619; 2,575; 1,961; 1,878; 1,763$). Оставшийся CaO находится в свободном виде ($d, \text{Å} = 2,783; 2,407; 1,702$).

При температуре 1200 °C (рисунок 4.19, б) снижается интенсивность алюмоферритной фазы ($d, \text{Å} = 7,314; 3,870; 3,675; 2,798; 2,658; 2,575; 2,063; 1,938; 1,899; 1,822$). Возникают рефлексы алюмоферрита натрия состава, близкого к $Na_2Fe_{0,25}Al_{0,75}O_2$ ($d, \text{Å} = 4,311; 4,250; 2,963; 2,724; 2,620; 2,575$). Начинает формироваться трехкальциевый алюминат орторомбической модификации ($d, \text{Å} = 2,705; 2,282; 2,218; 1,938; 1,899$). Наблюдаются интенсивные рефлексы CaO ($d, \text{Å} = 2,782; 2,407; 1,702$).

При температуре 1300 °C (рисунок 4.19, в) состав алюмоферритной фазы, близкой к C_6AF_2 сохраняется ($d, \text{Å} = 7,326; 3,880; 3,675; 2,948; 2,780; 2,658; 2,219; 2,166; 2,060; 1,938; 1,898; 1,823$). Ее интенсивность увеличивается. Состав алюмоферрита натрия смещается к алюмоферриту ($d, \text{Å} = 4,299; 4,206; 2,948; 2,709; 2,622; 2,578; 1,960$), более близкому по химическому составу к алюминату натрия, чем алюмоферрит натрия при 1200 °C. Увеличивается интенсивность отражений C_3A орторомбической модификации ($d, \text{Å} = 4,440; 2,709; 2,286; 2,219; 1,938; 1,898$).

При температуре 1350 °C (рисунок 4.19, г) происходит увеличение интенсивности рефлексов фазы, близкой по составу к C_6AF_2 ($d, \text{Å} = 7,302; 3,883; 3,678; 2,782; 2,711; 2,658; 2,579; 2,215; 2,170; 2,061; 1,935; 1,900; 1,978; 1,824$). Проявляются четкие рефлексы трехкальциевого алюмината орторомбической

модификации (d , Å = 4,445; 4,238; 3,064; 2,730; 2,711; 2,579; 2,284; 2,215; 1,935; 1,900). Наблюдаются интенсивные пики CaO (d , Å = 2,782; 2,407; 1,702). Алумоферритов натрия не обнаружено.

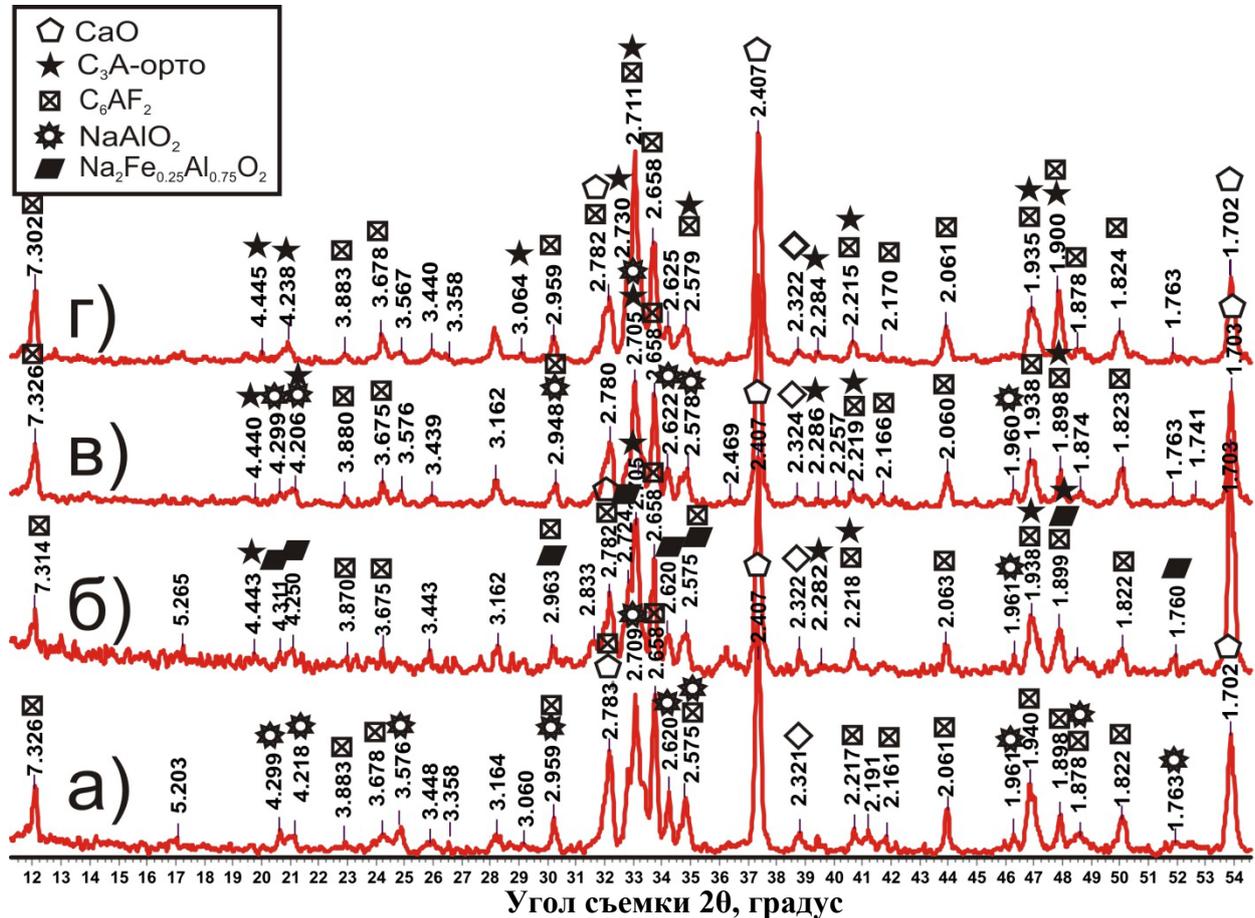


Рисунок 4.19 – Фазовый состав смеси $C_4AF^{CM} : C_3A^{CM} : Na_2O : CaF_2 = 1 : 1,07 : 2,14 : 0,68$ с отдельным вводом фторида кальция при температуре обжига:

а) 1150 °C; б) 1200 °C; в) 1300 °C; г) 1350 °C

Отсюда можно сказать, что при отдельном вводе F^- и Na_2O алумоферриты натрия сохраняются до температуры 1300 °C, при которой завершается синтез клинкера. Как было установлено ранее (глава 4.2), алумоферриты натрия обладают более светлой окраской, чем алумоферрит кальция. Это обуславливает высокий коэффициент яркости клинкера при данной температуре и его снижение при достижении температуры 1350 °C и выше. Учитывая процесс взаимодействия F^- и Na_2O с образованием NaF , можно объяснить высокий коэффициент яркости

клинкера при отдельном вводе $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O . Ввод фторида кальция в связанном виде затрудняет взаимодействие F^- и Na_2O . Поэтому алюмоферриты натрия будут сохраняться дольше.

Выводы:

1) Влияние температуры обжига на переход из светлой окраски клинкера в темную связано с процессом формирования алюмоферритной фазы. С ростом температуры происходят уменьшение количества алюмоферритов натрия. При этом оксиды Fe_2O_3 и Al_2O_3 высвобождаются от связи с Na_2O и вступают во взаимодействие с CaO с пропорциональным увеличением количества алюмоферрита кальция. Увеличение количества алюмоферрита кальция приводит к снижению белизны клинкера.

2) Полное исчезновение алюмоферритов натрия при традиционном вводе минерализатора соединения наступает при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$. При отдельном вводе фторида кальция алюмоферриты натрия сохраняются до температуры $1300\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому температура $1300\text{ }^\circ\text{C}$ является максимально допустимой температурой обжига для получения клинкера высокой белизны при отдельном вводе минерализатора.

3) Процесс разрушения алюмоферритов натрия и формирования алюмоферритов кальция обусловлен удалением Na_2O из системы при температуре более $1250\text{ }^\circ\text{C}$ из-за испарения, а также взаимодействием Na_2O и CaF_2 с образованием NaF .

4.6 Влияние процессов минералообразования при отдельном вводе минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O на прочностные характеристики белого цемента

Изменение процессов минералообразования при отдельном вводе минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O требует определения прочностных характеристик цемента на его основе. Для этого был произведен помол образцов

клинкера полученных в главе 3, с 5,00 % гипса до удельной поверхности $S_{уд} \approx 350 \text{ м}^2/\text{кг}$ (таблица 4.8). Масса навески клинкера 65 г.

Таблица 4.8 – Влияние отдельного ввода минерализаторов $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O на время достижения заданной тонкости помола цемента

№ пп	Состав	Содержание Fe_2O_3 в клинкере, %	$t_{обж.}$, °С.	Содержание $\text{CaO}_{св.}$, %	$S_{уд.}$, $\text{м}^2/\text{кг}$	Время помола, мин
1	Без минерализатора	0,28	1500	0	346	27
2	+1,2 % R_2O	0,28	1500	0,72	354	25
3	+1,2 % R_2O +8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ (р)	0,28	1300	2,21	355	10
4	Без минерализатора	0,50	1500	0	354	30
5	+1,2 % R_2O	0,50	1500	0	352	27
6	1,2 % R_2O +8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ (р)	0,50	1300	0,83	352	12
7	Без минерализатора	0,70	1500	0	347	30
8	+1,2 % R_2O	0,70	1500	0,34	355	27
9	+1,2 % R_2O +8,11 % $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ (р)	0,70	1300	0,6	347	13
10	Без минерализатора	1,00	1500	0	353	30
11	+1,2 % R_2O	1,00	1500	0	356	28
12	1 % Fe_2O_3 +1,2 % R_2O + $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ (р)	1,00	1300	0,43	344	20

Примечания

1. В данных составах исходная смесь с $\text{KH}=0,90$; $n=3,63$; $p=21,75$ откорректирована оксидом железа до получения требуемого содержания Fe_2O_3 в клинкера
2. Сырьевая смесь без добавок содержит в своем составе 0,41 % R_2O ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) по клинкеру
3. Количество 1,2 % R_2O представляет собой сумму R_2O , уже содержащегося в смеси, и Na_2O , дополнительно введенного в смесь в виде реактива Na_2CO_3 для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов.
4. (р) – означает, что минерализатор введен отдельным способом при 1100°C .

Для контрольных образцов без минерализаторов (составы № 1, № 4, № 7, № 10) время помола до достижения необходимой удельной поверхности составляет около 27-30 мин (таблица 4.8). Ввод 1,2 % Na_2O (составы № 2, № 5, № 8, № 11) снижает время помола на 2-3 минуты. Образцы, полученные с помощью отдельного ввода минерализаторов $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и R_2O (составы № 3, № 6, № 9, № 12), достигают требуемой удельной поверхности в более ранние сроки (10-20 мин. при изменении от 0,28 % до 1,00 % Fe_2O_3 в клинкере).

