

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российская академия наук
Российская академия архитектуры и строительных наук
Администрация Белгородской области
ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова
Международное общественное движение инноваторов
«Технопарк БГТУ им. В.Г. Шухова»

Национальная конференция с международным участием
**Международная научно-техническая
конференция молодых ученых
БГТУ им. В.Г. Шухова,
посвященная 300-летию Российской академии наук**



Сборник докладов

Часть 11

***Повышение качества, энерго- и ресурсосбережение в
производстве силикатных и композиционных материалов***

Белгород
18-20 мая 2022 г.

УДК 005.745

ББК 72.5

М 43

М 43

Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук: эл. сборник докладов [Электронный ресурс]: Белгород: БГТУ, 2022. – Ч. 11. – 177 с.

ISBN 978-5-361-01020-2

В сборнике опубликованы доклады студентов, аспирантов и молодых ученых, представленные по результатам проведения Национальной конференции с международным участием «Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова», посвященная 300-летию Российской академии наук.

Материалы статей могут быть использованы студентами, магистрантами, аспирантами и молодыми учеными, занимающимися вопросами повышения качества, энерго- и ресурсосбережением в производстве силикатных и композиционных материалов.

УДК 005.745

ББК 72.5

ISBN 978-5-361-01020-2

©Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2022

Оглавление

Аксеева А.С., Дреер Ю.И., Козлова М.В.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ПРОДУКТА
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ ПРИ
ПРОИЗВОДСТВЕ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА..... 8

Бобылева А.П.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА КВАРЦА НА РАЗМЕР
ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ БЕЛИТА ПРИ ОБЖИГЕ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ..... 12

Бондаренко М.А., Варфоломеева С.В.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ
КОМПОЗИЦИОННОГО ОБЛИЦОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА..... 17

Босых Р.В., Пиленко А.В., Грибанов К.Р.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА 20

Бровко А.А.

СВЯЗЬ ЭРОЗИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ ПОЧВ И ВЫБРОСОВ СО₂
В АТМОСФЕРУ 25

Бурыкина М.О.

ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ШЛАКА ОЭМК 29

Вакуленко Д.А., Журавлёва К.Д., Исаева А.И.

РАСЧЕТ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ТЭС 34

Власова Т.В., Ильина К.С., Кушечкина А.А.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ В КАЧЕСТВЕ
ДОБАВКИ К ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ 38

Гердт Д.А.

УТИЛИЗАЦИЯ ПЫЛЕУНОСА СУШИЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ 42

Гостев Н.С., Поварницына В.Д., Попущалова А.С.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО 45

Грибанов К.Р., Босых Р.В., Пиленко А.В. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ КЕРАМИКИ	49
Давидюк А.С., Соловьёва А.Р. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОФЕРРИТНЫХ КЛИНКЕРОВ И РАЗРАБОТКА ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	54
Дудина Е.И., Смагина А.Р. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖАРСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ	58
Елагина М.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА ГИПСОВОЙ ДОБАВКИ НА ВОДОУДЕРЖИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ	63
Журавлёва К.Д., Исаева А.С., Вакуленко Д.А. ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ.	67
Ильина К.С., Власова Т.В., Кущевая А.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДА УГЛЕДОБЫЧИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА И УЛУЧШЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ ЗАО «УГЛЕГОРСК-ЦЕМЕНТ».....	72
Кадырмятов Ю.Р. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ	76
Калиничев А.Е., Поляков С.А., Тельнов А.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	81
Кацко А.В. АКТИВАЦИЯ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТОВ.....	88

Козленко Н.Ю.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ
СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ НА МИКРОСТРУКТУРУ КЛИНКЕРА И
СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА..... 92

Корнеев Д.В., Крапивин С.Н.

ВЛИЯНИЕ ВВОДА МИНЕРАЛИЗАТОРА НА СИНТЕЗ
БЕЛИТОВОГО БЕЛОГО КЛИНКЕРА..... 96

Кочурин Д.В., Бондаренко М.А.

ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ «МОРОЗНОГО» МАТИРОВАНИЯ
СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ..... 100

Крашенина Д.Л., Бахмутова Е.В., Козлова М.В.

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
ЦЕМЕНТА 103

Кущевая А.А., Власова Т.В., Ильина К.С.

ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ ТЭС НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА
ЗАО «УГЛЕГОРСК-ЦЕМЕНТ» 108

Лаврова Н.А.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КЛИНКЕРА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТА..... 113

Лазарова Ю.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
СТЕКОЛДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ-УНОСА
РЕФТИНСКОЙ ГРЭС 119

Лоик А.А., Бахмутова Е.В., Козлова М.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДОМЕННОГО
ШЛАКА НА АО «ЛИПЕЦКЦЕМЕНТ» 125

Момо Дейв, Кидане В.Г.

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД НА
ФАЗОБРАЗОВАНИЕ В ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ
КОМПОЗИТАХ..... 130

Орехова А.А.	
НОВЫЕ РАСШИРЯЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТА	135
Пиленко А.В., Дюкарева В.И., Босых Р.В.	
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ДИАТОМИТА	139
Пиленко А.В., Дюкарева В.И., Босых Р.В.	
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА	143
Пушкарская Д.В., Рыжих Д.А.	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЕЛУХИ ОВСА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	146
Радченко В.О., Василенко О.Н.	
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА КАЧЕСТВО КЛИНКЕРА	149
Соловьёва А.Р.	
РАЗРАБОТКА СОСТАВА АЛЮМОФЕРРИТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА.....	153
Соловьёва О.Г.	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА.....	158
Федоров А.С., Рогожникова О.С.	
ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ	164
Фролова А.Ю., Дресер Ю.И., Бахмутова Е.В.	
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ИЗВЕСТНЯКА НА ГИДРАТАЦИЮ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА.....	168
Хлебунов Д.В., Крапивин С.Н.	

ВЛИЯНИЕ ВВОДА МИНЕРАЛИЗАТОРА $2C_2S \cdot CaF_2$ НА
ТЕМПЕРАТУРУ ПОЯВЛЕНИЯ КЛИНКЕРНОГО РАСПЛАВА ПРИ
ПОЛУЧЕНИИ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА 173

Аксяева А.С., Дреер Ю.И., Козлова М.В.

*Научный руководитель: Новосёлов А.Г., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА

Белый портландцемент – это продукт тонкого измельчения маложелезистого клинкера с необходимым количеством гипса. Клинкер получается в результате обжига до спекания (или плавления) маложелезистой сырьевой смеси надлежащего состава, обеспечивающего преобладание в нем силикатов кальция [1-3].

Особый интерес в технологии производства белого портландцемента представляет процесс охлаждения клинкера. Известно, что при резком охлаждении клинкера в воде фиксируется его высокотемпературный фазовый состав. Это способствует повышению белизны и прочности белого портландцемента [4].

Белый цемент широко используют для наружной и внутренней отделки зданий и сооружений, в основном служит для декоративных целей [5, 6].

Физико-химические особенности минералообразования с учетом трудноспекаемости сырьевой смеси из-за высоких значений модулей обуславливают жесткую необходимость применения эффективных способов интенсификации процесса обжига белого клинкера. Температура обжига белого портландцемента доходит до 1600°C, и чтобы снизить температуру обжига, в сырьевую смесь вводятся минерализаторы [7].

Минерализаторы – вещества, которые активно участвуют в образовании клинкерных минералов при обжиге и сами частично входят в их состав [8].

Целью данной работы является исследование возможности использования техногенного продукта электролитического производства алюминия при производстве белого цемента в качестве минерализатора.

Для проведения исследования использовались следующие сырьевые компоненты: известняк, кварцит, каолин, из которых была составлена сырьевая смесь (табл.1) со следующими характеристиками:

коэффициент насыщения – 0,88, глиноземистый модуль – 13,98, силикатный модуль – 5,00.

Таблица 1 – Химический состав сырьевой смеси и клинкера, %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ППП
Сырьевая смесь	15,96	2,98	0,21	44,31	0,02	0,01	0,01	0,25	35,71
Клинкер	24,82	4,63	0,33	68,93	0,04	0,02	0,02	0,39	-

В качестве минерализаторов использовались химический реактив фторида кальция, электродный бой и природный флюорит.

Добавки вводились в сырьевую смесь сверх 100% в количестве 0,5% и 1% по содержанию фтора. Эффективность добавок-минерализаторов оценивалась по усвоению оксида кальция. Для этого образцы-таблетки массой 2 грамма, обжигались в лабораторной печи в температурном интервале 1350–1450°C с выдержкой 30 минут и шагом отбора проб 50°C.

Определение свободного оксида кальция в обожженных образцах проводилось этилово-глицератным методом.

На (рисунках 1...2) и в (таблицах 2...3) отображены зависимости содержания свободного оксида кальция от температуры обжига.

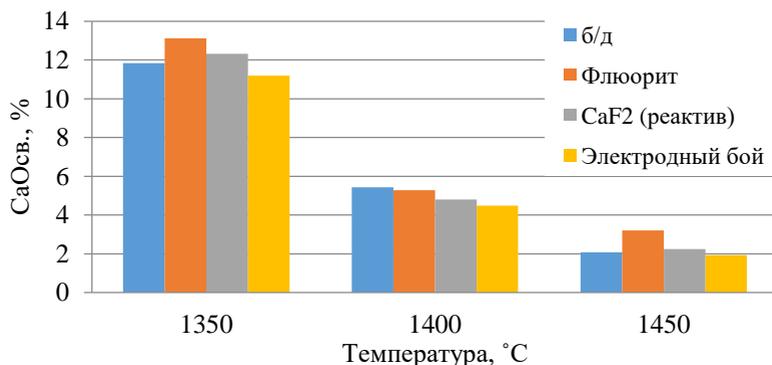


Рис. 1. Влияние минерализаторов (0,5%) на усвоение CaO

Таблица 2 – Содержание свободного CaO при вводе 0,5% добавок, %

	Бездобавочный	CaF ₂ (реактив)	Электродный бой	Флюорит
1350°C	11,84	12,32	11,20	13,12
1400°C	5,44	4,8	4,48	5,28
1450°C	2,08	2,24	1,92	3,20

Электродный бой является техногенным отходом электролитического производства алюминия, содержащим в своем составе помимо фтора также щелочные соединения, которые могут оказывать положительный эффект на процесс обжига клинкера. По результатам исследований можно утверждать, что введение электродного боя в любом количестве оказывает наибольшее влияние на усвоение CaO во всем температурном интервале обжига. Наименьшее значение свободного оксида кальция фиксируется при введении 1% электродного боя при температуре 1450°C и составляет 0,64%.

Фторид кальция является универсальным минерализатором с известной эффективностью, который использовался для сравнения и более достоверной оценки влияния добавок. Однако стоит отметить, что введение 0,5% фторида кальция можно считать недостаточным, так как не наблюдается существенного влияния на скорость усвоения CaO по сравнению с бездобавочной сырьевой смесью. При увеличении количества вводимой добавки наблюдается усиление минерализующего эффекта, и введение 1% CaF₂ при 1450°C способствует сокращению свободного оксида кальция до 1,28%.

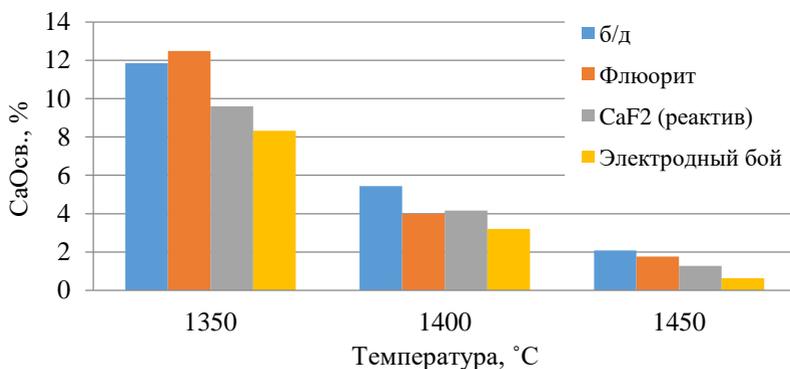


Рис. 2 Влияние минерализаторов (1%) на усвоение оксида кальция

Таблица 3 – Содержание свободного CaO при вводе 1% добавок, %

	Бездобавочный	CaF ₂ (реактив)	Электродный бой	Флюорит
1350°C	11,84	9,6	8,32	12,48
1400°C	5,44	4,16	3,2	4,0
1450°C	2,08	1,28	0,64	1,76

Флюорит является природным минералом, состоящим на 50-95% из фторида кальция и содержащим естественные примеси кальцита и кварца. Исходя из результатов, введение 0,5% флюорита в сырьевую смесь является недостаточным для ускорения процесса связывания СаО в клинкерные минералы, о чем говорит более высокое содержание свободного оксида кальция по сравнению с бездобавочным клинкером на всем температурном интервале. С увеличением ввода добавки до 1% наблюдается рост скорости связывания оксида кальция в температурном интервале 1400-1450°С. Минимальное содержание СаО_{св} в клинкере при вводе флюорита в сырьевую смесь составило 1,76%.

Согласно проведенным исследованиям, можно утверждать, что электродный бой может использоваться в качестве минерализатора при обжиге белого клинкера. Минерализаторы оказывают наибольшее влияние при вводе их в количестве 1% в сырьевую смесь. При этом наиболее эффективным минерализатором оказался электродный бой, позволяющий добиться наименьшего содержания СаО_{св} в клинкере, а ввод флюорита показал наименьший минерализующий эффект по сравнению с другими добавками.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Декоративные портландцементы [Электронный ресурс]: Библиотекарь.Ру (Библиотекарь Точка Ру) - электронная библиотека. - Режим доступа: <http://bibliotekar.ru> (дата обращения: 15.04.2022).

2. Белый цемент: свойства, состав, производители [Электронный ресурс]: Статья. – Строительный сайт «О цементе инфо». - Режим доступа: <http://o-semente.info> (дата обращения: 27.04.2022).

3. Новоселов А.Г., Олянина И.В., Новоселова И.Н., Васина Ю.А., Ершова Ю.И., Куделина Я.И., Лоик Т.А. Исследование возможности снижения циркуляции оксида серы при производстве белого цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 7. С. 89–98. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-7-89-98

4. Гайджуров П. П., Грачьян А. Н. Новый эффективный способ отбеливания портландцементного клинкера. // Редакционно-издательский отдел // Новочеркасск, 1970. 128 с.

5. Бычков М. Я., Зацепин К. С. Белый портландцемент. Укргизместпром, 1938. 182 с.

6. Обжиг клинкера белого цемента [Электронный ресурс]: Статья. – Сайт строителя. - Режим доступа: <http://stroyremkom.ru> (дата обращения: 4.05.2022).

7. Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В. Белый портландцемент. // Ред. ж. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион» // Ростов-на-Дону, 2004. 264с.

8. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. // Изд. лит. по строит. // Москва, 1964. 199с.

УДК 666.9

Бобылева А.П.

*Научный руководитель: Мишин Д.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА КВАРЦА НА РАЗМЕР ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ БЕЛИТА ПРИ ОБЖИГЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ

Структура клинкера бывает крупнокристаллической и мелкокристаллической, она оказывает влияние на свойства цементного камня. В свою очередь на микроструктуру по Тимашеву В.В. [1] оказывает воздействие время выдержки при обжиге, чем оно выше, тем больше размер кристаллов. Однако на цементных заводах этот промежуток времени приблизительно одинаков. В связи с чем, можно предположить, что влияние оказывают сырьевые компоненты, одним из них может быть кварц, содержащийся в глинах [2].

По данным Бутта Ю.М. [3] известно, что содержание кварцевых зерен в сырьевой смеси в количестве 1 – 6 %, увеличивает время обжига и уменьшает содержание алита. Вместе с тем реакция образования C_3S будет тормозиться тем больше, чем грубее будет измельчен кварц. Наличие крупных зерен SiO_2 в клинкере будет способствовать образованию зон, обогащенных белитом, что приведет к неполному связыванию извести в других зонах. Поэтому Бутт Ю.М. вывел, что кварцевые зерна должны содержаться в количестве до 0,5-1 %. Также о влиянии кварца на обжиг рассматривала Кобзева Н. С. [4], по ее данным фракции 315 – 630 мкм не полностью вступают в реакцию и затрудняют обжиг.

Исходя из приведенных выше данных можно сказать, что содержание кварца в сырьевой смеси рассматривалось только с точки зрения его влияния на обжиг, однако о его воздействии на микроструктуру клинкера в настоящее время нет исследований.

Поэтому целью данной работы является изучение влияния размера зерна кварца на размер образующегося белита при обжиге.

Для достижения данной задачи использовался песок по ГОСТ 6139-2003 с содержанием SiO_2 98 % и реактивы, характеристика которых приведена в (таблице 1).

Таблица 1 – Характеристика использованных реактивов

Реактив	CaCO_3	Na_2CO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
Степень чистоты	ХЧ	ХЧ	ЧДА	ОСЧ

Песок дробился в металлической ступке и рассеивался на ситах № 315, 02, 008, для того чтобы получить фракции 315 – 200, 200 – 80 и менее 80 мкм, вид частиц представлен на (рисунке 1), а средняя фракция в (таблице 2).

Таблица 2 – Средний размер частиц фракции песка

Фракции песка, мкм	315 - 200	200 - 80	Менее 80
Средний размер частиц фракции песка, мкм	283	137	8

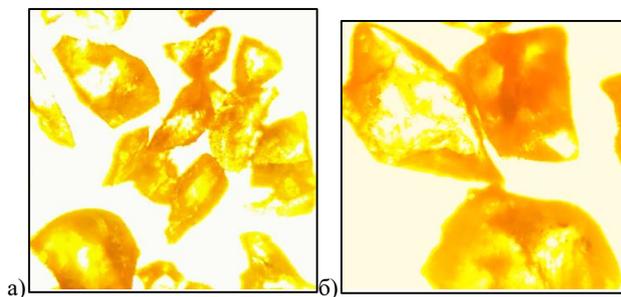


Рис. 1 Микроскопический анализ под увеличением 12,5 кварцевого песка с фракцией: А – 315-200 мкм; Б – 200-80 мкм

Для изучения влияния зерна кварца на размер белита с каждой фракцией кварцевого песка изготавливали смеси с CaCO_3 и 1% Na_2O , который вводился в виде Na_2CO_3 для стабилизации $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Они обжигались при температуре 1400 °С с выдержкой 2 часа. Полученные таблетки содержали достаточно много пор, которые уменьшались с понижением размера зерна SiO_2 . На рентгенофазовом анализе синтезируемого белита (рисунок 2) видно, что со снижением размера

кварцевого зерна содержание CaO уменьшается, что приведено в (таблице 3).

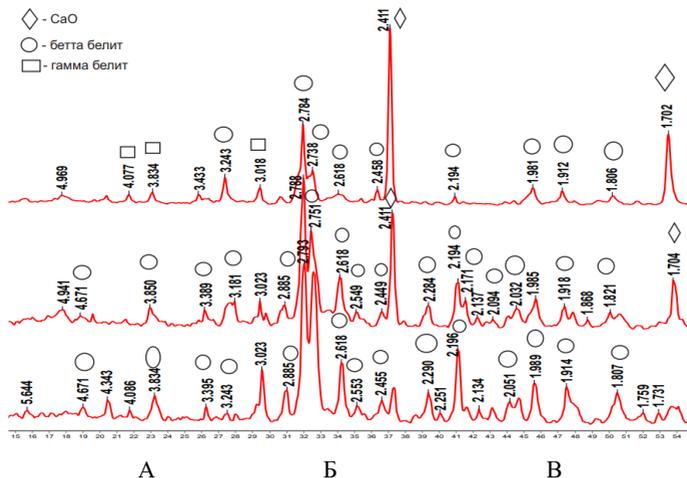


Рис. 2 Рентгенофазовый анализ синтезируемого белита из фракций песка: А – 315-200 мкм; Б – 200-80 мкм; В – менее 80 мкм

Таблица 3 – Усвоение CaO, в зависимости от размера зерна кварца

Фракции, мкм	315 - 200	200 - 80	Менее 80
Содержание CaO, %	16	5,1	1,2

Так как спекы получились рыхлые, то определить влияние зерна кварца на размер кристаллов C_2S не удалось. Для того чтобы сделать петрографию нужно получить плотный спек, поэтому синтезированный белит (рис. 2) дошихтовывался до $KH = 0,83$, $n = 3,2$, $p = 1,2$ следующими реактивами: $CaCO_3$, Al_2O_3 , Fe_2O_3 и 3,5% Na_2O , который добавлялся в виде Na_2CO_3 для предотвращения алитообразования. Полученные смеси обжигались при $1400^\circ C$ с выдержкой 1 час. В полученных таблетках алит не образовался, на что указывает высокое содержание CaO (табл.4), а также силикатная фаза представлена белитом (рисунок 3).

Таблица 4 - Степень усвоения оксида кальция в клинкере, в зависимости от фракции кварца

Фракции, мкм	315 – 200	200 – 80	Менее 80
Содержание CaO, %	8,6	8,9	7,0

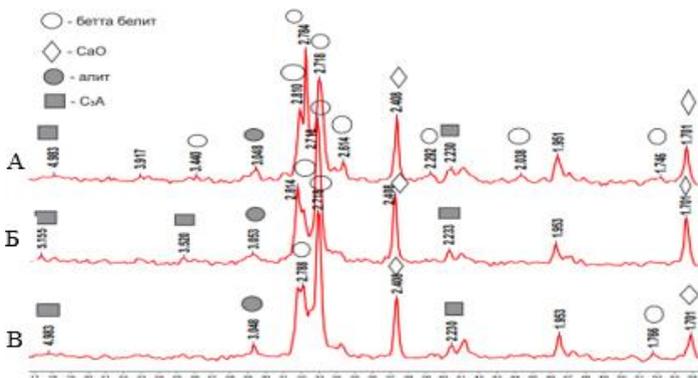


Рис. 3 Рентгенофазовый анализ клинкера, полученного при 1400 °С, выдержке 60 минут с использованием фракций кварца: А – 315-200 мкм; Б – 200-80 мкм; В – менее 80 мкм

Согласно петрографическому анализу C_2S образовался, что представлено на (рисунке 4), а зависимость размера кристалла белита от зерна кварца (таблица 2) на графике (рисунк 5).

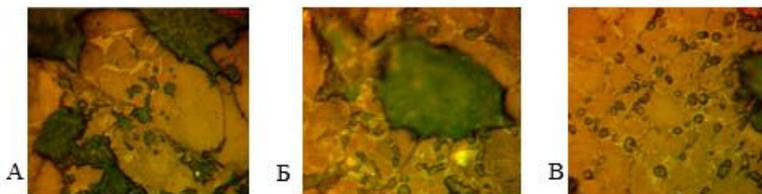


Рис. 4 Микроскопический анализ белита, полученного из фракций кварцевого песка: А – 315-200 мкм; Б – 200-80 мкм; В – менее 80 мкм.



Рис. 5 График зависимости размеров кристаллов белита от среднего размера частиц фракции песка

1. Размер кварцевого зерна влияет на размер образующегося белита в следующей зависимости, при 283 мкм величина C_2S 69 мкм, при 137 мкм - 54 мкм, при 8 мкм – 51 мкм.

2. С увеличением фракций кварцевого зерна увеличивается количество неусвоившегося $CaO_{св}$, при использовании фракции 315 – 200 мкм содержание $CaO_{св}$ – 16%, 200 – 80 мкм – 5,1%, 80 – 0 мкм – 1,2%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тимашев В.В. Портландцементный клинкер / В.В. Тимашев, Ю.М. Бутт. Стройиздат, 1967. 304 с.

2. Таймасов Б.Т. Технология производства портландцемента. Изд-во ЮКГУ, 2003. – 297 с.

3. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М.Сычев, В.В.Тимашев; под ред. Тимашева В.В. Высш. школа, 1980. 473 с.

4. Кобзева Н.С. Влияние различных фракций крупных зерен кварца, содержащихся в сырьевой смеси, на параметры работы вращающейся печи и качество цемента / Н.С. Кобзева, Д.А. Мишин // Научно-технические инновации XXI научные чтения. Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – С. 118-124.

Бондаренко М.А., Варфоломеева С.В.

Научный руководитель: Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет

им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ОБЛИЦОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Плазмохимическое модифицирование силикатных материалов позволяет повысить их эксплуатационные и эстетико-потребительские свойства [1-3]. Разработан ряд технологий по плазмохимическому модифицированию бетонов, силикатного кирпича, стеновой керамики, композиционных материалов [4-7]. По сравнению с традиционными технологиями плазменная обработка лицевой поверхности позволяет существенно сократить технологический цикл, снизить энергозатраты и повысить качество и конкурентоспособность конечного продукта [8-11].

Решением, не применяемым ранее, является разработка технологии плазмохимического модифицирования композиционного материала на основе боя листового стекла с добавкой КОН.

В качестве объекта исследования был взят бой листового стекла следующего химического состава (масс. %): SiO_2 – 72,5; Al_2O_3 – 1,0; CaO – 9,0; MgO – 3,0; Na_2O – 14,0; Fe_2O_3 – 0,05; SO_3 – 0,05.

В качестве модифицирующих добавок использовали пластификатор Melflux-2651 и гидроксид калия по ГОСТ-24363-80.

Смесь, включающую бой листового стекла, гидроксид калия и воду, при соотношении 40:1:9 соответственно, усредняли и мололи в шаровой мельнице в течении 6 часов. Сверх 100% добавляли суперпластификатор в количестве 0,2%. После помола формовочную массу заливали в формы и сушили при 90°C в течении 6 часов.

После сушки проводили плазмохимическое модифицирование с использованием электродугового плазмотрона «Горыныч». Среднемассовая температура плазменной струи составляла 6000°C. Скорость прохождения плазменной струи по лицевой поверхности составляла 10-12 мм/с.

Химический состав боя листовых стекол определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре APL 9900 WorkStation. Фазовый состав композиционного облицовочного материала определяли на дифрактометре APL XTRA «ThennoFisherScientific».

Макро- и микроструктуру исследовали на энергодисперсионном спектрометре MIRA 3LM. Твердость композита определяли на твердомере Nexus 4000 по методу Виккерса. Температуру лицевого оплавленного слоя определяли оптическим пирометром ПРОМИНЬ 2.

Плазменная обработка лицевой поверхности композита приводит к модифицированию его поверхности. Под действием плазменной струи на весьма короткие промежутки времени образуется силикатный расплав с температурой 2000°C. Высокие температуры плазменной струи приводят к частичному испарению щелочных и щелочноземельных оксидов и обогащению расплава тугоплавкими оксидами. Это приводит к повышению твердости оплавленной лицевой поверхности с 479HV до 523HV. В результате терминального воздействия происходит прогрев поверхностного слоя на глубину в несколько миллиметров и образование различных силикатов калия (рисунок 1).

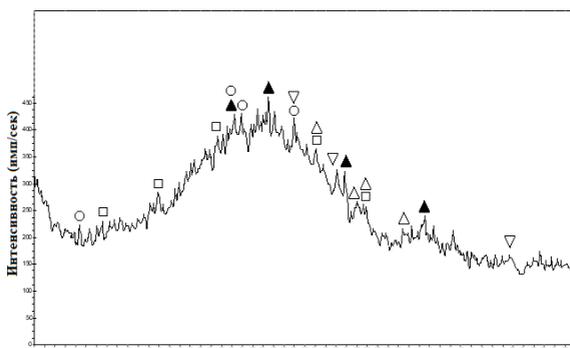


Рис. 1 Порошковая рентгеновская дифрактограмма композита:
Δ – $K_6Si_2O_7$; ▽ – K_4SiO_4 ; □ – $K_4Si_8O_{18}$; ○ – $K_2Si_2O_5$; ▲ – K_2SiO_3

Оплавленный слой глубиной до 2000 мкм представлен стеклофазой с газовыми включениями 50-120 мкм. Более глубокие слои представлены спекшимися конгломератами с пористой структурой, образующими сплошной каркас за счет образования различных кристаллов силиката калия (рисунок 2).

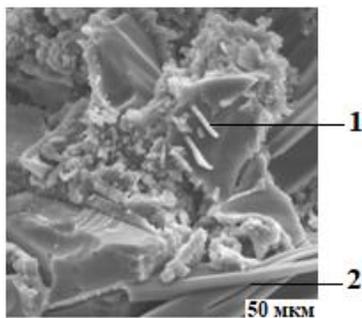


Рис. 2 Микроструктура модифицированной поверхности композита: 1 – столбчатые кристаллы силикатов калия; 2 – игольчатые кристаллы силикатов калия.

Прочность сцепления плазменно-модифицированного слоя с основой составляла 2,5 МПа, а прочность на сжатие 25,0 МПа.

Проведена плазмохимическая модификация композиционного облицовочного материала. Установлено, что плазменная обработка приводит к повышению твердости лицевой поверхности и образованию в поверхностном слое столбчатых и игольчатых силикатов калия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Plasma rod decorating of household glass Bessmertnyi V.S., Krokhin V.P., Panasenko V.A., Drizhd N.A., Dyumina P.S., Kolchina O.M. *Glass and Ceramics*. 2001. Т. 58. № 5-6. С. 214-215.

2. Use of alternative energy sources in the technology of glass and glass ceramic materials (a review) Min'ko N.I., Bessmertnyi V.S., Dyumina P.S. *Glass and Ceramics*. 2002. Т. 59. № 3-4. С. 77-79.

3. Научные основы формирования потребительских свойств изделий из керамики и стекла, обработанных факелом низкотемпературной плазмы Бессмертный В.С. автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Московский университет потребительской кооперации. Москва, 2004. 51 с.

4. Плазмохимическая модификация строительных материалов Бессмертный В.С., Борисов И.Н., Ильина И.А., Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О. В сборнике: Научные технологии и инновации. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2014. С. 41-45.

5. Стеклокерамический композит с мультифункциональной колеманитовой добавкой Жерновая Н.Ф., Дороганов Е.А., Бессмертный В.С., Дорохова Е.С., Жерновой Ф.Е., Здоренко Н.М., Изотова И.А. Перспективные материалы. 2016. № 5. С. 51-58.

6. Плазменные технологии в производстве стекла Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О., Минько Н.И., Кочурин Д.В., Макаров А.В. Стекло и керамика. 2019. № 7. С. 3-7.

7. Plasma treatment of glasses (a review) Bessmertnyi V.S. Glass and Ceramics. 2000. Т. 58. № 3-4. С. 121-124.

8. Глазуванная стеновая керамика с улучшенными физико-механическими и декоративными свойствами Бессмертный В.С., Сероштан М.В., Ляшко А.А., Крохин В.П., Паршин Н.М. Стекло и керамика. 2000. № 5. С. 21-23.

9. Глазурование стеновой керамики с воздушным охлаждением Бессмертный В.С., Панасенко В.А., Глаз В.Н., Крохин В.П., Никифорова Е.П. Стекло и керамика. 2000. № 4. С. 19.

10. Ангобирование керамики методом плазменного напыления Бессмертный В.С., Паршин Н.М., Крохин В.П., Осыков А.И. Стекло и керамика. 2000. № 2. С. 23-25.

11. Плазмохимическая модификация стеновых строительных материалов с отходами стеклобоя и отходами обогащения железистых кварцитов КМА Бессмертный В.С., Пучка О.В., Коменов С.А., Бондаренко Н.И., Табит Салим А.А. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 5. С. 21-24.

УДК 666.94:621.926

Босых Р.В., Пиленко А.В., Грибанов К.Р.

Научный руководитель: Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет

им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

Диатомит относится к легким тонкопористым породам, сложенных в основной массе мельчайшими опаловыми створками (или их обломками) диатомовых водорослей – диатомей и радиолярий. Данный вид минералов относится к первичным осадочным породам,

формирующаяся из диатомового ила и содержащая до 60 % растворимого и до 90 % общего кремнезема [1].

Качество и характер залегания диатомитов в большей степени связаны с условиями их образования. Диатомиты залегают в виде пластов мощностью до 80-100 м и крупных линз среди песчаных и песчано-опоковых образований. Такие Месторождения характеризуются крупными запасами и довольно высоким качеством ископаемого. Количество целых створок служит одним из показателей качества породы, поскольку их размер изменяется в широких пределах эта закономерность может не выдерживаться. Среди морских отложений находятся одни из самых крупных по запасам месторождения диатомитов. Месторождения диатомитов морского происхождения, в которых источником кремнезема которых являлись продукты вулканической деятельности, связаны с отложениями предгорных прогибов, геоксинальных зон. Добывают диатомит в виде муки розового или белого цвета [2-3].

Диатомит имеет четко упорядоченную микро- и нанопористую структуру. Такая структура и упорядоченное распределение пор по размерам дают низкую плотность минерала, это позволяет применять диатомит в естественном состоянии в виде различных обожжённых материалов. В молотом виде его применяют для засыпки перекрытий, для утепления стен, сводов печей, изоляции труб, производства жидкого стекла, теплоизоляционного кирпича, глазури; в качестве строительных звукоизоляционных материалов, добавок к некоторым типам цемента; полировального материала (в составе паст) для металлов; для производства товарного бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения. Диатомит имеет теплопроводность 0,05-0,1 Вт/м·К, объемная масса у чистых диатомитов общепринято равна 200-350 кг/м³, у загрязненных возрастает до 600 кг/м³. [4-6].

Использование искусственного керамического вяжущего (ИКВ) на основе диатомита благодаря своим свойствам является перспективным направлением в области производства различных строительных материалов.

ИКВ на основе диатомита получали путем мокрого помола в фарфоровой шаровой мельнице периодического действия. Для помола были взяты диатомит карьерный и диатомит обожжённый

На основе полученных экспериментальных вяжущих методом шликерного литья в гипсовые формы были отформованы образцы (15×15×70 мм). Выдержка в форме составляла 10-12 ч. После расформовки образцы помещались на сушку предварительно

разогретый до 100-110 °С сушильный шкаф. Сушка образцов осуществлялась до постоянной массы в течении 10-15 ч. После сушки образцы обжигались при температурах: 600, 800, 900, 950, 1000, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 °С с выдержкой 2 ч. После сушки и обжига были определены основные физико-механические свойства и построены зависимости, приведенные на (рисунках 1-5).

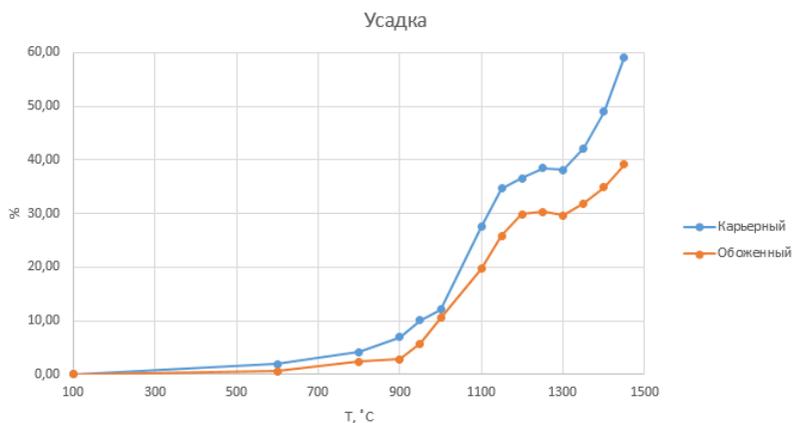


Рис. 1 Зависимость усадки от температуры

По данным, приведенным на (рисунке 1), видно, что усадка карьерного диатомита выше, чем обожжённого месторождения.

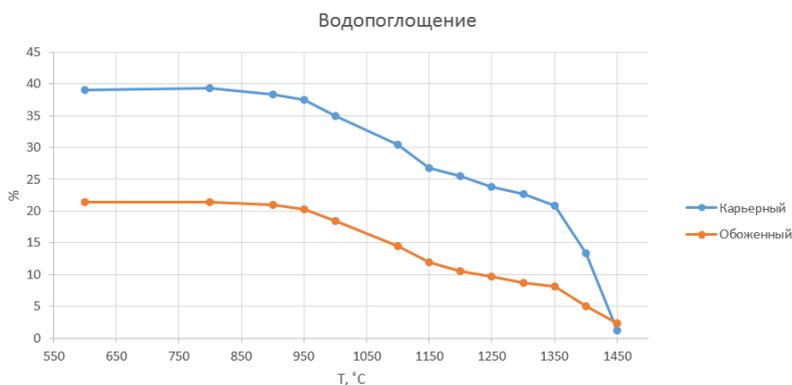


Рис. 2 Зависимость водопоглощения от температуры

По данным, приведенным на (рисунке 2), видно, что водопоглощение карьерного диатомита выше, чем обожжённого месторождения, однако по мере приближения к температурному диапазону 1350 – 1450 °С показатель водопоглощения начинает значительно снижаться.

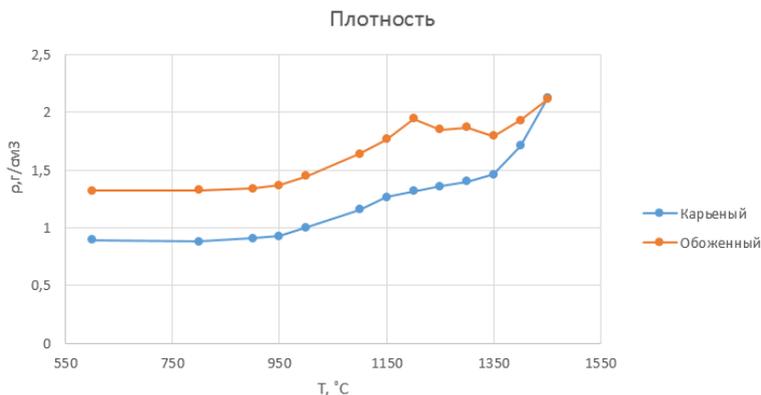


Рис. 3 Зависимость плотности от температуры

По данным, приведенным на (рисунке 3), видно, что плотность карьерного диатомита ниже, чем обожжённого месторождения, однако при температуре 1450 °С показатель плотности имеет равное значение. Также видна нестабильность показателя плотности карьерного диатомита в температурном интервале 1200-1350 °С.

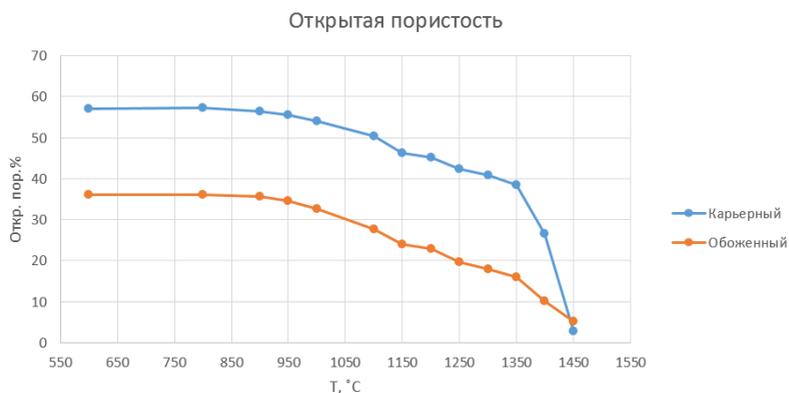


Рис. 4 Зависимость открытой пористости от температуры

По данным, приведенным на (рисунке 4), видно, что открытая пористость карьерного диатомита ниже, чем обожжённого месторождения, однако при температуре 1450 °С показатель пористости карьерного диатомита имеет более низкое значение, чем обожжённого. Также видно резкое понижение показателя пористости карьерного диатомита в температурном интервале 1350-1450 °С.

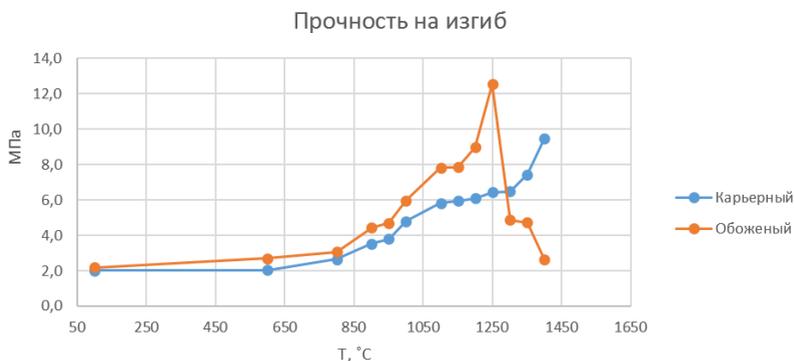


Рис. 5 Зависимость прочности на изгиб от температуры

По данным, приведенным на (рисунке 5), видно, что прочность карьерного диатомита возрастает линейно в зависимости от увеличения температуры обжига, когда обожженный диатомит показывает пиковое значение прочности при 1250 °С и в дальнейшем этот показатель значительно падает.

Исходя из проведенных исследований установлено, что использование обожжённого диатомита целесообразно до температур 1250 °С это подтверждается повышением его физико-механических свойств, которые с превышением данной температуры начинают ухудшаться, когда карьерный диатомит показал линейное увеличение всех основных физико-механических характеристик при повышении температуры обжига вплоть до 1450 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиолариты) / Под ред. У.Г. Дистанова. – Казань: Татарское книгоиздательство, 1976. – 412 с.

2. Авакян Т.А. Характеристика качества и структурных особенностей диатомитов Армении // Известия НАН РА, Найки о Земле.

– 2003. – №3. – С.46-48.

3. Убаськина Ю.А., Офицеров Е.Н., Фетюхина Е.Г. Диатомит как источник кремнезема для химической промышленности // Ресурсы. Технология. Экономика. – 2005. – №12. – С.10-13

4. Иванов С.Э., Беляков А.В. Диатомит и области его применения// Стекло и керамика. – 2008. – №2. – С.18-21.

5. Никифоров Е.А. Диатомовый комбинат – производитель теплоизоляционных материалов // Огнеупоры и строительная керамика. – 2000. - №8. – С.42-43.

6. Гончаров Ю.И., Перетокина Н.А., Ткаченко А.М., Фатеев В.А. Керамика на основе опаловидной породы - диатомита // Строительные материалы. 2006. №9. С.72-73

УДК 631.434.6, 504.3.054

Бровка А.А.

