

УДК 666.9.014

*СКРИПНИКОВА НЕЛЛИ КАРПОВНА, докт. техн. наук, профессор,
nks2003@mail.ru*

*ЛУЦЕНКО АЛЕКСАНДР ВАЛЕРЬЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
lucenko@myttk.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,*

*САЗОНОВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА, канд. техн. наук, доцент,
n.a.sazonova@mail.ru*

*ФЕТИСОВА АНАСТАСИЯ АЛЕКСАНДРОВНА, магистрант,
fetisova_1994@bk.ru*

*Ангарский государственный технический университет,
665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60*

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПЛАВЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Произведен анализ структуры цементного клинкера, синтезируемого в условиях низкотемпературной плазмы при различных технологических режимах. Установлена закономерность изменения морфологии клинкерных минералов и их компоновки при времени изотермической выдержки 75, 90, 120 с. Структура образцов представлена преимущественно зернами трехкальциевого силиката игольчатой и пластинчатой формы размером (0,5–16)×(4–157) мкм; мелкими зернами двухкальциевого силиката округлой или дендритной формы размерами от 0,5 до 26 мкм. С применением петрографического, химического методов анализа установлен оптимальный технологический режим плавления цементного клинкера.

Ключевые слова: цементный клинкер; низкотемпературная плазма; микроструктура; алит; белит; цемент.

*NELLI K. SKRIPNIKOVA, DSc, Professor,
nks2003@mail.ru*

*ALEKSANDR V. LUCENKO, PhD, A/Professor,
nks2003@mail.ru*

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia,*

*NATALYA A. SAZONOVA, PhD, A/Professor,
n.a.sazonova@mail.ru*

*ANASTASIYA A. FETISOVA, Undergraduate Student,
fetisova_1994@bk.ru*

*Angarsk State Technical Academy,
60, Chaikovskii Str., 665835, Angarsk, Russia*

CEMENT CLINKER STRUCTURE MODIFIED BY LOW-TEMPERATURE PLASMA DEPENDING ON PROCESS CONDITIONS

The paper presents the analysis of the cement clinker structure synthesized by the low-temperature plasma at different process conditions. The regularity is detected for the morphology modification of clinker minerals and their arrangement at isothermal ageing during 75, 90 and 120 s. The structure of specimens is mainly represented by tricalcium silicate of the acicular and lamellar shapes having the size of $(0.5-16) \times (4-157) \mu\text{m}$; fine grains of dicalcium silicate of spherical and dendritic shapes the size of which ranges between 0.5–26 μm . Using petrographic and chemical analyses, the optimum process conditions are detected for cement clinker melting.

Keywords: cement clinker; low-temperature plasma; microstructure; alite; belite; cement.

Внедрение новых способов получения цемента, расширение сырьевой базы цементной промышленности является необходимым для развития строительной индустрии и обуславливает актуальность плазмохимической технологии как в настоящее время, так и в обозримом будущем [1, 2]. Синтез цементного клинкера в условиях низкотемпературной плазмы (НТП) осуществляется в результате интенсивных жидкофазовых реакций и характеризуется неравновесностью, следствием которой является отсутствие реакций между кристаллами и остаточным расплавом; застекловывание остаточной жидкой фазы; образование дополнительного количества $\text{CaO}_{\text{св}}$ и C_{12}A_7 , C_3A ; увеличение содержания C_3S [3, 4]. В комплексе это позволяет снизить качество сырьевых компонентов, использовать техногенные отходы [5], производить малотоннажные партии специальных видов цементов в отдаленных от центра города страны. Однако в настоящее время малоизученным остается вопрос изменения структуры плавленного цементного клинкера и, как следствие, его свойств в зависимости от технологических режимов, к которым плазмохимическая технология очень чувствительна [6]. Дело в том, что при появлении расплава при синтезе цементного клинкера в условиях высококонцентрированных тепловых потоков размеры и формы минералов значительно изменяются [7]. Одни перекристаллизуются при участии жидкой фазы, другие образуют новые соединения, вступив в реакции. Механизм и направление представленных превращений в меньшей степени зависят от состава расплава. Большее влияние оказывают свойства и количество жидкой фазы [8, 9]. В связи с этим представляет интерес исследование микроструктуры цементных клинкеров, синтезируемых при скоростной термообработке – в условиях НТП, при варьировании времени изотермической выдержки сырьевой смеси 60–120 с и постоянной скорости охлаждения 2,5 °C/с.

