

УДК 666.942.015.224

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КЛИНКЕРЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ И ОКСИДА МАГНИЯ

Т.М.Худякова
ЮКГУ им.М.Ауезова, г.Шымкент

Известно, что примеси в составе сырья и отходов, используемых в производстве цемента, оказываются ощутимым и, зачастую, неуправляемым технологическим фактором. Необходимо развитие представлений об отдельных взаимодействиях при синтезе клинкеров и вяжущих материалов из нового сырья. Знание закономерностей процессов клинкерообразования послужит теоретической основой для разработки рациональных способов использования техногенных материалов в технологии цемента.

Проведение эксперимента по синтезу вяжущих из химически чистых реактивов продиктовано необходимостью исключить из шихты присутствие примесных оксидов Na, K, Mg и др., которые могут находиться в составе сырьевых материалов.

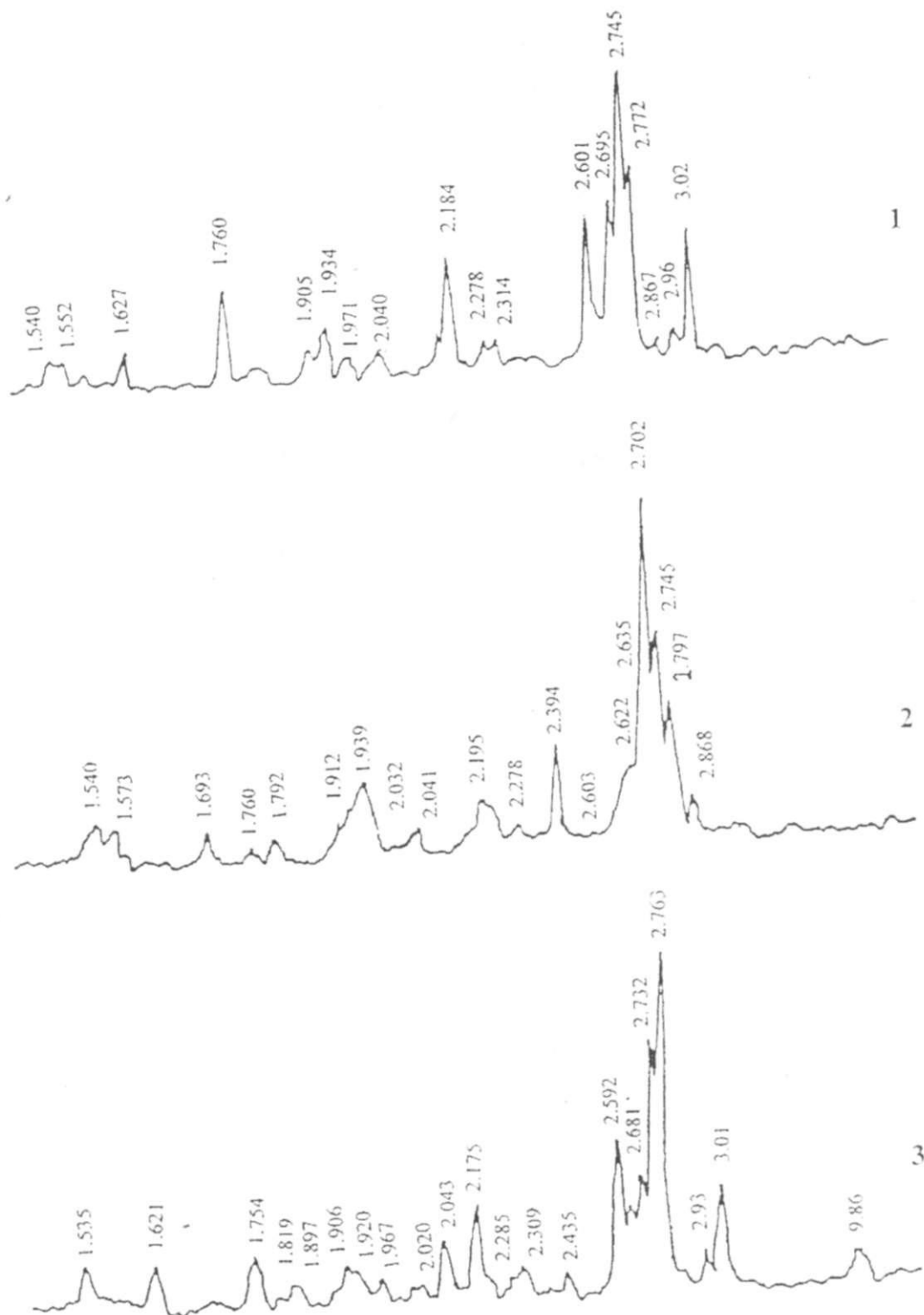
Для проведения исследования использовались оксиды марки «ч.д.а.»: оксиды кремния, алюминия, железа. Оксид кальция вводился в виде CaCO_3 , оксиды натрия и калия в виде сульфатов натрия и калия, оксид магния марки «ч.д.а.».

