

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Гребенюк А.А., аспирант,  
Борисов И.Н., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТНОГО ОТХОДА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ $\beta$ -КВАРЦА

alexander.grebeniuk@mail.ru

Получен сульфоферритный клинкер из сырьевых смесей, в состав которых входило значительное количество  $\beta$ -кварца усложняющего получение качественной расширяющейся добавки. Показана возможность распада силикосульфата кальция при более низких температурах, чем было принято считать ранее. Определены прочностные показатели и линейные расширения композиций с участием расширяющегося компонента.

**Ключевые слова:** сульфоферритный клинкер, силикосульфат кальция, железистый этtringит, ресурсосбережение, расширяющаяся добавка.

Развитие любого государства связано с увеличением производительности ее предприятий и, как следствие, выпуску большего количества товаров потребления. Наряду с готовой продукцией образуется огромное количество отходов производства, которые для использования на том же предприятии абсолютно утратили свою ценность. Эта ситуация имеет выход – использование отходов производства в качестве вторичного сырья и топлива на предприятиях другой отрасли.

Запасы невозобновляемых источников энергии стремительно уменьшаются год за годом. Это служит серьезной предпосылкой для эффективной стратегии по наиболее максимальному использованию подходящих техногенных отходов в качестве альтернативного топлива [1].

Помимо всего прочего, в связи с потребностью развития общества в различного рода строительных сооружениях имеет смысл применить, так называемое, вторичное сырье в сфере строительства, в частности, в цементной индустрии. Такой опыт был неоднократно применен на практике [2].

Для возведения специальных сооружений необходимы цементы, обладающие особыми свойствами, и соответствующие требованиям, предъявляемым к тем или иным видам строительных работ. Производство специальных видов цемента на основе вторичного сырья имеет ряд специфических особенностей, без соблюдения которых невозможно получить качественный конечный продукт [3]. Одним из видов специальных цементов, обладающего свойством расширения, является композиционное вяжущее, в состав которого входит сульфоферритный клинкер.

При синтезировании сульфоферритной добавки разной основности в настоящей работе использовались следующие сырьевые материалы: мел, огарки, ферритный отход, представляющий собой отход медеплавильного производства ЗАО «Карабашмедь», и гипсовый камень. Химический состав вышеперечисленных компонентов был установлен путем анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL 9900 WorkStation со встроенной системой дифракции и представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исходных сырьевых компонентов

Компонент	Химический состав материалов, %								
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	R <sub>2</sub> O	ППП	Σ
Мел	54,62	1,90	0,37	0,20	0,04	0,22	0,07	42,58	100,00
Огарки	10,89	2,58	0,84	75,62	0,68	2,62	1,61	5,07	100,00
Ферритный отход	15,43	24,92	4,04	40,56	0,75	2,37	1,21	10,56	100,00
Гипсовый камень	34,68	1,90	0,66	0,30	38,98	0,62	0,14	22,72	100,00

Определение минералогического состава сырьевых компонентов проводилось путем рентгеноструктурного анализа на рентгеновском

дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific. Рентгенограммы используемых сырьевых материалов приведены на рис. 1.

