

666

0-97

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ С. М. КИРОВА

На правах рукописи

ОША ОДЕИ АДЕ

(043.3)
УДК ~~666.94.052.0:666.942.2~~

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И СКОРОСТИ ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА
ВВЕДЕНИЕМ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1993

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова.

Научный руководитель доктор технических наук,
профессор М.И.КУЗЬМЕНКОВ.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор А.П.ЗУБЕЖИН,
кандидат технических наук,
с.н.с. Л.Н.ТУРОВСКИЙ.

Ведущее предприятие - ПО "Волковыскцементношифер".

Защита состоится "15" *Апреля* 1993 г. в 14 час.
на заседании специализированного совета К 056.01.04 при
БТИ им.С.М.Кирова (220630, Республика Беларусь, г.Минск,
ул.Свердлова, 13а) в ауд. 240 (корп.4),

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
БТИ им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан "15" *марта* 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
к.т.н., ст.науч.сотр.

С.А.ГАЙЛЕВИЧ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Производство быстротвердеющих высокопрочных цементов традиционным способом связано с большими энергетическими затратами на процессы клинкерообразования и тонкий помол. Получение его по энергосберегающей технологии может быть осуществлено за счет повышения гидравлической активности рядовых портландцементов.

Одним из эффективных путей модификации цементов является введение неорганических минеральных добавок типа крентов. Однако известные составы крентов получают с использованием дорогостоящих дефицитных глиноземсодержащих сырьевых материалов. В этой связи разработка эффективной добавки на основе природного доступного сырья (цеолитов) и техногенных продуктов (фосфогипса), расширяющих сырьевую базу производства цемента, является актуальной задачей.

Цель и задачи работы. Целью работы являлась разработка состава и технологического процесса получения сульфоцеолитной добавки (СЦД) на основе природного цеолита и фосфогипса, предназначенной для получения высокопрочных цементов, а также исследование процессов гидратации и твердения вяжущих в присутствии СЦД.

Поставленная цель определила следующие научные задачи:

- синтез на основе природного цеолита и фосфогипса добавки, повышающей марочную прочность портландцемента;
- разработка технологических параметров получения СЦД;
- исследование структуры и физико-химических свойств СЦД;
- исследование процессов гидратации и твердения портландцемента, содержащего СЦД;
- разработка технологического процесса получения сульфоцеолитной добавки.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- впервые изучена химия твердофазового взаимодействия в интервале температур 20-1000 °С в смесях природного цеолита и фосфогипса; установлен фазовый состав СЦД;
- установлено явление адсорбции ионов PO_4^{3-} , F^- и других примесей, содержащихся в фосфогипсе, в каналы цеолита в результате чего предотвращается выделение летучих компонентов в атмосферу;
- обнаружено частичное замещение обменных катионов цеолита, приводящее к высвобождению Ca^{2+} , K^+ и др., а также об-

разованию новых фаз при более низкой температуре;

- установлена природа физико-химических процессов, протекающих на начальном этапе твердения портландцемента с СЦД. Показано, что введение 10 % по массе и более добавки интенсифицирует гидратацию силикатных и алюминатных фаз клинкера.

Практическая ценность работы:

На основании результатов лабораторных исследований разработана принципиальная технологическая схема процесса получения низкообжиговой сульфатолитной добавки. Разработан новый состав вяжущего, получаемый путем совместного помола портландцементного клинкера и СЦД, вводимой в количестве 5-15 % по массе (положительное решение по заявке № 4887064/33 от 22.01.92). Введение добавки повышает в среднем в 1,5 раза активность рядового портландцемента при одновременном снижении расхода клинкера на 5-15 % по массе.

Использование добавки позволяет отказаться от введения природного гипса для регулирования сроков схватывания портландцемента. Сокращение использования или полный отказ от потребления гипсового камня в производстве высокопрочных цементов весьма важно для Республики Беларусь, где отсутствуют доступные к эксплуатации залежи этого минерала.

Апробация работы. Основные положения работы были доложены и обсуждены на научно-технической конференции преподавателей и аспирантов Белорусского технологического института (1991-1992 гг.), на всесоюзной конференции "Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии" (Лелгород, 1991), на научно-технической конференции "Утилизация отходов в производстве строительных материалов" (Пенза, 1992), на совещании по силикатным строительным материалам "СИЛСТРОМ-92" (Москва, 1993).

Разработанный технологический процесс получения низкообжиговой добавки успешно апробирован на опытно-экспериментальном предприятии минского НИИ строительных материалов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 научных статей. По результатам выполненных исследований получено одно положительное решение по заявке на изобретение.

Объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста и состоит из введения, аналитического обзора, 4 глав собственных экспериментальных исследований, выводов, списка использованных литературных источников, вклю-

чающего 150 наименований, приложения. Работа иллюстрирована 39 рисунками и 16 таблицами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Состояние вопроса и обоснование цели исследования

Анализ литературных и патентных источников показал, что одним из перспективных направлений развития технологии высокопрочных цементов является модификация рядовых цементов путем введения добавок-кренгов. Работами Сычева М.М., Кузнецовой Т.В., Гальпериной Т.Я. и др. показана целесообразность применения на стадии помола портландцементного клинкера добавок, включающих недорогие природные цеолиты.

За последние 10-15 лет разведаны и введены в эксплуатацию большие месторождения цеолитов в России (Восточная Сибирь, Камчатка), Грузии, на Кубе и др. В мелких фракциях кремнисто-глинисто-карбонатных альб-палеогеновых пород Республики Беларусь также установлено значительное содержание осадочно-диагенетических цеолитов.

В настоящее время цеолиты в цементной промышленности в небольшом количестве стали применяться в качестве активных минеральных добавок. Однако цемент с указанными добавками характеризуется низкой скоростью твердения и прочностью. По нашему мнению эффективность использования цеолитов в цементной технологии может быть повышена путем сочетания химического модифицирования, приводящего к образованию на их поверхности кислотных центров, и термообработки, позволяющей получить низкотемпературные клинкерные соединения за счет взаимодействия сопутствующих примесей карбонатов, глин, полевых шпатов и др.

В качестве сульфатного компонента выбран фосфогипс, использование которого в цементной промышленности осложнено наличием остаточной фосфорной кислоты. Однако в составе сырьевой массы для получения кренгов присутствие ее является желательным, т.к. она может выполнять роль модификатора цеолитов. До настоящего времени этому вопросу уделялось недостаточное внимание.

Объекты и методы исследований

В работе использовали цеолитсодержащую породу месторождения "Кастрыльяс" (Куба). Часть эксперимента была выполнена с использованием цеолитсодержащей породы месторождения "Тедзами" (Грузия) в связи с близостью их состава и структуры.

В качестве сульфатного компонента использовали фосфогипс Гомельского химического завода (ГХЗ), содержащий 94,7-96,5 % по массе дигидрата сульфата кальция. В качестве примесей в нем присутствуют соединения P, F, K, Mg, Al, Fe и редкоземельных элементов. Гранулометрия характеризуется преимущественным содержанием частиц с размерами менее 50 мкм. Влажность отхода находится в пределах 37-41 % по массе.

Для получения цементов использовали клинкер ПО "Волковыскцементношифер" следующего минералогического состава, %: C_3S - 58,07; C_2S - 18,58; C_3A - 4,56; C_4AF - 14,89. Для регулирования сроков схватывания применяли гипсовый камень Новомосковского месторождения с содержанием основного вещества 85-90 % по массе.

Для затворения цементов использовалась вода (ГОСТ 2874-73). Химический состав исходных материалов приведен в табл. I. Физико-химические исследования исходных сырьевых материалов и получаемых добавок и цементов проводили методами:

- дифференциально-термического анализа на дериватографе марки Q-1500D (фирма MOM) в интервале температур 20-1000 °C со скоростью нагрева 5-10 град./мин; чувствительность весов 500 мг; эталоном служил прокаленный оксид алюминия; параметры съемки ДТА - 250mV, ДТГ - 500mV; образцы снимали в воздушной атмосфере в открытых керамических тиглях; масса навески составляла 1 г;

- качественного рентгенофазового анализа - на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-2" со скоростью съемки 2 град/мин; излучение $SiK\alpha$; напряжение на рентгеновской трубке 30 кВ, ток 12 мА, для идентификации кристаллических фаз использовали картотеку ICSDC;

- инфракрасной спектроскопии - на спектрофотометре SPECTORD-75IR с призмами KBr, образцы снимали в области частот 400-4000 cm^{-1} , концентрация вещества в таблетке из KBr 0,5 %;

- качественного и полукличественного микрорентгено-спектрального анализа продуктов обжига при помощи сканирующего электронного микроскопа SEM NANOLAB-7 фирмы OPTON (ФРГ) с приставкой спектрометра энергетической дисперсии SYSTEM 860 SERIES 2-250 фирмы LINK ANALYTICAL (Англия); разрешающая способность SEM NANOLAB-7 составляет 70 Å, увеличение от 25 до 300000 крат.; напряжение на рентгеновской трубке 20 кВ, угол