Сырьевые смеси составлялись из химически чистых реактивов, согласно расчетным данным, на основе отдельно размолотых до полного прохождения через сито №008 сырьевых материалов. Из приготовленных смесей отпрессовывались таблетки размером $2 \times 2 \times 1,5$ см под давлением 40,0 МПа. Отформованные таблетки обжигались в лабораторной шахтной печи ШП-1 с карборундовыми нагревателями, при температуре 1400°C с выдержкой 20 минут. Полученные спеки резко охлаждались на металлической подставке.

Охлажденные образцы растирались в агатовой ступке до полного прохождения через сито №008. В обожженных образцах определялась $\text{CaO}_{\text{св}}$ для подтверждения завершения процесса обжига.

Снимались дифрактограммы продуктов обжига. На рисунке 1 представлены дифрактограммы бездобавочного клинкера; клинкера, в составе которого находится 0,91% Na_2O и клинкера, содержащего 6,1% MgO и 0,99% Na_2O .

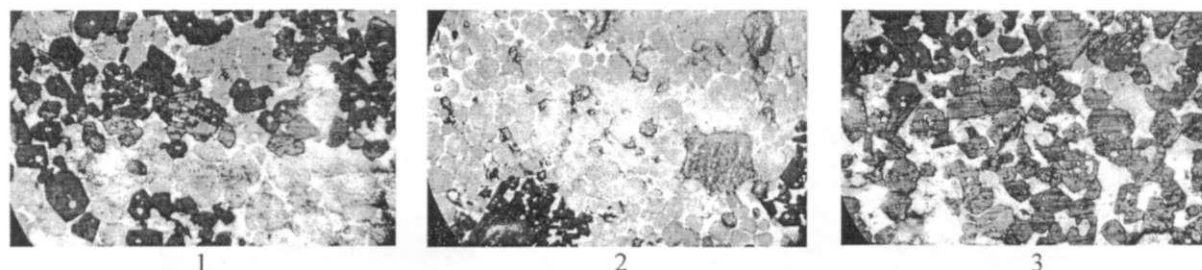
Дифрактограмма клинкера, содержащего Na_2O в количестве 0,91%, показывает, что фазовый состав клинкера подвергается существенным изменениям. Силикаты кальция представлены в основном белитом. Появляются интенсивные максимумы $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ (2,800; 2,702; 2,215; 1,239; 1,579 $\overset{0}{\text{Å}}$), значительной интенсивностью отличаются дифракционные отражения, принадлежащие оксиду кальция (2,394; 1,693 $\overset{0}{\text{Å}}$).



1 – клинкер без добавок, 2 – клинкер с содержанием Na_2O – 0,91%,
 3 – клинкер с содержанием MgO – 6,1% и Na_2O – 0,99%

Рисунок 1 – Дифрактограммы синтезированных клинкеров с различным содержанием щелочей и оксида магния. $\text{KH}=0,84$; $n=2,1$; $p=1,14$

На дифрактограмме клинкера (рисунок 1), содержащего 6,1% MgO и 0,99% Na₂O, увеличиваются дифракционные отражения, принадлежащие алиту, исчезают дифракционные отражения, принадлежащие α -C₂S и свободному оксиду кальция. Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются микроскопическими исследованиями. На рисунке 2 представлены микрофотографии синтезированных клинкеров.



1 – клинкер без добавок, 2 – клинкер с содержанием Na₂O – 0,91%,
3 – клинкер с содержанием MgO – 6,1% и Na₂O – 0,99%

Рисунок 2 – Микрофотографии синтезированных клинкеров с различным содержанием щелочей и оксида магния. КН=0,84; n=2,1; p=1,14

Увеличение содержания белита в клинкере с повышенным содержанием щелочей (0,91% Na₂O) можно объяснить, рассмотрев состав эвтектического расплава не в массовых процентах, а в молях.

