

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS

Вестник Томского государственного
архитектурно-строительного университета.
2023. Т. 25. № 6. С. 125–138.

ISSN 1607-1859 (для печатной версии)
ISSN 2310-0044 (для электронной версии)

Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo
arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta –
Journal of Construction and Architecture.
2023; 25 (6): 125–138.
Print ISSN 1607-1859
Online ISSN 2310-0044

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 691.542

DOI: 10.31675/1607-1859-2023-25-6-125-138

EDN: ZUZWRN

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Александр Александрович Крутилин¹,
Татьяна Владимировна Крапчетова²,
Надежда Александровна Инькова¹, Олеся Константиновна Пахомова¹

¹Себряковский филиал Волгоградского государственного
технического университета, г. Михайловка, Россия

²АО «Себряковцемент», г. Михайловка, Россия

Аннотация. Глиноземистый цемент представляет собой быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество с содержанием в готовом продукте низкоосновных алюминатов кальция. Производство глиноземистого цемента способом плавления получило более широкое распространение. Плавление шихты, состоящей из бокситов и известняков, осуществляется при температуре 1500–1600 °С, что влечёт за собой колоссальный расход энергоресурса и, соответственно, рост себестоимости получаемого продукта. В настоящей статье приведены исследования возможности снижения температуры плавления, а также расходов на основной дорогостоящий компонент смеси – боксид – путём замены его алюмосодержащими отходами.

Актуальность. Ввиду высокой стоимости бокситов экономически более целесообразно взамен их использовать алюминиосодержащие отходы различных производств.

Цель исследования – выявить, как изменяется вещественный состав двухкомпонентных сырьевых смесей для получения глиноземистого клинкера в зависимости от содержания Al_2O_3 в исходных алюминатных отходах. Определить оптимальную температуру обжига глиноземистого клинкера на алюминиосодержащих отходах. Изучить прочностные характеристики полученного глиноземистого цемента, а также влияние ввода известняка на основной показатель качества.

Методы. Для определения химического состава исследуемых алюминатных отходов (шлам и порошок), приготовленных сырьевых смесей на их основе и полученных клинкеров в лабораторных условиях были использованы спектрофотометрические методы анализа и пламенной фотометрии согласно ГОСТ 5382–2019. Рентгенофазовый анализ отходов и клинкера определялся методом порошковой дифракции на дифрактометре ARL X'TRA. Физико-механические испытания полученных клинкеров проводились согласно ГОСТ 30744–2001 с использованием полифракционного песка.

Результаты. Лабораторные исследования показали, что алюминатные отходы (шлам и порошок), состоящие из алюмосодержащих минералов гиббсита и бемита, пригодны в сочетании с известняком для получения глиноземистого клинкера. В зависимости от исходного содержания Al_2O_3 доля их в сырьевой смеси может колебаться от 60 до 75 %.

Выводы. Оптимальной температурой обжига глиноземистого клинкера в зависимости от состава является 1350–1400 °С, минералогический состав клинкеров состоит на 85–90 % из алюминатов кальция. Прочность глиноземистых цементов, определенная в малых образцах в тесте нормальной густоты состава 1:0, показала в возрасте 2 сут высокую прочность, равную 33,7–40,6 МПа. Введение в цемент в качестве добавки-наполнителя 5 % кристаллического известняка ускоряет начальную скорость твердения и позволяет за счет дополнительного образования $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ повысить прочность в 2 сут с 33,7 до 53,2 МПа.

Ключевые слова: алюмосодержащие отходы, геленит, гиббсит, моноалюминат кальция, гидрокарбоалюминат кальция, низкоосновные алюминаты кальция, рентгенограмма

Для цитирования: Крутилин А.А., Крапчетова Т.В., Инькова Н.А., Пахомова О.К. Исследование возможности использования алюминатных отходов алюминиевых сплавов для получения глиноземистого цемента // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2023. Т. 25. № 6. С. 125–138. DOI: 10.31675/1607-1859-2023-25-6-125-138. EDN: ZUZWRN

ORIGINAL ARTICLE

ALUMINUM WASTE IN ALUMINA CEMENT PRODUCTION

Aleksandr A. Krutilin¹, Tatiana V. Krapchetova²,
Nadezhda A. Inkova¹, Olesya K. Pakhomova¹

¹Sebyakovsk branch of Volgograd State Technical University,
Mikhailovka, Russia

²AO "Sebyakovtsement", Mikhailovka, Russia

Abstract. Alumina cement is a rapidly hardening hydraulic binder containing low-basic calcium aluminates in the final product. The alumina cement production by melting is widespread. Melting of the mixture consisting of bauxite and limestone is carried out in the temperature range of 1500 to 1600 °C, which entails enormous energy consumption and, accordingly, the higher cost of resulting products. The paper studies the possibility of reducing the melting point as well as the cost of the main mixture component bauxite via its replacement by aluminum-containing waste.

