

На правах рукописи



Сазонова Наталья Александровна

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА**

05.17.11 – Технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Скрипникова Нелли Карповна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Лотов Василий Агафонович

доктор технических наук, профессор
Саркисов Юрий Сергеевич

Ведущая организация: ОАО «Сибирский химический комбинат»,
г. Томск

Защита состоится « 15 » июня 2010 г. в 14 ч 00 мин на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета

Автореферат разослан « » мая 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских
диссертаций Д 212.269.08



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В период мирового финансового кризиса гарантом интенсивного восстановления экономики России является дальнейшее развитие приоритетных отраслей промышленности, в число которых входит и производство цемента. Цемент является основным вяжущим материалом, без которого существование и развитие строительной индустрии невозможно. Для традиционной технологии производства цемента характерна длительность процесса клинкерообразования (около 130 мин); не совпадение термически активного состояния оксидов SiO_2 и CaO , что снижает их активное взаимодействие в зонах экзотермических реакций и спекания; образование недостаточного количества жидкой фазы и преимущественно твердофазовые реакции, что требует значительных энергетических затрат. Новым направлением развития технологии производства цемента является синтез клинкерных минералов в присутствии повышенного количества жидкой фазы.

Одним из направлений, существенно расширяющих технологические возможности процессов клинкерообразования, является применение нетрадиционных источников энергии – низкотемпературной плазмы, которая позволяет обеспечить высокую концентрацию энергии в небольших объемах, создать эффект «термоудара», интенсифицировать процессы плавления сырьевой смеси и реакции клинкерообразования. В данной области производились исследования В.И. Шубиным, И.Ю. Бурловым, Ю.А. Бурловым, Ю.Р. Кривобородовым и др. В настоящее время не в полной мере исследованы физико-химические процессы клинкерообразования, происходящие в условиях высококонцентрированных тепловых потоков; термодинамический анализ химических реакций при высоких температурах; физические основы формирования структуры клинкерных минералов при воздействии низкотемпературной плазмы на сырьевую смесь.

В связи с этим вопросы комплексных исследований плазмохимического способа производства цементного клинкера и физико-химических процессов, протекающих при этом, являются актуальными и требуют дальнейшего изучения.

Диссертационная работа выполнялась в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (мероприятие 1) Томского государственного архитектурно-строительного университета – госбюджетной темы № 2.1.06 «Теплофизические и физико-химические процессы в строительных материалах при воздействии на них высококонцентрированных тепловых потоков».

Объект исследования – цементный клинкер, полученный в условиях низкотемпературной плазмы, цемент и цементный камень на его основе.

Предмет исследования – технологические режимы плавления при синтезе цементного клинкера в условиях низкотемпературной плазмы; процессы формирования фазового состава, структуры и функциональных свойств цементного клинкера, синтезируемого в условиях высококонцентрированных тепловых потоков на основе традиционного сырья и техногенных отходов.

Целью работы является разработка составов сырьевых смесей и подбор технологических режимов синтеза цементного клинкера в условиях высококонцентрированных тепловых потоков с использованием в качестве сырьевых компонентов природного и техногенного сырья.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- комплексное исследование свойств природных материалов и техногенных отходов (на примере сырья Сибирского федерального округа) с целью выявления возможности применения их в качестве сырьевых компонентов для синтеза цементного клинкера в условиях низкотемпературной плазмы;
- определение компонентного состава сырьевых смесей с целью повышения активности цемента, полученного на основе цементного клинкера, синтез которого осуществлялся в условиях низкотемпературной плазмы;
- исследование особенностей изменения энергии Гиббса основных реакций клинкерообразования, протекающих в условиях низкотемпературной плазмы;
- подбор технологических режимов термообработки смеси на стадиях плавления и охлаждения;
- исследование физико-химических процессов, протекающих при плавлении смеси в условиях низкотемпературной плазмы, и прочностных характеристик цементного камня, полученного на основе синтезируемого цемента;
- определение возможности производства специальных видов цемента на основе цементных клинкеров, синтез которых осуществлялся в условиях высококонцентрированных тепловых потоков;

Научная новизна:

1. Установлено, что в условиях низкотемпературной плазмы (3000–3500 °C) синтез цементного клинкера осуществляется в течение 90–120 с, сопровождается образованием основных метастабильных фаз клинкерных минералов и максимальным связыванием оксида кальция;
2. Термодинамическая вероятность образования силикатов кальция, синтезируемых в условиях низкотемпературной плазмы при использовании сырьевых смесей с соотношением $C:S = 3,3:1$, расположена в последовательности: C_3S , C_2S , C_3S_2 , CS ;
3. Установлено, что использование высококонцентрированных тепловых потоков позволяет создать условия для синтеза микрострукту-

рированной матричной модели клинкерных фаз: алита $(0,5-2) \times (5-20)$ мкм и белита до 2×2 мкм, с равномерно зернистой упаковкой, не образующих скоплений и агрегатов;

4. При плазмохимическом синтезе цементного клинкера осуществляется образование модифицированных минералов алита – $C_{155}MS_{52}$, $C_{54}S_{16}AM$, сопровождающихся деформацией их структуры и внедрением в нее Mg^{2+} . При этом происходит увеличение количества C_3S на 9,8–13,9 % относительно расчетного минералогического состава;

5. Установлено, что в условиях низкотемпературной плазмы осуществляется увеличение скорости реакций клинкерообразования в 140,8 раз относительно традиционной технологии, диссоциации $CaCO_3$ – в 232,8–336,4 раза, $MgCO_3$ – в 37,7–89,1 раза, растворение C_2S и CaO в расплаве – в 1036242,3 и 6190,1 раза соответственно. При этом количество жидкой фазы увеличивается до 80–100 % и уменьшается ее вязкость в 27,38–83,93 раза.