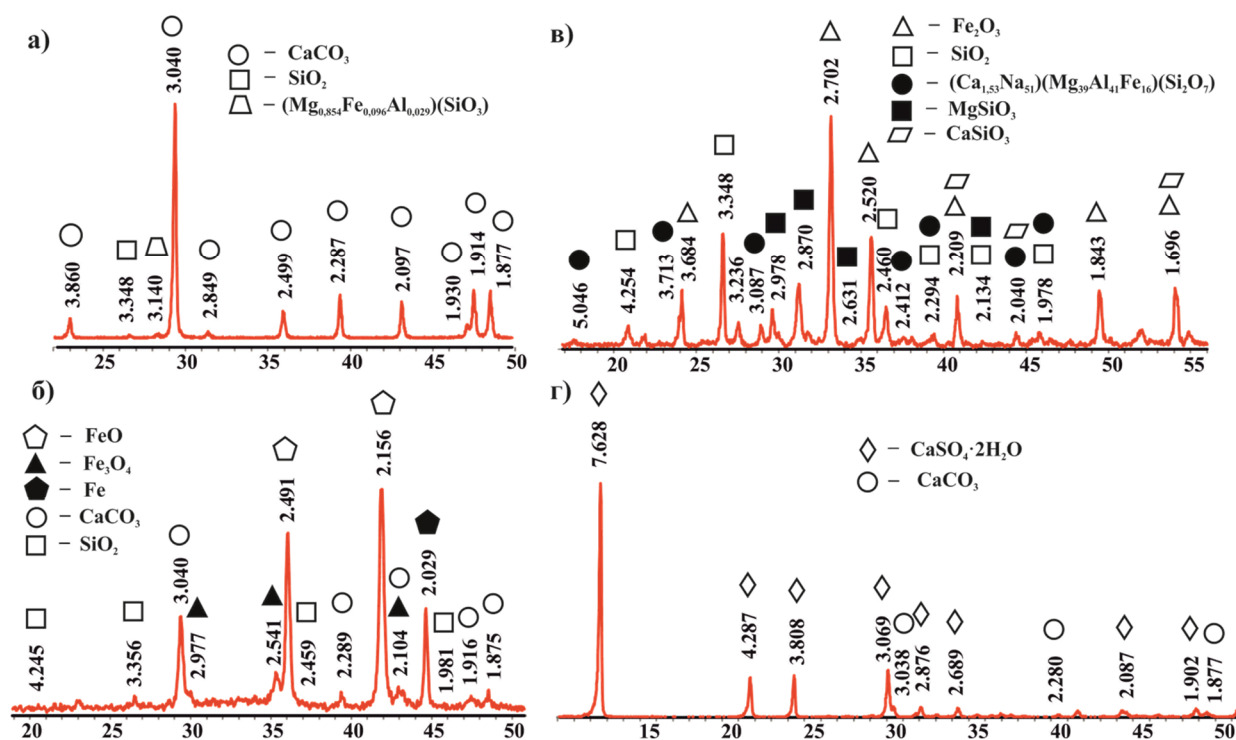


Рис. 1. Рентгенограммы используемых сырьевых компонентов: а – мел; б – огарки; в – ферритный отход; г – гипсовый камень

По результатам рентгеноструктурного анализа с использованием Международной базы данных ICDD (программа Search-Match) [4] в вышеприведенных материалах обнаружены следующие минеральные составляющие: для мела – это значительное количество кальцита, небольшое количество β-кварца и следы железистого энстатита; для огарков – преимущественное содержание оксида железа (II), магнетита и железа в чистом виде, а также присутствуют кальцит и β-кварц; ферритный отход представлен гематитом, β-кварцом, волластонитом, клиноэнстатитом и акерманитом; в состав гипса входят – гипсит и кальцит.

На основании химического состава сырьевых компонентов и расчетных модулей были рассчитаны трехкомпонентные сырьевые смеси для получения двухкальциевого и монокальциевого сульфоферритов [5]. Химический состав с задаваемыми модулями приведен в таблице 2, где C<sub>2</sub>F·CaSO<sub>4</sub> (I) и 3CF·CaSO<sub>4</sub> (I) – высокоосновная и низкоосновная сырьевые смеси, состоящие из мела, огарок и гипса, а C<sub>2</sub>F·CaSO<sub>4</sub> (II) и 3CF·CaSO<sub>4</sub> (II) – высокоосновная и низкоосновная сырьевые смеси, состоящие из мела, ферритного отхода и гипса.

Таблица 2

**Химический состав сырьевых смесей и задаваемые модули**

Наименование*	Химический состав сырьевых смесей, %								Φ <sub>м</sub>	C <sub>м</sub>
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	R <sub>2</sub> O	ППП		
C <sub>2</sub> F·CaSO <sub>4</sub> (I)	32,49	2,14	0,63	26,70	13,52	1,20	0,63	22,66	0,7	0,5
C <sub>2</sub> F·CaSO <sub>4</sub> (II)	36,34	10,33	1,77	15,00	7,96	1,09	0,50	27,00		
3CF·CaSO <sub>4</sub> (I)	25,44	2,30	0,70	44,22	7,57	1,69	0,98	17,09	0,35	0,167
3CF·CaSO <sub>4</sub> (II)	34,38	12,77	2,13	19,26	3,77	1,27	0,61	25,74		

Пути протекания реакций устанавливались при помощи анализа рентгенограмм спектров получаемых при различных температурах.

