

*Канд. техн. наук В. В. Тараненкова,
д-р техн. наук Г. Н. Шабанова
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Получение жаростойкого барийсодержащего портландцемента на основе сырья ПАО «Криворожский цементный завод»

Введение

Требования, которые выдвигаются к качеству и эксплуатационным свойствам вяжущих материалов, применяемых для изготовления жаростойких бетонов и неформованных масс, обуславливают необходимость создания новых составов жаростойких цементов, способных обеспечить долговременную и надежную работу высокотемпературных агрегатов. Обычный портландцемент не является специальным вяжущим и, как правило, используется в качестве общестроительного материала. Главными составляющими портландцементного клинкера являются: алит, основа которого — трехкальциевый силикат, белит — на основе дикальциевого силиката, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит. Частичная замена оксида кальция оксидом бария может рассматриваться как весьма перспективный путь придания обычному портландцементу ряда специальных свойств, поскольку цементы, содержащие силикаты бария, обладают высокой огнеупорностью, стойкостью к сульфатной агрессии, защитными свойствами против рентгеновских лучей, что обусловило пристальный интерес исследователей к ним в последние годы [1—3]. Таким образом, введение оксида бария в сырьевую смесь для получения портландцемента, по нашему мнению, позволит значительно расширить области его использования, например, при тампонировании газовых и нефтяных скважин или возведении защитных сооружений атомной энергетики.

На ПАО «Криворожский цементный завод» (Днепропетровская обл.) получают алитовый портландцементный клинкер, содержащий 55—60 мас. % алита, 19—22 мас. % белита, 6—8 мас. % алюминатов и 9—11 мас. % алюмоферритов, на основе трехкомпонентной сырьевой смеси, состоящей

из желтокаменского известняка, желтокаменской глины и колошниковой пыли.

Целью нашей работы являлось получение жаростойкого барийсодержащего портландцемента на основе сырья ПАО «Криворожский цементный завод». Однако, мы синтезировали барийсодержащий белитовый портландцементный клинкер следующего заданного фазового состава, мас. %: Ca_3SiO_5 — 23; Ca_2SiO_4 — 30; Ba_2SiO_4 — 30; $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ — 7; $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ — 10. Пониженное содержание алита в проектируемом составе объясняется тем, что трехкальциевый силикат в присутствии BaO разлагается с образованием твердых растворов на основе дикальциевого силиката и свободного оксида кальция, что отрицательно влияет на физико-механические свойства вяжущего [4]. При этом заданный химический состав клинкера барийсодержащего цемента, мас. %: CaO — 45,45; BaO — 25,08; SiO_2 — 21,44; Al_2O_3 — 4,74; Fe_2O_3 — 3,29.

Экспериментальная часть

Запасы цементного сырья, утвержденные ГКЗ (протокол № 3 от 09.06.1972 г.), Желтокаменского месторождения известняка и глины (Апостоловский р-н, Днепропетровская обл.) уже в течение многих лет разрабатываются ПАО «Криворожский цементный завод» (бывший Криворожский цементно-горный комбинат). Химический состав сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов
ПАО «Криворожский цементный завод»

Материалы	Химический состав, мас. %								Сум- ма
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ост.	$\Delta m_{\text{прк}}$	
Желтокаменский известняк	2,46	0,71	0,85	52,60	0,83	0,21	0,28	42,06	100
Желтокаменская глина	56,70	12,10	4,93	8,03	2,04	1,60	1,20	13,40	100
Колошниковая пыль	10,40	4,00	72,20	10,02	1,08	1,40	0,90	—	100

Оксид бария вводился в сырьевую смесь углекислым барием техническим (ГОСТ 2149—75).

При расчете состава сырьевой смеси для получения клинкера барийсодержащего портландцемента была показана возможность использования методики С. Д. Огорокова, предложившего

заданный в клинкерных минералах состав выражать в оксидах, а затем вести расчет аналогично обычному расчету четырехкомпонентной сырьевой смеси [5]. Согласно этой методике на 1 вес. ч. четвертого компонента приходится x вес. ч. первого компонента, y вес. ч. второго и z вес. ч. третьего, а сумма главных оксидов приводится к 100 %. Затем решается система из четырех равенств с тремя неизвестными. Содержание щелочноземельных оксидов выражалось как сумма $\text{CaO} + \text{BaO}$.

