

На правах рукописи



**ПОНОМАРЕНКО** Александр Анатольевич

**ТЕХНОЛОГИЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ  
ФТОРАНГИДРИТА В СОСТАВЕ ЦЕМЕНТОВ  
ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре материаловедения в строительстве  
Федерального государственного автономного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Капустин Федор Леонидович**

Официальные оппоненты: **Гаркави Михаил Саулович,**  
доктор технических наук, профессор,  
ЗАО «Урал-Омега», заместитель главного  
инженера по науке;

**Крамар Людмила Яковлевна,**  
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО  
«Южно-Уральский государственный университет»  
(национальный исследовательский университет),  
профессор кафедры строительных материалов

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»

Защита состоится 21 апреля 2015 г. в 15<sup>00</sup> ч на заседании диссертацион-  
ного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный уни-  
верситет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002,  
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ  
ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н. Ельцина» <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ямщиков Леонид Федорович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Стратегией развития промышленности строительных материалов на период до 2020 г. предусмотрено увеличение производства цемента до 98 млн. т, что потребует не только разработки новых месторождений природного сырья, но и более широкого использования техногенных продуктов промышленности. Практически на всех отечественных цементных заводах для регулирования сроков схватывания цемента применяется природный гипсовый или гипсоангидритовый камень (ГАК), запасы и качество которых снижаются. Кроме того, в некоторых регионах месторождения гипсового камня отсутствуют, а его разработка, подготовка и транспортирование до цементных заводов требует значительных затрат.

Результаты исследований ОАО НИУИФ, ОАО ВАМИ и др., а также производственный опыт ОАО «Ульяновскцемент» и ОАО «Вольскцемент» показывают, что для регулирования схватывания цементов общестроительного назначения могут быть использованы так называемые техногипсы, являющиеся побочными продуктами химической промышленности. На предприятиях по производству фтороводорода ежегодно образуется до 350 тыс. т фторангидрита (ФА), который складывается на отвальные поля, загрязняя окружающую природную среду. Различная дисперсность и влажность, отсутствие двуводного гипса, наличие свободной серной кислоты и активного фтора сдерживают применение ФА в качестве сульфатсодержащей добавки в составе цемента. Поэтому для улучшения технологических свойств и увеличения использования ФА при производстве цемента необходимо его кондиционирование.

Разработка энергосберегающей технологии кондиционирования ФА, обеспечивающей использование его для регулирования схватывания общестроительных цементов, является актуальной.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом фундаментальных исследований УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина в рамках темы «Исследование физико-химических и технологических основ формирования конструкционных огнеупорных и строительных материалов с заданными свойствами».

**Объект исследования** – фторангидрит – крупнотоннажный твердый отход, образующийся при получении фтороводорода на ОАО «Полевской криолитовый завод» (ОАО ПКЗ).

**Предмет исследования** – физико-химические закономерности кондиционирования и влияние ФА на физико-механические свойства портландцемента и бетона.

**Цель работы** – разработка физико-химических и технологических основ энергосберегающей технологии кондиционирования ФА, обеспечивающей его использование в производстве общестроительных цементов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- определить состав и свойства ФА;

- изучить физико-химические закономерности влияния минеральных добавок на кинетику нейтрализации и свойства ФА;

- разработать технологию кондиционирования ФА и определить свойства гранулированного гипсоангидрита (ГГА);

- исследовать влияние ГГА на физико-механические свойства портландцемента и тяжелого бетона на его основе;

- провести опытно-промышленную апробацию разработанной технологии кондиционирования ФА и применения ГГА в общестроительных цементах.

### **Научная новизна работы:**

1. Установлены физико-химические и технологические закономерности влияния состава, количества и способов введения минеральных добавок на кинетику нейтрализации серной кислоты и физико-механические свойства ФА. Показано, что скорость химической реакции и полнота нейтрализации серной кислоты в ФА определяются его дисперсностью, коэффициентом качества добавок и энтальпией образования минералов, а образующиеся новые соединения являются центрами кристаллизации двухводного гипса при твердении ФА. Показано, что сталерафинировочный и феррохромовый саморассыпающиеся шлаки, имеющие коэффициент качества 2,51 и 4,76 и введенные в количестве 12,3 и 13,4 % соответственно нейтрализуют до 99,1 % серной кислоты в ФА по сравнению с основной и кислой золами-уноса, а также микрокальцитом, взятые в количестве 24,8, 5,0 и 6,1 % соответственно.

2. Установлено, что при взаимодействии дисперсных (менее 80 мкм) минеральных добавок с ФА, введенными в стехиометрическом количестве по отношению к серной кислоте, процесс ее нейтрализации является двухстадийным и протекает в смешанной кинетической и диффузионной областях, причем скорость нейтрализации в диффузионной области, равная 0,194–1,675 мин<sup>-1</sup>, выше, чем в кинетической (0,00321–0,02100 мин<sup>-1</sup>).

3. Исследованиями установлен механизм нейтрализации серной кислоты при опудривании гранулированного ФА сталерафинировочным шлаком и рассчитаны коэффициенты массопереноса кислоты ( $3,28 \cdot 10^{-4}$ – $3,2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с), зависящие от температуры, величины и характера пористости гранул.

4. Предложен механизм упрочнения цементного камня, содержащего ГГА, заключающийся в протонировании поверхности клинкерных минералов ионами СаОН<sup>+</sup> и Н<sup>+</sup>, образующимися в результате гидролиза ангидрита и взаимодействии их с электроотрицательными атомами кислорода силикатов и алюминатов кальция.

**Практическая ценность работы** заключается в том, что на основании результатов проведенных исследований и выявленных закономерностей разработана энерго-сберегающая технология кондиционирования ФА. Разработан технологический регламент промышленного производства и выпущена опытная партия экологически безопасного ГГА из ФА.

Использование ГГА в качестве регулятора схватывания обеспечивает общестроительным цементам снижение водоотделения и повышение прочности в поздние сроки твердения, а тяжелым бетонам – увеличение морозостойкости по сравнению с цементами, содержащими природный ГАК.

Разработаны рекомендации по атмосферному экологически безопасному складированию ГГА, полученного кондиционированием ФА, на открытых площадках криолитовых и цементных заводов.

Материалы работы используются в процессе преподавания студентам дисциплин «Экология производства строительных материалов и изделий», «Техногенные отходы в производстве строительных материалов», а также дипломном проектировании по специальности 270106 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций».

#### **Автор защищает:**

- закономерности влияния состава, количества и способов введения минеральных добавок на кинетику нейтрализации серной кислоты и физико-механические свойства ФА различного зернового состава;

- разработанную энергосберегающую технологию кондиционирования ФА с получением ГГА;

- физико-механические свойства портландцемента с добавкой ГГА и тяжелого бетона на его основе;

- результаты опытно-промышленного апробирования технологии кондиционирования ФА и использования полученного ГГА в составе цементов общестроительного назначения.

#### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции «Химия и химическая технология» (г. Екатеринбург, 2006), IV Международной научно-практической конференции «Составляющие научно-технического прогресса» (г. Тамбов, 2008), VIII Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов» (г. Екатеринбург, 2008), XI Международном конгрессе по химии и технологии цемента (г. Москва, 2009), III Международной конференции «Система управления экологической безопасностью» (г. Екатеринбург, 2009), XVI Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники (г. Екатеринбург, 2009), Всероссийской научно-практической конференции «Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития» (г. Челябинск, 2010), Всероссийской научно-практической конференции «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» (г. Екатеринбург, 2010), Международном конгрессе «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов утилизации техногенных образований» (г. Екате-

ринбург, 2012), VI Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» (г. Пермь, 2012), I Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» (г. Екатеринбург, 2012).