Для достижения поставленной цели была приготовлена сырьевая смесь, состоящая из мраморизованного известняка, песка, золы теплоэлектростанции, пиритных огарков и имеющая следующие характеристики: фракционный состав – не более 80 мкм; коэффициент насыщения (КН) – 1,03; силикатный модуль – 2,65; глиноземный модуль – 1,68 [10]; химический состав, масс. %: SiO_2 – 13,16; Al_2O_3 – 3,11; Fe_2O_3 – 1,85; CaO – 43,72; MgO – 2,52; п.п.п. – 35,64. Синтезируемый в условиях НТП цементный клинкер подвергался петрографи-

ческому анализу с использованием микроскопа ПОЛАМ Р-312 и электронного микроскопа PhenomPro – в диапазоне 20–10000×, разрешением до 17 нм. Для этого изготавливались шлифы, которые протравливались 1%-м раствором азотной кислоты в течение 3 с. Исследование сырья и синтезируемого плавленного цементного клинкера выполнялось согласно ГОСТ 5382–91, в результате которого был установлен химический состав образцов.

Общий петрографический анализ цементных клинкеров показал (рис. 1), что микроструктура образцов, полученных в плазмохимическом реакторе [11] при температуре 3000–3500 °С, в зависимости от технологических режимов является как монадобластической, с плотной упаковкой минералов, так и гломеробластической. При этом в шлифе алит и белит распределены неравномерно и образуют агрегаты и скопления. Установлено, что морфология метастабильных минералов является характерной для интенсивного синтеза клинкера в условиях НТП: резкого нагрева, высокого градиента температуры при кристаллизации расплава [12]. Шлифы образцов представлены преимущественно мелкими зернами двухкальциевого силиката дендритной или округлой формы и зернами трехкальциевого силиката пластинчатой и игольчатой формы.

Микроструктура плавленного цементного клинкера, синтезируемого в течение 75 с (рис. 1, а), является гломеробластической с плотной упаковкой мелких округлых, дендритных кристаллов C_2S (0,5–11 мкм) и с игольчатой, удлиненной формой кристаллов C_3S , имеющих ширину 0,5–4 мкм, длину 4–20 мкм. Алит образуется в микрообъемах, что согласуется с ранее проведенными исследованиями [13] и является характерным для высокотемпературных технологий, в которых применяют температуру более 2000 °С. Учитывая, что в исследованиях использовались высококальциевые смеси ($КН = 1,03$; $CaO:SiO_2 = 3,32:1$), особое внимание уделялось содержанию $CaO_{св}$. Визуальный осмотр шлифов данного образца выявил в матрице промежуточного материала наличие незначительного количества свободного оксида кальция, который не образовывал скопления и имел размеры до 5 мкм. Данные явления свидетельствуют о недостаточном времени термообработки шихты и необходимости его увеличения, способствующего перераспределению CaO из областей, насыщенных им, в области, менее насыщенные. При времени 90, 120 с изотермической выдержки (рис. 1, б, в) осуществляется кристаллизация C_2S в форме дендритных, округлых зерен, имеющих увеличенные размеры 3–26 мкм и 6–20 мкм соответственно. При этом алит имеет преимущественно пластинчатую форму и размеры $(0,5–11) \times (26–36)$ и $(10–16) \times (26–157)$ мкм соответственно. Однако необходимо отметить, что при времени 120 с осуществляется рекристаллизация минералов, и количество фаз C_3S на поверхности шлифа уменьшается. Это свидетельствует о том, что время воздействия НТП 90 с является оптимальным при использовании представленной шихты. Визуальный осмотр шлифов плавленных клинкеров не выявил наличия свободных CaO и MgO , что подтверждает незначительность их содержания в образце и оптимальность технологического режима.

Для систематизации и наглядности изменения размеров метастабильных минералов, представленных C_3S и C_2S , синтезируемых в условиях высококонцентрированных тепловых потоков, была произведена статистическая обработка средних значений величин минералов (рис. 2). В качестве средних раз-

меров зерен белита, имеющих преимущественно овальную форму, была принята их длина. В связи с вытянутой формой алита осуществлялась оценка их толщины, которая выступала основным показателем варьирования морфологии минералов: их перехода из иглообразной в пластинчатую форму.

