Альтернатива алюминатным цементам в сухих строительных смесях

Кузьмина В.П., к.т.н., Генеральный директор ООО «Колорит-Механохимия», Москва

kuzminavp@yandex.ru

т/ф +7-499-613-42-66,

моб. +7-903-142-86-98

Задачи экспертного анализа

- Строительно-технические свойства глинозёмистого цемента и области его применения.
- Особенности формирования структуры цементного камня при введении альтернативных материалов взамен глинозёмистого цемента.
- Влияние комплексных и функциональных добавок на фазовый и химический состав продуктов гидратации алюминатных ССС с альтернативными материалами.
- Анализ патентов РФ в области применения альтернативных материалов в качестве добавки к вещественному составу алюминатных (глинозёмистых) цементов при получении строительных смесей.

Задачи экспертного анализа

- Альтернативные материалы взамен алюминатных цементов.
- Характеристика альтернативных материалов.
- Оценка эффективности замены альтернативными материалами части алюминатных цементов в вещественном составе ССС.
- Рекомендуемые составы ССС на глинозёмистом цементе.
- Практическая реализация результатов исследований в отрасли.

Отличительные особенности алюминатных (глинозёмистых) цементов

- ***Во-первых:*** «Если в портландцементе **активным началом**, определяющим его свойства, являются силикаты кальция (C3S C2S), то свойства глинозёмистых (алюминатных) цементов определяются присутствием в их составе **низкоосновных алюминатов кальция (CA, CA2,C12A7).**

  Где: C - CaO, S - SiO2, A - Al2O3)
- ***Во-вторых:*** отличием алюминатных цементов является **отсутствие в их составе гипса.**
- ***В-третьих:*** *«…*алюминатные цементы являются продуктом размола сплавленного или спечённого глинозёмистого клинкера или шлака нормированного состава…» **без добавок в вещественный состав**

Отличительные особенности алюминатных (глинозёмистых) цементов

- Трехдневная прочность цементного камня соответствует и даже в ряде случаев превышает 28-дневную прочность обычного портландцемента.
- Повышенная химическая стойкость против воздействия различных агрессивных сред.
- Высокая огнеупорность.

Содержание оксидов в глинозёмистых цементах по ГОСТ 969-91

Вид цемента	Содержание оксидов элементов, %						
	Al_2O_3 не менее	CaO^*	$Fe_2O_3^{**}$	SiO_2	MgO	SO_3	TiO_2
		не более					
ГЦ	35	-	-	-	-	-	-
ВГЦ I	60	32	1,0	3,0	1,5	2,0	0,05
ВГЦ II	70	28	1,0	1,5	1,0	2,0	0,05
ВГЦ III	80	18	0,5	0,5	0,5	0,5	0,05

Физико-механические показатели глинозёмистых цементов по ГОСТ 969-91

Наименование показателя	Значение для цемента вида и марки						
	ГЦ			ВГЦ I	ВГЦ II		ВГЦ III
	40	50	60	35	25	35	25
1. Предел прочности при сжатии, МПа, не менее, в возрасте:							
1 сут	22,5	27,4	32,4	-	-	-	-
3 сут	40,0	50,0	60,0	35,0	25,0	35,0	25,0
2. Тонкость помола:							
остаток на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613, %, не более	10	10	10	10	10	10	10
удельная поверхность, $м^2$/кг, не менее	-	-	-	300	300	300	300
3. Сроки схватывания:							
начало, мин, не ранее	45	45	45	30	30	30	30
конец, ч, не позднее	10	10	10	12	15	15	15
4. Огнеупорность, °С, не менее	-	-	-	1580	1670	1670	1670

Причины, ограничивающие применение глинозёмистых цементов

- **Фазовые превращения при твердении, сопровождающиеся снижением прочности цементного камня при длительном твердении.**
- **Дефицитность высокосортного сырья и цена.**

Области применения алюминатных цементов в ССС

- Для изготовления жаростойкого бетона при устройстве футеровки обжиговых печей и коммуникационных сооружений, а также бытовых печей и каминов.
- Для защиты гидротехнических сооружений любого типа.
- Для ремонтных аварийных работ на гидростанциях, при строительстве и ремонте опор мостов, для заделки пробоин корпусов морских и речных плавсредств.

Области применения алюминатных цементов в ССС

- Для устройства и ремонта сооружений горнодобывающей промышленности, таких как: шахты, подземные сооружения, фундаменты под оборудование.
- Для самоуплотняющихся монолитных полов.
- Для строительства дорог в заболоченных местностях.
- Для зимнего бетонирования, т. к. он обладает расширяющимся и безусадочным свойствами при твердении бетона.

