

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"
TIMISOARA
Facultatea de Tehnologie Chimică

Ing. Ion Cotea

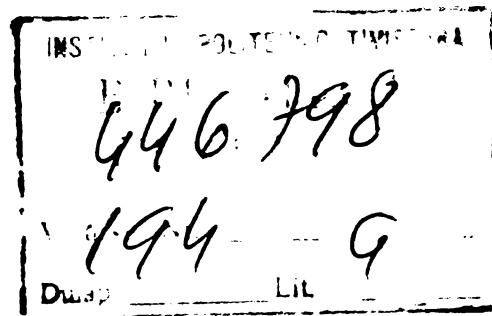
INFLUENTA ACTIVITATII OXIDULUI DE CALCIU LA
FABRICAREA CLINCHERELOR DE CIMENT PORTLAND
DE MARCA SUPERIOARA.

T E Z A D E D O C T O R A T

Conducător științific,
Prof.dr.ing. Ion Drăgoi

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

- Timișoara - 1983 -



C U P R I N S

Cap.I.	Producția de ciment și exigențele energetice actuale.	1
Cap.II.	Conceptul actual despre reactivitate și aptitudine de ardere. Modul de exprimare al acestor caracteristici.	5
	1. Reactivitatea și aptitudinea la ardere al amestecului de materii prime pentru obținerea clincherului.	5
	2. Modalitatea de exprimare a reactivității și aptitudinii la ardere a amestecului de materii prime.	6
	2.1. Oxidul de calciu factor comun pentru caracterizarea reactivității și aptitudinii la ardere și condițiile specifice de formare ale acestuia.	6
	2.2. Exprimarea reactivității și aptitudinii la ardere prin transformările suferite de oxidul de calciu în procesul de formare a clincherului.	
	3. Determinarea și aprecierea aptitudinii la ardere.	16
Cap.III.	Factorii care determină reactivitatea și aptitudinea de ardere a materiilor prime.	18
	1. Compoziția și structura materiilor prime.	18
	1.1. Componentul calcaros.	18
	1.2. Componentul oxizilor acizi.	21
	1.3. Constituenți minori și adăsurii. Pondanți mineralizatori.	24
	1.4. Comportarea principalilor constituenți minori și adăsurii mineralizatoare.	33
	2. Caracteristicile amestecului de materii prime.	40
	2.1. Compoziția oxidică, modulară și mineralogică.	40
	2.2. Granulometria și omogenitatea.	47

Cap.IV. Corelații ale tratamentului termic cu reactivitatea și aptitudinea la ardere a amestecului de materii prime.	50
1. Materii prime utilizate.	50
1.1. Componentul calcaros.	50
1.2. Componentul argilos.	51
2. Tratarea termică prealabilă a calcarului.	52
3. Pregătirea și caracteristicile amestecului de materii prime.	56
4. Arderea amestecului de materii prime și caracterizarea clincherelor obținute.	57
5. Caracterizarea cimenturilor.	64
6. Domeniul optim tehnologic al procesului de decarbonatare.	72
Cap.V. Eficiența tehnico-economică.	77
Cap.VI. Considerații generale și concluzii.	81

CAP. I. PRODUCTIA DE CIMENT SI EXIGENTELE ENERGETICE ACTUALE

1. Materialul de construcție indispensabil pentru dezvoltarea cadrului material al vieții sociale și economice, cimentul se înscrie printre principalii indicatori după care se apreciază nivelul de dezvoltare al economiei naționale.

Deși, ca urmare a apariției crizei energetice, cimentul a fost caracterizat ca material energo-intensiv, totuși producția acestui material a continuat să crească cu 5 - 6 % pe an ceea ce demonstrează din plin afirmația că reprezintă unul din pilonii pe care se bazează orice dezvoltare economică.

Studii recente ale O.N.U arată că producția cimentului urmează să crească în anul 2000 la cca. 1,5 miliarde de tone față de 0,85 miliarde de tone realizate în 1980 și să ajungă astfel de la 195 kg/locuitor în 1980 la 238 kg/locuitor în anul 2000. Pentru realizarea acestei producții vor fi necesare 650 de fabrici cu capacitatea de 1 milion tone/an ceea ce revine la un număr de 33 fabrici pentru producerea cimentului în fiecare an.

Construirea fabricilor de ciment necesare pentru realizarea producției suplimentare va cere eforturi mari de investiții, asigurarea materiilor prime adecvate, a combustibililor și energiei electrice precum și pregătirea personalului de exploatare.

Această importantă dezvoltare urmează să se realizeze în contextul în care se evidențiază în mod pregnant activitatea avînd ca obiectiv reducerea consumurilor energetice, deci în paralel se vor desfășura studii și cercetări laborioase menite să conducă la stabilirea căilor de economisire a energiei și a soluțiilor tehnice susceptibile să dea rezultate atât pe termen scurt cît și într-o perspectivă mai îndelungată.

Obiectivele principale urmărite se referă în special la realizarea unor consumuri energetice minime, înlocuirea combustibililor lichizi și gazoși cu cărbuni și utilizarea măcar parțial, a unor resurse energetice cu puteri calorice scăzute (cărbuni inferiori, sisturi bituminoase, deșeurii din alte industrii, etc.)

2. Căile tehnologice pentru reducerea consumurilor energetice sînt numeroase, totuși pot fi selectate cele cu eficiență deosebită ce poate fi obținută în perioade relativ scurte de timp.

Se cunoaște faptul că liniile care funcționează pe baza procedurii uscat de fabricație realizează un consum specific de combustibil cu cca. 40 % mai mic decît cele pe procedul umed și ca urmare tendința generală este ca noile investiții să fie realizate pe baza acestui procedeu. Primatul consumului de combustibil a impus trecerea liniilor existente de pe procedul umed pe uscat și în multe cazuri chiar oprirea liniilor de fabricație care lucrează după procedul umed.

Utilizarea fracționării arderii și în consecință a alimentării cu combustibil, procedeu de vîrf în tehnologia producerii clincherului datorită creșterii cu 150-200 % a producției specifice pe unitatea de volum a cuptorului rotativ precum și a reducerii solicitării termotehnice a acestuia, va permite reducerea consumului de combustibil cu cca. 30 Kcal/kg clincher, reducerea cu cca. 40 % a consumului de material refractar pentru înzidirea cuptorului, creșterea indicelui extensiv al instalației de ardere și reducerea costurilor de investiții. Un alt avantaj al procedurii se referă la reducerea nivelului de restricții calitative ale combustibililor, aceștia putînd fi cărbune inferior, șisturi bituminoase, sterile carbonifere, etc. cu condiția ca rezidul arderii să fie încorporat în clincher cu care trebuie să fie compatibil din punct de vedere al compoziției chimice.

Deși procedul uscat de fabricație realizează o recuperare eficientă a resurselor de căldură, totuși rezerve importante mai rămîn la utilizarea suplimentului de aer cald de la răcitoarele grătar și a căldurii radiate de la tola cuptorului în special în zona de clincherizare.

În domeniul reducerii consumului de energie electrică activitatea tehnico-științifică vizează realizarea unor regimuri de măcinare cît mai stabile, echiparea instalațiilor cu mijloace de alimentare și dozare, îmbunătățirea aptitudinii

la măcinare atât la materia primă cât și la ciment prin utilizarea aditivilor, a unor noi sisteme și utilaje cu randamente sporite la măcinare etc.

3. Produsul actual, clincher sau ciment, încorporează o cantitate ridicată de energie necesară pentru obținerea lui.

Fondanții și mineralizatorii adăugați în amestecul de materii prime, prin creșterea reactivității și scăderii temperaturii de clincherizare, conduc la economii importante de combustibil precum și la creșterea productivității cuptoarelor rotative. Cercetări insistente se întreprind pentru realizarea unor cimenturi belitice cu temperaturi scăzute de clincherizare sau cu structuri și compoziții diferite de cele ale cimentului portland, cu scopul precis de a se obține aceleași caracteristici dar cu consumuri scăzute de energie.

Utilizarea pe scară largă a adaosurilor la măcinare, măsură de largă însușire în toată lumea, reprezintă o cale simplă și cu eficiență sporită în reducerea energiei înglobate în ciment; chiar dacă aceste cimenturi trebuie măcinate mai fin, acest spor de consum la măcinare reprezintă mai puțin de 10 % din economia efectivă de combustibil ce se obține prin înlocuirea clincherului.

4. Materiile prime în care se includ și cele de corecție pentru producerea clincherului sînt de cele mai multe ori foarte eterogene din punct de vedere compozițional iar varietatea lor este relativ ridicată: calcare cu diferite procente de CaCO_3 , marne, argile, cenușe de pirită, bazalt, nisip, diatomit, cenușe de termocentrală, zgură, etc.

Foarte rar s-au găsit zăcăminte de materii prime care să fie folosite ca atare, compoziția acestora identificîndu-se cu cea necesară obținerii clincherului. De asemenea sînt puține cazuri cînd zăcămintul componentului calcaros se găsește în imediata vecinătate a celui argilos. Toate aceste elemente și în plus costurile de investiții pentru deschiderea carierelor și

desfacerea cimentului au determinat alegerea amplasamentului unei fabrici. Cunoașterea influențelor favorabile, în ceea ce privește consumul de combustibil, al constituenților minori din materiile prime, ca urmare a unor cercetări aprofundate și de largă întindere, determină apariția unui nou parametru în suma de argumente care stabilesc alegerea zăcămintelor și amplasarea fabricilor pentru producerea cimentului.

Este necesar ca industria cimentului să acorde o mai mare atenție cunoașterii caracteristicilor materiilor prime precum și a metodelor și mijloacelor folosite pentru prepararea acestora.

5. Cercetări mai vechi, dar cu o acuitate ridicată în special în ultimii ani, au impus pregnant noțiunile de „reactivitate” și „apținutudinea la clincherizare” a materiilor prime.

Aceste cercetări caută în continuare să stabilească o serie de relații de influență referitoare atât la compoziția amestecului de materii prime cât și la parametrii de pregătire ai acestora în procesul tehnologic al fabricării clincherului. Se încearcă chiar cuantificarea unor valori prin care să se poată exprima diferențiat reactivitatea și apținutudinea la clincherizare a unor tipuri diferite de materii prime și de amestecuri ale acestora.

Formarea constituenților clincherului este rezultatul unor procese complexe care transformă materiile prime în compuși reactivi din care se formează la anumite temperaturi și într-un anumit timp compușii mineralogici ai clincherului. Cu alte cuvinte în procesul de clincherizare se impune un anumit regim al relației timp - temperatură specific fiecărui constituent. Dintre compușii oxizilor cel mai vizat în acest proces este C_2O , component al tuturor formațiilor specifice clincherului și despre care cunoștințele în ceea ce privește domeniul optim al reactivității sînt pe cale de sistematizare și sintetizare.

Cunoașterea domeniului optim al reactivității în special pentru CaO și stabilirea regimului optim în funcție de parametrii timp - temperatură de reacție și aplicarea acestor

cunoștințe în procesele tehnologice pentru obținerea clincherului, va produce fără îndoială schimbări importante care vor favoriza reducerea consumurilor energetice și îmbunătățirea calității produsului.

CAP. II. CONCEPTUL ACTUAL DESPRE REACTIVITATEA SI APTITUDINEA LA ARDERE. MODUL DE EXPRIMARE AL ACESTOR CARACTERISTICI.

1. Reactivitatea și aptitudinea la ardere ale amestecului de materii prime pentru obținerea clincherului.

Deși există diferențe între reactivitate și aptitudine la ardere, în industria cimentului cea de-a doua noțiune este larg folosită și poate fi considerată suficientă pentru caracterizarea proceselor ce au loc la formarea clincherului. Noțiunea de reactivitate este necesară deoarece constituie caracteristica esențială în funcție de care se poate vorbi de o bună sau mai puțin bună aptitudine la ardere a materiilor prime ce formează amestecul brut din care prin ardere se obține clincherul.

1.1. Amestecul de materii prime destinat obținerii prin ardere a clincherului, reprezintă un sistem cu mai multe componente supus unor procese de transformare de regulă între temperaturi de 400°C și 1450°C .

Reactivitatea este definită și exprimată prin viteza globală a reacțiilor ce au loc la temperaturi specifice și într-o anumită perioadă de timp necesară.

După cum se vede noțiunea de reactivitate nu înglobează toate aspectele complexe care au loc în scopul obținerii unui clincher de o anumită calitate, de productivitatea utilajelor, de consumuri specifice înregistrate, etc.

1.2. Aptitudinea la clincherizare a unui amestec de materii prime se exprimă prin coordonatele timp-temperatură cu condiția obținerii produsului propus și cu finalizarea procesului exprimată printr-un anumit procent de C_2O liber.

Coordonatele timp-temperatură și tendințele firești de modificare a valorilor, acestora, în cazul primului impunându-se scurtarea iar în cel de al doilea caz scăderea, au determinat în ultima vreme multe cercetări care să răspundă dezideratelor economice actuale.

Aptitudinea la clincherizare este influențată de foarte mulți factori și de aceea diferitele comportări ale materiilor prime în procesul de ardere sînt și foarte greu de explicat.

Ceea ce pare a fi un factor comun, rezultat din cercetările efectuate în ultimul timp, este acela că aptitudinea la clincherizare este în dependență strictă de o anumită diagramă a factorilor temperatură-timp. Se consideră că intervalul de temperatură 800°C - 1400°C trebuie să fie parcurs cît mai repede posibil, deoarece s-a constatat că distrugerea mineralelor din amestecul brut în domeniul pînă la 1000°C conduce la o reactivitate ridicată a materialelor care nu mai poate fi valorificată în cazul în care ridicarea temperaturii se produce lent.

2. Modalități de exprimare a reactivității și aptitudinii la ardere a amestecului din materii prime

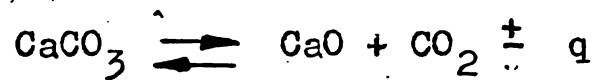
2.1. Oxidul de calciu factor comun pentru caracterizarea reactivității și aptitudinii la ardere și condițiile specifice de formare ale acestuia.

2.1.1. Constituenții mineralogici ai clincherului silicatul tricalcic (C_3S), silicatul bicalcic (C_2S), aluminatul tricalcic (C_3A) și feritaluminatul tetracalcic (C_4AF) sînt după cum se cunoaște compuși cu calciul. De aceea transformările oxidului de calciu în procesul de clincherizare sînt o măsură a modului în care decurg reacțiile de formare a constituenților mineralogici. Gradul de transformare al oxidului de calciu, legat de factorii timp-temperatură, poate exprima reactivitatea și aptitudinea la clincherizare al amestecului de materii prime.

2.1.2. Oxidul de calciu se obține ca urmare a transformărilor carbonatului de calciu din calcar, etapă deosebit de importantă în procesul de fabricare a clincherului. Condițiile de

obținere ale oxidului de calciu determină gradul de reactivitate al acestuia cu influențe însemnate în ceea ce privește temperatura de formare a constituenților mineralogici și implicit a reducerii consumului energetic la fabricarea clincherului. Ca urmare se poate afirma că procesele de decarbonatare și mai precis realizarea unor condiții anumite în vederea obținerii oxidului de calciu în starea cea mai activă, devin probleme de studii și cercetare care pot aduce contribuții importante la obținerea clincherului cu însemnate economii de combustibil.

Disocierea CaCO_3 se produce cu absorbție de căldură după reacția :



Valorile medii ale efectului termic al reacției de disociere depind de temperatură și anume acestea descresc cu creșterea temperaturii astfel :

$t^{\circ}\text{C}$	q (Kcal/kg)
20	425
800	387
900	377

Decarbonatarea CaCO_3 este o reacție eterogenă reversibilă a cărei sens depinde de temperatură și presiune parțială a CO_2 și continuă atîta timp cît presiunea parțială a CO_2 este în medie mai mică decît tensiunea de disociere.

La temperatură obișnuită tensiunea de disociere a CaCO_3 este aproape nulă ; la 600°C valoarea tensiunii de disociere este de numai 2 mm col.Hg din care cauză, la această temperatură, descompunerea CaCO_3 decurge foarte încet și numai în mediu lipsit de CO_2 (vid).

Pentru calculul valorii tensiunii de disociere a CaCO_3 au fost propuse o serie de ecuații empirice conform cărora aceasta are valori de 760 mm col.Hg la temperatură în limitele $812 - 926^{\circ}\text{C}$, iar după date mai recente temperatura finală este de $894,4^{\circ}\text{C}$.

Căldura de disociere este în strictă dependență de temperatură și este influențată de unele impurități din calcar

cum este cazul SiO_2 , Al_2O_3 și Fe_2O_3 , alcalii, etc.(1). Această dependență este exprimată în fig.1.

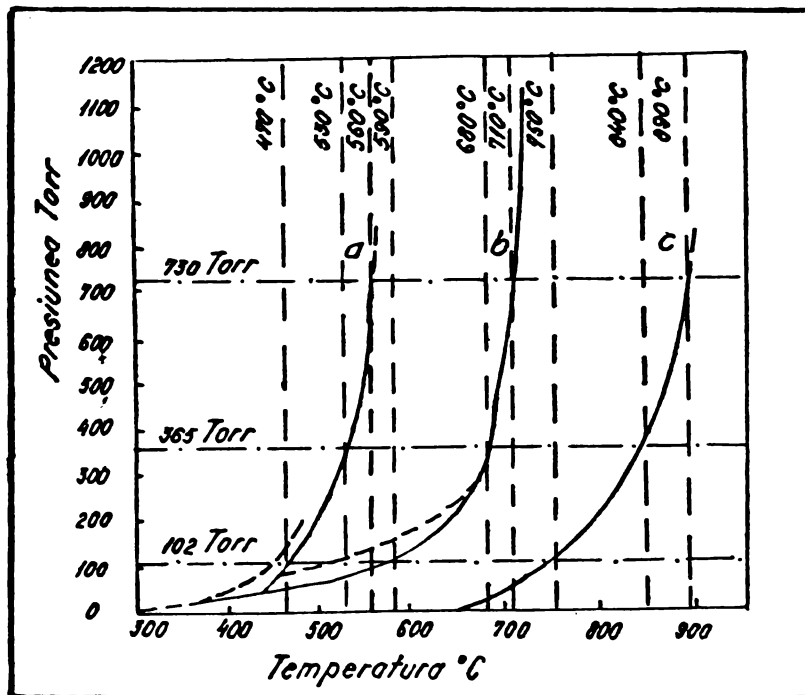


Fig. 1. Diagrama sistemului $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{CO}_2$
 a - $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$
 b - $\text{CaCO}_3 + \text{CaO SiO}_2$
 c - CaCO_3

Viteza de disociere a CaCO_3 crește odată cu scăderii presiunii parțiale a CO_2 și depinde în principal de următorii factori ;

- coeficientul transmisiei de căldură de la gaze la material ;
- conductibilitatea termică a materialului;
- forma și mărimea granulelor ;
- viteza de difuzie a CO_2 în mediul înconjurător ;
- structura materialului supus decarbonatării.

Se știe că descompunerea granulei de material începe de la suprafață și avansează spre interior, iar suprafața de disociere se modifică continuu în timpul procesului de ardere.

Viteza de avansare și respectiv suprafața de disociere cresc repede odată cu ridicarea temperaturii și respectiv

a coeficientului de transmisie a căldurii (fig.2)

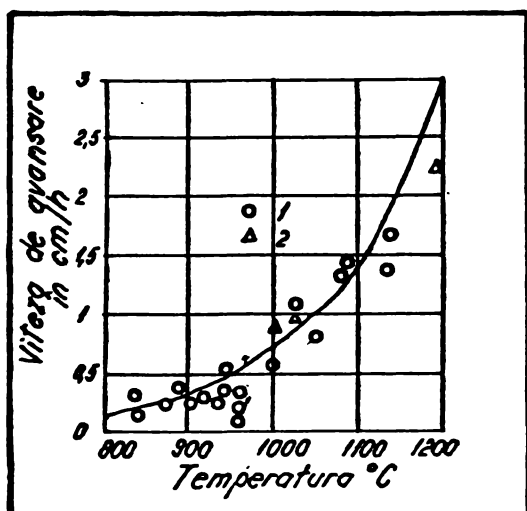


Fig. 2 Influența temperaturii mediului asupra avansului suprafeței de disociere.

În cazul în care viteza de avans a suprafeței de disociere a CaCO_3 la 900°C este considerată egală cu unitatea, atunci la 1050°C este mai mare de 1,8 ori iar la 1150°C de 4 ori.

Accelerarea vitezei de avans a zonei de disociere nu este posibilă numai pe seama creșterii temperaturii în procesele de ardere, și ca urmare se acționează în direcția îmbunătățirii coeficientului de transmisie a căldurii prin mărirea vitezei agentului termic.

Pe măsura înaintării zonei de disociere către interiorul granulei, suprafața acesteia se micșorează paralel cu creșterea grosimii stratului de CaO și ca urmare se reduce și cantitatea de căldură transmisă iar coeficientul de conductibilitate termică este de $0,7-0,8 \text{ Kcal/m h}^\circ\text{C}$, de 2-3 ori mai mic decât la calcar. În același timp scade și difuziunea CO_2 în mediul înconjurător, ceea ce conduce la creșterea concentrației acestuia în interiorul particulei de material și ridicarea temperaturii de decarbonatare.

Factorii enumerați influențează viteza de disociere și sînt strîns legați de dimensiunea granulelor de calcar. Dependența dintre mărirea granulelor de calcar, temperatură și

durata de decarbonatare au fost stabilite de Furnas (2) (fig.3)

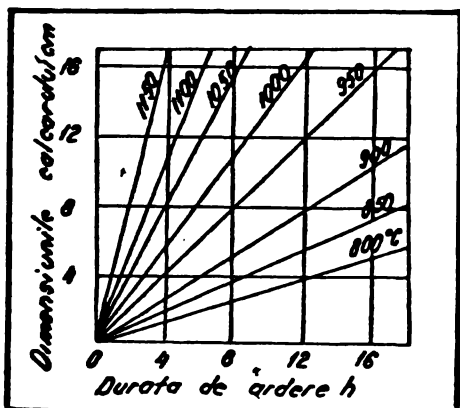


Fig.3 Influența dimensiunii calcarului și a temperaturii asupra duratei de ardere la descompunerea CaCO_3 .

Cunoștințele cu privire la decarbonatarea CaCO_3 în funcție de dimensionarea granulelor sînt foarte vechi. Recent o serie de cercetători au încercat să formuleze matematic raporturile dintre mărirea granulelor și viteza de decarbonatare. V.I. Azbe definește consumul de combustibil la disocierea CaCO_3 prin temperatura de decarbonatare, durata decarbonatării și valoarea transferului de căldură. Conform acestei teorii consumul de combustibil este direct proporțional cu pătratul diametrului mediu al granulei de calcar (D_m^2).

I. Wuhrer (3) consideră că timpul de decarbonatare T la o temperatură constantă a suprafeței particulei este dată de relația :

$$T = \frac{P \cdot R \cdot a^2}{2 \lambda \Delta \theta \cdot 10}$$

în care :

P = greutatea specifică a calcarului,

a = 1/2 din mărirea particulei,

R = cantitatea de căldură care se transmite pe unitatea de suprafață în timpul arderii unei unități în greutate.

λ = coeficientul de transmisie a căldurii pentru CaO format.

$\Delta \theta$ = diferența dintre temperatura de descompunere și cea de suprafață.

2.1.3. Proprietățile oxidului de calciu depind în mare măsură de temperatura de decarbonatare. După H.F. Schwiete, L.W

Berens și W.Krönert (4) oxidul de calciu obținut la temperaturi mai scăzute se diferențiază prin :

- dimensionarea mai mică a cristalelor;
- suprafață specifică mare;
- volumul mai mare al porilor ;
- densitate brută mai mică;
- reactivitatea mai mare.

S.Wührer (5) stabilește relații între reactivitatea oxidului de calciu, mărimea cristalelor și defectele de structură.

Densitatea brută a oxidului de calciu crește în funcție de temperatura de ardere.

Din fig.4 se observă că oxidul de calciu format la temperatură scăzută, cu o densitate brută de $1,51 \text{ g/cm}^3$ este format în majoritate din cristale mici cu dimensiuni de $1-2 \mu\text{m}$. Multe din aceste cristale se unesc formând particule cu configurație lineară sau de fagure. În acest caz partea predominantă a porilor are diametrul de la $0,1$ la $1 \mu\text{m}$.

În cazul obținerii oxidului de calciu la o temperatură medie cu densitate brută de $2,00 \text{ g/cm}^3$ se poate observa o aglomerare mai pronunțată a cristalelor izolate cât și o creștere a porilor.

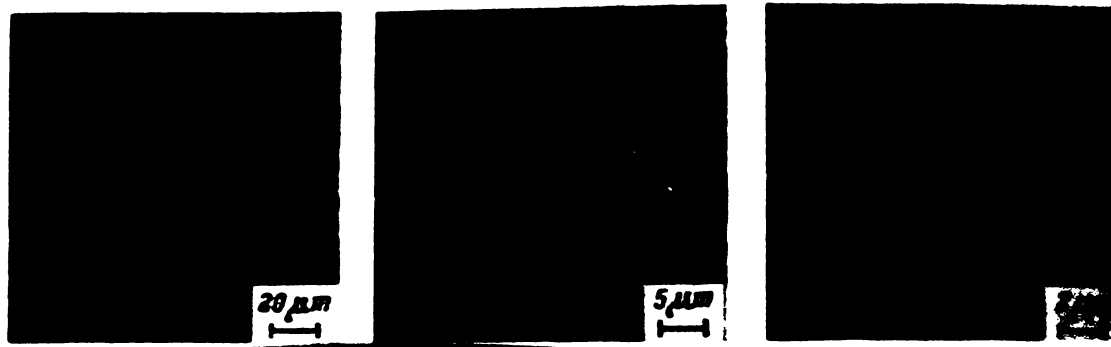
Mărimea formațiunilor este de $3-6 \mu\text{m}$, iar mărimea porilor are dimensiuni în domeniul $1-10 \mu\text{m}$.

Efectul de aglomerare se accentuează la o densitate brută de $2,44 \text{ g/cm}^3$ ca urmare a temperaturii mai ridicate, formațiunile au dimensiuni peste $10 \mu\text{m}$ iar diametrul porilor poate depăși $20 \mu\text{m}$.

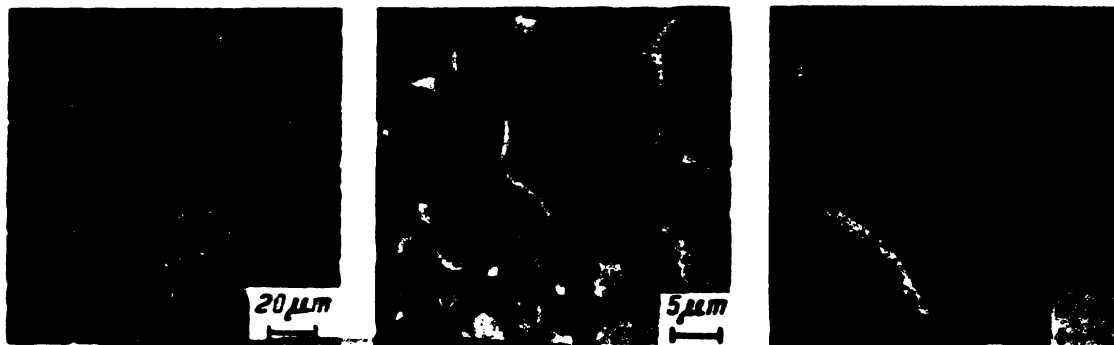
Procesele de aglomerare se intensifică la o temperatură mai ridicată, densitatea brută ajunge la $2,81 \text{ g/cm}^3$, cristalele izolate sau chiar delimitări de granule nu mai pot fi delimitate, apărând în schimb o structură grosieră, puternic aglomerată împinzită de striatiuni și fisuri.

O deosebită importanță pentru reactivitatea oxidului de calciu o prezintă deci forma și dimensiunea cristalelor precum și porozitatea dependente de nivelul temperaturii (6).

În fig.5 se prezintă distribuția porilor în funcție de densitatea brută la temperaturi diferite.



Densitate brută 1,51 g/cm³



Densitate brută 2,00 g/cm³



Densitate brută 2,44 g/cm³



Densitate brută 2,81 g/cm³

Fig. 4. Fotografii realizate la microscopul electronic pentru CaO obținut la diferite temperaturi.

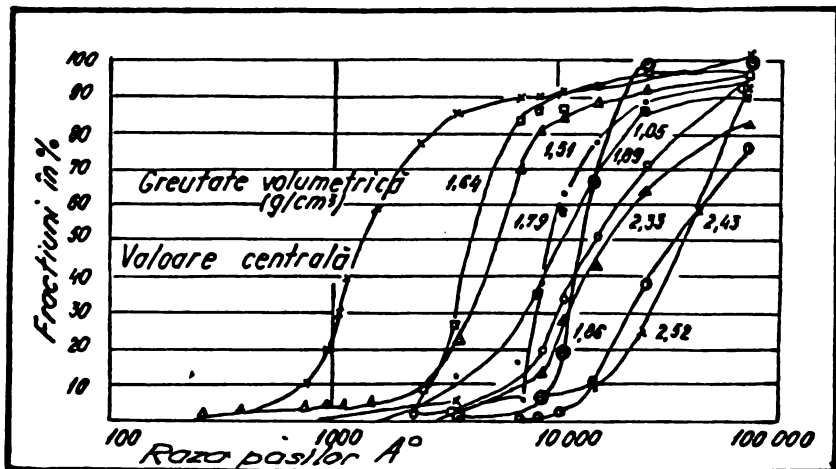


Fig.5 Distribuția porilor în cazul obținerii oxidului de calciu la temperaturi diferite exprimate prin densitatea brută.

Se constată o puternică dispersie a valorilor dar în acelaș timp se remarcă și o deplasare a distribuției porilor cu raze mai mari la greutateți volumetrice mai ridicate obținute ca o consecință a creșterii temperaturii de decarbonatare.

Reactivitatea oxidului de calciu în procesul de formare a constituenților clincherului este determinată și de conductibilitatea termică a acestuia.

Conductibilitatea termică depinde în special de porozitate adică este mai mare în cazul oxidului de calciu obținut la temperaturi scăzute. Afirmația este valabilă și în cazurile în care se utilizează materii prime diferite care la decarbonatare conduc la obținerea oxidului de calciu diferențiat prin valorile porozității.

Diagramele elaborate de H.Lehmann și E.Gatzke (7) confirmă afirmațiile de mai sus.

