

Комар А. Г., академик РААиС, д-р техн. наук, проф.,
Иващенко С. И., д-р техн. наук, проф.,
Горшкова И. В., канд. техн. наук, доц.,
Иващенко С. С., аспирант,
Леонтьева Е. С., аспирант

Московская государственная академия коммунального хозяйства и строительства

ВЛИЯНИЕ ВИЗКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЛИНОЗЕМИСТОГО РАСПЛАВА НА СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНОЗЕМИСТОГО ВЯЖУЩЕГО И ЦЕМЕНТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

sergeiivachemi@yandex.ru

Авторами была установлена взаимосвязь между значением вязкости глиноземистого расплава и положением вводимого модифицирующего элемента в таблице Д.И. Менделеева. Предложена модель механизма образования основных минералов глиноземистого цемента $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ при кристаллизации из расплавленного глиноземистого шлака в присутствии различных модификаторов. Предложены пути повышения качества глиноземистого цемента путем введения в его состав модифицирующих добавок.

Ключевые слова: Глиноземистый цемент, вязкость, расплавленный глиноземистый шлак, строительно-технические свойства цемента.

Изучение вязкости, поверхностного натяжения, электропроводности клинкерного расплава, образующегося при обжиге портландцементной сырьевой смеси в присутствии различных индивидуальных химических соединений или некоторых их сочетаний, и использование полученных результатов в промышленных условиях позволило специалистам эффективно управлять процессами минерало- и клинкерообразования, оптимизировать процессы гранулообразования во вращающейся печи, снизить расход топлива на обжиг клинкера, улучшить гранулометрический состав последнего, повысить прочностные характеристики модифицированного цемента [1-7,17-18]. Внедрение результатов исследований дало возможность использовать в цементной индустрии в качестве модифицирующих добавок к матричной сырьевой смеси различные химические соединения в виде отходов промышленности и техногенных материалов, что позволило расширить сырьевую базу цементного производства, повысить качество выпускаемого цемента, сократить радиус перевозок в отрасли, решить некоторые проблемы промышленной экологии [19 - 22].

Аналогичных исследований для расплава, образующегося при синтезе глиноземистого цемента методом плавления, практически нет, а существующие и опубликованные в печати материалы [12-14 и др.] носят неполный, часто достаточно противоречивый характер и далеко не полностью отражают всю сложность протекающих в алюминатных системах явлений.

В то же время алюминатные цементы, к которым относятся и глиноземистые цементы,

имеют большое значение в народном хозяйстве страны и обладают рядом ценных свойств, которые отсутствуют у других видов вяжущих. Глиноземистые цементы быстро набирают прочность (на порядок быстрее обычного портландцемента), поэтому их используют при ликвидации аварийных ситуаций, при ремонте после пожаров, в военном строительстве, при прокладке тоннелей метро. Глиноземистые цементы служат основой для производства специальных цементов: напрягающих, расширяющихся; цементов, применяемых при строительстве водонепроницаемых сооружений, при зимнем бетонировании, при бурении газовых и нефтяных скважин, изделия из них обладают высокими показателями по сульфатостойкости и жаростойкости и др.

Целью данной работы было изучение влияния химических добавок на вязкость глиноземистого расплава и возможности использования выявленных закономерностей для управления процессами минерало- и кристаллообразования при промышленном производстве глиноземистого цемента, а, в конечном итоге, для регулирования строительно-технических свойств указанных выше вяжущих.

Кроме того, мы полагали, что установленные закономерности позволят более эффективно управлять технологическими процессами при производстве глиноземистого цемента, чем аналогичные данные, используемые при синтезе портландцемента, так как при получении глиноземистого цемента вся сырьевая шихта (100 %) плавится (то есть модифицирующие добавки будут оказывать влияние на всю систему, как в

металлургии при легировании сталей), в то время как при производстве портландцемента во вращающейся печи плавится только 25-30% исходной сырьевой смеси.