Purpose: Suggest the dependence between the mixture composition and the Al_2O_3 content in the initial aluminum waste; determine the best annealing temperature for alumina clinker; study strength properties of the resulting alumina cement and the effect of introduced limestone on the main quality index.

Methodology: The chemical composition of the aluminum waste (sludge and powder), raw mixtures, and resulting clinker are detected in laboratory conditions using spectrophotometry and flame photometry methods in accordance with the state standard. X-ray phase analysis of

waste and clinker is based on the powder diffraction method and conducted on the Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer. Physical and mechanical tests are carried out in accordance with the state standard poly-fraction sand.

Research findings: Laboratory studies show that aluminum waste (sludge and powder), consisting of gibbsite and boehmite in combination with limestone, is suitable for the production of alumina clinker. Depending on the initial Al_2O_3 content, their content in the raw mixture ranges from 60 to 75 %.

Value: Depending on the composition, the best annealing temperature for alumina clinker, is 1350 to 1400 °C; the mineralogical composition of clinkers consists of 85–90 % calcium aluminates. Alumina cement strength determined in small test samples having normal density and the ratio 1:0, is high after 2 days and ranges from 33.7 to 40.6 MPa. The addition of 5 % crystalline limestone into cement accelerates the initial rate of hardening and improves the strength from 33.7 to 53.2 MPa after 2 days due to the additional formation of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Keywords: aluminum-containing waste, helenite, gibbsite, calcium monoaluminate, hydrated calcium carboaluminate, low-base calcium aluminates, XRD pattern

For citation: Krutinin A.A., Krapchetova T.V., In'kova N.A., Pakhomova O.K. Aluminum waste in alumina cement production. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2023; 25 (6): 125–138. DOI: 10.31675/1607-1859-2023-25-6-125-138. EDN: ZUZWRN

Введение

Глиноземистый цемент представляет собой быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, являющееся продуктом тонкого измельчения обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси, состоящей из бокситов и известняков и рассчитанной на преобладание в готовом продукте низкоосновных алюминатов кальция [1].

Название цемента, прежде всего, обусловлено содержанием в нем Al_2O_3 . При содержании в цементе Al_2O_3 до 60 % – глиноземистый цемент, свыше этого количества – высокоглиноземистый цемент. Соотношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ может характеризовать фазовый состав цемента. При мольном соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ цемент относится к моноалюминатному типу, а при соотношении 1:2 – к диалюминатному. К типу 1 относятся цементы, содержащие $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), к типу 2 – содержащие $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) [2].

Химический состав глиноземистого цемента характеризует его свойства.

Оксид кремния в количестве 4–5 % способствует более равномерному плавлению шихты, что ускоряет завершение процессов минералообразования. Однако увеличение содержания SiO_2 отрицательно влияет на качество цемента вследствие образования медленно гидратирующихся низкоосновных силикатов кальция CS и геленита C_2AS . Верхняя граница содержания SiO_2 может быть около 15 %. Продукт, содержащий большее количество SiO_2 , применять как самостоятельное гидравлическое вяжущее не имеет смысла, поскольку этот цемент теряет начальную прочность. Отношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ является важнейшей характеристикой состава глиноземистого цемента. При $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 < 2$ качество цемента невысокое.

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствует в небольших количествах. Эта фаза редко встречается в глиноземистом цементе в чистом виде. В цементную решетку C_{12}A_7 входят Fe_2O_3 , FeO и MgO . Этот алюминат быстро реагирует с водой,

причем это его свойство играет важную роль в быстром твердении глиноземистых цементов. $C_{12}A_7$ по своей природе является цеолитом и способен поглощать пары воды. Поглощение воды сопровождается изменением параметров решетки, показателя светопреломления $C_{12}A_7$ и изменением характера плавления. В сухом воздухе это соединение плавится инконгруэнтно, разлагаясь при 1374°C на CA и расплав, в присутствии паров воды плавится при 1391°C .

Рентгенографические исследования спеков, полученных обжигом CA_2 с добавками Fe_2O_3 и SiO_2 , показали, что в присутствии SiO_2 образование CA_2 замедляется в связи с образованием геленита C_2AS и Al_2O_3 . C_2AS – бесцветные короткопризматические кристаллы. Присутствие его нежелательно. Структура геленита выполнена полиэдрами $[Si_2O_7]^{6-}$, $[Al_2O_3]^{5-}$ и $[CaO_8]^{10-}$. Координация в решетке весьма симметричная, вследствие чего минерал отличается невысокой гидратационной активностью.

$2CaO \cdot Fe_2O_3$, имея слабо выраженные вяжущие свойства, снижает технические ценности глиноземистого цемента.

$MgO \cdot Al_2O_3$ – инертный, негидратирующийся материал, носящий название магнезиальной шпинели.

