

3. Кузнецова Т.В. Специальные цементы. – С.-П.: Стройиздат, 1997. – 314 с.
4. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Капитанова О.А., Кирица В.Б. Разработка и внедрение технологии стоматологических цементов в Республике Беларусь // Тр. БГТУ, 2000. – Вып. VIII. Химия и технология неорганических веществ. – С.394–407.

УДК 666.942.31:666.94

А.А. Сакович, ст. преподаватель; М.И. Кузьменков, профессор

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКОЙ

It was established the mechanism of activation of hydrative processes of portland cement clinker. It was found the acceleration of hydration of high-based and low-based calcium silicates and the aluminate constituent of clinker influenced by sulphoaluminate, calcium sulphosilicate and hydride. It was setup the optimal quantity of calcium hydro-sulphoaluminate, which determines a high rate of hardening of cement stone at early age.

1. Введение

Процессы гидратации и твердения клинкерных минералов и цемента недостаточно изучены, что требует проведения дальнейших исследований для выяснения механизма этих процессов, который позволит максимально использовать потенциальные возможности цемента, так как прочность цементного камня составляет лишь одну пятую часть от предельно возможной величины, достигнутой в лабораторных условиях. Особого внимания заслуживает использование специально синтезированных добавок, оказывающих влияние на процессы гидратации клинкерных минералов и процессы кристаллизации продуктов гидратации цементов. Среди широкого многообразия добавок, применяемых для интенсификации твердения цемента, добавки на основе сульфата кальция представляются наиболее перспективными [1 – 3].

2. Методика эксперимента

Сырьевыми материалами для получения сульфоалюминатной добавки (САД) являлись фосфогипс и глины различного минералогического состава, химический состав которых находился в следующих пределах, мас. %: SiO_2 – 44 – 68; Al_2O_3 – 9 – 17; Fe_2O_3 – 5 – 8; RO – 2,5 – 14; R_2O – 2 – 5. Для исследования процессов гидролиза и гидратации применяли индивидуальные клинкерные минералы опытного завода НИИ Цемента – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) и портландцементный клинкер ОАО “Красносельскцемент”, который имел следующий минералогический состав, мас. %: C_3S – 55,6; C_2S – 20,4; C_3A – 4,4; C_4AF – 15,0.

Для изучения термических эффектов, обусловленных физическими и химическими превращениями в материалах и смесях при обжиге, установления фазового и вещественного состава продуктов гидратации индивидуальных клинкерных минералов и цемента с САД применяли следующие методы: дифференциально-термический анализ (ДТА), который проводили на дериватографе Q-1500D фирмы MOM (материал тигля – корунд; эталон – прокаленный Al_2O_3 ; чувствительность ДТА – 250, ДТГ – 500, ТГ – 200 – 500 мг в зависимости от прогнозируемой потери массы; масса навески 1 г) на воздухе со скоростями нагрева 5 и 10 град·мин⁻¹ в интервале температур 20 – 1000°C; рентгенофазовый анализ (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α – из-

лучение, Ni – фильтр, комнатная температура); инфракрасная спектроскопия (ИКС) на спектрографе SPEKORD-IR75 (область частот $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, концентрация вещества в таблетке из КВг – 0,5%.

Определение степени гидратации C_3A и C_4AF проводилось с помощью количественного РФА (аналитические линии: $C_3A \text{ d/n} = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $C_4AF \text{ d/n} = 2,63 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; эталонное вещество CaF_2). За степень гидратации цементного камня принимали отношение количества связанной воды в цементе при заданной продолжительности твердения к количеству связанной воды при его полной гидратации. Руководством по определению физико-механических свойств цемента служил ГОСТ 310.4-81.

3. Экспериментальная часть

Для получения сульфоалюминатной добавки оптимальными являются следующие технологические параметры: содержание фосфогипса в сырьевой смеси 70 мас.%, температура обжига $850 - 900^\circ\text{C}$, продолжительность обжига 20 – 30 минут. Комплексом инструментальных методов исследования установлено, что в результате твердофазового взаимодействия компонентов добавки она представляет собой гетерогенную смесь новообразований: метасиликат, сульфосиликат, сульфоалюминат кальция. Вещественный состав продуктов обжига помимо новообразованной включает β -кварц и несвязанный ангидрит. Присутствие в составе САД $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$ и $2(CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$ предопределяет возможность ее использования для получения быстротвердеющих цементов (БТЦ).