Цены на глиноземистый цемент в компании "ОгнеупорСтройКомплект"

Марка ГЦ	Цена, руб. До 5 тн.	Цена, руб. 5-10 тн.	Цена, руб. 10-15 тн.	Цена, руб. Более 15 тн.
ГЦ-40	21500	21250	21000	20750
ГЦ-50	22500	22250	22000	21750

Процесс гидратации алюминатных цементов

Выявлена зависимость превращения гексагональных гидроалюминатов кальция в кубический гексагидрат трехкальциевого алюмината от степени пересыщения жидкой фазы цементного теста ионами Ca^{2+} . Установлено, что максимальная скорость указанного превращения происходит при соотношении CaO/Al_2O_3 более 2.

Процесс гидратации алюминатных цементов

Выявлены закономерности процессов, протекающих при гидратации модифицированных алюминатных цементов. Образующиеся гидроалюминаты кальция, содержащие в своем составе примеси, более устойчивы по сравнению с продуктами гидратации бездобавочного цемента, снижается степень пересыщения жидкой фазы ионами Ca2+, уменьшается соотношение CaO/Al2O3, при этом не наблюдается сбросов прочности при длительном твердении за счет перехода гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму гексагидрата трехкальциевого

Процесс гидратации алюминатных цементов

Пластификаторы, замедляя гидратацию алюминатов кальция, обусловливают образование **монокальциевого гидрата**, длительно сохраняющегося при твердении цементного камня **без перехода в С3АН6**, при этом отмечено, что добавки **ЛСТМ и С-3** приводят к образованию **гидроалюминататов в рентгеноаморфной форме.** Аморфизация гидратов, сопровождаемая **повышением дисперсности** частиц, ведет **к упрочнению структуры цементного камня.**

Процесс гидратации алюминатных цементов

Введение в цемент **малых добавок электролитов** позволяет изменить процесс гидратации цементного теста и вызывает **образование низкоосновных гидроалюминатов кальция**, изменяет размер, форму кристаллов и структуру цементного камня.

Алюминатные цементы в смесях для жаростойкого теплоизоляционного бетона Патент РФ № 2247093

Составы смесей и свойства бетона			
Компоненты смеси и наименование показателей	**Составы, мас. %**		
	1	**2**	**3**
Высокоглиноземистый цемент	18,12	19,69	20,0
Шлаковая пемза фракция 10–20 мм	25,32	24,37	23,95
Шлаковая пемза фракция 5–10 мм	14,68	15,16	18,55
Шлаковая пемза фракция 0–5 мм	41,88	40,78	37,5
Вода В/Т/л	0,125/200	0,115/184	0,1/160
Прочность бетона на сжатии после ТО, МПа	12,0	12,2	12,5
Прочность на сжатие через 28 сут., МПа	17,1	17,4	18,1
Прочность бетона после выдержки в расплаве свинца, МПа	11,8	12,1	12,4
Температура применения бетона, °С	1000	1000	1000
Плотность бетона, кг/м^3	1622	1612	1600

Алюминатные цементы в огнеупорных смесях. Патент РФ № 2331617

При следующем соотношении компонентов, мас.%:

- андалузитовый заполнитель 77-82
- реактивный глинозем 10-12
- тонкодисперсный кремнезем 4,5-5
- высокоглиноземистый цемент 4-6
- триполифосфат натрия (сверх 100%) . 0,12-0,15
- лимонная кислота (сверх 100%) . 0,012-0,015

Алюминатные цементы в смесях для защиты гидротехнических сооружений. Патент РФ № 2196757

При следующем соотношении компонентов вещественного состава, мас. %:

Портландцемент	**22,5 - 23,5**
Гипсоглиноземистый цемент	**22,5 - 23,5**
Глиноземистый цемент	**22,5 - 23,5**
Натриевый бентонит	**22,5 - 23,5**
Сополимервинилацетат	**5 – 8**
Метилметакрилат	**0,5 – 1**
Лигносульфонат	**0,09 - 0,1**

Патент РФ № 2196757

ГИДРОИЗОЛЯЦИОННАЯ СМЕСЬ

Показатели	Предлагаемая смесь	Смесь по прототипу
Прочность на сжатие, МПа	2100-2200	76-80
Время начала схватывания, мин	1,5-3	5-6
Водопоглащение, %	0,2-0,3	3,8-4 ll

Цементирующий материал для ремонта бетона и укрепления грунтов. Патент РФ № 2213070

Таблица 1

Результаты испытаний портландцементных клинкеров, полученных обжигом цементных сырьевых смесей, известных из уровня техники и подобранных согласно изобретению, а также цементов, полученных совместным помолом указанных клинкеров (ПК) с гипсовым компонентом (ГК), активной минеральной добавкой (АМД), водопонижающим компонентом (ВК) и расширяющейся добавкой (РД) по способу согласно изобретению

