

УДК 666.9.015.22

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ИЗ ИЗВЕСТНЯКА, ФЕЛЬЗИТА И МИНЕРАЛИЗАТОРА

Гаврилук М.Н., Семериков И.С.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Екатеринбург, e-mail: dmik@pochta.ru

В данной работе синтезирован и изучен портландцемент из следующих нетрадиционных сырьевых материалов: горная порода Среднего Урала фельзит, известняк и флюорит (CaF_2). Целью данной статьи было изучение возможности замены глинистого компонента на фельзит при производстве цементного клинкера. При помощи рентгенофазового анализа изучен минералогический состав фельзита (кварц 35–40%, калиево-натриевый полевой шпат 30–33%, плагиоклаз 30–33%, серицит до 3–5%). Для синтеза и определения прочностных характеристик опытного цемента был выбран следующий состав шихты: 0,95(80,96% известняка + 19,04% фельзита) + 5% флюорита. Применение легкоплавкого фельзита взамен глинистого компонента сырьевой смеси позволило снизить температуру обжига клинкера до 1300°C. Минералогический состав опытного цемента 43,76% $(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_6(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_2\text{CaF}_2$; 37,44% $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 8,85% $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaF}_2$; 2,47% $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ и остальное другие фазы. Сроки схватывания опытного цемента были в пределах нормы. Активность опытного цемента через 28 суток твердения приближается к прочности Невьянского цемента ПЦ 500Д0. Таким образом, проведенное исследование показывает, что при использовании в качестве алюмосиликатного и железосодержащего компонента легкоплавкого фельзита можно получить цементы при низких температурах обжига, такие цементы быстро набирают прочность без растрескивания и могут быть рекомендованы для производства энергоэкономичного цемента.

Ключевые слова: фельзит, известняк, флюорит, синтез, энергоэкономичный цемент, прочность

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF PORTLAND FROM LIMESTONE FELSITE AND MINERALIZERS

Gavrilluk M.N., Semerikov I.S.

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin», Ekaterinburg, e-mail: dmik@pochta.ru

In this paper, synthesized and studied by portland of the following non-traditional raw materials: the rock of the Middle Urals felsite, limestone and fluorite (CaF_2). The aim of this paper was to study the possibility of replacing the clay component on felsite in production of cement clinker. With the X-ray analysis studied the mineralogical composition felsites (35–40% quartz, potassium-sodium feldspar 30–33%, 30–33% plagioclase, sericite up to 3–5%). For the synthesis and determination of the strength characteristics of cement experienced the following composition was selected batch 0,95(80,96% limestone + 19,04% felsite) + 5% fluorite. The use of a low-melting felsites instead of the clay component raw mixture will reduce the temperature of clinker to 1300°C. The mineralogical composition of cement experienced 43,76% $(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_6(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_2\text{CaF}_2$; 37,44% $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 8,85% $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaF}_2$; 2,47% $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ and the rest other phases. Setting time of cement experienced were within normal limits. Most experienced cement after 28 days of hardening approaches the strength of the cement Nevyanski 500D0. Thus, this study shows that the use of aluminosilicate as the fusible component and iron felsites cements can be fired at low temperatures, such cements are quickly gaining strength without cracking and can be recommended for the energy efficient production of cement.

Keywords: felsite, limestone, fluorite, synthesis, energy efficient cement strength

В настоящее время глина применяется почти во всех отраслях промышленности (керамическая, бумажная, цементная, металлургическая), в связи с чем происходит постепенное выработывание глинистых месторождений [1, 2]. Применение низкого качества исходного сырья, например, использование запесоченных глин в производстве портландцемента приводит к снижению качества клинкера и перерасходу топлива [1].

Альтернативой глинистого компонента при производстве портландцемента может быть горная порода Среднего Урала фельзит, которая в настоящее время применяется для производства строительного щебня и керамики [3, 4, 5]. Цвет фельзита может изменяться от белого до светло-серо-

го. При помощи рентгенофазового анализа изучен минералогический состав природного фельзита (рис. 1).

Фельзит хорошо спекается с глинами и обладает широким интервалом спекания. Фельзит является алюмосиликатом, в нем преобладает оксид кремния SiO_2 76,57% и Al_2O_3 12,90%. В фельзите содержится 7–8% щелочных оксидов $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, а также незначительное содержание оксидов железа. В фельзите содержится кварца 35–40%, калиево-натриевого полевого шпата – 30–33%, плагиоклаза – 30–33%, серицита до 3–5% [5]. Во время обжига фельзита при 1100°C в кристаллическом виде остается только кварц, остальные минералы расплавляются и при охлаждении застывают в аморфном состоянии.

