

ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

СОФИЯ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА “Технология на силикатите“

ДИПЛОМНА РАБОТА

**ТЕМА: ВЛИЯНИЕ НА ПРАХОУНОС ОТ ЦИМЕНТОВА ПЕЩ ВЪРХУ
СВОЙСТВАТА НА ОБИКНОВЕН ПОРТЛАНД ЦИМЕНТ**

ОБРАЗОВАТЕЛНО КВАЛИФИКАЦИОННА СТЕПЕН: БАКАЛАВЪР

Ръководител катедра:

/доц. д-р инж. Албена Йолева/

Научен ръководител:

/доц. д-р инж. Георги Е. Чернев/

Дипломант:

/Радослав Ивков, фак.№ СЛ 0050/

София, 2023 год.

I. Въведение.

Поради характера на технологичния процес, циментовата промишленост е значителен източник на прах. Управлението на промишлените отпадъци е глобален проблем в световен мащаб и прахоуносът от циментовата пещ е пример за такъв отпадък. Прахоуносът от циментовата пещ е страничен продукт от производствения процес на цимент получен по време на смилането и изгарянето на суровините вътре в циментовата пещ, но поради високото си алкално съдържание не може да бъде върнато обратно в пещта, а изхвърлянето и депонирането му може да причини много екологични проблеми и е необходимо да се намерят алтернативни методи за оползотворяването му. Поради финоста си и състав подобен на този на цимента съществува нарастващ интерес към използването на този прах като частичен заместител на обикновен портланд цимент.

Целта на настоящата дипломна работа е да се изследва влиянието на прахоунос получен при производството на циментов клинкер върху свойствата на цимента (специфична повърхност, стандартна консистенция, време свързване и якост на натиск) и отнасянията му в условията на неговото приложение.

II. Теоретична част.

1. Клинкер

Портландциментът е важно свързващо вещество за строителните материали, което се втвърдява под действието на водата. Представлява хидравлично свързващо вещество, получено при фино смилане на портландциментов клинкер и гипс-двухидрат в количество не повече от 3.5 % спрямо SO_3 .

Циментовият клинкер е едър агломерат от синтетични минерали, който се получава чрез изгаряне на сурово брашно, състоящо се от избрана смес от суровини, при много високи температури в специализирана пещна система. Кинкерът се проявява предимно като прахообразна гранулирана смес от тъмно сиви/черни частици с размер до 40 mm. За производството на циментов клинкер се използват основно скални материали, съставени от минерали, които съдържат основните оксиди на клинкера: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 (таблица 1). Тези оксиди рядко се намират в необходимото съотношение само в една суровина затова се налага да се правят смеси (таблица 2). Основните компоненти на суровинната смес са варовик и глина или варовик и мергел. Най-често срещаният начин за характеризиране на клинкера и суровините е чрез химичен анализ с помощта на Рентгенови лъчи, показващи съдържанието на елементи, изразени като оксиди в проценти.

Таблица 1: Основните оксиди необходими за образуването на клинкерните минерали и техните съкращения.

| В химията на цимента се използват следните съкращения за някои оксиди | | | | | |
|---|------------|---------------|---------------|--------------|-------------|
| C= CaO | S= SiO_2 | A = Al_2O_3 | F = Fe_2O_3 | T = TiO_2 | M = MgO |
| K= K_2O | N= Na_2O | H = H_2O | S = SO_3 | P = P_2O_5 | F'' = FeO |

Таблица 2: Основни изходни материали в производството на цимент.

| | | |
|--------------------------------------|-----------|------------------|
| Суровина | | |
| Варовик | $CaCO_3$ | Калциев карбонат |
| Глинести съставки, например каолинит | Al_2O_3 | Алуминиев оксид |
| Силициев пясък | SiO_2 | Силициев оксид |
| Вещества, съдържащи железен оксид | Fe_2O_3 | Железен оксид |

1.1. Основни клинкерни минерали.

Оксидите на калций (C), силиций (S), алуминий (A) и желязо (F) са 4-те основни компонента които реагират, за да образуват основните клинкерни минерали:

C₃S Алит (50-65%)- Алитът се втвърдява по-бързо от C₂S и допринася за ранното образуване на якост. C₃S има висока топлина на хидратация (500 kJ/kg). Устойчив е на нападение от сяра. Високо съдържание на C₃S ще увеличи якостните показатели във всички възрасти.

C₂S Белит (10-30%) - Белитът се втвърдява бавно и допринася повече за късното развитие на якостта. Устойчив е на атака на сяра. Има ниска топлина на хидратация (250 kJ/kg).

C₃A Алуминат (4-10%)- Алуминатът се свързва бързо и допринася за ранната якост, но минимално за крайната якост. C₃A също има висока топлина на хидратация, освобождавайки голямо количество топлина през първите няколко дни на втвърдяване (900 kJ/kg). Цименти с ниски проценти на C₃A са устойчиви на почва и вода, съдържащи сулфати. По-високи концентрации на C₃A може да реагира със сулфат, причинявайки разширяване и образуване на пукнатини във втвърдената смес.

C₄AF Алумоферит (2-10%) - Калциевият алумоферит има минимален ефект върху якостта на цимента, като допринася само за крайните якости. C₄AF е течна фаза и придава тъмен цвят на клинкера и се избягва в производство на бял цимент.

C₃S и C₂S съставляват основната част (обикновено 75-85%) от клинкера и са отговорни за повечето от якостните свойства на цимента. C₃A и C₄AF действат като стопилка в процеса на образуване на клинкер съставляващи 10-20% от клинкера. Всяка вар, която не е реагирала със силициев диоксид, алуминиев оксид или желязния оксид, ще остане като свободен CaO. Свободните оксиди CaO и MgO обикновено представляват по-малко от 5% от клинкера. Като цяло са нежелани компоненти, показващи: недостатъчно изгаряне на клинкера (CaO), разлагане на C₃S в клинкер или твърде високо насищане с вар (LSF) на клинкера.

Възможно е да се изчисли съдържанието на четирите основни минерали използвайки формулата на BOGUE, но изчислението е само приблизително. Действителното количество на всеки минерал може да се определи чрез микроскопична или по-бързо чрез рентгенова дифракция.

Използвайки % wt., формулите на BOGUE за клинкер са:

$$C_3S = 4.07 * CaO - 7.60 * SiO_2 - 1.43 * Fe_2O_3 - 6.72 * Al_2O_3$$

$$C2S=8.60*SiO2+1.08*Fe2O3+5.07*Al2O3-3.07*CaO$$

(или $C2S=2.867*SiO2-0.7544*C3S$)

$$C3A=2.65*Al2O3-1.69*Fe2O3$$

$$C4AF=3.04*Fe2O3$$

Минералите в клинкера се намират главно като кристали. Малко количество присъства в така наречената стъклена фаза. По време на изгарянето, се образува малка част от течна фаза при най-високите температури в горивната зона. Течната фаза варира от 20 до 27% в нормалния клинкер, но част от нея няма време да формира кристали по време на охлаждането. Течната фаза 1450°C се определя от следното уравнение:

$$\% \text{ Течна фаза} = 3.00A+2.25F+(MgO+K2O+Na2O+SO3)$$

Дозирането на суровинната смес може да бъде определена от модули. Трите използвани модула са: Силициев модул (СМ), Алуминиев модул (АМ) и коефициент на варонасищане (КН).

Силициевия модул се дефинира като съотношението на силициев диоксид към сумата от алуминиев оксид и железен оксид:

$$CM=SiO2/Al2O3+Fe2O3$$

Силициевия модул за клинкер е обикновено между 2.4 и 2.7. Количеството стопилка в горивната зона е функция от СМ. Когато СМ е висок, количеството стопилка е ниско. Следователно когато СМ е твърде висок материалът става по разпрасен и това възпрепятства работата на пещта.

Алуминиевия модул се дефинира като:

$$AM=Al2O3/Fe2O3$$

Алуминиевия модул за клинкера варира от 1,6 до 2,0. Температурата, при която се образува стопилката зависи от АМ. Най-ниската температура се получава, когато МА е 1,6. АМ засяга също така и цвета на клинкера. Колкото по-висок е АМ, толкова е по-светъл цвета на клинкера.

Коефициент на варонасищане, КН се дефинира като съотношението от наличната вар към теоретичната вар, изисквана от другите основни оксиди в суровата смес за образуване на клинкер и се определя от следното уравнение:

$$KN=CaO/2.8*SiO2+1.18*Al2O3+0.65*Fe2O3$$

КН обикновено се изразява в проценти. КН за клинкер е в обхват от 88 до 98%. Теоретичният максимум на вар, СаО, който може да се комбинира с киселинните оксиди, изведен от фазовите диаграми може да бъде изчислен, както следва:

$$CaO_{max}=2.80*SiO2+1.18*Al2O3+0.65*Fe2O3$$

За цимент, трябва да се използва вариация на предишните уравнения, за да се отчете добавянето на гипс към цимента. Количеството СаО трябва да бъде намалено с количеството, свързан в гипса СаSO₄. В такъв случай формулата за КН на цимент е:

$$KH = CaO - 0.7 * SO_3 / 2.8 * SiO_2 + 1.18 * Al_2O_3 + 0.65 * Fe_2O_3$$

1.2. Второстепенни компоненти

Други минерали също присъстват и трябва да бъдат взети предвид. Такива са свободна вар (СаО), калциев сулфат (СаSO₄), периклаз (MgO). Свободната вар трябва да бъде под 2.0%. По-високо съдържание индикира за лошо изгаряне или грешен състав на суровинната смес. Прекалено висока свободна вар ще доведе до нестабилност в обема на циментовата смес или в бетона. Калциевия сулфат в цимента идва от добавянето на гипс или от клинкера. В клинкера, SO₃ идва от сярата в използваното гориво или от сярата в суровинните материали (перити FeS₂). MgO може да доведе до по-късно разширение в бетона. Максимум 6% от MgO е допустимо в обикновения портланд цимент. Цимент с високо съдържание на MgO е 4-5%. Бързото охлаждане на клинкера е от голяма полза за компенсиране на неблагоприятните ефекти от високото съдържание на магнезий. За останалите типове цимент максималните лимити варират.