В качестве основного сырья для изготовления глиноземистого цемента используют бокситы и известняки. Бокситами называются природные минералы, состоящие из гидратов глинозема с примесью каолинита, кварца, опала и некоторых других минералов. В известняке не должно быть более 2 % MgO и SiO_2 .

Получают глиноземистый цемент двумя способами: плавлением или спеканием соответствующих сырьевых смесей. Выбор способа зависит от химического состава компонентов. При использовании смеси с повышенным содержанием Fe_2O_3 не может быть применен метод спекания вследствие близости температур спекания и плавления шихты. Производство глиноземистого цемента способом плавления получило более широкое распространение, при этом исключается необходимость в очень тонком измельчении сырьевых компонентов. Плавление шихты осуществляется при температуре $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ в электродуговых печах, конверторах и вращающихся печах, при этом оксид железа восстанавливается.

Производство глиноземистого цемента способом спекания заключается в обжиге тонко измельченной смеси при температуре $1150\text{--}1250^\circ\text{C}$. Осуществляется спекание в камерных туннельных, шахтных и вращающихся печах.

Актуальность темы обусловлена высокой стоимостью бокситов и желательного использования взамен их алюминиосодержащих отходов различных производств [3, 4, 5, 6].

Цель настоящего исследования – определение изменения вещественного состава двухкомпонентных сырьевых смесей для получения глиноземистого клинкера в зависимости от содержания Al_2O_3 в исходных алюминатных отходах; определение оптимальной температуры обжига глиноземистого клинкера на алюминиосодержащих отходах; изучение прочностных характеристик полученного глиноземистого цемента, а также влияния ввода известняка на основной показатель качества.

Задачи:

– Приготовить сырьевые смеси на основе алюминатных отходов (шлам и порошок) и их смесей.

- Определить химический состав смесей, используя спектральные методы анализа, предусмотренные ГОСТ 5382–2019.
- Определить минералогический состав методом порошковой дифракции.
- Определить прочностные характеристики полученных цементов, а также влияние добавки известняка на прочность.
- Сравнить полученные результаты и сделать соответствующие выводы.

Характеристика исходных материалов и состав сырьевых смесей

Алюминатный шлам серого цвета с вкраплениями белого цвета. На воздухе хорошо впитывает влагу, что затрудняет его истирание. Алюминатный отход в виде порошка серого цвета с включениями темных частиц. Остаток на сите с сеткой № 02 составляет 60 %, фракция 200–80 мкм ~ 25 %, фракция менее 80 мкм ~ 15 %.

В табл. 1 приведен химический состав алюминатных отходов и известняка.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Table 1

Chemical composition of initial materials

Материал	Содержание, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	ппп
Алюминатный шлам	4,28	37,4	2,05	9,77	1,82	1,02	0,2	0,65	0,21	40,6
Алюминатный порошок	3,07	60,1	3,08	1,07	6,75	6,65	1,56	2,12	3,8	9,8
Известняк	1,73	0,32	0,18	52,81	0,58	0,12	0,05	0,03	0	42,5

Алюминатный шлам содержит 37,4 % Al₂O₃ в виде гиббсита – α -Al₂O₃·3H₂O (линии на рис. 1, 2: 4,82; 4,34; 2,49; 2,38; 1,99 Å) и 9,77 % CaO в виде CaCO₃ (линии на рис. 1, 2: 3,86; 3,03; 2,49; 2,29; 2,09; 1,91; 1,86; 1,61 Å). Алюминатный порошок содержит значительно больше Al₂O₃ – до 60,1 % в виде бемита AlO(OH) (линии на рис. 1, 2: 6,23; 2,34; 1,99; 1,86; 1,64 Å) и гиббсита (линии на рис. 1, 2: 4,82; 4,34; 2,45; 2,38; 1,99 Å), кроме того, присутствует сильвин – KCl (линии на рис. 1, 2: 3,18; 2,22 Å), гипс CaSO₄·2H₂O (линии на рис. 1, 2: 7,63; 4,34; 3,83; 3,05; 2,85; 2,56 Å).

Ввиду того, что в отвалах оба алюминатных отхода смешаны, исследовалась также смешанная проба состава шлам:порошок – 1:1.

Для синтеза глиноземистого цемента в лабораторных условиях были использованы следующие материалы: алюминатные отходы (шлам, порошок), их смесь в сочетании 1:1 и известняк Жирновского месторождения.

При спекании клинкера все нелетучие соединения, входящие в состав сырьевых компонентов, переходят в состав цемента, поэтому к сырью предъявляются повышенные требования по содержанию оксидов железа и кремния. В известняке ограничивается содержание SiO₂ до 1,8 %, MgO – до 2 %. Как показывают результаты, известняк и алюминатные отходы (шлам и порошок) отвечают необходимым требованиям.

