

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Борисов И. Н., д-р техн. наук, проф.,
Мандрикова О. С., аспирант,
Сёмин А. Н., инж.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

РАСШИРЯЮЩАЯСЯ ДОБАВКА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО И ФЕРРИТНОГО ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ

xtsm@intbel.ru

Синтезирован сульфоферритный клинкер на основе сульфатсодержащего и железосодержащего отходов, используемый в качестве расширяющейся добавки при производстве специальных видов цемента. Установлены оптимальные составы СФК и процент добавки сульфатной составляющей к ПЩ клинкеру для получения расширяющихся и безусадочных цементов.

Исследованы расширяющиеся свойства и прочностные характеристики полученных композиционных вяжущих.

Ключевые слова: сульфоферритный клинкер, сульфатсодержащий отход, железосодержащий отход, композиционное вяжущие, расширяющийся цемент, безусадочный цемент, линейное расширение.

Усадка цементного камня является причиной растрескивания готовых изделий, в результате возникающих в них растягивающих напряжений, превосходящих по величине их прочность, и вызывает нарушения монолитности бетонных конструкций вследствие попадания воды в образовавшиеся трещины. Поэтому все большее применение в промышленности находят цементы, которые обладают специальными свойствами, обеспечивающими готовой продукции высокую плотность, водонепроницаемость и трещиностойкость. К ним относятся композиционные вяжущие, полученные путем смешения высокосульфатированных и рядовых портландцементных клинкеров, обладающие компенсирующими усадку расширяющимися свойствами. В роли сульфатированных расширяющихся добавок могут выступать сульфоалюминатные, сульфоферритные и сульфоалюмоферритные клинкера. Сульфоалюминатные клинкера имеют

$$\Phi_{.м} = \frac{CaO - 1,867SiO_2 - 3,294Al_2O_3 - 0,7SO_3}{Fe_2O_3 - 3,13Al_2O_3}; \quad C_{.м} = \frac{Fe_2O_3 - 3,137Al_2O_3}{SO_3} \quad (1)$$

$$\Phi_{.м} = \frac{CaO - 1,867SiO_2 - 0,549Al_2O_3 - 0,7SO_3}{Fe_2O_3}; \quad C_{.м} = \frac{SO_3 - 0,261Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2)$$

По Осокину [1] оптимальные значения модулей составляют $\Phi_{.м} = 0,35 \div 0,5$, $C_{.м} = 1,7 \div 3,0$; а по Барбанягрэ В.Д. (2) – $\Phi_{.м} = 0,35$, $C_{.м} = 0,167$.

Сырьевая смесь для синтеза СФК состояла из мела, и двух отходов ванадиевого производства ОАО «Ванадий-Тула» – ферритного и сульфатного, образующихся при выпуске феррованадия и пентоксида ванадия в результате переработки ванадийсодержащих материалов.

большие показатели расширения, чем сульфоферритные, но цементы на их основе отличаются короткими сроками схватывания и поэтому могут использоваться только в определенных условиях. Сульфоферритные же клинкера выпускаются в ограниченном количестве в связи с дефицитом железосодержащего сырья.

Поэтому целью данной работы являлось получение сульфоферритного клинкера (СФК), используемого в качестве расширяющейся добавки, на основе техногенных материалов, являющихся альтернативными заменителями общеизвестных сырьевых компонентов.

Для получения сульфоферритного клинкера расчет сырьевых смесей производился по ферритному ($\Phi_{.м}$) и сульфатному ($C_{.м}$) модулям. Осокиным А.П. (1) и Барбанягрэ В.Д. (2) были предложены различные варианты расчета данных характеристик.

Химический состав сырьевых компонентов представлен в табл. 1.