Алкали: Част от Na₂O (натриев оксид) и K₂O (калиев оксид) са вградени в клинкерните минерали C₃A, C₄AF и C₂S. Голяма част от алкалите ще останат водоразтворими. Ако алкалите не са балансирани от сулфати, те ще останат много летливи и могат да се натрупат в циркулацията между пещта и топлообменната кула. Повишеното съдържание на водоразтворими алкали в цимента води до повишаване на ранната и намаляване на крайната якост. Нискоалкалните цименти трябва да имат Na еквивалент под 0,6%.

$$Na (eq) = Na_2O + 0,658 \times K_2O$$

SO₃: Сулфатите могат да присъстват в клинкера до около 3%. Сулфатите в клинкера идват от горивото за изпичане и евентуално от суровините. Сярата в суровините може да увеличи емисиите на SO_x и да причини натрупване на материал в топлообменна кула (кула за предварително нагриване). Сулфатът може да образува стабилно съединение с калий (K₂SO₄) и в по-малка с степен Натрий (Na₂SO₄). Алкалните сулфати се топят при ~880-1100°C и образуват ранна и второстепенна фаза на стопяване което може да улесни някои от реакциите на образуване на клинкер. Ако температурите в зоната на горене са високи или съществуват редуциращи условия в пещта алкалните сулфати могат да станат летливи и да се натрупват в циркулацията.

Сульфатен излишък = $SO_3 - 0,85 \cdot K_2O - 0,65 \cdot Na_2O$ (g/100kg клинкер)

Cl: Хлоридите образуват стабилни съединения с алкалите и са по-летливи от сулфатите. Клинкерът може да съдържа около 0,012-0,023% Cl. Около 1% Cl в топлото суровинно брашно на входа на печта обикновено се счита за максимално за поддържане на добър материален поток. Байпасна система може да се използва за източване на хлориди от системата на печта. Някои отпадъчни горива (RDF напр.) съдържат хлорид.

F: Флуоридът се появява в някои суровини до около 0,14%. Флуоридът може да се добави като CaF_2 или като отпадъчен материал, съдържащ F за подобряване на горимостта и намаляване на температурата на клинкер. Въпреки това от 0,3-0,5% F в клинкера започва да се появява намалена активност. При флуор > 0,5% е възможно да се забавя свързването, намалява се ранната якост и се увеличава крайната якост.

P_2O_5 : Фосфатите присъстват в някои суровини, но особено във вторичните горива, като например животинско/костно брашно и битови отпадъци. Съдържанието на P_2O_5 над 0,5-1,0% в клинкера има негативен ефект върху свързването и реактивността.

Тежки метали: Повишаването на вниманието към наличието и токсичния ефект на тежките метали е мотивирано от опасения за рискове за здравето и околната среда.

Hg, Tl, Cd, As, Co, Ni, Se, Te, Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, Pt, Rh, V, Sn(Tin), Ag, Ba, Be, Zn.

Тежките метали обикновено присъстват в малки количества в суровините и горивата. Рециклиране на отпадъчни материали като гориво или алтернативни суровини изискват по-високо ниво на контрол, познаване и проверка на тежките метали. Глобално осъзнаване на проблемите на околната среда и здравето изискват съвместни процедури за управление на отпадъците.

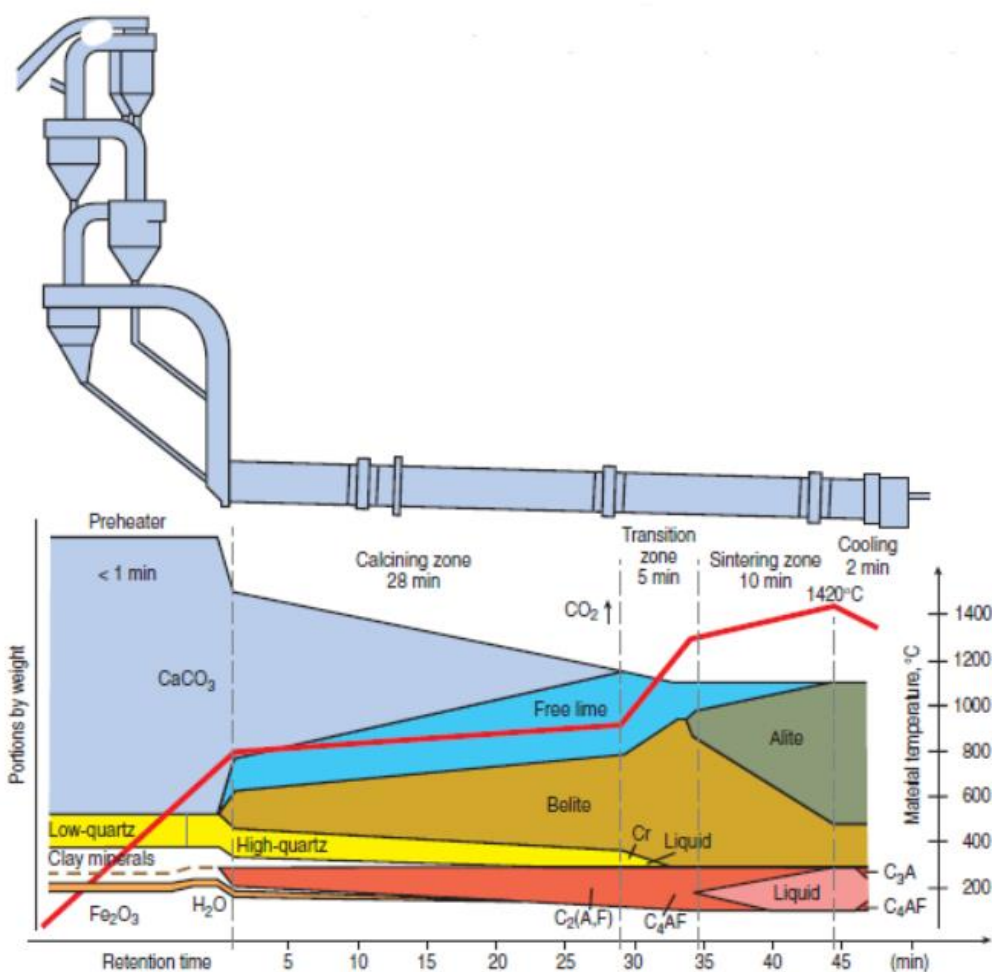
2. Изпичане на клинкер – калцинация и образуване на клинкерни минерали

Модерните въртящи се пещи се състоят от топлообменна циклонна кула, калцинатор, въртяща се пещ и клинкер охладител. Това на практика е и редът, в който преминава суровото брашно; горивните газове се движат в обратна посока. Суровинното брашно подгрято в топлообменна кула от горещите газове идващи от печта; първите химични реакции започват още в първите циклони, стартирайки процеса на калциниране (таблица 3). Процесът на пълна калцинация се получава в калцинаторът при температури между 900°C и 1000°C и последващо преминаване на материала в печта. Материалът в печта е допълнително подгрят, чрез което се

образуват и първите клинкерни минерали между 900°C и 1200°C. Последва допълнително повишаване на температурата до 1400°C - 1500°C в зоната на пламъка, в който момент минералите се изграждат и част от материала се стапя. Това кара брашното да се формира в гранули във въртящата се пещ, които са с размер няколко сантиметра. На изхода на пещта гранулите падат в клинкер охладителя, където клинкерът трябва да бъде охладен възможно най-бързо за да се гарантира, че новообразуваните минерали няма да се превърнат в други съединения.

Таблица 3. Показва броят на реакциите протичащи при изпичането на клинкер и температурните интервали.

| Температура | Реакция |
|---------------|--|
| До 100°C | Течната вода се изпарява |
| 100 - 250 °C | Свързаната вода се изпарява |
| 500 - 700 °C | Химически свързаната вода се изпарява |
| 550 - 600 °C | Започва разлагането на CaCO ₃ на CaO и CO ₂ |
| До 800 °C | Ниско съдържание на свободен CaO (до 2%) |
| Над 800 °C | Нарастване на свободен CaO (15-20%) |
| Над 1200 °C | Постепенно намаляване на свободен CaO |
| 700 - 1250 °C | Образуване на преходни фази |
| До 900 °C | Нарастване на CA, C ₁₂ A ₇ и C ₂ S |
| От 800 °C | Образуване на C ₃ A и C ₂ (A,F) |
| От 1250 °C | Образуване на C ₃ S от C ₂ S и CaO |
| От 1280 °C | Образуване на стопилка |
| Около 1460 °C | Термичен баланс между твърдите фази C ₃ S и C ₂ S и алумо-феритна стопилка |



Фигура 1. Температурен и времеви профил на образуване на клинкерните минерали в циментова пещ.

3. Хидратация на портландцимента

Хидратацията е взаимодействието на безводно съединение с вода, като полученият продукт е ново съединение - хидрат. В циментовото производство за хидратация е прието взаимодействието на нехидратирания цимент или някоя от съставните му части с вода, придружено с всички химични и физикомеханични промени в системата, в частност – свързване и втвърдяване.

Частична хидратация на цимента може да се състои дори във влажен въздух, за разлика от пълната хидратация, която протича при наличието на достатъчно количество вода. Отношението между вода и цимент в сместа (В/Ц), влияе на реологията на получената суспензия, пълния ход на хидратацията, както и свойствата на вече хидратирания материал.

Портландцимента е многокомпонентна система, хидратацията му е сложен процес, състоящ се от серия самостоятелни химични реакции. Процесът протича спонтанно при контакт на сместа с вода и се свързва с отделяне на топлина.

Процесът на хидратация е повлиян от редица фактори:

- от структурата на фазите на цимента и присъствието на внедрени йони в кристалните решетки на отделните клинкерни фази.
- от фиността на цимента, в частност разпределението на частиците му и специфичната повърхност
- от отношението между цимент и вода (В/Ц)
- от температурата
- от наличието на примеси, например химични вещества, добавени в малки количества, за да променят степента на хидратация и свойствата на циментовото тесто.
- от присъствието на добавки, например материали, съвместно смлени заедно с цимента в по-големи количества като шлака или летяща пепел.

Хидратацията на портландцимента се състои от серия взаимодействия между клинкерните минерали, калциев сулфат и вода, които протичат едновременно и спонтанно при различна скорост. Участващите в процеса са:

- алит или трикалциев силикат с внедрени йони
- белит или двукалциев силикат с внедрени йони
- трикалциев алуминат
- калциев алумоферит
- свободен калциев оксид
- основни сулфати
- калциев сулфат под формата на полухидрат, двухидат, анхидрит смесен с клинкер
- вода

Развитието на процеса зависи от:

- скоростта на разтваряне на фазите
- скоростта на образуване на центрове на кристализация и нарастването на кристалите в хидратите
- скоростта на дифузия на водата и разтворените йони през вече образувания хидратирал материал

В началото хидратацията се контролира главно от скоростта на разтваряне на клинкерните фази и калциевия сулфат. При следващия етап на хидратация, скоростта на реакцията се контролира от центрoвете на кристализация и нарастрането на кристалите на образуваните фази и най-накрая от дифузията на водата и разтворените йони.

Следните фактори определят кинетиката на процеса на хидратация:

- фазов състав на клинкера, както и количество и качество на внедрени йони, включени в кристалните решетки на отделните клинкерни минерали
- предишната обработка на клинкера, включваща скоростта на нагриване, максималната температура на изпичане, както и температурата на охлаждане
- количество и вид на калциевия сулфат в цимента
- отношението между вода и цимент в сместа
- среда на отлежаване (въздушна или водна);
- температура на хидратация
- присъствие на примеси в сместа

4. Портланд цимент.