Таблица I
Химический состав исходных материалов

Материал	Содержание оксидов, % по массе										III и прочие	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃		P ₂ O ₅
Цеолитсодержащая порода (настиль-ас)	54,96	12,09	5,39	7,43	3,28	1,50	2,70	1,20	-	-	-	II, 46
Цеолитсодержащая порода (Турзмай)	55,80	13,30	5,60	5,70	1,60	1,60	2,69	1,30	0,56	-	-	II, 82
Фосфогипс ГХЗ	0,72	0,50	0,76	31,35	0,14	-	0,10	0,03	-	44,32	2,56	19,52
Порландцементный клинкер ПО "Волковыскцементношифер"	21,76	4,85	4,90	65,33	1,23	-	0,44	0,30	-	0,22	-	0,97
Гипсовый камень Новомосковского месторождения	5,64	-	0,21	34,28	5,90	-	0,03	0,06	-	39,41	-	14,47

наклона 30° ; разрешение SYSTEM 860 SERIES 2-250 составляет 136 эв, минимальная чувствительность при полуколичественном анализе 15-20 относит. %:

- калориметрия - на дифференциальной микрокалориметрической установке "ДАК-1", включающей ряд устройств для автоматического построения зависимости $dQ/dt = f(T)$;

- микроскопии - на микроскопе МИН-8 с микрофотонасадкой МКУ-1 и электронном микроскопе УЭМБ-100 К при увеличении от $\times 10000$ до $\times 20000$.

Физико-механические свойства и долговечность цементного камня изучали по стандартным методикам (ГОСТ 3.10-76) и методом испытаний вяжущих веществ в малых образцах. Определение составов и оптимального режима их синтеза проводили с применением метода математического планирования эксперимента. Математическую обработку результатов эксперимента проводили на ЭБМ.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОЦЕОЛИТНОЙ ДОБАВКИ

При разработке состава сырьевой смеси для получения добавки экспериментально было выбрано соотношение исходных компонентов, обеспечивающее прирост прочности цементного камня по сравнению с контрольными. С этой целью природный цеолит и фосфогипс предварительно подвергали тонкому помолу, а затем готовили из них серию составов смесей, в которых содержание компонентов варьировали через 10 % по массе. Образцы в виде гранул обжигали при температурах, соответствующих максимумам термических эффектов на кривых ДТА.

Полученные спексы вводили в состав портландцемента при совместном помоле с клинкером. Результаты испытаний показали, что прочность цементного камня с добавками превышает показатели контрольных образцов и зависит от состава сырьевых смесей, температуры и продолжительности обжига добавки.

По результатам предварительного исследования установлено, что наилучшие показатели прочности имеют образцы полученные при обжиге смеси, состоящей из 20-60 % фосфогипса и 40-80 % природного цеолита в интервале 600-800 $^{\circ}\text{C}$ и время обжига 1-2 час. Обжиг при температуре ниже 600 $^{\circ}$, равно как и выше 800 $^{\circ}$ приводит к снижению предела прочности при сжатии образцов. Характерно отметить и тот факт, что при высоком содержании фосфогипса в сырьевых смесях (70 % по массе), це-

менты в первые сроки твердеют быстрее, чем контрольные, однако в 28-суточном возрасте их прочность ниже.

С помощью метода математического планирования эксперимента были определены оптимальные технологические режимы синтеза сульфоцеолитной добавки. Содержание фосфогипса в шихте варьировалось в пределах 30-60 % по массе, температура обжига 600-800 °С, длительность обжига 30-90 мин. В результате реализации плана по оптимизации было получено уравнение, адекватно описывающее зависимость прочности цементного камня от технологических параметров получения СЦД:

$$y_{28} = 58,20 + 2,73 X_1 + 2,16 X_2 + 1,23 X_3$$

где y_{28} - прочность цементного камня в 28-суточном возрасте, МПа;

X_1 - концентрация фосфогипса в шихте, % по массе;

X_2 - температура обжига, °С;

X_3 - длительность обжига, мин.

Данные по оптимизации свидетельствуют о том, что наибольшей прочностью обладают цементные образцы с добавкой, полученной на основе 31,5 % по массе фосфогипса и 68,5 % по массе природного цеолита и обожженной при температуре 760 °С в течение 30 мин.

Дальнейшие исследования проводили на образцах оптимального состава. Для исследования процессов, происходящих при обжиге СЦД, был использован комплекс физико-химических методов, включающих дериватографический, рентгенофазовый и ИК-спектроскопический анализы.

Дериватографический анализ. На дериватограмме смеси отмечается наличие двух эндотермических эффектов в низкотемпературной области, которые соответствуют процессам дегидратации двуводного гипса. Первый эндозффект с минимумом при 140 °С сопровождается потерей 1,5 молей воды, а второй, меньшей интенсивности, при 180 °С - 0,5 молей H_2O , что регистрируется кривой ДТГ. В присутствии цеолита дегидратация фосфогипса происходит при более низких температурах (на 10-20 °С), чем у чистого фосфогипса, что, по-видимому, связано с водостнивающим действием природного цеолита.

