



Д. Т. Н. И. Д. Кашеев, К. Т. Н. М. А. Михеенков, К. Г. Земляной

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.945.2

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ КЛИНКЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ*

Производство огнеупорных цементов спеканием затруднено вследствие узкого температурного интервала спекания и высокой температуры синтеза. Для расширения температурного интервала спекания и снижения температуры обжига предложено формировать в клинкерах высокоглиноземистых цементов промежуточную метастабильную фазу. Представлены результаты синтеза клинкеров высокоглиноземистых цементов с формированием в клинкерах промежуточных метастабильных сульфатированных фаз.

Ключевые слова: высокоглиноземистые цементы, метастабильные фазы, сульфат алюминат кальция.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей повышения реакционной способности компонентов сырьевой смеси при производстве клинкера огнеупорных цементов является их гомогенизация путем совместного помола. В ряде работ В. В. Болдырева [1, 2] указывается, что механохимическая активация твердых кристаллических материалов повышает их реакционную способность, обеспечивая снижение температуры протекания твердофазных реакций. Повышение реакционной способности твердых материалов связано с увеличением количества и типа дефектов в их кристаллической решетке [3, 4], аккумулирующих энергию и приводящих к изменению свободной энергии Гиббса.

В нашей работе [5] установлено, что плавленный электрокорунд, молотый различными способами, показывает большую степень аморфизации и обладает более дефектной поверхностью (вплоть до выхода атомов основного оксида из собственной структурной решетки), чем необработанный электрокорунд. Большая степень аморфизации плавленного электрокорунда приводит к изменению керамических свойств материала. Материал начинает спекаться при более низких температурах.

Сырьевая смесь для получения клинкера огнеупорных цементов — многокомпонентная система, поэтому помимо повышения реакционной способности каждого компонента необходимо облегчить протекание твердофазных диффузионных процессов между ними. Синтез клинкера огнеупорных цементов протекает в условиях твердофазного спекания без участия жидкой фазы, лимитируется процессами

диффузии и лишь на завершающей стадии синтеза присутствует жидкая фаза [6].

Облегчить протекание твердофазных диффузионных процессов в сырьевой смеси можно путем прессования при усилиях, превышающих прочность кристаллов или кристаллогидратов сырьевой смеси. В работах [7, 8] показано, что прессование сырьевой смеси приводит к снижению температуры начала синтеза клинкеров. Способ получения цементов с использованием прессования сырьевой смеси защищен патентом [9].

За счет формирования в клинкере промежуточных метастабильных фаз можно повысить его прочность, увеличить интервал спекания и реакционную способность компонентов клинкера. Влияние метастабильных фаз на синтез клинкеров высокоглиноземистых цементов мало изучено и практически не используется в практике производства цементов. Между тем при появлении жидкой фазы во время синтеза клинкера в условиях протекания фазовых переходов 1-го рода многие фазы цементного клинкера, образованные в условиях твердофазного синтеза, становятся метастабильными по отношению к фазам, зарождающимся в жидкой фазе. Образующиеся в расплаве более стабильные фазы по составу могут отличаться от распадающихся метастабильных, вследствие чего в пограничных условиях фазового перехода возможно образование избыточного количества свободной извести или ее дефицита.

Избыточное количество свободной извести образуется, когда распадающаяся метастабильная фаза является высокоосновной фазой, а образующаяся стабильная фаза — низкоосновной. Дефицит извести образуется, когда распадающаяся метастабильная фаза низкоосновная, а вновь образующаяся стабильная фаза высокоосновная. В настоящей работе

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (14–15 марта 2013 г., Москва).

изучен синтез высокоглиноземистых цементов путем формирования в клинкере метастабильной фазы сульфоалюмината кальция.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проведении работы исследован синтез клинкеров огнеупорных цементов через формирование в них промежуточной метастабильной фазы. Основными клинкеробразующими минералами огнеупорных цементов являются моно- и диалюминат кальция. Промежуточной метастабильной фазой является сульфоалюминат кальция.

