

Н. С. Шелихов, Р. З. Рахимов, О. В. Стоянов

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ РТ*Ключевые слова: карбонатное сырье, состав, композиционные магнезиальные вяжущие.**Представлены результаты получения и исследования композиционных магнезиальных вяжущих на основе минерального сырья РТ. Показано, что значительный эффект при использовании вяжущих достигается от введения в них активных кремнеземистых добавок и растворов электролитов.**Key words: carbonate of raw material, structure, composite magnesia binders.**The results of reception and research composite magnesia binders are submitted on the basis of mineral raw material RT. It is shown, that the significant effect at use knitting is reached from introduction in them the active additives and solutions of electrolyte.*

Постановка и решение задач комплексного использования местного сырья особенно актуальны при разработке и внедрении ресурсо- и энергосберегающих технологий в области производства строительных материалов, вяжущих, бетонов, растворов и сухих строительных смесей.

Очевидно, сберегающий подход при производстве вяжущих веществ должен основываться на вовлечении в производство местных сырьевых ресурсов, расширении интервала пригодности сырья, снижении энергозатрат на производство (снижение температуры обжига или термообработки, длительности технологических процессов и т.д.), разработки и использовании композиционных вяжущих с улучшенными свойствами.

Ввиду отсутствия собственных производств вяжущих в Татарстане примером такого подхода могут служить научные исследования последних лет кафедры строительных материалов КГАСУ по получению, исследованию и внедрению магнезиальных вяжущих из местного минерального сырья.

Магнезиальные вяжущие

Для получения магнезиальных вяжущих использовались чистые доломиты, известковистые и известковые доломиты и доломитизированных известняки месторождений РТ с содержанием MgO от 5,5 и до 21%.

В зависимости от минералогического и химического составов магнезийсодержащего сырья из него можно получать доломитовый цемент, доломитовую и магнезиальную известь лишь незначительно изменяя параметра обжига.

Доломитовый цемент

Доломитовый цемент - разновидность бесклинкерных вяжущих выгодно отличающихся от портландцемента меньшими энергозатратами (на 40%), скоростью твердения, белым цветом. Имеет высокую прочность, способен совмещаться с органическими наполнителями и препятствует их загниванию.

*Оптимизация состава сырья**а) оптимизация минерального состава*

По общепринятым представлениям для получения доломитового цемента рекомендуется использовать сырье с содержанием MgO не менее 19%[1-3].

Нами показана возможность расширить интервал пригодности сырья и использовать для получения доломитового цемента не только чистые доломиты, но и известковые доломиты с содержанием MgO от 16% (рис.1).

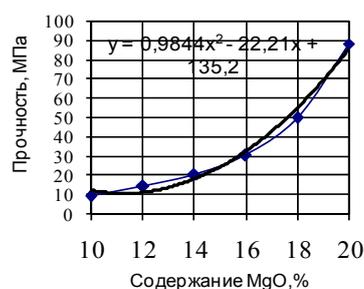


Рис. 1 – Прочность доломитового цемента на сырье с различным содержанием MgO

При этом зависимость прочности получаемого доломитового цемента от содержания в сырье MgO с достаточной степенью точности аппроксимируется полиномом второй степени (1).

$$Y = 0,98X^2 - 22,2X + 135,2 \quad (1)$$

где Y - прочность доломитового цемента МПа, X - содержание MgO в сырье, %.

Для получения низкомарочных доломитовых вяжущих (прочностью ниже 30 МПа) можно использовать сырье с еще более низким содержанием MgO. Следует отметить, что уравнение (1) получено при использовании оптимального режима обжига доломитового сырья и полного выделения MgO (см. ниже). При использовании других режимов зависимость будет изменяться.

В качестве затворителя доломитового цемента использован отход химического производства ПО "Химпром" г.Новочебоксарск состава: MgCl₂ 6H₂O - 45%; NaCl - 1.2%; Na₂SO₄ - 0.7%; остальное вода.

б) *оптимизация гранулометрического состава*

Задачи получения качественного доломитового цемента с высокими физико-механическими характеристиками, включают в себя как вопросы оптимизации состава сырья, режима обжига, так и подготовки сырья, а именно, выбора оптимальных размеров обжигаемого доломитового щебня.

