

Введение Для получения низкомарочных гидравлических вяжущих – гидравлической извести и романцемента, используется природные минеральные смеси -мергели и искусственные смеси из карбонатных пород и глины. При использовании мергелей отсутствует возможность регулирования химического состава сырья и минералогического состава вяжущих, так как состав уже задан природой. Более эффективно использовать искусственные смеси, в которых состав можно регулировать изменением соотношения между карбонатной породой и глиной. Анализ научно-технической литературы показывает, что в разное время для получения гидравлической извести и романцемента в России и за рубежом использовалось карбонатное сырье с содержанием CaCO_3 от 56 до 72%, MgCO_3 от 1 до 7% , а иногда до 40%, и остальное глинистые составляющие. Как известно[1] 60% всех месторождений карбонатных пород в России доломитизировано, т.е. наряду с минералом кальцитом(CaCO_3) в породе присутствует минерал доломит ($\text{CaCO}_3 \bullet \text{MgCO}_3$), при разложении которого образуется MgO . Аналогичные месторождения характерны и для Татарстана. Анализ работ [3,4,5] по использованию карбонатного сырья месторождений Татарстана показал, что в республике сырье для производства гидравлических вяжущих (портландцемента, гидравлической извести, романцемента) не добывается. По информационной базе ЦНИИгеолнеруда (Садыков Р.К., Сенаторов П.П.) известно лишь несколько месторождений достаточно чистых известняков [5], пригодных в качестве сырья для производства гидравлических вяжущих. Преимущественно известняки доломитизированы. Степень доломитизации даже в пределах одного месторождения различна, от 1,1% до 21,5%. Общий анализ минералогического состава карбонатных пород показывает, что в сырье даже одного месторождения количество оксида магния может изменяться от уровня примеси до уровня основного компонента (например, от 1,23 до 17,72%). Это особенно важно при использовании обжиговых технологий для производства строительных материалов из карбонатного сырья. Режим обжига, настраиваемый обычно на максимальный выход основного компонента, например CaO , приводит либо к пережогу MgO , либо к недостаточному выходу MgO или CaO , или того и другого и способствует образованию при обжиге сырья минералов с разной гидратационно-временной способностью. Альтернативы магнийсодержащему сырью в ряде регионов РФ нет и необходимо разрабатывать варианты получения вяжущих на местном сырье, в том числе и на доломитах. Поскольку одним из компонентов сырьевой смеси для получения низкообжиговых гидравлических вяжущих будет доломит, существует реальная опасность негативного воздействия образующегося при обжиге MgO на свойства вяжущего. Цель работы: Установить влияние температуры и длительности обжига доломитизированного сырья на активность MgO и устранить его негативное влияние на свойства вяжущих веществ. Экспериментальная часть Для исследования использовался доломит Матюшенского месторождения РТ с

содержанием MgO до 19%, а также карбонатно-глинистая смесь составленная в соответствии с коэффициентом насыщения (КН) для романцемента (КН=0,8) и гидравлической извести (КН=1.3). Сырье обжигалось в виде муки в пробе массой 1кг в лабораторной муфельной печи марки МП-2Ус автоматическим регулятором температуры и времени обжига. Обжиг сырья проводился по следующему режиму: 1) Подогрев 30 мин. 2) Изотермическая выдержка до 300 мин. 3) Охлаждение обдувом воздухом со скоростью 300/мин 30 мин. Для обжига применялись кюветы из нержавеющей стали. Обжиговая масса периодически перемешивалась, а обжиговое пространство печи вентилировалось для удаления CO₂. После обжига и охлаждения, полученный продукт подвергался помолу в пружинном дезинтеграторе до прохода через сито 008 не менее 85% от массы просеиваемой пробы. Установление влияния режима обжига сырья на прочностные характеристики полученных вяжущих проводилось путем испытания на сжатие образцов в возрасте 28 суток при стандартных условиях твердения по ГОСТ 22688-77. Минеральный и фазовый составы исходного и обожженного материалов изучался при помощи рентгенографических исследований на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М. Общее содержание оксида магния оценивалось двумя методами: - с помощью рентгенофазового анализа (приблизительный метод) на дифрактометре ДРОН-3 по величине межплоскостных расстояний кристаллической решетки фаз и интенсивности дифракционных пиков; титрометрическим методом по ГОСТ 26318.6-83 "Материалы неметаллорудные. Методы определения массовых долей оксидов кальция и магния ". Содержание активного оксида магния в доломитовом цементе определялось трилометрическим методом по ГОСТ 22688-77 "Известь строительная. Методы испытаний".

Известно, что в активной форме оксид магния проявляет вяжущие свойства и играет заметную роль в формировании основных вяжущих фаз. В табл. 1 представлены результаты обжига доломита в интервале температур 550-1100С при изотермической выдержке 3 ч. Выдержка 3 ч – реперная точка, установленная по результатам аналитического обзора и предварительными испытаниями [6-10]. Из таблицы следует, что полуобжиг доломита завершился в интервале температур 750-800 0С при полным выделением оксида магния. В этом же температурном интервале начинается процесс полного обжига и выделяется СаО. Полный обжиг завершился при температуре 11000С. Таблица 1- Состав продуктов обжига доломита

Режим обжига	Минеральный состав	продуктов обжига, %	T 0С	Время час.	MgCO ₃	CaCO ₃	MgO	CaO
550	3	41	56	3	600	3	27	61
650	3	19	64	16	-	700	3	7
700	3	7	69	24	-	750	3	1
750	3	1	70	28	2	800	3	0
800	3	0	63	30	7	850	3	0
900	3	0	18	38	44	950	3	0
950	3	0	3	42	55	1000	3	0
1000	3	0	следы	42	57	1100	3	0
1100	3	0	0	42	58			