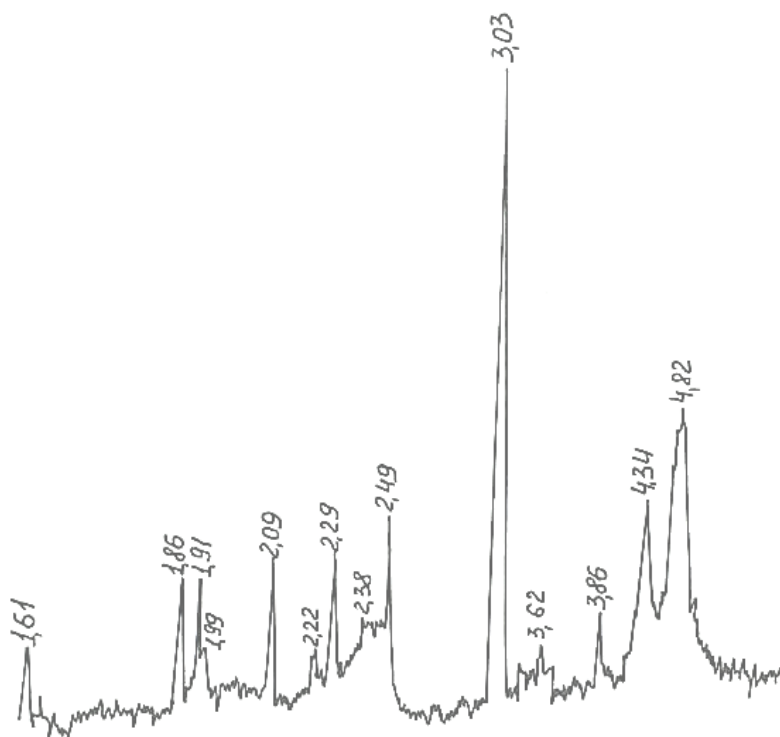


Рис. 1. Рентгенограмма алюминатных отходов шлама

Fig. 1. XRD patterns of sludge

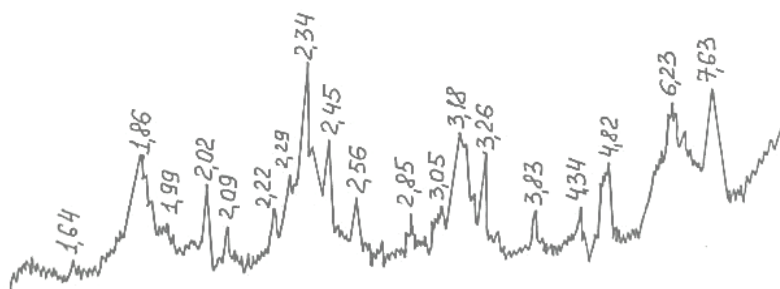


Рис. 2. Рентгенограмма алюминатных отходов порошка

Fig. 2. XRD patterns of aluminate powder

Расчет сырьевой смеси для получения глиноземистого цемента выполняется по формуле Т. Паркера с учетом кривых на диаграмме состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{MgO}$, ограничивающих поля минералов: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA})$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_{12}\text{A}_7)$, $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_6\text{A}_4\text{FS})$, $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_6\text{A}_4\text{MS})$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{AS})$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_4\text{AF})$:

$$\frac{\text{Известняк}}{\text{Боксит}} = \frac{(1,857\text{SiO}_2 + 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO})\text{боксит}}{\text{CaO}_{\text{изв}} - (1,857\text{SiO}_{2\text{изв}} + 0,55\text{Al}_2\text{O}_{3\text{изв}} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{изв}})}.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Компонентный состав сырьевых смесей, %

Table 2

Raw mixture composition, %

Состав	Известняк	Шлам	Порошок	Смесь 1:1
№ 1	25	75	–	–
№ 2	40	–	60	–
№ 3	33	–	–	67

Как видно, в двухкомпонентных сырьевых смесях для получения глиноземистого клинкера в зависимости от содержания Al_2O_3 в исходных алюминатных отходах изменяется доля в смеси от 60 до 75 %.

Таблица 3

Химический состав сырьевых смесей и клинкеров, %

Table 3

Chemical composition of raw mixtures and clinker, %

Со- став	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	ппп	Проч- ность
Сырьевая смесь											
№ 1	3,64	28,13	1,58	20,53	1,50	0,79	0,16	0,49	0,16	41,07	1,92
№ 2	2,53	36,19	1,92	21,76	4,28	4,04	0,96	1,28	2,28	22,88	1,87
№ 3	3,03	32,76	1,78	21,06	3,06	2,61	0,61	0,93	1,34	30,9	1,22
Клинкер											
№ 1	6,14	47,26	2,66	35,27	2,54	1,33	0,28	0,83	0,26	0	3,25
№ 2	3,24	40,18	2,17	37,45	4,89	4,50	1,07	1,43	2,53	0	3,16
№ 3	4,29	43,84	2,4	35,16	4,16	3,5	0,82	1,25	1,79	0	1,85

Как показали расчеты, содержание Al_2O_3 в сырьевых смесях изменяется от 28,13 (смесь № 1) до 36,19 % (смесь № 2), и по этому параметру сырьевые смеси относятся к оптимальным, что должно обеспечить образование в основном моноалюмината кальция. Содержание в смесях CaO изменяется от 20,53 до 21,76 %, т. е. сырьевые смеси относятся к малоизвестковым, SiO₂ в сырьевых смесях содержится в оптимальном количестве, а Fe₂O₃ – несколько меньше оптимального количества.

