

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОБЖИГА СЫРЬЯ НА СОСТАВ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ И РОМАНЦЕМЕНТА

Ключевые слова: гидравлическая известь, романцемент, сырье, обжиг.

Представлены результаты получения, и исследования низкообжиговых гидравлических вяжущих гидравлической извести и романцемента на основе местного минерального сырья. Приведены зависимости состава вяжущих от режима обжига.

Key words: hydraulic lime, romancement, mineral raw material, calcinations.

Presents the results of production and research low calcination hydraulic binders hydraulic lime and romancement on the basis of local raw materials. Shows the dependence composition of binders from a mode of calcination.

Введение

Как известно одним из видов сырья для получения низкообжиговых гидравлических вяжущих являются искусственные карбонатно-глинистые смеси с соотношением между компонентами, рассчитанному по коэффициенту насыщения (КН). Соотношение между карбонатной и глинистой частями устанавливает химический состав продуктов обжига и вид вяжущего – или гидравлическая известь или романцемент. А вот минералогический состав гидравлической извести и романцемента зависит от режима обжига, обеспечивающего протекание твердофазовых реакций между набором оксидов, образующихся при разложении сырьевой смеси.

В интервале температур 800-1100° С [1,2,3] протекают твердофазовые реакции между CaO и SiO₂, CaO и Al₂O₃, CaO и Fe₂O₃, поэтому в зависимости от состава сырья при одной и той же температуре может получиться или гидравлическая известь, или романцемент различного минералогического состава.

Цель работы - установить влияние температуры и длительности обжига доломитизированного сырья на вещественный состав низкообжиговых гидравлических вяжущих - гидравлической извести и романцемента.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовалась карбонатно-глинистая смесь из доломита Матюшенского месторождения РТ с содержанием MgO до 19% и глина Кошачковского месторождения РТ.

Карбонатно-глинистая смесь была составлена в соответствии с коэффициентом насыщения (КН) для романцемента КН=0,8 и гидравлической извести КН=1.3. Сырье обжигалось в виде муки в пробе массой 1кг в лабораторной муфельной печи марки МП-2У с автоматическим регулятором температуры и времени обжига.

Сырьевые смеси обжигались в широком температурно-временном интервале. Температуры и длительность обжига лабораторных проб представлены в таблице 1.

Идентификация продуктов обжига проводилась методом РКФА на дифрактометре D8.

Таблица 1 - Режимы обжига сырьевой смеси

Температура, °С	Длительность обжига, час				
	1	2	2,5	3	5
700	-	-	-	-	+
750	-	-	+	-	+
800	+	-	-	+	+
850	-	+	+	-	+
900	-	-	-	-	+
950	+	-	+	+	+
1000	+	+	+	-	+
1100	+	-	+	-	+

Режимы обжига сырьевой смеси:

+ обжигался; - не обжигался;

Результаты и обсуждение

Вариант дифрактограммы, обожженной на романцемент сырьевой смеси, представлен на рис.1.

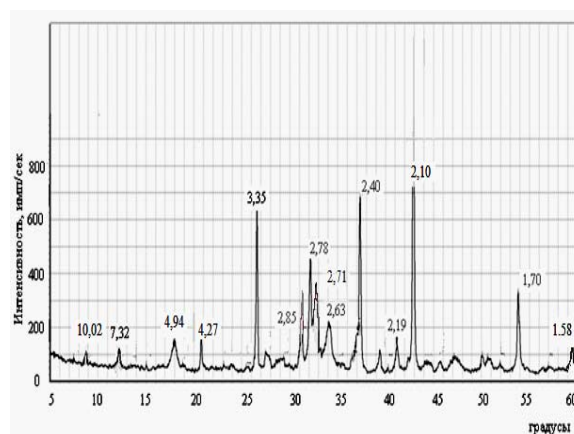


Рис. 1 - Дифрактограмма вяжущего 950°, КН=0,8, 240 мин

Идентификация по линиям поглощения проведена в табл.2. Очень хорошо диагностируются оксиды кальция и магния, а также свободный кварц.

У некоторых минералов рефлексы незначительны. Очевидно, минералы находятся в аморфной фазе.

Таблица 2 - Идентификация продуктов обжига

d, Å	Минерал
10,025	Реликты (CaCO ₃)
7,320	Феррит кальция
4,949	Ca(OH) ₂
4,274 3,348	Кварц
2,85	Белит
2,786	СаО+ белит
2,709	Алюминат кальция
2,635	Ca(OH) ₂ + Ларнит
2,4	MgO
2,194	Алит + Белит
2,108	MgO
2,044	Белит
1,703	СаО
1,587	Браунмиллерит (Алюмо-феррит кальция)

Аналогичные дифрактограммы были получены для всех режимов обжига (табл.1). Анализ данных показал, что при всех сочетаниях температуры и длительности обжига в результате твердофазовых реакций синтезируются белит (C₂S) и алюминат кальция (CA). А в результате диссоциации доломита образуется MgO. При всех сочетаниях присутствует кварц. При всех сочетаниях до температуры обжига 950⁰C присутствуют следы реликтовых минералов (кальцита). С повышением температуры и (или) длительности обжига синтезируются минералы CF, C₃A, C₂F. При температуре 1100⁰C образуется C₄AF.