В работе изучали влияние модифицирующих добавок на вязкость глиноземистого расплава, образующегося на Пашийском металлургическо-цементном заводе, химический состав, (масс.%), которого представлен ниже:

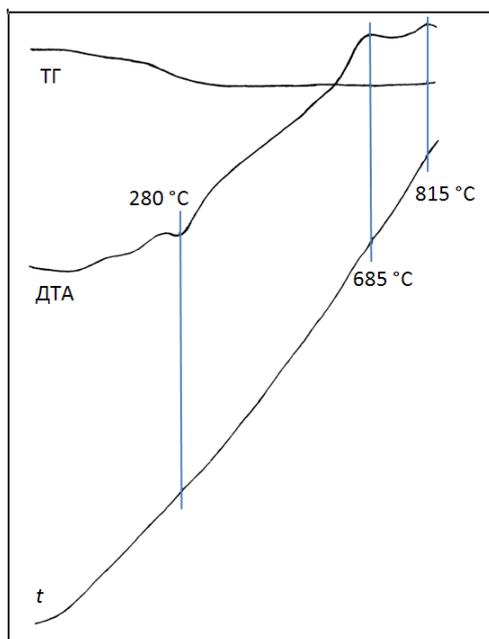


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ контрольного глиноземистого шлака (шлак мололи до остатка на сите № 008 равным 8-9%).

По результатам исследования был определен минералогический состав глиноземистого шлака: геленит-38-40 %, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -33-35%, Σ (майенит+ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ + алюмоферриты кальция различного состава) – 13-15 %, стеклофаза -18-20%. Глиноземистый шлак нагревали в силитовой печи до температуры 1500°C. Вязкость расплава измеряли ротационным электровискозиметром ЭВИ-70ПМ, модифицированным для высокотемпературных исследований. Добавки в расплав вводили в виде таблеток диаметром 10мм (масса таблеток соответствовала 0,2-0,5мас.% концентрации в расплаве изучаемых соединений), отпрессованных при удельном давлении 200МПа из соответствующих оксидов, аммонийных солей и др. химических соединений марок «ч.д.а.» или «х.ч.», химические формулы которых приведены ниже: CuO , ZnO , Mn_2O_3 , Co_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Ni_2O_3 , TiO_2 , NH_4Cl , NH_4F , CaCl_2 , CaF_2 .

Растворение в глиноземистом расплаве вводимых таблеток осуществляли вращением платиновой насадки, что дало возможность добиваться быстрой гомогенизации жидкой фазы и

CaO -41,40; Al_2O_3 - 42,50; SiO_2 - 10,10; $\Sigma(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - 1,80; MgO -1,10; SO_3 -1,58; P_2O_5 - 0,02; TiO_2 - 0,50; прочее - 1,00.

Используемый в работе глиноземистый шлак был изучен рентгеновским, дифференциально-термическим, петрографическим, химическим, электронно-микроскопическим методами физико-химического анализа (результаты некоторых анализов представлены на рис. 1-2).

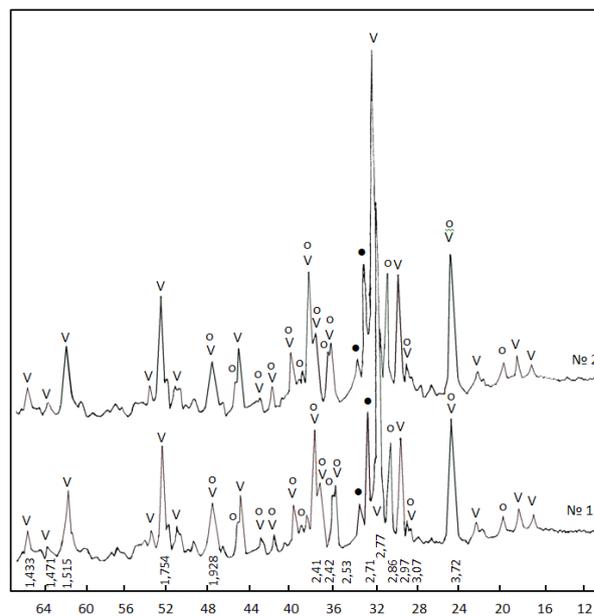


Рис. 2. Рентгенограммы глиноземистого шлака:

№ 1 – контрольный шлак;
№ 2 – шлак после повторного обжига
v – геленит; o – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; • – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
достижения постоянных значений коэффициента вязкости.

Концентрацию в системе вводимых химических соединений определяли химическим анализом в затвердевшем охлажденном расплаве, при этом установлено, что максимальная летучесть соединений из расплава составляет 5-21%.

Вязкость бездобавочного (контрольного) глиноземистого расплава при температуре 1500°C составляла $1,7 \cdot 10^{-1}$ Па·с.

Влияние вышеназванных соединений на вязкость глиноземистого расплава при температуре 1500°C приведено на рис.3-а-б-в.