4.1. Смилане

Смилането на клинкера изисква много енергия. колко лесно се смила даден клинкер - смилаемостта - е трудно да се предвиди, но се смята, че бързото охлаждане на клинкера подобрява смилаемостта поради наличието на микропукнатини в алита и по-финия размер на кристалите на флюс фазите.

Финоста на цимента е един от основните фактори, контролиращи поведението му при смесване с вода. Цимент смян до по-фини по размер частици ще взаимодейства по-бързо спрямо същия цимент смян по-едро. Финоста се измерва като специфична повърхност в квадратен метър за килограм (m^2kg^{-1}). Това обикновено се определя чрез тест за пропускливост на въздуха: методът на Блейн.

Като част от процеса на смилане, калциев сулфат се добавя като регулатор на свързването обикновено под формата на гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Може също да се добави естествен анхидрит за фина настройка на скоростта, с която сулфатът се разтваря, когато циментът се смеси с вода. Това може също да редуцира тенденцията на агломерация на цимента при складиране. Тази агломерация се получава поради малки кристали сингенит (Калций калиев сулфат хидрат, $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$) слепящи

циментовите частици заедно, водата за формирането на сингенит може да дойде от влажността на въздуха.

Тъй като клинкерът се нагрява в мелницата поради топлината, генерирана от смилането, гипсът може частично да се дехидратира. Тогава се образува полухидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. При допълнително подгряване полухидратът дехидратира допълнително формирайки калциев сулфат познат като разтворим анхидрит (CaSO_4 със следа от вода); това има сходна разтворимост във вода до полухидрат, който от своя страна има по-висока разтворимост от гипса или естествения анхидрит.

Относителните пропорции и различната разтворимост на тези различни видове калциев сулфат са от значение за контролиране на скоростта на хидратация на алумината и следователно на забавяне на свързването на цимента. Промените в наличността на разтворими сулфати могат също да повлияят на работата на някои бетонови смеси.

Проблемите, свързани с свързването и якостните характеристики на бетона, често могат да бъдат проследени до едно или повече:

- ✓ Промени в относителните пропорции на гипса и полухидрата поради горещо смилане;
- ✓ Промени в относителните пропорции на клинкер сулфат в сравнение с добавения гипс;
- ✓ вариации в скоростта на охлаждане на клинкера в пещта и последващи промени в пропорциите или размера на кристалите C_3A .
- ✓ Разтворимостите на различните видове сулфати в низходящ ред са
- ✓ приблизително:
- ✓ в цимент от всеки даден източник (т.е.: една и съща пещ), клинкер сулфатите могат да варират по вид и количество във времето;
- ✓ в циментовата мелница сулфат ще бъде добавен, обикновено около 3% SO_3 , но тъй като общият клинкер сулфат може да варира, съотношението на клинкер сулфат към добавения сулфат също може да варира;
- ✓ тъй като различните форми на сулфат имат различна разтворимост, тези вариации могат да имат забележим ефект върху хидратацията на цимента и свойствата на бетона.

Циментът се смилва до постигането определена специфична повърхност. Готовият продукт трябва да отговаря на определен зърнен състав, от който зависят скоростта на свързване и втвърдяване на циментовото тесто.

Технологията на смилане на цимента се основава на следните предпоставки. Най – благоприятна за осигуряване на якостта на цимента е фракцията от 3 до 30 μm . Фракцията с размер на зърната под 3 μm оказва влияние само на началната якост; тази фракция бързо хидратира и след едно денонощие набира максимална якост на огъване и натиск. Фракцията над 60 μm хидратира много бавно и слабо влияе на якостта на цимента.

Според Б. Беке фракцията от 3 до 30 μm трябва да се съдържа в следните количества, %:

| | |
|--------------------------------|----------------|
| в обикновения цимент | - от 40 до 50; |
| във високоякостните цименти | - от 55 до 65; |
| в цимент с много високи якости | - над 70. |

Посочените стойности са ориентировъчни, тъй като на якостта на цимента освен гранулометричният състав влияят минералният състав и други фактори.

Специфичната повърхност трябва да бъде около 3000 (2800–3200) cm^2/g . Увеличаването и над 5000 cm^2/g води до намаляване на якостта.

Според А.Н. Иванов-Городов за оптимална степен на дисперсност на цимента трябва да се смята следната едрина на зърната:

| | | |
|-------------|--------------------------|---------------------|
| по – малки | от 5 μm | - не повече от 20%; |
| | от 5 – 20 μm | - около 40 – 45%; |
| | от 20 – 40 μm | - около 25 – 20 %; |
| по – големи | от 40 μm | - около 20 – 15%. |

На този зърнометричен състав съответства специфична повърхност 3800 – 4000 cm^2/g по Блейн.

За специални цименти, използвани при хидротехническо строителство и предназначени за работа в условия на многократно замразяване и размразяване, се препоръчва следният примерен състав:

| | |
|------------------------------------|-------------------|
| зърна, по-малки от 5 μm | - максимално 15%; |
| зърна от 5 до 20 μm | - 35 ÷ 30%; |
| зърна от 20 до 40 μm | - 35 ÷ 30%; |
| зърна от 40 до 60 μm | - 15 ÷ 25%. |

На този зърнометричен състав съответства специфична повърхност 3000 – 3800 cm^2/g .

Смилаемостта на клинкера се влияе от неговия химичен, минерален и фазов състав. До известна степен тя се влияе от съдържанието на C_3A и C_4AF или от т.нар. *междинно вещество* (течна фаза).

Клинкери със ситни кристали на силикатните материали (алит и белит) при размери 10 – 25 μm се смилат по-трудно, докато клинкери с по-едри кристали с размери 30 – 60 μm се смилат сравнително по-лесно.

С най-голяма твърдост е междинното вещество – от 90 до 110 МРа, алитът и белитът имат почти еднаква твърдост – от 60 до 80 МРа. Особено голяма разлика има в крехкостта на минералите. Най-крехки са минералите от течната фаза, което се обяснява с напреженията, възникващи в резултат на неравномерно охлаждане. Следва по ред алитът и с най-малка крехкост е белитът, който издържа от 5 – 8 пъти по-голямо натоварване в сравнение с алита и течната фаза. По-голямата крехкост на алита е свързана с дефектите в кристалната му решетка.

В първия момент на смилането при разрушаване на клинкера определящ фактор са дефектите (включения, пори) на микроструктурата, които са центрове на концентрация на напреженията. В този етап прирастът на новообразувана повърхност е голям, а разходът на енергия е по-малък.

При вторият етап на смилане започва и разрушаването на кристалите. Смилането се определя от микроструктурата на клинкера и съдържанието на минералите в течната фаза. На този етап се преодоляват силите на сцепление в самите кристали. С нарастване на процеса на смилане започва и аморфизация на отделните частици, което води до значително увеличаване на активната повърхност.

При достигане на определен размер на зърната материалът губи своята крехкост и преминава в микропластично състояние. Такива зърна не се смилат, а се събират в плътни агрегати. При което процесът на агрегация в този стадий е подобен на ковашката заварка на пластично накален метал.

При свръхфино смилане на материалите става изменение на кристалната им структура и аморфизация на повърхностния слой.

Коефициентът на смилане не отразява разликата между началната и крайната специфична повърхност на материала. Коефициентът на смилане на клинкер от въртящи пещи се приема за единица.

С увеличаване на съдържанието на C_3S в клинкера съпротивлението на смилане се намалява, а с повишаване на концентрацията на C_2S расте .

Скоростта на охлаждане на клинкера съществено влияе на неговата смилаемост. Бързото охлаждане на клинкера в областта на високи температури води до създаване на вътрешни напрежения, пукнатини и дефекти в алитовите кристали вследствие на различните коефициенти на разширение на алита, белита и стъкловидната фаза. Това обуславя и по-лесното му смилане.

Таблица 4. Зависимостта на коефициента на смилане от съдържанието на C_2S .

| Съдържание на $2CaO.SiO_2$, % | Коефициент на смилаемост | Съдържание на $2CaO.SiO_2$, % | Коефициент на смилаемост |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 5 | 1.10 | 25 | 0.88 |
| 10 | 1.05 | 30 | 0.82 |
| 15 | 1.00 | 35 | 0.72 |
| 20 | 0.95 | 40 | 0.70 |

Смилаемостта на клинкера е правопрпорционална на съдържанието на Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Тези оксиди съставляват течната фаза при клинкерообразуването, наричат се топители.

От голямо значение за смилаемостта на клинкера е количеството на течната фаза, образувана при получаването на клинкера. То определя компактността на клинкера, а следователно и смилаемостта. Колкото повече е течната фаза, толкова по-плътни са гранулите и толкова по-трудно се смилат клинкерът (фиг. 3). Това се наблюдава и с повишаване на температурата на изпичане на клинкера. Клинкер с ниска течна фаза се изпича при по-висока температура.

Трябва да се има предвид, че продължителността на съхранението на клинкера също влияе върху смилаемостта му. Отлежаването на клинкера подобрява смилането в следствие на частичното преминаване на $\beta-C_2S$ в γ -модификация, както и поради хидратацията на неусвоенния CaO (т. н. свободна вар).

Смилането на цимента влияе върху състава на фините фракции и върху отнасянията на цимента:

- Най-фините фракции се обогатяват на C_3S , CaO_{sv} (защото се смилат лесно), K_2O и SO_3 .

- С увеличаване на фиността на смилане времевързването се ускорява, а топлоотделянето расте.

- Колкото повече са фините фракции (при постоянно В/Ц), толкова разтичането (ниска нормена консистенция) е по-малко.

- С увеличаване ситността на смилане водоотделянето се намалява.

- С увеличаване размера на зърната капилярната абсорбция расте.
- Съсхваването е пропорционално на специфичната повърхност.
- Грубосмлените цименти са най-мразоустойчиви.

Увеличаването на специфичната повърхност над 5000 cm²/g по Блейн не довежда до по-нататъшно повишаване на якостите. Това е валидно за цименти без добавки, тъй като добавките повишават специфичната повърхност изкуствено.

4.2 Добавки

Материали, различни от гипс, могат да бъдат включени в цимента в циментовата мелница, но различните стандартни спецификации се различават по отношение на допустимите добавки. Европейската стандартна спецификация EN 197-1 позволява използването на 5% от масата на незначителни допълнителни съставки, включително варовик, летлива пепел или прахоунос от циментова пещ.

4.3. Активни минерални добавки

Активните минерални добавки подобряват свойствата и устойчивостта на цимента. Те биват хидравлични (най-често гранулирана доменна шлака) и пуцоланови (най-често трас). Като инертни добавки, които играят ролята на пълнители и намаляват свиваемостта на цимента, се използват варовици и пясъчници.

