

666

С15

ВЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 668.946.1

САКОВИЧ Андрей Андреевич

**ВЫСРОТВЕРДЕЮЩИЙ ЦЕМЕНТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СУЛЬФОАЛМИНАТНОЙ
ДОВАВКОЙ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ**

06.17.11 - Технология керамических, силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕЗЮМЕ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1998

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете.

Научный руководитель

доктор технических наук,
профессор Кузьменков М.Я.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор Пид М.В.

кандидат технических наук,
доцент Галузо Г.С.

Оппонирующая организация

Государственное предприятие
Минский научно-исследовательский институт строительных материалов

Защита состоится "2" июля 1998 г. в 10 часов
на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 в Белорусском государственном технологическом университете, 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан "1" июля 1998 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
кандидат технических наук

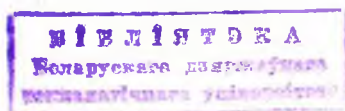


С.А. Гайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Техничко-экономические преимущества применения быстротвердеющих цементов (БТЦ) в строительстве, а также при производстве сборных бетонных и железобетонных изделий и конструкций обусловили неуклонный рост их производства во всем мире. Уровень потребления теплоэнергетических ресурсов в народном хозяйстве Республики Беларусь, как и в других государствах СНГ, в два и более раз превышает достигнутый уровень наиболее развитых европейских стран. Это в полной мере относится к предприятиям сборного железобетона Республики Беларусь. В настоящее время производственные мощности по выпуску сборного железобетона РБ составляют 4,5 млн. м³ в год. Технология их изготовления включает в себя весьма энергоемкий процесс - пропаривание. На его осуществление расходуется в среднем 0,35 Гкал. на 1 м³ бетона (59 кг. усл. топл.), что составляет общие годовые энергозатраты 265,5 тыс. тон. усл. топлива. В связи с этим весьма важным является получение высокоэффективных быстротвердеющих цементов, которые способны увеличить темп набора прочности в ранние сроки и позволят сократить или вообще отказаться от стадии пропаривания изделий. Республика Беларусь не производит в настоящее время эффективные, с точки зрения темпов твердения, цементы, позволяющие сократить длительность или исключить тепловую обработку. Все это обуславливает высокую актуальность исследований по разработке технологии БТЦ, которая обеспечит снижение энергозатрат на стадии получения цемента за счет замены части высокообжигового клинкера на низкообжиговую добавку, а применение полученного цемента при производстве сборного бетона и железобетона сократит расход теплоносителя на пропаривание.

Связь работы с научными темами. Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета. Выполнение исследований в данном направлении стимулировалось решениями директивных органов. Задание Госстроя Республики Беларусь N 68ф/94 от 1 мая 1994 г., а также предусматривалось планом НИР в рамках республиканской научно-технической программы "Природопользование и охрана окружающей среды на 1996-2000 гг. и перспективу". Задание 3.3.3.7. "Разработать научное обоснование по



оптимизации сложных композиций промышленных отходов Гомельского региона с целью их вторичной переработки и утилизации, технологическую и конструкторскую документацию по переработке промышленных отходов".

Цель и задачи исследования. Целью настоящей диссертационной работы является получение быстротвердеющего цемента на основе портландцементного клинкера и специально синтезированной сульфаломинатной добавки из фосфогипса и низкоалюминатных глин Беларуси. Такой цемент должен обладать высокими строительно-техническими свойствами, позволяющими его использовать для производства бетонных и железобетонных изделий по малозатратной технологии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать процессы, протекающие при термообработке смеси "глина-фосфогипс" в интервале температур 800-1100°C с установлением вещественного состава и свойств сульфаломинатной добавки;

- изучить механизм взаимодействия сульфаломинатной добавки с продуктами гидратации портландцементного клинкера;

- разработать принципы управления процессом гидратации портландцементного клинкера в присутствии сульфаломинатной добавки за счет целенаправленного регулирования процесса этрингитобразования;

- разработать пути регулирования гидратационного и кристаллизационного структурообразования и прогнозирования свойств рассматриваемых цементов;

- разработать технологический процесс получения сульфаломинатной добавки на основе низкоалюминатных глин и фосфогипса;

- разработать технологический процесс получения БТЦ на основе портландцементного клинкера и сульфаломинатной добавки;

- провести опытно-промышленную апробацию технологического процесса получения сульфаломинатной добавки, БТЦ и бетонов на их основе.

Научная новизна. Впервые исследовано фазообразование в смесях, содержащих низкоалюминатные глины и фосфогипс, а также систематизированы данные по применению алюмосиликатного сырья с низким содержанием Al_2O_3 для синтеза сульфаломинатных добавок. Показана возможность изменения, строительно-технических свойств цементов от технологических параметров синтеза сульфаломинатной добавкой. Ус-

тановлен механизм активации гидратационных процессов портландцементного клинкера, отличающийся тем, что впервые доказан избирательный характер действия сульфатоалюминатной добавки на прочность клинкерных минералов. Обнаружено ускорение гидратации высокоосновных и низкоосновных силикатов кальция и алюминатной составляющей клинкера под действием сульфатоалюмината, сульфосиликата кальция и ангидрита с одновременным протеканием реакций взаимодействия образующегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с высокоактивным специально вводимым кремнеземом, что создает необходимые условия для образования оптимального количества гидросульфатоалюмината кальция, обуславливающего высокий темп набора прочности цементного камня в раннем возрасте.