Было установлено, что все исследуемые добавки снижают вязкость глиноземистого расплава, при этом по эффективности снижения вязкости расплавленной жидкой фазы добавки можно расположить в следующей ряд при их концентрации в расплаве 1 мас. %:

В такой же последовательности располагаются исследуемые ионы по усилению своих кислотно-основных свойств, определяемых электроотрицательностью (по Полингу), энерги-

ей связи $Me-O$ (кДж·число Авогадро) и отношением заряда иона к его радиусу (рис.4-а-б-в).

Такую закономерность влияния исследуемых добавок на вязкость глинозёмистого расплава можно объяснить исходя из следующих позиций.

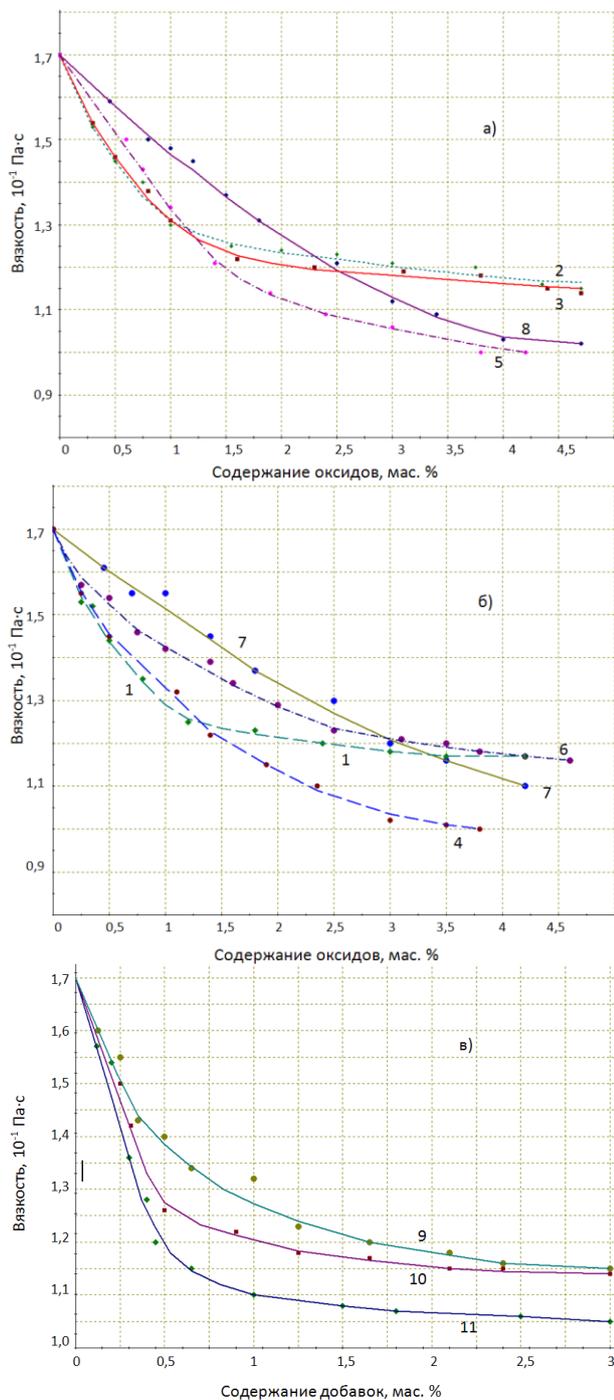
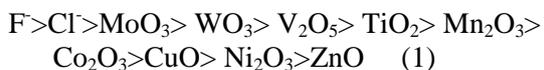


Рис. 3. Изотермы (1500 °С) вязкости глинозёмистого расплава в присутствии: 1 - MoO_3 ; 2 - WO_3 ; 3 - V_2O_5 ; 4 - Mn_2O_3 ; 5 - Co_2O_3 ; 6 - CuO ; 7 - Ni_2O_3 ; 8 - ZnO ; 9 - TiO_2 ; 10 - Cl^- ; 11 - F^-