Для исследования взаимодействия САД с индивидуальными клинкерными минералами C_3A , β - C_2S , C_3S , C_4AF методом пластического формования изготавливали образцы размерами $1 \cdot 1 \cdot 1 \text{ см}$, которые твердели в воздушно-влажных условиях, и определяли их прочность при сжатии в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток (табл. 1).

Таблица 1
Влияние сульфоалюминатной добавки на прочность клинкерных минералов

Состав композиций	Прочность при сжатии (МПа/%), через сутки			
	1	3	7	28
95% C_3A + 5% гипс	1,3/100	1,6/100	1,9/100	1,4/100
90% C_3A + 10% САД	3,1/238	5,2/325	5,0/263	2,9/207
100% C_4AF	8,2/100	15,9/100	19,6/100	15,0/100
90% C_4AF + 10% САД	7,3/89	13,2/83	20,2/103	25,4/169
100% β - C_2S	3,0/100	4,9/100	7,2/100	9,7/100
90% β - C_2S + 10% САД	2,8/93	9,5/193	11,7/162	25,5/262
100% C_3S	10,1/100	29,0/100	36,6/100	46,5/100
90% C_3S + 10% САД	13,5/133	38,5/132	47,8/130	56,9/122

В ранние сроки твердения (3 сут) минералы по эффекту действия на них САД (критерий эффективности – предел прочности при сжатии) располагаются в ряду $C_3A > \beta$ - $C_2S > C_3S > C_4AF$, то в 28-суточном возрасте ряд имеет вид: β - $C_2S > C_3S > C_4AF > C_3A$. Результаты количественного рентгенофазового анализа по определению степени гидратации C_3A и C_4AF также подтверждают неадекватную реакцию минералов на САД (табл. 2).

Изменение степени гидратации алюминатных минералов

Состав композиций	Степень гидратации (%), через сутки		
	1	3	28
95% C ₃ A+5% гипса	24,0	47,0	60,5
90% C ₃ A + 10% САД	55,5	65,0	86,0
100% C ₄ AF	56,0	87,0	93,0
90% C ₄ AF + 10% САД	19,5	41,5	88,0

Физико-химические исследования продуктов гидратации, проводимые при помощи РФА и ДТА, показали следующее: при гидратации композиций C₃A с 5% гипсового камня независимо от продолжительности твердения образуются кубические гидроалюминаты кальция состава 3CaO · Al₂O₃ · 6H₂O (C₃AH₆) (d/n = 5,10; 4,43; 3,34; 3,13; 2,80; 2,46; 2,30; 2,04; 1,67; 1,60 · 10⁻¹⁰м), которым и соответствуют эндоэффекты при 330 и 500⁰С, обусловленные удалением ~4,5 и ~1,5 молей воды из данных гидратов (рис. 1, 2). Незначительный эндотермический эффект с минимумом при 210⁰С связан с дегидратацией гексагонального 4CaO · Al₂O₃ · 13H₂O (C₄AH₁₃).

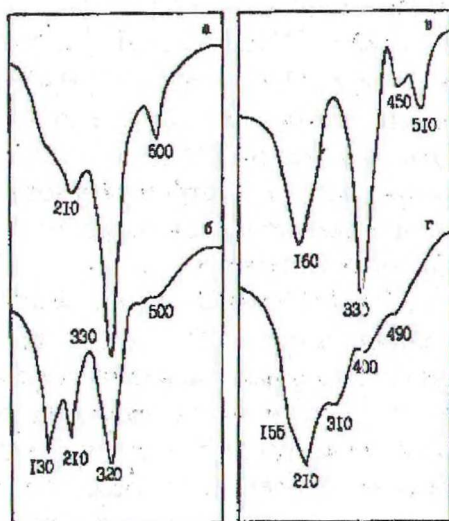


Рис. 1. Фрагменты термограмм образцов: C₃A+гипс (а), C₃A+САД (б), C₄AF (в), C₄AF+САД (г) после 3 суток гидратации