Практическая значимость. Разработан состав и технологический процесс получения сульфатоалюминатной добавки из фосфогипса и низкоалюминатных (легкоплавких и тугоплавких) глин Республики Беларусь. Разработан технологический процесс получения быстротвердеющего цемента (БТЦ), путем совместного помола портландцементного клинкера и сульфатоалюминатной добавки. Оригинальность разработанного состава цемента защищена патентом Республики Беларусь N 2084 от 17.11.97г. Изучены строительно-технические свойства БТЦ. Показана целесообразность и перспективность получения БТЦ и его применения для производства малоэнергоемкого сборного бетона и железобетона, который обладает в 1,5 - 3 раза более высоким темпом набора прочности в зависимости от времени твердения. Марка бетона по водонепроницаемости W8, при более низком водопоглощении и отсутствии высолообразования. Морозостойкость при этом не ухудшается. Проведены опытно-промышленные испытания технологии получения САД и БТЦ с положительным результатом.

Экономическая значимость. Экономическая эффективность технологии БТЦ по сравнению с портландцементом достигается за счет замены 3% импортного гипса и 7% высокообжигового клинкера (1450°C) на 10% низкообжиговой САД (900°C). При этом уменьшаются условно-постоянные расходы на 1 тонну цемента, что обуславливает снижение себестоимости БТЦ. Годовой экономический эффект при производстве на одной технологической линии ОАО "Красносельскцемент" 120 тыс. тон. БТЦ в год составит 42,6 тыс. долларов США.

Непосредственно у потребителя (заводы ЖБИ, ЖБК, ДСК) экономический эффект будет достигнут за счет снижения продолжительности и температуры пропаривания, что приведет примерно к 50%-ной экономии

теплоты. В стоимостном выражении при использовании 120 тыс. тон выпускаемого цемента на производство бетонных и железобетонных изделий и конструкций экономический эффект составит 1782 тыс. долларов США.

На защиту выносятся:

- состав и технологический режим получения САД;
- научная интерпретация данных исследования процессов фазообразования САД при ее получении;
- разработка состава быстротвердеющего цемента;
- результаты изучения механизма гидратационных процессов отдельных клинкерных минералов и портландцементного клинкера в присутствии САД;
- результаты исследования строительно-технических свойств БТЦ и бетонов на его основе;
- технологический процесс производства САД и БТЦ.

Участие автора. Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов, обсуждении результатов экспериментальных данных и интерпретации полученных результатов, в подготовке докладов и публикаций, в проведении опытно-промышленных испытаний технологического процесса получения сульфаломинатной добавки и свойств БТЦ.

Апробация результатов: Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: 59, 60, 62-ой научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета (1995, 1996, 1998 гг.), на Международной научно-технической конференции "Современные проблемы строительного материаловедения" (Самара, 1995 г.), на Всероссийском совещании "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики" (Москва, 1995 г.), на I Международном совещании по химии и технологии цемента (Москва, 1996 г.), на II конференции "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии" (Гродно, 1996 г.), на Научно-техническом семинаре "О роли научно-технических достижений в снижении себестоимости производства строительных материалов РБ" (Минск, 1997 г.), на Международной конференции "Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений" (Ведгород, 1997 г.).

Опубликованность результатов. Основные положения диссертации

опубликованы в соавторстве в 9 печатных работах: 4 - статьях, 4 - тезисах докладов, 1 - патенте Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 6 глав, основных выводов, списка литературных источников и приложения.

Объем диссертации - 202 листа машинописного текста. Диссертация содержит 50 рисунков на 50 страницах, 47 таблиц на 29 страницах и 3 приложения на 10 страницах, 167 литературных источников на 13 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена современному состоянию проблемы получения быстротвердеющих цементов. В основу технологий БТЦ положены работы С.М. Рояка, И.В. Кравченко, М.М. Сычева, Т.В. Кузнецовой, Р. Нэрса, Ф. Лохера, В.Б. Ратинова, В.С. Рамачандра и др., в которых были установлены важнейшие факторы, определяющие кинетику процессов, связанных с прочностью цементного камня.

Анализ имеющихся способов получения БТЦ показал, что весьма убедительной альтернативой выпуску БТЦ может служить технология его производства - путем управления свойствами цементов на стадии их твердения специально синтезированными добавками, которые вводятся при помощи в заводских условиях. Весьма перспективными для условий Республики Беларусь представляют сульфатсодержащие добавки, получаемые низкотемпературным синтезом.

В обзоре литературы приведены данные по составам сульфатсодержащих добавок, их свойствам, способам получения и областям применения. Показано, что положительные результаты по увеличению прочностных показателей портландцемента были получены при использовании добавок, синтезированных обмигом сырьевых смесей из широкого круга материалов. Однако разработки составов добавок и систематических исследований по выяснению физико-химических аспектов синтеза добавок и их влияния на твердение портландцемента с использованием низкоалюминатных глин не проводилось. Необходимо отметить, что исследования, направленные на изучение кинетики процессов гидратации цемента, механизма действия добавок являются весьма актуальными.

В данной главе рассмотрены условия образования гидросульфо-

доминанта кальция и его роль в процессах твердения БТЦ. Тем не менее противоречивость литературных данных не позволяет выразить единую точку зрения относительно режимов его образования и их влияния на процесс твердения портландцементного клинкера.