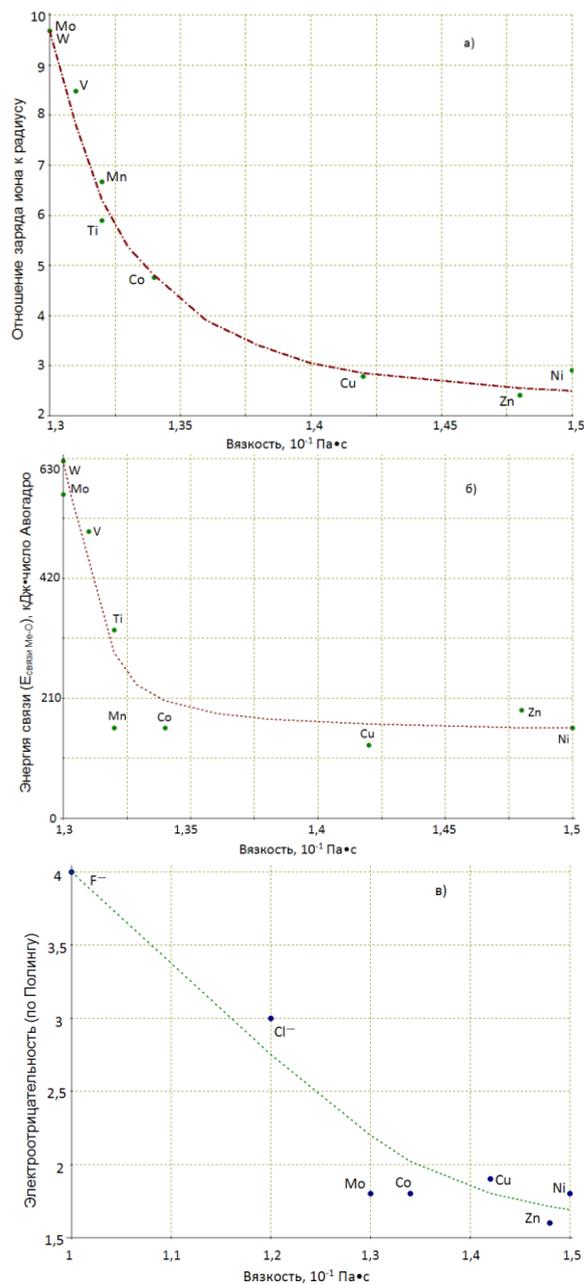
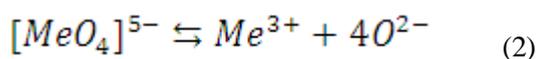


Рис. 4. Зависимость вязкости глинозёмистого расплава от кислотно-основных свойств вводимых добавок: а) от отношения Z/r ; б) от $E_{связиMe-O}$; в) от электроотрицательности иона.

Глинозёмистый расплав, имеющий очень близкий химический состав к расплаву, образующемуся при обжиге портландцементной сырьевой шихты, состоит, как и последний, из катионов Ca^{2+} , простейших кремнекислородных анионов $[SiO_4]^{4-}$ и возможно небольшого количества ионов $[Si_2O_7]^{6-}$, а также из катионов Al^{3+} и Fe^{3+} , находящиеся в октаэдрической и тетраэдрической координациях по кислороду [8-9,15-18]. Образуя комплексы $[MeO_4]^{5-}$ катионы Fe^{3+} и Al^{3+} проявляют в указанной системе свойства кислоты, а находясь в расплаве в октаэдрической координации по кислороду $[MeO_6]^{9-}$ - они ведут себя как типичные основания [7-9,15-18]. В тетраэдрических комплексах $[MeO_4]^{5-}$ связь $Me-O$ прочнее, чем в октаэдрических группировках $[MeO_6]^{9-}$, вследствие

чего тетраэдры чаще перемещаются в глиноземистом расплаве в недиссоциированном виде, тогда как октаэдры $[MeO_6]^9$ при движении распадаются на Me^{3+} и $6O^{2-}$. Подвижность катионов Fe^{3+} и Al^{3+} , образовавшихся в расплаве после диссоциации группировок $[MeO_6]^9$, на порядок и более выше (коэффициент диффузии катионов- $[5-9] \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), чем скорость перемещения больших по размеру тетраэдров $[AlO_4]^{5-}$, $[FeO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$ – коэффициент диффузии последних равняется, соответственно, $D[FeO_4]^{5-} - (5,7-14,2) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; $D[AlO_4]^{5-} - (2,35-7,1) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; $D[SiO_4]^{4-} - (4,73-15,8) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$; что и приводит к снижению вязкости расплава при уменьшении в его «структуре» концентрации малоподвижных тетраэдрических комплексов алюминия и железа [8-9,17-18].

