

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 (COx), оксидов азота (NOx), серы (как правило, в виде SO<sub>2</sub>), 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<sub>2</sub> - 1,29; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,15; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,44; CaO - 54,91; MgO - 0,61; SO<sub>3</sub> - 0,16; Na<sub>2</sub>O - 0,07; K<sub>2</sub>O - 0,05; ППП - 42,33. Химический состав лёсса, % :SiO<sub>2</sub> -51,40; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 11,28; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 4,48; CaO - 13,20; MgO - 2,35; SO<sub>3</sub> - 0,96; Na<sub>2</sub>O - 1,01; K<sub>2</sub>O - 1,78; ППП - 13,55. Железистым компонентом служат пиритные огарки, являющиеся отходом сернокислотного производства с химическим составом, %:SiO<sub>2</sub> - 8,28; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,48; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 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<sub>2</sub> - 4,34-6; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,98-1,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2,86-3,5; CaO - 27,79-29; MgO - 14,45-16,3; ППП - 35,25-37; BaSO<sub>4</sub> - 12,7-13,5; FeS<sub>2</sub> - 1,39-1,5; PbSO<sub>4</sub> - 0,03-0,05; PbCO<sub>3</sub> - 0,09-1,2; PbS - 0,14-0,2. Из сырьевых материалов, используемых для производства портландцемента на АО «Шымкентцемент», синтезированы низкоосновные клинкеры - КН=0,7;  $\rho=1,46$ ;  $n=2,76$ . Обжиг проводился в лабораторной печи с карборундовыми нагревателями. Максимальная температура первичного обжига клинкера с КН=0,7 - 1350°C. Изотермическая выдержка при максимальной температуре составила 30 минут. Первичный обжиг имитирует 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			Клинкер КН=0,7 с добавкой 5% отходов обогащения полимет.			Клинкер КН=0,92							
	Руд	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 цементного камня при сжатии, МПа:														
через 1 суток	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 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 шлифов, что говорит о повышенной гидратационной активности белита. На микрофотографии отмечается наличие двух модификаций C2S – 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. а б

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 тверде-ния образ-цов	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% отхо-довобога-щения поли-мет. руд	106,5	133,2	136,0	149	0,92	б/д	99,6
159	139,5	146					
3%-й раствор MgSO4	0,7	б/д	89,6	94,1	80,1	97,3	0,7
5% отхо-довобога-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  $\alpha$ L и  $\alpha'$ м модификаций C2S, и кристаллизация с дополнительными дефектами в кристаллических решетках  $\beta$ -C2S и C3A. 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 С3S – не более 65%, С3А – не более 8%, сумма С3А+С4АF – 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<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> [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 оборудования цементного производства, 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