

УДК 666.942:666.9.015

БЕЛИТОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ КРАТКОВРЕМЕННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ НИЗКООСНОВНЫХ КЛИНКЕРОВТ.М.Худякова, В.Д.Барбаниягрэ, Е.В.Гаспарян
ЮКГУ им. М.Ауезова, г. Шымкент

Среди множества предлагаемых путей снижения энергозатрат при обжиге цементного клинкера наиболее перспективным представляется снижение его основности и получение цемента с высоким содержанием белитовой фазы (40-50%). Данное направление интенсивно разрабатывается во многих промышленно развитых странах, так как портландцементный клинкер обжигается при температуре 1300-1350⁰С, что позволяет экономить 10-15% тепловой энергии и существенно облегчить режим термической обработки сырьевой шихты, снижающей 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 прочностным показателям твердения в возрасте от суток до семи не уступает обычному высокоосновному цементу.

В настоящее время наиболее эффективным технологическим решением, обеспечивающим интенсификацию твердения и повышение активности низкоосновных клинкеров до 45-55 МПа, является следующее: использование возможности стабилизации модификаций белита встраиванием в его структуру оксида магния, что исследовано не в полной мере. Общим принципом активизации фаз низкоосновных клинкеров является усиление неравновесности, создание дополнительных дефектов и оптимизация микроструктуры [1]. Выявлена малоизвестная область, касающаяся влияния добавок на свойства низкоосновного клинкера, а именно, их действие при введении в определенные моменты формирования клинкерных фаз.

Добавки в низкоосновный клинкер обычно вводят для стабилизации высокотемпературных модификаций двухкальциевого силиката. Возможность усвоения добавки клинкером обусловлена способностью клинкерных минералов к размещению в своей структуре значительного количества разнообразных изоморфных примесей и образованию с ними твердых растворов. 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 [1]. Однако, введение модифицирующих добавок в сырьевую смесь приводит к раннему образованию белита через низкотемпературную жидкую фазу. При дальнейшем подъеме температуры двухкальциевый силикат пассивируется и, следовательно, теряет часть гидравлической активности. Кроме того, при повышенном содержании именно тех модификаторов, которые фиксируют высокотемпературные формы C_2S , происходит блокировка образования алита за счет повышения вязкости расплава и расширения температурной области существования свободного оксида кальция. Следовательно, необходимо использовать положительный эффект от введения добавки, а отрицательное влияние, по возможности, исключить. Представляется целесообразным ввести модификатор после образования основной массы силикатов кальция. Необходимо, чтобы в момент присадки клинкерная система находилась еще в активном состоянии, позволяющем осуществить внедрение элементов добавки в структуру клинкерных фаз.

Способ введения добавок – кратковременное высокотемпературное легирование – разрабатывался в лабораторных условиях на основе сырьевых шихт, приготовленных из сырьевых материалов для производства цемента АО «Шымкентцемент» - известняка, лесса, огарков. Эффективность предлагаемого способа определялась на клинкерах с $КН=0,8$ и $КН=0,7$. Расчетное содержание C_2S составляло 42 и 64,5% соответственно. Осуществление присадки добавки в процессе лабораторного синтеза клинкера производилось двукратным обжигом. Первый обжиг осуществлялся постепенным нагревом с изотермической выдержкой 30 минут при максималь-

ной температуре 1350⁰С для клинкера с КН=0,7 и 1380⁰С – с КН=0,8. Полученный спек охлаждался на воздухе, затем измельчался до удельной поверхности $S_{уд}=260-270 \text{ м}^2/\text{кг}$, часть порошка усреднялась с активизирующими добавками. Смеси и бездобавочный контрольный клинкер подвергались вторичному кратковременному изотермическому обжигу в разогретой до необходимой температуры печи. Контрольный клинкер без добавок вторично обжигался для учета влияния повторного кратковременного нагревания на сравнительные прочностные показатели. В таблице 1 представлены результаты физико-механических испытаний образцов с 5%-ным содержанием вводимых добавок.

Таблица 1 – Влияние кратковременного высокотемпературного легирования на гидравлическую активность низкоосновных клинкеров из сырья АО «Шымкентцемент»

КН	Количество добавки, %	Предел прочности при сжатии, МПа от продолжительности твердения, сут.			
		1	2	7	28
0,7	0	13,7	21,4	42,1	80,3
	5% хвостов	30,0	46,2	51,9	98,9
	5% пыли электрофильтров	32,6	48,4	76,3	101,6
	5% гипса	34,3	49,2	73,1	105,3
	5% K_2CO_3	31,2	52,0	63,2	91,7
	5% гипса + K_2CO_3	35,1	53,2	74,5	105,6
0,8	0	12,9	30,5	55,8	68,0
	5% хвостов	26,3	49,9	58,0	80,85
	5% пыли электрофильтров	31,5	55,4	64,7	83,2
	5% гипса	34,5	54,8	67,3	87,0
	5% K_2CO_3	30,4	46,8	57,3	80
	5% гипса + K_2CO_3	34,4	56	68	91
0,92	Заводской клинкер	28,9	42,68	72,8	90,3

Установлено, что повысить активность низкоосновного клинкера можно вводом добавок, содержащих анион SO_4^{2-} и катион K^+ .