По результатам конкурса научно-исследовательских работ в сфере экологии и ресурсосбережения в Свердловской области в 2010 г., II Международного семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей (г. Москва, 2011), конкурса научных исследований молодых ученых УрФУ в 2012 г. получены дипломы первой степени.

**Публикации.** Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в 14 научных работах, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, получен патент РФ № 2440940 на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 183 наименований и 5 приложений. Работа изложена на 168 страницах, включая 46 рисунков и 34 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** рассмотрены состав, свойства и причины, сдерживающие применение ФА при производстве минеральных вяжущих материалов. Изложены физико-химические основы и предложена классификация способов нейтрализации ФА, обеспечивающие соответствие его состава и свойств требованиям к гипсосодержащим материалам для производства цемента. Анализ известных технологий кондиционирования ФА показал, что ни одна из них не является энергосберегающей. Кроме того, не изучено влияние кондиционированного ФА на физико-механические свойства портландцемента и тяжелого бетона на его основе.

На основании результатов проведенного анализа выдвинута гипотеза о возможности получения гранулированного гипсоангидрита, предназначенного для регулирования схватывания цементов, путем использования научно-обоснованных технологических приемов нейтрализации серной кислоты ФА, а также сформулированы цель и задачи исследований.

Во **второй главе** представлены методики исследования и характеристика сырьевых материалов, использованных в работе. Химический состав, физические свойства материалов, физико-механические свойства цементов и тяжелых бетонов, а также количество несвязанного сульфата кальция в цементном камне определяли по стандартным методикам, удельную поверхность порошков – методом низкотемпературной абсорбции азота на приборе Sorpty 1750 и фотоседиментографе СФ-2. Определение со-

держания серной кислоты в ФА основано на ее нейтрализации гидроксидом натрия в растворе этанола с индикатором – метиловым красным. Ион фтора определяли потенциометрическим методом. Кинетику твердения фторангидритового камня изучали на брикетах с высотой и диаметром 40 мм.

Рентгенофазовый анализ материалов проводили на установке ДРОН-1, дифференциально-термический анализ – приборе Q-1500 фирмы «МОМ», электронно-микроскопические исследования – растровом электронном микроскопе JSM 6490. Макроструктуру ФА изучали при помощи бинокулярного микроскопа Levenhuk 2ST.

ФА ОАО ПКЗ на выходе из печи имеет температуру 200–250 °С, размер зерен 1–60 мм с пористостью 15,7–28,1 %, содержит в основном  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>, 3–6 % свободной серной кислоты, 1–3 % CaF<sub>2</sub> и следы активного фтора в виде фторсульфоновой кислоты и фторсульфоната кальция. Исходный ФА по зерновому составу и содержанию двухводного гипса не удовлетворяет требованиям ГОСТ 4013–82 и, поэтому, не может быть использован в производстве портландцемента.

Для нейтрализации ФА использовали микрокальцит МК-100 ОАО «Полевской мраморный карьер» с удельной поверхностью 250 м<sup>2</sup>/кг; шлак сталерафинировочный ОАО «Северский трубный завод» и феррохромовый ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат», которые имеют коэффициент качества 4,76 и 2,51 соответственно, удельную поверхность равную 260–280 м<sup>2</sup>/кг, содержат в основном  $\gamma$ - и  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, стекловидную фазу; основную и кислую золы-уноса ТЭЦ-6 ОАО «Иркутскэнерго» и Рефтинской ГРЭС коэффициент качества и удельная поверхность которых равны 1,54 и 0,42; 300 и 320 м<sup>2</sup>/кг соответственно. Основная зола, кроме стеклофазы, содержит  $\beta$ -C<sub>2</sub>S и свободный CaO, кислая зола – муллит и кварц.

Количество минеральных добавок, взятых для нейтрализации серной кислоты в ФА, на основании стехиометрических расчетов с использованием аппарата классической термодинамики и специализированных компьютерных программ составило 5–30 %.

Для помола цемента применяли портландцементный клинкер ЗАО «Невьянский цементник», шлак доменный гранулированный ОАО «Мечел» 2 сорта в количестве 15 %, гипсоангидритовый камень ОАО «Ергач» 2 сорта и ФА ОАО «Галополлимер»; приготовления бетонов – песок природный кварцевый с модулем крупности 2,9, щебень гранитный, имеющий фракции 5–20 мм 2 группы и марки по дробимости 800. Расчет состава и определение физико-механических свойств тяжелого бетона проводили по стандартным методикам.

В **третьей главе** содержатся результаты исследований влияния минеральных добавок на кинетику нейтрализации и свойства ФА. Установлено, что при совместном помоле ФА с металлургическими шлаками и основной золой, введенных в стехиометрических количествах по отношению к серной кислоте, обеспечиваются высокие скорости измельчения и нейтрализации серной кислоты ФА (таблица 1), которые рассчитывали по уравнениям Г.С. Ходакова (1) и Б.В. Ерофеева (2):

$$R_{\tau} = R_0 e^{-k_1 \tau^m}, \quad (1)$$

где  $R_0$  и  $R_{\tau}$  – содержание фракции менее 80 мкм в исходном ФА и через время  $\tau$  соответственно, %;  $k_1$  – константа скорости измельчения,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $\tau$  – время измельчения ФА, мин;  $m$  – степенной коэффициент.

$$\alpha = 1 - e^{-k_2 \tau^n}, \quad (2)$$

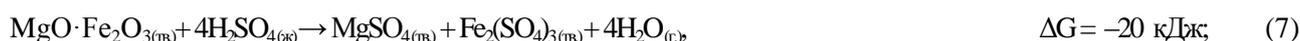
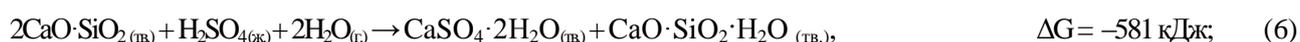
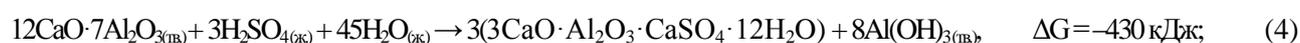
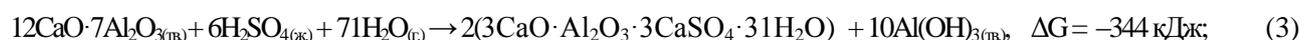
где  $\alpha$  – степень нейтрализации кислоты;  $k_2$  – константа скорости реакции нейтрализации,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $\tau$  – время измельчения, мин;  $n$  – кинетический параметр процесса.

Таблица 1 – Влияние стехиометрического количества минеральных добавок на скорость измельчения ФА и нейтрализации серной кислоты

Добавка	Количество, %	$d_{\text{ср}}$ , мкм	$k_1$ , $\text{мин}^{-1}$	$k_2$ , $\text{мин}^{-1}$	$n$	$\alpha$ , %
Шлак сталерафинировочный	12,3	2,280	0,344	$\frac{0,021}{1,675}$	$\frac{1,619}{0,091}$	92,0
Шлак феррохромовый	13,4	2,811	0,279	$\frac{0,018}{0,852}$	$\frac{1,466}{0,096}$	73,4
Микрокальцит	6,1	9,090	0,075	$\frac{5,23 \cdot 10^{-3}}{0,272}$	$\frac{1,089}{0,121}$	41,0
Зола-уноса основная	24,8	6,590	0,119	$\frac{0,012}{0,633}$	$\frac{1,246}{0,149}$	71,8
Зола-уноса кислая	5,0	14,38	0,048	$\frac{3,21 \cdot 10^{-3}}{0,194}$	$\frac{1,164}{0,195}$	39,3

*Примечание* – над чертой – значения в кинетической области; под чертой – значения в диффузионной области.