Научный руководитель: Сапронова Ж.А., д-р. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет

им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия

СВЯЗЬ ЭРОЗИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ ПОЧВ И ВЫБРОСОВ СО₂ В АТМОСФЕРУ

Несмотря на важность почв для сохранения экосистем и человечества, почвы претерпели значительные изменения и деградацию. Со времени возникновения первых поселений и расширения земледелия деятельность человека является важным почвообразующим фактором. Почвы подвержены различным антропогенным воздействиям на обширных территориях.

К 1990 г. около 15% почв мира были так или иначе деградированы, совсем недавно были названы цифры до 33%. Современные темпы эрозии на сельскохозяйственных угодьях на порядок выше, чем при естественной эрозии или процессах почвообразования. Основными факторами, вызывающими трансформацию почвы, являются вырубка лесов, осушение, уплотнение почвы, строительство, добыча полезных ископаемых и выращивание сельскохозяйственных культур [1].

Хотя исследования, посвященные антропогенному воздействию на эрозию, в основном сосредоточены на описательных описаниях одного или двух антропогенных факторов, некоторые исследования с количественной информацией также достигли прогресса. Так,

упоминается, что на долю антропогенной деятельности приходится 69,8% общей эрозии [2].

Почвенная характеристика черноземов, на которую в наибольшей степени влияет изменение землепользования, – это органическое вещество почвы. Черноземы имеют самые большие запасы углерода среди минеральных почв и, следовательно, представляют собой важную часть глобального углеродного цикла. Возделывание черноземов за последние 100–200 лет привело к большим потерям почвенного углерода, составляющим от 20 до 30 % исходного запаса углерода [3].

Почва является крупнейшим земным резервуаром углерода (С), в ней содержится около 1500 млрд. т углерода, что как минимум столько же, сколько содержится в растительности и атмосфере вместе взятых.

Эрозия почвы перераспределяет органический углерод почвы по ландшафту и существенно влияет на обмен углерода между почвой и атмосферой, изменяя почвенную микросреду. До сих пор наше понимание эрозии почвы и динамики органического углерода в почве было в значительной степени отделено друг от друга. Вклад эрозионно-индуцированного переноса почвенного органического углерода в основном игнорируется в исследованиях динамики почвенного органического углерода, что привело к значительным неопределенностям в прогнозировании глобального баланса углерода.

Возделываемые земли могут поглощать 0,90–1,85 млрд.т углерода в год в глобальном масштабе, что примерно эквивалентно текущим выбросам, вызванным изменениями в землепользовании. Между тем, на пахотные земли приходится большая часть эродированных территорий в значительной части мира, а средняя скорость эрозии почвы более чем в три раза превышает скорость на невозделываемых землях [4].

По данным Белгородского НИИСХ, площади эродированных почв в области за последние три-четыре десятилетия увеличились:

- в западной природно-сельскохозяйственной зоне – на 5,1%;
- центральной – на 8,4;
- юго-восточной – на 9,1%.

Наиболее эродированные почвы встречаются в восточных и юго-восточных районах области.

Почвенное плодородие эродированных почв резко падает, что приводит к существенному снижению урожайности сельскохозяйственных культур [5].

В (таблице 1) приведены данные о земельной площади Белгородской области, по типам земель [7].

Таблица 1 – Земельная площадь Белгородской области, по типам земель

Тип земель	2018	2019	2020
С/х угодья, тыс. га	2134,3	2133,7	2133,7
Лесные, тыс. га	241,9	241,9	241,9
Другие, тыс. га	289,6	290,2	290,2
Всего, тыс. га	2713,4	2713,4	2713,4

Кроме эрозии, в Белгородской области в значительных масштабах присутствуют и иные почвенные деградационные процессы: дегумификация, агроистощение, подкисление. Общая площадь деградированных пахотных почв в области составляет 952, 5 тыс. га. [8]

Подсчитано, что каждое увеличение содержания органического углерода в почве на 0,01 % может значительно уменьшить неблагоприятные последствия ежегодного повышения концентрации CO₂ в атмосфере [9].

Реакция органического вещества почвы на повышение температуры до сих пор является предметом споров, в основном из-за различных предположений о неоднородности фракций органического вещества почвы.

Химическое качество органического вещества почвы ограничивает скорость дыхания почвы. Лабильные фракции С быстро минерализуются при соответствующем температурном режиме, но круговорот стабильных фракций органического вещества почвы, таких как органические соединения, связанные с минеральной почвой, не зависит от температуры. Почвенные микроорганизмы акклиматизируются к изменившимся условиям и снизится температурная чувствительность почвенного дыхания. Тем не менее микробные процессы контролируются качеством и доступностью субстрата, а также свойствами участка, такими как доступность питательных веществ и влагообеспеченность. Доступность субстрата зависит от поступления веществ, химической связи между органическим веществом почвы и минеральной почвой, а также от химической структуры органических соединений [10].

Биосферные поглотители и источники углерода могут быть включены в попытки достичь целей по сокращению выбросов в течение первого периода обязательств по Киотскому протоколу. Управление лесным хозяйством, управление пахотными землями, управление пастбищами и восстановление растительности являются разрешенными видами деятельности в соответствии со статьей 3.4 Киотского протокола.

В мире существует значительный потенциал для уменьшения потока углерода в атмосферу из пахотных земель и для управления пахотными землями для секвестрации почвенного углерода по сравнению с количеством углерода, хранящимся в почвах пахотных земель в настоящее время [11].

Таким образом, территории Белгородской области имеют большой потенциал для секвестрации углерода. Повышение содержания органического вещества в почве не только снижает антропогенную долю нарастания парникового эффекта, но и приведет к повышению плодородия и большей урожайности сельскохозяйственных земель.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Novak J., Balla D., Kamp J. Changes in anthropogenic influence on soils across Europe 1990–2018 // *Applied Geography*. 2020. № 124. 102294 – 10 p.
2. Li N., Zhang Y., Wang T. et al. Have anthropogenic factors mitigated or intensified soil erosion over the past three decades in South China? // *Journal of Environmental Management*. 2022. №302. 114093 – 9 p.
3. Kalinina O., Krause S., Goryachkin S. Self-restoration of post-agrogenic chernozems of Russia: Soil development, carbon stocks, and dynamics of carbon pools // *Geoderma*. 2011. №162. P. 196–206.
4. Lin H., Duan X., Li Y. a et al. Simulating the effects of erosion on organic carbon dynamics in agricultural soils // *Catena*. 2022. № 208. 105753 - 11 p.
5. Соловиченко В. Д., Тютюнов С.И. Почвенный покров и эродированность почв Белгородской области // *Белгородский агромир*. 2016. № 3 (98). С. 17-23.
6. Пендюрин Е.А., Смоленская Л.М., Рыбин В.Г., Рыбина С.Ю. Оценка пригодности техногенных грунтов для рекультивации нарушенных территорий // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2013. №3. 151-153 с.
7. Белгородская область в цифрах. 2020: Краткий статистический сборник // *Белгородстат - 2020*. - 244 с.
8. Рудик Н.И., Савин И.Ю., Голованов Д.Л., Габдуллин Б.С. Тенденции изменения почв на юго-западе Белгородской области. 2019. №96. 47-63.
9. Tao S., Wen-jie T., Nai-jie C., Ai-xing D., Estimation of soil organic carbon stock and its controlling factors in cropland of Yunnan Province, China // *Journal of Integrative Agriculture*. 2022. 21(5). P. 1475–1487.

10. Jandl R., Lindne M., Vesterdal L. et al. How strongly can forest management influence soil carbon sequestration? // *Geoderma*. 2007. № 137. P. 253–268.

11. Smith P. Carbon sequestration in croplands: the potential in Europe and the global context // *Europ. J. Agronomy*. 2004. № 20. P. 229–236.

УДК 666.94

Бурыкина М.О.

*Научный руководитель: Морозова И.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ШЛАКА ОЭМК

Производство цемента является очень энергозатратной отраслью. Экономия энергии может быть достигнута за счёт применения вторичных ресурсов, а именно – отходов различных производств.

Шлаки являются побочными продуктами металлургических производств. За длительное время существования этих производств накапливается большое количество шлаковых отходов, которые вывозятся в отвалы [1]. Металлургические отвальные шлаки всё еще не находят широкого применения при переработке в вяжущие материалы, так как имеют закристаллизованную структуру и низкую гидравлическую активность.

Главной составляющей используемого в работе шлака ОЭМК является гидравлически неактивная γ -модификация белита. По этой причине шлак не целесообразно использовать в качестве активной минеральной добавки при производстве цемента. Однако, известны различные способы активации гидравлически неактивной γ -модификации белита [2-4].

В данной работе для повышения активности шлака использовалась термическая активация. Её сущность заключается в создании оптимального режима термической обработки шлаков для обретения ими гидравлической активности. Для различных шлаков время термической обработки и температура являются индивидуальными. В процессе термической активации может происходить изменение содержания стекловидной и кристаллической фаз [5-6].

В качестве сырьевых материалов использовались: клинкер Себряковского цементного завода и шлак Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК).

В (таблице 1) представлен химический состав клинкера.

Таблица 1 – Химический состав клинкера, %

Содержание оксидов								ППП
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
65,18	20,69	6,03	4,87	1,55	0,05	0,36	0,526	-

В (таблице 2) представлены минералогический состав и характеристика клинкера.

Таблица 2 – Минералогический состав и характеристика клинкера

Минералогический состав, %				Модульные характеристики		КН
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	n	p	
60,6	13,61	7,7	14,8	1,9	1,24	0,92

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что клинкер представлен основными клинкерными минералами: C₃S (3,038; 2,974; 2,78; 2,751; 2,614; 2,188; 1,766 Å); C₂S (3,038; 2,78; 2,751; 2,614; 2,324; 2,188; 1,937; 1,766 Å); C₃A (2,698 Å) и C₄AF (2,648 Å).

В (таблице 3) представлен химический состав шлака ОЭМК.

Таблица 3 – Химический состав шлака ОЭМК, %

Содержание оксидов								ППП
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
42,80	22,16	4,23	15,27	10,16	0,76	0,20	0,028	2,18

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основными минералами в шлаке ОЭМК являются низкоосновный гидросиликат кальция C₂SH(A) и гидравлически неактивная γ-модификация двухкальциевого силиката γ-C₂S, также в небольших количествах присутствуют: оксиды железа Fe₂O₃ и FeO, кальциймагниево-силикаты C₇MS₄ и C₅MS₃, MgO и Mg(OH)₂.

Термическая активация шлака проводилась в лабораторной муфельной печи с выдержкой в течение 30 минут при следующих температурах: 500, 700 и 900°C. После чего спёки подвергались резкому охлаждению на воздухе.

Результаты рентгенофазового анализа обожжённых шлаков представлены на рисунках 1-3. Полученные результаты свидетельствуют, что при температуре 500°C ещё остаются небольшие отражения гидросиликата кальция (4,22; 3,27; 2,85 Å), что свидетельствует о неполной дегидратации C₂SH(A) с образованием

дополнительного количества двухкальциевого силиката, который после охлаждения фиксируется в низкотемпературной модификации γ -C₂S (3,04; 2,74 Å). При дальнейшем нагревании до 900°C в процессе охлаждения уже стабилизируется только β -модификация двухкальциевого силиката (2,88; 2,79; 2,61; 2,41; 2,19 Å).

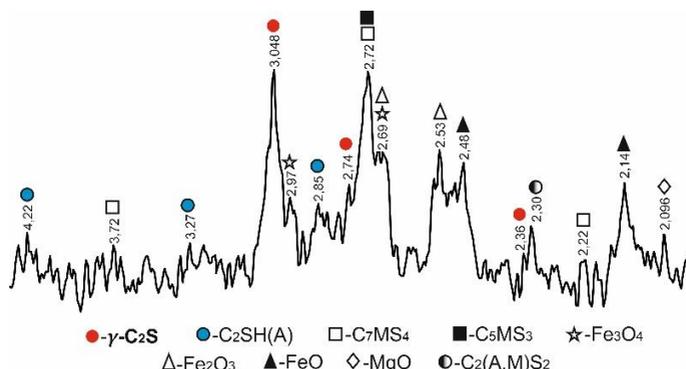


Рис. 1 Фрагмент рентгенограммы шлака, обожжённого при 500°C

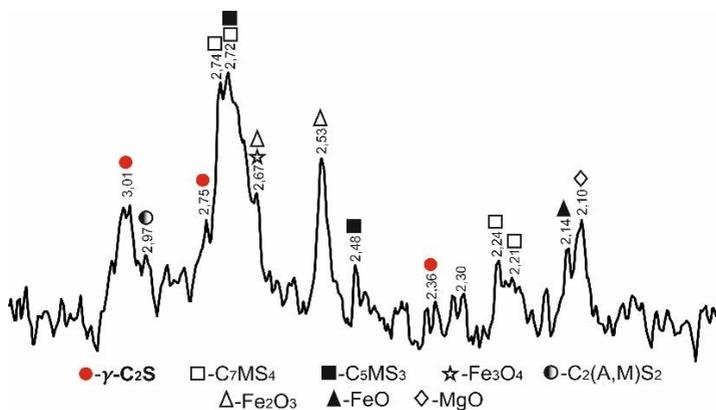


Рис. 2 Фрагмент рентгенограммы шлака, обожжённого при 700°C

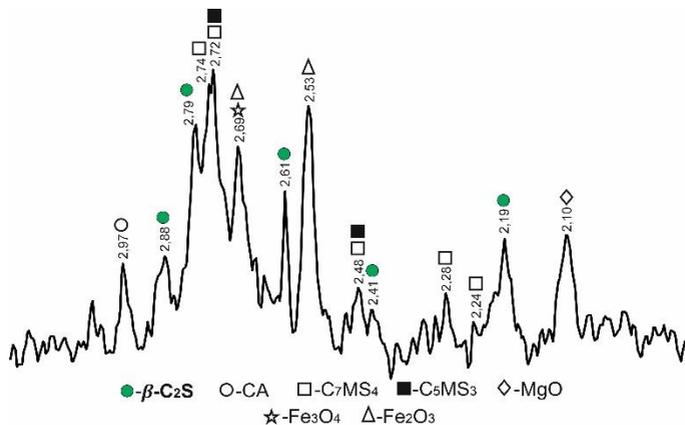


Рис. 3 Фрагмент рентгенограммы шлака, обожжённого при 900°C

Следующим этапом работы было изучение возможности получения цемента при использовании термоактивированного шлака в качестве активной минеральной добавки.

Были приготовлены рядовой и экспериментальные цементы с одинаковой удельной поверхностью, равной 300±20 м²/кг. В таблице 4 представлены компонентные составы цементов.

Таблица 4 – Компонентные составы цементов

Цемент	Компоненты, масс. %			
	Клинкер	Исходный шлак	Термоактивированный шлак	Двуводный гипс
Экспериментальные:				
№1 (исходный шлак)	75	20	-	5
№2 (шлак 500°C)	75	-	20	5
№3 (шлак 700°C)	75	-	20	5
№4 (шлак 900°C)	75	-	20	5
№5 рядовой	95	-	-	5

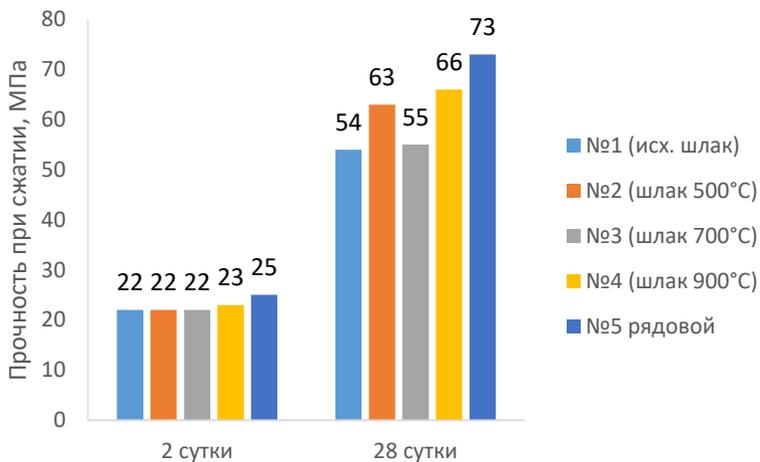


Рис. 4 Прочностные характеристики исследуемых образцов

Прочность при сжатии полученных цементов определялась в малых образцах с размером ребра 1,41 см в тесте состава 1:0. Результаты определения прочности цементов в 2 и 28 суток твердения представлены на рис.4.

Полученные результаты свидетельствуют, что в 2-х суточном возрасте твердения все цементы практически не отличаются друг от друга по прочности. На 28 сутки твердения прочностные показатели экспериментальных цементов №2 и №4 (температура термической активации шлака 500 и 900°C соответственно) увеличиваются по сравнению с прочностью цемента с исходным шлаком. Однако прочности этих цементов, равные 63 и 66 МПа соответственно, всё равно уступают показателю рядового цемента, равному 73 МПа.

В результате проведенных исследований установлен положительный эффект, полученный от термической активации шлака ОЭМК. При использовании термоактивированного при температурах 500 и 900°C шлака в качестве активной минеральной добавки будет обеспечено повышение прочности при сжатии получаемого цемента по сравнению с использованием исходного шлака.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гридчин А.М., Лесовик В.С., Глаголев С.Н. Решение проблемы утилизации техногенного сырья КМА // Вестник Белгородского

государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 4. – С. 7-11.

2. Кудярова, Н. П. Активность белитовых фаз сталеплавильных шлаков в автоклавных условиях / Н. П. Кудярова, Н. П. Бушуева, Е. Д. Старичкова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 9. – С. 106-112.

3. Платунов, М. А. Исследование возможности активизации шлаков ОЭМК / М. А. Платунов, А. А. Рощина // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 01–20 мая 2019 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2019. – С. 2579-2584.

4. Кудярова, Н. П. Активизация белитовых фаз сталеплавильного шлака в присутствии оксида кальция / Н. П. Кудярова, Н. П. Бушуева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 5. – С. 151-154.

5. Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов. Учебник для техникумов. Изд. 5-е, перераб. и доп. М., Стройиздат, 1976, с. 407.

6. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

УДК 666.943.4

Вакуленко Д.А., Журавлёва К.Д., Исаева А.И.
Научный руководитель: Головизнина Т.Е. канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия

РАСЧЕТ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ТЭС

Производство вяжущих материалов, благодаря разнообразию продукции, можно использовать как утилизатор отходов других промышленности. В работе рассмотрена возможность синтеза сульфоалюминатных клинкеров из техногенных отходов.

Изделия из вяжущих веществ, синтезированных в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, обладают уникальными свойствами - быстрым твердением, высокой прочностью, водонепроницаемостью. Синтез алюминатных цементов ограничен избыточным содержанием оксида кремния в природном и техногенном сырье. Альтернативой алюминатным могут быть

сульфоалюминатные цементы, синтезируемые в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$. Сульфатированные цементы частично сохраняют востребованные уникальные свойства алюминатных вяжущих материалов [1-4]. Оксид кремния в присутствии SO_3 не является препятствием для образования гидравлически активных клинкерных фаз, так как изменяется порядок и приоритет реакций высокотемпературного синтеза [2, 3].

Для сульфоалюминатных цемента необходимы сырьевые материалы, содержащие оксид кальция, оксид алюминия и сульфаты. В сырье, содержащем оксид кальция в России нет недостатка, практически в каждом регионе присутствуют месторождения мела или известняка. В качестве алюминатсодержащего сырья, как правило, используют бокситы, которые являются стратегическим сырьём. Цель работы – рассчитать возможность замены стратегического алюминатного сырья отходами ТЭС Российской Федерации.

Состав сульфоалюминатных цемента можно охарактеризовать коэффициентом насыщения кремнезема оксидом кальция до состава C_2S (КН) и степени насыщения сульфатом кальция (СН).

$$\text{КН} = \frac{\text{CaO} - 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,05\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,7\text{SO}_3 - 1,18\text{P}_2\text{O}_5}{1,867\text{SiO}_2}, \quad (1)$$

$$\text{СН} = \frac{\text{SO}_3 - 0,261\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,116\text{Fe}_2\text{O}_3}{0,667\text{SiO}_2}. \quad (2)$$

Степень насыщения показывает, что оксиды алюминия и кремния насыщаются сульфатом до состава $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\bar{\text{S}}$ и $(\text{C}_2\text{S})_2\text{C}\bar{\text{S}}$, кроме того, СН предусматривает наличие свободного несвязанного CaSO_4 . По литературным данным [2, 3] КН и СН качественных сульфоалюминатных цемента должны находиться в пределах: 0,9-1,2 и 1,05-1,15 соответственно. Расчёт материального состава сырьевых смесей для синтеза сульфоалюминатных клинкеров проведён с помощью электронных таблиц EXCEL.

На (рисунке 1) представлен пример расчёта сырьевой шихты для сульфоалюминатного клинкера из известняка, бокситов и гипса.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
	РАСЧЕТ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ												
2	Материал	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	R2O	SO3	Прочие	ППП	Σ		
3	Бокситы	20,10	44,91	12,93	0,34	0,09	0,51	0,51	2,61	17,70	99,70		
4		20,16	45,05	12,97	0,34	0,09	0,51	0,51	2,62	17,75	100,00		
5	Известняк	0,83	0,34	0,02	55,13	0,00	0,00	0,00	0,00	43,69	100,03		
6		0,83	0,34	0,02	55,13	0,00	0,00	0,00	0,00	43,68	100,00		
7	Гипс	0,64	0,23	0,50	37,22	0,00	0,40	47,58	0,00	9,89	96,46		
8		0,66	0,24	0,52	38,59	0,00	0,41	49,33	0,00	10,25	100,00		
9													
10	Сырьевая смесь		известняк				46,55						
11			бокситы				34,01						
12			гипс				19,44						
13		SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	R2O	SO3		ППП	Σ		
14	Сыр. См.	7,37	15,53	4,52	33,28	0,03	0,25	9,76	0,89	28,36	100,00	КН	0,96
15	Клинкер	10,29	21,67	6,31	46,46	0,04	0,36	13,63	1,24	39,59	139,59	СН	1,15

Рис. 1 Пример расчёта сырьевой смеси для сульфоалюминатного клинкера

Состав сырьевых материалов и техногенных отходов, использованных для расчётов, представлен в (таблице 1).

Задавая оптимальные характеристики сульфоалюминатного клинкера, рассчитали возможность синтеза цемента из отходов теплоэлектростанций Российской Федерации. Расчёт сырьевых смесей проводили с помощью электронных таблиц EXCEL. Соотношение сырьевых компонентов определяли с помощью встроенной функции «поиск решения», задавая в качестве ограничений значение степени насыщения $CH=1,15$. Результаты расчетов представлены в (таблице 2).

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов, масс %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	Прочие	ППП
Известняк	0,83	0,34	0,02	55,13	0	0	0	0	43,68
Бокситы	20,16	45,05	12,97	0,34	0,09	0,51	0,51	2,62	17,75
Гипс	0,66	0,24	0,52	38,59	0	0,41	49,33	0	10,25
Зола от сжигания угля *									
1. Подмосковский угольный бассейн; Дорогобужская ТЭЦ	49,2	33,5	12,3	3,09	0,48	0	0	0	0
2. ТЭЦ-7; г. Братск	51	10,4	7,4	20,1	5,1	0,6	2,2	0	3,2
3. ТЭЦ-4; г. Омск	51,3	27,7	11,5	1,6	0,8	0,101	0,8	1,2	6,0
4. Бурый уголь Харанорского месторождения; Краснокаменская ТЭЦ	55,52	19,8	4,8	11,28	3,38	0	0,63	0	0
5. Бурый уголь Канско-Ачинского бассейна; Новосибирская ТЭЦ - 3	24,2	6,7	20,7	22,2	4,7	1,2	0,22	16,1	3,2

6. Бурый уголь Ангренского месторождения; Ангренская ГРЭС	29,1	18,1	19,0	12,12	5,8	2,0	9,0	4,96	0
7. Экибастузский каменный уголь; Рефтинская ГРЭС	56,96	29,1	5,1	2,52	0,94	1,2	0,22	0	3,2
8. Экибастузский каменный уголь; Чульманская ГРЭС	53,3	17,5	2,0	1,5	1,0	0	0,2	0	24,2
9. Подмосковский угольный бассейн; Рязанская ГРЭС	49,41	40,0	5,8	3,1	0,73	0	0,8	0	0,1
10. Антрацитовый уголь; Новочеркасская ГРЭС	46,51	22,2	9,8	3,15	2,11	0,5	0,87	0,8	14,1

Таблица 2 – Состав сырьевых смесей из природного и техногенных алюминатных компонентов при заданном оптимальном значении $CH=1,15$

Материал	Из природного сырья	Содержание компонентов, %									
		С использованием золы от сжигания угля* в соответствии с нумерацией в таблице 1									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Известняк	46,55	48,7	48,8	48,9	48,9	43,9	43,5	48,1	48,2	48,2	48,3
Гипс	34,01	25,6	27,6	25,9	25,1	37,4	39,4	25,0	26,6	25,6	27,1
Бокситы	19,44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Зола угля	0	25,8	23,6	25,2	26,1	18,6	17,1	26,9	25,2	26,2	24,6
<i>Характеристика сульфоалюминатного клинкера</i>											
КН	0,96	0,81	1,06	0,82	0,93	1,31	0,67	0,81	0,9	0,84	0,9

Результаты расчётов.

По расчётным данным, при заданной степени насыщения алюминатного цемента 1,15, в диапазон допустимых колебаний коэффициента насыщения $0,9 \div 1,2$ попадают составы: 2,4, 8 и 10.

Таким образом, в качестве сырьевого компонента для производства сульфоалюминатного цемента без дошихтовки природным алюминатным компонентом – бокситами, можно использовать: золу от сжигания угля ТЭЦ-7 (г.Братск); золу от сжигания бурого угля Харанорского месторождения Краснокаменской ТЭЦ; золу от сжигания Экибастузского каменного угля Чульманской ГРЭС; золу от сжигания антрацитового угля Новочеркасской ГРЭС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Борисов И.Н., Гребенюк А.А. Особенности гидратации и набора прочности сульфоферритных клинкеров и специальных цементов на их основе // Цемент и его применение. 2019. № 3. С. 88-91.
2. Сычева Л.И. Исследование свойств композиционного вяжущего на основе сульфатсодержащего и портландского цементов/ Л.И. Сычева, Д.В. Бакеев // Техника и технология силикатов, 2010. - т. 17. -№1. - С. 2-7. ISSN: 2076-0655
3. Сычева Л.И., Бакеев Д.В. Композиционное вяжущее на основе сульфатсодержащего и портландского цементов// Технологии бетонов. — 2013. — № 2. — С. 12–15
4. Мирошникова О. В., Борисов И. Н. Использование автомобильных шин, в качестве выгорающей добавки при производстве цемента // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2019. №. 2. С. 131-136.

УДК 666.945

Власова Т.В., Ильина К.С., Куцевая А.А.

*Научный руководитель: Головизнина Т.Е., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ К ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Утилизация отходов добычи и обогащения представляет собой важнейшую проблему угольной промышленности, решение которой позволит получить как экономические, так и экологические выгоды. Ежегодно из недр извлекается около 1,3 млрд. м³ вскрышных, более 100 млн. м³ шахтных пород и образуется до 100 млн. т отходов обогащения.

Отходы угледобычи состоят из глинистых, карбонатных и других распространенных минералов и углерода. Химический состав минералов близок к составу сырьевой смеси для получения цементного клинкера. Углерод, содержащийся в отходах, способствует интенсификации процесса помола сырьевых материалов, снижению удельного расхода электроэнергии на измельчение, выделению дополнительного тепла, и соответственно, экономии топлива и энергосбережению при обжиге клинкера [1].

Отходы угледобычи представлены, в основном, глинистыми минералами (галлуазит, каолинит, монтмориллониты и др.), кварцем, полевыми шпатами, кальцитом и горючими включениями [2]. С применением углеотходов улучшается качество получаемой продукции, снижается расход технологического топлива [3].

В качестве основного вяжущего, соответственно использован клинкер промышленного производства. Химический состав использованного клинкера представлен в (таблице 1).

Таблица 1 – Химический состав клинкера

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	ППП	CaO _{св}	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Сумма
клинкер	22,06	3,77	3,47	65,38	1,23	1,21	63,42	15,37	4,1	10,55	93,44

Цементному заводу для использования предложена вскрышная порода – отход добычи угля. Для изучения комплексного использования отходов угледобычи рассмотрены возможности использования породы в качестве сырьевого компонента и в качестве добавки. Химический состав отходов угледобычи представлен в (таблице 2).

Таблица 2 – Химический состав техногенных отходов

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	ППП	Прочие	Сумма
Отход 1	54,30	21,84	5,15	1,39	1,02	1,30	2,04	1,24	11,71	0,01	100
Отход 2	38,24	18,18	5,78	1,95	0,82	1,75	2,79	0,88	29,56	0,05	100

Для исследований использования отходов как добавки к клинкеру был выбран отход 1, так как он содержит большее количество Al₂O₃ и меньшее содержание ППП.

Для поиска возможностей оптимизации состава и получения сравнительных результатов приняты три состава:

- Контрольная смесь – 95% клинкер + 5% гипс;
- Смесь №1 – 85% клинкер + 5% гипс + 10% отход;
- Смесь №2 – 65% кликер+5% гипс+30% отход.

Составы проверялись на размолосопособность и гидравлическую активность. Возможность сравнивать размолосопособность обеспечивалась отбором одной фракции предварительно дроблёных материалов. Для исследований использована фракция, прошедшая через сито № 2,5 и оставшаяся на сите № 0,315.

В (таблице 3) и на (рисунке 1) представлены результаты определения влияния добавки отхода угледобычи на размолосопособность клинкера.

Таблица 3 – Влияние добавки отхода угледобычи на размолосопособность цемента

Компонент	Время помола, мин			
	25	35	45	55
контрольная	275	334	388	401
10% отход угледобычи	306	342	393	459
30% отход угледобычи	264	393	593	

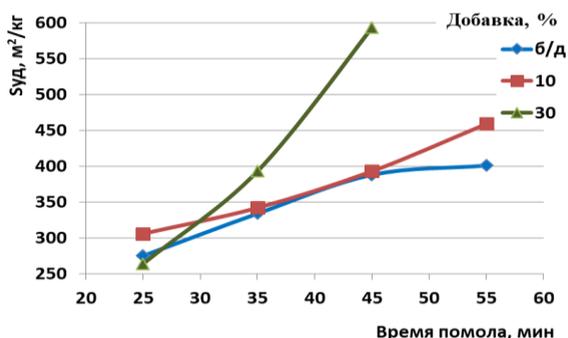


Рис. 1 Влияние добавки отхода угледобычи на размолосопособность цемента

По полученным данным, размалывается интенсивнее смесь с добавкой 30% отхода угледобычи. Контрольная смесь достигает удельной поверхности ≈ 400 м²/кг через 55 минут помола, смесь с 30% породы достигает ее за 35 мин. Поэтому можно сделать вывод, что ввод добавки отхода угледобычи в состав цемента не окажет отрицательного влияния на размолосопособность продукции.

Влияние добавки отхода угледобычи на гидравлическую активность определялась в малых образцах – кубках, приготовленных из цементного теста. Результаты испытаний внесены в (таблицу 4).

Таблица 4 – Влияние добавки отхода угледобычи на прочность цементного камня

№	Вяжущий материал	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
			2	7	28
1	Контрольная смесь	0,25	57	74	81
2	10% отход угледобычи	0,252	54	56	76
3	30% отход угледобычи	0,26	29	39	42

Полученные данные позволяют сделать вывод, что состав цементного камня из смеси с добавлением 10% отхода не существенно отличается от контрольной смеси. Это еще раз подтверждает, что 10% добавки не окажет существенного влияния на прочностные характеристики.

Использование отходов угледобычи при производстве цемента позволит частично заместить клинкер в составе вяжущего материала, сократить затраты электроэнергии на помол, утилизировать отход угледобычи, что приведёт к снижению вреда от техногенного воздействия на окружающую среду.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шульце С.Е. «Влияние химического состава золы-уноса на ее реакционную способность» / С.Е. Шульце, Й. Рикерт // Цемент и его применение. -2012. -№1. – С. 170.

2. Таймасов Б.Т. Процессы клинкерообразования в малоэнергоёмких сырьевых смесях на основе отходов угледобычи / Б.Т.Таймасов, И.Планк, Р.Мейер Маркус, А.Ж.Альжанова, А.Р.Калтай//Научные труды ЮКГУ Им. М.Ауэзова -2016, С. 30-35.

3. Иогансон А.К. Использование топливосодержащих отходов для получения цементного клинкера / А.К. Иогансон, А.Б. Рыжик, Л.С. Фрайман // Обзорная информация, 1990. - Вып. 1-45 С.

4. Борисов И. Н. Особенности процессов минералообразования при обжиге цементного клинкера с использованием медеплавильного шлака. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С.11-13.

УДК 666.9.051

Гердт Д.А.

*Научный руководитель: Дубинин Н.Н., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

УТИЛИЗАЦИЯ ПЫЛЕУНОСА СУШИЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

При интенсификации производственных процессов для увеличения объема выпуска продукции при сниженных энергозатратах, большое значение имеет проблема охраны окружающей среды от загрязнения пылевыбросами, снижение предельно допустимых концентраций пыли и ее утилизации. Усиление внимания к вопросам экологии существующих производств требует от цементных заводов технического перевооружения производства или внедрения нетрадиционных мероприятий, которые позволяют улучшить территориальную экологическую обстановку.

Различные производства требуют своего, особенного подхода к обеспечению необходимых значений предельно допустимых концентраций пыли. Чаще всего применяются различного вида аспирационные системы, устанавливаемые непосредственно в местах значительного пыления- перегрузочные и транспортные узлы, аппараты смешивания и сушки.

Аспирационные системы предприятий строительных материалов не всегда удовлетворяют минимальным показателям предельно-допустимым концентрациям запыленности и требует других подходов к их снижению. Кроме того, необходимо решить вопрос утилизации уловленной пыли путем возврата в обжиговые агрегаты, поэтому разработка технологии и техники для утилизации пылеуноса сушильных агрегатов является актуальными.

Во всех случаях из теплообменных устройств (сушильные барабаны, обжиговые печи и др.) выходят сильно запыленные газы, содержащие в 1 м³ более 60 г пыли. Санитарная норма содержания пыли в газах, выбрасываемых в атмосферу, - не более 100 мг на 1 м³. Для того, чтобы достичь этой нормы, применяют различные системы комкования,

пылеочистки, последовательно пропуская теплоноситель через специальный комплекс пылесадительных циклонов, а затем для окончательной очистки через электрофильтры. Уловленную пыль как правило возвращают в технологический процесс. При этом в процессе транспортирования и в местах загрузки происходит сильное пыление, которое существенно ухудшает экологическую обстановку на предприятии.

Для исключения подобного вида пыления применяется метод формования порошкообразных, мелкодисперсных материалов. Формование пылевидных, сыпучих материалов не является принципиально новой задачей. На кафедре ТКММ Белгородского государственного технологического университета разработана технология возвращения пылевидного материала в обжиговые агрегаты с предварительным его брикетированием [1-2].

Утилизация разнообразных техногенных материалов может быть реализована в различном их физическом состоянии: в виде порошкообразных смесей, в гранулированном виде, в виде твердожидких суспензий и т.д. Большое количество технологий и процессов предусматривает утилизацию техногенных материалов в гранулированном состоянии.

Несмотря на широкое распространение способа грануляции, наиболее полно требованиям производства удовлетворяет метод брикетирования, заключающийся в формировании порошкообразных материалов в брикеты заданной формы и размеров в валковом прессе.

Брикетирование, по сравнению с грануляцией, является более эффективным способом формования ввиду достаточно большой производительности брикетных прессов при низкой энергоёмкости процесса. Среди них:

1. Брикетирование – наиболее эффективный и экологически чистый процесс утилизации порошкообразных материалов.

2. Брикеты обладают большей механической прочностью.

3. Вальцевые прессы имеют более широкий диапазон производительности, давления прессования и габаритных размеров брикетов.

4. Брикетирование позволяет формировать без связующего малопластичные материалы.

Таким образом, широкие возможности технологии брикетирования позволяют её использовать как в цементной промышленности в основном производстве: при сухом, полусухом и комбинированном способе производства, так и при утилизации пыли вращающихся печей и сушильных агрегатов.

На (рисунке 1) представлена технологическая схема по

брикетированию пылеуноса сушильного барабана.

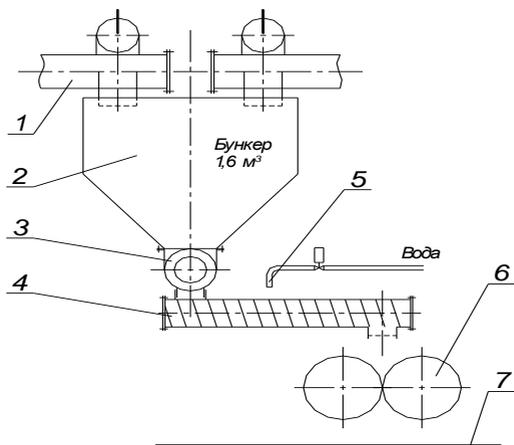


Рис. 1 Технологическая схема брикетирования пылеуноса

Пыль, уловленная электрофильтром, шнековыми конвейерами поз. 1 загружается в бункер поз. 2. Далее исходный материал дозируется ячейковым питателем поз. 3 и поступает в одновалный лопастной смеситель поз. 4, где происходит увлажнение и гомогенизация смеси. Увлажнение производится методом распыления воды форсункой поз. 5, установленной над смесителем. Затем увлажненная масса попадает в пресс-валковый агрегат (валковый пресс) поз. 6 с желобково-зубчатыми формующими элементами, где и происходит формирование смеси в брикеты. Сформованные брикеты попадают на ленточный конвейер поз. 7 и доставляются в сырьевую мельницу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вдовина Е.В. Получение керамического кирпича на основе бейделлитовой глины и отходов минеральной ваты: дис. ... канд. техн. наук. Самара, 2011. 166 с.

2. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат. 1990. 352 с.

3. Нефедова И.Н., Крашенинникова Н.С., Гарбер Е.Г. Отходы производства минеральной ваты как техногенное сырье // Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов: материалы Третьей науч. Конф. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та,

2011. С. 33-34.

4. Баженов Ю.М. Технология бетона: учеб. пособие. М.: Высшая школа, 1987. 415 с.

5. Ерофеев В.Т., Баженов Ю.М., Балатханова Э.М., Митина Е.А., Емельянов Д.В., Родин А.И., Карпушин С.Н. Получение и физико-механические свойства цементных композитов с применением наполнителей и воды затворения месторождений чеченской республики // Вестник МГСУ. 2014. № 12. С. 141-151.

УДК 691.544

*Гостев Н.С., Поварницына В.Д., Попущалова А.С.
Научный руководитель: Коновалов В.М., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Композиционными материалами (КМ) называют искусственные многокомпонентные материалы, состоящие из матрицы и наполнителя. При этом между составляющими компонентами композита имеется четкая граница раздела фаз.

Свойства композиционного материала зависят от соотношения трех основных параметров:

- прочности армирующих компонентов;
- свойств и жесткости матрицы;
- межфазового взаимодействия на границе между связующим и наполнителем.

Существует множество видов композиционных материалов: волокнистые КМ, бетонополимеры, древесно-полимерные, полимерные КМ, наноструктурные КМ [1,2].

Одним из наиболее распространённых видов композиционных материалов является композиционный цемент. Композиционный цемент – гидравлическое вяжущее, состоящее из портландцемента и одного или более неорганических материалов, которые принимают участие в реакциях гидратации и тем самым способствуют образованию продукта гидратации. Эти неорганические материалы называются минеральными добавками. Наиболее распространёнными из них являются: зола уноса, доменный шлак, пуццоланы, глина, известняк и т.д. [3]

Использование добавок в композиционных цементах позволяет утилизировать отходы цементного и металлургического производств (пыль электрофильтров, золу уноса и шлак). Бетоны, изготовленные из композиционных цементов, обладают пониженной стоимостью при равных прочностных характеристиках. Кроме того, бетоны на основе композиционных цементов могут применяться для изготовления изделий, к которым предъявляются различные специальные требования (повышенная прочность, низкое теплоотделение, высокая водоудерживающая способность и т.д.).

Исследуется состав композиционного вяжущего:

Таблица 1 – Состав композиционного вяжущего

Компонент	Масса, %
Портландцемент	44
Глина	44
Известняк	7
Гипс	5

Характеристика составляющих смеси.

Портландцемент – гидравлическое вяжущее, получаемое путём совместного помола цементного клинкера, гипса и добавок, в составе которого преобладают силикаты кальция.

Глина – мелкозернистая осадочная горная порода, пылевидная в сухом состоянии, пластичная при увлажнении. Глины состоят из нескольких минералов: каолинит, монтмориллонит, и других алюмосиликатов. В состав глины так же зачастую входят пылевидные примеси, в том числе песчаные.

Известняк – плотная осадочная горная порода, состоящая преимущественно из кристаллов кальцита.

Гипс – двуводный сульфат кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ минерал из класса сульфатов. Применяется для ввода SO_3 в систему для обеспечения появления этtringита

В составе композиционного вяжущего используется термоактивированная при температуре $T = 650^\circ C$ и трёхчасовой выдержке глина [3]

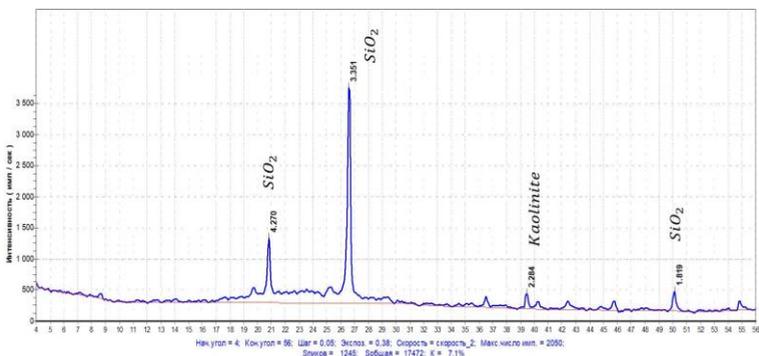


Рис. 1 Рентгенограмма обожжённой глины

При этих условиях происходит разложение каолинита – основного минерала глины – с образованием аморфизированных, химически активных оксидов алюминия и кремния, чему соответствует гало с 21 по 26 градус. На дифрактограмме идентифицируются кристаллические фазы – кварц и остатки не разложившегося каолинита (рисунок 1).

