

УДК 666.9

Худякова Татьяна Михайловна, профессор, доктор технических наук
(ЮКГУ им. М. Ауэзова, г. Шымкент)

Khudyakova T. M., Professor, Doctor of technical Sciences
(M. Auezov, SKSU, Shymkent)

Барбаныгрэ Владимир Дмитриевич, профессор, доктор технических наук
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород)

Barbanyagre Vladimir Dmitrievich, Professor, Doctor of technical Sciences
(V.G. Shukhov, BSTU, Belgorod)

Гаппарова Камила Музафаровна, докторант PhD
(ЮКГУ им. М. Ауэзова, г. Шымкент)

Gapparova Kamila Muzafarovna, PhD student
(M. Auezov, SKSU, Shymkent)

Колесников Александр Сергеевич, доцент, кандидат технических наук
(ЮКГУ им. М. Ауэзова, г. Шымкент)

Kolesnikov Alexandr Sergeevich, ass. Professor, candidate of technical Sciences
(M. Auezov, SKSU, Shymkent)

Ермеков Малик Турмаганбетович, магистрант, оператор центрального
пульта управления

(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, ТОО «Каспийцемент» г. Актау)

Ermekov Malik Turmaganbetovich, postgraduate, operator of the Central control
panel

(V.G. Shukhov, BSTU, Belgorod, LLP "Kaspiytsement", Aktau)

Колесникова Ольга Геннадиевна, магистрант
(ЮКГУ им. М. Ауэзова, г. Шымкент)

Kolesnikova Olga Gennadievna, postgraduate
(M. Auezov, SKSU, Shymkent)

**БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЙ НИЗКООСНОВНЫЙ КЛИНКЕР,
ПОЛУЧЕННЫЙ КРАТКОВРЕМЕННЫМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ**

**FAST-LOW-BASIC CLINKER PRODUCED SHORT-TERM HIGH
TEMPERATURE ALLOYING**

Среди множества предлагаемых путей снижения энергозатрат при обжиге цементного клинкера, наиболее перспективным представляется снижение его основности и получение цемента с высоким содержанием белитовой фазы в пределах 40-50%. Данное направление интенсивно разрабатывается во многих промышленно развитых странах, так как, портландцементный белитовый клинкер обжигается при температуре 1300-1350°C, что позволяет экономить 10-15% тепловой энергии и

существенно облегчить вредное влияние цементного производства на экологическую обстановку.

Вторым важным достоинством низкоосновных цементов является значительное увеличение прочности в поздние сроки твердения.

Однако существует ряд проблем, препятствующих промышленному выпуску низкоосновных клинкеров. Одна из главных - низкая гидравлическая активность в ранние сроки твердения. Этот недостаток определил направление работы - получить клинкер пониженной основности, который по марочным прочностным показателям твердения в возрасте от суток до семи не уступает обычному высокоосновному цементу.

Известно, что общим принципом активизации фаз низкоосновных клинкеров является усиление неравновесности, создание дополнительных дефектов и оптимизация микроструктуры [1].

Поэтому научный и практический интерес представляет исследование влияния присадки добавок модификаторов к цементному клинкеру в процессе обжига.

Внедрение добавки в структуру клинкера обеспечивает увеличение неравновесности клинкерной системы, благодаря чему возможна фиксация аналогов высокотемпературных модификаций белита и его кристаллизация в несовершенной гидравлически активной форме [2].

Представляется целесообразным ввести модификатор после образования основной массы силикатов кальция. Необходимо, чтобы в момент присадки клинкерная система находилась еще в активном состоянии, позволяющем осуществлять внедрение элементов добавки в структуру клинкерных фаз.

Существенный потенциал снижения энергозатрат и эмиссий отходящих газов усматривается в организации производства высокобелитового клинкера и использовании отходов других отраслей промышленности.

Для синтеза белитового клинкера использовался известняк Казыгуртского месторождения, лёсс Текесуйского месторождения, пиритные огарки, являющиеся отходом сернокислотного производства. В качестве активизирующей добавки использовались отходы обогащения полиметаллических руд- доломито- бариевые «хвосты» Акционерного общества «Ачполиметалл».

