

Korelacija parametrov, vhodnih in izhodnih podatkov pri laboratorijskem procesu žganja cementnega klinkerja

Correlation of input and output parameters in laboratory kiln cement clinker production

Željko POGAČNIK

Proizvodnja surovin, Salonit Anhovo gradbeni materiali, d.d, Vojkova 1, 5210 Deskle;
zeljko.pogacnik@salonit.si

Ključne besede: modeliranje, cementni klinker
Key words: modelling, cement clinker

Kratka vsebina

Klinker za portlandski cement praviloma izdelujejo iz surovine, ki jo sestavlja zmes karbonatnih in silikatnih kamnin. Na uporabno vrednost izbranih kamnin vplivata poleg mineralne in kemične sestave tudi njihova struktura in tekstura. Njun vpliv pride še posebej do izraza pri pripravi laboratorijskih poskusov simulacije procesov v industrijskem merilu.

Tako imajo n.pr. flišne kamnine, ki jih uporabljajo kot eno izmed komponent surovinske mešanice, zelo heterogeno strukturo in zaradi nje tudi spremenljivo mineralno ter kemično sestavo. Zato predstavlja priprava reprezentativnega modela surovinske mešanice v laboratoriju velik problem. S pravilno pripravo vzorca, upoštevajoč mineralno in kemično sestavo ter pravilni režim žganja v laboratorijski peči, dobimo klinker, iz katerega: določimo ustrezno sestavo surovinske mešanice, predpostavimo procesne parametre žganja v cementni peči in predvidimo sestavo klinkerja, ki ga žgemo v industrijskem merilu.

Izdelan matematični model, ki nam ovrednoti mikroskopsko modalno analizo, omogoča pravilno napoved mineralne sestave, strukture in geneze klinkerja kot tehnološke parametre v industrijski peči ob upoštevanju približkov – omejitev, s katerimi smo simulirali industrijski proces. S pomočjo modela nam je omogočeno podrobnejše ugotavljanje kakovosti standardnih in novih končnih izdelkov, ob statistični napovedi parametrov, ki jih lahko avtomatiziramo in s tem izboljšamo kakovost izdelka.

Abstract

The microscopical modal analysis give us a lot of information about clinker and consecutively cement performance. The aim of this work was to construct a mathematical model to be in agreement with microscopical modal analysis. The results reveal us the possibility to predict quality control information of Portland cement clinker.

By the combination of the right composition of siliceous and carbonate rocks we get the basic manufacture of Portland cement clinker. The influence of raw mix quality does not consists only of the chemical and mineral compositions of rocks but also by their textures and structures, specially in the laboratory simulation of industrial process. The flysch rocks which are used to prepare raw mix have very heterogeneous structure. This is the reason for their changeable mineralogical and consequently chemical composition. Preparing the representative sample of raw mix present one of the primary target in the laboratory simulation.