С целью оптимизации использован метод рототабельного центрального композиционного планирования (РЦКП) эксперимента.

В качестве переменных факторов были приняты:

X_1 - продолжительность обжига доломитового сырья, час.;

X_2 - размер фракций обжигаемого доломитового щебня, мм.

Границы области изменений факторов определялись на основании предварительных исследований и технических возможностей решения задачи. Размерность задачи $M=2$, число точек выборки $N=162$, число коэффициентов полинома без свободного члена $P=5$

В качестве параметров оптимизации (функция отклика) приняты:

U_1 - предел прочности при сжатии образцов доломитового камня на основе доломитового цемента в возрасте 28 суток, МПа;

U_2 - коэффициент размягчения.

Математические зависимости между параметрами оптимизации U_1 и U_2 и переменными факторами выражаются уравнениями регрессии:

$$U_1 = 0,163 + 0,348 X_1 - 0,005 X_2 - 0,058 X_1^2 \quad (2)$$

$$U_2 = -33,896 + 61,119 X_1 + 5,648 X_2 - 9,195 X_1^2 - 0,242 X_2^2 \quad (3)$$

Анализ полученных уравнений регрессии с использованием линий равных уровней значений функции отклика показал возможность получать доломитовый цемент прочностью до 100 МПа при обжиге фракций 15-20 мм в течение 2,5 часов при температуре 750° С.

Практически при этих же параметрах обжига и гранулометрического состава сырья доломитовый цемент имеет и наибольшее значение коэффициента размягчения - 0,66.

Полученный эффект объясняется следующим:

Обжиг при оптимальных параметрах позволяет получать доломитовый цемент, в котором MgO практически полностью находится в активной форме, что установлено рентгенографическим анализом по области когерентного рассеивания (ОКР) и подтверждено исследованиями степени гидратации.

Высокая активность MgO, а также наличие в затворителе солей электролитов NaCl и Na₂SO₄ способствует образованию наиболее устойчивого триоксихлорида 3MgO·MgCl₂·11H₂O в отличие от менее устойчивых 5MgO·MgCl₂·15H₂O и 7MgO·MgCl₂·15H₂O. Это, а также более высокая скорость карбонизации триоксихлорида в конечную фазу MgCl₂·Mg(OH)₂·2MgCO₃·6H₂O, и придает

доломитовому цементу большую водостойкость.

в) *Оптимизация параметров обжига*

По общепринятым представлениям для обжига сырья при получении доломитового цемента рекомендуется использовать температуры в интервале 750-850° С [1,4].

Оптимизация температурного режима обжига производилась по величине суммарного эффекта от степени разложения сырья, по количеству MgO (при этом CaCO₃ остается не разложившимся) и активности образовавшейся MgO (рис. 2).

Активность MgO определялась по степени гидратации титрометрическим методом и дублировалась проведением прочностных испытаний цементного камня.

Максимальный суммарный эффект соответствует температуре обжига 750° С и составляет 1,75 условных единиц. Температура 750°С явилась базовой для всех режимов термообработки сырья. Однако, реально воспроизводимым в технологическом процессе, очевидно, является интервал температур 750-800° С.

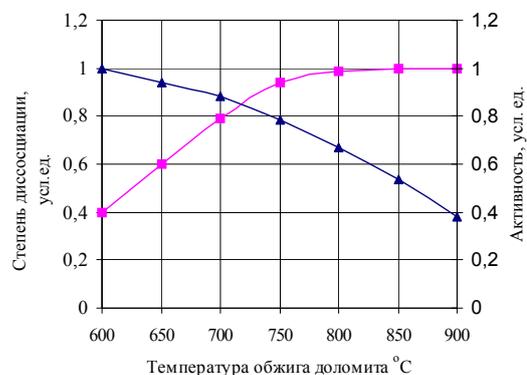


Рис. 2 – Степень диссоциации сырья (◆) и активность MgO (■)

г) *Модификация*

Анализ известных решений показал, что для повышения прочности и водостойкости магнезиальных вяжущих особый интерес представляет создание композиционного вяжущего, путем модифицирования вяжущих природными силикатными добавками (трепел, опока, кварцевый песок, диопсиды, цеолиты и др.).

