

Изобретение относится к области строительных материалов и может быть использовано для получения прочного, плотного, водо-, термо- и коррозионностойкого искусственного камня, например, строительных блоков, кирпича, черепицы, строительных конструкций на основе цементов, гипсов, шлакощелочных вяжущих, известняков, а также отходов производств, обладающих потенциальными вяжущими свойствами.

Изделия, полученные методом прессования, характеризуются повышенной прочностью по сравнению с трамбованными или литыми, полученными по обычной технологии.

Известен способ получения неорганического строительного материала, в котором, с целью повышения прочности изделия, массу прессуют и выдерживают при температуре 40 - 70°C в течение 6 - 12 час (Заявка ПНР №268617, кл. C04B).

Недостатком этого способа является необходимость перегрузки отпрессованных изделий в пропарочные камеры длительные временные затраты на изготовление и недостаточная плотность и прочность материала.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является способ получения формованных изделий (Авт. св. СССР №1393823, кл. C04B28/34, опубл. 17.07.88, Бюл. 17), согласно которому, сухое кислое фосфатное связующее в количестве 3 - 65 мас.% и наполнитель (оксиды щелочных или щелочноземельных металлов, оксиды редкоземельных элементов или иттрия) тщательно перемешивают, засыпают в пресс-форму, прессуют под давлением 30 - 90 МПа при температуре 30 - 120°C и времени выдержки 0,5 - 15 мин. После прессования получают прочные заготовки, не нуждающиеся в сушке, т.к. не содержат несвязанной воды. Однако применение этого способа ограничено, так как при получении формованных изделий из составов, содержащих в качестве связующего минеральные вяжущие материалы, он не приводит к упрочнению материалов, так как этой технологией не учитываются процессы гидратации, протекающие в вяжущих и приводящие к получению прочного искусственного камня.

В основу заявляемого изобретения поставлена задача усовершенствования способа получения формованных изделий на основе минеральных вяжущих веществ (могут также использоваться промышленные отходы, обладающие потенциальными вяжущими свойствами, например, отходы углеобогащения и/или производства глинозема из бокситов, отходы асбестоцементного производства и др.) повышением их плотности, прочности, термической и коррозионностойкости за счет изменения режимов проведения процессов изготовления изделий.

При этом вводимые компоненты способствуют протеканию процессов гидратации и действуют как ускорители структурообразующих процессов в минерально-водных дисперсиях, что порождает устойчивые новообразования, способствующие однородности, упорядочению структуры искусственного камня, разрушению временных непрочных связей в процессе прессования с образованием постоянных

устойчивых контактов, обеспечению перестройки низкотемпературных новообразований в устойчивые при более высоких температурах.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе получения формованных изделий, заключающемся в подготовке дисперсной смеси, включающей связующее и наполнитель, содержащий соединения щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, прессования заготовок при повышенной температуре, изотермической выдержке, согласно настоящему изобретению, смесь, содержащую минеральные вяжущие вещества и наполнитель, затворяют водой или 10,0 - 95,0% - ным водным раствором неорганических солей, при соотношении жидкое/твердое не превышающем 0,2, после чего смесь выдерживают в течение 0,5 - 60,0 мин и осуществляют прессование при давлении 5 - 300 МПа и температуре 20 - 250°C с последующей изотермической выдержкой при максимальной температуре в течение 0,5 - 60,0 мин, при этом скорость подъема температуры составляет 5 - 15°C/мин.

Способ предусматривает также использование отходов промышленности, обладающих потенциальными вяжущими свойствами, например, отходов углеобогащения и/или производства глинозема из бокситов, отходов асбестоцементного производства. Их используют как с целью экономии вяжущего, так и для утилизации отходов.

Наполнитель в виде добавки неорганической соли щелочных, щелочноземельных или редкоземельных металлов, вводимый в сухом виде или в качестве водного раствора, действует как ускоритель структурообразующих процессов в водно-вяжущей дисперсии. Вода способствует протеканию процессов гидратации, в результате которых вяжущее твердеет. Предварительная выдержка затворенного материала позволяет проводить прессование изделий в конце периода формирования структуры (между началом и концом схватывания), когда можно разрушить рыхлую алюминатную структуру вяжущего и тем самым увеличить прочность искусственного камня. Изотермическая выдержка изделий в пресс-форме при максимальной температуре способствует стабилизации структуры каркаса новообразований.