Следует отметить, что сырьевые смеси содержат повышенное количество оксидов щелочей и хлора, а также прочих оксидов. Желательно выполнить специальное определение редко встречающихся оксидов – фосфора, хрома, титана, марганца и др.

Таким образом, сырьевые смеси по содержанию основных оксидов (Al_2O_3 , CaO, SiO₂, Fe₂O₃) являются оптимальными для получения глиноземистого клинкера.

Определение оптимальной температуры обжига глиноземистого клинкера

Клинкер для глиноземистого цемента чаще получают спеканием, обычно при температуре 1200–1250 °С, однако в нашем случае в связи с составом отходов оптимальная температура обжига была определена опытным путем по усвоению СаО (табл. 4).

Таблица 4

Содержание СаО_{св} в спеках, %

Table 4

CaO content in sintered mass, %

Смесь	Температура обжига, °С				
	1200	1250	1300	1350	1400
№ 1	1,1	0,8	0,4	0	0
№ 2	3,1	2,8	2,2	1,7	0

Спеки при температуре 1250 °С очень хрупкие, рассыпались, светло-серого цвета. При 1300 °С спеки смеси № 1 имели светло-зеленый оттенок, при 1350 °С – спеченный спек темно-зеленого цвета, спеки смесей № 2 и 3 при 1350 °С спеклись частично. При 1400 °С спек смеси № 1 расплавился, спеки смесей № 2 и 3 хорошо спеченные. Таким образом, оптимальной температурой обжига следует считать 1350 °С для смеси № 1 и 1400 °С – для смесей № 2 и 3.

После обжига определили фазовый состав глиноземистых клинкеров (рис. 3–5).

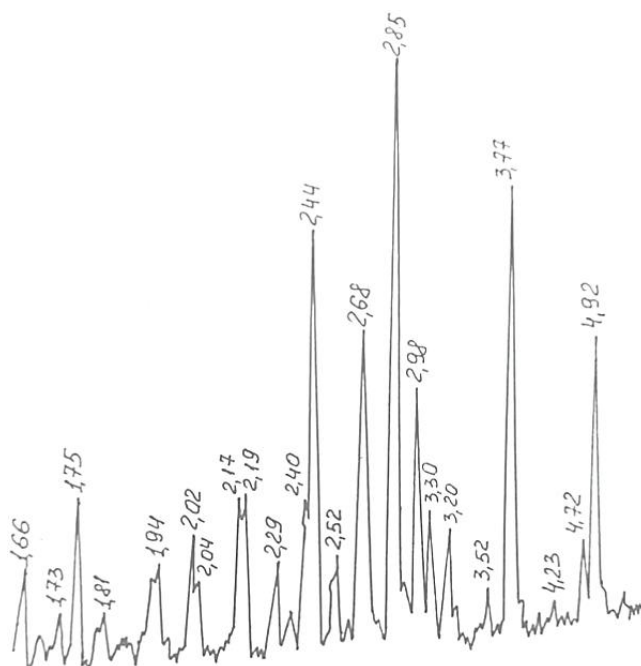


Рис. 3. Рентгенограмма глиноземистого клинкера состава № 1
Fig. 3. XRD pattern of alumina clinker composition 1