Как видно, из таблицы, сталерафинировочный шлак обеспечивает высокую скорость измельчения и является наиболее эффективной добавкой для нейтрализации серной кислоты ФА, так как содержит химически активные минералы  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (43,2 %) и  $\text{C}_2\text{S}$  (31,5 %), энергия взаимодействия которых согласно проведенным термодинамическим расчетам реакций на 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет:



Более низкие скорость измельчения ФА и степень нейтрализации серной кислоты при использовании феррохромового шлака связаны с тем, что он в основном содержит трудно размалываемый минерал  $\text{C}_2\text{S}$  (более 85 %), а химически активный и легко размалываемый  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  в нем отсутствует. Основная зола и микрокальцит обла-

дают низкой нейтрализующей способностью, поскольку количество химически активного минерала  $C_2S$  в золе примерно в 2–3 раза меньше, чем в саморассыпающихся металлургических шлаках, а поверхность частиц свободного  $CaO$  в золе покрыта стекловидной фазой, ограничивающей доступ кислоты в зону реакции. Кроме того, взаимодействие серной кислоты с минералами  $MgO \cdot Fe_2O_3$ ,  $MgO$  основной золы и карбонатом кальция в микрокальците термодинамически менее вероятно по сравнению с кальцийсодержащими минералами металлургических шлаков.

Кристаллическая фаза кислой золы, представленная муллитом и кварцем, не вступает в реакцию с серной кислотой. Однако стеклофаза, вероятно, подвергается незначительной сернокислотной коррозии, в результате чего возможна только частичная нейтрализация ФА.

При недостатке или избытке минеральных добавок относительно стехиометрически необходимого количества константы скорости измельчения ФА и нейтрализации серной кислоты снижаются, так как распределение энергии удара мелющих тел и взаимодействие минеральных частиц с серной кислотой носят вероятностный характер.

Установлено, что ФА, измельченный совместно со сталерафинировочным шлаком содержит двухводный гипс ( $d = 7,63$ ;  $4,29 \text{ \AA}^\circ$ ) и гидросульфат алюмината кальция ( $d = 5,63$ ;  $2,61 \text{ \AA}^\circ$ ) (рисунок 1). Это подтверждает термодинамическую возможность протекания реакций (3)–(6). Поскольку в ФА после помола и нейтрализации серной кислоты еще остается непрореагировавший минерал, на что указывают сильные линии с  $d = 4,90$  и  $2,54 \text{ \AA}^\circ$ , то образование двухводного гипса возможно как по реакции (5), так и по реакции (6), которая по величине энергии Гиббса более вероятна. При этом количество  $CaF_2$  в измельченном ФА увеличилось с 2,3 до 3,4 %, что свидетельствует о нейтрализации следов активного фтора.

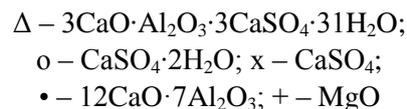
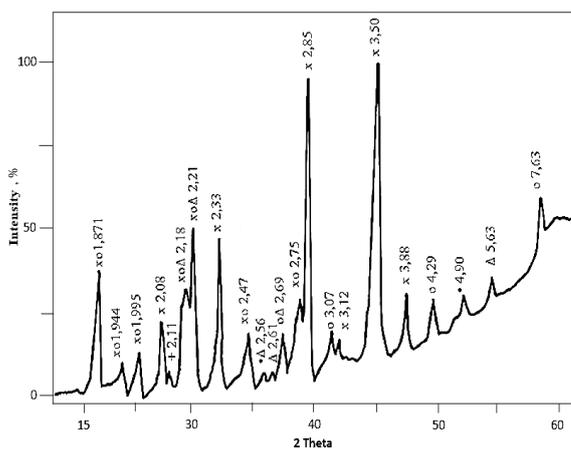


Рисунок 1 – Рентгенограмма смеси фторангидрита со шлаком

На основе анализа полученных результатов предложен двухстадийный механизм нейтрализации серной кислоты в ФА. На первой стадии в результате гидродинамического удара при помоле ФА серная кислота, находящаяся в порах, выдавливается на поверхность минеральных частиц. Процесс нейтрализации  $H_2SO_4$  протекает в кинетической области (параметр  $n > 1$ , таблица 1) с низкой скоростью и определяется приростом удельной поверхности материала (скоростью измельчения).

На второй стадии процесс нейтрализации из кинетической области переходит в диффузионную (параметр  $n < 1$ ), где за счет механического истирания частиц с их поверхности удаляется слой продуктов реакции, открывается доступ серной кислоты к внутренней поверхности минеральных добавок и скорость реакции нейтрализации

увеличивается. В результате постоянного обновления реакционной поверхности выход продуктов реакции возрастает, а скорость нейтрализации серной кислоты в ФА в диффузионной области оказывается выше, чем в кинетической, и поэтому удельная поверхность молотого ФА повышается до 450 м<sup>2</sup>/кг.

При гранулировании измельченного ФА формируются изометричные гранулы с низкой прочностью и содержанием CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, не соответствующим требованиям стандарта для использования их в производстве портландцемента, что связано с недостатком влаги для протекания процессов гидратации и твердения ФА, вызванным высокой дисперсностью и водопотребностью продуктов нейтрализации, их нестабильностью и способностью к самопроизвольной перекристаллизации. Следовательно, для ускорения твердения ФА и повышения количества CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O процесс нейтрализации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> необходимо осуществлять таким образом, чтобы образовывались устойчивые продукты, способные выступать в качестве центров кристаллизации CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Путем вычисления вероятности образования равновесного зародыша

$$P = C \exp \left[ - \frac{16\pi\sigma^3 M^3 N_A}{3R^3 T^3 \ln^2 \left( \frac{c}{c_\infty} \right) \rho^2} \right], \quad (10)$$

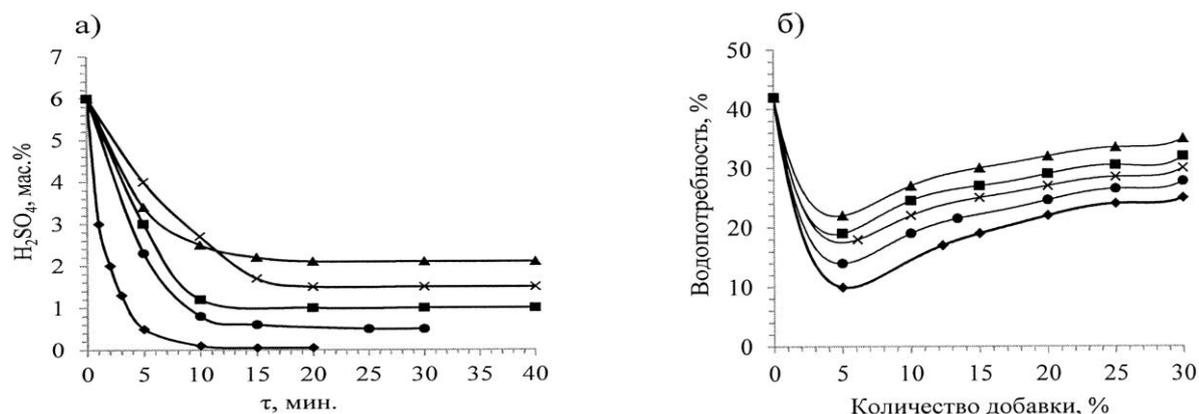
$$\ln \frac{c}{c_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r_k}, \quad (11)$$

где  $C$  – константа;  $\sigma$  – удельная межфазная энергия;  $M$  – молярная масса;  $N_A$  – число Авогадро;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $c$  – растворимость мелких кристаллов;  $c_\infty$  – растворимость крупных кристаллов;  $\rho$  – плотность твердой фазы;  $r_k$  – критический радиус зародыша.