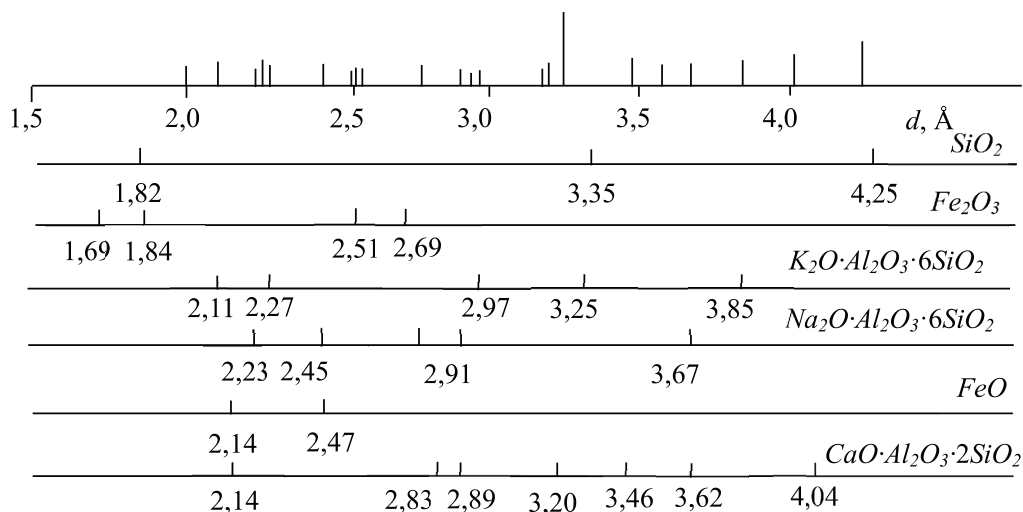


Рис. 1. Стрихрентгенограмма фельзита, где: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ортоклаз; $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ альбит; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ анортит

Целью данной статьи является изучение возможности замены глинистого компонента на фельзит при производстве цементного клинкера.

Химический состав применяемых материалов указан в таблице.

По рекомендациям Гипроцемента оптимальным составом является смесь имеющая КН, равный 0,90 [6].

Химический состав сырьевых материалов

Название	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	m _{прк}
Известняк	54,00	0,69	1,15	0,52	0,49	0,00	42,92
Фельзит	1,38	76,57	12,90	1,63	0,17	0,00	0,56

Расчет состава двухкомпонентной смеси (80,96% известняк и 19,04% фельзит) по формулам (1)–(7) представлен ниже [6]:

$$KH = \frac{CaO - 1,65 \cdot Al_2O_3 - 0,35 \cdot Fe_2O_3}{2,8 \cdot SiO_2} = 0,90; \tag{1}$$

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 3,68; \tag{2}$$

$$p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 4,62; \tag{3}$$

$$3CaO \cdot SiO_2 = 4,07 \cdot CaO - 7,6 \cdot SiO_2 - 6,72 \cdot Al_2O_3 - 1,42 \cdot Fe_2O_3 = 40,22\%; \tag{4}$$

$$2CaO \cdot SiO_2 = 8,6 \cdot SiO_2 + 5,07 \cdot Al_2O_3 + 1,07 \cdot Fe_2O_3 - 3,07CaO = 13,07\%; \tag{5}$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 = 2,65 \cdot Al_2O_3 - 1,7 \cdot Fe_2O_3 = 7,71\%; \tag{6}$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = 3,04 \cdot Fe_2O_3 = 2,22\%. \tag{7}$$

Содержание других минеральных фаз (кроме алита, белита, трехкальциевого алюмината и браунмиллерита) составляет 36,78%. Вероятными фазами являются: $K_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot SiO_2$, $MgO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, свободный SiO_2 , свободный CaO и MgO. Силикаты калия, натрия и магния должны входить

в твердые растворы с основными клинкерными минералами. На рентгенограммах оксиды и соединения K_2O и Na_2O не фиксируются. Исследуемая шихта обладает высоким силикатным и глиноземистым модулем.

Расчет двухкомпонентной смеси показывает возможность применения фельзита

в качестве алюмосиликатного и железосодержащего компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера. По данным расчетов, представленных выше, была приготовлена и обожжена при 1250°C двухкомпонентная смесь, содержащая 80,96% известняка и 19,04% фельзита, клинкер после обжига потрескался и рассыпался из-за неполного усвоения известки в клинкерные минералы, а также из-за образования γ -модификации 2-кальциевого силиката. Разрушенные образцы дополнительно измельчались в шаровой мельнице.