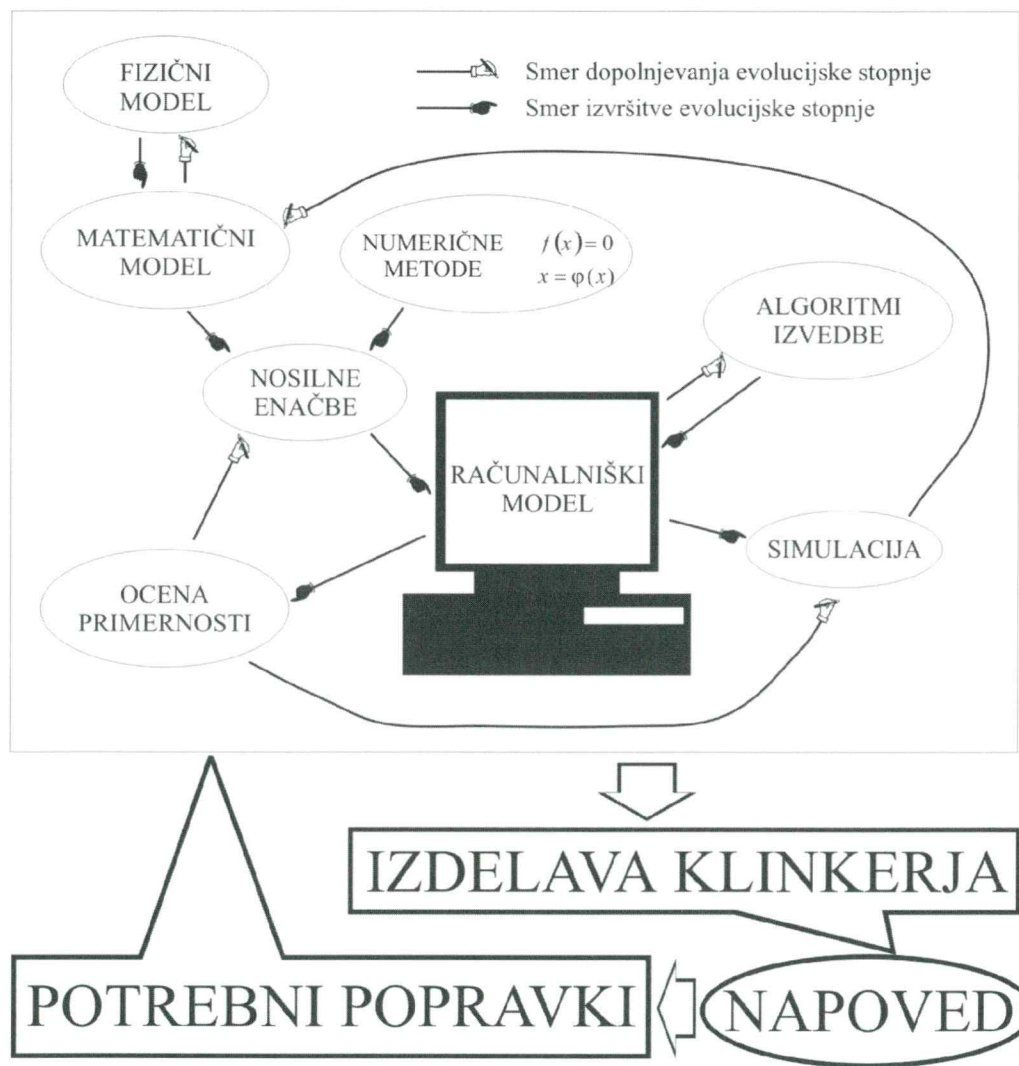
The correct analysis of laboratory clinker sample including chemical and mineralogical composition of raw mix as well as estimation of the mathematical model results give us a powerful tool which can be helpful by the improvement of clinker production. Evaluate the crystal microstructure and clinker minerals genesis help us to understand kiln burning conditions.

Uvod

Pri ovrednotenju in optimizaciji določenega procesa težimo k vzpostavitvi modela, ki bi poenostavil izvedbo dela (zmanjšanje stroškov), obenem pa vsaj obdržal, če ne že izboljšal kakovost procesa. V splošnem, vsak

model sestavlja več manjših, ki so po principu računalniškega algoritma povezani med seboj v t. i. evlucijski niz. V omenjenem modelu optimizacije sledimo

Pri sestavljanju večstopenjskega sistema je potrebno izbrati najbolj racionalne rešitve. Paziti je treba na zaporedje potrebnih



Slika 1. Evlucijski niz optimizacijskega modela, kjer prekinjene črte kažejo na rekurzivno povezavo – dopolnjevanje predhodne evlucijske stopnje.

analiz oz. izločitev tistih, ki bi imele značaj balasta. V nadaljevanju se bom ustavil pri analizi drevesne strukture posameznega modela; sestava tega je dokaj zapletena, saj ni odvisna le od antropogenega pristopa, potrebno je upoštevati naravo nahajališča mineralnih surovin, ki jo uporabljamo pri izdelavi *OPC* (*ordinary Portland cement*). Ležišče je lahko:

1. homogene sestave (ločeni viri surovin-skih komponent)

2. heterogene sestave (komponente nastopajo v medsebojni genetski povezanosti – so del kompleksnejšega geološkega izvora – “flišni surovin-ski viri”).

