УДК 666.942: 666.852

О.А. МИРЮК

СИНТЕЗ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ С УЧАСТИЕМ ЭПИДОТА

Отходы обогатительных производств – перспективное сырье для строительных материалов. Пестрый химико-минеральный состав отходов обогащения руд позволяет применять их в технологиях различных вяжущих веществ. Для повышения эффективности использования техногенных материалов важны представления о влиянии минералов нового сырья на формирование цементных клинкеров, на гидратообразование и упрочнение вяжущих систем.

Цель работы – исследование влияния минерала эпидота на процессы синтеза вяжущих веществ.

Эпидот – составляющая многотоннажных отходов обогащения скарново-магнетитовых руд. Эпидот является продуктом изменения плагиоклаза при метаморфизме основных магматических пород и часто встречается вместе с альбитом и хлоритом [1]. Эпидот $Ca_2(Al,Fe)_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$ – островной силикат. В структуре эпидота тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$, полимеризуясь, соединяются попарно через общую вершину кислородом. Эпидот является ортодиортосиликатом, в его структуре присутствуют также анионы $[Si_2O_7]^{6-}$, которые соединяются через катионы [2]. В эпидоте до одной трети октаэдрических позиций может быть заселено Fe^{3+} [1].

Исследованы фазовые превращения при обжиге модельной низкоосновной (коэффициент насыщения КН=0,84) смеси карбоната кальция (70%) с эпидотом (30%). Образцы смеси, обожженные при различных температурах, подвергали рентгенофазовому анализу.

На термограмме эпидота отмечены три эндотермических эффекта, что согласуется с данными [3]. В температурном интервале 960 – 1060^{0}С происходит разрушение структуры минерала с одновременным удалением

конституционной воды и образованием из продуктов распада значительных количеств анортита, граната, близкого к андрадиту, а также небольшой доли геленита. Второй и третий эндоэффекты при 1130 – 1220^{0}C обусловлены разрушением структуры гранатов, а также частичным плавлением эвтектической смеси минералов.

Следовательно, в температурном интервале клинкерообразования эпидот предстает смесью минералов (гранатов, анортита и геленита). Изучение характера превращений с участием менее сложных по составу минералов позволяет представить общую картину многочисленных преобразований в исследуемой смеси.

При взаимодействии гроссуляра (разновидность гранатов) с карбонатом кальция условно выделены три этапа превращений. В первый (до 1050^{0}C) этап преобразований вовлекается часть минерала:

$$C_3AS_3 + 3C \rightarrow C_2AS + 2C_2S. \quad (1)$$

Высокая активность C_2S, появившегося до завершения декарбонизации, способствует образованию $2(C_2S)CaCO_3$, устойчивого до 1000^{0}C.

На втором этапе (1150 – 1250^{0}C) разрушается кристаллическая структура гроссуляра:

$$2C_3AS_3 \rightarrow CAS_2 + C_2AS + 3CS\ . \quad (2)$$

Завершающий этап (1250 – 1350^{o}C) характеризуется насыщением промежуточных фаз и формированием клинкера из C_2S, C_3A, C_3S.

При взаимодействии андрадита, другой разновидности гранатов, на первой стадии (до 1150^{0}C) под влиянием низкотемпературного CaO минерал частично разлагается:

$$C_3FS_3 + 5C \rightarrow C_2F + 3C_2S. \quad (3)$$

В присутствии ионов алюминия проявляется склонность андрадита к изоморфизму. Преимущественное образование C_2F по сравнению с C_2S указывает на возможность взаимодействий по схеме:

$$C_3FS_3 + xA + 2xC \rightarrow C_3A_xF_{1-x}S_3 + xC_2F. \quad (4)$$

На второй стадии (1150 – 1250^{0}C) формируется основная масса алюмоферритной фазы, которая, наряду с моноалюминатом кальция, преобладает в составе спека (1250^{0}C). Незначительное содержание C_2S, увеличивающееся непропорционально распаду андрадита, свидетельствует о вероятном присутствии кремнезема в алюмоферритах кальция. Представляется, что твердый раствор, полученный при насыщении C_3FS_3 глиноземом, близок по свойствам к гроссуляру. Подобные минеральные виды преобладают в скоплениях природных гранатов. При плавлении твердого раствора андрадита при 1150^{o}C происходят преобразования:

$$C_3A_xF_{1-x}S_3 + C \rightarrow 2CS + C_2A_xF_{1-x}S. \qquad (5)$$

Железосодержащий геленит является основой для формирования алюмоферритов кальция, обогащенных реликтовым кремнеземом, унаследованным от граната. Известно, что присутствие кремнезема в промежуточной фазе клинкера обеспечивает пониженную вязкость расплава.

