

Т. В. Дудник, Т. М. Худякова

## СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА НИЗКООСНОВНОГО КЛИНКЕРА КРАТКОВРЕМЕННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ

*Ключевые слова:* кратковременное высокотемпературное легирование, низкоосновной клинкер.

*Разработан способ кратковременного высокотемпературного легирования белитовых клинкеров. Выполненные эксперименты показали возможность получения низкоосновного клинкера с  $KH=0,7$ ;  $p=1,46$ ;  $n=2,76$ , который по прочностным показателям в ранние сроки твердения соответствует или превосходит промышленные алитовые клинкера с коэффициентом насыщения 0,92, что обеспечивает экономические и экологические преимущества. Полученный быстротвердеющий белитовый клинкер более устойчив к воздействию сульфатно-магнезиальной коррозии по сравнению с промышленным высокоосновным и обычным низкоосновным клинкером без добавок.*

*Keywords:* short-term high-temperature alloying, low-basic clinker.

*Short-term high-temperature alloying method of belite clinkers was devised. The experiments have shown the possibility of low-basic clinker obtaining with  $SR = 0,7$ ,  $p = 1,46$ ;  $n = 2,76$ , which exceeds or corresponds to industrial alite clinkers with saturation ratio 0,92 by strength parameters in early ages of hardening. It economic and environmental benefits ensures. The fast-hardening belite clinker is more resistant to sulphate-magnesia corrosion in comparison with industrial high-basic clinkers and ordinary low-basic clinkers without additives.*

### Введение

Многочисленные исследования в совершенствовании технологии действующих цементных производств мокрого и сухого способа показывают, что почти все они имеют значительные резервы для существенного улучшения основных технико-экономических показателей. В периодической литературе имеются ссылки [1-2] на целый ряд промышленных испытаний, в результате которых достигалось снижение расхода тепла на обжиг портландцементного клинкера на 10-15% и более. Но за редким исключением, эти разработки не нашли широкого применения в отечественной промышленности. Основное объяснение этому факту авторы [3-4] видят в том, что действующие производства не обладают достаточной гибкостью.

К тому же, технология производства цемента предполагает выбросы загрязнений в окружающую среду, которые возникают вследствие физико-химических реакций, протекающих в сырьевых материалах, и при горении топлива. В состав загрязнений, кроме пыли, входят отходящие газы оксидов углерода ( $CO_x$ ), оксидов азота ( $NO_x$ ), серы (как правило, в виде  $SO_2$ ), а также в малых концентрациях хлориды и фториды, тяжелые металлы, в том числе такие опасные, как ртуть и таллий, различные органические соединения, включая особо опасные полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны, а также – в отдельных случаях – фосген [5-9].

### Экспериментальная часть

Проблемы выбросов различных загрязнений с отходящими газами присущи и цементному заводу, работающему по мокрому способу производства, АО «Шымкентцемент», расположенному в Южно-Казахстанской области. Существенный потенциал снижения энергозатрат и эмиссий отходящих газов усматривается в организации производства высокобелитового клинкера и использовании подходящих

отходов других промышленных отраслей в качестве сырьевых материалов.

Основной сырьевой базой для получения белитового клинкера являются Казы-Гуртское месторождение известняков и Текесуйское месторождение лёсса. Химический состав известняка следующий, %:  $SiO_2$  - 1,29;  $Al_2O_3$  - 0,15;  $Fe_2O_3$  - 0,44;  $CaO$  - 54,91;  $MgO$  - 0,61;  $SO_3$  - 0,16;  $Na_2O$  - 0,07;  $K_2O$  - 0,05; ППП - 42,33. Химический состав лесса, %:  $SiO_2$  - 51,40;  $Al_2O_3$  - 11,28;  $Fe_2O_3$  - 4,48;  $CaO$  - 13,20;  $MgO$  - 2,35;  $SO_3$  - 0,96;  $Na_2O$  - 1,01;  $K_2O$  - 1,78; ППП - 13,55.

Железистым компонентом служат пиритные огарки, являющиеся отходом сернокислотного производства с химическим составом, %:  $SiO_2$  - 8,28;  $Al_2O_3$  - 3,48;  $Fe_2O_3$  - 83,33;  $CaO$  - 1,26.

В качестве активизирующей добавки для легирования белитового клинкера используются отходы обогащения полиметаллических руд - доломито-бариевые «хвосты» АО «Ачполиметалл» г. Кентау, которые представляют собой тонкоизмельченный продукт, не требующий дополнительного помола. Гранулометрический состав отходов: зерна размером менее 85 мкм составляют 25-30%, 25-85 мкм - 55-65% и крупнее 200 мкм - 10-15%. Основными минералами, входящими в состав «хвостов» являются: доломит 50-60%; известняк 10-15%; барит 10-20%; глинистые вещества 5-8%; рудные минералы 2-3%.

Химический состав отходов обогащения полиметаллических руд АО «Ачполиметалл» характеризуется стабильностью и представлен в мас %:  $SiO_2$  - 4,34-6;  $Al_2O_3$  - 0,98-1,2;  $Fe_2O_3$  - 2,86-3,5;  $CaO$  - 27,79-29;  $MgO$  - 14,45-16,3; ППП - 35,25-37;  $BaSO_4$  - 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.