Влияние состава на прочность.

Испытания на определения предела прочности при сжатии цементного камня композиционного вяжущего и контрольного бездобавочного цемента в МПа показали следующие результаты:

Таблица 2 – Результаты испытаний на прочность

№ испытания	2 сутки, МПа	9 сутки, МПа	28 сутки, МПа
Композиционное вяжущее	22,57	29,60	42,00
Бездобавочный цемент	45,00	68,77	75,26

Темп роста прочности цементного камня композиционного вяжущего ниже темпа бездобавочного, прочность на 28 сутки композиционного вяжущего также ниже (42 Мпа), что объясняется фазовым составом камня.

Дифрактограммы продуктов твердения композиционного вяжущего на 28 сутки твердения и камня бездобавочного цемента на 28 сутки твердения приведены на (рисунке 2 и 3).

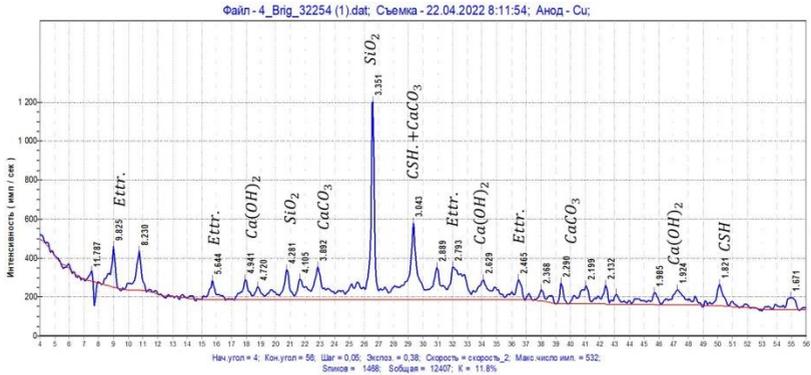


Рис. 2 Фазовый состав камня композиционного цемента на 28 сутки твердения

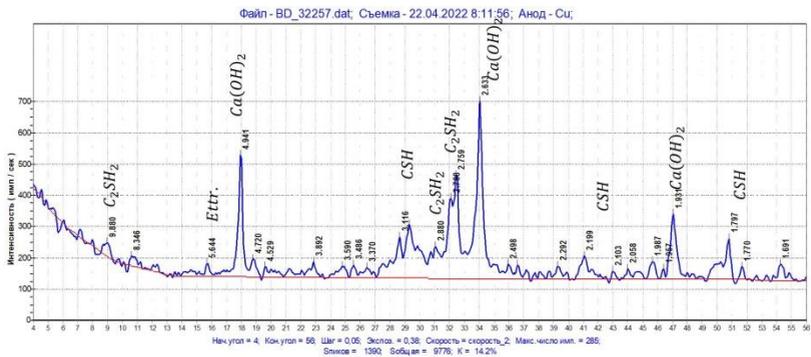


Рис. 3 Фазовый состав камня бездобавочного цемента на 28 сутки твердения

В составе камня бездобавочного цемента наблюдается значительное содержание гидросиликатов кальция (C_2SH_2 , трабзонита), портландита и этtringита, что обеспечивает значительную прочность на сжатие (75,26 МПа). В составе композиционного вяжущего наблюдается значительно больше, в сравнении с контрольным образцом, этtringита, что объясняется большим содержанием гипса и связыванию SO_3 с алюминатными фазами цемента и амфорным глинозёмом из обожжённой глины. Кроме того, в составе композиционного вяжущего меньше портландита и силикатов кальция, что в совокупности со свободным кремнезёмом и не связавшимся кальцитом снижает прочность камня (42 МПа). Часть кальцита же связалась в карбоалюминаты, что так же увеличивает прочность камня [4].

Использование данного состава для изготовления материалов с необходимым значением прочности на сжатие (до 45,7 МПа) при снижении затрат на цемент до 56%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Композиционные материалы в строительстве / В.Г. Соловьев и др. — Москва: Издательство МИСИ – МГСУ, 2020.
2. Композиционные наноструктурированные вяжущие вещества: методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направлений Наноматериалы и Строительство / сост.: В.В. Нелюбова, Н.И. Алфимова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – 29 с.
3. Влияние добавок термоактивированной глины на прочность цементного камня / В. В. Володин, Т. А. Низина, А. С. Балыков, Л. М. Ошкина, Д. И. Коровкин // Огарёв-Online. – 2019. – № 5. – С. 18 – 23.
4. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. — М.: Мир, 1996. — 560 с.

УДК 666.94:621.926

*Грибанов К.Р., Босых Р.В., Пиленко А.В.
Научный руководитель: Трепалина Ю.Н., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия.*

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ КЕРАМИКИ

Химически стойкой керамикой принято называть керамику, которая обладает способностью противостоять длительному воздействию различных химических веществ в жидком или газообразном состоянии.

Количество различных химических веществ, воздействующих на керамику, и условия их взаимного контактирования в тех или иных технологических процессах весьма велики, а сами условия также отличаются большим разнообразием как по природе химического вещества, так и по его концентрации, температурным и другим условиям [1].

В основном кислотоупорную массу готовят пластическим способом, причем особое внимание всегда обращают на тщательное смешение компонентов, соблюдение рецептуры и зернового состава [2].

В настоящее время для получения кислотоупоров в основном применяют глинистые материалы с повышенным содержанием оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 18\%$), небольшим содержанием оксида железа и кальция ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 3,5$ и $\text{CaO} < 2\%$) [3], так как они относятся к числу керамических материалов малой растворимостью в кислотах содержащая в своём составе небольшое количество примесей.

Как известно, в обожженной глине кристаллизуется муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, который в основном и определяет кислотостойкость изделия. Чем выше содержание муллита в изделии, тем больше будет его кислотостойкость [1].

При изготовлении термокислотоупорных масс вводят тальк, который повышает термическую стойкость и плотность кислотоупорных изделий, за счёт образования кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ [2].

Целью данной работы являлось исследование влияния сырьевых материалов на параметры кислотостойких изделий, в соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 961-89.

В ходе работы были проведены исследования замены талька на нефелин-сиенит и полевой шпат. Смесь готовилась из глины, высокоглиноземистого шамота, нефелин-сиенита (полевого шпата) и каолина. Глина должна соответствовать ГОСТ 21216-2014 [4]. Состав масс представлен в (таблице 1).

Таблица 1 – Составы кислотостойких масс

Компоненты Состава 1	Плитки КШ, %	Компоненты Состава 2
Глина ЛТ-1	45	Глина ЛТ-1
Шамот (ВГШ $\text{Al}_2\text{O}_3=62\%$)	40	Шамот (ВГШ $\text{Al}_2\text{O}_3=62\%$)
Нефелин-сиенит	10	Полевой шпат (Мальшевский)
Каолин (Журавлиный Лог)	5	Каолин (Журавлиный Лог)

Влажность массы, характеризующие её пластичность, составляла 20%.

Из композиционной смеси формовали образцы пластическим методом. Отформованные образцы были высушены $110\text{ }^\circ\text{C}$ и подверглись обжигу при температурах: 1150, 1200 и 1250 $^\circ\text{C}$.

После обжига на образцах были проведены физико-механические исследования, в ходе которых выявлены следующие параметры: водопоглощение ($V_{\text{пор}}$), плотность (ρ), пористость (Π) и прочность на изгиб ($\sigma_{\text{из}}$). Эти параметры приведены в (таблице 2).

Таблица 2 – Физико-механические свойства

№ состава	$V_{пор}, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\Pi, \%$	$\sigma_{из}, \text{МПа}$
1150 °C				
1	12,88	2,04	26,21	10,98
2	14,49	1,98	28,69	7,87
1200 °C				
1	11,37	2,07	23,54	10,52
2	13,19	2,00	26,41	9,51
1250 °C				
1	10,15	2,09	21,21	9,57
2	10,95	2,08	22,72	9,63

По результатам исследования были построены графики, на которых представлены зависимости: водопоглощения, пористости и прочности на изгиб от температуры (рисунок 1-3).

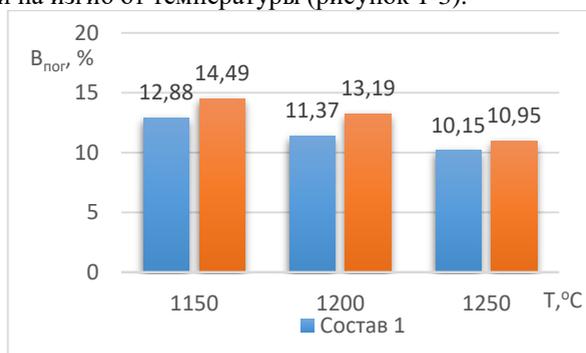


Рис. 1 Зависимость водопоглощения от температуры

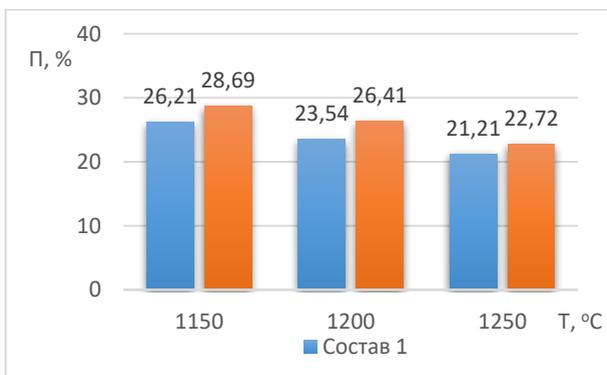


Рис. 2 Зависимость пористости от температуры

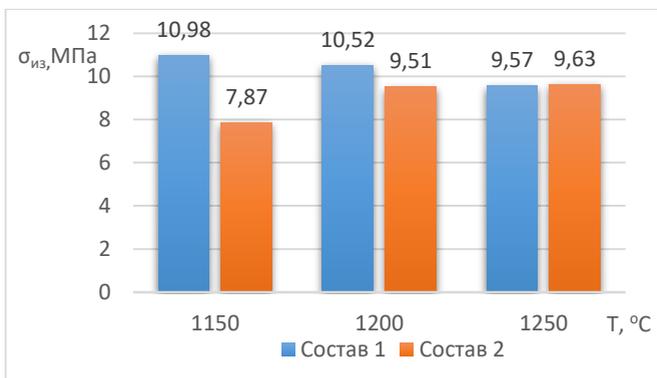


Рис. 3 Зависимость прочности на изгиб от температуры

В соответствии с результатами исследований можно сделать вывод, что при увеличении температуры обжига в обоих случаях водопоглощение и пористость уменьшается, кажущаяся плотность увеличивается, но прочность на изгиб в первом составе уменьшается, а во втором, наоборот, увеличивается.

Образцы после испытаний измельчают в ступке и просеивают через сито с сеткой 1К до полного прохождения, затем через сито с сеткой 0,8К до тех пор, пока через сетку будут проходить только единичные зерна.

Определение кислотостойкости и щелочестойкости проводят в вытяжном шкафу.

Из подготовленной пробы зерен берут одновременно две навески по 1 г, высушенные до постоянной массы и взвешенные на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и приливают 25 см³ серной кислоты. Колбу помещают в водяную баню в течении 1 часа.

Затем в содержимое колбы небольшими количествами подливают 70 мл дистиллированной воды и отфильтровывают до нейтральной среды на фильтрованной бумаге. После чего фильтр с остатком сушат в сушильном шкафу до постоянной массы и взвешивают остаток. Результат определения кислотостойкости представлен в (таблице 3).

Таблица 3 – Кислотостойкость образцов

Температура, °C	Состав 1	Состав 2
1150	88,88%	71,30%
1200	84,80%	63,51%
1250	80,54%	51,25%

Для определения щелочестойкости образец помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и приливают 25 см³ 35% раствора гидроокиси натрия. Колбу помещают в водяную баню в течении 1 часа.

Содержимое колбы отфильтровывают с помощью разбавленной соляной кислоты до нейтральной среды на фильтрованной бумаге. После чего фильтр с остатком сушат в сушильном шкафу до постоянной массы и взвешивают остаток. Результат определения щелочестойкости представлен в (таблице 4).

Таблица 4 – Щелочестойкость образцов

Температура, °С	Состав 1	Состав 2
1150	66,77%	64,21%
1200	68,31%	77,83%
1250	69,74%	78,59%

В результате было выявлено, что показатель кислотостойкости не отвечает стандартам первого или высшего сорта изделий в соответствии с ГОСТ 961-89.

В результате проведенных исследований было выявлено, что полученные образцы 1 и 2 составов не удовлетворяют требованиям, описанным в ГОСТ 961-89, где кислотостойкость изделий для высшего сорта составляет 98%, а для первого сорта 97%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Будников П.П., Полубояринов Д.Н. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. Учебник для вузов. М., Стройиздат, 1972. С. 547
2. Бабич В. Ф., Белоус К. П. Химическое оборудование из керамики - М.: Машиностроение, 1987. - 219 с.
3. Е. С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / - СПб: Недра, 2003. - 288 с.
4. Шакурова Н. В., Дороганов Е. А., Бедина В. И., Трепалина Ю. Н., Добринская О. А., Пиленко А. В. Возможность использования глин саздинского месторождения в производстве керамического кирпича // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова 2020. Том 5 № 8. С. 87-95.
5. Сыса О.К., Дороганов В.А., Перетокина Н.А., Трепалина Ю.Н., Морева И.Ю. Методические указания по лабораторным работам по дисциплине «Технология строительной и художественной керамики» / - Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. – 43 с.

6. ГОСТ 961-89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные керамические»

УДК 666.946.3

Давидюк А.С., Соловьёва А.Р.

*Научный руководитель: Гребенюк А.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОФЕРРИТНЫХ КЛИНКЕРОВ И РАЗРАБОТКА ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Железистые цементы обладают особыми свойствами; среди которых повышенная сульфато- и кислотостойкость, что связано со снижением в минералогическом составе алюминатов кальция, а также распределением железосодержащих гидратов в поровом пространстве цементного камня. Ферритный клинкер характеризуется повышенным количеством минералов плавней, вследствие этого улучшается спекаемость клинкера и обеспечивается практически полная усвояемость оксида кальция. Практическая ценность железистых цементов заключается в пониженной способности к усадочным деформациям, за счёт расширения этtringитовых фаз. Железистые цементы могут поглощать γ – излучение благодаря повышенному содержанию тяжелого металла в составе и также нейтронное излучение при помощи кристаллогидратов, содержащих повышенное количество химически связанной влаги.

Силикоферритный клинкер, на основе которого изготавливаются железистые цементы, может применяться как добавка к обычным цементам для получения определённых свойств или применяться как самостоятельное вяжущее – железистый цемент [1-4].

Основным минералом силикоферритного клинкера (СФ - клинкера) является двухкальциевый феррит - C_2F . Этот минерал обладает выраженными гидравлическими свойствами и его присутствие положительно влияет на прочность готового цементного камня.

Разработка составов сырьевых смесей производилась на основе – известняка (месторождение Михайловский карьер, Свердловская область), отсева окатышей (железосодержащий отход Руднинского цементного завода, Казахстан), золы уноса (Смоленская область) и природного гипса (Новомосковское месторождение, Тульская область).

В (таблице 1) представлен химический состав используемых сырьевых компонентов:

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов, %

Наименование	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Mg O	R ₂ O	Mn O	ПП П
Известняк (МК)	54, 1	0,4	0,2	0,03	0	0	0	0	43, 5
Отсев окатышей (РЦЗ)	1,0	9,7	4,5	79,9	0,1	2,6	1,2	0,2 1	0
Зола сухая (Смоленск)	7,4	58, 4	19,6	9,2	0,6	1,1	0,7	0,1 2	1,8
Гипс Белгород	40, 4	1,1	0,3	0,1	37, 6	2,8	0,1 6	0	17, 1

Известняк по фазовому составу представлен в основном кальцитом, также присутствуют примеси β – кварца и каолинита, что соответствует наличию в химическом составе оксидов кремния, алюминия и железа.

Отсев окатышей Руднинского цементного завода по фазовому составу представлен гематитом. Также были идентифицированы дифракционные отражения корунда и β - кварца.

По рентгенофазовому анализу золы были идентифицированы дифракционные отражения β – кварца, обнаружено наличие минерала силиманита и присутствие магнетита.

Минералогический состав используемого гипсового камня в основном представлен двухводным гипсом, некоторым количеством ангидрита и примесью клиноэнстатита.

Дополнительно для изготовления составов вяжущих материалов использовался цемент Пикалевского цементного завода ЦЕМ 0 42,5 Н. Химический состав цемента: CaO – 63,84%; SiO₂ – 20,48%; Al₂O₃ – 4,75%; Fe₂O₃ – 2,98%; SO₃ – 3,89%; MgO – 1,82%; R₂O – 1,56%.

Разработка составов для получения высокоосновного ферритного и силикоферритного клинкера производился по ферритному и силикоферритному модулям, а для сульфферритного клинкера дополнительно использовался сульфатный модуль [5,6]. Расчёты сырьевых смесей представлены в таблице 2. В таблице 3 представлен расчётный минералогический состав клинкеров.

Из сырьевых компонентов были синтезированы три состава: силикоферритный клинкер, высокоосновный ферритный клинкер и сульфферритный клинкер. Обжиг производился в силитовой печи с карбид-кремниевыми нагревателями при температуре 1350 -1370°C с

выдержкой 40 минут. Рентгенограммы синтезированных клинкеров представлены на (рисунке 1).

Таблица 2 – Расчёт сырьевых смесей, %

Наименование	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Mg O	R ₂ O	Mn O	ПП П
Сырьевая смесь СФ кл.	35, 08	4,4 3	1,99	29,2 0	0,0 7	0,9 6	0,4 6	0,0 8	27, 70
Сырьевая смесь ФК	34, 61	3,9 7	1,86	30,5 7	0,0 64	0,9 9	0,4 7	0,0 8	27, 35
Сырьевая смесь СФК	33, 47	3,6 3	1,64	26,0 1	10, 83	1,6 6	0,4 5	0,0 7	22, 13

Таблица 3 – Фазовый состав клинкеров, %

Наименование	C ₂ F	C ₃ S	C ₄ AF	C ₂ S	C ₃ A ₃ • CaSO ₄	C ₂ F•CaSO ₄
СФ клинкер	61,3	24	13,7	1	0	0
ФК	64,7	21,2	12,1	2	0	0
СФК	0	0	0	11	4	85

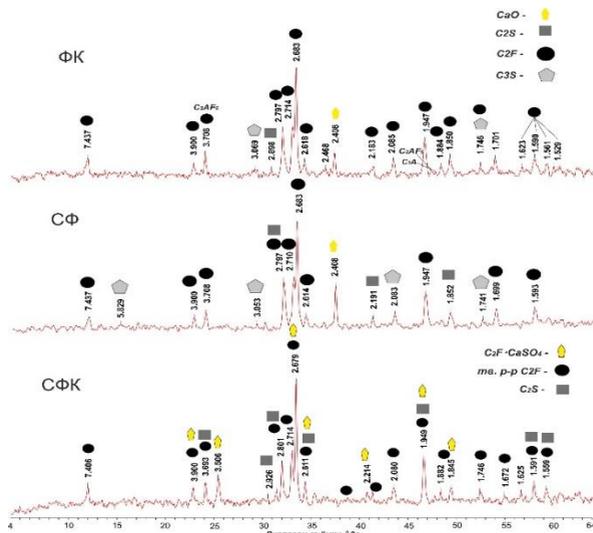


Рис. 1 Рентгенограммы клинкеров

На рентгенограммах клинкеров идентифицируется наличие двухкальциевого феррита C₂F и его твёрдых растворов во всех трёх образцах (d=2,683; 1,947; 7,437 Å). Идентифицирован C₃S (d=3,06/3,05; 1,74 Å). Для всех трёх составов характерно наличие двухкальциевого

силиката C_2S ($d=2,9; 1,9; 2,79/2,81 \text{ \AA}$). Для силикоферритного клинкера и высокоосновного ферритного клинкера можно отметить наличие $CaO_{св}$, основное отражение – $2,408 \text{ \AA}$. Идентифицирован основной минерал сульфферритного клинкера $C_2F \cdot CaSO_4$, о формировании которого свидетельствует смещение дифракционных отражений двухкальциевого феррита ($d=2,679; 1,949; 3,506; 3,900 \text{ \AA}$), а также отсутствие ангидрита в свободном состоянии.

Для исследования влияния добавки силикоферритного клинкера на физико-механические характеристики вяжущих материалов сделано 5 составов. Соотношение компонентов в составах показано в (таблице 4).

Таблица 4 – Составы вяжущих материалов на основе силикоферритного клинкера, %

Смеси	СФ клинкер	ЦЕМ 0 42,5 Н	Известь	Зола	ВЦ
1	4,6	86,9	1,5	7	0,27
2	13,7	77,8	1,5	7	0,28
3	27,5	64,0	1,5	7	0,28
4	-	100	-	-	0,27
5	-	91,5	1,5	7	0,26

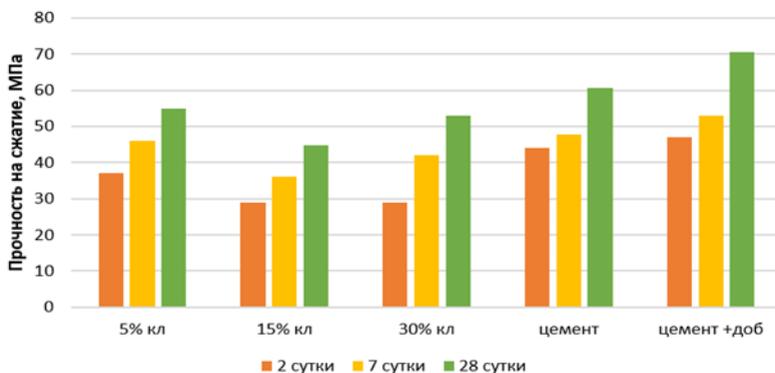


Рис. 2 Результаты физико – механических испытаний

При затворении вяжущих смесей водоцементное соотношение для всех составов примерно одинаково и находится в диапазоне $0,26 - 0,28$.

По результатам прочности на сжатие установлено, что на вторые сутки прочность образцов с добавлением силикоферритного клинкера ниже, чем образцов без добавления, причем, в образцах с 15% и 30% добавки значения прочности при сжатии практически одинаковы.

Наибольшей прочностью на 7 сутки обладает образец цемента с добавлением золы и извести. Наименьшую прочность на 7 сутки показывает образец с 15% силикоферритного клинкера. Также по результатам на 7 сутки определено, что добавка 5% силикоферритного клинкера не снижает прочность. Наблюдается тенденция на 7 и 28 суток – при добавлении 15% силикоферритного клинкера, прочность ниже, чем при добавлении 30%. Наибольшую прочность на 28 суток имеет образец с добавкой золы и извести.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Специальные бетоны. Учебно-практическое пособие. Москва: Инфра – Инженерия. 2012. 368 с.
2. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. Москва: Стройиздат. 1983. 279 с.
3. Кузнецов А.М. Технология вяжущих веществ и изделий из них. Учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности "Технология силикатов" / Под общ. ред. акад. П. П. Будникова. Москва: Высш. школа, 1963. 455. с.
4. Самченко С.В., Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе, Издательство центр., Москва. 2004. 120 с.
5. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. Москва: Стройиздат. 1993. 308 с.
6. Гребенюк А.А. Синтез сульфферритного клинкера на основе железосодержащих техногенных отходов. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук. Белгород. 2019. 21 с.

УДК 666.3.019

Дудина Е.И., Смагина А.Р.

*Научный руководитель: Перетоккина Н.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия.*

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ

Решение задач по ресурсо- и энергосбережению в тепловых агрегатах черной и цветной металлургии, машиностроении,

производства огнеупоров и строительных материалов, в теплоэнергетике и в других отраслях, связанных с использованием высокотемпературных процессов, основано на применении эффективной теплоизоляции. Применение теплоизоляционных материалов снижает материалоемкость, экономит топливо и способствует интенсификации тепловых процессов.

Большинство легковесных теплоизоляционных материалов используют для кладки наружной части футеровки. По максимальной температуре применения T_{\max} их классифицируют на низкотемпературные (≤ 900 °С) и среднетемпературные (900 – 1200 °С), т. е. эти материалы не являются огнеупорными. Их целесообразно классифицировать как жаростойкие [1].

При изготовлении теплоизоляционных материалов используют различные способы поризации. Производство изделий пенометодом позволяет получать легковесные изделия с $\rho_{\text{каж}} < 0,8$ г/см³ с высокой влажностью формовочной смеси (50–55 %). Одним из узких мест существующих технологических линий по производству легковесных теплоизоляционных изделий является процесс сушки и, соответственно, большая усадка. Кроме того, при этом необходима механическая обработка изделий (обрезка).

Использование высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) [1,2] для изготовления пористых изделий имеет ряд преимуществ, связанных с особенностями их физико-механических и реологических характеристик. Ранее в ряде работ [3-5] была показана возможность получения теплоизоляционных жаростойких материалов с улучшенными свойствами на основе ВКВС.

В данной работе рассматривалось получение материалов армированных каолиновой ватой, введение которой должно придать им волокнистую структуру и как следствие привести к повышению прочности образцов [6]. Решение поставленной задачи состояло в разработке и применении самотвердеющих формовочных систем типа минерализованных пен с использованием высококонцентрированных суспензий на основе высокоглиноземистого шамота в которую при подготовке вводилось измельченное каолиновое волокно. Твердение (структурообразование) систем на первом этапе получения материала достигалось введением жидкого стекла и двухкальциевого силиката (C_2S) в виде электрометаллургического шлака, являющегося отвердителем для формовочных систем, содержащих жидкое стекло [3].

В качестве исходного сырья использовали высокоглиноземистый шамот, шлак ОЭМК, жидкое стекло с модулем основности 2,7, каолиновую вату, пенообразователь ПБ-2000.

Из шамота была получена суспензия методом постадийного помола в шаровой мельнице. Полученная ВКВС имела следующие характеристики $W_{\text{сусп}} = 8\%$, $\rho_{\text{сусп}} = 2,2 \text{ г/см}^3$. Реологические характеристики суспензии определялись на ротационном вискозиметре «Reothest-2» (рисунок 1).

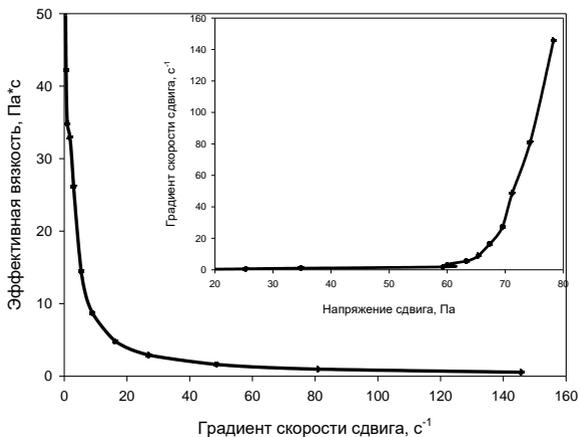


Рис. 1 Реологические характеристики ВКВС

Легковес получали смешиванием предварительно приготовленных на основе ПАВ пены и ВКВС, с добавкой измельченной каолиновой ватой. Смесь раствора жидкого стекла со шлаком вводили в последнюю очередь. Нарушение последовательности получения самотвердеющей пеномассы приводило к резкому сминанию пены и получению некачественных изделий [3].

Образцы отливали в предварительно смазанные металлические формы с ребром 70 мм. Сушили изделия в сушилке при $t=100\text{--}110^\circ\text{C}$ до остаточной влажности 0,5-1 %. Обжиг производили при температурах: 1000, 1150, 1300 $^\circ\text{C}$ с выдержками при 200 $^\circ\text{C}$, 600 $^\circ\text{C}$ и максимальной температуре. Исследуемые составы представлены в (таблице 1). Содержание ВКВС изменялось от 80 до 90%, шлакощелочного вяжущего – от 0 до 10%, а каолиновой ваты – от 0 до 10%.

Таблица 1 – Составы масс

№ состава	Содержание компонентов, %		
	Суспензия	Шлакощелочное вяжущее	Каолиновая вата
1	90	3,5	6,5
2	90	5	5
3	80	10	10
4	95	0	5
5	85	5	10
6	85	10	5
7	90	10	0
8	95	5	0
9	90	0	10

Образцы пенолегковеса исследовались на прочность, пористость. Были вычислены усадка, объемный вес и коэффициент конструктивного качества. В (таблице 2) приведены основные физико-механические свойства полученного легковесного материала.

Таблица 2 – Физико–механические свойства материалов

№ состава	Температура обжига, °С	Объемный вес, г/см ³	Пористость, %	Усадка, %	Прочность при сжатии, МПа	Коэффициент конструктивного качества
1	1000	0,67	77,44	0,42	1,03	2,29
	1150	0,75	75,07	0,25	1,74	3,09
	1300	0,81	73,07	1,18	5,18	7,9
2	1000	0,73	75,31	0,81	3,52	6,61
	1150	0,75	73,57	0,98	3,12	5,55
	1300	0,75	73,45	1,35	3,35	5,96
3	1000	0,69	76,88	0,9	1,46	2,79
	1150	0,69	76,89	1,38	1,80	3,78
	1300	0,74	75,58	1,6	2,16	4,41
4	1000	0,73	74,88	0,83	1,47	3,09
	1150	0,70	73,02	0,87	2,01	3,67
	1300	0,75	73,00	1,28	3,24	5,76
5	1000	0,68	78,05	0,96	2,67	5,77
	1150	0,68	78,13	1,47	2,61	5,64
	1300	0,69	77,0	1,8	2,48	5,21
6	1000	0,77	73,96	0,71	2,37	3,99

	1150	0,78	73,75	0,7 6	4,67	7,68
	1300	0,86	71,57	1,2 2	9,51	12,86
7	1000	0,48	83,26	0,8	0,93	4,04
	1150	0,43	84,46	1,0	1,0	5,41
	1300	0,46	83,56	1,2	1,2	5,4
8	1000	0,53	81,41	1,0	1,2	4,9
	1150	0,48	83,16	0,2 7	1,25	5,4
	1300	0,5	82,42	0,5 4	1,4	5,6
9	1000	0,71	77,26	0,6	2,15	4,27
	1150	0,70	79,46	0,8 0	2,0	4,08
	1300	0,69	80,16	0,8 5	2,51	5,67

Таким образом, в ходе работы были получены образцы пенолегковеса с плотностью 0,4-0,8 г/см³ усадка которых не превышает 1,5 %. Полученные материалы имеют высокие прочностные показатели, по классификации коэффициента конструктивного качества их можно отнести к эффективным и высокоэффективным материалам [7]. Так же было изучено влияние ввода каолиновой ваты на свойства образцов пенолегковесов. При ее введении прочность изделий увеличилась, что связано с армированием пористого каркаса материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Том 2. Санкт – Петербург. Стройиздат СПб.: - 2003. -688с.
2. Череватова А.В., Кожухова Н.И., Осадчая М.С., Жерновская И.В., Кожухова М.И. Термические особенности наноструктурированного вяжущего на основе гранита // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020, №1 с. 62-70.
3. Пивинский Ю.Е., Елифанова Т.Н., Перетоккина Н.А. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Получение и свойства тонкозернистых пенобетонов на основе ВКВС кварцевого песка // Огнеупоры и техническая керамика. -1998. -№10.
4. Перетоккина Н.А. Разработка и исследования составов масс и технологии приготовления шамотных теплоизоляционных огнеупоров

// Н.А. Перетокина, В.А. Дороганов // Новые огнеупоры. – 2011. - №2 . С. 27 – 29.

5. Евтушенко Е.И., Перетокина Н.А., Дороганов В.А., Сулейманова Л.А., Сыса О.К. Теплоизоляционные материалы на основе искусственных керамических вяжущих различного состава // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. №6. с. 149-151.

6. Чернильник А.А., Смачный В.Ю., Ельшаева Д.М., Жеребцов Ю.В., Доценко Н.А. Влияние вида применяемых фибровых волокон на прочность и деформативность дисперсно-армированных облегченных бетонов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022, №2 с. 20-30.

7. Евтушенко Е.И., Старостина И.В. К вопросу повышения эффективности ячеистых бетонов. // Проблемы строительного материаловедения и новые технологии: сб. докл. Международ. конф. «Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений». - Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1997. – С. 151 - 157.

УДК 666.942.2

Елагина М.С.

Научный руководитель: Коновалов В.М., канд. тех. наук, доц.
*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА ГИПСОВОЙ ДОБАВКИ НА ВОДОУДЕРЖИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Вопросы, связанные с водоотделением, на сегодняшний день играют одну из преобладающих ролей в связи с повышенными требованиями к качеству цементных поверхностей для аэропортного, дорожного покрытия, для железобетонных конструкций, сооружений и т.д.

Водоотделение – это явление, при котором некоторая часть воды затвердения отделяется при расслоении цементной смеси и стремится к поверхности. Это объясняется осаждением твердых частиц цемента. При большом водоотделении толщина воды, выступающей на поверхности бетонной смеси, может достигать до 3 см (наружное водоотделение). Укладка нескольких слоев цемента, при значительном водоотделении, вызывает пористость и снижение прочности последующих слоев, поскольку их поверхности будут влажными. Это ведет к ухудшению строительно-технических свойств готовых изделий.

Иногда высокое водоотделение может носить положительный характер. Так, например, при бетонировании конструкций небольшого поперечного сечения, когда опалубка заполняется бетонной смесью в один прием, отделившаяся вода приводит к уменьшению водоцементного отношения (В/Ц) в твердеющей массе и, тем самым, повышает ее механическую прочность [1]. Для такого типа бетонных сооружений к уменьшению В/Ц приводит установка специальных водоотсасывающих опалубок.

К факторам, сказывающимся на процесс водоотделения, относятся: минералогический состав клинкера, степень гидратации (тонкость помола) цемента, введение кремнеземистых добавок (шлак, трепел, опока), условия хранения и пр.

В связи с этим, минералогический состав гипсовой добавки, вводимой к клинкеру для регулирования сроков схватывания, также оказывает непосредственное влияние на водоудерживающую способность цемента.

Исходными материалами являлись клинкер ООО «Серебрянский цементный завод» (ООО «СЦЗ»), камень гипсовый природный, гипс строительный (полуводный гипс). Для изучения влияния вида гипсовой добавки на водоудерживающую способность были составлены смеси клинкера и гипса с разным количеством гидратной влаги. Результаты расчетов представлены в (таблице 1). Измельченные клинкер и гипсосодержащие добавки подвергались совместному помолу в шаровой мельнице до удельной поверхности 320 м²/кг.

Таблица 1 – Состав смесей

Вид смеси	Клинкер ООО «СЦЗ», %	Гипсовая добавка, %	Состав гипсовой добавки, %		
			Двуводный гипс	Полуводный гипс	Ангидрит
Клинкер	100	0	-	-	-
Цемент 1	95	5	5	-	-
Цемент 2	95,78		-	4,22	-
Цемент 3	96,04		-	-	3,96

Примечание: общее количество добавки гипса рассчитывалось по содержанию SO₃ – 2,33% [2].

Ангидрит был получен в результате обжига двуводного гипса при температуре 900°C в течение 1 часа.

После синтеза ангидрита для исследования влияния вида гипсовой добавки на водоотделение были приготовлены смеси в соответствии с расчетами из таблицы 1. Помимо этого, возможность сравнения результатов опыта с промышленным цементом была достигнута за счет проведения измерения вододерживающей способности цемента ООО «СЦЗ» марки ПЦ 500-Д0-Н. Водоотделение составило 32,61%.

Определение величины водоотделения осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 310.6-20. Данные, полученные в ходе эксперимента, внесены в (таблицу 2).

Таблица 2 – Изменение водоотделения смесей от содержания и вида гипсовой добавки

Вид смеси	Гипсовая добавка, %	Состав гипсовой добавки	Водоотделение, %
Клинкер	0	-	0
Цемент 1	5	Двуводный гипс	33,7
Цемент 2		Полуводный гипс	23,71
Цемент 3		Ангидрит	29,59

Проведенные опыты показывают, что введение полуводного гипса сопровождалось снижением водоотделения на 30%. Добавка в виде нерастворимого ангидрита уменьшила водоотделение на 12%. Рентгенофазовый анализ продуктов гидратации смесей показан на (рисунке 1).

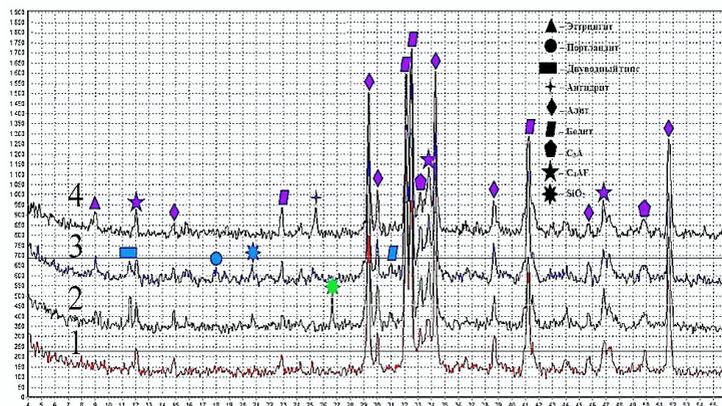


Рис. 1 Минералогический состав гидратированных смесей (состав см. в табл. 1): 1 – клинкер; 2 – цемент 1; 3 – цемент 2; 4 – цемент 3

По полученным результатам видно, что явление водоотделения связано с формированием этtringита на ранних сроках гидратации исследуемых смесей. Клинкер при затворении прочно удерживает воду (этtringит полностью отсутствует). Введение любой гипсовой добавки сопровождается отделением воды затворения (фаза этtringита интенсивно развивается). Это связано с расхождением механизмов взаимодействия добавок с трехкальциевым алюминатом (C_3A). Введение двухводного гипса сопровождается формированием этtringита, замедляющего процесс гидратации. Добавление полуводного гипса сначала характеризуется реакцией его гидратации до двухводного, после чего начинается его взаимодействие с C_3A . Пока гипс гидратирует, C_3A реагирует с водой, образуя каркас, удерживающий воду в своей структуре [3]. Аналогичная ситуация складывается при введении ангидрита, который в первую очередь гидратирует до полуводного гипса.

На основании результатов калориметрического анализа построена (таблица 3).

Таблица 3 – Количество тепла, выделившегося в разные периоды времени

Вид смеси	Время проведения опыта			Водоотделение, %
	Мин	Сут.		
	15	1	3	
	Количество тепла, Дж/г			
Клинкер	-	-	-	0
Цемент 1	9,29	202,92	304,32	33,7
Цемент 2	12,31	218,53	338,37	23,71
Цемент 3	11,59	199,69	290,68	29,59

Согласно полученным данным, количество тепла, выделившегося в течение 15 мин от начала затворения смесей, позволяет судить об их водоудерживающей способности, поскольку большое тепловыделение в период хемосорбции воды на поверхности цемента связано с высокой активностью клинкерных фаз. Степень активности определяется вероятностью образования портландита в течение 2 часов после начала затворения смесей. С увеличением содержания фазы портландита водоотделение уменьшается.

Таким образом, вид гипсовой добавки, вводимый к клинкеру при его измельчении, существенно влияет на процесс водоотделения. Изменение вида добавки (в частности введение полуводного гипса) в цемент обеспечивает улучшенную удобоукладываемость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
2. Перескок С.А., Москаленко Г.А Изучение влияния состава гипсовой добавки на водоотделение портландцемента с различным содержанием трехкальциевого алюмината [Электронный ресурс] // Национальная конференция с международным участием: Междунар. научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород. 2018. С. 3354-3358.
3. Харьков В.О., Нормантович А.С., Коновалов В.М. Влияние фосфогипса на водоудерживающую способность цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. №10. С.309-314.

УДК 666.94.015.427

Журавлёва К.Д., Исаева А.С., Вакуленко Д.А.

*Научный руководитель: Головизнина Т.Е., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В 21 веке быстрый рост цементной промышленности привёл к истощению невозобновляемых природных ресурсов. А с другой стороны, многие отрасли промышленности производят большое количество отходов, загрязняющих окружающую среду. В отвалах хранится множество отходов в виде шлаков, зол, вскрышных пород, отходов обогащения руд, углесодержащих техногенных материалов, которые занимают огромные площади полезных земных угодий и загрязняют окружающую среду. Поэтому сейчас очень важно знать о возможности комплексного использованию техногенных материалов в производстве цемента без снижения его качества [1-4].

В работе проведены расчёты возможности использования техногенных отходов в качестве альтернативных сырьевых материалов для производства цемента. В качестве отходов рассмотрены: доменный шлак, зола кокса, зола от сжигания угля. Расчёты проводились с использованием электронных таблиц Excel.

Доменный шлак - отход, получаемый при производстве чугуна и плавке различных металлов. Шлаковые отвалы создают экологические

проблемы, связанные с отчуждением земельных отводов, запыленностью, процессами естественного выщелачивания.

При проведении расчёта материального состава цементной сырьевой смеси, заменяли карбонатный, глинистый и железистый компоненты смеси на шлак Новолипецкого металлургического комбината. Для расчётов задавали характеристики клинкера: $KH=0,93$; $p=1,2$. Результаты расчётов представлены в таблице 1.

По расчётным данным, использование в качестве сырьевого материала 26,12% шлака приводит к снижению расхода карбонатного компонента на 14,42% и полностью замещает глинистый компонент. В результате уменьшения доли карбонатного компонента снижаются потери при прокаливании сырьевой смеси, выбросы углекислого газа в окружающую среду и расход топлива на обжиг клинкера.

Таблица 1 – Замена глинистого компонента цементной сырьевой смеси на доменный шлак

Материалы	Природные сырьевые компоненты	С доменным шлаком	Δ
Известняк	86,07	71,65	-14,42
Глинистый сланец	12,33	-	-12,33
Огарки	1,59	2,23	+0,64
Доменный шлак	-	26,12	+26,12
ППП	35,14	28,38	-6,72
Сумма	100	100	

Проведено исследование по использованию шлака, как активной минеральной добавки к цементу. Состав цементов указан в (таблице 2).