Процесс обжига сульфоферритного клинкера (СФК) имел ряд особенностей, так для сырьевых смесей в которых в качестве железистого компонента присутствует ферритный отход первоначальной реакцией является окисление оксида железа (II) и железа до высшей степени окисления – оксида железа (III) при температуре по-

рядка 600 °С [6]. После начала диссоциации кальцита образующийся оксид кальция вступает во взаимодействие с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в результате которого при 750–800 °С появляются ферриты кальция различного состава. Повышение температуры приводит к интенсификации выделения CaO, который идет на образования из промежуточных ферритов кальция различного состава двухкальциевого и монокальциевого ферритов, а также на образование белита. Дальнейшее повышение

температуры приводит к увеличению количества ферритов кальция. Зависимость содержания

свободного оксида кальция от температуры представлена на рис. 2.

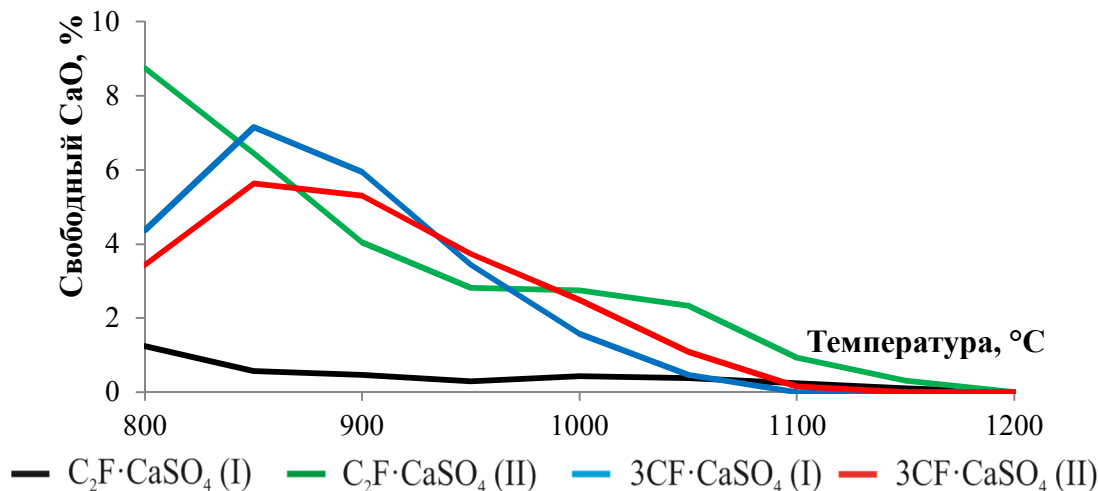


Рис. 2. Изменение содержания свободного CaO при синтезировании СФК в зависимости от температуры

По характеру кривых на рис. 2, кинетика усвоения CaO у различных составов сырьевых смесей имеет свои особенности: так кривые 3 и 4, принадлежащие низкоосновным СФК, имеют сходство, в то время как кривые 1 и 2, соответствующие высокоосновным СФК, различны. Это можно объяснить различным минералогическим составом (таблица 3), получаемым в конечной стадии обжига: содержание в готовом

СФК фазы белита различается от 7,9 до 49,33 %. Кривые 1 и 3 соответствуют СФК, в которых ферриты кальция, образующиеся на более выгодных условиях, чем белит, значительно преобладают над последним. Составы СФК, соответствующие кривым 2 и 4, содержат большее количество белита, образование которого происходит не так быстро, как образование ферритов кальция.

Таблица 3

Расчетный минералогический состав синтезированных СФК

Наименование*	Минералогический состав СФК, %			
	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A <sub>3</sub> ·CaSO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> F·CaSO <sub>4</sub> /3CF·CaSO <sub>4</sub>	Сумма
C <sub>2</sub> F·CaSO <sub>4</sub> (I)	7,93	1,63	88,03	97,59
C <sub>2</sub> F·CaSO <sub>4</sub> (II)	40,59	4,83	52,36	97,78
3CF·CaSO <sub>4</sub> (I)	7,94	1,67	86,89	96,51
3CF·CaSO <sub>4</sub> (II)	49,33	5,71	42,26	97,31

По рентгенограммам СФК белит можно определить уже при 850 °C. Появление белита при столь низких температурах объясняется возникновением незначительного количества расплава ввиду присутствия в сырьевых смесях щелочей [7]. Повышение температуры интенсифицирует образование белита и при 1000 °C он вступает в реакцию с ангидритом, которого в сырьевой смеси присутствует значительное количество, и приводит к образованию силикосulfата кальция (сульфатного спуррита). Дальнейшее повышение температуры увеличивает количество силикосulfата, которое достигает максимума при температуре 1200 °C (рис. 3 и 4). При 1250 °C силикосulfат распадается на белит и ангидрит, обладающие более

высокой реакционной способностью, чем они имели до образования сульфатного спуррита [8].