№ п/п	Вид состава	№ смеси	Содержание[1], мас.%		K_2O SO_3 (ЩМ)	Al_2O_3 Fe_2O_3 (р)	КН	CaO своб. мас.%	FeO мас.%	Соотношение компонентов в цементе, в мас. ч.					S, $м^2/кг$	$К_{нг}$, %	В/Ц раствора	R_3	R_{28}	$ЛД_3$	$ЛД_{28}$	W, мас.%
			SrO	BaO						ПК	ГК	АМД	ВК	РД				в МПа		в мм/м		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
1	контроль	1	—	—	0,5	1,0	0,85	0,6	0,15	100	3,5	-	—	-	300	24,25	0,4	34,4	52,8	-0,83	-1,4	-
2	прототип	2	0,7	0,8	0,5	1,0	0,85	0,7	0,2	100	3,5	-	-	-	300	25,00	0,4	35,0	54,4	-0,78	-1,3	-
3	согласно изобретению	3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	—	—	-	320	24,50	0,4	38,3	60,5	-0,24	-0,4	-
4		4	0,25	0,3	1,1	1,0	1	0,4	0,15	100	3,5	5[3]	-	-	380[10]	26,40	0,4	39,9	62,4	-0,18	-0,25	6
5		5	0,5	0,15	0,7	0,5	1,25	0,8[2]	0,3	100	0,05	40[4]	—	-	450[10]	31,25	0,43	38,0	58,1	0	0	12
6		3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	—	1,2[5]	—	450	18,75	0,32	65,7	101,4	0	0	-
7		3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	—	-	0,5[7]	350	25,70	0,4	45,6	65,9	0,05	0,12	-
8		3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	10[3]	1,0[6]	1[8]	470[10]	21,25	0,37	67,2	102,3	0,03	0,08	7
9		3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	30[3]	0,8[6]	4[9]	430[10]	22,50	0,38	40,6	78,2	0,11	0,35	7

Цементирующий материал для ремонта бетона и укрепления грунтов. Патент РФ № 2213070

Примечания к таблице 1; 1-в пересчете на клинкер; далее в заглавии таблицы: ЩМ-щелочной модуль (пояснения в тексте описания);р-глиноземный модуль, КН-коэффициент насыщения известью сырьевой смеси в пересчете на клинкер; $CaO_{своб.}$ и FeO-содержание в готовом клинкере свободной извести и моноксида железа соответственно; S-удельная поверхность по методу воздухопроницаемости;

$К_{нг}$-содержание воды в тесте нормальной густоты, мас. %, В/Ц раствора-водоцементное отношение в стандартном растворе по ГОСТ 310.3-76 портландцемента со стандартным монофракционным песком по ГОСТ 6139-91 при расплыве конуса на встряхивающем столике 108-110 мм; R_3 и R_{28}-прочность при сжатии образцов из указанного стандартного раствора в возрасте соответственно 3 и 28 суток по ГОСТ 310.4-81; $ЛД_3$ и ЛД28 -минимальные линейные деформации по методике, изложенной в тексте описания, в образцах из цементного теста нормальной густоты после его затвердевания; значения ЛД, соответствующие усадке, снабжены знаком минус; положительными значениями характеризуются максимальные деформации расширения; оптимальные значения ЛД получены путем регулирования длительности помола и соответственно значений S в пределах примерно плюс-минус 50 $м^2/кг$ по сравнению с приведенными в таблице значениями; W-влажность АМД в момент ее подачи в измельчитель; 2-определяется этиловоглицератным методом; 3-шлак доменный гранулированный; 4 -опока, содержание растворимого глинозема - 4,5% массы АМД; 5-модификатор для цемента МЦ-1; 6-смесь МЦ-1 и технических лигносульфонатов; 7-на основе сульфоалюминатного клинкера, синтетических жирных кислот фракции C_{17} - C_{20} и сульфобензойной кислоты в мас. соотношении 100:3:5; 8-на основе сульфата алюминия, олифы фталевой и фталевой кислоты в мас. соотношении 100:30:10; 9-на основе сульфоалюминатного клинкера, смеси технической стеариновой кислоты и церезита (одного из ископаемых восков) в мас. отношении 1:1 и смеси сульфобензойной, малеиновой и маннуроновой (одной из альдоновых) кислот в мас. соотношении 1:1:1, при общем мас. соотношении составляющих РД 100:2,5:20; 10-по клинкерному компоненту; этот общепринятый термин означает удельную поверхность цемента без АМД, смолотого при тех же механических режимах работы измельчителя и времени помола, что и цемент с АМД. Остальные пояснения см. в тексте описания.

