

СИНТЕЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ КЛИНКЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

А.Ю.Бабич

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.А. Мирюк

Рудненский индустриальный институт,

Казахстан, г.Рудный, ул. 50 лет Октября, 38, 111500

E-mail: psm58@mail.ru

Дефицит природного сырья обуславливает вовлечение в производство специальных цементов некондиционных пород и промышленных отходов, характеризующихся разнообразием химико-минерального состава. Расширение сырьевой базы сопровождается усложнением состава алюминатных клинкеров за счет фаз, содержащих магний и кремний.

Цель работы – исследование фазообразования при синтезе сульфатированных алюминатных клинкеров из техногенных материалов.

Исследована смесь из известняка (53%), лигнит-боксит (40%) и отходов обогащения скарно-магнетитовых руд (7%). Лигнит-боксит–некондиционная порода, включающая углефицированные древесные остатки, содержит, %: SiO_2 7–12; Al_2O_3 41–52; Fe_2O_3 1–5; CaO до 1; SO_3 4–6; R_2O до 0,5; п.п.п. 20–25. Минеральную основу породы образуют гидроксиды алюминия: гидраргиллит и бемит. Химический состав отходов обогащения скарно-магнетитовых руд, %: SiO_2 40–45; Al_2O_3 10–12; Fe_2O_3 16–18; CaO 12–13; MgO 5–7; S 2–5; R_2O 2–4; п.п.п. 3–6. Минеральный состав отходов представлен преимущественно силикатами и алюмосиликатами различной структуры (пироксены, гранаты, эпидот, скаполит, хлориты, полевые шпаты). Наличие пирита предопределило возможность использования отходов в качестве сульфосодержащей составляющей смеси.

Образцы сырьевой смеси обжигали в интервале температур 800–1300°C и исследовали дифрактометрическим методом (рис.1). Особенностью обжигаемой смеси является магниевый силикоалюминат кальция $\text{C}_6\text{A}_4\text{MS}$, известный как магниевый плеохроит или фаза Q [1].

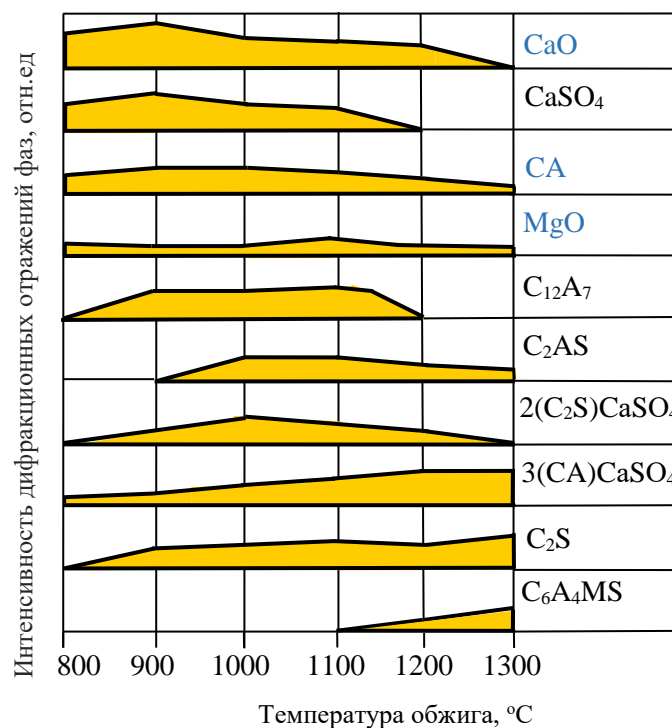


Рис. 1. Фазовые превращения при обжиге сырьевой смеси

Появлению этого соединения предшествуют различные взаимодействия [2], в том числе:



Ряд авторов [1, 2] считает нежелательным присутствие C_6A_4MS в цементе, ссылаясь на слабые гидравлические свойства соединения. Однако результаты исследований синтеза и гидратации C_6A_4MS свидетельствуют о выразительной вяжущей активности фазы и высоких показателях прочности цемента [3]. Представляется целесообразным преобразование инертного геленита C_2AS в фазу, активную в гидратации. Формирование C_6A_4MS сопровождается уменьшением доли свободного MgO , содержание которого в цементах регламентировано.

В отходах обогащения скарно-магнетитовых руд магнийсодержащие минералы в основном представлены диопсидом $CaMg[Si_2O_6]$ и хлоритом $Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$.

Заслуживает внимания образование C_6A_4MS при участии природных силикатов магния. Проследить характер превращений в полиминеральной смеси затруднительно. Поэтому готовили смеси, отличающиеся минеральным составом, с расчетом на одинаковое содержание оксида магния и образование алюминатов кальция в клинкере. Термические превращения в хлоритсодержащей смеси начинаются с разложения хлорита. Диссоциация минерала многостадийная: удаление химически связанной воды при температуре $550 - 800^\circ C$, распад структуры хлорита с последующим образованием форстерита M_2S из аморфных продуктов распада (MgO и SiO_2) при температуре $820 - 840^\circ C$. Взаимодействие форстерита с кальцитом обуславливает появление CMS_2 и MgO . Повышенная активность выделившегося диопсида CMS_2 обеспечивает его насыщение оксидом кальция до мервинита C_3MS_2 . Выделение свободного CaO при декарбонизации кальцита способствует возникновению низкоосновных алюминатов кальция. Повышение температуры обжига увеличивает число и количество алюминатных фаз. Магнезиальный плеохроит образуется в результате взаимодействия:



В последующем протекает реакция (2). Повышенная основность хлоритсодержащей смеси обуславливает образование высококальциевой фазы C_3A , наличие свободного CaO в клинкере.

В диопсидсодержащей смеси минерал CMS_2 постепенно насыщается до C_3MS_2 . Характер других превращений во многом аналогичен описанным для хлоритсодержащей смеси. Однако повышенная доля кремнезема в диопсидсодержащей смеси предопределяет появление C_2AS и формирование большего, чем в хлоритсодержащей смеси, количества C_6A_4MS , полностью связавшего MgO . Недостаток CaO объясняет стабильность C_2AS и C_3MS_2 в клинкере.

Следовательно, присутствие в сырье силикатов магния обеспечивает образование C_6A_4MS в алюминатных клинкерах. При этом природные минералы диопсид и хлорит являются поставщиками соответственно некарбонатного CaO и дополнительного количества Al_2O_3 для формирования алюминатных фаз клинкера. Магниево-силикатные и алюмосиликатные широко распространены в природных и техногенных материалах. В связи с устойчивой тенденцией разнообразия цементного сырья расширяются возможности для экономии дефицитных материалов и оптимизации фазового состава малоэнергетических клинкеров.

Выводы. Использование техногенного сырья обуславливает усложнение фазового состава алюминатных клинкеров за счет образования C_6A_4MS . Направленное регулирование химического состава сырьевой смеси в расчете на формирование C_6A_4MS позволит преобразовать нежелательные фазы C_2AS и MgO в гидравлически активное соединение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
2. Kouznetsova T.V., Samchenko S.V. Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation // Cement, Wapno, Beton. – 2014. – № 5. – P. 317–322.
3. Мирюк О.А. Гидратационная активность магниевого силикоалюмината кальция // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. – 2005. – № 1. – С. 117 – 121.