Практическая значимость работы:

1. Предложено использовать в качестве сырья для производства цементного клинкера некондиционные доломитизированные известняки с повышенным содержанием MgO (12–14 %) – карбонатный компонент и флотационные отходы углеобогащения – алюмосиликатный компонент (патент РФ на изобретение № 2008107259/03 (007858)). Это обеспечивает утилизацию техногенных отходов и решение экологических проблем;

2. Разработаны составы смесей и технологические режимы для синтеза цементного клинкера в условиях низкотемпературной плазмы в зависимости от вида используемого сырья: природного – мрамор, известняк, кварциты; техногенного – отходы дробления доломитизированного известняка, флотационные отходы, зола ТЭЦ, пиритные огарки. Цементы, полученные на основе плавленных клинкеров, обладают активностью, соответствующей M500 – M700;

3. Предложена для промышленного внедрения экспериментальная установка плазмохимического реактора, обеспечивающая создание благоприятных условий для протекания процессов клинкерообразования. Установка характеризуется мощностью 94,5–128 кВт, компактностью, мобильностью и позволяет выпускать небольшие партии цементного клинкера с различным минералогическим составом для производства на его основе специальных видов цемента.

Реализация работы. Разработаны рекомендации по синтезу специальных видов цемента на основе клинкеров, полученных в условиях высококонцентрированных тепловых потоков. Основные результаты исследования используются в учебном процессе ТГАСУ по дисциплинам «Получение новых строительных материалов и изделий на основе плазменных технологий» и «Плазмохимия» для специальности 270113 «Механизация и автоматизация строительства».

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований сырьевых компонентов и планирования эксперимента по влиянию модульных характеристик сырьевой смеси, режима охлаждения на минералогический состав цементного клинкера, синтезируемого в условиях низкотемпературной плазмы;
2. Результаты термодинамического анализа процессов клинкерообразования в условиях высококонцентрированных тепловых потоков, процессы плавления сырьевых компонентов и смесей на их основе;
3. Технологические режимы термообработки сырьевых смесей в условиях низкотемпературной плазмы при синтезе цементного клинкера;
4. Результаты физико-химических исследований свойств цементного клинкера, синтезируемого в условиях высококонцентрированных тепловых потоков при различных технологических режимах термообработки на основе традиционного и техногенного сырья;
5. Исследования строительно-технических свойств цемента и физико-химических свойств цементного камня на основе клинкеров, синтез которых осуществлялся в условиях высоких температур (3000–3500 °С);
6. Рекомендации по практическому применению цемента на основе клинкера, синтезируемого в условиях низкотемпературной плазмы.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы и результаты исследований представлены и обсуждены на 65 Всероссийской научно-технической конференции НГАСУ (г. Новосибирск, 2008 г.); VIII–X Всероссийских научно-практических конференциях «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (г. Белокуриха, 2008–2010 гг.); II Всероссийской научно-технической конференции НГАСУ (г. Новосибирск, 2009 г.); IX и X Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2008, 2009 гг.); Международной научно-практической конференции «Строительство – 2009» (г. Ростов-на-Дону, 2009 г.); III Всероссийской конференции «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (г. Новосибирск, 2009 г.).

Публикации по работе. По материалам диссертации опубликовано 14 работ в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах всероссийских и международных конференций, в том числе 2 статьи в специализированных научных журналах ВАК, получен 1 патент.

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, пяти глав, списка литературы из 155 наименований, приложения; содержит 150 страниц машинописного текста и включает 32 рисунка и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследований, изложена научная новизна, практическая значимость работы.

В первой главе (Современное состояние использования высоких температур в области производства цементного клинкера) осуществляется анализ результатов исследований физико-химических процессов минералообразования, протекающих при высокотемпературном синтезе (1900–2000 °С); описываются особенности высокотемпературного воздействия на минеральное сырье, получение расплава и основные факторы, влияющие на синтез высокоактивного цемента на основе плавленного клинкера.

В последние десятилетия в России и за рубежом ведутся интенсивные поиски новых методов спекания, позволяющих реализовать «быстрый» обжиг (секунды – минуты). Данной теме посвящены работы: В.В. Серова, Б.С. Боброва, А.А. Кондрашова, Ю.М. Бутта, Л.Я. Гольдштейна, Л.С. Когана, З.Б. Энтина, Д.А. Высоцкого, М.М. Сычева, В.В. Тимашева, Л.Д. Ершова, В.Ф. Крылова, В.П. Помяна, П.П. Будникова и др. В работах представленных авторов синтез клинкерных минералов осуществлялся с применением различных источников энергии при температуре около 2000 °С. Согласно результатам исследований использование высокотемпературных технологий позволяет осуществить жидкофазовые реакции клинкерообразования, при которых происходит увеличение количества расплава, снижение его вязкости, увеличение скорости диффузии ионов, уменьшение продолжительности диспергации зерен вне зависимости от их размеров, что способствует интенсификации химических реакций.

В связи с этим новым направлением развития высокотемпературных технологий является использование низкотемпературной плазмы (НТП). Актуальным является изучение термодинамической вероятности протекания реакций в условиях НТП, степени влияния технологических режимов термообработки смеси при 3000–3500 °С на качество клинкера, его микроструктуру и прочее.

На основании анализа научной, технической литературы обоснованы и сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе (Характеристика сырья, расчет оптимального состава смеси и методы исследования цементного клинкера, синтезируемого в условиях низкотемпературной плазмы) обоснован выбор сырьевых компонентов, приведены их характеристики, представлено описание методик физико-химических исследований, произведен расчет оптимального состава смеси с использованием методов математического

планирования эксперимента, установлена структурно-методологическая схема работы.