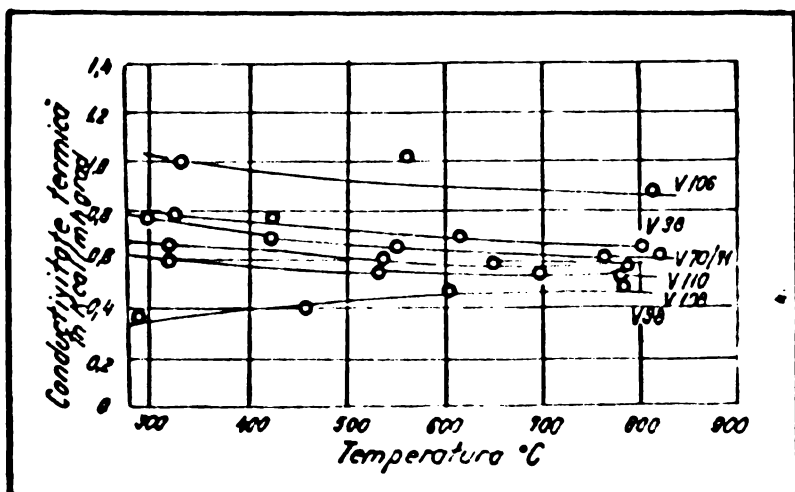


Fig.6 Conductibilitatea termică a oxidului de calciu obținut la 1000°C din diferite materii prime.

Curbele V 38, V 108 și V 110 se referă la cretă iar V 70, V 71, V 98 și V 106 la calcare.

2.2. Exprimarea reactivității și aptitudinii la ardere prin transformările suferite de oxidul de calciu în procesul de formare a clincherului.

2.2.1. Cantitatea de CaO ce se formează în procesul de clincherizare a materiilor prime în momente și temperaturi stabilite se poate exprima prin diferite formule prin care se definesc reactivitatea și aptitudinea la ardere (8-9).

Gradul de decarbonatare φ între temperaturi 400°C și 1000°C se exprimă prin :

$$\varphi = 1 - \frac{CO_2'}{CO_2} \quad \text{în care } CO_2' \text{ reprezintă } \% \text{ în masa de}$$

CO₂ din amestec în curs de transformare.

Oxidul de calciu liber între 700°C și 1450°C este reprezentat prin următoarele relații :

CaO_L = din amestecul de materii prime % din masă,

F CaO_L = cantitatea de CaO_L raportată la CaO_{total} adică

$$F CaO_L = \frac{CaO_L}{CaO_t}$$

S CaO_L = cantitatea de CaO_L raportată la CaO pentru saturare după Lea și Parker adică 2,8 S + 1,8 A + 0,65 F ceea ce reprezintă maximum de CaO combinabil.

H CaO_L = cantitatea de CaO_L în raport cu constituienții hidraulici adică :

$$H CaO_L = \frac{CaO_L}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Gradul de ardere între 400 și 1450°C se exprimă astfel :

$$\alpha = 1 - \frac{1,27 CO_2' + 0,7 SO_3 + CaO_L}{CaO_t}$$

Aptitudinea la ardere a amestecului de materii prime se poate exprima deci prin gradul de decarbonatare φ , oxidul de calciu liber CaO_L și gradul de ardere α în funcție de factorii timp și temperatură.

Reactivitatea se exprimă prin variația valorilor acestor parametri φ , CaO_L și α în intervalele de timp la care se produc, pentru temperaturi constante stabilite.

2.2.2. Obținerea și transformările oxidului de calciu se pot exprima prin izocronele și izotermele de reacție (10-11)

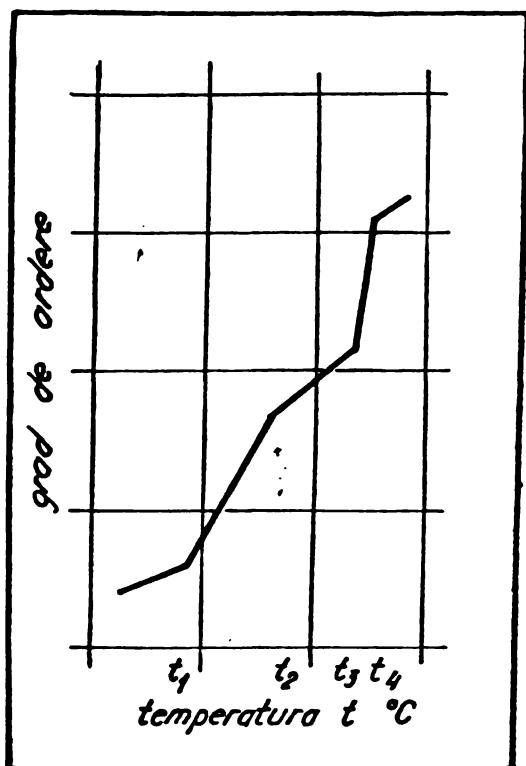


Fig. 7 Izocrona schematică de reacție.

După cum se observă din fig. 7, viteza de reacție crește mai rapid între intervalele de reacție t_1 și t_2 când disocierea CaCO_3 crește brusc ($\sim 850 - 950^\circ\text{C}$) și între t_3 și t_4 când începe să se formeze C_3S ($\sim 1250 - 1350^\circ\text{C}$).

Proprietățile reactive ale amestecului de materii prime sînt prezentate în acest caz prin valorile ce le iau t_1, t_2, t_3 și t_4 din

Partea izocronă caracterizată prin $\varphi = f(t, \theta)$ pentru θ constant cuprinsă între 400°C și t_2 poartă denumirea în literatura de specialitate (12) de funcții de decarbonatare și alura acestora este prezentată pentru trei cazuri în fig. 8

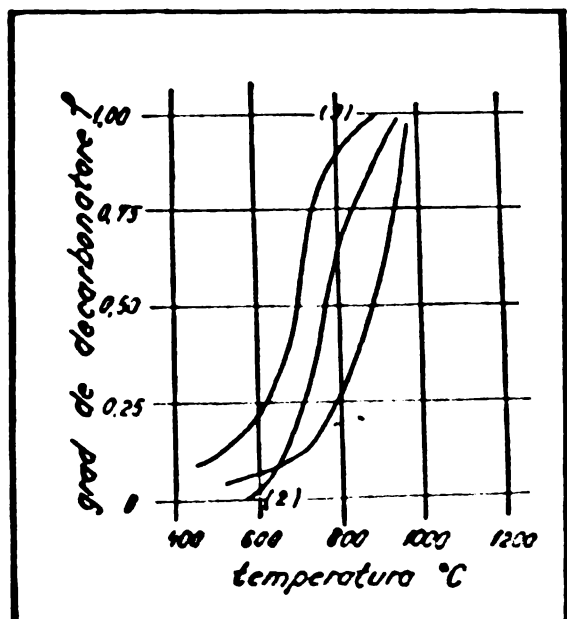


Fig. 8 Funcții de decarbonatare

Aceste funcții sînt caracteristice pentru procesele de decarbonatare și primele reacții în fază solidă.

Partea din izocronă din intervalul $t_2 - 1450^\circ\text{C}$ se exprimă prin $\text{CaO}_L = f(t, \Theta)$ pentru Θ constant exponențial adică $\text{CaO}_L = e^{a-bt}$

Constantele a și b se referă la intervalele $t_2 - t_3$ și $t_3 - 1450^\circ\text{C}$ iar aspectele sînt specifice domeniului în care se petrec procesele de difuziune în faza solidă și cele în care este prezentă faza lichidă. În fig.9 se prezintă un exemplu pentru mai multe amestecuri de materii prime ale funcției $\text{CaO}_L = e^{a-bt}$ (13,14)

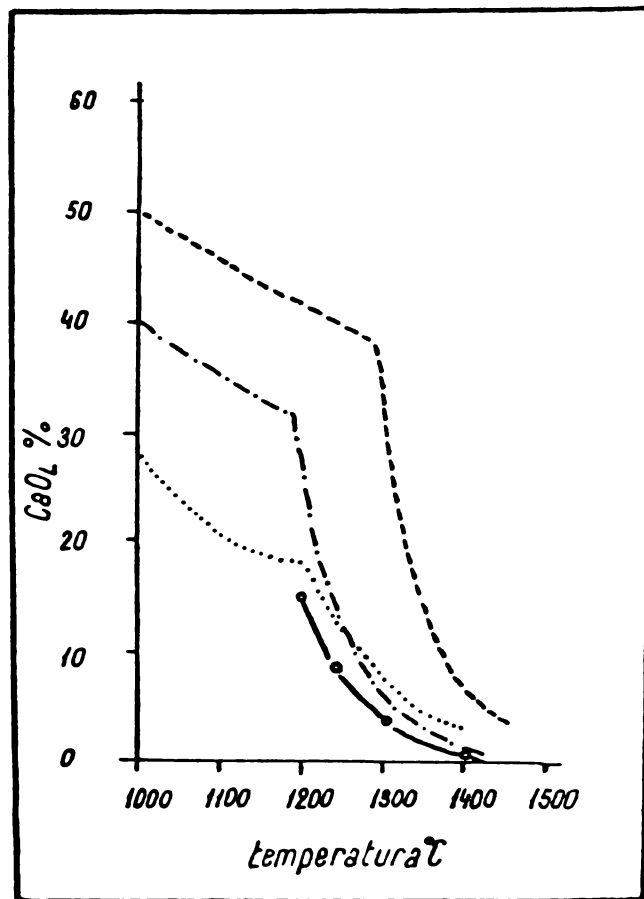


Fig.9 Prezentarea funcțiilor $\text{CaO}_L = e^{a-bt}$

Partea de izotermă dintre t_2 și 1450°C exprimată prin $\text{CaO}_L = f(\Theta, t)$ pentru t constant este o funcție logaritmică (15,16) $\text{CaO}_L = K - h \ln \Theta$.

Valorile pentru două amestecuri de materii prime sînt exemplificate în fig.10.

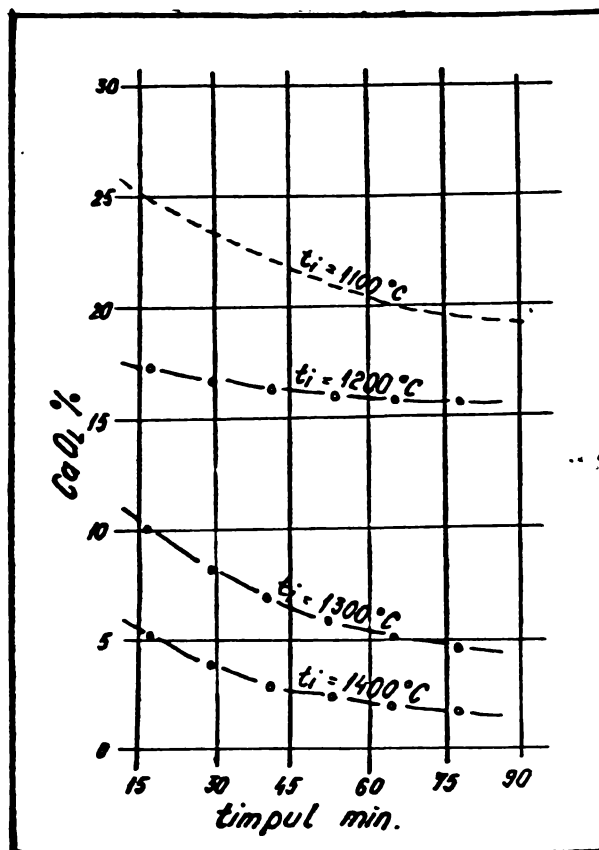


Fig. 10 Prezentarea funcțiilor $CaO_L = K - h \ln \Theta$ pentru două amestecuri de materii prime.

3. Determinarea și aprecierea aptitudinii la ardere

Măsura valorii aptitudinii la ardere are un caracter relativ, datele obținute stabilind o ierarhie a acestora pentru diferite amestecuri de materii prime. Se înțelege deasemenea și faptul că valorile obținute în producție se diferențiază de cele din laborator ca o consecință firească a condițiilor de lucru și sînt influențate diferit ca urmare a specificului instalațiilor tehnologice ale procedeelor de fabricație.

3.1. Măsurarea aptitudinii la ardere se poate realiza cu ajutorul izocronelor, la primul caz se determină CaO_L la

446798
1946

temperaturi stabilite ca de exemplu 15' la 1350°C și 1450°C.

Valorile comparabile obținute indică o aptitudine la ardere mai bună la valori descrescătoare ale CaO_L .

In cazul izotermelor se măsoară timpul Θ necesar pentru ca CaO_L să ajungă la o valoare prestabilită sau mai mică decât aceasta ca de exemplu $\text{CaO}_L \leq 1,5\%$ la 1400°C. In cazul valorilor crescătoare pentru Θ se concluzionează că aptitudinea la ardere este mai slabă.

3.2. Cercetători ca J.P. Sulikowski (13) și Blaise (14) au introdus pentru caracterizarea aptitudinii la ardere factori specifici.

Factorul K_{sv} (Sulikowski) exprimă un raport între CaO_t și maximum de $\text{CaO}_L = f(t)$ cu t intervalul de temperatură $700^\circ\text{C} \leq t \leq 1400^\circ\text{C}$ adică :

$$K_{sv} = \frac{\text{CaO}_t}{\text{CaO}_L \text{ max.}}$$

La stabilirea acestui factor s-a pornit de la ipoteza conform căreia cantitatea maximă de CaO_L în timpul procesului este cu atât mai mică cu cât este mai reactiv amestecul de materii prime, deci K_{sv} crește odată cu creșterea reactivității.

Factorul AC (Blaise) exprimă raportul între o suprafață de referință constantă ($\text{CaO}_L; t$) egală cu 600 și a funcției modificată pentru Θ stabilit în intervalul de temperatură 1000 - 1450°C și ia forma :

$$AC = \frac{600}{C_0 + 2C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 4C_5 + 2C_6}$$

în acest caz $C_0 \dots C_6$ reprezintă valori ale CaO_t corespunzătoare unor temperaturi crescătoare și pentru care $\Theta_0 = 20$, $\Theta_1 = 20' + 20'$... $\Theta_6 = (6 \times 20)' + 20'$.

Factorul AC se poate considera că exprimă mai complet aptitudinea la ardere deoarece ține seama de toate transformările CaO începînd cu partea finală a decarbonării, se continuă cu etapa reacțiilor în fază solidă și se încheie cea în fază lichidă.

CAP. III . FACTORII CARE DETERMINA REACTIVITATEA SI APTITUDINEA LA ARDERE A MATERIILOR PRIME

1. Compoziția și structura materiilor prime

Compoziția și structura materiilor prime principale pentru fabricarea clincherului determină gradul de reactivitate și aptitudine la ardere. Aceasta se explică atât prin caracteristicile specifice ale constituenților de bază cât și prin constituenții secundari denumiți și constituenți minori.

Materiile prime utilizate la fabricarea clincherului sînt poliminerale, în general cristalizate sub forma unor minerale bine definite. Pentru a reacționa este necesară o prealabilă distrugere a rețelei cristaline, operație care se realizează prin consum de energie a cărei mărime este în funcție de natura rețelei și de gradul de perfecțiune. În cazul unei rețele cristaline cu defecte generate de prezența unor atomi străini în nodurile acestora sau de unele goluri, cu dislocări etc, consumul de energie necesar stării de reacție scade și ca urmare se poate considera din punctul de vedere al reactivității și aptitudinii la ardere o situație mai bună și deci de preferat.

1.1. Componentul calcaros.

Rocile carbonatate contribuie la formarea clincherului prin CaO obținut la descompunerea CaCO_3 . Din punct de vedere al reactivității s-a constatat că aceasta depinde de gradul de organizare al rețelei cristaline, de forma și dimensiunea cristalelor precum și de unele cantități reduse de substanțe cu acțiune catalitică la descompunerea CaCO_3 .

Temperatura de disociere a CaCO_3 este cuprinsă între $812-928^\circ\text{C}$ dar în practică se constată o lărgire a acestui domeniu de la 550°C la 1100°C .

Temperatura de disociere a carbonaților și de apariție a CaO în forma cea mai reactivă scade în ordinea :

calcit (aragonit) —> dolomit —> ankerit. Deci în cazul ankeritului, din calcar, este de așteptat să se pună în libertate CaO la o temperatură mai joasă, ceea ce impune existența unor componenți reactivi pentru asimilarea acestuia, în caz contrar cristalele de CaO tind să se ordoneze și, la temperaturi mai ridicate își pierd starea de reactivitate.

S-a constatat că cristalele de CaO obținute din dolomit sînt de 1,5-2 ori mai mici decît cele obținute din calcit, deci crește suprafața de reacție și implicit reactivitatea materialului.

Efectul mineralelor și oxizilor asociate (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) asupra decompunerii calcarelor, este scăderea temperaturii la decarbonatare. În prezența acestor impurități disocierea calcitului poate să înceapă la aprox. 550°C . În practică acest avantaj nu a putut fi valorificat încă deoarece viteza de descompunere a calcarului este mai mare decît cea de asociere a CaO cu ceilalți oxizi din amestecul de materii prime.

Prezența fluorurilor conduce la viteze mai mari de descompunere a CaCO_3 și la scăderea respectivă a temperaturii. Fosfații au proprietăți catalitice dar, s-a constatat că în acest caz disocierea CaCO_3 este însoțită de recristalizarea intensă a CaO care devine deci mai puțin reactiv cu oxizi acizi din amestecul de materii prime.

Experimental s-a stabilit că viteza de disociere și temperatura de reacție a calcitului sînt în dependență directă cu mărimea granulelor (17) așa cum rezultă din tabelul nr.1

Influența dimensiunii granulelor de calcit asupra procesului de disociere a calcarului.

Structura cristalină	Mărimea granulelor	Viteza de disociere	Temperatura de reacție
Granulație f.mare	1 mm	cea mai redusă	cea mai mare
Granule mari	0,5 - 1 mm		
Granule medii	0,25 - 0,50 mm		
Granule fine	0,10 - 0,25 mm		
Granule foarte fine	0,01 - 0,10 mm		
Microcristale	0,01 mm	cea mai mare	cea mai redusă

Aceasta se explică prin faptul că descompunerea CaCO_3 începe cu formarea cristalelor de CaO bidimensionale pseudomorfe și numai după o perioadă de timp (perioada de inducție) apar nucleee tridimensionale. Cu cât cristalele sînt mai mari și structura lor mai perfectă cu atît este mai lungă și perioada de inducție.

S-a stabilit că există două faze de descompunere a carbonaților, cinetică a cărei viteză este determinată de energia de formare și concentrarea nucleelor de CaO și difuzivă a cărei viteză depinde de grosimea straturilor penetrabile de pe particolele de CaCO_3 și respectiv de viteza de difuzie a CO_2 . Descompunerea calcarelor este influențată de mărimea granulelor și structura cristalină în special în faza difuzivă.

Ca urmare marmura cu cristale de dimensiuni mari și bine conturate nu se recomandă în general a fi utilizată ca materie primă la fabricarea cimentului.

Aptitudinea foarte bună la arderea marnelor se explică și prin faptul că CaCO_3 conținut este de granulație fină și foarte fină (18).

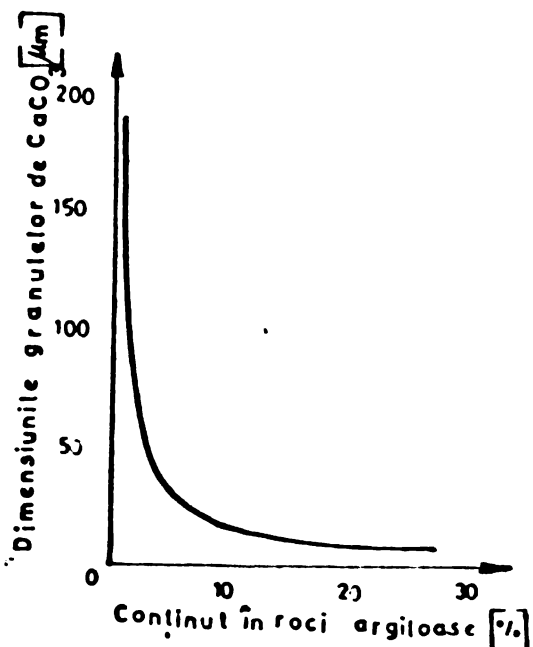


Fig.11 Dimensiunile granulelor de CaCO_3 în funcție de conținutul acestuia în marne.

1.2. Componentul oxizilor acizi

1.2.1. Silicea SiO_2 va reacționa în procesul de formare a clincherului în diferite momente și temperaturi în funcție de proveniență ; cu rețea cristalină (cuarț), dintr-un silicat de stratificare (caolinit, ilit, montmorilonit) sau dintr-o masă sticloasă (19). Viteza de difuzie a CaO în rețeaua de SiO_2 este de 4-5 ori mai mare decât aceea a SiO_2 în rețeaua de CaO și deci fazele pe bază de silice devin adesea factorul determinant în reactivitatea amestecului de materii prime.

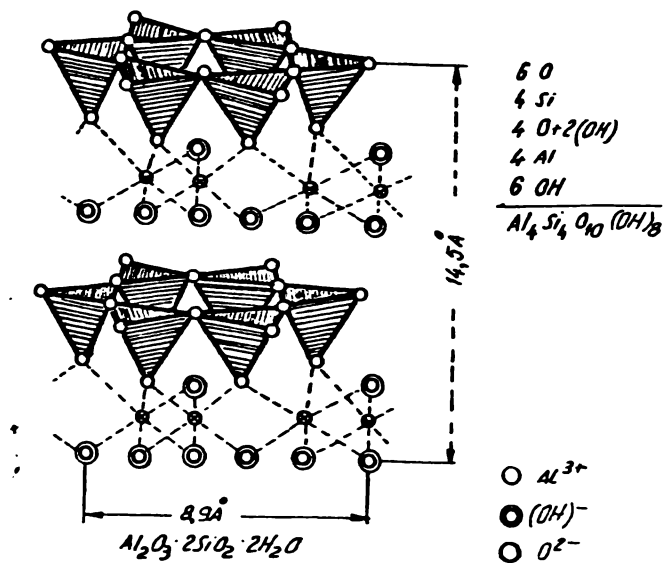
Forma în care se prezintă cristalele de SiO_2 și gradul de dispersie influențează puternic reactivitatea. Reactivitatea diferitelor forme de SiO_2 cu CaO se consideră a fi crescătoare în ordinea următoare :

cuarț —→ calcedonie —→ opal —→ α cristobalit —→
 tridimit —→ silice din feldspați —→ silice din
 amfiboli, mică, minerale argiloase —→ silice din zguri
 granulate.

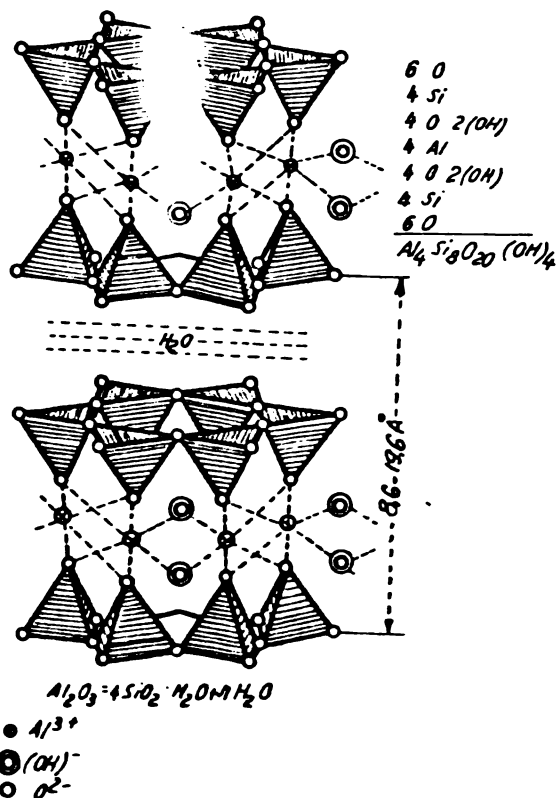
Cristalele de cuarț sub acțiunea catalitică a Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , F^{2-} , F^- , Cl^- etc., se transformă chiar la $800 - 1000^\circ\text{C}$ în cristobalit reticulat fin care se caracterizează prin reactivitate mai mare ca urmare a densității mai mici și defecțiunilor de rețea produse de pierderea O^{2-} și formarea aceleiași cantități de monoxid de siliciu.

În formă activă silicea poate apărea la $500 - 1100^\circ\text{C}$ și în funcție de granulometrie, suprafața specifică, gradul de reactivitate în ordinea stabilită, determină viteza de formare a compușilor oxidici din clincher. Silicea sub formă de silicați, hidro-silicați sau amorfă este de preferat din punct de vedere al reactivității altor forme sub care se poate prezenta.

1.2.2. Mineralele argiloase, în esență hidroaluminosilicați purtători ce aduc în procesul de clincherizare în principal alumina și silicea, având o compoziție foarte variată, este de așteptat ca și comportarea lor la ardere să difere foarte mult și este dificil de stabilit reguli precise în ceea ce privește reactivitatea (20). De la caolinitul relativ curat la montmorilonitul sau ilitul puternic impurificați cu oxizi diferiți, se interpun diverse faze intermediare. Se remarcă de asemenea și o varietate mare a rețelelor cristaline ale acestora (fig. 12).



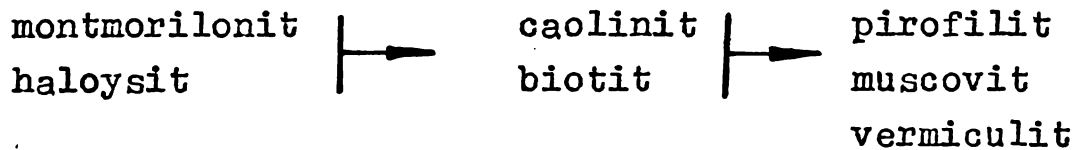
Structura caolinitului.



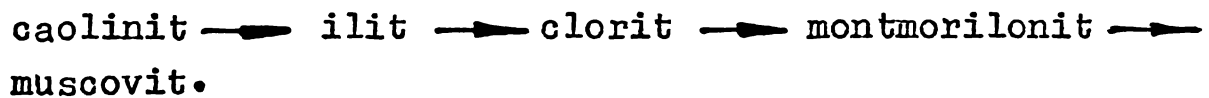
Structura montmorillonitului.

Fig. 12: Rețele cristaline ale componentelor mineralogici din argile.

Au fost propuse diferite scheme în ordine descrescîndă ale activității cu CaO :



sau :



Multe rezultate experimentale sînt contradictorii mai ales cã reactivitatea hidroaluminosilicațiilor depinde de natura și textura rocii carbonatate cu care trebuie să reacționeze.

În general se consideră cã se obțin din diferite minerale argiloase la diferite temperaturi, următoarele produse reactive :

allofan	530°C
caolinit	
haloysit	
hidromică	600 - 800°C
clorit feruginos	
montmorilonit	
clorit cu % redus	
de fier	800 - 900°C
glauconit	
mică	
amfibol	900 - 1150°C

Pe baza experimentărilor practice s-a concluzionat cã hidroaluminosilicații avînd un raport atomic $\frac{Si}{Al + Fe} \leq 2$ (montmorilonit) dau amestecuri mai reactive decît cele avînd la bază caolinit, ilit, muscovit, etc., care au un raport atomic $\frac{Si}{Al+Fe} \leq 1$. Acestea din urmă trebuie să fie asociate întotdeauna în amestecul de materii prime cu cantități variabile de SiO₂ liber mai puțin activ și în cantități mai mari decît în primul caz.

Ca urmare a necesității unei corelări adecvate între compoziția sau forma mineralelor argiloase și comportarea la temperatură se consideră indicată orientarea după fuzibilitatea sau înmuierea argilelor sau a mineralelor argiloase. Pentru

fabricarea clincherului este necesară o argilă impură, cu punct de înmuiere scăzut. Din diagrama lui A. I. Augustinik zonele 5 și parțial 6 se pot extrage argilele corespunzătoare pentru clincher (fig.13).

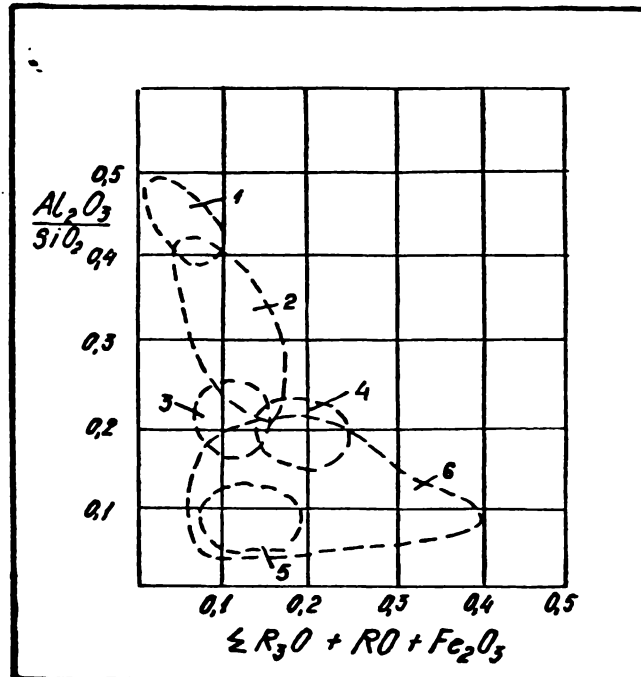


Fig. 13 Refractaritatea argilelor în funcție de compoziție.

1.3. Constituenți minori și adaosuri. Fondanți și mineralizatori.

1.3.1. Constituenții minori sînt produse accesorii materiilor prime de bază sau provin din combustibilul utilizat la ardere și din refractare.

Adaosurile sînt o serie de minerale sau roci care se introduc în amestecul brut și care au rol de fondanți, de mineralizatori sau cu proprietăți combinate de fondanți și mineralizatori.

Cercetările recente atît asupra constituenților minori cît și a adaosurilor urmăresc să descifreze acțiunile acestora în procesul de producere a clincherului pentru ciment, în special ca

BUPT

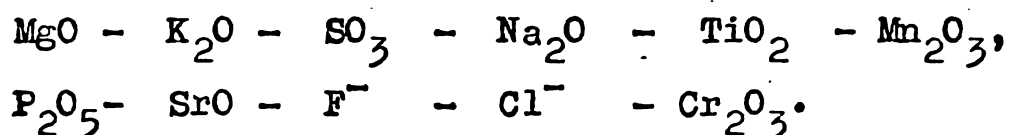
fondanți și mineralizatori. Eficiența acestor cercetări este subordonată unor obiective practice și anume :

- lărgirea posibilităților de utilizare a unor materii prime mai impure sau care rezultă nu din zăcăminte naturale ci din alte procese industriale ;

- cunoașterea proprietăților specifice în vederea unor reglaje tehnologice cu schimbarea favorabilă a parametrilor de producție ca indice intensiv, reducerea solicitărilor termice, economie de energie, etc. ;

- prepararea unor amestecuri cu reactivitate ridicată care să contribuie la modificarea cineticii de reacție și a temperaturii de clincherizare.