Цементирующий материал для ремонта бетона и укрепления грунтов. Патент РФ № 2213070

Таблица 2

Результаты испытаний безусадочного портландцемента и его мелкой фракции – цементирующего материала для ремонта бетона и укрепления грунтов, полученных по способам согласно изобретению (обозначения – см. таблицу 1, результаты испытаний фракции каждого цемента помещены на следующей за ним строке таблицы;)

№ п/п	Вид состава	№ смеси	Содержание[1], мас.%		R_2O SO_3 (ЩМ)	Al_2O_3 Fe_2O_3 (Р)	КН	CaO своб. мас.%	FeO мас. %	Соотношение компонентов в цементе, в мас. ч.					S, $м^2/кг$	$К_{нг}$, %	В/Ц раствора	R_3	R_{28}	$ЛД_3$	$ЛД_{28}$	L, мм[11]
			SrO	BaO						ПК	ГК	АМД	ВК	РД				в МПа		в мм/м		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
1	контроль	1	–	–	0,5	1,0	0,85	0,6	0,15	100	3	–	–	–	310	25,00	0,4	30,3	50,6	-1,2	-1,6	2
1а	фракция[2]	1	–	–	не определяют[4]					100	11	–	–	–	440	30,75	0,42	35,4	46,7	-2,6	-4,3	3
2	прототип	2	0,81	0,02	0,5	1,0	0,85	0,7	0,2	100	3,5	–	–	–	300	25,00	0,4	35,0	54,4	-0,78	-1,3	2
2а	фракция	2	1,30	0,03	не определяют[4]					100	14	–	–	–	480	32,30	0,44	28,7	55,2	-3,0	-3,8	3
3	цемент[3]	3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	–	–	–	320	24,50	0,4	38,3	60,5	-0,24	-0,4	5
3а	фракция[3]	3	0,06		не определяют[4]					100	9	–	–	–	460	27,45	0,41	42,8	64,7	-0,3	-0,6	10
4	цемент[3]	4	0,25	0,3	1,1	1,0	1	0,4	0,15	100	3,5	5	–	–	380	26,40	0,4	39,9	62,4	-0,18	–0,25	6
4а	фракция[3]	4	0,37		не определяют[4]					100	5	11	–	–	520	29,50	0,4	42,6	68,6	-0,27	–0,64	12
5	цемент[3]	5	0,5	0,15	0,7	0,5	1,25	0,8	0,3	100	0,05	40	–	–	450	31,25	0,43	38,0	58,1	0	0	5
5а	фракция[3]	5	0,64		не определяют[4]					100	2	25	–	–	500	33,10	0,42	42,1	60,0	-0,1	–0,12	10
6	цемент[3]	3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	–	1,2	–	450	18,75	0,32	65,7	101,4	0	0	35
ба	фракция[3]	3	0,1	0,5	не определяют[4]					100	8	–	2,2	–	605	21,25	0,34	78,1	120,2	0	0	56
7	цемент[3]	3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	–	–	0,5	350	25,70	0,4	45,6	65,9	0,05	0,12	28
7а	фракция[3]	3		0,2	не определяют[4]					100	8,5	–	–	2,5	480	28.35	0,41	48,3	74,0	0,01	0,06	37
8	цемент[3]	3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	10	1,0	1	470	21,25	0,37	67,2	102,3	0,03	0,08	22
8а	фракция[3]	3	0,3		не определяют[4]					100	8	15	2,2	1,5	550	23,25	0,39	70,2	110,3	0,02	0,09	34
9	цемент[3]	3	0,03	0,5	1,5	1,25	0,9	0,05	0,01	100	6	30	0,8	4	430	22,50	0,38	40,6	78,2	0,11	0,35	24
9а	фракция[3]	3			не определяют[4]					100	8	18	1,4	4,3	580	21,85	0,37	76.4	98,8	0.13	0.33	39

Цементирующий материал для ремонта бетона и укрепления грунтов. Патент РФ № 2213070

Примечания к таблице 2. Обозначения: цементы в строках №№ 1-9 в таблице 1 обозначаются теми же номерами строк в таблице 2. Дополнительные примечания: 1-все показатели в заглавии таблицы относятся к портландцементам и их фракциям, полученным в производственной сепараторной мельнице; каждая фракция представляет собой среднюю пробу пыли из электрофильтра очистки аспирационного воздуха сепаратора указанной мельницы; 2-фракция размером менее 20 мкм ($20 \cdot 10^{-6}$ м); указанные размеры получены регулированием механического режима работы мельницы; 3-безусадочный портландцемент и цементирующий материал - фракция указанного цемента получены по способу согласно изобретению; 4-отсутствуют химические методы различения: SO_3, Al_2O_3 и Fe_2O_3, внесенных с клинкером и гипсовым компонентом, а также с РД; $CaO_{своб.}$ из клинкера и $Ca(OH)_2$, образовавшегося из алита клинкера в процессе помола в результате гидратации клинкера влагой воздуха, Al_2O_3 и Fe_2O_3, внесенных расширяющейся добавкой, а FeO в процессе помола окисляется; приведенные для указанной фракции мас. соотношения компонентов отнесены к массе фракции, принятой за 100; их определяют петрографическим анализом; 5-глубина проникания цементо-водной суспензии на основе данного цементирующего материала, в эталонный пенобетон. Условия измерения этой величины и другие необходимые пояснения приведены в тексте описания.

Глинозёмистые ССС для устройства и ремонта сооружений горнодобывающей промышленности.

