

Доломитовый или магнезиальный 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. Для получения можно использовать карбонатное сырьё с содержанием MgO от 16 до 19% [1]. Задачи получения качественного доломитового цемента с высокими физико-механическими характеристиками на основе доломитового сырья включают в себя как вопросы подбора оптимального режима обжига, так и подготовку сырья, а именно - выбор оптимальных размеров фракций обжигаемого минерального сырья - доломитового щебня [2]. В настоящей работе приведены результаты исследований по установлению оптимальной продолжительности обжига доломитового щебня различных фракций с целью получения доломитового цемента с высокими физико-механическими характеристиками, в частности, прочностью при сжатии и коэффициентом размягчения. Для установления оптимального временного интервала обжига доломитового сырья проведены исследования по определению влияния длительности обжига щебня фракций 5-10, 10-20, 20-40 мм на свойства как вяжущего, так и цементного камня. Температура обжига была принята в соответствии с ранее проведенными исследованиями [3] по оптимизации температуры обжига и равнялась 7500 С. Цементный камень получали, затворяя доломитовый цемент водным раствором хлористого магния - отходом химического производства. Плотность затворителя приняли в соответствии с ранее проведенными исследованиями [2] равной 1,225 г/см3. Тонкость помола вяжущего в соответствии с остатком после просеивания на сите № 008 составила 5 %. Цементный камень на основе доломитового вяжущего, полученного при обжиге доломитового щебня различных фракций при температуре 750oC и продолжительности от 2 до 4 часов, выдержал испытания на равномерность изменения объема. Результаты определения основных свойств доломитового цемента, полученного обжигом доломитового щебня фракции 5-10 мм при базовой температуре 7500C в течение 0,5-4 часов представлены в таблице 1. Таблица 1 - Влияние параметров обжига на свойства доломитового цемента

Время обжига, ч	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	начало	конец
0,5	39	- -	1,0	46
1,0	45	225	1,5	49
- -	2,0	51	50	255
2,5	51	- -	3,0	50
67	310	3,5	49	- -
4,0	47	80	360	Время обжига, ч
Средняя плотность, кг/м3	Прочность при сжатии, МПа	Коэфф. размягчения	0,5	1629
3,4	0,22	1,0	1664	42,8
0,37	1,5	1677	59,5	0,49
2,0	1692	73,1	0,55	2,5
1700	81,4	0,60	3,0	1715
87,2	0,57	3,5	1731	95,2
0,47	4,0	1740	86,1	0,47

Данные табл. 1 в равной степени представляют характер изменения свойств доломитового цемента и по другим фракциям. Следует отметить, что как увеличение продолжительности обжига доломита (табл.1), так и размера фракций обжигаемого щебня (рис.1) приводит к значительному изменению свойств доломитового цемента. Так при обжиге

щебня фракции 5-10 мм с увеличением продолжительности термической выдержки с 0,5 до 3,5 часов прочность цементного камня возрастает с 3,4 до 95 МПа. Рис. 1 – Прочность цементного камня в зависимости от длительности обжига доломитового щебня (7500 С) и– фракция 5 -10 мм; п– фракция 10-20 мм; ▲– фракция 20-40 мм Дальнейшее увеличение длительности обжига до 4 часов приводит к снижению прочности до 86 МПа, что связано с частичным понижением активности MgO вследствие прогрессирующего роста кристаллов [4]. При увеличении размера щебня в два раза с 5-10 мм до 10-20 мм для получения цементного камня на основе доломитового вяжущего с повышенными значениями прочности, длительность обжига щебня фракции 10-20 мм необходимо увеличить на 0,5 часа. При этом прочность цементного камня на основе полученного вяжущего возрастает на 15% и составляет 113 МПа (рис.1). Камень на основе цемента, полученного из обожженного щебня фракции 20-40 мм, имеет меньшую прочность (на 23 %) по сравнению с цементным камнем на основе вяжущего, полученного обжигом щебня фракции 10-20 мм. В этом случае проявляется «недожог», т.е. не полное прохождение первой стадии диссоциации доломита. Наблюдаемое изменение прочности образцов коррелирует с изменением плотности цементного камня. Последняя возрастает с 1629 до 1740 кг/м³. Анализ полученных данных показывает, что во временном интервале обжига доломитового щебня фракции 5-10 мм от 0,5 до 2 часов происходит повышение водопотребности вяжущего с 39 до 51 % (табл.1). Дальнейшее увеличение продолжительности обжига с 2 до 4 часов приводит к снижению водопотребности с 51 до 47 % и связано с увеличением степени кристалличности MgO и понижением его активности. Согласно результатам полученных данных продолжительность обжига доломитового щебня влияет на коэффициент размягчения цементного камня (табл.1 и рис.2). Увеличение продолжительности обжига доломитового щебня фракции 5-10 мм с 0,5 до 2,5 часов приводит к росту коэффициента размягчения с 0,22 до 0,6 и повышению плотности цементного камня с 1629 до 1700 кг/м³. Дальнейшее увеличение продолжительности обжига с 2,5 до 4 часов приводит к снижению коэффициента размягчения с 0,6 до 0,47. Рис. 2 – Изменение коэффициента размягчения цементного камня в зависимости от времени обжига доломитового щебня и– фракция 5-10 мм; п –фракция 10-20 мм; ▲– фракция 20-40 мм При повышении размера фракций обжигаемого щебня с 5-10 мм до 10-20 мм для получения доломитового вяжущего с максимальным значением коэффициента размягчения длительность обжига щебня фракции 10-20 мм необходимо увеличить на 0,5 часа. При этом коэффициент размягчения цементного камня, на основе полученного вяжущего, возрастает на 10 % и составляет 0,66. Камень на основе цемента, полученного из обожженного в течение 3,5 часа щебня фракции 20-40 мм, имеет максимальный коэффициент размягчения 0,53. Косвенной характеристикой водостойкости является водопоглощение

