

## ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Дервянко В.Н.<sup>1</sup> *д.т.н., проф.*, Кондратьева Н.В.<sup>2</sup> *к.т.н., доц.*,  
Курятник Т.С.<sup>3</sup> *д.п.н.*

<sup>1</sup>ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», Днепропетровск, Украина

<sup>2</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, Украина

<sup>3</sup>«Национальный институт прикладных наук», Лион, Франция

Изложены основные вопросы возможности производства сульфоалюминатных цемента. Приведен химический и минералогический составы сульфоалюминатного клинкера, описаны основные этапы клинкерообразования и гидратации сульфоалюминатных цемента, а также приведена классификация сульфоалюминатных цемента и специальных добавок в зависимости от области применения.

Взаимодействие алюминатов кальция с гипсом при температуре 1200°C приводит к образованию  $n\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4$  [1]. В последствии синтез сульфоалюминатов кальция в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$ , установленный Т.А. Рогозиной, подтвержденный А.В. Волженским [2]. Значительный вклад в исследование сульфоалюминатных цемента внесла Т.В. Кузнецова [3, 4].

Производство сульфоалюминатного цемента (САЦ) с использованием такого сырья как бокситы (обычный или красный), гипс (двуводный или ангидрид) и известняк было начато в Китае в 1975 году. САЦ были разработаны Китайской академией строительных материалов (China Building Materials Academy, Beijing, China) и предназначены для производства преднапряженных бетонных труб. На сегодняшний день годовой объем их производства составляет 1 миллион тонн, тогда как годовой объем выпускаемого Портландцемента равен 575 миллион тонн. В США САЦ используют в качестве специальной добавки в соединениях с портландцементом при производстве специальных цемента с ограниченной усадкой (ASTM тип К).

САЦ характеризуются наличием большого количества сульфоалюмината кальция (елимита) или «Компонента Клейна» в составе клинкера. Гидратация данного минерала способствует развитию высокой прочности бетонов и растворов на основе САЦ в ранние сроки твердения; высокую водонепроницаемость; хорошее сопротивление перемен-

ным циклам замораживания и оттаивания, а также устойчивость при эксплуатации в агрессивных средах.

Однако существует ряд проблем связанных с применением данного вида цементов: быстрое схватывание, чрезмерное тепловыделение, трещинообразование.

Во Франции ограниченное применение САЦ связано с вышеуказанными проблемами. В Украине данный вид вяжущего не производят, несмотря на большое количество отходов (шлаки цветной и черной металлургии, отходы химической промышленности).

На сегодняшний день основной задачей при изучении САЦ является устранение названных недостатков, а также расширение областей их применения в Украине.

**Химический состав САЦ** (Табл. 1) представлен системой:  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$  или  $\text{C} - \text{S} - \text{A} - \text{F} - \check{\text{S}}$  используя запись, принятую в технологии производства минеральных вяжущих [5]. В состав сульфоалюминатного клинкера могут входить следующие минералы: **Елимит** –  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ , ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) – основной минерал клинкера, гидратация которого обеспечивает высокие показатели прочности в ранние сроки твердения; **Белит** –  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , ( $\text{C}_2\text{S}$ ), гидратация которого обеспечивает возрастание прочности в процессе твердения; **Гипс** –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ) – участвует в гидратации елимита с образованием этtringита; **Четырех кальциевый алюмоферрит** –  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), гидратация которого в присутствии гипса обеспечивает образование этtringита; **Маенит** –  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), гидратация которого обеспечивает быстрое схватывание и высокую начальную прочность.

В состав сульфоалюминатного клинкера могут также входить минералы:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{C}_3\text{A}$ ),  $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ( $\text{C}_6\text{AF}_2$ ) [5].

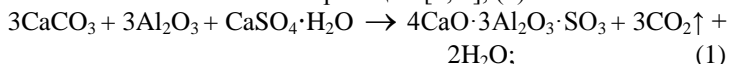
Таблица 1

Химический и минералогический состав сульфоалюминатного клинкера

Сульфоалюминатный клинкер	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_4\text{AF}$
	28-40	3-10	35-43	1-3	8-15	55-75	15-30	3-5

**Сульфоалюминатный клинкер (САК)** как и клинкер портландцемента (ПЦК) производят во вращающихся печах. Типовая смесь САК содержит известняк, бокситы (обычный или красный) и гипс (двуводный или ангидрид). Основным минерал САК – елимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ )

образуется при обжиге данной смеси при температуре 1300 - 1350°C в соответствии со схемой химической реакции [6, 7], (1):



Уравнение (1) обобщает следующие химические процессы [6, 7]:

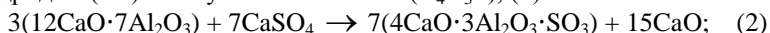
- дегидратация двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ) до ангидрида  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) при температуре 100-150°C;

