

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20678**

(13) **С1**

(46) **2016.12.30**

(51) МПК

С 04В 28/04 (2006.01)

(54) **СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА
С МИНЕРАЛЬНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

(21) Номер заявки: а 20131542

(22) 2013.12.19

(43) 2015.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Лыщик Петр Алексеевич;
Плышевский Сергей Васильевич;
Бавбель Евгения Ивановна; Нау-
менко Андрей Иванович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) БЕЛОВ И.А. и др. Строительная наука
и техника. - 2011. - № 3. - С. 39-41.

UA 32608 С2, 2001.

UA 18045 А, 1997.

KZ 15300 А, 2005.

SU 1235838 А1, 1986.

ВУ 13114 С1, 2010.

ВУ 14173 С1, 2011.

(57)

Сырьевая смесь для получения портландцемента с минеральным наполнителем, со-
держащая портландцементный клинкер, минеральный наполнитель и двухводный гипс, **от-
личающаяся** тем, что в качестве минерального наполнителя содержит золу-унос топок
кипящего слоя при следующем соотношении компонентов, мас. %:

портландцементный клинкер	29-79
зола-унос топок кипящего слоя	20-70
двухводный гипс	1.

Изобретение относится к производству портландцементов с минеральными наполни-
телями, относящихся по межгосударственному стандарту ГОСТ 31108-2003 к общестрои-
тельным цементам и используемых для приготовления строительных растворов, бетонов и
грунтобетонов на их основе.

Известен состав кладочного цемента [1], включающий, мас. %: портландцементный
клинкер 25-35, мелкую фракцию летучей золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита
30-40 в качестве гидравлической добавки, микронаполнитель (кварцевый песок, извест-
няк) 30-40.

Недостатками кладочного цемента являются его многокомпонентность, что усложняет
технологический процесс его производства, отсутствие в Республике разрабатываемых
месторождений сланцев, необходимость проводить отсев мелкой фракции летучей золы, а
также осуществлять тонкий помол кварцевого песка или известняка, которого также в
стране нет.

ВУ 20678 С1 2016.12.30

Известна сырьевая смесь для получения портландцемента с минеральным наполнителем [2], содержащая (мас. %): портландцементный клинкер 80-94; доломитовый щебень фракции 5-20 мм 6-20; гипс (сверх 100 %) 5.

Недостатком указанной сырьевой смеси являются повышенные энергозатраты на помол цемента в связи с использованием доломитового щебня крупной фракции.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемой сырьевой смеси является состав сырьевой смеси для получения песчанистого портландцемента [3], включающий портландцементный клинкер, гипсовый камень и в качестве минерального наполнителя кварцевый песок. Для его получения указанные компоненты подвергаются совместному помолу при содержании гипсового камня 5 % от массы клинкера и кварцевого песка 5-60 мас. %. Портландцемент с содержанием кварцевого песка 5-20 % относится к портландцементам с минеральными наполнителями и имеет марку 500. С увеличением содержания песка от 20 до 60 % активность портландцемента падает и снижаются марки цемента до 400-200. Низкомарочные цементы из-за их меньшей энергоемкости, стоимости и большей эффективности в применении, например для приготовления строительных растворов, низкомарочных бетонов, грунтобетонов в дорожном строительстве, в последнее время получают широкое применение.

Недостатком предлагаемой сырьевой смеси для получения песчанистого цемента является их повышенная энергоемкость, заключающаяся в необходимости сушки песка и больших энергозатратах на его помол из-за низкой размолоспособности песка. Кроме того, его необходимо добывать в карьерах.

Технический результат, достигаемый при использовании предлагаемой сырьевой смеси для получения портландцемента с минеральным наполнителем, заключается в снижении энергозатрат и себестоимости цемента при сохранении его основных строительно-технических свойств, расширении сырьевой базы за счет утилизации отходов.

Сущность изобретения заключается в том, что сырьевая смесь для получения портландцемента с минеральным наполнителем содержит портландцементный клинкер, минеральный наполнитель и двухводный гипс, технический результат достигается тем, что в качестве минерального наполнителя используют золу-унос топок кипящего слоя при следующем соотношении компонентов, мас. %:

портландцементный клинкер	29-79
зола-унос топок кипящего слоя	20-70
двухводный гипс	1.