Ob upoštevanju *geostrukturnih* značilnosti je izraba posameznega ležišča v prvem primeru dokaj enostavna, medtem ko se v drugem primeru stvari bistveno zapletejo. Ob že navedenih moramo upoštevati nehomogeno spreminjanje kemične ter mineralne sestave posamezne *litološke* komponente, ki je v procesu vpletena. Primer heterogenega sistema je prikazan na sliki 2.

Model se iz preprostega eksploatacijskega prelevi v bolj zapletenega večstopenjskega. Geometrija vira oz. njegov položaj v prostoru, čigar izkoriščanje pogojujejo zakonski akti, je ravno tako pomemben podatek. Ob-

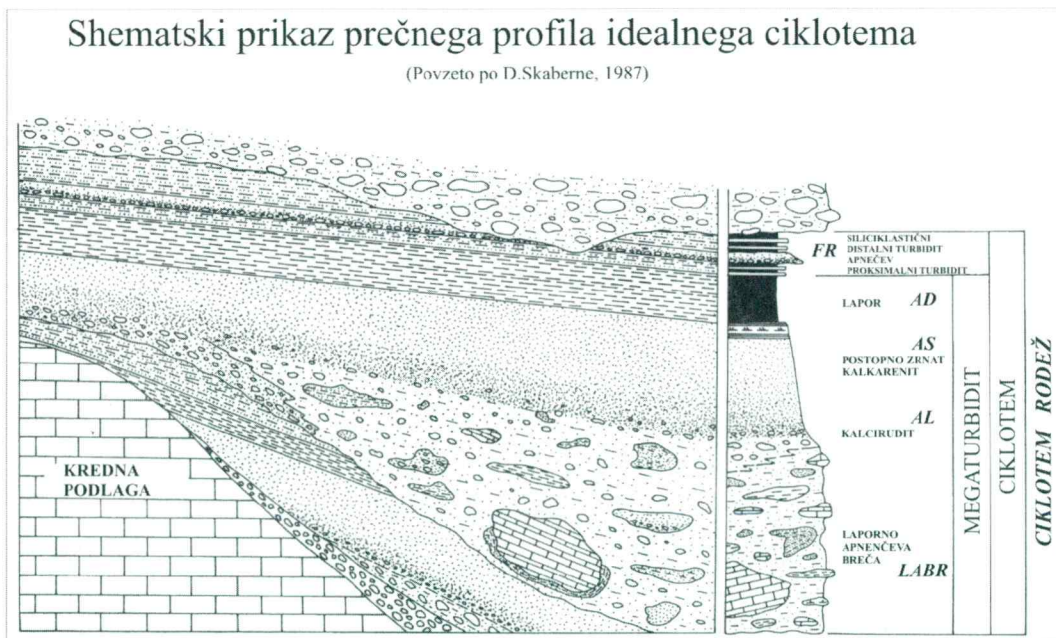
lika vira, ki ga predstavljajo kamnine flišne sedimentacije (subakvatskega gravitacijskega procesa) in bi ga dani model simuliral, je pogojena z *obliko* flišne pahljače-telesa, ki označuje geometrijo nahajališča.

Matematični model

Model dopolnjuje numeričnega. Nekatere realne fizikalne procese (kompetentne – nekompetentne kamnine, geomehanske lastnosti kamnin, dinamična in kinematična rekonstrukcija geološkega dogajanja) lahko opišemo le s pomočjo diferencialnih enačb, kar pogojuje uporabo neanalitičnih metod, t. i. numeričnih metod, ki temeljijo na reševanju praktičnih računskih enačb, s katerimi operirajo specifični računalniški programi. Tako zvrst enačb imenujem nosilna enačba.

Izvedba algoritma

Predpogoj za sestavo primerne nosilne enačbe, ki bo rešila model, je sestava ustreznega algoritma. Slednji je rezultat dolgotrajnega, sistematičnega, statističnega ugo-



Slika 2. Prikaz litološkega profila vira surovin, njegova heterogena sestava (Skaberne, D. 1987).

tavljanja specifičnega parametra, ki naj bi ga model poenostavil.