Таким образом, согласно вышеуказанной методике, приводим химические составы исходных материалов к сумме $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{BaO}$, равной 100 % (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав исходных материалов после приведения суммы оксидов $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{BaO}$ к 100 %

Материалы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	BaO	Сумма
Желтокаменный известняк	4,345	1,254	1,501	92,90	—	100
Желтокаменная глина	69,325	14,787	6,054	9,834	—	100
Углекислый барий технический	0,026	—	—	—	99,974	100
Колошниковая пыль	10,762	4,140	74,718	10,380	—	100

Таким образом, состав сырьевой смеси для получения клинкера барийсодержащего портландцемента, рассчитанный в соответствии с методикой С. Д. Огорокова, %: известняк — 52,948; глина — 23,069; углекислый барий — 23,111; колошниковая пыль — 0,872. Результаты расчета химического состава сырьевой смеси и клинкера представлены в табл. 3. Как видим, полученные цифры практически не отличаются от заданных, что свидетельствует о правильности расчетов и возможности использования данной методики для расчета состава сырьевой смеси барийсодержащего портландцемента. Содержание BaO в клинкере составляет 26,4 мас. %.

Помол и смешение сырьевой шихты заданного состава осуществлялся по «мокрому» способу (влажность смеси составляла 50 мас. %) в течение 10—15 ч до полного прохождения через сито № 0063. Из высушенной смеси методом полусухого прессования формовались образцы-цилиндры (влажность материала достигала 4—6 мас. %, удельная нагрузка прессования — 50 Н/мм²). Обжиг образцов осуществлялся в криптоловой печи при максимальной температуре синтеза 1380—1450 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 ч с последующим воздушным охлаждением. Полнота синтеза

соединений контролировалась химическим методом анализа по отсутствию свободных оксидов кальция и бария [5]. Фазовый состав продуктов синтеза определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α).

С использованием методики малых образцов М. И. Стрелкова [6] были исследованы физико-механические свойства синтезированного барийсодержащего портландцемента.

Изучение сульфатостойкости проводилось в соответствии с методикой НИИЦЕМЕНТА, изложенной в [5]. Нами были выбраны довольно жесткие условия эксперимента, а именно: образцы после изготовления и хранения в течение 7 суток твердения в нормальных условиях помещались в 3 %-й раствор MgSO_4 и подвергались испытаниям после 28 суток выдержки в агрессивной среде. Коэффициент сульфатостойкости (КС) определялся как отношение прочности на сжатие образцов после 28 суток выдержки в сульфатном растворе к прочности образцов, твердевших 28 суток в воде. Цемент считается нестойким по отношению к данной агрессивной среде, если коэффициент стойкости $\text{КС} < 0,9$ — в случае, когда бетон будет находиться в воде или сильно фильтрующем грунте (крупном песке, трещиноватой породе и т. п.), или $\text{КС} < 0,8$ — если бетон будет окружен слабо фильтрующим грунтом (глиной или суглинками) [5].

Массовый коэффициент поглощения гамма-излучения, характеризующий защитные свойства вещества или материала против действия ионизирующего излучения, рассчитывался по формуле, представленной в работе [7]:

$$\mu = \frac{X_1\mu_1 + X_2\mu_2 + \dots + X_i\mu_i}{100},$$

где μ — массовый коэффициент поглощения цемента, $\text{см}^2/\text{г}$; X_1, X_2, \dots, X_i — содержание в цементе химических элементов, мас. %; $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i$ — коэффициенты массового поглощения химических элементов цемента, $\text{см}^2/\text{г}$. Исходные параметры μ химических элементов приведены в работе [8].

Результаты и их обсуждение

В табл. 4 представлены физико-механические свойства полученного барийсодержащего портландцемента (БПЦ) и для сравнения — портландцемента марки 400 (ПЦ-400), выпускаемого ПАО «Криворожский цементный завод».