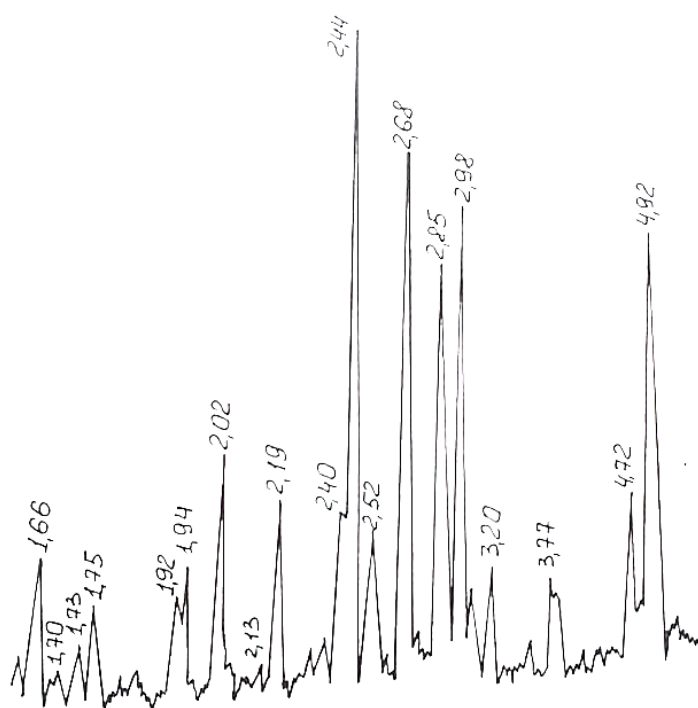


Рис. 4. Рентгенограмма глиноземистого клинкера состава № 2
Fig. 4. XRD pattern of alumina clinker composition 2

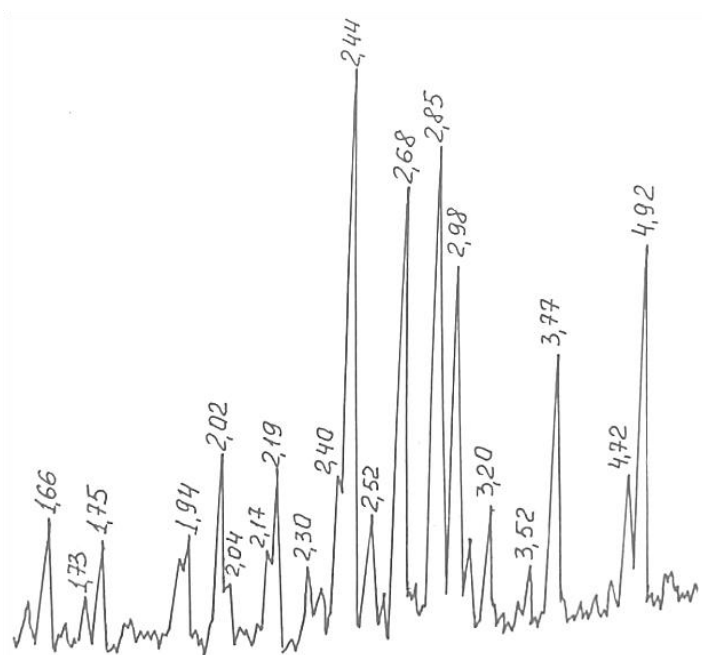


Рис. 5. Рентгенограмма глиноземистого клинкера состава № 3
Fig. 5. XRD pattern of alumina clinker composition 3

Основным минералом в количестве 65–70 % является моноалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (линии 4,72; 3,77; 2,98; 2,52; 2,44; 2,29; 2,02; 1,94; 1,92; 1,81 Å), около 15–20 % $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (линии 4,92; 2,68; 2,44; 2,17 Å) и 5–10 % геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (линии 4,23; 3,77; 2,85; 2,52; 2,44; 2,40; 2,29; 2,19; 2,04; 1,92; 1,81; 1,75; 1,73; 1,66 Å). В клинкере № 1 содержание геленита максимальное ввиду повышенного количества SiO_2 в сырьевой смеси [7].

Прочностные свойства глиноземистого цемента

Глиноземистый клинкер обладает повышенной твердостью по сравнению с рядовым клинкером, по требованиям государственных стандартов тонкость помола глиноземистого цемента должна характеризоваться максимально доступным остатком на сите № 008, равным 10 %. Ввиду особенностей минералогического состава глиноземистого клинкера, содержащего низкоосновные алюминаты кальция, дающие при гидратации гидроалюминаты с повышенным количеством воды ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), для получения теста нормальной густоты необходимо несколько большее количество воды затворения, нежели для рядового портландцемента [8, 9].

Отличительным свойством глиноземистого цемента является быстрое нарастание прочности при его твердении. Уже через 10–15 ч прочность изделий из глиноземистого цемента составляет 15–20 МПа и оказывается достаточной для введения их в эксплуатацию [10]. Марка глиноземистого цемента соответствует минимальному пределу прочности при сжатии образцов состава № 3 жесткой консистенции через 3 сут твердения. Ввиду малого количества цемента, полученного в лабораторной печи, прочность его определялась в малых образцах – кубках с площадью грани 2 см в тесте нормальной густоты состава 1:0 (табл. 5), поэтому полученные результаты отличаются от показателей стандартов.

Таблица 5

Прочность глиноземистого цемента, МПа

Table 5

Strength of alumina cement, MPa

Цемент	Прочность при сжатии, сут		
	1	2	3
№ 1	32,5	37,0	59,7
№ 2	27,2	33,7	66,1
№ 3	27,3	40,6	60,4

Как видно из данных таблицы, все клинкеры показали высокую начальную прочность, в возрасте 2 сут прочность составила 33,7–40,6 МПа.