Начало реакций сульфатирования ферритов кальция было замечено при 1050 °C о чем свидетельствовало смещение пиков межплоскостных расстояний ферритов кальция (с 2,694 Å до 2,676 Å) и уменьшение интенсивности пиков ангидрита. Поскольку начало реакций сульфатирования железосодержащих фаз и реакция образования силикосulfата кальция происходит практически при одинаковых температурах, то они являются конкурирующими в этом диапазоне температур. Только после распада силикосulfата кальция ангидрит, обладающий повышенной реакционной способностью с большей скоростью взаимодействия вступает в реакцию сульфатирования ферритов кальция.

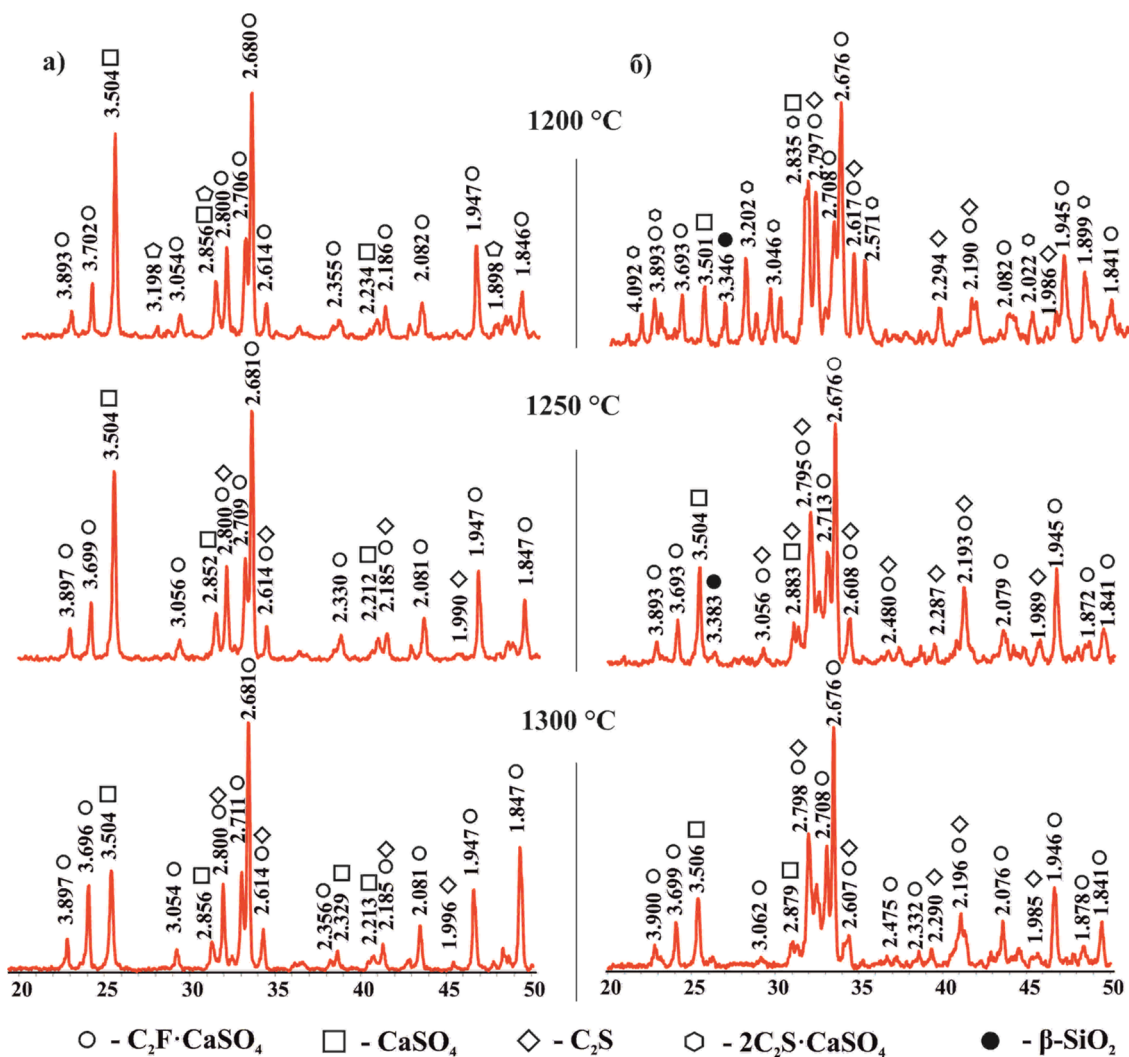


Рис. 3. Зависимость минералогического состава высокоосновных СФК от температуры:  