Studii aprofundate și actuale au stabilit natura constituenților minori precum și o frecvență relativă a acestora în zăcămintele de materii prime în ordinea de scădere a acestora :



1.3.2. Fondanții conduc la scăderea temperaturii de formare a fazei lichide și au o importanță deosebită în procesul de transformare a amestecului brut în clincher ca urmare a faptului că YC_3S constituențul cel mai valoros se formează rapid în prezența fazei lichide. La utilizarea fondanților se reduce perioada de îmbătrânire a CaO și C_2S care urmează să se dizolve în fază lichidă și implicit deci aceștia se mențin la o reactivitate ridicată. Deasemenea crește economicitatea energetică a procesului de clincherizare ca urmare a scăderii temperaturii de apariție a fazei lichide.

Este cunoscut faptul că toți constituenții minori care se dizolvă în faza lichidă a amestecului de materii prime contribuie la scăderea temperaturii de formare a acesteia.

Principalele materiale fondante existente în materiile prime pentru producerea cimentului sînt oxidul de fier (Fe_2O_3), oxidul de aluminiu (Al_2O_3), alcalii ca Na_2O și K_2O și deasemenea

oxidul de magneziu (MgO). Proprietăți fondante au și următorii compuși :

Florura de calciu (CaF_2)
 Florura de sodiu (NaF)
 Florura de magneziu (MgF_2)
 Fluosilicat de magneziu ($MgSiF_6$)
 Fluosilicat de calciu ($CaSiF_6 \cdot 6H_2O$)
 Acidul fluosilicic (H_2SiF_6)
 Pentaoxidul de fosfor (P_2O_5)
 Oxidul boric (B_2O_3)
 Oxidul de zinc (ZnO)
 Sulfura de zinc (ZnS)
 Oxid de titan (TiO_2)
 Fluoroaluminatul de sodiu (Na_3AlF_6)
 Oxidul de crom (Cr_2O_3).

1.3.3. Mineralizatorii accelerează vitezele de reacție atât în faza solidă, la interfață lichid-solid cât și în faza lichidă. Substanțele cu proprietăți mineralizatoare provin fie din materiile prime pentru fabricarea cimentului (constituenți minori) sau sînt utilizate la prepararea amestecului brut pentru obținerea clincherului (adaosuri).

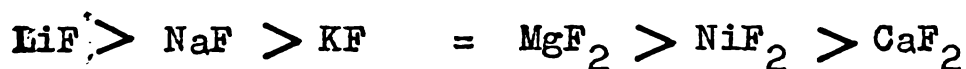
La baza proceselor determinate de mineralizatori se găsesc fenomenele de difuziune de suprafață și volum care conduc la pătrunderea ionilor componenți în rețeaua reactanților, cu ruperea legăturilor, formarea de soluții solide și chiar compuși noi intermediari, toate acestea avînd ca efect creșterea energiei libere a sistemului și labilizarea rețelei cristaline.

1.3.3.1. Procesul de decarbonatare este influențat prin scăderea temperaturii de disociere a $CaCO_3$ de mineralizatorii din seria compușilor cu flor, azotați, carbonați și cloruri.

Sărurile cu flor provoacă o distrugere accentuată a rețelei $CaCO_3$ cu accelerarea disocierii a cărei viteză crește de aproape două ori în cazul NaF și CaF_2 iar Na_2SiF_6 determină o viteză mai mare chiar decît în cazul florurilor.

Cercetări efectuate în țară în scopul stabilizării efectelor compuşilor cu fluor asupra proceselor de decarbonatare au arătat că față de proba fără adaos de fluoruri la care decarbonatarea începe la 780°C și se termină la 1060°C la celelalte probe se înregistrează o scădere a temperaturii de decarbonatare cu 20-60°C.

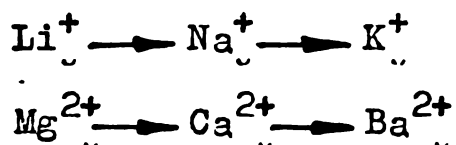
Ordinea puterii de mineralizare a compuşilor fluorului respectă următoarea schemă :



Din fig. 14 și 15 rezultă că puterea de mineralizare a fluosilicaților avînd ca efect creșterea vitezei de decarbonatare este superioară față de fluoruri.

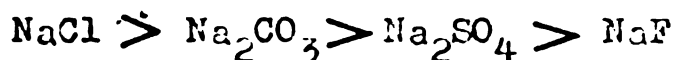
Acțiunea fluosilicaților în procesul de decarbonatare crește în ordinea : MgSiF_6 , K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 .

Scăderea temperaturii de decarbonatare pentru cationii elementelor din aceeași grupă scade în ordinea (21)



1.3.3.2. Prin adaosul de mineralizatori, procesele care au loc la arderea argilelor ca deshidratarea mineralelor, modificarea rețelelor cristaline și apariția de noi faze amorfе sînt influențate pozitiv, avînd ca rezultat creșterea capacității de reacție.

În condiții obișnuite interacțiunile dintre mineralele argiloase și carbonatul de calciu încep la 850-900°C cînd în procesele de ardere apar silicați primari, aluminoferiți și feriți de calciu. Prin introducerea în amestecul brut a unor săruri alcaline se obține o activare considerabilă a proceselor ce au loc între componentul calcaros și cel argilor la temperaturi sub 900°C. Din punct de vedere al creșterii reactivității amestecului brut la 700°C sărurile alcaline se plasează în următoarea ordine :



În cazul sărurilor cu anioni identici dar cu cationi diferiți efectul se plasează în ordinea : $\text{Na} \sim \text{Ca} > \text{K}$

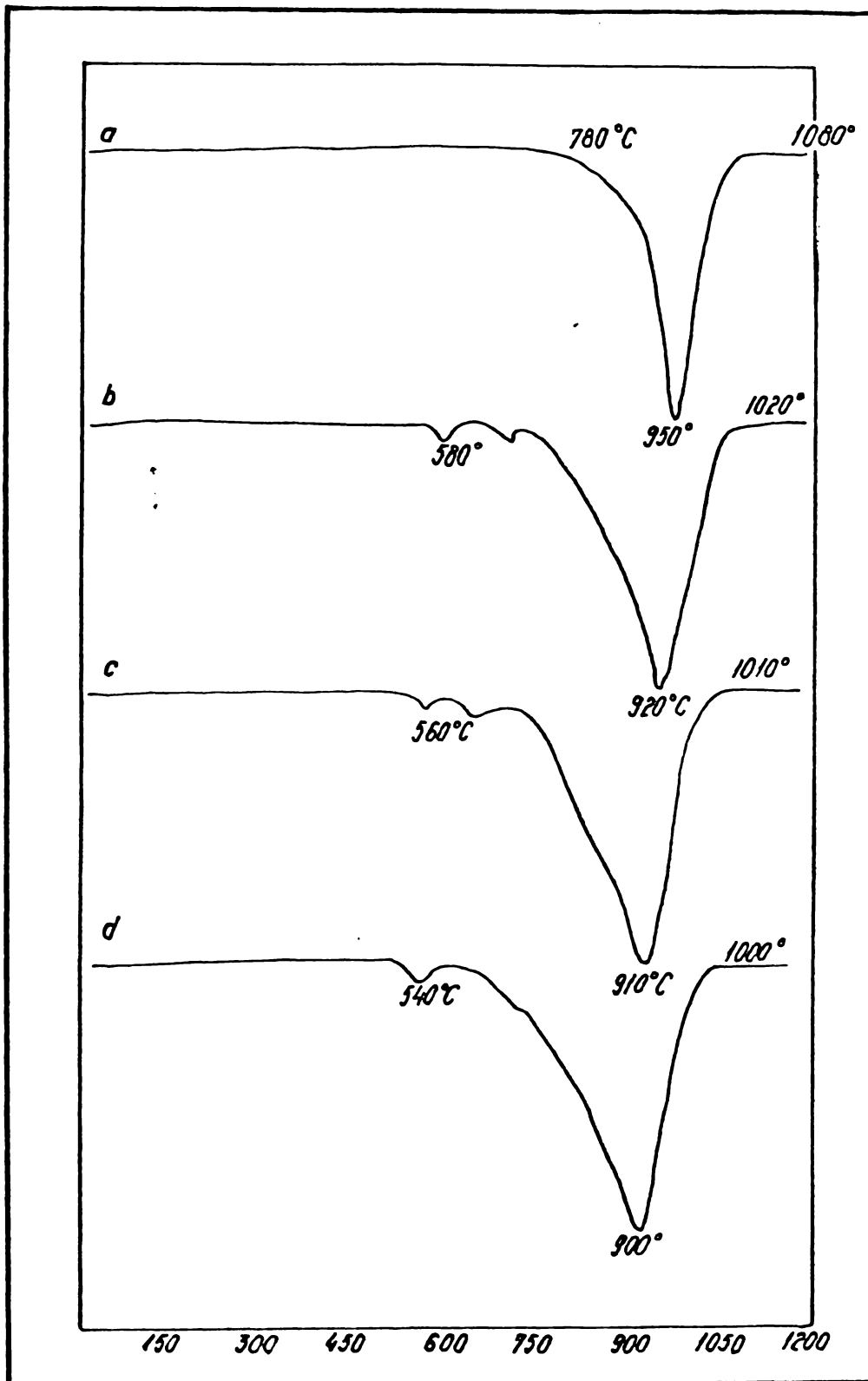


Fig. 14 Influența fluorurilor asupra temperaturii de decarbonatare
 a - fără adaos
 b - 1,3830 % KF
 c - 1,00 % NaF
 d - 0,6170 % LiF

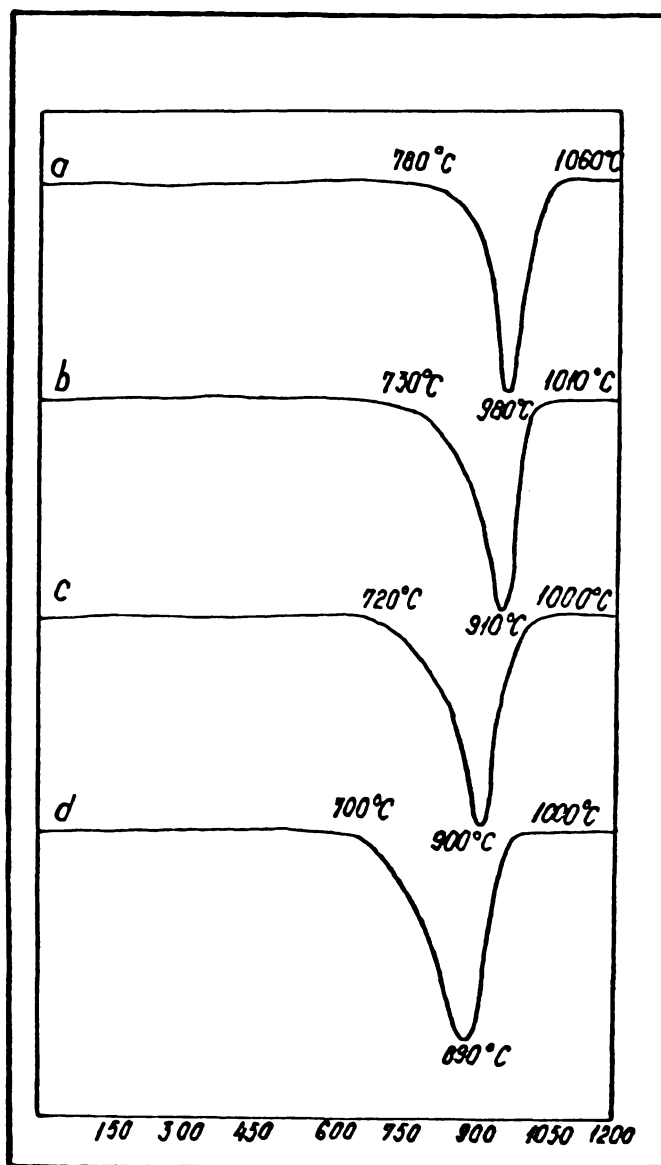


Fig. 15 - Influența fluosilicaților asupra temperaturii de decarbonatare

- a - fără adsos
- b.- 0,660 % $MgSiF_6$
- c - 0,874 % K_2SiF_6
- d - 0,746 % Na_2SiF_6

Modul de asimilare a CaO pentru formarea compuşilor mineralogici în prezența adaosului de CaF₂ este ilustrat în tabelul nr.2. Tabelul nr. 2

Asimilarea CaO în prezența CaF₂

C o m p u s u l	Temperatura de formare °C	
	fără adaos	1% CaF ₂
CaO. Al ₂ O ₃	700	620
5 CaO. 3Al ₂ O ₃	760	670
2 CaO. SiO ₂ + CaO. Al ₂ O ₃	1160	920
2 CaO. SiO ₂ + 5CaO. 3 Al ₂ O ₃	1220	1050

În cazul fluosilicatului de sodiu Na₂SiF₆ formarea compuşilor mineralogici intermediari apar în fază solidă la temperaturi chiar mai scăzute decât cele obținute cu adaos de CaF₂.

1.3.3.3. La interfața lichid-solid mineralizatorii acționează mărind puterea de umectare a fazei lichide prin reducerea valorii tensiunii superficiale ceea ce conduce la efectul că o fracțiune mai mare a suprafețelor în faza solidă participă la procesul de difuziune, accelerând în acest fel reacțiile specifice.

1.3.3.4. În faza lichidă mineralizatorii accelerează difuziunea ionică prin reducerea valorii vîscozității η a tensiunii superficiale. σ

Variația vîscozității η în funcție de temperatura și de concentrațiile unor constituenți minori (22) sînt prezentate în fig.16 și fig.17.

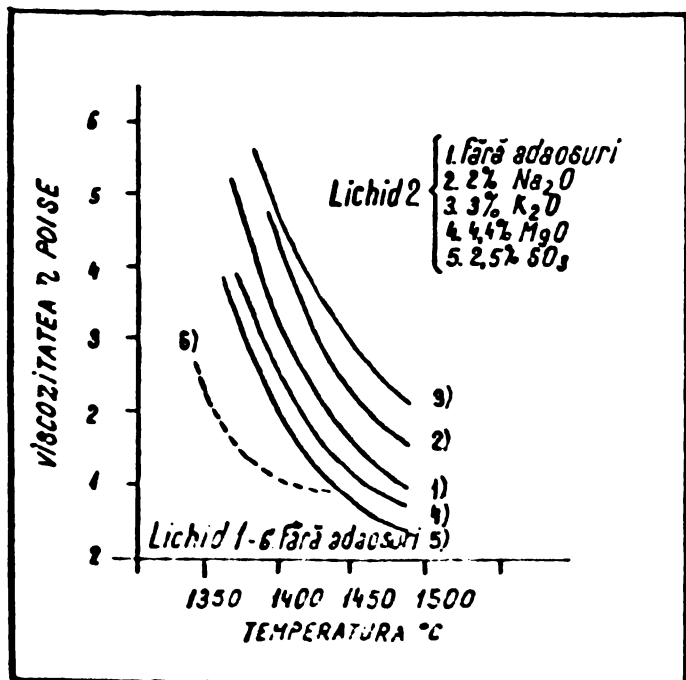


Fig. 16. Valorile η cu și fără adaosuri.

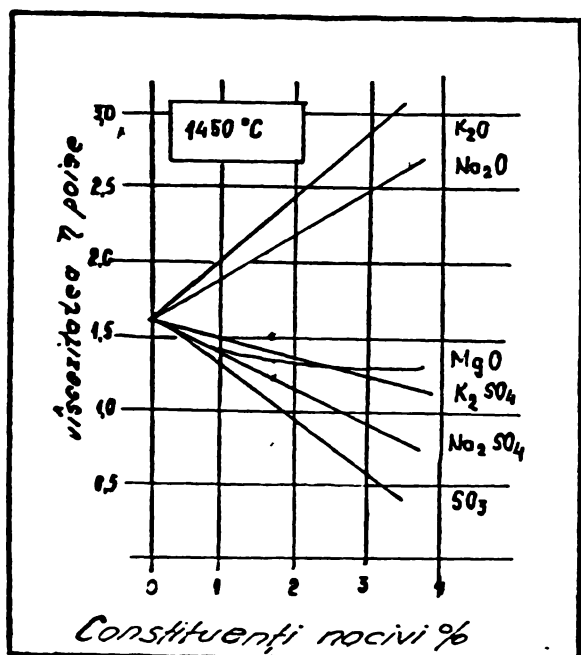


Fig.17. Izotermele la 1450°C pentru η cu și fără adaosuri.

Se remarcă faptul că atât K_2O cât și Na_2O fac să crească valoarea η la aceeași temperatură proporțional cu cantitatea lor în amestec.

Variația tensiunii superficiale în funcție de temperatură și de conținutul în constituenți minori se prezintă în fig. 18 și 19. (23)

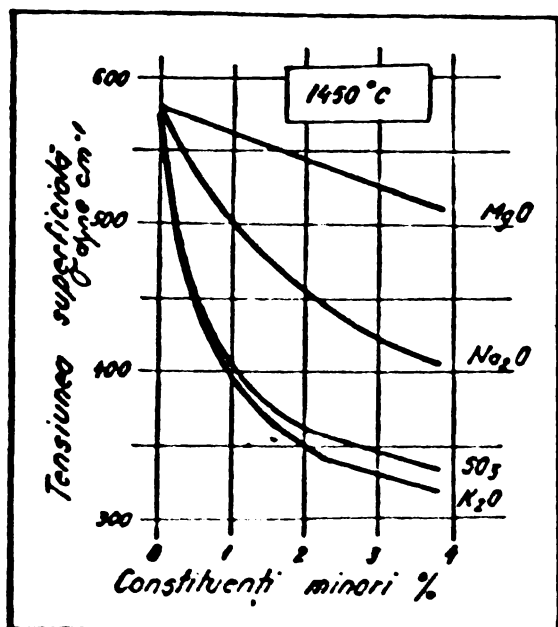


Fig. 18. Variația tensiunii superficiale σ în funcție de conținutul în constituenți minori.

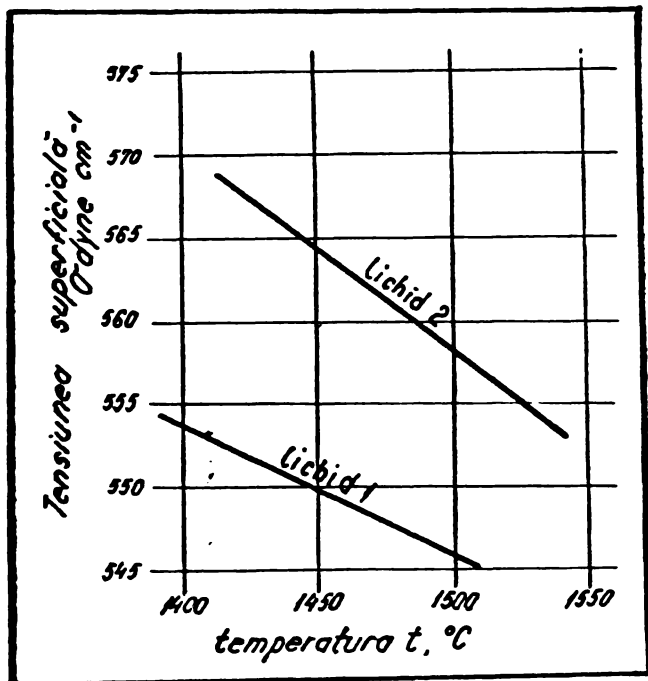


Fig. 19. Variația tensiunii superficiale σ în funcție de temperatură.

Se constată ca regulă generală scăderea tensiunii superficiale σ cu creșterea temperaturii și a conținutului în constituienți minpri.

Modificarea caracteristicilor fazei lichide este determinată de configurația electronică a ionilor substanțelor care au proprietăți de mineralizatori. Reducerea valorii vîscozității topiturii depinde de electronegativitatea ionilor, de forța câmpului Z/a_0^2 sau de potențialul ionic Z/a fiind în funcție de valorile crescătoare ale acestora.

Ioni care au rază mare și sarcină mică cum sînt K^{+1} și Na^{+1} măresc valoarea lui η și dimpotrivă ionii cu sarcină mare și rază mică (Mn, Cr, N, Ti, etc.) au o eficiență maximă ca mineralizatori.

Eficiența mineralizatorilor exprimată prin gradul de legare a CaO în faza lichidă este superioară cu creșterea valorilor $\propto Z/a_0^2$ și Z/a .

Ordinea descrescătoare a eficacității reducerii vîscosității fazei lichide a diferiților ioni este prezentată în tabelul nr.3 (24).

Tabelul nr.3.

Ordinea descrescătoare a eficacității	Electronegativitatea α	Forța câmpului Z/a_0^2 A^{-2}	Potențialul ionic Z/a A^{-1}
Be ²⁺	1,5	0,72	5,71
Mg ²⁺	1,2	0,44	2,50
Sr ²⁺	1,0	0,31	1,65
Li ¹⁺	1,0	0,23	1,22
Ba ²⁺	0,9	0,26	1,39
Na ¹⁺	0,9	0,18	0,91
K ¹⁺	0,8	0,13	0,68

SiF ²⁻	4,0	-	-
F ¹⁻	4,0	-	-
SO ₂ ²⁻	3,6	-	-
Cl ¹⁻	3,0	-	-

1.4. Comportarea principalilor constituenți minori și adaosuri mineralizatoare.

1.4.1. Sulfatii

1.4.1.1. Se găsesc atît în zăcămintele de calcar mai ales sub forma ghipsului, anhidritului, baritinei cît și în argile (marne) sub formă de sulfati dar și de sulfuri.

În amestecul brut se adaugă ghips, anhidrit sau fosfoghips cu scopul de a se obține efecte mineralizatoare sau în vederea îmbunătățirii recirculării alcaliilor.

1.4.1.2. Efectele și avantajele adaosurilor de sulfat de calciu în amestecul brut, sînt destul de cunoscute în prezent ca urmare a unor cercetări asidue pe plan mondial cît și în țara noastră. S-a stabilit că sulfatul de calciu lucrează ca fondant și mineralizator, reducînd temperatura de clincherizare cu peste 100°C făcînd să crească mobilitatea ionilor Ca^{2+} , $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$, AlO_4^{5-} , Fe^{3+} , și contribuie la scăderea vîscozității și tensiunii superficiale a fazei lichide.

Se mai cunoaște că adaosul de CaSO_4 la amestecul brut cînd SO_3 este mai mare decît conținutul în alcalii și în absența clorului, contribuie la fixarea acestora ca sulfați cu reducere a necesității recirculării gazelor de ardere la cuptoarele de clincher.

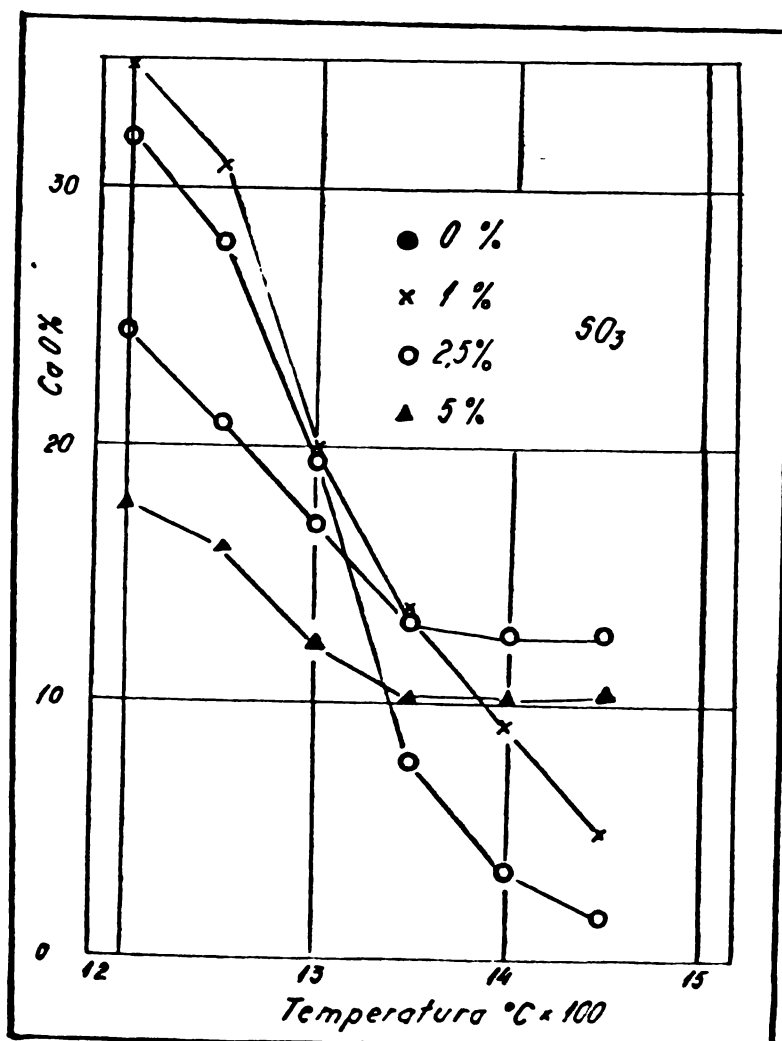


Fig. 20. Influența SO_3 asupra aptitudinii la ardere.

In fig. 20 se arată influența SO_3 adăugat sub forma de $CaSO_4$, asupra aptitudinii la ardere (25).

Se constată o scădere a conținutului de CaO liber la temperaturi de pînă la $1300^\circ C$ în timp ce la temperaturi mai mari viteza de asimilare a CaO liber este influențată negativ.

In sprijinul celor afirmate mai sus, din fig. 21 se poate vedea modul de înglobare a sulfului în constituienții mineralogici ai clincherului.

Se poate constata că conținutul mediu de sulf al C_2S crește aproximativ linear cu conținutul de sulf al masei de clincher, în timp ce în C_3S conținutul mediu este cuprins între 0,05 și 0,20 % ceea ce se consideră ca limită a solubilității acestuia în alit ; peste care are loc descompunerea în C_2S și CaO (26).

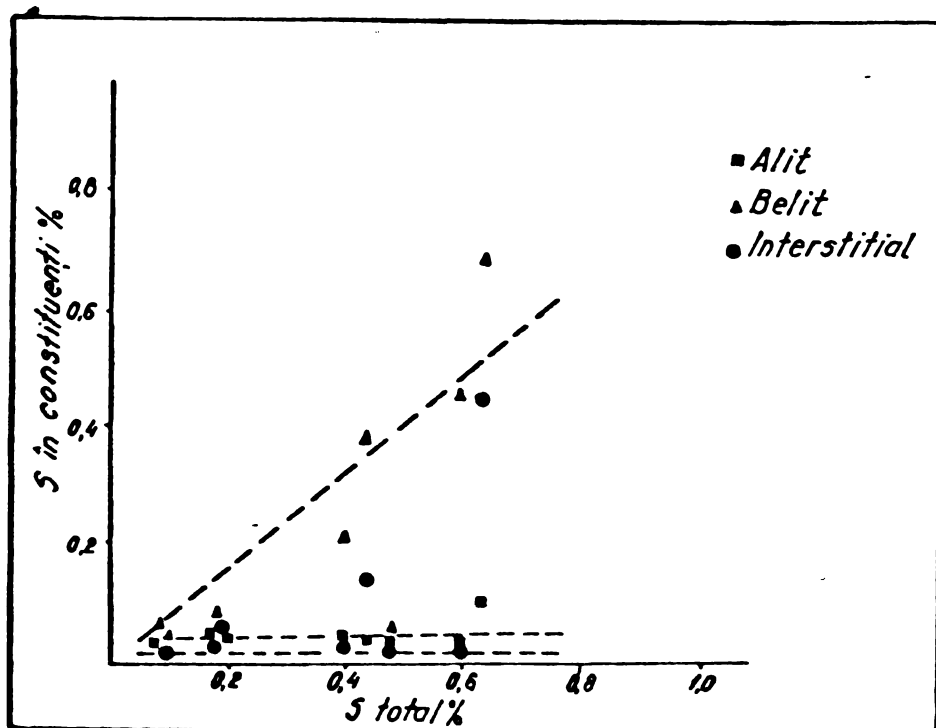


Fig. 21. Variația conținutului mediu de sulf în raport cu conținutul total în fiecare fază a clincherului.

Utilizarea sulfatului de calciu ca mineralizator este condiționată de compoziția amestecului supus arderii. Prezența simultană a Al^{3+} și SO_4^{2-} în absența MgO , conduce la sărăcirea clincherului în C_3S sau chiar la împiedicarea formării acestui constituent. Efectul negativ al asocierii Al^{3+} și SO_4^{2-} se poate reduce sau chiar anula în prezența unui conținut suficient de MgO (27).

1.4.1.3. Sistemele cu sulfați au fost studiate de mulți cercetători și cunoștințele actuale pot fi grupate după cum urmează :

- la temperatura obișnuită în faza solidă, SO_3 intră în reacție de preferință sub forma $(KNa)_2SO_4$ și se găsesc în aceeași proporție cu cea a oxizilor prezenți dacă se îndeplinește condiția ca $SO_3 \geq K_2 + Na_2O$ iar în caz contrar apare $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$,

- în cazul sistemului $CaSO_4 - K_2SO_4$, constituintul $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ este stabil pînă la $1011^\circ C$ și se poate forma și în perioada de răcire a clincherului cu procent ridicat de sulfați și potasiu,

- pînă la temperatura de $1400^\circ C$ este stabil constituintul $3CA \cdot CaSO_4$ dar formarea lui este împiedicată de alcalii cu valoarea raportului A/F în cazul cînd $\leq 0,64$,

- constituintul $2C_2S \cdot CaSO_4$ formează oxizi începînd cu $900^\circ C$ iar sub $1298^\circ C$ se descompune în $\mathcal{L} - CaSO_4$ și $\mathcal{L}' - C_2S$,

- în sistemul $CaO - C_2S - CaSO_4$ se constată că C_3S cu $CaSO_4$ deci C_3S sulfatic are hidraulicitate redusă iar rezistențele mecanice scad atunci cînd crește conținutul de SO_3 peste anumite limite.