На основании анализа литературных данных сформулированы основные направления исследования.

Во второй главе дана характеристика исходных материалов для получения быстротвердеющего цемента и сульфатоалюминатной добавки, а также представлены краткие сведения о методах исследования, с помощью которых решалась поставленная цель диссертационной работы.

Для синтеза сульфатоалюминатной добавки использовались глины месторождений РБ и фосфогипс Гомельского химического завода. Для получения цемента и исследования процессов гидратации и гидролиза быстротвердеющего цемента применялись клинкера ОАО "Красносельскцемент" и Гродненского областного межколхозного предприятия по производству цемента (ГМЖИЦ), в качестве регулятора сроков схватывания - гипсовый камень Новомосковского месторождения.

Руководством по определению строительно-технических свойств цемента служили действующие в настоящее время нормативно-технические документы. Определение пластической прочности цементных паст проводилось с помощью пластометра конструкции МГУ. Химический анализ сырьевых компонентов и сульфатоалюминатной добавки на содержание оксидов проводился по общепринятым стандартным методикам, а определение связанного сульфата кальция в сульфатоалюминат - по методике, предложенной Т.В. Кузнецовой.

Для изучения термических эффектов, обусловленных физическими и химическими превращениями в материалах и смесях при обжиге, установления фазового и вещественного состава продуктов гидратации клинкерных минералов, БТЦ с САД применяли следующие методы: ИК-спектроскопия (Specord-IR-75); дифференциально-термический анализ (Q-1500D); рентгенофазовый анализ (ДРОН-3); электронно-микроскопический анализ (РЭМ-100У).

Определение степени гидратации клинкерных минералов и цементов проводилось с помощью количественного рентгенофазового анализа. Установление активности сульфатоалюминатных добавок осуществлялось с помощью метода поглощения добавкой извести из известкового раствора. Планирование эксперимента проведено по схеме полного факторного эксперимента. Результаты эксперимента обработаны ста-

тистически и представлены в виде таблиц и графиков.

Третья глава. Получение и исследование сульфоалюминатной добавки. С целью уточнения состава САД и условий ее получения была проведена оптимизация технологических режимов по плану полного факторного эксперимента. Исследовалось влияние на эффективность САД трех факторов: концентрации фосфогипса в шихте (x_1); температуры обжига (x_2); времени обжига (x_3). В качестве критерия эффективности САД (выходного показателя) принята прочность цементного камня с САД в возрасте 1, 3 и 28 суток. В результате этого получены уравнения регрессии, адекватно оценивающие величину прочности цементного камня в зависимости от вышеперечисленных факторов.

Анализ полученных уравнений показал, что для синтеза САД оптимальными являются следующие технологические параметры: содержание фосфогипса в сырьевой смеси 70 масс.% ($x_1=+1$); температура обжига 900°C ($x_2=+1$); время обжига 30 минут ($x_3=-1$).

Определение текучести шламов сырьевых смесей САД показало, что необходимая их подвижность может быть достигнута при влажности сырьевого шлама 38 - 41%.

Дериватографический анализ сырьевых смесей САД позволил установить образование сульфосиликата кальция при 700°C и сульфоалюмината кальция при 890°C (наличие экзотермических пиков на кривой ДТА).

Результаты исследований по связыванию CaSO_4 в сульфоминералы с использованием химического анализа, позволили установить, что с ростом температуры обжига уменьшается количество несвязанного сульфата кальция при одновременном увеличении содержания сульфоминералов. Обнаружено, что при увеличении температуры обжига от 800 до 1000°C наблюдается снижение скорости синтеза сульфоминералов: 5,61% (САД на тугоплавкой глине), 6,22% (САД на легкоплавкой глине) от 800 до 900°C и 2,1% и 1,76% соответственно при увеличении температуры от 900 до 1000°C .

ИК-спектроскопический анализ САД оптимального состава показал, что на образование сульфоминералов указывает сдвиг и увеличение полос сульфогруппы в области $600-700\text{ см}^{-1}$ и $1000-1200\text{ см}^{-1}$, а также смещение полосы при 465 см^{-1} , принадлежащей деформационным колебаниям тетраэдров (AlO_4).

Данные РФА САД показали, что основу добавки составляют следующие фазы: ангидрит, диоксид кремния, сульфосиликат кальция, сульфоалюминат и метасиликат кальция (рис. 1).

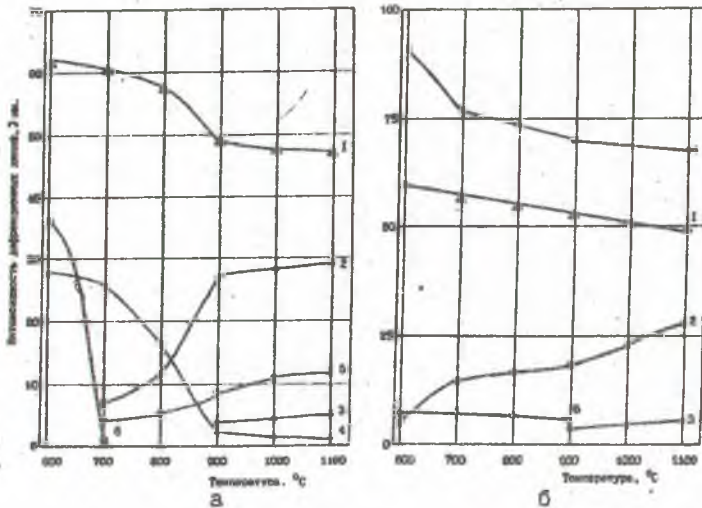


Рис. 1. Фазовый состав САД на легкоплавкой (а) и тугоплавкой (б) глинах в зависимости от температуры обжига: 1 - CaSO_4 , 2 - $2(2\text{CaSiO}_2)\text{CaSO}_4$, 3 - $3(\text{CaOAl}_2\text{O}_3)\text{CaSO}_4$, 4 - SiO_2 , 5 - CaOSiO_2 , 6 - CaCO_3 .

