

Н. С. Шелихов, Р. Р. Сагдиев, Р. З. Рахимов,
О. В. Стоянов

РОМАНЦЕМЕНТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА

Ключевые слова: минеральное сырьё, состав, обжиг, романцемент.

Представлены результаты получения и исследования романцемента на основе местного минерального сырья. Установлено влияние параметров обжига на свойства вяжущего и эффективность стабилизации белитовой фазы оксидом магния

Key words: mineral raw material, composition, calcination, romancement.

Presents the results of production and research low temperature romancement on the basis of local raw materials. The influence of parameters of calcination on the properties of binder and efficiency of stabilization belite phase of magnesium oxide.

Введение

Как известно портландцемент гидравлическое вяжущее клинкерного типа, получаемое высоким обжигом сырья при $T=1400^{\circ}\text{C}$.

Бесклинкерные гидравлические вяжущие - романцемент и гидравлическая известь могут быть альтернативой портландцементу по энергоёмкости, металлоёмкости, экологии, стоимости, особенно в регионах, где производство цемента отсутствует и ощущается его дефицит. Существуют преимущества и над другими вяжущими.

Активное использование в строительстве гидравлических вяжущих материалов из местного карбонатно-глинистого сырья позволит не только снизить стоимость объектов за счёт снижения затрат на транспортировку строительных материалов, но и представляет возможность приступить к решению задач комплексного использования местного минерального сырья [1] и диверсификации строительной индустрии.

Романцемент и гидравлическая известь из местного минерального сырья могут успешно применяться для производства сухих строительных смесей, низкомарочных растворов и бетонов, легких бетонов, смешанных вяжущих и других строительных материалов. Об этом свидетельствует и практика, и наука, а также результаты исследований [13,14, 16, 17].

Несмотря на ряд преимуществ, при сравнении с другими вяжущими, общим недостатком бесклинкерных гидравлических вяжущих является низкая прочность (не более 15 МПа для романцемента и до 5 МПа - для гидравлической извести [3,4]).

Такая прочность обусловлена особенностями активной фазы, состоящей из силикатов, алюминатов и ферритов кальция, синтезированных в результате твердофазовых реакций при обжиге не до спекания смесей карбонатных пород с глинами.

Основной минерал активной фазы – белит. Клинкерный белит представляет собой твердый раствор двухкальциевого силиката - C_2S (2CaOSiO_2) и небольшого количества (1—3 %) примесей. Известно пять модификаций C_2S [5, 6]. При температурах ниже 630°C белит существует в двух формах - $\beta\text{C}_2\text{S}$ и $\gamma\text{C}_2\text{S}$. При комнатной температуре устойчивой является γ -форма, не обладающая вяжущими

свойствами, причем метастабильная β - форма стремится к переходу в стабильную γ -форму. Последнее и является одной из причин низкой прочности романцемента и гидравлической извести и ограничивает области их использования.

Из научной литературы для портландцементного клинкера известны [7] следующие возможности препятствовать переходу $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$.

Физическое торможение

1) Препятствие переходу $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ вследствие резкого охлаждения продуктов обжига. При резком охлаждении стекловидная фаза обволакивает зерна, предотвращая начало необходимого расширения.

2) Препятствие переходу $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ повышением давления. Стабилизирующее действие давления объясняется по принципу Ле Шателье. Давление существенно влияет на положение равновесия в реакциях, сопровождающихся изменением объёма за счёт изменения количества вещества. При повышении давления равновесие сдвигается в направлении, в котором уменьшается объём вещества и увеличивается суммарное количество вещества. Модификация $\beta\text{C}_2\text{S}$ обладает меньшим удельным объёмом и большей плотностью, чем низкотемпературная γ -модификация, поэтому при давлении ($P_{\text{о}}$) свыше 28 МПа переход $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ не возможен (по диаграмме фазового состояния [7]).

Влиянием стабилизирующего действия давления можно объяснить и тот факт, что в природе, где породы образуются под давлением, встречаются $\beta\text{C}_2\text{S}$ и $\alpha\text{C}_2\text{S}$, а γ -форма никогда не встречается.

Кристаллохимическая стабилизация

Кристаллохимическая стабилизация $\beta\text{C}_2\text{S}$ происходит при введении добавок, высокотемпературные формы которых изоморфны с высокотемпературными формами C_2S , а низкотемпературные не изоморфны с низкотемпературными формами C_2S , либо добавок, вызывающих изменения в решетке высокотемпературных форм.

