

СИНТЕЗ СУЛЬФОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕЗУСАДОЧНЫХ И РАСШИРЯЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТОВ

Борисов И.Н., Мандрикова О.С.

ФГБУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: xtsm@intbel.ru

Синтезирован сульфферритный клинкер (СФК) на основе техногенных отходов, содержащих в своем составе ферриты и сульфаты, необходимые для его получения. Исследована возможность использования сульфферритного клинкера в качестве расширяющейся добавки при производстве специальных цементов. Изучены прочностные характеристики и способность к расширению полученных цементов. Установлены оптимальные температуры обжига при получении СФК и процент его ввода в портландцементный клинкер для обеспечения максимальной прочности при сжатии в марочном возрасте и максимального расширения, происходящего в 1-7 сутки твердения. Использование СФК на основе отходов как расширяющегося компонента позволяет получать качественный расширяющийся цемент, не уступающий по прочности рядовому, при пониженных температурах благодаря интенсификации процессов клинкерообразования в результате минерализующего воздействия содержащихся в отходах примесей.

Ключевые слова: сульфферритный клинкер, безусадочный цемент, расширяющийся цемент, железосодержащий отход, сульфатсодержащий отход.

SULFOFERRITE CLINKER SYNTHESIS FOR PRODUCTION OF NON-SHRINKING AND EXPANDING CEMENT

Borisov I.N., Mandrikova O.S.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostyukova, 46), e-mail: xtsm@intbel.ru

The sulfoferrite clinker (SFC) synthesized on the basis of industrial wastes, containing in the structure ferrites and sulfates necessary to obtain it. The possibility of the sulfoferrite clinker using as the expanding additive in the manufacture of special cements investigated. Strength characteristics and expansive properties of manufactured cements studied. The optimum burning temperatures in the manufacture of SFC and the percentage of its entry into the Portland clinker defined for insuring of compressive strength in at the age of vintage and maximum expanding occurring in 1-7 days of the cement hardening. The use of SFC on the basis of wastes as the expanding component allows to obtain high-quality expanding cement, non-inferior to the strength to the ordinary cement, at low temperatures due to the intensification of clinker formation processes as a result of the mineralizing influence of admixtures contained in the wastes.

Key words: sulfoferrite clinker, non-shrinking cement, expanding cement, ferriferous waste, sulfate-containing waste.

Физико-химические процессы, происходящие при схватывании и твердении цементного камня, являются причиной возникающей в нем усадки, выражающейся в уменьшении объема твердеющего цемента на протяжении длительного периода времени. Вызываемые усадкой напряжения и деформации, связанные как с процессами структурообразования, так и с условиями термодинамического взаимодействия с окружающей средой, приводят к образованию трещин в готовом изделии и, как следствие, снижению его долговечности.

Поэтому необходимым является синтез специальных композиционных цементов, обладающих безусадочными, расширяющимися и напрягающими свойствами, что позволило бы компенсировать усадку.

В настоящее время достаточно широкое распространение получили такие расширяющиеся компоненты, как сульфоалюминатные и алюможелезистые клинкеры, использование которых сейчас ограничено из-за высокой стоимости глиноземистого сырья.

Наряду с этим на сегодняшний день большое значение имеют энергосберегающие технологии в энергоемком цементном производстве и ресурсосбережение, осуществляемое посредством замены дорогостоящих сырьевых материалов доступными производственными отходами.

В связи с вышесказанным целью работы являлось получение расширяющейся добавки для производства безусадочных и расширяющихся цементов и замена части основных сырьевых компонентов техногенными материалами.

В качестве расширяющего компонента нами был синтезирован сульфоферритный клинкер (СФК) на основе мела и железистого и сульфатного отходов феррованадиевого производства ОАО «Ванадий-Тула», которые заменили общепотребляемые двухводный гипс и дефицитные пиритные огарки. Ферритный отход содержал около 40% Fe_2O_3 (табл. 1) и был представлен по результатам рентгенофазового анализа гематитом, малым количеством магнетита и двухводным гипсом, а сульфатный отход содержал около 40% оксида серы (VI), полностью связанного в дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Химический состав используемых сырьевых компонентов приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов, %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	Wd	TiO ₂	P	MnO	ППП
Мел	2,75	0,67	0,31	53,28	0,32	0,25	–	0,2	–	–	–	–	42,22
Ферритный отход	10,7	1,82	41,03	10,66	–	15,2	2,67	0,02	–	6,67	–	–	4,25
Сульфатный отход	2,57	0,28	0,43	28,2	2,7	37	–	–	2,8	–	0,01	15,9	9,97

Сырьевые смеси для синтеза СФК рассчитывались по предложенным Осокиным А.П. ферритному и сульфатному модулям [6], характеризующим минералогический состав получаемого клинкера, а именно основность образующихся в процессе обжига сульфоферритов кальция. В результате были приготовлены две смеси; расчетный химический состав клинкеров, полученных на их основе, приведен в табл. 2.