В сырьевой смеси используется зола-унос от топок кипящего слоя, которыми в последнее время оборудуются котельные установки, работающие на местном топливе, в частности на фрезерном топливе. В таких топках сжигается фрезерный торф с высокой влажностью (до 65 %) и зольностью (до 35 %) в кипящем слое кварцевого песка. Кипящий слой из кварцевого песка фракцией 0,4-1,6 мм, содержащий около 2 % торфа, поддерживается воздухораспределительной решеткой, через которую подводится первичный воздух. Технология сжигания осуществляется таким образом, что подовая зола вместе с кварцевым песком подвергается циклонной сепарации, после которой крупная фракция песка и золы возвращается в топку, а мелкая объединяется с золой-унос и выделяется хвостовой циклонной системой очистки дымовых газов. Средняя температура горения в топке не превышает 800 °С. Уловленная зола-унос представляет собой сухой темно-серый порошок с высокой дисперсностью (не имеющая остатка на сите с сеткой № 008), со средней удельной поверхностью 2850 см²/г, средней плотностью 2650 кг/м³, насыпной плотностью 650-720 кг/м³. Потери при прокаливании золы-унос составляют 8,5-9 %, рН равна 8, активность - 22,4 мг СаО/г. В отопительный сезон в котельных с топками кипящего слоя образуется значительное количество золы-унос, которая в настоящее время практически не утилизируется и вывозится на полигоны ТБО.

ВУ 20678 С1 2016.12.30

Размер частиц золы-унос не превышает 50 мкм. В ней установлено присутствие частиц четырех видов: мелкие (зерна размером менее 5 мкм); шаровидной формы с размером 10-20 мкм; неправильной формы (многогранники, частицы овальной формы со средним размером 10-40 мкм) и агрегированные ноздреватые размером до 50 мкм, а также частицы черного цвета, относящиеся к коксовому остатку торфа. Содержание коксового остатка не превышает 2 %. Фракционный состав золы-унос, мас. %: 0,1-0,2 мкм 2; 0,6-1,2 мкм 3; 3,5-12 мкм 35 и 12-48 мкм 60. Доля частиц в виде сфер не превышает 7 %, частиц овальной формы - 2,5 %. Минеральный состав золы-унос представлен кристаллическими соединениями в виде Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, FeO , $2CaO \cdot Al_2O_3$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$. Присутствуют также карбонаты магния и кальция. Соотношение высокодисперсных частиц песка и золы торфа в золе-унос по массе равно 1:2.

Для приготовления сырьевой смеси для получения портландцемента с минеральным наполнителем используют портландцементный клинкер ОАО "Красносельскстройматериалы", обожженный во вращающейся печи, работающей на комбинированном топливе (уголь и изношенные автомобильные шины).

Двуводный гипс используют в составе сырьевой смеси для получения портландцемента с минеральным наполнителем в качестве регулятора сроков схватывания портландцемента.

Усредненный химический состав компонентов сырьевой смеси приведен в табл. 1.

Таблица 1

Оксиды	Содержание, мас. %		
	Зола-унос	Портландцементный клинкер	Двуводный гипс
C	1,96		
CaO	28,29	64,25	32,38
SiO ₂	23,94	23,16	3,41
Al ₂ O ₃	4,40	4,29	0,82
Fe ₂ O ₃		4,51	0,31
FeO	30,47		
MgO	0,56	0,58	2,03
Na ₂ O	0,28	0,98	
K ₂ O	0,99	0,66	
SO ₃	0,84	0,92	41,70
P ₂ O ₅	1,31		
Cl	0,18		
CO ₂	3,90		
H ₂ O кристаллогидратная и химически связанная	1,98		19,25
п.п.п.	8,91	0,65	

Модуль основности золы-унос, рассчитанный по данным ее химического состава, равен 1,02, модуль активности - 0,18. Химический состав и физико-химические свойства золы-унос показывают, что она относится к малоактивному наполнителю и отвечает требованиям ГОСТ 25818-91 "Золы-унос тепловых электростанций для бетонов" и 25592-91 "Смеси золошлаковые для бетонов" в отношении использования ее в добавочных цементах, применяемых для приготовления различных видов бетонов и строительных растворов.