Патент РФ № 2229449 Расширяющаяся цем. см.

Результаты испытаний цементных смесей для крепления анкеров

Физико-механические показатели	Состав 1 (мас.%): Портландцемент - 54 (с добавкой 20% доменного шлака) Глиноземистый шлак - 30 (с содержанием SiO_2-12%) Гипс природный - 16	Состав 2 (мас.%): Портландцемент - 54 бездобавочный Глиноземистый шлак - 30 (с содержанием SiO_2-8%) Гипс природный - 16 Кальцинированная сода-1,5
Водоцементное отношение	0,28	0,28
Начало схватывания, мин.	40	2
Конец схватывания, мин.	90	3
Предел прочности на сжатие: через 30 мин.	Нет прочности	11
через 1 час	Нет прочности	15
через 1 сутки	8	36
через 28 суток, Мпа	51	90
Линейное расширение (%): через 30 мин.	Нет расширения	0,8
через 1 час	0,3	1,0
через 1 сутки	0,6	1,1
через 28 суток	0,8	1,2

Патент РФ № 2137730 БЕСШОВНЫЙ МОНОЛИТНЫЙ БЕТОННЫЙ ПОЛ. НИИЖБ.

Портландцемент	15 – 20
Расширяющая глинозёмистая добавка	1,2 - 2,0
Щебень фракции 5 - 10 мм	42 – 49
Песок Мкр = 2,0 - 2,2	25 – 29
Вода	Остальное

Заменители алюминатных цементов в ССС

- **Реактивный глинозём.**
- **Высокоактивный метакаолин** (ВМК).
- **Тонкодисперсный и аморфный кремнезём.**
- **Натриевый бентонит.**
- **Опока (активная пуццолана).**
- **Гранулированный доменный шлак.**
- **Глинозёмистый шлак.**
- **Алюмоферритный клинкер.**
- **Шлак от производства ферротитана.**

Тонкодисперсный кремнезём

- Получают при газоочистке печей, используемых в производстве кремнийсодержащих сплавов
- Введение в строительную смесь килограмма микрокремнезема позволяет заменить пять килограммов портландцемента в пересчёте на прочностные показатели.
- В строительстве распространенными марками микрокремнезёма являются МКУ-85 и МК-85.
- Цена (приблизительная) на микрокремнезём от 11,3 до 12 тыс.руб./тн.

Аморфный кремнезём

- Проявляет пуццолановую активность и вяжущие свойства в сочетании с продуктами гидратации цементов.
- В природных условиях микроаморфные типы кремнезема образуются либо в процессе конденсации из паровой фазы, выброшенной при вулканических извержениях, либо осаждением из пересыщенных растворов кремнезема в природных водах и в живых организмах.

Реактивный глинозём

Глинозем реактивный представляет собой высокотехнологичный продукт для огнеупорной промышленности. Гранулометрический состав представлен фракциями от субмикронных, до 4 мкм. Специальная технология подготовки материала позволяет получать продукт требуемых классов тонкости, а также модальности (моно, двух, и много фракционных).

Цена 50 тыс.руб./тн.

Высокоактивный метакаолин

- ВМК способен связывать щелочи (K, Na, Li) в нерастворимые новообразования, аналогичные по химическому составу цеолитам и полевым шпатам.
- Защита цементных ССС и конструкций от высолообразования и разрушения в результате силикатно-щелочной реакции.
- Модифицирует ССС, обеспечивает высокую пластичность и стойкость к расслоению, а так же отсутствие липкости к инструменту.

Высокоактивный метакаолин

Применяют в самовыравнивающихся смесях для полов, самоуплотняющихся бетонах, а также литых ремонтных и анкерных составах.

В частности, замена 8% ГЦ в строительной смеси на метакаолин позволила повысить раннюю (в возрасте 7 сут) прочность бетона на 15%, а конечную (28 сут) – на 30%.

4 базовые модификации. Цена до 18 тыс.руб./тн.

Натриевый бентонит

- Разновидность специальных глин - монтмориллонит. Обменным катионом является Na.
- Имеет свойство при полной гидратации разбухать и значительно увеличиваться в объеме (14-16 раз)
- Выдерживает неограниченное число циклов «замораживание-оттаивание» и «гидратация-дегидратация».

Натриевый бентонит

- Высокая водонепроницаемость.
- Способность самозалечиваться, в том числе от корней растений.
- Высокая стойкость к различным химическим загрязнениям, в том числе к нефти, маслу, бензину.
- Экологическая чистота.
- Всесезонное применение.
- Цена до 50 тыс.руб./тн.
- Бентонит модифицированный, цена 8 900 руб./тн.

Опока (активная пуццолана)

Вещественный состав опок Ерзовского месторождения Волгоградской области характеризуется большим (83-94%) содержанием активного кремнезема и небольшим (0,7-1%) содержанием глинистых и пылевидных примесей. Зерна сернистых и сернокислых примесей отсутствуют. Механическая прочность, характеризующаяся дробимостью при сжатии (раздавливанием) в цилиндре, соответствует марке 200.

