

# СИНТЕЗ БЕЛИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

**Н. П. Бушуева, Н. П. Кудеярова, О. А. Панова,  
БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород**

**Ключевые слова:** слоистые алюможелезистые силикаты, биотит, структура, двухкальциевый силикат, алюминаты кальция, синтез, активность

**Key words:** layered aluminiferrous silicates, biotite, structure, dicalcium silicate, calcium aluminates, synthesis, activity

При производстве изделий автоклавного твердения используются различные вяжущие, содержащие известь, портландцемент, отходы металлургической промышленности и др. [1, 2]. Существуют данные о разработке составов сырьевых смесей, при низкотемпературном обжиге которых образуются наряду с оксидом кальция минералы портландцементного клинкера  $\alpha'$ - и  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , алюминаты и ферриты кальция [3, 4]. По преобладающему содержанию отдельных фаз –  $\text{CaO}$  и  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  вяжущие называют известково-белитовыми.

Современные технологии производства вяжущих материалов строительного назначения предусматривают широкое использование различных техногенных продуктов, целесообразность применения которых диктуется основными факторами: необходимостью экономии сырьевых ресурсов, защиты окружающей среды и стремлением достичь высоких технико-экономических показателей преимущественно за счет снижения топливно-энергетических затрат. Важным поставщиком сырья для производства вяжущих материалов являются горнодобывающие и горно-обогащительные производства. Известны примеры эффективного применения вскрышных пород железорудных бассейнов [5], позволяющих получать не только высокоактивные вяжущие, но и способных твердеть в различных условиях.

Слоистые алюмосиликаты (серицит, биотит) присутствуют в скальных вскрышных породах железорудных месторождений, отходах обогащения железистых кварцитов в количестве до 35–50%. Для использования этих отходов горнорудной промышленности при получении низко обжигового белитового вяжущего необходимо исследовать возможность синтеза двухкальциевого силиката на основе смеси  $\text{CaCO}_3$  – слоистый минерал, а также оценить активность этого минерала в гидротермальных условиях твердения

При исследовании фазового состава продукта обжига, гидратированного продукта использовались методы физико-химического анализа, а активность в различных условиях твердения оценивалась по определению количества выделяемого тепла при гидратации, результатам химического, рентгенофазового анализов и физико-механических испытаний.

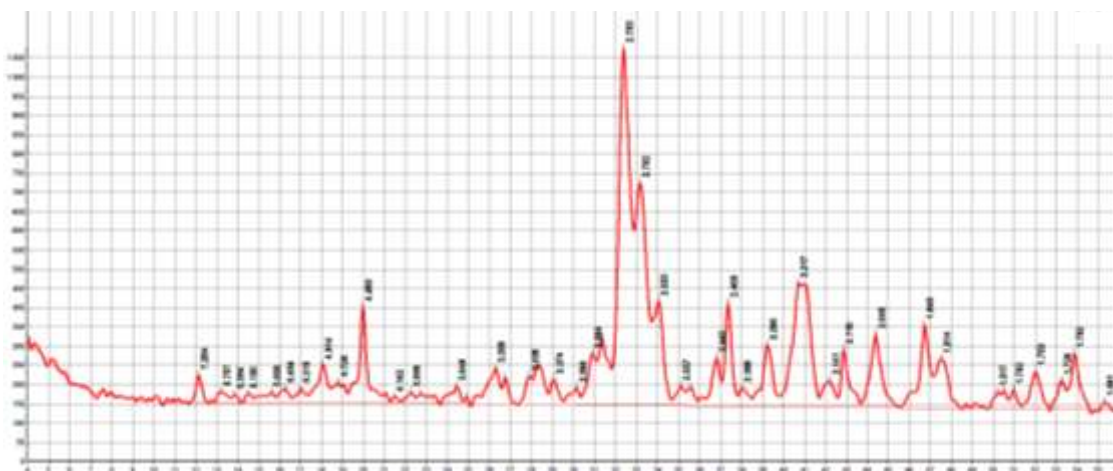
Основой структуры слоистых силикатов являются сетки кремнекислородных тетраэдров. Они располагаются параллельно друг другу и чередуются с плоскими сетками другого состава, образуя пакеты слоев. У биотита в симметричном трехслойном пакете типа 2:1 имеется два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращенных друг к другу вершинами, между ними в октаэдрических пустотах располагается магний или алюминий. Роль катиона – компенсатора играет ион  $\text{K}^+$ , который плотно упакован между ионами кислорода, так как имеет равный с ним ионный радиус (по В. М. Гольдшмидту): 0,133 нм у  $\text{K}^+$  и 0,132 нм у иона  $\text{O}^{2-}$  (соотношение  $r_{\text{K}^+}/r_{\text{An}^{2-}} \approx 1$ , что идеально отвечает координационному числу 12). Все слоистые силикаты и алюмосиликаты имеют свои структурные разновидности за счет разного смещения (сдвига) и разворота пакетов друг относительно друга, что легко осуществляется либо при повышенных температурах, либо в процессе интенсивного химического воздействия воды из-за малых сил связи между пакетами. В результате этого происходит разрушение структуры минералов и в зависимости от условий воздействия образуются новые фазы.

