

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 бесклнкерных 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). $Y=0,98X^2 - 22,2X + 135,2$ (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: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - 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: X₁- продолжительность обжига доломитового сырья, час.; X₂- 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: Y₁- предел прочности при сжатии образцов доломитового камня на основе доломитового цемента в возрасте 28 суток, МПа; Y₂- коэффициент размягчения.

Математические зависимости между параметрами оптимизации Y₁ и Y₂ и переменными факторами выражаются уравнениями регрессии:

$$Y_1 = 0,163 + 0,348 \cdot X_1 - 0,005 \cdot X_2 - 0,058 \cdot X_1^2 \quad (2) \quad Y_2 = -33,896 + 61,119 \cdot X_1 + 5,648 \cdot X_2 - 9,195 \cdot X_1^2 - 0,242 \cdot X_2^2 \quad (3)$$

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 7500 С и составляет 1,75 условных единиц. Температура 7500С явилась базовой для всех режимов термообработки сырья. Однако, реально воспроизводимым в технологическом процессе, очевидно, является интервал температур 750-8000 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

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, %	R _{сж} , МПа	К разм., К вод.	Ср.пл., кг/м ³	Водопогл., %
0	80	0.51	0.86	1692
5	85	0.73	1.09	1789
10	81	0.63	0.95	1756
15	74	0.55	0.84	1681
20	64	0.49	0.72	1629

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 (кв), 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 $MgCO_3$, 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 выпущены 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 магния; 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 плотностью 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