Таблица 2 – Расчетный химический состав клинкеров, %

Клинкер	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Прочие
Клинкер на основе трехкомпонентной смеси – клинкер № 1	10,46	2,45	24,75	40,59	1,18	10,03	10,53
Клинкер на основе двухкомпонентной смеси – клинкер № 2	10,48	2,47	24,68	42,36	1,11	8,76	10,14

Приведенные данные показывают, что химический состав клинкеров отличается, главным образом, по содержанию CaO и SO₃, концентрация которых влияет на изменение скорости и характера кристаллизации железистого этtringита (гидросульфферрита кальция 3CaO·Fe₂O₃·CaSO₄·12H₂O), образующегося в процессе гидратации сульфферритов кальция [2].

Так как известно, что повышенное содержание в клинкере вносимых отходами оксидов серы, титана, марганца, хрома ускоряет процессы минералообразования [1], а сульфферриты кальция образуются при пониженных температурах по сравнению с минералами рядового клинкера, для определения оптимальной температуры обжига производилась серия изотермических спеканий в интервале температур 1100-1250 °С, в результате чего рентгенофазовым анализом установлено, что свободный оксид кальция полностью отсутствует уже при 1150 °С. По данным ДТА и РФА определено, что интенсифицируется процесс разложения известкового компонента. Декарбонизация CaCO₃ начинается при температуре 650 °С, и уже к 900 °С карбонат кальция полностью диссоциирует (рис. 1). Так как установлено, что активная возгонка SO₃ начинается при температуре 1300 °С (рис. 1), оптимальными температурами обжига были выбраны 1200 и 1250 °С.

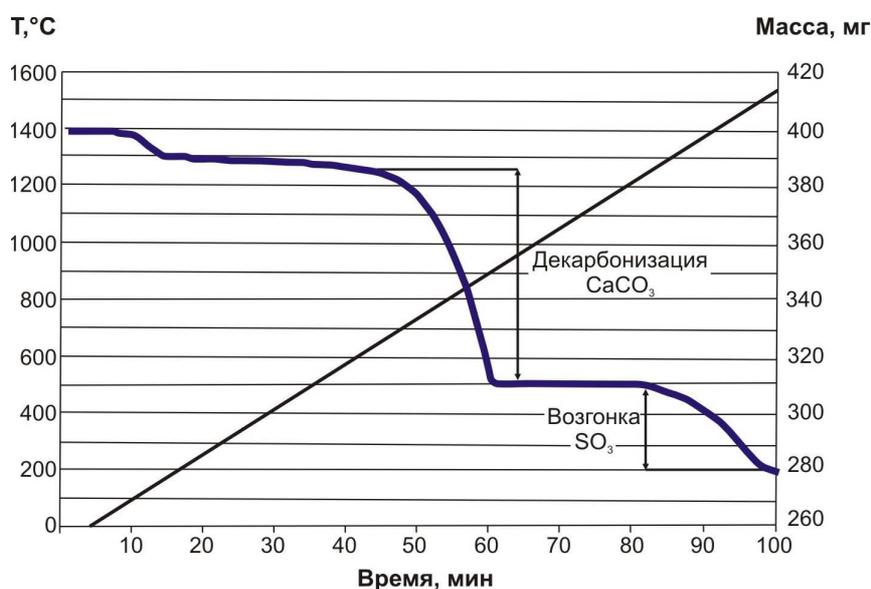


Рис. 1. Кривая потери массы сырьевой смеси при нагреве.

Для получения безусадочных и расширяющихся цементов составлялись композиты из рядового портландцементного клинкера Белгородского цементного завода, гипса и синтезированного СФК, концентрации которого составили 4, 6, 8 и 12% [7].

Прочностные характеристики полученных сульфоферритных цементов определялись в 2- и 28-суточном возрасте в малых образцах с длиной ребра 1,41 см (рис. 2).