Количество вводимой в состав сырьевой смеси для получения портландцемента с минеральным наполнителем золы-унос 20-70 % является необходимым и достаточным для получения цементов самых распространенных марок 500, 400, 300, 200. При введении в

ВУ 20678 С1 2016.12.30

состав сырьевой смеси золы-унос менее 20 % марка портландцемента не превышает 500, при введении ее более 70 % она становится ниже 200.

Введение в сырьевую смесь двуводного гипса в количестве 1 % является достаточным для достижения требуемых сроков начала и конца схватывания цементного теста, учитывая, что сульфат кальция присутствует также в золе-унос в количестве 1,2 % (рассчитано по содержанию SO_3 в золе-уносе).

Зола-унос топок кипящего слоя с удельной поверхностью более 2850 г/см^2 (отсутствует остаток на сите с сеткой № 008) является микронаполнителем портландцемента. Ее частицы выполняют роль затравок кристаллизации гелеобразных продуктов гидратации минералов портландцементного клинкера. Являясь малоактивными, они увеличивают длительность индукционного периода, связанного с растворением частиц клинкера и образованием насыщенных растворов, и отодвигают время начала схватывания цемента. Однако в дальнейшем процесс кристаллизации гидратных фаз интенсифицируется. Частицы золы-унос принимают участие в формировании структуры цементного камня: на их поверхности выделяются гидратные новообразования высокой степени дисперсности. Происходит взаимодействие микронаполнителей с алюминатными составляющими портландцементного клинкера.

Сырьевую смесь для получения портландцемента с минеральным наполнителем золы-унос топок кипящего слоя готовят следующим образом. В барабанной мельнице на первой стадии измельчения подвергают помолу портландцементный клинкер с двуводным гипсом до достижения остатка на сите с сеткой № 008 не более 15 %. Затем на второй стадии вводят золу-унос в соотношении, необходимом для получения требуемой марки добавочного портландцемента, и проводят ее смешение с одновременной механоактивацией с продуктами помола клинкера и двуводного гипса до гомогенного состояния. Получают различные составы портландцемента с золой-унос. Подготовку образцов, испытание физико-механических свойств цементов проводят по стандартным методикам.

Конкретные примеры составов сырьевых смесей для получения портландцемента с минеральным наполнителем - золой-унос топок кипящего слоя, результаты испытаний физико-механических свойств цементов, а также данные прототипа приведены в табл. 2.

Сопоставительный анализ составов предлагаемой сырьевой смеси для получения портландцемента с минеральным наполнителем и прототипа, а также физико-химических свойств портландцемента из них, определяющий получаемый технический результат, подтверждается результатами экспериментальной проверки.

Как видно из табл. 2, предлагаемая в качестве минерального наполнителя портландцемента зола-унос топок кипящего слоя, работающих на фрезерном торфе, который сжигается в инертном кипящем слое из кварцевого песка, в указанных пределах позволяет получить добавочный портландцемент марок: 500 - при содержании золы-унос в портландцементе не более 15-20 %; 400 - при содержании золы-унос в портландцементе 30 %; 300 - при содержании золы-унос в портландцементе 40-50 % и 200 при содержании золы-унос в портландцементе 60-70 %.