Так как литературные данные о рекомендуемых значениях модулей разнятся, то составление шихт для определения оптимального состава СФК производилось по двум вариантам расчета сульфатного и ферритного модулей. Компонентный состав полученных сырьевых смесей приведен в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов, используемых для получения СФК, %

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

Таблица 2

Компонентный состав сырьевых смесей, %

Компонент	Содержание компонентов по Осокину	Содержание компонентов по Барбанягрэ
Мел	46,2	47,9
Железистый отход	51,6	44,4
Сульфатный отход	2,2	7,7

Для выбора оптимальной температуры обжига производилась серия изотермических спеканий в интервале температур 1200-1350 °С, в результате чего определено, что в обеих смесях уже к 1200 °С полностью усваивается свободный СаО, так как повышенное содержание оксида железа в смеси интенсифицирует процесс разложения карбоната и сульфата кальция, а следовательно, ускоряет реакции клинкерообразования [2], а к 1350 °С весь ангидрит переходит в сульфогерриты кальция. На основании результатов рентгенофазового анализа, свидетельствующих об изменении количества образую-

щихся сульфогерритов кальция при различных температурах, установлено, что оптимальными температурами обжига будут 1200 и 1300 °С для смеси по Осокину и 1300 °С для смеси по Барбанягрэ.

Основным методом проверки возможного использования сульфогерритного клинкера, приготовленного из производственных отходов, в качестве расширяющей добавки стало составление смесей СФК – рядовой клинкер – гипс, сульфогерритный компонент в которые вводился в количестве 4, 6, 8 и 12 % в соответствии с разработанными ранее методиками [2], а содержание гипса корректировалось по общему содержанию SO₃ в готовом расширяющемся цементе в пределах 3,2-3,3 %.

Полученные смеси, а также чистый сульфогерритный клинкер и рядовой цемент, испытывались на безусадочность путем формования балочек размером 10x10x60 мм и определения их линейных размеров (рис. 2), а также определялись их прочностные характеристики в 2- и 28-суточном возрасте (рис. 1).