Проведенные исследования свидетельствуют о совпадении температурного интервала процесса декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  (у мела) 860–973 °С (955 °С) и дегидратации слоистых силикатов мусковита и биотита (у биотита 723–1010 °С) (900 °С) [8]. Продукты, образовавшиеся в результате этих процессов, характеризуются наличием несовершенной кристаллической структуры, чрезвычайно малыми размерами зерен (несколько нм), большим количеством дефектов, а, следовательно, обладают высокой активностью – способностью к взаимодействию друг с другом в твердом состоянии с образованием новых кальциевых соединений. Разрушение структуры биотита при термическом воздействии, появление активных продуктов разложения и одновременное образование оксида кальция способствует протеканию твердофазовых экзотермических реакций при относительно низких температурах 900–1150 °С, появлению алюминатов кальция и  $\alpha'$ - и  $\beta$ -модификации  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Биотит  $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})$  или  $\text{K}_2\text{O}\cdot 6(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержит 12,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 43%  $\text{SiO}_2$ . Для исследования были составлены смеси  $\text{CaCO}_3$  – биотит, соотношение которых было рассчитано с учетом полного связывания основных оксидов при обжиге с образованием клинкерных минералов состава  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и алюминатов кальция.

Слоистые алюмосиликаты обладают совершенной или весьма совершенной спайностью, отдельные тонкие листочки обладают высокой упругостью, при измельчении разрушение кристалла происходит преимущественно по плоскости перпендикулярной спайности. Учитывая, что в метаморфических сланцах эти минералы равномерно распределены по объему породы, средний размер их составляет 0,08x0,03 мм, а в отходах обогащения железистых кварцитов размер частиц не превышает 0,06 мм, биотит предварительно измельчали до полного прохождения через сито № 008. Смеси  $\text{CaCO}_3$  – биотит с учетом их соотношения подвергали обжигу при различных температурах 1000–1250 °С. Содержание  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  в продукте обжига этих смесей при температурах обжига 1000, 1150, 1200 и 1250 °С (в %): 12,408, 4,249, 3,509 и 2,476 соответственно. Продукт обжига исследовали химическим и рентгенофазовым методами анализа (рис. 1).

а)



б)

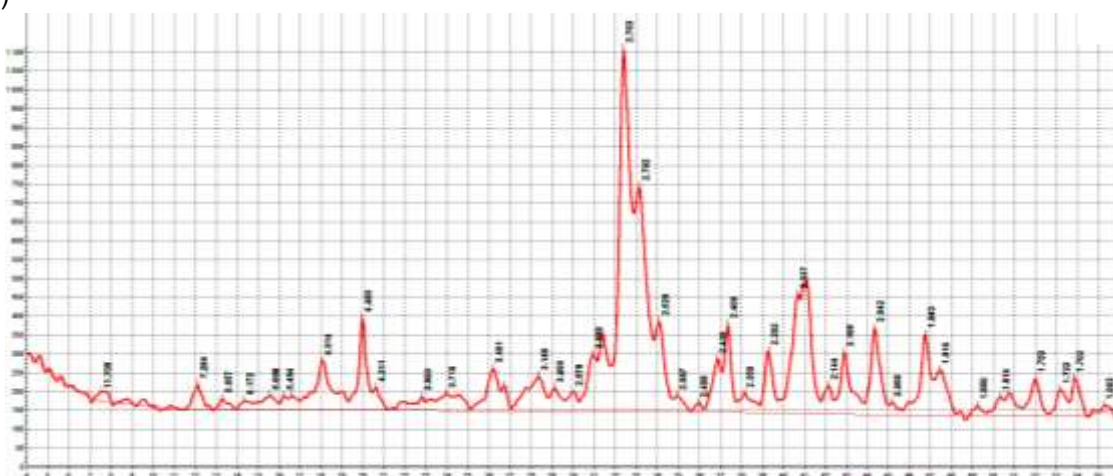


Рис. 1. Рентгенограммы продукта обжига при температурах:  
а – 1150 °С; б – 1200 °С