Сульфоалюминат кальция $C_4A_3\bar{S}$ детально изучен и описан Т. В. Кузнецовой [6]. Сульфоалюминат кальция формируется в интервале 1000–1300 °С из оксидов кальция, алюминия и сульфата кальция. В присутствии незначительного количества жидкой фазы может существовать до температуры 1350 °С, выше которой разлагается на C_3A , CaO , O_2 и SO_2 [10]. При совместном нагревании алита C_3S и сульфоалюмината кальция $C_4A_3\bar{S}$ [11] с появлением жидкой фазы при температуре выше 1350 °С они распадаются на C_3A и C_2S .

Причины распада сульфоалюмината кальция в литературных источниках не указываются. Вероятнее всего, метастабильность данной фазы связана с разложением входящего в ее состав гипса при образовании жидкой фазы. При низких температурах в твердой фазе гипс разлагается в восстановительной, а в присутствии жидкой фазы и в окислительной атмосфере.

После разложения гипса $C_4A_3\bar{S}$ в твердой фазе распадается на три молекулы моноалюмината кальция 3 (CA) и свободную известь, которые затем преобразуются в более устойчивые минералы. В зависимости от степени разложения гипса и количества свободной извести моноалюминат кальция CA образует C_3A или CA_2 . Для повышения огнеупорных свойств высокоглиноземистых цементов целесообразно максимально формировать в клинкере CA и CA_2 .

Обжигу подвергались сырьевые смеси, рассчитанные на получение в клинкере CA и CA_2 или их смеси. Для приготовления клинкеров использовали микрокальцит, гидроксид алюминия и природный гипс, химический состав которых приведен в табл. 1.

При приготовлении сырьевой смеси компоненты шихты гомогенизировали путем совместного помола в шаровой мельнице в течение 30 мин при соотношении шары : материал = 3 : 1 и затем прессовали под

Таблица 1. Химический состав компонентов сырьевой смеси, мас. %

Компонент	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	$\Delta m_{прк}$
Микрокальцит CaCO ₃	56,35	0,04	0,06	0,04	0,03	0,37	42,80
Гидроксид алюминия Al(OH) ₃	0,01	0,03	65,01	0,01	0	0	34,62
Природный гипс	32,02	0,80	0,45	0,23	44,50	0	0,22

давлением 50 МПа. Сформованные брикеты обжигали при 1100–1400 °С. Полученный клинкер измельчали до остатка на сетке 008 не более 5 %.

Качественный фазовый состав клинкеров определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на аппарате ДРОН-1, количественный фазовый состав — на дифрактометре STADI-P (STORE, Germany), химический состав — по ГОСТ 5382.

Расчет состава сырьевой смеси для синтеза высокоглиноземистого клинкера осуществляли в два этапа. На первом этапе рассчитывали состав сырьевой смеси на синтез в клинкере метастабильной фазы сульфоалюмината кальция. Расчетный состав смеси, мас. %: микрокальцит 31,9, гидроксид алюминия 49,1, гипс 19,0. Химический состав клинкера с метастабильной фазой, мас. %: CaO 37,1, SiO₂ 0,3, Al₂O₃ 49,4, Fe₂O₃ 0,1, SO₃ 13,1.

На втором этапе расчета принимали, что при появлении жидкой фазы метастабильная фаза — сульфоалюминат кальция распадается, SiO₂ от разложения гипса полностью удаляется в газовую фазу. При этом формируется клинкер, который считается одним из компонентов сырьевой смеси. Для обеспечения синтеза в клинкере CA и CA_2 рассчитывали состав двухкомпонентной смеси на основе сформировавшегося клинкера и гидроксида алюминия. Расчетные составы сырьевых смесей и химический состав клинкеров приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА продуктов обжига клинкера, рассчитанного на получение в нем через метастабильные фазы моноалюмината CA и диалюмината CA_2 кальция, представлены на рис. 1. Сульфоалюминатная фаза в составе клинкера CA сохраняется в изученном интервале температур (см. рис. 1, а) в то время как CA_2 в клинкере — только до 1400 °С (см. рис. 1, б). Линия CaO на рентгенограмме клинкера CA отсутствует, при синтезе CA_2 сохраняется до 1300 °С (см. рис. 1, б). Таким образом, присутствие в шихте CaO определяется не только температурой обжига, но и соотношением CaO : Al₂O₃ в шихте (табл. 3).