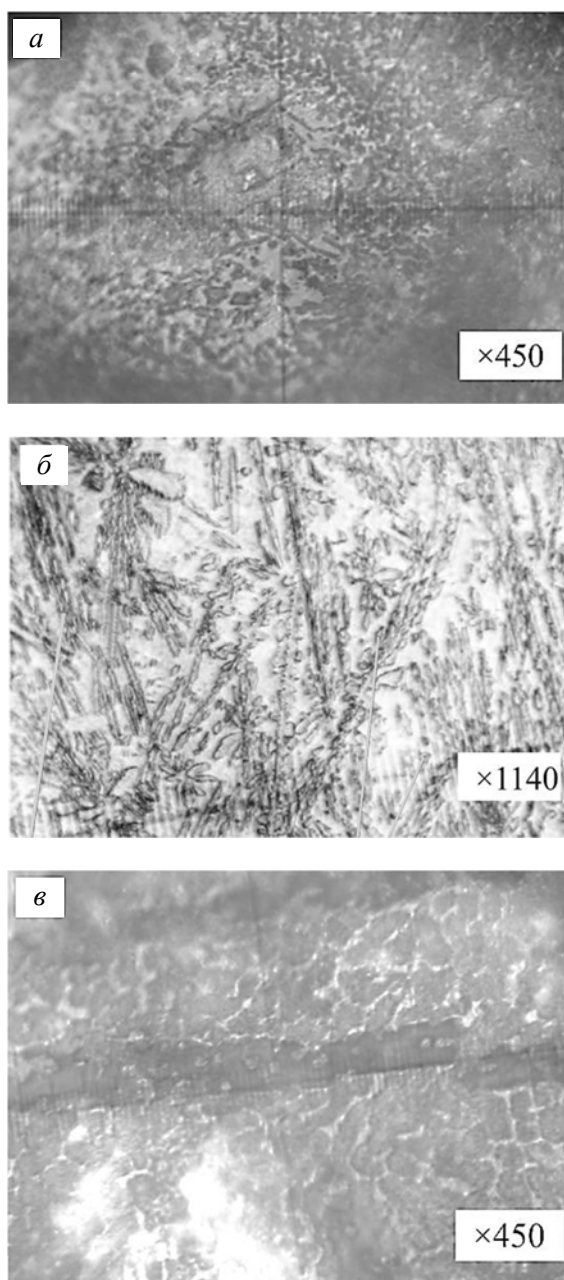


Рис. 1. Микроструктура плавленных клинкеров, синтезируемых в условиях НТП в течение, с:
а – 75; б – 90; в – 120

Так, цементный клинкер, полученный по плазмохимической технологии, отличается равномерным ростом толщины минералов C_3S , свидетельствующим о постепенной модификации морфологии из иглообразной в пластинчатую форму. Наряду с этим, с увеличением времени термической обработки размеры его увеличиваются. Рост кристаллов белита носит сложный характер: при времени термообработки до 75 с осуществляется их рост и достигает своего максимума. В последующем происходит уменьшение их размеров, однако образование C_2S на наноуровне не осуществляется.

При этом необходимо отметить, что в образцах изменяется отношение длины геометрических осей кристаллов алита к их более коротким осям. По мере увеличения времени термообработки данный параметр изменяется следующим образом: 40; 72; 15,7. В исследованиях [14] доказано, что показателем наибольшей механической прочности цемента является максимальное значение l/b минералов алита. Следовательно, максимальной реакционной способностью обладает образец, синтезированный в течение 90 с.

Данные химического анализа плавящихся клинкеров, представленных на графике в виде зависимости содержания алита и белита от времени термообработки шихты в условиях НТП (рис. 3), подтвердили сделанные выводы. Из гистограмм видно, что в течение 90 с образуется максимальное количество алита, которое составляет 71,8 %. Наряду с этим, содержание C_2S в клинкере значительно снижается (8,9 %). По мере увеличения времени термической обработки наблюдается резкое снижение содержания алита (37 %) и возрастание C_2S (39–50 %), что дополнительно свидетельствует о происходящих процессах рекристаллизации алита.

