

И. БАРБАНЕ, инженер, И. ВИТЫНЯ, Л. ЛИНДЫНЯ, кандидаты техн. наук, Рижский технический университет (Латвия)

I. BARBANE, eng., I. VITINA, dr. sc., L. LINDINA, dr. sc. Riga Technical University (Latvia)

Исследование химического и минералогического состава романцемента, синтезированного из латвийской глины и доломита

Study of the chemical and mineralogical composition of romancement synthesized from Latvia's clay and dolomite

Введение

На территории Латвии в XX–XIX вв. романцемент являлся основным гидравлическим связующим, применяемым в строительстве зданий. Его производили с 1865 г. путем обжига местного сырья – доломитового мергеля при температуре ниже температуры спекания (800–900°C) с последующим тонким помолом. В настоящее время информация о характеристиках материала и технологии его реставрации отсутствует. Более того, месторождения доломитового мергеля на территории Латвии для промышленных разработок себя полностью исчерпали [1–3].

Методика исследования

Для определения химического и минералогического состава сырья и синтезированных материалов применялись следующие методы исследования:

- химический анализ (проводимый в соответствии с EN 196-2 (LVS EN 196-2:2005 «Test methods of cement»);
- рентгенофазовый анализ (Rigaku Ultima⁺ с CuK_α излучением с интервалом сканирования 0–60° (2θ) и скоростью 2°/мин).

Методика проведения эксперимента

Для синтеза искусственного доломитового быстротвердеющего цемента использовалось сырье из местных месторождений – глина четвертичного периода (месторождение Спартакс, Латвия), глина (красная) девонского периода (месторождение Лиэпа, Латвия) и доломит (месторождение Кранциемс, Латвия). Проведен анализ химического и фазового составов сырья. Для проведения исследований изготовлены три смеси из девонской глины и доломита с содержанием глины 13, 24 и 30% (A1, A2 и A3 соответственно) и одна смесь с содержанием четвертичной глины 24% (U2). Соотношение доломита и глины в смесях выбрано в соответствии с химическим составом натурального доломитового мергеля – традиционного сырья для производства доломитового романцемента.

Образцы изготавливали путем гомогенизации в сухом состоянии необходимого количества сырья – глины

Introduction

During 19th/20th century in territory of Latvia dolomitic romancement was the main hydraulic binder applied for the construction of buildings. It was processed since 1865 by firing local raw material – dolomitic marl below its sintering temperature (800–900°C) and fine milling. Nowadays there is absence of information about the material characteristics and technologies for its restoration. Moreover, local deposits of dolomitic marl in industrial scale are no more available [1–3].

Methods of research

In order to detect chemical and mineralogical composition both of raw materials as well as the synthesized compositions, the following methods were used:

- full chemical analysis carried out according to EN 196-2 (LVS EN 196-2:2005. Test methods of cement.);
- XRD (Rigaku Ultima⁺ with CuK_α. Radiation at scanning interval 0–60° (2θ) and speed 2°/min).

Experimental procedure

For synthesis of artificial dolomitic fast-setting cement, local raw materials – Quaternary period clay (Spartaks deposit, Latvia), Devonian period (red) clay (Liepa deposit, Latvia) and dolomite (Kranciems deposit, Latvia) were used. Both the chemical and phase composition of the raw materials was analyzed. Three compositions from Devonian clay and dolomite with clay content 13, 24 and 30% (A1, A2 and A3 respectively) and one composition using Quaternary clay with clay content 24% (U2) were synthesized. The chosen dolomite-clay mass ratio closely conforms with chemical composition of natural dolomitic marl – traditional raw material of dolomitic romancement.

Specimens were prepared by weighing the requisite amounts of raw materials – clay and dolomite and homogenizing the mixture in dry state. Plate samples measuring 56×26×6 mm were shaped under the pressure of 20 MPa (by adding 10% water), dried and fired in the temperature range of 750–950°C in 50°C steps with the holding time at each temperature for 2 hours. Natural dolomitic marl was parallelly treated at the same conditions.