В клинкерном, шлаковых, стекольных и, очевидно, в глиноземистом расплавах существует подвижное (динамическое) кислотно-основное равновесие между указанными выше координационными формами амфотерных элементов алюминия и железа [7-11,17-18]:



(«кислота» \rightleftharpoons «основание»)

$$K = \frac{[Me^{3+}] \cdot [O^{2-}]^4}{([MeO_4]^{5-})} \quad (3)$$

Сдвиг равновесия в ту или другую сторону зависит, главным образом, от температуры системы и от природы вводимых модифицирующих добавок, точнее от их кислотно-основных свойств. Кислотно-основные свойства исследуемых оксидов можно оценить или величиной энергии связи $Me-O$ (E_{Me-O}) [7-8,11,17-18], или электроотрицательностью (ЭО) вводимого элемента (в нашем случае для галогенов), с увеличением значений которых возрастает кислотность исследуемых добавок; или размером и степенью окисления катиона, на который диссоциирует данный оксид (схема Коссея). Уменьшение степени окисления и увеличение радиуса иона приводит к усилению основности вводимых добавок, т.е. отношение заряда иона Z к его радиусу r (ионный потенциал) является количественной характеристикой кислотно-основных свойств исследуемого элемента: с увеличением Z/r кислотность добавки в данной системе растет.

Как видно из рис.3-4 и формул (1), (2) и (3), вводя в расплав добавки с высокими показателями электроотрицательности, ионного потенциала, энергии связи (E_{Me-O}), то есть добавки, проявляющие в данной системе кислотные свойства, мы нарушаем существующее в системе динамическое равновесие (2), сдвигая его влево, и чтобы его восстановить в расплаве начинают диссоциировать тетраэдрические комплексы $[AlO_4]^{5-}$ и

$[FeO_4]^{5-}$, увеличивая тем самым количество амфотерных ионов Al^{3+} и Fe^{3+} в октаэдрической координации, которые, проявляя в расплаве основные свойства, восстанавливают нарушенное равновесие (2). Последние, как было показано выше, имеют меньший размер и более подвижны, что и приводит к снижению вязкости глиноземистого расплава. При этом значения коэффициента вязкости снижались тем интенсивнее, чем более «кислый» компонент вводили в систему. Таким образом, наблюдается взаимосвязь между положением вводимого элемента в периодической системе Д.И. Менделеева и «строением» и вязкостью глиноземистого расплава.

Установленные закономерности позволяют объяснить зафиксированный ранее многими исследователями [12-14 и др.] факт уменьшения количества гидравлически малоактивного геленита при одновременном повышении содержания главного минерала глиноземистого цемента – однокальциевого алюмината при введении в глиноземистый расплав добавок $NaCl$, $CaSO_4$, оксидов марганца, хрома и др., что существенно повышало прочностные характеристики вяжущего.

Авторы [12] объясняют это явление связыванием SiO_2 указанными выше добавками в соединения, более устойчивые, чем $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Однако, в работе [12] не приводят химических формул этих соединений, а их присутствие в образцах не зафиксировано методами физико-химического анализа.

Результаты наших исследований позволяют предложить модель механизма образования дополнительного количества однокальциевого алюмината при одновременном снижении концентрации геленита в образцах при введении в расплав добавок, проявляющих в данной системе «кислые» свойства и снижающих вязкость расплавленной жидкой фазы. Как было сказано выше введение в глиноземистый расплав добавок, проявляющих кислые свойства, сдвигает существующее в системе кислотно-основное равновесие (2) и (3) влево и для его восстановления в расплавленной жидкой фазе начинают диссоциировать малоподвижные тетраэдры $[AlO_4]^{5-}$ и $[FeO_4]^{5-}$ и образуется дополнительное количество более подвижных октаэдрических комплексов $[AlO_6]^9$ и $[FeO_6]^9$. Химические связи катионов с кислородом у последних менее прочные и они при движении диссоциируют на Al^{3+} , Fe^{3+} и $6O^{2-}$. Коэффициенты диффузии образовавшихся ионов на порядок выше, чем у больших по размеру тетраэдров $[AlO_4]^{5-}$ и $[FeO_4]^{5-}$, что и снижает вязкость системы. Появление в расплаве дополнительного количества более подвижных катионов алюминия, являющихся «строительным материалом» для синтеза (кристаллического) однокальциевого алюмината, приводит к увеличению его концентрации в системе. При этом примерно на ту же величину уменьшается в шлаке количество геле-

нита, так как «алюминатный строительный материал» уже израсходован на кристаллизацию $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Выполненные исследования позволили определить вид и оптимальные количества модифицирующих добавок, введением которых в глиноземистый расплав возможно изменять скорость кристаллизации основных минералов глиноземистого цемента, их состав, количество, микроструктуру, количественное соотношение между кристаллической фазой и стеклофазой, а это, в свою очередь, позволит управлять размолоспособностью и гидратационной активностью глиноземистого шлака и вяжущих на его основе.