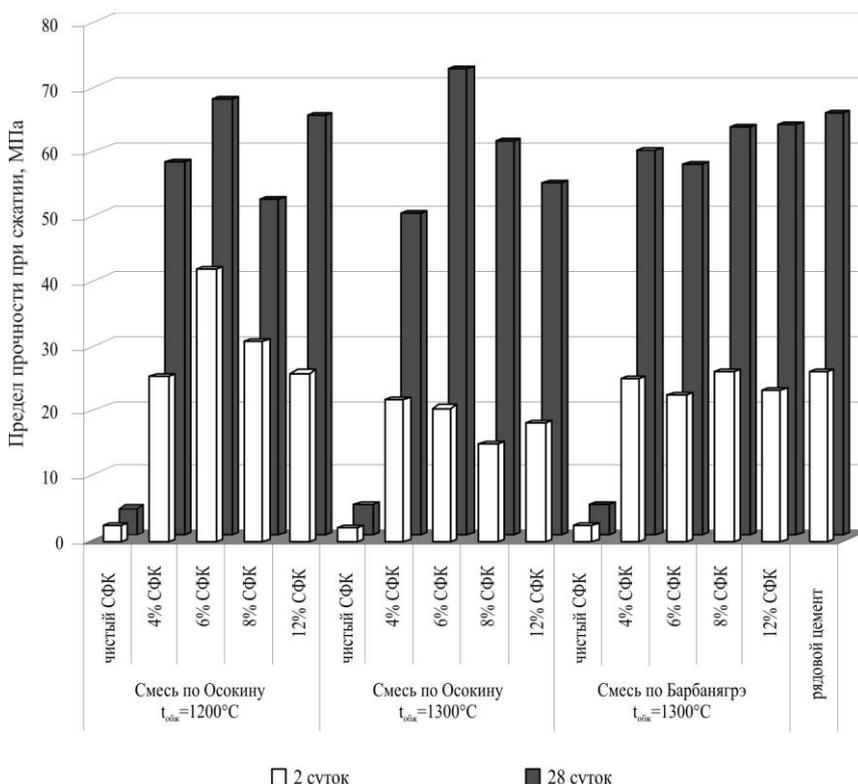


Рис. 1. Гидравлическая активность СФК

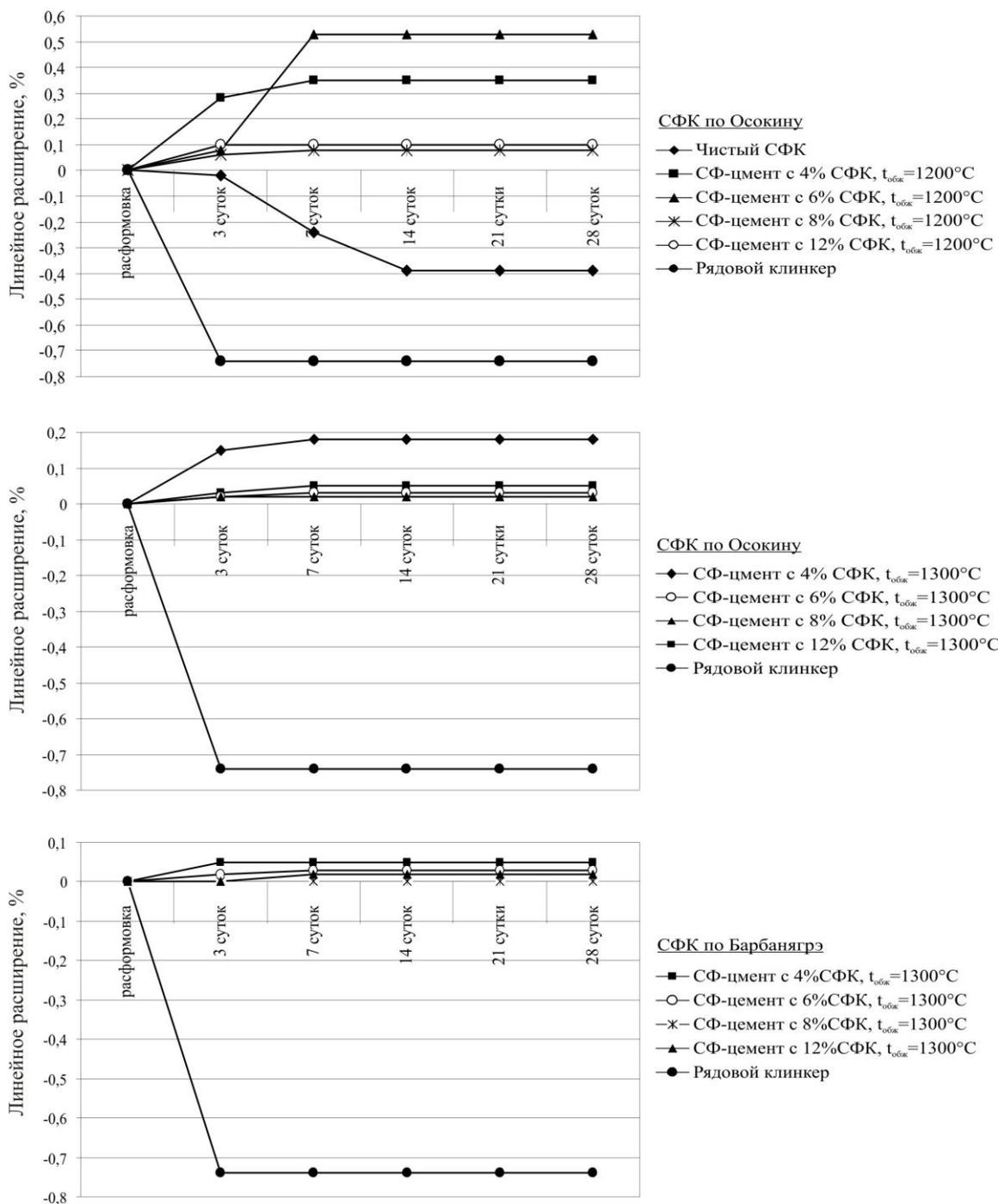


Рис. 2. Изменение линейного расширения образцов в зависимости от состава СФК, процента его ввода и температуры обжига во времени