и доломита. Количество воды во всех образцах 10%. Были изготовлены плоские образцы размером 56×26×6 мм при давлении 20 МПа, которые затем высушивали и обжигали при температуре от 750°C с шагом 50°C и временем выдержки при каждой температуре 2 ч до 950°C. Натуральный доломитовый мергель параллельно подвергали такой же обработке.

Исследование фазового состава полученных образцов проводилось непосредственно после обжига. Химический и фазовый составы смеси сравнивались у обожженного доломитового мергеля и каждой из синтезированных смесей.

Сырье

На начальном этапе произведен полный химический анализ сырья. Кроме того, анализу подвергали и местный доломитовый мергель (месторождение Джуксте, Латвия) – сырье натурального доломитового романце-мента. Результаты химического анализа представлены в таблице.

Содержание карбонатов ($\text{CaCO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) в глине четвертичного периода достигает 23%. Рентгено-фазовый анализ показал, что глина из месторождения Спартакс является карбонатной глиной. Доминантным минералом глины является иллит. Каолинит, полевой шпат, плагиоклаз и кварц фиксируются на рентгенограмме глины четвертичного периода.

Глина девонского периода содержит 3% карбонатов. Основным минералом глины является иллит, но каолинит также присутствует. Кроме того, глина содержит большое количество кварца в виде песка [4].

Доломит содержит 88% карбонатов, в основном доломит, и 12% включений, таких как кварц и минералы глины. Соотношение $\text{CaO}/\text{MgO} = 1,6$.

Химический анализ доломитового мергеля показал, что содержание карбоната ($\text{CaCO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) составляет 80%, а оставшиеся 20% приходятся на минералы глины и кварц. Это подтверждено результатами РФА: доломит, иллит и кварц обнаружены перед обжигом мергеля.

Обсуждение результатов исследования

Результаты рентгеновского анализа показывают, что кристаллические фазы синтезированных смесей после обжига равны кристаллическим фазам в доломитовом

Development of phases in obtained material depending on production temperature has been investigated immediately after firing. Chemical and crystalline composition has been compared in fired natural dolomitic marl and synthesized mixtures.

Raw materials

Full chemical analysis of raw materials was carried out. In addition, local dolomitic marl (Dzukste deposit, Latvia) – raw material of natural dolomitic romancement – was also analyzed. The results of chemical analysis are shown in Table.

Content of carbonates ($\text{CaCO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) in Quaternary period clay reaches 23%. XRD analysis approves that clay from deposit Spartaks is typical carbonate clay. Dominant clay mineral is illite. Kaolinite, microcline, plagioclase and quartz are also detected.

Devonian period clay contains only 3% carbonates. The main clay mineral is illite, but kaolinite is also present. In addition, clay contains a large amount of quartz in sand fraction [4].

Dolomite from deposit Kranciems contains 88% carbonates (mostly dolomite) and 12% impurities as quartz and clay minerals. CaO/MgO ratio is 1,6.

Chemical analysis (Table) shows that carbonate ($\text{CaCO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) content in dolomitic marl from deposit Dzukste is 80% and the rest 20% are clay minerals and quartz. It is approved by XRD analysis: dolomite, illite and quartz are the only crystalline phases detected in marl before firing.

Results and discussion

The results of XRD analysis show that crystalline phases of synthesized compositions after firing are equal to crystalline phases in dolomitic marl fired at the same temperature. The main crystalline phases are quartz (SiO_2), lime (CaO), dicalcium silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), tricalcium aluminate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) and periclase (MgO). At temperatures lower than 850°C undissociated dolomite ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) and calcite (CaCO_3) have also been detected.