В Татарстане имеется ряд месторождений, в частности месторождения цеолитов, сырье которых представляет интерес для модификации доломитового цемента с целью повышения его физико-механических показателей. Для создания композиционного вяжущего использовался доломитовый цемент, полученный по оптимизированному режиму. В качестве активных минеральных добавок использовались цеолитсодержащая порода (Татарско-Шатрашанского месторождения, табл.1).

Для оценки влияния цеолитсодержащей породы на прочность и водостойкость доломитового цемента проводились испытания композиционного вяжущего в интервале массового содержания добавки от 0 до 20%.

Таблица 1 – Химический состав цеолитсодержащей породы

Оксиды %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Остальное
67,5	6,7	2,4	17,3	1,8	1,0	3,3

Согласно результатам испытаний образцов, представленных в таблице 2, введение цеолитсодержащей породы в количестве 5% повышает прочность цементного камня на 6 %, при содержании добавки от 5 до 10% прочность цементного камня остается на уровне контрольных образцов (без добавки). Дальнейшее увеличение содержания количества цеолитсодержащей породы в составе вяжущего приводит к снижению прочности цементного камня. Аналогичные результаты получены и для водонасыщенных образцов.

Таблица 2 – Характеристики композиционного доломитового цемента

Добавки, %	Rсж, МПа	К разм..	К вод.	Ср.пл., кг/м ³	Водопогл., %
0	80	0.51	0.86	1692	12.02
5	85	0.73	1.09	1789	10.57
10	81	0.63	0.95	1756	10.97
15	74	0.55	0.84	1681	11.14
20	64	0.49	0.72	1629	12.54

Введение цеолитсодержащей породы в состав доломитового цемента оказывает влияние и на водостойкость цементного камня, так при содержании добавки в количестве 5% коэффициент размягчения повышается с 0,51 до 0,73, таб.2.

Введение цеолитсодержащей породы в количестве 5% повышает также способность цементного камня восстанавливать свою прочность после насыщения водой и последующего высушивания, что видно по коэффициенту водостойкости (k_w), определяемому отношением прочности высушенных после насыщения водой образцов к прочности сухих образцов таблица 2, который увеличивается с 0,86 до 1,09.

Введение цеолитсодержащей породы в состав доломитового цемента оказывает влияние и на водопоглощение образцов. При содержании добавки до 5% водопоглощение снижается с 12,2 до 9,2%.

Рентгеноструктурный анализ показал, что эффект от введения добавки цеолитсодержащей добавки возникает вследствие повышению количества и окристаллизованности образующегося при твердении доломитового вяжущего кристаллогидрата триоксихлорида магния; а также образованию в межпоровом пространстве низкоосновного гидросиликата магния, снижающего пористость цементного камня.

Используя вышеприведенные технологические разработки, на промышленном оборудовании была выпущена опытно-промышленная партия доломитового цемента.

Доломитовая известь

Для доломитовой извести рекомендуется использовать карбонатное сырье с содержанием MgCO₃, до 45% (MgO до 21%). При использовании доломитовой извести, наряду с окисью кальция в процессе структурообразования участвует и окись магния. Однако это возможно лишь тогда, когда окись магния находится в активном состоянии. Обычно же она при обжиге пережигается, и ее присутствие в составе твердеющих вяжущих создает трудности из-за запоздалой гидратации, которая приводит к неравномерности изменения объема и возникновению внутренних напряжений. Поэтому магнезиальная и доломитовая извести все еще не находят широкого применения для производства силикатных бетонов, хотя более 60% всех разведанных известняков в России, и практически все в Татарстане, магнезиальные или доломитовые, и не умение их использовать приводит к необходимости дальних дорогостоящих перевозок известняка и извести.

а) Оптимизация параметров обжига

По общепринятым представлениям для обжига сырья при получении доломитовой извести рекомендуется использовать температуры в интервале 900-1000° С [3].

