

Изобретение относится к производству вяжущих материалов, в частности, добавок к цементу.

Известен способ получения добавки к цементу путем смешения золы теплоэлектростанций с отходом зернохлостного производства четыреххлористого германия с температурой 140-150°C при следующем соотношении компонентов смеси (мас.%): зола теплоэлектростанций - 55-85, отход 15-45 [1].

Недостатком данного способа является низкая прочность цемента с добавкой.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения добавки к цементу [2]. Добавку получают путем обработки золы ТЭС серноокислотными отходами производства хлорида германия или простым смешением компонентов. Добавка содержит (мас.%): 10-25 сульфата алюминия, 1-5 аморфного диоксида кремния, 12-32 сульфата кальция, 12-25 сульфата железа, 1-20 муллита и кремнезем - остальное.

По известной рецептуре была приготовлена добавка следующего состава (мас.%): 15,0 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 1,0 аморфного SiO_2 ; 20,0 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 25,0 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 10,0 муллита; 29,0 кремнезема. Добавку испытали в составе шлакопортландцемента по ГОСТ 310.1-3-76 и ГОСТ 310.4-81. Прочность цемента с 5% добавки через 28 суток нормального твердения составила 34,5 МПа (табл., пример 21).

Недостатком известного способа получения добавки является то, что полученная добавка не может обеспечить значительного повышения прочности цемента

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения добавки к цементу, обеспечивающей повышение прочности цемента за счет использования золы двух фракций на определенных стадиях технологического процесса путем обработки наиболее реакционно способной части золы серноокислотной пульпой.

Поставленная задача решается способом получения добавки к цементу, заключающимся в обработке золы ТЭС серноокислотным отходом производства хлорида германия, в котором, согласно изобретению золу ТЭС фракции (0,25-0,04)мм обрабатывают серноокислотным отходом производства хлорида германия яри молярном соотношении $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3)$ золы к SO_3 отхода равном 1:(0,1 - 0,5), выдерживают в течение 1-5 суток и затем смешивают с золой ТЭС фракции менее 0,04мм при массовом соотношении золы фракции (0,25-0,04)мм в смеси к золе фракции менее 0,04мм равном 1:(0,7-5).

Установлено, что обработка наиболее реакционно способной части золы фракции (0,25-0,04)мм серноокислотной пульпой приводит к образованию смеси с высоким содержанием сульфатов кальция, железа и алюминия, являющихся ускорителями твердения цемента. Последующее смешение полученной смеси с золой ТЭС фракции менее 0,04 мм, состоящей, главным образом, из стеклофазы с высокой гидравлической активностью, обеспечивает получение добавки, значительно повышающей прочность цемента и к образованию смеси.

Характеристика используемых веществ,

1. Зола Северодонецкой ТЭС. Химический состав золы изменяется в следующих пределах (мас.%): 45-64 SiO_2 ; 10-36 Al_2O_3 ; 5-22 Fe_2O_3 ; 6-15 CaO ; 0,1-3 MgO ; 1-3 R_2O ; 1-3 SO_3 ; 1-8 ППП. Минералогически зола представлена кварцем, муллитом, гематитом, кальцитом, трехкальциевым алюминатом.

2. Зола Запорожской ТЭС. Химический состав золы изменяется в следующих пределах (мас.%): 42-59 SiO_2 ; 18-28 Al_2O_3 ; 3-8 CaO ; 0,5-3 MgO ; 1-4 R_2O ; 0,5-2 SO_3 ; 1-3 ППП. Минерально-фазовый состав: кварц, магнетит, гематит, кальцит, полевые шпаты и стекловидная фаза.

3. Отход производства хлорида германия представляет собой с ТЖ-1:(4-6), pH 1,0-1,5. Химический состав (мас.%): 8,6 SiO_2 ; 5,2 Al_2O_3 ; 1,0 Fe_2O_3 ; 5,3 CaO ; 29,9 SO_3 ; H_2O -остальное,

4. Портландцементный клинкер следующего химического состава (мае. %): 21,6 SiO_2 , 4,1 Al_2O_3 ; 65,4 CaO ; примеси - остальное.