а -  $C_2F \cdot CaSO_4$  (I); б -  $C_2F \cdot CaSO_4$  (II)

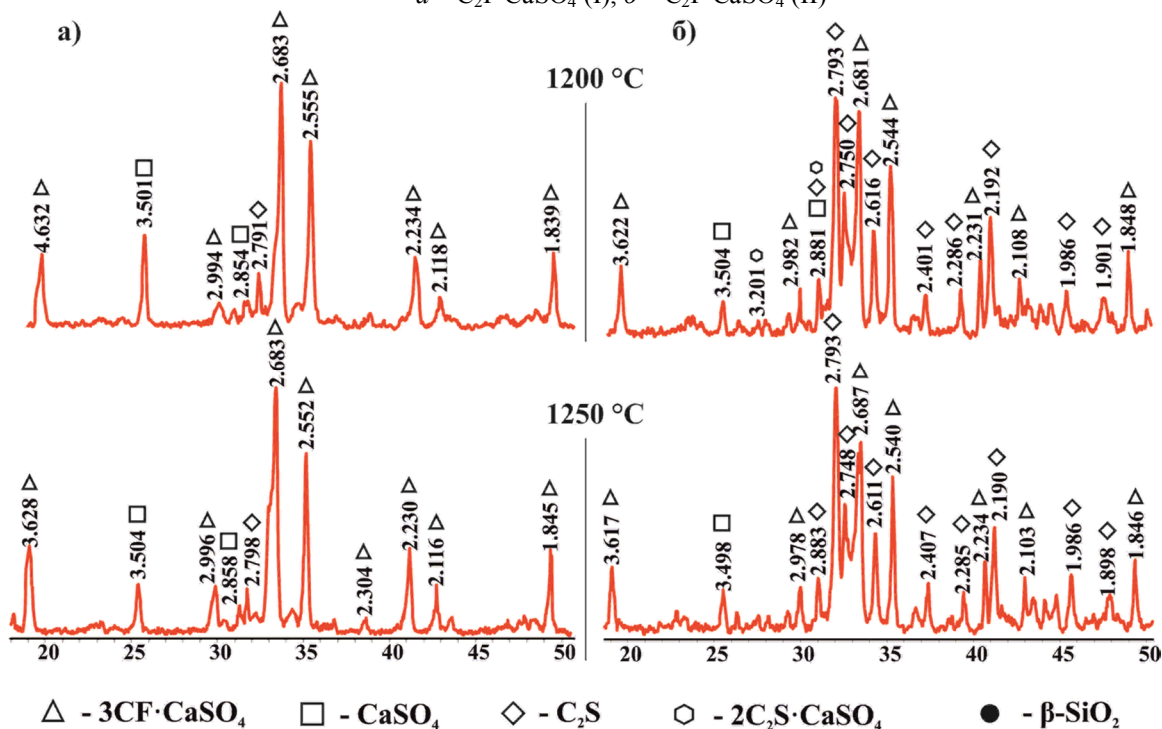


Рис. 4. Зависимость минералогического состава низкоосновных СФК от температуры:  
а -  $3CF \cdot CaSO_4$  (I); б -  $3CF \cdot CaSO_4$  (II)

Контроль за содержанием в СФК сульфата кальция, в результате распада которого оксиды серы улетучиваются, осуществляли при помощи химического анализа. Сравнительная диаграмма содержания оксида серы (VI) представлена на

рис. 5. Из рис. 5 видно, что для всех образцов до температур получения СФК выделение оксида серы не существенно и наибольшее значение имеет для  $C_2F \cdot CaSO_4$  (I) (2,18 %), а наименьшее для  $3CF \cdot CaSO_4$  (II) (0,50 %).