Химический состав отходов характеризуется стабильностью и представлен в мас. %: SiO_2 -4,34-6,0; Al_2O_3 - 0,98-1,2; Fe_2O_3 -2,86-3,5; CaO -27,79-29,0; MgO -14,45-16,3; BaSO_4 -12,7-13,5; FeS_2 -1,39-1,5; PbSO_4 -0,03-0,05; PbCO_3 -0,09-1,2; PbS -0,14-0,2; ппп-35,25-37,0. Также в качестве активизирующей добавки была использована пыль электрофильтров цементного завода АО «Шымкентцемент». Химический состав пыли

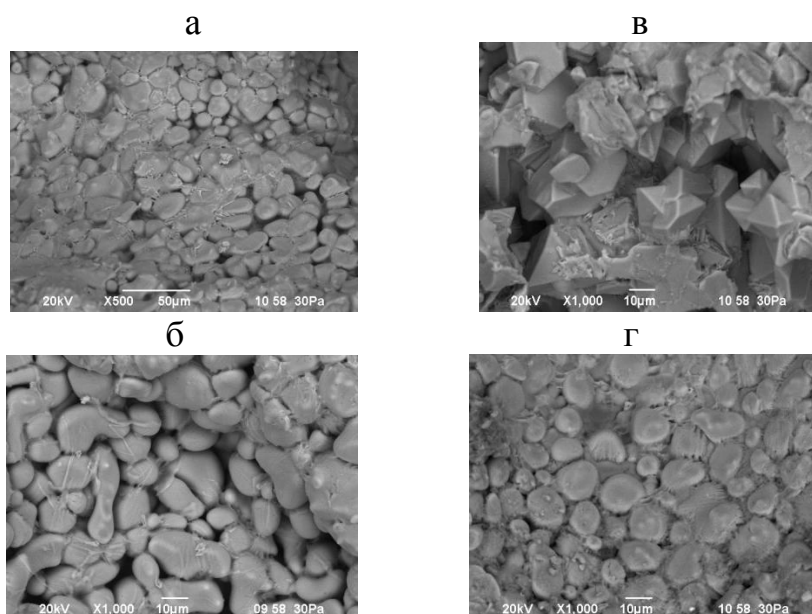
электрофильтров представлен, мас. %: SiO_2 -14,9; Al_2O_3 - 3,75; Fe_2O_3 -2,71; CaO -42,05; MgO -0,6; Na_2O -0,97; K_2O -7,39; ппп-27,64.

Способ кратковременного высокотемпературного легирования разрабатывался в лабораторных условиях. Имитация присадки добавки в процессе обжига производилась двукратным обжигом. Первый обжиг (модель термической обработки шихты до присадки добавки) осуществлялся постепенным нагреванием с изотермической выдержкой 30 минут при максимальной температуре 1350°C для клинкера с коэффициентом насыщения (КН) равном 0,7. Полученный спек охлаждался на воздухе, затем измельчался до удельной поверхности $275 \text{ м}^2/\text{кг}$, часть порошка усреднялась с активизирующими добавками. Смеси и бездобавочный контрольный клинкер подвергались вторичному резкому кратковременному обжигу в разогретой до 1300°C печи.

Выполнен петрографический анализ синтезированных клинкеров. Микрофотографии клинкеров легированного и нелегированного имеют заметные отличия. При травлении аншлифа дистиллированной водой кристаллы белита легированного клинкера показали следы реакции с водой, как на контурах зерен, так и на самой поверхности зерен. Это объясняется образованием гидросиликатов кальция уже при приготовлении, что говорит о повышенной гидратационной активности белита.

На микрофотографии отмечается наличие двух модификаций C_2S – ларнит и бредигит. Алит имеет правильные геометрические формы: четырехугольные таблички и шестигранники. Однако следует отметить, что алит содержит в себе много включений белита.

Микроструктура синтезированных клинкеров изучалась также на растровом электронном микроскопе (рисунок 1).



а, б – белитовый клинкер; в, г – белитовый клинкер, модифицированный пылью электрофильтров

Рисунок 1- Микрофотографии, полученные со сколов клинкеров

Необходимо отметить, что введение пыли электрофильтров в количестве 5% способствует большему образованию промежуточной фазы и увеличивает содержание алита в клинкере.