Оптимизация температурного режима обжига с целью снижения температуры обжига и производилась по величине суммарного эффекта по степени разложения сырья, по количеству MgO+CaO и активности образовавшейся MgO (рис. 3). Длительность обжига составила 2,5 часа

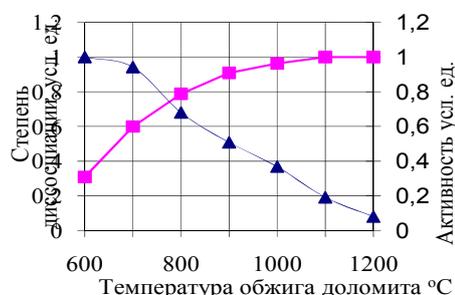


Рис. 3 – Степень полной диссоциации сырья (■) и активность MgO (▲)

Максимальный суммарный эффект соответствует температуре обжига 800° С и составляет 1,5 условных единиц, однако в этом случае наблюдается большой процент недожога по оксиду кальция и меньший выход извести. Увеличение температуры обжига до 850-900° С незначительно снижает суммарный эффект, но повышает выход извести при сохранении достаточной активности MgO.

При обжиге доломитов по оптимальному режиму получена известь первого сорта по ГОСТ 9179-77 "Известь строительная. Технические условия"

Используя результаты технологических разработок, была выпущена опытно-промышленная партия доломитовой извести

б) Модификация

С целью дальнейшего совершенствования технологии производства доломитовой извести из местного карбонатного сырья наряду с оптимизацией режима обжига сырья были использованы технологические схемы получения композиционного известкового вяжущего: 1) модификацией активными минеральными добавками, способствующими ускоренному образованию гидросиликатов магнезия; и 2) использование электролитов, повышающих растворимость MgO. При этом все операции - от подготовки формовочной смеси до формования силикатного кирпича - не претерпевают особых изменений по сравнению с существующим (силосным) способом гашения извести в производстве силикатного кирпича.

В качестве активной минеральной добавки использовалась цеолитсодержащая порода (табл. 1). В качестве электролита - отход химического производства ПО "Химпром" г.Новочебоксарск состава: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - 45%; NaCl - 1.2%; Na_2SO_4 - 0.7%; остальное вода.

Реализация разработанных схем производства доломитовой извести и силикатных материалов из нее дали положительные результаты. Это явилось основанием для выпуска опытно-промышленной партии силикатного кирпича на Казанском заводе силикатных стеновых материалов.

Из полупромышленной партии доломитовой извести и молотого песка (тонкость помола - 6% остаток на сите 02) на промышленном оборудовании приготовлено вяжущее активностью 30%, а затем известково-песчаная смесь активностью 8%.

Известково-песчаная смесь без добавок затворялась 5% водным раствором электролита плот-

ностью 1.32 г/см³.

Смесь с цеолитсодержащей добавкой в количестве 5% гасилась водой.

Загашенная смесь с влажностью 6% формовалась на карусельном прессе СМ-816 при давлении 20МПа в стандартные изделия - кирпичи размером 250x120x88мм.

Полученные кирпичи подверглись автоклавной обработке в цеховом автоклаве, вместе с заводской партией кирпича, при давлении 0.9МПа, $T=172^{\circ}C$ в течение 5 часов.

Испытания на прочность показали, что кирпич, как с добавкой цеолитсодержащей породы, так и с добавкой $MgCl_2$ соответствуют марке 200.

Выводы

Показана целесообразность вовлечения в производство магнезиальных вяжущих веществ местных сырьевых ресурсов с расширенным интервалом изменения минерального и химического состава, при этом имеется возможность уменьшения энергозатрат, вследствие снижения температуры и продолжительность обжига сырья.

Установлено, что значительный эффект при использовании магнезиальных вяжущих достигается от введения в них кремнеземистых добавок и растворов электролитов

Литература

1. Каминский А.Ю. Технология строительных материалов на магнезиальном сырье.- Вильнюс.: Изд-во "Моклас" 1987г. 342 с.
2. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества.- Рига.: Изд-во "Зинатне" 1971, 333с.
3. Берг Л.Г., Ганелина С.Г. Каустический доломит.- Казань 1957г., 14 с.
4. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих веществ.- М.:Высшая школа, 1976, 450 с.