Hydraulic hardening could not be achieved without formation of cement minerals. Tricalcium aluminate provides quick setting (characteristic to romancement), but dicalcium silicate – gradual growth of strength which is important for longevity of mortar.

| Содержание оксидов, % Oxide content, % | Доломитовый мергель (месторождение Джуксте) Dolomitic marl (Dzukste deposit) | Глина четвертичного периода (месторождение Спартакс) Quaternary period clay (Spartaks deposit) | Глина девонского периода (месторождение Лиена) Devonian period clay (Liepa deposit) | Доломит (месторождение Кранциемс) Dolomite (Kranciems deposit) |
|--|---|---|--|---|
| ППП при 400°C Loss of ignition at 400°C | 0,64 | 1,7 | 1,34 | 0,6 |
| ППП при 1000°C Loss of ignition at 1000°C | 37,87 | 11,62 | 3,31 | 38,87 |
| SiO_2 | 13,26 | 49,52 | 71,22 | 8,47 |
| CaO | 25,87 | 9,04 | 0,37 | 27,88 |
| MgO | 16,15 | 3,48 | 0,96 | 17,83 |
| Al_2O_3 | 4,77 | 14,84 | 14,58 | 4,92 |
| Fe_2O_3 | 0,85 | 5,07 | 4,17 | 0,58 |
| Na_2O | 0,03 | 0,5 | 0,06 | 0,11 |
| K_2O | 0,1 | 3,39 | 3,21 | 0,21 |
| CaO/MgO | 1,6 | – | – | 1,56 |

мергеле, обожженном при той же температуре. Основные кристаллические фазы составляют кварц (SiO_2), известь (CaO), двухкальциевый силикат ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), геленит ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) и периклаз (MgO). При температуре ниже 850°C , также обнаружены недиссоциированный доломит ($\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$) и кальцит (CaCO_3).

Гидравлическое затвердевание не может быть достигнуто без образования цементных минералов. Трехкальциевый алюминат обеспечивает быстрое схватывание (характерное для романцемента), а двухкальциевый силикат – постоянное возрастание твердости, что является важным фактором для долговечности строительного раствора.

При сравнении смесей с одинаковым соотношением доломита (A2) и глины (U2), после обжига при 850°C образовывалось больше трехкальциевого алюмината в смеси U2, содержащей 24% глины четвертичного периода и 76% доломита. Интенсивность кристаллизации двухкальциевого силиката в обеих смесях мало отличается. В смеси A2 фиксировалось большее количество кварца по сравнению с U2.

В результате рентгеноскопического анализа обнаружено, что кристаллизация двухкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината в смеси A2 проходит при температуре 750°C , а в смеси U2 – при 800°C . Их количество возрастает с ростом температуры.

В смеси U2, содержащей глину четвертичного периода, достигнуто более высокое содержание минералов цемента (рисунок), что подтверждает данные, полученные в предыдущих экспериментах [2]. Отмечена незначительная разница в интенсивности кристаллизации минералов цемента между образцами с разным содержанием глины (A1, A2 и A3).

Результаты химического анализа смеси A2 после обжига показывают, что количество активного SiO_2 возрастает при температуре 800°C .

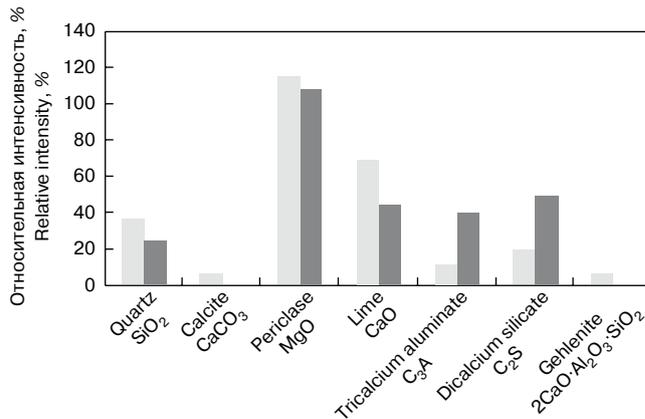
Температура $800\text{--}850^\circ\text{C}$ выбрана оптимальной для производства быстротвердеющего гидравлического вяжущего из смеси глины и доломита. Если использовалась глина девонского периода, то температура могла быть даже ниже начиная с 750°C . При этой температуре двухкальциевый силикат и трехкальциевый алюминат уже сформированы, но образование геленита еще не началось. Кроме того, CaO и MgO , образованные при этой температуре, более активны и подвергаются гидратации релятивно быстро.