Наиболее эффективно ионы действуют совместно в виде добавки ($\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4$). Пыль электрофильтров, содержащая необходимое сочетание легирующих компонентов, увеличивает гидравлическую активность низкоосновного клинкера до значений промышленного алитового клинкера с КН=0,92. Отходы обогащения полиметаллических руд (доломитобаритовые хвосты), содержащие такие легирующие компоненты как ВаО и MgO, также увеличивают гидравлическую активность клинкера до значений промышленных клинкеров (КН=0,92) (таблица 1). Оптимальное количество вводимых добавок составляет 5% от массы клинкера.

Предложенный способ активации целесообразно применять только для низкоосновных систем с КН<0,8, алитовый клинкер в принятом режиме легирования не активизируется (таблица 2), т.е. введение добавки не увеличивает прочность вяжущего после 7 и 28 суток твердения.

Таблица 2 – Влияние кратковременного высокотемпературного легирования на гидравлическую активность высокоосновных клинкеров

КН	Количество добавки, %	Предел прочности при сжатии, МПа, от продолжительности твердения, сут.			
		1 сут	2 сут.	7 сут.	28 сут.
0,92	0	28,9	42,68	72,8	90,3
	5% хвостов	39,6	63,0	71,5	92,6
	5% пыли электрофильтров	40,1	59,4	69,4	88,3

Эффективность разрабатываемого способа кратковременного высокотемпературного легирования низкоосновного клинкера сравнивалась с традиционным способом активизации

путем ввода добавок в сырьевую смесь. Прочностные показатели синтезированных клинкеров представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Гидравлическая активность низкоосновного клинкера (КН=0,7) при введении легирующих добавок в сырьевую смесь

Количество добавок, %	Предел прочности при сжатии, МПа, от продолжительности твердения, сут.			
	1	2	7	28
Без добавки	13,7	21,4	42,1	80,3
5% хвостов	12,9	28,3	47,5	79,6
5% пыли электрофильтров	11,3	27,1	45,0	77,1
5% гипса	13,0	28,9	48,3	80,1

Проведенный эксперимент подтвердил, что при активизации низкоосновного клинкера кратковременное высокотемпературное легирование (КВЛ) значительно эффективнее, чем ввод подобранных добавок традиционным способом в сырьевую смесь. Предлагаемый способ оказывает направленное, управляемое воздействие на клинкерную структуру, позволяет использовать положительный эффект внедрения активизирующей добавки в состав низкоосновных фаз, исключая ее отрицательное влияние в процессе длительного постепенного нагревания.

Необходимо отметить, что при реализации технологии КВЛ, когда карбонатная составляющая добавки подается в зону спекания печи, кристаллы алита формируются при участии рекристаллизованного и термоактивированного оксида кальция. Поскольку скорости растворения в расплаве данных фаз существенно различаются, то механизм формирования алита имеет смешанный характер. Одна часть кристаллов алита образуется как и при обычном режиме обжига при растворении белита и малоактивного СаО, а другая формируется с участием высокоактивного оксида кальция, отличающегося развитой удельной поверхностью, что также оказывает влияние на повышение прочности цемента во все сроки твердения. Результаты твердения согласуются с данными авторов [2].

Результаты лабораторных исследований по активизации низкоосновных клинкеров кратковременным высокотемпературным легированием подтверждены испытаниями в промышленных условиях на печи 4 x 150 м.

Уловленная электрофильтрами пыль с повышенным содержанием щелочей в количестве 3,5 т/час вдувалась пневмонасосом по отдельной трубе, установленной рядом с угольной форсункой.



а – без подачи пыли; б – с подачей пыли через горячий конец печи

Рисунок 1 – Характер зоны в печи в зависимости от способа подачи пыли

Результаты испытаний приведены в таблицах 4 и 5. При подаче пыли электрофильтров с горячего конца печи на спекающийся клинкер, завершение процесса клинкерообразования

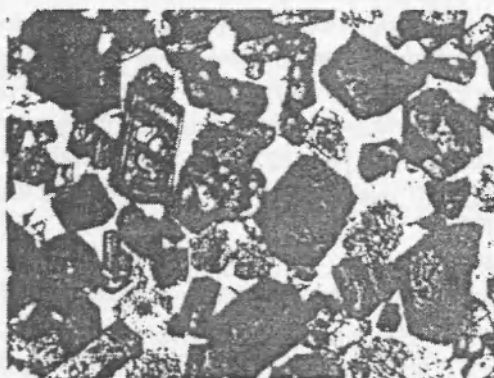
произошло при температуре 1350⁰С, содержание СаО_{св} в клинкере составило 0,56% (таблица 4), увеличилось количество двухкальциевого силиката и уменьшились размеры кристаллов.