Ввиду того, что белый цемент с содержанием 1% Fe_2O_3 (состав №12) показывает низкий коэффициент яркости ($\text{КЯ} = 65\%$) в данный состав введена известь-пушонка в количестве 5% от массы клинкера путем смешения.

Полученные белые цементы испытаны в виде малых образцов [116], приготовленных из пластичного цементного теста при В/Ц = 0,35. В возрасте 2 суток твердения (рисунок 4.20, а) прочность при сжатии образцов, полученных отдельным вводом минерализатора, в целом соответствует прочности образцов без добавок с соответствующим содержанием оксида железа.

В возрасте 28 суток твердения (рисунок 4.20, б) образцы с отдельным вводом минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ не уступают по прочности образцам без минерализатора с соответствующим содержанием оксида железа. При содержании 0,28 % Fe_2O_3 в клинкере без минерализаторов (температура обжига 1500 °С) прочность при сжатии образцов цементного теста составляет 43,8 МПа, с минерализаторами (температура обжига 1300 °С) – 45,7 МПа; при содержании 0,50 % Fe_2O_3 в клинкере прочность при сжатии образцов без минерализаторов – 49,3 МПа, с минерализаторами – 49,7 МПа; при содержании в клинкере 0,70 % Fe_2O_3 прочность при сжатии образцов без минерализаторов – 42,5 МПа, с минерализаторами – 44,1 МПа.

Образец № 12, с известью-пушонкой, показал снижение прочности в 28-суточном возрасте на 9 МПа по сравнению с образцом без минерализаторов. Поэтому в данном случае для увеличения белизны клинкера известь-пушонку вводить не рекомендуется.

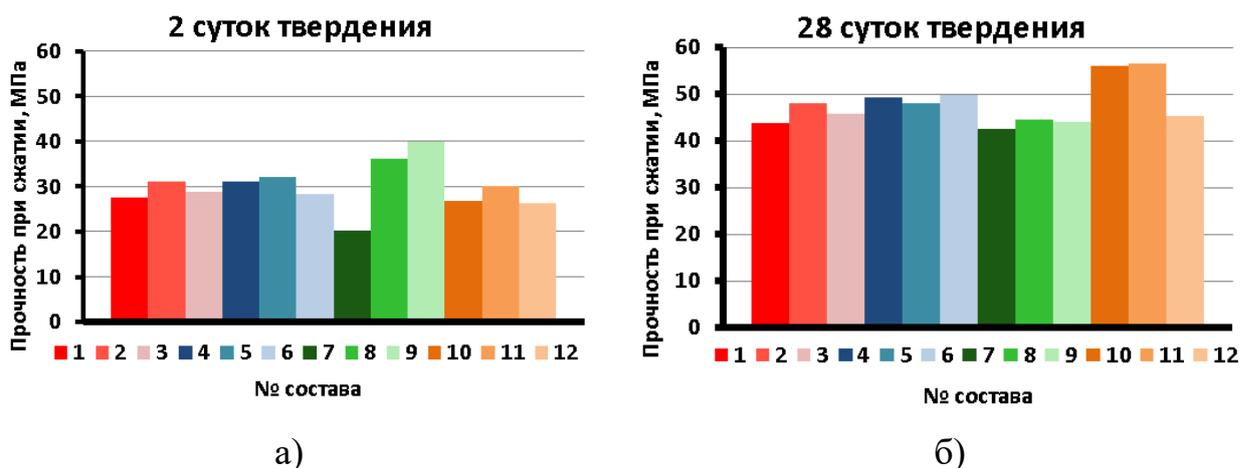


Рисунок 4.20 – Влияние отдельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O на прочность при сжатии образцов белого цемента

Расшифровку составов смотреть по таблице 4.8

Примечание – в состав № 12 введено 5% извести – пушонки.

Таким образом, отдельный ввод минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ не оказывает отрицательного влияния на прочность при сжатии белого цемента из клинкера с содержанием 0,28-0,70 % Fe_2O_3 .

Фазовый состав продуктов гидратации полученных образцов цементного камня в возрасте 28 суток твердения с минерализаторами приведен на рисунке 4.21.

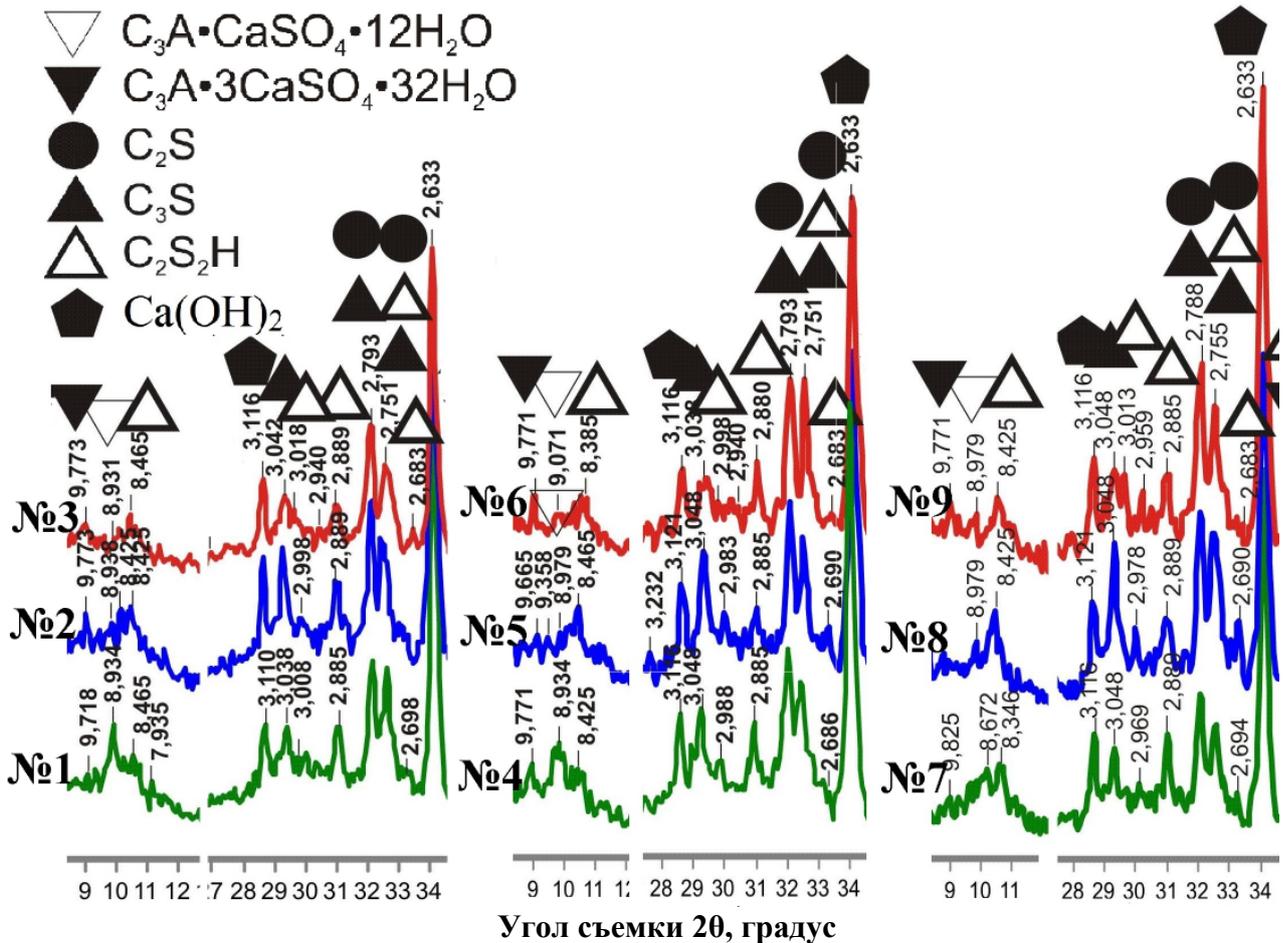


Рисунок 4.21 – Влияние отдельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O на фазовый состав продуктов гидратации в возрасте 28 суток составов № 1-9

Расшифровку составов смотреть по таблице 4.8

Продукты гидратации состава № 1 (рисунок 4.21, № 1) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,718$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 8,934$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,465$; 3,008; 2,885; 2,751; 2,698), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,110$; 2,633).

Продукты гидратации состава № 2 (рисунок 4.21, № 2) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,731$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 8,938$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,425; 2,998; 2,889; 2,751; 2,683$), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,116; 2,633$).

Продукты гидратации состава № 3 (рисунок 4.21, № 3) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,773$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 8,931$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,465; 3,018; 2,889; 2,751; 2,683$), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,116; 2,633$).

Продукты гидратации состава № 4 (рисунок 4.21, № 4) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,771$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 8,934$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,425; 2,988; 2,885; 2,751; 2,686$), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,116; 2,633$).

Продукты гидратации состава № 5 (рисунок 4.21, № 5) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,665$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 8,979$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,465; 2,983; 2,885; 2,751; 2,690$), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,121; 2,633$).

Продукты гидратации состава № 6 (рисунок 4.21, № 6) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,771$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 9,071$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,385; 2,998; 2,880; 2,751; 2,683$), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,116; 2,633$).

Продукты гидратации состава № 7 (рисунок 4.21, № 7) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,825$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 8,672$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,346; 2,969; 2,880; 2,755; 2,694$), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,116; 2,633$).

Продукты гидратации состава № 8 (рисунок 4.21, № 8) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,825$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 8,979$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,425; 2,978; 2,889; 2,755; 2,690$), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,121; 2,633$).

Продукты гидратации состава № 9 (рисунок 4.21, № 9) представлены фазами $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d, \text{Å} \approx 9,771$), низкосульфатной формой этtringита $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($d, \text{Å} = 8,979$), гидросиликатом кальция C_2S_2H ($d, \text{Å} = 8,425; 3,013; 2,885; 2,755; 2,683$), портландитом $Ca(OH)_2$ ($d, \text{Å} = 3,116; 2,633$).

Т.е. в возрасте 28 суток фазовый состав продуктов гидратации белого цемента из клинкера с минерализаторами не отличается от фазового состава продуктов гидратации белого цемента из клинкера без минерализаторов.

4.7 Разработка технологии интенсификации процесса обжига белого клинкера отдельным вводом минерализаторов R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$

4.7.1 Технология получения минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$

Технология включает приготовление и обжиг смеси для получения минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$, которая состоит из карбонатного компонента, кремнеземсодержащего компонента и компонента, содержащего фторид кальция.