Цена 1200-1800 руб./тн.

Гранулированный доменный шлак

Доменный гранулированный шлак представляет собой мелкозернистый материал в виде пористых стекловидных или кристаллических гранул со средним размером 2-8 мм. Плотность шлака, в зависимости от состава, составляет 2,8-3,0 г/см³, твёрдость зёрен 5-8. Химический состав шлака, в зависимости от состава исходной руды и вида выплавляемого чугуна, находится в широких пределах, в % масс.: CaO 30-49; AL2O3 4,5-20; SiO2 33-44; Fe2O3 0.3-0.8; MgO 1.5-15; MnO 0.3-3.0. Фазовый состав шлаков представлен кристаллическими и стекловидной фазами с различным соотношением стекла и кристаллов. Кристаллические фазы доменных шлаков: мелилиты, двухкальциевый силикат, волластонит, монтичеллит, форстерит, шпинель. Стекловидная фаза шлаков представляет собой кальциево-магниево-алюмосиликатное стекло переменного состава.

Гранулированный доменный шлак

Доменный шлак входит в состав портландцемента с минеральными добавками (до 20%), шлакопортландцемента (до 80%), многокомпонентных цементов, содержащих клинкер, а также безклинкерных вяжущих веществ - известково-шлаковых, шлако-щелочных. Шлакосодержащие вяжущие вещества могут быть использованы в составе сухих строительных смесей при учёте специфических свойств таких вяжущих, прежде всего, длительных сроков схватывания и замедленного твердения. Молотый доменный шлак может быть использован в качестве минерального наполнителя в составе сухих смесей.

Цена до 1000 руб./тн.

Глинозёмистый шлак

Глинозёмистый шлак

Минералогический состав шлаков представлен в основном:

•глиноземом (70—80%),

•магнезиальной шпинелью (3—10%),

• соединениями титана, хрома и бора в зависимости от разновидности шлака.

Шлак от производства ферротитана

Шлак — отход при производстве	Содержание оксидов, %							
	Si02	M2O3	FeO	CaO	MgO	Ti02	Cr203	B2O3
Ферротитана	0,5-1,5	69-74	0,5-1	8-12	1-4	9-15	-	-
Металлического хрома	0,9-1,5	70-78	0,1-0,5	8-10	1-2	-	7-9	-
Ферробора	2-3	60-64	2-5	15-20	7-9	-	-	3-9

Комплексные добавки V группы ОМД (органоминеральные)

- Патент РФ на изобретение № 2167114 СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВЯЖУЩЕГО. Патентообладатель: Дальневосточный государственный университет путей сообщения. (Основа - микрокремнезём).
- Патент РФ на изобретение № 2177919 БЕТОННАЯ СМЕСЬ И ДОБАВКА В БЕТОННУЮ СМЕСЬ. Патентообладатели: Морозов Юрий Леонидович, Цельнер Михаил Ефимович. (Основа – дисперсный кремнезём).
- Патент РФ на изобретение № 2247090 БЕТОННАЯ СМЕСЬ, ДОБАВКА ДЛЯ БЕТОННОЙ СМЕСИ "БИОТЕХ-НМ", МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДОБАВКОЙ "БИОТЕХ-НМ" ЦЕМЕНТ (ВАРИАНТЫ). Патентообладатель: Цельнер Михаил Ефимович. (Основа – трепел или метасиликат кальция).

Комплексные добавки V группы ОМД (органоминеральные)

- Патент РФ на изобретение № 2385302 КОМПЛЕКСНАЯ ДОБАВКА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ. Патентообладатель: ГОУ ВПО "Брянская государственная инженерно-технологическая академия". (Основа – техногенный глауконитовый песок).
- Патент РФ на изобретение № 2096372 СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО МОДИФИКАТОРА БЕТОНА И КОМПЛЕКСНЫЙ

Патентообладатель: Предприятие Мастер Бетон. (Основа микрокремнезём).

Комплексные добавки V группы ОМД (органоминеральные)

Патент РФ на изобретение № 2144519 СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОННОЙ СМЕСИ (ВАРИАНТЫ) 1998г.

Патентообладатель: Хозин Вадим Григорьевич.

(Основа: песок кварцевый, или шлак доменный гранулированный, или зола ТЭЦ, или известняк, или цеолитсодержащая порода, молотый цементный бетон).