Классическими стабилизаторами $\beta\text{C}_2\text{S}$ являются V_2O_5 [15] (примерно 0,25-1 %), P_2O_5 (до 1 %). Хорошо изучено также стабилизирующее действие V_2O_5 , MnO_2 , Cr_2O_3 и сульфатов. Замещение $[\text{SiO}_4]^{4-}$ такими группами, как VO_4^{5-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} и другими, не влечет за собой существенного

изменения решетки, но в связи с тем, что заряды этих групп не равны заряду $[\text{SiO}_4]^{4-}$, образуются кальциевые или кремниевые вакансии. Также являются стабилизаторами примеси MgO , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , Sr_2O_3 [8,9].

В работе [10] П. П. Будникова и др. были исследованы более 60 элементов системы Менделеева и установлено, что стабилизирующее действие оказывают ионы, расположенные по диагональным рядам, содержащим Ca или Si, или по смежным с ними диагональным рядам, справа от основных. К таким ионам относятся: Na^+ , Ta^{5+} , Cs^{3+} , Zr^{4+} , Pr^{4+} , W^{6+} , B^{3+} , V^{5+} , Mo^{6+} , P^{6+} , Cr^{6+} , действие которых подтверждено экспериментально. В работе [11] было установлено, что больший стабилизирующий эффект производят не отдельные оксиды, а их комбинации, составленные с соблюдением электростатического правила валентности при замещения ионов Ca^{2+} и Si^{4+} . Наибольший эффект при этом дает смесь, состоящая из B_2O_3 (0,48 %), BaO (4,2 %) и P_2O_5 (0,96 %).

Следует отметить, что все выше рассмотренные способы стабилизации β C_2S были разработаны для портландцементного клинкера и температур порядка 1350°C. При условиях низкотемпературного твердофазового синтеза вопросы стабилизации не рассматривались.

Цель работы

1) Исследовать эффективность предотвращения перехода $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ путем стабилизации $\beta\text{C}_2\text{S}$ оксидом магния MgO , содержащемся в карбонатном сырье в количестве до 18,6%;

2) Обеспечить повышенную прочность романцементов по сравнению с известными аналогами, в том числе за счет стабилизации.

Материалы и методы исследования

Для достижения этой цели проведены испытания трех составов карбонатно-глинистых смесей из сырья месторождений РТ. Составы содержат различное количество MgO от 0,79 до 18,6% и представлены ниже.

Составы первый, второй, третий содержат соответственно:

CaO – 32,8%, 32,8%, 22,6%; **MgO** – 0,79%, 6%, 18,6%; **SiO₂** – 15,8%, 12,8%, 10,2%; **Al₂O₃** – 5,1%, 5,15, 4,1%; **Fe₂O₃** – 2,3%, 3,3%, 1,7%; **SiO₂ кварц** – 10,3%, 8,1%, 10,7%; **п.п.п.** – 32,9%, 31,9%, 32,0%.

При коэффициенте насыщения $\text{KH}=0,8$ и основном модуле $\text{OM}=1,42$.

Испытания проводились по трем схемам.

Первая – обеспечивающая предполагаемую стабилизацию $\beta\text{C}_2\text{S}$, за счет быстрого охлаждения обожженной сырьевой смеси и наличия в карбонатном сырье оксида магния MgO в количестве до 18,6%.

Вторая – провоцирующая переход $\beta\text{C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{C}_2\text{S}$ за счет медленного охлаждения обожженной сырьевой смеси.

Третья – обеспечивающая обжиг смеси в широком температурно-временном интервале.

Эффект стабилизации должен подтверждать-

ся повышением прочности при реализации первого режима, по сравнению со вторым, а также размерами кристаллов.

Перед обжигом материалы высушивались и измельчались. Использовалась сырьевая смесь в виде муки с размерами частиц 0,5-0,25 мм.

Обжиг сырья проводился в муфельных печах по следующему режиму:

- 1) Подогрев 30 мин.
- 2) Изотермическая выдержка до 300 мин.
- 3) Охлаждение обдувом воздухом со скоростью 30⁰/мин (схемы I, III) 30 мин.
- 4) Охлаждение вместе с печью (схема II) 240 мин.

Смесь обжигалась в кюветах из нержавеющей стали при периодическом перемешивании массы. В соответствии с коэффициентом насыщения (KH), обжиг проводился на романцемент.

Масса обжигаемой пробы в кювете составляла 1 кг. Обжиговое пространство печи периодически вентилировалось для удаления CO_2 . После обжига и охлаждения, полученный продукт подвергался помолу в пружинном дезинтеграторе до прохода через сито 008 не менее 85% от массы просеиваемой пробы.

Принятый интервал температур для реализации третьей схемы от 750 до 1100⁰С с выдержкой от 1 до 5 часов.