Для получения клинкера высокой белизны минерализаторы должны содержать минимальное количество примесей, чтобы при вводе минерализатора существенно не увеличивалось общее содержание красящих оксидов, в частности Fe_2O_3 в клинкере. С другой стороны при наличии примесей в сырьевой смеси в результате обжига в составе минерализатора помимо основной фазы, будут присутствовать примесные фазы, снижающие качество минерализатора.

Наиболее весомую долю примесей в составе сырья будет составлять оксид алюминия. Для проверки влияния примеси Al_2O_3 на фазовый состав минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ в смесь из $CaCO_3$, SiO_2 и CaF_2 , смешанных в стехиометрическом соотношении, был введен оксид алюминия в количестве 2-10 %. Произведен обжиг смеси при $980^\circ C$ и времени изотермической выдержки 1 час. Результаты анализа фазового состава минерализатора представлены на рисунке 4.22.

Было установлено, что наличие небольшого количества примеси оксида алюминия (2 % Al_2O_3 рисунок 4.22, б) вызывает формирование в составе минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ майенита ($d, \text{Å} = 3,203; 2,989; 2,680$). С увеличением количества Al_2O_3 до 10 % содержание майенита увеличивается, синтез минерализатора ухудшается, что можно увидеть по появлению рефлексов не вступившего во взаимодействие фторида кальция ($d, \text{Å} = 3,159$).

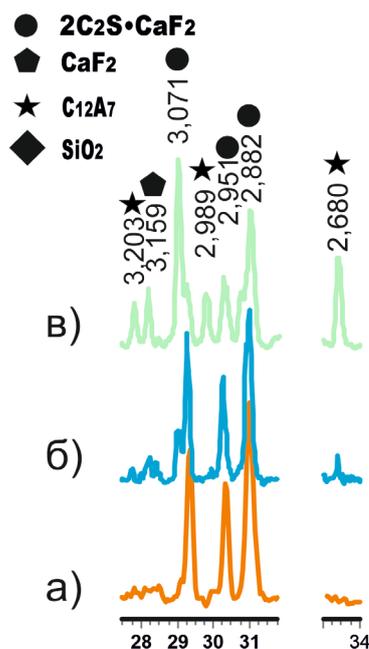


Рисунок 4.22 – Влияние примеси Al_2O_3 на синтез минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$:

а) без Al_2O_3 ; б) 2 % Al_2O_3 ; в) 10% Al_2O_3

На основании вышеизложенного, к сырьевым компонентам для получения $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ выдвинуты требования:

1. Карбонатсодержащий компонент должен обладать титром не менее 95 % и содержанием Fe_2O_3 не более 4 %, например, твердые известняк, магниальный известняк, мрамор, мел.

2. Кремнеземсодержащий компонент должен обладать содержанием SiO_2 не менее 90 % и содержанием Fe_2O_3 не более 2 %, например кварцевые пески, маршалит и т.д.

3. Компонент, содержащий фторид кальция, должен содержать не менее 75 % CaF_2 , например плавиковый шпат по ГОСТ 29220-91, фторид кальция квалификации «технический» и «чистый».

4. Содержание примесных фаз в готовом минерализаторе $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ должно составлять не более 5 %.

Расчет сырьевой смеси производится с учетом того, что при наличии в составе Al_2O_3 происходит его взаимодействие с частью CaO , который должен идти на формирование $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$. В результате формируется фаза майенита C_{12}A_7 . При расчете сырьевой смеси для получения минерализатора рекомендовано ввести коэффициенты по аналогии с модулями портландцементного клинкера. Стехиометрическое отношение для синтеза минерализатора составляет $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{CaF}_2 = 2,87:1,54:1$.

Поэтому введем коэффициент CF – математический аналог коэффициента насыщения с учетом формирования в составе минерализатора C_{12}A_7 :

$$CF = \frac{\text{CaO} - 0,94\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3}{2,87\text{CaF}_2} = 0,98 \pm 0,02$$

и коэффициент SF – математический аналог глиноземного модуля

$$SF = \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaF}_2} = 1,54 \pm 0,10$$

В результате можно воспользоваться известной методикой расчета трехкомпонентной портландцементной сырьевой смеси [7], заменив KH на CF , а p на SF с учетом модификации коэффициентов a , b , c .

Для получения минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ на примере использования твердого карбонатного компонента, кускового плавикового шпата и кремнеземсодержащего компонента предложена следующая технологическая схема (рисунок 4.23). Карбонатный компонент (например, известняк) поступает совместно с компонентом, содержащим фторид кальция, (например, плавиковым шпатом ФК-75) в щековую дробилку 1, где происходит их дробление до крупности 20-30 мм. Затем дробленые карбонатный компонент и плавиковый шпат поступают в молотковую дробилку 2 и измельчаются до крупности 5-10 мм.

Измельченные в молотковой дробилке карбонатный компонент и компонент, содержащий фторид кальция, поступают в сушильный барабан 3, а затем на помол в шаровую трубную мельницу 4. Кремнеземсодержащий компонент (например, маршалит) поступает в отдельный сушильный барабан 3, а затем в отдельную шаровую трубную мельницу 4. В шаровой трубной мельнице 3 происходит помол карбонатсодержащего компонента и компонента, содержащего фторид кальция, до остатка на сите № 02 не более 15 % и остатка на сите № 008 не более 15 %. В отдельной шаровой трубной мельнице происходит помол кремнеземсодержащего компонента до остатка на сите № 02 – 0 % и остатка на сите № 008 до 5-10 %. Молотые в шаровых трубных мельницах карбонатсодержащий компонент, компонент, содержащий фторид кальция, и кремнеземсодержащий компонент перемешиваются в смесителе 5 и подаются на брикетный пресс 6. Полученные брикеты подаются на обжиг в туннельную печь 7. Температура материала в зоне обжига должна составлять 950-1040 °С.

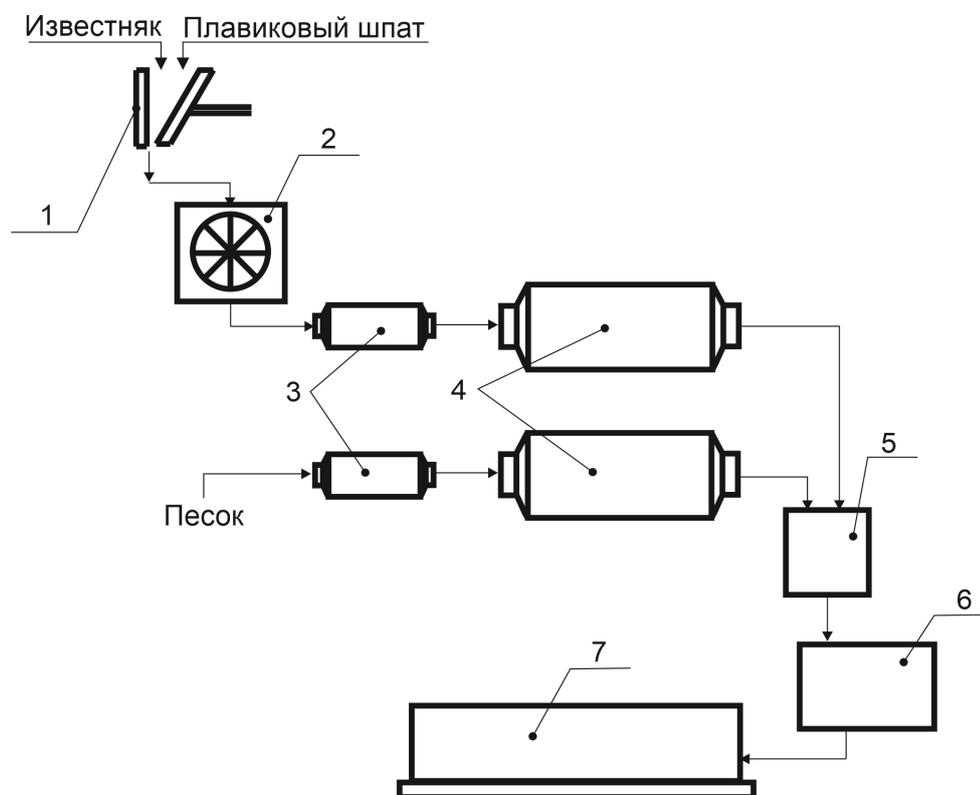


Рисунок 4.23 Технологическая схема получения минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$:
1-щечковая дробилка; 2-молотковая дробилка; 3-сушильный барабан 4-шаровая
трубная мельница; 5-смеситель; 6-брикетный пресс; 7-туннельная печь

4.7.2 Технология интенсификации процесса обжига белого клинкера раздельным вводом минерализаторов R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ во вращающихся печах

Интенсификация процесса обжига белого клинкера путем раздельного ввода минерализаторов разработана [125-129] и предлагается к осуществлению во вращающихся печах мокрого и сухого способов производства цемента.

Схема реализации раздельного ввода минерализаторов R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ во вращающейся печи мокрого способа производства цемента представлена на рисунке 4.24.

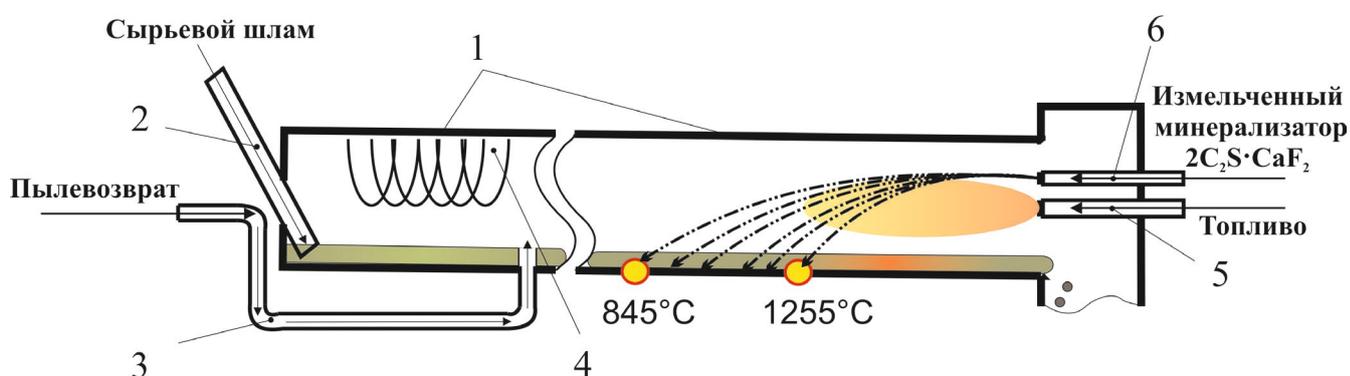


Рисунок 4.24 – Реализация раздельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O во вращающейся печи мокрого способа:

1 – вращающаяся печь; 2 – загрузочная течка; 3 – пылепровод для возврата пыли; 4 – цепная завеса; 5 – топливная форсунка; 6 – форсунка подачи минерализатора

Согласно схеме раздельный ввод минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O во вращающейся печи мокрого способа осуществляется следующим образом. Сырьевой шлам подается через загрузочную течку 2 во вращающуюся печь 1. Вращающаяся печь работает с пылевозвратом. Возврат пыли (уловленная из печи пыль содержит R_2O) происходит по пылепроводу 3 за цепную завесу 4, где происходит смешение пыли пылеулавливающих устройств и обжигаемого материала. Со стороны горячего обреза вращающейся печи установлены топливная форсунка 5 и отдельная форсунка подачи минерализатора 6. Через форсунку 6 подается минерализатор $2C_2S \cdot CaF_2$.