На рис. 2 представлено изменение интенсивностей дифракционных максимумов основных фаз клинкера в зависимости от температуры обжига. При обжиге до 1300 °С происходит интенсивный рост сульфоалюминатной фазы $C_4A_3\bar{S}$ (см. рис. 2, а). При более высокой температуре ее содержание начинает уменьшаться с одновре-

Таблица 2. Расчетные фазовый и химический составы клинкеров

Клинкер	Состав сырьевой смеси*, мас. %		Химический состав клинкера, мас. %			
	К	ГА	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Моноалюминатный CA	78,6	21,4	35,8	0,3	63,8	0,1
Диалюминатный CA ₂	57,0	43,0	21,9	0,1	77,8	0,1

*К — клинкер после распада метастабильной фазы; ГА — гидроксид алюминия.

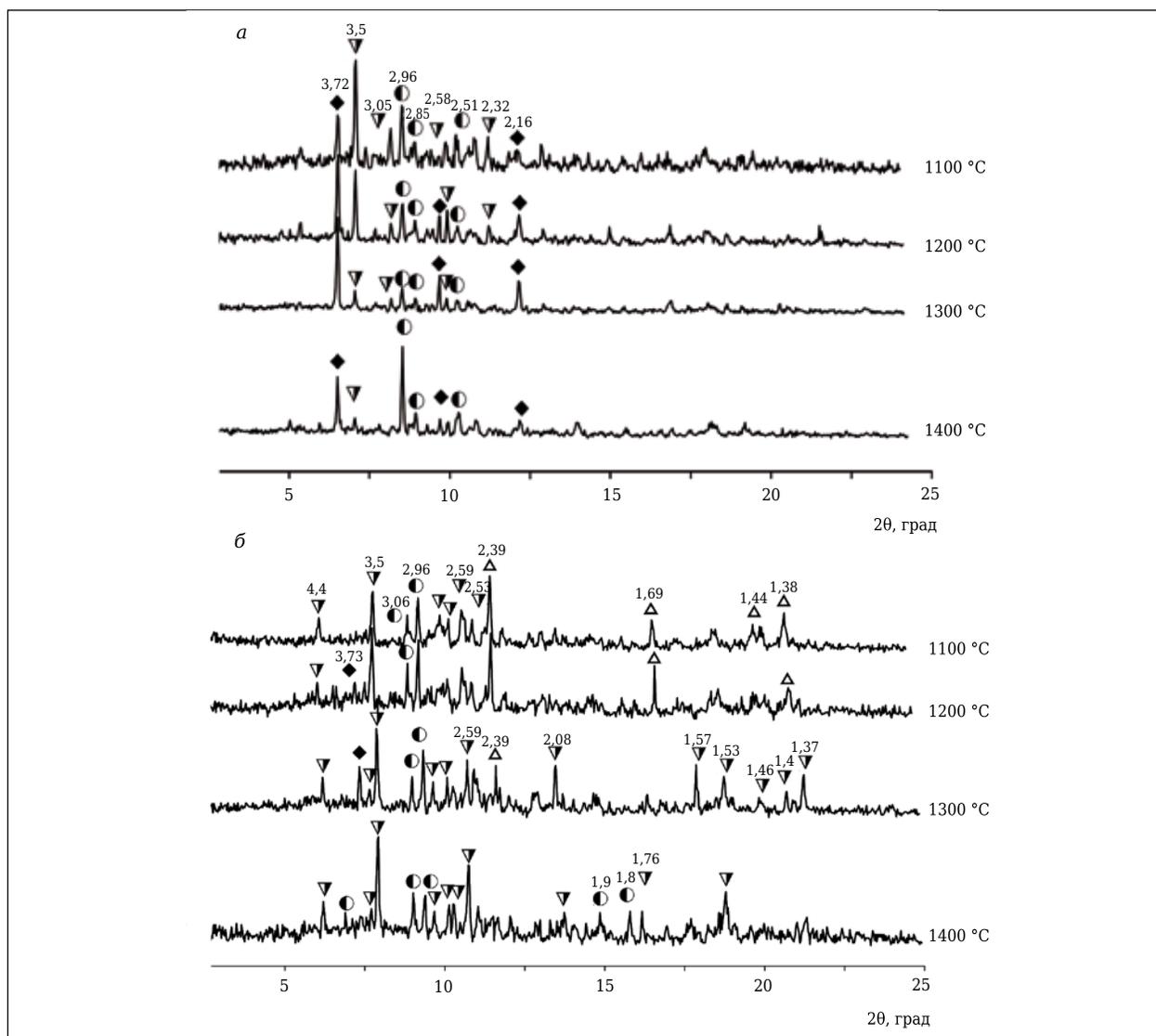


Рис. 1. Результаты РФА продуктов обжига клинкера при различных температурах: моноалюмината кальция СА (а) и однокальциевого диалюмината СА₂ (б): ▽— СА₂; ○— СА; ◆— С₄А₃Ѕ; Δ— СаО

менным ростом моноалюминатной фазы СА, при этом наблюдается некоторое снижение содержания фазы СА₂ начиная с температуры обжига 1200 °С. В шихтах, рассчитанных на получение СА₂, происходит потенциальное увеличение диалюминатной фазы (см. рис. 2, б). Содержание свободной извести в клинкерах при различной температуре обжига представлено в табл. 3.

Таблица 3. Содержание свободной извести в клинкерах

Клинкер	Содержание СаО _{св} , мас. %, при температуре обжига, °С			
	1100	1200	1300	1400
Моноалюминатный СА	3,53	2,24	2,01	1,4