На рентгенограммах гидратированного цемента в возрасте 1 сут четко проявляются отражения гексагональных гидроалюминатов кальция состава $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в небольшом количестве остаются негидратированные $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ является инертным минералом, поэтому его количество не изменяется.

С целью оптимизации скорости твердения были выполнены дополнительные исследования по вводу в состав цемента образца № 2 в качестве добавки-наполнителя кристаллического известняка в количестве 5,15 и 25 % (табл. 6) [11, 12, 13, 14].

Таблица 6

Влияние известняка на прочность глиноземистого цемента № 2, МПа

Table 6

Limestone content vs. strength of alumina cement composition 2, MPa

Количество вводимого известняка, %	Прочность при сжатии, сут		
	1	2	28
5	45,3	53,2	67,7
15	33,8	37,3	43,2
25	30,4	35,5	30,1

Как установлено, введение кристаллического известняка значительно повышает прочность через сутки твердения, увеличивая ее от 27,2 до 30,4–45,3 МПа, через 2 сут твердения прочность цементов с известняком также выше, особенно с 5%-й добавкой. К 28 сут прочность глиноземистого цемента с 5%-й добавкой известняка практически не изменяется, а при введении 15–25 % известняка – значительно снижается. Следует считать оптимальным введение 5 % известняка.

Исследование образцов гидратированного цемента с добавкой известняка показали, что в цементном камне дополнительно образуется гидрокарбоалюминат кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, видимо, при 5%-й добавке известняка его образуется оптимальное количество, а при 15–25%-й добавке его образование приводит к нарушению структуры и снижению прочности цементного камня.

Выводы

На основе проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Лабораторные исследования показали, что алюминатные отходы (шлам и порошок), состоящие из алюмосодержащих минералов гиббсита и бемита, пригодны в сочетании с известняком для получения глиноземистого клинкера.

В зависимости от исходного содержания Al_2O_3 доля их в сырьевой смеси может колебаться от 60 до 75 %.

2. Оптимальной температурой обжига глиноземистого клинкера в зависимости от состава является 1350–1400 °С, минералогический состав клинкеров состоит на 85–90 % из алюминатов кальция. Прочность глиноземистых цементов, определенная в малых образцах в тесте нормальной густоты состава 1:0, показала в возрасте 2 сут высокую прочность, равную 33,7–40,6 МПа. Введение в цемент в качестве добавки-наполнителя 5 % кристаллического известняка ускоряет начальную скорость твердения и позволяет за счет дополнительного образования $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ повысить прочность в возрасте 2 сут с 33,7 до 53,2 МПа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Телеупов Р.Ж. Достоинства и недостатки глиноземистого цемента // Роль инноваций в трансформации современной науки. Ч. 2 : сб. статей Международной научно-практической конференции / отв. ред. А.А. Сукиасян. Уфа : АЭТЕРНА, 2016. С. 32–34.
2. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2008. № 2. С. 8–24.
3. Мартынова А.А., Батракова Г.М., Поник А.Н. Возможность применения алюмосодержащих отходов в качестве сырьевого компонента для изготовления глиноземистого и высокоглиноземистого цемента // Экология промышленного производства. 2019. № 4 (108). С. 2–5.
4. Черняева Ю.А., Огурцова Ю.Н., Колбасин И.С. Особенности свойств и области применения глиноземистых цемента // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. 2018. № 10. С. 149–153.
5. Эваис Э.М., Ахмед Й.М.З., Халил Н.М., Амин М.С., Баракат М.А. Использование алюминиевого шлама и алюминиевого шлака (окалины) для изготовления глиноземистого цемента // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 11–12. С. 61–69.
6. Ястреб В.В. Перспективы использования глиноземистого цемента // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород, 2017. С. 565–569.
7. Гусев Б.В., Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Свойства глиноземистых цемента при различных режимах кристаллизации расплава // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов. В 5 томах. Екатеринбург : Уральское отделение Российской академии наук, 2016. С. 150.
8. Данилова Н.В. Влияние гидроалюминатной добавки на свойства глиноземистого цемента // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород, 2019. С. 2396–2400.
9. Данилова Н.В., Кривошородов Ю.Р. Свойства глиноземистого цемента при введении в его состав гидроалюминатной добавки // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 4 (214). С. 60–62.
10. Джанкулаев А.А. Глиноземистый цемент, свойства и применение // Вопросы науки и образования. 2021. № 11 (136). С. 18–20.
11. Дроздов О.И. Особенности гидратации глиноземистого цемента и добавки для его модификации // Международный студенческий строительный форум – 2018 (К 165-летию со дня рождения В.Г. Шухова) : сб. докладов. В 2 томах. Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2018. С. 250–253.
12. Иващенко С.С., Пермгин Н.П., Горшкова И.В., Иващенко С.И. Модифицированный глиноземистый цемент // Тенденции формирования науки нового времени : сб. статей Международной научно-практической конференции. В 4 частях / отв. ред. А.А. Сукиасян. Уфа : Башкирский государственный университет, 2014. С. 120–123.
13. Исаева Т.С. Влияние добавок на свойства глиноземистого цемента : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Москва, 2008. 17 с.
14. Исаева Т.С. Влияние добавок на свойства глиноземистого цемента : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Москва, 2008. 167 с.

