

DOI: 10.12737/22803

Гребенюк А.А., аспирант,
Борисов И.Н., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СНИЖЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОБРАЗОВАВАЮЩИХСЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА

alexander.grebeniuk@mail.ru

Расчетным путем установлена возможность конкуренции реакций сульфатизации ферритов кальция и образования силикосульфата кальция. Определены возможные пути протекания реакций образования силикосульфата кальция. Предложены способы снижения количества образования кальциевого силикосульфата при получении сульфоферритного клинкера из сырьевых смесей, в которых содержится высокое количество оксида кремния.

Ключевые слова: сульфоферритный клинкер, силикосульфат кальция, резкий обжиг.

Рост количества скопившихся за десятилетия техногенных отходов привел к вопросу их использования в различных сферах деятельности человека. Производство строительных материалов является одной из самых «передовых» отраслей в исследованиях, позволяющих максимально применить уже забытые техногенные отходы, как в качестве сырьевых компонентов, так и в качестве альтернативных источников энергии, если в составе отхода присутствует горючая составляющая [1].

Обратной стороной этого положительного решения проблемы являются трудности разработки технологической схемы производства. Подобные сложности связаны с присутствием в составе техногенных отходов «вторичных» химических компонентов, которые значительно усложняют производство, а зачастую делают его совсем невозможным. Соединения, которые приводят к товару низкого качества, могут и не присутствовать в конечном продукте, но они могут образовываться в процессе обжига сырьевой смеси. Одним из таких сомнительных соединений в сфере вяжущих материалов является сульфосиликат кальция ($2C_2S \cdot CaSO_4$). Проведенные многочисленные испытания, направленные на изучение влияния сульфатного спуррита на физико-механические свойства цемента и полученные результаты не дали однозначного ответа, поскольку имеются как положительные результаты [2], так и сведения, свидетельствующие о его негативном влиянии, как в процессе обжига, так и при реакциях гидратации и твердения [3].

Синтезирование сульфоферритного клинкера из техногенных отходов сопровождается образованием силикосульфата кальция в интервале температур 1000–1230 °С, массовое содержание которого по расчетным данным может достигать 63 %. Подобный ход протекания реакций при синтезе сульфоферритного клинкера наблюдается в составах со значительным содержанием ок-

сида кремния SiO_2 , связывающегося в процессе обжига с оксидом кальция CaO , образуя в результате фазу белита C_2S . Связывание белита и ангидрита, образующегося в значительном количестве в процессе обжига после реакций дегидратации и перестроения кристаллической решетки, приводит к образованию сульфатного спуррита. Поскольку ангидрит необходим для сульфатирования фаз ферритов кальция, а образование силикосульфата кальция откладывает начало этого процесса на более поздние сроки и приводит к технологическим трудностям получения СФК, предлагаются некоторые технологические решения способные нивелировать образование сульфосилика кальция.

Для установления предпочтительности реакций сульфатирования, происходящих при синтезировании СФК, был произведен термодинамический расчет взаимодействия фаз ферритов кальция и белита с ангидритом в СФК при повышении температуры (рис. 1) на основании данных [4, 5]. Как можно видеть на рис. 1, значения энергии Гиббса для этих реакций практически одинаковы и имеют отрицательный знак во всем диапазоне изменения температуры. Одинаковый вид кривых и близкие значения энергии Гиббса свидетельствуют о том, что рассматриваемые реакции образования сульфоферритов и сульфосиликата кальция являются конкурентными.

Регулирование количества белита в СФК и, как следствие, образование сульфосиликата кальция возможно при использовании четырехкомпонентной сырьевой смеси с введением в расчет дополнительного расчетного силикоферритного модуля $СФ_m$ [6]. В зависимости от значения $СФ_m$ возможно производить корректировку содержания в исходной сырьевой смеси SiO_2 , изменяя, таким образом, соотношения сульфоферритов кальция и белита.