Анализ полученных данных свидетельствует: при повышении температуры обжига происходит связывание оксида кальция в минералы, содержание  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  уменьшается, а количество новообразований возрастает. В продукте обжига, полученного при температурах выше 1150 °С, кроме небольшого количества  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  ( $d = 2,405, 1,699 \text{ \AA}$ ) присутствуют  $\beta$ - или  $\alpha'$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $d = 4,65, 2,87, 2,759, 2,6284, 2,2183 \text{ \AA}$ ),  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 2,787, 2,6964 \text{ \AA}$ ),  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 4,66, 2,9785, 2,5676 \text{ \AA}$ ) и мелилиты  $\text{Ca}_2(\text{Al,Mg,Si})\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $d = 3,0634, 2,8444, 2,4374, 2,2919, 2,0407, 1,9422 \text{ \AA}$ ).

Определение  $\alpha'$ - и  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  по данным рентгенофазового анализа не представляется возможным вследствие наложения общих дифракционных максимумов. Однако это осуществимо, если определить отношение интенсивностей дифракционных максимумов  $I_{2,40}/I_{2,86}$  [6]. При соотношении интенсивностей меньше 0,95 в продукте обжига идентифицируют наличие некоторого количества  $\alpha'$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , при большем соотношении присутствие  $\alpha'$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  исключается. В конкретном случае  $I_{2,40}/I_{2,86} = 32,4/20,6 = 1,57$ . В связи с этим можно сделать вывод о присутствии только  $\beta$ -модификации  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . В составе продукта обжига  $\gamma$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  не обнаружено, следовательно, присутствие в биотите оксида магния  $\text{MgO}$  и ионов фтора  $\text{F}^-$  стабилизируют метастабильную гидравлически активную форму –  $\beta$ -модификацию  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и превращения его в  $\gamma$ -модификацию не происходит.

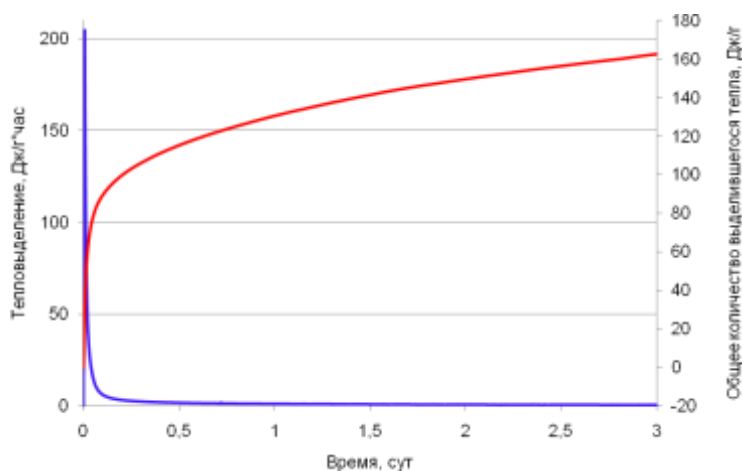
Сравнивая высоту, четкость и площадь дифракционных максимумов, характерных для алюминатов кальция  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , можно сделать вывод, повышение температуры обжига способствует увеличению количества трехкальциевого алюмината, а содержание моноалюмината уменьшается. Первым среди алюминатов всегда образуется моноалюминат, имеющий наименьшую энергию активации процесса образования кристаллической решетки. Затем по мере увеличения температуры и продолжительности выдержки образуются более высокоосновные алюминаты, например,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Мелилиты  $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Si})\text{Si}_2\text{O}_7$  – это непрерывный ряд твердых растворов геленита  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  с окерманитом  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , присутствующий в продукте обжига смеси  $\text{CaCO}_3$  – биотит. Они в гидротермальных условиях при наличии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  гидратируются с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция типа тоберморита, а в присутствии  $\text{CaO}$  и  $[\text{SO}_4]^{2-}$  проявляют вяжущие свойства в естественных условиях твердения [7]. Их присутствие в продукте обжига в связи с проявлением вяжущих свойств, особенно в среде насыщенного водяного пара, не должно отрицательно повлиять на процессы твердения и свойства вяжущего.