сделан вывод, что получение устойчивых центров кристаллизации двуводного гипса при гидратации и твердении ФА возможно при условии, если поверхность границ фаз велика, а размер частиц образующихся продуктов нейтрализации серной кислоты достигает предельного значения, при котором обеспечивается эффективная кристаллизация CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Этим условиям удовлетворяет измельчение кислого ФА (до фракции менее 1,25 мм), взятого на выходе из печи, с последующим смешиванием с минеральными добавками и водой. На рисунке 2 представлено влияние количества минеральных добавок на водопотребность ФА и кинетику нейтрализации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

При смешивании предварительно измельченного ФА с минеральной добавкой скорость нейтрализации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> существенно возрастает (по сравнению с совместным помолом), а изменение его водопотребности указывает на различный характер протекания процессов гидратации ангидрита и нейтрализации кислоты. При этом количество CaF<sub>2</sub> в ФА составило 3,2 %.

Установлено, что чем выше скорость нейтрализации серной кислоты, тем быстрее схватывается и твердеет ФА. Это свидетельствует о различной скорости образования зародышей двуводного гипса. Из всех исследованных минеральных добавок только сталерафинировочный шлак обеспечивает наименьшую водопотребность ФА,



▲ – 5,0 % зола кислая; ● – 13,4 % шлак феррохромовый; ■ – 24,8 % зола основная; x – 6,1 % микрокальцит; ◆ – 12,3 % шлак сталерафинировочный  
 Рисунок 2 – Влияние количества минеральных добавок на кинетику нейтрализации серной кислоты (а) и водопотребность (б) ФА

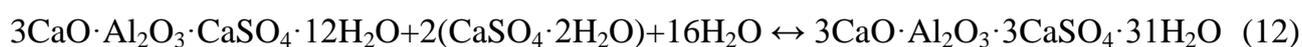
Таблица 2 – Влияние стехиометрического количества минеральных добавок на схватывание и кинетику твердения ФА

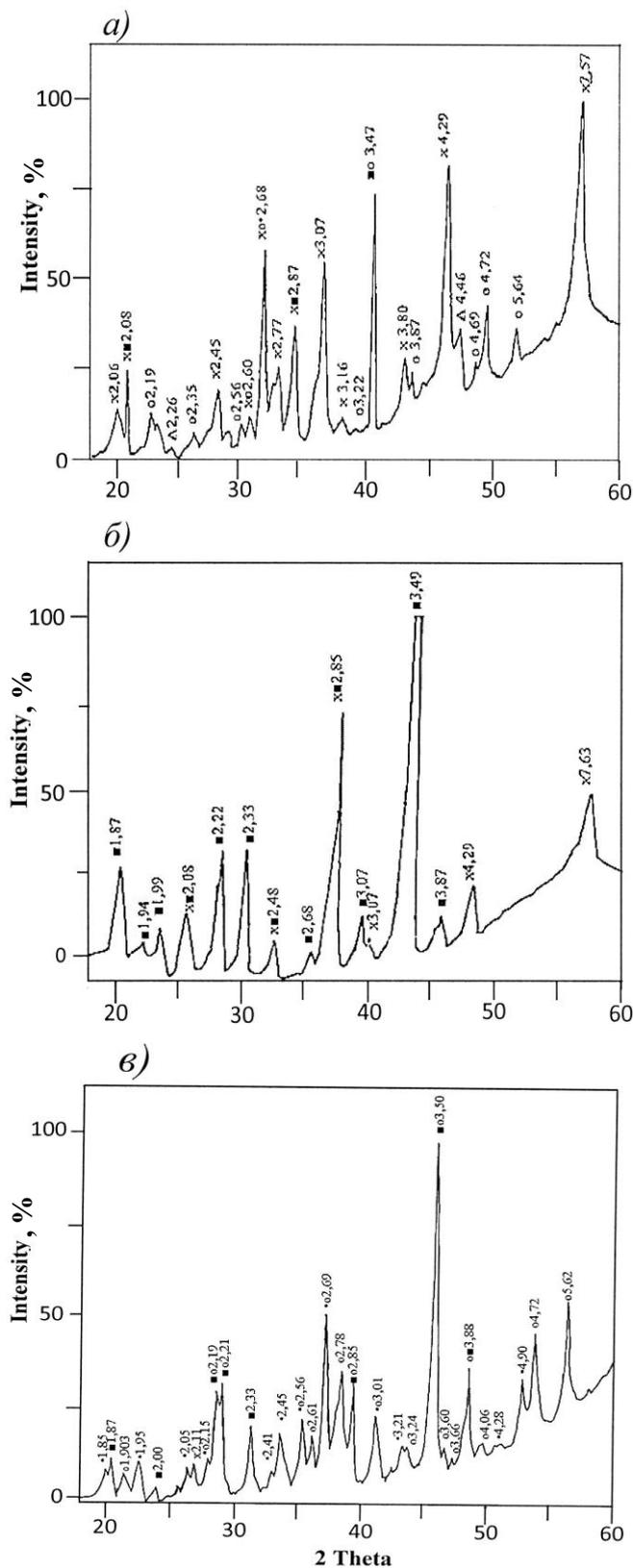
Добавка	Количество, %	Сроки схватывания, мин		α, %	Содержание CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, % и предел прочности при сжатии в возрасте, сут, МПа		
		начало	конец		1	3	7
Шлак сталерафинировочный	12,30	20	30	99,1	<u>35,9</u> 6,0	<u>47,8</u> 11,0	<u>57,3</u> 16,5
Шлак феррохромовый	13,40	35	60	91,8	<u>19,1</u> 0	<u>26,3</u> 1,5	<u>31,1</u> 3,0
Микрокальцит	6,12	70	145	75,4	<u>8,1</u> 2,2	<u>15,1</u> 5,3	<u>21,1</u> 7,5
Зола основная	24,80	60	80	81,9	<u>14,3</u> 1,9	<u>25,0</u> 4,7	<u>28,9</u> 6,5
Зола кислая	5,00	90	120	65,5	<u>18,0</u> 0	<u>26,3</u> 2,6	<u>29,8</u> 5,0

*Примечание* – над чертой содержание CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; под чертой – предел прочности на сжатие.

наибольшую степень нейтрализации серной кислоты, короткие сроки схватывания и содержание двухводного гипса более 35 % уже в возрасте одних суток (таблица 2), что соответствует требованиям ГОСТ, предъявляемых к гипсовому сырью для помола портландцемента.

