

УДК 691541

**Зарезнов Д.А.** – аспирант

E-mail: [zareznov.amex@mail.ru](mailto:zareznov.amex@mail.ru)

**Сагдиев Р.Р.** – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: [ruslan-kgasu@yandex.ru](mailto:ruslan-kgasu@yandex.ru)

**Шелихов Н.С.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: [shelihov@kgasu.ru](mailto:shelihov@kgasu.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

## **Низкообжиговые гидравлические вяжущие с добавками минерализаторами**

### **Аннотация**

*Постановка задачи.* Цель исследования выявить возможность повышения физико-механических показателей низкообжиговых гидравлических вяжущих при помощи добавок минерализаторов.

*Результаты.* Основные результаты исследования состоят в определении наиболее эффективных добавок минерализаторов интенсифицирующих процесс обжига вяжущих.

*Выводы.* Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в установлении возможности повышения технических показателей низкообжиговых гидравлических вяжущих добавками минерализаторами, что позволит частично заменить более дорогостоящий портландцемент в строительстве.

**Ключевые слова:** романцемент, минерализаторы, обжиг, карбонатно-глинистое сырье, гидравлические вяжущие.

### **Введение**

Проблема вяжущих гидравлических веществ в строительстве обусловлена высокой стоимостью цемента, несмотря на их высокие характеристики, а также ограниченностью сырьевой базы. Для снижения стоимости производства гидравлических вяжущих и вовлечения ранее непригодной сырьевой базы можно использовать низкообжиговые гидравлические вяжущие. Основное достоинство этих вяжущих невысокая температура обжига, благодаря которой расходуется меньше топлива при обжиге и возможность применять доломитизированное карбонатно-глинистое сырье – непригодное для производства цемента. Несмотря на все достоинства низкообжиговых гидравлических вяжущих они были забыты с появлением более прочного портландцемента. В настоящее время низкообжиговые гидравлические вяжущие производятся ограниченным объемом в основном для реставрационных работ [1, 2].

Развитие индустрии строительных материалов привело к появлению новых технологий и методов позволяющих регулировать свойства материалов в нужном направлении и теперь могут найтись области для применения низкообжиговых гидравлических вяжущих.

Если рассмотреть возможные пути улучшения низкообжиговых гидравлических вяжущих, то можно выделить три наиболее важных направления:

1. Модификация низкообжиговых гидравлических вяжущих на уровне обжига [3, 4];
2. Модификация низкообжиговых гидравлических вяжущих на уровне помола [5];
3. Модификация низкообжиговых гидравлических вяжущих на уровне применения.

В данной работе будет рассмотрено только модификация низкообжиговых гидравлических вяжущих на уровне обжига.

### **Модификация низкообжиговых гидравлических вяжущих на уровне обжига**

Наиболее эффективным способом интенсификации физико-химических процессов в печи является применение минерализаторов. Роль минерализаторов сводится к ускорению твердофазных реакций, снижению температуры появления жидкой фазы и улучшению ее свойств. Минерализаторами называют вещества, которые активно участвуют в образовании минералов и сами частично входят в их состав.

Впервые понятие «минерализатор» было введено Сент-Клер де Виллем и Мишель Леви, они стали называть минерализаторами ускорители реакций в геохимических и физико-химических процессах. Затем определение «минерализатор» было применено М. М. Хрущевым при описании синтезов искусственных минералов.

Согласно определению А. С. Гинзберга под минерализатором следует понимать «небольшие количественные добавки», независимо от их фазового состояния, которые не входят в конечном счете в состав синтезируемого тела, а только своим присутствием, действуя физически или химически, участвуя в ряде промежуточных реакций, способствуют протеканию физико-химического процесса в обычных условиях в ограниченном температурном интервале».

По В. Эйтелю и В. Вейлю, действие минерализаторов, в основном, сводится, в частности по отношению к твердым фазам, к нарушению молекулярного химического равновесия, образованию «аддиционных» соединений, дающих подвижные комплексные ионы, и к воздействию на поверхностное натяжение, благодаря чему уменьшается прочность пространственной решетки и облегчается реакция между твердыми фазами.

Р. Барта насчитывает 15 различных способов воздействия минерализаторов на реакции между твердыми веществами и делит все минерализаторы на три большие группы:

1. Минерализаторы, влияющие на образование центров кристаллизации;
2. Минерализаторы, влияющие на скорость кристаллизации;
3. Минерализаторы, влияющие на кристаллические решетки и соответственно на свойства кристаллических тел (в том числе так называемые поверхностные, структурные и диффузионные минерализаторы).

