

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

В настоящее время композиционные вяжущие материалы и изделия представляют собой большую группу строительных материалов, которые активно применяются в самых разнообразных областях строительных материалов. В качестве вяжущих материалов наиболее часто применяют цементы специального назначения [1].

Одна из главных причин большого интереса к специальным цементам на основе сульфоалюмината кальция (C_3A_3CS) - это возможность снижения выбросов CO_2 . Регулирование выбросов CO_2 в мировом масштабе и увеличивающаяся доступность алюминий содержащего сырья будут сильно влиять на будущий рынок цемента и более широкое использование композиционных цементов, содержащие СА-цемент, известняк, пуццолану или шлак. Клинкеры СА-цемента, как правило, можно производить при более низких температурах печи и с более низким содержанием известняка, чем требуется для клинкера портландцемента.

Наряду с этим, важно оценивать влияние различных параметров на свойства клинкера и цемента. Исследования влияния различных температур обжига, химического состава сырьевых смесей, минералогического состава клинкеров на свойства сульфоалюминатного цемента позволяет расширить его применение в составе композиций в традиционных технологиях строительства и сложных климатических условиях при низких отрицательных температурах [2].

Сульфоалюминатные цементы получают с использованием высококачественных природных материалов трех групп, разделенных по содержанию основных оксидов:

1. Известняки, мела – оксид кальция CaO ;
2. Бокситы – оксид алюминия Al_2O_3 ;
3. Гипсы, гипсо-ангидриты - оксид серы SO_3 .

САЦ является одним из видов минеральных вяжущих, содержащих повышенное количество гипса. С увеличением объема вводимого гипса до 9%, свойства САЦ меняются от быстросхватывающегося до безусадочного и самонапрягающего. Скорость гидратации (C_4A_3S), а также количество образовавшегося этtringита ($C_6AS_3H_{32}$) значительно возрастают с увеличением объема гипса в смеси. Быстрое твердение САЦ определяется наличием высокоосновных алюминатов кальция C_3A , $C_{12}A_7$, которые гидратируются в течение минут, а также

мгновенным образованием этtringита, который развивается в форме достаточно многочисленных игольчатых кристаллов, заполняющих поры цементной матрицы. Данный кристаллогидрат обеспечивает высокую начальную прочность САЦ и его последующее быстрое твердение [3].

Изучение последовательности образования минералов в системе $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaSO}_4$ показало, что первыми продуктами обжига при температуре 800°C являются C_2S и C_{12}A_7 , образование которых идет параллельно, не зависимо друг от друга. Затем в результате взаимодействия C_{12}A_7 с CaSO_4 ($900\text{--}1100^\circ\text{C}$) образуется сульфоалюминат кальция, а при взаимодействии C_2S с CaSO_4 ($1000\text{--}1100^\circ\text{C}$) - сульфосиликат кальция. При температуре 1200°C $2(\text{C}_2\text{S})\cdot\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ начинает разлагаться с выделением C_2S и CaSO_4 . Последний, взаимодействуя с C_{12}A_7 , образует дополнительное количество $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ [1].

Синтез сульфоалюминатного клинкера напрямую зависит от содержания лимитирующих химических оксидов:

1. Количественное соотношение CaO , SO_3 и Al_2O_3 (за вычетом их содержания в C_2S и C_4AF) полностью совпадает с их соотношением в $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$. Минералогический состав в этом случае представлен C_4AF , C_2S и $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$;

2. В случае, если лимитирующим окислом является Al_2O_3 , минералогический состав клинкера представлен C_2S , C_4AF , $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$, CS ;

3. При лимитирующем компоненте SO_3 в составе клинкера будут находиться C_4AF , $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$, C_2S и CA или C_{12}A_7 .

При выпуске сульфоалюминатного клинкера необходимо стремиться к достижению сульфатного модуля равным 0,26, а алюминатного к 1,82. Эти величины модулей отражают соотношение соответствующих трех окислов в $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$, т.к. синтез сульфоалюмината кальция лимитируется процессом диссоциации ангидрида и скоростью связывания Al_2O_3 .