Един от начините за повишаване на ефективността и намаляване на разходите, както и CO₂ емисии при производството на цимент е използването на трети материали като заместители на обикновения портландцимент и производството на портланд композитни цименти. Според редица национални стандарти (PCC)-SNI 15-7064-2004 (Индонезия), ASTM C 595-03 и европейски стандарти EN 197-1:2000 портланд композитен цимент се определя като хидравлично свързващо вещество, което се състои от клинкер, гипс и един или повече неорганични материали като шлака от доменни пещи, пуцоланови материали, силикатно съединение или варовик с общосъдържание на неорганични материали, вариращо между 6 и 35% от общото количество от масата на цимента. Колкото по-голям е процентът на неорганичните материали допълнително се намаляват производствените разходи. Също така са изследвани и композитни цименти според вариациите спрямо масата на процентното съдържание на пуцоланови материали, напр. метакаолин, естествени и изкуствен пуцолан, както и нови типове композитни цименти. Намаляването на процента на клинкерната маса в цимента е от полза, защото намаляването на масата на клинкера означава намаляване на

производствените разходи поради по-ниската консумация на енергия. В допълнение, увеличаване на съдържанието на неорганични материали ще бъде по-екологично устойчиво защото може да намали използваните изкопаеми горива, както и замърсяването на въздуха и емисиите на CO₂. Освен добавка за цимент, пуцолановите материали могат също да се използват и като смес в бетоните. Крайната якост на цимента като свързващо вещество до голяма степен се определя от качеството на клинкера и процента на добавената маса в сместа. Следователно качеството на клинкера е първият ключ за производството на композитни цименти с добавяне на повече неорганични материали. Качеството на клинкера е повлияно от много фактори, които могат да бъдат групирани по два начина, а именно горимост, както и реактивност и клинкеризация.

Вторият ключ е видът и качеството на смесените неорганични материали в цимента. За пуцолановите материали има два вида пуцоланови материали, които са естествени (напр. вулканична пепел, трас, вулканичен туф и пумицит) и изкуствени (напр. летлива пепел, силициев диоксид и гранулирана доменна шлака). Индустриалните шлаки могат потенциално да се използват като смес в цементите, защото имат циментови и пуцоланови свойства. Ефектът от пуцолановите материали, например шлака от стомана, естествен пуцолан, летлива пепел, варовик на прах и микросилициев диоксид върху физичните свойства и хидратацията на композитен цимент също са широко изследвани.

4.4. Вторични продукти. Прахоунос.

Поради характера на технологичния процес, циментовата промишленост е значителен източник на прах. Управлението на промишлените отпадъци е глобален проблем в световен мащаб и прахоуносът от циментовата пещ е пример за такъв отпадък. Прахът от циментовата пещ е страничен продукт от производствения процес на цимент получен по време на смилането и изгарянето на суровините вътре в циментовата пещ, но поради високото си алкално съдържание не може да бъде върнато обратно в пещта, а изхвърлянето и депонирането му може да причини много екологични проблеми и е необходимо да се намерят алтернативни методи за оползотворяването му. Поради финоста си и състав подобен на този на цимента съществува нарастващ интерес към използването на този прах като частичен заместител на обикновен портланд цимент.

Поради това, че производството на клинкер постоянно нараства, количеството отделени циментови прахове включително и прахоуносът нарастват също. По тази причина, оползотворяването на прахоуносът в различните индустрии е все по-широко дискутирано. В днешно време този прах се използва например в производството на цимент и стъкло, за строежи на пътища и магистрали, както и за производството на бетон. Приложението на този отпадък в областта на стабилизацията на твърдите вещества също представлява интерес.

В съвременните циментови заводи уловеният прахоунос е в значителни количества и е трудно да бъде складиран поради нуждата от необходима инфраструктура. Имайки предвид фиността и химичния му състав е невъзможно да бъде депониран на открито, защото може да причини сериозно екологично замърсяване и да е в противоречие с всички нормативни наредби и добри практики.

Поради тази причина уловения прахоунос бива върнат обратно към силозите за суровинно брашно. Благодарение на тази рециркулация ситовия остатък на суровинното брашно в складовия силоз намалява, което позволява суровинната мелница да произвежда брашно с по-висок ситов остатък, което води до увеличаване на нейната производителност. Основният проблем, който възниква при рециркулацията на прахоуноса е свързан с химичния му състав вследствие употребата на алтернативни горива, което води до увеличаване на количествата алкали, хлориди и сулфати в състава му.

Качеството на химичния състав на прахоуносът е сравнен с това на суровинния материал за производството на клинкер. Основният оксид на прахът е CaO , чиято концентрация, от 40 до 60%. Останалите компоненти са SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O и Na_2O . В сравнение с портланд циментовия клинкер, прахоуносът от циметова пещ се характеризира с високо съдържание на алкали, особено K_2O , хлориди и SO_3 . Концентрацията на тези оксиди се определя от типа гориво, което се използва за производството на цимент, особено при използването на алтернативни горива като пластмаси, утайки и др. Тези високи съдържания на хлор, алкали и сяра значително ограничават възможността от използването на прахоунос в цимент производството. Основните фазови съединения: силвит (калиев хлорид - KCl), халит (натриев хлорид - NaCl), свободна вар (CaO), анхидрит - CaSO_4 , калцит - CaCO_3 , кварц - SiO_2 , калциев хидроксид - Ca(OH)_2 и белит.

Предвид химичния състав на прахоуноса и неговото количество рециркулиращо в силозите за суровинно брашно и пещта е икономически по-изгодно част от този

прахоунос да бъде използван като добавка при последващото смилане на цимента. Добавянето му води до намаляване на разходите на енергия при смилането, благодарение на фиността му. Също така при използването му може да се контролира натрупването на алкали, хлориди и сулфати в рециркулацията, които могат да доведат до влошаване на процеса на работа на пещта и евентуално блокиране на топлообменна кула поради образуване на налепи причинени от кондензацията на горе посочените съединения.

Таблица 5. Съдържание на различните компоненти в суровинното брашно и прахоуноса.

| Компоненти | | Суровинно брашно | Прахоунос |
|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----------|
| Химичен състав (тегл.%) | CaO | 42,91 | 43,18 |
| | SiO ₂ | 14,03 | 14,20 |
| | Al ₂ O ₃ | 2,71 | 2,69 |
| | Fe ₂ O ₃ | 2,71 | 2,55 |
| | MgO | 0,67 | 0,72 |
| | SO ₃ | 0,27 | 1,04 |
| | K ₂ O | 0,72 | 0,16 |
| | Na ₂ O | 0,17 | 2,12 |
| | Cl ⁻ | 0,042 | 0,46 |

Влагането на прахоунос от циментова пещ в цимента води до увеличаване на количеството вода, необходимо за достигане на нормена консистенция на циментовата паста. При добавянето на 10% прахоунос необходимото количество вода нараства с 22% в сравнение с портланд циментовата паста. Това вероятно се дължи на по-добрата финост на прахът от колкото финоста на типичния портланд цимент. Увеличаването на началното време на свързване на циментова паста със съдържание от 10% на прахоунос се съкращава с 45%. Силата на якост на циментов разтвор съдържащ прах от циментова пещ е сравнима с тази на обикновен портланд цимент, но само ако съдържанието на прахоуносът не превишава 6%, (спадът на якостта на натиск е равен на така наречения „ефект на разреждане“ на циментовия компонент в свързващото вещество).

Колкото е по-голямо добавянето на прахоунос от циментова пещ, толкова спадът в якостта на натиск е по-значим, например при добавяне на 10% прахоунос спадът в якостта е 30%. Високо влияние върху силата на якост на циментовата смес оказва

високото съдържание на свободна вар (free CaO). Свободната вар се характеризира с висока реактивност и бързата реакция с вода. Хидратацията на свободната вар води до образуването на Ca(OH)₂ чийто моларен обем е по-голям от моларния обем на CaO. Ефектът от това е образуването на разтягащи напрежения в материала, определени като неравномерни промени в обема по време на втвърдяването на цимента. Последицата от това може да бъде по-ниска механична якост и разрушителни промени на циментовия разтвор.

Редица изследователи са оценили осъществимостта на използването на прахоунос като частичен заместител на обикновен портландцимент в материали на циментова основа. Ефектът му върху механичните свойства и физичните характеристики на циментовия разтвор също са изследвани. Alnahhal и др. (2018) заменят обикновения цимент с прахоунос за производство на материали на циментова основа. Те изследват ефекта на прахоуноса върху механичните свойства на разтвор на циментова основа, модифициран с прахоунос. Резултатите показат, че прахоуносът подобрява якостта на натиск, като заменя обикновения портландцимент. Силата на якост и абсорбционната способност на циментов разтвор с прахоунос са оценени от Al-Jabri и Shoukry (2014). Те правят заключение, че якостта на натиск се е увеличава, а абсорбционната способност намалява когато разтворът на циментова основа е модифициран с прахоунос до 20%. Ал-Фалуджи и др. (2021) заменят цимента до 30% с прахоунос и наблюдават че се намалява якостта на натиск с увеличаване на прахоуносът; якостта на сместа е почти 50% от якостта на натиск на контролната смес без прахоунос. Марку и др. (2012) изучават механичните свойства, физични характеристики и издръжливост на циментова смес, направена при смесване с прахоунос. Те откриват, че увеличаването на силата на якост на модифицираният разтвор на циментова основа прахоунос е слабо. Въпреки това може да се използва с други пуцоланови материали като летлива пепел без промяна на якостта на циментовия разтвор.

