

Винахід стосується активованого сульфатно-шлакового алюмосилікатного в'язучого, що містить алюмосилікати, сульфат кальцію та активатор.

Склад та виробництво сульфатостійкого портландцементу засновані на додаванні до цементу сульфату кальцію. У відповідності з Міжнародною організацією по стандартизації (ISO), сульфатно-шлаковий цемент визначається як суміш принаймні 75 вагових відсотків здрібненого гранульованого доменного шлаку, великої кількості домішок сульфату кальцію (більш 5 вагових відсотків SO_3) та максимум 5 вагових відсотків гідратного вапна, портландцементного клінкера або портландцементу.

Для одержання сульфатно-шлакового цементу гранульований шлак повинний містити принаймні 13 вагових відсотків Al_2O_3 та згідно зі стандартами Німеччини відповідати формулі $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2 > 1,6$. За Кейлем краще, якщо використовується 15-20 відсотків глинозистого шлаку як мінімальний модуль формули $(\text{CaO}+\text{CaS}+0,5 \text{ MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2+\text{MnO}) > 1,8$. За Блондо, співвідношення CaO/SiO_2 повинно бути між 1,45 та 1,54, а співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ повинно бути між 1,8 та 1,9.

Для збільшення рН у цементному тісті і для полегшення розчинення глинозему в рідкій фазі під час гідратації цементу додають вапно, клінкер або цемент. Затвердіння сульфатостійкого портландцементу можна досягти без будь-яких хімічних домішок або спеціальної обробки при формуванні.

У звичайних портландцементних та сульфатно-шлакових цементах, в яких гідратація здійснюється в рідкій фазі, вільній від глинозему в розчині, вміст сульфату кальцію обмежений низьким відсотком для того, щоб уникнути можливої внутрішньої дезінтеграції внаслідок утворення сульфоалюмінату кальцію (Candlot bacilli) в результаті того, що глинозем не ввійшов у розчин. В цих цементах сульфат кальцію переважно впливає на термін тужавлення. Основність гідратованих алюмініатів кальцію, а також нерозчинність глинозему, що міститься в алюмінатах, залежить від концентрації вапна в рідкій фазі цементу під час гідратації, незалежно від того, присутні гідратовані алюмінати кальцію в затверділому цементі в кристалічній або в аморфній формі. Концентрація вапна в рідкій фазі визначає вид впливу сульфату кальцію на час тужавлення та максимальну кількість сульфату кальцію, яку може містити цемент без створення явища внутрішньої дезінтеграції уповільненим утворенням еtringіту.

У сульфатостійкому портландцементі концентрація вапна в рідкій фазі знаходиться нижче межі нерозчинності глинозему. Великі домішки сульфату кальцію, призначені для активації реакцій доменного шлаку, обумовлюють утворення сульфоалюмінату трикальцію великої гідралічної активності, утвореного на основі вапна та глинозему в розчині, не викликаючи можливої дезінтеграції. Додавання сульфату кальцію до гранульованого доменного шлаку не призведе до утворення розширеного цементу, він буде діяти як прискорююча речовина в утворенні гідратованих складових частин. В сульфатно-шлаковому цементі великі відсоткові вмісти сульфату кальцію не слід розглядати як перешкоду. Сульфоалюмінати трикальцію, утворення яких вони викликають, скоріше сприяють підвищенню гідралічної активності, ніж появі дезінтеграції, як у випадку з портландцементом та звичайним сульфатно-шлаковим цементом.

Початок тужавлення та затвердіння сульфатно-шлакового цементу пов'язані з утворенням високосульфатної форми сульфоалюмінату кальцію з компонентів шлаку та доданого сульфату кальцію. Додавання портландцементу до цементу є необхідним для регулювання правильної лужності для того, щоб уможливити утворення еtringіту. Основними гідратованими продуктами є моно- та трисульфоалюмінат, тоберморітоподібна фаза і глинозем.