Результаты исследования микроструктуры САД согласуются с фазовым изменением спеков, установленным с помощью ДТА, РФА, ИКС и химического анализа САД, а также указали на присутствие значительного количества аморфной фазы.

Наличие аморфной фазы подтверждается высокой активностью САД (90-99 мг/г), увеличивающейся вплоть до 900°C, но затем с повышением температуры до 1000°C резко снижающейся до 56-63 мг/г. Это подтверждает правильность выбранного технологического режима получения САД.

Таким образом, в составе цемента этот продукт должен влиять на процессы гидратации и твердения, с одной стороны - как активная минеральная добавка, с другой - как активатор твердения (кремент).

Глава четвертая. Исследование процесса гидратации и твердения портландцемента с сульфатоалюминатной добавкой. Прежде чем перейти к рассмотрению процесса гидратации портландцемента с САД, усложненного наложением реакций гидратации отдельных клинкерных минералов, были проанализированы реакции гидратации минералов как индивидуально, так и с САД.

Комплексное изучение кинетики процесса гидратации и структурообразования, а также фазового состава СзА показало, что гидратация трехкальциевого алюмината протекает значительно интенсивнее под влиянием САД (табл. 1). За счет образования дополнительного количества гидросульфоалюмината кальция (ГСАК), изменения состава, морфологии продуктов гидратации и сохранения части ионов Al^{3+} в тетраэдрической координации в 3-3,5 раза увеличилась прочность образцов с САД.

Таблица 1
Изменение степени гидратации алуминатных минералов

Состав смеси	Степень гидратации %, через		
	1 сутки	3 суток	28 суток
95% СзА + 5% гипса	24,0	47,0	60,5
90% СзА + 10% САД	56,5	65,0	86,0
100% С ₄ АФ	56,0	87,0	93,0
90% С ₄ АФ + 10% САД	19,5	41,5	88,0

На присутствие гидросульфоалюмината кальция в смеси с САД, указывают данные РФА, ДТА, а также ИК-спектры поглощения. Очень сильная полоса поглощения при 1112 см^{-1} (3 сут.), 1100 см^{-1} (28 сут.), а также интенсивная полоса при 3520 см^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям ОН-групп в структуре ГСАК.

Изучение фазового состава смеси С₄АФ с САД показало, что на начальной стадии гидратации происходит замедление гидратации четырехкальциевого алюмоферрита за счет образования экранирующих пленок на поверхности кристаллов минерала. В последующем процесс гидратации активизируется, что приводит к значительному увеличению прочности к 28 суткам (в 1,6 раза) по сравнению с образцами без САД, что связано с образованием твердых растворов гидросульфоалюмината кальция с гидроалюмоферритами, а также практически полным отсутствием кубических гидроалюмоферритов.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, САД оказывает существенное влияние на процессы гидратации и структурообразования камня двухкальциевого силиката. Образцы β -С₂С с САД обнаруживают в 2-2,5 раза более высокую прочность по сравнению с образцами из "чистого" белита, а образцы на трехкальциевом силикате с САД в 1,3 раза.

Таблица 2

Влияние САД на прочность силикатных фаз

Состав смеси	Предел прочности при сжатии МПа, через			
	1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
100% C ₂ S	3,0	4,9	7,2	9,7
90% C ₂ S + 10% САД	2,8	9,5	11,7	25,5
100% C ₃ S	10,1	29,0	36,6	46,5
90% C ₃ S + 10% САД	13,5	38,5	47,8	56,9

На основании ДТА, РФА и ИК-спектроскопии механизм действия САД состоит в следующем. На ранней стадии гидратации САД способствует растворению клинкерных силикатных фаз за счет действия Френстедовских и Льюисовских активных центров на поверхности добавки. Вблизи их локально образуется раствор с высоким значением pH, инициирующий полимеризацию гидросиликатов кальция. По Сычеву М.М., устойчивость гидратов и их взаимное превращение связаны с концентрацией ионов H⁺ (H₃O⁺) и OH⁻ в жидкой фазе. Процесс выхода ионов в раствор ускоряется при значении pH больше 12,5. В этой связи САД ведет себя как инициатор гидратации силикатных фаз и дает толчок для интенсивного развития процесса. В результате гидролиза C₃S в жидкой фазе происходит интенсивное нарастание концентрации ионов Ca²⁺, что обеспечивает достижение насыщения и пересыщения раствора относительно гидроксида кальция. Это, как известно, тормозит гидролиз и дальнейшую гидратацию C₃S без добавки. Наблюдаемое ускорение процесса гидратации трехкальциевого силиката в присутствии САД может быть связано с интенсивной сорбцией ионов Ca²⁺ добавкой с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция. Вывод из раствора ионов кальция способствует интенсивному растворению силикатов кальция, вследствие чего сокращается индукционный период. Одновременно интенсивно идут процессы структурообразования и нарастания прочности за счет образования субмикроструктурной структуры гидросиликатов кальция, сопровождающиеся переходом к компактной коагуляции и появлению пространственного кристаллического каркаса.