В интервале 300-600 °С на кривой ДТА наблюдается размытый, небольшой по интенсивности, эндозффект с минимумом при 340-360 °С. Эндозффект вызван дегидратацией примесных глинистых примесей, они активизируются и приобретает способность

к взаимодействию с другими компонентами сырьевых смесей.

В отличие от глинистых минералов, кристаллическая структура природных цеолитов не изменяется при нагревании до высоких значений температур. Это, по-видимому, связано с наличием в кристаллической структуре цеолитов большого внутреннего объема, занимаемого крупными молекулами воды. Потеря массы сырьевой смеси на термограмме при 600-700 °С связана с удалением цеолитной внутрикристаллической воды.

Согласно литературным данным появление при температурах 600-800 °С реакционноспособных оксидов должно способствовать образованию новых соединений. Однако, на кривой ДТА сырьевых смесей не обнаружено образование новых фаз. Это объясняется, по-видимому, тем, что выделение теплоты, вызванное образованием нового соединения, происходит в области большого эндотермического эффекта удаления "цеолитной" воды и диссоциации примесей карбонатов магния и кальция.

Рентгенофазовое исследование. Анализ рентгенограмм сырьевых смесей показывает, что на них отсутствуют линии CaHPO_4 , присутствующего в исходном фосфогипсе ($d = 0,3299; 0,2976; 0,2730; 0,2030$ нм). Наблюдается уменьшение интенсивности линий с $d = 0,378$ нм, что связано с поглощением при перемешивании сырьевых компонентов фосфатных ионов минералами цеолита и их окклюзией со сферы взаимодействия. Сорбция ионов PO_4^{3-} , по-видимому, идет по механизму ионного обмена. Адсорбированная фаза распределяется по внутренним каналам цеолита на его активных центрах, поэтому ее наличие не фиксируется на дифрактограмме. При нагревании до температуры 160 °С появляются рефлексы, принадлежащие $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,350$ нм).

На рентгенограммах, термообработанных при 200 °С, обнаруживаются линии, характерные для ангидрита ($d = 0,349; 0,286; 0,230; 0,187$ нм). В остальных компонентах сырьевых смесей не обнаружены существенные изменения фазового состава.

Рост интенсивности пиков, принадлежащих ангидриту, и снижение интенсивности линий глинистых минералов с $d = 0,341-0,345$ и $0,440$ нм наблюдается в образцах смесей, термообработанных при 450 °С, что связано с термическим разложением последних. Однако, продукты деструкции глинистых минералов на дифрактограммах не обнаруживаются из-за их малого количества и недостаточной закристаллизованности структуры. Указанное подтверждается усилением уровня фона на дифрактограмме, ха-

рактизирующее присутствие значительного количества рентгено-аморфного вещества.

После обжига при 625 °С на рентгенограммах образцов появляются дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями $d = 0,297; 0,329; 0,350; 0,384$ нм, которые принадлежат метасиликату кальция (CS) и $d = 0,253; 0,250; 0,221; 0,219$ нм – монокальциевому алюминату (CA). При дальнейшем нагревании интенсивность линий CS и CA возрастает.

В смесях, обожженных при 800 °С, на рентгенограммах зафиксированы рефлексы новообразования с межплоскостными расстояниями 0,376; 0,261; 0,218 нм, отличающиеся от аналитических линий сульфоалюмината кальция ($d = 0,376; 0,265; 0,215$ нм), но, по-видимому, принадлежащие одному из его твердых растворов, т.е. сульфоалюминату кальция с несколько измененной кристаллической решеткой. Наблюдается также некоторое уменьшение интенсивности линий, характерных для ангидрита $CaSO_4$ ($d = 0,349$), связанное, по-видимому, с его взаимодействием с алюминатом кальция и образованием сульфоалюмината кальция. Рефлексы карбонатов ($d = 0,304; 0,191; 0,249$ нм) спеков на рентгенограммах не проявляются, что объясняется их распадом и непосредственным связыванием продуктов разложения и образованием новой фазы.

ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры сырьевых смесей содержат полосы, характерные для отдельных компонентов. Кроме того, увеличение интенсивности и сдвиг полосы 1430 см^{-1} в высокочастотную область свидетельствует об образовании новых связей за счет химического связывания фосфатных ионов с обменными катионами клиноптилолита.

Нагревание до 200 °С приводит к усилению полосы поглощения в области $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, связанной с кислотными фосфатами на поверхности клиноптилолита. Исчезновение полосы 1684 см^{-1} (деформационное колебание OH-группы), характерное для двуводного гипса, указывает на образование ангидрита $CaSO_4$ (полосы $1110\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ для асимметричных и симметричных колебаний сульфогруппы).