Как было показано в работе авторов[4] полный набор минералов уже синтезируется при сочетании параметров обжига - 900⁰C и 5 часов. При этом оксид магния (MgO) достаточно активен и, как показали результаты испытания вяжущего, не способствует деструктивным процессам.

Таким образом, в первом приближении можно установить сочетание температуры и длительности обжига как 900⁰C и 5 часов.

Вещественный состав продуктов обжига сырьевой смеси, рассчитанной по КН=0,8 - для романцемента и КН=1,3 - для гидравлической извести представлен в таблице 3.

Количество гидравлически активных минералов определялось по формулам В.А.Кинда [5]:

$$\%C_2S = 8,6SiO_2(1-KH) \quad (1)$$

$$\%C_3A = 2,65(Al_2O_3 - 0,64Fe_2O_3) \quad (2)$$

$$\%C_4AF = 3,4Fe_2O_3 \quad (3)$$

где SiO₂ - количество связанного оксида, %; Al₂O₃, Fe₂O₃ - количество оксидов по химическому анализу, %; КН - коэффициент насыщения.

Количественный состав минералов, рассчитанный по формулам, параллельно контролировался методом РФА. При сравнении точечных значений рассчитанных и измеренных - они были практически одинаковы (расхождения не более 5%).

Графическая интерпретация процесса минералообразования представлена рис.2.

Таблица 3 - Состав продуктов обжига

Романцемент. КН=0,8. Обжиг 5 часов.					
№	Минералы	Содержание, %			
		Температура обжига, ⁰ C			
		750	850	950	1100
1.	реликт.	33	15	сл	сл
2.	C ₃ S	-	-	сл	сл
3.	C ₂ S	2,6	20,1	30,8	30,8
4.	CA	6,6	7,6	8,3	1,3
5.	CF	-	3,2	1,2	-
6.	C ₂ F	-	4,6	9,8	-
7.	C ₄ AF	-	-	-	9,8
8.	C ₃ A	-	-	6	13,9
9.	CaO	25,4	13,1	4,2	1
10.	MgO	21,1	23,1	25,3	27,3
11.	SiO ₂	11,3	13,3	15,5	15,7

Гидравлическая известь. КН=1,3. Обжиг 5 час.					
№	Минералы	Содержание, %			
		Температура обжига, ⁰ C			
		750	850	950	1100
1.	реликт	30	15	сл	сл
2.	C ₃ S	-	-	сл	сл
3.	C ₂ S	2,6	13	17	20
4.	CA	6,6	7,6	8,3	1,3
5.	CF	-	3,2	4,2	-
6.	C ₂ F	-	4,6	6,8	-
7.	C ₄ AF	-	-	-	9,8
8.	C ₃ A	-	-	6	10
9.	CaO	28,4	20,2	18	18
10.	MgO	21,1	23,1	24,2	25,2
11.	SiO ₂	11,3	13,3	15,5	15,7
	кварц				

Как следует из рисунка, минералы образуются и накапливаются с разной скоростью. Одним из первых синтезируется белит и накапливается по восходящей кривой с большой скоростью, имея предельную концентрацию для данного состава сырьевой смеси (30,8%) уже при 950⁰C.

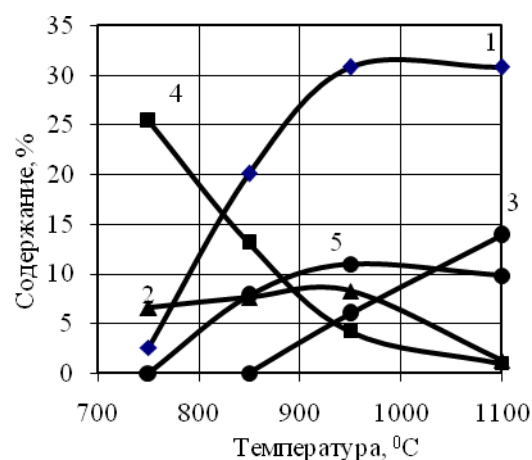


Рис. 2 - Количество новообразований при обжиге карбонатно-глинистого сырья: 1 – количество C₂S; 2 - количество CA; 3 - количество C₃A; 4 - количество CaO; 5 - количество ферритовой фазы

Низкоосновная форма алюминатной фазы в виде СА появляется одновременно с белитом, но накапливаются с меньшей скоростью и в области высоких температур переходит в высокоосновную форму C_3A . Ферритовая фаза появляется в области 850 -900 °С в виде CF и C_2F и впоследствии при замещении Fe на Al при 1100°С переходит в C_4AF .