Характер формирования C_2S в исследуемой смеси зависит от промежуточных многомолекулярных соединений. С увеличением температуры состав промежуточных фаз обогащается оксидом кальция, структурные превращения сопровождаются формированием силикатов с менее сложными кремнекислородными тетраэдрами. Конечным членом такого ряда изменений является, как правило, геленит (рис.1). В зависимости от природы кремнезем- и глиноземсодержащих компонентов сырьевой смеси отмечаются различия в последовательности образования анортита и геленита [4, 5]. В системе $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$ первоначально образуется C_2AS [4], а на основе каолинита – CAS_2 [5]. Наличие CAS_2 и C_2AS в продуктах распада эпидота объясняет сосуществование указанных алюмосиликатов кальция при обжиге карбонат-силикатных смесей. Сложность кремнекислородных мотивов в структуре эпидота обусловливает повышенные значения температуры начала образования белита.

Преимущественное образование анортита при распаде эпидота предо-

пределено генетической связью последнего с плагиоклазами. Последующие взаимодействия промежуточных фаз с оксидом кальция приводят к непосредственному образованию белита, который насыщается до алита:

$$C_2AS + 3C \rightarrow C_3A + C_2S. \quad (6)$$

$$CAS_2 + 4C \rightarrow CA + 2C_2S. \quad (7)$$

$$C_2S + C \rightarrow C_3S. \quad (8)$$

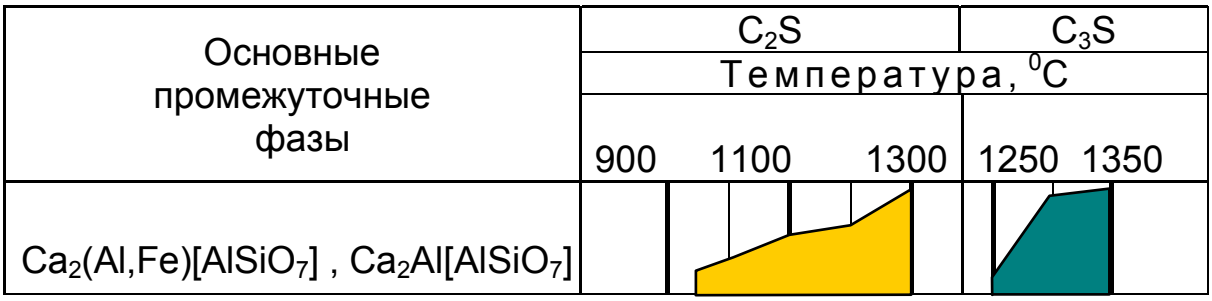

Рис. 1. Образование фаз в смеси «карбонат кальция – эпидот»

Спек исследуемой смеси, обожженной при 1350^0C, имеет состав портландцементного клинкера. В силикатной части спека преобладает алит (рис.2). Промежуточная фаза представлена алюмоферритами кальция, обогащенными оксидом железа.

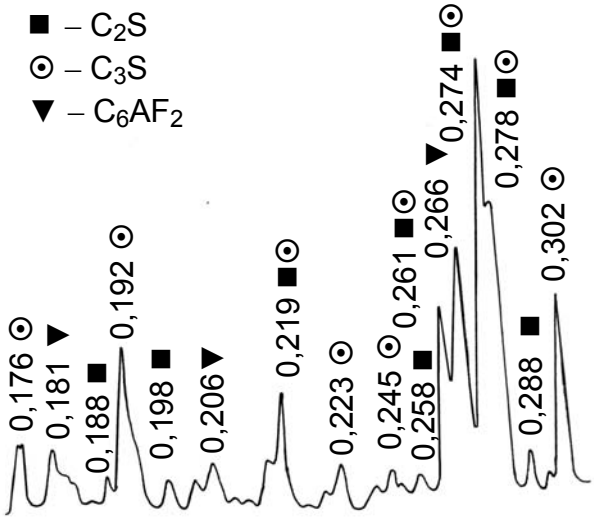

Рис. 2. Рентгенограмма клинкера из эпидотсодержащей смеси

Завершение клинкерообразования при сравнительно невысокой температуре спекания свидетельствует об интенсивности превращений в смеси с природным силикатом, благоприятном влиянии примесей K, Na, Mg, Mn, Ti, Sr, характерных для эпидота [6].