Апробация разработанных составов и технологии в полупромышленных условиях показала, что введение в состав глиноземистого расплава 3-4% модифицирующей добавки в виде отхода промышленности дало возможность повысить на 15-30% размолоспособность глиноземистого шлака, увеличить на 8-27,1 Мпа прочностные характеристики глиноземистого цемента во все сроки твердения по сравнению с контрольным вяжущим, получить смешанные цементы (напрягающие и тампонажные) на основе модифицированного глиноземистого шлака с улучшенными строительно-техническими характеристиками. Опытные глиноземистые цементы и бетоны на их основе имели высокие показатели по термостойкости, жаростойкости, устойчивости к воздействию алюминиевого расплава.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Будников П.П., Энтин З.Б., Белов А.П. О вязкости жидкой фазы портландцементного клинкера. Докл. АН СССР, 1967, т.176, №3, с.645-647.
- Сычев М.М. Технологические свойства сырьевых цементных шихт. М., Стройиздат, 1962, 136с.
- Зозуля П.В., Сычев М.М., Уполовников А.Б. О составе жидкой фазы портландцементного клинкера. VI Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976, т.1, с.162-165.
- Сычев М.М., Зозуля П.В. Влияние примесей и легирующих добавок на вязкость жидкой фазы портландцементного клинкера. Цемент, 1966, №4, с.5-7.
- Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Осокин А.П. Механизм процессов образования клинкера и модифицирование его структуры. VI Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976, т.1, с.132-151.
- Высоцкий Д.А., Бутт Ю.М., Тимашев В.В. О вязкости клинкерных расплавов при 1300-1700 С. Труды МХТИ им.Д.И.Менделеева, 1964, №45, с.30-33.
- Тимашев В.В., Альбац Б.С., Осокин А.П., Иващенко С.И. Кислотно-основное взаимодействие в клинкерном расплаве. Труды XI1 конференции силикатной промышленности и науки о силикатах. Будапешт, 1977, с.25-47.
- Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия-пирометаллургических процессов. М., Металлургиздат. 1966, ч.2, 703с.
- Жмойдин Г.И. Структура алюминатных расплавов с позиций теории дискретных анионов. В кн.: «Свойства и структура шлаковых расплавов». М., Наука, 1970, с.73-94.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. Доклады АН СССР, 1959, т.128, №2, с.383-386.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах. В кн.: «Исследование природных и технических минералообразований». М., Наука, 1966, с.5-9.
- Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. М., Стройиздат, 1988, 267с.
- Кравченко И.В. Глиноземистый цемент. М., Госстройиздат, 1960, 175с.
- Чебуков М.Ф. Глиноземистый цемент. М., ГОНТИ, 1938, 142с.
- Есин О.А. Устойчивость соединений в силикатных расплавах. ЖФХ, 1973, 47, №8, с.2108-2109.
- Есин О.А. Распределение анионов в расплавленных силикатах. ЖФХ, 1973, 47, №8, с.2110-2111.
- Осокин А.П. Химия и технология клинкерообразования в оксидно-солевых расплавах. Дисс. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1984.
- Иващенко С.И. Модифицирование цементов силикатного и сульфоалюминатного твердения. Дисс. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук. М. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1989.
- Лесовик В.С. К проблеме повышения эффективности композиционных вяжущих / В. С. Лесовик, Н.И. Алфимова, Е.А. Яковлев, М.С. Шейченко – Вестник Белгородского государственного технологического университета им.В.Г.Шухова. 2009. №1. С.30-33.
- Лесовик В.С. Использование природного перлита в составе смешанных цементов / В.С. Лесовик, Ф.Е. Жерновой, Е.С. Глаголев // Строительные материалы. 2009. №5. С.23.
- Лесовик В.С. Генетические основы энергосбережения в промышленности строительных материалов / В.С. Лесовик // Известия высших учебных заведений. Строительство. 1994. №7. С.96.
- Володченко А.Н. Попутные продукты горнодобывающей промышленности в производстве строительных материалов / А.Н. Володченко, В.С. Лесовик, С.И. Алфимов, Р.В. Жуков / Современные наукоемкие технологии. 2005. № 10. С. 79-79.