Действие минерализаторов схематично можно представить в виде двух кривых, характеризующих протекание процесса при определенном температурном режиме (рис. 1).



Рис. 1. Характер кривых кинетики процесса минералообразования:  
1 – с минерализаторами; 2 – без применения минерализаторов

Рассматривая вопросы, связанные с ходом реакций минералообразования при обжиге, в первую очередь необходимо учитывать те главнейшие факторы, которые существенно влияют на скорость протекания этих реакций. Сюда относятся:

1. Химический и гранулометрический составы реагирующих веществ;
2. Удельная поверхность компонентов, состояние кристаллической решетки, реакционная активность реагирующих веществ;
3. Температуры, при которых протекают реакции.

Введение минерализатора в сырьевую смесь может, не вызывая плавления, привести к возникновению или изменению состава твердых растворов в ней. Это вызывает, например, при образовании твердых растворов внедрения и вычитания (рис. 2) существенное разрушение кристаллических решеток [Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высш. школа, 1980. 472 с].

### Наиболее изученные минерализаторы

Поскольку изучение действия минерализаторов осуществлялось на портландцементе их эффективность по отношению к низкообжиговым гидравлическим вяжущим может быть оценена с некоторыми допущениями. Низкообжиговые

гидравлические вяжущие производят обжигом ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) сырья, которое также используется в производстве портландцемента. Приведенные в данной работе минерализаторы вводились в количестве 0-5 %, а сырьевые смеси обжигались при температуре  $1200\text{-}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

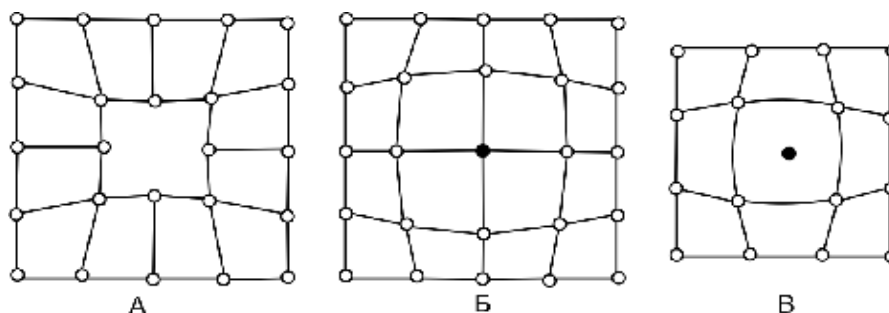


Рис. 2. Искаженные кристаллические решетки при образовании твердых растворов:  
А – вычитания, Б – замещения, В – внедрения

### Плавиновый шпат

Влияние плавинового шпата на спекание клинкера и производительность печей исследовали многие авторы: И. Сатарина, Б.В. Волконского, П.Ф. Коновалова, С.Д. Макашева, С.Д. Огорокова и др. Было установлено, что при введении 0,5-1 %  $\text{CaF}_2$  ускоряются все стадии процесса обжига: раньше начинается и быстрее проходит декарбонизация известняка, быстрее протекают реакции белитового и алитового периода, повышается прочность до 5 %. Введение примерно 1 % плавинового шпата в сырьевую смесь заводов, работающих на трудно-спекаемом сырье, позволяет повысить производительность печей на 5-10 % и одновременно уменьшить удельный расход топлива. Современное исследование авторов А.В. Черкасова, Д.А. Мишина, С.А. Перескока также показывает увеличение производительности печей на 3 %, при сохранении качества вяжущего [6].

### Кремнефтористый натрий

При введении  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  производительность печи возрастает примерно на 7,5 %, одновременно на 3 % сокращается удельный расход топлива, активность клинкера при этом повысилась с 52 до 66 МПа (по данным Н.В. Шахматова и Н.Н. Николайчика).

Опыты по применению кремнефтористого натрия в качестве минерализатора при обжиге белого цемента были проведены С.А. Грачьяном, С.А. Заруцким, А.И. Степановой и др. При этих опытах было отмечено, что производительность печи возросла на 10 %, а уде удельный расход топлива снизился на 2,5 %. Улучшилось качество клинкера, что отразилось на снижении содержания свободной извести в клинкере с 3 до 1 % и в повышении коэффициента белизны с 78 до 81 %.

### Различные химические соединения

С.Д. Огороковым, С.Л. Голынюк-Вольфсон и др. была проведена большая работа по изысканию новых минерализаторов для обжига клинкера.