Все перечисленные действия в комплексе позволяют получить плотные, прочные, водо-, термо-, коррозионностойкие формованные изделия. В результате материал приобретает повышенную прочность и стойкость в различных условиях эксплуатации.

Используемые материалы соответствуют стандартам:

химические соли, преимущественно щелочных и щелочноземельных металлов - ГОСТы на хл соли; кристаллы, существуют в природе, растворяются в воде, в промышленности строительных материалов используются для регулирования сроков схватывания, как противоморозные добавки; в настоящем изобретении использованы хлориды, сульфат, карбонаты, серосодержащие кислые соли, силикаты натрия, калия, кальция;

цементы - ГОСТ 969 - 77 (глиноземистый и его разновидности), ГОСТ 10178 - 86 (портландский, пуццолановый, шлакопортландский); дисперсные

порошки, выпускаются промышленностью марок от 300 до 550, используются для изготовления железобетонных конструкций, блоков, плит и др.;

вяжущие ГОСТ 254 - 86 (известково-пуццолановые, известково-шлаковые), ГОСТ 125 - 86 (гипс строительный), ТУ 31 - 77 (гипс технический высокопрочный, ТК 4 - 77 (высокообжиговый гипс); дисперсные материалы, выпускаются промышленностью для изготовления ненесущих конструкций, для отделочных работ;

отходы промышленности, обладающие потенциальными вяжущими свойствами многотоннажные продукты, сберегаются в отвалах преимущественно в сухом виде; некоторые из них;

красный шлам отход производства глинозема из бокситов, характеризуется постоянным химическим составом, содержанием полужелезных оксидов и тонкой дисперсностью; в настоящее время широко не используется, но предложено применение его в качестве компонента сырьевой цементной смеси (Новые цементы / Под ред. А.А. Пашенко. - К.: Будивельный, 1978. - С.5 - 10).

Отходы углеобогащения - по составу неоднородны, минеральная часть их состоит из аргиллитов, алевролитов, песчаников; используют в качестве топливной или, реже, минеральной добавки при производстве керамики (Михайлов В.И. Опыт использования углесодержащих отходов Донбасса в производстве кирпича // В научн.-техн. реферат. сборнике "Промышленность строительных материалов". - Сер.11. - Вып.6. - М., 1985 - С.18 - 19), а также для подсылок объектов в дорожном строительстве (Чистяков Б.З., Лялинов А.Н. Использование минеральных отходов промышленности - Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1984. - С.140);

твердые отходы асбестоцементного производства - некондиционные асбестоцементные изделия, состоят из волокон асбеста и затвердевшего цемента, для последующего применения требуют измельчения, используют как добавку при производстве асбестоцемента.

Способ получения формованных изделий осуществляют следующим образом.

Используемое минеральное вяжущее (отход производства) смешивают с неорганической солью щелочных, щелочноземельных или редко земельных металлов, а затем затворяют водой или же сразу затворяют 10,0 - 95,0% - ным водным раствором неорганической соли. При этом соотношение жидкое/твердое не превышает 0,2. Тщательно перемешивают и выдерживают в течение 0,5 - 60,0 мин, затем загружают в пресс-форму (предварительно нагретую до температуры 20 - 100°C), прессуют под давлением 5 - 300 МПа и температуре 20 - 250°C. Длительность изотермической выдержки при максимальной температуре прессования 0,5 - 60,0 мин, скорость подъема температуры 5 - 18°C/мин.

Ниже приведены примеры выполнения изделий.

В качестве связующего предлагается использовать шлаки доменные гранулированные производства черных и цветных металлов. В качестве примера рассмотрены формованные изделия, содержащие шлак доменный липецкого

производства (химический состав, мас. %: SiO₂ = 37,93; Al₂O₃ - 16,68; CaO - 41,52; Fe₂O₃ - 0,18; MnO - 0,57; MgO - 1,46; K₂O - 0,52; Na₂O = 0,47; SO₃ = 0,16) или шлак мариупольского производства (химический состав, мас. %: SiO₂ = 38,48; Al₂O₃ = 5,94; CaO = 42,4; TiO₂ = 0,11, FeO = 0,37; Fe₂O₃ = 0,54; MnO = 0,35, MgO = 5,28; K₂O = 0,50; Na₂O = 0,46; P₂O₅ = 0,02; SO₃ = 3,37; H₂O = 0,69; п.п.п. = 1,01).