Интенсификация схватывания и твердения ФА при введении сталерафинировочного шлака связана с образованием моно- и трехсульфатной форм гидроалюмината кальция ( $d = 4,46; 2,26$  и  $5,64; 4,72 \text{ \AA}$  соответственно), которые выступают в качестве центров кристаллизации CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (рисунок 3, а). Образующийся при этом двухводный гипс может вступать в обратимую реакцию с моногидросульфалюминатом кальция, которая описывается уравнением



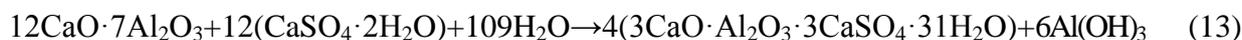


x –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; ■ –  $\text{CaSO}_4$ ;  
 • –  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
 o –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ;  
 Δ –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 3 – Рентгенограмма нейтрализованного ФА при стехиометрическом количестве сталерафинировочного шлака (а), его недостатке (б) и избытке (в)

В процессе твердения ФА концентрация двухводного гипса увеличивается и химическое равновесие реакции смещается вправо, что обеспечивает устойчивость трехсульфатной формы. Вследствие того что образование трехсульфатной формы происходит в момент формирования кристаллического каркаса разупрочнения гипсошлакового камня не происходит и, наоборот, его прочность возрастает, а структура уплотняется, что позволяет транспортировать и хранить ФА на открытых площадках криолитовых и цементных заводов без разрушения. При недостатке сталерафинировочного шлака от стехиометрического количества для нейтрализации серной кислоты в ФА, образование соединений  $\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{31}$  и  $3\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$  затруднено, так как они являются неустойчивыми в кислой среде, а  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в этих условиях является устойчивым соединением (рисунок 3, б), но образуется в меньшем количестве, чем требует ГОСТ. При избытке шлака образующийся двухводный гипс быстро растворяется, так как переходит в гидросульфат алюмината кальция (рисунок 3, в)

по реакции (13), что вызывает разрушение фторангидритового камня при хранении на открытом воздухе вследствие увеличения объема



При опудривании ФА сталерафинировочным шлаком, взятым в стехиометрическом количестве, в течение 60 мин установлено, что в ФА фракции 1–20 мм активно протекает массоперенос серной кислоты из центра гранул по открытым порам на поверхность. Коэффициенты массопереноса, вычисленные по уравнению

$$\alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{r_0^2} \tau\right), \quad (14)$$

где  $\alpha$  – степень нейтрализации серной кислоты;  $D$  – коэффициент массопереноса серной кислоты;  $n$  – ряд целых чисел;  $r_0$  – радиус гранулы ФА;  $\tau$  – время опудривания;  $Vt$  – критерий гомохронности Фурье.

составили  $3,28 \cdot 10^{-4}$ – $3,93 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. Механизм массопереноса серной кислоты заключается в термодиффузии, обусловленной разницей температур на холодном и горячем концах капилляра, заполненного серной кислотой, а движущей силой процесса является величина температурного коэффициента поверхностного натяжения ( $ds/dT$ ). При постепенном увлажнении фторангидритовых гранул с температурой 220 °С создается внутренний температурный градиент, так как температура поверхности становится меньше температуры в центре гранулы и серная кислота перемещается в направлении теплового потока, т. е. на поверхность гранулы, где она взаимодействует с водяным паром, вызывая снижение плотности и увеличение поверхностного натяжения кислоты и тем самым способствует возрастанию капиллярного давления, вытягивающее кислоту из нижележащих слоев на поверхность.

В крупной фракции ФА (20–60 мм) перенос серной кислоты затруднен из-за высокой закрытой пористости и низкого капиллярного давления, поскольку скорость капиллярной пропитки убывает с высотой подъема, уравниваясь гидростатическим давлением. В соответствии с уравнением капиллярной пропитки

$$l^2 = k\tau, \quad (15)$$

где  $l$  – глубина пропитки капилляра кислотой;  $k$  – константа пропитки;  $\tau$  – время,

в некоторый момент времени  $\tau$ , достигнув некоторого значения глубины пропитки, миграция серной кислоты по капилляру прекратится. Коэффициент массопереноса в этом случае уменьшается с  $3,28 \cdot 10^{-4}$  до  $(2,4–3,9) \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Исходя из этого было принято, что наибольший размер гранул ФА должен составлять менее 20 мм. Степень нейтрализации серной кислоты при этом изменяется от 51,6 до 64,3 %, а количество образовавшегося двухводного гипса возрастает с 15,23 до 26,36 %. При твердении опудренных шлаком фторангидритовых гранул в течение 12 ч в воздушно-влажных условиях эти показатели увеличиваются соответственно до 91,0–95,0 и 31,3–45,0 %, а предел прочности при сжатии гранул возрастает до 65–80 Н/гранула.

Количество СаF<sub>2</sub> в ФА после опудривания сталерафинировочным шлаком увеличилось с 1,22 до 3,1 %.

Петрографическими исследованиями, установлено, что на поверхности фторангидритовой гранулы образуется гидратированная шлаковая оболочка (рисунок 4), которая включает крупные участки аморфной гидросиликатной фазы, окруженные мелкими зародышевыми кристаллогидратами, а поры гранул заполнены рыхлым веществом, предположительно двухводным гипсом, образовавшимся при гидролизе  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$  и  $\gamma\text{-CaSO}_4$ . Область контакта оболочки с гранулой ФА включает плотно упакованные таблитчатые кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , эпитактически связанные с игольчатыми кристаллами  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  и ромбоэдрическими кристаллами  $\text{CaSO}_4$  (рисунок 5), наличие которых подтверждается результатами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

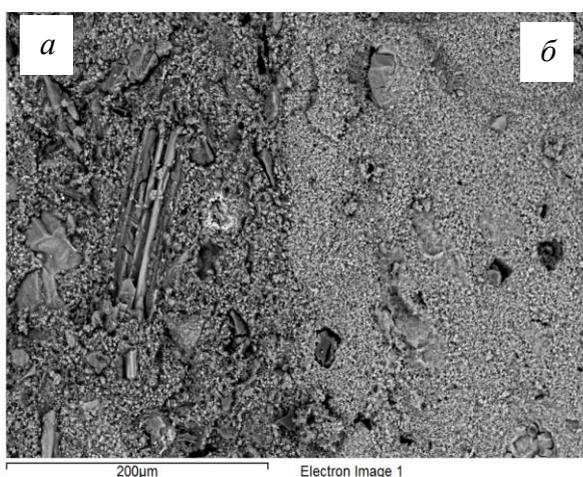
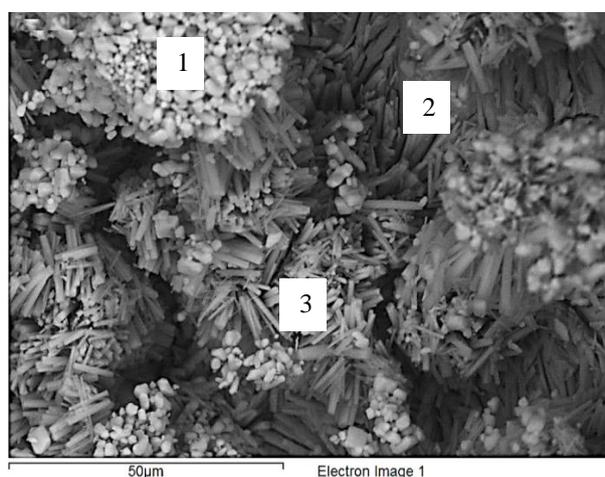


Рисунок 4 – Макроструктура гидратированной шлаковой оболочки (а) и фторангидритовой гранулы (б)



1 –  $\text{CaSO}_4$ ; 2 –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
3 –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$   
Рисунок 5 – Микроструктура области контакта шлаковой оболочки с поверхностью фторангидритовой гранулы

Такая структура обеспечивает высокую адгезию шлаковой оболочки к поверхности фторангидритовой гранулы и придает ей повышенную прочность и водостойкость, защищая от внешних факторов. При опудривании фторангидрита феррохромовым шлаком, золой-уноса и микрокальцитом гранулы имели низкую прочность и водостойкость для транспортирования и хранения ФА на открытых площадках криолитовых и цементных заводов, что объясняется образованием термодинамически неустойчивых продуктов нейтрализации, а непрореагировавшая серная кислота препятствует гидратации и твердению ангидрита, в результате чего содержание  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составляет менее 30 %.