Ими были изучены пять классов химических соединений: хлориды, карбонаты, фосфаты, нитраты и сульфаты, а также окислы металлов. В каждом из этих классов исследовались соответствующие соли восьми металлов: натрия, калия, магния, кальция, бария, цинка, алюминия и железа.

Минерализующее действие изученных соединений, если сравнить его с минерализующим действием фтористого кальция, неодинаково и весьма сильно зависит от температуры обжига: как правило, при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  у изученных солей оно меньше, чем у  $\text{CaF}_2$ ; наоборот, при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  для многих солей оно выше, чем у  $\text{CaF}_2$ .

Из пяти исследованных групп солей наименее эффективны хлориды; среди них нет ни одной соли, которая превосходила бы фтористый кальций. На второе место должны быть поставлены карбонаты, но они также уступают фтористому кальцию.

На третьем и четвертом местах располагаются фосфаты и нитраты, среди которых имеются соли, более эффективные, чем  $\text{CaF}_2$  (соли цинка, алюминия и железа).

Наибольшим минерализующим действием характеризуются сульфаты. Они все, за исключением сульфатов бария и кальция, по эффективности превосходят фтористый кальций (сульфат кальция близок к  $\text{CaF}_2$ ).

Из восьми изученных катионов наиболее эффективны цинк, железо (двух- и трехвалентное) и алюминий; наименее – барий.

#### **Апатит**

Лабораторными исследованиями в институте Гипроцемент было установлено минерализующее действие апатита  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$

С добавкой апатита пористость материала увеличивается на 6 %, средний минералогический состав изменяется следующим образом: содержания алита увеличивается на 2 %, а содержание белита снижается на 3 %.

Данные свидетельствуют о более полной кристаллизации клинкерных минералов, полученных при обжиге материала с апатитом. Качество цемента из клинкера, полученного при обжиге с минерализатором, практически не отличается от цемента из клинкера обычного обжига.

#### **Гипс**

По сообщению Ю.В. Терлыга и В. Блонокой, введение гипса, может улучшить образование обмазки на футеровке печи.

Было установлено, что эта добавка оказывает минерализующее действие, в связи с чем гипс как минерализатор начали систематически.

Введение гипса (в количестве 0,6-0,8 % по серному ангидриду), подаваемого в сырьевые мельницы через тарельчатые питатели, позволило значительно улучшить состояние обмазки на футеровке, повысило ее стойкость. Стойкость футеровки на печах возросла до 120 суток. Производительность печей повысилась с 19,5 до 20,6 т/ч.

Минералогический состав клинкера изменился: при обычной сырьевой смеси клинкер содержал алита 58 %, белита 12 %, промежуточного вещества 30 % и свободной извести 0,1 %, тогда как при добавке гипса, соответствующей содержанию 0,8 % серного ангидрида в сырьевой смеси, клинкер состоял из 61 % алита, 7 % белита, 32 % промежуточного вещества при полном отсутствии свободной извести.

Улучшилась и структура клинкера. Вместо алита и белита неправильной формы алит кристаллизуется в виде шестигранных призм. При этом преобладают зерна с четкой кристаллизацией, тогда как зерна белита имеют округлую форму. Качество цемента при этой добавке также повысилось.

#### **Хлористый натрий**

М.Н. Розов, Б.Н. Нудельмап и И.Т. Уварова с учетом опыта исследования роли различных соединений в диссоциации карбоната кальция провели вместе с работниками института АзНИИЦемент на Беговатском и Чимкентском заводах эксперименты. Изучалось влияние добавки 0,7-1 %  $\text{NaCl}$  (к сухой сырьевой смеси). Было установлено: что она ускоряет диссоциацию карбоната а большей степени, чем все изученные ими ранее соединения. На обоих заводах было отмечено повышение производительности печей на 6-7 %.

Так, величина потери при прокаливании материала, отобранного из люка в зоне диссоциации карбоната кальция, составлявшая до введения добавки 29 %, а при добавке  $\text{NaCl}$  – 14 %.

Минеральный состав клинкера во время указанных испытаний, а также результаты физико-механических испытаний цемента, полученного при добавке  $\text{NaCl}$  в данной работе недостаточны для оценки качества цемента по отношению к бездобавочному.

#### **Медеплавильные шлаки**

На одном из цементных заводов в порядке опыта в качестве минерализатора были использованы медные шлаки медеплавильного завода. Полученные клинкеры с добавкой

медеплавильного шлака при исследовании их структуры показали лучшую кристаллизацию, чем клинкер без этой добавки.

