

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ТВЕРДЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОКЛИНКЕРОВ

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8097456>

Эгамбердиев М.С

профессор кафедры

“Гидрология и экология”

Аннотация

При твердении смешанных цементов камень представляет собой полиминеральную структуру, которая формируется следующим образом. Кристаллизация гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы начинается с первых минут взаимодействия цемента с водой. Со временем размеры кристаллов растут, образуются их скопления, которые служат скелетной основой цементного камня. За счет образования вышеперечисленных продуктов гидратации на разных стадиях об протекания, цементный камень уплотняется и упрочняется. Регулирование минералогического состава сульфоклинкера и его количества в смешанных цементах позволяет получать цементы с теми или иными свойствами.

Ключевые слова

сульфоклинкер, фосфогипс, минералообразования, сульфосиликата кальция, сульфоалюмината кальция, четырехкальциевого алюмоферрита, двухкальциевого силиката, гидросульфосиликат.

Annotation

When hardening mixed cements, the stone is a polymineral structure, which is formed as follows. The crystallization of calcium hydrosulfoaluminate of the three-sulfate form begins about the first minutes of the interaction of cement with water. Over time, the size of the crystals grows, their clusters form, which serve as the skeletal basis of the cement stone. Due to the formation of the above hydration products at different stages of flow, the cement stone is compacted and strengthened. Regulation of the mineralogical composition of the sulfoclinker and its amount in mixed cements makes it possible to obtain cements with certain properties.

Как видно из предыдущих глав, свойства сульфатсодержащих цементов отличаются от традиционного портландцемента, а добавки сульфоклинкером не только способствуют улучшению качества портландцемента, но и придают ему ряд новых специальных свойств. Это обусловлено особенностями

получения цементов на основе сульфоклинкером и процессов, происходящих при их твердении.

Отличительной особенностью сырьевых шихт при получении сульфоклинкером является значительное содержание фосфогипса отхода при переработке фосфоритов Каратау. Его количество колеблется в зависимости от заданного минералогического состава сульфоклинкера и максимальное содержание равно 40%. Двумя другими компонентами сырьевых шихт являются известняк и каолинистая глина. Использование фосфогипса в сырьевой шихте позволяет значительно сократить содержание известняка - основного источника порландцементного производства и способствует тем самым ресурсосбережению этого материала.

При подготовке сырьевой шихты, содержащей фосфогипс достигается определенная экономия электроэнергии, так как в отличие от известняка фосфогипс являясь мелкодисперсным веществом не требует дробления и двухстадийного измельчения.

В отличие от порландцементного производства, процесс обжига сырьевой шихты при получении сульфоклинкером характеризуется снижением температуры на 150...200°, что приводит к значительному снижению расхода топлива. При этом сваров и колец в печи, а также пыления не наблюдается. Такое снижение температуры обжига возможно благодаря клинкерообразованию, происходящему при более низких температурах.

Процессы, происходящие при обжиге фосфогипсовой сырьевой шихты представляют собой дегидратацию и декарбонизацию сырьевых компонентов, твердофазное спекание. Завершается процесс клинкерообразования при температуре 1523...1573 К. При этом сульфат кальция способствует интенсификации реакций минералообразования.

Сульфоклинкером характеризуются образованием в процессе обжига следующих минералов: сульфоалюмината и сульфосиликата кальция или двухкальциевого силиката, некоторого количества четырехкальциевого алюмоферрита и избыточного сульфата кальция. Клинкером, содержащие сульфосиликат кальция называются сульфоалюминатно-силикатными. В отличие от них, при содержании двухкальциевого силиката, клинкером называются сульфовалюминатно-белитовыми.

В процессе клинкерообразования при наиболее низких температурах начинается образование двухкальциевого силиката и сульфосиликата кальция. При температуре 1473...1523К эти реакции полностью завершаются.

Образование сульфалоумината кальция начинается несколько позднее и заканчивается при 1523...1579 К.

В сульфалоуминатно-силикатных цементах сульфалоуминат, сульфосиликат и свободный сульфат кальция, как правило, присутствуют в значительном количестве. Избыток сульфата кальция в процессе обжига сырьевых смесей влияет на структуру указанных минералов, вызывая их низкотемпературный синтез, что сказывается на физико-механических свойствах этих соединений при гидратации, и кроме того, на процесс формирования сульфоминеральных цементных камней.

Содержащиеся в фосфогипсе оксиды P_2O_5 , а также Na_2O и K_2O в виде фтористых соединений играют роль минерализаторов и способствуют в определенных пределах интенсификации процесса клинкерообразования.