Влияние силикоферритного модуля на минералогический состав СФК в интервале темпе-

ратур от 1000 до 1230 °С, при допуске, что в сырьевой смеси присутствуют только компоненты, содержащие CaO, Fe₂O₃, CaSO₄ и SiO₂, представлены на рис. 2. Изменение количества фазы сульфогеррита кальция снижается с увеличением силикогерритного модуля (СФМ) и полно-

стью отсутствует при его значении равном 0,75, в то время, как содержание, не вступившей во взаимодействие с ангидритом, фазы двухкальциевого феррита растет. Подобная взаимосвязь происходящих процессов связана с образованием сульфосиликата кальция.

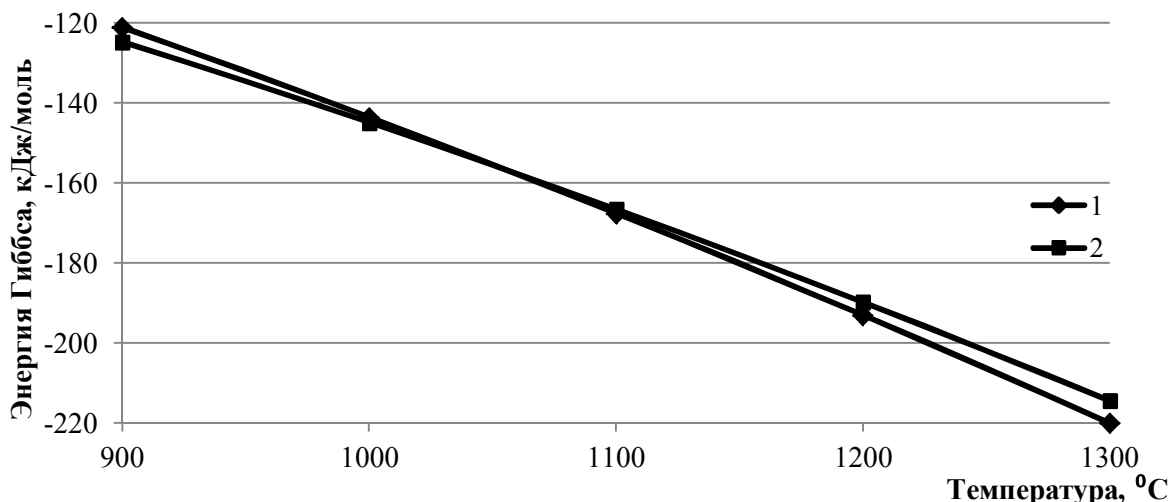


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от повышения температуры:
1 — образование C₂F·CaSO₄; 2 — 2C₂S·CaSO₄

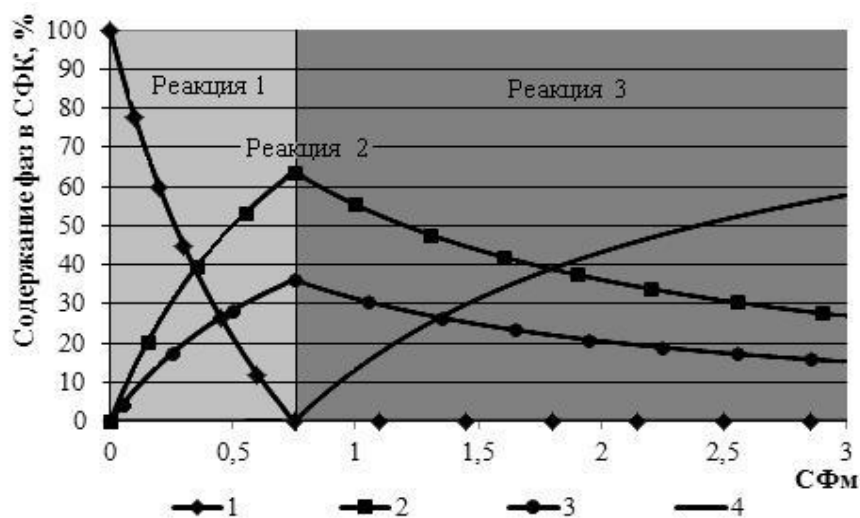
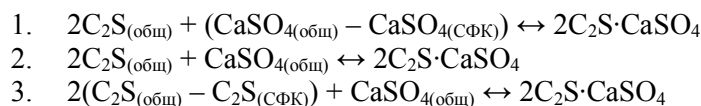