1.4.1.4. Dintre sulfați cel mai activ mineralizator este $CaSO_4$. Eficiența mai accentuată a $CaSO_4$ din amestecurile brute se obține cînd raportul A/F este scăzut (1,2-1,5) la o saturație moderată în calce și la conținutul în SO_3 din clincher de 2,3 - 2,5 % (28).

1.4.2. Compușii fluorului.

1.4.2.1. Compușii fluorului se găsesc de regulă în amestecul brut de materii prime sub forma unor compuși minori sau ca adaosuri cu rolul de a îmbunătăți reactivitatea. Calcarele conțin în special fluorina și fluorapatite iar din argile mineralele purtătoare de fluor sînt ilitul (0,1-0,3 %), mica (0,1 - 0,2 % F) și montmorilonitul.

1.4.2.2. Compușii fluorului chiar în cantități mici în amestecul de materii prime, în cazul $CaF_2 < 0,3\%$, accelerează

procesul de decarbonatare și cinetica reacțiilor la ardere este puternic influențată. La 750°C se formează $\beta\text{C}_2\text{S}$ iar la 800°C apare deja faza lichidă ceea ce conduce la îmbunătățirea proceselor de difuziune și la favorizarea reacțiilor. În acest caz la temperatura de 850°C apare spuritul $(\text{C}_2\text{S})_2\text{CaCO}_3$ care se descompune la 960°C cu separarea de CaO și C_2S în stare activă ceea ce contribuie la accelerarea apariției C_3S .

Este un lucru foarte bine stabilit că în prezența compușilor fluorului, temperatura de formare a C_3S este mai scăzută, dar conținutul cu fluor nu trebuie să depășească 0,5-0,6 % deoarece clincherele fluorurate reduc hidraulicitatea cimentului.

Efectul mineralizator al compușilor fluorului se explică prin influența lor asupra stabilității structurii romboedrice a CaCO_3 și a mobilității grupelor $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$, care crește odată cu scăderea razei cationului. De aceea la concentrații egale ale fluorului cea mai mare eficiență o prezintă MgF_2 și LiF urmînd în ordine descrescătoare NaF , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 și KF (29).

Fluorurile și fluosilicații determină o scădere foarte rapidă și la temperaturi scăzute a conținutului de CaO liber, chiar sub 1250°C ceea ce explică numai prin apariția C_3S la aceste temperaturi (30).

În fig.22 se prezintă influența fluorurilor alcaline,

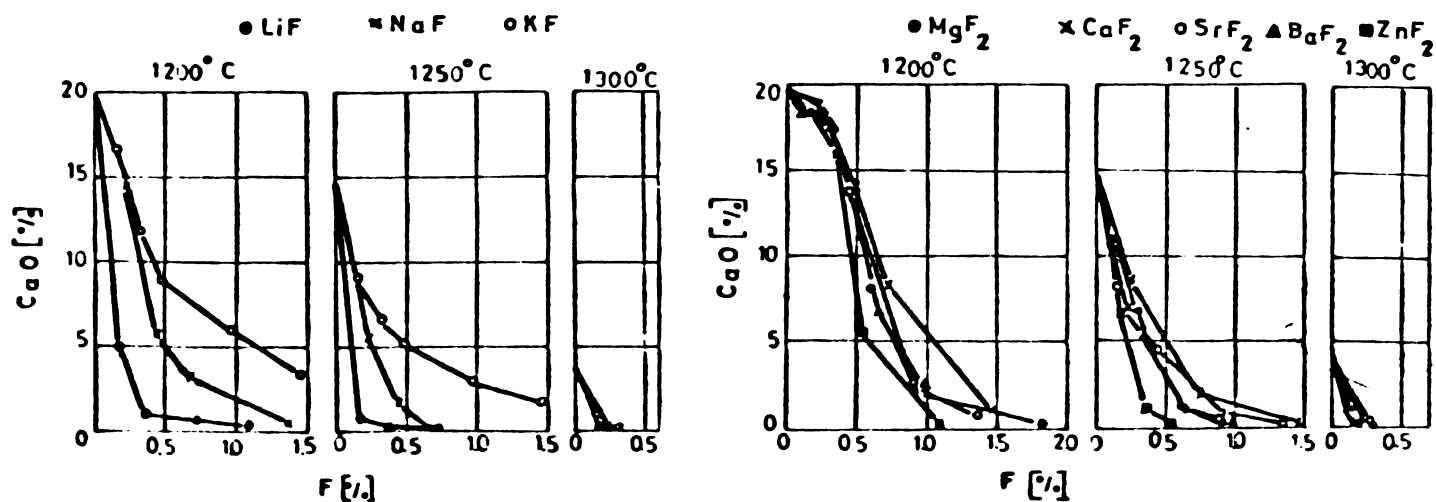


Fig.22. Influența fluorurilor alcaline, alcalino teroase și de zinc asupra scăderii procentului de CaO liber.

alcalino teroase și de zinc asupra reducerii conținutului în CaO liber la diferite temperaturi.

Efectul mineralizator al fluorurilor exprimat prin asimilarea CaO în timp se prezintă în fig.23 din care se constată că acest efect este pozitiv cu creșterea procentuală a conținutului de mineralizator.

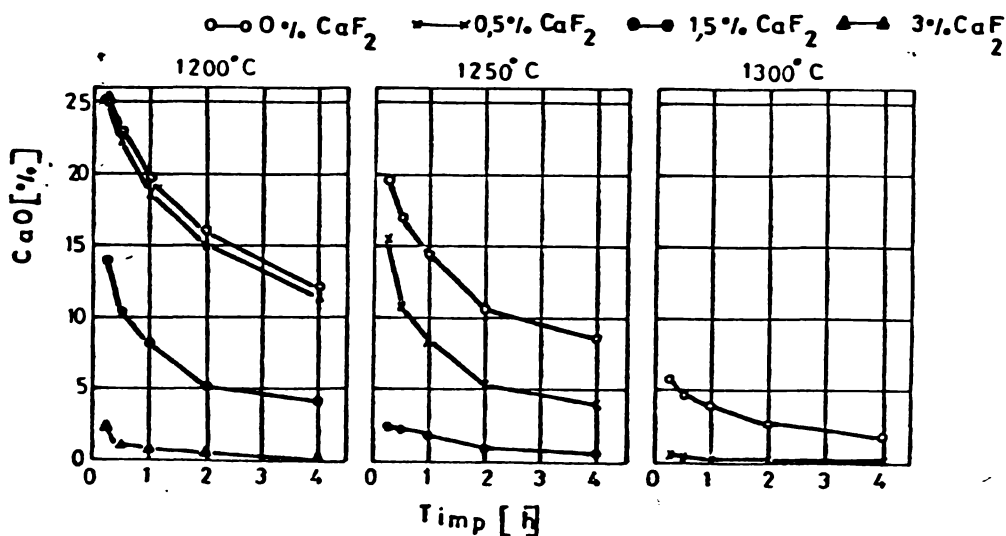


Fig.23. Scăderea în timp a conținutului de CaO liber la diferite temperaturi și procente de CaF₂.

Cercetări de dată recentă au urmărit să stabilească modul cum se încorporează fluorul în principalele faze ale clincherului precum și cum sînt influențate vitezele de formare a C₃S.

Incorporarea fluorului la diferite temperaturi.

Tabelul 4

	Température de ardere (°C)		
	1100	1200	1300
CaO liber %	16,8	5,8	0,7
C ₃ S %	9	42	59
C ₁₁ Ag CaF ₂	urme	urme	0 ? ?
F ⁻ în clincher %	0,48	0,44	0,39
F ⁻ în silicați %	0,08	0,14	0,35
Pierdere fluor %	4	12	22

Adaosul mineralizator a fost CaF_2 (0,54 F %).

Se constată o formare masivă a C_3S la temperatura mai joasă decât la amestecuri fără mineralizator cu cca. 150 C, scăderea procentului de $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ format la 1100°C cu creșterea conținutului de fluor în fazele silicatică.

1.4.2.3. Pe baza acestor cercetări s-a propus următoarea schemă a succesiunii reacțiilor în cazul utilizării ca mineralizatori ai compuşilor fluorului :

- fluorul sub formă de CaF_2 sau CaSiF_6 , reacționează cu componenții amestecului brut și formează o fază lichidă de ferit și aluminat sub 1200°C,

- ca urmare a apariției fazei lichide, C_3S se formează rapid sub 1200°C și prin cristalizare încorporează o cantitate mică de fluor,

- epuizarea conținutului de fluor determină schimbarea compoziției fazei lichide reprezentată calitativ ca ($\text{F}_L + \text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2 \rightarrow \text{F}_L + \text{C}_3\text{A}$) iar o astfel de schimbare variază proporțional cu conținutul inițial de fluor și cu temperatura de clincherizare în acest caz, se poate limita cantitatea de C_3S care se formează la temperatura dată,

- la temperaturi mai ridicate (de exemplu 1300°C) poate fi eliminată o cantitate suficientă de fluor din faza lichidă din clincher, avînd ca rezultat descompunerea completă a $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ și formarea de C_3A .

1.4.2.4. De regulă în industrie se folosește fluorura de calciu care s-a extins și la clincherele obișnuite și nu numai la cele albe la care a fost utilizată inițial, ca urmare a eficienței ridicate în ceea ce privește scăderea temperaturii și creșterii producției cuptoarelor.

Eficiența utilizării mineralizatorilor cu fluor este cea mai ridicată în cazul amestecurilor brute care se ard greu și pentru cuptoarele cu zonă scurtă de ardere.

Experiența practică a limitat folosirea adaosurilor cu fluor pînă la 0,5-0,6 % F - deoarece s-a constatat

că procente mai mari pot conduce la scăderea rezistențelor mecanice ale cimentului.

S-a constatat că în grupa constituenților minori cu caracteristici de fondanți sau mineralizatori se mai pot înscrie compușii fosforului, cromului, manganului, titanului, alcaliile, etc.

Avantajele utilizării acestor constituenți minori nu sînt atît de nete ca în cazul sulfaților și compușilor fluorului mai mult chir, unii din ei au influențe nefaste asupra calității cimentului, cum este cazul MgO , sau produc importante perturbări tehnologice, în care caz, se impun o serie de măsuri importante pentru îndepărtarea lor, în această categorie alcaliile încadrîndu-se pe primul loc.

2. Caracteristicile amestecului de materii prime

2.1. Compoziția oxidică, modulară și mineralogică.

2.1.1. Constituenții de bază ai clincherului sînt : calcea (CaO), silicea (SiO_2), alumina (Al_2O_3) și oxidul feric (Fe_2O_3), iar compușii mineralogici silicatul tricalcic (C_3S), silicatul bicalcic (C_2S), aluminatul tricalcic (C_3A), și aluminoferitul tetracalcic (C_4AF).

Diferitele materii prime precum și amestecul acestora au comportări foarte diferite la ardere ; cu toate acestea s-au putut stabili o serie de reguli general valabile cu privire la aptitudinea la ardere a amestecurilor de materii prime în funcție de compoziția oxidică, modulară și mineralogică.

Compoziția amestecului de materii prime are o mare influență asupra indicilor de producție și consum ai cuptorului și uneori modificări foarte mici, de numai 0,2 % în cazul $CaCO_3$, pot produce perturbări importante în procesul de clincherizare.

Nu se poate defini o compoziție optimă a amestecului de materii prime, dar unele reguli mai mult decît orientative au putut fi stabilite. De exemplu se consideră eficient să se mențină $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ la aproximativ 42 % din SiO_2 iar CaO de aproximativ $3 \times SiO_2$.

Din punct de vedere al aptitudinii la ardere, amestecul de materii prime, se poate împărți în două grupe : dificilă și normală.

În primul caz se înscriu amestecurile bogate în silice (SiO_2) sau calce (CaO) și cu conținut scăzut de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO și alcalii.

În această categorie se mai includ și amestecurile cu conținut ridicat în silice liberă. În acest caz temperatura de clincherizare este ridicată, faza lichidă se formează în cantități mici fără posibilitatea de protejare a cărămizilor refractare.

În cel de al doilea caz, caracteristic al acestor amestecuri este conținutul ridicat de Fe_2O_3 și Al_2O_3 și scăzut de CaO .

Cantitatea de Al_2O_3 și Fe_2O_3 determină combinarea calcei (CaO) cu silicea (SiO_2) la temperaturi mai scăzute prin formarea fazei lichide elementul favorizant al reacțiilor constituenților mineralogici din clincher.

Consumul de combustibil poate să atingă valori cu pînă la 20 % mai mari în cazul amestecurilor cu o aptitudine dificilă la ardere decît în cazul celor cu aptitudine normală la ardere

2.1.2. Compoziția modulară a clincherului este de asemenea un indicator destul de precis pentru definirea aptitudinii la ardere a amestecului de materii prime.

$$\text{Modulul de silice } M_{\text{SiO}_2} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{dă indicații}$$

asupra aptitudinii la ardere dar și în ceea ce privește calitatea clincherului. Creșterea SiO_2 în defavoarea Al_2O_3 și Fe_2O_3 conduce la o ardere dificilă și creșterea temperaturii de clincherizare cu influențe negative asupra formării constituenților mineralogici și implicit asupra calității cimentului.

În general se consideră indicat un modul de silice cu valori de 2,3-2,7 dar alegerea intervalelor de lucru depind întotdeauna de compoziția mineralogică ce se dorește să se obțină.

$$\text{Modulul de alumina } M_{\text{Al}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{cu valori mai scăzute}$$

reduce temperatura de clincherizare cu scăderea corespunzătoare a consumului de combustibil, mărește conținutul în faza lichidă și contribuie la obținerea unui conținut ridicat de C_3S și scăderea conținutului de CaO liber. În fig. 24 și fig. 25 se prezintă influența M_{Al} asupra temperaturii de clincherizare și a conținutului de CaO liber (31).

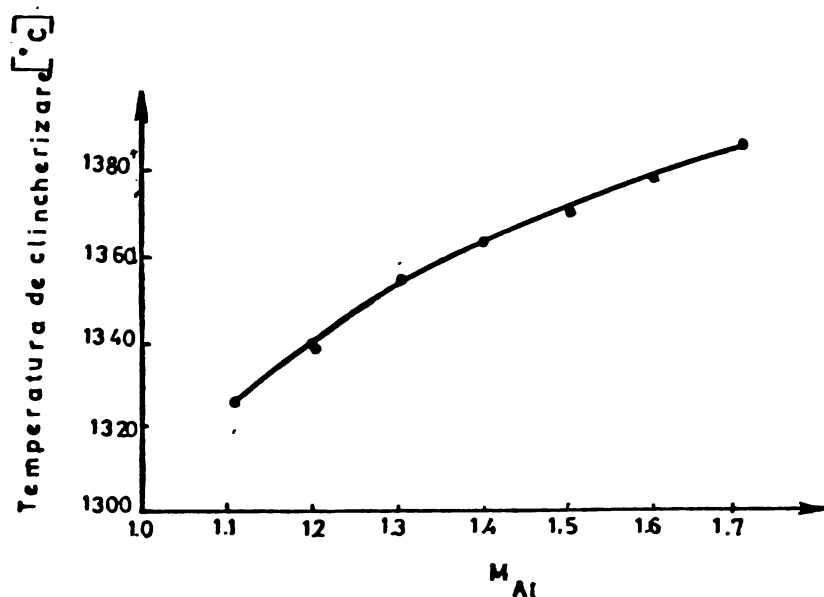


Fig. 24. Influența M_{Al} asupra temperaturii de clincherizare.

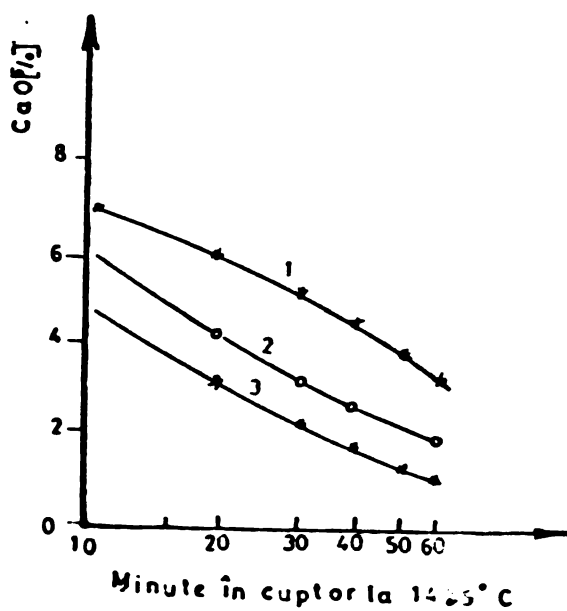


Fig. 25. Conținutul în CaO liber pentru trei amestecuri de materii prime cu M_{Al} diferit.

Compozițiile amestecurilor de materii prime în cazul fig. 25 au fost următoarele :

amestec	Modul M_{Al}
1	2,20
2	2,11
3	1,38

Se constată că în cazul $M_{Al} = 1,38$ conținutul în CaO liber este cel mai scăzut; sub această valoare nu trebuie să scadă deoarece conduce la formarea din abundență a fazei lichide cu implicații tehnologice negative.

Factorul de saturare în calce $K_s = \frac{CaO}{28 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3}$ influențează aptitudinea la ardere a amestecului de materii prime atât prin valoarea lui cât și prin conținutul procentual în oxizi. Se cunosc influențele celor patru oxizi de bază ai clincherului; în cazul K_s se consideră că valorile de 0,92 - 0,96 sînt cele mai eficiente mai ales din punct de vedere al consumului de combustibil. Se impune o atenție deosebită în ceea ce privește valorile K_s și constanța acestora deoarece se consideră că o modificare de 1 % produce o schimbare a aptitudinii de ardere echivalentă cu 0,1 M_{Si} (32).

2.1.3. Aptitudinea la ardere este dependentă de natura și procentul de constituenți mineralogici ai clincherului (33).

Cu creșterea conținutului de C_3S scade aptitudinea la ardere a amestecului de materii prime (fig.26).

Suma $C_3A + C_4AF$ influențează favorabil aptitudinea la ardere așa cum rezultă din fig.27.

Creșterea procentuală a C_3A și C_4AF contribuie la îmbunătățirea aptitudinii la ardere (fig.28 și fig.29).

Se constată că în cazul C_4AF în comparație cu C_3A se obțin rezultate superioare exprimate prin reducerea procentului de CaO liber la aceleași temperaturi.

Efectele diferite ale C_3A și C_4AF reies și din fig.30 în care se arată consecințele variației C_3A ; C_4AF la C_3A și C_4AF constante.

Din aceste date rezultă că fiecare procent de C_4AF din compoziția mineralogică potențială a clincherului a avut o eficiență de patru ori mai mare în ceea ce privește reducerea temperaturii maxime de ardere sau conținutului de CaO liber decât aceeași cantitate de C_3A .

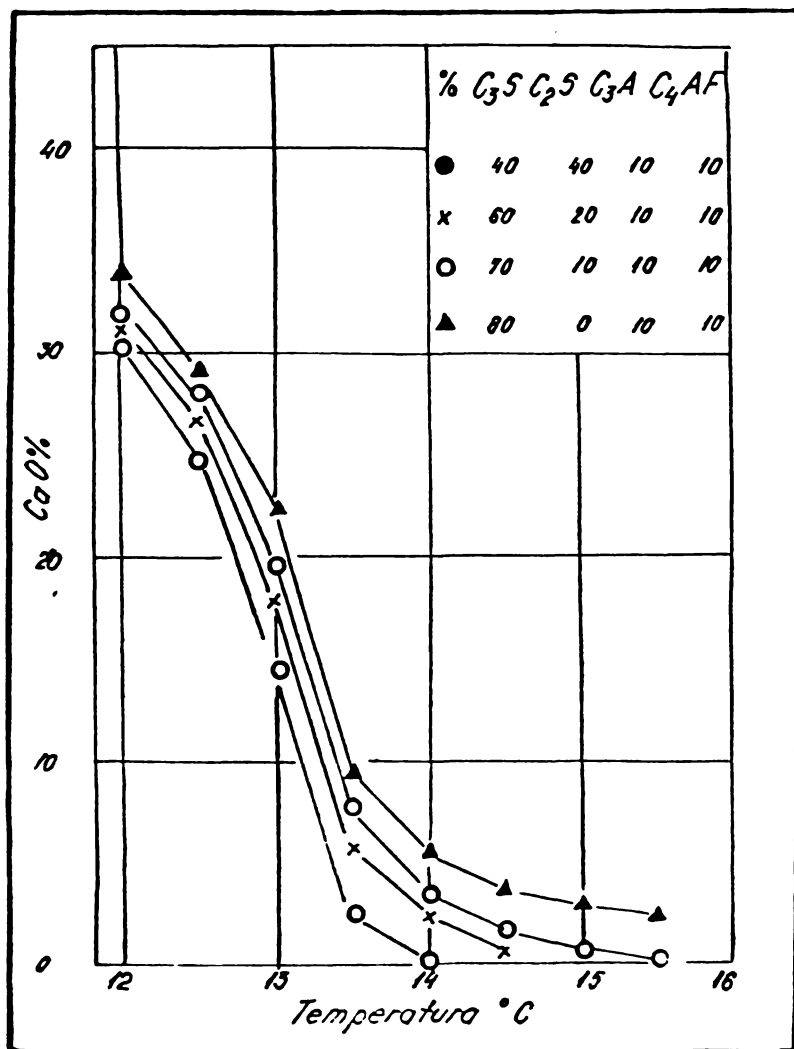


Fig.26. Influența C₃S asupra aptitudinii la ardere

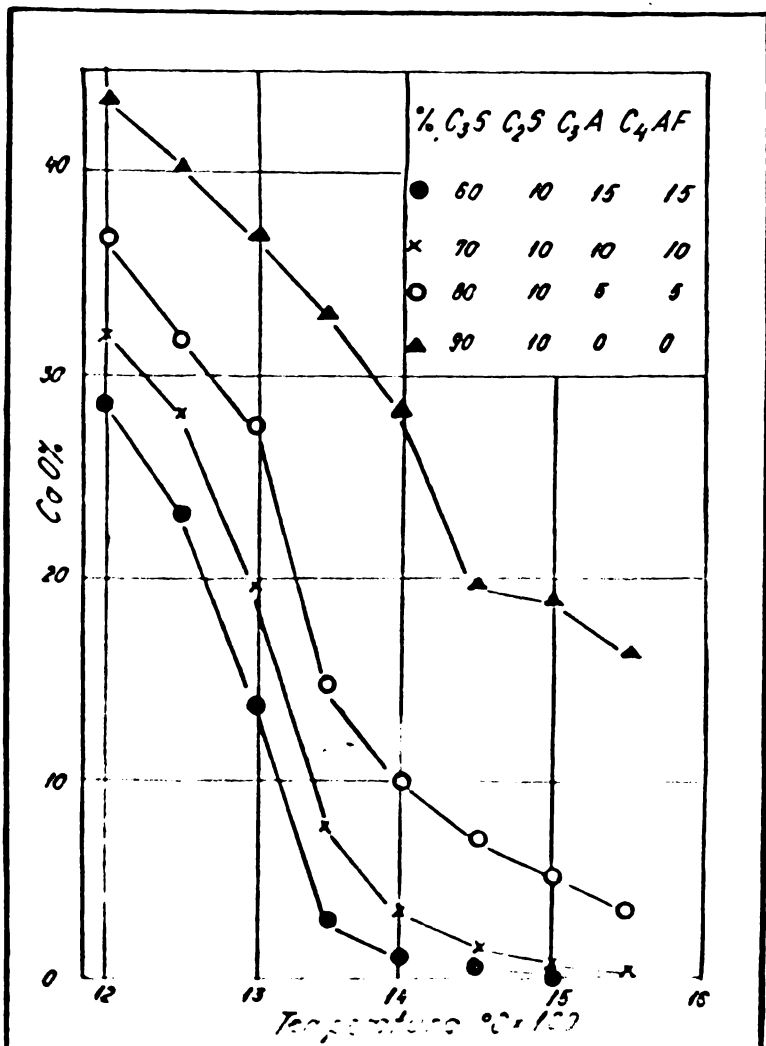


Fig.27. Influența C₃A+C₄AF asupra aptitudinii la ardere.

BIBLIOTECA CENTRALA

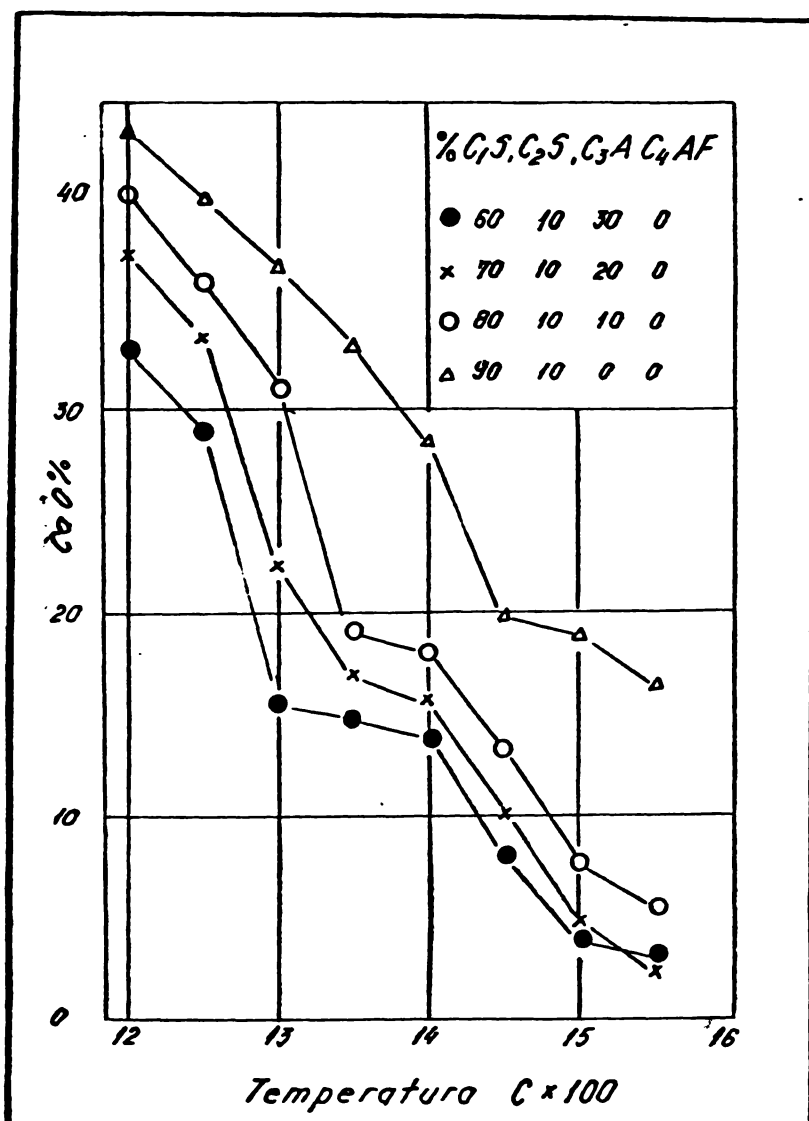


Fig. 28. Influența C_4AF asupra aptitudinii la ardere.

De aici rezultă că aptitudinea la ardere poate fi mult îmbunătățită dacă se introduc în amestecul de materii prime compuși bogați în Fe_2O_3 care contribuie la creșterea C_4AF în dauna C_3A .

Datorită cunoașterii influenței constituienților mineralogici asupra aptitudinii la ardere s-au propus formule de calcul ale temperaturii de clincherizare cu o corelație acceptabilă față de rezultatele obținute în practică:

$$^{\circ}C = 1300 + 4,51 C_3S - 3,74 C_3A - 12,64 C_4AF$$

Din această formulă se poate vedea sensul în care lucrează fiecare component mineralogic precum și nivelul de influență al temperaturii de ardere.

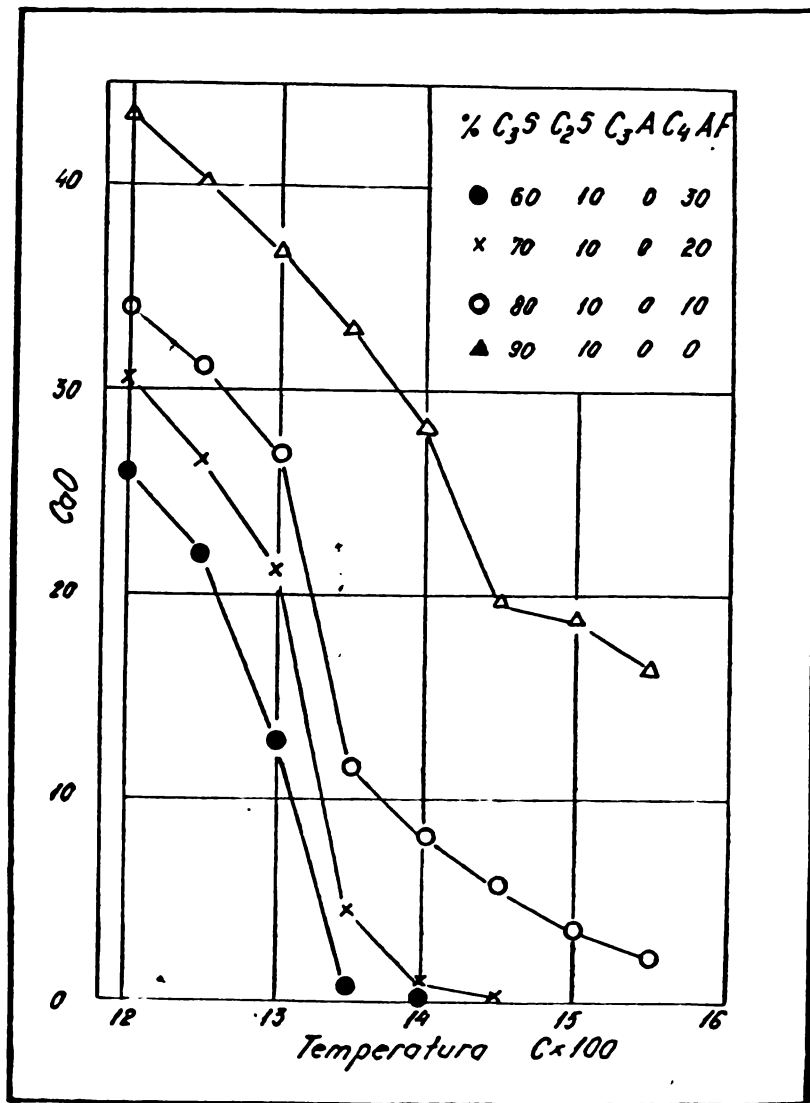


Fig.29. Influența C₃A asupra aptitudinii la ardere.