Замена кварцевого песка, требующего сушки и тонкого помола, согласно прототипу, на сухую высокодисперсную золу-унос топок кипящего слоя, содержащую высокодисперсные частицы песка и золы торфа в соотношении примерно 1:2, позволяет достигнуть существенного снижения энергозатрат на процесс получения цемента. Так, расход топлива на сушку одной тонны песка со средней карьерной влажностью 10 % составляет около 20 кг условного топлива (к.у.т.) и примерно 45 кВт электроэнергии на помол. При использовании указанных величин общее снижение энергозатрат при получении одной тонны цементов, содержащих минеральный наполнитель золы-унос вместо высушенного тонкомолотого кварцевого песка, составит: для цемента марки 500 - 5 к.у.т., для цемента марки 400 - 7,5 к.у.т., для цемента марки 300 - 10-12,5 к.у.т., для цемента марки 200 - 15-17,5 к.у.т. При цене в настоящее время одной тонны условного топлива 750 тыс. бел. рублей

ВУ 20678 С1 2016.12.30

снижение себестоимости портландцемента с минеральным наполнителем - золой унос - по сравнению с прототипом для марки 500 составит 3750 руб./т, для марки 400 - 5625 руб./т, для марки 300 - 7500-9375 руб./т, для марки 200 - 11250-13125 руб./т. Кроме того, использование золы-унос в качестве минерального наполнителя в портландцемент позволяет расширить сырьевую базу для цементного производства и решить проблему утилизации неиспользуемого отхода малой энергетики в Республике Беларусь.

Как видно по данным табл. 2, полученные с золой-унос цементы обладают низкими темпами набора прочности в начальные сроки твердения и высокими после 14 суток твердения, а портландцемент марки 200 превышает показатели прототипа по прочностным свойствам.

По строительно-техническим свойствам полученные цементы удовлетворяют требованиям ВСН 185-75 "Технические указания по использованию зол-унос и золошлаковых смесей от сжигания различных видов топлива для сооружения земляного полотна и устройства дорожных оснований и покрытий лесных автомобильных дорог".

Изобретение может быть использовано на цементных заводах, в строительных организациях и в организациях, занимающихся приготовлением грунтобетонов при устройстве оснований автомобильных дорог.

Таблица 2

Составы сырьевых смесей для получения портландцемента с минеральным наполнителем - золой-унос топок кипящего слоя - и физико-механические свойства цементов

№ состава смеси и прототип	Содержание компонентов, мас. %				Свойства цемента и цементного теста			Предел прочности, МПа, в возрасте					
	зола-унос	кварцевый песок	двуводный гипс	портландцементный клинкер	удельная поверхность	нормальная плотность, %	водоцементное отношение	2 суток		7 суток		28 суток	
								при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии
1 прот.	20,0	20,0	1	79,0	3130	0,260	0,38	3,25	14,5	3,76	20,1	6,45	47,5
	-	-	4	80,0	3205	0,250	0,37	4,66	25,0	5,62	36,7	6,62	49,9
2 прот.	30,0	-	1	69,0	3095	0,267	0,38	3,20	14,0	3,75	19,2	6,14	37,7
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3 прот.	40,0	40,0	1	59,0	3060	0,270	0,38	3,06	13,5	3,60	18,4	5,47	32,8
			3	60,0	3284	0,263	0,37	3,63	16,2	4,90	27,8	5,94	34,2
4 прот.	50,0	-	1	49,0	3025	0,281	0,38	2,80	13,2	3,55	18,0	4,78	27,3
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 прот.	60,0	60,0	1	39,0	2990	0,283	0,38	2,67	11,9	3,60	17,1	4,21	22,4
			2	40,0	3280	0,270	0,37	1,70	7,1	3,11	14,8	3,83	20,1
6 прот.	70,0	-	1	29,0	2955	0,285	0,38	2,55	10,5	3,71	16,4	3,70	18,3
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7 прот.	10,0	10,0	1	89,0	3165	0,252	0,38	3,30	15,5	3,82	22,3	6,45	49,0
			4,5	90,0	3225	0,245	0,37	4,93	25,6	5,83	38,4	6,56	51,0
8 прот.	75,0	-	1	24,0	2940	0,260	0,38	1,65	7,2	3,32	14,7	3,58	16,4
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ВУ 20678 С1 2016.12.30

Источники информации:

1. Патент РФ 2212383, МПК С1 С 04В 7/52, 2003.
2. Патент ВУ 13114 С1, МПК (2009) С 04В 28/00, 2008.
3. Песчанистый портландцемент и его применение. Строительная наука и техника. - № 3. - 2011. - С. 39-41.