Исследование процессов гидратации проводили на цементе из клинкера ОАО "Красносельскцемент" и САД оптимального состава. Количество САД, вводимое в портландцементный клинкер, составляло 10

мас.%. Для сравнения было приготовлено вяжущее, содержащее 97 мас.% клинкера и 3 мас.% природного гипсового камня. Проведенные исследования показали, что степень гидратации цементов с САД в 1,2-1,4 раза выше, чем у контрольного цемента. Установлено, что САД связывает до 35% извести, выделившейся в результате гидролиза C_3S в гидраты различного состава.

С помощью комплекса физико-химических методов установлено, что образцы с САД в составе продуктов гидратации содержат ГСАК (эттрингит) ($d=0,97; 0,56$ нм). Причем его количество, определенное расчетными данными, практически постоянно во времени и находится в пределах 4-5 мас.%. Эта величина является оптимальной для быстрого набора прочности цементным камнем. Этот вывод согласуется с выводами, сделанными Ф.Тейлором, которым установлено, что 5% содержание высокосульфатной формы ГСАК является максимальным для быстрого набора прочности цементами в ранние сроки, и достижения высокой прочности в поздние сроки твердения.

Введение в систему "клинкер-САД" добавки (кремнегеля), активно поглощающей известь, позволило регулировать образование ГСАК, хотя твердение в ее присутствии идет с меньшей скоростью чем в системе "клинкер-САД", однако обеспечивает высокую конечную прочность.

Анализ данных по изучению пластической прочности цементных паст позволил установить, что образцы, содержащие САД, набирают прочность значительно быстрее, чем контрольный цемент, что вызвано результатом взаимодействия компонентов САД и продуктов гидратации клинкерных минералов, которые образуют дополнительное количество низкоосновных гидросиликатов кальция, а также высоководных гидратов, типа ГСАК, придающих твердеющей системе начальную прочность.

Микрофотографии образцов поверхности скола цементов, гидратированных в течение 1 суток, подтвердили образование дополнительного количества гидросиликатов в составах с САД в виде иглообразных кристаллов с размером до 1 мкм, которые образуют дендритную структуру. Кристаллы эттрингита имеют призматическую и игольчатую форму размером 10-40 мкм. Они армируют структуру твердеющей цементной композиции (рис.2-а). Аморфная масса (рис.2-б), характерная для состава контрольного цемента, оказывает деструктивное влияние, так как образует непроницаемые для воды оболочки вокруг зерен минералов, останавливая процесс гидратации клинкерных минералов.



а 10 мкм б

Рис. 2. Микроструктура цементного камня через 1 сутки гидратации.

Физико-механические характеристики и свойства цементов на клинкере ОАО "Красносельскцемент" представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Результаты физико-механических испытаний и свойства цементов с САД

Свойства цементов	Состав цементов, мас. %		
	клинкер-97 гипс - 3	клинкер-90 САД - 10	клинкер-85 САД - 15
Нормальная густота, %	26,00	23,00	23,60
Начало схватывания, час.-мин.	4-40	3-45	3-05
Конец схватывания, час.-мин.	6-00	5-20	4-15
Тонкость помола, остаток на сите 008, %	9,0	9,0	7,0
Равномерность изменения объема	норма	норма	норма
Предел прочности при изгибе			
МПа, в возрасте: 1 сут.	1,6	2,9	2,5
3 сут.	3,6	4,8	3,7
28 сут.	5,9	6,0	5,8
Предел прочности при сжатии			
МПа, в возрасте: 1 сут.	5,2	12,1	9,8
3 сут.	17,8	30,9	26,6
28 сут.	47,3	60,7	49,2

Повышение прочности цемента в ранние сроки на 50-100%, обусловлено формированием оптимального количества (4-5 мас.%) трехсульфатной формы гидросульфата алюмината кальция.

Конверсия алуминатных составляющих цементного клинкера в ранние сроки в гидросульфат алюмината кальция, обуславливает будущую высокую устойчивость цемента в сульфатсодержащих агрессивных средах.

Глава пятая. Исследование физико-технических свойств бетонов на цементах с сульфатоалюминатной добавкой. Для оценки качества исследуемого цемента выполнены испытания его в бетоне в сопоставлении с серийно выпускаемым цементом ОАО "Красносельскцемент" марки ПЦ-500-Д20.

Для испытаний использовался следующий состав бетона в (кг) на 1 м³: цемент - 350, песок - 700, щебень - 1180, вода - 170.

Кинетика роста прочности бетонов нормально-влажностного твердения определялась на образцах размером 100x100x100 мм и приведена на рис. 3.



Рис.3
Зависимость прочности бетона от состава цемента

Для оценки эффективности исследуемого цемента, бетон на его основе был подвергнут тепловлажностной обработке по двум энергосберегающим режимам. Тепловая обработка бетонов осуществлялась в лабораторной пропарочной камере с автоматическим управлением ТВО (табл. 4).

Таблица 4.