Минералогический состав (мас.%): 59,7 C_3S ; 10,9 $\beta\text{-C}_2\text{S}$; 6,7 C_3A ; 12,2 C_4AF ; 0,5 CaO свободной.

5. Гранулированный доменный шлак следующего химического состава (мас.%): 37,94 SiO_2 ; 5,89 Al_2O_3 ; 2,35 Fe_2O_3 ; 47,48 CaO ; 5,26 MgO ; 0,34 SO_3 ; 0,34 MnO ; 0,4 TiO_2 .

6. Гипсовый камень ГОСТ 4013-82. Готовят 20 добавок, каждую из которых и испытывают в составе шлакопортландце-мента (см.табл., примеры 1-20).

Качество добавок, полученных по предлагаемому способу, определяют по их способности повышать прочность шлакопортландцемента через 28 суток нормального твердения. Свойства шлакопортландцемента определяли по ГОСТ 310.1.3-76 и 310.4-81. Добавку вводят в состав шлакопортландцемента при помоле до удельной поверхности $S-2400 \text{ см}^2/\text{г}$. Во всех примерах образцы цемента изготавливали при одинаковом В/Ц-0,40. Расплыв конуса при этом изменялся в пределах от 106 до 114 мм.

Пример 4. Для получения 1 кг добавки 490 г золу Северодонецкой ТЭС фракции (0,25-0,04) мм, содержащей (мас.%): 45,6 SiO_2 ; 20,8 Al_2O_3 ; 18,7 Fe_2O_3 ; 7,5 CaO ; 2,1 MgO ; 2,7 SO_3 ; 0,5 R_2O ; 2,1 ППП обрабатывают 177 г отхода производства хлорида германия, что обеспечивает соотношение $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3)$ золы к SO_3 отхода равном 1:0,3. Смесь выдерживают в течение 3 суток. Затем смешивают с 333 г золы фракции менее 0,04. Массовое соотношение золы фракции 0,25-0,04 и фракции менее 0,04мм составляет 1:0,7. В результате получают добавку, содержащую (мас.%): 9 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 6 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 27 муллита; 2 аморфного кремнезема; 54 кварца.

Добавку испытывают в составе шлакопортландцемента (пример 2). Предел прочности при сжатии шлакопортландцемента с 5% данной добавки составляет 39,6 МПа, что на 29% выше, чему цемента без добавки.

Пример 2. Для получения 1 кг добавки 494 г золы Запорожской ТЭС фракции (0,25-0,04) мм, содержащей (мас.%): 46,7 SiO_2 ; 21,4 Al_2O_3 ; 20,2 Fe_2O_3 ; 4,9 CaO ; 1,9 MgO ; 2,1 R_2O ; 1,8 ППП; 1,0 SO_3 . обрабатывают 173 г отхода производства хлорида германия, что обеспечивает соотношение $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3)$ золы к SO_3 отхода равным 1:0,3. Смесь выдерживают в течение 3 суток, затем смешивают с 333 г золы фракции менее 0,04 мм, что обеспечивает массовое соотношение золы фракции (0,25 - 0,04)мм и фракции менее 0,04мм равным 1:0,7. В результате получают добавку, содержащую (мас.%): 8 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 5 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ аморфного диоксида кремния; 9 полевого шпата; 12 кварца и 62 стекловидной фазы.

Добавку испытывают в составе шлакопортландцемента (табл., пример 10). Предел прочности при сжатии шлакопортландцемента с 5% данной добавки составляет 39,7 МПа, что на 30% выше, чем у цемента без добавки.

В таблице приведены результаты испытания в шлакопортландцементе добавок, полученных при различных условиях.

Использование золы "ГЭС фракции более 0,25мм и менее 0,04мм (табл., примеры 13,14), обработанной сернокислотным отходом не позволяет получить добавку, существенно повышающую прочность цемента.

Обработка заявленной фракции золы сернокислотным отходом при молярном соотношении ($RO + R_2O_3$) золы к SO_3 отхода выше и ниже заявленных пределов не приводит к положительным результатам (табл., примеры 15,16).