Сульфатно-шлаковий цемент при гідратації з'єднується з більшою кількістю води, ніж портландцемент. Він відповідає всім стандартним специфікаціям для цементу відносно тонкості помелу. Він вважається низькотермічним цементом. Він може застосовуватися у вигляді бетону, будівельного розчину для кам'яної кладки або рідкого цементного розчину, подібно будь-яким іншим портландцементам або сульфатно-шлаковим цементам. Умови, яких треба дотримуватися при використанні сульфатно-шлакового цементу, ідентичні тим, якими обумовлюються вибір, змішування та укладання інших цементів.

Для поліпшення алюмосилікатних в'язучих вже пропонувалося активувати їх лугом і, зокрема, натронним лугом або розчином ідкого калію.

Активовані лугами алюмосилікатні (АЛАС) в'язучі являють собою в'язкі речовини, утворені взаємодією дрібного твердого кремнезему або глинозему з розчином лугу або лужними солями з метою одержання гелів та кристалічних сполук. Технологія лужного активування вперше була розроблена в 1930-1940р. Пурдоном, який відкрив, що додавання лугу до шлаку дає в'язуче, яке швидко твердіє.

На відміну від сульфатно-шлакового цементу, як джерело алюмосилікатних речовин можна використовувати широкий ряд речовин (природну або обпалену глину, шлак, летючу золу, білітові шлами, подрібнену породу тощо). Для одержання реакцій затвердіння можна використовувати різноманітні лужні розчини (лужний гідроксид, силікат, сульфат і карбонат, тощо). Це означає, що джерела АЛАС в'язучих майже не обмежені.

Під час лужної активації на алюмосилікати впливають високою концентрацією іонів OH^- у суміші. У той час, як в портландцементі або сульфатно-шлаковому цементному тісті розчинність гідроксиду кальцію забезпечує рН більше 12, рН в системі АЛАС перевищує 13,5. Кількість лугу, яка в основному дорівнює від 2 до 25 вагових відсотків лугу (більш 3% Na_2O), залежить від лужності алюмосилікату.

Реактивність АЛАС в'язучого залежить від його хімічного та мінерального складу, ступеня вітрифікації та тонкості помелу. Взагалі, АЛАС в'язучі можуть починати тужавлення в межах 15 хвилин і мають здатність до швидкого затвердіння та великого збільшення міцності через тривалий термін. Реакція тужавлення і процес затвердіння дотепер не дістали повного розуміння. Вони протікають з початковим вилугуванням лугу та утворенням слабо кристалічних гідросилікатів кальцію тоберморітової групи. Алюмосилікати кальцію починають кристалізуватися, створюючи цеолітоподібні продукти і згодом лужні цеоліти.

Значення міцності в системі АЛАС пояснюють міцними контактами кристалізації між цеолітами та гідросилікатами кальцію. Гідралічна активність посилюється при збільшенні доз лугів. Відношення між гідралічною активністю та кількістю лугів, а також наявність цеоліту в гідратованих продуктах доводять, що луги діють не лише як звичайні каталізатори, але і беруть участь в реакціях точно так само, як вапно та гіпс, і є

відносно сильними внаслідок сильного катіонного впливу.

Є повідомлення про багато досліджень з активації силікоалюмінатних речовин лугами та їхніми солями.

Метою цього винаходу є активація сульфатно-шлакового алюмосилікатного в'язучого без значного використання дорогих хімікатів типу натронного лугу або розчину їдкого калію і з одночасним одержанням значень міцності стандартних в'язучих. Шляхом зменшення іонів OH^- у суміші рН знижується до значень, які відповідають значенням звичайного сульфатно-шлакового цементу. У той же час використовується велика кількість різноманітних алюмосилікатних вихідних продуктів, так що алюмосилікати можна одержати з дешевих промислових джерел шляхом змішування, агломерації або плавлення різноманітних речовин та, зокрема, відходів.