В области $3400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, отвечающих поглощению валентных колебаний OH-групп, на спектрах образцов, обожженных при 450 °С, наблюдаются существенные изменения. Спектр в этой области приобретает диффузный характер. По нашему мнению, это связано с частичным разрушением клиноптилолита в ходе термо-

обработки и перелокализацией обменных катионов. Частичное разрушение каркаса подтверждается и сдвигом полосы 1430 см^{-1} цеолитного компонента исходной сырьевой смеси в низкочастотную область к 1420 см^{-1} .

После обжига при 625°C на спектрах СЦД наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1420 см^{-1} , свидетельствующее о распаде группы (CO_3) , и появлении плеча 1102 см^{-1} . Изменение в интенсивности полос сульфогруппы (область $610\text{--}670 \text{ см}^{-1}$) вероятно связано с началом взаимодействия CaSO_4 в процессе термообработки. Появление новых полос в области $600\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ и при $800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об образовании алюминатов кальция. Эти полосы характеризуют симметричные колебания в тетраэдрах AlO_4 .

В ИК-спектре спека, полученного при 800°C , полоса в области $1420\text{--}1430 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний CO_3 , полностью исчезает, а интенсивность полосы у 1620 см^{-1} уменьшается. Об образовании сульфалюмината кальция можно судить по сдвигу на ИК-спектре полос сульфогруппы в области $600\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ и $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, а также появление полосы у $450\text{--}470 \text{ см}^{-1}$, принадлежащей деформационным колебаниям тетраэдров AlO_4 .

микроскопическое исследование. На электронно-микроскопических снимках образцов термообработанных при 625°C наблюдаются пластинчатые кристаллы, наряду с преобладающими мелкозернистыми минеральными частицами. На отдельных кристаллах заметны следы ступенчатой дислокации. С повышением температуры термообработки до 800°C размер их увеличивается и одновременно появляются кристаллы округлой формы, которые можно отнести к $\text{C}_4\text{A}_3\bar{S}$. Наблюдаемые изменения структуры образцов согласуются с изменениями фазового состава спеков, установленными с помощью рентгенографического исследования и ИК.

Микрорентгеноспектральный анализ. Изучение морфологии и состава синтезированных добавок показало, что СЦД имеет мелкозернистую структуру с размером частиц $40\text{--}100 \text{ мкм}$. На отдельных участках микрофотографии образцов наблюдаются кристаллы с четкой огранкой и плотной структурой, относящиеся, по-видимому, к $\gamma\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Равномерное распределение атомов Fe и S в этих кристаллах позволяет предположить, что они входят в структуру новообразований, образуя твердые растворы. Другие типы кристаллов имеют округлую призматическую

кую форму. В них регистрируется повышенное содержание Fe, что дает основание предположить о существовании твердого раствора феррита кальция с ангидритом.

Таким образом, СЦД, подобно крентам, представляет собой полиминеральный продукт, состоящий (примерно на 90 %) из фосфоангидрита и "метацеолита". В результате частичной дегидратации и перелокализации обменных катионов кристаллы цеолита приобретают свойства твердых кислот, что, по-видимому, обуславливает их высокую реакционную активность. Остальная часть СЦД - новообразования, представляющие собой твердые растворы алюминатов и ферритов кальция с ангидритом, характеризующихся высокой гидратационной активностью в процессе твердения портландцемента.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С СЦД

Для исследования влияния сульфоцеолитной добавки на гидратацию портландцемента был использован клинкер ПО "Болковскцементношифер". В цемент СЦД вводили в количестве 5-15 % по массе при совместном помоле с клинкером в лабораторной шаровой мельнице до условной удельной поверхности 320-350 м²/кг. Физико-механические показатели и строительно-технические свойства цементов (табл.2) определяли по ГОСТ 3.10.76.

Исследования показали, что СЦД ускоряет схватывание цемента и повышает прочность цемента как в ранние, так и в поздние сроки твердения.

Изучение методами комплексного физико-химического анализа процессов гидратации цементов с добавками показало, что упрочнение цементного камня обусловлено как образованием гидросульфоалюминатов кальция в начальный период твердения, так и ростом величины пересыщения, облегчающий последующие кристаллизационные процессы. Присутствие в СЦД цеолита способствует поглощению на ранней стадии избыточного оксида кальция, выделяющегося при гидратации цемента. В этих условиях выделение гидросульфоалюмината кальция происходит достаточно быстро в виде крупных кристаллов с образованием прочных контактов сростания. Данные ДТА и рентгенофазового анализа показали, что в присутствии СЦД количество Ca(OH)₂ в цементе с течением времени практически не меняется, в то время как в цементе без добавки его содержание по мере гидратации цемента увеличивается. Значительно более подробное исследование це-