В состав САК входит, в целом, 5 высокотемпературных минералов.

Минералогический состав:

1. $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) – сульфоалюминат кальция;
2. C_2S – белит;
3. C_4AF – четырехкальциевый алюмоферрит (браунмиллерит);
4. C_2AS – алюмосиликат кальция (геленит);
5. C_{12}A_7 – майенит.

В ходе исследований было выявлено, что основной фазой в сульфоалюминатном клинкере на 90% является сульфоалюминат кальция, синтезируемый из низкосортных бокситов. Также в незначи-

тельных количествах присутствуют фазы майенита, бета-белита, алюмоферрита кальция, свободного оксида кальция.

Процесс образования $C_4A_3\hat{S}$ зависит от режима обжига, он должен проходить в интервале $T = 1300 - 1350$ °С. При температуре обжига $T=1350$ °С хорошо видно, что при увеличении содержания оксида алюминия и повышении алюминатного модуля наблюдается ярко выраженное увеличение формирования сульфоалюмината кальция (от 70% до 90%) и состав клинкера является наилучшим, поскольку промежуточная фаза майенит при такой динамике уменьшается от 20 до 5%, а исходные сырьевые компоненты во всех клинкерах отсутствуют.

При расчете сырьевой смеси необходимо исходить из оптимального минералогического состава клинкера, который затем нужно пересчитать на химический состав по формулам профессора Т.В. Кузнецовой [1].

В ходе расчета было подобрано 3 наиболее близких состава, содержание которых наиболее соответствует задаваемым параметрам. Выборка производилась путем подбора сульфатного и алюминатного модулей для каждой смеси, значения которых существенно бы не расходились с рекомендуемыми, а именно, для сульфатного модуля ($S_o = 0,26$) и алюминатного ($A_o = 1,82$).

Исходя из этого, рассчитанные смеси имеют следующий состав:

Смесь № 1: $S_o = 0,26$; $A_o = 1,57$;

Смесь № 2: $S_o = 0,25$; $A_o = 1,95$;

Смесь № 3: $S_o = 0,25$; $A_o = 1,80$.

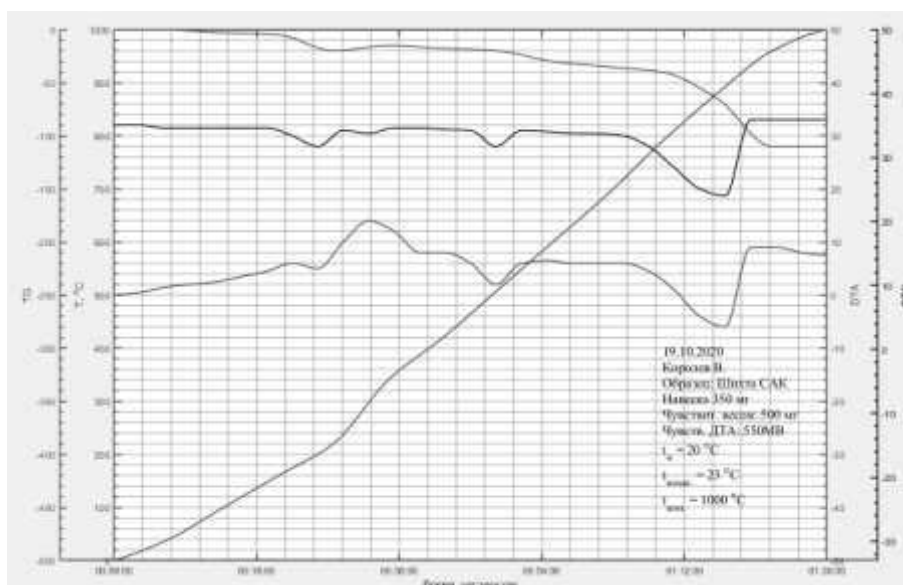


Рис. 1 – ДТА – анализ сырьевой шихты для сульфоалюминатного цемента

Исследования процесса обжига смеси, рассчитанной на получение C_3A_3CS методом высокотемпературного дифференциально-термического анализа, показали, что разложение $CaCO_3$ начинается при $620\text{ }^{\circ}C$ и заканчивается при $900\text{ }^{\circ}C$. Образование новых фаз фиксируется на кривой ДТА по экзотермическим эффектам при $970\text{ }^{\circ}C$ и $1000\text{ }^{\circ}C$.