Установление влияния режима обжига сырья на прочностные характеристики полученных составов романцементов проводилось путем испытания на сжатие образцов в возрасте 28 суток при стандартных условиях твердения по ГОСТ 22688-77. Результаты испытания представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Прочность романцементов

Т, °С	Прочность, МПа								
	Составы								
	1			2			3		
	№ схемы испытаний								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
750	3,0		3,0	4,2		4,2	6,1	6,0	6,1
800	5,5		5,5				8,0	6,5	8,0
850	6,9	10,1	6,9	7,8	6,7	7,8	9,5	7,5	9,5
900	7,9		7,9	7,8		7,8	8,5		8,5
950							6,5		6,5
1000									
1100	6,0		6,0	2,4		2,4	1,6		1,6

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний показали, что низкотемпературный режим обеспечивает получение вяжущего с наибольшими прочностными показателями (табл.1), причем при изотермической выдержке до 5 часов при 850⁰С уже синтезируется практически полный набор известных минералов (табл.2).

Учитывая этот факт, для реализации первой и второй схем испытания принята температура 850⁰С и изотермическая выдержка в течение 5 часов.

Как следует из таблицы 1, при испытаниях по схеме 1 (затемненная строка) прочность романцементов, в зависимости от содержания MgO , возрастает с 16,9 МПа (0,79% MgO) до 19,5 МПа (18,6 %

MgO). Аналогичный рост прочности наблюдается и при более высоких температурах обжига. Корреляция содержания MgO с прочностью объясняется следующим. До температуры 1000°C MgO находится в активной форме и оказывает благоприятное воздействие на структуру твердеющей системы. Сведения об этом факте имеются в научно-технической литературе [9,12].

Таблица 2 - Интегральный состав продуктов обжига

Т, °С	Время обжига, час				
	1	2	2,5	3	5
750			CaCO ₃ SiO ₂ CaO, C ₂ S, MgO		CaCO ₃ SiO ₂ CaO, C ₂ S, MgO, CA
800	CaCO ₃ SiO ₂ CaO, C ₂ S, MgO			CaO, SiO ₂ C ₂ S, MgO	SiO ₂ CF C ₂ S, MgO, CA.
850		CaCO ₃ SiO ₂ CaO, C ₂ S, MgO	SiO ₂ CaO, C ₂ S, MgO		SiO ₂ CA, CF C ₂ S, C ₃ A, MgO
900					SiO ₂ CA, CF C ₂ S, MgO, C ₃ A, C ₂ F
950	CaCO ₃ CaO, SiO ₂ C ₂ S, CA, MgO		SiO ₂ CA, C ₂ S, MgO	SiO ₂ CA, C ₂ S, MgO, CF,	
1000	CaCO ₃ CaO, SiO ₂ C ₂ S, CA, MgO	SiO ₂ CA, C ₂ S, MgO	SiO ₂ CA, C ₂ S, MgO, CF		SiO ₂ CA C ₂ S, MgO, CF, C ₃ A
1100	CaCO ₃ CaO, SiO ₂ C ₂ S, CA, MgO		CaO, SiO ₂ C ₂ S, CA, MgO, C ₃ A, C ₄ AF, C ₂ AS		

В дополнении к этому, MgO в активной форме самостоятельно гидратируется и естественно способствует повышению прочности. Обжиг с температурой выше 1000°C магниесодержащих смесей

(составы 2 и 3) приводит к снижению прочности вследствие образования MgO в форме периклаза, присутствие которого приводит к деструктивным процессам.

При испытании по схеме 2 наблюдается значительное (на 40%) снижение прочности у состава 1, содержащего минимальное (0,79%) количество MgO. Вследствие условий испытания по схеме 2 активируется процесс перехода βC₂S в γC₂S. Не обладая вяжущими свойствами, γC₂S способствует снижению прочности вяжущего в целом.

Составы 2 и 3, содержащие 6 и 18,6% MgO, в тех же условиях сохраняют прочность. Это свидетельствует о том, что наличие MgO в составе сырья влияет на процесс реструктуризации βC₂S и блокирует его переход в γC₂S.

Далее представим размеры кристаллов βC₂S, образовавшихся в результате реализации испытательных схем для состава 1 (MgO=0,79%), состава 2 (MgO=6%), состава 3 (MgO=18,6%). Средняя величина кристаллов оценивалась по полуширине дифракционных максимумов ОКР. Она составляет, в зависимости от состава сырья и схемы испытания, по первой схеме - от 5 до 10 мкм (см. рисунок) по второй схеме от 5 до 100 мкм (рис.1).