Линейное расширение всех образцов происходило в течение первой недели (рис. 2), что свидетельствует о правильном выборе составов сульфоферритного вяжущего, так как образование гидросульфоферритов кальция (ГСФК) относительно процесса формирования структуры цементного камня должно происходить в строго определенный период (12ч–7сут) [3]. Рядовой цемент и чистый СФК испытали усадочные деформации, но не один из сульфоферритных цементов не подвергся усадке. Причем большее линейное расширение дают образцы с меньшим количеством сульфоферритной добавки – 4 и

6%. Особо высокой величиной расширения обладают сульфоферритные клинкера, рассчитанные по Осокину, и обожженные при 1200°C : 4% добавки – 0,35% расширения, 6% добавки – 0,53% расширения; и при 1300°C : 4% добавки – 0,18% расширения.

Прочностные характеристики образцов оказались разнообразными. Большинство проб имело пониженную прочность при сжатии по сравнению с рядовым цементом. Однако, сульфоферритные цементы, рассчитанные по Осокину, с 6% СФ-добавки обожженные при 1200 и 1300°C превосходили по прочности рядовой цемент

(65,2МПа): при 1200°C – 67,5 МПа, при 1300°C – 72,2МПа.

Увеличение линейных размеров композиционных вяжущих происходит, так как при гидратации сульфоферритсодержащего цемента образуются кристаллы гидросульфоферритов кальция и гель гидроксида железа, которые заполняют поры и вызывают деформацию твердеющего цементного камня. Прочностные характеристики улучшаются за счет химического микроармирования игольчатыми кристаллами эттрингитоподобных фаз $C_3F \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ и $CaSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2(Fe(OH)SO_4) \cdot 19H_2O$ и образования дополнительного кристаллического каркаса. Повышенное содержание СФК в сульфоферритном цементе обуславливает образование слишком большого количества гидратных новообразований (ГСФК), что приводит к росту внутренних напряжений и деформации структуры, вследствие чего снижается предел прочности при сжатии [3-6].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность использования техногенных материалов в качестве сырьевых компонентов для получения композиционных вяжущих.

Подобраны оптимальные составы сульфоферритных клинкеров, температура обжига и соотношение между сульфатированной добавкой и рядовым портландцементным клинкером.

В зависимости от потенциала расширения получены следующие цементы со специальными свойствами: сульфатированный цемент с добавлением 6% СФК, приготовленного из сырьевой смеси по Осокину и обожженного при 1300°C, имеющий линейное расширение 0,03% и повышенную прочность 72,2 МПа, может быть использован для получения безусадочных цементов; на основе сульфоферритного цемента с тем

же содержанием СФК по Осокину, обожженного при 1200 °C с расширением 0,53 % и сравнимой с рядовым цементом прочностью в 67,5 МПа возможно получение расширяющегося цемента.

Использование полученных специальных цементов в промышленности позволит получать особоплотные и трещиностойкие бетоны с компенсированной усадкой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Осокин, А.П.* Особокоррозионестойкий цемент для ремонтно-восстановительных работ / А.П. Осокин и др. // Цемент и его применение. – 2000. – № 5. – С. 35–38.
2. *Осокин, А.П.* Технология получения и свойства особокоррозионестойкого цемента / А.П. Осокин, З.Б. Энтин, И.С. Пушкарев // Цемент и его применение. – 2001. – № 6. – С. 17–19.
3. *Кузнецова, Т.В.* Химия, состав и свойства специальных цементов / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко: Материалы научно-практической конференции «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». – Томск, 2000. – №1. – С. 96–98.
4. *Осокин, А.П.* Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова – М: Стройиздат, 1993. – 328 с.
5. *Мечай, А.А.* Формирование состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии сульфоминеральных добавок / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // Цемент и его применение. – 2010. – №5. – С. 128-133.
6. *Осокин, А.П.* Свойства расширяющихся цементов и их применение / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов // Цемент и его применение. – 2004. – №6. – С. 43-46.