В работе использовались сырьевые компоненты (таблица 1), которые являются сырьем Сибирского федерального округа: мрамор, кварциты, пиритные огарки, зола ТЭЦ – сырье Иркутской области, которое используется при производстве цемента на ОАО «Ангарскцемент»; отходы дробления доломитизированного известняка, флотационные отходы, известняк – сырье Кузбасса.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов

Компоненты	Содержание оксидов, мас.%						Сумма
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п.	
Мрамор	3,52	0,50	0,10	51,48	2,60	41,80	100,00
Отходы дробления доломитизированного известняка	4,32	2,19	0,85	38,63	12,43	41,58	100,00
Зола отвала ТЭЦ	61,24	22,09	6,02	4,12	2,51	4,02	100,00
Флотационные отходы	36,28	10,41	6,08	5,03	2,39	39,81	100,00
Кварциты	97,00	1,22	0,51	0,25	–	1,02	100,00
Известняк	1,02	0,65	0,25	53,60	1,00	43,30	100,00
Пиритные огарки	17,72	4,69	67,74	2,35	3,13	4,37	100,00

Сырье Ангарского цементного завода использовалось с целью установления возможности синтеза цементного клинкера в условиях НТП и отработки технологических режимов. Использование техногенного сырья Кузбасса осуществлялось с целью его утилизации и расширения сырьевой базы цементной промышленности. В настоящее время в Кузбассе расположено до 30 млн тонн отходов флотации мелких классов углей. Сложность утилизации отходов дробления доломитизированных известняков в цементной промышленности связана с высоким содержанием MgO (12–14 %), который в процессе термообработки остается в свободном состоянии и при гидратации цемента способствует разрушению цементного камня. Однако использование высокотемпературных способов позволяет устранить представленный негативный эффект. В связи с этим отходы дробления доломитизированного известняка и флотационные отходы были приняты в качестве сырьевых компонентов для синтеза клинкера в условиях НТП. Известняк применялся в качестве корректирующей добавки, которая вносила в сырьевую смесь CaO.

Исследования фазового состава исходных компонентов, цементного клинкера, синтезируемого в условиях НТП, и продуктов гидратации цемента осуществлялись с использованием химического, рентгеноспектрального (ARL 9900), рентгенофазового (ДРОН-3М), дифференциально-термического (DERIVATOGRAPH Q-1500D), петрографического (ПОЛАМ-Р312) методов анализа, которые проводились на ОАО «Ангарскцемент».

В процессе математического планирования эксперимента исследовалось влияние на отклик содержание фаз $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (1) и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (2) в плавном клинкере. По результатам испытаний получены следующие уравнения регрессии второго порядка:

$$y = 60,56 + 0,71X_1 + 0,58X_2 + 2,07X_1^2 + 0,87X_2^2; \quad (1)$$

$$y = 13,21 - 1,96X_1 + 0,76X_2 + 0,90X_1X_2 - 0,63X_1^2 - 1,83X_2^2. \quad (2)$$

Анализ уравнений показал, что более существенное влияние на функции отклика оказывает первый фактор – величина коэффициента насыщения (KH) смеси. Об этом свидетельствует превышение коэффициента при X_1 над коэффициентом X_2 . Оптимальными значениями факторов, обеспечивающих синтез высокоактивного цемента на основе плавного клинкера, являются $KH = 1,03$, силикатный (n) – 2,65, глиноземный (p) – 1,68 модули и скорость охлаждения – $2,5^\circ\text{C}/\text{с}$. При этом содержание минералов составляет: $\text{C}_3\text{S} - 71,79\%$, $\text{C}_2\text{S} - 7,54\%$, $\text{C}_3\text{A} - 10,61\%$, $\text{C}_4\text{AF} - 8,72\%$. С целью определения степени влияния KH на физико-химические превращения в условиях НТП в исследованиях также применялись смеси с традиционным $KH = 0,9$. С использованием формул Кинда – Огорокова рассчитаны компонентные составы сырьевых смесей (таблица 2).

Таблица 2 – Компонентные составы сырьевых смесей

Шифр	Составы сырьевых смесей, мас.%				Модульные характеристики смесей		
Смеси на основе компонентов ОАО «Ангарскцемент»							
	Мрамор	Зола ТЭЦ	Кварциты	Пиритные огарки	<i>KH</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
A-1	83,90	11,70	1,55	2,85	1,03	2,65	1,68
A-2	81,88	13,07	1,69	3,36	0,9	2,65	1,68
Смеси с использованием техногенных отходов							
	Отходы дробления доломитизированного известняка		Флотационные отходы	Известняк	<i>KH</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
B-1*	83,57		11,90	4,53	1,03	2,65	1,98
B-2	81,31		14,67	4,02	0,9	2,65	1,90

* Патент на изобретение № 2008107259/03 (007858)

В третьей главе (Исследование процессов синтеза цементного клинкера с использованием низкотемпературной плазмы) представлены термодинамический анализ процессов высокотемпературного синтеза клинкера; исследования плавкости сырьевых компонентов и смесей на их основе; технологические особенности и физико-химические исследования процессов плазмохимического синтеза цементного клинкера; физические основы структурообразования клинкерных минералов.

С использованием термодинамического анализа осуществлены исследования процессов синтеза основных клинкерных минералов (CS , C_3S_2 , C_2S , C_3S , CA , C_3A , C_4AF) на основе различных сырьевых смесей с $\text{C:S} = 3,3:1$ за счет определения энергии Гиббса при температуре до 2727°C (3000 K). Анализ полученных расчетов показал, что в традиционном интервале температур ($1100\text{--}1800\text{ K}$) вероятность образования минералов и последовательность протекания реакций сохраняется: C_2S , C_3S , C_3S_2 , CS . При увеличении температуры до 2727°C (3000 K) происходят изменения этой последовательности следующим образом: C_3S , C_2S , C_3S_2 , CS . Начиная с 1907°C (2180 K), наиболее вероятным соединением, образующимся в условиях НТП, является C_3S , что при традиционной технологии невозможно.

Исследование последовательности кристаллизации клинкерных фаз, изучение плавкости сырьевых компонентов и смесей на их основе осуществлялись с использованием диаграммы состояния ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Фигуративные точки сырьевых смесей (А-1, А-2, В-1, В-2) расположены в области первичной кристаллизации CaO в элементарном треугольнике $\text{C}_3\text{S-C}_2\text{S-C}_3\text{A}$. Это свидетельствует о том, что при кристаллизации расплава в первую очередь образуется CaO , который в последствии израсходуется на синтез кристаллов C_3S , C_2S и C_3A . Плавление представленных смесей осуществляется, начиная с температуры 1455°C . Смеси на основе традиционного сырья (А-1, А-2) являются на 100°C более легкоплавкими, чем на основе техногенных отходов (В-1, В-2).