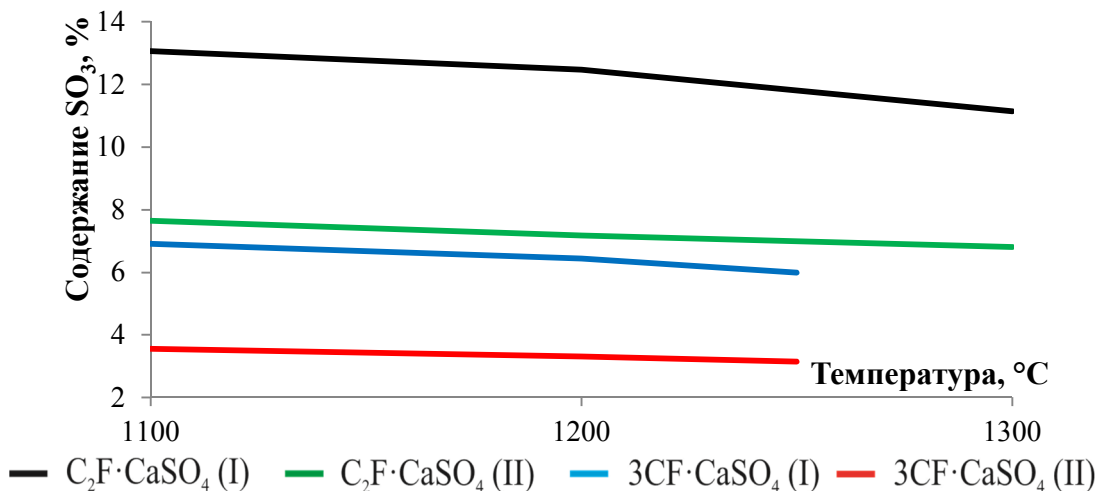


Рис. 5. Изменение содержания оксида серы (VI) при синтезировании СФК в зависимости от температуры

Полное плавление образцов двухкальциевого сульфогеррита в составах с низким содержанием белита наблюдалось при 1310 °C и при увеличении количества последнего в СФК температура повышалась до 1340 °C. Для образцов рассчитанных на получение монокальциевого сульфогеррита температура полного перехода в расплав составляла 1220 °C, повышаясь по мере увеличения белита в пробах сульфогерритного клинкера до 1270 °C.

С целью определения влияния синтезированных расширяющихся сульфогерритных добавок на физико-механические показатели композиционных вяжущих готовились смеси, состоящие из синтезированных СФК и портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н. Количество ввода добавки определялась на основе литературных

данных [9, 10] и была принята в размере 6 %. Определение линейного расширения и прочности на сжатие, по результатам которой можно оценить гидравлическую активность, осуществлялась на малых образцах-балочках и кубиках [11], размер которых 10x10x60 мм и 14,1x14,1x14,1 мм соответственно.

Определение изменения линейного расширения цементного камня проводилось на индикаторе линейного расширения часового типа в возрасте 3, 5, 7, 15, 21 и 28 суток. Изменение линейного расширения (рис. 6) выражалось в процентах относительно первоначальных размеров после заформовки. В качестве контрольного образца выступал чистый портландцемент вышеуказанной марки.