Таблица 6. Обобщение на събраните данни за модифицирани циментови разтвори съдържащи прах от циментова пещ.

| Добавка | Източник | Добавка [%] | CaO [%] | SiO ₂ [%] | Съотношение вода/смес | Съотношение пясък/смес | Време на втвърдяване [дни] | Сила на якост [Мпа] |
|-----------|-----------------------------|-------------|-------------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------|---------------------|
| | (Alnahhal et al., 2018) | 0-20 | 62.65-62.84 | 18.02-19.55 | 0.5 | 3 | 7,28,56 | 21-43.2 |
| | (Al-Faluji et al., 2021) | 0-30 | 62.82-65.21 | 19.16-20.6 | 0.4 | 2.5 | 1,2,3,7,14,21,28,56,90 | 3.9-27.5 |
| | (Marku et al., 2012) | 0-45 | 52.74-61.61 | 17.64-21.3 | 0.5 | 2.75 | 2,7,28,90 | 12.3-64.1 |
| | (Al-Harthy et al., 2003) | 0-30 | 62.5-62.89 | 19.16-20.6 | 0.64-0.76 | 3.8 | 28 | 23-31 |
| Прахоунос | (Abd El-Aleem et al., 2005) | 0-10 | 61.9-64.0 | 20.29-21.06 | 0.48-0.60 | 2.75 | 3,7,28,96 | 11.6-51.6 |
| | (Siddique and Rajor, 2014) | 0-30 | 62.63-65.57 | 20.48-23.61 | 0.34-0.38 | 3 | 7,28,91 | 10.7-33.0 |
| | (Najim et al., 2014) | 0-30 | 62.97-64.02 | 20.35-20.98 | 0.4 | 3 | 3,7,28 | 19-51.2 |
| | (H Hassan et al., 2013) | 0-30 | 60.21-64.6 | 18.66-20.0 | 0.45 | 2.75 | 3,7,28 | 6.6-39.1 |
| | (Sharma and Goyal, 2018) | 0-50 | 51.45-63.69 | 18.13-21.25 | 0.5 | 3 | 7,28 | 11.0-39.0 |
| | (Kassim, 2014) | 0-20 | 61.14-62.77 | 28.8-31.4 | 0.48 | 2.75 | 28 | 26.9-32.2 |

Прахоуносът представлява най-фината фракция от суровинното брашно, която димните газове увличат със себе си напускайки пещта и топлообменна кула. За очистване на димните газове от прахоуноса в съвременните циментови пещи по сух способ се използват високоефективни обезпрашаващи инсталации, състоящи се от охладителна кула и хибриден филтър. Процесът на обезпрашаване преминава през два последователни етапа:

-първи етап: При оптимален работен процес температурата на димните газове напускащи топлообменна кула са около 350-400°C. За да бъде понижена температурата до стойност не опасна за хибридния филтър, димните газове постъпват в горната част на охладителна кула. Продължавайки надолу към изхода газовете преминават през зона в кулата през която в нея се пулверизира вода през водни дюзи(факли), които са диаметрално разположени по корпуса на кулата. След преминаването на газовете през охладителна кула те са частично обезпрашени и с температура подходяща за последващото очистване в хибридния филтър.

-втори етап: Високоефективен хибриден филтър. В общ вид хибридния филтър представлява комбинация от електрофилтър и ръкавен филтър в общ корпус. Хибридния филтър е разделен на две успоредни полета по посока на движение на газовете, като всяко поле разполага с по една електрофилтърна и една ръкавна част. Като основна причина за високата ефективност на електрофилтрите обикновено се посочва принципът на улавяне на частиците, базиращ се на електростатичните сили. Посредством редица електроди- положителни и отрицателни се създава електрическо поле, в което прахоуносът, съдържащ се в преминаващите димни газове се зарежда електрически. Заредените частици се придвижват към утаителния електрод, където се събират върху повърхността му. Очистването на утаителния електрод става

посредством стръскване. Специфичното за хибридният филтър е това, че електрофилтърната и ръкавната част работят последователно и при временно изключване на електрофилтърната част (високо ниво на СО в димните газове $CO > 7000 \text{ ppm}$), ръкавната част успява достатъчно добре да очисти газовете преди изпускането им в атмосферата.

Уловеният прахонос от хибридният филтър и охладителна кула посредством механичен или пневмотранспорт се транспортира към складовия силос за суровинно брашно. Именно там посредством байпасна връзка може да се отнема прахоносът и да се използва при смилането на цимента като частичен заместител.

5. Изводи от теоретичната част.

Анализът на приведените литературни данни позволява да бъдат направени следните най-общии изводи :

1. Циментът е сложна система, отнасянията на която зависят от фазовия състав на клинкера, вида и количеството на добавките и условията на смилане.
2. Едрината на циментовите частици, респективно специфичната повърхност, влияе силно върху физико-химичните и физико-механичните свойства на цимента и особено върху якостните показатели.
3. Смилането на цимента е изключително важен и сложен процес, който много внимателно трябва да се следи и управлява.
4. При смилането на цимента могат да се влагат активни минерални добавки за подобряване на качествените показатели на цимента. Също така в производството на цимент могат да се добавят и вторични (отпадъчни продукти) в такова количество, че те да не оказват съществено влияние върху физико-механичните свойства на готовия продукт.

III. Експериментална част

Целта на настоящата дипломна работа е да се изследва влиянието на прахоунос получен при производството на циментов клинкер във въртяща се циментова пещ върху свойствата на цимента (специфична повърхност, стандартна консистенция, време свързване и якост на натиск) и отнасянията му в условията на неговото приложение.

1. Насоки на експерименталната част

- Анализ на клинкер
- Анализ на използвания прахоунос от въртяща се циментова пещ
- Изследване на физико-механичните свойства на получените състави

2. Изследвани състави

Експерименталната част е проведена в завод Златна Панега цимент, където производството на цимент се извършва по сух способ. За провеждането на експеримента са произведени цименти с различно съдържание на клинкер и прахоунос от въртяща се циментова пещ (фигура 2, 3 и 4) и индустриален гипс двухидрат, рецептурите на които са показани в таблица 5. Клинкерът и прахът са взети от същия завод, съставът на които е показан в таблица 6. За провеждането на индустриалните експерименти е използвана вертикална ролкова мелница ОК 4 – 30 с максимално налягане на смилане 155 Bar и с високо ефективен динамичен сепаратор (Фигура 5).

Таблица 7. Съдържанието на различните компоненти в произведените цименти.

| | Клинкер % | Гипс % | Прахоунос % |
|--------------------|-----------|--------|-------------|
| Рецептура 1 | 96.0 | 4.0 | 0.0 |
| Рецептура 2 | 95.0 | 4.0 | 1.0 |
| Рецептура 3 | 93.0 | 4.0 | 3.0 |
| Рецептура 4 | 91.0 | 4.0 | 5.0 |

Таблица 8. Химичния състав на използвания в рецептура 1 клинкер.

| Рецептура 1 | | Клинкер | Прахоунос |
|-------------------------|--------------------------------|---------|-----------|
| Химичен състав (тегл.%) | CaO | 62.112 | x |
| | SiO ₂ | 18.023 | x |
| | Al ₂ O ₃ | 3.626 | x |
| | Fe ₂ O ₃ | 3.835 | x |
| | MgO | 1.472 | x |
| | SO ₃ | 2.262 | x |
| | K ₂ O | 0.471 | x |
| | Na ₂ O | 0.317 | x |
| | Cl ⁻ | 0.073 | x |

Таблица 9. Химичния състав на използваните в рецептура 2 клинкер и прахоунос.

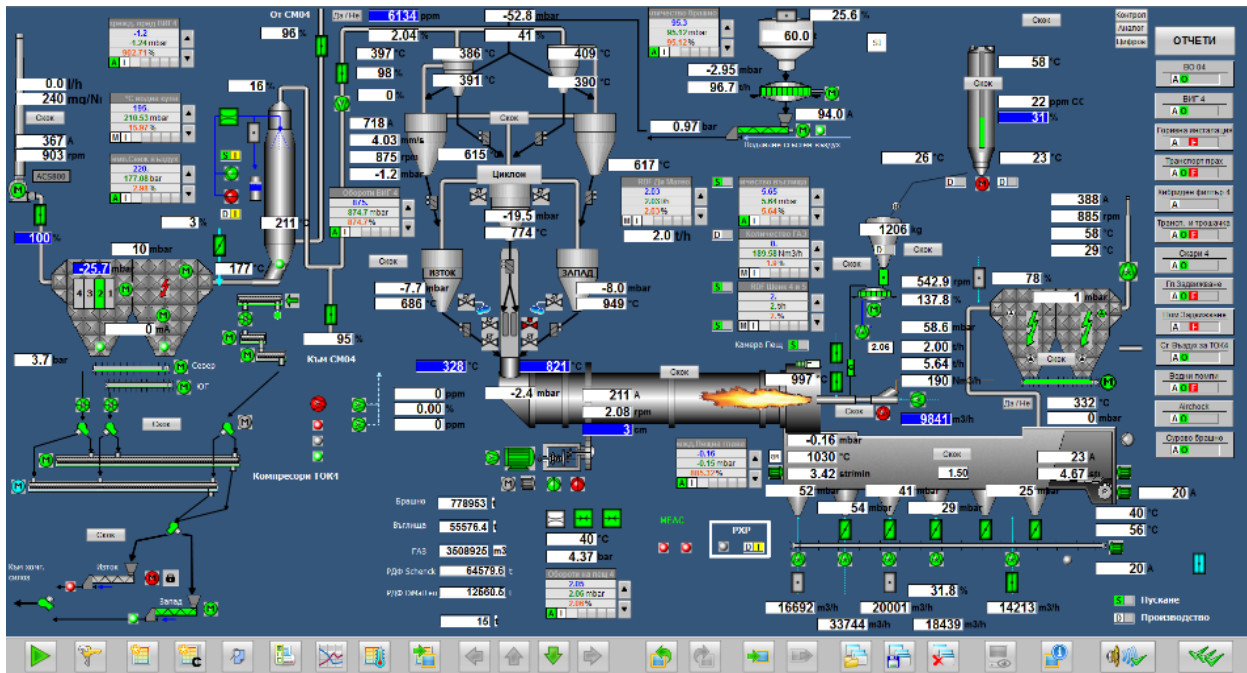
| Рецептура 2 | | Клинкер | Прахоунос |
|-------------------------|--------------------------------|---------|-----------|
| Химичен състав (тегл.%) | CaO | 64.77 | 42.77 |
| | SiO ₂ | 21.21 | 14.21 |
| | Al ₂ O ₃ | 4.28 | 2.75 |
| | Fe ₂ O ₃ | 4.13 | 2.63 |
| | MgO | 1.17 | 0.74 |
| | SO ₃ | 1.03 | 1.43 |
| | K ₂ O | 1.25 | 0.21 |
| | Na ₂ O | 0.15 | 2.8 |
| | Cl ⁻ | 0.071 | 0.65 |

Таблица 10. Химичния състав на използваните в рецептура 3 клинкер и прахоунос.