Для вирішення цієї задачі активоване сульфатно-шлакове алюмосилікатне в'язуче по суті характеризується тим, що алюмосилікати вибирають з групи, яка складається з доменного шлаку, глини, мергелю та промислових побічних продуктів, наприклад, летючої золи, за умовою, що вміст Al_2O_3 перевищує 5 вагових відсотків, причому доменний шлак є присутнім у кількості, що перевищує 35 вагових відсотків, а глина, мергель та/або летюча зола присутні в кількості, що перевищує 5 вагових відсотків, а до суміші як активатор додавають цементний пил в кількості від 3 до 10 вагових відсотків, і сульфат кальцію використовується в кількості, що перевищує 5 вагових відсотків. При використанні цементного пилу як активатору можна позбутися від іонів OH^- і, відповідно, понизити рН. Несподівано було виявлено, що активація цементного пилу в значній мірі не чутлива до вибору вихідних продуктів. Раптово виявилось можливим використовувати будь-який доменний шлак для одержання нових активованих сульфатно-шлакових в'язучих без необхідності дотримуватися хімічного модуля або пропорції. Крім того, для початку реакцій гідратації більш не потрібна активація шлаку клінкером або портландцементом. Нарешті, в результаті сульфатної активації утворюється еtringіт із силікоалюмінатними речовинами, відмінними від гранульованого шлаку. Силікоалюмінат може бути отриманий промисловим процесом шляхом змішування, агломерації або плавлення різноманітних речовин (глини, мергелю, цеоліту, метаколіну, червоного шламу, шлаку, летючої золи, білітового шламу, подрібненої породи тощо), і додавання кількості, що перевищує 3 вагових відсотка, може викликати мікротріщини в бетоні.

Згідно з винаходом алюмосилікати вибирають з групи, що складається з доменного шлаку та/або глини та/або мергелю та/або промислових побічних продуктів за умовою, що вміст Al_2O_3 перевищує 5 вагових відсотків.

Іншими корисними компонентами є цеоліт та/або базальт та/або вапняк.

Особливо корисно, якщо глину або мергель використовують після термічної активації шляхом термічної обробки при температурах від 600°C до 850°C .

В принципі, активоване сульфатно-шлакове алюмосилікатне в'язуче повинно містити 75 вагових відсотків алюмосилікату, причому основну частину можна замінити звичайними доменними шлаками або іншими речовинами і, зокрема, відходами. Отже, найкраще в'язуче характеризується тим, що сума вмісту доменного шлаку, глини, мергелю, цеоліту та летючої золи варіює від 75 до 90 вагових відсотків суміші. Доменний шлак завжди є присутнім у кількості, що перевищує 35 вагових відсотків.

Як вже згадувалося спочатку, можна уникнути використання іонів OH^- для активації. Оскільки лужна активація виявляє додаткові переваги, потрібні набагато менші кількості лужного гідроксиду, і внаслідок цього лужний гідроксид додавають як лужний активатор у кількості менш 1 вагового відсотка, а краще менш 0,5 вагового відсотка.

На властивості тужавлення та затвердіння в'язучого згідно з винаходом можна впливати традиційним чином. Таким чином, відповідно до найкращого удосконаленого варіанта винаходу, до суміші в кількості 0,2-2 вагових відсотків додають пластифікатори та/або надпластифікатори, наприклад, такі, як нафталінсульфонат або лимонна кислота, та/або відновники води.

В'язуче згідно з винаходом виявляється особливо вигідним, якщо його подрібнити до тонкості помелу Блейну, яка перевищує $3500\text{см}^2/\text{м}$.

Активації для поліпшення швидкості тужавлення можна досягти, якщо додати Li_2SO_4 або ZrOCl_2 у кількості 0,1-0,5 вагових відсотків.

У цілому, можна використовувати великі домішки сульфату кальцію та відносно невеликі кількості активатора, причому одержують цемент який є дуже подібним до сульфатно-шлакового цементу і відповідає всім стандартним специфікаціям цементу щодо тонкості помелу. Він вважається цементом з низькою екзотермією. Він може використовуватися у вигляді бетону, будівельного розчину для кладки або рідкого цементного розчину, подібно будь-яким іншим портландцементом або сульфатно-шлаковим цементом. Умови, яких слід дотримуватися при використанні активованих лугами сульфатно-шлакових силікоалюмінатних в'язучих, ідентичні тим, якими керуються при виборі, змішуванні та укладанні інших портландцементів та цементів з домішками.