Сравнение трех исследованных способов кондиционирования ФА показывает, что опудривание сталерафинировочным шлаком является самым эффективным, обеспечивает высокую степень нейтрализации серной кислоты, прочность гранул и количество двухводного гипса за более короткое время (таблица 3), что интенсифицирует и

удешевляет технологию кондиционирования ФА. Исследованные физико-химические закономерности явились основанием для разработки энергосберегающей технологии кондиционирования ФА ОАО «Полевской криолитовый завод» с использованием саморассыпающегося сталерафинировочного шлака ОАО «Северский трубный завод».

Таблица 3 – Влияние способов введения сталерафинировочного шлака на свойства ФА ОАО «Полевской криолитовый завод»

Параметр		Совместный помол	Смешивание	Опудривание
Размер частиц фторангидрита, мм		менее 0,08	менее 1,25	1,25-20
Время нейтрализации, мин		80	20	60
Степень нейтрализации, %		92,1	99,1	95,0
Внешний вид и размер образцов кондиционированного ФА, мм		Гранула, 10-20	Брикет, 40x40	Гранула, не более 20
Количество $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (над чертой, %) и прочность образцов (под чертой) при твердении в течение, ч	12	<u>10,0-12,0</u> 2,1-2,3 Н	<u>32,1</u> 5,0 МПа	<u>31,3-45,0</u> 65-80 Н
	24	<u>18,0-22,0</u> 2,6-2,8 Н	<u>35,9</u> 5,0 МПа	<u>34,4-47,0</u> 78-85 Н
	72	<u>33,0-36,0</u> 3,7-4,1	<u>47,8</u> 11,0 МПа	<u>48,9-49,4</u> 91-93 Н

**Четвертая глава** посвящена разработке энергосберегающей технологии кондиционирования ФА с использованием саморассыпающегося сталерафинировочного шлака. Предложенная автором диссертации технология состоит из следующих основных стадий: дробление крупных кусков ФА, выходящего из печи, до размера не более 20 мм на валковой дробилке; смешивание в двухвальном смесителе дробленного ФА с частью шлака (6–7 %) и водой (16–17 %), подаваемой из отделения абсорбции фтороводорода; опудривание увлажненного материала в барабанном грануляторе, вращающемся со скоростью 4–8 об./мин, остальной частью шлака (4–5 %) с добавлением 7–8 % воды в течение 30–60 мин; сухая и мокрая очистка пылегазовой смеси.

Получаемый по разработанной технологии кондиционирования ФА гранулированный гипсоангидрит через 12 ч воздушно-влажного хранения характеризуется следующими свойствами:

- влажностью – 1,0–1,3 %;
- гранулометрическим составом: содержит не менее 95 % гранул фракции 5-20 мм;
- насыпная плотность – 1470–1590 кг/м<sup>3</sup>;
- химический состав, мас. %: 6,4-8,1  $\Delta m_{\text{прк}}$ ; 40,0–41,2 CaO; 48,0–50,2 SO<sub>3</sub>; 1,3–3,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,0–1,1 SiO<sub>2</sub>;
- количеством двуводного гипса – 30,6–40,1 % (1 сорт в пересчете на гипс);
- количеством свободных H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CaF<sub>2</sub> – 0,2–0,5 и 2,7-2,9 % соответственно;
- пределом прочности при сжатии (размер гранул 14–16 мм) – 65–75 Н/гранула;
- коэффициентом размягчения – 0,79–0,82.

Разработан технологический регламент на опытно-промышленное производство ГГА из ФА ОАО «Полевской криолитовый завод», выпущена опытная его партии на ООО «Центр энергосберегающих технологий».

Исследования экологических свойств ГГА в ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии по Свердловской области» показали его токсикологическую и радиологическую безопасность. При атмосферном хранении ГГА в слое высотой 0,3 м в течение июня (2009 г.), за который по данным ФГБУ «Уральское УГМС» выпало 69 мм осадков, а фактическая среднемесячная температура воздуха составляла +18,0 °С, установлено, что объем стоков, прошедший сквозь слой материала равен 4,05 % от общего объема выпавших осадков. Сточная жидкость имела *pH*, равный 6,4, т.е. для «бессточного хранения» ГГА на открытых площадках криолитовых и цементных заводов в осенне-весенний период с нормой осадков 400 мм высота его слоя должна составлять не менее 1,2 м.

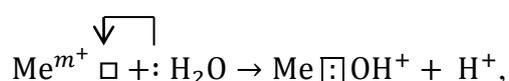
Установлено, что при атмосферном хранении в результате активного влагообмена в слое ГГА (миграция и испарение воды, диффузионные процессы, капиллярная пропитка) ускоряется гидратация ангидрита, что повышает количество двуводного гипса в ГГА с 32 до 60 %.

В **пятой главе** представлены результаты исследований влияния добавки ГГА на свойства портландцемента и тяжелого бетона на его основе. Установлено, что по химическим показателям цементы, содержащие ГГА, удовлетворяют требованиям ГОСТ 31108-2003. При равном количестве SO<sub>3</sub> содержание в цементе ГГА больше, чем ГАК и ФА ОАО «Галополимер», что позволяет уменьшить количество клинкера на 1,0–1,8 %. Портландцементы с ГГА имеют удельную поверхность и количество частиц размером менее 5 мкм на 3,6–5,3 и 2,0–2,5 % больше, чем у цемента с добавкой ГАК, что повышает их водопотребность на 1,0–2,6 %. Кроме того, добавка ГГА увеличивает начало схватывания и снижает водоотделение портландцемента, что обусловлено повышением седиментационной устойчивости цементного теста. Это объясняется замедленным образованием гидросульфоалюмината кальция из-за недостатка ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, так как согласно термодинамическим расчетам наиболее энергетически выгодным является взаимодействие трехкальциевого алюмината с полуводным гипсом ( $\Delta G_{298} = -281,65$  кДж/моль), а не ангидритом ( $\Delta G_{298} = -272,56$  кДж/моль) и двуводным гипсом ( $-264,26$  кДж/моль). Следовательно, сначала под воздействием щелочной среды жидкой фазы цементного теста возможна гидратация ангидрита до полуводного гипса, в результате чего ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> находятся в недостатке для реакции с C<sub>3</sub>A. Таким образом, на этой стадии поверхность трехкальциевого алюмината открыта для гидратации и не блокируется гидросульфоалюмината кальция, т. е. из-за первоочередного образования полуводного гипса снижается количество зародышей фазы этtringита, поэтому его кристаллизация затягивается во времени.

После того как весь ангидрит перейдет в полуводный гипс начинается реакция образования гидросульфоалюмината кальция.