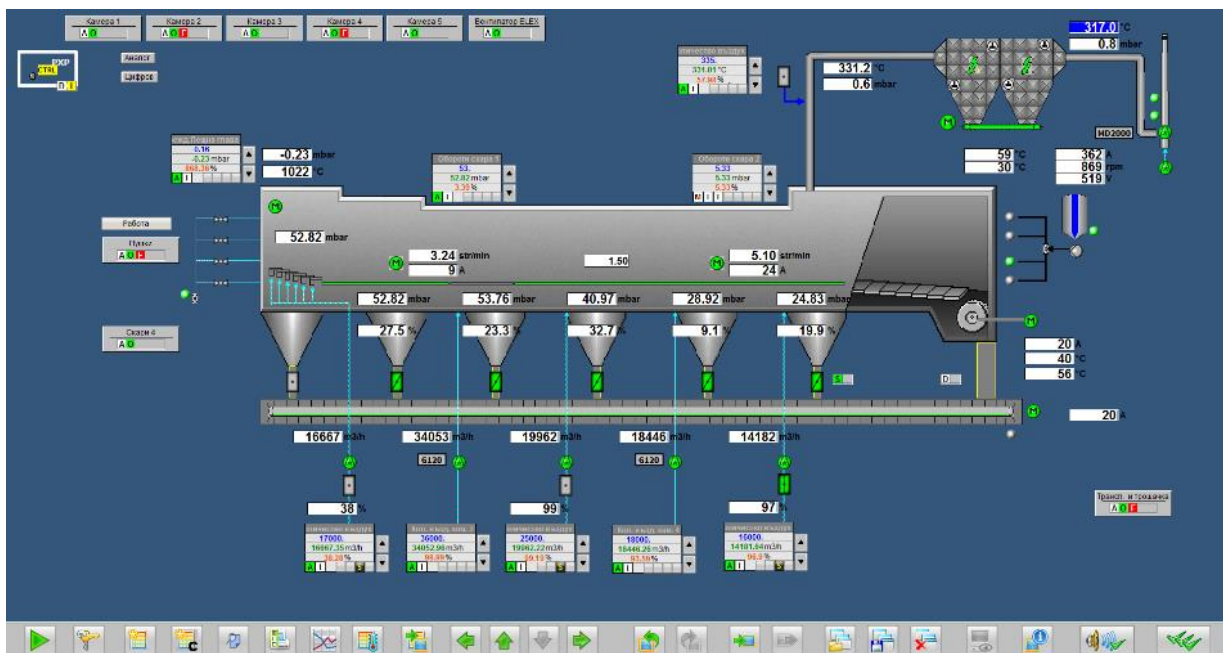
| Рецептура 3 | | Клинкер | Прахоунос |
|-------------------------------|--------------------------------|---------|-----------|
| Химичен състав (тегл.%) | CaO | 64.97 | 43.2 |
| | SiO ₂ | 21.42 | 14.16 |
| | Al ₂ O ₃ | 4.46 | 2.66 |
| | Fe ₂ O ₃ | 4.4 | 2.65 |
| | MgO | 1.19 | 0.79 |
| | SO ₃ | 0.93 | 0.96 |
| | K ₂ O | 1.06 | 0.17 |
| | Na ₂ O | 0.15 | 1.89 |
| | Cl ⁻ | 0.074 | 0.39 |

Таблица 11. Химичния състав на използваните в рецептура 3 клинкер и прахоунос.

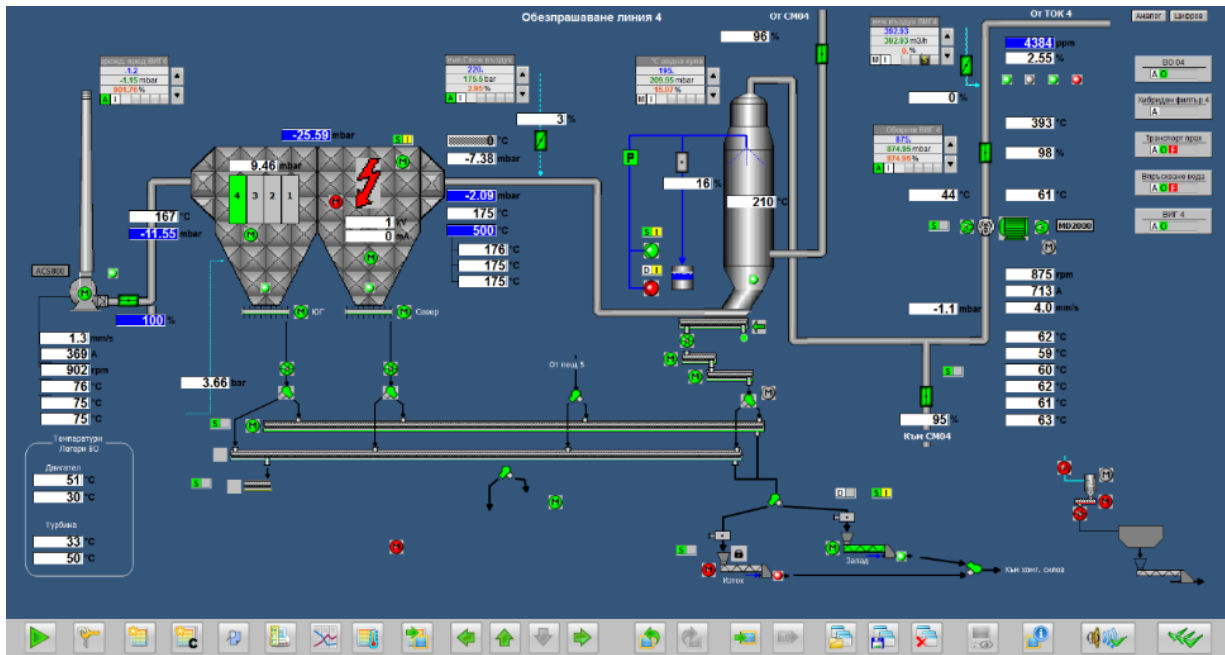
| Рецептура 4 | | Клинкер | Прахоунос |
|-------------------------------|--------------------------------|---------|-----------|
| Химичен състав (тегл.%) | CaO | 66.04 | 43.18 |
| | SiO ₂ | 21.79 | 14.2 |
| | Al ₂ O ₃ | 4.55 | 2.69 |
| | Fe ₂ O ₃ | 4.41 | 2.55 |
| | MgO | 1.24 | 0.72 |
| | SO ₃ | 0.43 | 1.04 |
| | K ₂ O | 0.69 | 0.16 |
| | Na ₂ O | 0.13 | 2.12 |
| | Cl ⁻ | 0.073 | 0.46 |



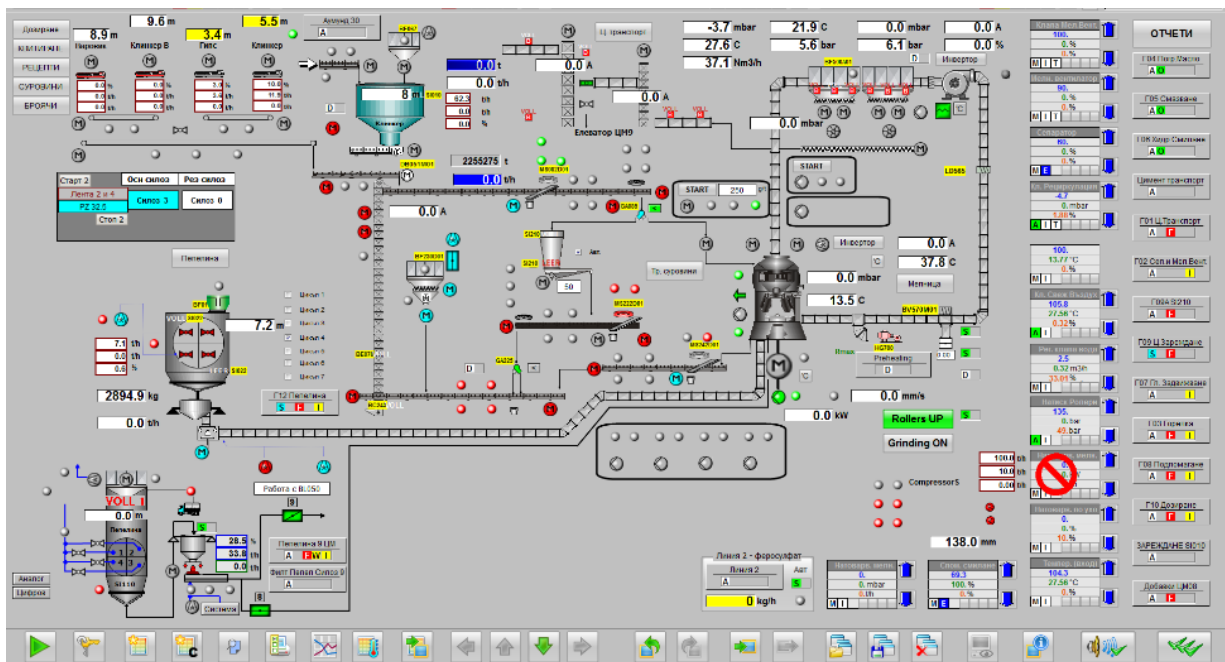
Фигура 2. Въртяща се циментова пещ с за производство на клинкер по сух способ с топлообменна кула.



Фигура 3. Скарен охладител на въртяща се циментова пещ.



Фигура 4. Обезпрашителна система (хибриден филтър) на въртяща се циментова



Фигура 5. Вертикална ролкова циментова мелница.

Методи за анализ и описание.

Получените проби се подлагат на следните анализи:

- Ситов анализ
- Определяне на специфичната повърхност по Блейн

- Определяне на стандартната консистенция
- Изпитване на якост на натиск

3.1. Ситов анализ и определяне на специфична повърхност.

Ситността на цимента се определя чрез пресяването му върху стандартни сита с отвори 90 μm и 45 μm . Определянето на ситовия остатък се осъществява чрез автоматичен апарат 200 LS – N HOSOKAWA ALPINE.

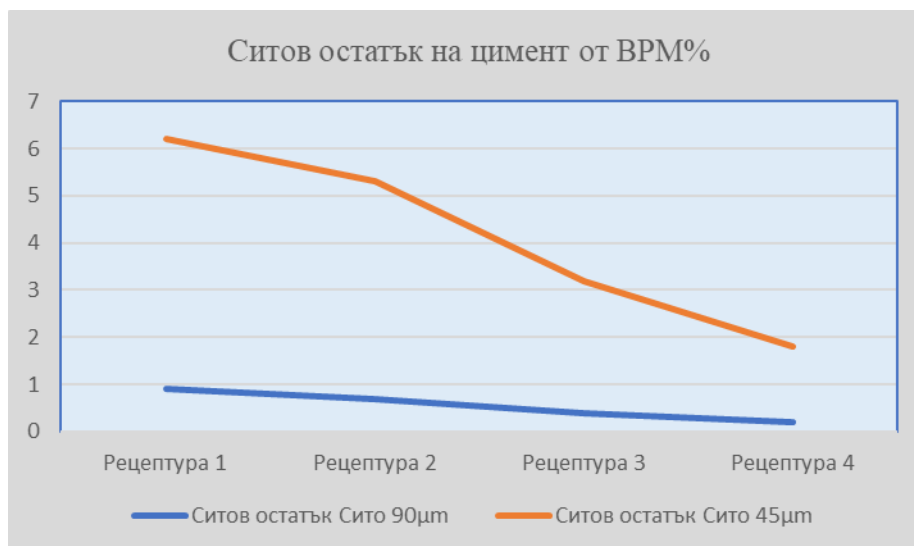
Ситото за изпитване се състои от твърда, трайна, устойчива на корозия цилиндрична рамка с номинален диаметър от 150 до 200 mm и дълбочина от 40 до 100 mm, снабдено с мрежа с размер на отворите 90 μm или 45 μm , от тъкан от корозионно устойчива стомана или друга устойчива на абразивно износване тел.