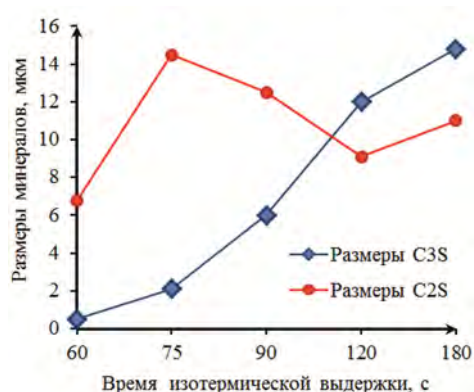


Рис. 2. Изменение толщины C_3S и C_2S в зависимости от времени плавления в условиях НТП. Условные обозначения: C_3S – $3CaO \cdot SiO_2$; C_2S – $2CaO \cdot SiO_2$

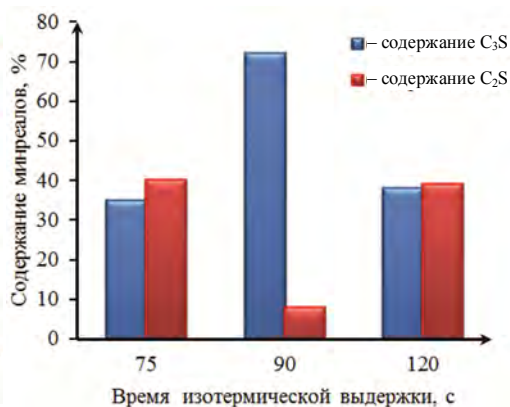


Рис. 3. Изменение содержания минералов в зависимости от времени плавления в условиях НТП. Условные обозначения: C_3S – $3CaO \cdot SiO_2$; C_2S – $2CaO \cdot SiO_2$

Исследования строительно-технических свойств цементов, полученных по плазмохимической технологии в течение 75, 90, 120 с, показали, что они удовлетворяют требованиям государственных стандартов и обладают активностью, соответствующей маркам М500, 700 и 400 соответственно.

Основной причиной, которая приводит к образованию различной морфологии клинкерных минералов, является индивидуальная интенсивность роста граней кристалла, что связано с различным временем термообработки образцов и видом используемого режима охлаждения. «Быстрое» охлаждение жидкой фазы сопровождается предпочтительным ростом зародыша минерала в одном направлении. Это способствует образованию кристаллов в форме пластин и игл. Для этого необходим интенсивный отвод тепла от растущего зародыша минерала, и удлиненная форма полностью соответствует данным условиям: уменьшение толщины, увеличение поверхности кристалла позволяют активно отдавать тепло, притягивать новые ионы из жидкой фазы. Наряду с этим, одной из причин образования призматических, пластинчатых и других неравновесных форм кристаллов алита может служить наличие примесей, адсорбирующихся в ионной форме на сторонах кристалла [7]. Однако главным фактором, вызывающим варьирование в плавленном клинкере вида упаковки минералов и их формы, размеров, распределения в матрице промежуточного материала, является технологический режим термообработки – время пребывания шихты в условиях высококонцентрированных тепловых потоков.

Таким образом, в результате петрографического анализа плавленных клинкеров, полученных по плазмохимической технологии, были исследованы изменения микроструктуры (компоновка, форма и размеры минералов) в зависимости от технологических режимов плавления. Установлено, что 90 с изотермической выдержки в условиях НТП достаточно для завершения реакций клинкерообразования, в результате которых образуется 71,8 % алита и 8,9 % белита. При этом осуществляется синтез минералов с мелкокристаллической структурой: белит представлен зернами с размерами 3–26 мкм относительно традиционных 25–40 мкм [15], алит – $(0,5–12) \times (26–36)$ мкм относительно $(10–30) \times (20–70)$ мкм. Отношение l/b является максимальным и составляет 72. Цемент, полученный на основе плавленного клинкера, соответствует марке М700. Это свидетельствует о первостепенном влиянии на микроструктурированную систему минералов и, как следствие, на активность вяжущего вещества используемых в исследованиях температуры (3000–3500 °С) и времени изотермической выдержки. Сокращение (до 75 с) и увеличение (до 120 с) времени термообработки приводит в первом случае к образованию плотной гломеробластической структуры, представленной иглообразным алитом $(0,5–4) \times (4–20)$ мкм со значением l/b – 40, округлым белитом $(0,5–11)$ мкм и содержащей несвязанный $\text{CaO}_{\text{св}}$, что свидетельствует о незавершенности процессов; во втором – к уменьшению количества алита до 37 % и рекристаллизации C_3S , который имеет пластинчатую форму $(10–16) \times (26–36)$ мкм и l/b – 15,7. Таким образом, при отклонении времени плавления от оптимального осуществляется снижение активности цемента до марок М500 и М400 соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Skrpnikova, N.K.* Synthesis of cement clinker using low-temperature plasma / N.K. Skripnikova, N.A. Sazonova, G.G. Volokitin // Materials of the V International research and practice conference «European Science and Technology». – Munich, 2013. – V. 1. – P. 476–480.