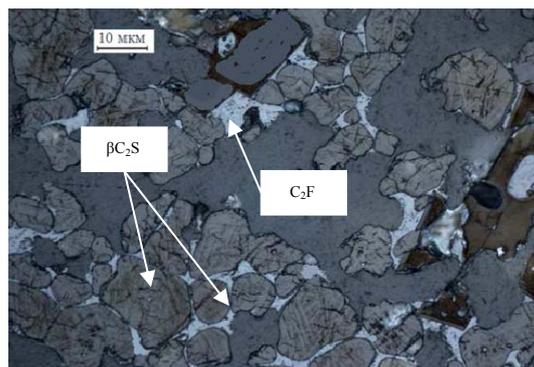


Рис. 1 - Микрофотография белитовой фазы

Увеличению размеров кристаллов белита до 100мкм (в нашем случае это и произошло с составом 1, испытанным по схеме 2) очевидно способствовало снижение стабильности βC₂S и переход его в инертную форму γC₂S. Подобные факты известны и из научной литературы [8].

Выводы

1. Используя низкотемпературный обжиг, получено гидравлическое вяжущее - романцемент с прочностью более 19 МПа, что превышает прочность известных аналогов.
2. Результаты эксперимента показали, что предотвращение перехода βC₂S в γC₂S при обжиге сырья возможно путем стабилизации βC₂S оксидом магния MgO, содержащемся в карбонатном сырье в количестве до 18,6% .

Литература

1. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Комплексное использование карбонатного сырья для производства строительных материалов// Строительные материалы. – 2006. -№9. – с.

- 40-42.
2. Сагдиев Р.Р., Шелихов Н.С. Бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе карбонатно-глинистого сырья с повышенным содержанием карбоната магния// Известия КГАСУ, 2012, № 2, с.194-200.
 3. СНиП I-B-2-69 «Вяжущие материалы неорганические и добавки для бетонов и растворов».
 4. ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия
 5. Н.А. Торопов; Н.Ф. Федоров. О вяжущих свойствах различных модификаций двухкальциевого силиката//Журнал прикладной химии. 1962, №12, с 2585-2588.
 6. Н.А. Торопов; Н.Ф. Федоров; «О стабилизации высокотемпературных форм двухкальциевого силиката ортосиликатами лантаноидов//Журнал неорганической химии. 1962, №5, с. 2156-2161.
 7. Вяжущие материалы / А.А.Пашенко, В.П.Сербин, Е.А.Старчевская. Киев; Вища школа, 1985, 440 с.
 8. Химическая технология вяжущих веществ / Бутт Ю.М.Сычев М.М., Тимашев В.В.- М.: Высшая школа, 1976, 450 с.
 9. Теория цемента / Под ред. А. А. Пашенко.— Киев.: Будівельник, 1991,—168 с.:
 10. П. П. Будников, В. А. Брон, Л. Г. Хорошавин. Двухкальциевый силикат и его свойства// Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961, №36, с. 15—43.
 11. Г.В. Куколев, М.Т.Мельник, Влияние окислов, образующих твердые растворы в двухкальциевом силикате, на свойства портландцементного клинкера// Журнал прикладной химии, 1962, №10, с. 15-19.
 12. Волконский Б. В., Коновалов П. Ф., Макашев С. Д. Минерализаторы в цементной промышленности.-М.: Стройиздат, 1964.-197 с.
 13. И. Барбане, И. Витыня, Л. Линдыня. Исследование химического и минералогического состава романцемента, синтезированного из латвийской глины и доломита// Строительные материалы, №1, 2013, с. 40-43.
 14. Hughes D.C., Jaglin D., Kozlowski R., Mucha D. Roman cements - Belite cements calcined at low temperature // Cement.Concreet. Res. 2009. № 39 (2). P. 77–89.
 15. De la Torre, A.G., Cuberos, A.J.M., Alvarez-Pinazo, G., Cuesta, A., Aranda, M.A.G. In-Situ Clinkering Study of Belite Sulfoaluminate Clinkers by Synchrotron X-Ray Powder Diffraction//13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid, 3-8 July, 2011/abstracts and proceedings, 2011, p.12.
 16. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Композиционные магниезальные вяжущие из местного сырья// Вестник Казанского технологического университета, 2013, т.16, №4, с.164-168.
 17. Сагдиев Р.Р., Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Влияние технологических условий получения и добавок на свойства композиционного карбонатно-глинистого вяжущего// Вестник Казанского технологического университета, 2013, т.16, №5, с.110-113.

© Н. С. Шелихов – канд. техн. наук, проф. КГАСУ, shelihov@ksaba.ru; Р. Р. Сагдиев – асп. КГАСУ, 13forest@rambler.ru; Р. З. Рахимов – д-р техн. наук., проф., зав. каф. КГАСУ, Rahimov@ksaba.ru; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.