В качестве связующего (минерального вяжущего) использовали производственные отходы: красный шлам Днепровского алюминиевого завода (химический состав, мас. %: SiO₂ = 10,5; TiO₂ = 5,0; Al₂O₃ = 18,0; Fe₂O₃ = 41,0; CaO = 8,0; Na₂O = 6,5; P₂O₅ = 0,25; V₂O₅ = 0,25, п.п.п. = 10,5); отходы углеобогащения, представленные карбонатными породами различными по степени загрязненности песками и глинами; мергели, мергелистые известняки, доломитизированные мергели и мергелистые глины, доломиты, известняки (содержание CaCO₃ в 62 - 94%, MgO = 0,8 - 19,8%); отходы производства асбестоцемента, содержащие гидратированный цемент и асбест, песок (характерной особенностью является присутствие волокнистых направленных частиц асбеста).

Для исследования готовили образцы цилиндрической формы диаметром равным высоте и составляющим $2,12 \cdot 10^{-2}$ м. Оценку прочностных характеристик формованных изделий после изготовления производили согласно ГОСТ 310.4 - 81, ГОСТ 1252 - 86 на ПСУ-50. Определение коррозионной стойкости проводили по методике Скрамтаева Б.Г. (Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. - М.: Высш. шк., 1973. - 504с.). Вычисляли коэффициент коррозионной стойкости (K_c) после 72 циклов увлажнения - высушивания изделий в 5% - ном растворе Na₂SO₄.

Водостойкость определяли как отношение прочности изделия, твердевшего в воде в течение 28 сут., к прочности изделия, твердевшего на воздухе.

Данные представлены в таблицах.

Приведенные данные показывают, что во всех случаях предлагаемый способ изготовления формованных изделий повышает плотность, прочность, водо-, термо-, коррозионностойкость искусственного камня на основе минеральных вяжущих веществ, в том числе отходов промышленности, обладающих потенциальными вяжущими свойствами, от 2 до 20 раз по сравнению с прототипом и от 2 до 70 раз по сравнению с камнем, полученным из минеральных вяжущих по технологии прототипа.

Предлагаемый способ может использоваться для получения высокопрочных долговечных формованных изделий в промышленных условиях на существующем оборудовании, составленном в необходимую технологическую линию. Использование промышленных отходов позволяет уменьшить расход цемента при сохранении прочностных характеристик формованных изделий и сократить количество площадей, используемых в качестве отвалов.

Цементные составы, предлагаемые для и

Гипсовые составы, предлагаемые для получения

Изменяемые составляющие и параметры			Изменяемые составляющие	Варианты	
	прототип А.с. СССР 1393823	м н и т е п р		Минеральное вяжущее по технологии прототипа (Авт.св. СССР № 1393823)	1
Керамическая масса	100		Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—
Портландцемент	—		Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	—	—
Глиноземистый цемент	—		Гипс CaSO_4	100	90.9
Количество неорганической соли (в пересчете на безводное вещество)	—		Количество воды затворения	—	9.1
Количество воды затворения	—		Жидко/твердое отношение	—	0.1
Жидко/твердое отношение	—		Длительность выдержки перед прессованием, мин	—	0.5
Длительность выдержки перед прессованием, мин	—		Температура формы при загрузке смеси, °С	—	20
Температура формы при загрузке смеси, °С	—		Температура прессования, °С	80	20
Температура прессования, °С	100		Давление прессования, МПа	30	5
Давление прессования, МПа	50		Скорость подъема температуры формы со смесью, °С/мин	—	5
Скорость подъема температуры формы со смесью, °С/мин	—		Длительность изотермической выдержки при максимальной температуре прессования, мин	3	0.5
Длительность изотермической выдержки при максимальной температуре прессования, мин	10				

* Выходящие за пределы заявляемого

* Выходящие за пределы заявляемого.