Таблица 2 – Материальный состав исследованных цементов

Клинкер, %	Гипс, %	АМД, %
95	5	0
75	5	20

Гидравлическая активность цементов определена в малых образцах, изготовленных их цементного теста нормальной густоты. Прочность образцов на сжатие определена в возрасте 7, 14 и 28 суток твердения. Результаты испытаний приведены в таблице 3 и на (рисунке 1).

Таблица 3 – Влияние добавки шлака на прочностные характеристики цементного камня

Количество добавки, %	Предел прочности на сжатие, МПа в возрасте твердения, сут		
	7	14	28
0	66	60	75
20	48	53	73

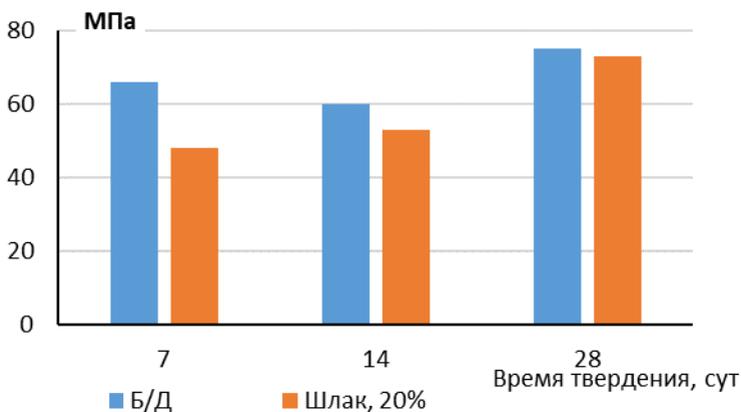


Рис.1 Влияние добавки шлака на гидравлическую активность цементного камня

По полученным данным, цемент с добавкой 20% шлака в ранние сроки твердения обладает меньшей прочностью, чем бездобавочный, но к 28 суткам твердения набирает прочность почти равную прочности цемента без добавки. Таким образом, исследованный шлак можно использовать как в качестве сырьевого материала, так и в качестве активной минеральной добавки к цементу.

Зола кокса это негорючий остаток - алюмосиликат, который образуется после полного сгорания углеводородов и серы кокса. В многотонные отвалы зола кокса попадает в мелкодисперсном виде, загрязняет воздух при движении воздушных масс. Проведён расчёт возможности использования золы кокса в качестве компонента цементной сырьевой смеси. Для расчёта заданы характеристики сырьевой смеси $KH=0,93$; $p=1,2$. Результаты расчетов представлены в (таблице 4).

Таблица 4 – Замена глинистого компонента цементной сырьевой смеси на золу кокса

Материалы	Природные сырьевые компоненты	С золой кокса	Δ
Известняк	86,07	86,54	+0,47
Глинистый сланец	12,33	-	-12,33
Огарки	1,59	2,51	+0,92
Зола кокса	-	10,95	+10,95
ППП	35,14	34,41	-0,73
Сумма	100	100	

По расчётным данным, золой кокса можно полностью заменить природный глинистый сланец; 12,33% глинистого компонента заменимы 10,95% золы кокса. В результате замены снижаются потери при прокаливании сырьевой смеси, а, следовательно, расход топлива на обжиг клинкера.

Зола от сжигания угля-несгорающий простой остаток, образующийся из минеральных примесей топлива при его сжигании. Это мелкодисперсный порошок, который занимает огромные территории и при порывах ветрах подхватывается и создает неблагоприятное экологическое состояние окружающей среды. Произвели расчет возможности использования золы от сжигания угля как сырьевого компонента. Расчёт вели по заданным модульным характеристикам $KH=0,93$; $p=1,2$. Результаты расчет представлены в (таблице 5).

Таблица 5 – Замена глинистого компонента цементной сырьевой смеси на золу от сжигания угля

Материалы	Природные сырьевые компоненты	С доменным шлаком	Δ
Известняк	86,07	85,76	-0,31
Глинистый сланец	12,33	-	-12,33
Огарки	1,59	2,55	+0,96
Зола от сжигания угля	-	11,69	+11,69
ППП	35,14	34,29	-0,85
Сумма	100	100	

По полученным данным видно, что 11,69% золы от сжигания угля можно полностью заменить глинистый компонент. При этом снижаются потери при прокаливании и содержание карбонатного

компонента, в результате замены снизится расход топлива на обжиг клинкера и вредное воздействие человека на окружающую среду.

Проведённые расчёты и экспериментальные данные показали, что техногенный отходы, могут и должны использоваться в качестве компонентов сырьевой смеси, чтобы заменить невозобновляемое природное сырье, сэкономить расход топлива и снизить энергозатраты.

Установлена возможность комплексного использования техногенных отходов в производстве цемента - как сырьевого компонента, и в качестве активной минеральной добавки к клинкеру. Что приведет к аддитивному экономическому и экологическому эффектам, сокращая затраты на производство и снижая техногенный вред промышленной деятельности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Борисов И. Н. Особенности процессов минералообразования при обжиге цементного клинкера с использованием медеплавильного шлака.// Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С.11-13.

2. Классен, В.К. Техногенные материалы в производстве цемента: монография В.Классен., И.Н Борисов., В.Е.Мануйлов; под общ ред. В.К Классена. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – 126 с.

3. Борисов И.Н., Мандикова О.С., Семин А.Н. Расширяющаяся добавка на основе сульфатированного и ферритного отходов для получения специальных цементов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. №1. С. 125-128.

4. Goloviznina T.Y., Konovalov V.M., Morozova I.A. Sulfoaluminate Cement and Low-Temperature Roasting Additive from Low Aluminate Raw Materials with a High Content of Silicon Oxide// Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. Т. 147. С 125-130

*Ильина К.С., Власова Т.В., Кущевая А.А.
Научный руководитель: Головизнина Т.Е., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДА УГЛЕДОБЫЧИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА И УЛУЧШЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ ЗАО «УГЛЕГОРСК-ЦЕМЕНТ»

Уголь обеспечивает около 90% энергии, потребляемой цементными заводами по всему миру, несмотря на вред, наносимый его сжиганием окружающей среде. Для производства 1 тонны цемента требуется 200-450 кг угля. Цементная промышленность потребляет около 4% мировой добычи угля, около 330 млн тонн в год. Учитывая быстро расширяющиеся инфраструктурные проекты, реализуемые по всему миру, особенно в развивающихся странах, где уголь является основным видом топлива, потребление угля для производства цемента остается неизменным.

Уголь – осадочная горная порода, образованная в процессе разложения органического вещества древних растений в анаэробных условиях. В составе ископаемых углей можно выделить три принципиальных составляющих: органическая масса, минеральные примеси и влага. Наибольшую ценность представляет органическое вещество угля (так называемая «горючая масса»), тогда как минеральные компоненты и влага удаляются в процессе обогащения и формируют отходы добычи и переработки углей [4].

Химический состав отходов угледобычи и углеобогащения позволяет считать, что эти материалы могут использоваться как один из компонентов сырьевой шихты и в ряде случаев заменить частично или полностью алюмосиликатные, кремнеземистые и железистые составляющие. Высокое содержание глинозема (Al_2O_3 до 30% по массе) в отходах многих обогатительных фабрик позволяет добавлять их в сырьевую смесь для повышения содержания в клинкере трехкальциевого алюмината, что улучшает его микроструктуру и повышает активность цемента. Сырьевая смесь с алюмосиликатной минеральной составляющей углеотходов требует контроля гомогенности и стабильности химического состава

Задача работы – исследовать возможность использования отход угледобычи в качестве корректирующего алюмосиликатного сырьевого компонента для ЗАО «Углегорск-цемент».

Из сырьевых материалов ЗАО «Углегорск-цемент» и техногенного отхода химический состав представлен в (таблице 1) рассчитаны и приготовлены сырьевые смеси. При расчётах, за счёт использования отхода, удалось оптимизировать модульные характеристики сырьевых смесей. Снижен коэффициент насыщения с 0,94 до 0,91; увеличен глинозёмный модуль с 1,04 до 1,1 и понижен силикатный модуль с 2,7 до 2,3.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	ППП	Прочие	Сумма
Известняк 1	1,84	0,40	0,37	53,12	0,76	0,12	0,08	0,11	42,09	1,11	100
Известняк 2	16,33	1,06	1,45	43,12	0,70	0,08	0,11	0,16	36,88	0,11	100
Суглинки	59,95	11,33	5,14	8,68	2,02	0,33	1,78	0,97	9,64	0,16	100
Огарки	3,87	2,09	79,01	7,09	0	0	0	0	7,31	0,63	100
Порода 1	54,30	21,84	5,15	1,39	1,02	1,30	2,04	1,24	11,71	0,01	100
Порода 2	38,24	18,18	5,78	1,95	0,82	1,75	2,79	0,88	29,56	0,05	100

По содержанию потерь при прокаливании, альтернативные сырьевые материалы – вскрышные породы угледобычи, в таблице 1 и далее по тексту обозначены:

Порода 1 – вскрышная порода угледобычи, с потерями при прокаливании = 11, 71 %

Порода 2 – вскрышная порода угледобычи, с потерями при прокаливании = 29, 56 %

Исследованы составы смесей:

Контрольная смесь - аналог промышленной сырьевой смеси, из сырьевых компонентов, используемых на предприятии (см. табл. 1) с модульными характеристиками КН=0,94; p=1,04; n=2,7.

Смесь №1 - с добавлением породы 1, оптимизированная по характеристикам до КН=0,91; p=1,10; n=2,30.

Смесь №2 - с добавлением породы 2, оптимизированная по характеристикам до КН=0,91; p=1,10; n=2,30.

Значения расчётных модульных характеристик и КН исследованных сырьевых смесей представлены в (таблице 2).

Таблица 2 – Расчётные модульные характеристики исследованных сырьевых смесей

Смесь	Характеристика		
	КН	p	n
Контрольная	0,94	1,04	2,7
№1	0,91	1,1	2,3
№2	0,91	1,1	2,3

Таблица 3 – Компонентный состав сырьевых смесей, %

Обозначение сырьевой смеси		Контр. смесь	№1	№2
Характеристика	КН	0,94	0,91	0,91
	p	1,04	1,1	1,1
	n	2,7	2,3	2,3
Компонент, %				
Известняк1		68,08	44,78	37,70
Известняк2		0,63	41,73	47,54
Суглинки		21,13	-	-
Огарки		1,46	1,94	1,54
Порода 1		-	11,56	-
Порода 2		-	-	13,23

Влияние материального состава сырьевых смесей на кинетику усвоения оксида кальция определяли по содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в спёках из сырьевых смесей обожжённых в интервале температур 1250-1400°C с шагом 50 градусов. Полученные данные представлены в (таблице 4).

Таблица 4 – Влияние состава сырьевой смеси на интенсивность образования клинкерных минералов (спекаемость)

Температура обжига, °C	Содержание свободного CaO , %		
	Контр. смесь	№1	№2
1250	25	24	24
1300	12	10	9,7
1350	5,8	2,9	2
1400	0	0	0

До температуры $\approx 1250^\circ\text{C}$ происходит завершение стадии декарбонизации, на этом этапе содержание CaO свободного в обжигаемом материале имеет максимальные значения.

До температуры $\approx 1300^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивное образование всех клинкерных минералов кроме алита. Твердофазовые реакции образования двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, трёхкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и четырёхкальциевого алюмоферрита $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ протекают с выделением тепла, являясь экзотермическими, при этом содержание CaO свободного уменьшается.

При температуре $\approx 1350^{\circ}\text{C}$ образуется расплав в котором растворяются клинкерные минералы и образуется основной клинкерный минерал алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Содержание свободного CaO уменьшается.

При температуре 1400°C процесс образования алита $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ полностью завершён и количество CaO свободного составляет минимальное значение.

Установлено, что в оптимизированных смесях № 1 и 2 усвоения CaO происходит интенсивнее, чем при синтезе клинкера из контрольной сырьевой смеси.

Синтезированные клинкеры измельчались с вводом 3% гипсового камня до удельной поверхности $400\pm 20 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Влияние материального состава и модульных характеристик сырьевой смеси на гидравлическую активность клинкеров определяли по прочности на сжатие малых образцов, изготовленных из цементного теста с $\text{В/Ц}=0,25$. Результаты физико-механических испытаний представлены в (таблице 5).

Таблица 5 – Влияние материального состава и модульных характеристик сырьевой смеси на гидравлическую активность клинкеров

Возраст твердения	Предел прочности на сжатие, МПа		
	Контр. состав КН=0,94 p=1,04; n=2,7	№1 КН=0,91 p=1,1; n=2,3	№2 КН=0,91 p=1,1; n=2,3
2 суток	29	22	38
7 суток	42	40	66
28 суток	81	92	96

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что клинкер, синтезированный из смеси оптимизированной вводом алюмосиликатного техногенного отхода угледобычи, обладает повышенной скоростью набора прочности в ранние (до 7 суток) не

уступает по активности промышленному клинкеру в ранние сроки и преобладает по активности на 28 сутки.

Оптимизация модульных характеристик промышленной сырьевой смеси за счет использования техногенного отхода, позволяет увеличить реакционную способность смеси, а, следовательно, сократить расход топлива, без ухудшения активности клинкера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лурье С. Ю. Портландцемент / Лурье С. Ю. 2-е издание. – М, 1963. - 393с.

2. Борисов И. Н. Особенности процессов минералообразования при обжиге цементного клинкера с использованием медеплавильного шлака. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С.11-13.

3. Бутт Ю.М. Портландцементный клинкер. /Бутт Ю.М., Тимашев В.В - М.: Изд-во литературы по строительству, 1967. - 302 с

4. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера/ Классен В.К. – Красноярск: Стройиздат, Красноярск. Отд., -1994. –323с.

5. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов /Бутт Ю.М Сычев М.М., Тимашев В.В - М.: Высшая школа, 1980. – 472с.

УДК 662.73

Кадырмятов Ю.Р.

Научный руководитель: Маслов И.Н., канд. техн. наук, доц.

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ

Мировая энергетика в настоящее время и на обозримое будущее ориентирована на применение органического топлива, главным образом твёрдых топлив, доля которых в выработке электроэнергии составляет 40%, а тепловой – 24%. В данный момент около двух третей предложения на мировом рынке энергетики формируют пять основных игроков: США, ОПЕК, Китай, Россия и Европейский союз. Россия занимает среди них четвертое место, что даёт возможность считать ее энергетической сверхдержавой.

Наибольшие требования к качеству используемого топлива предъявляют химическая и транспортная отрасли, где доминируют продукты нефтепереработки. Газ интенсивно заменяет нефтепродукты

и твердое топливо для удовлетворения расходов энергии в быту и на промышленные нужды. В этой связи разработка технологий их эффективного и экологически чистого использования является приоритетной задачей современности.

Высокотемпературная карбонизация. Смешивание углей разных сортов и из разных пластов все чаще используется в России и в зарубежных странах для получения печной шихты, которая даст кокс оптимального качества и прочности без повреждения оборудования для карбонизации. Никаких серьезных изменений в обычном печном оборудовании или процессах, используемых для производства кокса в России для использования в доменных печах, внесено не было, но последние тенденции в автоматизации установок для снижения затрат на рабочую силу продолжают. Поскольку большинство европейских стран вынуждены использовать относительно бедные коксующиеся угли для получения удовлетворительного кокса, там были предприняты большие усилия по улучшению качества кокса. Сообщается, что шихта четырех крупных коксохимических заводов во Франции и около 90 % угля, обугленного в Польше, подвергаются “предварительной штамповке”. Это улучшает качество кокса за счет увеличения насыпной плотности шихты при одновременном использовании меньшего количества более дорогих сильно коксующихся углей в смеси. Другой разработкой, используемой на одном заводе во Франции, является “сухая загрузка”, которая обеспечивает большую насыпную плотность, большую выработку кокса и улучшенную прочность кокса для данной смеси. В Соединенных Штатах исследование показало, что на каждый 1 процент снижения влажности угля производительность печи увеличивалась на 1,5-3,5 процента без ухудшения свойств кокса.

Предварительный нагрев угольной смеси перед загрузкой в печи продолжается на экспериментальном уровне в нескольких странах. Такое же увеличение прочности кокса для плохо коксующихся углей является результатом предварительного нагрева шихты, как и при сушке углей, и приводит к дальнейшему увеличению производительности печи. В Соединенных Штатах Горное бюро показало, что предварительный нагрев угля из пласта № 6 штата Иллинойс увеличивает прочность кокса и сокращает время коксования. В ходе других испытаний Бюро была получена повышенная прочность кокса для всех испытанных углей и смесей; наибольшее улучшение произошло для тех углей и смесей, которые дают самый бедный кокс. В ходе исследования компания Corpergs добилась существенного улучшения качества кокса за счет предварительного нагрева шихты при использовании углей с высоким содержанием кислорода.

После многих лет разработки во многих различных лабораториях небольшие испытательные печи, различающиеся по размеру и используемые для прогнозирования влияния изменяющихся переменных на прочность кокса, продемонстрировали свою полезность как в Соединенных Штатах, так и в Евросоюзе. Четырехлетнее исследование в Марино, Франция, показало, что, за исключением остатков материалов на новых смесях для печей, возможна полная сопоставимость в тестах между полномасштабными печами и 400-килограммовыми тестовыми образцами. Аналогичным образом, Британская ассоциация исследований кокса смогла сопоставить результаты испытаний как 10-тонной, так и 230-килограммовой печи с коммерческими печами. С помощью небольших испытательных печей можно безопасно изучить многие переменные, влияющие на прочность кокса, и оценить экономическую важность предлагаемых изменений в практике карбонизации. Влияние на различные смеси углей таких переменных, как размер частиц шихты, поверхностная влажность и добавки масла, на прочность кокса и свойства расширения шихты широко изучалось в Соединенных Штатах, Англии, Германии и Франции. Другие переменные, такие как влияние инертности, использование смесей различных каменноугольных смол, скорости нагрева шихты и влияние температуры коксования, были исследованы и выяснены их взаимосвязи. Основываясь на этой информации, добавление коксового брикета или измельченного низкотемпературного угля для повышения прочности кокса получило коммерческое применение во Франции и Германии. В немецких экспериментах изучалось влияние изменений в работе печи и различных видов смесей как с «штаповкой» шихты, так и без нее. Другие исследования показали, что для углей, которые дают относительно слабый кокс, пластометр Гизелера дает хорошее представление о том, как лучше всего смешивать уголь с углями более высокого качества, чтобы получить кокс требуемой прочности с наименьшими затратами. Были разработаны усовершенствованные мелкомасштабные испытания для прогнозирования давления на стенку, которое было бы получено в коммерческой практике. В результате теперь можно легко получить более точную информацию о влиянии насыпной плотности и других переменных на давление на стенке. За последние несколько лет в России и за рубежом был достигнут успех в демонстрации сопоставимости различных лабораторных тестов, используемых для измерения прочности кокса. Тесты Micum, CRI и CRS, а также ряд других стандартных тестов теперь можно сравнить,

так что данные, собранные с помощью различных методов испытаний, теперь могут использоваться всеми исследовательскими работниками.

Во всех странах, занимающихся углем, продолжаются теоретические исследования механизма и кинетики процесса коксования. Большая часть этих усилий сосредоточена на пластичности угля и скорости потери веса в зависимости от температуры для различных сортов угля. Такой подход может привести к лучшему пониманию того, как угли и угольные смеси превращаются в кокс. Другие исследования, такие как влияние на твердость и другие свойства кокса, вызванное добавлением различных количеств пека в уголь, и влияние различных петрографических составляющих на прочность кокса, должны привести к разработке улучшенных методов и методов коксования. Эти теоретические исследования и эксперименты на небольших и полномасштабных печах привели к значительному прогрессу в использовании низкокачественных и бедных коксующихся углей для получения кокса удовлетворительной прочности.

Феррококс не используется широко в России, но интерес к его производству сохраняется, особенно когда небольшой чугунолитейный завод не может позволить себе оборудование для спекания доменной дымовой пыли. Было продемонстрировано, что для получения феррококса требуется более высокая объемная плотность шихты и более длительное время коксования. Образуются более крупные куски кокса, и индекс разрушения выше. Исследования феррококса продолжаются за рубежом, и исследование в Индии показало, что 15 процентов железной руды и 85 процентов бурого угля дают брикет из феррококса удовлетворительной прочности. Добавление в смесь 10% низко- или высоколетучего битуминозного угля позволило увеличить концентрацию железной руды до 30% без потери прочности брикета.

Производство бездымного топлива. Спрос в России на бездымное топливо, соответствующее нормам по загрязнению воздуха, с каждым годом увеличивается, так как стоит вопрос экологичности. В других странах бездымное твердое топливо, изготовленное из местных углей, так же имеет хороший рыночный потенциал. В Англии уже несколько лет существует небольшой рынок бездымного топлива, получаемого в результате нескольких коммерческих процессов низкотемпературной карбонизации (Phurnacite и Rexco). За последние несколько лет в Англии были тщательно исследованы два способа получения подходящего бездымного топлива. В обоих процессах сначала получают уголь путем низкотемпературной карбонизации высоколетучего угля. В одном процессе горячий уголь брикетировается без связующего по принципу “формы”, операции брикетирования, в

которой используется сжатие сдвигом. В другом процессе брикетирование горячего угля с минимальным количеством связующего образует брикет, который является удовлетворительным, но бездымным; в настоящее время в Англии строится экспериментальная установка для производства 120 тонн топлива в день. В настоящее время в Англии проводятся исследования по производству брикета из антрацитовой мелочи, пригодного для использования в небольших котлах, используемых для горячего водоснабжения и центрального отопления. В этом процессе антрацит нагревают до 530°C, смешивают с пеком и коксующимся углем и брикетируют при 430°C. При такой обработке получают топливо с удовлетворительными прочностными характеристиками и характеристиками горения. Другие зарубежные страны также заинтересованы в производстве бездымного топлива для использования в открытых решетках для отопления или приготовления пищи. В экспериментах в нескольких странах по получению бездымного продукта из низкокачественных или высоколетучих углей использовались подходы, аналогичные тем, которые тестируются в Англии.

Утилизация Угольных Отходов. Переработка угольных отходов в полезные продукты служит двоякой экономической цели: она приносит доход и исключает утилизацию отходов. Использование отходов или переработка побочных продуктов углеобогащительных заводов, а также карбонизации и сжигания угля были целью угольной промышленности и ее потребителей в течение многих лет. Летучая зола широко используется в качестве пуццоланового материала для производства бетона. Летучая зола также используется в производстве легких заполнителей, при производстве шлакоблоков, в качестве добавки к буровому раствору и в сочетании с известью в качестве стабилизатора грунта и дорожного базового материала. Спекание отходов обогатительных фабрик для получения легкого заполнителя практикуется в промышленных масштабах на нескольких заводах. Использование золы из печей для сжигания угля в производстве шлакоблоков и использование шлака из печей с мокрым дном для дорожного строительства и для других целей растет. Сообщается, что угольные отходы используются на одной установке для получения сульфата алюминия путем взаимодействия отходов с серной кислотой, фильтрации раствора сульфата железа и алюминия из отходов и разделения двух сульфатов путем фракционной кристаллизации.

По данной статье можно сделать вывод, что уголь можно использовать не только в твердом виде, но и в жидком, и в газообразном. Также сейчас активно разрабатываются технологии

переработки угля с минимальными экологическими потерями для окружающей среды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. State Corporation "Russian Corporation of Nanotechnologies" (RUSNANO) [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.rusnano.com.
2. Coal reserves in Russia [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.infprom.ru
3. Administration of the Rostov region [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.donland.ru
4. Seninsky N.A. Gasoline from oil and gas [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.svobodanews.ru.
5. Бирюков С.В. Геополитический потенциал энергетического развития России и проблемы ее энергетической безопасности / РАН, Институт социальных и политических наук. Москва: Компания Спутник+, 2002.

УДК 678

Калиничев А.Е., Поляков С.А., Тельнов А.А.

Научный руководитель: Иванов Б.Г., канд. техн. наук, доц.

Военно-морской политехнический институт Военный учебно-научный центр Военно-Морского Флота «Военно-морская академия имени Адмирала Флота Советского Союза Н.Г. Кузнецова», г. Санкт-Петербург, г. Пушкин, Россия

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

На разных этапах и стадиях процесса изготовления конструкции из полимерных композитных материалов (ПКМ), полимерная матрица (ПМ) находится в разных структурных и агрегатных состояниях. Поэтому для каждой из них при математической формализации механического состояния ПМ приходится принимать свою совокупность гипотез, на базе которой и должна строиться система уравнений. Наследственное влияние механических явлений учитывается путем принятия конечных значений переменных на предшествующих этапах в качестве начальных для последующих этапов. При этом до недавнего времени считалось, что составить

математическую модель, опирающуюся на единую систему гипотез, невозможно [3].

В связи с этим все внимание при рассмотрении механических явлений сосредотачивалось на отдельных этапах технологического цикла.

Известно, что в процессе силовой намотки происходит механическое взаимодействие между армирующим материалом (АМ) и ПМ, следствием которого является образование в полуфабрикате полей начальных напряжений и деформаций. Механизм такого взаимодействия во многом определяется физическим состоянием ПМ. Поэтому в изучении закономерностей поведения АМ и ПМ выделяются два подхода: первый методологически базируется на закономерностях механики деформируемого анизотропного тела ("сухой" метод формования); второй – на закономерностях механики движения жидкости в пористых средах ("мокрый" метод формования).

К наиболее простой расчетной модели приводят допущения об однородности, линейной упругости и высокой степени анизотропии ПКМ в трансверсальном направлении. В математической форме она имеет вид

$$U = \frac{1}{h} \int_r^R \Delta U(r_i) dr; \quad \Delta U(r_i) = - \frac{N_0 K_0 (\bar{r}^{K_0} - \bar{r}_i^{-K_0})}{E_\varphi (\bar{r}_i^{K_0} - \bar{r}_i^{-K_0})};$$

$$K_0 = \sqrt{E_\varphi / E_r}; E_r \ll E_\varphi; \quad (1)$$

$$\mu_{r\varphi} = \mu_{\varphi r} = 0 \quad \sigma_r = E_r \varepsilon_r = \varepsilon_r \frac{dU}{dr} \quad \sigma_\varphi = E_\varphi \varepsilon_\varphi = E_\varphi \frac{dU}{d\varphi}$$

Здесь $U, \Delta U$ – радиальное перемещение и его приращение;

N_0 – начальное усилие натяжения ленты;

E_r, E_φ – модули упругости,

$\mu_{r\varphi}, \mu_{\varphi r}$ – коэффициенты Пуассона;

$\sigma_{r\varphi}, \sigma_{\varphi r}$ – напряжения;

r – относительный радиус,

h – толщина наматываемого слоя.

Однако такая постановка задачи дает существенные расхождения с экспериментом, что особенно характерно для полимеров, армированных органическими волокнами. Поэтому в работах [2, 9] были предложены уточненные модели, приводящие к решению плоской осесимметричной задачи для квазиоднородного анизотропного тела с нелинейно-упругими свойствами в трансверсальном направлении:

$$E_r = \begin{cases} E_1 \text{ при } \sigma_r < \sigma_r^* \\ E_2 \text{ при } \sigma_r \geq \sigma_r^* \end{cases} \quad (2)$$

где σ_r^* - минимальное значение радиального напряжения, при котором упругие характеристики претерпевают излом.

В результате были получены достаточно простые выражения, описывающие релаксацию напряжений:

$$v_M = -\kappa_\Phi \frac{\partial P}{\partial r} \quad v_M = -\frac{\partial U}{\partial t} \sigma_r = -P \quad \sigma_\varphi = E_\varphi \frac{U}{r} \quad (3)$$

где P – поровое давление; κ_Φ – коэффициенты фильтрации; v_M – скорость жидкости.

Максимальная эксплуатационная надежность конструкций достигается при укладке АМ под некоторым оптимальным углом к линии главных направлений. В этом случае усилия, характерные для осесимметричной плоской задачи нарушаются, следовательно, кольцевая модель приводит к существенным погрешностям. Это потребовало разработки более общей модели механики намотки изделий, свободной от упрощающих гипотез, присущих кольцевой схематизации. Первой попыткой в этом плане явились исследования Томашевского В.Т. [14], результатом которых явилась:

$$\vec{v}_M = -\kappa_\Phi \text{grad} P \psi_a \text{div} \overline{D}_a^\sigma = \psi_M \text{div} \overline{D}_M^\sigma \quad (4)$$

ψ_a и ψ_M – тензоры напряжений АМ и ПМ соответственно.

D_a^σ и D_M^σ – объемное содержание АМ и ПМ в ПКМ

Изучение закономерностей, свойственных стадии охлаждения, базируется на теории термоупругости. Построение простейшей математической модели формирования остаточных напряжений впервые было выполнено Болотиным В.В. [4]. Задача решалась в физически

и геометрически линейной постановке для ортотропного осесимметричного цилиндра с однородным стационарным полем температур.

В основу была положена термоупругая модель квазиоднородного ПКМ, типа:

$$\varepsilon_{ij} = \sigma_{kk} \frac{\delta_{ij}}{9K} + \frac{(\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij})}{2G} + \alpha \Delta T \quad (5)$$

где ε_{ij} , σ_{ij} – компоненты тензоров деформаций и напряжений; K и G – упругие константы; T – температура, δ_{ij} – символ Кронекера, $i, j = 1, 2, 3$. При этом упругие и теплофизические константы ПКМ принимались независимыми от температуры и равными значениям констант ПКМ при полностью отвержденной ПМ, а также считалось, что к началу охлаждения напряжения и деформации, сформированные на предыдущих стадиях, полностью релаксируют.

Однако, как показывают экспериментальные и теоретические исследования распределения температур по толщине толстостенных конструкций [11, 12] и зависимости теплофизических и физико-механических свойств ПКМ от температуры при охлаждении от T_p и T_k названные выше допущения в определенной степени не выполняются. Поэтому практика потребовала разработки более общих подходов к моделированию технологических температурных напряжений. При этом использовались либо упругая модель ПКМ (формула 1.5) с характеристиками, изменяющимися скачком при температуре стеклования T_s (гипотеза мгновенного отверждения), либо вязкоупругая модель нестабильной твердеющей среды:

$$(1 + \tau_0 D)\bar{\sigma} = [E(t) + H(t)\tau_0 D](\bar{\varepsilon} - \bar{\theta}) \quad (6)$$

$$D\bar{\theta} = \alpha DT + \beta D\eta$$

либо вязкоупругая модель наследственного типа терморологически простого тела:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t - \tau)\dot{\sigma}(\tau)d\tau \quad (7)$$

Здесь D – оператор дифференцирования, η – степень конверсии, t , τ – время, τ_0 – время релаксации, $\bar{\sigma}$, $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\theta}$ – тензоры напряжений деформации, J – ядро ползучести.

Важным результатом исследований образования напряжений и деформаций в линейно вязкоупругих телах вследствие их усадки при полимеризации явилось обоснование существования полимеризационно-временной эквивалентности [7], и построение на ее основе математической модели, включающей несвязанную систему уравнений химической кинетики, (отражающую зависимость закономерностей протекания химических реакций во времени от внешних условий) и механики деформированного тела. В рамках плоской осесимметричной задачи для моделирования напряжений

полимеризации в ПКМ (относительно жесткого каркаса и вязкоупругой матрицы) была использована теория консолидации, обобщенная на случай кинетики отверждения ПМ:

$$\bar{\sigma} + p\bar{I} = \bar{E}(\bar{\varepsilon} + \bar{\theta}); \quad \bar{v} = -\bar{K}\Delta p; \bar{e} = -div\bar{v} + \dot{v} \quad (8)$$

где \bar{E} , \bar{K} – тензоры вязкоупругих операторов и вязкоупругой фильтрации, \bar{I} – единичный тензор; \bar{e} , \bar{v} – первые инварианты тензоров полных и усадочных деформаций.

В настоящее время учет истории технологического цикла и наследственного влияния механических явлений производится последовательно для каждого этапа и стадии, причем в качестве начальных для одного этапа (или стадии) принимаются конечные значения переменных на предшествующей стадии. Именно так построены теории, охватывающие весь процесс в целом. Трудности вычислительного характера таких задач очевидны. Кроме этого для достаточно строгого их решения необходимо располагать экспериментально определенными значениями коэффициентов и операторов определяющих соотношений, которые на протяжении технологического цикла изменяются на много порядков.

Отмеченные закономерности поведения ПКМ при изготовлении намоточных изделий характерны и для технологических процессов горячего прессования и пултрузии. Но вместе с тем им присущи особенности, связанные с большим разнообразием применяемых прессматериалов (сыпучие массы, премиксы, препреги и т.п.) и технологических приемов (литьевое прессование, прессование в закрытых и открытых прессформах, автоклавное формование и т.п.), а также сложным взаимодействием разнородных технологических факторов (давления, температуры и т.д.). Иной подход, основанный на теории насыщенных пористых сред, был применен для изучения поведения полуфабрикатов типа препрег на начальной стадии прессования [1]. Здесь были получены уравнения движения (типа 1.3), учитывающие фильтрацию через наполнитель и степень заполнения ПМ панели из волокнистого материала. Преобразуя уравнение фильтрации Дарси, была построена зависимость степени заполнения ПМ каркаса от скорости фильтрации и перепада давления на стенках прессформы. Исследования закономерности поведения ПМ на первой стадии технологического цикла проводились также с привлечением обобщенной теории консолидации (1.8) слоистых ПКМ. В качестве базовой была принята трехкомпонентная модель, согласно которой ПКМ включает:

- нелинейно упругий анизотропный наполнитель,
- затвердевшую часть ПМ;
- неотвержденную (мигрирующую) часть ПМ.

При этом принималось, что неотвержденная часть ПМ способна фильтровать через каркас, образованный АМ и закрепившейся на нем отвержденной ПМ. Доля фильтрующей ПМ уменьшается с течением времени. Для случая плоской деформации с применением метода конечных разностей удалось получить результаты по кинетике формования плоских плит, сферических сосудов и цилиндрических панелей [6]. Численным экспериментом было выявлено интенсивное падение уровня давления в начале процесса формования и замедление этого процесса по мере перехода связующего в высокоэластическое состояние; возникновение значительных градиентов порового давления, что вызывает неравномерность заполнения связующим АМ по объему изделия (срединная зона изделия больше насыщена ПМ, чем периферия). Это может явиться в последующем (на 2-й и 3-й стадии технологического цикла) предпосылкой для образования расслоений в более насыщенной ПМ зоне.

На основании выполненного анализа можно заключить, что несмотря на определенный прогресс в исследованиях по технологии изготовления изделий из ПКМ методом намотки, задача по созданию расчетных методов прогнозирования дефектных состояний, выявлению механизма их возникновения еще полностью не решена. Центральную проблему здесь составляют разработка модели ПКМ, которая адекватно описывает эволюцию теплофизических и механических свойств в процессе отверждения ПМ и получение на этой основе физических соотношений, справедливых для технологического цикла переработки в целом. Первая простейшая такая модель твердеющей термореологически простой среды была предложена в работе [13]:

$$M_t = M_0 + (M_\infty - M_0)\eta(t, T); \quad \eta = v_0(\eta)\exp\left(\frac{-\mathcal{E}_a}{RT}\right)$$

$$\bar{\sigma}_M = k_M(\bar{\epsilon} - \bar{\theta}); \quad k_M(\phi) = E_0(\eta, T) \left[\Phi(t) - \int_{t_0}^t R(v - \dot{v})\Phi(\tau) d\tau \right] \quad (9)$$

Здесь M – любая произвольная характеристика теплофизических и механических свойств ПМ; η – степень конверсии; \mathcal{E}_a – энергия активации; k – оператор; ϕ – функция, на которую он распространяется. Ограниченность модели (1.9) заключается в том, что она описывает изменение свойств ПКМ только на стадии отверждения, и поэтому требует дальнейшего совершенствования. Знание кинетики технологических напряжений и деформаций само по себе не решает

главной задачи, направленной на создание бездефектных макроструктур ПКМ в процессе изготовления конструкций. Необходимо располагать еще данными о кинетике предельных состояний ПКМ при технологической переработке. К сожалению, эти вопросы выпали из внимания исследователей: известны лишь отдельные публикации [5, 10, 13] непосредственно посвященные их решению. Сегодня для установления предельного состояния ПКМ используют общепринятый в механике деформированного тела феноменологический подход, который основан на предположении, что при однократном или малоцикловом нагружении макрочастица в момент времени t остается прочной, если функции тензоров σ и ε , остаются отрицательными:

$$F_m(\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}, c_m) < 0 \quad (10)$$

где c_m - критерий прочности;
 $m = 1, 2$.

Традиционно принимается, что предельное состояние ПКМ в процессе технологической переработки наступает либо при достижении максимальными напряжениями предельного значения при $\sigma_r < 0$:

$$\sigma_r(\eta)_{max} < \Pi(\eta) \quad (11)$$

либо при достижении деформацией с учетом реологии свойств ПКМ некоторого предельного значения (относительного удлинения на разрыв) при $\sigma_r > 0$:

$$E_0^{-1} \left[\sigma(t) + \lambda \int_0^t \Pi(t - \tau) \sigma(\tau) d\tau \right] \leq \varepsilon_{пр} = \quad (12)$$

Здесь Π – предел прочности ПМ, $\varepsilon_{пр}$ – предельная деформация на разрыв. Но поскольку в течении технологического цикла структура ПМ непрерывно изменяется, то, очевидно, должны изменяться как сами критериальные величины, так и их значения. Иначе говоря, они должны эволюционировать совместно со структурой ПМ.

Таким образом, разработка эволюционных моделей предельного состояния ПКМ требует теоретического и экспериментального обоснования и представляет одно из актуальных направлений современных исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абибов А.Л., Бойцов Б.В., Молодцов Г.А., Шейдеман И.Ю. Применение конструкционных пластмасс в производстве летательных аппаратов. - М.: Машиностроение, 1971, -189с.;
2. Бейль А.И., Мансуров А.Р., Портнов Г.Г., Трингер В.К. Модели для анализа намотки композитов. - Механика ПКМ, 1983, №2, с.303-313.;
3. Болотин В.В. Некоторые вопросы механики композитных материалов. -Механика полимеров, 1975, №1, с.126-133.;
4. Болотин В.В., Болотина К.С. Расчет остаточных напряжений и деформаций в намоточных изделиях из армированных пластиков. -1969, I, с.134-139.;
5. Болотин В.В., Болотина К.С. Об усадке эпоксидных связующих в процессе отверждения. - Механика ПКМ, 1972, №1, с. 178-180.
6. Воронцов А.Н., Антохонов В.В. Задача о формовании плит из слоистого композита прямым прессованием. - Механика ПКМ, 1981, № 5, с.928-931.;
7. Москвитин В.В., Вайндинер А.И., о полимеризационных напряжениях в линейных вязкоупругих средах. - Механика ПКМ, 1968, №4, с. 716 - 723.;
8. Мотавкин А.В. О течении в процессах формирования изделий сложной геометрической формы из армированных ПКМ. - М., 1975, с. 110-128.;
9. Портнов Г.Г., Булманис В.Н. Модель деформирования толстостенного кольца из композита под действием давления. - Механика ПКМ, 1972, № 6, с.1087-1092.

УДК 666.943.26

Кацко А.В.

*Научный руководитель: Мишин Д.А., канд. техн. наук. доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

АКТИВАЦИЯ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТОВ

В металлургии и литейной промышленности создается огромное число шлаковых продуктов, которые являются побочными в процессе производства стали, чугуна и металла. Шлаки формируются в очень

больших количествах и представляют собой один из самых значимых отходов, если их не перерабатывать надлежащим образом.

Практически каждый отход производства можно использовать в качестве вторичного материала или ресурса в производственных целях. Отходы могут частично или полностью заменить традиционные исходные виды сырья. К примеру, шлаки очень похожи по своим химическим и физическим свойствам к изверженным горным породам, поэтому их можно с большим успехом применять в производстве строительных материалов. Шлаки с современных заводов по производству и выплавке металлов часто не складировать, а специально перерабатывают в полупродукт для дальнейшей продажи индивидуальному потребителю. И при этом их не отправляют на полигоны, а сразу используют, что положительно влияет на экологию. Таким образом почти полностью можно исключить вредоносное влияние на окружающую среду отходов промышленности. [1]

Что касается цементной промышленности, то практически все шлаки могут достаточно успешно утилизироваться при производстве её основного продукта цемента. Основное использование шлаков в цементной промышленности – это использование шлаков как активные минеральные добавки. Шлак, в целом, снижает себестоимость цемента, так как при его использовании происходит уменьшение клинкерной составляющей. Но не все шлаки можно так использовать. Экономическая эффективность использования доменного шлака в производстве шлакопортландцемента значительна: на 40 - 50 % дешевле портландцемента [2].

К сожалению, на фоне всех положительных качеств шлаков не могут не присутствовать отрицательные стороны этого продукта. К такому нежелательному свойству относят модификационный переход ортосиликата кальция из β -формы в γ -форму. Этот переход происходит при медленном охлаждении отхода, и β -форма успевает перейти в менее реакционноспособную γ -форму. γ -форма является гидратационно инертной. Поэтому шлаки, имеющие γ -форму, зачастую не используют. В большинстве своём их вывозят в отвал и на полигоны. Такие меры приводят к уменьшению количества плодородных участков земли и категорически ухудшают экологическую ситуацию повсеместно. [3]

В качестве материалов использовался цемент ПЦ 500-Д0, ООО «Южно-уральская ГПК» г. Новотроицк. Химический состав представлен в (таблице 1), характеристики цемента и минералогический состав представлены в (таблице 2). Также использовался доменный гранулированный шлак Череповецкого металлургического комбината, химический состав представлен в (таблице 1).