Наилучший результат был получен при обжиге смеси с 3 % медеплавильного шлака. При исследовании структуры клинкера было установлено, что форма кристаллов алита хорошо развита и они имеют правильные кристаллографические очертания.

Минералогический состав клинкера при добавлении 3 % медеплавильного шлака в сравнении с клинкером изменился следующим образом: содержание алита увеличилось с 41 до 52 %, а содержание белита уменьшилось с 30 до 27 %.

### **Фосфогипс**

Известно что для интенсификации процесса обжига цементного клинкера можно применять фосфогипс. В присутствии фосфогипса цементы имели повышенную активность нормальные сроки схватывания и легче размалывались. Увеличение прочности портландцемента в возрасте составило: 7 суток 14 %, 28 суток 19 %. Также было отмечено увеличение производительности мельниц<sup>1</sup>.

### **Барит**

Л.Н. Грикевичем было установлено влияние барита на минералообразование при обжиге портландцементного клинкера.  $BaSO_4$  диссоциирует при температуре 1510 °С, но в смеси к кислотными окислами начинает взаимодействовать уже при температуре 1100-1200 °С. При наличии восстановительной среды разлагается при температуре 772 °С. Присутствуя даже в небольших количествах барит значительно ускоряет процесс связывания извести, снижает температуру протекания твердофазовых реакций. Было установлено что окисью бария насыщается не только белит, но он также входит в состав алюмоферритной части клинкера. Барий содержащий клинкер отличался высокой активностью при низком (35-45 %) содержании алита, прочность в возрасте 28 суток достигала 61 МПа.

В работах И.Н. Новоселовой проведены обширные исследования влияния барита на портландцементы. Получены следующие результаты: разработана энерго- и ресурсосберегающая технология производства цемента при температуре 1200 °С, добавка баритового отхода приводит к формированию двухкальциевого силиката в  $\beta$  и  $\alpha'$  модификациях, происходит уменьшение микротвердости основных клинкерных фаз, повышение активности цемента в возрасте 3 суток на 18-35 %, в 28 суток на 10-15 % [7, 8].

### **Фторид лития**

В исследовании возможности получения алитового клинкера при температуре ниже 1200 °С Т.А. Коледаевой изучена возможность применения LiF для снижения температуры обжига клинкера. Установлено следующее: гидравлическая активность синтезированного LiF-содержащего клинкера оказалась значительно ниже, чем у заводского портландцемента на протяжении всего интервала твердения, для повышения прочности необходимо кратковременное низкотемпературное легирование которое позволяет повысить активность обожжённого при 1100 °С клинкера в 1,5 раза и довести до 70-80 % прочности заводского цемента, ввиду низкой температуры обжига синтезированный клинкер представляет собой рыхлый, слабо спечённый, легко размалываемый материал, что позволит сэкономить до 30-40 % электроэнергии при помолу цемента. Экономия топлива в процессе обжига низкотемпературного клинкера составит 10-15 % [9, 10].

### **Заключение**

1. Обобщение полученных исследователями многочисленных данных позволяет в настоящее время значительно полнее представить эффективность применения минерализаторов. Изменения в процессе обжига и минералообразования, которые возникают в сырьевой смеси в присутствии некоторых соединений и веществ, ускоряющих

<sup>1</sup>Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности.

диссоциацию карбонатов, снижающих температуры твердофазовых реакций обеспечивают образование качественных гидравлических вяжущих веществ необходимых для строительства.

2. Однако механизм действия минерализаторов во время реакций минералообразования при обжиге весьма сложен и требует дальнейшего серьезного изучения.

3. Несмотря на то, что все данные приведены из работ по портландцементам, они будут актуальны и для низкообжиговых гидравлических вяжущих, т.к. некоторые минерализаторы взаимодействуют с двухкальциевым силикатом и алюмоферитами.

4. Целесообразно выбирать минерализаторы (или их смеси, 2-х или более) активно взаимодействующие с двухкальциевым силикатом, ускоряющими диссоциацию карбонатов.