Температуры выше 900°C не подходят для получения гидравлического связующего из доломита и глины из-за образования неактивного MgO (периклаза), который гидратирует медленно и может вызывать повреждение после применения его в строительном растворе. Более того, кристаллизация геленита (минерал без гидравлической активности) начинает появляться при температуре 859°C и выше. Эта фаза тоже является нежелательной в связующем, где требуется высокая гидравлическая активность.

Выводы

Исследовано производство гидравлического быстротвердеющего вяжущего из глины и доломита для реставрационных составов. Изучены смеси двух видов глины в интервале температур $750\text{--}950^\circ\text{C}$. Определен химический и фазовый состав сырья и полученных материалов после обжига.

Установлено, что основные кристаллические фазы после обжига синтезированных смесей те же, что и у обожженного доломитового мергеля: кварц (SiO_2), известь (CaO), двухкальциевый силикат ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), геленит



Сравнение относительной интенсивности кристаллических фаз в смесях A2 (24% девонской глины и 76% доломита) и U2 (24% глины четвертичного периода и 76% доломита) после обжига при 850°C

Comparison of relative intensity of crystalline phases in compositions A2 (24% Devonian clay and 76% dolomite) and U2 (24% Quaternary clay and 76% dolomite) after firing at 850°C temperature

Comparing compositions with equal dolomite – clay ratio (A2 and U2), more tricalcium aluminate after firing has formed in composition U2 composed from Quaternary clay. Intensity of dicalcium silicate crystallization in both compositions is similar. Composition A2 contains more quartz due to higher content of it in Devonian clay.

It is detected by XRD analysis that crystallization of cement minerals – dicalcium silicate and tricalcium aluminate – in composition A2 appears in lower temperature (750°C) than in composition U2 (800°C). Amount of them increases with temperature.

Higher amount of cement minerals is reached in composition U2, which contains Quaternary clay (Figure). It has been observed also in previous experiments [2]. There is insignificant difference of crystallization intensity of cement minerals between samples with various clay content (A1, A2 and A3).

The results of chemical analysis of composition A2 after firing show that amount of active SiO_2 increases after 800°C temperature.

Temperature of $800\text{--}850^\circ\text{C}$ has been chosen as optimal for production of hydraulic fast-setting binder from mixture of clay and dolomite. If Devonian period clay is used, temperature can be even lower – starting from 750°C . At this temperature cement minerals – dicalcium silicate and tricalcium aluminate – are already formed, but formation of gehlenite has not occurred. Besides, CaO and MgO formed at this temperature are more active and hydrate relatively fast.

Temperatures above 900°C are inappropriate in order to obtain hydraulic binder from dolomite and clay, due to the formation of inactive MgO (periclase) which hydrates slowly and may cause damage after application of it in mortar. In addition, crystallization of gehlenite (mineral without hydraulic activity) occurs starting with 850°C temperature and higher. This phase also is undesirable if a binder with high hydraulicity is required.

Conclusions

Production of hydraulic fast-setting binder from clay and dolomite for restoration needs has been investigated. Compositions with two different type of clay in temperature range of $750\text{--}950^\circ\text{C}$ were studied. Chemical and phase compositions of raw materials as well as obtained material after firing were determined.

($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) и периклаз (MgO). В смесях, содержащих глину четвертичного периода, образовывалось больше трехкальциевого алюмината и двухкальциевого силиката. Тем не менее, в смесях, содержащих девонскую глину, кристаллизация происходила при более низкой температуре (750°C). Оптимальная температура производства гидравлического быстротвердеющего вяжущего, подобного натуральному доломитовому романцементу из смеси глины и доломита, составляет $800\text{--}850^\circ\text{C}$.