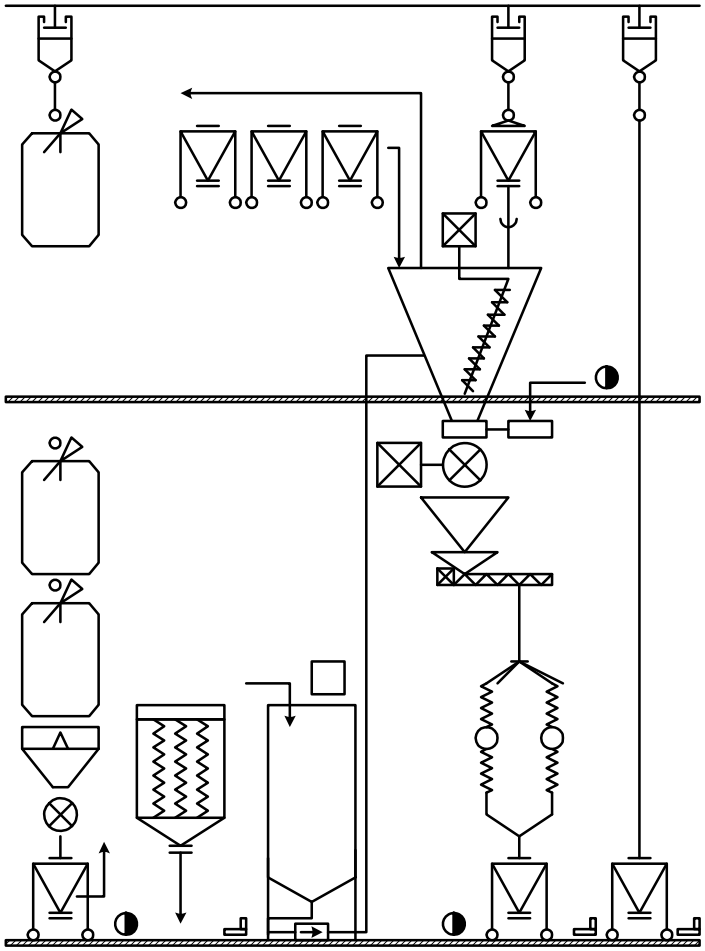
Комплексные добавки V группы ОМД (органоминеральные)

Таблица 1

Составы комплексных добавок

№ при-мер	Наполнитель		Пластификатор		Ускоритель твердения		Гипс		$S_{уд}$, $см^2/г$	Мельница
	Наименование	кол-во, мас.%	Наименование	кол-во, мас.%	Наименование	кол-во, мас.%	Наимено-вание	кол-во, мас.%		
1	Песок кварцевый	75	С-3+ЛСТ	10	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	15	-	-	2000	Шаровая
2	Песок кварцевый	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	2000	Шаровая
3	Песок кварцевый	87,5	С-3	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	2000	Шаровая
4	Песок кварцевый	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	6000	Вибро-мельница
5	Песок кварцевый	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	4000	Дезинтег-ратор
6	Песок кварцевый	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат алюминия (1:1)	7,5	-	-	2000	Шаровая
7	Песок кварцевый	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат калия + сульфат железа (1:0,5)	7,5	-	-	2000	Шаровая
8	Шлак доменный гранулированный	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	2000	Шаровая
9	Зола ТЭЦ	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	2000	Шаровая
10	Известняк	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	2000	Шаровая
11	Цеолитсодержащая порода	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	2000	Шаровая
12	Молотый цементный бетон	87,5	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	7,5	-	-	2000	Шаровая
13	Песок кварцевый	80	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	5	Двуводный гипс	10	2000	Шаровая
14	Песок кварцевый	36	С-3+ЛСТ	12	сульфат натрия + сульфат калия (1:1)	12	Двуводный гипс	40	2000	Шаровая
15	Песок кварцевый	80	С-3+ЛСТ	5	сульфат натрия +	5	Полуводный гипс	10	2000	Шаровая

Схема получения механоактивированных премиксов для ССС на планетарной мельнице 2000г. производительностью 1т/ч. Патент РФ № 2182137



Механоактивированные премиксы для ССС.

Патент РФ № 2182137

Цементный концентрат готовят, смешивая заданную часть цемента с механоактивированным суперпластификатором С-3 и с по меньшей мере одной из следующих добавок: противоморозной, уплотняющей, дисперсно-армирующей, красящей.

Комплексные добавки V группы ОМД (органоминеральные)

- Патент РФ на изобретение № 2382004 2008г. ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЙ МОДИФИКАТОР ДЛЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ. Автор: Вовк Анатолий Иванович. Патентообладатель: ОАО "Полипласт". (Основа: Активный кремнезём/и микронаполнитель + пластификаторы = Микрокремнезём + нафталинформальдегидный (НФ), или нанокремнезём+ меламинформальдегидный, или зола-унос+ поликарбоксилатный (ПК), или метакаолин+лигносульфонатный (ЛС), или гранулированный доменный шлак+ (ПК+ЛС) или + (НФ+ЛС). Микронаполнители: молотые известняк, доломитизированный известняк, доломит.

