



Виробництво та фазовий склад клінкєру

ПЛАН

- ✓ Хімічні процеси під час виробництва цементу
- ✓ Фазовий склад клінкерних мінералів



Позначення оксидів в хімії цементу

Основні оксиди, присутні в цементі (або в склі та кераміці), скорочуються таким чином:

Позначення	Хімічна формула	Назва
C	CaO	Кальцій оксид (вапно)
S	SiO ₂	Силіцій диоксид
A	Al ₂ O ₃	Алюміній оксид
F	Fe ₂ O ₃	Ферум (III) оксид
T	TiO ₂	Титан оксид
M	MgO	Магній оксид
K	K ₂ O	Калій оксид
N	Na ₂ O	Натрій оксид
H	H ₂ O	Вода
C̄	CO ₂	Карбон диоксид
S̄	SO ₃	Сульфур триоксид
P	P ₂ O ₅	Фосфор (V) оксид

Ca(OH)₂
портландит

CaO·H₂O =
CH

Хімічні процеси при отриманні клінкеру

Хімізм процесів при випалюванні полягає у взаємодії між CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Для сучасної технології потландцементу важливою є **висока тонкість помелу сировини** :

- *підвищується однорідність суміші*
- *реакційна здатність вихідних матеріалів.*

Випалювання здійснюється, як правило, у обертових печах.

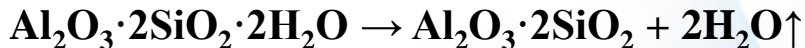


Хімічні процеси при отриманні клінкеру

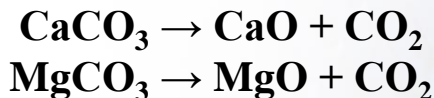
СТАДІЇ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ СИРОВИНИ

1. Сушіння (90-250°C): *із сировини видаляється механічно зв'язана вода.*

2. Підігрів (250-800°C): *виділення хімічно зв'язаної води з алюмосилікатної породи*



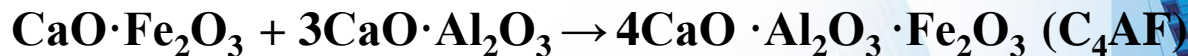
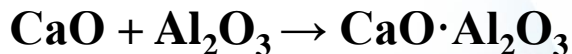
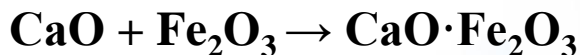
3. Декарбонізація (800-950°C): *декарбонізація вапняку - утворення CaO, активного до спікання із кислими SiO₂ та амфотерними оксидами Al₂O₃, Fe₂O₃)*



Хімічні процеси при отриманні клінкеру

4. Утворення клінкерних мінералів (950-1300°C):

розпочинаються твердофазні реакції в системі активних оксидів

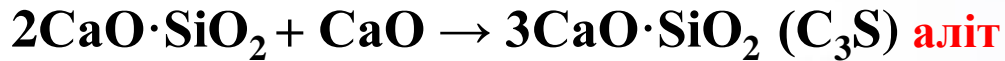


алюмоферит



Хімічні процеси при отриманні клінкеру

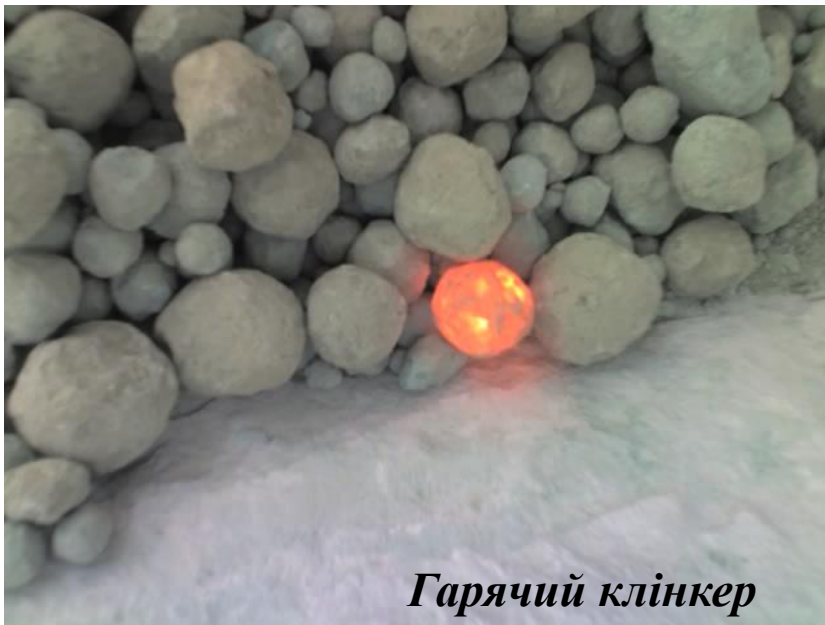
5. Спікання (1300-1450°C): *створюються умови (розплав) для утворення трикальцієвого силікату (C₃S), всі клінкерні мінерали переходять у розплав, за винятком беліту; в таких умовах він взаємодіє із CaO:*