Таблица 1 – Химический состав материалов

Материал	CaO, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MgO, %	Суд, %
Цемент	65,87	21,82	4,56	4,26	3,72	382
Шлак	31,69	38,3	11,84	0,87	14,18	388-408

Таблица 2 – Минералогический состав цемента заводского помола ООО «Южно-уральская ГПК» г. Новотроицк

Материал	C ₃ S, %	C ₂ S %	C ₃ A, %	C ₄ AF, %	CaOсв, %
Цемент	62,43	15,45	4,86	12,95	0,79

По рентгенофазовому анализу цемента) идентифицированы основные клинкерные минералы: основные отражения C₃S – 3,033; 2,780; 1,756 Å, C₂S – 3,87; 1,977 Å, C₃A – 6,046; 2,652; 1,824 Å, C₄AF – 7,344; 2,611; 1,929 Å. Также идентифицирован ангидрит – CaSO₄ – 3,506 Å.

По рентгенофазовому анализу шлака идентифицированы минералы: β-C₂S – 3,826; 2,871; 2,734 Å, γ-C₂S – 5,609; 3,074; 1,625 Å. Также идентифицирован периклаз MgO – 2,115; 1,486 Å [4].

Таблица 3 – Результаты прочности образцов с различным содержанием компонентов

№ смеси	Соотношение цем./шлак/изв.	2 сутки, МПа	7сутки, МПа	28 сутки, МПа	Суд. шлака, м ² /кг	В/ц
1	100/0/0	57	70	80,4	-	0,29
2	99/0/1	60,2	68	78,5	-	0,28
3	34/66/0	21,3	32	40	400	0,28
4	33/66/1	19,2	27	34	400	0,275
5*	34/66/0	23,2	31	43	400	0,275
6*	33/66/1	18,4	34	42	400	0,28
7*	33/66/2	15	24	41	400	0,28

*-использовалась добавка при помоле шлака

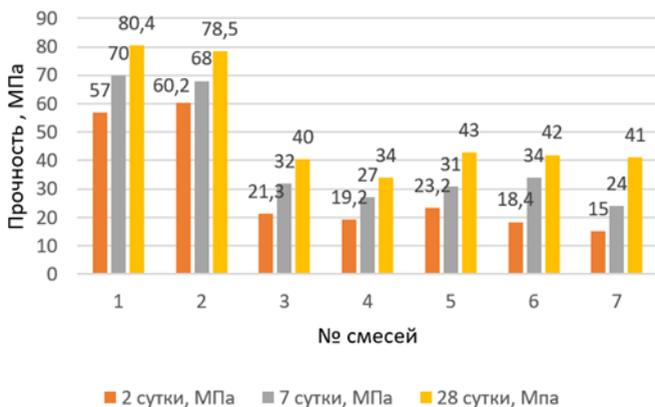


Рис. 1. Прочность образцов на различные сутки твердения

По результатам испытаний и полученных значений прочности (рисунок 1), сравнивая образцы под номером 3 и 5, можно сделать вывод, что благодаря добавке при помоле шлака удалось увеличить активность на 7,5% по сравнению с образцом без использования добавки (образец №3). Более показательная разница наблюдается при сравнении образцов 4 и 6. В данном случае увеличение активности составляет 23,5% по сравнению с бездобавочным образцом.

По полученным результатам можно сделать вывод, что ввод силиката натрия при помоле шлака является эффективным методом увеличения активности цемента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гусаров В.М. Вторичная переработка. Москва: Аудит. Юнити. 1998. 247 с.
2. Классен В.К., Текучева Е.В., Дроздов А.А. Эффективность использования электросталеплавильных шлаков в качестве сырьевого компонента для производства цемента // Техника и технология силикатов. 2006. №4. 7-15 с.
3. Шмицько Е.И., Крылова А.В., Шаталов В.В. Химия цемента и вяжущих веществ: учебн. Пособие: Воронеж. гос. арх.- строит. ун-т. Воронеж. 2005. 164 с.
4. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – Москва: Высшая школа, 1981. 335 с.

Козленко Н.Ю.

*Дипломный руководитель: Смаль Д.В., канд. тех. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ НА МИКРОСТРУКТУРУ КЛИНКЕРА И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Одна из важнейших задач цементной промышленности - снижение энергетических затрат на производство цемента. Около 50% используемой в производстве цемента электроэнергии идет на измельчение сырья [1].

Цемент в основном производят двумя способами – сухим и мокрым. При мокром способе измельчения сырьевой смеси производят в водной среде, получая шлам с влажностью около 37-40%. При сухом способе производства сырьевую смесь готовят в виде мелко измельченного сухого порошка, поэтому перед или при измельчении сырье высушивают. Сухой метод наиболее распространен в промышленности, благодаря меньшему энергопотреблению по сравнению с мокрым способом. [2, 3].

В данной работе исследовалось влияние способа получения клинкера на его характеристики и свойства цемента.

Химический состав используемых в работе клинкеров представлен в (таблице 1).

Таблица 1- Химический состав материалов, в %

Компоне нт	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Mg O	SO ₃	ПП П	Проч ие	Сум ма
Известня к	0,41	0,25	0,03	36,1 7	0,00	0,0 0	28,4 1	1,17	66,44
Глина	13,5 4	3,24	1,38	6,07	0,00	0,0 0	5,90	1,35	31,48
Огарки	0,10	0,03	1,46	0,36	0,03	0,0 2	0,00	0,10	2,1
Состав сырьево й смеси	14,0 5	3,52	2,87	42,6 0	0,03	0,0 2	34,3 1	2,62	100
Состав клинкера	21,3 9	5,36	4,37	64,8 5	0,05	0,0 3	-	3,99	100

Далее был проведен обжиг измельченного материала, для этого были приготовлены 22 таблетки, диаметром 30 мм.

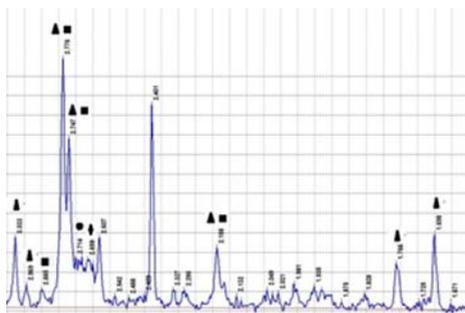


Рис. 1. Минералогический состав образца №1, 1400°С

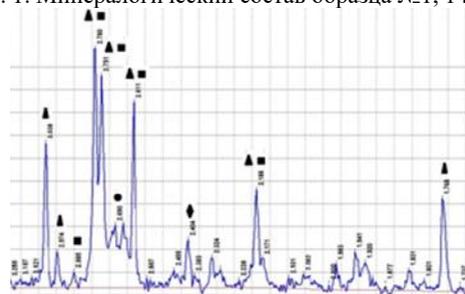


Рис. 2. Минералогический состав образца №2, 1400°С

Материал обжигался при температурах 1300°С и 1400°С, с выдержкой 30 минут. Полученные спеки подверглись изучению микроструктуры и рентгенофазовому анализу.

На рентгенограммах (рисунок1 и 2), наблюдаются отличия по интенсивности отражения, принадлежащие C_3S (3,038 Å), где в образце №2 интенсивность составила практически 700 имп/сек, тогда как в другом образце всего лишь 400 имп/сек. Подобная тенденция наблюдается для остальных минералов C_2S , C_3A , C_4AF .

С целью определения размалываемости сырьевой смеси сухим (образец №1) и мокрым (образец №2) способами, был произведен помол в лабораторной керамической мельнице, объемом 2 л и массой мелющих тел 2700 г. Результаты показали, что за 20 минут сырьевая смесь в воде размалывается лучше ($S_{уд.} = 293 \text{ м}^2/\text{кг}$), по сравнению с пробой полученной сухим способом $284 \text{ м}^2/\text{кг}$.

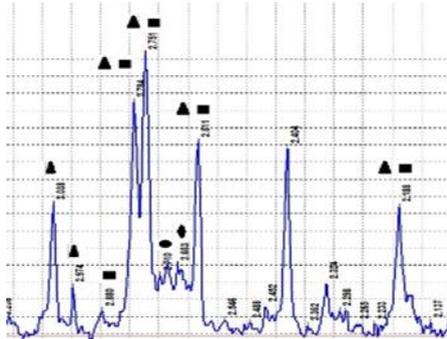


Рис. 3. Минералогический состав образца №1 при 1300°С

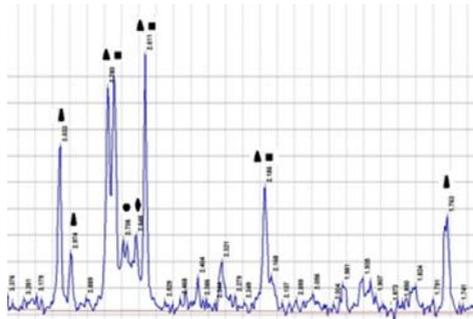


Рис. 4. Минералогический состав образца №1 при 1300°С

Возможно, на лучшую размалываемость клинкера №2, повлияло повышенное содержание алита (рисунок 1-4).

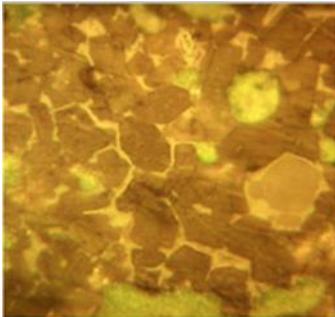


Рис. 5 Образец №1 (Сухой способ)

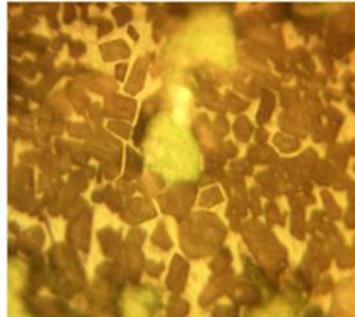


Рис. 6 Образец №2 (Мокрый способ)

Анализ микроструктуры образца №2 (рисунок 6) показал, что клинкер имеет четкую мелкокристаллическую, неравномерно-зернистую структуру. Кристаллы алита имеют прямоугольную форму, редко встречаются неправильной. Алит представлен зернами преимущественно размером от 4 до 40 мкм, а белит округлый с размером около 20 мкм (рисунок 5).

Лучше размалывается клинкер №2 мокрого способа, где удельная поверхность составила 308 м²/кг и остаток на сите 2,1 % (помол 50 минут). Проба образца №1 достигала удельной поверхности 285 м²/кг, только лишь за 60 минут.

Прочностные характеристики цементного камня (из образца №2) составляли 135,3 МПа что выше, нежели в случае с образцом №1 - 87,5 МПа при 28 сутках твердения.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о преимуществе (вероятно за счет интенсифицирующего действия воды и более качественной гомогенизации) в измельчении сырьевой смеси (шлама), интенсификации обжигаемости клинкера (повышенное образование алита), и как следствие в наборе прочности образцов цементного камня.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. <http://kapital-rus.ru/index.php>
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент (химический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации) // Изд. Стройиздат, 1974 – 325 с.
3. Крикунова, А.А. О влиянии гранулометрического состава на кинетику твердения портландцементных систем / А.А. Крикунова, Ш.М. Рахимбаев, Н.В. Харьковская // Технология бетонов. – 2009 - № 2. с. 54-55

Корнеев Д.В., Крапивин С.Н.

Научный руководитель: Ковалев С.В., ст. преп.

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ВЛИЯНИЕ ВВОДА МИНЕРАЛИЗАТОРА НА СИНТЕЗ БЕЛИТОВОГО БЕЛОГО КЛИНКЕРА

В настоящее время все больше растет спрос на качественные и долговечные отделочные материалы. Одним из таких материалов является белый цемент. Основной проблемой производства белого цемента является высокие требования, предъявляемые к качеству цемента. Для получения цемента с отвечающей стандартам белизны необходимо содержание оксида железа в сырьевой смеси не более 0,5 масс. % [1]. При понижении количества оксида железа в сырье уменьшается количество плавней вследствие чего необходимо поднимать температуру в печи, увеличивая расход удельного топлива, что приводит к повышению себестоимости клинкера.

Поэтому на кафедре ТЦКМ было предложено использование вещества $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ в качестве минерализатора. Исследования показали, что введение данной добавки в сырьевые смеси при высоких коэффициентах насыщения интенсифицирует клинкерообразование и благоприятно влияет на свойства полученного клинкера. [2]

Эксперименты проводились на сырьевых смесях с высоким коэффициентом насыщения ($\text{КН}=0,9$) [3], а при низких значениях КН действие этого минерализатора не изучено.

Поэтому цель данной работы сравнить усвоение $\text{CaO}_{\text{св}}$ при вводе минерализатора традиционным и отдельным вводом в сырьевые смеси с низким содержанием коэффициента насыщения ($\text{КН}=0,75$).

Характеристика сырьевых материалов и методов исследования. В данной работе использовалась сырьевая смесь, приготовленная из мела Белгородского месторождения и каолина, месторождения Журавлиного Лога (таблица 1).

Для моделирования циркуляции и накопления солей щелочных металлов в составы вводился до общего содержания 1,2% R_2O по клинкеру в пересчете на Na_2O . В качестве минерализаторов использовали минерализатор, который был получен из CaCO_3 , SiO_2 и CaF_2 (рисунок 1) путем обжига при температуре 980°C в лабораторной печи. Минерализатор вводился традиционным и отдельным способом

в количестве 8,11% по клинкеру. Минерализатор CaF_2 был взят химически чистый, вводился в количестве 1.5% по клинкеру.

Моделирование раздельного ввода осуществлялось следующим образом:

- Подготовленные сырьевые смеси с введенным в них Na_2CO_3 были обожжены при температуре ввода минерализатора 1100°C .
- Далее обожжённые спеки измельчались и в каждый из них вводили минерализаторы.
- Полученные составы возвращали в разогретую до температуры ввода минерализатора в печь и обжигали при температурах $1250, 1300, 1350, 1400^\circ\text{C}$ и времени изотермической выдержки 20 мин.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов и смеси на их основе

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ППП	Прочие
Мел Белгородского месторождения	1,43	0,29	0,11	42,09	0,18	0,01	0,08	0,13
Каолин месторождения «Журавлиного Лога»	12,27	7,76	0,14	0,06	0,00	0,00	0,20	1,91
Сырьевая смесь	13,70	8,05	0,25	42,15	0,18	0,01	0,28	0,55
Клинкер	21,11	12,40	0,39	64,95	0,28	0,02	0,43	0,86

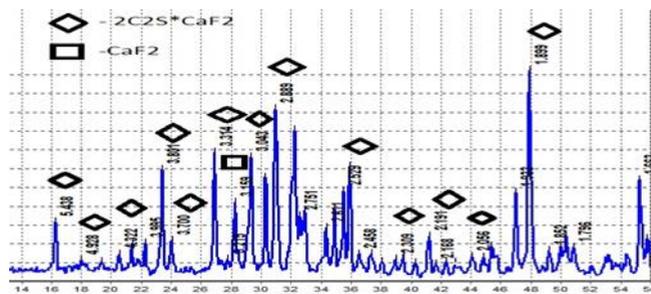


Рис. 1 Рентгенограмма минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$

Обжиг был проведен в лабораторной печи, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Охлаждение всех образцов на воздухе.

Формование образцов осуществлялось на лабораторном прессе при массе таблетки массой 2 гр. Белизну клинкера определяли по коэффициенту яркости (КЯ) на приборе ФБ-2. Свободный оксид кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}\%$) был проверен этилово-глицератным методом.

Фазовый состав клинкера определяли рентгеновским дифрактометром. Помол образцов контрольного клинкера и клинкера с минерализатором осуществлялся в керамической ступке.

Результаты и их обсуждение

Таблица 2 – Коэффициент яркости и содержание свободного оксида кальция в образцах

КН=0.75	t, °С	1250		1300		1350		1400	
		КЯ	CaO	КЯ	CaO	КЯ	CaO	КЯ	CaO
Контрольный клинкер	БД*	89	14,28	86	10,9	82	5,516	78	4,9
	БД*+Na ₂ O	92	15,4	86	17,9	86	4,62	81	1,82
Раздельный ввод	БД*+Na ₂ O+CaF ₂	82	4,28	73	0	65	0	65	0
	БД*+Na ₂ O+2C ₂ S·CaF ₂	85	2,24	73	0	67	0	70	0

*БД- бездобавочная сырьевая смесь

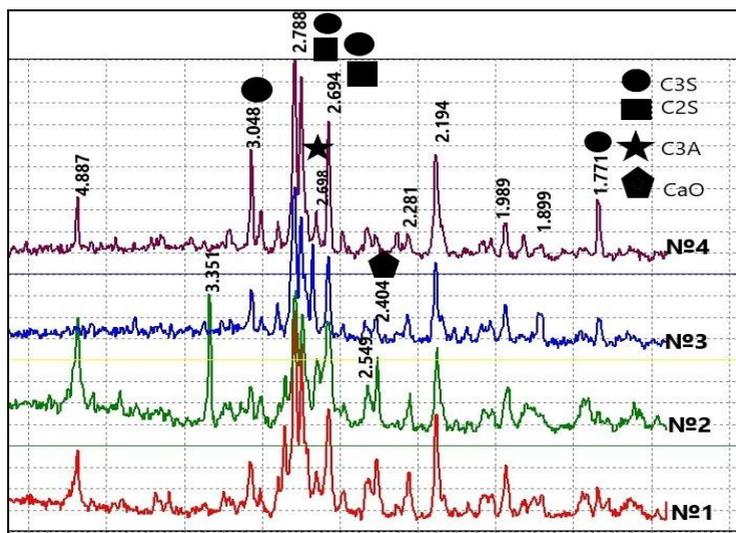


Рис. 2. Сравнение фазового состава смесей №1. Б/Д состав; при t=1400 °С; №2. Состав с 1,2% R₂O; при t=1400 °С №3. Состав с 1,2% R₂O + 1,5% CaF₂; ;при t=1250 °С; №4. Состав с 1,2% R₂O + 8,11% 2C₂S·CaF₂ при t=1250 °С

По полученным данным видно, что при раздельном вводе минерализаторов 2C₂S·CaF₂ и CaF₂ при 1300°С обжига удастся добиться полного усвоения свободного оксида кальция, когда при

обжиге бездобавочной смеси полное усвоения свободного оксида кальция будет свыше 1400 °С.

1) Раздельный ввод минерализаторов $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ и CaF_2 интенсифицирует усвоение свободного оксида кальция, при вводе которых удается добиться полного его усвоения при температуре 1300 °С.

2) С помощью раздельного ввода минерализатора удастся снизить температуру обжига на 150 °С в исследуемом температурном диапазоне.

3) При вводе минерализатора $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ свободного оксида кальция в клинкере меньше чем при вводе CaF_2 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 965-89 Портландцементы белые. Технические условия
2. Мишин Д.А. Эффективность действия минерализаторов в присутствии щелочных соединений при обжиге портландцементного клинкера/ Д. А. Мишин// Информцемент. – 2011. №2(32). – С.78-81.
3. Крапивин С.Н., Ковалев С.В. Влияние температуры ввода минерализатора на белизну клинкера белого цемента
4. Мишин Д.А., Ковалев С.В., Чекулаев В.Г. Причина снижения эффективности действия минерализаторов обжига портландцементного клинкера // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. №5, С. 161-166.
5. Грачян А. Н. Влияние быстрого охлаждения в воде на свойства алюмоферритов кальция. Труды НИИ, Новочеркасск, 1957, т. 38/52.
6. Грачян А.Н., Пономарев И.Ф., Гайджуров П. П., Зубехин А.П. Авторское свидетельство № 175419. «Бюллетень изобретений», 1965, № 19
7. Пономарев И. Ф., Грачян А. Н., Гайджуров П. П., Зубехин А. П., Калашников А. П. Способ отбеливания клинкера белого портландцемента. Авторское свидетельство № 178723. «Бюллетень изобретений», 1966, № 3.
8. А. П. Зубехин, С. П. Голованова, П. В. Кирсанов – Белый портландцемент. Ростов н/Д: Рост. госун-т, 2004. - 263 с.: ил.; 20 см. - (Известия высших учебных заведений. СевероКавказский регион, ISSN 0321-2653).

Кочурин Д.В., Бондаренко М.А.

*Научный руководитель: Минько Н.И., д-р техн. наук, проф.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ «МОРОЗНОГО» МАТИРОВАНИЯ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ

В настоящее время матирование стекла и изделий из него является одним из востребованных методов технической и декоративной обработки. Существуют различные технологии матирования стекла, основными из которых являются дробеструйная и пескоструйная обработка, химическое травление [1-3]. К нетрадиционным способам матирования относят обработку лазерным лучом, гравирование электрическим током, нанесение органических и неорганических покрытий, имитирующих матирование [4, 5]. Плазменные технологии матирования позволяют существенно снизить энергозатраты, сократить технологический цикл и повысить качество матированной поверхности [6-8]. В качестве исходных материалов использовали листовое стекло и сортовую посуду. Химический состав исследуемых стекол представлен в (таблице 1).

Таблица 1 – Химический состав исследуемых стекол

Вид стекла	Массовое содержание компонентов, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F	TiO ₂	SO ₃	B ₂ O ₃
Сортовое молочное, заглущенное фтором	66,6	4,3	6,3	-	0,05	14,3	1,0	5,0	2,0	0,5	-
Сортовое синее, окрашенное кобальтом*	68,6	6,3	9,3	-	0,05	14,8	1,0	-	-	0,5	-
Сортовое зеленое, окрашенное хромом**	72,7	-	6,8	2,0	0,05	14,5	2,0	-	-	0,5	1,0

* - Содержание CoO в сортовом синем стекле 0,002%.
** - Содержание Cr₂O₃ в сортовом зеленом стекле 0.05%.

Для матирования использовали порошки железа по ГОСТ-9849-86 классом крупности 450 и 160. Листовое стекло по ГОСТ 111-2014 брали толщиной 4 мм. Для матирования использовали плазменную горелку ГН-5р электродугового плазмотрона УПУ-8м. Параметры работы электродугового плазмотрона были следующие: мощность – 18 кВт; расход плазмообразующего газа – 0,00114 г/сек при давлении 0,25 МПа; расход воды на охлаждение – 12-15 л/мин.

Матирование листовых стекол проводили на специальном стенде. Скорость перемещения плазменной горелки относительно лицевой поверхности лежала в пределах 12-15мм/с. Порошок железа помещали в порошок питатель. Матирование стеклоизделий из сортовых стекол производили по следующей технологии. Предварительно готовили трафарет из тонкой алюминиевой или медной фольги. Поверхность матирующих изделий (рюмок, бокалов, фужеров) предварительно обезжиривали путем протирания ватным тампоном, смоченным в органическом растворителе. После обезжиривания лицевой поверхности на стеклоизделие накладывали и закрепляли трафарет. Подготовленное изделие устанавливали на вращающуюся турникетку.

Технология «морозного» матирования с использованием порошка железа заключалась в следующем. Из порошкового питателя частицы железного порошка под действием динамического напора плазмообразующего газа аргона подавались в плазменный факел со среднемаховой температурой 6000°С. Под действием высоких температур плазмы порошок железа образовывал поток расплавленных частиц, которые напылялись на лицевую поверхность стеклоизделий. В точке контакта расплавленные частицы железа размягчали поверхностный слой стекла на глубину 200-300 мкм. За счет различных значений ТКЛР частиц железа и стекла и значительного термоудара происходило самоотслоение поверхностных слоев стекла с образованием матовой поверхности типа «морозное» матирование. Оптимальные технологические параметры и свойства матированной поверхности представлены в (таблице 2).

Таблица 2 – Технологические показатели матирования листового стекла толщиной 4 мм

№ п/п	Наименование	Размерность	Значение показателя
1.	Время матирования 1 см ²	сек	1,0
2.	Расход порошка металлдисперсностью 160 мкм на матирование 1 см ³	гр/сек	0,97

3.	Расход аргона при матировании 1 см ²	гр/сек	0,00114
4.	Расход электроэнергии на матирование 1 см ²	Вт	1,66
5.	Мощность работы плазмотрона	кВт/час	6
6.	Концентрация частиц металла в факеле плазмы	-	$\beta=0,028$
7.	Производительность одной плазменной горелки	см ² /час	3600
8.	Часовой расход порошка металла	кг	3,5
9.	Светопропускание исходного стекла	%	86
10.	Светопропускание матированного стекла при напылении порошка 160 мкм	%	56,8
11.	Светопропускание матированного стекла при напылении порошка 450 мкм	%	55,2
12.	Шероховатость матированного стекла при напылении порошка 160 мкм	мкм	30
13.	Шероховатость матированного стекла при напылении порошка 450 мкм	мкм	50

Разработанная технология позволяет получить высококачественную матированную поверхность типа «морозное» матирование.

Благодаря своей высокой эффективности плазменная технология матирования рекомендуется к широкому внедрению на предприятиях стекольной промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вацек М., Купф В. Химическая обработка стекла. – М.: Легкая индустрия. 1974. 101 с.

2. Ковалев И.В. Пескоструйная и абразивоструйная обработка с применением роботизированных технологий // Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике. 2020. № 2. С. 29-31.

3. Nguyen T.P.T., Oh G.J., Lim H.P., Yun K.D., Kim J.W., Vu V.T., Park C., Ban J.S., Yang H.S., Park S.W. Evaluation of Sandblasting on Mechanical Properties and Cell Response of Bioactive Glass Infiltrated Zirconia. J NanosciNanotechnol. 2017 Apr; 17(4). Pp. 2740-742.

4. Barka, B., Faci, A., Bouaouadja, N., Bousbaa, C., Benachour D., Fatmi, M. Influence of the velocity and impact angle on the distribution of the surface defects of a sandblasted glass. *Int. J. Appl. GlassSci.* 2018.No. 9. Pp. 471–479.

5. Матирование стекла [Электронный ресурс] // Мир стекла: сайт. – Электрон. дан. – Москва, 2017. – Режим доступа: <https://www.mirstekla-expro.ru/ru/ui/17080/> Дата обращения: 04.04.2022. – Загл. с экрана.

6. Бессмертный В. С. Плазменная обработка стекол // *Стекло и керамика.* 2001. № 4. С. 6-8.

7. Бессмертный В. С. Факторы, формирующие качество плазменных декоративных покрытий на стекле // *Стекло и керамика.* 2001. № 5. С. 25-26.

8. Крохин В. П., Бессмертный В. С., Панасенко В. А. и др. Декорирование стекла и изделий из него методом плазменного напыления // *Стекло и керамика.* 1999. № 3. С. 12-14.

УДК 666.942

Крашенина Д.Л., Бахмутова Е.В., Козлова М.В.

Научный руководитель: Новосёлов А.Г., канд. техн. наук, доц.

***Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия***

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА

На сегодняшний день актуален вопрос об интенсификации процессов производства цемента, а именно основного процесса – обжига клинкера [1]. Для клинкерообразования требуется высокая температура, около 1450°C, следовательно, данный этап является наиболее энергозатратным. Необходимое энергосбережение может быть осуществлено путем включения в сырьевую смесь небольших количеств добавок – минерализаторов, которые обеспечивают образование клинкера при более низких температурах. Минерализаторы способны ускорять процесс реакции в твердой фазе, жидкой фазе и на границе раздела твердое тело-жидкость [2,3].

Наиболее распространенной добавкой является плавиковый шпат, который обеспечивает снижение температуры клинкерообразования без снижения качества клинкера в этом процессе. Данный эффект достигается за счет уменьшения как температуры образования

исходного расплава, так и образования промежуточных фаз, продукты разложения которых интенсифицируют образование минералов клинкера. Однако использование плавикового шпата в производстве цемента имеет ряд недостатков, основными из которых являются: ограниченность запасов природного флюорита, достаточно большое расстояние от предприятий, а также его высокая стоимость [2]. Поэтому одним из вариантов замены данной добавки рассматривается двухводный гипс. Характер влияния аниона SO_4^{2-} на свойства клинкерного расплава, процессы растворения и кристаллизации минералов, формирование структуры клинкеров указывают на значительную целесообразность использования гипса в цементном производстве. Однако в некоторых случаях имеются и отрицательные результаты его применения. С увеличением содержания SO_3 в спеченном материале происходит уменьшение количества алита (C_3S), в то время как содержание CaO и C_2S растёт. Это соответственно может привести к снижению прочности цементного камня, что и противоречит многим источникам о положительном влиянии двухводного гипса [4,5].

Основной целью данной работы является сравнение эффективности влияния минерализаторов плавикового шпата и двухводного гипса на процесс клинкерообразования.

Для проведения исследования были приготовлены сырьевые смеси из сырьевых материалов белгородского цементного завода: мела, глины, конверторного шлама, бокситов. Химический состав сырьевых компонентов, сырьевой смеси и клинкера приведен в (таблице 1).

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП
Мел	2,47	0,5	0,21	53,62	0,25	0,02	0,09	42,39
Глина	66,52	11,34	4,4	4,04	1,39	0,16	2,0	9,0
К.шлам	2,38	0,91	75,99	10,96	2,29	0,48	1,21	5,18
Бокситы	20,29	45,15	13,06	0,82	0,1	1,04	0,36	16,3
С.смесь	14,08	3,34	2,77	43,18	0,49	0,08	0,46	35,4
Клинкер	21,80	5,17	4,29	66,84	0,76	0,12	0,71	-

Модульные характеристики сырьевой смеси: коэффициент насыщения (КН=0,93), силикатный модуль (n=2,3) и глиноземистый модуль (p=1,2). Минералогический состав клинкера представлен в (таблице 2).

Таблица 2 – Минералогический состав клинкера, %

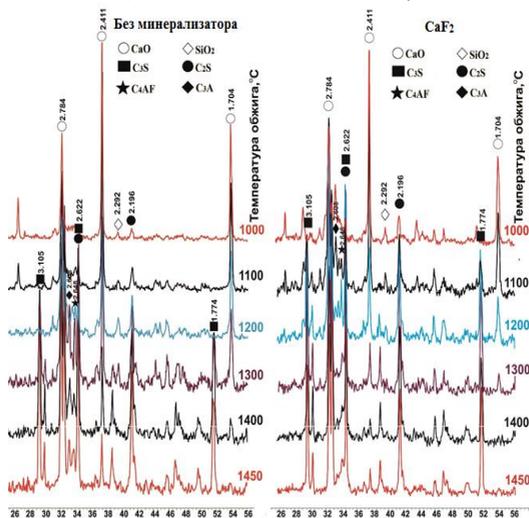
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	Сумма
65,44	13,14	6,42	13,04	0,76	98,80

В данной работе в качестве минерализаторов использовались реактивы двуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч) и плавикового шпата CaF_2 (ч). Так, было приготовлено 3 смеси:

- 1) без добавления минерализатора;
- 2) с добавлением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1% в пересчёте на SO_3);
- 3) с добавлением CaF_2 (1% в пересчёте на F_2).

Эффективность действия минерализаторов на процесс обжига определяется содержанием свободной извести в готовом клинкере. Чем меньше содержание CaO , тем лучше оказывает влияние добавка на клинкерообразование.

Для данного изучения были приготовлены таблетки по 6 штук из каждой смеси, диаметром $d = 2$ см, массой 8 г, которые подвергали обжигу в электрической печи. Выдержка осуществлялась при температурах от 1000 до 1450°C с шагом 100°C, в течение 30 минут.



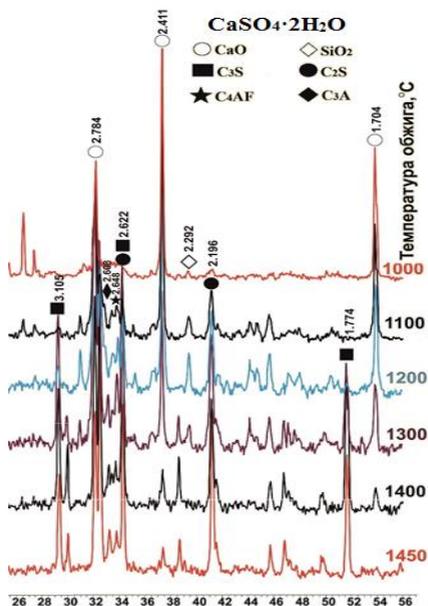


Рис.1. Изменение фазового состава сырьевых смесей при нагревании

По представленной рентгенограмме клинкера без добавки (рисунок 1) видно, что образование фазы алита происходит при температуре 1300°C, а усвоение свободного оксида кальция происходит до температуры обжига 1450°C.

При добавлении минерализатора плавикового шпата дифракционные отражения, соответствующие алиту, фиксируются при температуре 1100°C.

По рентгенограмме клинкера с добавлением двуводного гипса можно отметить, что первоначальное образование алита наблюдается при температуре 1300°C, а усвоение свободного оксида кальция происходит до температуры 1450°C (как и для образца без добавки).

С учетом того, что на рентгенограммах фиксируются отражения, характерные для свободного оксида кальция, то для количественной оценки свободной извести в клинкерах, полученных при температуре 1450°C, ее определяли этилово-глицератным методом. Результаты анализа представлены в (таблице 3).

Таблица 3 – Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в синтезированных клинкерах, %

Минерализатор	Без минерализатора	CaF_2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$	0,5	0,0	0,3

При максимальной температуре обжига в клинкерах без добавки и с добавлением гипса имеется свободная известь в количестве 0,5 и 0,3% соответственно, в то время как для образца с плавиковым шпатом её содержание равняется нулю.

Ввод минерализатора не оказывает существенного влияния на микроструктуру синтезированных клинкеров (рисунок 2).

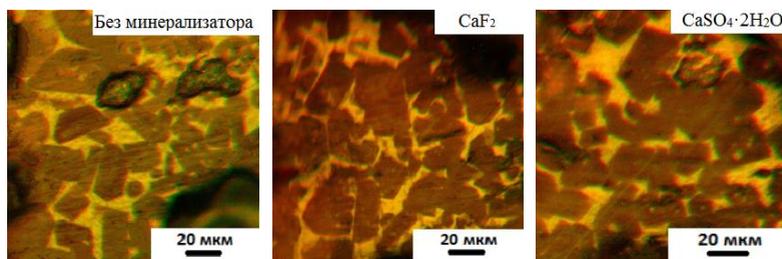


Рис. 2 Микроструктура синтезированных клинкеров

Все клинкеры обладают четкой микроструктурой. Алит в клинкерах представлен в основном в виде шестиугольников, призм, также встречаются сросшиеся кристаллы неправильной формы. Размеры алита для бездобавочного клинкера и с добавлением двуводного гипса составляют около 20 мкм, с CaF_2 – 20-30 мкм. Встречаются кристаллы белита округлой формы. Промежуточного вещества достаточно.

1. Использование минерализаторов способствует интенсификации процесса обжига клинкера и образованию алита.
2. По результатам исследования наибольшую эффективность действия имеет минерализатор плавиковый шпат.
3. Применение минерализаторов не влияет на микроструктуру клинкеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волконский Б.В., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Стройиздат, 1964, с. 135.

2. Ситько М.К., Стародубенко Н.Г. Исследование влияния минерализаторов на процесс обжига портландцементного клинкера. Труды БГТУ, 2016, №3, 107, с. 125.

3. Лугинина И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: В 2 ч. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. Ч.II. 199 с.

4. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н., Модифицированный портландцемент. - М.: Стройиздат, 1993, с. 108-126.

5. Бутт Ю.М., Огороков С.Д., Сычев М.М., Тимашев В.В. Технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1965, с. 276-279.

УДК 666.022.389

Кущевая А.А., Власова Т.В., Ильина К.С.

Научный руководитель: Головизнина Т.Е., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет

им. В. Г. Шухова, г. Белгород, Россия

ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ ТЭС НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА ЗАО «УГЛЕГОРСК-ЦЕМЕНТ»

Проблема загрязнения окружающей среды обостряется с развитием научно-технического прогресса, поэтому важна роль переработки отходов [1]. Одними из наиболее опасных, для окружающей среды, источников загрязнения являются многочисленные твёрдые отходы [2], в том числе отходы тепловых электростанций. Отходами ТЭС являются золы, образующиеся в результате сжигания твёрдого топлива, с размером частичек до 0,14 мм.

Применение зол от сжигания угля в цементной промышленности обусловлено схожим составом с глинистым алюмосиликатным компонентом [4].

Для исследования влияния замены природного алюмосиликатного компонента золой ТЭС на фазовый состав клинкера ЗАО «Углегорск-цемент» были рассчитаны и приготовлены 4 сырьевые смеси, из которых синтезированы 4 клинкера:

-Контрольный клинкер из природных сырьевых компонентов - известняков, суглинков, огарков, аналог промышленного по значению КН и модульным характеристикам. КН=0,94; $p=1,04$; $n=2,7$.

В экспериментальных составах 1-3 суглинки и огарки заменены золой ТЭС

- №1. Клинкерс КН, п и р как у промышленного клинкера
- №2. Клинкер, приготовленный из смеси с $КН=0,94$, и с оптимизированными за счёт использования золы модулями до $n=2,3$ и $p=1,1$.
- №3. Клинкер, оптимизированы за счёт использования золы-уноса с $КН=0,91$; $n=2,3$; и $p=1,1$.

Фазовый состав синтезированных клинкеров был исследован при помощи рентгенофазового анализа.

На рентгенограмме контрольного клинкера (рисунок 1) отсутствуют выраженные дифракционные максимумы C_3A ($d = 2,7 \text{ \AA}$).

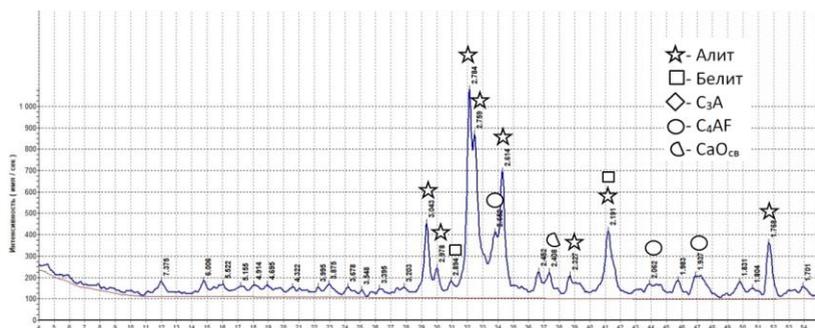


Рис. 1 Рентгенограмма контрольного клинкера

Для определения влияния материального состава на фазовый состав клинкера проведён сравнительный рентгенофазовый анализ контрольного клинкера с клинкерами №1, 2, 3. Результаты представлены на (рисунках 2-4).

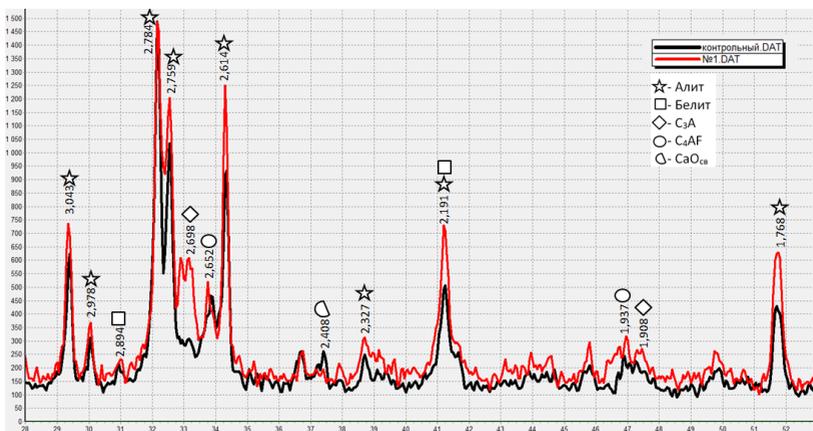


Рис. 2 Рентгенограмма сравнения фазового состава контрольного клинкера (без золы) и клинкера №1(с золой).

Сравнение (рисунок 2) рентгенограмм контрольного клинкера и клинкера №1 показывает, что:

- Интенсивности дифракционных максимумов алита ($d = 3,043; 2,759; 2,614; 1,768 \text{ \AA}$) выше в клинкере №1 чем в контрольном клинкере.
- Интенсивность дифракционного максимума белита ($d = 2,894 \text{ \AA}$) в контрольном клинкере и клинкере №1 почти одинакова.
- Интенсивность дифракционного максимума C_3A ($d = 2,698 \text{ \AA}$) явно выражена только в клинкере №1.
- Интенсивности дифракционных максимумов C_4AF ($d = 2,652; 1,937 \text{ \AA}$) в клинкере, синтезированном из смеси с использованием золы выше, что в комплексе со сравнительно высоким содержанием C_3A свидетельствует о достаточном количестве минералов-плавней.

В клинкере №1 в отличие от контрольного клинкера содержание CaO_{sv} не наблюдается, это видно по интенсивности дифракционного максимума - $d = 2,408 \text{ \AA}$

На основании выше сказанного можно предположить, что для завершения процессов клинкерообразования клинкеру №1 потребуются меньшие время и температура обжига, за счёт выраженного наличия промежуточной легкоплавкой фазы. C_3A и C_4AF при высоких температурах плавятся, и от их содержания в смеси зависит количество образующегося расплава [3]. Увеличение же количества расплава в спекающемся материале интенсифицирует скорость реакции образования C_3S , чем и объясняется лучшая спекаемость сырьевых смесей.

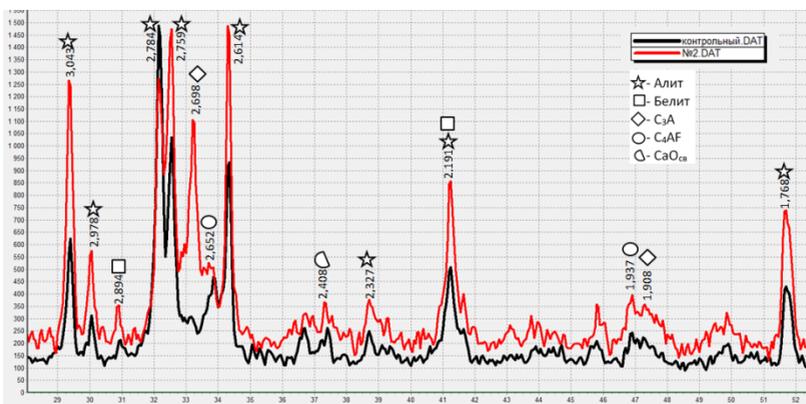


Рис. 3 Фрагмент рентгенограммы сравнения фазового состава контрольного клинкера $p=1,04$; $n=2,7$; $КН=0,94$ и клинкера №2 $p=1,1$; $n=2,3$; $КН=0,94$.