Следовательно, преобладание эпидота в составе техногенного алюмосиликатного компонента цементной сырьевой смеси, позволит минимизировать долю корректирующих добавок.

Весьма интересно поведение эпидота в составе твердеющих систем. Исследовано твердение смешанного магнезиального вяжущего, содержащего эпидот. Готовили модельную смесь из каустического магнезита (30 %) и эпидота (70 %), которую затворяли раствором хлорида магния плотностью 1,25 г/см^3. Содержание минерала приближено к рациональному количеству отходов обогащения руд в магнезиальносиликатном вяжущем.

Образцы, изготовленные из пластичного теста, твердели на воздухе. Физико-механические свойства оценивали на образцах размером 20х20х20мм, результаты испытаний представлены на рис. 3. Фрагменты испытанных на прочность образцов подвергали рентгенофазовому анализу.

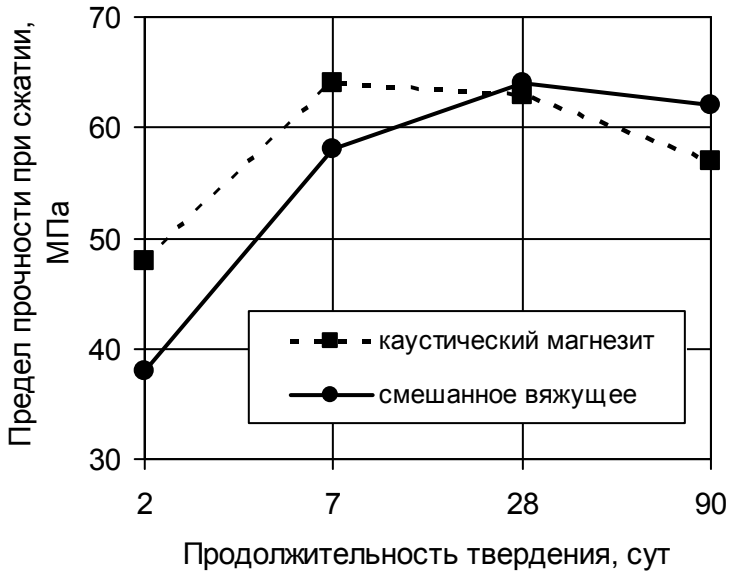

Рис. 3. Влияние состава магнезиальных вяжущих на прочность камня

Замена значительной части каустического магнезита эпидотом сопровождается замедлением раннего твердения. В возрасте 28 сут показатели прочности вяжущих сопоставимы. При длительном твердении смешанное вяжущее отличается стабильными прочностными свойствами. Активность эпидота в составе смешанного вяжущего обеспечивается способностью минерала к гидролитическому разложению в растворе $MgCl_2$. Состав продуктов деструкции минерала представлен в основном тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$, $[Si_2O_7]^{6-}$, ионами Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}. Накопление продуктов гидролиза эпидота создает стесненные условия, в результате увеличиваются количество и площадь контактов между частицами, и образуется диспергационно-коагуляционная структура. Ионы магния, участвуя в формировании такой структуры, обеспечивают кислотно-основное равновесие и образование слабозакристаллизованных гидросиликатов, гидроалюмосиликатов, гидроферритов магния.

Активизирующее действие раствора соли распространяется на обе составляющие смешанного вяжущего, поэтому важна роль первичного контакта затворителя с компонентами вяжущего в процессах гидратации и твердения. Рассмотрены три способа приготовления теста вяжущего: I – затворение смеси компонентов; II – первичный контакт затворителя с эпидотом и последующее добавление каустического магнезита; III – смешивание каустического магнезита с раствором соли и последующее добавление минерала. Раздельное приготовление формовочной массы предполагало введение второго твердого компонента после 30 мин тщательного перемешивания затворителя с одной из составляющих вяжущего.