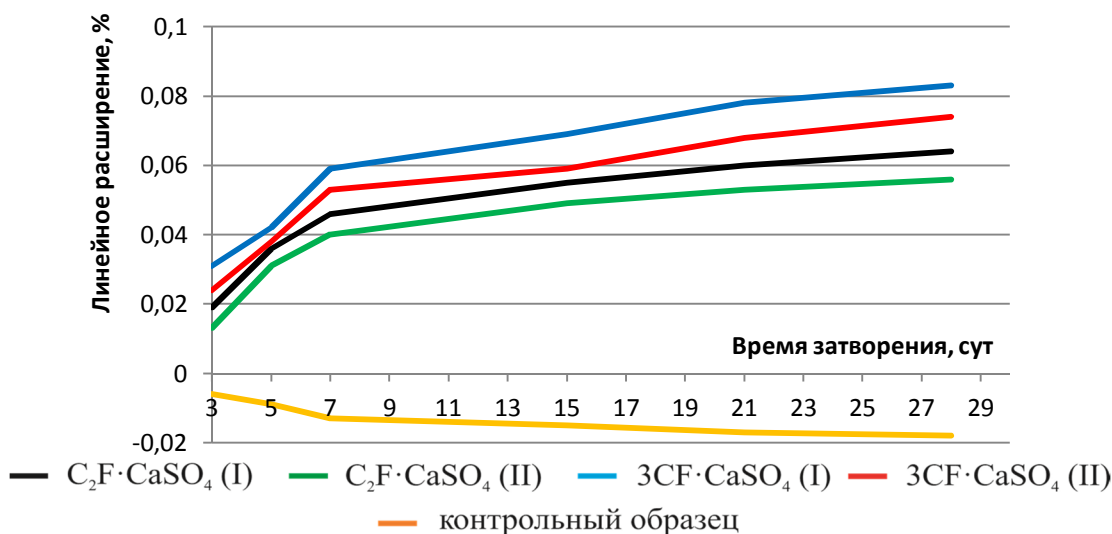


Рис. 6. Изменение линейного расширения цементного камня



По результатам произведенных замеров установлено, что все виды синтезированных СФК оказывают необходимое влияние на линейное расширение цементного камня, тогда как контрольный образец испытывает усадочные деформации. Наибольшее расширение показали образцы, в состав которых входили низкоосновные сульфферриты кальция (0,083 % и 0,074 %). Немного меньшее расширение у цементного камня, в состав которого входили двухосновные СФК (0,064 % и 0,056 %). Усадка цементного камня из чистого

портландцемента составила – 0,018 %. Разница в расширении для высокоосновных и низкоосновных смесей обусловлена различным механизмом гидратации СФК [5].

Исследование гидравлической активности производилось в возрасте 2, 7 и 28 суток. Контрольным образцом, как и в экспериментах по определению линейного расширения, выступал портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 Н. Результаты испытаний свели в гистограмму (рис. 7).

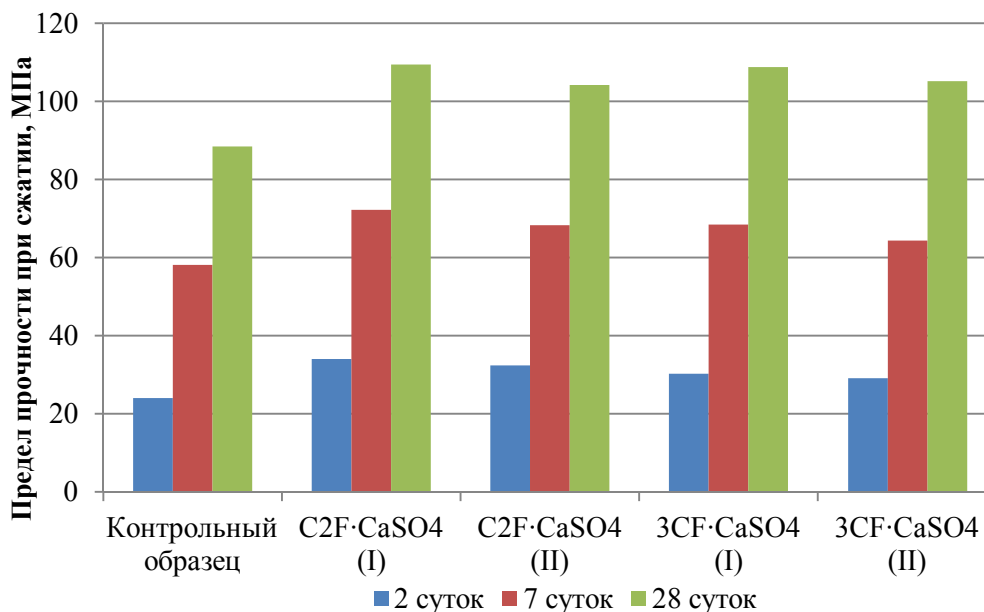


Рис. 7. Изменение гидравлической активности цементного камня

Как показано на рис. 7, гидравлическая активность всех образцов, в состав которых входила расширяющаяся добавка, была выше на всех сроках твердения, чем у контрольного образца. Так, в возрасте 2 суток разница в прочности составляла от 17,5 % до 30 %. В последующих периодах эта разница становилась несколько меньшей и в возрасте 28 суток различилась от 15 % до 19%. Повышенная по сравнению с контрольным образцом гидравлическая активность обусловлена процентным содержанием в составе цементного камня расширяющегося компонента, образующие при взаимодействии с водой гидросульфферриты кальция (железистый этрингит), которые в процессе формирования цементного камня пронизывают гелеобразный  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образующийся наряду с гидросульфферритами кальция, заполняя, тем самым, пустоты [5].