Рис. 2. Изменение минералогического состава СФК в температурном интервале 1000–1230 °С :
1 – C₂F·CaSO₄; 2 – 2C₂S·CaSO₄; 3 – C₂F; 4 – C₂S

Образование сульфосиликата кальция имеет решающее значение в диапазоне температур 1000 – 1230 °С при синтезе СФК из кремнийсодержащих техногенных отходов. Его содержание в СФК при увеличении СФ_М может достигать 63 %, а затем постепенно падать. Образова-

ние сульфатного спуррита может происходить по трем вариантам протекания реакции, отличающимися условиями его образования. Химические реакции, описывающие эти стадии, имеют вид:



В вышеприведенных реакциях используются следующие обозначения: C₂S_(общ) и CaSO_{4(общ)}

– общее содержание белита и ангидрита соответственно; C₂S_(СФК) и CaSO_{4(СФК)} – количество

белита, присутствующего в СФК и не вступившего в реакцию образования, и ангидрита, оставшегося после реакции образования силикосульфата кальция. Разницы в реакциях 1 и 3 показывают количество ангидрита, необходимого для полного образования сульфосиликата кальция, и белита, обеспечивающего получение сульфосиликата кальция.

Вариант протекания реакции под номером 1 характерен для небольших количеств образующегося белита, когда не достигается стехиометрическое соотношение между белитом и ангидритом, которое необходимо для образования силикосульфата кальция. Ангидрит для образования сульфосиликата кальция, в этом случае, преобладает в избытке и поэтому возможно одновременное протекание реакции его образования с реакцией сульфатизации ферритов кальция. Противоположностью варианту 1 является

реакция 3, когда весь ангидрит связывается в сульфатный спуррит. Белит, в этом случае, преобладает над ангидритом и стехиометрические коэффициенты смещаются в противоположную, по сравнению с реакцией 1, сторону. Вариант 2 включает в себя полное стехиометрическое соответствие белита и ангидрита, необходимое для образования сульфатного спуррита.

Для исследования влияния оксида кремния на процессы фазообразования в СФК в температурном интервале 1000–1230 °С были приготовлены сырьевые смеси, в которых содержание образующегося сульфосиликата кальция в указанной температурной зоне соответствовало бы минимальному (4 К (I)) и максимальному (4 К (II)) его количеству. Химический состав приготовленных сырьевых смесей представлен в табл. 1.

Таблица 1

Расчетный химический состав сырьевых смесей

Сырьевая смесь	Химический состав сырьевых смесей, %							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	ППП
4 К (I)	32,75	3,63	0,76	24,20	12,30	2,31	0,68	23,33
4 К (II)	35,45	9,09	1,54	16,52	8,66	1,89	0,57	26,22

Изучение минералообразования в СФК осуществлялось путем отбора обжигаемых без изотермической выдержки в печи проб при температурах от 900 до 1230 °С (рис. 3) с последующим снятием рентгенограмм на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific.