Особенности твердения сульфалоуминатно-силикатного и сульфалоуминатно-белитового цементов обусловлены прежде всего характером гидратации сульфалоумината и сульфосиликата кальция. Сульфалоуминат кальция при взаимодействии с водой активно реагирует с образованием гидросульфалоумината кальция трехсульфатной формы. Его моносульфатная форма появляется на более поздних стадиях твердения при недостатке в системе сульфата кальция. Таким образом, эттрингит образуется сразу же с момента взаимодействия сульфалоумината кальция с водой и является в присутствии избытка сульфата кальция довольно устойчивой фазой. При гидратации сульфосиликата кальция наряду с гидросиликатами образуется гидросульфосиликат кальция. Сульфосиликаты твердеют намного быстрее, чем двухкальциевый силикат.

Поэтому твердение сульфоцементов, содержащих указанные минералы характеризуется интенсивным образованием в начальные сроки игольчатых призматических кристаллов гидросульфалоумината кальция трехсульфатной формы, который является структурообразующим элементом цементного камня. По мере протекания процесса твердения образующиеся гидросиликаты и гидросульфосиликат кальция способствуют уплотнению цементного камня и стабильности его свойств. Избыток сульфата кальция способствует кристаллизации гидросульфалоумината кальция трехсульфатной формы и обеспечивает её стабильность. При нехватке сульфата кальция возможно образование гексагональных пластин моносульфатной формы гидросульфалоумината кальция.

Таким образом, каждый минерал играет свою роль в формировании структуры цементного камня. Поэтому свойства сульфатсодержащих цементов находятся в прямой зависимости от их минералогического состава.

Сульфоалюминатно-силикатные и сульфоалюминатно-белитовые цементы характеризуются маркой 300...400. Их твердение сопровождается набором высокой прочности в ранние сроки. Известковые выцветы на гидратированных образцах отсутствуют, так как выделяющийся гидроксид кальция связывается в процессе образования гидросульфоалюмината кальция. При твердении сульфатсодержащих цементов отсутствуют усадочные деформации и в зависимости от минералогического состава цементный камень обладает различной степенью расширения. Кроме того, сульфоалюминатносиликатные цементы обладают повышенной коррозионной, атмосферо- и жаростойкостью.

Себестоимость сульфатсодержащих цементов ниже себестоимости портландцемента за счет использования при их производстве дешевого фосфогипса, экономии топлива при снижении температуры обжига и электроэнергии при подготовке сырьевой смеси и помолу клинкера.

Сульфатсодержащие цементы предназначены для получения растворов и бетонов, для изготовления железобетонных изделий и конструкций. Так, промышленные партии сульфоалюминатно-силикатного цемента были использованы для изготовления облицовочных плит, сигнальных столбов, ирригационных лотков, опор дорожных знаков, столбов ограждений, предварительно-напряженных железобетонных плит, тротуарного и дорожного бордюра, блоков стен, сантехкабин для жилых домов, тротуарных плит мощения, керамзитобетонных кирпичей и других изделий.

Применение разработанных цементов позволило упростить производство железобетонных изделий, значительно сократить продолжительность времени их изотермического прогрева. Это позволит сократить расход пара, уменьшить парк форм, повысить производительность труда, снизить расход цемента, что позволит значительно повысить экономическую эффективность от использования сульфатсодержащих цементов в производстве железобетонных конструкций и изделий.

Сульфатсодержащие цементы можно также использовать в дорожном строительстве и для изготовления тампонажных растворов.

Как видно, область применения сульфатсодержащих цементов широка, однако использование их в качестве добавки к портландцементу является еще более перспективным. Это позволяет регулировать его свойства, улучшить

физикомеханические показатели и создать целый ряд специальных цементов на портландцементной основе. При этом определяющим является количественное соотношение компонентов смешанных цементов и минералогический состав сульфоклинкера.

Для получения смешанных цементов необходим совместный помол портландцементного и сульфоклинкером в соотношении, обеспечивающем проявления тех или иных специальных свойств. В зависимости от количества добавки сульфоклинкера и содержания в нем сульфоалюмината и сульфата кальция, смешанные цементы могут быть безусадочными, быстротвердеющими, высокопрочными, расширяющимися и напрягающими.

Твердение смешанных цементов вызвано совместным протеканием реакций взаимодействия с водой как минералов портландцементного клинкера трехкальциевого и двухкальциевого силиката, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита, так и сульфоминералов сульфоалюмината кальция, сульфосиликата и сульфата кальция. И здесь структурообразующая роль принадлежит кристаллам гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы. Трехкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит также обладают высокой гидравлической активностью и образуют гидросиликаты, портландит, гидроалюминаты и гидроалюмоферриты. На более поздних стадиях гидратации сульфосиликат кальция и двухкальциевый силикат образуют гидросиликаты и гидросульфосиликаты.