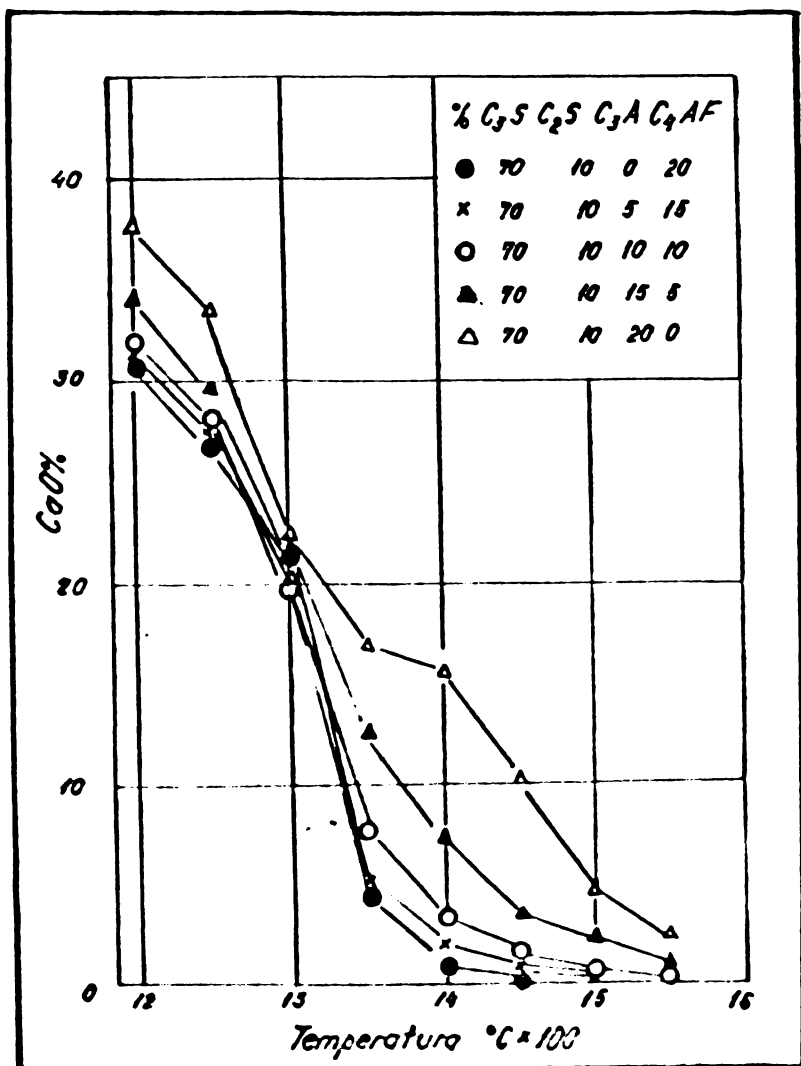


Fig.30. Influența C₃A ; C₄AF asupra aptitudinii la ardere.

2.2. Granulometria și omogenitatea.

2.2.1. Dimensiunea particolelor amestecului de materii prime are o mare importanță deoarece se constată că reactivitatea este proporțională cu inversul dimensiunii particolelor cu alte cuvinte timpul de reacție este proporțional cu inversul suprafeței specifice S_s adică :

$$t = \frac{K}{S_s}$$

Acest model general poate să conducă la valori foarte diferite pentru tipurile de oxizi. De exemplu în cazul oxizilor acizi numitorul ajunge la forma S_s^2 ceea ce explică remarcabila importanță pe care o au în ceea ce privește reactivitatea amestecului brut, dimensiunea particolelor de cuarț din amestecul de materii prime. Diametrul particolelor de CaCO_3 au o importanță de gradul I în cazul reacțiilor din faza solidă, dar în procesul de dizolvare în lichid, diametrul granulelor de CaO obținute prin decarbonatarea CaCO_3 capătă aceeași importanță cu cea a granulelor oxizilor cu caracter acid.

Reactivitatea este deasemenea stimulată și de mărimea redusă în intervalul de distribuție granulometrică în cazul suprafețelor specifice cu mărimi egale, cu alte cuvinte, în afara valorilor suprafețelor specifice trebuie luate în considerare și curbele granulometrice ale acestora.

Este evident că particolele formate din granule mai grosiere din amestecul de materii prime sînt cele care prelungesc timpul de reacție.

2.2.2. Cercetări de dată recentă (34) au arătat ce influență poate să aibă granulometria amestecului de materii prime pentru scăderea temperaturii de ardere, finalul reacției de formare a clincherului fiind exprimată prin CaO liber (fig.31)

De mare importanță este finețea calcarului din amestecul de materii prime în special pentru formarea C_3S și C_2S . În tabelul nr.5 este ilustrată aceeași afirmație pentru șase amestecuri de materii prime cu grade diferite de măcinare, prezentate în ordinea crescută a suprafeței specifice, amestecul 1 fiind cel mai grosier iar 6 cel mai fin.

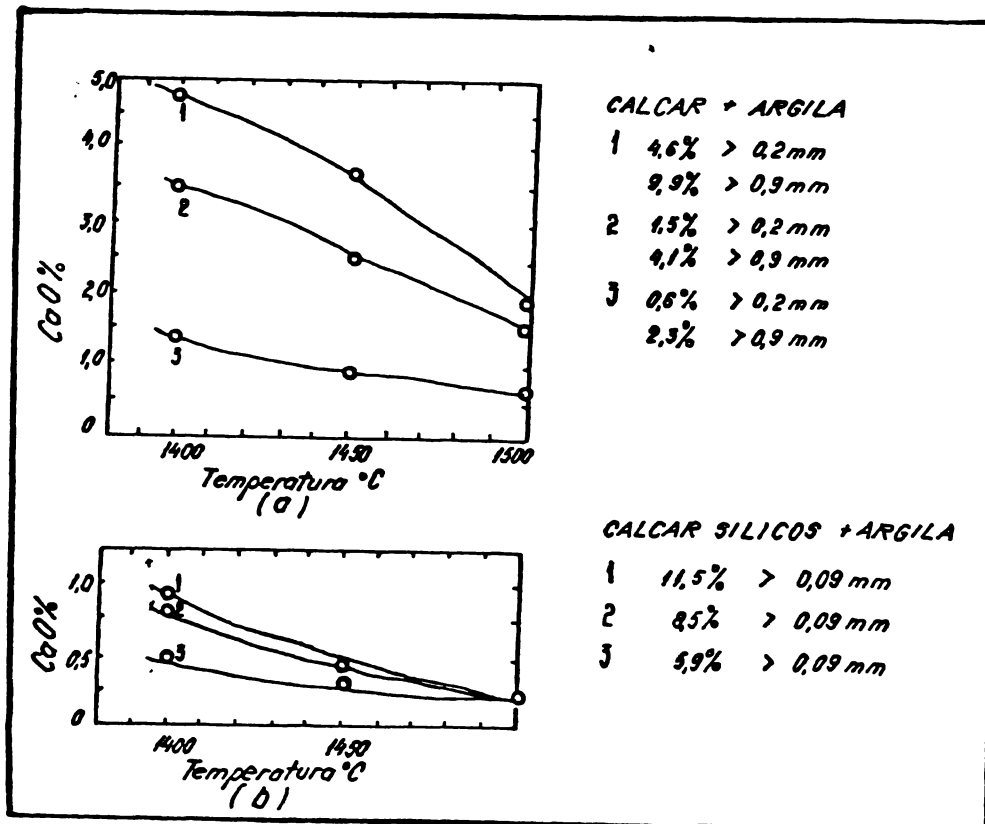


Fig.31. Influența dimensiunii particolelor amestecului de materii prime asupra aptitudinii la ardere.

Tabelul nr.5

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂ (C ₃ S)	14,5	17,5	18,5	20,8	20,5	19,5
SiO ₂ (C ₂ S)	9,7	5,9	5,9	3,2	2,6	4,2
CaO (C ₃ S)	40,6	48,8	51,7	58,2	57,5	54,5
CaO (C ₂ S)	18,2	11,0	11,0	6,0	4,8	7,8
CaO liber	7,8	5,5	1,7	0,4	0,4	0,4

Finetea amestecului de materii prime poate provoca deplasarea formării constituenților clincherului atât cei intermediari cât și cei finali la temperaturi mai joase cu reducerea procentului de CaO liber (fig.32).

Nu pot fi stabilite reguli absolute cu privire la granulometria particolelor de materii prime, dar se consideră oportun ca fracțiunea grosieră să fie cuprinsă între 100-200 μm pentru producerea cimenturilor portland obișnuite și 50-60 μm pentru cele cu rezistențe superioare.

2.2.3. Reactivitatea amestecului de materii prime este în dependență directă cu gradul de omogenitate al acestora.

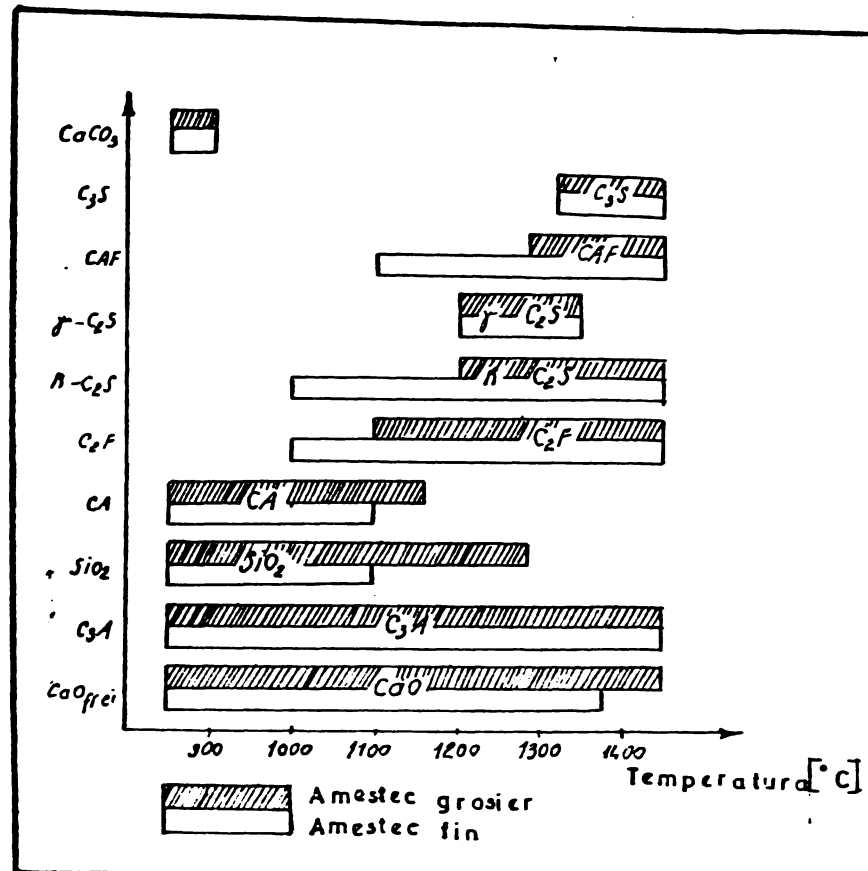


Fig.32. Deplasarea formării constituenților clincherului în funcție de finețea amestecului de materii prime.

Omogenitatea amestecului de materii prime înainte ca acestea să fie utilizate în procesul de fabricație este caracteristică foarte importantă și depinde de :

- caracteristicile fizico-chimice ale componentelor amestecului de materii prime ;
- finețea și granulometria amestecului de materii prime;
- metodele de preparare și eficiența sistemului de omogenizare.

În general amestecurile de materii prime formate din calcare care se macină ușor și argile care nu se aglomerează se pretează bine la realizarea unei bune omogenități. În cursul operației de preparare (măcinare, amestecare) apar fenomene de separare a componentelor după mărimea particulelor și greutatea specifică mai ales în cazul cuarțului, calcedonia și a altor minerale cu reactivitate slabă, care se concentrează în fracțiunea grosieră cu implicații negative asupra aptitudinii la ardere; aceste tendințe sunt arătate în fig.33.

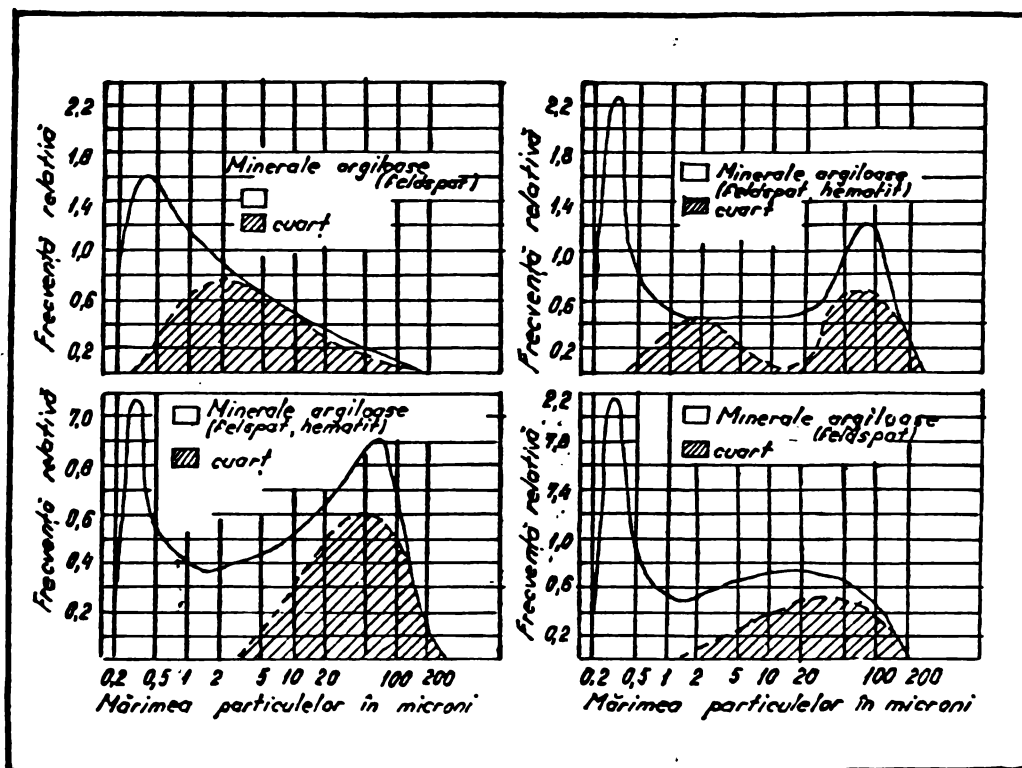


Fig.33. Modul de distribuire a argilei și cuarțului în făină.

Se constată că fracțiunea de cuarț s-a concentrat în partea de granulație grosieră cu excepția cazului prim când acesta a fost foarte fin cu dimensiunea maximă de aproximativ 2 μ m. Această situație se poate întâlni și la măcinarea și amestecarea unui calcar cu duritate ridicată.

CAP. IV. CORELAȚII ALE TRATAMENTULUI TERMIC CU REACTIVITATEA ȘI APTITUDINEA LA ARDERE A AMESTECULUI DE MATERII PRIME

1. Materiile prime utilizate

1.1. Componentul calcaros a provenit din carierele combinatelor de ciment Medgidia și Fieni.

1.1.1. Compoziția chimică este prezentată în tabelul nr.6. Din analiza chimică se poate constata un conținut relativ ridicat de SiO_2 în cazul componentului calcaros provenit din cariera Combinatului de ciment Medgidia.

Prin analiza spectrală s-a căutat să se identifice și unii componenți minori și s-a constatat că lipsesc Ni, V și Cr, Mn se găsește în procent de 0,03 % iar Cu în procent de 0,001 %.

Tabelul nr.6

Compoziția chimică a componentului calcaros.

Nr. crt.	Compoziția %	Proveniențe	
		Fieni	Medgidia
1.	P.C	43,07	41,75
2.	SiO ₂	0,90	3,25
3.	Al ₂ O ₃	0,34	1,34
4.	Fe ₂ O ₃	0,24	0,40
5.	CaO	54,38	51,63
6.	TiO ₂	0,03	0,04
7.	MgO	0,40	1,13
8.	Na ₂ O	0,09	0,22
9.	K ₂ O	0,01	0,10
10.	SO ₃	0,07	0,05
	TOTAL	99,58	99,91

1.1.2. Compoziția mineralogică a componentului calcaros în funcție de proveniențe se prezintă în tabelul nr.7

Tabelul nr.7

Compoziția mineralogică a componentului calcaros.

Nr. crt.	Compoziția %	Proveniența	
		Fieni	Medgidia
1.	Calcit	95-100	90
2.	Dolomit	urme	< 5
3.	Ilit	-	< 5
4.	Cuarț	urme	urme

Se constată că componentul calcaros provenit din cariera Medgidia este mai impur, fapt remarcat prin reducerea procentului de CaCO₃ și apariția dolomitului și ilitului.

1.2. Componentul argilos a provenit din aceleași surse, marne de Medgidia și Fieni și loess de Medgidia.

1.2.1. Compozițiile chimice comparative sînt prezentate în tabelul nr.8.

Din analiza datelor de compoziție chimică se constată o diferențiere netă între marna de Medgidia și Fieni prin suma R₂O₃ mai mare la cea de al doilea caz iar în cazul loessului creșterea cu aprox.1,6 ori a conținutului de silice în comparație cu cele două tipuri de marne.

Tabelul nr.8

Compoziția chimică a componentilor argiloși.

Nr. crt.	Compoziția %	Marne		Loess
		Fieni	Medgidia	Medgidia
1.	P.C	20,34	24,05	12,02
2.	SiO ₂	34,81	36,26	56,38
3.	Al ₂ O ₃	12,98	7,07	11,15
4.	Fe ₂ O ₃	5,14	2,27	4,25
5.	CaO	21,09	26,55	10,88
6.	TiO ₂	0,36	0,22	0,50
7.	MgO	2,00	1,62	1,95
8.	Na ₂ O	0,60	0,50	0,90
9.	K ₂ O	2,20	1,38	1,78
10.	SO ₃	0,02	0,05	0,05
TOTAL			99,97	99,86

1.2.2. Pentru stabilirea compoziției mineralogice a componentilor argiloși s-au efectuat analize microscopice și röntgenografice iar rezultatele sînt prezentate în tabelul nr.9.

Din analiza datelor compozițiile mineralogice se poate concluziona că niciunul dintre componentii argiloși nu conțin cei mai reactivi constituenți iar în ierarhia aptitudinii la clinchezare loessul ocupă ultimul loc.

Tabelul nr.9

Compoziția mineralogică a componentilor argiloși.

Nr. crt.	Compoziția (%)	Marne		Loess
		Fieni	Medgidia	Medgidia
1.	Calcit	30-35	45	20
2.	Dolomit	5	-	-
3.	Cuarț	15	15-20	30-35
4.	Caolinit	10	-	10-15
5.	Ilit	20	10	20
6.	Mică	5-10	5-10	5-10
7.	Feldspat	5	15-20	5-20
8.	Oxizi(hidro- xizi de fier	1-2	-	-

2. Tratarea termică prealabilă a calcarului

2.1. În scopul determinării domeniului de temperaturi

în care calcarul la trecerea în CaO are reactivitatea de cel mai înalt grad, componentul calcaros a fost tratat termic la diferite temperaturi. Inițial tratamentul termic a fost cuprins între temperaturi de 800°C și 1250°C cu creșteri constante de 50°C. S-a constatat că, pe baza rezultatelor obținute pe clinchere și cimenturi, atât la temperaturi intermediare cât și finale pentru formarea constituenților mineralogici și realizarea unui conținut în CaO liber uzual, domeniul se poate restrânge între temperaturi de 800°C și 950°C cu valori intermediare diferențiate prin 50°C.

2.2. Calcarul tratat termic a fost comparat cu etalonul utilizând analize chimice, ATD, microscopie electronică și RX. Caracteristicile determinante pentru concluzionarea efectelor ce se vor prezenta ulterior, sînt arătate în tabelul nr.10. Calcarul etalon se notează cu C₀ iar cel tratat C₁.....C₆ cu variante în funcție de durata palierului și viteza de încălzire a probei.

Din analiza datelor prezentate în tabelul nr.10 se desprind o serie de concluzii care pot deveni foarte utile și în activitatea practică și anume :

- creșterea vitezei de încălzire a materialului conduce de regulă la ridicarea temperaturii efectului maxim așa cum rezultă din cazurile C₀, C₁ și C₂ ;

- mărirea duratei palierului de tratament termic are un efect deosebit asupra creșterii procentului de decarbonatare și a scăderii temperaturii descompunerii CaCO₃ ;

- în cazul alegerii unui palier adecvat, în cazul nostru o creștere de la două ore la patru ore, se obține decarbonatarea aproape totală începînd cu temperatura de 850°C ;

- timpul și temperatura de decarbonatare scad substanțial în funcție de cantitatea de CaCO₃ din probă, ceea ce dovedește că la tratament termic rețeaua a fost puternic labilizată și că CaCO₃ se găsește într-o stare mai reactivă decît inițial.

În diagrama din fig.35 și 36 se ilustrează dinamica procesului de decarbonatare la diferite temperaturi și în funcție de durata palierului precum și modul în care crește temperatura de decarbonatare în funcție de viteza de încălzire a materialului.

Se remarcă faptul că odată cu creșterea temperaturii de decarbonatare ca urmare a valorilor vitezei de încălzire a materialului, se reduce durata procesului reprezentată prin timpul intervalelor T₁ T₂ precum și T₁ și T₂ (fig.36).

Caracteristicile calcarului tratat termic în comparație cu etalonul

Nr. crt. probă	Tratament termic		Viteza de încălzire °C/min.	Decarbonatarea		Interval de temperatură T ₁ -T ₂ °C	Durata (min.)		CaCO ₃	Decarbonat tat prin tratament termic %
	Temp. °C	Palier h		Temp. efect. maxim T _M °C	T ₁ -T ₂		T _M -T ₂			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
C ₀			1000/100	720-1000	945	20	20	98,8		
			1000/50	620-920	962	16	3	98,8		
C ₁	800	2	1000/100	720-1000	935	20	10	90,2	8,7	
	800	2	1000/50	780-1000	975	11	3	90,2	8,7	
	800	4	1000/1600	720-960	905	17	5	39,7	59,2	
	800	4	1000/50	670-990	930	14	3	39,2	60,2	
C ₂	850	2	1000/100	740-1000	930	20	4	87,8	11,7	
	850	2	1000/25	750-1010	990	10	2	88,2	10,7	
	850	4	1000/100	700-780	750	6	2	2,9	96,0	
C ₃	900	2	1000/100	740-990	930	20	5	68,2	30,9	
	900	4	1000/100	680-790	755	7	3	2,4	95,8	
C ₄	950	2	1000/100	740-990	930	20	5	52,5	46,5	
	950	4	1000/100	670-780	750	6	3	2,2	96,7	

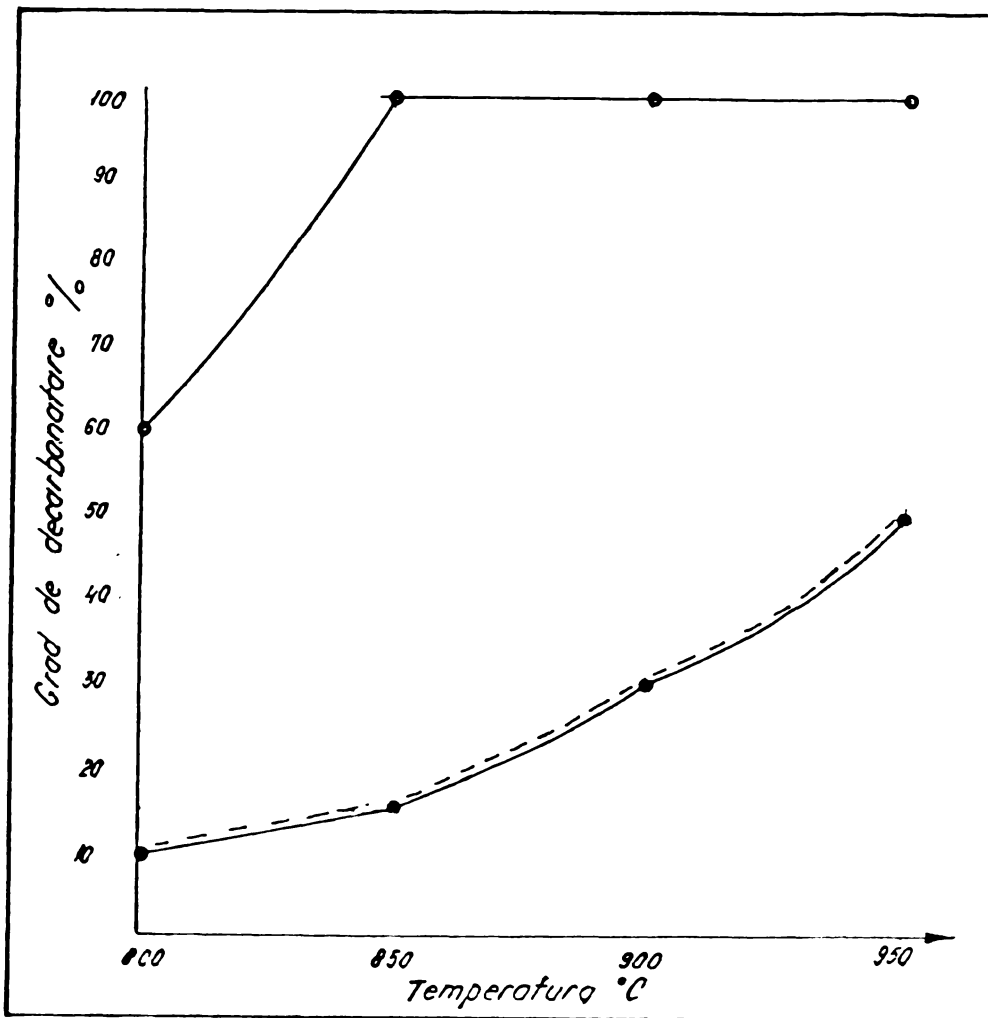
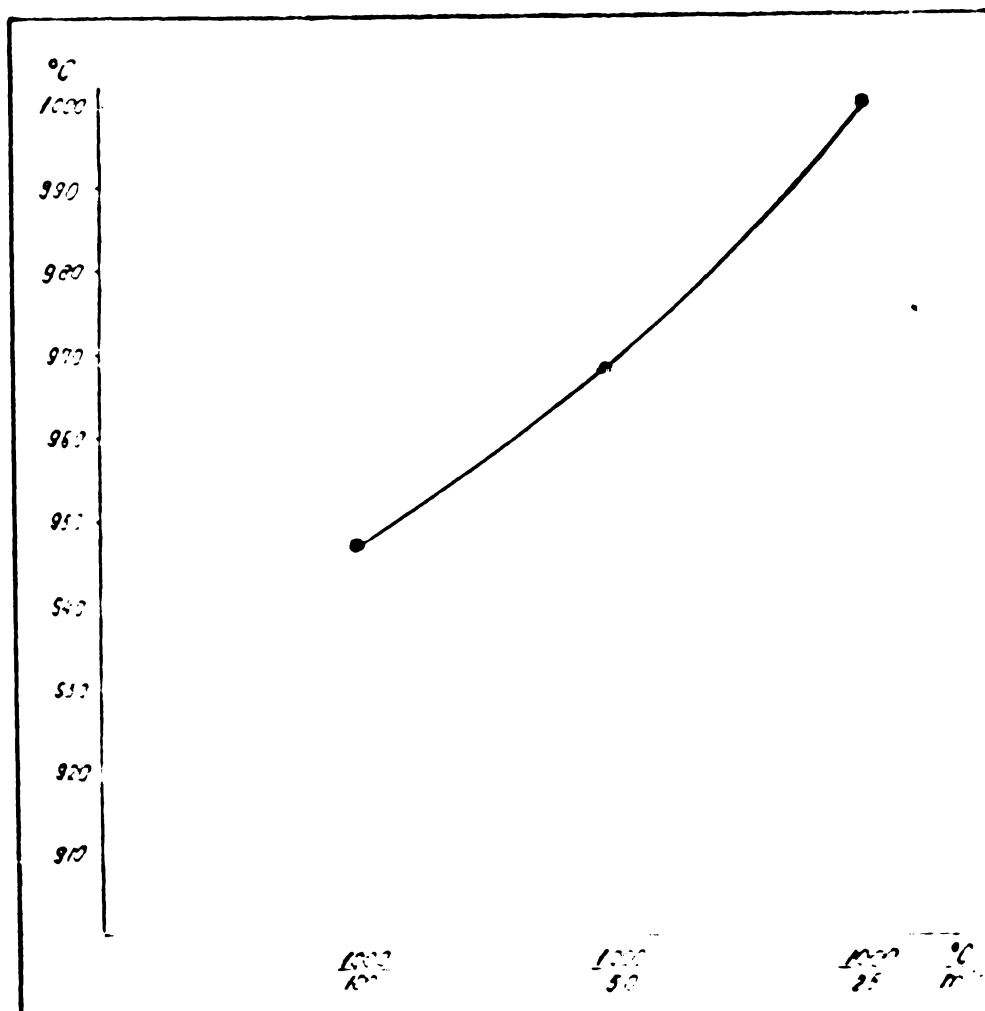


Fig.34. Dinamica procesului de decarbonatare a calcarului la diferite temperaturi și durate ale palierului.



--- palier 2 ore
 — palier 4 ore

Fig.35. Creșterea temperaturii de decarbonatare în funcție de viteza de încălzire a materialului.