Pri izvedbi je potrebno upoštevati in izvesti veliko približkov in popravkov, ki dopolnjujejo strukturo in odstranjujejo neprimerna vozlišča v posameznem evolucijskem modelu (zniževanje dimenzionalnosti modela). Tako odstranjevanje omogočajo rekurzivne povezave med posamičnimi stopnjami.

V delu sem se osredotočil na izdelavo matematičnega modela (Massart in ostali, 1997; Currie, 1999), ki bi opisal petrografsko modalno vrednost trikalcijevega silikata. Pomen te mineralne faze je v njeni specifični kemijsko – strukturni lastnosti, ki ima največji vpliv na začetno trdnost cementa. V industrijskem procesu kontrole kakovosti se števno – modalna analiza izvaja le v osnovnem določanju mineralnih faz, ne pa tudi njenih polimorfni oblik. Dokazano je namreč, da imajo polimorfne oblike alita zaradi časovne razlike v stopnji hidratacije različen vpliv na trdnost cementa (Štaneč in Sulovský, 2002).

Vzorčevanje

V industrijskem procesu se zaradi najlažje izvedljivih meritev v 24-urnih povprečnih klinkerja, uporablja točkovna modalna analiza. V grobem se štejejo mineralne faze, ki jih ob premiku številne mizice (določena je s specifičnim korakom), dobimo na nitnem križu v vidnem polju objektiva. Analiza predstavlja statistično ovrednotenje geometrijskih točk na zajeti površini. Točke predstavljajo lastnosti *i*-te komponente v preparatu. Praviloma je potrebno prešteti 1000 do 1500 učinkovitih točk, kar je izredno zamudno delo (Campbell, 1999). Ob premiku številne mizice lahko nitni križ pade tudi na vezivo vzorca, vendar ga pri analizi ne upoštevamo za meritev pravilnega deleža mineralne faze, kar predstavlja prepoznavanje mineralne komponente ali kake druge strukturne značilnosti mineralov klinkerja. Pri drobljenju klinkerjevih granul za izdelavo preparata se pokaže tudi težava pri analizi mikrorazpok, ki nastopajo v mineralnih zrnih. Slednje kaže na termodinamske faze ohlajanja, fazne prehode, hidratacijo in ekspanzijo. Spremembe nastanejo sekundarno, zato je potrebno pri tovrstnih analizah biti še posebno pazljiv pri izdelavi vzorca.

Za mikroskopsko analizo smo vzeli povprečni vzorec klinkerja s prostornino enega litra. Granule klinkerja smo zdrobili na premer delcev od 2 do 4 mm, jih homogenizirali in nekaj teh naključno izbrali. Izbrane fragmente smo zalili z epoksidno smolo, v primerno narejene kalupe, ki ne presegajo velikosti¹ 625 mm², ter jih opazovali v odsevni svetlobi.

Najprimernejša analiza za ugotavljanje sprememb v proizvodnem procesu je kompozitna študija tedenskega povprečka, ki nam da realni vpogled v mineralno raznolikost klinkerja, medtem ko analize urnih povprečkov kažejo na spremembe procesnih parametrov v peči.

Materiali in metode dela

V cementni industriji uporabljamo poleg rentgenskih in klasičnih kemijskih metod tudi mikroskopsko analitične metode za ugotavljanje procesa pretvorbe mineraloško heterogene surovinske mešanice v aglomerat umetnih mineralov klinkerja, ki ga dobimo zaradi segrevanja mešanice pri visokih temperaturah (od nekaj 100 °C pa do 1450 °C). S terminom modalna analiza želimo pokazati relativno količino mineralov, ki sestavljajo vzorec. Način analize, s katero iskano količino predstavimo, je odvisen od vzorca, ki ga pregledujemo ter od pomembnosti iskanih podatkov.