Производство и потребление алюминатных цементов

- В настоящее время на российском цементном рынке наблюдается рост объёма потребления алюминатных (глинозёмистых) цементов. Объём потребления глинозёмистого цемента составил приблизительно 30 тыс.т.
- Объём отечественного производства - 8,2 тыс.т. В 2013 темпы сохранились на прежнем уровне по всем позициям. Импортёры: Великобритания, КНР, Турция, Польша, Нидерланды – 24,5 тыс.т.

Цены и ценообразование на алюминатные цементы

- Усреднённая оптовая цена на тонну глинозёмистого цемента составляет 21250 руб./т. против 17162,3 руб./т. в 2009 году. Наблюдаемый рост цены составил 23,8%. При этом алюминатные цементы дороже портландцемента в три и более раз.
- На таможне цена импортного глинозёмистого цемента равна 360 $/т.

ВЫВОДЫ

- **Альтернативные материалы взамен части рецептурного глинозёмистого цемента в ССС имеют стратегическое значение для увеличения собственного объёма производства специальных смесей при снижении их себестоимости.**

Рекомендуемый % ввода алюминатных цементов в ССС

- Затирочные ССС - **1,5%** глинозёмистый цемент (ГЦ), в качестве расширяющей добавки + микрокальцит.
- В ССС для гидротехнических сооружений - **50%** от рецептурного содержания цемента (ГЦ+ГПЦВ).
- ССС для горнодобывающей промышленности – до 30% (ГЦ).
- Строительная смесь для бесшовного бетонного пола - **2,0% ГЦ**, в качестве расширяющей добавки. ССС для самовыравнивающегося пола – до **10%.**
- ССС для зимнего бетонирования - **20% высокоглинозёмистого цемента (ВГЦ).**

Перечень альтернативных материалов:

- реактивный глинозём,
- высокоактивный метакаолин (ВМК), тонкодисперсный и аморфный кремнезём,
- натриевый бентонит,
- опока, содержащая растворимый глинозём в количестве 4,5%,
- гранулированный доменный шлак, глинозёмистый шлак,
- алюмоферритный клинкер,
- шлак от производства ферротитана,
- сталерафинировочные шлаки,
- обожженные алунитовые породы.

Причина сброса прочности при твердении ГЦ

При твердении глинозёмистого цемента выявлена зависимость превращения метастабильных гидроалюминатов кальция в гексагидрат трехкальциевого алюмината от пересыщения жидкой фазы цементного теста ионами Ca^{2+}. Установлено, что максимальная скорость указанного превращения происходит при соотношении CaO/Al_2O_3 более 2.

Технологические мероприятия по стабилизации структуры цементного камня

- Введение в состав алюминатных цементов активных минеральных добавок, взаимодействующих с ионами Ca2+, способствует предотвращению перекристаллизации гидроалюминатов и сохранению плавного нарастания прочности цементного камня при длительном твердении.
- Изучены процессы гидратации и твердения во времени строительных алюминатных смесей с альтернативными материалами в присутствии различных видов функциональных добавок стабилизирующих новообразования минералов цементного камня, а именно, достигнута большая стабильность гидроалюминатов

Технологические мероприятия по стабилизации структуры цементного камня

- Оптимальным средством воздействия на структурообразование цементного камня на алюминатных цементах является введение комплексных добавок, содержащих электролиты, активные минеральные добавки с пластификаторами. Введение в цемент малых добавок электролитов позволяет изменить процесс гидратации цементного теста, вызывать образование низкоосновных гидроалюминатов кальция, изменять размер, форму кристаллов и структуру цементного камня.
- Пластификаторы, замедляя гидратацию алюминатов кальция, обусловливают образование монокальциевого гидрата, без перехода в С3АН6, при этом отмечено, что добавки ЛСТМ и С-3 приводят к образованию гидроалюминататов в рентгеноаморфной форме. Аморфизация гидратов, сопровождаемая повышением дисперсности частиц, ведет к упрочнению структуры цементного камня.

ВЫВОДЫ

- **Установлены направления развития производства строительных алюминатных смесей без дополнительного оборудования за счёт совершенствования составов смесей и параметров их переработки с новыми видами сырья.**
- **По результатам работ даны рекомендации по интенсификации и модернизации производства ССС за счёт введения в состав алюминатных ССС альтернативных активных минеральных добавок, в сочетании с механоактивированными наномодифицированными премиксами, содержащими функциональные добавки различного назначения для включения в действующие технологические карты на производство алюминатных ССС.**

- **Внедрение альтернативных материалов в практику производства алюминатных ССС позволит снизить расход дорогостоящих цементов вдвое. При снижении себестоимости производства объёмы выпуска ССС на глинозёмистых цементах возрастут в 2 раза.**
- **Расчетный экономический эффект замены алюминатных цементов альтернативными материалами составляет 350-500 руб. на одну тонну ССС.**

- **Установлены направления интенсификации и модернизации производства строительных алюминатных смесей при установке дополнительного оборудования в виде помольной установки с мельницей планетарного типа.**