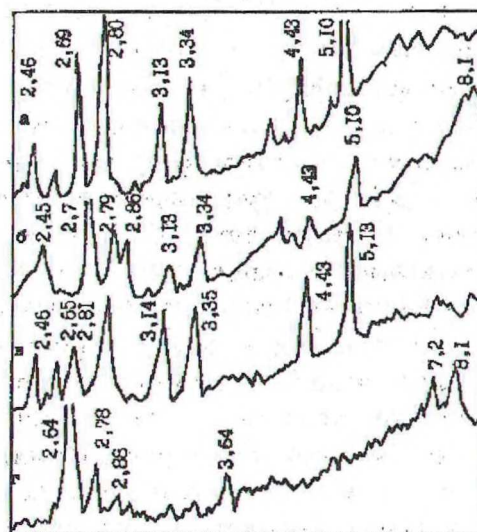


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: C₃A+гипс (а), C₃A+САД (б), C₄AF (в), C₄AF+САД (г) после 3 суток гидратации

При введении в состав композиции C₃A 10% САД происходит существенное изменение фазообразования: значительно уменьшается интенсивность пиков C₃AH₆, вследствие чего и эндоэффекты при 320 и 500⁰С менее выражены (рис. 1). Кроме того, появляются пики при d/n=2,86; 2,45; 1,65 · 10⁻¹⁰м, соответствующие гексагональному C₄AH₁₃, а наличие в области малых углов дифракционных максимумов в диапазоне 8,8 – 8,2 · 10⁻¹⁰м характерно для твердого раствора низкосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция (ГСАК) состава 3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂O, что подтверждают эндотермические эффекты при 130 и 210⁰С, соответствующие ступенчатой де-

гидратации последнего (рис. 1, 2). По всей видимости, твердый раствор ГСАК с C_4AH_{13} представляет собой равновесный состав гидросульфатоалюминатной фазы цементного теста, что и приводит к значительному росту прочности композиции C_3A с САД.

Введение САД в состав C_3A приводит к образованию камня с плотной структурой и повышенной механической прочностью, так как состав продуктов гидратации композиции C_3A с САД представлен как кубическими, так и гексагональными гидроалюминатами кальция и твердым раствором ГСАК, кристаллы которого армируют начальную структуру твердеющей системы.

При гидратации $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ в начальный период времени САД блокирует гидратационный процесс, хотя существенного снижения прочности в ранние сроки не обнаруживается, а в возрасте 7 – 28 суток идет интенсивный набор прочности (табл. 1). При затворении водой C_4AF первоначально образуется кубический $C_{1,5}(A_x, F_y)H_6$, о чем свидетельствуют рефлексy на рентгенограмме ($d/n = 5,13; 4,43; 3,35; 3,14; 2,81; 2,04; 1,71 \cdot 10^{-10} \text{ м}$) (рис. 2) и эндоэффекты при 330 и 510°C с неустановленным соотношением между Al_2O_3 и Fe_2O_3 (рис. 1, 2). При введении 10% САД в композицию подавляется образование $C_{1,5}(A_x, F_y)H_6$, о чем свидетельствует практически полное отсутствие характерных для данного гидрата пиков и крайне незначительные эндоэффекты при 310 и 490°C по сравнению с составом C_4AF без САД (рис. 1, 2). Наличие эндотермических эффектов при 155 и 210°C и присутствие пиков ($d/n = 8,10; 7,2; 2,88 \cdot 10^{-10} \text{ м}$) указывает на образование твердого раствора $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ с C_4AH_{13} , а дифракционное отражение $8,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ можно отнести и к $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Во всех этих формулах допускается возможность того, что часть Al^{3+} замещено Fe^{3+} . ИК-спектры также указывают на присутствие ГСАК в композиции с САД.

Исходя из вышеуказанного, можно предположить, что быстрое образование высоководных гидратов типа ГСАК приводит к замедлению процесса гидролиза C_4AF за счет образования экранирующих пленок на поверхности материала.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, САД оказывает существенное влияние на процессы гидратации и структурообразования камня $\beta\text{-}C_2S$ и C_3S . На ранней стадии гидратации САД способствует растворению клинкерных силикатных фаз за счет действия брэнстедовских и льюисовских активных центров на поверхности добавки. Вблизи их локально образуется раствор с высоким значением pH, инициирующий полимеризацию гидросиликатов кальция. Наблюдаемое ускорение процесса гидратации трехкальцевого силиката в присутствии САД может быть связано с интенсивной сорбцией ионов Ca^{2+} добавкой с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция типа $CSH(B)$ ($d/n = 3,06; 2,81; 2,11 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Вывод из раствора ионов кальция способствует интенсивному растворению силикатов кальция, вследствие чего сокращается индукционный период. Степень гидратации композиций $\beta\text{-}C_2S$ и C_3S с САД в 1,3 – 1,4 раза выше, чем цемент без таковой.