Ситото се поставя в апарата. Претеглят се 10g цимент с точност 0.1 g и се поставят в ситото като се внимава да няма загуби. Монтира се капак над ситото. Продължителността на пресяване е 3 min при подналягане 2.4-2.6 Мра. Полученият ситов остатък се претегля на везна, резултатът се записва в %.

Таблица 12. Ситов анализ на тестваните състави.

| Състав | Клинкер, wt. % | Гипс, wt. % | Прахоунос, wt. % | Сито 90 μm | Сито 45 μm |
|-------------|-------------------|----------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| Рецептура 1 | 96 | 4 | 0 | 0,9 | 6,2 |
| Рецептура 2 | 95 | 4 | 1 | 0,7 | 5,3 |
| Рецептура 3 | 93 | 4 | 3 | 0,4 | 3,2 |
| Рецептура 4 | 91 | 4 | 5 | 0,2 | 1,8 |

На фигура 6 е показано изменението на ситовия остатък на изследваните цименти при увеличаване на количеството прахоунос.



Фигура 6. Показва изменението на ситовия остатък на циментите при изследваните състави.

За определянето на специфичната повърхност се използва апарат на Блейн. За целта трябва да бъде определена плътността на цимента.

Плътността е масата на единица обем цимент в абсолютно плътно състояние. Тя се колебае в границите 3000 – 3200 kg/m³, зависи от фазовия състав на клинкера и вида и количеството на добавките при смилането на цимента. Определянето на плътността на високодисперсни вещества става по един видоизменен метричен метод. При цимента трябва да се използва течност, която е напълно инертна към него (безводен бензин, абсолютен алкохол). Определянето се извършва със специална колба с вместимост 100 ± 20 cm³.

Колбата има два белега – под разширението, отговаря на обема 100 cm³, а над разширението, отговаря на обема 120 cm³ т.е. самото разширение има обем точно 20 cm³.

Начин на работа: колбата се напълва с абсолютен алкохол (БДС 72-86 т.2) до долния белег и се temperира при 20 ± 2 °C. От предварително изсушения при 105 ± 5 °C и temperиран цимент се претеглят на лабораторна техническа везна 100 ± 0.01 g. Циментът се изсипва на малки порции в колбата, докато нивото на спирта в нея се издигне до горния белег. По време на определянето се следи да няма полепване по стените на колбата и да не се запуши шийката ѝ. Изчаква се пълно отделяне на въздушните мехурчета. Внесеният в колбата цимент има обем V, който е равен на изместения от него спирт (20 cm³). Останалият невнесен в колбата цимент се претегля на лабораторна везна.

Плътноста на цимента ρ се определя с точност 0.01 cm³ по формулата:

$$\rho = \frac{G-G_2}{2} = \frac{G_1}{20}, \text{ g/cm}^3, \text{ където}$$

G – масата на изходната проба, g;

G1 – масата на внесения в колбата цимент, g.

G2 – масата на останалия цимент, g;

Провеждат се две последователни определения, като за краен резултат се взима средноаритметичната стойност от получените два резултата.

Специфичната повърхност е един от най-важните параметри на прахообразните материали, в частност на цимента. Това е сумарната площ на повърхността на всички частици в единица маса. Може да се определи чрез въздухопроницаемостта или по адсорбционни методи (поглъщане на газове, радиоактивни изотопи). Обикновено при цимента се определя чрез въздухопроницаемостта по метода на Блейн или на Товаров и е в границите 2500 – 3500 cm²/g.

Измерва се времето, за което определено количество въздух преминава през пласт от уплътнен цимент с определена порестост. Специфичната повърхност се определя по формулата:

$$S = \frac{521,08K\sqrt{t}}{\rho}, [\text{cm}^2/\text{g}], \text{ където}$$

S – специфична повърхност, cm²/g;

K – константа на апарата на Блейн;

t – времето, s;

ρ – плътност на цимента, g/cm³.

Резултатите от проведения анализ за специфична повърхност на пробите са показани в таблица 13.

Таблица 13. Резултати от проведените анализи на проби цимент, съдържащи различни количества прахоунос.

| | ОПЦ, % | ПЦЦ,% | Блейн | В/Ц, % | Време- свързване, min | Сила на якост 1ден, Мра | Сила на якост 2ден, Мра | Сила на якост 7ден, Мра | Сила на якост 28ден, Мра |
|-------------|-----------|-------|--------|--------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Рецептура 1 | 100.0 | 0.0 | 3600.0 | 28.0 | 195.0 | 17.3 | 30.0 | 46.8 | 55.2 |
| Рецептура 2 | 99.0 | 1.0 | 3710.0 | 29.1 | 190.0 | 16.5 | 29.5 | 44.9 | 54.8 |
| Рецептура 3 | 97.0 | 3.0 | 3745.0 | 29.6 | 180.0 | 17.3 | 30.8 | 46.7 | 53.5 |

| | | | | | | | | | |
|--------------------|------|-----|--------|------|-------|------|------|------|------|
| Рецептура 4 | 95.0 | 5.0 | 3842.0 | 30.2 | 175.0 | 17.7 | 32.0 | 47.3 | 52.6 |
|--------------------|------|-----|--------|------|-------|------|------|------|------|

От фигура 7 се вижда, че с нарастване на количеството прахоунос в цимента се наблюдава и нарастване на специфичната повърхност на цимента, в следствие на по-високата специфична повърхност на прахоуносът.

Фигура 7. Показва сравнителната графика от зависимостта на специфичната повърхност от количеството прахоунос.



Фигура 7. Показва сравнителната графика от зависимостта на специфичната повърхност от количеството прахоунос.

3.2. Определяне на стандартна консистенция (нормена гъстота) и време на свързване.

С нормена консистенция се означава количеството вода, което е необходимо за получаване на тесто с точно определена пластичност. За определяне на стандартна консистенция се използва уред на Вика. Патронът на апарата на Вика потъва на 5-7 mm от дъното на пробата. Нормената гъстота се колебае в границите 24-28% спрямо количеството на цимента.

Нормената гъстота зависи от:

- фазовия състав на клинкера – водопотребността е в реда C3A>C3S >C4AF >C2S;
- вида и количеството на добавката при смилане;
- ситността на смилане;
- от температурата на околната среда.

С помощта на везна PB 3001 – s/FACT METLER TOLEDO се претеглят 500 g цимент с точност ± 1 g и определено количество вода, например 125 g. За измерване на

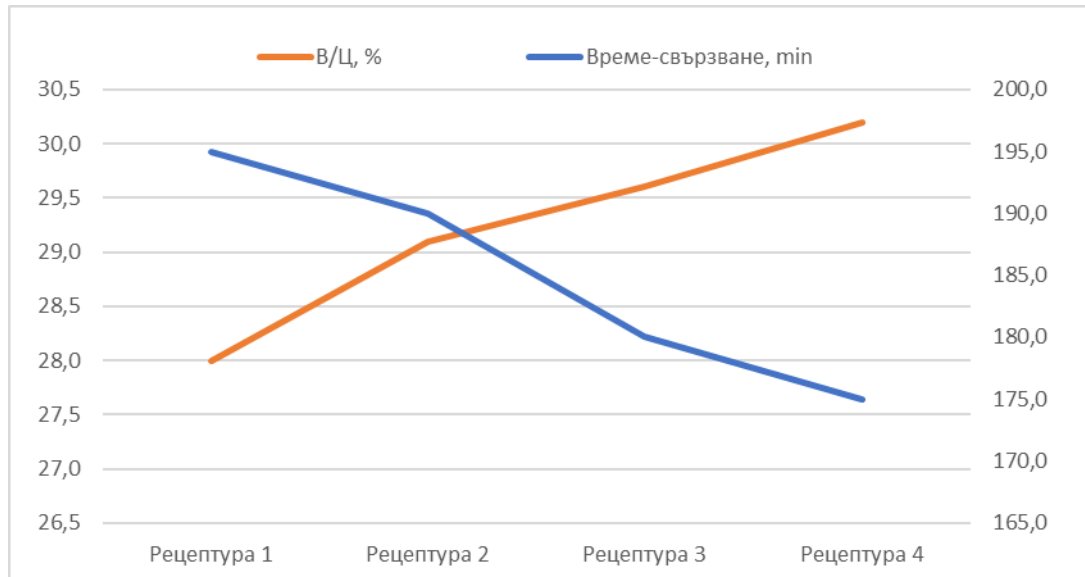
количеството вода се използва цилиндър с точност ± 1 ml. Всеки замес се разбърква механично чрез използване на бъркалка Zwick/Roell Toni Technik.

Бъркалката се включва на ниска скорост, като започва отчитане на времето на етапите на разбъркване с точност ± 2 s . Общото време на работа на бъркалката е 3 min.

Получената циментова паста незабавно се прехвърля във формата, която предварително е поставена върху леко смазана стъклена плочка. Формата се запълва с излишък без прекомерно стръскване или вибриране. Излишъкът се отстранява чрез внимателно режещо движение с нож по такъв начин, че пастата да запълни формата и да има гладка горна повърхност.

Веднага след загладяване на пастата плочката заедно с формата се поставят на уреда, така че накрайникът да се намира в центъра на формата. Той се сваля внимателно надолу, докато докосне повърхността на пастата. Задържа се в това положение между 1s и 2 s, за избягване на началната скорост. След това се освобождава бързо и се оставя да потъне вертикално в центъра на пастата.

Резултатите от проведените анализи за стандартна консистенция и времето на свързване на пробите са показани в таблица 13.



Фигура 8. Показва сравнителна графика от зависимостта на стандартна консистенция и времето на свързване от количеството на прахоуноса.

От фигура 7 става ясно, че с нарастване на съдържанието на прахоунос в цимента, количеството вода необходима за достигане на пълна хидратация се увеличава, а времето на свързване намалява.

3.3. Изготвяне на пробите за изпитване на якост.

3.3.1. Приготвяне на строителния разтвор

Съотношението в масови части е една част цимент, три части пясък, стандартизиран по СЕН, и половин част вода.

Всеки замес за три пробни тела се състои от (450 ± 2)g цимент, (1350 ± 5) g пясък и (225 ± 1) g вода.

Съгласно БДС 72 – 86, пясъкът е четири фракции: I ситна с размери 0.08 – 0.15 mm (167 g); II ситна – 0.15 – 0.50 mm (333 g); III средна – 0.50 – 1.0 mm (500 g); IV едра – 1.0 – 2.0 mm (500 g). необходимото количество за един замес е приготвено предварително.