В пробах, отобранных при 900 °С, наблюдаются ферриты кальция и белит, а также, присутствует еще не вступивший в реакции сульфатизации ангидрит. При увеличении температуры до 950 °С уже сформировавшийся белит и ангидрит вступают в реакцию с образованием сульфатного спуррита. Дальнейшее увеличение температуры, вплоть до 1200 °С, сопровождается увеличением скорости образования сульфосиликата кальция и замедлением реакций сульфатизации ферритов кальция. Предпочтительность образования сульфатного спуррита над реакциями сульфатизации двухосновного феррита кальция, не смотря на практически одинаковые значения энергии Гиббса, по мере увеличения температуры возникает из-за присутствия в сырьевой смеси щелочей, которые способствуют появлению низкотемпературного расплава, обеспечивающего более раннее появление белита. Соотношение поверхности кристаллов белита к их удельному весу на этапе образования очень велико, что в совокупности с их малыми размерами придает им высокую ре-

акционную способность и способствует реакции взаимодействия с ангидритом при более ранней температуре [7].

Для установления возможности образования сульфатного спуррита $2C_2S \cdot nCaSO_4$ при отсутствии щелочных составляющих было произведено его синтезирование из реактивов $CaCO_3$, SiO_2 и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ квалификации «х.ч.» в разных молярных концентрациях при 1200 °С. Эта температура была выбрана исходя из того, что к моменту ее достижения количество силикосульфата кальция будет максимальным [8; 9]. Достижение полноты реакции обеспечили путем выдержки при вышеуказанной температуре в течение 1 часа. Стехиометрический коэффициент n количества молей $CaSO_4$ изменялся в пределах от 0,05 моль до 1 моля. Рентгенограммы обожженных таблеток представлены на рис. 4.

Ввиду отсутствия в сырьевых смесях щелочных элементов механизм образования белита отличается от вышеописанного. При отсутствии в сырьевой смеси щелочей происходит более медленное твердофазовое взаимодействие образующегося в результате диссоциации карбоната кальция CaO и SiO_2 . Начало образования фазы сульфосиликата кальция в данном случае лимитируется реакцией образования белита. Как можно видеть на рис. 4, полное взаимодействие $CaSO_4$ с белитом достигается только при втором обжиге и общей выдержкой в течение 2 часов.

Определение свободного оксида кальция этил – глицератным методом после первого обжига установило, что количество CaO, не вступившего в реакцию образования белита, составляет для концентрации CaSO₄ равной 0,1 моль –

4,7 %; для 0,5 моль CaSO₄ – 6,7 % и при 1 моле CaSO₄ – 5,1 %. После второго обжига количество свободного CaO снизилось до 0,2; 0,15 и 0,05 % соответственно для каждой из концентраций.