- дегидратация глины, содержащейся в известняке или бокситах при температуре 300-600°C;

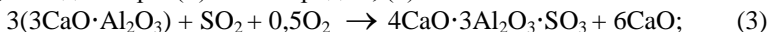
- декарбонизация известняка ( $\text{CaCO}_3$ ) при температуре 700-900°C с образованием оксида кальция ( $\text{CaO}$ ) и углекислого газа ( $\text{CO}_2$ );

- при содержании в смеси оксида кремния, происходит образование геленита ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) при температуре 800-900°C;

- при температуре 1000 - 1100 образуется монокальциевый алюминат ( $\text{CA}$ ), который реагирует с известью ( $\text{C}$ ) с получением маенита ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). При увеличении температуры маенит вступает в реакцию с ангидридом ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) с получением елимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ), (2):



- при температуре выше 1200°C, елимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) начинает распадаться и вступает в реакцию с известью ( $\text{C}$ ) с образованием трекальциевого алюмината ( $\text{C}_3\text{A}$ ) и ангидрита ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ), при дальнейшем нагревании образование елимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) происходит в результате реакции трекальциевого алюмината ( $\text{C}_3\text{A}$ ) с полученными при распаде ангидрида ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ), оксидом серы ( $\text{S}$ ) и кислородом, (3):



- при температуре 1000-1200°C происходит образование белита ( $\text{C}_2\text{S}$ );

- в процессе обжига смеси количество свободного ангидрита ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) уменьшается, так как он используется при образовании елимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ); для сохранения полученного елимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) и избежания термического распада сульфата кальция ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ), температура обжига смеси не должна превышать 1350°C.

Полученный клинкер САЦ является полиминеральным и содержит, кроме сульфоалюмината кальция ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) – небольшое количество двукальциевого силиката ( $\text{C}_2\text{S}$ ), ангидрита ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) и извести ( $\text{C}$ ), а также остаточного сульфосиликата кальция  $5\text{Ca} \cdot 2\text{SiO}_4 \cdot \text{SO}_4$ , ( $\text{C}_5\text{S}_2\check{\text{S}}$ ). Химический состав сульфоалюминатной фазы ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) может варьироваться в широких пределах [6], с частичным замещением ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Mg}^{2+}$ , а также ионов  $\text{Al}^{3+}$  ионами  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . САК серого цвета имеет высокую пористость, низкую плотность 650-850 г/л и легко поддается помолу.

САЦ - смесь сульфоалюминатного клинкера и гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ), количество которого достигает 30%. Основными соединениями, получаемыми в результате гидратации САЦ, являются – этtringит ( $\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ), который способствует развитию высокой прочности в ранние сроки твердения и отвечает за быстрое схватывание цемента, а также система С-S-H ( $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ ), образующаяся в результате гидратации белита ( $\text{C}_2\text{S}$ ) и определяющая показатели прочности в поздние сроки твердения.

В зависимости от условий гидратации и объема содержащихся минералов, возможны следующие реакции гидратации [6]: гидратация елимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) - очень быстрая: в присутствии гипса ( $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ), этtringит ( $\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) образуется одновременно с гидроксидом алюминия ( $\text{A}\text{H}_3$ ), (4):

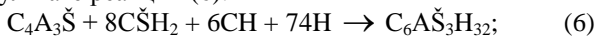


полученный при данной реакции этtringит, не вызывает вспучивания и определяет высокую раннюю прочность системы;

- если количество гипса в смеси уменьшается, то образуется две формы этtringита: Aft - тригидросульфоалюминат кальция ( $\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) [4]; Afm - моногидросульфоалюминат кальция ( $\text{C}_4\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_{12}$ ) [8], а также гидроксид алюминия ( $\text{A}\text{H}_3$ ), (5):

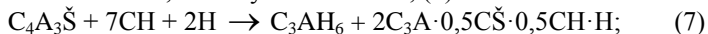


При достаточном количестве извести и гипса, образование этtringита проходит в результате реакции (6):

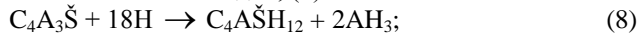


в результате данной реакции, полученный этtringит приводит к вспучиванию, что получило специальное применение при производстве самоупрагающих и безусадочных цементов.