Поскольку температурный интервал разрушения структуры биотита (723–1010 °С) близок к температуре разложения  $\text{CaCO}_3$ , а также наличие в составе оксида  $\text{MgO}$  и ионов фтора  $\text{F}^-$  позволяют получить продукт обжига при относительно низких температурах до 1300 °С, содержащий гидравлически активные минералы:  $\beta$ -модификацию  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , алюминаты кальция  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и мелилиты  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Гидравлическую активность продукта обжига оценивали по количеству выделяемого тепла при гидратации (рис. 2), а также по прочности при сжатии образцов, автоклавированных при температуре 175 °С и давлении насыщенного пара 0,8 МПа по режиму 2–6–2.

а)



б)

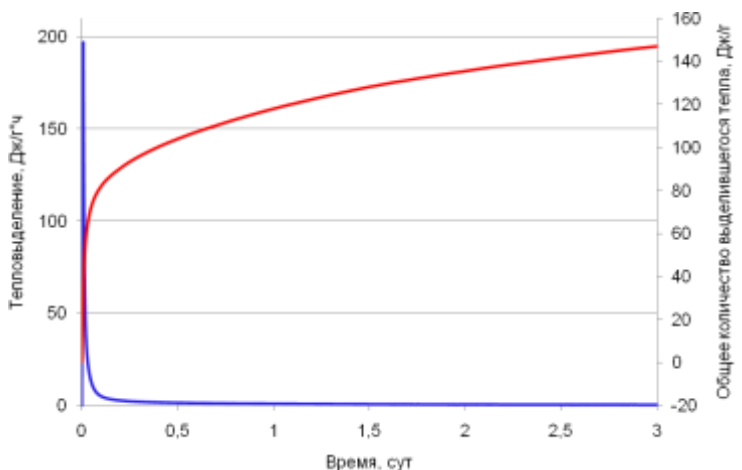


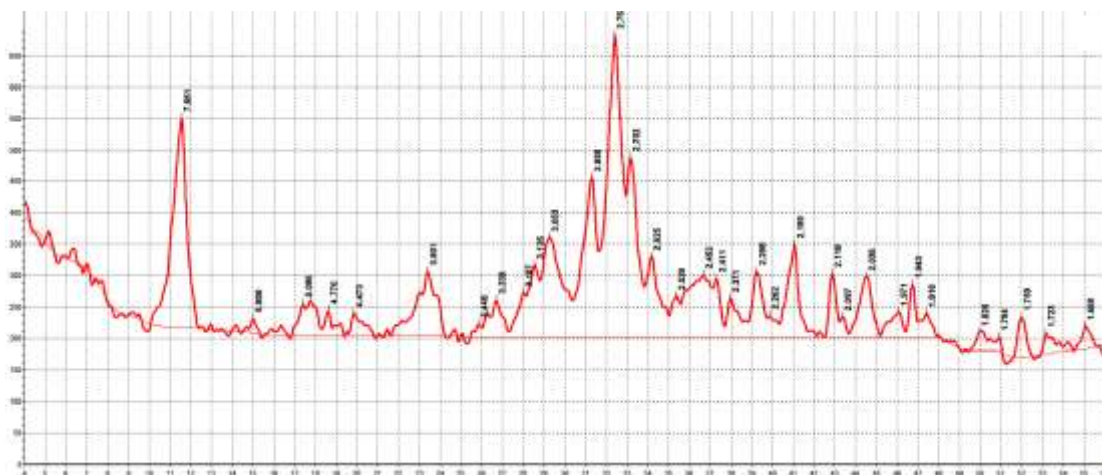
Рис. 2. Тепловыделение при гидратации продукта обжига, полученного при температурах: а – 1150 °С; б – 1200 °С

Суммарное количество выделяемого тепла после 72 ч гидратации у продукта обжига, полученного при температуре 1150 °С, составляет 162,32 Дж/г, что на 15,27 больше, чем у продукта обжига, полученного при температуре 1200 °С (рис. 2). Причина этого является фазовый состав, так как при более низкой температуре обжига содержание оксида кальция в свободном состоянии в продукте

выше, а содержание  $\beta$ -модификации  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  с увеличением температуры обжига увеличивается (см. рис. 1). Двухкальцевый силикат гидратируется медленно, поэтому основное количество выделяемого тепла в течение трех суток осуществляется за счет гидратации оксида кальция и алюминатов кальция.