Таблица 1 – Состав эвтектического расплава при температуре $t=1338^{\circ}\text{C}$

Оксид	Содержание, в % массовых	Моли	Количество молей	Количество молей, приведенных к целостным значениям
C	54,80	56,08	0,977	9,77
S	6,00	60,08	0,0999	1,00
A	22,70	101,96	0,223	2,23
F	16,50	159,60	0,103	1,03

Получается валовый состав эвтектики в молях:

$\text{C}_{9,77}\text{A}_{2,23}\text{F}_{1,03}\text{S}$, что в элементарном виде: $\text{Ca}_{9,77}\text{Al}_{4,46}\text{Fe}_{2,06}\text{SiO}_{21,55}$,

где зарядов (-): $21,55 \cdot 2 = 43,1$;

зарядов (+): $9,77 \cdot 2 + 4,46 \cdot 3 + 2,06 \cdot 3 + 4 = 43,1$;

$-43,1 = +43,1$

В том числе зарядов кислотных катионов: $13,38 + 6,18 + 4 = 23,56$, а зарядов щелочных катионов: $9,77 \cdot 2 = 19,54$.

Разность зарядов кислотных и щелочных катионов равна $23,56 - 19,54 = 4,02$. Это 2Ca^{2+} или 4Na^{+} или 4K^{+} .

Таким образом, эвтектический расплав имеет кислотный характер, а не основной, как это можно полагать, если исходить из состава, выраженного в массовых %.

В таком кислотном расплаве C₂S, как кислотный компонент, растворяться не может. Эти недостающие 4 заряда в расплаве могут быть заняты основными элементами: 2Ca^{2+} или 4Na^{+} или 4K^{+} . В отсутствии щелочей это, конечно, CaO, который вносится в расплав образовавшимся еще в предварительном твердофазовом синтезе высокоосновным алюмоферритом кальция состава C_{6-2x}AF , где $1 < x \leq 0$ [1].

Если образуется C_5AF , то восполнение идет лишь наполовину; предельный состав C_6AF выполнит нейтрализацию полностью. При условии, если эти недостающие 4 заряда нейтрализуются на $4Na^+$ или $4K^+$, т.е. $2Na_2O$ или $2K_2O$, наступает полное щелочное «отравление» расплава, в котором значительно лучше, чем обычно, растворяется C_2S , но не сможет растворяться CaO , потому что его место занято Na^+ или K^+ .

Влияние Na_2O в клинкерном расплаве сводится к следующему взаимодействию [2]:



а) Na_2MgSiO_4 ; б) $Na_2O \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$

Рисунок 3 – Микрофотографии щелочных магниевых силикатов, обнаруженных в клинкерах, содержащих 6,1% MgO

7-8% Na_2O в клинкерном расплаве (1-2% Na_2O от массы клинкера) могут полностью связать минералы плавни в щелочесодержащие фазы и блокировать этим растворение CaO в расплаве и последующий синтез C_3S . При этом в расплаве избыток C_2S , но нет количества CaO , необходимого для образования C_3S , при 2-3% Na_2O C_3S не образуется. Но это отрицательное действие полностью снимается, нейтрализуется соответствующим количеством MgO , которое выступает при этом в качестве кислотного компонента, образуя щелочные магниевые силикаты $Na_2O \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$ с показателями светопреломления $N_g=1,546$ и $N_p=1,540$, $N_g - N_p=0,006$ и $Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$ с $N_m=1,523$. Кристаллооптические характеристики идентифицированных щелочных магниевых силикатов согласуются со справочными данными А.Н.Винчелла [3] и В.П.Барзаковского [4].

На рисунке 3 представлены микрофотографии щелочных магниевых силикатов $Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$ и $Na_2O \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$.

С позиции кислотно-основного взаимодействия в клинкерном расплаве становятся логически обоснованными установленные ранее в научной литературе и в практике цементного производства примеры взаимной нейтрализации нежелательных примесных элементов при их повышенной концентрации.

Литература

- 1 Барбанягрэ В.Д., Худякова Т.М. Кислотно-основные соотношения в промежуточной фазе цементного клинкера //Тр. МНПК «Проблемы химической технологии неорганических, органических и силикатных строительных материалов и подготовка научных кадров», Шымкент.- 2002.-Т.2.-С.10-13.
- 2 Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов.-М.:Высшая школа, 1980.-472с.
- 3 Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов.-М.:Мир, 1967.
- 4 Торопов Н.Л., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем.-Л.:Наука, 1972.

Қорытынды

Клинкерлі балқымада сілті-негізгі әрекеттесу арқылы жоғары концентрациядағы зиянды қоспалар бір-бірін нейтрализация жасайтындағы анықталды.

Summary

The possibility of mutual neutralization of admixtures at their increased concentration in clinker meet from the position of acid-basic interaction detected.