

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 SiO_2 , CaO и Al_2O_3 , CaO и Fe_2O_3 , 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 $\text{КН}=0,8$ и гидравлической извести $\text{КН}=1,3$. 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 9500, $\text{КН}=0,8$, 240 мин Идентификация по линиям поглощения приведена в табл.2. Очень хорошо диагностируются оксиды кальция и магния, а также свободный кварц. У некоторых минералов рефлексy 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	$\text{CaO} + \text{белит}$
2,709	Алюминат кальция
2,635	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ларнит}$
2,4	MgO
2,194	Алит + Белит
2,108	MgO
2,044	Белит
1,703	CaO
1,587	Браунмиллерит (Алюмоферрит 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 $KH=0,8$ - для романцемента и $KH=1,3$ - для гидравлической извести представлен в таблице 3. Количество гидравлически активных минералов определялось по формулам В.А.Кинда [5]: $\%C2S = 8,6SiO_2(1-KH)$ (1) $\%C3A = 2,65(Al_2O_3 - 0,64Fe_2O_3)$ (2) $\%C4AF = 3,4Fe_2O_3$ (3) где SiO_2 количество связанного оксида, %; Al_2O_3 , Fe_2O_3 - количество оксидов по химическому анализу, %; KH - коэффициент насыщения. Количественный состав минералов, рассчитанный по формулам, параллельно контролировалось 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. $KH=0,8$. Обжиг 5 часов. № Минералы Содержание, % Температура обжига, 0C 750 850 950 1100 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. реликт. C3S C2S CA CF C2F C4AF C3A CaO MgO SiO2 33 - 2,6 6,6 - - - - 25,4 21,1 11,3 15 - 20,1 7,6 3,2 4,6 - - 13,1 23,1 13,3 сл сл 30,8 8,3 1,2 9,8 - 6 4,2 25,3 15,5 сл сл 30,8 1.3 - - 9,8 13,9 1 27,3 15,7 Гидравлическая известь. $KH=1,3$. Обжиг 5 час. № Минералы Содержание, % Температура обжига, 0C 750 850 950 1100 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. реликт C3S C2S CA CF C2F C4AF C3A CaO MgO SiO2 кварц 30 - 2,6 6,6 - - - - 28,4 21,1 11,3 15 - 13 7,6 3,2 4,6 - - 20,2 23,1 13,3 сл сл 17 8,3 4,2 6,8 - 6 18 24,2 15,5 сл сл 20 1.3 - - 9,8 10 18 25,2 15,7 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 CA появляется одновременно с белитом, но накапливаются с меньшей скоростью и в области высоких температур переходит в высокоосновную форму C3A. Ферритовая фаза появляется в области 850 -900 0C в виде CF и C2F и впоследствии при замещении Fe на Al при 11000C переходит в C4AF. Ниже приводятся структурные

характеристики соответственно – MgO, CaO ,белита и алюмоферрита. Формула : $\text{MgO}, \text{CaO}, \beta\text{C}_2\text{S}, 4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Сингония: кубическая, кубическая, моноклинная-бета, орторомбическая; Пространственная группа: $F m\bar{3}m, F m\bar{3}m, P 2(1)/n, P nma$; Параметры ячейки, Å: $a = 4.2170, a = 4.8105, (a = 5.5051, b = 6.7551, c = 9.3108, \text{beta} = 94.5000), (a = 5.3400, b = 14.5000, c = 5.5800)$: Количество формульных единиц: $Z = 4, Z = 4, Z = 4, Z = 2$; Количество атомных позиций на полную ячейку: 8, 8, 28, 36; Объем ячейки, Å³: $V_c = 74,99, V_c = 111,32, V_c = 345,17, V_c = 432.06$; Молярный 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: $\mu/\rho = 27,842, \mu/\rho = 119.063, \mu/\rho = 89,548, \mu/\rho = 106,467$; Основная гидравлически активная фаза $\beta\text{C}_2\text{S}$, как следует из табл.3 присутствует в количестве 30% в романцементе и 20% в гидравлической извести. Основа структуры $\beta\text{-C}_2\text{S}$ - это оливиноподобные ленты, стержень которых составлен Ca-антипризмами с Ca-семивершинниками на зубцах. К последним примыкают $[\text{SiO}_4]_4$ -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 $\beta\text{C}_2\text{S}$. Полиэдры $[\text{CaO}]$ и тетраэдры $[\text{SiO}_4]_4$ —

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 - $T=850\text{-}9500\text{C}$, изотермическая выдержка 240-300 мин