Рентгенофазовый анализ после 72 ч гидратации фиксирует наличие в продукте  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d = 4,93; 2,63, 1,91 \text{ \AA}$ ),  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $d = 4,93; 2,63, 1,91 \text{ \AA}$ ),  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 7,661, 3,801, 2,858 \text{ \AA}$ ),  $\text{CaCO}_3$  ( $d = 3,053, 2,491, 2,262, 1,918 \text{ \AA}$ ) и небольшие по высоте дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями  $10,915, 2,974 \text{ \AA}$ , которые можно отнести к частично закристаллизованному тоберморитоподобному гидросиликату кальция C-S-H(II) с соотношением Ca/Si от 1,5 до 2 (рис. 3). Относительная интенсивность дифракционных максимумов для  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  меньше, чем на рентгенограммах до обжига, что свидетельствует об уменьшении его количества и частичной гидратации с образованием гидросиликатов кальция.

а)



б)

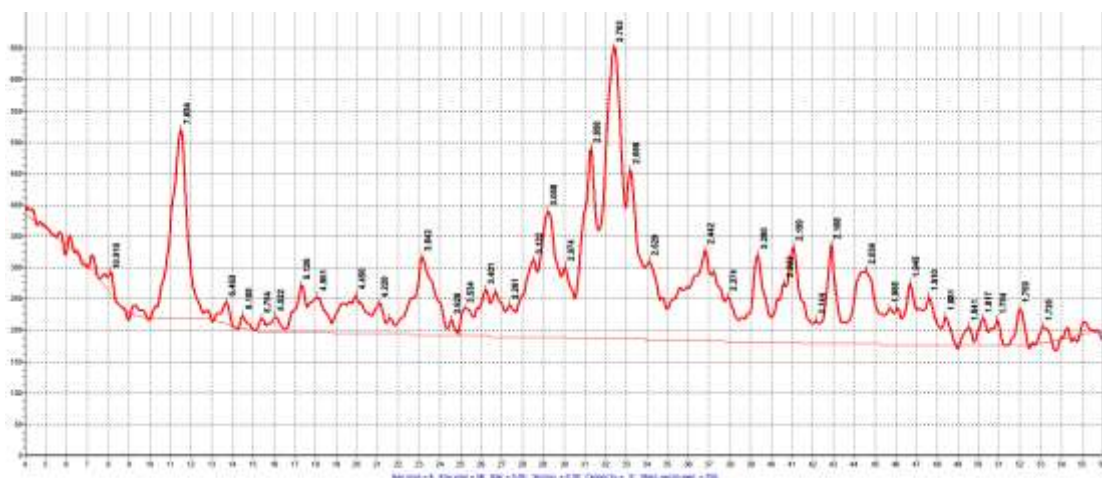


Рис. 3. Рентгенограммы продукта обжига после процесса гидратации в течение 72 ч при температурах:  
а – 1150 °С; б – 1200 °С

Активность продукта обжига в гидротермальных условиях оценивали по прочности при сжатии автоклавированных образцов состава продукт обжига и кварцевый песок в соотношении 1:1 и по степени связывания гидроксида кальция в гидросиликаты кальция. В таблице представлены свойства автоклавированного вяжущего, который содержит продукт обжига и кварцевый песок.

Данные химического анализа и физико-механических испытаний вяжущего на основе продукта обжига позволяют оценить не только его активность, но и определить оптимальную температуру синтеза. Максимальной прочностью после шестичасового автоклавирования обладает вяжущее на основе продукта обжига, полученного при температуре 1200 °С, а содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{своб}}$  составляет 0,11%, т. е. весь гидроксид кальция связывается при автоклавировании в присутствии кремнезема в гидросиликаты. Прочностные характеристики полученных вяжущих, содержащих белит, значительно выше прочности классического известково-песчаного, а содержание гидроксида кальция в свободном состоянии составляет менее 0,5%, что определяет более эффективное использование белитовых вяжущих.