Циментът и водата се измерват с везна РВ 3001 – S/FACT METTLER TOLEDO. Всяка порция цименто-пясъчен разтвор се смесва механично със смесител Zwick/ Roell Toni Technik.

Процедурата на смесването е следната:

а) водата и циментът се поставят в чашата внимателно, за да се избегне загубата на вода или цимент;

б) непосредствено след като водата и циментът влязат в контакт, смесителят се пуска на ниска скорост. След разбъркване 30 s пясъкът се добавя равномерно в продължение на 30 s. Смесителят превключва на висока скорост и смесването продължава още 30 s.

3.3.2. Приготвяне на пробните тела

Пробните тела трябва да бъдат с формата на призма с размери $40 \times 40 \times 160$ mm.

Пробните тела се формират непосредствено след приготвяне на разтвора. Във формата с плътно пристегнатата наставка, закрепена върху стръскващата апаратура Zwick/ Roell Toni Technik модел 6135, се подава директно от чашата на смесителя част от разтвора (около 300 g) във всяко отделение на формата. Разтворът се разстила равномерно с помощта на шпатула, която се държи вертикално, при което раменете ѝ се допират в горния ръб на наставката, и която се придвижва еднократно напред и назад във всяко отделение на формата. Първият слой се уплътнява с 60 стръсквания на апарата за стръскване. Запълва се втория слой разтвор, изравнява се с шпатулата и се уплътнява с нови 60 стръсквания.

Формата се вдига внимателно от апарата за стръскване и наставката се отстранява. Излишният разтвор се отстранява с помощта на метална линия, която се държи почти вертикално, но леко наклонена по посока на изравняването. Процедурата се повтаря до заглаждане на повърхността.

Формите се етикират с цел идентификация.

3.3.3. Обработване и съхранение на пробните тела преди изваждане от формите.

Върху формата се поставя гладка стъклена плоча с приблизителни размери $210 \times 185 \times 6$ mm.

Всяка покрита форма незабавно се поставя в хоризонтално положение в кабинет на Високата Влажност ELE. Влажният въздух трябва да има достъп до всички страни на формата. Формите не се поставят една върху друга. Всяка форма се изважда от камерата в часа, предвиден за нейното декофриране.

3.3.4. Изваждане на пробните тела от формите

Изваждането на пробните тела от формите се извършва внимателно, за да не се повредят. За изваждане се използват чукове от гума или пластмаса.

След освобождаването на пробните тела се потапят по подходящ начин, хоризонтално или вертикално (в случая хоризонтално), във вани с вода с температура (20 ± 1) °C. Те се поставят върху решетки, отделени едно от друго така, че водата да има свободен достъп до шестте страни на пробните тела.

Изпитването на якост на натиск на пробните тела се осъществява на 1 ден, 2 ден, 7 ден и 28 ден.

3.3.5. Изпитване на пробните тела на якост на натиск

Качеството на цимента е толкова по-висока, колкото е по-висока якостта на циментовия камък и колкото по-бързо се достига тя. Ето защо са важни крайната якост и скоростта на втвърдяване, характеризираща се с нарастване на якостта във времето. При определяне на якостните показатели на циментовия камък на натиск, опън, огъване, удар трябва да се спазят изискванията на действащите стандарти за изготвяне, съхраняване и изпитване на пробните тела. Най-голямо значение има якостта на натиск. Якостите на опън и на огъване са значително по-ниски и това е причина за армиране на бетоните при изготвяне на конструкции, които ще бъдат подложени на усилие на опън

и най-вече – на огъване. Колкото по-високи са якостите на натиск, толкова по-ниски са якостите на опън и огъване.

Якостта не зависи адитивно от минералния състав поради силното влияние на редица други параметри – кристална структура на фазите, зърнен състав, водоциментов фактор, температура и налягане, добавки. Важна е също степента на хидратация и свързаната с нея порестост.

Всяка призма се подлага на изпитване за якост на огъване. Получават се две половинки, които се изпитват за якост на натиск с помощта на устройство за определяне на якост на натиск Zwick/ Roell Toni Technik. Натоварването се прилага в посока, перпендикулярна на посоката на набиване.

Якостта на натиск R_c , изразена в МПа, се изчислява по формулата:

$$R_c = F_c * 0.625, \text{ където}$$

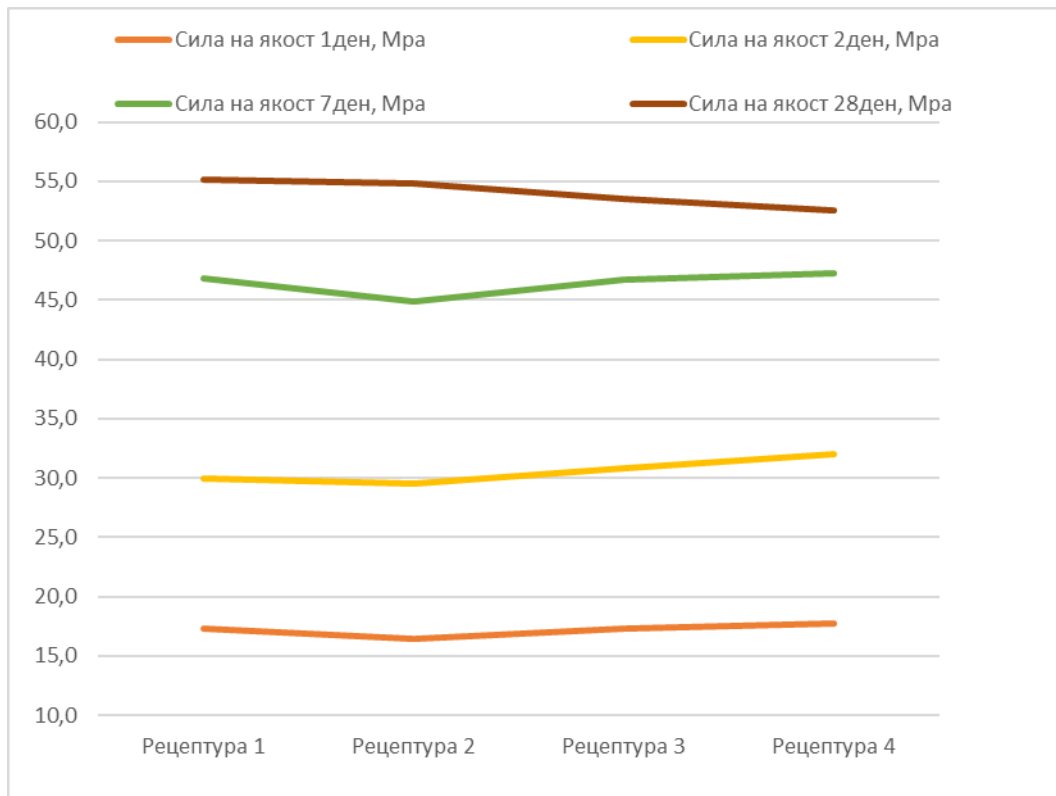
R_c – якостта на натиск, в МПа;

F_c – максималният товар при разрушаване, N;

625 – площта на плочите на машината, mm².

Резултатите от проведените анализи за якост на цимента на пробите са показани в таблица 13.

Влиянието на прахоуносът върху якостта на цимента на цимента се вижда от фигура 8



Фиг

ура 9. Показва сравнителна графика от зависимостта на якостта на натиск от количеството прахоунос.

От фигура 9 става ясно, че влагането на прах в циментовата смес подобрява ранните якости на цимента в сравнение с пробата без добавен прахоунос, но понижава крайните якости на 28^{ми} ден.

IV. Изводи от експерименталната част

От проведените експерименти направените анализи могат да се направят следните най-общии изводи.

1. Влагането на прахоунос в циментовата смес увеличава нуждата от вода за достигане на стандартна консистенция, като за анализираниите проби необходимостта от вода за достигане на пълна хидратация нараства с до 8% за пробата с 5% прахоунос в сместа.

2. По-високото съдържание на прахоунос в сместа, води до по-бързо свързване на циментовата паста. Циментовата паста, съдържаща 5% прах започва да се втвърдява с 20 минути по-рано от контролна циментова паста.

3. Влагането на прахоунос в циментовата смес подобрява ранните якости на цимента в сравнение с пробата без добавен ултра фин варовик, но понижава крайните якости на 28ми ден с до 4,5%

4. Влагането на малки количества прахоунос от въртяща се циментова пещ в обикновен портландцимента не влияе съществено на физико-механичните свойства на цимента.

V. Използвана литература

1. Al-Jabri K., Taha R., Al-Ghassani M.: Use of copper slag and cement by-pass dust as cementitious materials. *Cement Concrete Aggregates*, 24 (2002) 7–12.
2. Al-Jabri K.S., R.A. Taha, Al-Hashmi A., Al-Harthy A.S.: Effect of copper slag and cement by-pass dust addition on mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 20 (2006) 322-331.
3. EN 196, Part 1 Methods of testing cements. Determination of strengths.
4. ASTM C 114 Standard Methods for Chemical analysis of Hydraulic Cement.
5. El-Didamony H., Helmy I.M., Amer A.: Utilization of cement dust in blended cement. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 35 (1993) 304-308.
6. Pavía S., Regan D.: Influence of cement kiln dust on the physical properties of calcium lime mortars. *Materials and Structures*, 43 (2010) 381-391.
7. Adaska W.S., Taubert D.H.: Beneficial uses of Cement Kiln Dust, in: *EEE/PCA 50th Cement Industry Technology Conference*, Miami, 2008.

| | | |
|------|---|----|
| I. | Въведение | 1 |
| II. | Теоретична част | 1 |
| | 1.Клинкер | 1 |
| | 1.1. Основни минерали | 2 |
| | 1.2. Второстепенни компоненти | 4 |
| | 2. Изпичане на клинкер и образуване на клинкерните минерали | 6 |
| | 3. Хидратация на портланд цимент | 7 |
| | 4. Портланд цимент | 9 |
| | 4.1. Смилане | 9 |
| | 4.2. Добавки | 14 |
| | 4.3. Активни минерални добавки | 14 |
| | 4.4. Вторични продукти. Прахоунос. | 15 |
| | 5. Изводи от теоретичната част | 19 |
| III. | Експериментална част | 20 |
| | 1. Насоки на експерименталната част | 20 |
| | 2. Изследвани състави | 20 |
| | 3. Методи на анализ | 23 |
| | 3.1. Ситов анализ и определяне на специфична повърхност | 24 |
| | 3.2. Определяне на стандартна консистенция(нормена гъстота) и време на свързване | 27 |
| | 3.3. Изготвяне на пробите за изпитване на якост | 30 |
| | 4. Изводи от експерименталната част | 35 |
| IV. | Използвана литература | 36 |