Таблица 2

Динамико-механические показатели и строительно-технические свойства
цементов

Состав цемента, % по массе	"Ормень" нагрузки топа, %		Сроки схваты- вания, час-мин.		Предел прочности камня, МПа			Предел прочнос- ти после пропе- ривания (МПа), при:				
	кли- кер	гипс	СЦД	АМА	начало	конец	при изгибе, в возрасте, сут.		при сжатии, в возрасте, сут.		изгибе	сжатии
							3	28	3	28		
5	-	-	-	-	3-05	4-30	3,1	5,1	16,0	45,4	2,3	40,3
5	-	5	-	-	1-20	2-55	5,4	6,9	38,9	74,2	4,4	56,4
5	5	5	-	-	2-40	5-45	5,2	6,8	32,4	70,0	4,0	60,4
10	-	10	-	-	1-15	2-05	5,4	7,0	37,8	80,0	5,2	68,8
15	-	15	-	-	1-20	3-00	5,8	9,0	38,3	66,0	5,9	59,8
20	-	20	-	-	2-10	4-30	4,8	7,9	32,3	65,8	3,8	52,3
10	10*	10	-	-	2-25	3-35	1,9	8,5	10,8	64,0	4,0	52,9
5	10**	5	-	-	1-30	3-30	6,5	9,3	40,8	92,0	5,6	61,2

* - карбонатная добавка.

** - пуццолановая добавка.

ментного камня с СЦД и без нее показывает, что образцы с до-
бавкой имеют более четкую кристаллическую структуру и состо-
ят из мелких и крупных кристаллов этtringита уже через не-
сколько часов гидратации. С течением времени наблюдается ук-
рупнение кристаллов. Вместе с этtringитом кристаллизуется
большое количество низкоосновных гидросиликатов кальция, ко-
торые уплотняют твердеющую систему. В контрольных образцах к
28-суточному возрасту наблюдается большое количество пласти-
чатых кристаллов портландита, в то время как в образцах с
СЦД он практически отсутствует.

Для установления природы влияния СЦД на процессы гидра-
тации отдельных клинкерных минералов было проведено исследо-
вание на синтезированных C_3A и C_3S . Рентгенофазовым исследо-
ванием гидратированного в течение 3-х суток C_3S было обнару-
жено наличие $Ca(OH)_2$ (линии $d = 0,192; 0,263; 0,492$ нм). На
дифрактограммах образцов C_3S с СЦД линии, характерные для
портландита появились только через 7 суток и при дальнейшей
гидратации их интенсивность не претерпела существенных из-
менений. Через 3 суток гидратации на дифрактограммах образ-
цов с СЦД обнаруживались новообразования с межплоскостным
расстоянием $d = 0,324; 0,398; 0,972$ нм, относящиеся, по-ви-
димому, к этtringиту. Данные рентгенофазового анализа хорошо
согласуются с результатами термического и ИК-спектроскопиче-
ского анализом. На кривых ДТА гидратированного C_3S с СЦД фик-
сируется большой эндозффект при 80-300 °С, носящий коопера-
тивный характер и обусловлен дегидратацией этtringита и ге-
леобразных гидросиликатов кальция. Эндозффект в области 500-
-530 °С связан с дегидратацией гидроксида кальция. В цементах
без добавки регистрируется эндозффект, соответствующий дегид-
ратации $Ca(OH)_2$ (530 °С) и разложению $CaCO_3$ (750 °С), кото-
рый, по-видимому, образовался вследствие карбонизации извест-
ти при хранении образцов во влажно-воздушных условиях.

Исследование взаимодействия C_3S с водой в присутствии СЦД
показало, что интенсивное связывание извести ускоряет гидрата-
цию алита, а кристаллизация этtringита повышает прочность камня.

Изучение влияния СЦД на гидратацию C_3A показало, что
действие добавки подобно действию гипса. Ангидрит, входящий
в состав добавки, активно взаимодействует с исходным алюми-
натом с образованием крупных кристаллов гидросульфата алюмината
кальция. К 3-суточному возрасту весь гипс оказывается свя-

занным, вследствие чего эттрингит вступает в реакцию с гидроалюминатами, что приводит к образованию низкоосновного гидросульфалюмината кальция. На рентгенограммах этот процесс фиксируется появлением линий с $d = 0,886; 0,443; 0,393$ нм и эндозффектов на термограммах при 120 и 210 °С, которые являются характерными для моносульфата кальция. Переход трехсульфатной в моносульфатную форму гидросульфалюмината кальция является нежелательным. Поэтому при введении СЦД в высокоалюминатные цементы желателъно дополнительно вводить гидс. При использовании низкоалюминатных цементов добавка гипса необязательна, что видно из табл.2.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОЦЕОЛИТНОЙ ДОБАВКИ

На основании результатов проведенных исследований разработан непрерывный технологический процесс получения СЦД. Он включает следующие основные стадии: дозирование и смешение сырьевых компонентов (фосфогипса и цеолита), гранулирование шикты и ее обжиг. Производственная мощность технологической линии составляет 80 тыс.т в год и она была принята исходя из потребности цементного завода мощностью 600 тыс.т/год, работающего по сухому способу. За счет экономии клинкера при введении до 15 % по массе СЦД, мощность завода увеличивается до 720 тыс.т высокопрочного цемента в год.