Подготовка используемых в исследованиях смесей осуществлялась по нескольким технологическим этапам: дозирование компонентов, их дробление, помол до размера частиц $0,16\text{ мм}$, гомогенизация в сухом со-

стоянии и последующая грануляция до размера частиц 5 мм . Термообработка гранулированной смеси осуществлялась с использованием экспериментальной лабораторной установки (мощностью $40,8\text{--}53,2\text{ кВт}$), которая представляет собой тепловой агрегат (рисунок 1), состоящий из катодного узла (плазмотрона), графитового анода, вмонтированного в дно емкости печи, систем газораспределения и водоохлаждения.

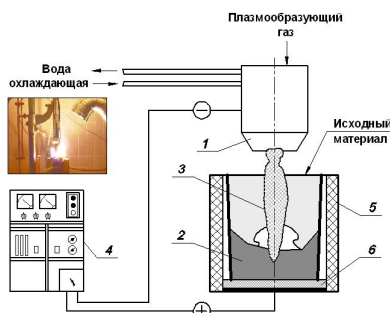


Рисунок 1 – Экспериментальная установка с использованием низкотемпературной плазмы: 1 – узел катодный; 2 – гранулированная сырьевая смесь, частичный расплав; 3 – дуга плазменная; 4 – источник питания; 5 – печь; 6 – графитовый анод

Процесс клинкерообразования осуществлялся при воздействии дуги НТП на гранулированную сырьевую смесь в объеме печи. В зону горения дуги, температура которой составляла 3000–3500 °С, в процессе эксперимента осуществлялась дозированная подача сырьевой смеси. Для определения оптимального технологического режима плавления для каждой смеси время процесса изотермической выдержки составляло: 75, 90, 120 с.

Рентгенофазовый (рисунок 2) анализ цементных клинкеров, полученных в условиях НТП на основе смеси А-1, показал, что при различном времени термообработки происходит синтез C_3S , β - C_2S и C_3S_2 . При времени термообработки 75 с (рисунок 2, а) преимущественной является фаза β - C_2S . Наряду с этим присутствуют C_3S_2 и $CaO_{св}$, что свидетельствует о незавершенности процессов. При времени изотермической выдержки 90 с (рисунок 2, б) наблюдается увеличение количества предельно насыщенного минерала, образующегося в последнюю очередь и представленного фазой C_3S . Рефлексы минералов алита характеризуются четкостью,

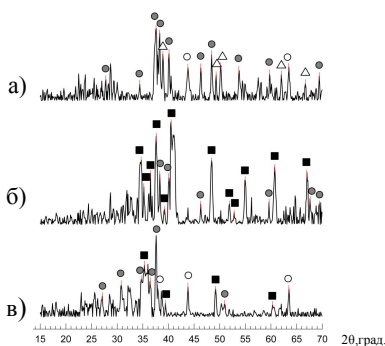


Рисунок 2 – Рентгенограммы клинкеров, полученных в условиях плазмы на основе смеси А-1 при варьировании времени изотермической выдержки: а) 75 с; б) 90 с; в) 120 с; ■ – C_3S ; ● – β - C_2S ; Δ – C_3S_2 ; ○ – CaO

таллизации минералов, сопровождающейся выделением дополнительного количества оксида кальция (рисунок 2, в). Отсутствие на всех рентгенограммах рефлексов, соответствующих алюминатным и алюмоферритным фазам, свидетельствует о неравновесности процессов клинкерообразования в условиях НТП, которая сопровождается включением представленных минералов в состав стеклофазы.

Для сравнения процессов, протекающих при получении цементного клинкера на основе техногенных отходов, были проведены эксперименты по их обжигу в муфельной печи при температуре 1450 °С и в условиях НТП.

высокой интенсивностью, что свидетельствует о преимущественном его содержании в синтезируемом цементном клинкере и оптимальном технологическом режиме термообработки в условиях НТП для традиционного сырья. По результатам химического анализа установлено, что при данном времени содержание C_3S составляет 71,79 %, β - C_2S – 7,54 %. При уменьшении или увеличении времени термообработки возрастает содержание β - C_2S (до 50 %) и уменьшается – C_3S (до 26 %). Это свидетельствует в первом случае о недостаточном времени термообработки, во втором – о протекании частичной рекристаллизации минералов.

Анализ рентгенограмм цементных клинкеров, полученных по традиционной технологии в муфельной печи на основе техногенных отходов (рисунок 3, а, б), показал, что минералогический состав представлен

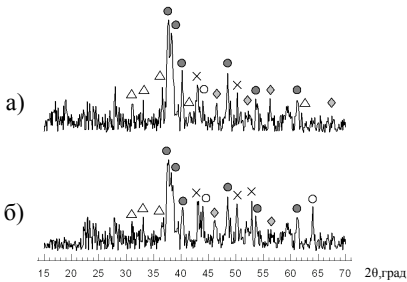


Рисунок 3 – Рентгенограммы клинкеров, полученных по традиционной технологии (1450 °C) на основе техногенных отходов: а) смесь с В-2, $KH = 0,9$; б) смесь В-1, с $KH = 1,03$; ● – $\beta\text{-C}_2\text{S}$; Δ – C_3S_2 ; ○ – CaO ; ◆ – C_3A ; × – MgO

грамме клинкера, полученного на основе смеси В-1 с $KH = 1,03$ (рисунок 3, б), дифракционные максимумы $\beta\text{-C}_2\text{S}$ менее интенсивные. При этом присутствуют дополнительные рефлексы $\text{CaO}_{\text{св}}$ и $\text{MgO}_{\text{св}}$.

Процессы клинкерообразования, протекающие при термообработке аналогичной смеси (В-1 с $KH = 1,03$) в условиях НТП, интенсифицируются.