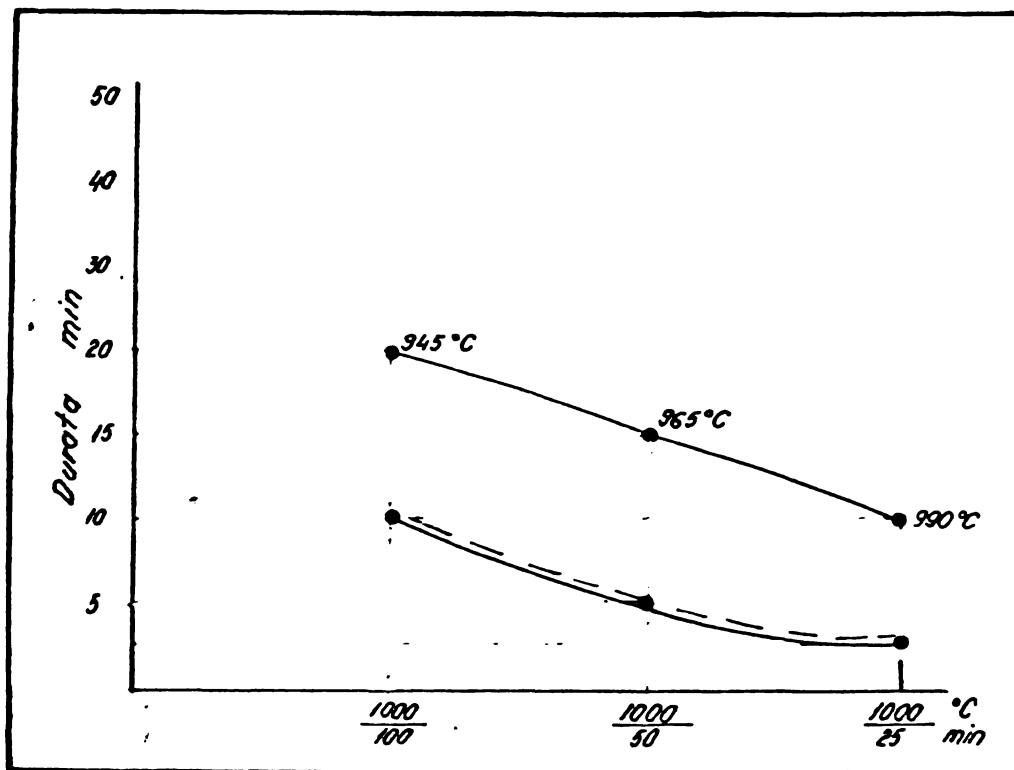


Fig. 36. Reducerea duratei procesului de decarbonatare în funcție de creșterea vitezei de încălzire a materialului.

———— interval $T_1 - T_2$
 - - - - - interval $T_M - T_2$

3. Pregătirea și caracteristicile amestecului de materii prime.

3.1. S-au pregătit amestecuri din materiile prime prezentate care au constituit etaloanele de bază în domeniile uzuale de fabricare a clincherului. Paralel cu aceste amestecuri de materii prime s-au preparat și rețetele în care componentul calcaros a fost introdus, tratat termic la diferite temperaturi și durate.

3.2. Compoziția oxidică a amestecului de materii prime în prima parte a experimentărilor s-a obținut în limite strânse în scopul eliminării unor influențe nedorite în caracteristicile clincherului și respectiv cimentului.

SiO ₂	13,42 - 13,48 %
Al ₂ O ₃	4,84 - 5,83 %
Fe ₂ O ₃	1,88 - 2,04 %
CaO	42,03 - 42,35 %
MgO	0,99 - 1,09 %

SO ₃	0,05 - 0,09 %
Na ₂ O	0,26 - 0,28 %
K ₂ O	0,81 - 0,85 %
TiO ₂	0,15 - 0,15 %
P.C.	34,64 - 35,05 %

3.3. Ca urmare a unor variații ne semnificative a compoziției oxidice a amestecului de materii prime, compoziția modulară și calcea standard a clincherului s-au înscris în domenii mici de variație și anume :

M _{Si}	1,90 - 2,00
M _{Al}	2,45 - 2,50
K _S	0,94 - 0,95

3.4. Amestecul de materii prime a fost măcinat în mori cu bile în două variante exprimată prin rezidii la măcinare pe sita 009 de 10 % și respectiv 20 %. S-au ales cele două variante, cu caracter mai mult informativ, deoarece subiectul tratat în lucrare și căile de rezolvare nu sînt determinate de finețea de măcinare a amestecului de materii prime în măsura în care această caracteristică se înscrie în domeniul uzual tehnologic pentru obținerea clincherului.

3.5. Pentru etapa finală a experimentărilor compoziția oxidică și modulară a amestecului de materii prime sînt prezentate în tabelul nr.11. Se constată că s-a reușit și de această dată să se lucreze la un nivel de abateri care să nu constituie sursa de evidență de influențe asupra caracteristicilor clincherului. Deoarece la experimentările preliminare s-a constatat o aplatizare a caracteristicilor fizico-mecanice ale cimentului la diferite rezidii la măcinare, ca urmare a creșterii activității oxidului de calciu, s-a menținut măcinarea amestecului de materii prime la finețea de 10 % și 20 % rezidii pe sita de 009(4900 och/cm²)

4. Arderea amestecului de materii prime și caracterizarea clincherelor obținute

4.1. Arderea amestecului de materii prime s-a realizat după diagrama din fig.37 cu mențiunea că în faza finală a lucrărilor temperatura de palier a fost de 1350°C față de 1450°C din faza inițială. Temperatura de 1350°C s-a stabilit după încercări care au confirmat că procesul de clincherizare se realizează cu scăderea temperaturii în funcție de gradul de activare a CaO.

Tabelul nr.11

Compoziția oxidică și modulară a amestecului de materii prime

Cărbol	Compoziția chimică %														Compoziția modulară			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P.C.	Total	O _{st}	M _{Si}	M _{Al}				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				
F	13,48	4,84	1,88	42,35	1,09	0,09	0,27	0,81	0,15	35,05	100,01	0,95	2,0	2,5				
P ₁	13,50	4,97	1,89	42,60	1,05	-	0,33	0,78	0,08	34,60	99,72	0,95	1,94	2,6				
P ₂	13,85	4,85	1,99	43,63	1,11	-	0,31	0,76	0,08	33,66	100,25	0,95	2,02	2,4				
	13,44	4,83	1,89	42,32	1,08	-	0,33	0,76	0,09	34,96	99,83	0,95	2,00	2,6				
P ₃	13,96	4,78	1,92	42,51	0,87	-	0,43	0,88	0,09	34,20	99,57	0,93	2,00	2,5				
	14,11	4,84	1,92	42,43	0,78	-	0,32	0,88	0,09	34,34	99,66	0,93	2,00	2,5				
	13,83	4,69	1,83	42,45	0,90	-	0,32	0,89	0,09	34,11	99,36	0,94	2,10	2,5				
	14,12	4,69	1,84	42,69	0,74	-	0,31	0,90	0,09	33,96	99,69	0,93	2,10	2,5				
	13,72	4,64	1,84	42,92	0,82	-	0,32	0,87	0,85	34,26	99,50	0,95	2,10	2,5				
	13,92	4,84	1,87	42,63	0,93	-	0,34	0,84	0,91	33,98	99,49	0,93	2,00	2,5				

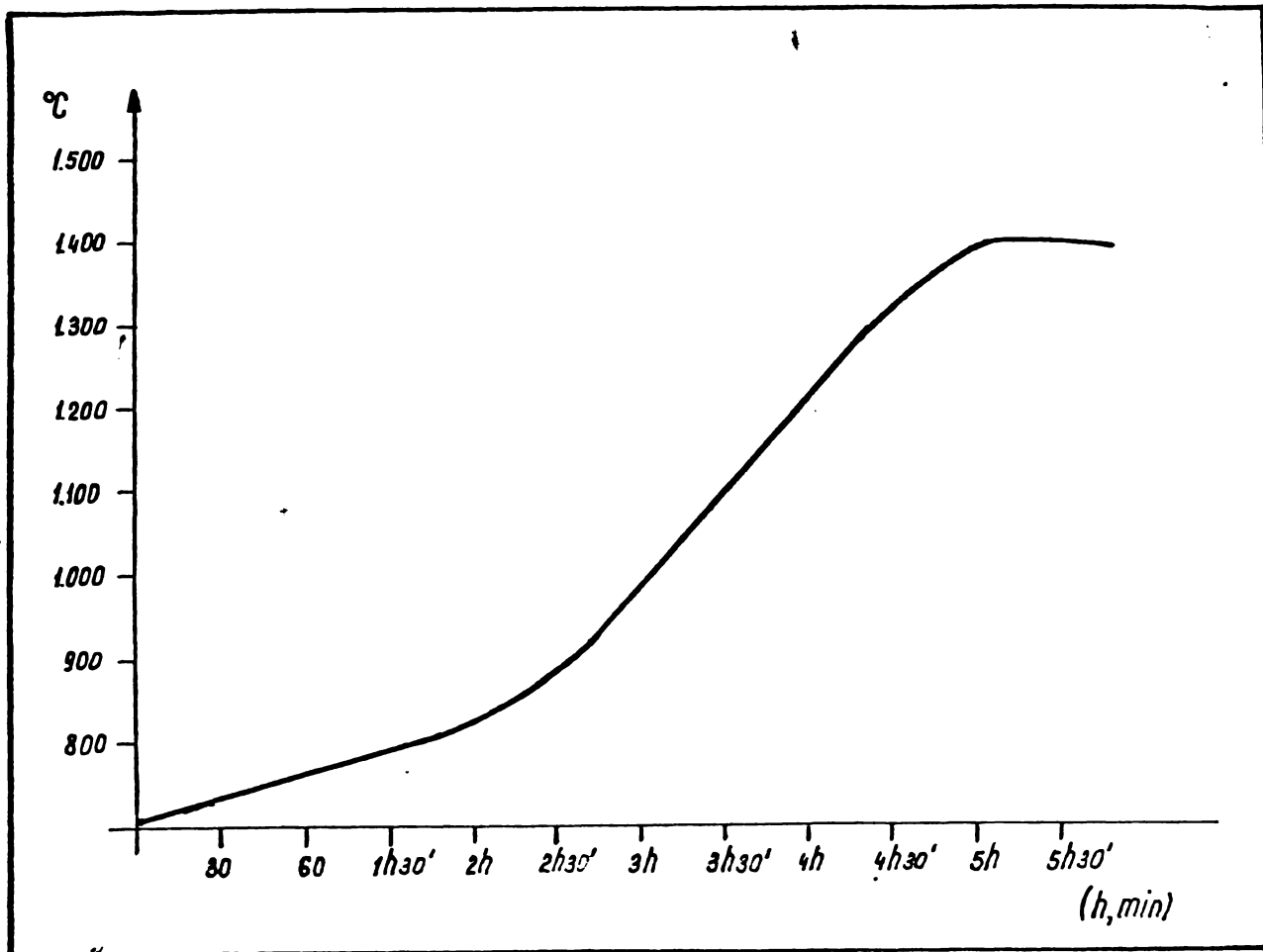


Fig. 37. Diagrama arderii amestecului de materii prime.

4.2. Compoziția mineralogică și modulară a clinchere-
lor obținute în faza inițială a lucrărilor sînt prezentate în
tabelul nr.12 cu mențiunea că constituenții mineralogici s-au
stabilit prin calcule după formulele lui Bogue. Notațiile se re-
feră la clincherul etalon (E) și la clincherele obținute cu calca-
re tratate termic la diferite temperaturi și durate (P) astfel :

P r o b ă	Tratament termic	
	t°C	h
P ₁	800	2
		4
P ₂	850	2
		4
P ₃	900	2
		4
P ₄	950	2
		4

Compoziția mineralogică și modulară a clincherelor
(etapa inițială)

Simbol probă	Tratament termic t°C/h	Compoziția mineralogică				Compoziția modulară		
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	K _s	M _{Si}	M _{Al}
E	-	55,70	17,84	11,14	9,39	0,96	2,30	1,96
P ₁	800/2	56,60	19,00	10,57	10,31	0,95	2,20	1,80
P ₂	850/2	56,55	17,62	12,58	10,27	0,95	2,10	2,00
P ₃	900/2	56,40	18,18	11,12	9,74	0,95	2,30	1,90
P ₄	950/2	56,85	17,53	10,88	10,31	0,95	2,20	1,84

4.3. Compoziția oxidică, mineralogică și modulară a clincherelor realizate în etapa finală de cercetare se prezintă în tabelul nr.13. Compoziția mineralogică, ca și în cazul precedent, este calculată după formulele lui Bogue. Se mențin a celeași notații adică clincherul etalon fără tratament termic al calcarului (E) și clincherele la care calcarul a fost tratat termic la diferite temperaturi și durate (P).

P r o b a	tratament termic	
	t°C	h
P ₁	800	2
P ₂	850	2
		4
P ₃	900	1
		2
		4

Se constată diferențe în comparație cu datele anterioare (4.2) tratamentul termic al calcarului efectuându-se în proporții sporite în zona de temperaturi mai ridicate când s-au obținut cele mai bune rezultate ca urmare a gradului de activitate mai ridicat al oxidului de calciu.

4.3.1. Pe perioada clincherizării au fost extrase probe la diferite temperaturi și s-au determinat atât conținutul în CaO_L cât și constituienții mineralogici prin analiză RX. În toate cazurile temperatura finală de clincherizare a fost de 1350°C cu un palier de 45 minute.

Datele determinărilor sînt înscrise în tabelul nr.14. Din analiza acestor determinări, prin compararea datelor obținute la probele etalon cu cele la care s-a utilizat calcar tratat termic se deduc

Compoziția oxidică, mineralogică și modulară a clincherelor.

Simbol	Compoziția chimică										Comp. modulară				Comp. mineralogică			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Total	CaO _L	O _{st}	M _{Al}	M _{Si}	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
F	1,15	20,23	7,27	2,91	65,15	1,75	0,10	0,38	0,30	100,6	1,90	0,95	2,5	2,0	51,12	19,30	14,35	8,8
	1,12	20,51	7,45	2,98	65,00	1,68	urme	0,37	0,30	100,01	2,00	0,94	2,5	2,1	48,87	20,95	14,72	9,6
P ¹	0,93	20,77	7,26	3,08	66,41	1,95	0,15	0,44	0,25	100,04	1,70	0,94	2,4	2,0	51,55	18,08	14,03	9,3
	0,66	20,84	7,65	2,84	66,41	1,69	0,19	0,44	0,25	100,5	1,80	0,94	2,6	2,0	48,78	22,62	15,30	8,9
	1,07	20,30	7,30	3,02	65,60	1,08	0,26	0,43	0,50	100,2	1,68	0,95	2,4	1,9	53,37	17,42	14,73	9,2
	1,24	20,40	7,25	3,16	65,70	1,01	0,10	0,43	0,73	100,3	1,79	0,96	2,3	1,9	53,66	17,34	13,87	9,6
P ²	2,83	20,14	6,85	3,01	64,10	1,63	0,16	0,45	0,52	100,1	1,20	0,96	2,3	2,9	53,95	14,92	13,07	9,1
	0,86	20,30	7,56	3,04	65,45	1,68	0,12	0,45	0,53	100,2	2,28	0,95	2,5	1,9	50,65	18,84	14,65	9,2
	0,62	21,72	6,74	3,00	65,40	1,27	0,06	0,60	0,42	100,0	0,66	0,94	2,3	2,2	53,80	20,25	12,72	9,1
	0,47	21,65	7,07	2,91	64,65	1,50	0,12	0,60	0,49	99,72	1,76	0,92	2,4	2,1	47,30	25,66	13,82	8,8
	0,92	21,03	7,13	2,95	66,63	0,18	0,14	0,66	0,60	100,19	0,33	0,96	2,5	2,1	59,23	15,23	13,91	8,9
	0,16	21,75	7,57	2,87	66,29	1,95	0,16	0,65	0,48	99,69	0,50	0,93	2,6	2,1	48,24	25,85	15,55	8,1
	0,20	20,87	7,04	2,79	65,56	1,98	-	0,58	0,26	99,52	0,32	0,96	2,5	2,1	58,21	15,46	13,94	8,4
	0,31	21,26	7,22	2,80	65,22	1,50	0,15	0,60	0,46	99,63	0,27	0,95	2,5	2,1	52,49	20,95	14,40	8,5

Tabelul nr.14

Analize succesive ale clincherelor obținute
la diferite temperaturi intermediare.

Simbol	Temp.de palier °C	Durata palier min.	Temp.de prelev. probe °C	CaO _L %	Constituenți mineralogici					
					C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF		
1	2	3	4	5	6	7	8	9		
F	1350	45	1250	8,9	30	45	15	5		
			1300	5,48	30	45	15	5		
			1350 _i	2,39	40	35	15	5		
			1350 _f	1,90	50	25	15	5		
	1250	45	1250	11,99	30	45	15	5		
			1300	5,46	30	45	15	5		
			1350 _i	3,90	35	40	15	5		
			1350 _f	2,00	45	35	15	5		
	P ₁	1350	45	1300	5,04	35	30	15	5	
				1350 _i	2,94	45	30	20	5	
				1350 _f	1,70	55	25	15	5	
		1300	45	1300	6,15	35	30	15	5	
				1350 _i	3,56	45	30	20	5	
				1350 _f	1,80	55	25	15	5	
		P ₂	1350	45	1300	3,42	45	25	15	5
					1350 _i	2,46	55	20	15	5
1350 _f					1,68	55	20	15	5	
1300			45	1300	4,24	25	45	15	5	
				1350 _i	3,20	55	20	15	5	
				1350 _f	1,79	55	15-20	15	5	
1300	45		1300	-	-	-	-	-		
			1350 _i	-	30	40	15	5		
			1350 _f	1,20	55	15-20	15-20	5		

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			1300	-	-	-	-	-
			1350 _i	-	35	30	15-20	5
			1350 _f	2,28	55	20	15-20	5
P ₃	1350	45	1300	2,63	40-45	30-35	15-20	5
			1350 _i	0,83	45	30	15-20	5
			1350 _f	0,66	55-60	20	15-20	5
			1300	5,05	35-40	40	15-20	5
			1350 _i	2,94	45	30	15-20	5
			1350 _f	1,76	55	20	15-20	5
			1300	2,83	25	40	15-20	5
			1350 _i	1,39	45	35	15-20	5
			1350 _f	0,33	55-58	20	15-20	5
			1300	4,70	30	40	15	5
			1350 _i	1,47	45	25-30	15-20	5
			1350 _f	0,50	45-50	30-35	15-20	5
			1300	2,52	40	35	15-20	5
			1350 _i	2,04	45-50	25-30	15-20	5
			1350 _f	0,32	55	15-20	15-20	5
			1300	2,94	30	40	15-20	5
			1350 _i	1,76	40	35	15-20	5
			1350 _f	0,27	60	20	15-20	5

următoarele concluzii :

- conținutul în CaO_L la aceeași temperatură de clincherizare scade succesiv cu creșterea temperaturii și duratei tratamentului termic al calcarului (fig.38)

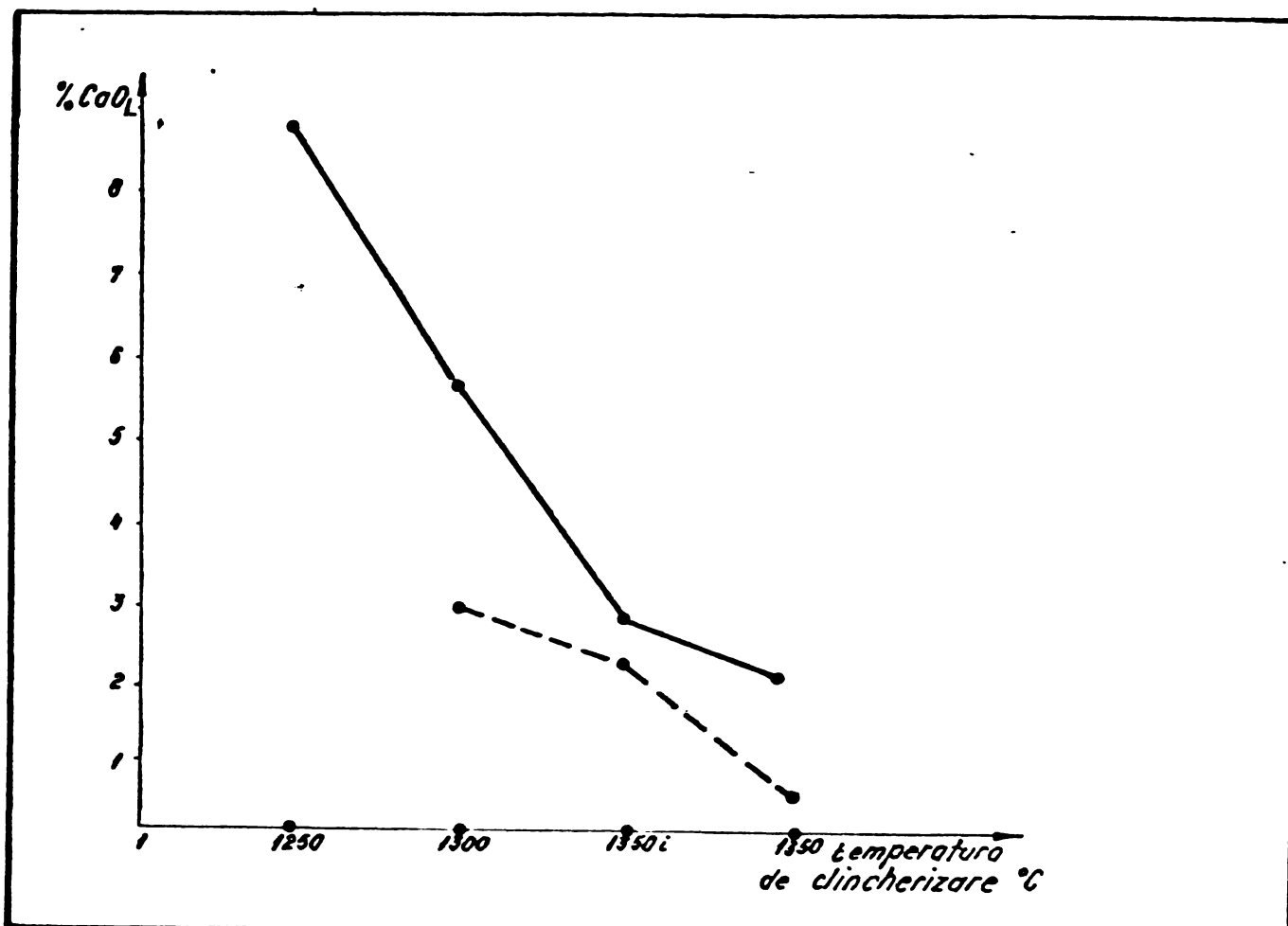


Fig.38. Scăderea conținutului în CaO_L în funcție de temperatura și durata tratamentului termic al calcarului.

- proba etalon
- proba realizată cu calcar tratat la 900°C timp de 4 ore.

- la temperaturi mai ridicate și durate mai lungi ale tratamentului termic al calcarului, procesul de clincherizare este aproape încheiat la 1350°C fără să mai fie necesară menținerea palierului de 45 minute.

4.3.2. Pe parcursul formării constituenților mineralogici ai clincherului s-a exprimat ponderea CaO în compoziția acestora, constatându-se o creștere continuă a acesteia în cazul componentului cel mai valoros al clincherului, silicatul tricalcic (C_3S) așa cum rezultă din tabelul nr.15. Valorile cele mai reprezentative arată că de la o pondere a CaO în C_3S de 33,16-36,84 în cazul clincherului etalon s-a ajuns la 40,52-44,21 în clincherole la care

calcarul a fost tratat termic la diferite temperaturi și durate de timp cu o singură excepție în cadrul probei P₃ care trebuie considerată un accident al condițiilor de lucru din laborator.

4.3.3. Gradul de legare al CaO a fost exprimat prin raportul $K = \frac{\text{CaO legat}}{\text{CaO total}}$ în diferite stadii ale procesului de clincherizare atât pentru probele etalon cât și pentru probele la care calcarul a fost tratat termic iar datele obținute au fost înscrise în tabelul nr.15. Se constată că de la valori ale lui $K = 0,9713-0,9717$ în cazul clincherului etalon se ajunge la $K = 0,9943-0,9962$ în cazul probei P₃ luate la temperatura finală de clincherizare de 1350°C. Se observă de asemenea că la temperatura de 1350°C fără palier, unele valori ale lui K în cazul probei P₃ sînt superioare celor înregistrate pe proba etalon E, chiar la temperatura de 1350°C cu palier de 45 minute.

4.4. Prin tratarea termică a calcarului a crescut reactivitatea amestecului de materii prime precum și aptitudinea la ardere afirmată susținută prin următoarele elemente :

- S-au realizat clinchere la temperaturi de 1350°C, în unele cazuri chiar eliminîndu-se palierul de 45 min. dintr-un amestec de materii prime pentru care în mod obișnuit, operația de clincherizare se realizează la 1450°C,

- Silicatul tricalcic (C₃S) s-a format la temperaturi mai scăzute în proporții crescute, iar clincherele obținute au întrunit toate caracteristicile unor produse de calitate.

- Raportul $K = \frac{\text{CaO legat}}{\text{CaO total}}$ are valori mai mari în cazul amestecului de materii primă la care calcarul a fost tratat termic în comparație cu proba etalon,

- La temperaturile finale de tratare a calcarului, procesul de clincherizare nu a mai fost influențat negativ de finețea amestecului de materii prime, rezultatele exprimate prin CaO liber, raportul K, % C₃S fiind similare în cazul reziduiilor amestecului de materii prime de 10 % și respectiv 20 % pe șita 009.

5. Caracterizarea cimenturilor

5.1. Cimenturile din prima etapă au fost realizate cu calcare tratate termic la diferite temperaturi și durate. Clincherele de bază au avut compoziții mineralogice apropiate, iar la realizarea cimenturilor s-a urmărit ca parametrii care influențează caracteristicile acestora să fie cât mai constanți, cum este cazul fineții la măcinare exprimată prin suprafață specifică și rezidii pe sitele de 900, 4500 și 10.000 och/cm².

Ponderea CaO în constituenții mineralogici și clincherului în funcție de nivelul de tratare termică a calcarului și la diferite temperaturi.

Simbol	Temp. de palier °C	Durata palier min.	Temp. de prelevare probe °C	CaO legat în :						
				C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			
F	1350	45	1250	22,10	29,30	9,33	2,30			
			1300	22,10	29,30	9,33	2,30			
			1350 _i	29,47	22,79	9,33	2,30			
			1350 _f	36,84	16,28	9,33	2,30			
			1250	22,10	29,30	9,33	2,30			
			1300	22,10	29,30	9,33	2,30			
			1350 _i	25,79	26,05	9,33	2,30			
			1350 _f	33,16	22,79	9,33	2,30			
			P ₁	1350	45	1300	25,79	19,54	9,33	2,30
						1350 _i	33,16	19,54	12,44	2,30
						1350 _f	40,52	16,28	9,33	2,30
						1300	25,79	19,54	9,33	2,30
1350 _i	33,16	19,54				12,44	2,30			
1350 _f	40,52	16,28				9,33	2,30			
P ₂	1350	45	1300	33,16	16,28	9,33	2,30			
			1350 _i	40,52	13,02	9,33	2,30			
			1350 _f	40,52	13,02	9,33	2,30			
			1300	18,42	29,30	9,33	2,30			
			1350 _i	40,52	13,02	9,33	2,30			
			1350 _f	40,52	11,40	9,33	2,30			
			1300	-	-	-	-			
			1350 _i	22,10	19,52	9,33	2,30			
			1350 _f	40,52	13,02	9,33	2,30			
			1300	-	-	-	-			
			1350 _i	25,79	19,52	9,33	2,30			
			1350 _f	40,52	13,02	9,33	2,30			

1	2	3	4	5	6	7	8
P ₃	1350	45	1300	31,33	21,16	10,89	2,30
			1350 _i	33,16	19,54	10,89	2,30
			<u>1350_f</u>	<u>42,37</u>	<u>13,02</u>	<u>10,89</u>	<u>2,30</u>
			1300	27,63	26,05	10,89	2,30
			1350 _i	33,16	19,54	10,89	2,30
			<u>1350_f</u>	<u>40,52</u>	<u>13,02</u>	<u>10,89</u>	<u>2,30</u>
			1300	18,42	26,05	10,89	2,30
			1350 _i	33,16	22,79	10,89	2,30
			<u>1350_f</u>	<u>41,63</u>	<u>13,02</u>	<u>10,89</u>	<u>2,30</u>
			1300	22,10	26,05	9,33	2,30
			1350 _i	33,16	17,91	10,89	2,30
			<u>1350_f</u>	<u>35,00</u>	<u>21,16</u>	<u>10,89</u>	<u>2,30</u>
			1300	22,10	26,05	10,89	2,30
			1350 _i	22,47	22,79	10,89	2,30
			<u>1350_f</u>	<u>44,21</u>	<u>13,02</u>	<u>10,89</u>	<u>2,30</u>
			1300	25,79	26,05	10,89	2,30
			1350 _i	33,16	19,54	10,89	2,30
			<u>1350_f</u>	<u>40,52</u>	<u>13,02</u>	<u>10,89</u>	<u>2,30</u>

Caracteristicile acestor cimenturi sînt prezentate în tabelul nr.16

Din analiza rezistențelor fizico-mecanice se desprind următoarele concluzii :

- creșterea rezistențelor fizico-mecanice în cazul utilizării calcarului tratat termic în amestecul de materii prime în comparație cu rezultatele obținute pe probele etalon ;

- un grupaj al rezultatelor obținute în ceea ce privește rezistențele fizico-mecanice pentru cazul utilizării în amestecul de materii prime a calcarului tratat termic la 800° , 850°C (2 și 4 ore) și 900°C (2 ore) și altul pentru tratamente termice de 900°C (4 ore) și 950°C (2 și 4 ore) cu cele mai bune rezultate ;

- creșteri spectaculoase a rezistențelor fizico-mecanice la termene scurte de aproape 3 ori la o zi mai ales în cazul folosirii calcarului tratat termic la temperaturi de 900°C (4 ore) și 950°C (2 și 4 ore) în comparație cu probele etalon, mai evidente în cazul încercărilor la compresiune;

În fig. 40 sînt prezentate unele cazuri comparate cu rezistențele fizico-mecanice obținute pe cimentul etalon.

5.2. Considerațiile generale arătate la cimenturile obținute în etapa inițială se mențin și în etapa finală, rezistențele fizico-mecanice, determinate pe mortare plastice și anume : (tabel nr.17),

- rezistențe fizico-mecanice superioare în cazul clincherelor obținute din materii prime, la care calcarul a fost tratat termic, în comparație cu probele etalon;

- se menține grupajul mărcilor superioare într-un anumit domeniu de tratare termică a calcarului și în cazul în speță la temperatura de 900°C .

5.2.1. Deși procesul de clincherizare s-a realizat la o temperatură mai mică cu 100°C , în comparație cu etapa inițială, s-au obținut mărci similare de ciment, dar în domeniul celor mai ridicate temperaturi ale tratamentului termic, astfel în domeniul temperaturilor de tratament termic al calcarului de 800 și 850°C rezistențele fizico-mecanice ale cimenturilor obținute în etapa finală sînt mai mici decît în cazul etapei inițiale. La temperatura de 900°C eventualele diferențe în ceea ce privește valoarea rezistențelor fizico-mecanice se datoresc numai factorilor de influență de altă natură.