Шлакощелочные и известковые составы, предлагаемые для получения формованных изделий

Изменяемые составляющие и параметры	Варианты	
	Минеральное вяжущее по технологии прототипа (Авт.св. СССР № 1393823)	1
Шлак доменный гранулированный плотность водных растворов солей, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$	100	—
Na_2CO_3	—	—
Na_2SiO_3	—	—

Известняк	-
Портландцемент	-
Количество воды затворения	-
Жидко/твердое отношение	-
Длительность выдержки перед прессованием, мин	-
Температура формы при загрузке смеси, °С	-
Температура прессования, °С	80
Давление прессования, МПа	50
Скорость подъема температуры формы со смесью, °С/мин	-
Длительность изотермической выдержки при максимальной температуре прессования, мин	15

Температура формы при загрузке смеси, °С	-	20
Температура прессования, °С	100	20
Давление прессования, МПа	50	5
Скорость подъема температуры, °С/мин	-	5
Длительность выдержки перед прессованием, мин	-	0.5
Длительность изотермической выдержки при максимальной температуре прессования, мин	5	0.5

* Выходящие за пределы заявляемого.

* Выходящие за пределы заявляемого.

Прочностные характеристики формованных изделий

Составы, содержащие отходы промышленного производства формованных изделий		Составы, № п/п	Плотность (ρ , 10^3 , кг/м ³) и прочность ($R_{сж}$) изделий			
			сразу после изготовления		через 28 сут твердения	
			ρ	$R_{сж}$	ρ	$R_{сж}$
Изменяемые составляющие	Минеральное вяжущее по технологии прототипа (Авт.св. СССР № 1393823)	Прототип (Авт.св. СССР № 1393823)	2.00	5.0	2.12	10.0
	Минеральное вяжущее по технологии прототипа	Минеральное вяжущее по технологии прототипа	1.90	1.0	2.00	3.0
Красный шлам Отходы углеобогащения Твердые отходы асбестоцементного производства Портландцемент Количество воды затворения Жидко/твердое отношение	-	1	2.00	7.0	2.30	18.0
	-	2(оптим.)	2.28	84.5	2.56	218.0
	100	3	2.35	91.0	2.60	232.0
	-	4*	2.16	-	2.30	45.0
	-	5*	2.40	107.0	2.60	250.0

Прочностные характеристики формовочных смесей Прочностные характеристики формованных изделий на основе

Составы № п/п	Плотность (ρ , 10^3 , кг/м ³) и прочность ($R_{сж}$, МПа) формовочной смеси		Составы № п/п	Плотность (ρ , 10^3 , кг/м ³) и прочность ($R_{сж}$, МПа) формованных изделий		
	сразу после изготовления			сразу после изготовления		через 28 сут. твердения
	ρ	$R_{сж}$		ρ	$R_{сж}$	
Минеральное вяжущее по технологии прототипа (Авт.св. СССР № 1393823)	1,91	0,7	Минеральное вяжущее по технологии прототипа (Авт.св. СССР № 1393823)	1,30	0,8	1,0
1	1,80	10,0	1	2,00	2,0	2,0
2(оптим)	2,00	18,6	2(оптим)	1,40	18,7	1,0
3	3,00	20,0	3	2,10	20,0	2,0
4*	1,00	2,0	4*	1,20	1,0	1,0
5*	2,80	15,0	5*	2,30	10,0	2,0

Таблица 7

Прочностные характеристики формованных изделий на основе шлакощелочных вяжущих и известняка

Составы № п/п	Плотность (ρ , 10^3 , кг/м ³) и прочность ($R_{сж}$, МПа) формованных изделий				Водостой- кость
	сразу после изготовления		через 28 сут. твердения		
Минеральное вяжу- щее по технологии прототипа (Авт. св. СССР № 1393823)	2,00	10,0	2,00	12,0	0,7
1	1,70	2,7	1,75	10,0	0,7
2(оптим.)	2,50	1,22	2,54	154,0	0,8
3	2,60	208,0	2,61	285,0	0,8
4*	1,60	1,5	1,65	4,0	0,5
5*	2,48	70,0	2,50	81,0	0,9