Определение количества несвязанного сульфата кальция в процессе твердения портландцемента показало, что в раннем возрасте (до 3 сут) все цементы с ГГА содержат меньше несвязанного в гидросульфосолюминаты сульфата кальция. Это указывает на большую скорость реакции между  $C_3A$  и  $CaSO_4$ , интенсифицируемой образованием промежуточного полуводного гипса.

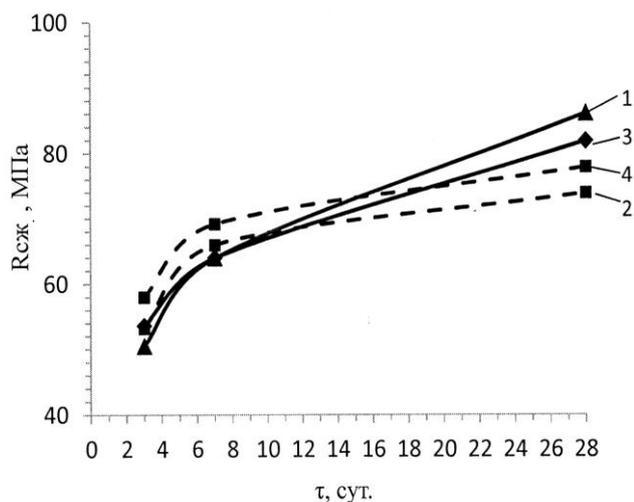
Прочность портландцемента ЦЕМ I с увеличением количества ГГА превосходит аналогичный показатель цемента с ГАК и ФА ОАО «Галополимер» как при нормальном твердении, так и после тепловлажностной обработки, что связано с повышением степени гидратации клинкерных минералов, заключающемся в протонировании их твердой поверхности ионами (протонами)  $H^+$  и  $CaOH^+$ , образующимися при гидролизе  $CaSO_4$  по схеме



где  $Me^{m+}$  – катион кальция;  $\square$  – вакантная орбиталь.

Таким образом, реализуется донорно-акцепторный механизм передачи неподеленной пары электронов кислорода из воды на свободную s-орбиталь катиона кальция ангидрита. Эти протоны характеризуются отсутствием внутренних электронных оболочек, очень малым размером и массой, высокой подвижностью и проникающей способностью в кристаллическую решетку клинкерных минералов.

Установлено, что добавка ГГА, замедляя незначительно твердение цементного камня в ранние сроки, повышает предел прочности при сжатии к 28 сут по сравнению с цементом, содержащим природный ГАК (рисунок 6). Наибольший прирост прочности цементного камня наблюдается на портландцементе с доменным гранулированным шлаком и ГГА. Портландцементы типа ЦЕМ I имеют класс прочности 42,5 Н, ЦЕМ II/A-III – 32,5 Н.



ЦЕМ II-A/III: 1 – ГГА; 2 – ГАК;  
 ЦЕМ I: 3 – ГГА; 4 – ГАК  
 Рисунок 6 – Влияние вида гипсо-  
 содержащей добавки на кинетику  
 твердения портландцемента

Показано, что по сравнению с ГАК добавка ГГА увеличивает в цементном камне количество кристаллогидратов  $C-S-H$  (I),  $C_2AH_8$ ,  $C_3AC\bar{S}H_{12}$ ,  $C_3AC\bar{S}_3H_{31}$ , а также возможно  $C_3FC\bar{S}H_{12}$ , что способствует повышению прочности цементов.

Предел прочности при сжатии тяжелого бетона на основе портландцемента, содержащего ГГА, при постоянном водоцементном отношении выше прочности бетона на цементе с добавкой ГАК как после тепловлажностной обработки, так и в возрасте 28 сут (таблицы 4 и 5), что указывает на более высокую степень гидратации цементов ( $\beta$ ), содержащих ГГА, которую рассчитывали по формуле

$$\beta = \sqrt[3]{\frac{X \cdot K_r \cdot R_0}{238}}, \quad (16)$$

где  $X = \left( \frac{B/C}{(B/C)_{ц.к.}} \right)^n$ . Здесь  $(B/C)_{ц.к.}$  – принимается равным нормальной густоте цементного теста;  $n$  – эмпирический коэффициент, равный 0,63 для бетона контактной (плотной) структуры и 0,68 для бетона с порфировой структурой;  $K_r$  – коэффициент роста прочности бетона во времени (для бетона в возрасте 28 сут равен 1);  $R_0$  – предел прочности при сжатии бетона в возрасте 28 сут.

Таблица 4 – Состав и плотность бетонов

Добавка в цемент	Состав бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup>				Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Класс бетона
	цемент ЦЕМ II-А/Ш	щебень гранитный	песок кварцевый	вода		
ГАК	245	1180	767	200	2280	B15
	485	1127	615	200	2345	B40
ГГА	230	1170	785	180	2270	B15
	465	1136	623	190	2310	B40

Таблица 5 – Влияние условий твердения на прочность тяжелого бетона

Условия твердения	Предел прочности при сжатии, МПа, при классе			
	B15		B40	
	ГАК	ГГА	ГАК	ГГА
Влажные, через 28 сут.	18,7	23,1	45,3	52,2
Тепло-влажностная обработка (2+2,5+6+3 ч)	13,0	16,2	31,7	36,5

Для цементов с добавкой ГГА рассчитанная степень гидратации составляет 0,76–0,82, а с ГАК – 0,70–0,77. Полученные значения степени гидратации цементов полностью согласуются с прочностью тяжелых бетонов. Установлено, что бетон B15 на цементе с ГГА, имеющий большую удельную контракцию и меньшую капиллярно-открытую пористость, характеризуется повышенной морозостойкостью по сравнению с бетоном на цементе с ГАК (таблица 6).

Повышение морозостойкости бетона заключается в том, что образующиеся при твердении цемента с ГГА контракционные поры, имея большой капиллярный потенциал, отсасывают воду из более крупных пор, которые в результате заполняются паровоздушной смесью, препятствующей проникновению воды в структуру бетона.

Таблица 6 – Результаты определения морозостойкости бетона класса прочности В15

Показатели	Добавка в цемент	
	ГАК	ГГА
Удельная контракция цемента, см <sup>3</sup> /г	0,027	0,038
Капиллярно-открытая пористость, %	14,7	10,5
Коэффициент повышения прочности	1,84	1,78
Предварительное значение морозостойкости, цикл	94	135
Относительная погрешность определения морозостойкости бетона	0,070	0,065
Окончательная морозостойкость бетона, цикл	87	126
Марка бетона по морозостойкости	F75	F100

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованиями установлено, что ФА, получаемый в печах ОАО ПКЗ, представляет собой гранулированный материал с зернами размером 1–60 мм и пористостью 10,8–27,8 %, содержит 67,1–90,2 %  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> (нерастворимый ангидрит), 3,6–23,8 %  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub> (растворимый), 3,0–6,0 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,2–2,3 % CaF<sub>2</sub>, а также активный фтор, находящийся в составе газа HSO<sub>3</sub>F и твердого Ca(SO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub>. Призматические кристаллы ангидрита имеют размер 1–4 мкм.

Повышение температуры ФА на выходе из печи с 200 до 250 °С увеличивает количество мелких его зерен до 69,4 % и  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> до 90,0 %, уменьшает содержание серной кислоты до 2,8 %.