Как видно из представленных в табл. 4 результатов, синтезированный барийсодержащий портландцемент характеризует

ся несколько меньшей механической прочностью, чем портландцемент производства ПАО «Криворожский цементный завод». По нашему мнению, данный факт можно объяснить следующим образом. Va^{2+} способен очень интенсивно проникать в кристаллические решетки различных минералов, вытесняя из них Ca^{2+} . При этом, если соединение не является максимально насыщенным известью (Ca_2SiO_4 , $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$, $Ca_2Fe_2O_5$), то оксид бария усваивается им в процессе обжига с образованием твердого раствора или некоторого количества минерала большей основности. Если же соединение уже имеет наибольшую основность, то при развитии процесса изовалентного замещения $Ca^{2+} \leftrightarrow Va^{2+}$ выделяется свободный оксид кальция. Поэтому даже сравнительно низкое содержание в синтезируемом цементе трехкальциевого силиката в присутствии BaO привело к образованию свободного оксида кальция, и, как следствие, к снижению его прочностных характеристик.

Второй фактор, который необходимо учитывать при проектировании составов барийсодержащих портландцементов, это то, что ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 не

Таблица 3
Химический состав сырьевой смеси и клинкера барийсодержащего портландцемента на основе сырья ПАО «Криворожский цементный завод», рассчитанный по методике С. Д. Окорокова

Компоненты	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	BaO	MgO	SO_3	Ост.	$\Delta m_{дрк}$	Сумма
Известняк — 52,948, вес. ч.	1,303	0,376	0,450	27,851	—	0,439	0,111	0,148	22,270	52,948
Глина — 23,069, вес. ч.	13,075	2,789	1,142	1,855	—	0,477	0,374	0,270	3,087	23,069
Углекислый барий — 23,111, вес. ч.	0,005	—	—	—	17,819	—	—	0,092	5,195	23,111
Колошниковая пыль — 0,872, вес. ч.	0,091	0,035	0,630	0,087	—	0,009	0,012	0,008	0,000	0,872
Состав сырьевой смеси, %	14,474	3,200	2,222	29,793	17,819	0,925	0,497	0,518	30,552	100
Состав клинкера, %	20,841	4,608	3,199	42,900	25,658	1,332	0,716	0,746	—	100
Состав клинкера в перерасчете на сумму $C + B + S + A + F = 100\%$	21,440	4,740	3,291	44,133	26,396	—	—	—	—	100

Таблица 4

Свойства полученного барийсодержащего портландцемента и портландцемента ПАО «Криворожский цементный завод»

Цемент	Водоцементное соотношение	Сроки схватывания, час-мин		Предел прочности при сжатии, Н/мм ²		
		начало	конец	2 суток	7 суток	28 суток
БПЦ	0,26	2-50	3-55	19,3	25,8	35,9
ПЦ-400	0,34	3-05	4-40	20,8	32,7	40,9

сосуществует с ортосиликатом бария Ba_2SiO_4 [9]. В литературе имеются сведения о том, что в псевдосистеме Ca_2SiO_4 — Ba_2SiO_4 , кроме твердых растворов на основе Ca_2SiO_4 , в концентрационном интервале от $0,8CaO \cdot 1,2BaO \cdot SiO_4$ до $0,45CaO \cdot 1,55BaO \cdot SiO_4$ существует однородная фаза гексагональной симметрии, в структурном отношении сходная с глазеритом [10]. Также сообщается о существовании в указанном концентрационном интервале следующих соединений, представленных в табл. 5: $Ba_6Ca_4Si_5O_{20}$ ($Ba_{1,2}Ca_{0,8}SiO_4$) [11]; $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ ($Ba_{1,25}Ca_{0,75}SiO_4$) [12; 13]; $Ba_{1,31}Ca_{0,69}SiO_4$ (*T*-фаза) [14]; $4,5BaO \cdot 1,9CaO \cdot 3,2SiO_2$ ($Ba_{1,4}Ca_{0,6}SiO_4$) [15; 16]. Поскольку дифракционные максимумы и оптические константы указанных соединений очень близки, по-видимому, речь идет об одном и том же соединении (или твердом растворе) — бариево-кальциевом силикате общего состава $xBaO \cdot yCaO \cdot nSiO_2$, где $(x + y) : n = 2$.