Сравнение (рисунок 3) рентгенограмм контрольного клинкера и клинкера №2 показывает, что:

- Интенсивности дифракционных максимумов алита ($d = 3,043$; $2,978$; $2,759$; $2,614$; $1,768$ Å) значительно выше в клинкере №2 чем в контрольном клинкере.

- Интенсивность дифракционного максимума белита ($d = 2,894$ Å) в контрольном клинкере ниже, чем в клинкере №2.

- Интенсивность дифракционного максимума C_3A ($d = 2,698$ Å) явно выражена только в клинкере №2.

- Интенсивности дифракционных максимумов C_4AF ($d = 2,652$; $1,937$ Å) в контрольном клинкере и клинкере №2 приблизительно одинаковы.

- Интенсивность дифракционного максимума $CaO_{св}$ ($d = 2,408$ Å) в контрольном клинкере и в клинкере №2 приблизительно одинаковы.

Существенное увеличение дифракционных максимумов трёхкальцевого силиката свидетельствует о том, что использование корректирующего алюмосиликатного компонента и оптимизация модульных характеристик сырьевой смеси при одинаковом режиме обжига позволяет завершить синтез клинкерных минералов и сформировать в клинкере алит – основной минерал, гидраты которого придают цементному камню высокую прочность.

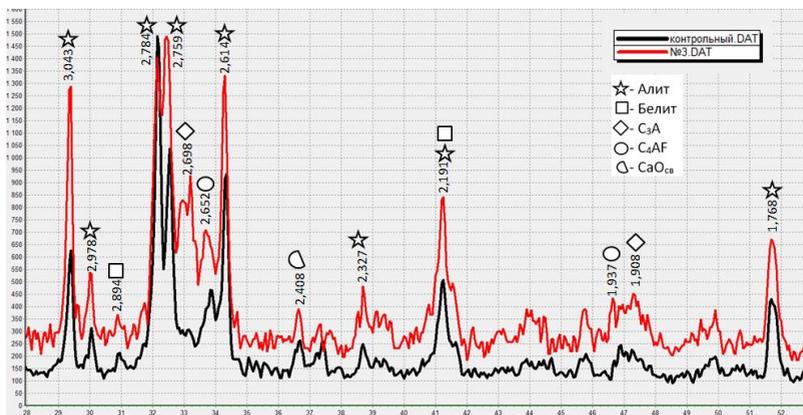


Рис. 4 Рентгенограмма сравнения фазового состава контрольного клинкера КН=0,94; р=1,04; n=2,7 и клинкера №3 КН=0,91, р=1,1, n=2,3.

Сравнение (рисунок 4) рентгенограмм контрольного клинкера и клинкера №3 показывает, что:

- Интенсивности дифракционных максимумов алита ($d = 3,043; 2,759; 2,614; 1,768 \text{ \AA}$) выше в клинкере №3, чем в контрольном клинкере.

- Интенсивности дифракционного максимума белита ($d = 2,894 \text{ \AA}$) в контрольном клинкере и в клинкере №3 приблизительно одинаковы.

- Интенсивность дифракционного максимума C_3A ($d = 2,698 \text{ \AA}$) явно выражена только в клинкере №3.

- Интенсивности дифракционных максимумов C_4AF ($d = 2,652; 1,937 \text{ \AA}$) в контрольном клинкере ниже, чем в клинкере №3.

- Содержание $CaO_{св}$ в контрольном клинкере и клинкере №3 приблизительно одинаково, это видно по интенсивности дифракционного максимума - $d = 2,408 \text{ \AA}$.

Сравнительный рентгенофазовый анализ клинкеров с различным КН наглядно доказывает, что спекание, а, следовательно, и синтез алита, в «жестких» сырьевых смесях проходит с меньшей интенсивностью [5]. При высоком КН=0,94 и неоптимальных силикатном и глинозёмном модулях в клинкере образуется меньшее количество трёхкальциевого силиката, чем в клинкере с КН=0,91 и оптимизированными значениями п и р. Использование золы вместо суглинков позволяет оптимизировать фазовый состав клинкера. Достаточное количество промежуточной фазы способствует интенсификации синтеза активных силикатных фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сердюкова А. Ф., Барабанщиков Д. А. Загрязнение окружающей среды отходами производств. // Молодой ученый. 2018. № 25 (211). С. 28-31
2. Борисов И. Н. Особенности процессов минералообразования при обжиге цементного клинкера с использованием медеплавильного шлака. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С.11-13.
3. Гижулев Э.П., Усманский Ю.Т. Рациональное применение золы ТЭЦ: Результаты научно-практических исследований. // Омск: Омский гос. ун-т. 1998. С. 238.
4. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов // М.: Высшая школа. 1980. С. 472.
5. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера. // Красноярск: Стройиздат. 1994. 323 с.

УДК 666.942.2

Лаврова Н.А.

*Дипломный руководитель: Смаль Д.В., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КЛИНКЕРА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТА

Одно из важнейших задач в цементной промышленности является снижение энергетических затрат на производство цемента. Микроструктура оказывает влияние на характеристики цемента, в частности, на размалываемость цемента и прочностные показатели [1].

Тонкий помол смеси важен, когда материалы имеют крупнокристаллическую структуру [1].

Увеличение количества промежуточной фазы с 20 до 30 % сопровождается снижением сопротивляемости измельчению клинкеров на величину 10 – 30 %, в зависимости от режима охлаждения. Возрастание количества промежуточной фазы приводит к повышению сопротивляемости измельчения клинкера на 30 – 40 %. Клинкеры с переменными значениями глиноземного модуля 0,64 – 3,3 и постоянными значениями КН и n характеризуются постепенным увеличением размалываемости на 15 – 30 %. Это связано с более легким

измельчением высокоглиноземистого, а особенно C_3A . С повышением содержания C_3S и C_3A уменьшается сопротивляемость клинкера измельчению [2, 3].

В данной работе исследовалось влияние микроструктуры клинкера на размалываемость цемента и прочность цементного камня.

Таблица 1 – Влияние микроструктуры клинкера

Наименование предприятия (способ производства)	Химический состав клинкера								КН	р	n
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Пр.			
ЗАО «Белгородцемент» (мокрый) №1	21,87	5,41	4,34	66,45	0,54	0,17	1	0,41	0,91	2,25	1,25
АО «Себряковцемент» (сухой) №2	20,69	6,03	4,87	65,18	1,55	0,05	0,89	0,27	0,91	1,91	1,25
ЗАО «Углегорскемент» (сухой) №3	21,39	4,5	4,08	64,93	-	-	-	-	0,94	2,49	1,1

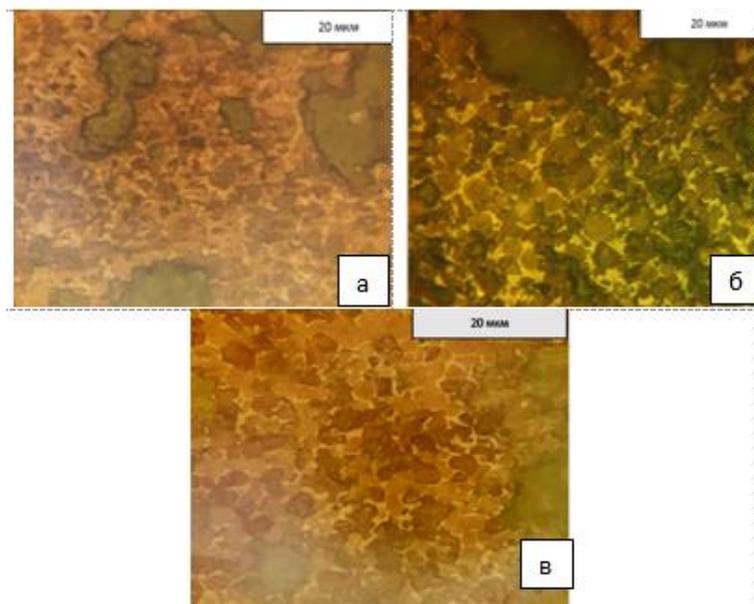


Рис. 1. Микроструктура клинкера а) ЗАО «Белгородцемент» б) АО «Себряковцемент» в) ЗАО «Углегорскемент»

В работе использовались клинкеры (образцы) следующих предприятий: ЗАО «Белгородцемент» (№1), АО «Себряковцемент» (№2), ЗАО «Углегорскцемент» (№3). Химический состав клинкеров разных предприятий представлен в табл. 1.

С целью определения характеристик микроструктуры клинкеров, были проведены петрографические исследования микроструктуры сравниваемых образцов клинкера (рис. 1).

Так, клинкер №1 имел средние размеры алита и белита в образцах, а именно, алит 23 мкм, белит 17 мкм. В образце № 2 алит 28 мкм, белит 22 мкм. Размеры кристаллов в образце № 3 составляли: 30 мкм алит белит 24 мкм

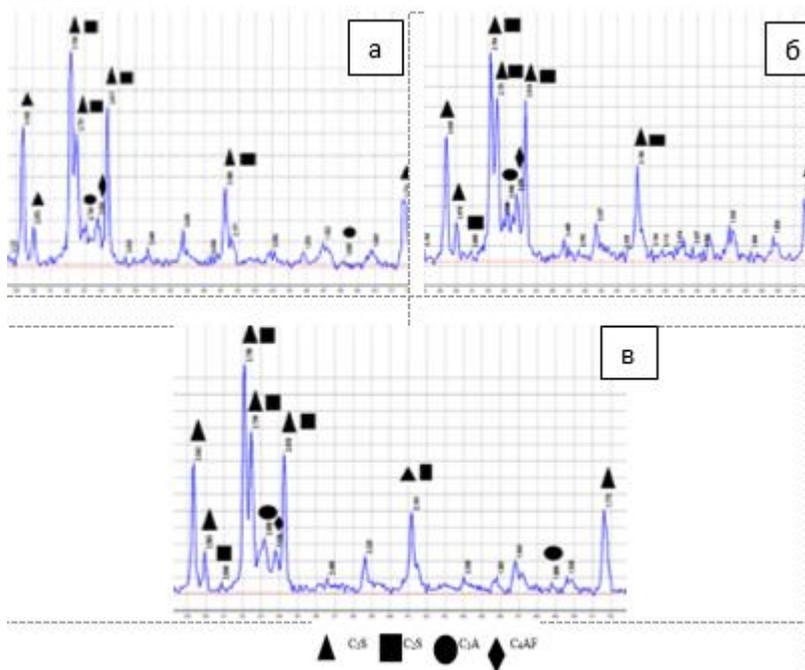


Рис. 2. Фазовый состав клинкера предприятий: а) ЗАО «Белгородцемент»; б) АО «Себряковцемент»; в) ЗАО «Углегорскцемент»

Все образцы клинкера имели гломеробластическую структуру.

Для изучения фазового состава клинкеров проводился рентгенофазовый анализ (рисунок 2).

Так, на рис. 2, на всех рентгенограммах отмечаются следующие клинкерные фазы: C_3S (3,043 Å; 2,983 Å; 2,788 Å; 2,76 Å; 2,19 Å; 1,77Å), C_2S (2,89 Å; 2,788 Å; 2,76 Å; 2,19 Å), C_3A (2,69 Å), C_4AF (2,65 Å).

На рис. 3 представлены интенсивности основных пиков-отражений рентгенограмм сравниваемых клинкеров. Так отражение алита $3,043 \text{ \AA}$, и $1,77 \text{ \AA}$, имеет наибольшую интенсивность $I=900$ имп/сек и $I=600$ имп/сек, соответственно, и принадлежит образцу клинкеру №1.

Такая же тенденция сохраняется при рассмотрении отражений $2,78 \text{ \AA}$, $2,76 \text{ \AA}$ и $2,69 \text{ \AA}$. Возможно, такое преимущество образца №1 связаны с мокрым способом подготовки сырьевой смеси. Проведен анализ интенсивности видно, что клинкер образца № 1 показывает высокую интенсивность 1450 имп/сек, связано с тем, что средние размеры алита 23 мкм , в дальнейшем будет размалываться. На основании этого можно предположить, что, что содержание алита больше и размалываемость лучше, что подтверждается данными приведенными на (рисунке 2 и рисунке 3).

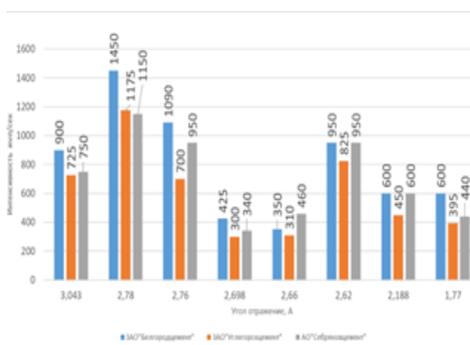


Рис. 3 Взаимосвязь микроструктуры интенсивности

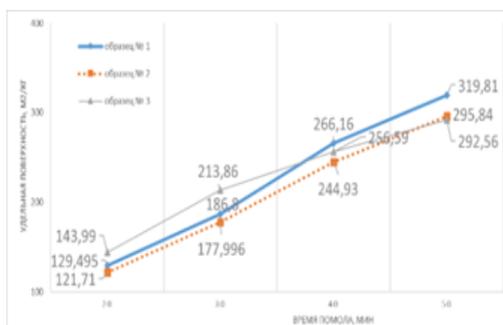


Рис. 4 Размалываемость образцов клинкеров

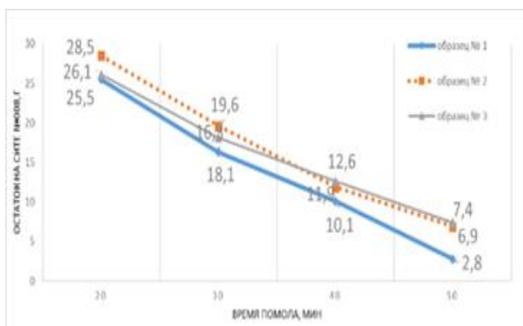


Рис. 5 Остаток на сите № 008 образцов цемента: а) образец № 1, б) образец № 2, в) образец № 3.

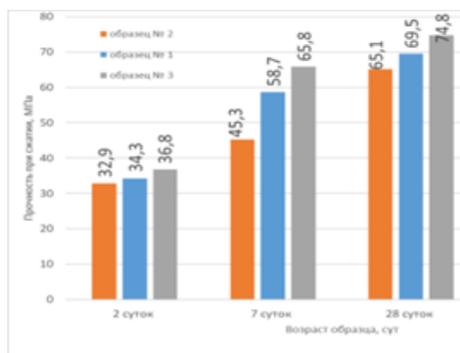


Рис. 6 Прочностные характеристики готовых цементов

Для оценки размалываемости образцов клинкера в присутствии 4 % гипса, использовали лабораторную металлическую мельницу, объемом 1 литр и массой шаровой загрузки 1200 г. Измельчение проводили в течение 50 минут, с остановками для определения дисперсных показателей размалываемых проб. Так, после 20 минутного измельчения образец цемента № 3 имел наибольшую удельную поверхность, которая составила $143 \text{ м}^2/\text{кг}$, эта тенденция наблюдалась спустя 10 минут. После 40 и 50 минут измельчения, наибольшей дисперсностью характеризовалась проба № 1, где удельная поверхность составила $319,81 \text{ м}^2/\text{кг}$. Другие два образца цемента имели удельные поверхности несколько ниже, чем проба №1, так №2 ($295 \text{ м}^2/\text{кг}$) и №3 ($292 \text{ м}^2/\text{кг}$) (рис. 4). После 50 минут измельчения наименьший остаток на сите № 008 (2,8 %) наблюдался в пробе №1, это практически в 2,5 раза меньше, чем в образцах №2 и №3, 6,9 % и 7,4 % соответственно.

Прочностные показатели образцов цементного камня представлены на рис. 6. Здесь наблюдается преимущество по прочности во всех сроках твердения образца №3, что можно объяснить повышенным значением $KH=0,94$ против 0,91 в остальных цементах. Прочностные показатели образца №2 демонстрируют средние значения, вероятно этому способствовал мокрый способ получения цемента. Он позволяет, по сравнению с сухим, обеспечивать более качественную гомогенизацию сырьевой смеси, что в свою очередь могло положительным образом сказаться на процессах клинкерообразования и прочностных показателях.

В результате проведенной работы выяснилось, что наблюдается некоторая зависимость алита и белита, их размеры, количество с учетом пор, петрографии и дисперсных, и прочностных показателей. Так образца № 1 средний размер алита составляет 23 мкм, в образце № 2 и № 3 составляет 28 и 30 мкм. Белит в образце № 1 обладает наименьшим средним размером 17 мкм.

Проба цемента № 1 имеет наибольшую удельную поверхность 320 м²/кг, достигается за 50 минут и наименьший остаток на сите № 008 2,8%. Вероятно, полученный клинкер высоким показателем связано с мокрым способом производства, из – за добавление воды лучше гомогенизируется цемент. Остальные пробы достигали требуемой дисперсности за 50 минут, а именно, №2 295,84 м²/кг и № 3 292,56 м²/кг.

Вероятно, прочностные характеристики в № 2 самые высокие, так как в химическом составе больше всего содержится алита 66 % с коэффициентом насыщения 0,94.

Следовательно, чем меньше размер алита, тем лучше он будет размалываться, на чем в дальнейшем можно будет сэкономить время помола, а значит и увеличить производительность клинкера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крикунова, А.А. О влиянии гранулометрического состава на кинетику твердения портландцементных систем / А.А. Крикунова, Ш.М. Рахимбаев, Н.В. Харьковская // Технология бетонов. – 2009 - № 2. – с. 54-55.
2. Рояк С. М., Пироцкий В. 3. Научные сообщения НИИЦемент, № 6 (37), 19, 1959.
3. Бутг Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент (химический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации) // Изд. Стройиздат, 1974 – 325 с.

Лазарова Ю.С.

*Научный руководитель: Онищук В.И., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛОДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ-УНОСА РЕФТИНСКОЙ ГРЭС

Современный рынок композиционных материалов постоянно насыщается инновационной продукцией и имеет широкие перспективы развития. Основные тенденции, формирующие его структуру и емкость, в большинстве своем определяются постоянно растущим спросом таких инновационных сфер технологии как авиа-, автомобиле- и судостроение, ветроэнергетика и др.

Одним из традиционных материалов, используемых в производстве композитов являются стекловолоконистые наполнители, которые еще долго будет востребованными потому, что их технология совершенствуется из года в год в направлении освоения новых составов и марок стекловолокна, а также разработки высокопроизводительных способов получения изделий из стеклянного волокна различного назначения. Такое безграничное применение стекловолокна определяется его свойствами, не присущими природным материалам, а также широким спектром композиционных изделий на его основе[1].

Наиболее используемыми в промышленности являются стекловолокна из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла типаЕ, применяемое для электроизоляционных, конструкционных и радиотехнических материалов. Не менее известно стеклоS (ВМП), которое было разработано для промышленного производства высокопрочных волокон с большим модулем упругости и меньшим разупрочнением при повышенных температурах, чем у Е-стекла[2].

В настоящее время, когда «зеленая» энергетика активно развивается как альтернатива традиционной, быстрое развитие практики генерации электрической энергии при помощи ветрогенераторов, стекловолокна типаЕ все больше становятся востребованным, как и стекловолокна типаS, которые все чаще и чаще, создавая конкуренцию углеродному волокну, используются в поясе лонжеронов ветроэнергетических установок [2].

Тенденция ежегодного увеличения емкости рынка стекловолокна стимулирует его производителей наращивать объемы производства с одной стороны, с другой – совершенствовать свойства и эксплуатационные показатели его качества, при этом, по возможности, не увеличивать его стоимость.

Одним из резервов, способных внести существенный вклад в решение существующих задачи, является направление использования в качестве сырья для производства стекловолокон недефицитных материалов, например, золы-уноса ТЭС, которая может использоваться как основной компонент при составлении шихты для производства непрерывного стекловолокна типа-Е и S, поскольку является носителем таких оксидов как SiO_2 и Al_2O_3 , что позволит сократить или полностью заменить кварцевый песок и дорогостоящий технический глинозем в составе традиционных шихт. С другой стороны, представленное решение обеспечивает решение глобальной экологической проблемы – использование накопленных отходов зол [3].

Свойства золы-уноса Рефтинской ГРЭС, были изучены ранее [4] и на основании имеющихся сведений были составлены шихты и синтезированы экспериментальные (E_3 и S_3) стекла, приближенные по составам к традиционным стеклам типа Е и S; химические составы стекол приведен в (таблице 1, 2).

Таблица 1 – Химический состав экспериментального E_3 и традиционного E-стекла

Тип стекла	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	Σ
E_3	55,6	13,6	2,8	4,0	21,1	1,9	0,3	0,5	0,2	100
E	52-60	12-16	0,4	0-6	16-25	0-2	-	-	-	-

Таблица 2 - Химический состав экспериментального S_3 и традиционного S-стекла

Тип стекла	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	Σ
S_3	50,70	22,82	4,71	5,50	8,73	5,73	0,62	0,98	0,21	100
S	60-65,5	23-35	0,01	6-11	0-9	0-0,1	-	-	-	-

Как известно [2], не все расплавы стекол могут быть пригодны для производства непрерывного стекловолокна, принципиальную

возможность выработки непрерывного стекловолокна определяют, в том числе, характер изменения вязкости и кристаллизационная способность. Для получения стекла в стеклообразном состоянии, неизменным условием является его способность к переохлаждению. Процесс кристаллизации силикатного расплава в температурной области его переохлаждения имеет большое значение, а так как стекловолокно получают путем вытягивания его из расплава и резким охлаждением, то исследование способности стекломассы к кристаллизации является одним из главных этапов при разработке новых составов для стекловолокон[5].

Для определения характера кристаллизации, синтезированные из зольных шихт стекла исследовали путем выдержки при температурах 800°C, 900°C и 950°C в течение 1,5-2 ч и последующей визуальной оценкой. На (рисунке 1) показана кристаллизация стекол.



Рис. 1 Проявление кристаллизации экспериментальных стекол при термообработке: 1) 800°C и выдержка 1,5 ч; 2) 900°C и выдержка 1,5 ч; 3) 950°C и выдержка 2 ч: а) тип E₃; б) тип S₅

Визуальная оценка экспериментальных стекол после термообработки при 800°C и выдержке 1,5 ч (рисунок 1, поз. 1) показала: размер образцов не изменился, форма не нарушена, грани не оплавлены; при раскалывании образцов объемной кристаллизации не наблюдается; на поверхности фиксируется кристаллизация в виде чуть мутноватой тонкой пленки. При дальнейшем повышении температуры и времени выдержки отмечался поверхностный характер кристаллизации; вначале образуется пленка, а при увеличении температуры – корка. На основании полученных данных, была произведена качественная характеристика степени кристаллизации стекла по шестибалльной шкале в виде политермической схемы (рисунок 2) [6].



Рис. 2 Политермическая схема кристаллизационной способности стекла типов E_3 и S_3

В результате установлено, что кристаллизация начинается с поверхности при температуре 800°C в виде небольших разобленных участков. В дальнейшем, образуется сплошная тонкая пленка с последующим ростом кристаллов внутрь по толщине образца, полная кристаллизация будет при температуре выше 1000°C .

Кристаллизационная способность в производстве стекловолокна определяется температурным интервалом кристаллизации, который ограничен верхним (температура ликвидуса) и нижним пределом кристаллизации. Верхний предел кристаллизации определяли методом закалки, сущность которого заключается в нагреве муфельной печи до определенной температуры корундового тигля, после в него опускают образец стекла весом $0,05$ г завернутый в платиновую фольгу и выдерживают при заданной температуре в течении 3 часов. Затем образцы, извлекают, быстро охлаждают и исследуют под микроскопом [6].

Результаты наблюдения продуктов кристаллизации стекла типа E представлены на (рисунке 3), а для стекла типа S – на (рисунке 4).

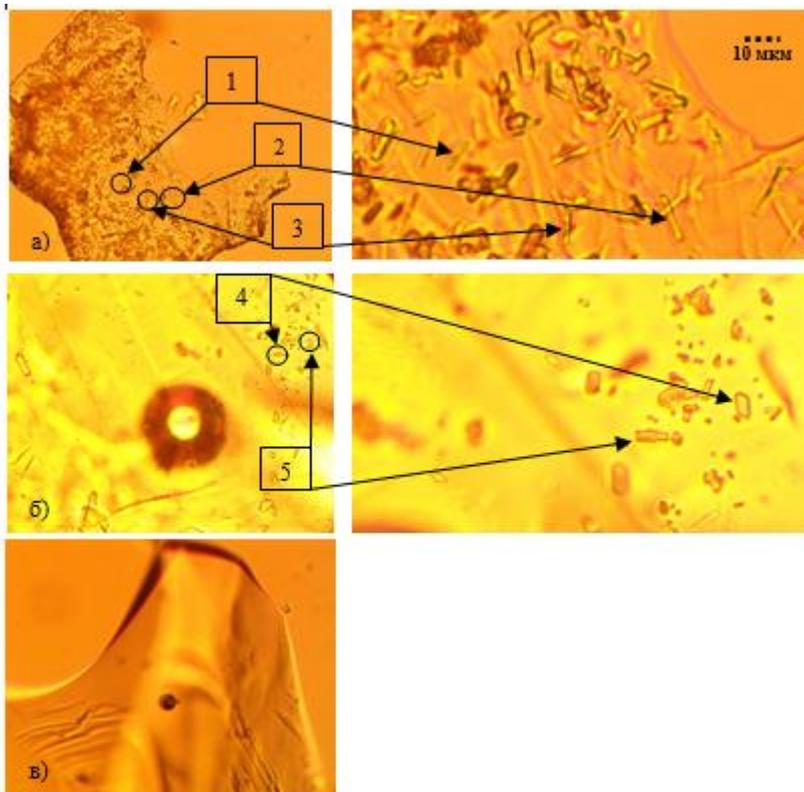


Рис. 3 Микрофотографии продуктов кристаллизации стекла типа Е₃ при температурах, °С: а) 1180; б) 1200; в) 1220, где 1, 2, 3, 4, 5 – порядковый номер кристалла, образовавшегося после термообработки

В стекле состава экспериментального стекла типа Е₃ при температуре 1280 °С образуются кристаллы с линейными размерами 10,4, 11,6 и 10,8 мкм, при температуре 1200 °С – 8,72 и 8,62 мкм; при температуре 1220 °С стекло не имеет признаков кристаллизации, поэтому верхний предел кристаллизации определяется температурой 1230 °С.

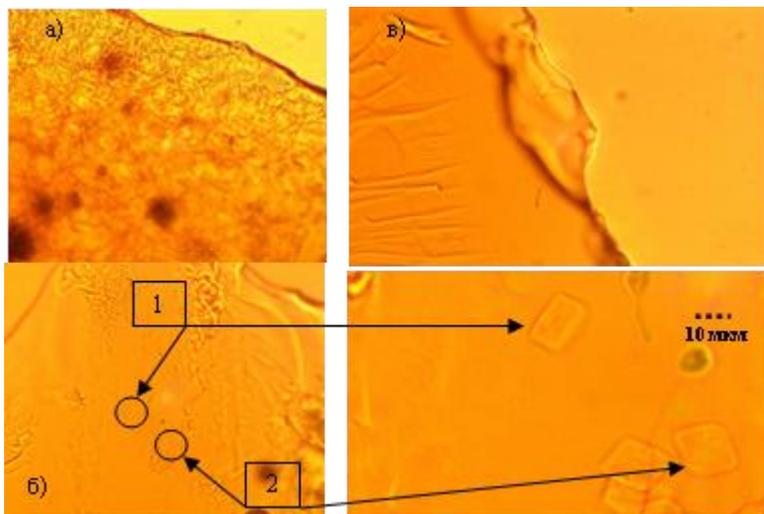


Рис. 4 Микрофотографии продуктов кристаллизации стекла типа S9 при температуре: а) 1260 °С; б) 1300 °С; в) 1320 °С, где 1, 2 – порядковый номер кристалла, образовавшегося после термообработки

Стекло экспериментального состава типа S9 при температуре 1260 °С полностью закристаллизовано, при температуре 1300 °С имеется незначительное количество кристаллов с линейным размером 13,3 и 14,5 мкм, а при температуре 1320 °С стекло уже не имеет признаков кристаллизации. Следовательно, для верхнего предела кристаллизации стекла S9 составляет 1330 °С.

Определение температур кристаллизации исследованных составов стекол позволило сделать вывод о приемлемости этих составов для производства непрерывного стекловолокна типа E и S.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трофимов Н.Н., Бадалова Э.И., Доброскокина Н.В., Корнева С.Н. Наука и производство стекловолокна и стеклопластиков: сборник статей М.: Изд-во ОАО «Домодедовская типография», 2006. 262 с.

2. Wallenberger F.T., Watson J.C., Li, Hong Glassfibers //ASM Handbook. 2000. № 21. Pp. 27–34.

3. Калачев А. Рынок золошлаковых материалов России: проблемы и решения [Электронный ресурс]. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: http://rospromeco.com/images/Download_2014/-Kalachev_A.I.pdf

4. Онищук В.И., Лазарова Ю.С., Евтушенко Е.И. Оценка возможности использования золы Рефтинской ГРЭС в производстве непрерывного стекловолокна // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 5. С. 71–81. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-5-71-81

5. Асланова М.С., Колесов Ю.И., Хазанов В.Е. Стекланные волокна. М.: Изд-во Химия, 1979. 256 с.

6. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: Изд-во Издательство литературы по строительству, 1970 г. 512 с.

УДК 666.942

Лоик А.А., Бахмутова Е.В., Козлова М.В.

Научный руководитель: Новоселов А.Г., канд. техн. наук, доц.

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

Исследование ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДОМЕННОГО ШЛАКА НА АО «ЛИПЕЦКЦЕМЕНТ»

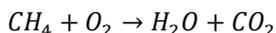
На предприятии АО «Липецкцемент» в качестве источника оксидов кремния и алюминия используется глина. Глина на предприятие поступает с влажностью около 18% и сушится в сушильном барабане до влажности 12%. Это, естественно, сопровождается дополнительными затратами на топливо и увеличивает выбросы CO_2 в окружающую среду. Замена глинистого компонента на доменный шлак липецкого металлургического комбината позволит отказаться от использования сушильного барабана, поскольку исходная влажность доменного шлака около 12%.

Доменный шлак обычно содержит около 40% некарбонатного CaO и другие оксиды, необходимые для производства цементного клинкера [1]. Благодаря введению в качестве сырьевого компонента шлака, который ранее прошел термическую обработку, производство будет требовать меньше энергии для получения клинкера [2]. Частичная замена карбонатного компонента при производстве цемента может позволить увеличить кратковременную и длительную прочность, но и снизить общую пористость испытуемых образцов [3].

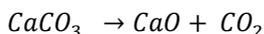
Кроме этого, применение доменного шлака позволит сократить выбросы углекислого газа в окружающую среду, суммарные выбросы которого от цементной промышленности составляют около 8% мировых выбросов углекислого газа [4].

Углекислый газ выделяется при производстве цемента:

1. в процессе горения топлива:



2. в процессе разложения карбоната кальция $CaCO_3$:



Для изучения вопроса о возможности использования доменного шлака на АО «Липецкцемент» были составлены и подготовлены смеси для приготовления контрольного и экспериментального клинкеров.

Контрольная смесь – заводская смесь для приготовления клинкера состоит из известняка, глины, шлакового щебня. Экспериментальная смесь – лабораторная смесь, в которой глина заменена доменным шлаком. Для корректировки смеси добавлена зола-уноса. Химический состав исходных сырьевых компонентов представлены в (таблице 1), расчетный химический состав сырьевых смесей представлен в (таблице 2). Модульные характеристики и минералогический состав клинкеров представлен в (таблице 3).

Таблица 1 – Химический состав исходных сырьевых компонентов, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП
Известняк	3,35	0,99	0,54	51,7	0,81	0,23	0,22	42,07
Доменный шлак	37,9	7,06	0,45	41,1	10,02	1,62	1,01	0,0
Щебень шлаковый	12,7	6,48	26,6	41,8	6,17	0,15	0,00	6,48
Глина	61,7	13,95	5,37	6,02	1,72	0,69	1,37	8,60
Зола-уноса	49,9	26,44	9,56	5,44	1,26	0,31	0,55	5,06

Таблица 2 – Химический состав сырьевых смесей, %

Смесь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП
Контрольная	14,1	3,53	2,5	43,3	1,23	0,31	0,41	34,59
Экспериментальная	15,2	3,81	2,71	46,8	3,91	0,62	0,43	26,12

Таблица 3 – Минералогический состав клинкеров, %

Клинкер	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	КН	n	p
Контрольный	64,42	12,93	7,83	11,61	1,88	0,93	2,33	1,41
Экспериментальный	61,69	12,39	7,48	11,10	5,29			

Отличительной особенностью экспериментального клинкера от заводского является избыточное количество MgO, которое составляет 5,29%, из-за повышенного содержания его в доменном шлаке. Это значение немного превышает требование ГОСТ. Однако, с учетом того, что оксид магния в шлаке содержится в соединении, а не в чистом виде, то, возможно, он не будет оказывать отрицательного влияния на прочность получаемого цемента.

Для определения влияния доменного шлака на свойства цемента, был проведен ряд экспериментов.

Процессы минералообразования оценивались при помощи рентгенофазового анализа спеков. Обжиг контрольной и экспериментальной смеси, из которых предварительно были сформированы таблетки, производился в лабораторной печи при 1450°C с выдержкой один час. Основные отражения пиков представлены на (рисунке 1).

Из (рисунка 1) видно, что синтезированные клинкеры идентичны по своему составу. В клинкерах присутствуют основные клинкерные минералы, дополнительные соединения и фазы не идентифицируются.

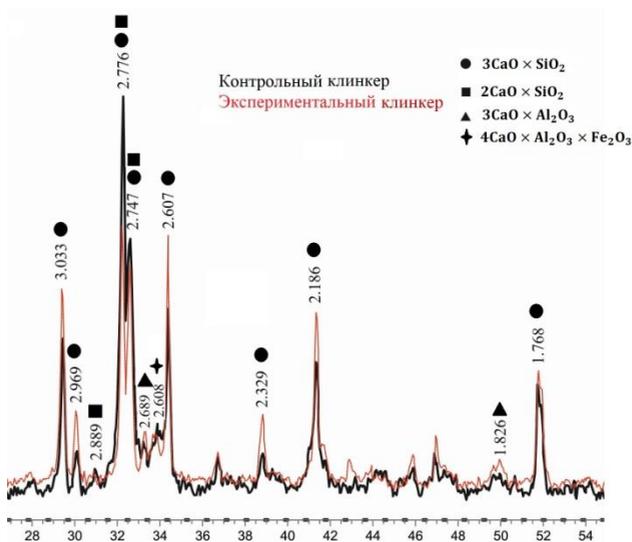


Рис. 1 Фазовый состав контрольного и экспериментального клинкера

Для определения прочностных характеристик цементов изготавливались образцы-кубики размером $1,41 \times 1,41$ мм из цементов при В/Ц = 0,28, которые в возрасте 2, 7 и 28-ми суток подвергались испытанию на сжатие. Количество гипса, вводимого в состав цемента, составляло 3% в пересчете на SO_3 . Значения прочности на сжатие кубиков приведены на (рисунке 2).

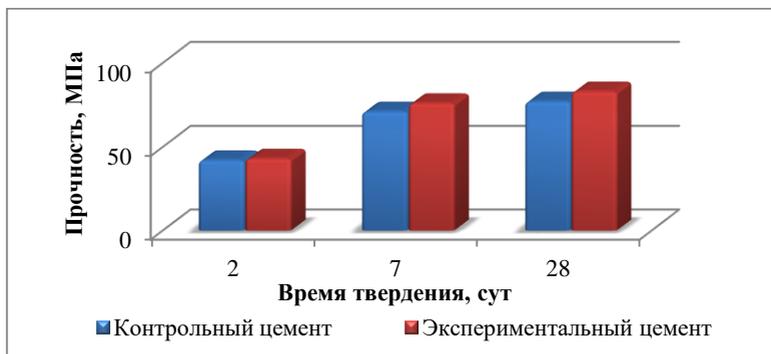


Рис. 2 Значения прочности на сжатие контрольного и экспериментального цемента

Сравнивая значение прочностей на сжатие можно сделать вывод, что ввод шлака в состав шихты не приводит к снижению прочности полученного цемента. Т.е. избыточный оксид магния не оказывает отрицательного воздействия на прочность цемента.

При использовании доменного шлака в качестве сырьевого компонента происходит не только снижение выброса углекислого газа, но и экономия топлива при обжиге клинкера. Расход тепла уменьшается за счет уменьшения теплоты клинкерообразования (таблица 4).

Экономию удельного расхода топлива можно проследить, выполнив расчет теплового баланса вращающейся печи приведенного в (таблица4). при обжиге контрольной и экспериментальной смеси.

Таблица 4 – Расходные статьи теплового баланса вращающейся печи сухого способа производства

Расход	Количество кДж/кг клинкера	
	Контрольный	Экспериментальный
1. ТЭК	1 710	1 077
2. На испарение	25	25
3. С клинкером	1 378	1 378
4. Сотходящими газами	787	571
5. С пылеуносом	33	33
6. Через корпус в окр. среду	320	320
Сумма	4 253	3 403

Удельный расход условного топлива на обжиг 1т клинкера составляет:

– Контрольный клинкер: $G_t^{ysl} = 108$ кг усл.т./т кл

– Экспериментальный клинкер: $G_t^{ysl} = 79$ кг усл.т./т кл

Использование доменного шлака вместо глинистого компонента не оказывает отрицательного влияния на качество получаемого цемента, несмотря на повышенное количество оксида магния в клинкере. Частичная замена карбонатной породы доменным шлаком в составе шихты не приводит к снижению основных характеристик цементов, но позволяет напрямую снизить количество выделяемого углекислого газа из исходного сырья.

Частичная замена карбонатной породы доменным шлаком в составе сырьевой шихты способствует снижению удельного расхода условного топлива при обжиге клинкера на 29 кг усл.т./т клинкера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Злобин И.А, Мандрикова О.С., Борисов И.Н, Zysk К.-Н. Влияние шлака введенного в состав шихты при производстве цемента // Вестник БГТУ им. Шухова. 2017. № 5. 134 с.
2. Классен В. К., Борисов И. Н., Мануйлов В. Е. Техногенные материалы в производстве цемента. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова 2008. 126 с.
3. Сычев М.М. Технологические свойства сырьевых цементных шихт / Сычев М.М. - М.: ГСИ, 1962. 163 с.
4. Валуев Д.В., Гизатулин Р.А. Технологии переработки металлургических отходов 2012. 57 с.

УДК 666.965

Момо Дейв, Кидане В.Г.

*Научный руководитель: Володченко А.Н., д-р техн. наук, проф.
Белгородский государственный технологический университет
им В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ КОМПОЗИТАХ

Одним из важнейших условий создания безопасной среды обитания человека является разработка и использование эффективных материалов, обладающих устойчивостью в условиях повышенного радиационного излучения. Во всех сферах жизни люди подвергаются воздействию ионизирующих излучений.

В процессе работы атомных электростанций (АЭС) образуются радиоактивные отходы, которые представляют значительную опасность для окружающей среды. Основным способом утилизации таких отходов является захоронение их в специальных контейнерах [1].

Одним из распространенных материалов для изготовления таких контейнеров является бетон, в который добавляются различные наполнители, повышающие радиационно-защитные свойства [2].

В связи с развитием атомной энергетики и увеличения количества РАО актуальной задачей является совершенствование технологии их утилизации. Для компактификации отходов можно использовать материалы, которые в данное время для этих целей в настоящее время не применяются, например, силикатные материалы.

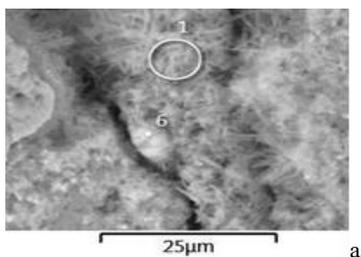
С целью повышения эффективности производства силикатных материалов можно использовать в качестве сырья глинистых отложения, характерной особенностью которых является незавершенность процессов глинообразования [3–24]. Полиминеральный состав этого сырья обеспечивает процесс фазообразования в системе «CaO–SiO₂–Al₂O₃–H₂O».

Для повышения радиационно-защитных свойств силикатных материалов и использования их для компактификации низкорadioактивных иловых отходов предлагается использовать тяжелый наполнитель, в частности магнетитовый концентрат.

В материале на основе силикатно-магнетитовой матрицы фазо- и структурообразования протекает в присутствии оксидов железа. Целью данной работы является исследование фазо- и структурообразования в системе «CaO–SiO₂–Fe₃O₄–H₂O» в гидротермальных условиях.

В качестве сырья для проведения исследований использовали кварцевый песок, негашеную комовую известь и магнетитовый концентрат. На основе песка и извести получали известково-песчаное вяжущее (ИПВ). Сырьевые смеси готовили перемешиванием в заданных соотношениях ИПВ, песка и магнетита. Активность сырьевой смеси соответствовало содержанию активной CaO 8 %. Из сырьевых смесей прессовали образцы, которые подвергали автоклавной обработке. Установлено, что магнетит повышает физико-механические показатели силикатных материалов.

Фазовый состав новообразований изучали с использованием рентгенофазового анализа, термографического и электронной микроскопии. Установлено, что в известково-песчаных материалах образуются низкоосновные гидросиликаты кальция CSH(V) и тоберморит, что подтверждается электронно-микроскопическим изучением микроструктуры образца и элементным анализом методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) (рисунок 1).



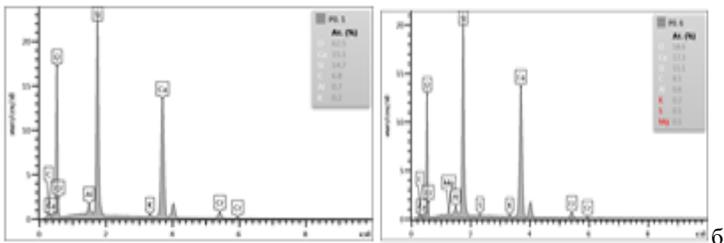


Рис. 1 Микроструктура известково-песчаного образца (а) и элементный анализ методом ЭДС (б)

Новообразования в известково-песчаных образцах представлены хорошо окристаллизованными тонкими пластинками и лепестками, относящиеся к тобермориту и низкоосновным гидросиликатам кальция (см. рисунок 1, а). Массовое соотношение Si и Ca составляет приблизительно 1:1, что подтверждает наличие низкоосновных гидросиликатов кальция и тоберморита (см. рисунок 1, б).