Схема реализации раздельного ввода R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ во вращающейся печи сухого способа производства цемента представлена на рисунке 4.25.

Согласно схеме раздельный ввод $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O во вращающейся печи сухого способа производства цемента осуществляется следующим образом.

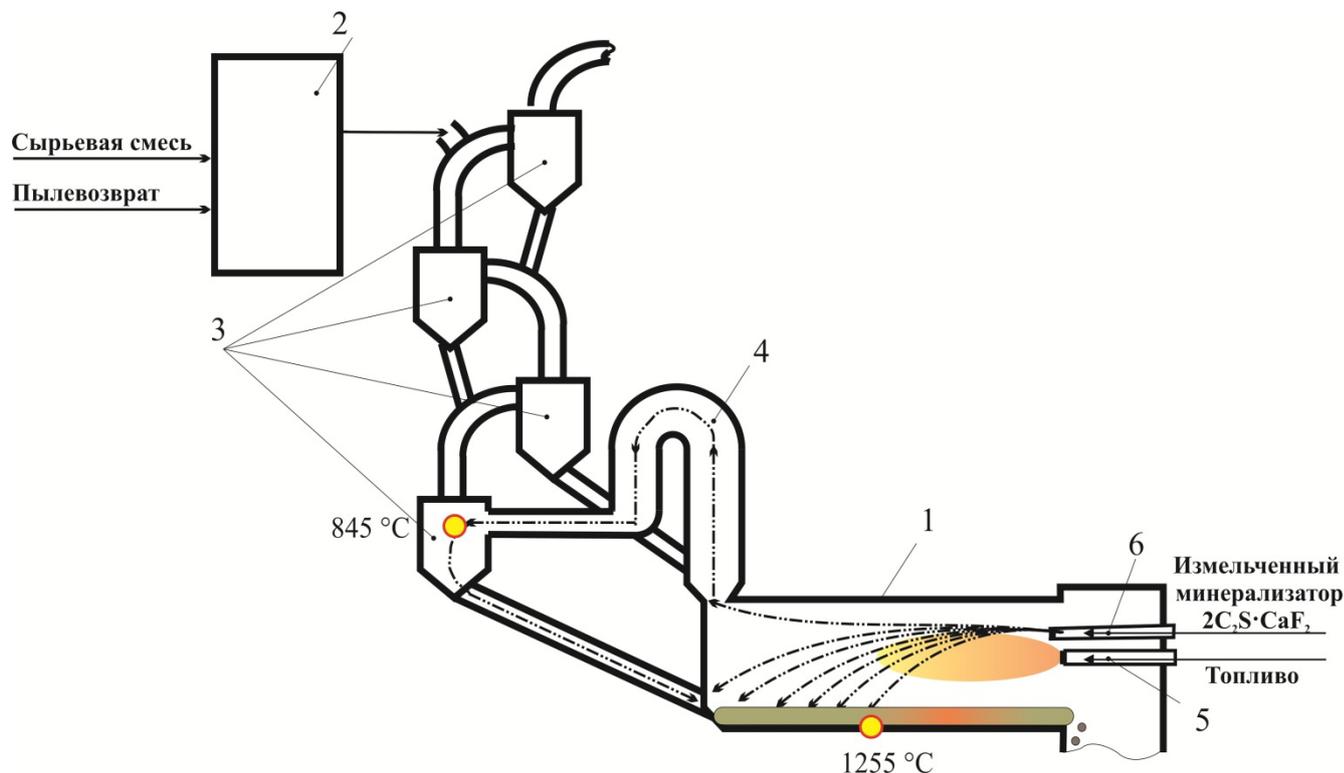


Рисунок 4.25 – Реализация раздельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O во вращающейся печи сухого способа:

1 – вращающаяся печь; 2 – силос сырьевой муки; 3 – система циклонных теплообменников; 4 – декарбонизатор; 5 – топливная форсунка; 6 – форсунка подачи минерализатора.

Сырьевая смесь поступает в силос сырьевой муки 2, где смешивается с пылевозвратом (содержит R_2O). Из силоса смесь подается в газоход между I и II ступенями системы циклонных теплообменников 3. Через систему циклонных теплообменников и декарбонизатор 4 сырьевая смесь поступает во вращающуюся печь 1. Со стороны горячего обреза вращающейся печи установлена топливная форсунка 5 и отдельная форсунка 6 подачи минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$.

При подаче минерализатора в область температур материала 1100 °C по схемам сухого и мокрого способов производства схема установки топливной форсунки и форсунки подачи минерализатора (рисунок 4.26) должна определяться следующими параметрами, значения которых варьируются в зависимости от типоразмера печи [125-127]:

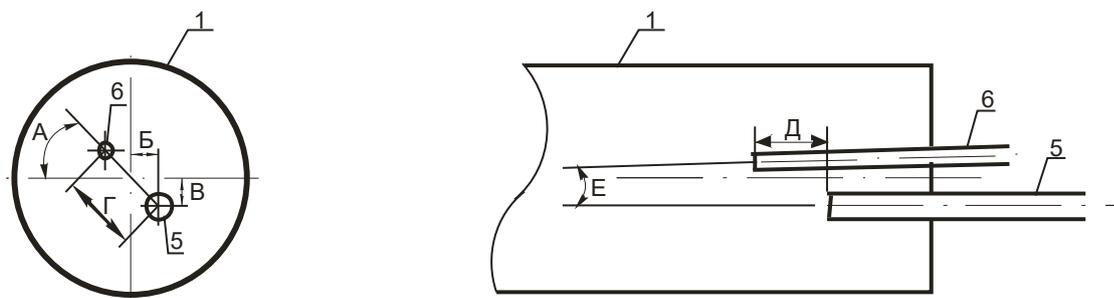


Рисунок 4.26 – Схема установки пылевой форсунки для подачи минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$:

1 – вращающаяся печь; 5 – топливная форсунка; 6 – форсунка подачи минерализатора

А – угол между горизонтальной осью поперечного сечения вращающейся печи и линией, проходящей через оси форсунки подачи минерализатора 6 и топливной форсунки 5 должен составлять $30-90^\circ$;

Б – смещение топливной форсунки 5 относительно вертикальной оси поперечного сечения вращающейся печи должно составлять 150-250 мм;

В – смещение топливной форсунки 5 относительно горизонтальной оси поперечного сечения вращающейся печи должно составлять 150-250 мм;

Г – расстояние между осями топливной форсунки 5 и форсунки подачи минерализатора 6 должно составлять 250-2500 мм;

Д – расстояние, на которое форсунка подачи минерализатора 6 выдвинута относительно топливной форсунки 5 должно составлять 0-2000 мм;

Е – угол наклона оси форсунки подачи минерализатора 6 относительно оси топливной форсунки 5 должен составлять $0-30^\circ$.

Для подачи через форсунку минерализатор $2C_2S \cdot CaF_2$ должен быть измельчен до остатка на сите № 02 не более 5 % и остатка на сите № 008 не более 20 %. Скорость вылета потока синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ должна составлять 30-150 м/с. Обжиг клинкера производится при температуре 1250-1350 °С. Содержание R_2O в клинкере не должно превышать 1,20 %. Охлаждение клинкера водное.

Экономическая эффективность отдельного ввода синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ представлена в приложении А.

Лабораторией службы качества ООО «Цементум Центр» (г. Коломна) проведены испытания способа отдельного ввода минерализаторов с использованием переданной опытной партии минерализатора $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$ (Приложение Б). Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 18.03.01 – «Химическая технология», 18.03.02 – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», что отражено в рабочих программах дисциплин «Химическая технология вяжущих материалов», «Химия вяжущих материалов» (Приложение В).

4.8 Выводы по четвертой главе

1. Минерализаторы R_2O и CaF_2 влияют на процессы минералообразования клинкера. В присутствии этих минерализаторов происходит уменьшение количества алюмоферрита кальция, которое обуславливается:

а) формированием алюмоферритов натрия и калия вместо алюмоферритов кальция:



где $x = 0 \dots 1$



б) разложением образующегося алюмоферрита кальция под воздействием CaF_2 . Оптимальное количество фторида кальция составляет не более 1,50 %



Разложение алюмоферрита кальция и формирование вместо него алюмоферритов натрия, которые обладают более светлой окраской, обуславливает увеличение белизны клинкера.

2. Влияние минерализаторов R_2O и CaF_2 на процессы минералообразования зависит от способа ввода минерализатора.

Традиционный ввод минерализаторов способствует формированию кальциевой алюминатной и алюмоферритной фаз. Раздельный ввод минерализаторов более благоприятен формированию натриевой алюминатной и алюмоферритной фаз вместо кальциевой. Причиной тому служит более выраженное взаимодействие CaF_2 и Na_2O с образованием NaF при традиционном вводе, в результате которого часть Na_2O не участвует в формировании алюмината и алюмоферрита натрия. Такие различия в процессах минералообразования обуславливают более высокие значения коэффициента яркости клинкера при раздельном вводе минерализаторов по сравнению с традиционным вводом.

Взаимодействию R_2O и CaF_2 препятствует подача CaF_2 в составе соединения $2C_2S \cdot CaF_2$. Этим обуславливается высокий коэффициент яркости клинкера при вводе $2C_2S \cdot CaF_2$

3. С увеличением температуры обжига протекает обратный процесс разрушения алюмоферритов натрия и формирования вместо них алюмоферритов кальция. Данный процесс связан с удалением Na_2O из системы при испарении, а также с более полным взаимодействием Na_2O и CaF_2 при увеличении температуры. Протекание данного процесса зависит от способа ввода минерализаторов.

Полное исчезновение алюмоферритов натрия при традиционном вводе двух минерализаторов R_2O и CaF_2 наступает при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$. При раздельном вводе алюмоферриты натрия исчезают при более высокой температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Этим обуславливается резкое уменьшение коэффициента яркости клинкера при раздельном вводе R_2O и CaF_2 при увеличении температуры обжига от $1300\text{ }^\circ\text{C}$ до

1350°C. Поэтому температура обжига 1300°C, при которой достигается полный синтез белого клинкера при отдельном вводе, оптимальна.

4. Изменение процессов минералообразования при отдельном вводе минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O металлов не оказывает отрицательного влияния на прочность образцов белого цемента. Это обусловлено тем, что фазовый состав продуктов гидратации белого цемента при этом не изменяется.