Таблица 5

Бариево-кальциевые силикаты общего состава $xBaO \cdot yCaO \cdot nSiO_2$

Состав, мас. %	CaO	BaO	SiO ₂	Ca ₂ SiO ₄	Ba ₂ SiO ₄
$Ba_{1,55}Ca_{0,45}SiO_4$	7,80	73,60	18,60	11,98	88,02
$4,5BaO \cdot 1,9CaO \cdot 3,2SiO_2$ ($Ba_{1,4}Ca_{0,6}SiO_4$)	10,78	69,78	19,44	16,55	83,45
$Ba_{1,31}Ca_{0,69}SiO_4$ (<i>T</i> -фаза)	12,91	67,04	20,05	19,83	80,17
$Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ ($Ba_{1,25}Ca_{0,75}SiO_4$)	14,31	65,24	20,45	21,98	78,02
$Ba_6Ca_4Si_5O_{20}$ ($Ba_{1,2}Ca_{0,8}SiO_4$)	15,53	63,68	20,79	23,85	76,15

Существование тройного барий-кальциевого силиката $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ было подтверждено рядом исследований [17—20]. Учитывая его высокую температуру плавления (1940 °С), большую плотность (4,385 г/см³), присутствие в его составе элементов с большим атомным весом, можно утверждать, что вязущее

на его основе может использоваться для изготовления жаростойких, защитных и тампонажных цементов.

Вышеизложенные факты хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа полученного клинкера барийсодержащего портландцемента. На рентгенограмме фиксируется присутствие дифракционных максимумов, соответствующих тройному соединению $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,099; 2,937; 2,866; 2,431; 2,349; 2,052; 1,854; 1,668; 1,656; 1,47; 1,433$ м). Также наблюдаются отражения браунмиллерита $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,774; 2,666; 2,618; 1,976$ м) и свободного оксида кальция ($d \cdot 10^{-10} = 2,407; 2,779$ м).

Стойкость барийсодержащих портландцементов к действию агрессивных сред представляет особый интерес, поскольку бетоны на их основе могут использоваться в условиях воздействия различных минеральных вод. Установлено, что синтезированный БПЦ характеризуется высоким коэффициентом сульфатостойкости ($\text{КС} = 1,03$), т. е. барийсодержащий портландцемент обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с сульфатостойким портландцементом и может найти применение в промышленности при изготовлении специальных бетонов, а также в качестве сульфатостойкого тампонажного цемента для тампонирования «горячих» скважин.

С целью выявления возможности использования синтезированного БПЦ в качестве защитного вяжущего от γ -излучения была проведена оценка его защитных свойств по массовому коэффициенту поглощения μ . Установлено, что μ полученного цемента составляет $155 \text{ см}^2/\text{г}$, что в полтора раза превышает соответствующий показатель для традиционного портландцемента, который, как правило, не превышает $100\text{—}110 \text{ см}^2/\text{г}$.

Заключение

В результате проведенных исследований на основе сырья ПАО «Криворожский цементный завод» был синтезирован барийсодержащий портландцемент, характеризующийся комплексом высоких эксплуатационных свойств, который может использоваться при тампонировании газовых и нефтяных скважин, возведении сооружений, омываемых морской водой, а также при строительстве бетонной защиты ядерных энергетических установок.

Кроме того, в работе впервые показана возможность использования методики С. Д. Огорокова при расчете состава

четырёхкомпонентной сырьевой смеси для получения барийсодержащего портландцемента.

Библиографический список

1. Пат. 2180325 Российская Федерация, МКИ С 04 В 7/02. Сульфатостойкий барийсодержащий портландцемент / Усачев А. И., Тихонов С. В., Нак И. В., Вылиток А. В., Ноздря В. И., Саморуков Д. В., Осокин А. П., Кривобородов Ю. Р., Кузнецова Т. В.; заявители и патентообладатели Усачев А. И., Тихонов С. В., Нак И. В., Вылиток А. В., Ноздря В. И., Саморуков Д. В., Осокин А. П., Кривобородов Ю. Р., Кузнецова Т. В. — № 2001105741/03; заявл. 01.03.2001; опубл. 10.03.2002.

2. Пат. 22037 Республика Казахстан, МКИ С 04 В 12/04. Клинкер барийсодержащего цемента / Сулейменов А. Т., Жакипбеков Ш. К., Назарбекова С. П., Сулейменов Б. А., Наукенова А. С., Рустамбекова Г. А.; заявитель и патентообладатель Республ. гос. казенное предприятие «Южно-Казахстанский гос. ун-т им. М. Ауезова». — № 2007/0774.1; заявл. 07.06.2007; опубл. 15.12.2009, Бюл. № 12.

3. *Carmona-Quiroga R. M.* Use of barium carbonate to inhibit sulfate attack in cements / R. M. Carmona-Quiroga, M. T. Blanco-Valera // *Cement and Concrete Research*. — 2014. — Vol. 69. — P. 96—104.