При наличии извести, но отсутствии гипса, (7):



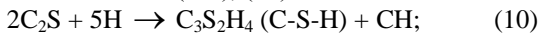
При реакции елимита только с водой, (8):



Четырехкальциевый алюмоферрит ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) также достаточно быстро гидратирует в присутствии гипса, (9):



Гидратация белита ( $\text{C}_2\text{S}$ ) начинается после гидратации елимита с образованием системы С-S-H и извести (СН), (10):

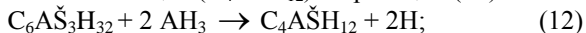


Если после полной гидратации елимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) и четырехкальциевого алюмоферрита ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), констатируют присутствие не прореагировавшего гипса ( $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ), то формирование этtringита ( $\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) будет проходить в результате реакции между гидроксидом алюминия ( $\text{A}\text{H}_3$ ),

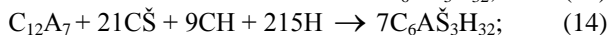
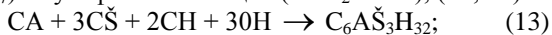
образовавшегося в результате гидратации елимита ( $C_4A_3\check{S}$ ), двуводным гипсом ( $C\check{S}H_2$ ) и гидроксидом кальция ( $CH$ ), образовавшихся в результате гидратации белита ( $C_2S$ ) (11):



В случае полного отсутствия гипса ( $C\check{S}H_2$ ) и наличия большого количества оксида алюминия ( $A$ ) в смеси, возможно, взаимодействие эттрингита ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ) и гидроксида алюминия ( $AH_3$ ) с образованием моногидросульфоалюмината кальция ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ) по реакции (12):



Формирование эттрингита также возможно при реакции алюминатов кальция ( $CA$  и  $C_{12}A_7$ ) с сульфатами кальция ( $C\check{S}H_2$  и  $C\check{S}$ ), (13, 14):



САЦ является одним из видов минеральных вяжущих, содержащих большое количество гипса [8]. С увеличением объема вводимого гипса, свойства САЦ меняются от быстросхватывающегося до безусадочного и самонапрягающего. Скорость гидратации елимита ( $C_4A_3\check{S}$ ), а также количество образовавшегося эттрингита ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ) значительно возрастают с увеличением объема гипса в смеси. Степень гидратации елимита ( $C_4A_3\check{S}$ ) при различных объемах вводимого гипса, а также зависимость объема, образовавшегося в процессе гидратации елимита, эттрингита показаны на рисунках 1, 2 [7].

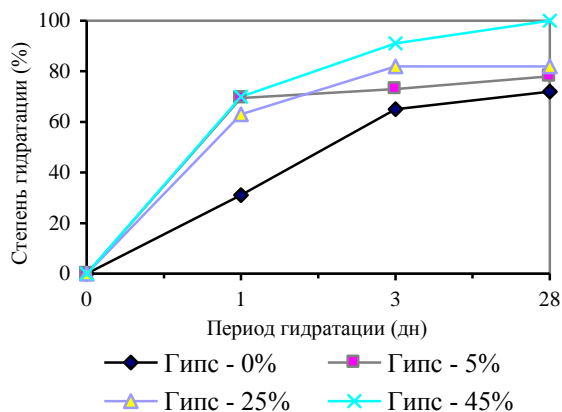


Рис. 1. Степень гидратации елимита ( $C_4A_3\check{S}$ ) в зависимости от объема вводимого в смесь САЦ гипса в периоды: 1, 3, 28 дней [8]

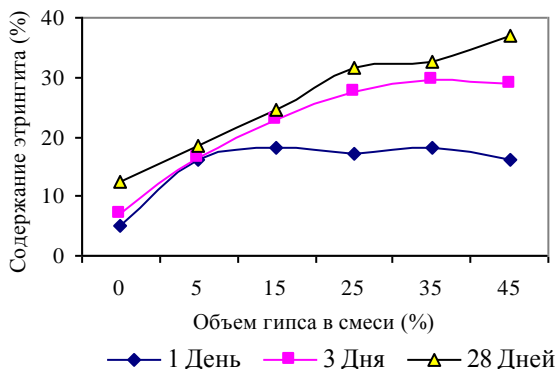


Рис. 2. Зависимость объема образовавшегося этtringита в результате гидратации елимита от количества вводимого гипса в период: 1, 3, 28 дней [8]

Быстрое твердение САЦ определяется мгновенным образованием этtringита, не вызывающего вспучивание, который развивается в форме достаточно широких кристаллов, заполняющих поры цементной матрицы. Данный минерал обеспечивает высокую начальную прочность САЦ и его быстрое схватывание. Небольшой срок схватывания является проблематичным при использовании САЦ на строительной площадке. Проведён ряд исследований по увеличению времени схватывания САЦ, за счёт введения оксидов цинка, ртути [8].

При **производстве САЦ** кроме природного сырья (бокситы, гипс или ангидрид, известняк), находят применение большое разнообразие отходов химической, металлургической и других отраслей промышленности (шлаки, фосфогипс, золы). Наиболее дорогим компонентом в составе САК являются бокситы. Однако существуют альтернативные источники данного сырья (отходы металлургии цветных металлов, пиритовые золы).