Диалюминатный СА ₂	9,69	7,0	4,53	2,52

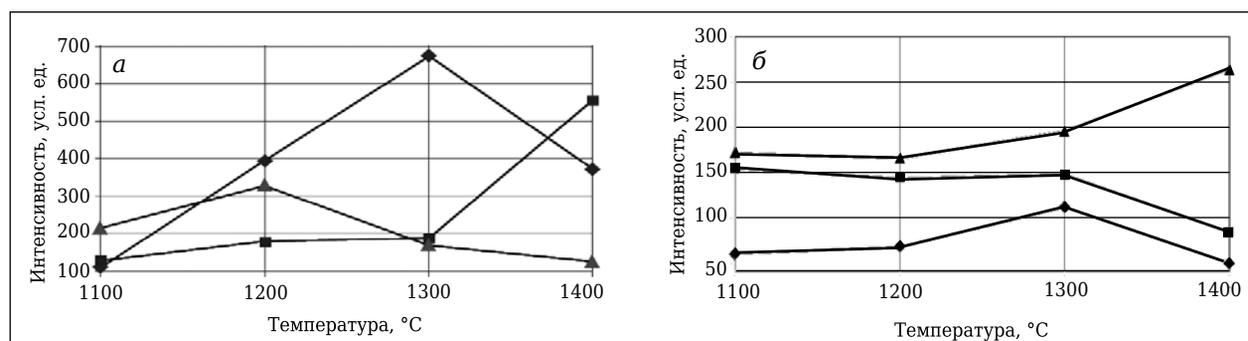


Рис. 2. Изменение интенсивности дифракционных максимумов основных фаз клинкера, рассчитанного на получение СА (а) и СА₂ (б), в зависимости от температуры обжига: ◆— С₄А₃Ѕ (0,372 нм); ■— СА (0,296 нм); ▲— СА₂ (0,35 нм)

Результаты исследований обоих клинкеров свидетельствуют, что при температуре обжига 1400 °С в них сохраняется значительное количество сульфоалюмината кальция $C_4A_3\bar{S}$, который, по данным дополнительных исследований, не исчезает даже после 4 ч изотермической выдержки клинкеров при максимальной температуре обжига.

Используя результаты исследований сырьевых смесей, обожженных при 1400 °С с выдержкой 1 ч, синтезировали клинкеры, которые затем измельчали и определяли физико-механические свойства полученных цементов. Результаты испытаний представлены в табл. 4.

Определение физико-механических свойств высокоглиноземистых цементов на основе синтезированных клинкеров свидетельствует, что высокоглиноземистый цемент на основе моноалюминатного клинкера соответствует требованиям ГОСТ 969 к марке ВГЦ I, высокоглиноземистый цемент на основе диалюминатного клинкера — требованиям ГОСТ 969 к марке ВГЦ III.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из сырьевых смесей, содержащих гидрат алюминия, микрокальцит и гипс, при синтезе высокоглиноземистых клинкеров образуется метастабильная фаза — сульфоалюминат кальция.