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис.1. Как фосфогипса влажностью 20-25 % грейферным краном подается в приемный бункер. Из бункера винтовым питателем через ленточный весовой дозатор фосфогипс поступает в двухвальный смеситель. Туда же поступает природный цеолит влажностью 8-10 %. Соотношение цеолит : фосфогипс равно 60-70 : 30-40 % по массе (в пересчете на сухое вещество). После смешения материал подается в тарельчатый гранулятор для получения гранул диаметром 5-15 мм. Полученные гранулы поступают в бункер-накопитель и затем во вращающуюся печь. Для обжига СЦД применяют короткую вращающуюся печь 2,9x56 м без теплообменных устройств. Температура обжига 800 °С, время обжига 40-60 мин. В печи происходит дегидратации и твердофазовое взаимодействие.

Обожженный материал поступает в барабанный холодильник. Скребоквым конвейером гранулы подаются на склад готовой продукции.

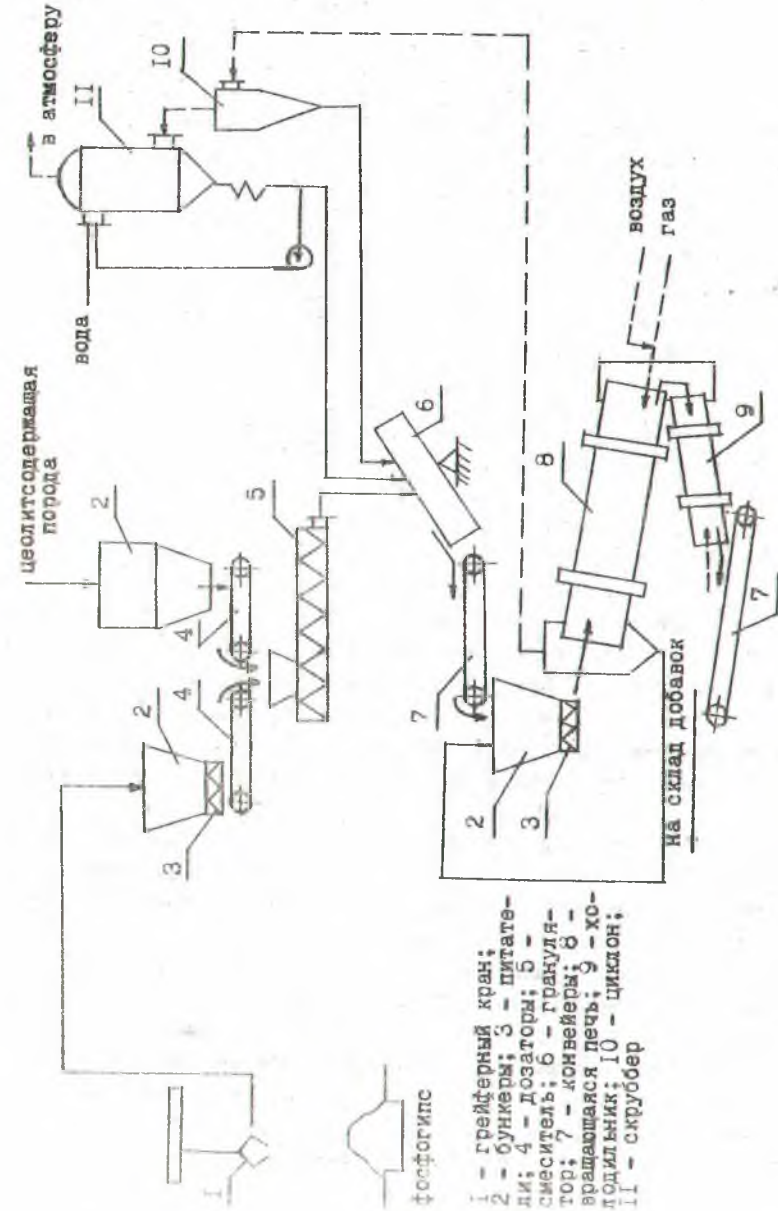


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения СЦД

Технология получения СЦД является безотходной. Печные газы проходят двухстадийную очистку: сначала в циклоне отделяются крупные частицы, затем промываются в скруббере, работающем по замкнутому циклу.