5. При помоле цемента образцы из клинкера, содержащего 0,28-1,00 % Fe_2O_3 с отдельным вводом $2C_2S \cdot CaF_2$, полученные при 1300°C, достигают заданной удельной поверхности на 60-33 % быстрее, чем образцы без минерализатора при 1500°C.

6. Использование технологии отдельного ввода синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ позволит:

а) снизить температуру обжига белого клинкера до 1250-1350°C и повысить белизну клинкера на 10-16 абс. % без снижения прочностных характеристик белого цемента на его основе.

в) увеличить стабильность качественных характеристик белого клинкера за счет увеличения стабильности работы вращающейся печи, которая регулируется за счет изменения количества подаваемого минерализатора;

г) увеличить производительность вращающихся печей мокрого и сухого способов производства на за счет уменьшения температуры обжига клинкера белого цемента и снизить удельный расход топлива на обжиг белого клинкера в результате снижения температуры обжига и увеличения производительности вращающейся печи. Для печи 3,6x127 м производительностью 12,5 т/ч в результате внедрения отдельного ввода минерализатора удельный расход топлива снизится на 5,7 кг у. т./т клинкера белого портландцемента за счет снижения температуры обжига до 1300°C. При использовании газообразного топлива это позволит экономить порядка 30 рублей на тонну клинкера или 2,8 млн. руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

1. Доказана эффективность интенсификации процесса обжига белого портландцементного клинкера путем отдельного ввода минерализаторов на основе F^- и оксидов щелочных металлов, заключающегося во вводе щелочных оксидов R_2O (Na_2O+K_2O) в сырьевую смесь, а затем фторсодержащего минерализатора в температурную область $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Такой способ ввода минерализаторов показывает более высокую эффективность, чем традиционный ввод минерализаторов, осуществляемый в сырьевую смесь. В связи с этим способ отдельного ввода минерализаторов позволяет интенсифицировать процессы минералообразования в условиях циркуляции и накопления солей щелочных металлов во вращающихся печах.

2. Использовано в качестве минерализатора специально синтезированное соединение $2(2CaO\cdot SiO_2)\cdot CaF_2$. Синтезированный минерализатор значительно интенсифицирует обжиг клинкера белого портландцемента. При осуществлении отдельного ввода R_2O и специально синтезированного минерализатора $2(2CaO\cdot SiO_2)\cdot CaF_2$, температура синтеза белого клинкера снижается с $1500\text{ }^\circ\text{C}$ до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с клинкером без минерализаторов. Это обусловлено ранним появлением расплава в интервале температур $1200\text{-}1250\text{ }^\circ\text{C}$, который пригоден для формирования алита в клинкерной системе, отвечающей составу белого портландцемента. В связи с этим специально синтезированное соединение $2(2CaO\cdot SiO_2)\cdot CaF_2$, используемое в качестве минерализатора для интенсификации процесса обжига клинкера белого портландцемента, может быть использовано в цементной промышленности.

3. Применение отдельного ввода минерализаторов R_2O и специально синтезированного соединения $2(2CaO\cdot SiO_2)\cdot CaF_2$ увеличивает коэффициент яркости клинкера белого цемента с содержанием $0,28\text{-}1,00\text{ }\%$ Fe_2O_3 на $10\text{-}16\text{ абс. }\%$, полученного при температуре обжига до $1300\text{ }^\circ\text{C}$, по сравнению с клинкером с

соответствующим содержанием оксида железа, синтезированным без минерализаторов при 1500 °С.

4. Увеличение коэффициента яркости клинкера белого портландцемента при использовании отдельного ввода минерализаторов R_2O и специально синтезированного минерализатора $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$ связано со смещением состава алюмоферрита кальция от соотношения $A:F=1:1$ до соотношения $A:F=1:2$ и уменьшением количества алюмоферрита кальция в клинкере, вследствие связывания оксидов алюминия и железа в присутствии R_2O в алюмоферриты натрия и калия по реакциям:



где $x=0 \dots 1$



Образующиеся алюмоферриты натрия обладают более светлой окраской по сравнению с алюмоферритами кальция.

5. Коэффициент яркости белого портландцементного клинкера при отдельном вводе минерализаторов зависит от температуры. КЯ снижается при увеличении температуры выше 1350 °С. Это связано со смещением состава алюмоферрита кальция от соотношения в нем $A:F=1:2$ до соотношения $A:F=1:1$ и увеличением количества алюмоферрита кальция в осветленном клинкере вследствие интенсивного испарения R_2O из системы, приводящего к разложению алюмоферритов натрия и калия R_2AlFeO_4 . Поэтому оптимальный температурный интервал синтеза клинкера белого цемента максимальной белизны, содержащего 0,28-1,00 % Fe_2O_3 , составляет 1300-1350°С. Это позволит использовать источники сырья с несколько повышенным содержанием оксида железа и получать при этом клинкер сортовой белизны, что в свою очередь расширяет сырьевую базу производства белого цемента.

6. Установлено, что изменение процессов минералообразования при отдельном вводе минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ и R_2O приводит к снижению времени помола цемента до требуемой удельной поверхности $350 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$. Время помола цемента снижается по сравнению с составом без минерализаторов: при 0,28 % Fe_2O_3 в клинкере с 27 мин до 10 мин; при 0,50 % Fe_2O_3 в клинкере с 30 мин до 12 мин и при 1,00 % Fe_2O_3 в клинкере с 30 мин до 20 мин, что отвечает снижению времени помола в

интервале 0,28-1,00 % Fe_2O_3 на 60-33 % соответственно. Это позволит дополнительно экономить электроэнергию при помоле белого портландцемента.

7. В интервале концентраций Fe_2O_3 в клинкере 0,28-0,70 % изменение процессов минералообразования при отдельном вводе R_2O и специально синтезированного минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ не оказывает отрицательного действия на прочностные характеристики белого цемента в возрасте 28 суток твердения в воде при стандартных тепловлажностных условиях в климатической камере. При содержании 0,28 % Fe_2O_3 в клинкере без минерализаторов (температура обжига 1500 °С) прочность при сжатии образцов цементного теста составляет 43,8 МПа, с минерализаторами (температура обжига 1300 °С) – 45,7 МПа; при содержании 0,50% Fe_2O_3 в клинкере прочность при сжатии образцов без минерализаторов – 49,3 МПа, с минерализаторами – 49,7 МПа; при содержании в клинкере 0,70 % Fe_2O_3 прочность при сжатии образцов без минерализаторов – 42,5 МПа, с минерализаторами – 44,1 МПа.

8. Разработан способ интенсификации обжига клинкера белого портландцемента путем отдельного ввода синтезированного минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$. Для печи 3,6x127 м производительностью 12,5 т/ч в результате внедрения отдельного ввода минерализатора удельный расход топлива снизится на 5,7 кг у. т./т клинкера белого портландцемента за счет снижения температуры обжига до 1300 °С. При использовании газообразного топлива это позволит экономить порядка 30 рублей на тонну клинкера или 2,8 млн. руб. в год.

Теоретические и практические результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** к внедрению на предприятиях по производству белого портландцемента, а также в учебный процесс по подготовке студентов по направлениям 18.04.01 «Химическая технология» и 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Перспективы дальнейших исследований связаны с поиском альтернативных видов минерализаторов для интенсификации обжига белого клинкера путем отдельного ввода минерализаторов и с изучением процессов минералообразования в их присутствии.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

A – Al_2O_3

C – CaO

F – Fe_2O_3

S – SiO_2

$\text{CaO}_{\text{св.}}$ – свободный оксид кальция

$2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ – сокращенная запись соединения $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaF}_2$

R_2O – сумма Na_2O и K_2O

В/Ц – водоцементное отношение

КЯ – коэффициент яркости

(р) или разд. – отдельный ввод

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 965-89. Портландцементы белые. Технические условия : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.90 / Госстрой СССР. – Изд. официальное. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 7 с.

2. *Бутт, Ю.М.* Механизм процессов образования клинкера и модифицирование его структуры / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев, А.П. Осокин // VI Международный конгресс по химии цемента. – Москва: Стройиздат, 1976. – Т. 1. – С. 132-151.

3. *Зубехин, А.П.* Формирование железосодержащих фаз в процессе обжига портландцементного клинкера / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов // Цемент и его применение. – 2000 – № 1. – С. 26-29.

4. *Зубехин, А.П.* Белый портландцемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов; ред. А.П. Зубехина. – Ростов-на-Дону: Ред. ж. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион», 2004. – 264 с.

5. *Кублицкий, П.К.* Новые направления развития производства белого портландцемента в Украине // П.К. Кублицкий, М.Я. Сыркин // Цемент Инновация. – 1998. – № 2. – С. 21-23.

6. Производство цемента: Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям (ИТС 6-2015) / Федер. агентство по техн. регулированию и метрологии; Москва: Бюро НДТ, 2015. – 305 с.

7. *Бутт, Ю.М.* Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов // Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев; ред. В.В. Тимашев. – Москва: Высш. школа, 1980. – 472 с.

8. *Осокин, А.П.* Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова; Моск. химико-технологич. ин-т им. Д.И. Менделеева. – Москва: Стройиздат, 1993. – 328 с.

9. *Зубехин, А.П.* Влияние минерализаторов на свойства жидкой фазы клинкера белого портландцемента / А.П. Зубехин, В.М. Леонов // Технология

белого и цветных цементов: Тр. НПИ. – Новочеркас. политехн. ин-т им. Серго Орджоникидзе. – Новочеркасск, 1970. – Т. 227. – С. 57-62.

10. *Пономарев, И.Ф.* Влияние минерализаторов на процесс клинкерообразования / И.Ф. Пономарев, А.Н. Грачъян, А.П. Зубехин // Цемент. – 1964. – № 4. – С. 3-5.

11. *Розов, М.Н.* Интенсификация производства клинкера во вращающихся печах / М. Н. Розов, Б. И. Нудельман, И. Т. Уварова // Цемент. – 1961. – № 5. – С. 14-15.

12. *Черкасов, А.В.* Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи / А.В. Черкасов, Д.А. Мишин, С.А. Перескок // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар.науч.-практ. конф., Белгород, 5-8 окт. 2010 г. / Белгор. гос. технол. ун-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – Ч 2. – С. 302-305.

13. Patent № 4,135,941 United States, Int. Cl. C04B 7/02. Process for the production of portland type cement clinker : № 790,551 : filed : 25.04.1977 : 23.01.1979 / Jan P. Skalny, Waldemar A. Klemm; assignee Martin Marietta Corporation, Bethesda, Md. – 8 p.

14. *Borgholm, H.E.* A New Blended Cement Based on Mineralized Clinker / H.E. Borgholm, D. Hertford, S. Rasmussen // World Cement Research and Development. – 1995 (8). – pp. 27-33.