Прочность бетона после тепловой обработки

Режим тепловлажностной обработки	Вид цемента	Предел прочности при сжатии (МПа), после ТВО, через			
		4 час.	1 сут.	4 сут.	28 сут.
Выдержка при 16°C - 3 ч. Подъем температуры до 50°C - 3 ч.	Исследуем.				
	цемент	23,42	--	25,47	38,0
Прогрев при 50°C - 6 ч. Охлаждение - 8 ч.	Серийный				
	цемент	8,4	9,3	--	28,9
Выдержка при 18°C - 4 ч. Подъем температуры до 80°C - 4 ч.	Исследуем.				
	цемент	28,48	31,64	--	45,22
Охлаждение - 14 ч.	Серийный				
	цемент	14,7	--	--	28,9

Необходимо отметить, что каждый из апробированных режимов позволяет не только сократить энергоёмкость гидротермальной обработки бетонов примерно на 50%, но и снизить расход цемента без ухудшения прочностных характеристик.

Бетоны на основе портландцементного клинкера и САД обеспечивают получение изделий с более высокими строительно-техническими свойствами или не уступающими таковым на серийных цементах: предел прочности при сжатии в 1,5-3 раза более высокий в зависимости от времени твердения, марка по водонепроницаемости W8 (серийного W2), не обнаружили ухудшения морозостойкости, обеспечили более низкое водопоглощение, не склонны к высолообразованию.

Глава шестая. Разработка технологического процесса получения сульфаталюминатной добавки и быстротвердеющего цемента на ее основе. Выпуск опытно-промышленной партии низкообжиговой САД произведен на опытно-экспериментальном предприятии Минского НИИ строительных материалов. Опытная партия добавки к цементу была передана в фирму "Стройкомплекс" для приготовления цементов на ее основе и последующего испытания на бетонных образцах. Данные этих испытаний представлены в пятой главе. Разработка технологического процесса

ВТЦ и САД была проведена на основе ОАО "Красносельскцемент". Технологический процесс производства на данном предприятии осуществляется по мокрому способу, и поэтому при разработке технологии получения САД исходили из целесообразности использования установленного оборудования.

В настоящее время Петриковский керамзитовый завод, на котором имеются свободные мощности и необходимое оборудование для осуществления данного технологического процесса, выразил согласие быть предприятием-изготовителем сульфаломинатной добавки.

Целью экономической части данной главы является определение экономической целесообразности внедрения результатов исследования в производство. Расчет сводился к определению себестоимости САД и определения экономического эффекта от реализации ВТЦ с САД.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании выполненных физико-химических исследований разработан состав и способ получения низкообжиговой сульфаломинатной добавки из фосфогипса и низкоалюминатных глин Республики Беларусь, при введении которой на стадии помола клинкера обеспечивается получение быстротвердеющих цементов (патент РБ N 2084 от 17.11.97.). Производство такого цемента позволит исключить импортный природный гипс и экономить 7% высокообжигового клинкера.

2. Оптимизация состава сульфаломинатной добавки (70 мас.% и 30 мас.% глины), синтезированной при температуре 900°C в течение 20-30 минут, проведена по критерию прочности цементного камня в возрасте одних, трех и двадцати восьми суток. Получены математические уравнения, адекватно выражающие величину прочности цементного камня в зависимости от состава, температуры и времени обжига сульфаломинатной добавки.

3. Ускоряющее действие САД на процессы гидролиза и гидратации клинкерных минералов в различные сроки носит дифференцированный характер. Если в ранние сроки твердения клинкерные минералы по эффекту действия на них САД располагаются в ряду $C_3A > C_2S > C_3S > C_4AF$, то в 28-ми суточном возрасте ряд имеет вид $C_2S > C_4AF > C_3S > C_3A$.

4. Изучен механизм ускорения процесса набора прочности в ран-

ние сроки цемента и бетона. Эффект ускорения достигается за счет:

- высокой скорости формирования трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция (ГСАК) (этtringита) и образование его оптимального количества;

- изменения морфологии и состава продуктов гидратации алюмоцинковых фаз портландцементного клинкера, что приводит к образованию высоководных гидратов, создающих пространственный каркас, армирующий начальную структуру цементного камня;

- высокой гидравлической активности САД, приводящей к интенсивному выводу ионов Ca^{2+} добавкой из зоны реакции, обеспечивая тем самым увеличение движущей силы процесса растворения силикатов кальция, что способствует сокращению индукционного периода их гидратации и одновременному протеканию процессов структурообразования и нарастания прочности за счет образования дендритной субмикрористаллической структуры гидросиликатов кальция, сопровождающейся появлением пространственного каркаса;

- введения в систему "клинкер - САД" добавки, связывающей гидроксид кальция, что изменяет условия образования и кристаллизации ГСАК с гибким изменением физико-механических и специальных свойств цементов;

6. Изучены строительно-технические свойства бетонов на основе разработанного быстротвердеющего цемента модифицированного САД. Показано, что высокий темп набора прочности как при нормальном твердении, так и при пропаривании обеспечивает снижение энергозатрат при их изготовлении на 60%. Бетоны, полученные на ВПЦ обладают пониженной водонепроницаемостью, что расширяет область их использования.

8. Проведены опытно-промышленные испытания технологического процесса получения САД и основных физико-механических свойств полученных цементов с положительными результатами.