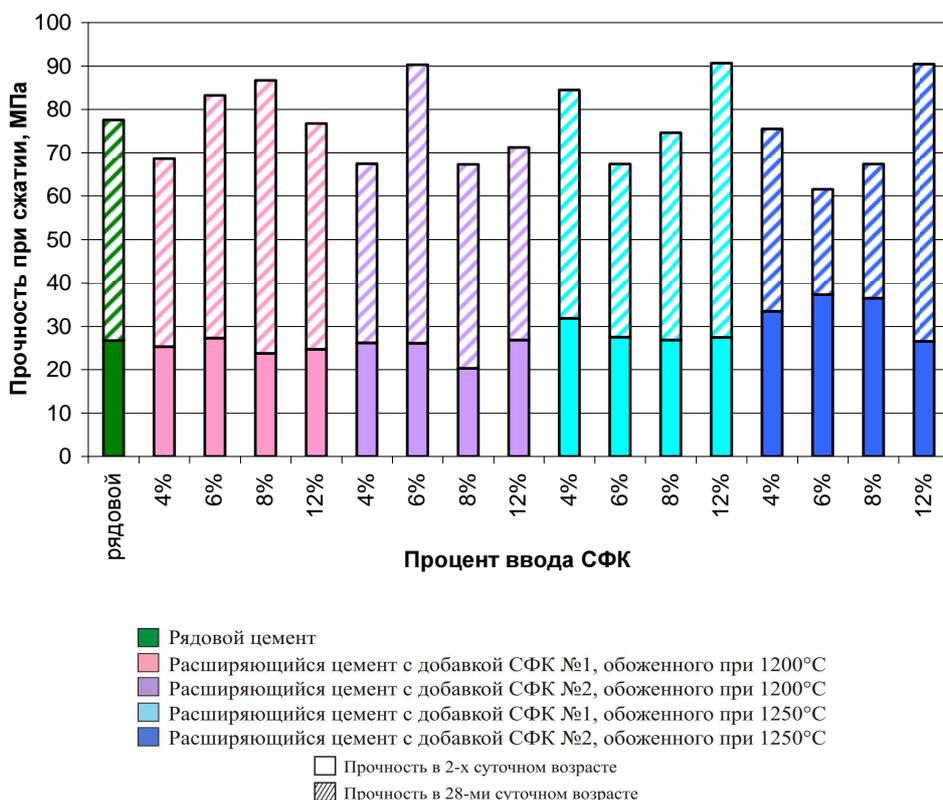


Рис. 2. Прочностные характеристики расширяющихся цементов в сравнении с рядовым.

Сравнимую с рядовым цементом или повышенную прочность в марочном возрасте имели цементы с 6, 8 и 12% ввода СФК № 1 и цемент, содержащий 6% СФК № 2, обожженные при 1200 °С. При температуре обжига 1250 °С необходимую прочность показали цементы с содержанием СФК № 1, равным 4, 8 и 12%, и цементы с концентрацией СФК № 2, составившей 4 и 12%.

Прочность цементного камня при использовании сульфоферритного клинкера для получения безусадочных и расширяющихся цементов возрастает относительно рядового цементного камня по причине уплотнения кристаллической структуры в процессе твердения цемента за счет заполнения пор продуктами гидратации, а также в результате самоармирования системы образующимся железистым этtringитом, имеющим игольчатую структуру [5].

Безусадочные и расширяющиеся свойства цементов определялись в балочках

размером 6x1x1 см, в 4, 7, 15, 21 и 28 сутки гидравлического твердения (рис. 3).