15. Патент № 2383506 Российская Федерация, МПК C04B 7/42 (2006.01). Способ получения портландцемента (варианты): № 2008139089/03 : заявл. 30.09.2008 : опубл. 10.03.2010 / Куликов Б.П., Николаев М.Д., Кузнецов А.А., Пигарев М.Н.; заявитель ООО Торговый дом «Байкальский алюминий». – 23 с.

16. *Гайджуrow, П.П.* Совершенствовать технологию производства портландцементов / П.П. Гайджуrow, А.П. Зубехин, В.В. Бородавкина, С.П. Голованова // Цемент. – 1984. – № 5. – с. 21-22.

17. Пономарев, И.Ф. Влияние минерализаторов на процесс клинкерообразования / И.Ф. Пономарев, А.Н. Грачмян, А.П. Зубехин // Цемент. – 1964. – № 4. – С. 3-5.

18. Сمارт, Б. Увеличение производства белого цемента / Б. Смарт // Цемент и его применение. – 1997. – № 3. – С. 15-17.

19. Грачмян, А.Н. Исследование процесса отбеливания цементного клинкера быстрым охлаждением в воде: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / Грачмян Алексей Николаевич; Министерство высш. образования СССР. Новочеркас. политехн. ин-т им. Серго Орджоникидзе. – Новочеркасск, 1955. – 11 с.

20. Слободяник, И.Я. Белый цемент / И.Я. Слободяник, В.Е. Кордюков, А.А. Левинзон // Цемент. – 1936. – № 6. – С. 38-41.

21. Слободяник, И.Я. Влияние резкого охлаждения клинкера на цвет и свойства цементов / И.Я. Слободяник, В.Е. Кордюков // Цемент. – 1938. – № 10. – С. 93.

22. Грачмян, А.Н. Влияние быстрого охлаждения на свойства алюмоферритов кальция / А.Н. Грачмян // Тр. НПИ. – Новочеркас. политехн. ин-т им. Серго Орджоникидзе. – Новочеркасск, 1957, т. 38/52. – С. 12-13.

23. Грачмян, А.Н. Влияние физико-химических факторов на эффективность отбеливания цементного клинкера // Научные сообщения НИИЦемент. – Госпланиздат. – 1960. – № 8 (39). – С. 23-24.

24. Зубехин, А.П. Разработка теоретических основ и технологии белого портландцемента из сырья с различным содержанием окрашивающих соединений: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Зубехин Алексей Павлович; МХТИ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 1984. – 37 с.

25. А. с. 187597 СССР, МКИ С04Ь 7/08. И.Ф. Пономарев, А.Н. Грачмян, А.П. Калашников, А.П. Зубехин, П.П. Гайджуров. МПК. Способ отбеливания цементного клинкера / А.Н. Пономарев, А.П. Калашников, А.П. Зубехин, П.П. Гайджуров (СССР). № 937172/29-14; заявл. 08.01.1965; опубл. 11.10.1966, Бюл. № 20. – 2 с.

26. Технология белого портландцемента / А.Н. Грачъян, П.П. Гайджуров, А.П. Зубехин, Н.В. Ротыч; под ред. И.Ф. Пономарева. – Москва: Издательство литературы по строительству, 1970. – 72 с.

27. Гулямов, М.Г. Эффективный метод отбеливания клинкера / М.Г. Гулямов, И.С. Канцепольский, М.Р. Махмудов, Ф. Абдуллаева, У. Мухамедова // Цемент. – 1969. – № 2. – С. 3-4.

28. Гулямов, М.Г. Декоративные цементы / М.Г. Гулямов. – Ташкент: ФАН, 1971. – 180 с.

29. А. с. 317632 СССР, МКИ С 04b 7/08. Способ отбеливания портландцементного клинкера / А.Н. Грачъян, И.Ф. Пономарев, Г.П. Воликова, П.П. Гайджуров, Н.В. Ротыч, А.П. Зубехин, Е.Е. Сумин, В.В. Бородавкина (СССР). – № 1318324/29-33; заявл. 24.03.1969; опубл. 19.10.1971, Бюл. № 31. – 1 с.

30. А. с. 447385 СССР, МКИ С 04b 7/08. Отбеливатель цементного клинкера / С.Т. Сулейменов, А.А. Пащенко, К.К. Карибаев, Д.А. Алдияров, К.Х. Бекишев, А.А. Крупа, Ж.А. Ибрагимов, Б.П. Паримбетов (СССР). - № 1780573/29-33; заявл. 03.05.72; опубл. 25.10.1974, Бюл. № 39. – 1 с.

31. Череповский, С.С. Белый и цветные портландцементы: (предварит. сообщение) / С.С. Череповский, О.К. Алешина. – Ленинград: Всес. науч.-иссл. ин-т цементов ВНИЦ. Отд. науч.-техн. информации, (Тип. "Коминтерн"), 1937. – 16 с.

32. Titain, O. Contribuții la Studiul și obținerea cimentului alb / O. Titain, P. Baltă / Rev. constructorilor și mater const. – 1958 (10). – № 4. – pp. 210-218.

33. Пономарев, И.Ф. Эффективные способы отбеливания клинкера / И.Ф. Пономарев, А.Н. Грачъян, А.П. Калашников // Цемент. – 1966. – № 4. – С. 11-12.

34. Слободяник, И.Я. Белый цемент / И.Я. Слободяник, В.Е. Кордюков. – Киев: Укргизместпром, 1938. – 72 с.

35. Захариков, Н.А. Повышение белизны фарфора обработкой хлором / Н.А. Захариков, Н.В. Лесовой, Н.Г. Митин, Л.С. Пиорро // Труды института использования газа АН УССР. – Киев, 1961, кн. 10. – С. 79-91

36. Пономарев, И.Ф. Влияние различных газовых сред при обжиге на свойства клинкера белого цемента // И.Ф. Пономарев, А.Н. Грачмян, П.П. Гайджуров // Цемент. – 1965. – № 3. – С. 8-9.

37. Уэлч, Д.Г. Фазовые равновесия и химия реакций, протекающих при высоких температурах в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и в смежных системах / Д.Г. Уэлч ; пер. Л. А. Кройчук, науч. ред. Ю. М. Бутт // Химия цементов : переводное издание / ред. сокр. пер. с англ.: Ю.М. Бутт, С.А. Кржеминский ; ред. Х.Ф.У. Тейлор. – Москва: Стройиздат, 1969. – С. 18.

38. Бутт, Ю.М. Влияние восстановительной среды на устойчивость и гидратационную активность алюмоферритов кальция / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев, В.А. Парамонова // Цемент. – 1967. – № 4. – С. 8-11.

39. Лугинина, И.Г. Восстановительная атмосфера в печах и ее последствия / И.Г. Лугинина, А.Н. Лугинин, В.К. Классен, М.А. Шапошникова // Цемент. – 1971. – № 5. – С. 15-16.

40. Грачмян, А.Н. Белый портландцемент из материалов, содержащих соединения марганца / А.Н. Грачмян, П.П. Гайджуров, Н.В. Ротыч, Е.Е. Сумин, М.С. Алекперов, Н.Д. Ахунд-Заде, С.Г. Йолчуев // Цемент. – 1970. – № 7. – С. 13-14.

41. Pool, A. Discoloration of Portland Cement clinker // Roock Products. – 1931. – № 34. – pp. 50-52.

42. Гайджуров, П.П. Восстановление оксидов железа и марганца при обжиге клинкера белого цемента / П.П. Гайджуров, А.Ф. Алексеев, В.Я. Островляничик, С.П. Голованова, В.М. Леонов, В.В. Верещака. – Цемент. – 1984. – № 9. – С. 18-19.

43. Зубехин, А.П. Белый и цветные цементы с повышенным коэффициентом диффузного отражения / А.П. Зубехин, А.Н. Моторина, С.П. Голованова // Цемент. – 1978. – № 8. – С. 22-23.

44. Бойкова, А.И. Химия, кристаллохимия и физическая химия минералов клинкера и цементного камня / А.И. Бойкова // Цемент. – 1980. – № 12. – С. 7-9.

45. *Бойкова, А.И.* Кристаллохимия твердых растворов минералов цементного клинкера / А.И. Бойкова // Цемент. – 1982. – № 9. – С. 7-10.

46. *Бойкова, А.И.* Изоморфные примеси в решетках клинкерных фаз – главный фактор их химической активации / А.И. Бойкова // Цемент. – 1986. – № 9. – С. 3-6.

47. *Фомичева, О.И.* Закономерности распределения примесей по фазам портландцементного клинкера / О.И. Фомичева, А.И. Бойкова // Цемент. – 1986. – № 5. – С. 16-18.

48. Геология, минералогия, петрография. Справочное руководство по строительному материаловедению: справочное пособие / Ю.И. Гончаров, М.Ю. Малькова, В.М. Шамшуров, А.В. Шамшуров. – Москва: Издательство ассоциации строительных вузов, 2008. – 232 с.

49. *Скопенко, В.В.* Координационная химия: учеб. пособие / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.

50. *Марфунин, А.С.* Введение в физику минералов / А.С. Марфунин. – Москва: Недра, 1974. – 328 с.

51. *Торопов, Н.А.* Полиморфные превращения $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и влияние закиси железа на $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и другие клинкерные минералы / Н.А. Торопов, Б.В. Волконский // Цемент. – 1960. – № 6. – С. 17-20.

52. *Акрамов, Р.А.* Влияние условий обжига и охлаждения на состояние примесей железа и марганца в силикатах белого портландцемента / Р.А. Акрамов, П.П. Лерке, С.А. Ишкова, М.Я. Бикбау, С.В. Терехович // Цемент. – 1978. – № 8. – С. 20-21.

53. *Карибаев, К.К.* Поверхностно-активные вещества при производстве вяжущих материалов / К.К. Карибаев. – Алма-ата: Наука, 1980. – 336 с.

54. *Ибрагимов, Ж.А.* Повышение белизны белого портландцемента путем отбеливания в водных растворах аминоспиртов : автореф. дис. ...канд. техн. наук

: 05.17.11 / Ибрагимов Женис Абдужапбарович; Киев. политехн. ин-т им. 50-летия Великой Октябрьской соц. революции. – Киев, 1978. – 18 с.

55. *Грачмян, А.Н.* Технология производства белого глиноземисто-белитового цемента / А.Н. Грачмян, В.И. Турчанинов // Цемент. – 1978. – № 4. – С. 10-11.

56. *Гайджуров, П.П.* Исследование окислительно-восстановительных процессов клинкерообразования и свойств цементов с различным содержанием окислов железа, разработка способов их производства : автореф. дис. ... док. техн. наук : 05.17.11 / Гайджуров Павел Петрович; – Новочеркас. политехн. ин-т им. Серго Орджоникидзе. – Новочеркасск, 1980. – 44 с.

57. *Зубехин, А.П.* Теоретические основы белого портландцемента и цвета силикатов / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Н.Д. Яценко // АЛИТИнформ. – 2012. – № 1 (23). – С. 44-57.