7. Разработана принципиальная технологическая схема получения сульфаталюминатной добавки и быстротвердеющего цемента на ее основе. Ожидаемый экономический эффект от замены 7% клинкера и 3% импортного гипса на низкообжиговую САД составляет 42,6 тыс. долларов США при производстве 120 тыс. тон. цемента в год.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кузьменков М.И., Куницкая Т.С., Сакович А.А. Быстротвердеющие высокопрочные цементы с использованием отходов химических производств // Сб. Междун. научно-техн. конф. "Современные проблемы строительного материаловедения": В 3 ч. - Самара: Самар. госуд. архит.-строит. акад. 1995. - Ч. 1. - С. 44-47.

2. Кузьменков М.И., Куницкая Т.С., Сакович А.А. Химическое модифицирование портландцементов сульфоалюминатными добавками // Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики: Тез. докл. Всерос. совещ. - Москва, 1995. - С. 32.

3. Кузьменков М.И., Куницкая Т.С., Сакович А.А. Ускорение твердения портландцемента сульфоалюминатной добавкой // Тез. докл. I Междун. (IX Всесоюз.) совещ. по химии и технологии цемента. - Москва, 1996. - С. 199-200.

4. Переработка фосфогипса на сульфоалюминатную добавку к цементу / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая, А.А. Сакович, А.А. Мечай // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. Второй межд. конф. - Гродно, 1996, - С. 186-187.

5. Пути снижения энергопотребления на стадии производства и применения цемента / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая, А.А. Сакович, А.А. Мечай // О роли научно-технических достижений в снижении себестоимости производства строительных материалов РБ: Тез. докл. научно-техн. семинара. - Минск, 1997. - С. 19.

6. Переработка фосфогипса на сульфоалюминатную добавку к цементу / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая, А.А. Сакович, А.А. Мечай // Труды Второй межд. научно-техн. конф. "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии": В 2 ч. - Гродно: ГТУ, 1997. - Ч. II. - С. 176-181.

7. Получение высокоактивного белитового цемента / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая, А.А. Мечай, А.А. Сакович // Сб. докл. Междун. конф. "Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений": В 2 ч. - Белгород: БГТАСМ, - Ч. I. - С. 87-90.

8. Получение высокоактивного цемента для беспарочной технологии бетона / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая, А.А. Сакович, А.А. Мечай // Сб. докл. Междун. конф. "Промышленность стройматериала-

дов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений": - Белгород: БГТАСМ, - Ч. I. - С. 91-95.

9. Патент N 2084 Республика Беларусь, МКІ⁶ С 04 В 7/00, 22/08. Вяжущее / Кузьмейков М.И., Куницкая Т.С., Демидова А.И., Сакович А.А. (РБ). - N 960759; Заявл. 07.07.95; Опубл. 30.03.98. - 3 с.

РЭЗЮМЕ

САКОВІЧ АНДРЭЙ АНДРЭЕВІЧ

ХУТКАЦВЯРДЗЕЛЬНЫ ЦЭМЕНТ, МАДЫФІКАВАНЫ СУЛЬФААЛОМІНАТНАЙ ДАБАЎКАЙ З ПРЫРОДНАЙ І ТЭХНАГЕННАЙ СЫРАВІНЫ БЕЛАРУСІ

ХУТКАЦВЯРДЗЕЛЬНЫ ЦЭМЕНТ, ГЛІНА, ФАСФАГІПС, СУЛЬФААЛОМІНАТНАЯ ДАБАЎКА, ГІДРАТАЦЫЯ, ЦВЯРДЗЕННЕ, ЭТРЫНГІТ, ТРЬВАЛАСЦЬ, ТЭХНАЛОГІЯ, БЕТОН.

Аб'ект даследавання - хуткацвярдзельны цэмент, мадыфікаваны сульфаломінатнай дабаўкай.

Мэта працы - атрыманне хуткацвярдзельнага цэменту на аснове партландцэментнага клінкеру і спецыяльна сінтэзаванай сульфаломінатнай дабаўкі з фасфагіпсу і нізкааломінатных глін Беларусі.

Даследавана фазавыцвярэнне ў сумесях, якія ўтрымліваюць нізкааломінатныя гліны і фасфагіпс, а таксама сістэматызаваны даныя па выкарыстанню аломасілікатнай сыравіны з нізкім утрыманнем Al_2O_3 для сінтэзу сульфаломінатных дабавак. Паказана магчымасць змянення будаўніча-тэхнічных уласцівасцей цэментаў з дапамогай тэхналагічных параметраў сінтэзу сульфаломінатнай дабаўкі. Вызначаны механізм актывацыі гідратацыйных працэсаў партландцэментнага клінкеру. Упершыню даказаны селектыўны характар уздзеяння сульфаломінатнай дабаўкі на трываласць клінкерных мінералаў. Выяўлена паскарэнне гідратацыі высокаасноўных і нізкаасноўных сілікатаў кальцыю і алумінатнага складніка клінкеру пад уздзеяннем сульфаломінату, сульфасілікату кальцыю і ангідрыту. Вызначана аптымальная колькасць гідрасульфаломінату кальцыю, які абумоўлівае высокі тэмп набору трываласці цэментным каменем у раннім узросце.