Bougeova enačba razmerja faz je osnovana na količini glavnih oksidov, ki nastopajo v klinkerju. Enačba opisuje štiri glavne mineralne faze, trikalcijev silikat – C₃S in dikalcijev silikat – C₂S, trikalcijev aluminat – C₃A ter ferit C₄AF.

$$\begin{aligned}C_3S &= 4,0710CaO - 7,6024SiO_2 - \\ &\quad - 6,7187Al_2O_3 - 1,4297Fe_2O_3 \\ C_2S &= 2,8675SiO_2 - 0,7544C_3S \\ C_3A &= 2,6504Al_2O_3 - 1,6920Fe_2O_3 \\ C_4AF &= 3,0432Fe_2O_3\end{aligned}$$

Upoštevati moramo, da originalna enačba ne vsebuje korekcijskih faktorjev, zaradi te raztopine faz, ki nastopajo v klinkerju (Taylor, 1997; Barry & Glasser, 2000).

¹ Kvader z osnovno ploskvijo 25mm x 25mm oz. cylinder s površino osnovne ploskve 625 mm².

Statistična obdelava je bila narejena na 103 vzorcih klinkerja, ki so bili predhodno določeni s pomočjo rentgenske fluorescenčne analize – XRF in klasične kemijske ter modalne petrografske analize.

Rezultati in diskusija

Izmed 111 matematičnih modelov, ki smo jih izdelali na zasnovi eksperimentalnega načrta, smo izločili model (*PF4-1*), ki najbolj napove eksperimentalne vrednosti – modalno količino trikalcijevega silikata – alita (tabela 1) na osnovi Bougevega izračuna za fazo trikalcijevega silikata (glede na dobljene rezultate oksidne sestave, ki smo jih dobili s pomočjo rentgenske fluorescenčne analize).

F-test: Preskus dveh varianc v intervalu zaupanja 95 %

	modalno določen alit	alit modela <i>PF4-1</i>
Srednja vrednost	79,52330097	81,26861815
Varianca	7,768079193	6,563011263
Opazovanje	103	103
Df	102	102
F	1,183615094	
P(F<=f) enostransko $P(F<=f)$	0,198032632	
F kritični enostransko F	1,387151727	

Korelacija med modelom in eksperimentalno vrednostjo

	modalno določen alit	alit modela <i>PF4-1</i>
modalno določen alit	1	
alit modela <i>PF4-1</i>	0,960720764	1

Tabela 1: Parametri modela industrijskega procesa.

A	C ₃ S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KS
	67,16	21,50	4,97	3,19	65,97	2,06	96,82
B	C ₃ S lab.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KS
1	67,76	21,97	4,86	3,21	66,82	2,06	96,37
2	70,44	21,71	4,87	3,18	67,00	2,06	97,67
3	69,03	21,88	4,81	3,23	66,89	2,17	96,89
4	70,66	21,58	4,82	3,24	66,75	2,00	97,85
	69,47	21,79	4,84	3,22	66,87	2,07	97,19

Tabela 2. Rezultati analiz pripravljenega klinkerja; A) analize industrijskega vzorca določene s pomočjo rentgenske fluorescenčne analize ; B) analize in ponovljivosti laboratorijskega vzorca določen s pomočjo klasične kemijske analize.

Na analogni način je bila izvedena tudi izdelava delnega modela na vzorcih klinkerizirane laporne moke iz laboratorijske peči, le da v tem primeru ne operiramo s pridobljenimi podatki iz Bougeve enačbe. Pomankljivosti se pokažejo ob upoštevanju:

- vpliva posameznih prvin – težkih kovin v mineralni fazi, kot tudi kemične sestave goriva, ki se uporablja v procesu žganja surovinske mešanice.

- temperaturnega gradienta, ki se razlikuje od laboratorijskega; slednji je odvisen od mase, specifične toplote, toplotne prevodnosti, reakcijske toplote, stopnje disociacije, kompakcije vzorca, temperature sintranja in temperature nastanka tekoče faze.