Для подрібнення нового в'язучого до тонкості помелу за Блейном, яка дорівнює принаймні $3500\text{см}^2/\text{г}$, можна використовувати спільний помел, змішування або комбінування помелу та змішування компонентів у рекомендованих пропорціях. Різні компоненти можна змішувати разом під час помелу силікоалюмінатів або під час готування бетону.

Характеристики легкоукладаності, укладання, ущільнення та оброблення, засновані на звичайних нормах водоспоживання без надмірної втрати в результаті усадки, ідентичні характеристикам звичайного портландцементу або шлакового цементного бетону. Введення домішок під час змішування рідкого цементного розчину, будівельного розчину або бетону може виявитися дуже корисним. В одержуваному в результаті бетоні можна отримати більш високі значення непроникності та міцності з меншою кількістю води при заданій легкоукладаності. Використання пластифікаторів, надпластифікаторів, відновників води значно зменшує співвідношення води та цементу при зберіганні гарної легкоукладаності.

У цілому, зовсім несподіваним виявилось те, що додавання цементного пилу до сульфатно-шлакових алюмосилікатних в'язучих дає чудові результати в плані активації, одночасно дозволяючи позбутися від дешевих побічних продуктів, доступних у достатніх кількостях. Дослідження показали, що навіть невеликі

кількості цементного пилу викликають активацію, причому точні механізми цієї активації дотепер ще не з'ясовані.

Виробництво активованого лугами сульфатно-шлакового цементу не потребує спеціальних компонентів, а використовує поширені речовини або вторинну сировину. Таким чином, можна використовувати велику кількість різних видів сировини, наприклад, природних продуктів, побічних продуктів та промислових відходів, наприклад, силікоалюмінатів (Al_2O_3 , кількість якого перевищує 6 вагових відсотків). Для активації використовують відходи і, зокрема, цементний пил. Для виготовлення сульфату в цьому новому в'язучому можна використовувати будь-який вид сульфату кальцію, наприклад, природний або промисловий відхідний гіпс або ангідрит, дигідрат або безводні речовини.

У нижченаведеній Таблиці зразкові варіанти реалізації винаходу і порівняльний приклад проілюстровані різноманітними активованими сульфатно-шлаковими алюмосилікатними в'язучими, для яких вказані відповідні склади.

Таблиця

Активовані сульфатно-шлакові алюмосилікатні в'язучі

	1 (% ваг.)	2 (% ваг.)	3 (% ваг.)	4 (% ваг.)	5 (% ваг.)	6 (% ваг.)	7 (% ваг.)
ЦП		8	8	8	6,3	8	8
КОН	1,0						
ДШ	41,5	38	38	38	38,9	38	37,8
Ангідрит $CaSO_4$	15	15	15	15	15	15	15
Глина 1)	41,5						
Мергель 1)		38					
Мергель			38				
Базальт						38	38
Вапняк				38			
ЛЗ					38,9		
Прискорююча речовина					0,2		0,2
Пластифікатор	1	1	1	1	0,7	1	1
Будівельний розчин (видозмінений EN 196) 2), співвідношенн я води та цементу (В/Ц)	0,36	0,34	0,33	0,32	0,31	0,32	0,32.
2D CS (МПа)	8,7	29,1	17,3	27,8	15,8	26,3	37,23
28D CS (МПа)	67,7	66,2	59,9	71,4	53,9	66,1	58,3

1) Опалена глина, термічно активована протягом 2 годин при 750°C

2) Для одержання потоку 190-210см

ЦП - цементний пил

ДШ- доменний шлак

ЛЗ - летюча зола

2D CS - межа міцності при стисненні на 2-й день,

28D CS - межа міцності при стисненні на 28-й день.