Распрацаваны склад і тэхналагічны працэс атрымання сульфаломінатнай дабаўкі з фасфагіпсу і нізкааломінатных глін Рэспублікі

Беларусь. Распрацаваны тэхналагічны працэс атрымання хуткацвярдзельнага цэменту (ХЦЦ) шляхам сумеснага памолу партландцэментнага клінкера і сульфаломінатнай дабаўкі. Вывучаны будаўніча-тэхнічныя уласцівасці ХЦЦ. Паказана мэтазгоднасць і перспектыўнасць атрымання ХЦЦ і яго выкарыстання для вытворчасці малаэнергаёмстага зборнага бетону і жалезабетону. Праведзены доследна-прамысловыя выпрабаванні тэхналогіі атрымання САД і ХЦЦ.

РЕЗЮМЕ

САКОВИЧ АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ

БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЙ ЦЕМЕНТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СУЛЬФОАЛОМИНАТНОЙ ДОБАВКОЙ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ

БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЙ ЦЕМЕНТ, ГЛИНА, ФОСФОГИПС, СУЛЬФОАЛОМИНАТНАЯ ДОБАВКА, ГИДРАТАЦИЯ, ТВЕРДЕНИЕ, ЭТТРИНГИТ, ПРОЧНОСТЬ, ТЕХНОЛОГИЯ, БЕТОН.

Объект исследования - быстротвердеющий цемент, модифицированный сульфаломинатной добавкой.

Цель работы - получение быстротвердеющего цемента на основе портландцементного клинкера и специально синтезированной сульфаломинатной добавки из фосфогипса и низкоаломинатных глин Беларуси.

Исследовано фазообразование в смесях, содержащих низкоаломинатные глины и фосфогипс, а также систематизированы данные по применению алумосиликатного сырья с низким содержанием Al_2O_3 для синтеза сульфаломинатных добавок. Показана возможность изменения строительно-технических свойств цементов с помощью технологических параметров синтеза сульфаломинатной добавки. Установлен механизм активации гидратационных процессов портландцементного клинкера. Впервые доказан избирательный характер действия сульфаломинатной добавки на прочность клинкерных минералов. Обнаружено ускорение гидратации высокоосновных и низкоосновных силикатов кальция и алуминатной составляющей клинкера под действием сульфаломината, сульфосиликата кальция и ангидрита. Установлено оптимальное количество гидросульфаломината кальция, обуславливающее высокий темп

набора прочности цементным камнем в раннем возрасте.

Разработан состав и технологический процесс получения сульфоалюминатной добавки из фосфогипса и низкоалюминатных глин Республики Беларусь. Разработан технологический процесс получения быстротвердеющего цемента, путем совместного помола портландцементного клинкера и сульфоалюминатной добавки. Изучены строительные свойства БТЦ. Показана целесообразность и перспективность получения БТЦ и его применения для производства малознергоемкого сборного бетона и железобетона. Проведены опытно-промышленные испытания технологии получения САД и БТЦ.

SUMMARY

SAKOVICH ANDREY ANDREEVICH

HIGH-EARLY-STRENGTH CEMENT, MODIFIED BY SULPHO-ALUMINATE ADDITIVE FROM NATURAL AND TECHNOGENIC RESOURCES OF BELARUS

HIGH-EARLY-STRENGTH CEMENT, CLAY, PHOSPHOGYPS, SULPHO-ALUMINATE ADDITIVE, HYDRATION, HARDENING, ATTRINGIT, STRENGTH, TECHNOLOGY, CONCRETE.

The object of research is high-early-strength cement, modified by sulpho-aluminate additive.

The aim of the work is to receive high-early-strength cement based on portland cement clinker and specially synthesized sulpho-aluminate additive from phosphogyps and low-aluminate clays of Belarus.

It was studied the phase-formation in mixtures, containing low-aluminate clays and phosphogyps the data on utilisation of aluminium silicate resources with low content of Al_2O_3 for synthesis of sulphoaluminate additive were systematized. It was shown the possibility of changing the constructing and technical properties of cements depending on technological parameters of synthesis of sulpho-aluminate additive. It was established the mechanism of activation of hydrative processes of portland cement clinker. For the first time the selective character of the action of sulpho-aluminate additive on the strength of clinker minerals was pro-

ved. 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 sulposilicate and anhydrite. It was setup the optimal quantity of calcium hydrosulphoaluminate, which determines a high rate of hardening of cement stone at early age.

It was worked out the composition and technological process of receiving sulphoaluminate additive from phosphogypsum and low-aluminate clays of the Republic of Belarus. It was worked out the technological process of receiving high-early-strength cement by joint comminution of portland cement clinker and sulphoaluminate additive. The constructing and technical properties of high-early-strength cement were studied. It was shown the expediency and perspective of receiving high-early-strength cement and its application of the production of low-power-intensive prefabricated concrete and reinforced concrete. It was carried out the experimental-industrial testing of technology of receiving sulphoaluminate additive and high-early-strength cement.



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'P. P. P.' followed by the date '1956' written below it.

Сакович Андрей Андреевич

**ВЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЙ ЦЕМЕНТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СУЛЬФОАЛМИНАТНОЙ
ДОБАВКОЙ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ**

Подписано в печать 29.05.98. Формат, 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Усл. кр.-отт. 1,5. Уч.-изд. л. 1,3.

Тираж 70 экз. Заказ 259.

Белорусский государственный технологический университет
220630, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного
технологического университета.
220630, Минск, Свердлова, 13.