### Свойства автоклавированного вяжущего, содержащего продукт обжига и кварцевый песок

Образцы	Свойства автоклавированного вяжущего	
	Прочность при сжатии, МПа	Содержание Ca(OH) <sub>2</sub> своб., %
Продукт обжига, полученный при температуре, °С:		
1000	24,6	0,25
1150	38,0	0,34
1200	45,3	0,11
1250	41,1	0,05
Известково-кварцевое вяжущее (известь t <sub>обж</sub> = 1100 °С)	30,0	0,56

Следовательно, совпадение температурных интервалов процессов декарбонизации CaCO<sub>3</sub> и дегидратации слоистых алюмосиликатов (например, биотита) позволяет использовать попутно добываемые породы железорудных месторождений или отходы обогащения железных руд, содержащих эти минералы, при относительно низких температурах (до 1300 °С) получить вяжущее, содержащее белит β-2CaO·SiO<sub>2</sub>, обладающее активностью в гидротермальных условиях твердения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич Б. И., Тюкавкина В. В. Вяжущие материалы из шлаков черной и цветной металлургии // Цветная металлургия. – 2007. – № 4. – С. 10–16.
2. Кудеярова Н. П. Вяжущие автоклавного твердения. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2005. – 131 с.
3. Кудеярова Н. П., Цыпченко Н. В. Вяжущее на основе сталеплавильных шлаков // Известия ВУЗов. Строительство. – 2004. – № 5. – С. 48–50.
4. А. с. 1655946 СССР. Вяжущее для изготовления изделий автоклавного твердения / Н. П. Бушуева, Х. С. Воробьев, В. А. Соколовский, Н. П. Кудеярова; заявл. 30.09.90; опубл. 10.11.91. Бюл. № 22.
5. Shapovalov N. A., Bushueva N. P., Panova O. A. Low roasting cementitious material of lime-belite components using flotation waste of residual dumps of wet magnetic separation at the mining and processing complex // World Applied Sciences Journal. – 2013. – Т. 25, № 12. – С. 1758–1762.
6. Рязин В. П. Использование физико-химических методов анализа для идентификации фазового состава портландцементного клинкера // В кн.: Краткие тезисы докладов на VI Всесоюзном совещании по химии и технологии цемента. – М., 1982. – С. 114–119.
7. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
8. Бушуева Н. П., Панова О. А. Исследование структуры и морфологических превращений слоистых алюмосиликатов при термическом воздействии // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2016. – № 6. – С. 183–185.

### REFERENCES

1. Gurevich B. I., Tyukavkina V. V. Vyazhuzchie materialy iz shlakov chernoy i tsvetnoy metallurgii [Binding materials from slags of ferrous and nonferrous metallurgy]. *Tsvetnaya metallurgiya*, 2007, no. 4, pp. 10–16 (in Russian).
2. Kudeyarova N. P. *Vyazhuzchie avtoklavnogo tverdeniya* [Autoclave Binders]. Belgorod: Izd-vo BGTU, 2005, 131 p (in Russian).
3. Kudeyarova N. P., Tsyplenko N. V. Vyazhuzchee na osnove staleplavilnykh shlakov [Binder on the basis of the steelmaking slags]. *Izvestiya VUZov. Stroitel'stvo*, 2004, no. 5, pp. 48–50 (in Russian).
4. Copyright certificate USSR 1655946. *Vyazhuzchee dlya izgotovleniya izdeliy avtoklavnogo tverdeniya* [Binder for the manufacture of autoclaved products]. N. P. Bushueva, Kh. S. Vorobev, V. A. Sokolovskiy, N. P. Kudeyarova. Declared 30.09.90. Published 10.11.91. Bulletin no. 22 (in Russian).
5. Shapovalov N. A., Bushueva N. P., Panova O. A. [Low roasting cementitious material of lime-belite components using flotation waste of residual dumps of wet magnetic separation at the mining and processing complex]. *World Applied Sciences Journal*, 2013, vol. 25, no. 12, pp. 1758–1762.
6. Ryazin V. P. Ispol'zovanie fiziko-khimicheskikh metodov analiza dlya intensivatsii fazovogo sostava portlandtsementnogo klinkera [The usage of physical and chemical methods of analysis to identify the phase composition of the Portland cement clinker]. *V kn. Kratkie tezisy dokladov na VI Vsesouznom soveshanii po khimii i tekhnologii tsementa*. M., 1982, pp. 114–119 (in Russian).
7. Gorshkov B. S., Timashev V. V., Savelev B. G. *Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhuzchikh veschestv* [Methods of physicochemical analysis of binders]. M.: High school, 1981, 335 p (in Russian).
8. Bushueva N. P., Panova O. A. Issledovanie struktury i morfologicheskikh prevrascheniy sloistykh aluminosilikatov pri termicheskom vozdeystvii [The study of the structure and morphological transformations of layered aluminosilicates under thermal effects]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shuchova*, 2016, no. 6, 183–185 (in Russian).