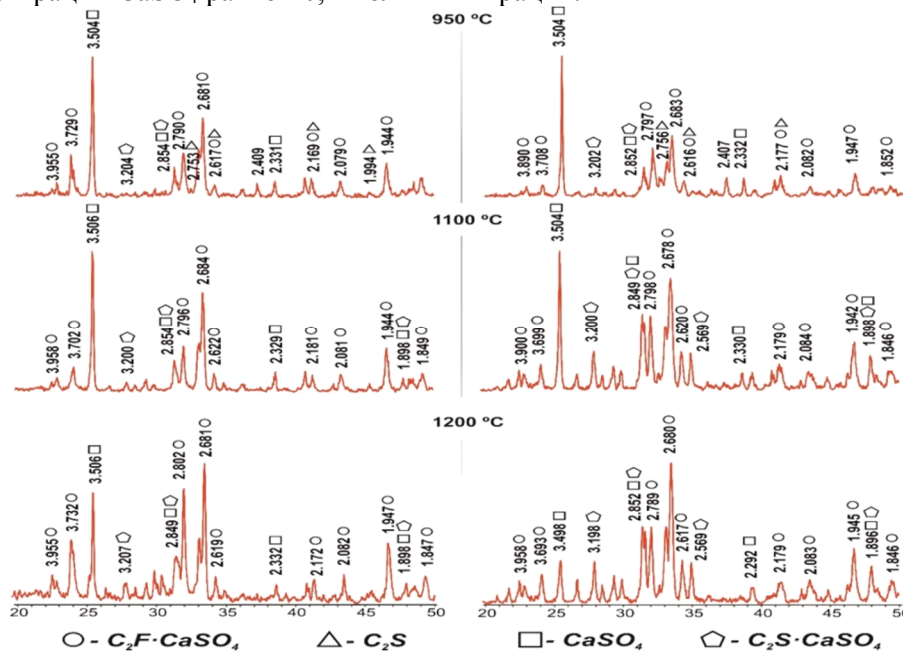


Рис. 3. Сравнительные рентгенограммы фазообразования в СФК с ростом температуры

Так как общее время выдержки при температуре 1200 °C составляло 2 часа, было определено содержание SO₃, некоторое количество которого в результате длительного воздействия температуры после распада CaSO₄ могло улетучиться. После первого обжига процентная потеря SO₃ от его общего количества составила: для

концентрации CaSO₄ равной 0,1 моль – 5,3 %; для 0,5 моль CaSO₄ – 5,5 % и при 1 моле CaSO₄ – 5,3 %. После второго обжига процентная потеря SO₃ от его общего количества составила: 9,7; 10,0 и 9,9 % соответственно для каждой из концентраций.

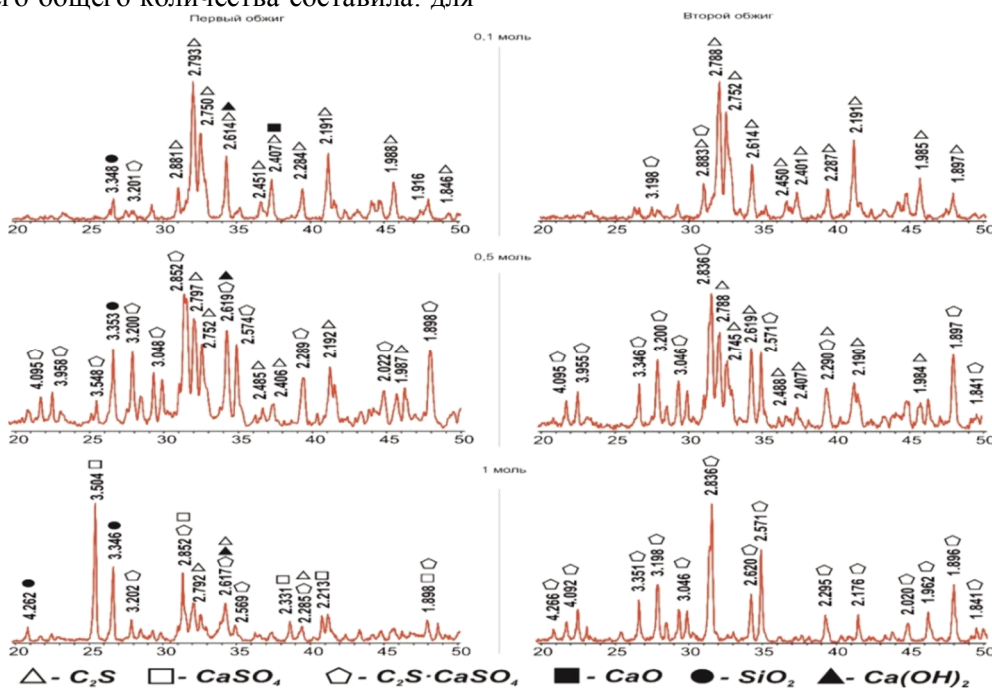


Рис. 4. Сравнительные рентгенограммы образования сульфосиликата кальция из реактивов при разной концентрации CaSO₄

Как можно видеть по вышеприведенным результатам, образование сульфатного спуррита

при отсутствии щелочных элементов весьма затруднено и требует значительного времени вза-