Из сырьевых материалов, используемых для производства портландцемента на АО «Шымкентцемент», синтезированы низкоосновные клинкеры -  $KH=0,7$ ;  $p=1,46$ ;  $n=2,76$ . Обжиг проводился в лабораторной печи с карборундовыми нагревателями.

Максимальная температура первичного обжига клинкера с КН=0,7 – 1350 °С. Изотермическая выдержка при максимальной температуре составила 30 минут. Первичный обжиг симулирует обжиг клинкера во вращающейся печи до практически полного формирования клинкерных минералов, т.е. до выхода из зоны спекания. Клинкер после первичного обжига изымался из печи и измельчался, затем в него вводилась активизирующая добавка. Смесь клинкера с добавкой подвергалась резкому (ввод в разогретую до 1300 °С печь) кратковременному обжигу. Изотермическая выдержка составила 10 минут. Вторичный кратковременный обжиг воссоздает производственные условия ввода легирующей добавки в охлаждающийся клинкер, выходящий из зоны спекания вращающейся печи и имеющий температуру на 10-80° ниже максимальной температуры обжига, но не ниже 1280 °С.

В промышленных условиях повысить гидравлическую активность клинкеров в ранние сроки твердения до значений показателей прочности промышленных высокоосновных клинкеров можно путем введения активизирующей добавки в зону спекания на слой охлаждающегося клинкера [10-13].

Полученный активизированный клинкер измельчался до удельной поверхности равной 280-290 м<sup>2</sup>/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 клинкеров приведены в таблице 1.

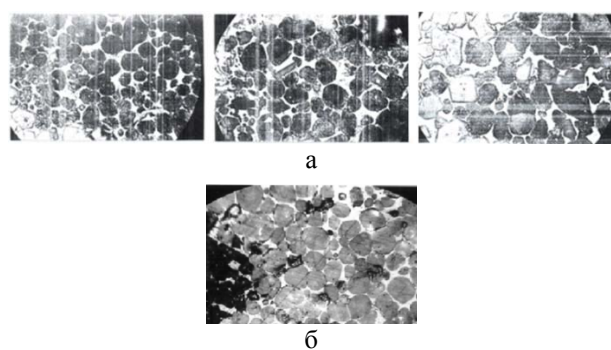
**Таблица 1 – Результаты физико-механических испытаний**

Характеристики	Клинкер			
	КН=0,7 без до- бавок	КН=0,7 с добавкой 5%отходов обогащения полимет. Руд	КН=0,92 Промыш- ленный	
Водоцементное отношение, %	25,5	24,0	25	
Начало схватывания, мин	85	50	75	
Конец схватывания, мин	105	100	115	
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	275	287	300	
Предел прочности цементнокаменя присжатии, МПа:				
	через 1 сутки	13,7	30	28,9
	через 2 суток	21,4	46,2	42,7
	через 7 суток	42,1	71,9	72,8
	через 28 суток	80,3	98,9	90,3

Выполнен петрографический анализ синтезированных клинкеров. Микрофотографии клинкера 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 шлифов, что говорит о повышенной гидратационной активности белита.

На микрофотографии отмечается наличие двух модификаций С<sub>2</sub>S – ларнит и бредигит. Алит имеет правильные геометрические формы: четырехугольные таблички и шестигранники. Однако следует отметить, что алит содержит в себе много включений белита.

Микроструктура легированных и нелегированных белитовых клинкеров представлена на рис. 1.



**Рис. 1 – Микроструктура легированных (а) и нелегированных (б) белитовых клинкеров**

Отформованные образцы испытывались на стойкость в условиях сульфатно-магнезиальной коррозии. Влияние агрессивной среды на прочностные показатели цементного камня представлено в таблице 2.

**Таблица 2 – Влияние агрессивной среды на прочностные показатели цементного камня**

Среда твердения образцов	КН	Добавка	Прочность образцов на сжатие, МПа, после твердения, мес.			
			1	2	3	4
Вода	0,7	б/д	87,1	87,3	92,1	100,9
	0,7	5% отходо- добо- га- щения поли- мет. руд	106,5	133,2	136,0	149
	0,92	б/д	99,6	159	139,5	146
3%-й раствор MgSO <sub>4</sub>	0,7	б/д	89,6	94,1	80,1	97,3
	0,7	5% отходо- добо- га- щения поли- мет. руд	116,5	111	91,3	106,1
	0,92	б/д	109,8	94,3	85,1	74,9

## Результаты и их обсуждения

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

Повышенная гидратационная активность низкоосновного клинкера является следствием структурных изменений, происходящих в клинкерных фазах. При КВЛ не наблюдается рекристаллизация и пассивация кристаллов белита, а происходит стабилизация гидравлически активных  $\alpha_1$  и  $\alpha'_m$  модификаций  $C_2S$ , и кристаллизация с дополнительными дефектами в кристаллических решетках  $\beta-C_2S$  и  $C_3A$ . Суммарное действие этих факторов делает низкоосновный клинкер быстротвердеющим и позволяет достигать высоких прочностных показателей, как в ранние, так и в поздние сроки твердения.