В таблице 2 представлены результаты обжига доломита при температуре 7500С (оптимальная температура полуобжига) и изотермической выдержке в интервале от 1 до 5 часов. Таблица 2 - Состав продуктов обжига доломита

Режим обжига Минеральный состав, % Т 0С Время час. MgCO₃ CaCO₃ MgO CaO
750 1,0 40 43 17 - 750 2,0 31 48 21 - 750 3,0 1 71 28 - 750 3,5 следы 70 28 2 750 4,0
- 67 29 4 750 5,0 - 60 30 10 Обжиг показал, что во временном интервале 3-3,5
часа завершается полуобжиг доломита и полностью выделяется MgO. При
температуре 7500С полного обжига не происходит даже при выдержке в
течение 5 часов. Временной интервал обжига 3-3,5 часа и температура 750 – 800
0С являются оптимальными для прохождения процесса полуобжига доломита и
полного выделения MgO. Процесс разложения доломита при нагревании и
процесс снижения активности MgO – это два конкурирующих процесса. Если
первый восходящий процесс (степень разложения пропорциональна
температуре и времени обжига), то второй – нисходящий (активность
образующегося MgO обратно пропорциональна температуре и времени обжига).
Иллюстрацией вышесказанного является график на рис.1, являющийся
графической интерпретацией данных табл.1 и 2. На рисунке представлена
кинетика процессов диссоциации доломита. Активность MgO представлена в
условных единицах (долях от максимальной). Общий качественный вес фазы
MgO можно оценить сложением относительных показателей количества и
активности. Максимальное значение (суммарный эффект) соответствует
температурам обжига 750 - 8500С и составляет 1,35-1,27 условной единицы. Рис.
1 - Зависимость степени диссоциации доломита и его активности от
температуры. Выдержка 3 ч: 1 – активность MgO; 2 – количество MgO в продуктах
обжига доломита; 3 – количество CaO в продуктах обжига доломита При этом
CaCO₃ (кривая 3) остается не разложившимся и в расчет эффекта не входит).
Таким образом в температурном интервале 750 - 850 0С MgO выделился
полностью и находится в активной форме. Подтверждением вышесказанного
является график на рис.2. Рис. 2 - Изменение ОКР и количества MgO в продуктах
обжига доломита в зависимости от времени обжига. 7500С: 1 – размер ОКР MgO,
нм; 2 – количество MgO, % На рисунке представлены качественная сторона
магнезиальной фазы, а именно – степень кристалличности и количественная –
количество активной фазы, в зависимости от длительности обжига. Степень
кристалличности MgO оценивалась по полуширине основного диагностического
дифракционного максимума ($d_{020} = 21$ нм), характеризующей область
когерентного рассеяния (ОКР), значение которой приблизительно равно
величине кристалла. Она возрастает с увеличением температуры обжига (не
показано) и его продолжительности (рис.2). Размер областей когерентного
рассеяния (ОКР) [11], существенно зависит от его реакционной способности MgO.
Экспериментально установлено, что реакционная способность MgO обратно
пропорциональна размеру его ОКР (рис.2). Из сказанного следует, что режимы
обжига доломитового сырья влияют не только на скорость образования MgO, но
и на и на его структуру, определяющую активность. Даже небольшое
повышение температуры и продолжительности обжига доломитов приводит к

снижению реакционной способности MgO и увеличению размеров ОКР минерала. Увеличение размеров ОКР оксида магния происходит вследствие известного явления твердофазной перекристаллизации, приводящей к укрупнению зерен благодаря межблочной и межкристаллической диффузии ионов [12]. Таким образом, обжиг сырья при получении низкообжиговых гидравлических вяжущих следует проводить ориентируясь на реперные точки процесса диссоциации доломита (температура 750-8500С и изотермическая выдержка 3-3,5 часа). В этом случае MgO достаточно активный и не способствует возникновению деструктивных процессов. Это подтверждается результатами эксперимента.

Рис. 3 - Зависимость прочности романцемента от температуры обжига сырья и содержания MgO. КН=0,8. Выдержка 5 ч: ● -MgO=0,8%; ■ - MgO=6%; ▲ - MgO=18,6% Искусственные карбонатно-глинистые смеси, рассчитанные по коэффициенту насыщения (КН) на романцемент (КН=0,8) и гидравлическую известь (КН=1.3) обжигались в интервале температур от 700 до 1100 0 С . На рис.3 и 4 представлены зависимости прочности вяжущих от содержания MgO и температуры обжига. Зависимости имеют экстремумом в интервале температур 850-9500С. В интервале экстремума наибольшая прочность (22 МПа у романцемента и 13 МП у гидравлической извести) наблюдается для вяжущего с наибольшем содержанием MgO (18,6%).

Рис. 4 - Зависимость прочности гидравлической извести от температуры обжига сырья и содержания MgO. КН=1,3. Выдержка 5 ч: 1 -MgO=0,8%; 2 - MgO=6%; 3 - MgO=18,6% Причем эффект повышения прочности сдвинут в сторону больших температур и приходится на 900 0С. Причины и механизм роста прочностных показателей при повышении содержания MgO проанализирован и раскрыт в работе авторов [10].

Выводы 1. Установлен режим обжига доломитизированного сырья при получении низкообжиговых гидравлических вяжущих, обеспечивающий активное состояние образующегося при обжиге MgO. 2. Температуру и длительность обжига следует устанавливать ориентируясь на реперные точки процесса диссоциации доломита (температура 750-8500С и изотермическая выдержка 3-3,5 часа). В этом случае MgO достаточно активен и не способствует возникновению деструктивных процессов.