имодействия его составляющих. Исходя из этого, возможно получение СФК путем сульфатизации раннее обожженного ферритного клинкера (ФК). Это способствовало бы предшествующему увеличению размеров кристаллов белита, уменьшению их удельной поверхности и, как следствие, снижению его реакционной способности. Изучение возможности практического осуществления подобной идеи проводилось на четырехкомпонентной сырьевой смеси, обжиг которой обеспечил бы максимальное количество образующегося силикосulfата кальция в интервале температур 1000–1230 °С. Первоначальный расчет смеси проводился при отсутствии сульфатсодержащего компонента по двум модулям: F_m и SF_m . После обжига ферритного клинкера был произведен перерасчет с учетом сульфатного модуля (S_m) и добавлен ангидрит в необходимом количестве. Химический состав полученного таким образом СФК полностью совпадает с вышеприведенным химическим составом 4 К (II).

Начальные реакции образования минералов при синтезировании ФК полностью схожи с подобными реакциями при обжиге СФК и не нуждаются в дополнительном описании. Обжиг ФК проводился до 1100 °С без изотермической выдержки при этой температуре (рис. 5). При по-

лучении СФК из ФК кинетика сульфатизации ферритов кальция и образования силикосulfата кальция показывает изменение температуры начала образования силикосulfата кальция, которая смещается в большую сторону до 1100 °С. На рентгенограмме образца сульфатированного ФК, отобранного при 1200 °С, количество сульфатного спуррита в два раза меньше, чем у образца, который был получен при однократном обжиге СФК (рис. 3). Подобный вывод позволяет сделать сравнение площадей пиков характерных для сульфосиликата кальция, произведенный в программе Match! 3. При подобных условиях обжига реакция образования двухосновного феррита кальция и сульфосиликата кальция являются конкурирующими и протекают практически при равных условиях, в отличие от простого обжига СФК с высоким содержанием оксида кремния, когда основной объем сульфатизации ферритов кальция начинается после распада сульфосиликата кальция при температурах 1230–1250 °С. О более раннем начале сульфатизации ФК, начало которой прослеживается еще при 1000 °С, свидетельствует смещение межплоскостного расстояния характерного для двухкальциевого феррита с 2,681 Å до 2,675 Å.