На рисунке 2 представлена динамика увеличения основного минерала сульфоалюмината кальция в зависимости от изменения составов сырьевых смесей. В сравнении составов САК № 1, САК № 2, САК № 3 при температуре обжига $T=1350\text{ }^{\circ}C$ хорошо видно, что при увеличении содержания оксида алюминия и повышении алюминатного модуля наблюдается ярко выраженное увеличение формирования сульфоалюмината кальция (от 70% до 90%) и состав САК № 3 является наилучшим. Промежуточная фаза майенит при этой динамике уменьшается от 20 до 5%. Исходные сырьевые компоненты во всех клинкерах отсутствуют.

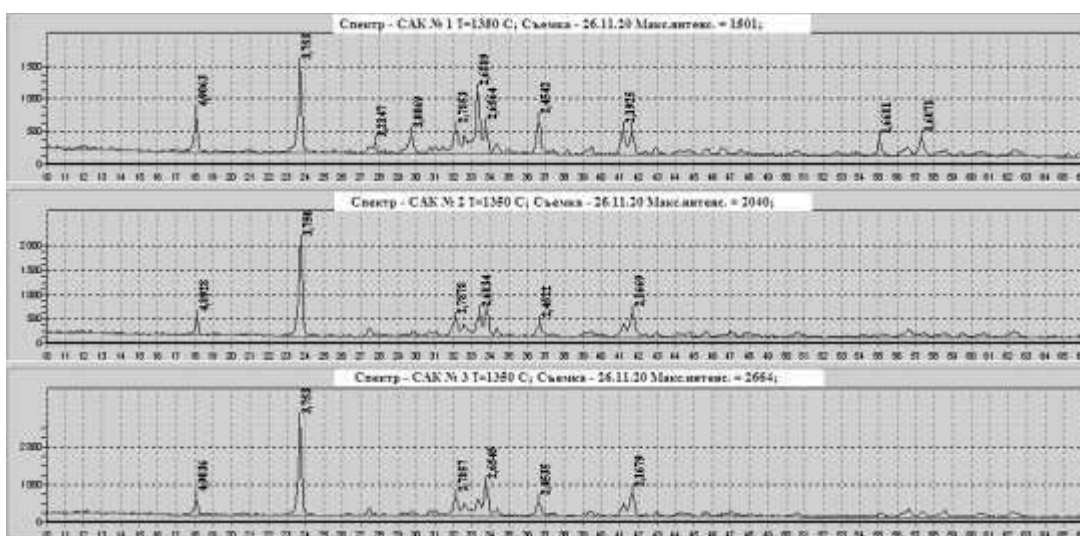


Рис. 2 – Сравнение минералогических составов сульфоалюминатных клинкеров при $T=1350\text{ }^{\circ}C$.

Полученные результаты физико-механических испытаний сульфоалюминатного цемента показывают сходство исследований по минералогическому составу полученных цементов методом РФА. В составе образца САК № 3 получены наибольшие прочности на изгиб и сжатие во все сроки твердения (изгиб – 17МПа, сжатие -73 МПа), содержание минерала сульфоалюмината кальция максимальное, по сравнению с остальными составами. Наличие повышенного содержания майенита в цементе показывает снижение прочностей образцов в

более поздние сроки твердения из-за процессов перекристаллизации гидроалюминатов кальция в образования с более высокой кристаллической формой решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Т.В. Аллюминатные и сульфоллюминатные цементы. - ИБ № 3830 изд. - Москва: Стройиздат, 1986.
2. Влияние выбросов CO₂ на мировой рынок цемента // Цемент и его применение. - 2020. - №ISSN 1607-8837.
3. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент и его разновидности. - Москва: 1984.
4. ГОСТ 30744-2001 "Цементы методы испытаний с использованием полифракционного песка" Межгосударственный стандарт.