### Список библиографических ссылок

1. Walker R. Pavi'a S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan // *Materials and Structures*. 2011. № 44. P. 1139–1150.
2. Sutherland R. *Chime Historic Concrete: The Background to Appraisal*. // Thomas Telford. 2013. P. 46–52.
3. Svinka V., Bidermanis L., Svinka R., Lindina L., Cimmers A., Timma I. Thermochemical Reactions of Clay Minerals for Production of Honeycomb Ceramics // *Scientific Journal of Riga Technical University «Material Science and Applied Chemistry»* 2011. Vol. 24. P. 56–60.
4. Tantawy M. Influence of Silicate Structure on the Low Temperature Synthesis of Belite Cement from Different Siliceous Raw Materials // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2015. № 3. P. 98–106
5. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р., Стоянов О. В., Яковлев Г. И. Differential thermal analysis of clays of different composition // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. № 5. С. 80–83.
6. Черкасов А. В., Мишин Д. А., Перескок С. А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи // *Технологии бетонов*. 2014. № 7. С 24–25.
7. Лугинина И. Г., Гребеник И. Н. Влияние баритового отхода на размалываемость клинкера с повышенным содержанием оксида магния // *Цемент и его применение*. 2012. № 1. С. 213–216.
8. Гребеник И. Н. Влияние отходов производства баритовых концентратов на структуру клинкера с повышенным содержанием оксида магния: сборник докладов Международной научно-практической конференции «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов» / Белгор. Гос. Технол. Ун-т. Белгород, 2010. С. 36–40.
9. Барбанягрэ В. Д., Коледаева Т. А. Низкотемпературный синтез портландцементного клинкера // *Цемент и его применение*. 2010. № 4. С. 111–114.
10. Коледаева Т. А., Барбанягрэ В. Д. Влияние LiF на низкотемпературный синтез портландцементного клинкера и активность цемента // *Техника и технология силикатов*. 2011. № 2. С. 20–25.

**Zareznov D.A.** – post-graduate student

E-mail: [zareznov.amex@mail.ru](mailto:zareznov.amex@mail.ru)

**Sagdiev R.R.** – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: [ruslan-kgasu@yandex.ru](mailto:ruslan-kgasu@yandex.ru)

**Shelikhov N.S.** – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: [shelihov@kgasu.ru](mailto:shelihov@kgasu.ru)

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

## Low-bending hydraulic binders with mineralizers

### Abstract

*Problem statement.* The purpose of the study is to identify the possibility of increasing the physico-mechanical characteristics of low-bake hydraulic binders with the help of mineralizer additives.

*Results.* The main results of the study are to determine the most effective mineralizer additives that intensify the burning process of binders.

*Conclusions.* The significance of the results obtained for the construction industry to establish the possibility of increasing the technical performance of low-bending hydraulic knitting additives with mineralizers, which will partially replace the more expensive Portland cement in construction.

**Keywords:** romantsement, mineralizers, calcination, carbonate-clay raw materials, hydraulic binders.

### References

1. Walker R. Pavi'a S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan // *Materials and Structures*. 2011. № 44. P. 1139–1150.
2. Sutherland R. *Chime Historic Concrete: The Background to Appraisal*. // Thomas Telford. 2013. P. 46–52.
3. Svinka V., Bidermanis L., Svinka R., Lindina L., Cimmers A., Timma I. Thermochemical Reactions of Clay Minerals for Production of Honeycomb Ceramics // *Scientific Journal of Riga Technical University «Material Science and Applied Chemistry»* 2011. Vol. 24. P. 56–60.
4. Tantawy M. Influence of Silicate Structure on the Low Temperature Synthesis of Belite Cement from Different Siliceous Raw Materials // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2015. № 3. P. 98–106.
5. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gayfullin A. R., Stoyanov O. V., Yakovlev G. I. Differential thermal analysis of clays of different composition // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. № 5. P. 80–83.
6. Cherkasov A. V., Mishin D. A., Pereskok S. A. Use of fluorspar to increase the productivity of cement rotary kiln // *Tekhnologii betonov*. 2014. № 7. P. 24–25.
7. Luginina I. G., Grebenik I. N. Influence of barite waste on the grinding of clinker with an increased content of magnesium oxide // *Tsement i ego primeneniye*. 2012. № 1. P. 213–216.
8. Grebenik I. N. Influence of production waste of barite concentrates on the structure of clinker with an increased content of magnesium oxide: the collection of reports of the International Scientific and practical conference «Scientific research, nanosystems and resource-saving technologies in the building materials industry» / Belgor. Gos. Tekhnol. Un-t. Belgorod, 2010. P. 36–40.
9. Barbanyagre V. D., Koledayeva T. A. Low-temperature synthesis of Portland cement clinker // *Tsement i ego primeneniye*. 2010. № 4. P. 111–114.
10. Koledayeva T. A., Barbanyagre V. D. Influence of LiF on low-temperature synthesis of Portland cement clinker and cement activity // *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. 2011. № 2. P. 20–25.