Gradul de legare a CaO exprimat prin raportul $K = \frac{\text{CaO legat}}{\text{CaO total}}$

Simbol	Temp.de palier °C	Durata palier min.	Temp.de prelevare °C	$K = \frac{\text{CaO legat}}{\text{CaO total}}$			
E	1350	45	1250	0,8754			
			1300	0,9200			
			1350 _i	0,9639			
			1350 _f	0,9717			
			1250	0,8515			
			1300	0,9203			
			1350 _i	0,9421			
			1350 _f	0,9713			
			P ₁	1350	45	1300	0,9187
						1350 _i	0,9582
1350 _f	0,9758						
1300	0,9026						
1350 _i	0,9499						
1350 _f	0,9744						
P ₂	1350	45				1300	0,9470
						1350 _i	0,9636
			1350 _f	0,9749			
			1300	0,9333			
			1350 _i	0,9532			
			1350 _f	0,9726			
			1300				
			1350 _i				
			1350 _f	0,9819			
			1300				
1350 _i							
1350 _f	0,9650						
P ₃	1350	45	1300	0,9615			
			1350 _i	0,9876			
			1350 _f	0,9905			
			1300	0,9298			
			1350 _i	0,9573			
			1350 _f	0,9743			
			1300	0,9532			
			1350 _i	0,9803			
			1350 _f	0,9952			
			1300	0,9272			
			1350 _i	0,9350			
			1350 _f	0,9928			
			1300	0,9543			
			1350 _i	0,9738			
1350 _f	0,9962						

Caracterizările cimenturilor (etapa inițială)

Simb. Trat. pro- bă.	Trat. ter- ric toc	Supr. specif. cm ² /g	Rezidii %		Rezistențe fizico-mecanice daN/cm ²										
			900	4900 10000	Incovoiere - zile			Compresivne - zile							
			1	2	3	7	28	1	2	3	7	28			
F		3000	0,08	0,88	7,60	11,50	20,20	34,60	50,20	60,50	49	84	166	257	362
		2100	0,20	0,80	8,60	13,20	27,00	40,00	55,80	63,60	66	157	229	301	411
F ₁	800/2	2910	0,10	0,80	0,82	14,30	30,40	46,10	57,50	69,30	56	126	213	322	441
		3060	0,08	0,50	4,80	23,20	43,20	56,70	71,00	81,40	27	165	267	344	485
	800/4	3050	0,10	1,00	8,80	12,50	27,30	41,40	59,90	68,70	54	127	205	341	468
F ₂	850/2	3025	0,20	1,20	10,00	18,70	28,80	43,40	61,20	72,40	66	164	232	344	445
	850/4	2925	0,20	1,30	10,00	19,70	34,80	48,60	60,80	78,20	73	171	250	355	488
F ₃	900/2	3042	0,08	0,80	8,80	25,00	39,60	45,20	64,70	83,10	124	236	298	393	456
			0,08	0,50	8,00	26,20	43,00	49,70	62,10	82,80	122	243	299	388	459
	900/4	3120	0,09	0,32	8,86	28,20	48,30	52,60	67,00	88,40	169	241	302	392	573
			0,09	0,40	8,20	25,20	45,00	56,10	67,18	86,20	158	246	295	400	543
F ₄	950/2	2950	0,09	0,70	6,00	25,00	46,50	56,70	69,00	84,10	188	253	322	444	583
		3000	0,20	1,00	5,60	24,70	42,6	52,60	68,80	85,80	172	238	310	454	567
	950/4	3000	0,20	0,80	9,20	32,20	50,00	56,80	68,70	83,90	181	280	325	450	576
		2950	0,08	0,60	6,10	33,30	44,50	56,80	72,00	91,00	168	221	289	439	591

Caracteristicile cimenturilor (etapa finală)

Simbol probă	Tratament termic t°C/h	Suprafața specifică cm ² /g	Reziduu %		Resistențe fizico-mecanice daN/cm ²									
			900	4900	10000	Incovoiere - zile		Compresiune - zile						
						2	7	28	2	7	28	2	7	28
E	-	3015	0,0	0,8	4,2	31,2	49,2	61,9	112	236	382			
		3000	0,0	0,7	4,0	30,8	46,3	62,8	118	242	396			
P ₁	800/2	3025	0,1	1,0	4,2	40,9	59,2	67,2	162	280	402			
		3080	0,1	1,0	5,2	39,6	56,8	65,6	154	285	398			
P ₂	850/2	3000	0,0	0,7	3,8	43,0	63,7	73,3	152	293	410			
		3000	0,1	2,0	5,0	38,1	62,8	72,2	142	284	402			
		2950	0,0	2,0	5,0	44,0	69,0	81,1	191	295	420			
		2060	0,0	2,2	6,7	44,6	62,3	72,4	176	291	415			
P ₃	900/1	2950	0,0	0,8	3,8	37,6	67,9	87,8	198	359	488			
		5000	0,0	0,2	1,1	54,3	72,7	82,7	223	385	521			
		3000	0,0	0,6	4,6	37,7	67,3	74,7	189	317	477			
		4960	0,0	0,2	1,0	55,6	79,4	80,5	231	362	479			
	900/2	3030	0,0	0,6	4,0	39,0	64,3	77,4	191	376	524			
		4960	0,0	0,2	1,0	60,0	75,6	82,1	256	420	597			
		3000	0,0	0,7	4,0	37,8	65,6	78,3	185	366	518			
		5061	0,0	0,4	1,1	52,2	69,7	82,2	267	390	547			
900/4	2980	0,1	1,6	5,2	42,9	71,2	89,8	196	421	615				
	4930	0,0	0,2	0,2	61,4	80,2	90,3	285	510	610				
	2940	0,0	1,0	4,4	44,0	71,3	87,2	188	385	580				
	4960	0,0	0,6	1,4	59,1	77,1	90,0	263	491	605				

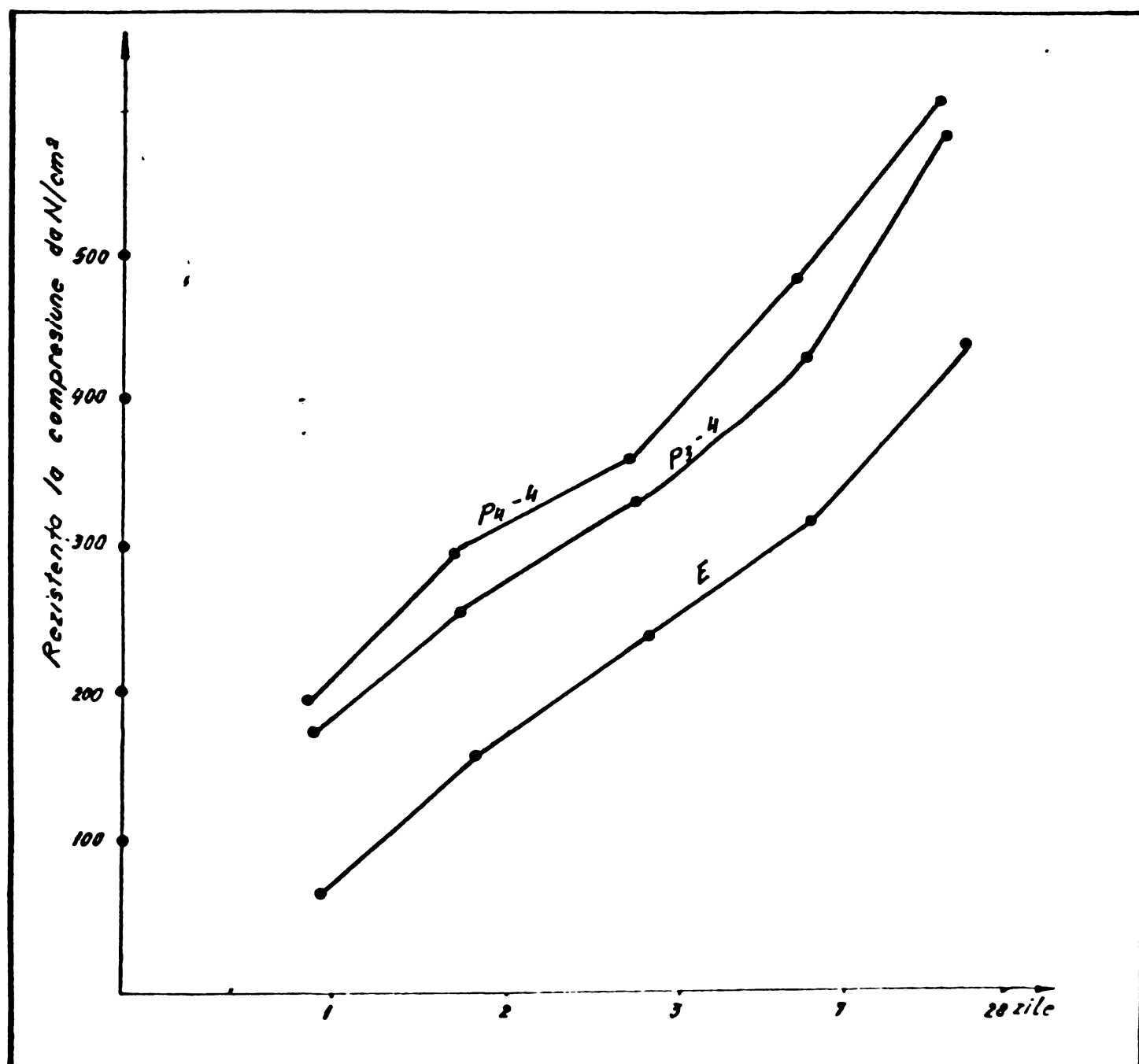


Fig. 40. Influența utilizării calcarului tratat termic în amestecul de materii prime asupra rezistențelor la compresiune a cimenturilor.

5.2.2. În cazul temperaturilor de 900°C ale tratamentului termic al calcarului, cimenturile au fost măcinate în paralel la două suprafețe specifice aproximativ la $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ și $5000\text{ cm}^2/\text{g}$.

Din interpretarea valorilor rezistențelor fizico-mecanice se observă în general că nu a fost influențată marca cimenturilor, dar că la termene scurte se obțin creșteri importante ale acestora. (fig. 41).

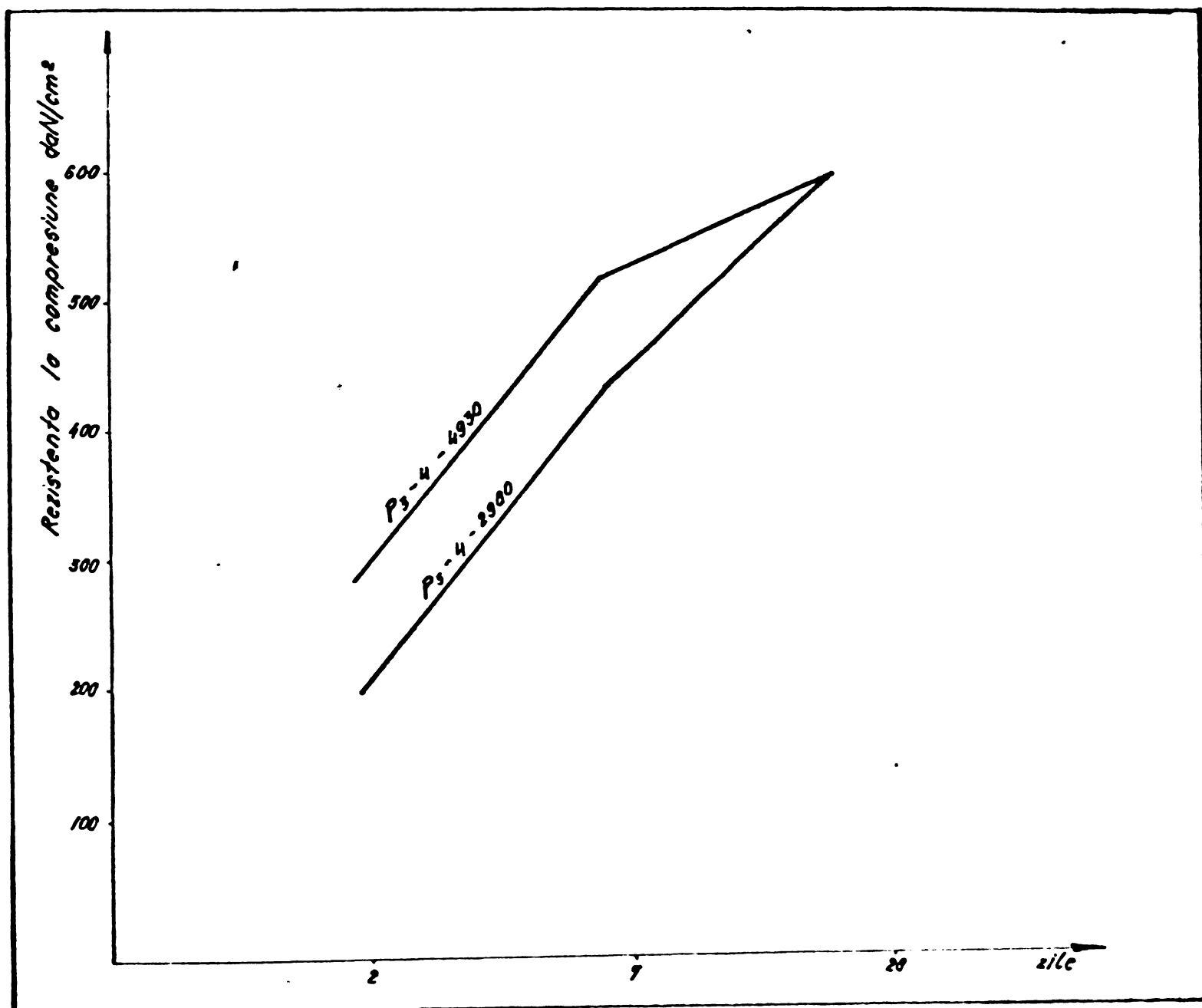


Fig. 41. Variația rezistențelor fizico-mecanice (compresiune) la diferite suprafețe specifice de măcinare a cimentului.

6. Domaniul optim tehnologic al procesului de decarbonatare

6.1. Procesele de formare a constituenților mineralogici în clincher au loc pe seama "consumului" de CaO ceea ce demonstrează marea importanță a felului în care se găsește acest constituenț, în ceea ce privește reactivitatea. Microfotografia din fig. 42 care reprezintă o secțiune într-un clincher industrial arată o regiune de CaO intrată în reacție cu zonele învecinate bogate în belit și obținerea pe această cale a alitului (30).

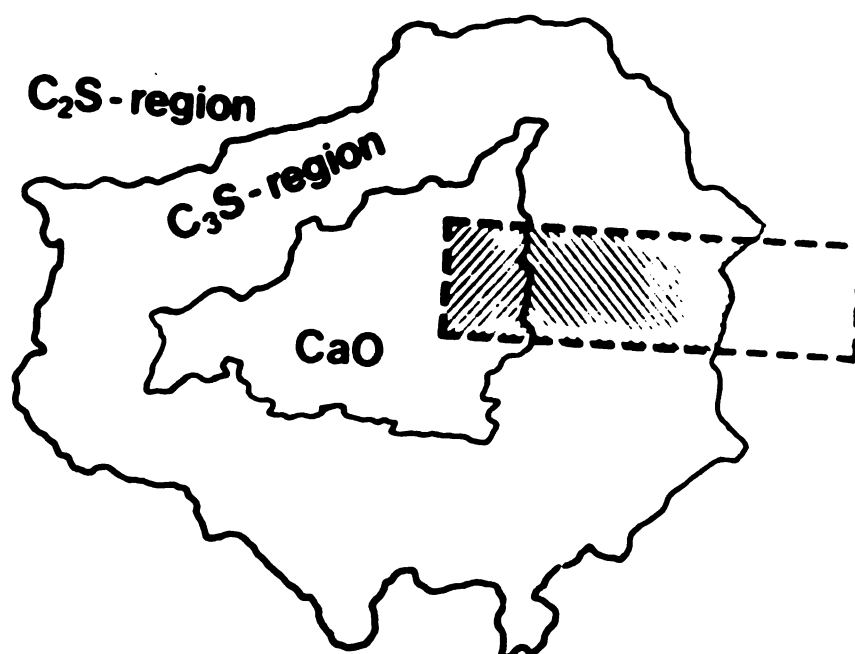
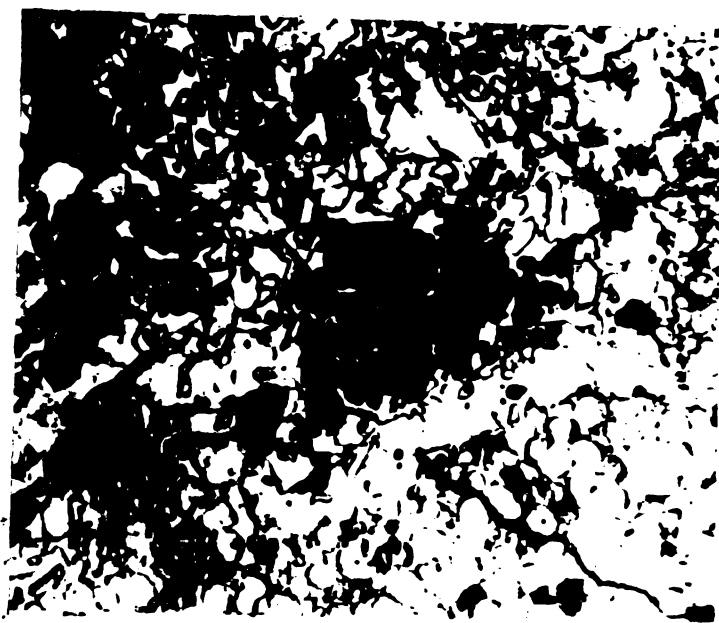


Fig. 42. Microfotografia unui clincher industrial în care CaO reacționează în zonele învecinate de belit și formează o zonă de alit.

Dinamica procesului în detaliu se reprezintă în fig.43.

La începutul reacției regiunile R_1 și R_2 intrate în reacție corespunzătoare regiunii calcei și belitului sînt în contact de-a lungul unei interfețe plane, după care la interfața sa interpune un strat foarte subțire de alit notat cu P. Odată cu continuarea încălzirii granițele dintre componenți se schimbă prin reducerea suprafețelor R_1 și R_2 și creșterea suprafeței P care reprezintă

formarea alitului.

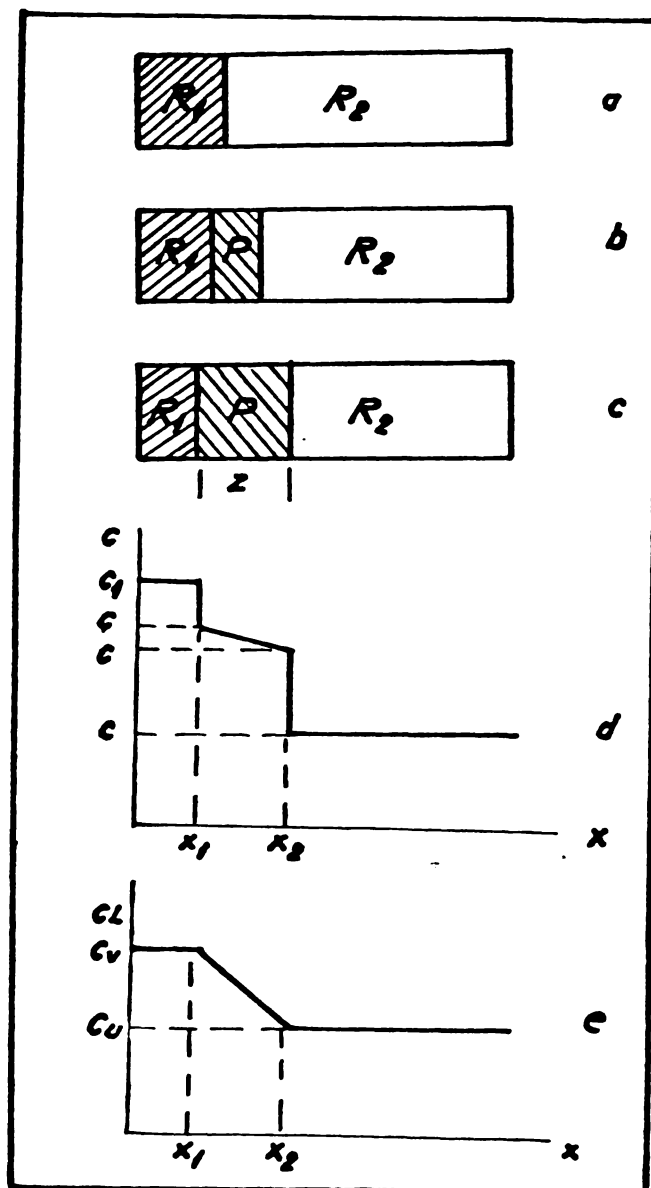


Fig. 43. Dinamica procesului de reacție CaO - belit - alit în care R_1, R_2 și P reprezintă calcea, belitul și respectiv alitul.

6.2. Se poate afirma fără rezerve că în ceea ce privește fabricarea cimentului, procedeul uscat cu schimbător de căldură în suspensie este în exclusivitate acceptat pe plan mondial. În fig. 44 se vede un cuptor rotativ echipat cu schimbător de căldură în suspensie cu patru trepte cu prezentarea fluxului de gaze și făină în condițiile de temperatură realizată pe fiecare ciclon în parte.

6.3. În trecutul nu prea îndepărtat, mai ales în Japonia, au existat linii tehnologice pentru producerea clincherului care utilizau calcarul sub formă de CaO.

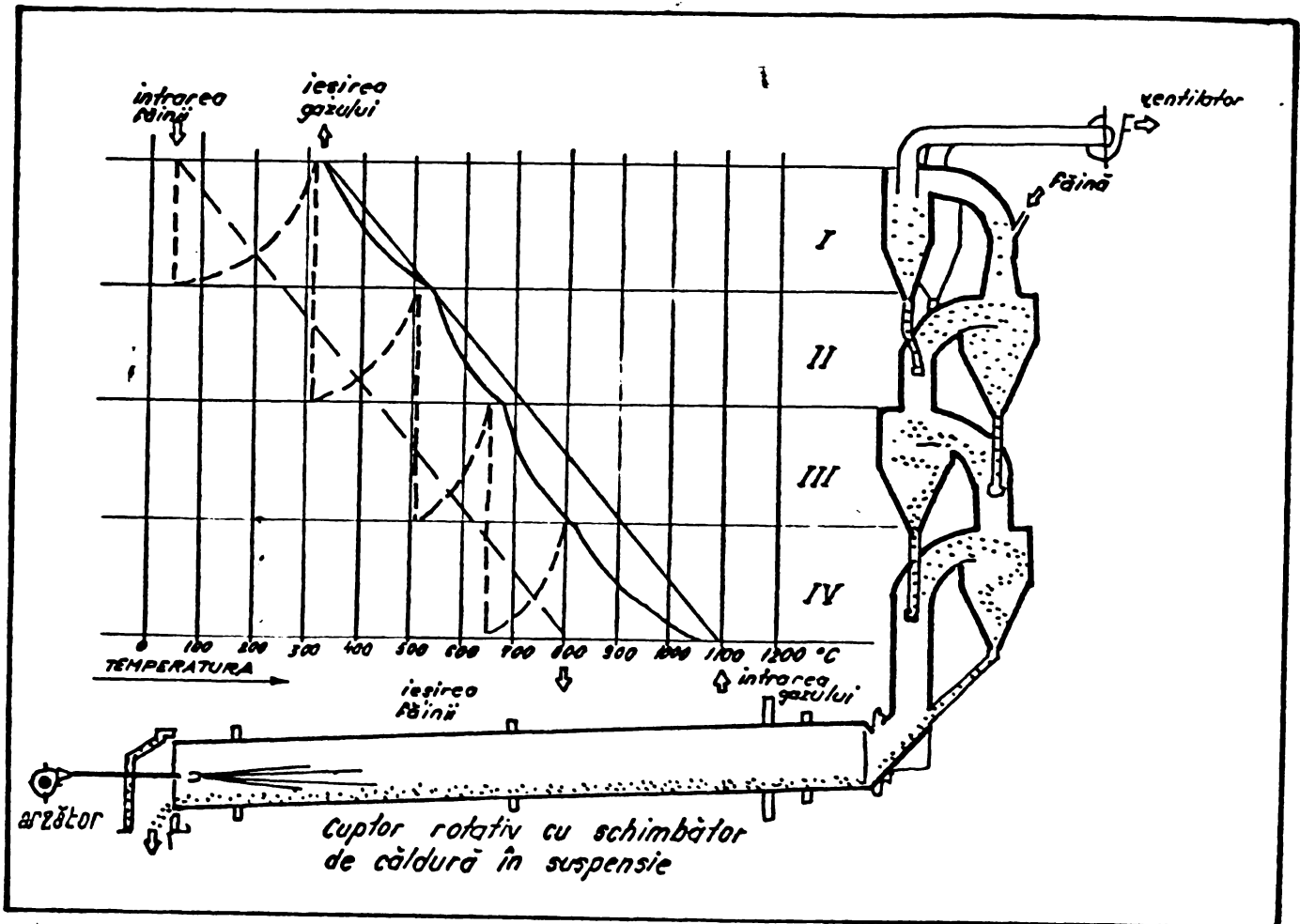


Fig.44.Cuptor rotativ cu schimbător de căldură în suspensie.

Acest procedeu permitea să se obțină CaO sub forma cea mai reactivă și în consecință să se înregistreze tehnologic efectele enumerate în lucrarea de față. Ca urmare a creșterii capacităților de producție procedeu respectiv a dispărut, tendința maximă fiind către procedeu uscat cu schimbătoare de căldură în suspensie.

În prezent procedeu uscat cu schimbătoare de căldură în suspensie și s-a adus o perfecționare radicală prin echiparea lui cu precalcinător. Această perfecționare tehnică permite ca o parte din combustibil să fie ars în calcinator în proporții diferite și anume de aprox. 30 % în cazul prelevării aerului de combustie de la răcitor și transportul prin cuptor și de cca. 65 % în cazul prelevării aerului de combustie de la răcitor sau din mediul ambiant și transportul lui prin exteriorul cuptorului. În acest caz gradul de decarbonare al amestecului de materii prime la intrarea în cuptorul rotativ, în funcție de proporția debitului de combustibil până la 90-95% și chiar încep să aibă loc reacții în faza solidă. Procedeu permite deci să se obțină CaO la temperaturi la care reactivitatea lui este de vîrf iar reacțiile de formare a constituenților să se petreacă cu viteze mai mari, eliminîndu-se posibilitatea de structurare

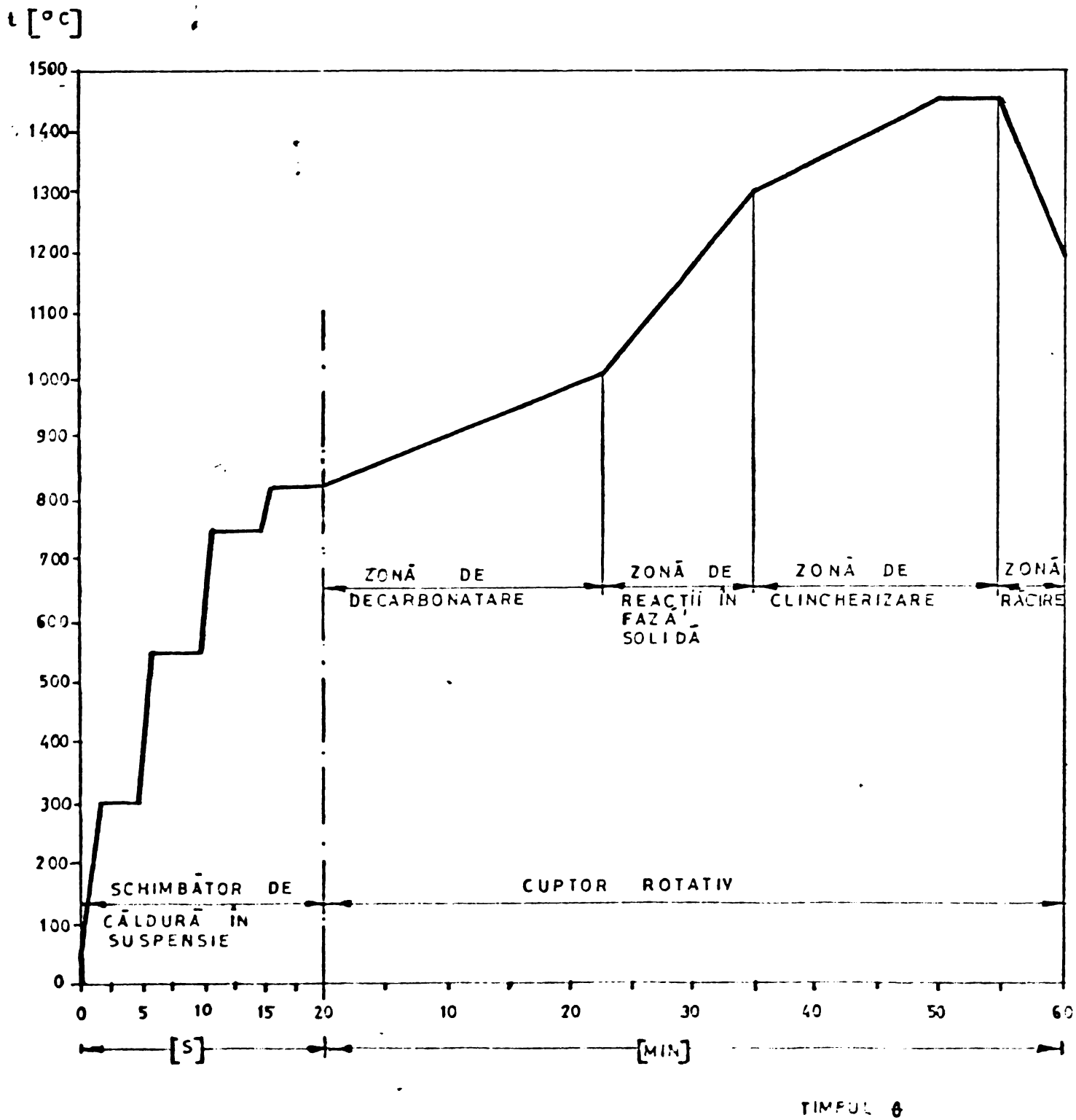


Fig.45

DURATA APROXIMATIVĂ ȘI FAZELE OBTINERII CLINCHERULUI ÎNTR-UN CUPTOR ROTATIV ECHIPAT CU SCHIMBĂTOR DE CĂLDURĂ ÎN SUSPENSIE.

a rețelei cristaline a CaO și implicit scăderea reactivității acestuia. Fenomenul impune o cercetare atentă și laborioasă cu stabilirea precisă a condițiilor și parametrilor de lucru în scopul obținerii unor efecte maxime la utilizarea cuptoarelor cu schimbătoare de căldură și echipate cu precalcinare.