Библиографический список

1. **Boldyrev, V. V.** The effects of various kind of preliminary treatment on topochemical reactions / V. V. Boldyrev; ed. P. Barret // Reactions Kinetics On Geterogeneous Chemical Systems // Amsterdam : Elsevier Sci. Publ. Co., 1975. — P. 598–618.
2. **Болдырев, В. В.** Механические методы активации неорганических веществ / В. В. Болдырев // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. — 1988. — Т. XXXIII, № 4. — С. 374–383.
3. **Болдырев, В. В.** Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ / В. В. Болдырев. — Томск: Изд-во Томского университета, 1963. — 246 с.
4. **Boldyrev, V. V.** Influence des defaults cristallins sur la vitesse de decomposition termique des solides / V. V. Boldyrev // Bull. Soc. Chem. — 1969. — № 4. — P. 1054–1060.
5. **Кащеев, И. Д.** Влияние способа измельчения порошков плавящего электрокорунда на его свойства / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Электронный журнал «Исследовано в России». — 2004. — Режим доступа : <http://zhurnal.ape.relarm.ru/articles/2004/048pdf>.

Таблица 4. **Физико-механические показатели цементов**

Показатели	Требования ГОСТ 969 к цементу		Фактические значения для цемента, полученного на основе клинкера, рассчитанного на получение	
	ВГЦ I	ВГЦ II	CA	CA ₂
Содержание Al ₂ O ₃ , мас. %	≥60,0	≥80,0	60,7	80,61
Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте:				
1 сут	—	—	26,5	3,0
3 сут	≥35,0	≥25,0	40,5	26,8
Тонкость помола — остаток на сите с сеткой 008 (ГОСТ 6613), %	≤10,0	≤10,0	8,3	6,0
Сроки схватывания:				
начало, мин	≥30,0	≥30,0	62,0	80,0
конец, ч	≤12,0	≤15,0	1,85	2,28
Огнеупорность, °С, не ниже	≥1580	≥1750	1710	1770
Нормальная плотность цементного теста (ГОСТ 310.3), %	—	—	38,3	41,8

Установлено, что метастабильная фаза $C_4A_3\bar{S}$ в процессе обжига распадается и способствует синтезу кальцийалюминатных соединений CA и CA₂.

Показано, что при синтезе кальцийалюминатных клинкеров метастабильная фаза сульфоалюминат кальция полностью не распадается и содержится в продуктах обжига.

Определены физико-механические свойства высокоглиноземистых цементов на основе синтезированных клинкеров, которые соответствуют требованиям ГОСТ 969 к маркам ВГЦ I и ВГЦ III.

6. **Кузнецова, Т. В.** Аллюминатные и сульфоаллюминатные цементы / Т. В. Кузнецова. — М.: Стройиздат, 1986. — 209 с.
7. **Miheenkov, M. A.** Effect of pressing of the raw mix to reduce energy costs in the production of cement / M. A. Miheenkov // Alitinform. — 2011. — Vol. 19, № 2. — С. 50–57.
8. **Михеенков, М. А.** Прессование как способ получения сульфатированных гидравлических вяжущих / М. А. Михеенков // Вестник МГСУ. — 2011. — № 1. — С. 131–142.
9. **Пат. 2470880 РФ, МПК С 04 В 7/36.** Способ получения цементов / Михеенков М. А., Полянский Л. И., Ветошкин А. В., Кобелев М. В.; патентообладатели Михеенков М. А., Полянский Л. И., Ветошкин А. В., Кобелев М. В. — 2010146939/03; заявл. 17.11.10; опубл. 27.12.12.
10. **Taylor, H. F. W.** Cement Chemistry : Academic Press, 1990, ISBN 0-12-683900-X. — P. 51–54.
11. **Uchikawa, H.** Mineralogical composition of sulphoaluminate cement / H. Uchikawa, M. Suchida // Cem. Cone. Res. — 1974. — Vol. 4. — P. 821–824. ■

Получено 18.03.13
 © И. Д. Кащеев, М. А. Михеенков,
 К. Г. Земляной, 2013 г.