Таблица 4 – Анализ клинкера за период испытания на печи 4x150м

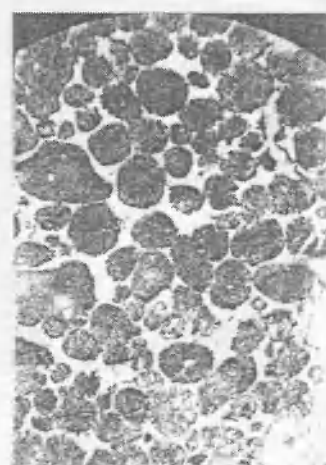
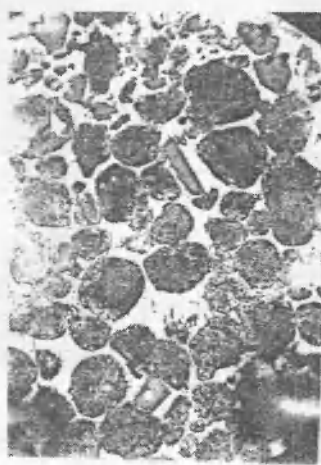
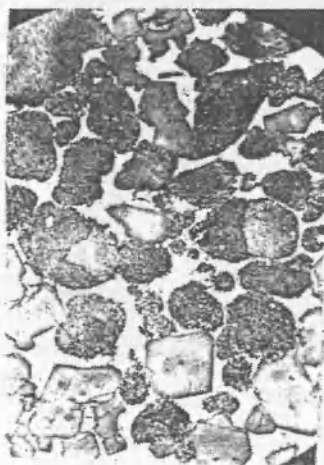
Количество подаваемой пыли, т/час	Содержание в клинкере, %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ	n	p	КН	СаО _{св}
0	21,70	5,97	5,52	64,26	1,64	0,36	0,44	99,94	1,89	1,08	0,85	1,09
3,5	21,21	5,84	5,42	63,5	1,20	0,88	1,92	99,97	1,97	1,08	0,84	0,56

Таблица 5 – Расчетный и фактический минералогический состав промышленных клинкеров

Количество подаваемой пыли, т/час	Минералогический состав клинкеров						
	расчетный				фактический		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A+C ₄ AF
0	44	29	6,5	17	33	36	31
3.5	43	31	6,3	17	39	47	14



а – без подачи пыли электрофильтров



б – с подачей пыли электрофильтров через горячий конец печи

Рисунок 2 – Микрофотографии промышленных клинкеров, x420

Микрофотографии промышленных клинкеров - легированного и нелегированного - имеют заметные отличия. При травлении аншлифа дистиллированной водой кристаллы белита легированного клинкера показали следы реакций с водой как на контурах зерен, так и на самой поверхности зерен.

На микрофотографии (рисунок 2,б) 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. Несмотря на то, что коэффициент насыщения заводских клинкеров был несколько выше (0,84), чем синтезированных в лабораторных условиях (0,7-0,8), результаты физико-механических испытаний показали повышение прочности цементов во все сроки твердения (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты физико-механических испытаний промышленных клинкеров

Количество подаваемой пыли, т/час	Прочность при изгибе и сжатии, МПа					
	3 суток		7 суток		28 суток	
	$R_{из}$	$R_{сж}$	$R_{из}$	$R_{сж}$	$R_{из}$	$R_{сж}$
0	4,8	28,6	5,5	32,8	7,0	46,1
3,5	5,9	35,2	6,9	47,7	8,4	54,0

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

При выпуске и использовании быстротвердеющего низкоосновного клинкера снижается вредное воздействие на окружающую среду, так как при этом на каждую тонну клинкера на 66 кг сокращается выход CO_2 и в 1,5 раза уменьшаются выбросы NO_x . Экономический и экологический эффект обеспечиваются повышенной коррозионной устойчивостью и долговечностью изделий из быстротвердеющего низкоосновного клинкера.

Литература

- Осокин А.П., Акимов В.Г., Панюшкин В.Н. Комплексная термохимическая активация процесса клинкерообразования в технологии портландцемента //Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСК. – Белгород: БелГТАСМ, 2001.-Ч.1-С.403-410.
- Осокин А.П., Акимов В.Г. Применение термоактивированных клинкеров в технологии быстротвердеющих цементов //Труды международной научно-практической конференции «Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века». – Белгород, 2000.-С.259-263.

Қорытынды

Ұсынылатын тәсіл клинкердің құрылымына бағытталған басқарылған әсер турады, төмен негізді фазалардың құрамына оларды ұзақ уақыт бірқалыпты қыздыру процесінде кері әсер етпейтін незінде белсенді қоспаларды ендіруде тиімділікті алуға мүмкіндік береді.

Summary

Introduction of additions from hot end of oven is more effective than traditional way. Offer3ngway renders directive, managing influence on clinker structure, allows to apply a positive effect of involving of activating addition into composition of low phases, excepting its negative influence during lasting gradual heating.