Характер изменения состава основных фаз затвердевшего камня вяжущего отражен на рис. 4. Испытания на прочность свидетельствуют о предпочтительности первичного контакта затворителя с активной составляющей вяжущего – каустическим магнезитом. Соотношение прочностных показателей в возрасте 10 сут для способов: I : II : III – 100 : 141 : 159 (%).

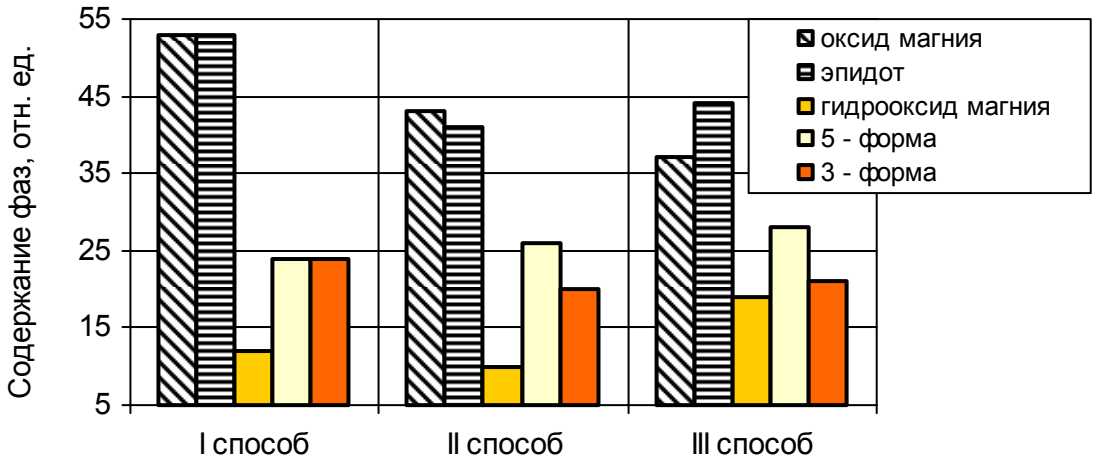

Рис. 4. Влияние способа приготовления вяжущей композиции на фазовый состав затвердевшего камня

Продолжительный первичный контакт каустического магнезита с затворителем (III способ) способствовал интенсивной и более полной гидратации MgO. Как следствие, в затвердевшем вяжущем образовалось максимальное количество фазы пентагидрооксихлорида магния $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (5 – форма) и гидрооксида магния $Mg(OH)_2$.

Пониженная прочность камня, полученного по I способу, обусловлена уменьшением гидратационной активности обеих составляющих и, как результат, меньшим содержанием 5 – формы. Для I способа характерно формирование повышенного количества тригидрооксихлорид магния $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (3 – форма) в результате превращений гидрата $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$.

При первичном контакте раствора соли с минералом (II способ) достигается наибольшая реакционная способность эпидота. В камне, полученном по II способу, незначительно образование гидрооксида магния, ограничено присутствие 5 – формы при сравнительно высокой активности MgO; при этом показатели прочности имеют повышенные значения. Это свидетельствует о наличии дополнительного фактора упрочнения. Очевидно интенсивное образование гидросиликатов, гидроалюмосилика-

тов и гидроферритов магния при участии эпидота.

Следовательно, выбор способа приготовления вяжущего позволяет регулировать темпы твердения за счет изменения скорости гидратации составляющих и состава новообразований.

Результаты исследований, выявившие особенности превращений сложного по составу минерала – силиката при обжиге и гидратации материалов, указывают на возможность многопланового использования эпидотсодержащих пород в производстве вяжущих веществ. Это обеспечит вовлечение в производство эффективных строительных материалов ранее неиспользованных природных и техногенных источников.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Минералогическая энциклопедия* / Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. Л.: Недра, 1985. 512 с.

2. *Булах А.Г.* Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989. 351 с.

3. *Термический анализ минералов и горных пород* / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розинова. Л.: Недра, 1974. 399 с.

4. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов : Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 1055 с.

5. *Бутт Ю.М., Тимашев В.В.* Портландцементный клинкер. М.: Стройиздат, 1967. 303 с.

6. *Минералогический справочник технолога – обогатителя* / Б.Ф. Куликов, В.В. Зуев, И.А. Вайншенкер, Г.А. Митенков. Л.: Недра, 1985. 264 с.