Дальнейшие исследования проводились на клинкере ОАО “Красносельскцемент”. Количество САД, вводимое в портландцементный клинкер составляло 10 мас.%. Для сравнения было приготовлено вяжущее, содержащее 97 мас.% клинкера и 3 мас.% природного гипсового камня. Независимо от продолжительности гидратации образцов цемента с САД, количество $Ca(OH)_2$, выделяющегося в результате гидролиза C_3S , значительно ниже чем у контрольного цемента. О чем свидетельствует меньшая интенсивность пиков, характерных для $Ca(OH)_2$ ($d/n = 4,91; 2,63; 1,93 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), и эндоэффекта на кривой ДТА при 520°C . Однако это не следует связывать с замедлением

процесса гидратации, так как САД активно связывает до 35% выделяющегося портландита (табл. 3). Подтверждением этого может служить активное поглощение добавкой извести из насыщенного известкового раствора, которая составляет 90 – 99 мг · г⁻¹. Степень гидратации цемента с САД в 1,2 – 1,4 раза выше чем у контрольного цемента.

Таблица 3

Количество Са(ОН)₂ в цементных пастах и степень гидратации цемента

Состав цемента, мас.%			Продолжительность гидратации, сут	Количество Са(ОН) ₂ мас.%	Количество связанного Са(ОН) ₂ ,%	Степень гидратации, %
клинкер	гипс	САД				
97	3	–	1	3,08	–	39,3
			3	4,11	–	46,0
			28	5,13	–	61,8
90	–	10	1	1,85	33,2	47,4
			3	3,28	11,3	64,0
			28	4,11	10,9	67,4

Физико-химические исследования продуктов гидратации, проводимые с использованием РФА и ДТА, показали следующее: в образцах цемента с САД образуется высокосульфатная форма ГСАК – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (эттрингит) ($d/n = 9,7; 5,6 \cdot 10^{-10}$ м), которому соответствует эндозффект при 160⁰С, являющийся кооперативным эффектом дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция. Причем увеличение интенсивности вышеуказанного эндотермического эффекта по сравнению с аналогичным при 170⁰С контрольного цемента указывает на различные соотношения образовавшихся гидратов. Количество образующегося эттрингита практически постоянно во времени и находится в пределах 4 – 5 мас.%. Эта величина ГСАК является оптимальной для быстрого набора прочности цементным камнем. Этот вывод согласуется с выводами, сделанными Ф.Тейлором, и является основной составляющей для быстрого набора прочности цементом [7].

Таблица 4

Зависимость энергии активации процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция от состава и продолжительности твердения цемента

Состав цемента, мас.%			Энергия активации кДж · моль ⁻¹ , через сутки		
клинкер	гипс	САД	1	3	28
97	3	–	15,29	21,65	24,94
90	–	10	13,58	15,73	17,03

Расчет энергии активации процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция проводили по начальной ветви кооперативного эффекта в интервале температур 70 – 120⁰С на участке, отвечающем степени превращения $\alpha < 0,5$. Экспериментально полученные величины энергии активации представлены в табл. 4.

Анализ данных табл. 4 показывает, что энергия активации в обоих случаях указывает на высокую скорость процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция (меньше 40 кДж · моль⁻¹). Причем, более низкое значение энергии активации для состава цемента с САД свидетельствует о более слабой связи молекул воды в продуктах гидратации данного состава, что характерно для эттрингита, а не для гидросиликатов каль-

ция. Поэтому соотношение между количеством этtringита и гидросиликатами кальция различно, с преобладанием в составе цемента с САД этtringита, который способствует армированию начальной структуры цементного камня и обеспечивает твердеющей системе повышение прочности, что подтверждают результаты физико-механических испытаний цементов с САД (табл. 5).