REFERENCES

1. Teleupov R.Zh. Advantages and disadvantages of alumina cement. In: *Proc. Int. Sci. Conf. 'Innovations in Transformation of Modern Science'*. A.A. Sukiasyan, Ed., 2016. Pp. 32–34. (In Russian)
2. Kuznetsova T.V. Alumina cement. *Tsement. Beton. Sukhie smesi*. 2008; (2): 8–24. (In Russian)

3. Martynova A.A., Batrakova G.M., Ponik A.N. Aluminum-containing waste as a raw material for alumina and high-alumina cement production. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2019; 4 (108): 2–5. (In Russian)
4. Chernyaeva Yu.A., Ogurtsova Yu.N., Kolbasin I.S. The properties and scope of alumina cements. *Resursoenergoeffektivnye tekhnologii v stroitel'nom komplekse regiona*. 2018; (10): 149–153. (In Russian)
5. Evais E.M., Ahmed Y.M.Z., Khalil N.M., Amin M.S., Barakat M.A. Aluminum sludge and slag in alumina cement production. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2010; (11–12): 61–69. (In Russian)
6. Yastreba V.V. Prospects for the use of alumina cement. In: *Proc. Int. Sci. Conf. of Young Scientists*. Belgorod, 2017. Pp. 565–569. (In Russian)
7. Gusev B.V., Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. Properties of alumina cement after melt crystallization in different conditions. In: *Proc. 20th Mendeleev Congr. on General and Applied Chemistry*. 2016. P. 150. (In Russian)
8. Danilova N.V. Hydrated calcium aluminate additive effect on properties of alumina cement. In: *Proc. Int. Sci. Conf. of Young Scientists*. Belgorod, 2019. Pp. 2396–2400. (In Russian)
9. Danilova N.V., Krivoborodov Yu.R. Properties of aluminous cement with hydrated calcium aluminate. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019; 33 (4): 60–62. (In Russian)
10. Dzhankulaev A.A. Aluminous cement, properties and applications. *Voprosy nauki i obrazovaniya*. 2021; 11 (136): 18–20. (In Russian)
11. Drozdov O.I. Hydration of aluminous cement and additives for its modification. In: *Proc. Int. Student Construction Forum*, in 2 vol., Belgorod, 2018. Pp. 250–253. (In Russian)
12. Ivashchenko S.S., Permigin N.P., Gorshkova I.V., Ivashchenko S.I. Modified aluminous cement. In: *Proc. Int. Sci. Conf. 'Trends in Modern Science'*, 4 parts. 2014. Pp. 120–123. (In Russian)
13. Isaeva T.S. Additive effect on alumina cement properties. PhD Abstract. Moscow, 2008. (In Russian)
14. Isaeva T.S. Additive effect on alumina cement properties. PhD Thesis, Moscow, 2008. (In Russian)

Сведения об авторах

Крутилин Александр Александрович, канд. техн. наук, доцент, Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, 403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21, kotyra84@bk.ru

Крапчетова Татьяна Владимировна, инженер-аналитик АО «Себряковцемент», 403342, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Индустриальная, 2, iwankra@mail.ru

Инькова Надежда Александровна, ст. преподаватель, Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, 403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21, coyote@bk.ru

Пахомова Олеся Константиновна, ст. преподаватель, Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, 403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21, pahomovaolesia@yandex.ru

Authors Details

Aleksandr A. Krutinin, PhD, A/Professor, Sebyakovsk Branch of Volgograd State Technical University, 21, Michurin Str., 403343, Mikhailovka, Volgograd Region, Russia, kotyra84@bk.ru

Tatyana V. Krapchetova, Analytical Engineer, AO "Sebyakovcement", 2, Industrialnaya Str., 403342, Mikhailovka, Volgograd Region, Russia, iwankra@mail.ru

Nadezhda A. Inkova, Senior Lecturer, Sebyakovsk Branch of Volgograd State Technical University, 21, Michurin Str., 403343, Mikhailovka, Volgograd Region, Russia, coyote@bk.ru

Olesya K. Pakhomova, Senior Lecturer, Sebyakovsk Branch of Volgograd State Technical University, 21, Michurin Str., 403343, Mikhailovka, Volgograd Region, Russia, pahomovaole-sia@yandex.ru

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Authors contributions

The authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 07.09.2023
Одобрена после рецензирования 11.11.2023
Принята к публикации 21.11.2023

Submitted for publication 07.09.2023
Approved after review 11.11.2023
Accepted for publication 21.11.2023