2. *Burlov, Y.A.* Synthesis of special cements using different waste / Y.A. Burlov, I.Y. Burlov, Y.R. Krivoborodov // *Materials of the XIII International Congress on the Chemistry of Cement*. – Madrid, 2011. – P. 138–141.
3. *Sazonova, N.A.* Using the low-temperature plasma in cement production / N.A. Sazonova, N.K. Skripnikova // *Journal of Physics: Conference Series* 652 (2015) 012063.
4. *Glasser, F.* Production and properties of some cements made by plasma fusion / F. Glasser // *Cement and concrete research*. – 1975. – V. 5. – P. 55–61.
5. *Synthesis of clinker minerals* under the influence of low-temperature plasma / N.A. Sazonova, N.K. Skripnikova, E.R. Ivanova, A.K. Mozhgin, O.G. Volokitin // *Science, technology and higher education : materials of the VI International research and practice conference, Westwood, November 12th–13th, 2014 / publishing office Accent Graphics communications*. – Westwood – Canada, 2014. – P. 415–421.
6. *Cement clinker structure* during plasma-chemical synthesis and its influence on cement properties / N.A. Sazonova, N.K. Skripnikova, L.E. Novikova, A.V. Lucenko // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 71 (2015) 012018.
7. *Impurity distribution* during crystal growth of alite in portlandcement clinker / I. Maki, K. Fukuda, S. Seki, T. Tanioka // *Journal Am.Cerom.Soc.* – 1991. –74 (9) – P. 2082–2085.
8. *Скрипникова, Н.К.* Особенности наноструктурированной матричной модели цементного клинкера при плазмохимическом синтезе / Н.К. Скрипникова, Н.А. Сазонова // *Вестник ИрГТУ*. – 2013. – № 8. – С. 33–37.
9. *Тимашев, В.В.* Влияние состава и свойств расплава на процессы жидкофазового спекания порландцементных сырьевых смесей / В.В. Тимашев, Б.С. Альбац, А.П. Осокин // *Журнал прикладной химии*. – 1976. – Вып. 49. – № 9. – С. 1919–1924.
10. *Волокитин, Г.Г.* Оптимизация состава сырьевой смеси и технологического режима плазмохимического синтеза цементного клинкера с использованием методов математического планирования эксперимента / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Н.А. Сазонова // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2011. – № 4 (33). – С. 146–151.
11. *Высокотемпературные способы производства цементного клинкера* с использованием низкотемпературной плазмы и электродугового прогрева (Джоулев нагрев) / Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Н.А. Позднякова, О.Г. Волокитин, А.В. Луценко // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2008. – № 4 (21). – С. 106–112.
12. *Бурлов, Ю.А.* Новая, безотходная чистая технология синтеза вяжущих и сопутствующих материалов с использованием отходов промышленности / Ю.А. Бурлов, И.Ю. Бурлов // *Цемент и его применение*. – 2001. – № 1. – С. 20–22.
13. *Энтин, З.Б.* К вопросу о клинкерообразовании при скоростном обжиге / З.Б. Энтин // *Технологические свойства специальных цементов*. НИИЦемент. – М. : Изд-во лит-ры по строительству, 1967. – С. 144–153.
14. *Волконский, Б.В.* Технологические, физико-химические и химические исследования цементных материалов / Б.В. Волконский, С.Д. Макашев, Н.П. Штейерт. – Л. : Стройиздат, 1972. – 312 с.
15. *Taylor, H.F.W.* *Cement Chemistry*, 2nd edition /H.F.W. Taylor, T. Telford. – London, 1997. – 459 p.