Из измельченного клинкера было приготовлено цементное тесто нормальной густоты и заформованы образцы для испы-

тания на сжатие. Прочность на сжатие через 28 суток составила 9,32 МПа, это можно объяснить повышенным содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне и повышенным количеством γ -белита, который не обладает вяжущими свойствами.

Для устранения этих нежелательных явлений к двухкомпонентной смеси (80,96% известняка и 19,04% фельзит) был добавлен третий компонент – минерализатор флюорит в количестве 5%, и после обжига при температуре 1300°C клинкер был измельчен.

Минералогический состав клинкера после обжига при температуре 1300°C и после гидратации в течение 28 суток изучен при помощи рентгенофазового анализа (рис. 2).

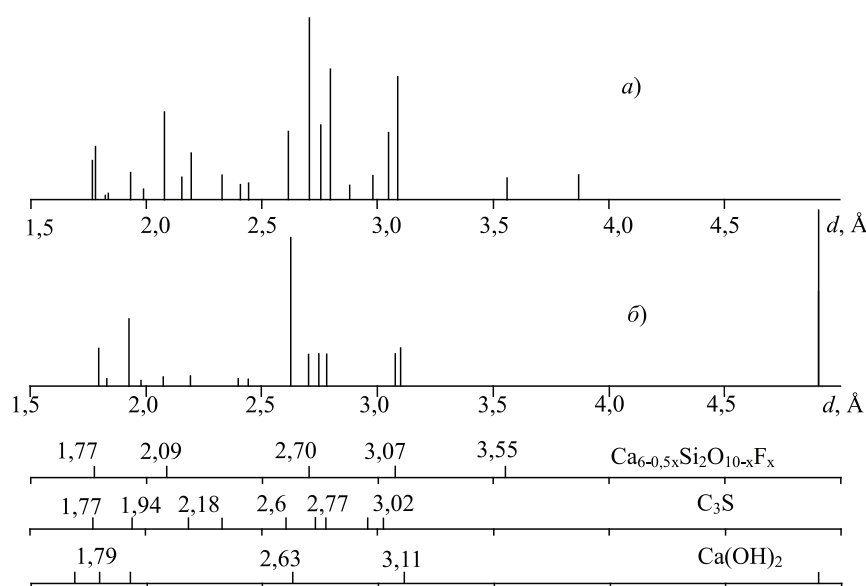


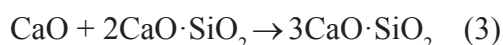
Рис. 2. Штрихрентгенограмма трехкомпонентной смеси (80,96% известняка, 19,04% фельзита и 5% CaF_2) после обжига при температуре 1300°C (а) и после гидратации в течение 28 суток (б)

В присутствии минерализатора CaF_2 не образуются традиционные клинкерные минералы, такие как браунмиллерит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и трехкальциевый алю-

минат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), условно реакции разложения этих минералов на менее основные можно записать в следующем виде, представленном ниже (см. реакции (1), (2)) [6]:

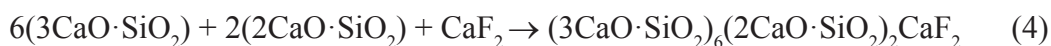


Образовавшийся в результате CaO взаимодействует с белитом с образованием алита, тем самым уменьшается содержание в клинкере белита, и образуется дополнительное количество алита (см. реакцию (3)):



Весь оставшийся в клинкере белит, после предыдущей реакции вза-

имодействует с алитом и флюоритом с образованием тройного соединения $\text{Ca}_{6-0.5x}\text{Si}_2\text{O}_{10-x}\text{F}_x$ (при $x = 0,5$ формула примет вид $(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_6(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_2\text{CaF}_2$). Соединение $(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_6(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_2\text{CaF}_2$ не полностью связывает весь содержащийся в клинкере алит из-за нехватки белита (см. реакцию (4)):



На рентгенограмме клинкера отсутствуют линии, характерные для флюорита.

Таким образом, минералогический состав портландцементного клинкера, полученного в результате обжига смеси, состоящей из 80,96% известняка, 19,04% фельзита и 5% CaF₂ можно записать в следующем виде: 43,76% (3CaO·SiO₂)₆(2CaO·SiO₂)₁CaF₂; 37,44% 3CaO·SiO₂; 8,85% 11CaO·7Al₂O₃·CaF₂; 2,47% 6CaO·Al₂O₃·2Fe₂O₃ и остальное другие фазы. Из измельченного клинкера, затворенного водой в количестве 29%, были приготовлены и испытаны образцы на сжатие, параллельно испытывались образцы

из портландцемента без добавки марки 500 производства ОАО «Невьянский цементник». Сроки схватывания опытного цемента были в пределах нормы.