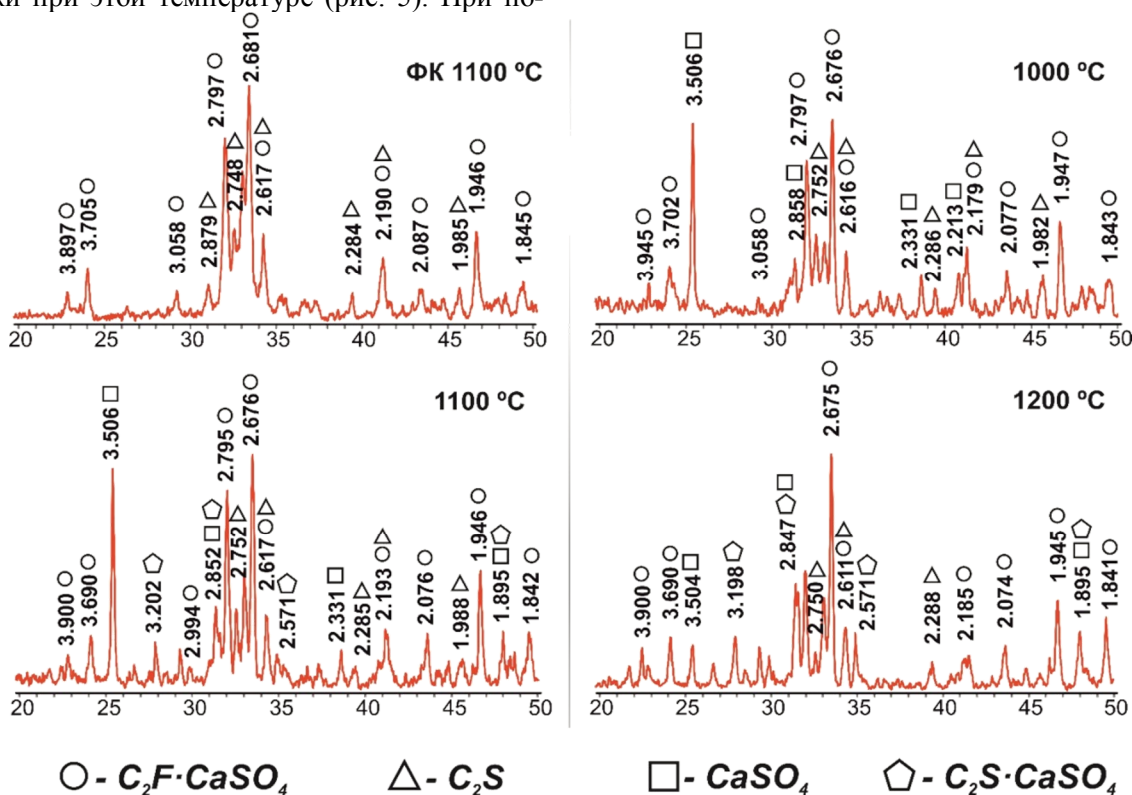


Рис. 5. Рентгенограммы сульфатизации ФК при увеличении температуры

Помимо вышеописанного способа снижения количества, образующегося силикосulfата кальция при обжиге СФК, возможен другой способ, заключающийся в резком обжиге раннее

синтезированного ФК с ангидритом при температуре 1250 °С. Помещение в разогретую до такой температуры печь обеспечит максимальную интенсивность образования и разложения

сульфатного спуррита, который начинает распадаться на белит и ангидрит при 1230 °С. Скорость образования сульфогерритов кальция также имеет более высокое значение. Отсутствие в таком составе компонентов, которые могут повлиять на целостность формы образцов ввиду значительного градиента температуры, делает такой обжиг осуществимым. Рентгенограммы полученного таким способом СФК представлены на рисунке 6. Как можно видеть на рис. 6, количество образующегося сульфатного спуррита после 10 мин выдержки при указанной выше температуре значительно меньше,

чем в предыдущих обжигах. Так, увеличение времени выдержки приводит к снижению количества силикосульфата кальция и при выдержке в течение 30 мин в образцах его не было обнаружено. Помимо высокой скорости образования минералов при столь высокой температуре, также имеет место замедление образования сульфосиликата кальция по причине укрупнения кристаллов белита. Укрупнение кристаллов белита происходит в результате рекристаллизации более мелких кристаллов, обладающих значительной поверхностной энергией.