У цій зоні завершується утворення конгломератів зерен-гранул клінкеру, основна маса яких має розмір 10...60 мм залежно від складу суміші та типу печі.

Ця реакція не відбувається між твердими речовинами, а тільки при розчиненні вихідних речовин в розплаві

Мета випалювання клінкеру – отримання найбільш насиченого оксидом кальцію, важливого для в'язучої речовини мінералу у вигляді $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, досягається при температурі 1450°C , що супроводжується значними енерговитратами.



Гарячий клінкер

Фазовий склад клінкеру

Тверді розчини клінкерних мінералів називають **фазами**:

- **трикальцієвий силікат** $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (аліт C_3S)
- **двокальцієвий силікат** $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (беліт C_2S)
- **трикальцієвий алюмінат** $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)
- **чотирикальцієвий алюмоферит** $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)
- **склофаза** (клінкерне скло)– 5 – 15 % (складається в основному з оксидів CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , мінерала периклазу MgO , вільного оксиду кальцію й оксидів лужних металів Na_2O , K_2O)

Вміст основних фаз у клінкері прийнято вказувати в перерахунку до основних утворюючих їх мінералів (%):

аліт	C_3S – 40...80
алюмінатна фаза	C_3A – 3...15
беліт	C_2S – 20...30
алюмоферитна фаза	C_4AF – 4...15



За мінеральним складом клінкеру розрізняють такі *види портландцементу*:

- ✓ високоалітовий - $C_3S > 60 \%$;
- ✓ алітовий (нормальний) - $C_3S = 50-60 \%$;
- ✓ белітовий - $C_2S > 35 \%$;
- ✓ алюмінатний - $C_3A > 12 \%$;
- ✓ алюмоферитний - $C_3A < 2 \%$, $C_4AF > 18 \%$.

Весь CaO вапнякового компоненту повинен бути витраченим на утворення основних клінкерних фаз та склофази, не залишаючись у вільному стані.



Фазовий склад клінкеру

Аліт C_3S (50-64 %) – найважливіший мінерал клінкеру, який «забирає» на себе основну частину CaO . Відносно швидко реагує з водою і в звичайних цементах з усіх фаз відіграє найважливішу роль у розвитку міцності; для 28-добової міцності внесок цієї фази є особливо важливим. Стабільно існує в діапазоні температур 1250-2070°C, а також при нормальних температурах за рахунок фіксації структури шляхом різкого охолодження.

Хімічний склад **$54CaO \cdot 18SiO_2 \cdot MgO \cdot Al_2O_3$**

Беліт C_2S (20-30 %) повільно реагує з водою, а отже мало впливає на міцність протягом перших 28 діб, але суттєво збільшує міцність у наступні терміни. Через рік міцності чистого аліту і чистого беліту за однакових умов є приблизно однаковими.

Існує у вигляді α -, β -, γ -модифікацій, з яких β -модифікація є гідратаційно активним мінералом. Для її стабілізації використовують добавки B_2O_3 та P_2O_5 .



Фазовий склад клінкеру

Алюмінатна фаза C_3A (5-8%) швидко реагує з водою і може викликати небажано швидке тужавлення, якщо не додано контролюючий тужавлення реагент (зазвичай гіпс). Сприяє швидшому твердінню портландцементу, однак знижує його морозостійкість і стійкість у мінералізованих водах.