При использовании в качестве сырья магнетита существенно изменяется морфология новообразований (рисунок 2).

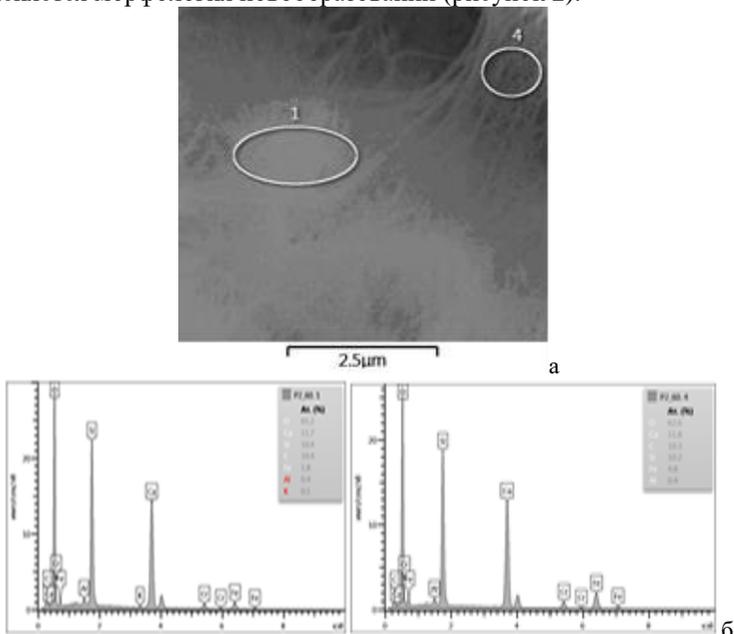


Рис. 2. Микроструктура силикатно-магнетитового образца (а) и элементный анализ методом ЭДС (б)

В микроструктуре материала наблюдаются длинные волокна, которые можно отнести к ксенолиту C_6S_6H (см. рисунок 2, а). Данные ЭДС показывают, что массовое соотношение Si и Ca также близко к 1:1, которое характерно и для ксенолита. Вместе с тем в новообразованиях фиксируется наличие железа, что свидетельствует о его участии в синтезе гидросиликатов кальция.

Таким образом, магнетит участвует в синтезе новообразований гидро и ускоряет этот процесс. При этом формируется более прочная микроструктура цементирующего вещества, за счет чего повышаются физико-механические характеристики автоклавированного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Володченко А.Н., Четвериков Н.А., Карнаухов А.А. Контейнерная технология утилизации твердых радиоактивных отходов АЭС // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 5. С. 165–169.

2. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Володченко А.Н., Четвериков Н.А., Карнаухов А.А. Контейнерная технология утилизации твердых радиоактивных отходов АЭС // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 5. С. 165-169.

3. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnjuk L.H., Volodchenko A.N. Influence of the inorganic modifier structure on structural composite properties // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 19. С. 40617-40622.

4. Володченко А.Н., Жуков Р.В., Фоменко Ю.В., Алфимов С.И. Силикатный бетон на нетрадиционном сырье // Бетон и железобетон. 2006. № 6. С. 16-18.

5. Кара К.А. К вопросу о технико-экономической эффективности неавтоклавного ячеистого бетона // Региональная архитектура и строительство. 2016. № 4 (29). С. 20-27.

6. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Cherepanova I.A., Volodchenko A.N., Zagorodnjuk L.H., Elistratkin M.Y. Peculiarities of non-autoclaved lime wall materials production using clays // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. С. 022021.

7. Володченко А.Н., Воронцов В.М., Голиков Г.Г. Влияние парагенезиса кварц-глинистые минералы на свойства автоклавных

силикатных материалов // Известия вузов. Строительство. 2000. № 10. С. 57-60.

8. Володченко А.Н. Влияние механоактивации известково-сапонитового вяжущего на свойства автоклавных силикатных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 13-16.

9. Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Куприна А.А., Елистраткин М.Ю., Володченко А.Н. Эффективные кладочные растворы для автоклавных стеновых материалов // Строительные материалы. 2016. № 12. С. 22-25.

10. Володченко А.Н. Реакционная способность магнезиальной глины с известью в гидротермальных условиях // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. № 10-2 (29). С. 7-10.

11. Володченко А.Н. Алюмосиликатное сырье для получения ячеистых бетонов // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. № 7-1 (26). С. 36-38.

12. Володченко А.Н., Лесовик В.С. Перспективы расширения номенклатуры силикатных материалов автоклавного твердения // Строительные матери № 9. С. 34-37.

13. Володченко А.Н., Строкова В.В. Особенности технологии получения конструкционно-теплоизоляционных ячеистых бетонов на основе нетрадиционного сырья // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. № 1. С. 138-143.

14. Володченко А.Н., Лесовик В.С. Силикатные материалы автоклавного твердения на основе алюмосиликатного сырья как фактор оптимизации системы «человек-материал-среда обитания» // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2014. № 3. С. 27-33.

15. Володченко А.Н. Разработка состава теплоизоляционных материалов автоклавного твердения на основе глинистого сырья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 2. С. 162-167.

16. Володченко А.Н. Алюмосиликатное сырье для получения автоклавных отделочных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. № 2. С. 172-177.

17. Володченко А.Н., Строкова В.В. Разработка научных основ производства силикатных автоклавных материалов с использованием глинистого сырья // Строительные материалы. – 2018. № 9. С. 25-31.

18. Володченко А.Н., Лесовик В.С. Реологические свойства газобетонной смеси на основе нетрадиционного сырья // Вестник

Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 3. С. 45-48.

19. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnjuk L.H. Volodchenko A.N., Kuprina A.A. The Control of Building Composite Structure Formation Through the Use of Multifunctional Modifiers // Research Journal of Applied Sciences. 2016. Т. 10. № 12. С. 931-936.

20. Володченко, А.Н. Силикатные материалы на основе вскрышных пород архангельской алмазоносной провинции / А.Н. Володченко, Р.В. Жуков, С.И. Алфимов // Известия вузов. СевероКавказский регион. Технические науки. – Новочеркасск, 2006. – № 3. – С. 67–70.

21. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Volodchenko A.N., Glagolev E.S., Bogusevich G.G. Energy saving raw materials for the production of new generation silicate materials // International Journal of Pharmacy and Technology. 2016. Т. 8. № 4. С. 22673-22686.

22. Володченко А.Н., Строкова В.В. Повышение эффективности силикатных ячеистых материалов автоклавного твердения // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2017. № 2 (58). С. 60-69.

23. Эммануэль Я., Франсуа Н., Володченко А.Н. Стеновые материалы на основе латеритов Камеруна // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. № 2. С. 43-46.

24. Володченко А.Н. Оптимизация состава сырьевой смеси силикатных материалов на основе известково-глинистого вяжущего // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2003. № 5. С. 237.

УДК 666.9

Орехова А.А.

Научный руководитель: Черкасов А.В., доц.

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

НОВЫЕ РАСШИРЯЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТА

При взаимодействии цемента с водой происходят физико-химические процессы связывания и твердения, которые сопровождаются усадочной деформацией. Деформация проявляется в уменьшении внешнего объема затвердевшего цементного камня [1].

Существует три типа усадки: физическая, химическая, термическая. Величина усадки зависит от прочности контактов кристаллизации, степени гидратации удельной поверхности цемента, времени отверждения соотношение вода-твердое вещество. Усадка является отрицательным свойством, так как именно она приводит к разрушению готовых изделий, в связи с тем, что влага испаряется и могут образовываться каналы и трещины [2].

Чтобы избежать появления усадочной деформации, в цемент вводят добавки, которые обладают компенсирующими усадку свойствами [3].

Добавки бывают нескольких видов: расширение в которых происходит за счет гидратации оксида кальция или магния, либо за счет образования гидросульфоалюмината кальция [4-6].

Данная работа посвящена добавкам, с помощью которых возможно контролировать расширение цементного камня, так как для расширяющихся цементов очень важно, чтобы расширение происходило в конкретный момент времени.

Цель данной работы получение расширяющих добавок на основе оксида кальция.

Для получения расширяющей добавки использовались: мел и химические реактивы (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SiF_6 , Зола). Приготовленные составы обжигались в муфельной печи при температуре обжига 1000°C с выдержкой 30 минут.

Обожжённые образцы измельчались до полного прохождения через сито №008. Для определения скорости и температуры гашения, брали навеску добавки и помещали в сосуд Дьюара, туда же вливали фиксированное количество воды, далее сосуд закрывался крышкой со встроенным термометром и засекалось время, данные о температуре записываются каждые 30 секунд, когда температура в течении 4 минут перестала подниматься более чем на 1°C , то гашение прекратилось

Результаты определения температуры и времени гашения синтезированных добавок представлены на (рисунке 1).



Рис. 1 Определение скорости и температуры гашения извести с различными добавками

Мел без добавок, обожженный при температуре 1000°C обладает максимальной температурой при гашении 85°C. Используемые добавки позволили снизить температуру и скорость гашения извести. Результаты представлены в (таблице 1).

Таблица 1 - Время и температура гашения извести в зависимости от введенной добавки.

Добавка	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SiF ₆	Зола	Na ₄ P ₂ O ₇
Скорость гашения, мин	17	19	19	3,5	9,5
Температура гашения, °C	39,8	50	30,8	81,8	55,8

Согласно этому эксперименту было установлено, что, Na₄P₂O₇ и зола не подходят в качестве расширяющих добавок, так как почти не влияют на время гашения.

Для того, чтобы убедиться обладают ли остальные добавки расширяющим эффектом, они были подвержены испытанию на приборе часового типа. Модифицированную известь смешивают с водой в чаше для гашения до пластичного состояния, получившуюся смесь забивается в кольца и закрывается основаниями с двух сторон. Часовой механизм устанавливается на штатив и под него подкладывается

получившаяся форма с известью. Опытным путем установлено, что расширение наступает спустя 8-10 часов с момента смешения воды и извести. В результате эксперимента было установлено, что добавки Na_2CO_3 и Na_2SO_4 обладают расширением, это наглядно видно на рисунках А, В., а мел обожженный совместно с $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ не обладает расширением.

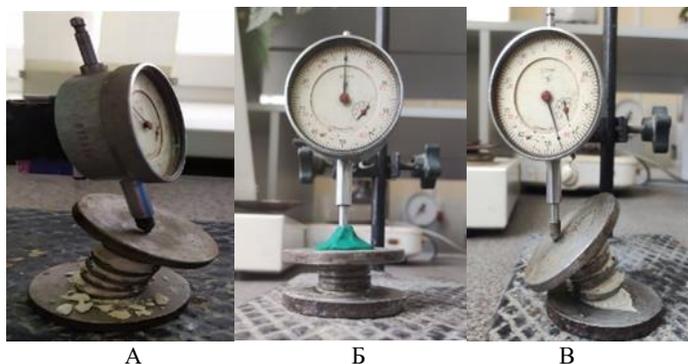


Рис. 2 А - добавка $\text{CaO}+3\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ после расширения; Б - добавка $\text{CaO}+3\%\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ после расширения; В - добавка $\text{CaO}+3\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ после расширения

В ходе работы было установлена возможность получения модифицированной извести способной расширяться в заданном диапазоне времени. Скорость расширения регулируется количеством ввода химических добавок перед обжигом в исходный мел.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Красильников К.Г. Никитина Л.В. Скоблинская Н.Н. Физикохимия собственных деформаций цементного камня. - Стройиздат 1980. - 256 с.
2. Черкасов А.В. Вяжущие композиции с управляемым расширением на основе магниесодержащих материалов. -Белгород Изд-во БГТУ им. Шухова, 2012. -101 с.
3. Вагнер Г.Р. Физикохимия процессов активации цементных дисперсий. - Киев: Наукова думка, 1980. - 200 с.
4. Сулименко Л.М., Савельев В.Г., Тихомирова И.Н. Основы технологии вяжущих материалов: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. - 167 с.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. -М.: Высш. шк., 1973. -504с.

б. Сулименко Л.М., Савельев В.Г., Тихомирова И.Н. Основы технологии вяжущих материалов: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. - 167 с

УДК 666.94:621.926

*Пиленко А.В., Дюкарева В.И., Босых Р.В.
Научный руководитель: Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ДИАТОМИТА

Диатомит – рыхлые или сцементированные кремнистые отложения, осадочная горная порода белого, светло-серого или желтоватого цвета, состоящая более чем на 50 % из панцирей диатомей [1] [2].

Диатомит применяется как основной компонент при производстве теплоизоляционных смесей в металлургии, жаростойких и лёгких бетонов, засыпка для тепловой изоляции, тепловых печей и технологического оборудования [3].

Важнейшей задачей современного строительства является повышение эффективности, качества, экологической безопасности, надежности и долговечности конструкций и сооружений с учетом снижения материалоемкости и капитальных затрат. Существенную по объему и значимости группу строительных материалов составляют теплоизоляционные материалы. Диатомит обладает четко упорядоченной микро- и нанопористой структурой. Данная структура и упорядоченное распределение пор по размерам обеспечивают низкую плотность диатомита, что позволяет использовать диатомит в естественном состоянии в виде различных обжиговых изделий. В молотом виде диатомит употребляется для засыпки перекрытий, сводов печей, изоляции труб, для утепления стен и т.д [4].

Теплопроводность диатомита составляет 0,05-0,1 Вт/м·К, объемная масса у чистых диатомитов обычно равна 200-350 кг/м³, у загрязненных повышается до 600 кг/м³. Диатомит используется как адсорбент и фильтр в текстильной, нефтехимической, пищевой промышленности, в производстве антибиотиков, бумаги, различных пластических материалов, красок; как сырьё для жидкого стекла,

глазури, теплоизоляционного кирпича и др.; в качестве строительных тепло- и звукоизоляционных материалов, добавок к некоторым типам цемента; полировального материала (в составе паст) для металлов, мраморов и т.д.; как инсектицид, вызывающий гибель вредителей и т. д.; в качестве носителя катализаторов, в качестве наполнителя в чистящих и абсорбирующих средствах, удобрениях; и пенодиатомитовая крошка; для производства товарного бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения[3,5].

В связи с этими данными была проделана работа по получению композиционных материалов на основе ИКВ. Одним из основных этапов создания композиционных материалов является подбор оптимального соотношения заполнителя и вяжущего при котором будет формироваться оптимальная структура материала. С этой целью были исследований составы композитов с различным соотношением вяжущего и заполнителя (табл. 1). Минимальный предел концентрации вяжущего подбирался исходя из формуемости системы, при уменьшении которого образцы после формования характеризовались очень низкой структурной прочностью (при контакте рассыпались). Максимальное содержание вяжущего подбиралось исходя из того, что после формования образцы сохраняли свои геометрические размеры и не деформировались под собственным весом или при контакте с ними. Таким образом были выявлены оптимальные пределы варьирования содержание двух ИКВ в формовочных системах.

Таблица 1 – Составы формовочных масс для композитов

№ сос тава	Содержание компонентов, % (масс.)				Формово чная влажнос ть, %
	ИКВ на основе исход ного диато мита (карье рного)	ИКВ на основе обожен ного диатомит а	Диа томит	В ода	
1	73	-	27	-	37
2	75	-	25	-	38
3	76	-	24	-	39
4	-	71	22	7	31
5	-	88	12	-	30
6	-	89	11	-	30

Получение формовочных систем осуществляли в лабораторных смесительных бегунах (рисунок 1) периодического действия в течении не более 3 мин.



Рис. 1 Смесительные бегуны и формовочная масса

Увеличение времени смешивания приводило к дополнительному измельчению заполнителя, что ухудшало формовочные свойства массы. Следует отметить, что в составе № 4 осуществлялось предварительное увлажнение заполнителя водой, с целью снижения расхода вяжущего. После формования методом одностороннего вибропрессования (рисунок 2) образцы подвергались интенсивной сушке (помещались в разогретую до 100-110 °С сушильную камеру) и обжигу при 950 °С.



Рис. 2 Формование образцов

После сушки обжига были определены основные физико-механические показатели в соответствии с ГОСТ 2694-78 «Изделия

пендиатомитовые и диатомитовые теплоизоляционные. Технические условия», которые представлены в (таблице 2).

Таблиц 2 – Основные физико-механические характеристик образцов композитов на основе ИКВ диатомита.

№ состава	110 °С			950 °С		
	Линейная усадка, %	Объемная плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²	Линейная усадка, %	Объемная плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²
1	0	860	21	1,3	880	37
2	0	920	37	0,9	920	51
3	0	860	16	2,6	870	29
4	0	900	0,8	2,1	930	98
5	0	990	6	1,7	1100	30
6	0	1000	17	1,8	1000	104

На основе полученных ИКВ были разработаны составы композиционных материалов, содержащих 71-89 % вяжущего и 11-27 % обожженного диатомита фракции 1-4 мм. Образцы данных составов после сушки и обжига при 950 °С характеризовались объемной плотностью 860-1100 кг/м³ и пределам прочности при сжатии 1-104 кгс/см², при этом усадка составляла 1,0-2,6 %.

Таким образом в результате анализа данных, представленных в данной работе следует, что на основе ИКВ были получены безобжиговый и обжиговый композиционный материал, который практически соответствует марки Д-600 по ГОСТ 2694-78 «Изделия пендиатомитовые и диатомитовые теплоизоляционные. Технические условия» за исключением значения усадки после обжига (безобжиговый композит). Следует отметить, что особенностью образцов на основе ИКВ и полученных композиционных материалов является возможность жёсткого режима сушки и при этом практически отсутствие воздушной усадки. А также можно отметить то что образцы на основе ИКВ обожжённого диатомита показали хорошие прочностные характеристики после обжига в то время как те же прочностные характеристики образцов из ИКВ карьерного практически не изменились. В связи с чем можно сделать вывод что композитные материалы на основе ИКВ обожжённого диатомита гораздо перспективнее.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Диатомит (Diatomite) // Российская геологическая энциклопедия. Т. 1. М., СПб.: Издательство ВСЕГЕИ, 2010. С. 504
2. Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Струве Э. А. Диатомит, диатомовая земля // Петрографический словарь. Москва: Госгеолтехиздат, 1963. С. 108.
3. Никифоров Е.А. Диатомовый комбинат – производитель теплоизоляционных материалов // Огнеупоры и строительная керамика. – 2000. - №8. – С.42-43.
4. Гончаров Ю.И., Перетокина Н.А., Ткаченко А.М., Фатеев В.А. Керамика на основе опаловидной породы – диатомита // Строительные материалы. 2006. № 9. С. 72-73.
5. Иванов С.Э., Беляков А.В. Диатомит и области его применения// Стекло и керамика. – 2008. – №2. – С.18-21.

УДК 666.94:621.926

Пиленко А.В., Дюкарева В.И., Босых Р.В.

*Научный руководитель: Трепалина Ю.Н., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

Диатомит – рыхлые или сцементированные кремнистые отложения, осадочная горная порода белого, светло-серого или желтоватого цвета, состоящая более чем на 50 % из панцирей диатомей[1,2].

Диатомиты бывают морского, реже пресноводного (озёрного) происхождения. Содержат 70-98 % кремнезёма, обладают большой пористостью, малым объёмным весом, хорошими адсорбционными и теплоизоляционными свойствами. Распространены в палеоген-неогеновых и четвертичных геологических отложениях[3].

Добывается как полезное ископаемое – диатомовая земля или кизельгур. Применяется в строительстве, промышленности и в сельском хозяйстве.

Диатомиты обладают высокой пористостью. Эти свойства диатомитов широко используют при производстве товарного бетона,

строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения [4].

А также диатомит, в силу своих свойств, применяется в производстве различных огнеустойчивых материалов. Продукция широко распространена в строительстве печей цветной и черной металлургии, в химической промышленности, при производстве огнеупорных красок [5,6].

Исходя из выше сказанного можно предположить, что диатомит является перспективным материалом для получения искусственного керамического вяжущего и с дальнейшей целью его использования.

Для получения искусственных керамических вяжущих (ИКВ) использовался исходный диатомит с карьерной влажностью (18-20 %) и термообработанный в заводских условиях диатомит. ИКВ получали путем мокрого помола в фарфоровой шаровой мельнице периодического действия с постадийной догрузкой материала. В качестве мелющих тел использовали уралитовые цельпесы.

После помола суспензии подвергались стабилизации путем гравитационного промешивания в течении 5-6 часов с целью удаления захваченного при помоле воздуха и дополнительном усреднении свойств в объеме. После стабилизации были определены основные свойства суспензии, которые приведены в (таблице 1).

Таблица 1 – Свойства полученных ИКВ на основе диатомита

Наименование суспензии	Плотность, г/см ³	Влажность, %	Время истечения, сек	Объемная концентрация твердой фазы
ИКВ на основе исходного диатомита (карьерного)	1,36	50	127	0,31
ИКВ на основе обожженного диатомита	1,52	33	37	0,48

Исходя из данных (таблицы 1) можно сделать вывод что свойство ИКВ на основе обожженного диатомита гораздо лучше по показателям влажности и время истечения, чем из карьерного.

На основе полученных экспериментальных вяжущих методом шликерного литья в гипсовые формы были отформованы образцы (15×15×70 мм). Выдержка в форме составляла 10-12 ч. После расформовки образцы помещались на сушку в предварительно разогретый до 100-110 °С сушильный шкаф. Сушка образцов

осуществлялась до постоянной массы в течении 10-15 ч. После сушке образцы обжигались при температуре 950 °С с выдержкой 2 ч. После сушки и обжига были определены основные физико-механические показатели образцов, которые представлены в (таблице 2).

Таблица 2 – Физико-механические характеристики образцов ИКВ

Наименование показателя	ИКВ на основе исходного диатомита (карьерного)	ИКВ на основе обожженного диатомита
Линейная усадка, % - 110 °С - 950 °С	0 2,4	0 1,7
Водопоглощение, % - 110 °С - 950 °С	61,5 67,8	28,5 29,4
Открытая пористость, % - 110 °С - 950 °С	54,6 59,7	36,5 37,6
Кажущаяся плотность, г/см ³ - 110 °С - 950 °С	0,89 0,88	1,28 1,28
Предел прочности на изгиб, МПа - 110 °С - 950 °С	1,0 2,1	3,3 2,3

По данным (таблицы 2) видно, что суспензия на основе обожженного диатомита по всем физико-механическим показателям лучше, чем полученная суспензия из карьерного диатомита.

Исходя из проделанной работы и полученных результатов можно сделать вывод о том, что полученные искусственные керамические вяжущие на основе диатомита может использоваться в керамической промышленности для теплоизоляционных и композитных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Диатомит (Diatomite) // Российская геологическая энциклопедия. Т. 1. М., СПб.: Издательство ВСЕГЕИ, 2010. С. 504
2. Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Струве Э. А. Диатомит, диатомовая земля // Петрографический словарь. Москва: Госгеолтехиздат, 1963. С. 108.
3. Диатомит // Геологический словарь. Т. 1. М.: Недра, 1978. С. 227.

4. Ю. М. Бутт, Технология цемента и других вяжущих материалов, с. 344, М., Стройиздат, 1976

5. Гончаров Ю.И., Перетокина Н.А., Ткаченко А.М., Фатеев В.А. Керамика на основе опаловидной породы – диатомита // Строительные материалы. 2006. № 9. С. 72-73.

6. <https://kvant-nikolsk.ru/ogneupornye-svoystva-diatomita/>

УДК 658.567.1

Пушкарская Д.В., Рыжих Д.А.

Научный руководитель: Черкашина Н.И, канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет

им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЕЛУХИ ОВСА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

В настоящее время отходы сельскохозяйственного сырья имеют большое значение среди большого разнообразия целлюлозосодержащего сырья [1]. Так как данный продукт не представляет собой никакой пищевой ценности, но он может являться экономически и экологически выгодным возобновляемым сырьем, которое используется для разработки растительных композиционных материалов. Оболочка (шелуха, лuzга) семян овса является малоиспользуемым веществом, которое представляет собой аграрные отходы [2,3].

Мировой урожай овса составляет порядка 22 млн. т в год. Россия занимает первое место по производству, порядка 22 % от общего значения. В пищевом производстве используются всего 25-35 %, соответственно 65-75 % массы зерна являются отходами, которые практически не используются, но могут являться экологичным и экономически выгодным сырьем для проведения различных исследований [4,5].

В диссертации Кривоногова П. С. «Получение и свойство новых материалов на основе лигноцеллюлозных аграрных отходов» [6] рассматривалась возможность применения шелухи овса в качестве наполнителя для композиционных материалов.

В работе изучались методы получения композиционных материалов с полиэтиленовой матрицей и наполнителем из измельченной шелухи овса в процессе испытания их физико-механических свойств. Данные результаты сравнивали с результатами

испытаний физико-механических свойств композиционных материалов с наполнителем из древесной муки.

В ходе сравнения результатов исследования было установлено, что по основным физико-механическим, технологическим и эксплуатационным характеристикам полимерные композиты с полиэтиленовой матрицей и наполнителем из измельченной шелухи овса превосходят композиты с наполнителем из древесной муки. И лишь по нескольким характеристикам несущественно отстают от них.

Была проведена апробация применения муки из шелухи овса в технологии производства профильных изделий из древесно-полимерного композита методом экструзии для получения конкурентоспособной продукции и снижения себестоимости изделия. Некоторые из свойств полученных лабораторных образцов композитов приведены в (таблице 1).

Таблица 1 – Результаты исследования

Свойства	Наполнитель	
	шелуха овса	мука древесная
Плотность кг/м ³	1196	1123
Твердость по Бринеллю, МПа	46,5	32,8
Прочность при изгибе, МПа	31,9	29,5
Прочность при разрыве, МПа	15,3	16,8
Ударная вязкость, Дж/м ²	6,2	5,6
Водопоглощение за 24 часа, %	2,1	2,5

В ходе исследования методами компрессионного прессования, экструзии и литья под давлением доказали, что практическое применение измельченной шелухи овса в качестве наполнителя полиэтилена при получении продукции из композиционных материалов возможно.

Более того результаты подтвердили, что применение шелухи овса обеспечивает получение более высоких показателей отдельных физико-механических значений. Так же использование неизмельченной шелухи овса с добавлением активатора из пероксида водорода и марганецсодержащего натрия может быть методом для практического получения пластика без синтетических связующих. Именно методом компрессионного прессования в закрытых пресс-формах. В процессе исследования были получены более высокие показатели значения прочисти при изгибе. Пластики без синтетических связующих на основе шелухи овса являются перспективными материалами для получения биоразлагаемой продукции [7,8].

Использование шелухи овса в производстве композиционных материалов позволит снизить себестоимость продукции при сохранении приемлемых значений механических характеристик, эксплуатационных и технологических. Применение шелухи овса позволит решить ряд экологических и экономических трудностей, так же снизит затраты на логистику и производство. А замена овсом древесины решит ряд актуальных проблем с нехваткой древесного материала, так как возобновление этого сырья происходит быстрее, чем рост древесных массивов.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2021-0015.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кочергин Е.С., Золотарева В. В. Сравнительное исследование композиционных материалов на основе диглициловых производных дифенилметана и дифенилпропана // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 2018, № 11. С. 91-98.

2. Prithivirajan, R. Bio-based composites from waste agricultural residues: mechanical and morphological properties / R. Prithivirajan, S. Jayabal, G. Bharathiraja // Cellulose Chem. Technol. – 2015. – V.49. – No 1. – P. 65-68.

3. Green Composites from Natural Resources /Editor Vijay Kumar Thakur. – CRC Press, 2013. – 419 p.

4. World Agricultural Production (Circular Series WAP 8-20) [Electronic resource]. URL:<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf>

5. Zwer, P. Oats: grain-quality characteristics and management of quality requirements // In: Wrigley C. Cereal Grains: Assessing and Managing Quality, second ed./ C. Wrigley, I. Batey, D. Miskelly [et al.]. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2017 – P. 235–256. doi: 10.1016/b978-0-08-100719-8.00010-3.

6. Кривоногов, П.С. Получение и свойство новых материалов на основе лигноцеллюлозных аграрных отходов: дисс. ... канд. тех. наук: 05.21.03 /Кривоногов Павел Сергеевич. – М., 2020. – 130 с.

7. Прищенко, Н. А. Перспективы применения отходов сельскохозяйственных культур в производстве полимерных композитов [Электронный ресурс] / Н.А. Прищенко, А.М. Заболотная, А.А. Руденко [и др.] // Молодой ученый. – 2017. – № 2.1. – С. 27-30. URL:<https://moluch.ru/archive/136/39060>.

8. Satyanarayana, KG Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview / K.G. Satyanarayana, G.G.G. Arizaga, F. Wypych // Progress in Polymer Science. – 2009. – V. 34. – P. 982-1021.

УДК 666.94

Радченко В.О., Василенко О.Н.

Научный руководитель: Никитина М.А.

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА КАЧЕСТВО КЛИНКЕРА

Минерализаторами называют неорганические вещества, которые оказывают влияние на скорость реакции в твердой или жидкой фазе, или на границе этих фаз [1, 2]. Они способствуют более раннее образованию клинкерных минералов, а также оказывают влияние на определение спекаемости. Благодаря использованию минерализаторов, можно достичь, снижения температуры образования жидкой фазы, а также повысить реакционную способность цементного соединения [3].

Наиболее распространённым минерализатором является плавиковый шпат. Но широкое использование данного минерализатора ограничено из-за высокой себестоимости, а также из-за небольших запасов и удалённости от предприятий [4].

Также при производстве портландцемента можно использовать такой минерализатор, как сульфат бария (BaSO_4). Барийсодержащий минерализатор понижает вязкость клинкерного расплава, а также температуру его образования, но при этом идёт быстрое образование фазы алита, что очень хорошо для высокоалитовых клинкеров. Повышение прочности образцов при сжатии обусловлено присутствием C_2S в α' -форме. Применение отходов с содержанием бария решает не только экологическую проблему, но также открывает возможность снижения затрат на расход электроэнергии и топлива [5, 6].

Исследования проводились с сырьевой смесью, которая состояла из мергеля Катав - Ивановского месторождения, известняка и глины «Михайловский карьер» и огарки завода АО «Тулачермет». Мергель и известняк использовались в соотношении 2:1. Химический состав сырьевых компонентов приведён в (таблице 1).

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов, сырьевой смеси и клинкера, % мас.

Компонент	Содержание оксидов, % мас.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП	Пр.
Мергель+и зв-к	7,95	2,81	0,94	47,02	1,40	0,003	0,67	38,31	0,203
Глина	53,50	8,45	3,25	19,96	-	-	-	18,1	-
Огарки	4,66	1,32	69,92	17,21	1,37	0,83	0,42	12,37	0,047
С.С ¹	13,47	3,50	3,17	42,66	1,22	0.02	0.57	34,95	-
Клинкер	21,12	5,38	4,87	65,58	1,88	0.03	0.88	-	-

1 – сырьевая смесь;

В качестве минерализаторов использовались фторид кальция (CaF₂) и сульфат бария (BaSO₄) в количестве 0,5% и 1%. Квалификация исследуемых минерализаторов «ч».

Модульные характеристики расчётной сырьевой смеси КН=0.93 и р=1.1. Приготовленные сырьевые смеси усреднялись в течении 40 минут, после чего подвергались прессованию и обжигу. Обжиг проводился при температурах 1250, 1300, 1350 и 1400°C с выдержкой 40 минут. (На рисунке 1) представлен фазовый состав спёков при температуре равной 1400°C.

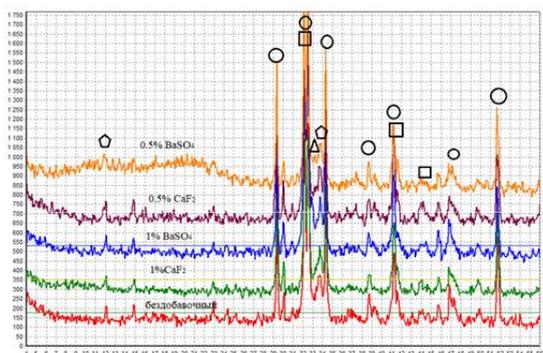


Рис. 1 Фазовый состав исследуемого клинкера 1400°C

На основании полученных данных можно сделать вывод, что полученный клинкер в основном состоит из трехкальциевого силиката (C_3S), а также наиболее устойчивой фазой является двухкальциевый силикат, который стабилизируется в α - модификации [7, 8]. При $t = 1400^\circ\text{C}$ сначала происходит формирование фаз алюмоферрита и алюмината кальция, после чего происходит образования силикатов кальция.

Эффективность ввода минерализатора оценивалась по степени усвоения свободного оксида кальция. Наличие $\text{CaO}_{\text{св}}$ определялось двумя методами: этилоглицератным методом и рентгенофазовым. Результаты количественного и качественного анализа показали, что при данной температуре произошло полное усвоение свободного оксида кальция, и физико-химические процессы фазообразования завершены.

Приготовление цементов осуществлялось в две стадии: первая - дробление обожженных образцов в металлической ступке до прохождения через сито № 063; вторая - тонкое измельчение фракции > 630 мкм в лабораторной мельнице с гипсовым камнем (количество гипса 4 % от общей массы) до получения удельной поверхности 360 ± 10 м²/кг.

Физико – механические испытания полученных цементов проводились в малых образцах с размерами грани $1,41 \times 1,41 \times 1,41$ см в возрасте 2, 7 и 28 суток.

Проверка прочностных характеристик необходима с целью рассмотрения прироста прочности в течение исследуемого срока. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, какой минерализатор оказывает наиболее эффективное воздействие на прирост прочности исследуемых образцов. Гидратационная активность клинкеров представлена в (таблице 2).

Таблица 2 – Гидратационная активность клинкеров

Добавка	Су _д , м ² /кг	В/Ц	Прочность образцов, МПа, в возрасте, сут.		
			2	7	28
Без добавки	365	0,27	48	54	89
BaSO ₄ 1%	372	0,28	60	82	114
BaSO ₄ 0,5%	353	0,27	36	67	78
CaF ₂ 1%	354	0,27	44	65	85
CaF ₂ 0,5%	355	0,27	39	70	87

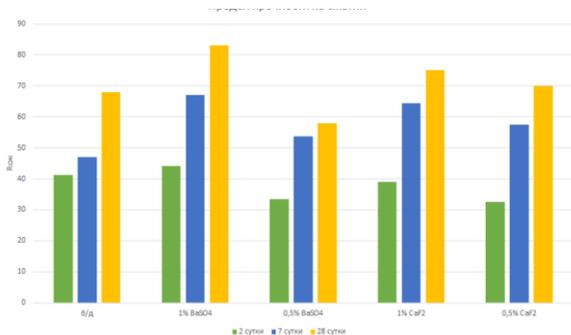


Рис. 2 Предел прочности на сжатии

Результат исследования показал, что в возрасте 2-х суток образцы бездобавочного клинкера имели прочность на сжатии 48 МПа, а с содержанием 0,5% CaF₂ и 0,5% BaSO₄, а также 1% CaF₂, имели более низкие показатели прочности. На 7-е сутки был замечен небольшой рост прочности у бездобавочного клинкера, так как и в образцах, в которых присутствовали минерализаторы в разном процентном соотношении. При проведении контрольного исследования в возрасте 28 суток, было выявлено, что образцы с добавлением 1% BaSO₄ имеют максимальный предел прочности на сжатии 114 МПа, прирост составил 22% относительно бездобавочного клинкера.

Введение минерализатор в сырьевую шихту в количестве 0,5% и 1% оказывают влияние на процесс минералообразования в процессе обжига.

При рассмотрении рентгенограмм и проведения петрографического анализа было выявлено, что полученные клинкера имеют алитовый состав.

Анализируя результаты гидратационной активности клинкера, получили, что клинкер, с добавлением 1% BaSO₄, имеет высокие показатели прочности на сжатии в течение всех исследуемых суток.

Исходя из этого, можно сделать вывод о необходимости введения минерализаторов, с целью повышения эффективности работы печей, понижения температуры обжига и увеличения гидратационной активности цемента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лугинина, И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: В 2 ч.: учебное пособие /Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. Ч. II. 1998 с
2. Лугинина, И.Г. Механизм действия минерализаторов и клинкерообразование цементной сырьевой смеси: Курс лекций / И.Г. Лугинина. Белгород: Ротапринт БТИСМ, 1978, 74 с
3. Волконский, Б.В., Коновалов П. Ф., Макашев С. Д. под ред. Торопова Н.А. Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Стройиздат, 1964. 199с.
4. Лугинина. И. Г. Избранные труды / Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. 302 с.
5. Мишин, Д.А. Барбанягрэ В. Д., Черкасов А. В Процессы клинкерообразования в присутствии минерализаторов. /Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2017. 100 с.
6. Мишин, Д.А., Ковалев С. В., Чекулаев В.Г., Причина снижения эффективности действия минерализаторов обжига портландцементного клинкера // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 161-166.

УДК 666.946.3

Соловьёва А.Р.

*Научный руководитель: Гребенюк А.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия*

РАЗРАБОТКА СОСТАВА АЛЮМОФЕРРИТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Цементы специальных составов имеют ряд отличий от цемента, изготовленных на основе портландцементного клинкера. Они являются такой группой гидравлических вяжущих, которые обладают особенностями в выборе исходного сырья, области их применения и технологии производства. Одними из основных отличий являются химический и минералогический составы [1-3].

Существует множество видов специальных цемента, среди которых: глиноземистый, безусадочный, расширяющийся, безусадочный, сульфатостойкий, шлакощелочной, белый. Благодаря

своим свойствам цементы специальных составов нашли широкое применение.

В статье Ле Сау Г. [4] говорится, что глиноземистый цемент был разработан в XIX для решения конкретной проблемы, связанной с коррозией бетонов на основе портландцемента при эксплуатации в почвах и грунтовых водах, содержащих высокое количество сульфатов. Глиноземистый цемент используют при зимнем бетонировании, высокоглиноземистый применяют при изготовлении футеровок для агрегатов многих отраслей промышленности: металлургической, химической, нефтяной, газовой, стекольной и керамической, а также в машиностроении, энергетике. Таким образом, цементы специальных составов являются отличной альтернативой классическому вяжущему, изготовленному на основе портландцементного клинкера, которые позволяют решать множество задач строительного комплекса.

Глиноземистые цементы имеют свою определенную классификацию, которая регламентируется ГОСТом [5]. В ее основе лежит содержание оксида алюминия, который в дальнейшем формирует основные алюмосодержащие минералы данного цемента. Значения оксидов, соответствующих стандарту, приведены в (таблице 1).

Таблица 1 – Содержание оксидов элементов в глиноземистых цементах согласно ГОСТ 969 – 2019, %

Вид цемента	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O	SO ₃
	Не менее	Не более				
ГЦ	35	-	-	-	-	-
ВГЦ 60	60	32	1,0	3,0	0,7	1,0
ВГЦ 70	70	28	1,0	1,5	0,7	1,0
ВГЦ 75	75	20	0,5	0,5	0,5	0,8
ВГЦ 80	80	18	0,5	0,5	0,5	0,5
ОВГЦ	80	18	0,3	0,3	0,5	0,3

Следовательно, сырьем для производства алюминатных вяжущих могут быть такие карбонатные породы, как известняк, мел, а также глиноземсодержащие породы, такие как боксит и техногенные отходы с высоким содержанием глинозема.

Отличительной чертой алюминатных цементов является их фазовый состав и вид используемых сырьевых материалов, которые должны путем кристаллизации из расплава образовывать такие минералы как СА и С₂S. Наряду с этими фазами в клинкере могут также присутствовать браунмиллерит и ангидрит.

При изготовлении клинкеров специальных составов немаловажную роль играет присутствие оксида железа. Находясь в смеси в небольшом количестве 5-10 % он будет оказывать благоприятное влияние на минералообразование цементного клинкера. Большое количество железа может ухудшить качество цемента [6]. Сейчас существует и обратная сторона касательно присутствия в клинкере Fe_2O_3 . Примером тому служит кальцево – алюминатный цемент, производимый компанией «Чимса» - ИСЫДАЧ 40 [7]. Количество оксида железа в нем равно 17%. При таком большом процентном содержании железа не свойственного для алюминатный цементов он обладает кислото- и сульфатоустойчивостью, абразивной стойкостью, а также устойчив к высоким температурам.

Немаловажным аспектом в технологии получения алюмоферритного клинкера является рассмотрение трехкомпонентной систем. С точки зрения рассмотрения алюминатных цементов важнейшей является система $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ (рис. 1). Именно в этой системе будет наблюдаться образование тройного соединения C_4AF [8]. Так же на диаграмме присутствует ряд двойных соединений, таких как C_3A , C_5A_3 , CA , CA_2 , CA_6 , а также C_2F , CF и CF_2 .

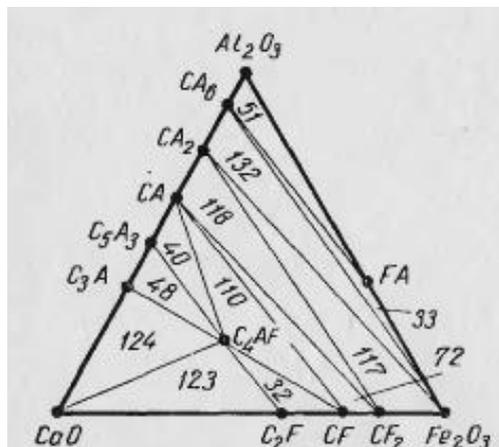


Рис. 1 Система $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$.

Опираясь на вышеприведенные сведения, производился расчет трехкомпонентной сырьевой смеси для получения алюмоферритного вяжущего.

Для разработки алюмоферритного состава использовалось сырье Уральского региона. Первым компонентом являлся известняк

Анисинского месторождения; вторым – боксит, а в качестве третьего компонента использовался медеплавильный шлак, являющийся техногенным отходом АО «Карабашмедь». Химические составы используемых материалов были получены с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре со встроенной системой дифракции ARL 9900 WorkStation. Данные приведены в (таблице 2).