В соответствии с разработанной технологией на опытном заводе Минского НИИСМА выпущена опытно-промышленная партия низкообжиговой добавки и опробована с положительным эффектом. Введение 10-15 % полученной добавки в портландцемент увеличивает прочность образцов в 3-суточном возрасте в 1,5-2,0 раза, а в 28-суточном в 1,4-1,5 раза. Предварительный расчет экономического эффекта от применения СЦД для выпуска быстротвердеющих высокопрочных цементов составит 1,45 руб. на 1 т вяжущего или 870 тыс.руб. в год в ценах 1990 г.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основании выполненных в работе физико-химических исследований разработан состав и способ получения низкообжиговой сульфоцеолитной добавки из фосфогипса и природного цеолита (или оптилолита), предназначенной для введения на стадии помола клинкера и обеспечивающей повышение прочности и скорости твердения портландцемента.

2. Оптимизация состава СЦД (30 % по массе фосфогипса и 70 % по массе цеолита), синтезированной в температурном интервале 600-800 °С при времени термообработки 0,5-2 часа, проведена по критерию прочности цементного камня. Получены математические уравнения, адекватно выражающие величину прочности цементного камня в зависимости от состава, температуры и времени обжига СЦД.

3. Комплексом физико-химических методов обнаружено явление сорбции цеолитом ионов F^- , PO_4^{3-} и др., содержащихся в фосфогипсе, что предотвращает их выделение в газовую фазу на стадии обжига сырьевых смесей.

4. Методами рентгенофазового, инфракрасного, микроскопического и рентгеноспектрального анализов установлено, что в результате твердофазового взаимодействия фосфогипса и цеолита при температуре 600 °С образуются моноалюминат кальция и однокальциевый силикат, а при 800 °С - твердые растворы алюминатов и ферритов кальция с ангидритом, вещественный состав СЦД помимо новообразований включает $CaSO_4$ и цеолит.

5. В процессе термообработки сырьевых смесей из клино-

птитолита происходит одновременное удаление цеолитной воды и перелокализация обменных катионов (Ca^{2+} , K^+ и др.), приводящая к увеличению их концентрации на поверхности кристалла, что, по-видимому, служит предпосылкой для образования кислотных центров.

6. СЦД активно влияет на гидратацию алюминатных и силикатных фаз портландцемента вследствие связывания избыточной извести, выделяющейся при гидролизе клинкерных минералов и образования дополнительного количества гидросульфалюминатов, гидроалюминатов и гидросиликатов кальция, в результате чего повышается скорость твердения и прочность цемента.

7. Разработан новый состав вяжущего (положит. решения по заявке № 4887064/33 от 22.01.92 г.), включающий портландцементный клинкер и 5-15 % по массе СЦД, имеющий на 40-50 % большую прочность, чем портландцемент без добавки. Применение СЦД позволяет исключить необходимость введения в состав цемента гипса.

8. Разработана принципиальная технологическая схема получения СЦД и выпущена опытно-промышленная партия низкообжиговой добавки.

Ожидаемый экономический эффект от применения низкообжиговой добавки при выпуске высокопрочных цементов составит 1,45 руб. на 1 т вяжущего или 870 тыс.руб. в год в ценах 1990 г.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Ола О.А., Кузьменков М.И. и др. Кренты на основе фосфогипса / Тез. докл. всес. конф. "Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии". - Белгород, 1991. - С. 38.

2. Куницкая Т.С., Ола О.А. и др. Сульфалюминатная добавка в цемент на основе отходов / Тез. докл. научно-техн. конф. "Утилизация отходов в производстве строительных материалов". - Пенза, 1992. - С. 57-58.

3. Кузьменков М.И., Ола О.А. Портландцемент с низкообжиговой сульфцеселитной добавкой. - Цементная промышленность. - М.: ВНИИЖМ, 1992. - Выпуск 4. - С. 9-13.

4. Кузьменков М.И., Куницкая Т.С., Ола О.А. Влияние сульфцеселитной добавки на гидратацию портландцемента / Тез. совещания по силикатным строительным материалам "СИСТРОМ-92". - М., 1993. - С. 8-9.

5. Положительное решение по заявке № 4887064/33 от 22.01.92 г. Вяжущее / Ола О.А., Кузьменков М.И. и др. 1.

Ола Одей Аде

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И СКОРОСТИ ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА
ВВЕДЕНИЕМ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ

Подписано в печать 15.03.93. Формат 60x84 ¹/₁₆. Печать
офсетная. Усл.печ.л. 1,3. Усл.кр.-отт.1,3. Уч.-изд.л. 1,1.
Тираж 100 экз. Заказ 131 .

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический
институт им.С.М.Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а

Отпечатано на ротапринте белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13.