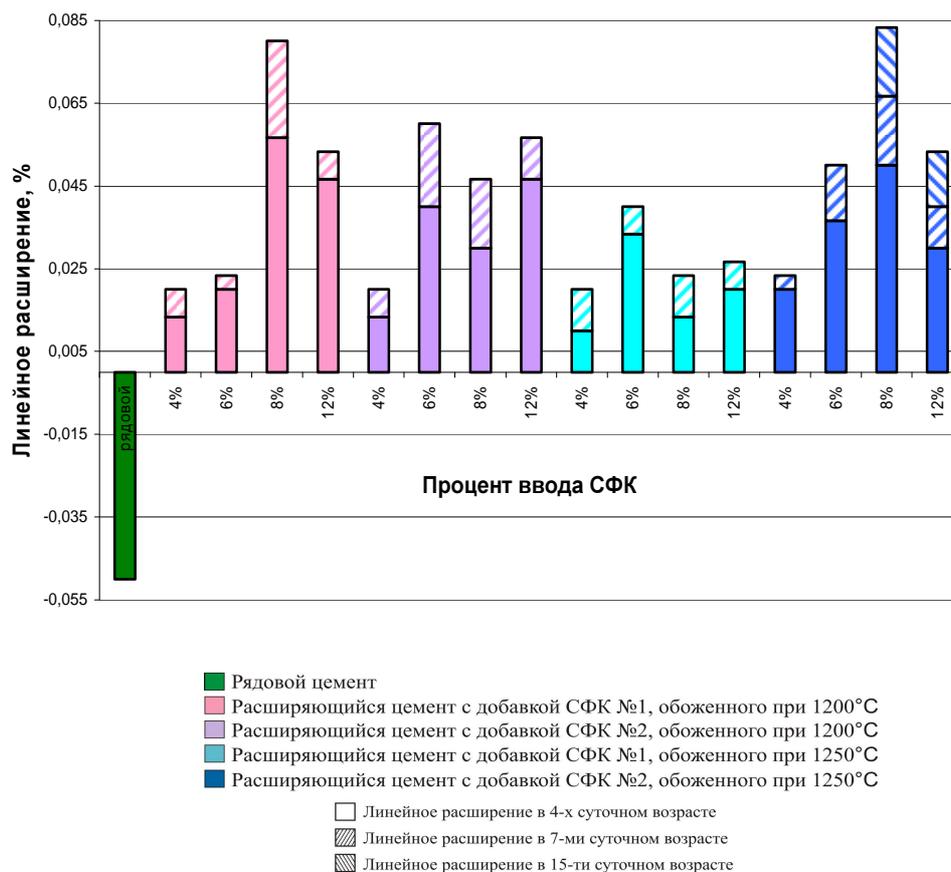


Рис. 3. Линейное расширение синтезированных специальных цементов.

Из представленных данных видно, что все полученные композиционные цементы имели эффект расширения, тогда как рядовой цемент претерпел усадку, составившую 0,05%, в результате уплотнения образовавшихся при гидратации кристаллических и коллоидных гидратных соединений.

Предел расширения исследуемых цементов варьировался в границах 0,02–0,08%. При температуре обжига 1200 °С все образцы подвергались расширению до 7-суточного возраста. При увеличении температуры обжига до 1250 °С часть образцов, а именно цементы, содержащие СФК № 2 в количестве 8 и 12%, незначительно расширялись до 15 суток твердения, так как гидратация сульфферритов кальция, вероятно, происходила в более поздний период времени в результате лучшего спекания исследуемых клинкеров.

Увеличение линейных размеров происходило в результате деформаций цементного камня, вызванных заполнением пор гидросульфферритами кальция и гелем гидроксида железа [5].

Важной характеристикой цементного камня являются сроки его расширения. Если кристаллы образовавшихся при гидратации гидросульфферритов кальция (ГСФК) растут в

период, когда цементный камень приобрел определенную жесткость, то расширение будет значительным. Кристаллы ГСФК оказывают давление на жесткий каркас и за счет сил, возникающих при их росте, расширяют уже сформировавшийся сросток. Если же ГСФК закончат свой рост в слабоструктурированном тесте, то их кристаллы могут вызывать только сжатие массы, но если жесткость структуры окажется слишком высока, то ГСФК вызовут спад прочности и разрушение цементного камня. Безопасные деформации протекают в период от первых до седьмых суток [3; 4]. Поэтому композиционные цементы, расширяющиеся после 7 суток твердения, могут отрицательно сказываться на прочности и трещиностойкости готового изделия в поздние сроки твердения.

Из рис. 2 и 3 видно, что наибольшее расширение (0,08%) в безопасные сроки твердения испытал цемент на основе СФК № 1, обожженный при 1200 °С, с 6% его ввода. Цементы, приготовленные из СФК, обожженного при температуре 1200 °С, имели максимальную прочность при максимальном расширении, а цементы на основе СФК, обожженного при 1250 °С, наоборот – минимальную прочность при максимальном расширении, что также подтверждает влияние степени спекания сульфоферритного клинкера на скорость, кинетику и механизм процесса гидратации полученных цементов.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов синтезирован сульфоферритный клинкер для получения безусадочных и расширяющихся цементов.

Определены оптимальные составы, температуры обжига и концентрации ввода СФК в портландцементный клинкер при получении специальных цементов.

Путем совместного помола СФК, ПЦК и гипса получено композиционное вяжущее, не уступающее по прочности рядовому цементному камню и обладающее способностью к превышающему усадку расширению.

Установлена возможность синтеза при пониженных температурах СФК на основе железо- и сульфатсодержащих отходов, что позволяет не только заменить дорогостоящие сырьевые материалы дешевыми, но и снизить расход топлива на обжиг клинкера.

Список литературы

1. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев ; под ред. Тимашева В.В. – М. : Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. Кривобородов Ю.Р. Сульфатированные тампонажные цементы : дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2001. – 358 с.
3. Кузнецова Т.В. Химия, состав и свойства специальных цементов / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко : мат. науч.-практ. конф. «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». – Томск, 2000. – № 1. – С. 96–98.

4. Лугинина И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов : в 2 ч. – Белгород : Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – Ч. II – 199 с.
5. Осокин А.П. Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова. – М. : Стройиздат, 1993. – 328 с.
6. Осокин А.П. Особокоррозиестойкий цемент для ремонтно-восстановительных работ / А.П. Осокин и др. // Цемент и его применение. – 2000. – № 5. – С. 35–38.
7. Осокин А.П. Технология получения и свойства особокоррозиестойкого цемента / А.П. Осокин, З.Б. Энтин, И.С. Пушкарев // Цемент и его применение. – 2001. – № 6. – С. 17–19.

Рецензенты

Кривобородов Ю.Р., д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва.

Гаркави М.С., д.т.н., профессор, зав. кафедрой строительных материалов ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.