Таблица 2 – Химические составы сырьевых компонентов, %

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	ППП	MnO	Σ
Известняк	53,1	3,2	0,23	0,23	0,08	0,26	0,06	42,75	0,01	100
Боксит	0,35	20,8	46,5	13,4	0,53	0,09	0,53	17,8	-	100
Шлак	14,9	40,1	10,5	18,12	0,5	14,3	0,6	-	0,4	100

Разработка состава сырьевой смеси осуществлялось с учетом того, что минералогический состав, получаемого клинкера должен быть представлен следующими соединениями: CA, C₄AF, CaSO₄, C₂S.

Ключевым минералом в алюмоферритных цементах является моноалюминат кальция. Формирование CA обеспечивается алюминатным модулем (A_м), значение которого должно быть равно 0,54 (Al₂O₃/CaO = 0,54). Так как оксид алюминия будет связываться не только в CA, но и в C₄AF, то формула модуля получит следующий вид:

$$A_m = \frac{CaO - 1,867SiO_2 - 0,7SO_3 - 1,4Fe_2O_3}{Al_2O_3 - 0,64Fe_2O_3}$$

Соотношение между алюминатными и ферритными фазами, образующимися при обжиге алюмоферритного клинкера, регулировалось глиноземистым модулем, который выражается, как соотношение Al₂O₃/Fe₂O₃. Для необходимого соотношения между алюминатами и ферритрами кальция принимали глиноземистый модуль равный 2,7.

Опираясь на методику расчета, приведенную Кузнецовой Т. В. [9] был получен химический и минералогический составы сырьевой смеси (см. таблицы 3,4). Из расчета следует, что количество карбонатного компонента составило 63,04 %, алюминатного 29,63 %, а железистого – 7,33 %.

Таблица 3 – Химический состав сырьевой смеси, %

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	MnO	ППП	Σ
Сырьевая смесь	34,70	11,18	14,69	5,44	0,24	1,24	0,24	0,04	32,25	100
Клинкер	51,21	16,49	21,68	8,03	0,36	1,83	0,35	0,05	-	100

Таблица 4 – Расчетный минералогический состав сырьевой смеси, %

C ₂ S	CaSO ₄	C ₄ AF	CA	Сумма
47,28	0,59	24,49	25,6	97,97

Для производства алюминатных цементов используется сырье, которое со временем все больше сталкивается с ухудшением его качества. Истощение высокосортных запасов вызывает необходимость в использовании сырьевых материалов с повышенным содержанием различных примесей, что в дальнейшем может негативно сказываться на составе и свойствах клинкера, а также эксплуатационных характеристиках полученного цементного камня.

Разработан состав аллюмоферритного цемента с использованием сырья Уральского региона, что позволит решить проблему снабжения данного региона специальным видом вяжущих материалов. В основу минералогического состава входят преимущественно алюминаты и алюмоферриты кальция, что позволит получать более плотный коррозийноустойчивый цементный камень.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Специальные цементы: [сайт] – URL: <https://allbeton.ru/article/134.html> (дата обращения: 13.10.2021).
2. Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Расширение сырьевой базы для производства расширяющихся композиционных материалов / Научные технологии и инновации: сб. докладов междунар. науч.-практ. конф. // (г. Белгород, 06-07 октября 2016 г.), Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. С. 98-103.
3. Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Железосодержащие техногенные отходы для получения расширяющихся композиций / Научные технологии и инновации: сб. докладов междунар. науч.-практ. конф. // (г. Белгород, 06-07 октября 2016 г.), Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. С. 91-97.

4. Le Сау Г. Фазовый состав глиноземистого цемента: обзор // Alitinform. 2018. №2. С. 12- 20.

5. ГОСТ 969 – 2019 Цементы глиноземистые и высокоглиноземистые. Технические условия. - М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.

6. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер – М.: Стройиздат, 1988. 272 с.

7. Официальный сайт Чимса цемент [сайт] – URL: <https://www.cimsa.com.tr/en> (дата обращения 01.10.2021).

8. Бережной А.С. Многокомпонентные системы оксидов / А.С. Бережной. – М.: Издательство «Наукова думка». – 1970. 539 с.

9. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы / Т.В. Кузнецова. – М.: Стройиздат, 1986. 208 с.

УДК 666.94

Соловьева О.Г.

*Научный руководитель: Морозова И.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

В настоящее время возросло накопление отходов металлургической промышленности, представленных в основном шлаками. Благодаря своему химическому и минералогическому составу шлаки представляют ценность для цементного производства и используются как перспективная минеральная добавка в цемент [1-2].

Для сталеплавильных шлаков основным минералом является двухкальциевый силикат C_2S , который имеет пять полиморфных модификаций [3-4]. При нагревании происходит ряд полиморфных превращений, но при охлаждении стабилизируются только две модификации: β - C_2S и γ - C_2S . В большинстве своём шлаки содержат γ -модификацию белита, которая является нежелательной ввиду отсутствия гидравлической активности.

Использование шлаков, содержащих в своём составе неактивную модификацию γ - C_2S , в качестве минеральной добавки в цемент является нецелесообразным. Однако в некоторых работах отмечается [5-6] возможность стабилизации гидравлически активных фаз белита.

В данной работе для исследования стабилизации белитовых фаз в сталеплавильном шлаке использовался способ неборатной стабилизации с применением гипсосодержащего отхода.

Сталеплавильные шлаки являются отходом при выплавке высококачественной стали. Соответственно они не используются более на электрометаллургических комбинатах и накапливаются в отвалах. Поэтому вопрос об их переработке стоит очень остро.

Используемый в работе сталеплавильный шлак по своему химическому составу близок к цементной сырьевой смеси, однако отличается повышенным содержанием оксидов железа и магния (таблица 1).

По минералогическому составу шлак представлен: двухкальциевым силикатом γ -C₂S, гидросиликатом кальция C₂SH(A), оксидами железа Fe₂O₃ и FeO, кальциймагниевыми силикатами C₇MS₄ и C₃MS₃, а также MgO и Mg(OH)₂.

Таблица 1 – Химический состав шлака, %

Содержание оксидов								ППП
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
42,80	22,16	4,23	15,27	10,16	0,76	0,20	0,028	2,18

Для изучения возможности стабилизации в шлаке активных белитовых фаз в качестве добавки-стабилизатора в работе использовался цитрогипс. Он является отходом производства лимонной кислоты.

Химический состав цитрогипса свидетельствует, что основными оксидами в нём являются CaO, SO₃ и H₂O_(г) (табл.2).

Минералогический состав гипсосодержащего отхода представлен в основном двуводным гипсом.

Таблица 2 – Химический состав цитрогипса, %

Содержание оксидов						
CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CO ₂	H ₂ O _(г)
31,7	0,12	0,04	0,04	45,69	0,05	21,23

Стабилизация в шлаке активных белитовых фаз осуществлялась следующим образом. Измельчённые до равной удельной поверхности шлак и цитрогипс тщательно перемешивались и обжигались в лабораторной муфельной печи в виде таблеток при температуре 900°C и выдержке 1 час.

После обжига проводился рентгенофазовый анализ полученных спёсков. По результатам анализа спёски не отличались друг от друга по качественному фазовому составу. Так, шлак, обожжённый с добавлением 2,7% цитрогипса (от массы цемента) был представлен следующими фазами: α' -C₂S (d=2.82; 2,72 Å), β -C₂S (d=3.06; 2.86; 2.79; 2.75; 2.48; 2.28; 2,19 Å), Fe₃O₄ (d=2.98; 2,21 Å), Fe₂O₃ (d=2.69; 2.54 Å), MgO (d=2.11 Å) и β -CaSO₄ (d=3.88; 3.50; 2,86; 2.33 Å) (рисунок 1).

Также шлак, обожжённый с добавлением 2,3% цитрогипса (от массы цемента) был представлен аналогичными фазами: α' -C₂S (d=2.83; 2.72 Å), β -C₂S (d= 3.11; 2.79; 2.75; 2.60; 2.48; 2.42; 2.18 Å), Fe₃O₄ (d=2.98; 2.21 Å), Fe₂O₃ (d=2.68; 2.54 Å), MgO (d=2.12 Å) и β -CaSO₄ (d=3.89; 3.51; 2,86; 2.33 Å) (рисунок 2).

И шлак, обожжённый с добавлением 1,9% цитрогипса (от массы цемента) был представлен следующими фазами: α' -C₂S (d=2.83; 2.72 Å), β -C₂S (d= 3.02; 2.86; 2.79; 2.75; 2.62; 2.45; 2.19 Å), Fe₃O₄ (d=2.97; 2.21 Å), Fe₂O₃ (d=2.68; 2.54 Å), MgO (d=2.11 Å) и β -CaSO₄ (d=3.90; 3.51; 2,86; 2.33 Å) (рисунок 3).

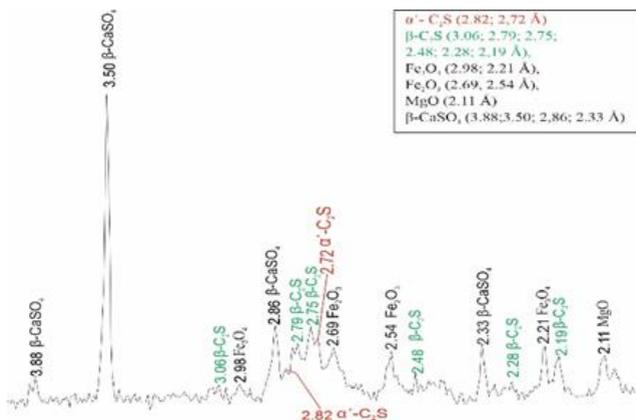


Рис. 1 Фрагмент рентгенограммы стабилизированного шлака (2,7% цитрогипса)

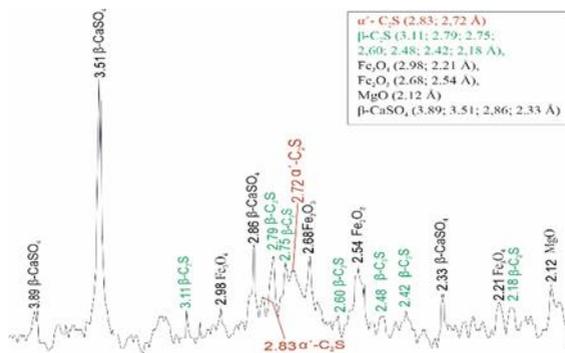


Рис. 2 Фрагмент рентгенограммы стабилизированного шлака (2,3% цитрогипса)

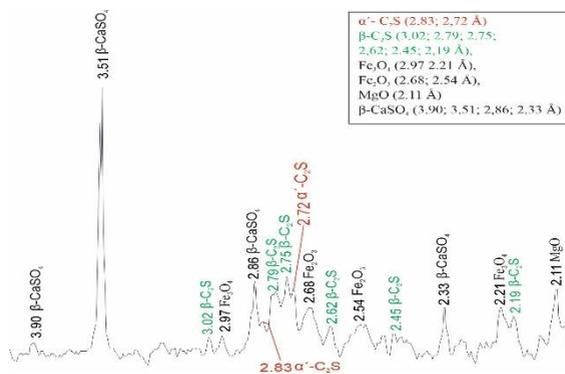


Рис. 3 Фрагмент рентгенограммы стабилизированного шлака (1,9% цитрогипса)

Следовательно, можно сделать вывод, что стабилизация прошла успешно, о чём свидетельствует исчезновение пиков нежелательной фазы γ -C₂S и появление отражений активных модификаций: α' - и β -C₂S.

Следующим этапом работы было изучение возможности синтеза цемента при использовании полученного стабилизированного шлака в качестве активной минеральной добавки.

Для приготовления экспериментальных цементов использовался рядовой клинкер. Были приготовлены рядовой и экспериментальные цементы с удельной поверхностью 300 ± 20 м²/кг. Компонентные составы цементов приведены в (таблице 3).

Таблица 3 – Компонентные составы цементов

Цемент	Цитрогипс, масс. %	Компоненты, масс. %			
		Клинкер	Исходный шлак	Стабилизированный шлак	Двуводный гипс
Рядовой	-	95	-	-	5
Экспериментальные:					
№1 (с исходным шлаком)	-	75	20	-	5
№2 (со стабилиз. шлаком)	2,7	76	-	20	4
№3 (со стабилиз. шлаком)	2,3	75,5	-	20	4,5
№4 (со стабилиз. шлаком)	1,9	75	-	20	5

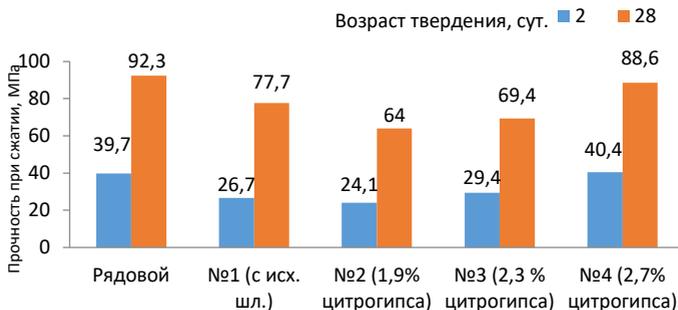


Рис. 4 Зависимость прочности цемента от количества добавки-стабилизатора (цитрогипса)

Прочность при сжатии полученных цементов определялась в малых образцах с размером ребра 1,41 см в тесте состава 1:0 с водоцементным отношением 0,27. Результаты определения прочности цементов представлены на рис.4.

Полученные результаты показали, что при использовании цитрогипса в качестве добавки-стабилизатора шлака возможно повышение прочностных характеристик цемента. Причём наблюдается зависимость увеличения прочности цемента с увеличением количества вводимой добавки. Наилучший эффект был получен при использовании цитрогипса в количестве 2,7% (от массы цемента). Прочностные показатели данного цемента на 28 сутки твердения составили 88,6 МПа,

что на 12% больше прочности цемента с исходным нестабилизированным шлаком, равной 77,7 МПа.

В результате проведенных исследований установлена возможность стабилизации гидравлически активных белитовых фаз в сталеплавильном шлаке. При использовании стабилизированного шлака в качестве активной минеральной добавки будет обеспечено повышение прочности при сжатии получаемого цемента по сравнению с использованием исходного нестабилизированного шлака.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В. С., Агеева А. В., Иванов М. С. Гранулированные шлаки в производстве композиционных вяжущих // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2011. № 3. С. 29 - 32.

2. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента. Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 126 с.

3. Тейлор Х. Химия цемента: пер с англ. М.: Изд-во Мир, 1996. 560 с.

4. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.В. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Изд-во Высшая школа, 1988. 400 с.

5. Дёмин Б.Л. Технические решения по переработке самораспадающихся шлаков // Черная металлургия: Бюллетень научно-технической информации. 2012. № 12. С. 63-70.

6. Pontikes Y., Jones P.T., Geysen D., Blanpain B. Options to prevent dicalcium silicate driven disintegration of stainless steel slags // Arch. Met. Mat. 2010. Vol. 55. Pp. 1169-1172.

Федоров А.С., Рогожникова О.С.

*Научный руководитель: Коновалов В.М., канд. техн. наук, доц
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ

Основная задача на сегодняшний день – это экономия топлива и энергетических ресурсов. Особенно это касается таких энергоемких отраслей как металлургия и цементная промышленность.

База информационных технологий расчета и оптимизации процессов получения клинкера помогла выявить способы улучшения производства – оптимизации и интенсификации процессов цементной технологии.

Данные процессы можно условно разделить на две группы:

1. Энергосбережение можно получить за счет изменения условий теплопередачи, управления процессом минералообразования и эффективной работы помольного оборудования.

2. Энергосбережение за счет состава сырья вяжущего, а также снижение доли клинкера в производстве смешанных цементов.

Эффективность второй группы процессов обеспечивается получением высокоактивных клинкеров с использованием минерализующих добавок. Влияние минерализаторов на процессы спекания и формирования клинкерных фаз достаточно хорошо изучены [3,4]. Однако их применение сопряжено с изменением технологии приготовления сырьевых композиций, а наличие в составе минеральных добавок фтора, хлора и других легко возгоняемых элементов ограничивается требованиями по защите окружающей среды.

Особый интерес представляет первая группа процессов с возможностью одним из способов управления процессом минералообразования путем термомодифицирования сырьевой смеси [1,2]. На кафедре ТЦКМ в Бгту им. В. Г. Шухова были проведены исследования по термомодифицированию портландцементной сырьевой смеси, которые показали, что клинкеры, полученные из термомодифицированных сырьевых смесей, отличаются повышенным содержанием алитовой фазы, а цементы на их основе имеют повышенную прочность [1]. По эффективности приемы дискретного

термического воздействия на сырьевые смеси приближаются к эффективности использования минерализаторов.

Исследования, выполнялись на сырьевых компонентах ООО «Аккерман цемент», Химический состав которых и состав сырьевых смесей приведен в (таблице 1). Вещественный состав сырьевых смесей представлен в (таблице 2)

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов, %

Материал	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	SO ₃	п.п.п.
Известняк	0,84	53,76	0,1	0,12	0,6	0,0	0,0	42,99
Глина	49,68	7,84	1,7	5,98	3,76	2,13	0,2	13,04
Шлак, доменный	38,14	39,03	7,75	2,96	4,4	0,76	1,42	2,36
Шлак ЭСПЦ	18,97	28,32	4,03	30,91	11,68	0,08	0,570	3,92
Сырьевая смесь 2, шлак	15,90	47,21	3,20	3,06	3,15	0,18	0,78	27,62
Сырьевая смесь 3, глина	14,25	43,90	3,50	3,41	2,46	0,3	0,00	34,74

В эксперименте планировалось полностью заменить природную глину на гранулированный шлак с целью снижения расхода топлива на обжиг клинкера

Таблица 2 – Вещественный состав сырьевых смесей

№ смеси	Известняк	Глина	Шлак доменный	Железистая добавка	Всего
№2 (глина)	61,99	0	33,32	4,68	100
№3 (шлак)	72,09	22,61	2,8	2,5	100

Обжиг проводился в силитовых печах при температуре 1450 °С с эндотермической выдержкой 30 минут. Для моделирования процесса предварительного обжига части сырьевых смесей (30%) обжигались при температуре 1200 °С. После проведения предварительного обжига их возвращали обратно в оставшуюся смесь, смешивали и проводили окончательный обжиг при температуре 1450 °С.

Полученные клинкеры подвергались микроскопическому, рентгенофазовому анализу, а опытные цементы исследовались на прочность при сжатии – (таблица 3).

Таблица 3 – Прочность опытных цементов при сжатии, МПа

№ Цементов	Прочность при сжатии, Мпа в возрасте, сут.	
	2	28
1. См 2 (шлаке контр)	20,7	55,7
2. См. 3(глина контр)	25,3	65,1
3. См. 2 (шлак с предв.обж.)	29,9	82,1
4. См. 3 (глина(с предв обж.)	20,5	76,3

Испытания на прочность показали, что цементы с использованием природной глины, обожженные традиционным способом (№2), показали более высокую активность как в ранние, так и поздние сроки по сравнению с цементами, полученными из шлаковых смесей. (№1).

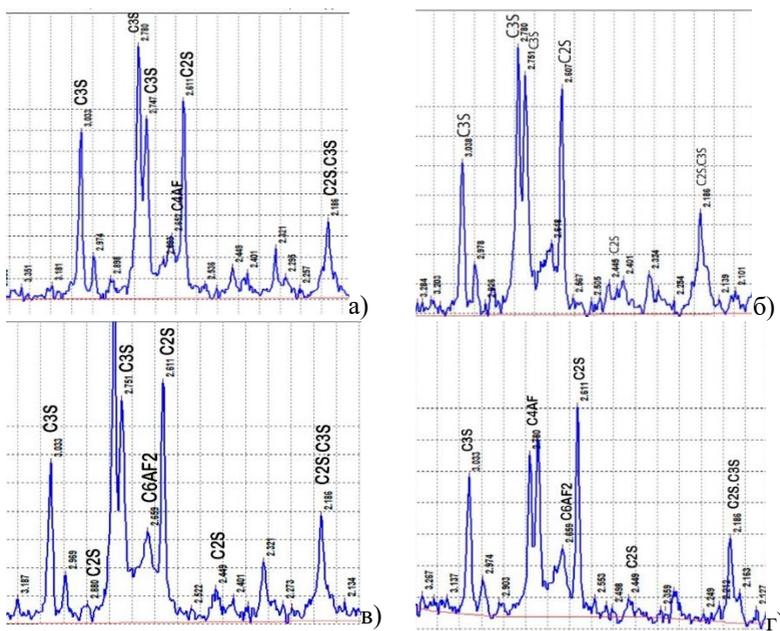


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов обжига смесей при 1450 °С: а) Смесь 2(шлак контрольная); б) Смесь 2 (шлак с предв. обжигом); в) Смесь 3 (глина контрольная); г) Смесь 3 (глина с предв. обжигом)

Цементы, полученные из клинкеров обжигом термомодифицированных смесей с использованием шлаков, напротив, значительно увеличили прочность во все сроки твердения.

Полученные клинкеры идентичны по фазовому составу и представлены основными клинкерными фазами. Наблюдается некоторое отличие в составе промежуточного вещества. В клинкерах, с использованием шлака в сырье кристаллизуются алюмоферриты преимущественно обогащенные оксидом железа, и плохо выкристаллизовавшимся алюминатом кальция. Вероятно, это связано с запоздалым участием глинозема из шлаковых минералов в процессах минералообразования.

Дифрактограммы клинкеров из термомодифицированных смесей с использованием глины и доменного шлака отличаются пониженными интенсивностями основных клинкерных фаз.

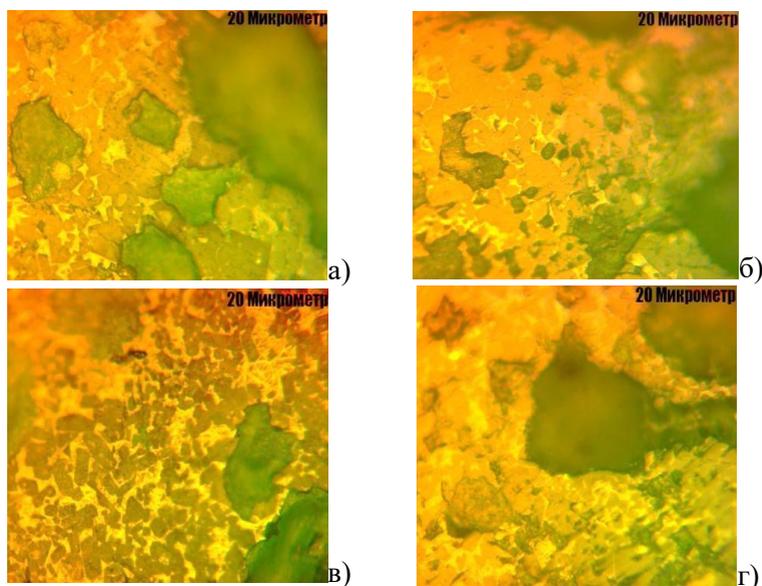


Рис. 2. Микрофотографии клинкеров - а) со шлаком (контрольный), б) со шлаком (с предв. обж.), в) на глине (контрольный), г) на глине (с предв. обж.)

Микроскопические исследования аншлифов опытных клинкеров из термомодифицированных смесей выявили несовершенство кристаллизации силикатных фаз. Кристаллы алита отличались более

крупной кристаллизацией и наличием большого количества сrostков (рисунок 2).

Предварительный обжиг обеих смесей не ухудшил процесс минералообразования, и позволил получить клинкеры с высокой гидравлической активностью. Результаты работы показывают высокую эффективность метода термической модификации, которая может быть реализована на вращающихся печах путем установки пересыпного лопастного теплообменника [1]. А замена глинистого компонента техногенным продуктом обеспечивает к тому же значительную экономию топлива по расходам тепла на декарбонизацию и с отходящими газами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коновалов В.М., Перескок С.А., Акуликина М.А. Термомодифицирование портландцементной сырьевой смеси//Цемент. – 2009.№5. С. 102-105
2. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент, МХТИ им. Д.И. Менделеева - Москва, Стройиздат, 1993. - 328 с.
3. Лугинина И.Г. Механизм действия минерализаторов и клинкерообразование цементной сырьевой смеси: Конспект лекций для студентов спец. 0806. - Москва: МИСИ: БТИСМ, 1978. - 74 с.
4. Таймасов Б.Т. Технология производства портландцемента: Учебное пособие. – Издательство ЮКГУ, 2003. – 297с.

УДК 666.94.052.6

Фролова А.Ю., Дреер Ю.И., Бахмутова Е.В.

*Научный руководитель: Новоселов А.Г., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ИЗВЕСТНЯКА НА ГИДРАТАЦИЮ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Основным решением энерго- и ресурсосбережения в строительной отрасли является снижение содержания клинкера в цементе с использованием минеральных добавок. Это позволяет снизить выбросы CO₂ в атмосферу и конечную стоимость цемента для потребителей [1].

Портландцемент с добавлением известняка является одним из наиболее часто используемых видов цемента. Минеральные добавки взаимодействуют с основными фазами клинкера при гидратации и упрочнении цемента, в некоторой степени заменяют клинкер, изменяя при этом свойства цементного камня [2, 3].

Известняк в качестве дополнительного компонента обычно размалывается вместе с клинкером и имеет меньшую твердость, чем портландцементный клинкер, поэтому он накапливается в виде мелкой фракции [4]. В определенных пределах эти тонкие частицы известняка могут увеличивать плотность структуры и, следовательно, повысить удобоукладываемость и прочность бетона. Но оптимизация плотности структуры – это сложный процесс, который зависит, среди прочего, от таких параметров, как тонкость помола цемента и количество молотого известняка [5].

В этой связи все большую актуальность приобретает изучение цементных композитов на основе известняка в зависимости от его гранулометрического состава и количества.

Твердение портландцемента, т. е. его последовательное превращение после смешивания с водой (затворения) в начале в пластичное тесто, затем потеря тестом пластичности (схватывание) и его последующее твердение (формирование искусственного камня) является сложным и многостадийным физико-химическим процессом, основанным на химическом взаимодействии фазовых составляющих цемента и воды (гидратации цемента) [6].

Для приготовления цементных композиций использовались следующие сырьевые компоненты: Старооскольский портландцементный клинкер и известняк Михайловского карьера Свердловской области.

На первом этапе данного исследования был осуществлен совместный помол клинкера и известняка, вводимого в цемент в количестве 20 и 35%, до удельной поверхности 400 м²/кг. В качестве контрольного цемента – бездобавочный цемент.

В результате получены кривые помола (рисунок 1), на которых видно, что цемент с наибольшей добавкой известняка достигает требуемой величины удельной поверхности за гораздо меньшее время, чем клинкер без добавки. Поэтому можно судить о том, что совместный помол приводит к быстрому переизмельчению известняка и недостаточному измельчению клинкера. То есть с увеличением количества вводимого известняка удельная поверхность клинкера в цементе будет уменьшаться, а известняка – увеличиваться.

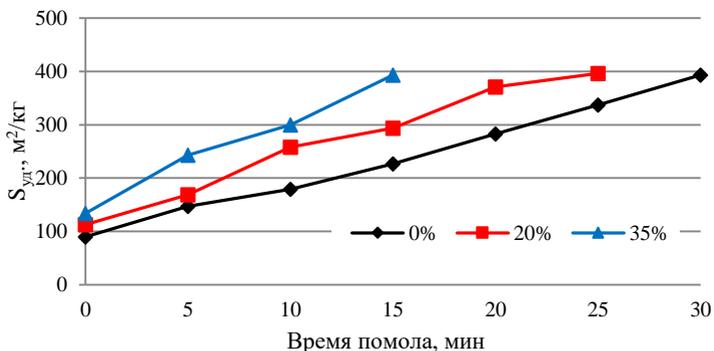


Рис.1. Размолоспособность цемента в зависимости от количества известняка

На (рисунке 2) представлены рентгенограммы образцов цемента, полученного в результате совместного помола клинкера и известняка, в возрасте 28 суток твердения. Гидратированные образцы состоят из следующих минералов: сульфатный этtringит, портландит, гидросиликаты кальция, которые придают прочность цементному камню. В составе цемента с добавлением известняка идентифицируются, помимо основных минералов, еще и гидрокарбоалюминат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и карбонат кальция.

С учетом того, что в цементах содержатся фракции компонентов различного размера, то для контроля гранулометрического состава клинкера и известняка осуществлялся отдельный помол.

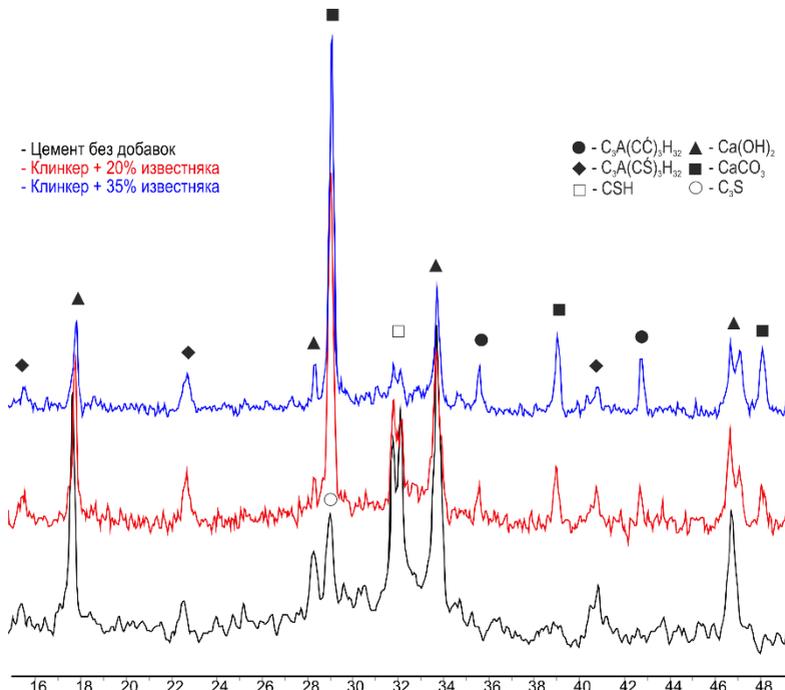


Рис. 2 Продукты гидратации цемента совместного помола в возрасте 28 суток

Для рассмотрения влияния тонкости помола компонентов цементной шихты на их реакционную способность и состав продуктов гидратации был осуществлен отдельный помол известняка и клинкера с их дальнейшим усреднением. Удельная поверхность известняка оставалась неизменной и составляла около $600 \text{ м}^2/\text{кг}$. Помол клинкера осуществлялся до удельной поверхности 200, 300 и $400 \text{ м}^2/\text{кг}$. Высокая удельная поверхность известняка обусловлена возможным повышением его реакционной способности. Разная удельная поверхность клинкера предполагает взаимодействие компонентов на всех этапах гидратации цемента.

На (рисунке 3) отображены рентгенограммы продуктов гидратации цемента, полученного в результате отдельного помола клинкера и известняка. По результатам рентгенофазового анализа в составе идентифицируются основные минералы так же, как и в случае совместного помола цемента, новых соединений не обнаружено. Как и следовало ожидать, при увеличении удельной поверхности клинкера увеличивается интенсивность дифракционных отражений портландита.

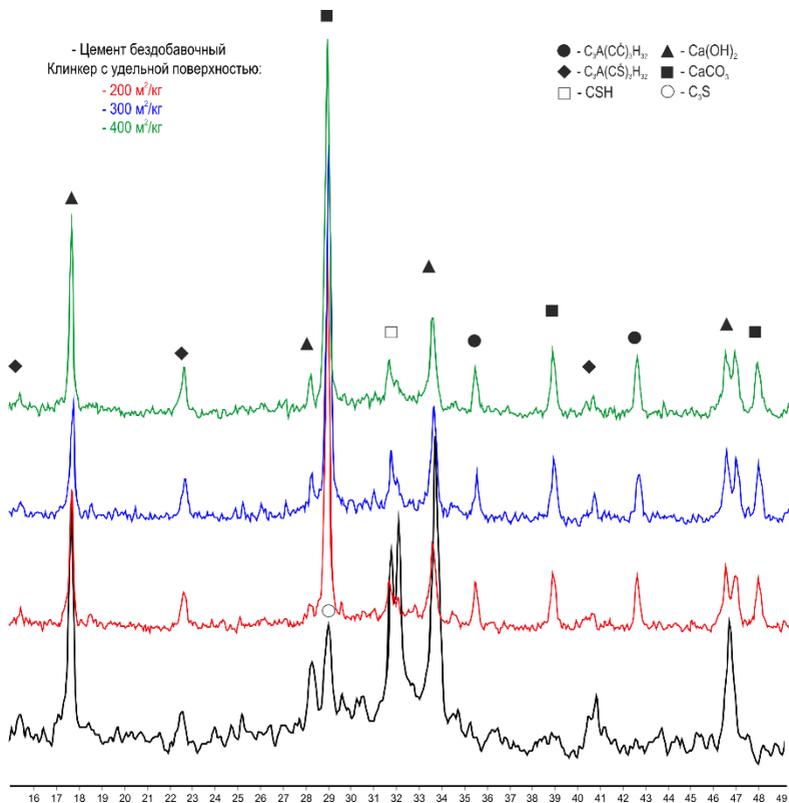


Рис. 3 Продукты гидратации цемента раздельного помола в возрасте 28 суток

По результатам исследований можно утверждать, что использование известняка в качестве добавки к цементу способствует образованию новых соединений при гидратации, а именно карбонатного этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. При увеличении содержания известняка в цементе происходит увеличение количества карбонатного этtringита в продуктах гидратации. Способ помола цемента не оказывает существенного влияния на образование данного соединения, но способствует более быстрой гидратации клинкерных минералов, за счет увеличения удельной поверхности измельченного клинкера, а, следовательно, его реакционной способности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Суханова Е. В., Герасимова Е. С. Снижение выбросов CO₂ при производстве цемента [Электронный ресурс]: Статья. –Строительный сайт. – Режим доступа: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/63780> (дата обращения: 28.04.2022).
2. Классен В. К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций: учеб. пособие // Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. 308 с.
3. Штарк Йохен, ВихтБернд. Цемент и известь / Пер. с нем. – А. Тулаганова. Подред. П. Кривенко. Киев, 2008. 480 с.
4. Сатыбалдиев А. К., Ивчин Д. С. Влияние минеральных добавок на свойства портландцемента. // Молодой ученый. 2020. № 4 (294). С. 11-14.
5. Малова Е. Ю. Композиционные портландцементы с карбонатсодержащими добавками и бетоны на их основе: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»: дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук/ Елена Юрьевна Малова; Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова. - Барнаул, 2015. 182 с.
6. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов // М.: Высшая школа. 1980. С. 472.

УДК 666.942.82

Хлебунов Д.В., Крапивин С.Н.

Научный руководитель: Ковалев С.В., ст. преп.

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия*

ВЛИЯНИЕ ВВОДА МИНЕРАЛИЗАТОРА 2C2S·CaF₂ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПОЯВЛЕНИЯ КЛИНКЕРНОГО РАСПЛАВА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА

В настоящее время производство белого цемента ограничено из-за высокой себестоимости его получения. Это объясняется в необходимости использования не только чистого сырья, которое находится в ограниченном количестве, но и из-за высокого расхода топлива, вследствие того, что в сырьевой муке находится малое количество плавней (Al₂O₃ и Fe₂O₃).

Кафедрой ТЦКМ был предложен способ интенсификации процесса обжига клинкера белого цемента путем ввода минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ [1-3]. Температура появления клинкерного расплава при вводе данного минерализатора не была изучена. Поэтому целью данной работы является определение температуры появления расплава при введении минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$.

Характеристика сырьевых материалов и методов исследования. Для достижения поставленной цели использовался мел Белгородского месторождения и каолин месторождения Журавлиного Лога. Из данных компонентов была составлена смесь для получения белого цемента (таблица 1).

Для моделирования циркуляции солей щелочных металлов вводился реактив квалификации «хч» Na_2CO_3 до его содержания в клинкере в количестве 1,2% R_2O в пересчете на Na_2O . Минерализатор $2C_2S \cdot CaF_2$ синтезировали из чистых реактивов $CaCO_3$, SiO_2 и CaF_2 при $980^\circ C$ в лабораторной печи с выдержкой 2 часа. Фазовый состав минерализатора представлен на (рисунок 1).

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов и смеси на их основе

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	ППП	Прочее
Мел	1,86	0,38	0,14	54,74	0,23	0,08	42,4	0,17
Каолин	53,1	33,6	0,61	0,28	-	0,88	10,8	0,31
Сырьевая смесь	12,5	7,27	0,24	43,59	0,18	0,26	35,95	-
Клинкер	19,52	11,35	0,37	68,06	0,28	0,41	-	-

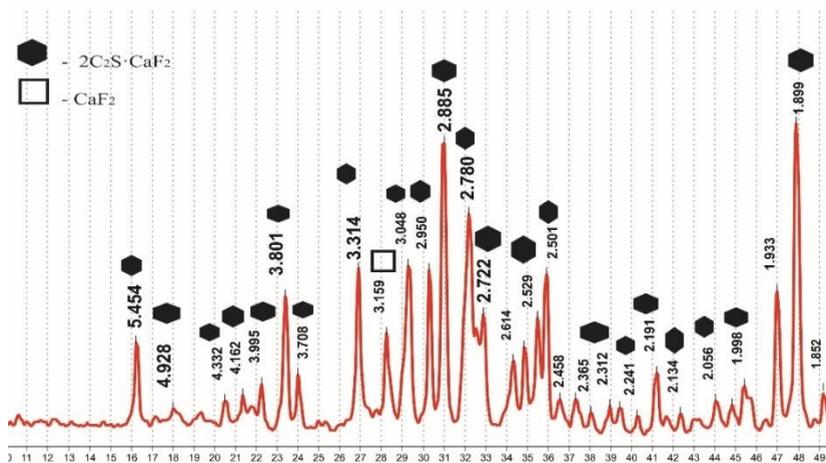


Рис. 1 Рентгенограмма минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$

Минерализатор вводили в сырьевую смесь в количестве 8,11%, что соответствует 1,5% в пересчете на CaF_2 . В результате были получены составы для исследования (таблица 2)

Температуру появления расплава исследовали с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F1 со скоростью нагрева $25^\circ C/10$ мин, в атмосфере аргона.

Таблица 2 – Составы из сырьевой смеси

№ п/п	Состав
1	Б/Д состав
2	Состав с 1,2% R_2O
3	Состав с 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$
4	Состав с 1,2% R_2O + 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$

По полученным данным на ДТА были построены графики, представленные на (рисунке 1).

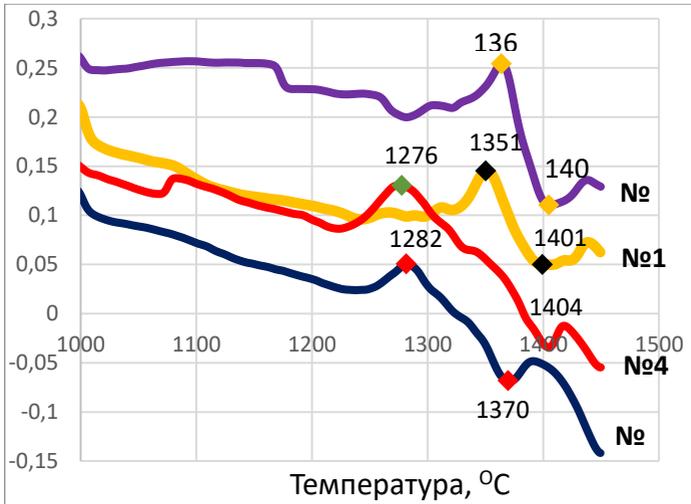


Рис. 1 Влияние традиционного ввода минерализатора на появление клинкерного расплава: №1 – Б/Д состав; №2 – Б/Д состав с 1,2% R_2O ; №3 – Состав с 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$; №4 – Состав с 1,2% R_2O + 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$.

Температуры экзотермических пиков 1364°C (состав №3), 1351°C (состав №1), 1276°C (состав №4) и 1282°C (состав №2) можно отнести к процессам образования белита. Эндотермические эффекты с температурами 1406°C (состав №3), 1401°C (состав №1), 1404°C (состав №4) и 1370°C (состав №2) можно отнести к процессам образования расплава.

Проанализировав данный график и сравнив бездобавочный состав с составом, в который был добавлен минерализатор можно сказать, что его введение практически не изменяет температуру образования расплава и температуру синтеза белита. А вот в присутствии щелочи процесс образования белита уменьшается примерно на 80°C. Расплав так же начинает появляться несколько раньше.

Таблица 3 – Температуры появления тепловых эффектов образования белита и расплава

	Температура образования белита	Температура образования расплава
Состав №1 (Б/Д)	1351	1401
Состав №2 (Б/Д с 1,2% R ₂ O)	1282	1370
Состав №3 (8,11% 2C ₂ S·CaF ₂)	1364	1406
Состав №4 (1,2% R ₂ O + 8,11% 2C ₂ S·CaF ₂)	1276	1404

1. Традиционный ввод минерализатора 2C₂S·CaF₂ в сырьевую смесь для получения белого клинкера не влияет на температуру появления расплава в интервале температур до 1450°C.

2. Экзотермический эффект формирования белита при традиционном вводе минерализатора в условиях циркуляции и накопления солей щелочных металлов смещается в область более низких температур с 1351°C до 1276°C.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2633620 Российская Федерация, МПК C04B 7/42; C04B 7/06. Способ интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера минерализаторами (варианты) / Мишин Д. А., Ковалев С. В., Чекулаев В. Г.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский Государственный технологический университет им. В. Г. Шухова» - опубл. 16.10.2017, Бюл. № 29.

2. Мишин Д.А., Ковалев С.В., Чекулаев В.Г. Причина снижения эффективности действия минерализаторов обжига портландцементного клинкера // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. №5, С. 161-166.

3. Пат. 2752767 Российская Федерация, МПК C04B 7/421; C04B 7/44. Способ получения клинкера белого цемента / Мишин Д. А., Ковалев С.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Белгородский Государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» - опубл. 03.08.2021, Бюл. № 22.