58. *Зубехин, А.П.* Теоретические основы технологии белого портландцемента / А.П. Зубехин, С.П. Голованова. – Цемент. – 2008. – № 6. – С. 80-86.

59. Краткий справочник технолога цементного завода / ред. И.В. Кравченко, Т.Г. Мешик. – Москва: Стройиздат, 1974. – 304 с.

60. *Грачмян, А.Н.* Использование известняков с повышенным содержанием Fe_2O_3 для производства цветных цементов // А.Н. Грачмян, А.П. Зубехин, Н.И. Дядищев, М.П. Кудрина, В.М. Леонов, В.В. Моторнов, А.А. Рассадкина // Цемент. – 1972. – № 9. – С. 21.

61. *Гайджуров, П.П.* Белый и цветные цементы: проблемы производства и реализации / П.П. Гайджуров, С.П. Голованова, Н.В. Ротыч, И.В. Никифоров // Цемент. – 1995. – № 2. – С. 11-15.

62. *Румянцев, П.Ф.* Диаграмма состояния системы $3CaO \cdot Al_2O_3 - 3CaO \cdot Fe_2O_3$ / П.Ф. Румянцев, Хотимченко В.С. // Высокотемпературная химия силикатов и окислов. Труды III Всесоюзного совещания по высокотемпературной химии силикатов и окислов. – Ленинград: Наука, 1972. – С. 74-76.

63. *Теореану, И.* Химия белых и цветных цементов / И. Теореану // Шестой международный конгресс по химии цемента. – Москва: Стройиздат, 1976. – Т.3. – С. 255-267.

64. *Боженев, П.И.* Цветные цементы и их применение в строительстве / П.И. Боженев, Л.И. Холопова. – Ленинград: Стройиздат, 1968. – 174 с.

65. *Гайджуров, П.П.* Долговечные декоративные вяжущие и керамические строительные материалы для отделки зданий и сооружений / П.П. Гайджуров, Н.В. Ротыч, В.В. Бородавкина, С.П. Голованова // Цемент. – 1995. – № 2. – С. 15-17.

66. *Лугинина, И.Г.* Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов // И.Г. Лугинина. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – Ч. II. – 199 с.

67. *Волконский, Б.В.* Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Макашев. – Москва: Стройиздат, 1964. – 199 с.

68. *Торопов, Н.А.* О влиянии фтористых соединений на твердые растворы алюмоферритов кальция / Н.А. Торопов, Е.Р. Скуе // ДАН СССР. – 1954. – Т. 98. – № 3. – С. 415-418.

69. *Окороков, С.Д.* Влияние фторсодержащих минерализаторов на устойчивость и условия образования алюмоферритной фазы портландцементного клинкера / С.Д. Окороков, С.Л. Голышко-Вольфсон, Т.Н. Яркина // Труды НИИЦемент. – 1963. – Вып. 18. – С. 134-136.

70. *Сатарин, В.И.* Влияние фтористого кальция на минералогический состав портланд-цементных клинкеров и на предельное содержание извести в них : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Сатарин Владимир Иванович; Харьк. политехн. ин-т им. В. И. Ленина. – Харьков, 1957. - 16 с.

71. *Тран, Т.Т.* Предпочтительные позиции гостевых ионов F^- , Al^{3+} , Fe^{3+} в силикатных фазах портландцемента по данным твердотельной спектроскопии ЯМР / Т.Т. Тран, Д. Херфорт, Х. Й. Якобсен, Й. Скибстед // Цемент. – 2011. – № 6. – С. 54-58.

72. *Лугинина, И.Г.* Влияние условий введения фторида кальция в сырьевую смесь на активность цемента / И.Г. Лугинина, А.В. Воробьев, Г.В. Орлова // Цемент. – 1979. – № 10. – С. 15-17.

73. *Огороков, С.Д.* Особенности минералообразования при синтезе алюминатов кальция в присутствии фторсодержащих минерализаторов / С.Д. Огороков, Б.В. Волконский, Т.Н. Яркина // Цемент. – 1962. – № 4. – С. 7-9.

74. *Огороков, С.Д.* Влияние фторидов на минералообразование в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // С.Д. Огороков, С.Л. Голышко-Вольфсон, Т.Н. Яркина. – Цемент. – 1963. – № 1. – С. 7-8.

75. *Тейлор, Х.* Химия цемента / Х. Тейлор; пер. с англ. – Москва: Мир, 1996. – 560 с.

76. *Лугинина, И.Г.* Фазообразование при обжиге кальций-глиноземсодержащих смесей с добавками / И.Г. Лугинина, О.А. Мирюк // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27. – С. 351-353.

77. *Никифоров, Ю.В.* Интенсификация процессов спекания клинкера / Ю.В. Никифоров, М.Б. Сватовская, М.С. Цинципер, Ю.А. Милованов // Цемент. – 1983. – № 8. – С. 5-6.

78. *Осокин, А.П.* Особенности структуры и свойств модифицированных цементов / А.П. Осокин, В.Г. Акимов, Е.Н. Потапова // Цемент. – 1993. – № 5. – С. 43-47.

79. *Мирюк, О.А.* Твердение низкоосновных цементов / О.А. Мирюк, И.Г. Лугинина // Цемент. – 1989. – № 11. – С.14-15.

80. *Лугинина, И.Г.* Условия введения минерализаторов и свойства белого портландцемента / И.Г. Лугинина, А.В. Воробьев, Д.Т. Оруджева // Цемент. – 1982. – № 7. – С. 9-10.

81. *Гольдшмидт, Э.М.* О минералогическом составе белого клинкера, содержащего фтор / Э.М. Гольдшмидт, С.Л. Кругляк, Н.А. Соколова, Я.М. Сыркин // Цемент. – 1976. – № 1. – С. 17-18.

82. *Ассакунова, Б.Т.* Возможности производства белого портландцемента на Курментинском заводе // Б.Т. Ассакунова, С.Г. Карахиниди, П.П. Гайджуров, Н.В. Ротыч // Цемент. – 1985. – № 7. – С. 16-17.

83. *Есин, О.А.* Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – Москва: Metallurgizdat, 1950. – Ч. 1. – 510 с.

84. *Мухина, Н.В.* Влияние щелочей на скорость восстановления окислов железа руд и агломератов / Н.В. Мухина, В.В. Михайлов // Тр. Уральск. политехн. ин-та. – Свердловск: Metallurgizdat, 1954. – № 49. – С. 89-94.

85. *Лугинина, И.Г.* Клинкeroобразование как проявление кислотно-основного взаимодействия в сырьевых смесях / И.Г. Лугинина, А.Н. Лугинин, В.К. Классен // Цемент. – 1970. – № 12. – С. 13-15.

86. *Усанович, М.И.* Что такое кислоты и основания / М.И. Усанович. – Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1953. – 69 с.

87. *Лугинина, И.Г.* Цементы из некондиционного сырья / И.Г. Лугинина, В.М. Коновалов. – Новочеркасск: Новочерк. гос техн. ун-т, 1994. – 233 с.

88. *Фомичева, О.И.* Влияние щелочных оксидов и окиси магния на формирование фаз портландцементного клинкера / О.И. Фомичева // Цемент. – 1989. – № 3. – С. 17-18.

89. *Тимашев, В.В.* Высокотемпературная обработка портландцементных сырьевых смесей / В.В. Тимашев // Цемент. – 1980. – № 12. – С. 3-6.

90. *Воерман, Е.* Разложение алита в техническом портландцементном клинкере / Е. Воерман // IV Международный конгресс по химии цемента. – Москва: Стройиздат, 1964. – С. 108-117.

91. *Пономарев, И.Ф.* Кристаллохимические особенности железосодержащих C_3S и C_2S в различных условиях обжига и охлаждения / И.Ф. Пономарев, П.П. Гайджуров, В.В. Бородавкина // Цемент. – 1979. – № 7. – С. 7-9.

92. *Лисиенко, В.Г.* Вращающиеся печи: теплотехника, управление и экология: Справочное издание : Книга 1 / В.Г. Лисиенко, Я.М. Щелоков, М.Г. Ладыгичев; ред. В.Г. Лисиенко. – Москва: Теплотехник, 2004. – 688 с.

93. *Минько, Н.И.* Термодинамический анализ твердофазовых реакций в железосодержащих шихтах / Н.И. Минько, Павленко З.В. // Энергосберегающая технология строительных материалов. сб. тр. – БТИСМ. – Белгород, 1988. – С. 89-94.

94. *Логинова, И.В.* Технология производства глинозема : учеб. пособие / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков, Н. П. Пенюгалова; под общ. ред. проф. И. В. Логиновой. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 336 с.

95. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов/ Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; ред. Р.А. Лидина. – 3-е изд. испр.– Москва: Химия, 2000. – 480 с.

96. *Классен, В.К.* Обжиг портландцементного клинкера // В.К. Классен. – Красноярск: Стройиздат, Красноярский отд., 1994. – 323 с.

97. *Рязин, В.П.* Свойства соединения NC_8A_3 и его влияние на гидравлическую активность клинкера // В.П. Рязин, Ю.С. Малинин, К.Г. Коленова // Цемент. – 1972. – № 11. – С. 20-21.

98. *Бутт, Ю.М.* Модифицирование состава и кристаллической структуры фаз клинкера / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев // Цемент. – 1974. – № 10. – С. 10-13.

99. *Монтвила, В.В.* Рециркуляция щелочей во вращающейся печи / В.В. Монтвила, А.Ю. Митузас // Цемент. – 1980. – № 1. – С. 20-21

100. *Херасков, Р.А.* Циркуляция щелочей в печах с запечными теплообменниками / Р.А. Херасков. – Цемент. – 1984. – № 10. – С. 11-12

101. *Лугинина, И.Г.* Избранные труды / Лугинина И.Г. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. – 302 с.

102. *Бойкова, А.И.* Актуальные вопросы влияния примесей на минералогию клинкеров и кристаллохимию клинкерных фаз/ А.И. Бойкова // Труды НИИЦемент. – Москва, 1988. – Вып. 97. – Ч. 1. – 253 с.

103. *Мишин, Д.А.* Эффективность действия минерализаторов в присутствии щелочных соединений при обжиге портландцементного клинкера / Д.А. Мишин // ЦементИнформ. – 2011. – № 2(32). – С. 78-81.

104. *Мишин, Д.А.* Влияние способа ввода минерализатора на характеристики портландцементного клинкера / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев**, В.Г. Чекулаев // Цемент и его применение. – 2016. - № 4. – С. 112-117. eLIBRARY ID: 27340346

105. ГОСТ 5382-2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа: межгосударственный стандарт: Дата введения 2020.06.01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019.

106. *Бутт, Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – Москва: Высш. школа, 1973. – 504 с.

107. *Kondo, R.* The reaction of portland cement clinker formation / R. Kondo, S. Choy // *Yogyo-Kyokai-Shi.* – 1970. – № 1. –v. 78. – pp. 8-13.