Производство САЦ относят к малоэнергоёмким и имеющим небольшое негативное влияние на состояние окружающей среды, по ряду причин:

1. Количество известняка, используемого при производстве САЦ, является значительно меньшим, чем для производства портландцемента, что значительно уменьшает температуру клинкерообразования ( $1250^{\circ}\text{C}$  – САЦ и  $1450^{\circ}\text{C}$  – ПЦ), понижает энергозатраты ( $3305$  кДж/кг – САЦ и  $3845$  кДж/кг – ПЦ), кроме того, объем выделяемого в процессе спекания и сгорания топлива, углекислого газа, значительно меньше, чем при производстве ПЦ;

2. Использование в качестве сырья различных промышленных отходов (фосфогипс вместо природного гипса) приводит к понижению температуры клинкерообразования, а также времени спекания (1000 - 1100°C, 30 – 90 минут – при использовании фосфогипса и 1350°C, 3 часа – при использовании природного гипса);

3. Энергозатраты при помоле САЦ также меньше, чем при помоле ПЦ, что объясняется небольшим количеством известняка в спеке (45-50 кВтч/т – ПЦ и 20-30 кВтч/т – САЦ).

**Выводы и результаты**, достигнутые в изучении и успешном применении САЦ, обратили внимание многих строительных организаций в различных странах мира. Ведь по-прежнему, разработка новейших строительных материалов, конструкций, а также малоэнергоемких и экономически эффективных технологий является одним из приоритетов в политике любого развитого государства. САЦ обладают рядом замечательных свойств, что позволило их использовать в гражданском и промышленном строительстве, при возведении сооружений в агрессивных условиях, а также при отрицательных температурах. На основе САЦ изготавливают следующие конструкции [10, 11]: преднапряженные железобетонные элементы малых, средних и больших размеров, высокопрочные сваи, колонны, преднапряженные трубы, а также элементы архитектуры. Тампонажные бетоны и растворы на основе САЦ характеризуются быстрым твердением и высокой начальной прочностью. САЦ получил применение при возведении массивных конструкций, где несмотря на высокое тепловыделение, трещинообразование не было зафиксировано, в результате строгого контроля над процессом гидратации. САЦ применяют и в качестве вспучивающей добавки при строительстве водозащитных сооружений и термических швов. Широкий спектр новых строительных материалов может быть разработан на основе САЦ: высокопрочные и быстротвердеющие бетоны, самонивелирующиеся и литые бетоны и растворы, композитные и огнеупорные материалы, новые вяжущие на основе смесей САЦ и промышленных отходов [11]. Сейчас можно говорить о трех направлениях в развитии САЦ [9-11]:

1) Развитие, оптимизация и усовершенствование технологии производства и техники применения новых вяжущих на основе САЦ, а также расширение области их применения;

2) Разработка новых смесей на основе САЦ и ПЦ, при применении также других специальных добавок для производства специальных строительных материалов, изделий и конструкций;

3) Использование САЦ в качестве компенсирующей усадку бетона на основе ПЦ специальной добавки.

## Summary

The article outlines the main issues dealing with the opportunities of production of sulfoaluminate cements. Chemical and mineralogical composition of sulfoaluminate clinker is shown, the main stages of clinker and sulfoaluminate cement hydration are described, classification of sulfoaluminate cements and special additives, depending on the application area, is considered.

## *Литература*

1. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные минеральные вяжущие материалы // Москва, Инфа – Инженерия, 2011. – 541 с.
2. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
3. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
4. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. – М.: ИПЦ, – 2007. – 301 с.
5. Wang Y. M. and Su M. Z. The third cement series in China. // 3<sup>rd</sup> BISCC. – 1993. – P. 36-40.
6. Odler Ivan. Expansive cements. Type K expansive cement. // Special Inorganic Cements. – 2000. – P. 325-326.
7. Wang Lan and Glasser F. P. Hydration of calcium sulfoaluminate cements. // Advances in Cement Research. – 1996. – Vol. 8 - № 31, July. – P. 127-134.
8. Sharp J. H., Lawrence C. D. and Yang R. Calcium sulfoaluminate cements – low energy cements, special cements or what? // Advances in Cement Research. – 1999. – Vol. 11 - № 1, Jan. – P. 3-13.
9. Liang Zhang, Muzhen Su and Yanmou Wang. Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China. // Advances in Cement Research. – 1999. – Vol. 11 - № 1, Jan. – P. 15-21.
10. Brown A. DR. Application of calcium sulfoaluminate cements in the 21<sup>st</sup> century. // Calcium sulfoaluminate Cements. – 2000. - P. 1773-1783.
11. Pera J., Ambrose J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. // Cement and Concrete Research. – 2004. - № 34. – P. 671-676.