Благодарность

Исследование проводилось в рамках проекта ERDF «Разработка инновационных низкотемпературных композиционных материалов из местных сырьевых минеральных ресурсов» (№ 2010/0244/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/152).

Ключевые слова: романцемент, глина, доломит, обжиг, гидравлическое быстротвердеющее вяжущее.

The main crystalline phases after firing in the synthesized compositions are the same as in fired dolomitic marl: quartz (SiO_2), lime (CaO), dicalcium silicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), tricalcium aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), gehlenite ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) and periclase (MgO). More cement minerals have formed in compositions where Quaternary period clay are used. Nevertheless, in compositions with Devonian clay crystallization of them occurs in lower temperature (750°C). Optimal temperature for production of hydraulic fast-setting binder similar to natural dolomitic romancement from mixture of clay and dolomite is $800\text{--}850^\circ\text{C}$.

Acknowledgement

The research work was carried out in the frame of ERDF Project „Elaboration of Innovative Low Temperature Composite Materials From Local Mineral Raw Materials” (№ 2010/0244/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/152).

Keywords: romancement, clay, dolomite, firing, hydraulic fast-setting binder.

Список литературы / References

1. Lagzdina S., Bidermanis L., Sedmalis U. New material in the system clay – dolomite // Scientific Israel – Technological Advantages. 2003. № 1–2. P. 113–118.
2. Barbane I., Sedmale G., Dzene L. Research of dolomite-clay mixtures for development of roman cement // Scientific Journal of Riga Technical University «Material Science and Applied Chemistry». Riga. 2011. Vol. 24. P. 35–38.
3. Hughes D. C., Jaglin D., Kozłowski R., Mucha D. Roman cements — Belite cements calcined at low temperature // Cement. Concreat. Res. 2009. № 39 (2). P. 77–89.
4. Svinka V., Bidermanis L., Svinka R., Lindina L., Cimmers A., Timma I. Thermochemical Reactions of Clay Minerals for Production of Honeycomb Ceramics // Scientific Journal of Riga Technical University «Material Science and Applied Chemistry» Riga. 2011. Vol. 24. P. 56–60.

СТРОИТЕЛЬНАЯ ВЫСТАВКА

24-27 АПРЕЛЯ 2013, МОРПОРТ

СТРОИТЕЛЬНАЯ ИНДУСТРИЯ 2013

ВЫСТАВОЧНЫЕ ПАВИЛЬОНЫ

СОЧИ

- АРХИТЕКТУРА. СТРОИТЕЛЬСТВО. БЛАГОУСТРОЙСТВО. ЖКХ
- СТРОИТЕЛЬНЫЕ И ОТДЕЛОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ
- КЛИМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ТЕПЛО-, ГАЗО-, ВОДОСНАБЖЕНИЕ
- ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ
- СТРОЙСПЕЦТЕХНИКА. ДОРОГА. ТОННЕЛЬ
- ДОМ. ДАЧА. КОТТЕДЖ. ДЕРЕВЯННОЕ ДОМОСТРОЕНИЕ. ЛАНДШАФТНЫЙ ДИЗАЙН
- ДИЗАЙН ИНТЕРЬЕРА, ЭКСТЕРЬЕРА. ДЕКОР
- ЭКОЛОГИЯ. БЕЗОПАСНОСТЬ

Генеральный информационный спонсор: **Спирейка**

Генеральный Интернет-партнер: **Пулс Цен**

Главный информационный партнер: **ОРЕИТА**

Специальный информационный партнер: **СТРОИТЕЛЬНАЯ ОРЕИТА**

Региональный информационный партнер: **BusinessS**

Партнер: **СОЧИЭКСПО**

Выставочная компания «Сочи-Экспо ТПП г. Сочи»
 тел./факс: (862) 264-87-00, 264-23-33, (495) 745-77-09
 e-mail: M.Lepikova@sochi-expo.ru; www.sochi-expo.ru

ГРУППА КОМПАНИЙ ИВЕНТ-СЕРВИС