108. *Торопов, Н.А.* Химия цементов. – М.: Стройиздат, 1956. – 271 с.

109. *Mishin, D.A.* White Cement Clinker Roasting Intensification / D.A. Mishin, **S.V. Kovalev**, S.I. Antsiferov, A.V. Karachevtseva, N.S. Lubimyi // In: Klyuev, S.V., Klyuev, A.V., Vatin, N.I., Sabitov, L.S. (eds) Innovations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2022. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 307. Springer, Cham. – P. – 336-341. DOI: 10.1007/978-3-031-20459-3_42 (Scopus Q4, Web of Science)

110. *Mishin, D.* Production of Bleached Cement / D. Mishin, **S. Kovalev** // In: Glagolev S. (eds) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. – 2019. – P. 356-359. DOI: 10.1007/978-3-030-22974-0_86 (Scopus)

111. *Мишин, Д.А.* Энергосбережение в производстве белого цемента / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев** // Энергетические системы: III Междунар. науч.-техн. конф.: сб. трудов, Белгород, 29-30 нояб. 2018 / Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова; отв. ред. П.А. Трубаев. – Белгород, 2018. – С. 242-247. eLIBRARY ID: 45559474

112. ГОСТ 22266-2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия: межгосударственный стандарт / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 11 с.

113. ГОСТ 33174-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Цемент. Технические требования: межгосударственный стандарт / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 11 с.

114. ГОСТ Р 55224-2020. Цементы для транспортного строительства. Технические условия: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 13.10.2020 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 15 с.

115. *Zongshou, L.* Cementitious materials science: theories and applications / L. Zongshou, X. Weihong, C. Wei. – Gruyter, Walter de GmbH, 2019. – Edition 1. – 403 p.

116. *Kovalev, S.V.* The Effect of Separate Input of the Mineralizer on the Whiteness and Strength Characteristics of White Cement / S.V. Kovalev, D.A. Mishin, E.V. Neverova // In: Klyuev S., Lesovik V., Vatin N. (eds) Innovations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2020. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 95. Springer, Cham. – P. – 318-324. DOI: 10.1007/978-3-030-54652-6_48 (Scopus Q4, Web of Science)

117. *Мишин, Д.А.* Температура ввода минерализатора как фактор получения белого клинкера с повышенным содержанием оксида железа / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев** / Цемент и его применение. – 2022. – № 1. – С. 99-101. eLIBRARY ID: 49205467

118. *Vogue, R.X.* The Chemistry of Portland Cement. New York: 1995. – 326 p.

119. *Мишин, Д.А.* Причина снижения эффективности действия минерализаторов обжига портландцементного клинкера / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев**, В.Г. Чекулаев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 5. – С. 161-166. eLIBRARY ID: 25836826

120. **Ковалев, С.В.** Принципиально новый способ отбеливания клинкера с высоким содержанием железа / С.В. Ковалев, Д.А. Мишин // V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: сб. докл. 180 с. – СПб.: изд-во АлитИнформ, 2015. – С. 29-37.

121. *Мишин Д.А.* Влияние Na_2O и K_2O на процессы минералообразования в портландцементной сырьевой смеси в интервале температур 1000 – 1300°C // Д.А. Мишин, А.В. Черкасов, **С.В. Ковалев**, Ю.В. Болтунова // Эффективные строительные композиты: сб. докл. Научно-практическая конференция к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук Баженова Юрия Михайловича. – Белгород, 2015. – С. 432-434. eLIBRARY ID: 23900827

122. *Mishin, D.* Influence of Sodium Oxide on Brightness Coefficient of Portland Cement Clinker / D. Mishin, **S. Kovalyov** // In: Glagolev S. (eds) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019). Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. – 2019 – P. 352-355. DOI: 10.1007/978-3-030-22974-0_85 (Scopus)

123. **Kovalev, S.V.** Color Control of Portland Cement Clinker by Separate Input of Mineralizers / S.V. Kovalev, D.A. Mishin // In: Klyuev S.V., Klyuev A.V. (eds) Proceedings of the International Conference Industrial and Civil Construction 2021. ICICC 2021. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 147. Springer, Cham. – P. – 23 27. DOI: 10.1007/978-3-030-68984-1_4 (Scopus Q4, Web of Science)

124. *Мишин, Д.А.* Образование расплавов в клинкерной системе в присутствии Na_2O / Д.А. Мишин, **С.В. Ковалев**, В.Г. Чекулаев // Научные технологии и инновации: Междунар. науч.-практ. конф. Белгород, 2016. – Ч. 1., – С. 270-276. eLIBRARY ID: 28886637

125. Пат. 042807 Евразийское патентное ведомство, МПК: С04В 7/44 (2006.01), С04В 7/42 (2006.01). Способ получения клинкера белого цемента :№

202100289: заявл. 22.12.2021 : опубл. 27.03.2023 / Мишин Д.А., **Ковалев С.В.**; заявитель БГТУ.

126. Пат. 2752767 Российская Федерация, МПК: С04В 7/42 (2006.01), С04В 7/44 (2006.01). Способ получения клинкера белого цемента : № 2020138326 : заявл. 23.11.2020 : опубл. 03.08.2021 Бюл. № 22 / Мишин Д.А., **Ковалев С.В.**; заявитель БГТУ.

127. Пат. 2751188 Российская федерация, МПК: С04В 7/44 (2006.01). Способ получения клинкера белого цемента : 2020138329 : заявл. 23.11.2020 : опубл. 12.07.2021 Бюл. № 20 / Мишин Д.А., **Ковалев С.В.**; заявитель БГТУ.

128. Пат. 2633620 Российская Федерация, МПК С04В 7/42 (2006.01), С04В 7/06 (2006.01). Способ интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера минерализаторами (варианты): № 2016127078: заявл. 05.07.2016 : опубл. 16.10.2017 Бюл. № 29 / Мишин Д.А., **Ковалев С.В.**, Чекулаев В.Г.; заявитель БГТУ.

129. *Мишин Д.А.* Энергоэффективный способ отбеливания цементного клинкера / Д.А. Мишин, **Ковалев С.В.** // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды : сб. докл. междунар. науч.-техн. конф., Белгород, 24–25 нояб. 2015 / Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. – Т. III. – Белгород: Белгор. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 191-193.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Экономическая эффективность отдельного ввода R_2O и синтезированного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$

Для определения сравнительной экономической эффективности отдельного ввода минерализаторов был произведен расчет теплового баланса без минерализаторов и с минерализаторами (таблица А.1).

Расчет произведен для печи 3,6x127 м производительностью 12,5 т/ч.

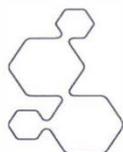
Таблица А.1

Влияние отдельного ввода минерализатора на расход топлива при обжиге белого клинкера

Статьи прихода	Без минерализ.		С минерализ.		Статьи расхода	Без минерализ.		С минерализ.	
	кДж/кг	кг у.т./т	кДж/кг	кг у.т./т		кДж/кг	кг у.т./т	кДж/кг	кг у.т./т
От сгорания топлива	8679	296,2	8512	290,5	ТЭК	1776	60,6	1776	60,6
С топливом физическая	12	0,4	11	0,4	Испарение влаги	2833	96,7	2833	96,7
С первичным воздухом	31	1,1	31	1,1	С отходящими газами	1537	52,5	1520	51,9
С сырьем	61	2,1	61	2,1	С клинкером	1112	38,0	1112	38,0
С возвращаемой пылью	14	0,5	14	0,5	С пылаеуносом	38	1,3	38	1,3
					Потери через корпус	1500	51,2	1350	46,1
Всего	8796	300,2	8629	294,5	Всего	8796	300,2	8629	294,5

В результате ввода минерализатора удельный расход топлива снизится на 5,7 кг у. т./т клинкера. Что при использовании газообразного топлива позволит экономить порядка 30 рублей на тонну клинкера.

**Акт о результатах лабораторных испытаний
на ООО «Цементум Центр», Коломна способа
минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$**



ООО «Цементум Центр», Коломна

АКТ

о результатах лабораторных испытаний на ООО «Цементум Центр», Коломна способа раздельного ввода минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$, разработанного на кафедре ТЦКМ БГТУ им. В.Г. Шухова в диссертационной работе Ковалева С.В.

Мы, нижеподписавшиеся, руководитель службы качества Волошин Е.А. с одной стороны и доцент БГТУ им. В.Г. Шухова Д.А. Мишин, старший преподаватель БГТУ им. В.Г. Шухова С.В. Ковалев, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что

12.02.2025 г, лабораторией службы качества ООО «Цементум Центр», Коломна получена опытная партия минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ в количестве $\approx 0,5$ кг.

В период с 17.02.2025 г по 10.03.2025 г проведены лабораторные испытания способа раздельного ввода синтезированного минерализатора в лаборатории службы качества ООО «Цементум Центр», Коломна с использованием переданной опытной партии минерализатора, разработанных в диссертационной работе С.В. Ковалева.

Результаты испытаний

Определяемый показатель	Метод испытаний	Испытуемые образцы	
		Без минерализатора при 1500°C	По способу раздельного ввода минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ при 1300 °C
Содержание свободного оксида кальция в клинкере	По ГОСТ 5382-2019	0,54%	0,72%
Коэффициент отражения цемента	По ГОСТ 965-89 Эталон стекло МС-20 ($KO_{\text{эталон}}=95,4\%$)	82%	93%
Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут.	Испытания в малых образцах	43,9 МПа	50,1 МПа

Руководитель службы качества
ООО «Цементум Центр», Коломна, к.т.



Е.А. Волошин

Доцент БГТУ им. В.Г. Шухова

Д.А. Мишин

Ст. преподаватель БГТУ им. В.Г. Шухова

С.В. Ковалев

Акт о внедрении материалов диссертационной работы в учебный процесс

УТВЕРЖАЮ
 Первый проректор
 БГТУ им. В.Г. Шухова д.т.н., проф.
 Е.И. Евтушенко
 «02» сентября 2025 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования Ковалева Сергея Викторовича на тему «Интенсификация процесса обжига белого портландцементного клинкера раздельным вводом минерализаторов», в учебный процесс Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Настоящий акт составлен комиссией в составе: председатель - Д.А. Мишин, канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов; Л.С. Щелокова, канд. техн. наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов; Т.Е. Головизнина, канд. техн. наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов.

Комиссия подтверждает, что основные положения диссертационного исследования Ковалева Сергея Викторовича на тему «Интенсификация процесса обжига белого портландцементного клинкера раздельным вводом минерализаторов» используются в учебном процессе по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Председатель комиссии:

Заведующий кафедрой ТЦКМ
 к.т.н., доцент

 Д.А. Мишин

Члены комиссии:

к.т.н., доцент кафедры ТЦКМ

 Л.С. Щелокова

к.т.н., доцент кафедры ТЦКМ

 Т.Е. Головизнина