2. Изучено влияние состава, количества и способов введения минеральных добавок на кинетику нейтрализации серной кислоты и свойства ФА. Процесс нейтрализации серной кислоты в ФА протекает наиболее активно при введении стехиометрического количества добавок: 6,1 % микрокальцита, 12,3 % сталерафинировочного шлака, 13,4 % феррохромового шлака, 24,8 основной и 5 % кислой золы, содержащих минералы, энтальпия образования которых больше, чем у серной кислоты. Скорость нейтрализации серной кислоты в основном зависит от ее концентрации и дисперсности ФА, а также коэффициента качества добавок и величины энергии Гиббса.

3. Опудривание тонкодисперсным сталерафинировочным шлаком в течение 60 мин гранулированного ФА фракцией 1-20 мм, в сравнении с совместным их помолом и смешением, снижает содержание серной кислоты в ФА с 5,60–6,08 до 0,47–0,88 %, при этом коэффициент массопереноса составил  $3,28 \cdot 10^{-4}$ – $1,42 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с.

Увеличение размера гранул ФА с 20 до 60 мм замедляет нейтрализацию серной кислоты, а коэффициент массопереноса уменьшается до  $(2,4-3,2) \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с.

Количество СаF<sub>2</sub>, образовавшегося при нейтрализации активного фтора в ФА, не зависит от способа введения минеральных добавок и составляет 1,5–3,1 %.

4. Разработанная энергосберегающая технология кондиционирования ФА с нейтрализацией серной кислоты и активного фтора добавкой сталерафинировочного шлака позволяет получать гранулированный гипсоангидрит, который полностью соответствует требованиям ГОСТ 4013–82. По содержанию гипса он относится к 1 сорту, не содержит токсичных примесей, вредных для окружающей природной среды и производства общестроительных цементов. Атмосферное хранение повышает прочность и количество двухводного гипса в гранулированном гипсоангидрите.

5. Исследовано влияние количества добавки гранулированного гипсоангидрита на размолоспособность, схватывание и физико-механические свойства портландцементов типа ЦЕМ I и ЦЕМ II-А/Ш. Введение гранулированного гипсоангидрита (1,5–3,5 % по SO<sub>3</sub>) повышает их удельную поверхность на 6,4 и 12,6 % соответственно, снижает водоотделение портландцемента ЦЕМ I с 40 до 26 %, ЦЕМ II-А/Ш – с 12 до 8 %, удлиняет время схватывания в 1,2 раза и повышает прочность портландцементов в поздние сроки твердения до 13,2 % по сравнению с цементами, содержащими гипсоангидритовый камень.

Цементы с гранулированным гипсоангидритом не ухудшают технологические и физико-механические свойства бетона, увеличивают его морозостойкость, что связано с уменьшением пористости и повышением удельной контракции цемента.

6. Разработан технологический регламент опытно-промышленного производства и осуществлен выпуск опытной партии экологически безопасного гранулированного гипсоангидрита из ФА ОАО ПКЗ. Расчетный экономический эффект от использования гранулированного гипсоангидрита в качестве сульфатсодержащей добавки в цементах на ЗАО «Невьянский цементник» составил 18,33 млн. руб. в год или 261,85 руб./т гипсоангидрита (в ценах 2009 г.). Внедрение разработанной технологии кондиционирования ФА на ОАО ПКЗ позволяет не только утилизировать техногенные отходы, но и решить экологические проблемы региона.

*Автор выражает глубокую благодарность доценту кафедры технологии неорганических веществ УрФУ, кандидату технических наук В.И. Гашковой, а также профессору кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности НИТПУ доктору технических наук Ю.М. Федорчуку за ценные советы и замечания при выполнении диссертационной работы.*

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК*

1. **Пономаренко, А. А.** Технология переработки фторангидрита для использования в производстве портландцемента / А. А. Пономаренко, Ф. Л. Капустин // Химическая технология. – 2011. – № 6. – С. 323-325 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

2. **Пономаренко, А. А.** Влияние кондиционированного фторангидрита на свойства портландцемента / А. А. Пономаренко, Ф. Л. Капустин, В. А. Пьячев // Цемент и его применение. – 2011. – № 4. – С. 134-136 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

### *Патенты*

3. Пат. 2440940 Российская Федерация, МПК С04В11/26. Способ утилизации фторангидрита [Текст] // Капустин Ф. Л., **Пономаренко А. А.**, Уфимцев В. М., Степанов А. И., Тимохин В. Е. – № 2010101830/03; заявл. 20.01.2010; опубл. 27.01.2012. Бюл. № 3. – 6 с.

### *Публикации в сборниках материалов научных конференций*

4. **Пономаренко, А. А.** Производство гранулированного материала из двух видов гипсосодержащих отходов Полевского криолитового завода / В. И. Гашкова, Л. Е. Толкачева, **А. А. Пономаренко** // Экологические проблемы промышленных регионов: материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – С. 177-179 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

5. **Пономаренко, А. А.** Направления утилизации фторангидритовых отходов / Ф. Л. Капустин, **А. А. Пономаренко** // Система управления экологической безопасностью: материалы III международной научно-практической конференции. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. – С. 227-230 (0,2 п.л./0,2 п.л.).

6. **Пономаренко, А. А.** Способ нейтрализации фторангидритовых отходов / А.А. Пономаренко, В.И. Гашкова, Ф. Л. Капустин // Материалы XVI Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. – С. 177-180 (0,2 п.л./0,2 п.л.)

7. **Пономаренко, А. А.** Модифицированный фторангидрит – регулятор сроков схватывания цемента / А. А. Пономаренко, Ф. Л. Капустин // Материалы XI международного совещания по химии и технологии цемента. – М.: Экспоцентр, 2009. – С. 103-105 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

8. **Пономаренко, А. А.** Особенности нейтрализации и применения фторангидрида при производстве цемента / А. А. Пономаренко, Ф. Л. Капустин // Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Челябинск: ГОУ ВПО ЮрГУ, 2010. – С. 96-98 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

9. **Пономаренко, А. А.** Совершенствование технологии утилизации фторангидритовых отходов Свердловской области / А. А. Пономаренко // Антропогенное воздействие и безопасность биосферы: материалы III Общероссийской научной конференции. – Екатеринбург: УрФУ, 2011. – С. 42-48 (0,5 п.л./0,2 п.л.).

10. **Пономаренко, А. А.** Физико-химические закономерности процесса кондиционирования фторангидрида при получении искусственного гипсоангидритового камня/ А. А. Пономаренко, Ф. Л. Капустин // Материалы II международного семинара конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей. – СПб.: АлитИнформ, 2011. – С. 96-102 (0,5 п.л./0,2 п.л.).

11. **Пономаренко, А. А.** Физико-химические основы использования фторангидрида в производстве минеральных вяжущих материалов / А. А. Пономаренко, Ф. Л. Капустин // Фундаментальные основы переработки и утилизации техногенных отходов: материалы международного конгресса. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2012. – С. 138-141 (0,3 п.л./0,1 п.л.).

12. **Пономаренко, А. А.** Влияние сталерафинировочного шлака на размалываемость и свойства фторангидритового вяжущего / А. А. Пономаренко, Ф. Л. Капустин // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: материалы VI международной конференции. – Пермь: ПНИПУ, 2012. – С. 94-96 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

13. **Пономаренко, А. А.** Искусственный гранулированный гипсоангидрит для производства вяжущих материалов / А. А. Пономаренко, Ф. Л. Капустин // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I Международной интерактивной научно-практической конференции. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – Ч. 1. – С. 183-185 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

Подписано в печать 19.02.2015 г. Формат 60 x 84 1/16.  
Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ № 19

---

Ризография НИЧ УрФУ  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.