Таблица 5

Результаты физико-механических испытаний и свойства цементов с сульфоалюминатной добавкой

Свойства цементов	Состав цементов, мас.%		
	клинкер – 97, гипс – 3	клинкер – 90, САД – 10	клинкер – 85, САД – 15
Нормальная густота, %	26,00	23,00	23,50
Начало схватывания, ч – мин	4 – 40	3 – 45	3 – 05
Конец схватывания, ч – мин	6 – 00	5 – 20	4 – 15
Тонкость помола, остаток на сите 008, %	9,0	9,0	7,0
Предел прочности при изгбе, МПа, в возрасте:			
1 сут	1,6	2,9	9,8
3 сут	3,6	4,8	26,5
28 сут	5,9	6,0	49,2
Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте:			
1 сут	5,2	12,1	9,8
3 сут	17,8	30,9	26,5
28 сут	47,3	50,7	49,2

Таким образом, повышение прочности цемента в ранние сроки твердения (1 – 3 сут) на 50 – 100% обусловлено формированием оптимального количества (4 – 5 мас.%) этtringита. Конверсия алюминатных составляющих цементного клинкера в ранние сроки обуславливает будущую высокую устойчивость цемента в сульфат-содержащих средах.

4. Заключение

1. Сульфоалюминатная добавка интенсифицирует процесс гидратации клинкерных минералов, что способствует раннему развитию процессов кристаллизации продуктов гидратации и твердению вяжущей системы, это в итоге обеспечивает высокий темп набора прочности цементным камнем.

2. Физико-химические основы регулирования гидратационных и кристаллизационных процессов цемента с помощью САД могут служить основанием для разработки технологии быстротвердеющего цемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атакузиев Т.А. Физико-химическое исследование сульфатсодержащих цементов и разработка низкотемпературной технологии их получения. – Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1983. – 127 с.

2. Исследование высокопрочного портландцемента с добавкой сульфоалюминатного продукта (САСП) / И.Б. Пономарев, Г.В. Должкова, И.А. Крыжановская, А.А. Соколова // Тр. ВНИИ цементной промышленности. – М.: ВНИИЦМ, 1982. – №61. – С. 72 – 89.

3. Влияние добавок сульфата алюмината кальция и гипса на твердение портланд-цемента / Т.А. Шишкина, Т.А. Атакузиев, Т.В. Кузнецова, Д.Ф. Таджиева // Узбек. хим. журн. – Ташкент, 1990. – 6 с. – Деп. в УзНИИНТИ, №1293.

4. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шныпова, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др.; Под. ред. Л.Г. Шнымовой. – Львов: Выща школа, 1981. – 157 с.

5. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1977. – 175 с.

6. Ларионова З.М. Методы исследования цементного камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1970. – 158 с.

7. Тейлор Х. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

УДК 66.02.4

В.А. Марков, профессор; А.Л. Гляков, студент; С.А. Ермолович, студент

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

In the article the results of experimental researches of process of non-stationary heat exchange are submitted at cooling a liquid in the apparatus with the mixing device. The cooling was carried out with the help built – in inside the apparatus spiral heat exchanger. The influence of regime parameters on time of cooling and factor of a heat transfer is shown.

Процессы нестационарного конвективного теплообмена [1–4] широко используются во многих отраслях промышленности для нагревания (охлаждения) жидкостей, в реакторах, при кристаллизации из растворов и расплавов и т.п. Эти процессы характерны, как правило, для периодически действующих аппаратов, в которых происходит непрерывное изменение температур обоих теплоносителей или одного из них во времени.

Из множества разнообразных конструкций аппаратов для проведения процессов следует выделить аппараты с механическим перемешиванием жидкости [3–6], отличающиеся высокой эффективностью теплообмена вследствие интенсивного перемешивания. Подвод (отвод) тепла в таких аппаратах осуществляется либо благодаря рубашке, предусмотренной на внешней стороне аппарата, либо через стенку вертикального или спирального змеевика, размещенного внутри аппарата.

Исходными уравнениями для расчета нестационарного конвективного теплообмена являются уравнения теплопередачи [3, 4].

$$dQ = \pm w_1 dT dt = kF \Delta t_{cp} dt = \mp w_2 dt, \quad (1)$$

где w_1 , w_2 – водяные эквиваленты охлаждающего (нагревающего) теплоносителя и теплоносителя в аппарате, Вт/град, Дж/град соответственно; T , t – температуры теплоносителей, град; τ – время, с; k – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·град); F – поверхность, м²; Δt_{cp} – средняя движущая сила процесса, град.

При решении (1) получены зависимости для расчета продолжительности процесса τ при заданной конечной температуре жидкости в аппарате t_k или при заданном времени τ для расчета конечной температуры t_k . Например, для случая охлаждения жидкости в аппарате выражение для расчета ее конечной температуры за время τ имеет вид