Повышенная гидратационная активность низко основного клинкера является следствием структурных изменений, происходящих в клинкерных фазах. При КВЛ не наблюдается рекристаллизация и пассивация кристаллов белита, а происходит стабилизация гидравлически активных α_L и α'_m модификаций C_2S , и кристаллизация с дополнительными дефектами в кристаллических решетках $\beta-C_2S$ и C_3A . Суммарное действие этих факторов делает низко основной клинкер быстротвердеющим и позволяет достигать высоких прочностных показателей, как в ранние, так и в поздние сроки твердения [3].

В промышленных условиях повысить гидравлическую активность клинкеров в ранние сроки твердения до значений показателей прочности промышленных высокоактивных клинкеров можно путем введения активизирующей добавки в зону спекания на слой охлаждающегося клинкера [4].

Полученный активизированный клинкер измельчался до удельной поверхности равной 280-290 м²/кг и определялась гидравлическая активность. Для сравнения использован заводской клинкер с КН-0,92 производства АО «Шымкентцемент». Для всех клинкеров водоцементное отношение (В/Ц) принято 0,25.

Результаты физико-механических испытаний синтезированных низкоосновных и промышленного высокоосновного клинкера приведены в таблице 1.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что кратковременным высокотемпературным легированием (КВЛ) возможно значительное увеличение прочности низко основного клинкера в начальные сроки твердения (1-7 суток) без снижения марочной прочности (28 суток).

Цемент этого типа может представлять большой интерес для изготовления бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в агрессивной среде, особенно при высоком содержании сульфат-ионов. Кроме того, в связи с низким содержанием трехкальциевого алюмината и алита строительные изделия на его основе будут отличаться повышенной деформативностью и стойкостью к повышенным динамическим нагрузкам, что позволяет рекомендовать его для строительства автомобильных дорог.

Так как цементы для крепления глубоких и сверхглубоких нефтяных и газовых скважин должны отличаться минимальным содержанием C_3S -

не более 65 %, C_3A - не более 8 %, сумма C_3A+C_4AF – не более 24 %, а низкоосновный цемент на основе белитового клинкера соответствует этим требованиям, то в связи с этим он представляет интерес как тампонажный цемент для горячих скважин.

Таблица 1 - Результаты физико-механических испытаний.

Характеристики	Клинкер			
	КН=0,7	КН=0,7	КН=0,7	КН=0,92
	без добавок	с добавкой 5 % отходов обогащения полиметаллических руд	с добавкой 5 % пыли электрофильтров	промышленный
Водоцементное отношение, %	25,5	24,0	24,5	25
Начало схватывания, мин	85	50	45	75
Конец схватывания, мин	105	100	95	115
Удельная поверхность, м ² /кг	275	287	280	300
Предел прочности цементного камня при сжатии, МПа:				
через 1 сутки	13,7	30	32,6	28,9
через 2 суток	21,4	46,2	48,4	42,7
через 7 суток	42,1	71,9	76,3	72,8
через 28 суток	80,3	98,9	101,6	90,3

Внедрение в производство предлагаемого способа активизации низкоосновного клинкера не требует значительных дополнительных затрат, так как основано на использовании традиционного оборудования цементного производства, и добавок в виде отходов обогащения полиметаллических руд и пыли электрофильтров цементных заводов.

Список литературы

1. Лохер Ф.В. Образование клинкера при малом потреблении энергии // Труды VIII Международного конгресса по химии цемента.- М.:ВНИИЭСМ, 1988- С. 89-100.
2. Овчаренко Г.И. Активный белитовый цемент // Цемент. – 1987. – С. 16-18.
3. Худякова Т. М., Барбанягрэ В. Д., Гаппарова К.М., Атанбаева Л.Ш., Полякова И.И., Колесников А.С. Изучение влияния кратковременного высокотемпературного легирования на гидравлическую активность

низкоосновных и высокоосновных клинкеров. // Materiály XII mezinárodní vědecko - praktická konference «AKTUÁLNÍ VĚDECKÉ VYMOŽENOSTI - 2016» Chemie a chemické technologie. 22-30 června 2016 roku. Praha С.43-45.

4. Осокин А.П. Комплексная термохимическая активация клинкерообразования в технологии портландцемента / А.П. Осокин, В.Г. Акимов, В.Н. Панюшкин // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСН.- БелГТАСМ, 2001.- Ч.1. – С. 403-410.