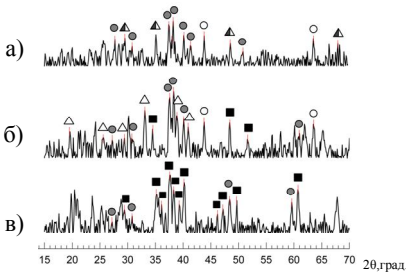


Рисунок 4 – Рентгенограммы цементных клинкеров, полученных в условиях плазмы на основе техногенных отходов (смесь В-1) при времени термообработки: а) 75 с; б) 90 с; в) 120 с. ■ – C_3S ; ● – C_2S ; Δ – C_3S_2 ; ▲ – CS ; ○ – CaO

фазами $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3S_2 , C_3A . Преимущественной фазой является $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Интенсивность дифракционных максимумов C_3S_2 и C_3A незначительна и по большей части переходит в фон. Это свидетельствует о недостаточной температуре обжига, малой реакционной способности смеси, затрудняющей интенсивность твердофазовых реакций при традиционной технологии, и незавершенности процессов клинкерообразования, степень которой возрастает с повышением KH шихты, т.к. увеличивается температура их плавления. Согласно рентгено-

Подтверждением является рентгенофазовый (рисунок 4) и химический анализы цементных клинкеров. В зависимости от времени (75–120 с) изотермической выдержки происходят структурные перераспределения, в результате которых осуществляются колебания минералогического состава цементного клинкера. При времени 75 и 90 с (рисунок 4, а, б) образуются легкоплавкие соединения: CS , C_2S , C_3S_2 . Преобладание рефлексов, соответствующих фазе C_3S , наблюдается только при времени 120 с (рисунок 4, в). При этом содержание C_3S составляет 64,21 %,

C_2S – 7,78 %. Независимо от времени термообработки, плавленные клинкеры частично аморфизированы.

В результате ДТА цементных клинкеров, полученных на основе сырьевых смесей А-1, А-2 и В-1, В-2 при оптимальных технологических режимах 90 и 120 с соответственно, установлено, что минералогический состав представлен C_3S и модифицированными фазами алита в виде $C_{155}MS_{52}$ и $C_{54}S_{16}AM$. Об этом свидетельствуют эндоэффекты при 650–750 и 825 °С. Это связано с деформацией кристаллической решетки, внедрением в ее структуру в процессе клинкерообразования в условиях НТП дополнительных оксидов. Особенностью плавленных клинкеров, полученных с использованием техногенного сырья (смеси В-1, В-2), является увеличение интенсивности эндоэффектов при 650–750 °С, что свидетельствует о повышении содержания модифицированной фазы алита ($C_{155}MS_{52}$), и присутствие повышенного количества стеклофазы (до 32 %), содержание которой возрастает с уменьшением $КН$ смеси. Об этом свидетельствует экзоэффект в области 800–900 °С, связанный с расклевыванием клинкера.

Петрографический анализ образцов показал, что микроструктура плавленных клинкеров зависит от технологических режимов, вида используемых сырьевых компонентов (рисунки 5 и 6); она характерна для неравновесных условий клинкерообразования, связанных с интенсивным синтезом минералов в условиях НТП, резким нагревом, высоким градиентом температуры при кристаллизации расплава. И является, как монадобластической (равномерно зернистой), так и гломеробластической (неравномерно зернистой), представленной неравномерно распределенными минералами алита и белита, образующими скопления и агрегаты. Структура плавленных клинкеров представлена преимущественно микрозернами C_2S округлой или дендритной формами и зернами C_3S – игольчатой и пластинчатой формами.

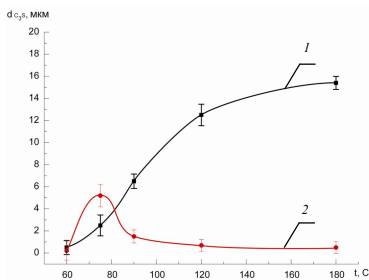


Рисунок 5 – Варьирование в цементном клинкере толщины зерен C_3S в зависимости от времени изотермической выдержки в условиях плазмы: 1 – смеси А-1; 2 – смеси В-1

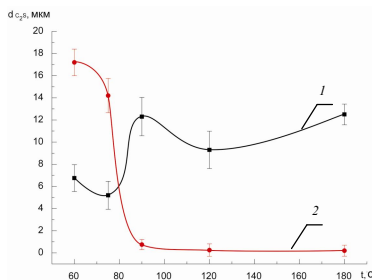


Рисунок 6 – Варьирование в цементном клинкере размеров зерен C_2S в зависимости от времени изотермической выдержки в условиях плазмы: 1 – смеси А-1; 2 – смеси В-1

При статистической обработке данных средних величин зерен C_2S , имеющих преимущественно округлую форму, принималась их длина, C_3S – их толщина как основной показатель варьирования морфологии минералов и их перехода из пластинчатой в иглообразную формы, или наоборот.

При увеличении времени термообработки смеси А-1 осуществляется постепенная модификация морфологии алита из иглообразной в пластинчатую формы с укрупнением размеров. Рост кристаллов белита носит сложный характер: при времени термообработки до 75 с осуществляется их развитие, которое достигает своего максимума при 75 с; в дальнейшем происходит уменьшение размеров зерен. Изменения микроструктуры клинкера, полученного на основе техногенных отходов (смесь В-1), носят иной характер: всплеск роста минералов приходится на ранние этапы термообработки, и в последующем осуществляется их угасание. Морфология алита изменяется в обратном направлении: с пластинчатой в иглообразную. Кристаллизация минералов белита происходит на микроуровне. Различия морфологий клинкерных минералов, полученных в идентичных условиях, обусловлены индивидуальными температурами плавления смесей, образованием различного количества расплава и их вязкости. В условиях НТП наблюдается синтез более мелкоструктурированной системы: белит 3–26 мкм и 1–2 мкм относительно традиционных 30–50 мкм, алит $(4-10) \times (26-157)$ и $(0,5-2) \times (5-20)$ мкм – относительно $(10-30) \times (20-70)$ мкм. Это связано с протеканием интенсивных и неравновесных процессов клинкерообразования. Подтверждением является произведенный расчет констант скоростей химических реакций и вязкости клинкерных расплавов с использованием уравнений Аррениуса и Френкеля.