În fig. 46. se prezintă schema procedurii uscat de fabricație cu precalcinare elaborat în urma cercetărilor efectuate în Institutul de Cercetare și Proiectare pentru Industria Lianților și Azbocimentului (35).

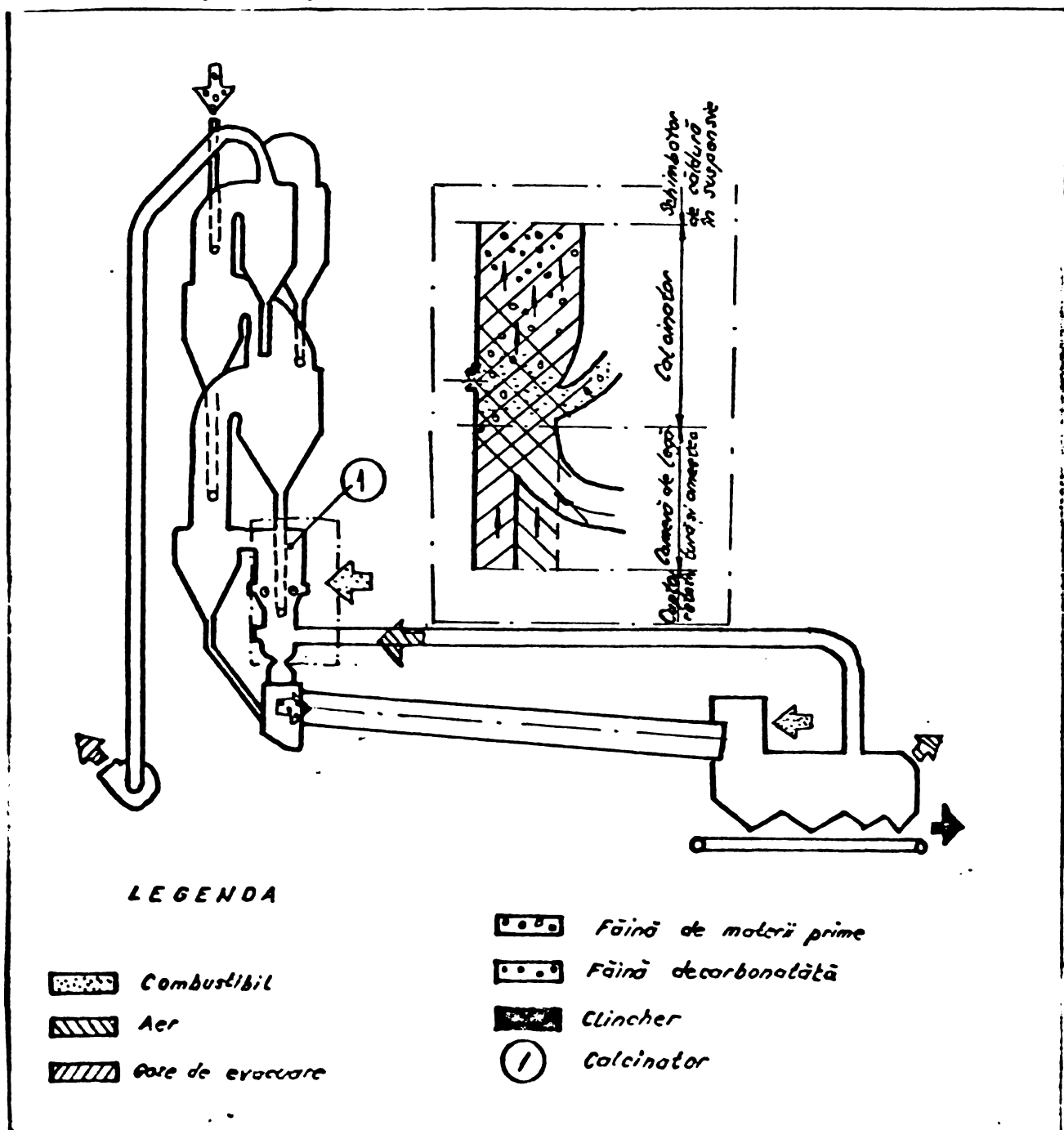


Fig. 46 Schema procedurii uscat de fabricație cu schimbătoare de căldură în suspensie și precalcinare.

CAP.V. EFICIENȚA TEHNICO-ECONOMICĂ

1. - Ca urmare a alegerii unui regim termic adecvat, în cadrul lucrărilor de față s-au obținut următoarele efecte :

- măcinarea amestecului de materii prime la rezidii relativ ridicate pe sita de 009 fără influențe în ceea ce privește calitatea clincherelor și respectiv cimenturile realizate ;

- reducerea temperaturii de clincherizare la cca. 100°C, de la aprox. 1450°C la 1350°C, cu realizarea unor clinchere și respectiv cimenturi de calitate ;

- obținerea unor cimenturi cu caracteristici superioare la o suprafață specifică de valori relativ reduse (3000 cm²/g);

- realizarea unor cimenturi cu rezistențe ridicate la termene scurte și de marcă superioară la o compoziție mineralogică uzuală.

În general se recomandă ca în cazul procedurii uscat de fabricație a cimentului, măcinarea amestecului de materii prime să se realizeze la rezidii de 10-12 % pe sita 009 (4900 och/cm²). În cadrul lucrărilor efectuate, reactivitatea ridicată a CaO a făcut posibil ca amestecul de materii prime să se macine la rezidii de 20 % pe sita 009 fără ca aceasta să influențeze negativ caracteristicile clincherelor și respectiv cimenturilor.

Din lucrările efectuate în cadrul I.C.P.I.L.A și prezentate în fig.47 se constată importanța valorii rezidului la măcinare asupra reducerii consumului de energie electrică.

Deși se remarcă diferențe în ceea ce privește aptitudinea la măcinare în cele trei cazuri prezentate, se reține tendința de scădere a consumului de energie electrică în raport cu creșterea rezidului la măcinare în proporții foarte apropiate cuprinse între 30-35 %.

În condiții industriale în cazul măcinării materiilor prime la rezidii de 20 % pe sita 009 în comparație cu 10-12 % cât se prescrie în mod obișnuit, reducerea consumului de energie electrică se cifrează la 2-4 kWh/t.

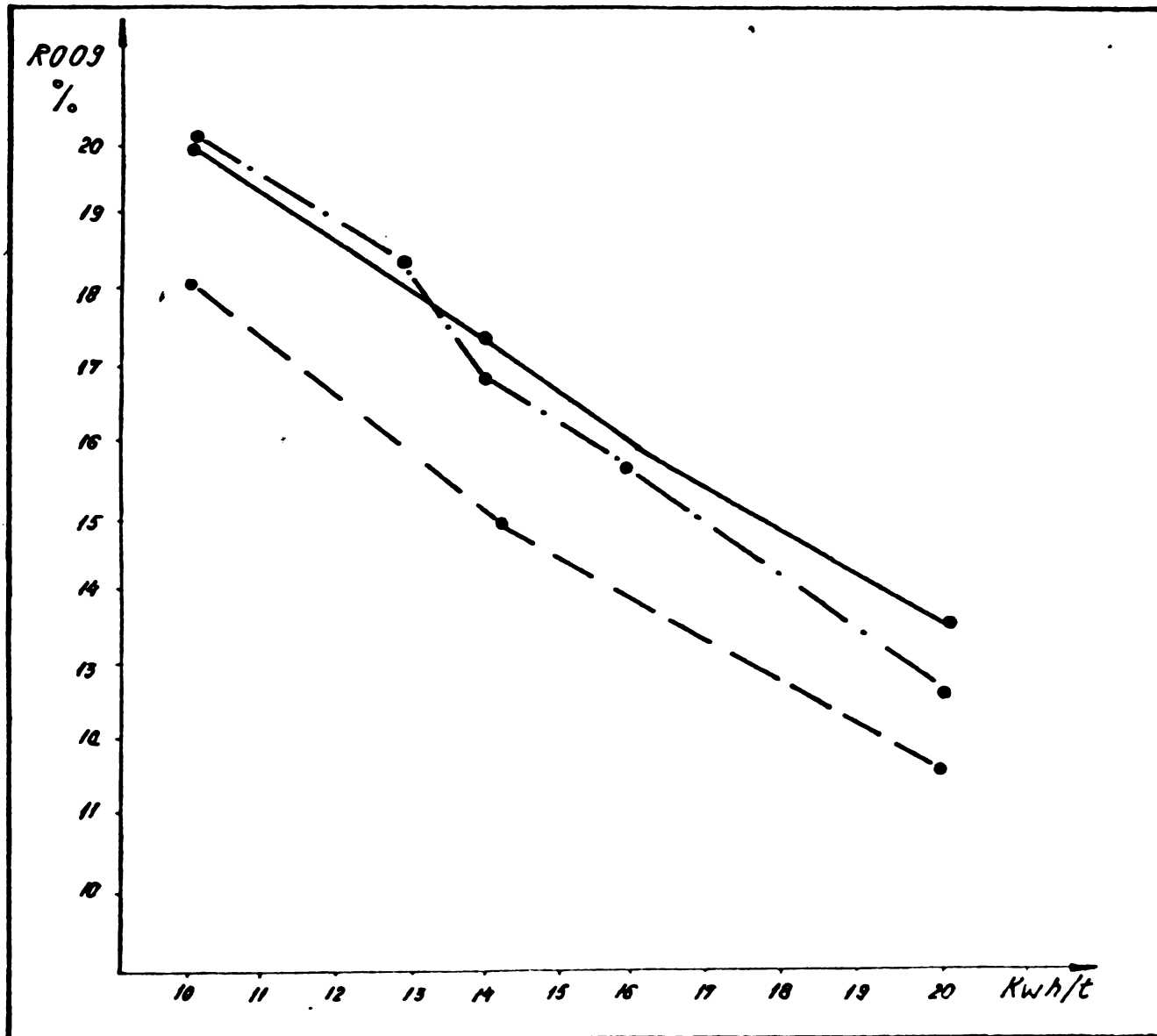


Fig. 47. Consumul de energie electrică la măcinarea materiilor prime în funcție de mărimea reziduiului la măcinare pe sita 009.

_____ CL Hoghiz
 ----- CLA Fieni
 -.-.-.-.- IL Deva

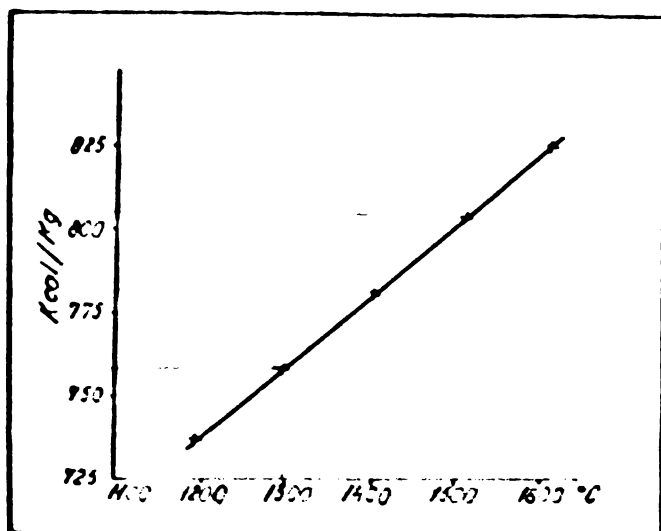


Fig.48. Relația dintre temperatura de clincherizare și consumul de combustibil.

2.- Reducerea temperaturii de clincherizare are efecte pozitive în ceea ce privește consumul de combustibil și conduce la scăderea solicitării termice a zidăriei refractare.

Din fig.48 rezultă relația dintre temperatura de clincherizare și consumul de combustibil.

Industrial etalonarea valorilor absolute de reducere a consumului de combustibil ca urmare a scăderii temperaturii de clincherizare este o operație complicată deoarece intervin factorii specifici fiecărei instalații care determină nivelele pierderilor tehnologice de căldură.

Calculul în care s-a considerat că amestecul de materii prime se clincherizează la 1450°C în cazul etalonului și că singurul parametru variabil independent de celelalte probe este temperatura de clincherizare prin aplicarea formulei $C_S = C_{S0} - (0,873 C_{S0} - 374,611) (1450 - t_k) \cdot 10^{-3}$ Kcal/kg clincher s-au obținut următoarele date care arată reducerea consumului specific de căldură prin scăderea temperaturii de clincherizare de la 1450°C la 1350°C :

C_S 1450°C	850	800	750
C_S 1350°C	813,5	768	722,3

Reducerea temperaturii de clincherizare și cu scăderea solicitării termice a zonei de ardere are influențe importante asupra duratei zidăriei refractare și implicit în obținerea de producții suplimentare, dar cuantificarea acestor efecte este mai dificilă, fără realizarea unor experimentări de lungă durată.

3.- Cimenturile obținute de marcă ridicată la suprafața specifică relativ scăzută de $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ se realizează în mod obișnuit la suprafețe specifice de $4500-5000 \text{ cm}^2/\text{g}$, cu creșteri substanțiale ale consumului de energie electrică așa cum rezultă din fig.49

În mod frecvent prin creșterea suprafeței specifice a cimentului la valori de $4500-5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ se ajunge la consumuri de energie electrică de cca.2 ori mai mari în comparație cu cele obținute la suprafețe specifice de aprox. $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

În aceste condiții se poate propune capacitatea utilajelor de măcinare de 2-3 ori, date rezultate din experimentări industriale pe diferite tipuri de moli care lucrează în circuit închis (ICPILA).

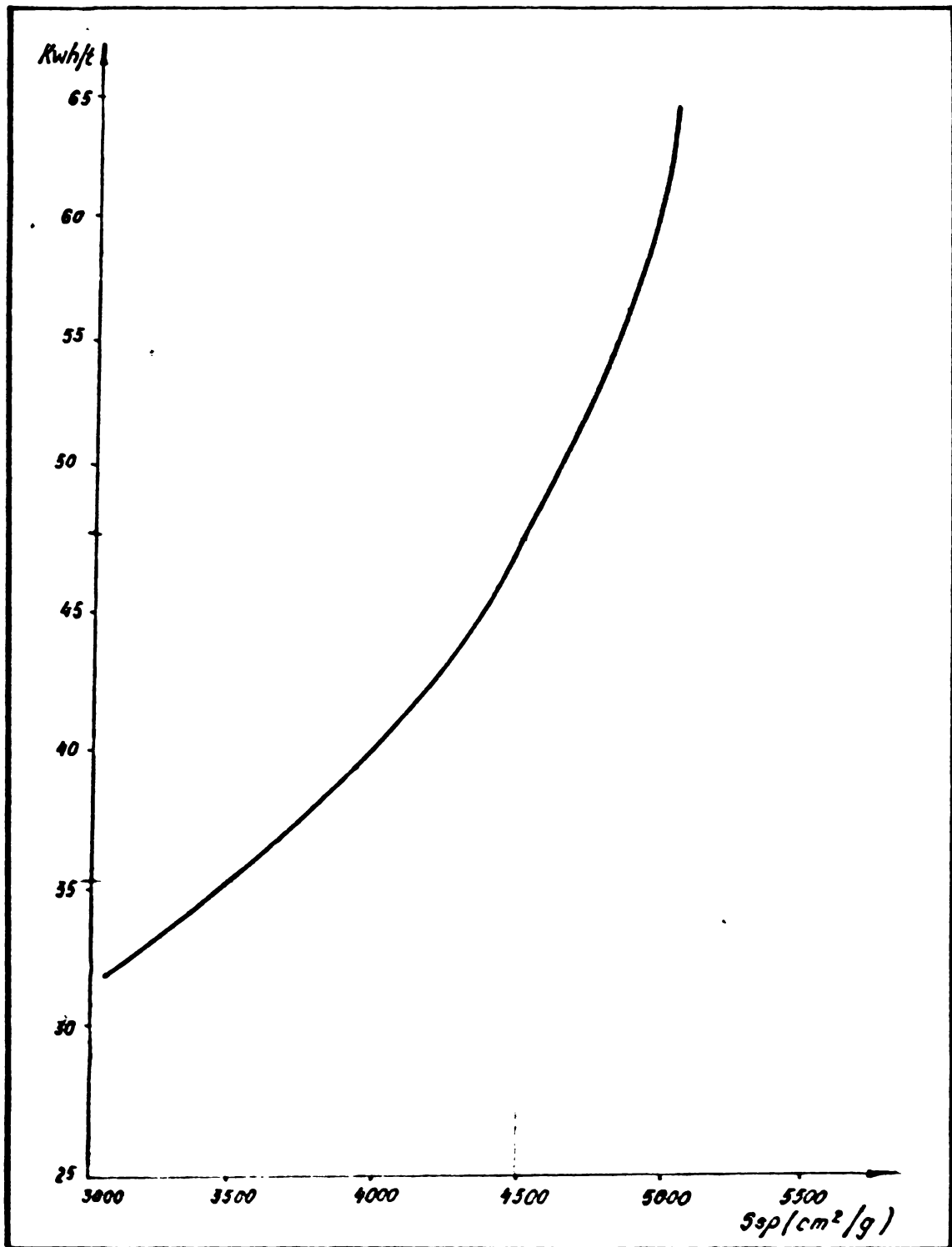


Fig. 49. Variația consumului de energie electrică la măcinarea cimentului în funcție de creșterea suprafeței specifice (ICPILA).

CAP. VI. CONSIDERATII GENERALE SI CONCLUZII

1. Criza energetică și declanșarea unor acțiuni multiple și hotărâte în sensul reducerii consumurilor de combustibil și energie electrică au devenit specifice industriei cimentului mai ales că acesta este declarat un produs energo-intensiv. În domeniul posibilităților încă insuficient exploatare și care să răspundă dezideratului de mai sus au fost incluse și materiile prime pentru fabricarea cimentului atât prin valorificarea calităților naturale ale acestora cât și prin măsuri de influențare în sens pozitiv ale unor caracteristici.

2. Ca urmare a unor cercetări asidue pe plan mondial a început să se contureze o teorie unitară cu privire la reactivitatea și aptitudinea la clincherizare a amestecului de materii prime pentru fabricarea cimentului. Reactivitatea definită și exprimată prin viteza globală a reacțiilor ce au loc la temperaturi specifice și printr-o anumită perioadă de timp necesară iar aptitudinea la clincherizare o expresie a coordonatelor timp - temperatură în condiția obținerii produsului propus și finalizarea procesului exprimat printr-un anumit procent de CaO liber sînt noțiunile care formează piatra unghiulară a acestei teorii.

Se consideră că gradul de transformare al oxidului de calciu, în contextul factorilor timp - temperatură, poate exprima reactivitatea și aptitudinea la clincherizare al amestecului de materii prime. În consecință stadiul transformărilor ce au loc în procesul de clincherizare a amestecului de materii prime se exprimă prin fenomenele la care este supus oxidul de calciu cum sînt gradul de decarbonatare, oxidul de calciu liber și gradul de ardere.

Aptitudinea la ardere a amestecului de materii prime se poate exprima prin gradul de decarbonatare, oxidul de calciu liber și gradul de ardere în funcție de factorii timp-temperatură, iar reactivitatea prin variația valorilor acestor parametri.

în intervalele de timp la care se produc, pentru temperaturi constante stabilite.

3. Aptitudinea la clincherizare și reactivitatea amestecului de materii prime sînt determinate de o serie de factori, care trebuie luați în considerare cînd se trece la realizarea unei capacități pentru producerea cimentului, prezentate într-o expunere sintetică în lucrare și anume :

- compoziția și structura materiilor prime,
- existența constituenților minori și natura acestora,
- adaosurile fondante sau mineralizatoare,
- compoziția oxidică, modulară și mineralogică a amestecului de materii prime,

① granulometria și omogenitatea amestecului de materii prime.

Acești factori sînt determinați în parte de caracteristicile naturale ale materiilor prime și de modul de preparare tehnologică a amestecului acestora. Dacă în ceea ce privește factorii care sînt determinați de omogenizarea și nivelul tehnologic al producției, pot lua măsuri eficace, uneori este adevărat cu multe dificultăți, în ceea ce privește caracteristicile naturale ale materiilor prime nu se poate trece la o alegere selectivă în cazul unei producții de masă, de ordinul sutelor de milioane de tone anual, cum este cazul cimentului.

Trebuie reținut însă că actualele căi de influențare a reactivității și aptitudinii la clincherizare al amestecului de materii prime sînt legate de multe complicații tehnologice de dozarea unor constituenți în cantități reduse, de omogenizarea mai multor componenți dintre care unii în procente foarte mici, de măcinarea și realizarea unor curbe granulometrice foarte greu de obținut etc.

4. Este cunoscut faptul că oxidul de calciu este

factorul comun pentru toți constituenții mineralogici ai cimentului și că modul de comportare al acestora pe parcursul proceselor pentru obținerea clincherului este determinat în ceea ce privește reactivitatea și aptitudinea la ardere al amestecului de materii prime. În funcție de structura cristalină a oxidului de calciu depinde în mod determinant reactivitatea acestuia și în consecință realizarea compușilor mineralogici ai clincherului la termene mai scurte și temperaturi mai scăzute.

În cadrul acestei lucrări s-a căutat să se obțină oxidul de calciu în starea de reactivitate maximă, să se stabilizeze structura optimă și în această stare să reacționeze cu ceilalți compuși din compoziția amestecului de materii prime.

5. Este de menționat că la realizarea lucrărilor s-au folosit materii prime cu aptitudine la ardere normală, care se înscriu în ceea ce privește caracteristicile fizico-chimice în domeniul materiilor prime uzuale pentru fabricarea cimentului. Această alegere elimină căile complicate pentru creșterea reactivității și aptitudinii la ardere prin utilizarea adaosurilor fondante și mineralizatoare, stabilirea unor curbe la măcinare dificile de realizat în tehnologiile curente etc.

6. Rezultatele obținute confirmă posibilitatea valorificării caracteristicilor reactive ale oxidului de calciu în anumite condiții de tratament termic și sînt confirmate prin :

- măcinarea amestecului de materii prime la rezidii relativ ridicate fără ca aceasta să influențeze calitatea clincherului și respectiv a cimentului,

- reducerea temperaturii de clincherizare care în cazul experimentărilor efectuate este de cca. 100°C cu realizarea unor clinchere de calitate,

- realizarea unor cimenturi cu rezistențe ridicate la termene scurte și de marcă superioară la o compoziție mineralogică uzuală,

- obținerea unor cimenturi cu caracteristici

superioare la o suprafață specifică de valoare redusă, caracteristică pentru cimenturile uzuale.

7. Perfecționarea tehnică a procedurii uscat cu schimbătoare de căldură în suspensie prin aplicarea precalcirii a permis ca decarbonatarea să aibe loc în procent de 90-95 % și chiar declanșarea reacțiilor în faza solidă într-un timp foarte scurt (cca. 20 sec.). Acest procedeu permite deci să se obțină oxidul de calciu la temperaturi relativ scăzute la care reactivitatea lui este cea mai ridicată și în acelaș timp să se urgenteze intrarea lui în reacție fără ca structura cristalină să se stabilizeze cu pierderea în parte a reactivității. Este de așteptat ca în aceste condiții să se obțină clinchere cu caracteristici superioare, dacă se stabilește în paralel o curbă optimă de încălzire și ardere a amestecului de materii prime.

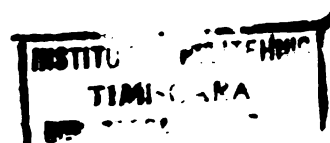
8. Alegerea regimului termic adecvat conduce la importante efecte economice, mai ales cînd acestea se cuantifică la nivelele de producție foarte ridicate ale cimentului și anume :

- scăderea consumului de energie electrică la măcinarea materiilor prime cu 2-4 Kwh/tonă,
- reducerea consumului specific de combustibil cu aprox. 5 % ca urmare a scăderii temperaturii de clincherizare ; scăderea nivelului solicitării termice a cuptorului influențează deasemenea favorabil durata zidăriei refractare și implicit creșterea producției de clincher,
- realizarea cimenturilor de marcă superioară, ca urmare a necesității de a fi măcinate la suprafețe specifice foarte ridicate de 4500 - 5000 cm²/g conduce la consumuri foarte ridicate de energie electrică în comparație cu cimenturile uzuale (2-2,5 ori) și la o scădere a producției de 2,5-3 ori ; din clincherele obținute în cadrul acestei lucrări s-au realizat cimenturi de marcă superioară la o finete de măcinare similară cu a cimenturilor uzuale.

B i b l i o g r a f i e

1. Schwiete, H.E., Ziegler, U.G. Beitrag Zur thermochemie des Kalkes. Tonindustrie - Zeitung, 3-4, 1956, p. 97.
2. Furnas, C.C. Industrial and engineering chemistry.
3. Wührer, I. Physikalisch - chemische Untersuchungen über den Zustand des Brennt-Kalkes und über die Vorgänge und Einflüsse beim Breunen. Zement-Kalk-Gips, 9, 1931, p.305-307.
4. Schwiete, H.E., Berens, L.W., Krünert, W. über den Einfluss des Breungrades auf den Gefügebau von Brennt-Kalk. Tonindustrie-Zeitung, 1, 1958, p.1.
5. Wühre, S. Schriftenreihe des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie. C.V. Köln, H.10, 1970, p. 119-141.
6. Murray, S.A. Research Report to National Lime Association-Summary of Fundamental Research on Lime, 1956.
7. Locanen, H., Gatzke, E. Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Roh- und Fertigprodukten der Steine- und -Erden Industrie bei hohen Temperaturen. Tonindustrie-Zeitung 13-14, 1957, p.217.
8. Vogel, E. Untersuchungen über den Entsäuerungsgrad der Gerüstmasse auf den Lepelrost. Silikattechnik, 4, 1955, p.469.
9. Vogel, E. Die Wirkung von Flussspat und Fluorabbrand auf den Reaktionsverlauf von Zement nach dem Erhitzen unterhalb 1100°C. Silikattechnik, 10, 1959, p.415.
10. Quitman, W. Die Phasenzustände von Kalk bei hohem Breun- und Brennen aus Schmelzen mit Oxidation - Kalziumhydrat - und Kalzium - Komponenten aus dem Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften der Tonindustrie - Zeitung, 3-11, 1955, 391.
11. Phillip, O. Scherer, R. Collection of papers, etc. published at the international symposium on the chemistry of silicates, 3rd I.C.S.C.S. Conference, Moscow, 1974.

. // .



12. Mitsunori. Möglichkeiten und Grenzen der Verkalksination bei verschiedenen Drehrohrenverfahren, Zement - Kalk - Gips, 5, 1970, p. 27.
13. Sulikowski, J.P. Burnability of raw mixes. Proc. 5th Int. Symp. on Cement, Tokyo, 1966, P.1, p. 106.
14. Blaise, R. Musikas, H., Flechez, H. Nouvelle méthode de détermination cinétique de l'aptitude à la cuisson d'un cru de ciment. Revue des Matériaux de Construction, 674 - 675, p. 207.
15. Pfunder, V.R., Wickert, H. Einige Versuche über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Mahlung auf der Sinterung von Zement - Rohmehlen. Zement - Kalk. Gips, 1970, nr. 25, p. 147.
16. Brancardi, Relazioni interne Laboratorio Centrale Italcementi, 7.
17. E. Ranschenfels. Die Sinterbarkeit von Zement - Rohmehl.
18. Christensen, N.H. Burnability of cement raw mixes at 1400°C. Effect of chemical composition. Cement and Concrete Research, 1971, p. 219-226.
19. Chatterjee, A.K. Cement raw materials and raw mixes (I,II). Pit and quarry, 3, 1979, 103 și 4, 1979, p. 93.
20. Solacolu, S. Chimia fizică a silicaților tehnici.
21. Teoreanu, I. Bazele tehnologiei lianților 21 - 249.
22. Blaine, R.E., Bean, F., Hubbard, E. Occurrence of lead and trace elements in Portland cement. Part 1, Building Science Series 2, National Bureau of Standards, p. 33.
23. Butt, Y.M., Timashev, V.V., Osorin, A.P. The mechanism of clinker formation processes and the modification of its structure. 5th Int. Congr. Chem. Cement, Moscow, 1974.
24. Grachian A.H., Zubekhin A.P., Lronov V.M., Dependence of liquid phase viscosity of a cement clinker on the characteristics of cations and anions of mineralizers, 1971.
25. Abdul-Maula, S. Effect of oxide composition on Portland Cement raw meal burnability, World Cement Technology, 7, 1960, p. 300.
26. Ghose, A. Sarnas P. Distribution of minor elements in cement, clinkers - macroscopic and microscopic variations. World Cement Technology, 9, 1962, p. 441.

27. Gutt, W., Smith, M.A. Studies of the role of calcium sulphate in the manufacture of Portland Cement clinker. Trans. Brit. Ceram. Soc. 67, 1968, p. 487.
28. Ragosina, T.A., Ahmedov. Influence of calcium sulphate on the mineralization processes during the firing of cement mixtures. Proc. 9th Conf. Silicate Ind., Budapest, 1968, p. 264.
29. Courtault B. Études des réactions à l'état solide jusqu'à 1600°C au moyen de l'analyse thermique différentielle. Revue des Matériaux de Construction, 1969, 569, p.37.
30. Adler, I., Abdul Maula S. Einfluss von Mineralisatoren auf das Brechen des Portland Zement Klinkers. Zement Kalk- Gips, 1968, p. 3.
31. Gouda, R.G. Fluxes conserve energy in cement manufacture. Res. products, 4, 1960, p. 52.
32. Gouda, R.G. Raw mix-the key for a successful and profitable cement plant operation. World Cement Technology, 9, 1979, p. 347.
33. Lehmann, H. Kocher, F. W. Thormann, P. Der Einfluss der alkalischen Hornspresse auf die Klinkermineralbildung. Temperaturbereich von 850°C bis 1450°C. Tonindustrie Zeitschrift, 1964, p. 354.
34. Christensen, H.H. Modelling the clinker reaction. World Cement Technology, 5, 1961, p. 238.
35. Popescu, C. s.a. Procedeu românesc de clincherizare cu precălitare. Revista Materiale de Construcții, 4, 1961, p. 171.