В результате процесса гидратации клинкера на штрихрентгенограмме наблюдается уменьшение интенсивности пиков клинкера и появление линий, характерных для Ca(OH)₂, то есть наблюдается интенсивное прохождение реакций гидратации клинкера, что и подтверждается высокой прочностью. Прочность опытных образцов приближается к прочности Невьянского цемента марки ПЦ500Д0, результаты испытаний представлены на рис. 3.

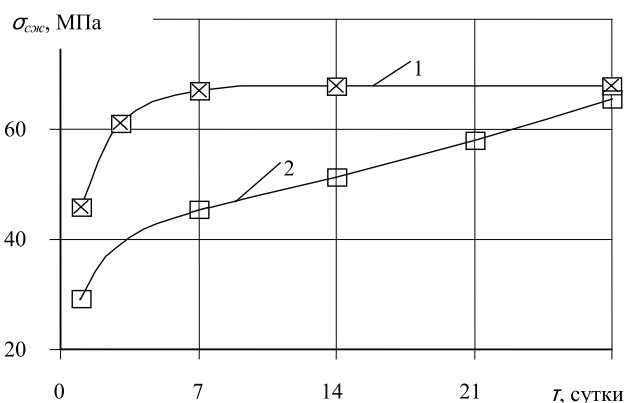


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие от времени твердения в воде образцов, сделанных из: 1 – портландцемента без добавок марки 500 производства ОАО «Невьянский цементник»; 2 – измельченного портландцементного клинкера, полученного в результате обжига трехкомпонентной смеси, состоящей из 80,96% известняка, 19,04% фельзита и 5% CaF₂ при температуре обжига 1300°C

Опытный цемент, полученный в результате обжига трехкомпонентной смеси (0,95(80,96% известняка + 19,04% фельзита) + 5% флюорита) при температуре 1300°C можно рекомендовать для производства низкообжигового цемента. Вовлечение легкоплавкой горной породы фельзит в цементное производство позволит снизить температуру обжига клинкера на 150–200°C, количество применяемых высокотемпературных огнеупоров, расход топлива, транспортные расходы и себестоимость цементного клинкера.

Список литературы

1. Барбаниягрэ В.Д. Низкотемпературный синтез портландцементного клинкера / В.Д. Барбаниягрэ, Т.А. Коледаева // Цемент и его применение. – М.: Мир, 2010. – С. 111–114.
2. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 510 с.
3. Кашеев И.Д. Кислотоупорные изделия на основе гранодиорита, фельзита и Бускульской глины / И.Д. Кашеев, В.М. Устьянцев, И.А. Павлова // Стекло и керамика. – 2008. – № 3. – С. 26–30.
4. Минералы. Справочник. – т. III. – М.: Наука, 1981. – 398 с.
5. Патент РФ № 2310624, публ. 20.11.2007, бюл. № 32.
6. Пьячев В.А. Производство и свойства клинкерных цементов / В.А. Пьячев, Ф.Л. Капустин. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. – 319 с.

References

1. Barbanyagre V.D. Low-temperature synthesis of Portland cement clinker / V.D. Barbanyagre, T.A. Koledaeva // Cement and its Applications. July–August, 2010. P. 111–114.
2. Grim R.E. Mineralogy and the practical use of clay / R.E. Grim. Springer-Verlag, 1967. 510.
3. Kascheev I.D. Acid-based products granodiorite, and felsites Buskulskey clay / I.D. Kascheev, V.M. Ustyantsev, I.A. Pavlov // Glass and ceramic. 2008. Number three. pp. 26–30.
4. Minerals. Handbook. t III, Moscow: Nauka, 1981. 398.
5. Patent of Russian Federation no. 2310624, publ. 20.11.2007.
6. Pyachev V.A. Production and properties of cement clinker / V.A. Pyachev, F.L. Kapustin // Yekaterinburg: Ural State Technical University, 2008. 319.

Рецензенты:

Дерябин В.А., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Технологии стекла» института материаловедения и металлургии, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург;
 Кашеев И.Д., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Химическая технология керамики и огнеупоров» института материаловедения и металлургии, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Работа поступила в редакцию 05.12.2013.