Феритна фаза C_4AF реагує з водою, проте швидкість може дещо змінюватись через різниці у складі чи інших характеристиках, але, переважно, вона є високою у початковий період і проміжною між швидкостями для аліту і беліту у пізніші терміни. Отримує велику міцність лише протягом довгого проміжку часу.

Склофаза утворюється за рахунок тієї частини клінкерного розплаву, яка не увійшла до складу мінералів, а при різкому охолодженні перейшла в скловидний стан. Це проміжна речовина, яка заповнює прошарки між клінкерними мінералами. Основні складові – Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO та ін.



Функції оксидів при формуванні клінкеру

CaO

- не повинен залишатися у клінкері у вільному стані для запобігання нерівномірності зміни об'єму при твердненні
- виконує пріоритетну роль у формуванні міцності цементу
- послаблює опір цементного каменя корозійним процесам

SiO₂

- формує силікати, що забезпечують прояв ранньої або більш пізньої міцності
- сприяє підвищенню водо- і корозійної стійкості цементу

Al₂O₃

- сприяє створенню розплаву при формуванні клінкеру
- відповідає за терміни тужавлення цементу
- відповідає за прискорене тверднення
- знижує морозосійкість
- знижує сульфатостійкість

Функції оксидів при формуванні клінкеру

Fe_2O_3

- сприяє створенню розплаву при формуванні клінкеру
- сприяє підвищенню міцності цементу в часі
- сприяє підвищенню корозійної стійкості

MgO

- є одним із найбільш небезпечних для цементу при наявності у підвищеній кількості у вільному стані, призводячи до розвитку деформаційних процесів при твердненні



Функції оксидів при формуванні клінкеру

K_2O+Na_2O

- Беруть участь у створенні розплаву
- Утворюють висоли при твердненні
- Викликають деструкцію бетону при наявності в заповнювачі активного кремнезему, з яким вони взаємодіють

P_2O_5

- сприяє інтенсифікації тверднення
- При вмісті більше 2 % гальмує кристалізацію високоосновних силікатів

Мінералізатори

(ДОДАЮТЬСЯ В СИРОВИННУ СУМІШ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КЛІНКЕРУ)

Для отримання портландцементу високої якості (з високим вмістом C_3S) використовуються добавки-мінералізатори (флюорит CaF_2 , силіційфтористий натрій Na_2SiF_6 або магній $MgSiF_6$, оксиди заліза у вигляді руди або колчеданових огарків, гіпс, фосфогіпс та ін.).

CaF_2 – найчастіше, він є відходом переробки природних фосфоритів.

Кількість 0,1 – 1 %

Переваги:

- ✓ знижують температуру процесу,
- ✓ збільшують рухливість розплаву,
- ✓ є *каталізаторами реакції алітоутворення*
- ✓ перешкоджають зростанню його кристалів.



ШЛАК

(АКТИВНА МІНЕРАЛЬНА ДОБАВКА, ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ ПРИ ПОМЕЛІ З КЛІНКЕРОМ)

При виробництві цементів в якості основної добавки використовується **гранульований доменний ШЛАК (ГДШ)** – *це продукт, що утворюється при різкому охолодженні розплавленого шлакового розчину, отриманого в доменній печі в процесі виплавки з руди чавуну.*

У хімічному складі ГДШ, що наближається до хімічного складу портландцементу, містяться, в основному, три оксиди – кальцію, кремнію та алюмінію, які вже утворили зародки мінералів портландцементного клінкеру. Внаслідок цього він активно проявляє в'язучі властивості, взаємодіючи з продуктами гідратації клінкерних мінералів і гіпсом, що входять до складу цементу.

Для отримання гідралічних властивостей, тобто «активності», гранульований доменний ШЛАК необхідно розмолоти до товщини, як мінімум, цементу.



Шлак (гранульований доменний) є активною добавкою, який навіть без цементу при дуже тонкому помелі здатний мати марочну міцність у 150 – 200 кг/см².

Його додають для продовження життя бетонного розчину, оскільки **шлак дещо сповільнює швидкість твердіння свіжого бетону**. Це дуже важливо для виробників товарних бетонів у літній час, які транспортують їх автомобілями – міксерами до будівельних майданчиків протягом тривалого часу.