4. *Холин И. И.* О взаимодействии силикатов клинкера с окисью бария / И. И. Холин, З. В. Энтин, Ю. С. Малинин // *ЖПХ*. — 1961. — Т. 34, № 7. — С. 1419—1430.

5. *Бутт Ю. М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М.: Высш. шк., 1973. — 504 с.

6. *Проскурня О. М.* Методичні вказівки до лабораторної роботи «Фізико-механічні методи випробувань цементів згідно з малою методикою М. І. Стрелкова з курсу «Основи технології тугоплавких неметалічних силікатних матеріалів» для студентів спеціальності 7.091606 усіх форм навчання / О. М. Проскурня, В. В. Тараненкова, Г. М. Шабанова. — Х.: ХДПУ, 1998. — 8 с.

7. *Дубровский В. Б.* Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений / В. Б. Дубровский, З. Аблевич. — М.: Стройиздат, 1983. — 240 с.

8. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Гинье А. — М.: Гос. изд. физ.-мат. лит-ры, 1961. — 604 с.

9. *Шабанова Г. Н.* О субсолидусном строении системы CaO—BaO—SiO₂ / Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, В. В. Тараненкова // *Огнеупоры и техн. керамика*. — 2005. — № 7. — С. 12—18.

10. *Brisi C.* Research on the System Lime — Barium Oxide — Silica (in Ital.) / C. Brisi // *Ind. Ital. Cemento*. — 1963. — Vol. 33, № 6 — P. 397—402.

11. *Торопов Н. А.* Система Ca₂SiO₄—Ba₂SiO₄ / Н. А. Торопов, Н. Ф. Федоров // *ЖНХ*. — 1964. — Т. IX, Вып. 8. — С. 1939—1944.

12. *Nadochowski F.* Phasen — Gleichgewichte im System 2BaO·SiO₂—2CaO·SiO₂—2MgO·SiO₂ / F. Nadochowski, M. Grylicki // *Silikattechnik*. — 1959. — Vol. 10, № 2. — S. 77—80.

13. *Гребенщиков Р. Г.* Новый германат 5BaO·3CaO·4GeO₂ и его отношение к силикатному и фторбериллатному аналогам / Р. Г. Гребенщиков, В. И. Шитова // *Изв. АН СССР: Неорганические материалы*. — 1970. — Т. VI, № 1. — С. 175—177.

14. *Tompson J.* Further Consideration of Phases in the System $Ba_2SiO_4-Ca_2SiO_4$ / *J. Tompson, R. Withers, B. Hyde* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1987. — Vol. 70, № 12. — P. 383—386.

15. Полупромишлено получаване на барийсъдържащи цименти от баритовия концентрат на МК «Кремиковци» / *В. Вълков, Б. В. Волконский, Ю. В. Никифоров* [и др.] // *Строит. материали и силикатна пром-ст.* — 1977. — Т. 18, № 12. — С. 3—6.

16. Особенности производства барийсодержащих цементов / *В. В. Волков, Б. В. Волконский, Ю. В. Никифоров* [и др.] // *Цемент.* — 1977. — № 10. — С. 12—13.

17. *Гребенщиков Р. Г.* Твердые растворы в четверной взаимной системе $2CaO, 2BaO \parallel SiO_2, GeO_2$ / *Р. Г. Гребенщиков, В. И. Шитова* // *ЖНХ.* — 1972. — Т. XVII, Вып. 10. — С. 2838—2840.

18. *Ставракева Д.* Върху кристалните фази в псевдобинарната система $Ca_2SiO_4-Ba_2SiO_4$ / *Д. Ставракева* // *Строит. материали и силикатна пром-ст.* — 1983. — Т. 24, № 3. — С. 9—11.

19. *Тараненкова В. В.* Жаростойкий цемент на основе тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ / *В. В. Тараненкова, А. Н. Кожанова, О. В. Булычева* // *Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А. С. Бережного».* — Х. : Каравелла, 2001. — № 101. — С. 113—119.

20. *Тараненкова В. В.* Фазовый состав клинкера сульфатостойкого барийсодержащего портландцемента / *В. В. Тараненкова, Т. В. Шепель* // *Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного».* — Х. : Каравела, 2010. — № 110. — С. 515—523.

Рецензент канд. техн. наук Хончик И. В.