- vpliva konvekcijskih toplotnih tokov plinske faze, ki na mikroskopskem nivoju nimajo visokega vpliva, medtem ko v teh-

nološkem procesu igrajo pomembno vlogo pri prenosu toplote. Okoli merjeneca v laboratorijski peči se tvori turbulenca zaradi pregretja atmosfere v bližini vzorca, vendar nima velikega vpliva na kemično sestavo vzorca.

- termičnega razpada karbonatnih kamnin, ki v večji meri sestavljajo surovinsko mešanico. Termični razpad je pogojen tudi s teksturo in strukturo kamnine (Moropoulou in ostali, 2001). Tekstura se v tem primeru izraža v obliki poroznosti, zrnivosti in velikosti ter obliki zrn. Analize so pokazale, da je kalcinacijska temperatura tem nižja, čim večja je specifična površina nukleacijskih zrn, pri čemer narašča reaktivnost CaO. Največja površina zrn je dosežena pri temperaturi 900 °C.

Glede na vhodne procesne parametre (kemična sestava in meljivost surovine) sledimo celotnemu tehnološkemu procesu, ki zajema

tudi ovrednotenje kakovosti izdelka v laboratoriju.

Kljub vsemu nam enačbe predstavljajo le potencialno fazno sestavo klinkerja med procesom hlajenja. Zato upoštevamo popravke, saj nam nepopravljena Bougeova enačba pouda le aktivno razmerje surovinske mešanice za pridobitev potencialne količine alita ali kake druge mineralne faze. Ob dopolnjevanju enačbe zato sledimo naslednjim faktorjem (Barry & Glasser, 2000);

- privzeti moramo, da surovinska mešanica vsebuje tudi dodatke, kot so žlindra in elektrofiltrski pepel, ki poleg znanih oksidnih komponent SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 in CaO vsebujejo še povečano količino alkalnih komponent, kot so Na_2O , K_2O , MgO ter oksidov MnO , ZnO in TiO_2 .

- Porušitev mineralnega ravnovesja ravnovesja zaradi prepočasnega hlajenja, kar posledično pospeši prehod kristalne faze k temperaturno stabilnejšim polimorfnim modifikacijam, ki so v končnem izdelku manj aktivne in stabilne.

Enačbo s pomočjo modela teoretično lahko dopolnimo, zavedati pa se moramo, da z modelom lahko le delno opišemo končni rezultat, nikakor pa ne smemo podatka privzeti kot absolutno vrednost. Model nam bo časovno omogočil tudi ugotavljanje preostalih strukturnih mineraloških značilnosti, kar nam bo omogočilo boljše poznavanje geneze mineralov klinkerja in s tem širše in podrobnejše poznavanje segmentov tehnološkega procesa ter njihovo izpopolnitev.

Rekurzivna vez simulacijskega in matematičnega modela nam bo prav tako omogočila smotrnejši način eksploatacije nahajališča v okviru naravovarstvenih in zakonskih aktov.

Literatura

Barry, T.I. & Glasser, F.P. 2000: Calculation of Portland cement clinkering reactions. – *Advances in Cement Research*, 12, No.1, 19–28, Thomas Telford.

Campbell, D.H. 1999: Microscopical Examination and interpretation of Portland Cement and Clinker. – *Portland Cement Association*, 197 pp., Skokie.

Currie L.A. 1999: Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations, 1995). – *Analytica Chimica Acta*, 391, 105–126, Elsevier.

Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J. & Smeyers-Verbeke, J. 1997: *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. – Elsevier, 867 pp., Amsterdam.

Moropoulou, A., Bakolas, A. & Aggelakopoulou, E. 2001: The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime. – *Cement and Concrete Research*, 31, 633–639, Pergamon.

Skaberne, D. 1987: The paleocene megaturbidites – Anhovo. – *International symposium on the "Evolution of the Karstic carbonate platform: Relation with other Periadriatic carbonate platforms"*, Excursion guidebook, 37–45, Trieste.

Štanek, T. & Sulovský, P. 2002: The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. – *Cement and Concrete Research*, 32, 1169–1175, Pergamon.

Taylor, H.F.W. 1997: *Cement Chemistry*, 2nd ed. – Thomas Telford, 439 pp., London.