#### Выводы

1. Для получения СФК возможно использование ферритного отхода, содержащего значительное количество  $\beta$ -кварца, усложняющего получение качественного готового продукта.

2. Образующийся в процессе обжига силикосульфат кальция, не обладающий вяжущими свойствами, распадается при более низкой температуре, о чем указывалось в более ранних источниках [8, 12].

3. Реакции сульфатирования ферритов кальция и образования сульфатного спуррита начинаются практически при одной температуре около 1050 °С. Вследствие этого, ангидрит может вступать во взаимодействие как с ферритами кальция, образуя при этом СФК, так и с белитом, которого к этому моменту содержится значительное количество, образуя силикосульфат кальция. Количество сульфатного спуррита увеличивается с повышением температуры и достигает своего максимального значения при 1200 °С. Затем при 1250 °С происходит его термический распад с образованием белита и сульфата кальция, который обладает высокой реакционной способностью и быстро вступает в реакцию сульфатирования ферритов кальция.

4. Композиционные вяжущие, в состав которых входили расширяющиеся добавки суль-

фоферритов кальция, продемонстрировали лучшие показатели при измерении линейного расширения и гидравлической активности. Объяснением этому служат процессы происходящие при гидратации и твердении композиционных смесей и образовании цементного камня: появляющиеся пустоты заполняются расширяющейся добавкой гидросульфферритов кальция [9, 10], что приводит к повышению плотности цементного камня и, как следствие, увеличению прочностных показателей для всех композиций во все сроки твердения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Использование горючих отходов при производстве цемента: иллюстрированный аналитический обзор/ Науч. Рук. В.И. Шубин, исполнитель Л.Н. Грикевич, НИИ Цемент. М., НИИ Цемент, 2005. 98 с.
2. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента. Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 126 с.
3. Лугинина И. Г., Кузнецова Т. В. Клинкерообразование во вращающихся печах при получении портландского и специальных цементов. М., Белгород: Моск. инж.-строит. ин-т им. В. В. Куйбышева; БГТИСМ им. И. А. Гришманова, 1991. 91 с.
4. Cranswick L.M.D. Hints on Phase Identification Using Powder X-ray Diffraction [Электронный ресурс], 1999. Режим доступа: <http://www.ccp14.ac.uk/poster-talks/phase-id-1999/html/phaseid.htm> (дата обращения: 09.10.2015)
5. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. М.: Стройиздат, 1993. 328 с.
6. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.
7. Классен, В.К. Обжиг цементного клинкера. Красноярск: Стройиздат, 1994. 323 с.
8. Бакеев Д.В. Технология сульфатсодержащего цемента на низкоалюминатном сырье : Автореф. дис. канд. техн. наук ; М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. 17 с.
9. Борисов И.Н, Мандрикова О.С. Синтез сульфферритного клинкера для производства безусадочных и расширяющегося цементов // Современные проблемы науки и образования. 2012. №2. С. 269.
10. Кривобородов Ю.Р. Сульфатированные тампонажные цементы: дис. ... д-ра техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 358 с.
11. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
12. Лугинина И.Г. Избранные труды. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. 302 с.

---

**Grebeniuk A.A., Borisov I.N.**

#### **RESEARCH OF THE PRODUCTION POSSIBILITY OF EXPANDING ADDITION BASED ON FERRITE WASTE WITH $\beta$ -QUARTZ HIGH CONTENT.**

*The sulfoferrite clinker out of the raw mixes consisting of  $\beta$ -quartz significant quality that complicates the receipt of expanding addition quality is realized. The calcium silicate sulfate resolving possibility at lower temperatures, than it was commonly supposed earlier, is indicated. The strength aspects and mixtures line widening with the help of the widening component is analyzed.*

**Key words:** *sulfoferrite clinker, calcium silicate sulfate, ferrous ettringite, resource-saving, expanding addition.*

---

**Гребенюк Александр Александрович**, аспирант кафедры технологии цемента и композиционных материалов. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.  
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.  
E-mail: alexander.grebeniuk@mail.ru

**Борисов Иван Николаевич**, д-р техн. наук, зав. кафедрой ТЦКМ, профессор кафедры технологии цемента и композиционных материалов.  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.  
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.  
E-mail: xtism@intbel.ru