Таким образом, при твердении смешанных цементов камень представляет собой полиминеральную структуру, которая формируется следующим образом. Кристаллизация гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы начинается с первых минут взаимодействия цемента с водой. Со временем размеры кристаллов растут, образуются их скопления, которые служат скелетной основой цементного камня. За счет образования вышеперечисленных продуктов гидратации на разных стадиях об протекания, цементный камень уплотняется и упрочняется.

Поэтому в формировании той или иной структуры цементного камня велика роль минералогического состава сульфоклинкера, особенно имеет значение содержание сульфоалюмината и сульфата кальция. Так, с увеличением количества сульфовалюмината кальция в сульфоклинкере из-за обильного образования кристаллов гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы цемент при твердении расширяется. При этом степень его расширения находится в прямой зависимости от содержания

сульфовлюмината кальция. Некоторый избыток сульфата кальция способствует образованию гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы и способствует его стабилизации, препятствуя переходу в моносульфатную форму. Тем самым гарантируется стабильность физико-механических свойств цементов.

Таким образом, регулирование минералогического состава сульфоклинкера и его количества в смешанных цементах позволяет получать цементы с теми или иными свойствами.

Установлено, что добавки к портландцементу сульфоклинкера до 10% позволяют получить высокопрочные цементы, которые являются к тому же безусадочными. Увеличение количества добавки позволяет создать быстротвердеющие расширяющиеся цементы с различной степенью расширения. Смешанные цементы, содержащие 30...40% сульфоклинкера являются напрягающими. Сроки схватывания цементов находятся в широком диапазоне времени и зависят от количества сульфоклинкера и его минералогического состава.

Область применения таких цементов широка, потребность в них все более возрастает. Их можно использовать в различных областях строительной индустрии. Так, безусадочные цементы предназначены для всех видов строительных работ, где применяется портландцемент, в целях ликвидации усадочных деформации, при изготовлении бетонных и железобетонных изделий и конструкций, на всех объектах, где требуется водо-, газонепроницаемость и недопустимы усадочные трещины.

Расширяющиеся цементы можно использовать для гидроизоляции подземных сооружений, зачеканки швов тубингов тоннелей метро, для заделки стыков при строительстве зданий и сооружений. Напрягающие цементы предназначены для специальных строительных работ, предварительного натяжения арматуры и изготовления напорных труб на предприятиях железобетонных изделий в целях создания при твердении бетонных изделий большой энергии расширения, способной натягивать арматуру и обжимать бетон.

Себестоимость всех разработанных смешанных специальных цементов ниже себестоимости портландцемента за счет частичной замены при их производстве портландцементного клинкера более дешевым сульфоклинкером. С учетом качественных показателей экономическая эффективность от производства этих цементов значительно возрастет. Известные специальные цементы являются дорогостоящими материалами за

счет использования при их производстве дефицитных веществ. В этом свете особенно актуально изготовление новых видов специальных цементов по энергосберегающей технологии.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Химия и технология специальных цементов (И.В.Кравченко, Т.В.Кузнецова, М.Т.Власова, Б.Э.Юдович. М.:Стройиздат, 1979.
2. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986.
3. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс. Ташкент: Фан, 1980.
4. Атакузиев Т.А. Физико-химическое исследование сульфатсодержащих цементов и разработка низкотемпературной технологии их получения. Ташкент: Фан, 1983.
5. Атакузиев Т.А., Мирзаев Ф.М. Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса. Ташкент: Фан, 1979, 152 с.
6. А. с. 652290 СССР. Гидравлическое вяжущее. (Т.А. Атакузиев, Ф.М. Мирзаев, З.К. Таиров и др. Оpubл. Бюл. изобр. №101979.
7. А. с. 676576 СССР, МКИ2 С 04 В 7/35. Напрягающий цемент (Т.А. Атакузиев, Р. Мамаджанов, М.М. Мирмуминов, Р.Р. Юсупов -№2591585; Заявл. 16. 03. 78; Оpubл. 30. 07. 79, Бюл. №28. - 2с.
8. А. с. 798064 СССР. Гидравлическое вяжущее (Т.А. Атакузиев, Ф.М. Мирзаев, Т.К. Иногамов и др. - Оpubл. Бюл. изобр. №3 1981.
9. Эгамбердиев М.С., Влияние добавок сульфоклинкера на свойства портландцемента, Finland Academic Research Science Publishers, 2023, 652-658 с.
10. Эгамбердиев М.С., The role of psychology in architecture, Finland Academic Research Science Publishers, 2023, 642-647 с.