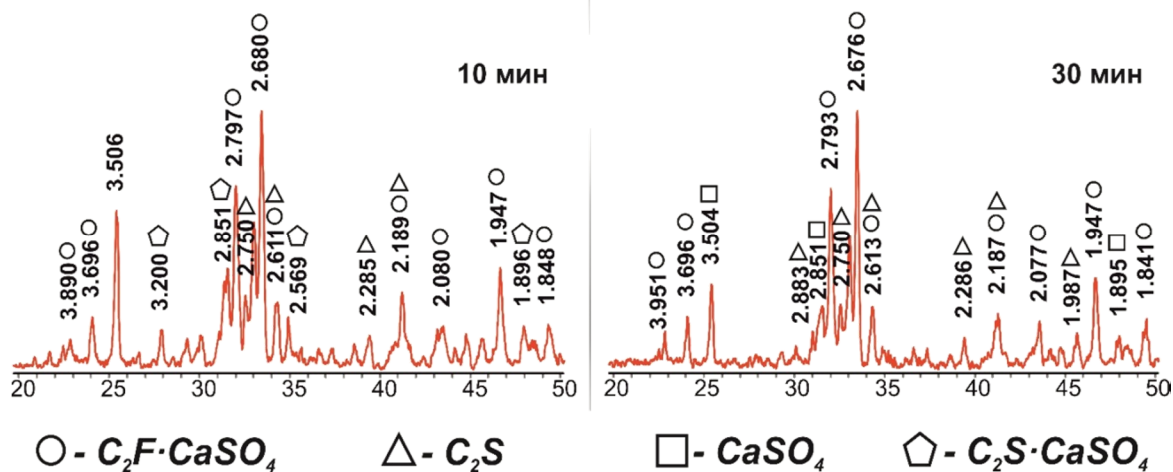


Рис. 6. Рентгенограммы СФК полученных резким обжигом при 1250 °С

Выводы

1. При получении сульфогерритного клинкера из сырьевой смеси, в составе которой присутствует высокое содержание оксида кремния и некоторое количество щелочных элементов, основной реакцией, протекающей в температурном интервале 950 – 1200 °С, является реакция взаимодействия новообразованного белита и ангидрита, протекающая через жидкую фазу. Образование низкотемпературного расплава обеспечивают щелочные элементы, присутствующие в сырьевой смеси. Начало образования силикосульфата кальция при таких условиях смещается в зону более низких температур, о чем свидетельствуют отражения межплоскостных расстояний, характерных для сульфосиликата кальция в образцах, отобранных при 950 °С. Наибольшее количество сульфатного спуррита зависит от стехиометрического соотношения фаз белита и ангидрита, необходимых для его образования, и наблюдается при 1200 °С.

2. Синтезирование сульфосиликата кальция из химически чистых реактивов, при отсутствии щелочных элементов, ввиду отсутствия низкотемпературного расплава весьма затруднено и из-за топохимического механизма реакции возможно лишь при длительном времени выдержки

при температурах существования сульфатного спуррита.

3. Получение ферритного клинкера и дальнейшая его сульфатизация ангидритом способствует получению сульфогерритного клинкера с меньшим количеством образующегося сульфосиликата кальция. Объяснением этому служит снижения реакционной способности белита, обладающего на этапе зарождения кристаллов большой удельной поверхностью, которая нивелируется при первичном получении ферритного клинкера ввиду рекристаллизации белита.

4. Резкий обжиг сульфогерритного клинкера при 1250 °С интенсифицирует образование и разложение силикосульфата кальция, что при снижении удельной поверхности белита, приводит к незначительному образованию сульфосиликата кальция и быстрому его разложению в начальные этапы выдержки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента. Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 126 с.
2. Семериков И.С., Гаврилюк М.Н., Устьянцев В.М. Синтез сульфоалюминатов и сульфосиликатов кальция из горнблендита, гипса и

известии // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №2. С. 123–126

3. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера. Красноярск: Стройиздат, 1994. 323 с.

4. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., 1972. 351 с.

5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., 1970. 519 с.

6. Гребенюк А.А., Борисов И.Н. Повышение качества сульфоферритного клинкера на основе техногенных отходов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. №11. С. 177–184

7. Евтушенко Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. Белгород: Изд-во БГТУ, 2003. 209 с.

8. Лугинина И.Г. Избранные труды. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. 302 с.

9. Gutt W., Smitt M. Studies of $\text{Snb} - \text{System CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4$ // British Ceramic Society. 1967. V. 66. P. 557–567

Гребенюк А.А., Борисов И.Н.

QUANTITY LOWERING OF THE FORMED INTERMEDIATE COMPOUNDS UNDER SULFOFERRITE CLINKER SYNTHESIS

The ability of the concurrence of ferrites calcium reaction sulphatization and calcium silicate sulfate building was identified by calculating. Possible ways of the calcium silicate sulfate building reaction were determined. The ways of calcium silicate sulfate building number lowering by preparation sulfoferrite clinker out of raw materials which contain silicon oxide high quantity.

Key words: *sulfoferrite clinker, calcium silicate sulfate, abrupt firing.*

Гребенюк Александр Александрович, аспирант кафедры технологии цемента и композиционных материалов. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: alexander.grebeniuk@mail.ru

Борисов Иван Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры технологии цемента и композиционных материалов.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: borisov@intbel.ru