Ниже приводятся структурные характеристики соответственно – MgO, CaO, белита и алюмоферрита.

Формула : MgO, CaO, βC_2S , $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$;

Сингония: кубическая, кубическая, моноклинная-бета, орторомбическая;

Пространственная группа: F m3m, F m3m, P 2(1)/n, P nma;

Параметры ячейки, Å: a = 4.2170, a = 4.8105, (a = 5.5051, b = 6.7551, c = 9.3108, beta = 94.5000), (a = 5.3400, b = 14.5000, c = 5.5800):

Количество формульных единиц: Z = 4, Z = 4, Z = 4, Z = 2;

Количество атомных позиций на полную ячейку: 8, 8, 28, 36;

Объем ячейки, Å³: $V_c = 74,99$, $V_c = 111,32$, $V_c = 345,17$, $V_c = 432,06$;

Мольный объем, см³/моль: $V_m = 11,29$, $V_m = 16,76$, $V_m = 51,98$, $V_m = 130,12$;

Расчетная плотность, г/см³: $\rho = 3,57$, $\rho = 3,35$, $\rho = 3,31$, $\rho = 3,73$;

Линейный коэффициент поглощения, 1/см: $\mu = 99,36$, $\mu = 398,268$, $\mu = 296,706$, $\mu = 397,572$;

Массовый коэффициент поглощения, см²/г: $\mu/p = 27,842$, $\mu/p = 119,063$, $\mu/p = 89,548$, $\mu/p = 106,467$;

Основная гидравлически активная фаза βC_2S , как следует из табл.3 присутствует в количестве 30% в романцементе и 20% в гидравлической извести.

Основа структуры $\beta-C_2S$ - это оливиноподобные ленты, стержень которых составлен Са-антипризмами с Са-семивершинниками на зубцах. К последним примыкают $[SiO_4]^{4-}$ -тетраэдры, образуя вместе с ними смешанную цепочку.

На рис. 3 представлена модель кристаллической ячейки C_2S в гексагональной интерпретации. Модель представлена в виде полиэдров с выделением по цвету позиций кальция, кремния и кислорода. Модель построена по базе минералов и программы WWW- Mincrust [6].

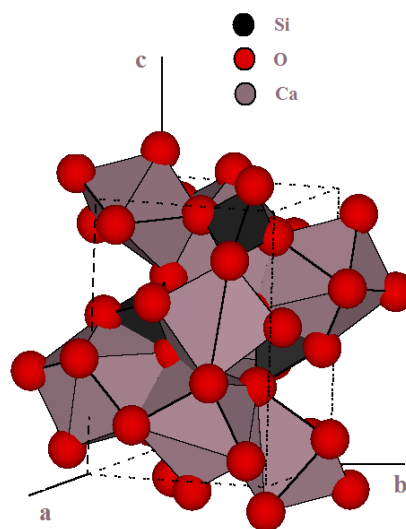


Рис. 3 - Модель кристаллической структуры βC_2S . Полиэдры [CaO] и тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$

Выводы

1. Установлены гидравлически активные минералы, образующиеся при обжиге сырьевых смесей.
2. Определены основные закономерности влияния параметров обжига на вещественный состав гидравлической извести и романцеента. Установлены параметры, обеспечивающие выход вяжущих с оптимальным составом - $T=850-950^\circ C$, изотермическая выдержка 240-300 мин.

Литература

1. Химическая технология вяжущих веществ / Бутт Ю.М.Сычев М.М., Тимашев В.В.- М.: Высшая школа, 1976, 450 с.
2. Общая технология силикатов/Бутт Ю.М., Дудеров Г.Н., Матвеев М.А. -М.: Стройиздат, 1976.-600 с.
3. П.П.Будников, К.Н.Гистлинг. Реакции в смесях твердых веществ.-М.: Стройиздат,1971,486 с.
4. Шелихов Н.С., Сагдиев Р.Р., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Романцемент низкотемпературного обжига/ Вестник Казанского технологического университета, 2013, т.16, №19, с.62-66.
5. Минеральные вяжущие вещества/Волженский А.В.,Буров Ю.С., Колокольников В.С. 4-тое издание - М.: Стройиздат, 1986.- 476 с.
6. Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues//WWW- Mincrust. URL: <http://database.iem.ac.ru/mincrust/> (дата обращения: 4.02.2014.