REFERENCES

1. *Skripnikova N.K., Sazonova N.A., Volokitin G.G.* Synthesis of cement clinker using low-temperature plasma. *Proc. 5th Int. Sci. Conf. 'European Science and Technology'*. Munich, 2013. V. 1. Pp. 476–480.
2. *Burlov Y.A., Burlov I.Y., Krivoborodov Y.R.* Synthesis of special cements using different waste. *Proc. 13th Int. Sci. Congress 'Chemistry of Cement'*. Madrid, 2011. Pp. 138–141.
3. *Sazonova N.A., Skripnikova N.K.* Using the low-temperature plasma in cement production. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. V. 652. 012063.
4. *Glasser F.* Production and properties of some cements made by plasma fusion. *Cement and Concrete Research*. 1975. V. 5. Pp. 55–61.

5. Sazonova N.A., Skripnikova N.K., Ivanova E.R., Mozhgin A.K., Volokitin O.G. Synthesis of clinker minerals under the influence of low-temperature plasma. *Proc. 6th Int. Sci. Conf. 'Science, Technology and Higher Education'*. Westwood, 2014. Pp. 415–421.
6. Sazonova N.A., Skripnikova N.K., Novikova L.E., Lucenko A.V. Cement clinker structure during plasma-chemical synthesis and its influence on cement properties. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2015. No. 71. 012018.
7. Maki I., Fukuda K., Seki S., Tanioka T. Impurity distribution during crystal growth of alite in Portland cement clinker. *Journal Am. Ceram. Soc.* 1991. No. 74. Pp. 2082–2085.
8. Skripnikova N.K., Sazonova N.A. Osobennosti nanostrukturirovannoi matrichnoi modeli tsementnogo klinkera pri plazmokhimicheskom sinteze [Nanostructured matrix model of cement clinker at plasma-chemical synthesis]. *Bulletin of Irkutsk State Technical University*. 2013. No. 8. Pp. 33–37. (rus)
9. Timashev V.V., Al'bats B.S., Osokin A.P. Vliyanie sostava i svoystv rasplava na protsessy zhidkofazovogo spekaniya portlandtsementnykh syr'evykh smesei [Melt composition and property effect on liquid-phase sintering of Portland cement raw mixes]. *J. Applied Chem.* 1976. V. 49. No. 9. Pp. 1919–1924. (rus)
10. Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Sazonova N.A. Optimizatsiya sostava syr'evoi smesi i tekhnologicheskogo rezhima plazmokhimicheskogo sinteza tsementnogo klinkera s ispol'zovaniem metodov matematicheskogo planirovaniya eksperimenta [Optimization of raw material mixture composition and process conditions of plasma-chemical synthesis of cement clinker using mathematical planning methods]. *Vestnik TSUAB*. 2011. No. 4. Pp. 146–151. (rus)
11. Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Pozdnyakova N.A., Volokitin O.G., Lutsenko A.V. Vysokotemperaturnye sposoby proizvodstva tsementnogo klinkera s ispol'zovaniem nizkotemperaturnoi plazmy i elektrodugovogo progrev (Dzhoulev nagrev) [High-temperature method of manufacturing cement clinker using low-temperature plasma and electric heating (Joule heating)]. *Vestnik TSUAB*. 2008. No. 4 (21). Pp. 106–112. (rus)
12. Burlov Yu.A., Burlov I.Yu. Novaya, bezotkhodnaya chistaya tekhnologiya sinteza vyazhushchikh i sopotstvuyushchikh materialov s ispol'zovaniem otkhodov promyshlennosti [New, non-waste technology of binders and related materials using industrial waste]. *Cement and its Applications*. 2001. No. 1. Pp. 20–22. (rus)
13. Entin Z.B. K voprosu o klinkeroobrazovanii pri skorostnom obzhige [Towards clinker formation under fast firing conditions]. *Tekhnologicheskie svoystva spetsial'nykh tsementov*. NIITsement Publ., 1967. Pp. 144–153. (rus)
14. Volkonskii B.V., Makashev S.D., Shteiert N.P. Tekhnologicheskie, fiziko-khimicheskie i khimicheskie issledovaniya tsementnykh materialov [Technological, physicochemical and chemical analyses of cementations materials]. Moscow : Stroyizdat Publ., 1972. 312 p. (rus)
15. Taylor H.F.W., Telford T. *Cement chemistry*, 2nd edition, London, 1997. 459 p.