Установлено, что воздействие НТП увеличивает скорость реакций клинкерообразования в 140,8 раз относительно традиционной технологии, скорость диссоциации $CaCO_3$ в 232,8–336,4 раз и $MgCO_3$ – в 37,7–89,1 раз. Увеличение скорости растворения ортосиликата кальция и оксида кальция в условиях НТП составляет 1036242,3 и 6190,1 раз. Это свидетельствует о протекании мгновенных реакций клинкерообразования, что обуславливает синтез тонкодисперсной матричной модели цементного клинкера. Применение плазмохимического синтеза цементного клинкера позволяет создать эффект «термического удара», который обеспечивает высокую реакционную способность смеси, способствует увеличению количества жидкой фазы до 100 %, интенсификации процессов декарбонизации, мгновенному растворению клинкерных минералов и CaO в расплаве, снижению вязкости жидкой фазы в 27,4–83,9 раза относительно традиционной технологии, усвоению минералообразующих оксидов и, как следствие, высокому качеству клинкера.

В четвертой главе (Основные свойства цемента и цементного камня на основе клинкеров, синтезируемых в условиях низкотемпературной плазмы) проведены исследования строительно-технических свойств цемента на основе клинкеров, синтез которых осуществлялся в условиях НТП, и физико-химические исследования цементного камня.

Отличительной особенностью цементных клинкеров, полученных плазмохимическим способом, является высокое содержание метастабильной фазы алита: 60,90–71,79 % (таблица 3). При этом фактический мине-

Таблица 3 – Минералогический состав цементного клинкера

Способ определения	Минералогический состав, %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
полученных на основе смеси А-1, $KH = 1,03$				
Фактический	71,79	7,54	10,61	8,72
Расчетный	84,60	5,22	11,34	8,75
полученных на основе смеси А-2, $KH = 0,9$				
Фактический	67,14	10,79	11,87	9,46
Расчетный	58,92	19,12	12,32	9,48
полученных на основе смеси В-1, $KH = 1,03$				
Фактический	64,21	7,78	13,41	8,67
Расчетный	72,15	5,17	10,99	6,61
полученных на основе смеси В-2, $KH = 0,9$				
Фактический	60,90	11,47	12,94	9,12
Расчетный	51,03	15,24	11,61	7,41

ралоогический состав клинкеров не соответствует расчетному и изменяется в зависимости от KH смеси. Установлено, что при синтезе цементного клинкера в условиях НТП на основе смесей с $KH = 1,03$ содержание C₃S уменьшается на 11,0–15,1 %, а C₂S увеличивается на 44,4–50,5 %. При $KH = 0,9$ – содержание C₃S увеличивается на 9,8–13,9 %, а C₂S уменьшается на 24,7–43,5 % относительно расчетного состава. Это связано с тем, что смеси с $KH = 0,9$ являются более легкоплавкими, что создает оптимальные условия для дополнительного внедрения в структуру алита оксидов. Однако синтез большего количества алита происходит при использовании смесей с $KH = 1,03$. Наряду с этим, фактическое содержание алюминатной и алюмоферритной фаз не соответствует расчетному и зависит от вида сырья. При использовании традиционного сырья содержание C₃A и C₄AF уменьшается на 3,6–6,4 % и 0,2–0,3 % соответственно, при использовании техногенного – увеличивается на 7,4–18,1 % и 23,1–31,2 %. Данный эффект связан с большим временем термообработки смесей В-1 и В-2, частичной аморфизацией клинкера и наличием представленных минералов в стеклофазе. Содержание стеклофазы в полученных цементных клинкерах А-1 и А-2 составляет 24,2–26,0 %, В-1 и В-2 – 31,2–32,05 %.

Анализ рентгенограмм цементного камня, полученного на основе цемента, синтез которого осуществлялся с использованием плавленного клинкера, позволил установить, что происходит интенсивный процесс гидратации. Об этом свидетельствует ряд факторов: снижение дифракционных максимумов, соответствующих фазам C₃S и β -C₂S; присутствие ли-

ний $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 1,920; 1,795 \text{ \AA}$), гидросиликатов кальция различной основности (C-S-H(I) – $d = 3,040; 2,770; 1,824; 1,659 \text{ \AA}$ и C-S-H(II) – $d = 3,070; 2,800; 1,830 \text{ \AA}$) и гидрограната ($\text{C}_3\text{AsO}_3\text{H}_{5,4}$ – $d = 5,100; 2,780; 2,270; 2,020 \text{ \AA}$). Образование гидрограната осуществляется при гидратации стеклофазы цемента. Это подтверждает присутствие в синтезируемом клинкере определенного количества кристаллитной структуры.

Отсутствие на рентгенограммах нечетких линий, принадлежащих продуктам гидратации, связано с включением в их состав плохо закристаллизованных новообразований. Подтверждением является дифференциально-термический анализ. Термограммы цементного камня содержат наряду с традиционными эндотермическими пиками: $100\text{--}140^\circ\text{C}$ (удаление адсорбционно-связанной воды из гелеобразных продуктов гидратации); $145\text{--}190^\circ\text{C}$ (удаление кристаллогидратной воды из гидросиликатов кальция); $490\text{--}550^\circ\text{C}$ (дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$), $760\text{--}900^\circ\text{C}$ (декарбонизация CaCO_3), дополнительные эндо- и экзотермические эффекты в интервалах температур $330\text{--}380$ и 830°C , свидетельствующие о присутствии тоберморитоподобных соединений. Эндоэффект связан с постепенной потерей воды – дегидратацией соединений, экзотермический эффект – с основностью тоберморитоподобного соединения – $0,8\text{--}1,25$. Наряду с этим пик в интервале температур $340\text{--}360^\circ\text{C}$ свидетельствует о разложении гидрограната.