В результате исследования установлено, что высокая начальная прочность и пониженное содержание портландита, выделяемое при гидратации низкоосновного клинкера, активизированного предлагаемым способом, делают быстротвердеющий низкоосновный клинкер по прочностным показателям более устойчивым к воздействию сульфатно-магнезиальной коррозии, по сравнению с промышленным высокоосновным и обычным низкоосновным клинкером без добавок.

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.

Производство низкоосновного клинкера является экономически выгодным и экологически более благоприятным по сравнению с широко распространенным высокоосновным клинкером, так как при этом топливно-энергетические затраты снижаются на 10-15% и одновременно сокращаются выбросы  $CO_2$  и  $NO_x$  [4]. Существенным резервом экономии топливно-энергетических ресурсов в цементном производстве является снижение основности клинкера. Экономический и экологический эффекты обеспечиваются повышенной коррозионной устойчивостью и долговечностью изделий из быстротвердеющего низкоосновного клинкера [14].

Внедрение в производство предлагаемого способа активизации низкоосновного клинкера не

требует значительных дополнительных затрат, так как основано на использовании традиционного обогатительного цемента, и добавки в виде отходов обогащения полиметаллических руд.

Переход на выпуск низкоосновных белитовых клинкеров является перспективным путем развития производства портландцемента, так как может обеспечить следующие преимущества:

- сократить содержание карбоната кальция в сырьевой шихте;
- понизить расход условного топлива;
- повысить срок службы футеровки печи;
- снизить вредное воздействие на окружающую среду за счет уменьшения выбросов оксидов углерода и азота;
- повысить сульфатостойкость и водонепроницаемость цемента.

Высокобелитовый цемент может рассматриваться как многообещающая альтернатива портландцементу.

## Литература

1. Беседин П. В. Исследование и оптимизация процессов в технологии цементного клинкера / П. В. Беседин, П. А. Трубаев - Белгород: Изд-во БелГТАСМ, БИЭИ, 2004. – 420 с.
2. Шубин В.И. Основные пути снижения расхода топлива при производстве цемента / В. И. Шубин // Материалы I междунар. совещ. по химии цемента. – М.: 1996. – С. 51–52.
3. Альбас Б.С. Малоэнергетический портландцемент из низкоосновной сырьевой смеси / Б.С. Альбас, А.Л. Шейн // Цемент. – №3. – 1998. – С. 20–22.
4. Абрамсон И.Г. Проблемы и перспективы устойчивого развития индустрии основных строительных материалов / И.Г. Абрамсон // Цемент и его применение. – 2007. – №6. – С. 123–128.
5. Абрамсон И.Г. Цементная промышленность после Лиллехаммера / И.Г. Абрамсон // Цемент и его применение. – №6. – 2008. – С. 50–54.
6. Грюдгорд П. Пути снижения выбросов  $CO_2$  цементными заводами / П. Грюдгорд // Цемент и его применение. – №8. – 2009. – С. 22–25.
7. Этин З.Б. Проблемы технического регулирования и охраны окружающей среды при производстве цемента / З.Б. Этин, С.П. Сивков // Цемент и его применение. – №6. – 2007. – С. 118–122.
8. Бальзанников М.И. Экологические аспекты производства строительных материалов из отходов промышленности / М.И. Бальзанников, В.П. Петров // Восьмые академические чтения РААСН. «Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения». Самара, 2004. – С. 47–50.
9. Кройчук Л.А. Цементы с пониженным содержанием клинкера в мировой цементной промышленности / Л.А. Кройчук // Строительные материалы. – №9. – 2006. – С. 45–47.
10. Дудник Т.В. Экологический и экономический аспект при производстве белитового клинкера с использованием отходов промышленности / Т.В. Дудник, Т.М. Худякова // Современное состояние и проблемы инженерной экологии, биотехнологии и устойчивого развития. - Алматы: КазНТУ, 2010. – С. 194–196.
11. 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. - Белгород: БелГТАСМ, 2001. - 4.1. - С. 403-410.

12. Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Халитова А.Н. Исследование процессов гидратации и твердения портландцемента методом термического анализа / А.М. Губайдуллина, Т.З. Лыгина, А.Н. Халитова, А.А. Панина // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 21. - С. 15-17.
13. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Влияние технологических параметров обжига на свойства доломитового цемента / Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов, Д.К. Бирюлева // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16. - № 7. - С. 77-80.
14. Демьянова В.С., Тростянский В.М., Чумакова О.А. Экологические аспекты ресурсосбережения нерудных полезных ископаемых / В.С. Демьянова, В.М. Тростянский, О.А. Чумакова // Успехи современного естествознания. - № 8. - 2008. - С. 91-93.

---

© **Т. В. Дудник** - магистрант каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, [tanja\\_dudnik@mail.ru](mailto:tanja_dudnik@mail.ru); **Т. М. Худякова** - д.т.н., проф. каф. технологии силикатов и синтеза минералов, Южно-казахстанский государственный университет им. М. Ауезова.