Уменьшение количества золы фракции менее 0,04мм в составе добавки ниже заявляемого предела приводит к падению прочности цемента (табл., пример 14),

Увеличение доли этой фракции в составе добавки приводит к падению прочности цемента (табл., пример 18).

Уменьшение времени выдержки ниже заявляемых пределов приводит к резкому падению прочности цемента с добавкой (пример 19), вызванному присутствием свободной серной кислоты. Увеличение времени выдержки выше заявляемых пределов нецелесообразно, так как не приводит к увеличению прочности (пример 20).

Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что добавка, полученная по предлагаемому способу, позволяет повысить прочность цемента на (11-18)% по сравнению с известным решением.

Использование заявляемого изобретения позволит повысить марочность шлакопортландцемента или обеспечить экономию клинкера без снижения марочности. Кроме того, использование агрессивных отходов производства для получения добавки к цементу позволит повысить экономическую эффективность предприятия, их производящих, а также улучшить экологическую обстановку в регионе за счет предотвращения выброса SO_3 в атмосферу.

№ при- ме- ров	Характеристика золы		Соотноше- ние RO+R ₂ O ₃ зола к SO ₃ отхо- да	Соотноше- ние золы фракции 0.25- 0.04 мм к зо- ле фракции <0,04 мм	Время вы- держива- ния смеси зола с от- ходом, сут	Состав вяжущего. %				Прочность через 28 сут. МПа	
	ТЭС	фракции, мм				клинкер	шлак	гипс •	добавка	при изгибе	при сжатии
Контрольный											
Предлагаемый способ											
1	Северо-до- нецкая	0.25-0.04	1:0.1	1:0.7	3	37	53	5	5	6.3	38.4
2	-:-	-:-	1:0.3	1:0.7	3	37	53	5	5	6.4	39.9
3	-:-	-:-	1:0.3	1:0.7	3	35	53	5	7	6.4	39.0
4	-:-	-:-	1:0.5	1:0.7	3	37	53	5	5	6.5	38.2
5	-:-	-:-	1:0.3	1.2	3	37	53	5	5	6.6	40.1
6	-:-	-:-	1:0.3	1:5	3	37	53	5	5	6.4	39.2
7	-:-	-:-	1:0.3	1:2	1	37	53	5	5	6.5	39.8
8	-:-	-:-	1:0.3	1:2	3	37	53	5	5	6.6	40.1
9	-:-	-:-	1:0.3	1.2	5	37	53	5	5	6.7	40.6
10	Запорожская	0.25-0.04	1:0.3	1:0.7	3	37	53	5	5	6.4	39.7
11	-:-	-:-	1:0.5	1.5	3	37	53	5	5	6.7	40.8
12	-:-	-:-	1:0.1	1.2	3	37	53	5	5	6.6	40.1
Запредельные значения											
13	Северо-до- нецкая	0.25-0.5	1:0.3	1:0.7	3	37	53	5	5	5.3	32.8
14	-:-	<0.04	1:0.3	1:0.7	3	37	53	5	5	5.5	31.2
15	-:-	0.25-0.04	1:0.05	1:0.7	3	37	53	5	5	5.5	33.6
16	-:-	-:-	1:0.7	1:0.7	3	37	53	5	5	5.4	34.8
17	-:-	-:-	1:0.3	1:0.5	3	37	53	5	5	5.2	35.2

Продолжение таблицы

№ примеров	Характеристика золы		Соотношение $RO+R_2O_3$ золы к SO_3 отхода	Соотношение золы фракции 0,25-0,04 мм к золе фракции <0,04 мм	Время выдерживания смеси золы с отходом, сут	Состав вяжущего, %				Прочность через 28 сут, МПа	
	ТЭС	фракции, мм				клинкер	шлак	гипс	добавка	при изгибе	при сжатии
18	---	---	1:0,3	1:6	3	37	53	5	5	5,6	34,9
19	---	---	1:0,3	1:2	0,5	37	53	5	5	5,3	30,7
20	---	---	1:0,3	1:2	6	37	53	5	5	5,5	34,5
21	Северо-донецкая (прототип)	не более 1,0	-	-	3	42	53	-	5	5,4	34,5