Цементы на основе клинкеров, синтез которых осуществлялся в условиях НТП, удовлетворяют требованиям ГОСТ. Полученные цементы обладают низкой водопотребностью относительно традиционных цементов ($23\text{--}28\%$) и характеризуются высокой активностью. Увеличение механической прочности исследуемых цементов связано с тем, что при неравновесном ходе кристаллизации расплава в условиях высококонцентрированных тепловых потоков образуется дополнительное количество метастабильной фазы алита с деформированной кристаллической решеткой, при этом осуществляется частичная аморфизация клинкера. Присутствие в цементном клинкере до 32% стеклофазы оказывает значительное влияние на процессы гидратации цемента: наряду с низкоосновными тоберморитоподобными соединениями образуется гидрогранат, которые обеспечивают достаточно высокую прочность образцов (M700 – M500). При использовании в качестве сырьевых компонентов техногенных отходов появляется возможность синтеза цемента, марки M500, что по традиционной технологии невозможно. Таким образом, при использовании НТП снижаются требования к химическому составу сырьевых компонентов, появляется возможность утилизации техногенных отходов и повышения прочностных характеристик цементного камня на основе синтезируемого цемента.

В пятой главе (Перспективы плазмохимического синтеза цементного клинкера с использованием традиционного и техногенного сырья) представлено технологическое решение, рекомендуемое для про-

изводственного применения плазмохимического реактора (ПХР), экономическая эффективность плазмохимического синтеза цемента, рекомендации по практическому применению высокотемпературного синтеза цементного клинкера.

Рекомендуемая для промышленного внедрения экспериментальная установка (рисунок 7), ПХР представляет собой тепловой агрегат, состоящий из прямоточных электродных узлов – катодного и анодного, расположенных симметрично в вертикальной плоскости под углом 30–45° к оси реактора. Производительность плазмохимического реактора составляет 60 кг цементного клинкера в час. При работе экспериментальной ус-

тановки электрические характеристики лежат в пределах: $I = 350\text{--}400\text{ А}$, $U = 220\text{--}250\text{ В}$.

Особенностью ПХР является малогабаритность и мобильность, возможность выпуска цементного клинкера небольшими партиями, что при традиционной технологии нерентабельно. Цементный клинкер, синтезируемый в условиях НТП, по минералогическому составу может быть использован для производства специальных цементах: быстротвердеющий, пластифицированный, гидрофобный, расширяющийся, напрягающий и др. при введении различных видов добавок. Себестоимость 1 кг цементного клинкера, синтезируемого в ПХР, превышает себестоимость клинкера, полученного по сухой технологии в 1,19 раза и по мокрой – в 1,11 раза. Однако

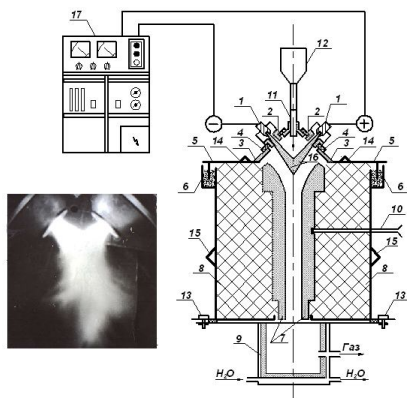


Рисунок 7 – Схема плазмохимического реактора: 1 – электрод; 2 – сопло; 3 – пирамида; 4 – изолятор; 5 – крышка; 6 – песочный затвор; 7 – графитовый реактор; 8 – футеровка; 9 – холодильник; 10 – вольфрамовая термопара; 11 – водоохладительная трубка подачи порошка; 12 – вибрационный дозатор гранулированной сырьевой смеси; 13 – резиновое уплотнение; 14 – водовод охлаждения крышки реактора; 15 – водовод охлаждения боковых стенок реактора; 16 – дуга плазменная; 17 – источник питания УПР-4011

за счет увеличения активности цемента (в 1,39–1,5 раза), полученного на основе плавленного клинкера, плазмохимический способ является более конкурентоспособным относительно традиционных технологий в 1,29–1,33 раза.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Синтез цементного клинкера в условиях низкотемпературной плазмы позволяет использовать наряду с традиционными сырьевыми компонентами некондиционное карбонатное (отходы дробления доломитизированного известняка с содержанием MgO – 12–14 %) и алюмосиликатное (флотационные отходы) сырье, что способствует утилизации техногенных отходов, решению экологической проблемы и расширению сырьевой базы цементной промышленности;

2. Плазмохимический синтез цементного клинкера позволяет достигать значений коэффициента насыщения сырьевых смесей 0,98 – 1,08, что при традиционной технологии невозможно;

3. Компонентными составами сырьевых смесей для синтеза цементного клинкера в условиях низкотемпературной плазмы являются: на основе традиционного сырья – мрамор (81,0–84,0 %), зола ТЭЦ (11,0–13,1 %), кварциты (1,5–2,0 %) и пиритные огарки (2,5–4,0 %); с использованием техногенных отходов: отходы дробления доломитизированного известняка (79,0–84,0 %), флотационные отходы (11,0–15,0 %) и известняк (3,5–4,6 %);

4. В условиях низкотемпературной плазмы термодинамическая вероятность образования силикатов кальция расположена в следующей последовательности: C_3S , C_2S , C_3S_2 , CS . Наиболее вероятным соединением, образующимся в данных условиях, является C_3S , что при традиционной технологии (1400–1450 °C) невозможно;

5. Технологическими режимами термообработки в условиях низкотемпературной плазмы являются: температура – 3000–3500 °C; время изотермической выдержки – 90 и 120 с при использовании традиционного сырья и техногенных отходов соответственно; режим охлаждения – 2,5 °C/с. Данные режимы обеспечивают синтез преимущественно C_3S (60,90–71,79 %) и в меньшей степени β - C_2S (7,54–11,47 %);

6. Особенность плазмохимического синтеза цементного клинкера заключается в том, что реакции протекают преимущественно в жидкой фазе, количество которой увеличивается до 80–100 %, снижается ее вязкость в 27,38–83,93 раза, увеличиваются скорости реакций клинкерообразования в 140,8 раз и диссоциации $CaCO_3$ в 232,8–336,4 раза, $MgCO_3$ в 37,7–89,1 раза относительно традиционных технологий;

7. Использование низкотемпературной плазмы способствует созданию неравновесных условий, которые обеспечивают синтез модифицированных минералов алита – $C_{155}MS_{52}$, $C_{54}S_{16}AM$, образование которых сопровождается деформацией структуры и внедрением в нее Mg^{2+} . При этом происходит увеличение количества C_3S на 9,8–13,9 % и уменьшение C_2S на 24,7–43,5 % относительно расчетного минералогического состава;

8. В неравновесных условиях низкотемпературной плазмы осуществляется синтез более мелкоструктурированной системы метастабильных клинкерных минералов (относительно традиционной технологии), которые представлены зернами белита (2–26 мкм) с округлой или дендритной формами и алита $(0,5\text{--}11) \times (5\text{--}36)$ мкм с игольчатой, пластинчатой и дендритной формами;

9. Цементы на основе клинкеров, полученных в условиях плазмы с использованием традиционного сырья и техногенных отходов, обладают повышенной активностью, соответствующей маркам М600 – М700 и М500 соответственно. Увеличение прочностных характеристик цементного камня связано с образованием в процессе гидратации низкоосновных гидросиликатов кальция типа тоберморитоподобных соединений и гидрогранатов;

10. Экспериментальная установка плазмохимического реактора, рекомендованная для промышленного внедрения, позволяет получить высокую концентрацию энергии в небольших объемах и характеризуется компактностью, производительностью 60 кг цементного клинкера в час;

11. Использование плазмохимического реактора позволяет выпускать небольшие партии цементного клинкера с различным минералогическим составом для производства специальных видов цемента (быстротвердеющий, пластифицированный, гидрофобный, расширяющийся, напрягающий и др.) при введении соответствующих добавок, что при традиционной технологии нерентабельно.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

в изданиях, входящих в перечень ВАК

1. *Позднякова, Н.А.* Физико-химические процессы при синтезе цементного клинкера с использованием низкотемпературной плазмы / Н.А. Позднякова, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, А.А. Никифоров // Цемент и его применение. – 2008. – № 5. – С. 154–156.

2. *Позднякова, Н.А.* Высокотемпературные способы производства цементного клинкера с использованием низкотемпературной плазмы и электродугового прогрева (Джоулев нагрев) / Н.А. Позднякова, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, А.В. Луценко // Вестник ТГАСУ. – 2008. – № 4 (21). – С. 106–112.

патент РФ

3. *Пат. 2358929* Российская Федерация, МПК⁵¹ С 04 В 7/42. Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера / Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Никифоров Н.А., *Позднякова Н.А.*, Дизендорф Т.Е., Волокитин О.Г. ; заявитель и патенообладатель ГОУ ВПО «ТГАСУ». – опубл. 20.06.2009, Бюл. № 17. – 5 с.

в общероссийских журналах

4. **Позднякова, Н.А.** Плазмохимический синтез цементного клинкера на основе техногенного сырья / Н.А. Позднякова, Н.К. Скрипникова // Экспозиция. Бетоны и сухие смеси. – 2009. – № 4/Б (92). – С. 24–25.

в сборниках международных конференций

5. **Позднякова, Н.А.** Особенности влияния модульных характеристик шихты на качество цементного клинкера при плазмохимическом синтезе / Н.А. Позднякова // Строительство – 2009 : Материалы юбилейной международной научно-практической конференции. – Ростов-на-Дону, РГТУ. – 2009. – С. 132–133.

в сборниках всероссийских конференций

6. **Позднякова, Н.А.** Влияние химико-минералогических особенностей сырья на синтез цементного клинкера в условиях низкотемпературной плазмы / Н.А. Позднякова, А.Н. Мачалова // Сборник научных трудов Лесотехнического института. – Томск : Том. гос. архит.-строит. ун-т, 2009. – № 4 – С. 113–121.

7. **Позднякова, Н.А.** Влияние технологических режимов плавления клинкера по высокотемпературным технологиям / Н.А. Позднякова, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, А.А. Никифоров // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции. – Белокуриха. – 2008. – С. 134–137.

8. **Позднякова Н.А.** Получение цементного клинкера в условиях высоких температур / Н.А. Позднякова // Актуальные проблемы строительной отрасли: Тезисы 65 Всероссийской научно-технической конференции : сб. статей. – Новосибирск : НГАСУ (Сибстрин). – 2008. – С. 33.

9. **Позднякова, Н.А.** Процессы, протекающие при синтезе цементного клинкера в условиях высоких температур / Н.А. Позднякова, Н.К. Скрипникова // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск, ТПУ. – 2008. – С. 67–68.

10. **Позднякова, Н.А.** Плазмохимический синтез цементного клинкера / Н.А. Позднякова, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, А.Н. Мачалова // Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине : Материалы III Всероссийской конференции. – Новосибирск : ИТПМ СО РАН. – 2009. – С. 41–42.

11. **Позднякова, Н.А.** Наноструктурированный цементный клинкер, полученный в условиях высококонцентрированных тепловых потоков / Н.А. Позднякова, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерально-

го сырья : Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции. – Бийск. – 2009. – С. 77–80.

12. **Позднякова, Н.А.** Структура цементных клинкеров при плазмохимическом синтезе / Н.А. Позднякова // II Всероссийская научно-техническая конференция. – Новосибирск : НГАСУ (Сибстрин). – 2009. – С. 41.

13. **Позднякова, Н.А.** Техногенные отходы как сырье нового типа для плазмохимического синтеза цементного клинкера / Н.А. Позднякова // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск: ТПУ. – 2009. – С. 56–57.

14. **Сазонова Н.А.** Минералогический состав цементного клинкера, синтезируемого в условиях низкотемпературной плазмы / Н.А. Сазонова, Н.К. Скрипникова, Г.Г. Волокитин // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : Материалы X Всероссийской научно-практической конференции. – Белокуриха. – 2010. – С. 76–79.

Примечание: в связи с регистрацией брака (свидетельство о заключении брака I–СТ №753378) произошла смена фамилии с Поздняковой на Сазонову.

Подписано в печать 04.05.2010 г. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0.

Тираж 100 экз. Заказ № 200

Изд-во ГОУ ВПО «ТГАСУ», 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

Отпечатано с оригинал-макета автора в ООП ГОУ ВПО «ТГАСУ».

634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.