цементного камня. Водопоглощение связано с открытой пористостью материала. При одинаковой степени растворимости новообразований, образующихся при гидратации доломитового цемента, полученного при различной длительности обжига, меньшая водостойкость должна быть у камней, имеющих больший контакт поверхности новообразований с водой, то есть у камней с большей открытой пористостью. Исследования по изучению изменения пористости цементного камня проводились на материале на основе вяжущего, полученного при различной термической выдержке щебня фракции 5-10 мм. Результаты исследования представлены на рис.3. Согласно результатам полученных данных, продолжительность обжига доломита влияет на структуру порового пространства. Увеличение термической выдержки доломитового щебня с 1 до 4 часов приводит к снижению общей пористости ($R_{общ}$) с 24,34 до 20,91 % (повышается средняя плотность), растет открытая пористость ($R_{отк}$) с 18,04 до 19,28 %. При этом, обжиг более 2,5 часов способствует более интенсивному росту открытой пористости и, как следствие, приводит к снижению коэффициента размягчения цементного камня. Увеличение продолжительности обжига доломита с 1 до 4 часов приводит к снижению закрытой пористости материала с 6,3 до 1,63 %.

Рис. 3 – Влияние продолжительности обжига на общую, открытую, закрытую пористость и коэффициент размягчения

◆ - пористость общая ($R_{общ}$); ■ - пористость открытая ($R_{отк}$); ▲ - пористость закрытая ($R_{закр}$); ● - коэффициент размягчения

Таким образом, для получения доломитового цемента с максимальной прочностью обжиг доломитового щебня фракций 5-10, 10-20, 20-40 мм необходимо проводить при температуре 750 °C соответственно в течение 3, 3,5 и 4 часов. Для получения доломитового цемента с максимальным значением коэффициента размягчения обжиг доломитового щебня фракций 5-10, 10-20, 20-40 мм необходимо проводить при температуре 750 °C соответственно в течении 2,5, 3 и 3,5 часов. Характеристики доломитового цемента обусловлены продуктами диссоциации доломита, а также структурными преобразованиями продуктов диссоциации в процессе твердения. Химическим и рентгенографическим анализами установлено, что фазовый состав продуктов термической диссоциации основного порообразующего минерала - доломита - меняется в весьма широких пределах. В зависимости от режимов обжига в них присутствуют следующие минералы (табл.2): реликтовый доломит и синтезированные в результате термической диссоциации кальцит, оксид магния и оксид кальция. Обжиг более 2,5 часов приводит к практически полной диссоциации доломита до MgO и $CaCO_3$.

Таблица 2 – Минеральный состав продуктов обжига доломита

Обжиг 750°	Минеральный состав, %			
доломит	кальцит	MgO	CaO	
0,5 ч	54	33	13	-
1,0 ч	40	43	17	-
2,0 ч	31	48	21	-
2,5 ч	17	60	24	-
3,0 ч	6	67	27	-
3,5 ч	2	71	27	-
4,0 ч	-	70	27	3
4,5 ч	-	69	27	4
5,0 ч	-	68	27	5

Увеличение продолжительности обжига доломита с 0,5 до 2,5 часов ведет к

увеличению содержания MgO и соответственно, как показали приведенные выше результаты исследований, к увеличению прочности цементного камня на основе доломитового вяжущего. Дальнейшее увеличение продолжительности обжига с завершением диссоциации $MgCO_3$ является не только нецелесообразным, но и отрицательно отражается на показателях прочности цементного камня на основе доломитового цемента. С целью выяснения причин этого, нами был проведен анализ изменения структуры образовавшегося MgO в зависимости от продолжительности обжига. С помощью рентгенографического анализа установлена определенная зависимость структурных особенностей синтезированного оксида магния от продолжительности обжига сырья (рис.4). Анализ приведенных данных показывает, что с увеличением продолжительности обжига наблюдается увеличение размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) MgO , которые устанавливаются по уменьшению полуширины его дифракционных максимумов. Рис. 4 – Изменение ОКР и количества MgO в зависимости от времени обжига 1 - размер ОКР MgO , нм; 2 - количество MgO в вяжущем, % Величина ОКР кристалла – сродни его размеров. На дифрактограммах ему соответствуют рефлексy в области $d = 2,10 \text{ \AA}$. По мере увеличения продолжительности обжига снижается и реакционная способность MgO . На это указывает и увеличение сроков схватывания вяжущего по мере увеличения продолжительности его обжига (табл.1). Очевидно составляющая MgO доломитового цемента, полученного при обжиге продолжительностью 2,5 часа представляет собой смесь частиц различной степени кристалличности и реакционной способности. При этом вновь образовавшиеся частицы MgO на каждом последующем этапе обжига имеют меньшую степень закристаллизованности и реакционной способности, чем ранее образовавшиеся частицы, степень закристаллизованности которых в процессе дальнейшего термического воздействия увеличивается, а реакционная способность уменьшается. Можно предположить, что до полного разложения доломита при обжиге (до 2,5 часов) изменение прочности цементного камня связано с конкурирующим процессом между увеличивающимся содержанием MgO и постепенным снижением его реакционной способности по мере увеличения продолжительности обжига. При этом решающее влияние на повышение прочности цементного камня оказывает возрастающее, по мере увеличения продолжительности обжига, содержание MgO . Обжиг длительностью более 2,5 часов с завершением процесса разложения $MgCO_3$ ведет к снижению прочности цементного камня в связи с преобладающим влиянием повышения степени закристаллизованности и снижения реакционной способности MgO . Обработка данных позволила установить зависимость изменения размера ОКР минерала MgO (R) от продолжительности обжига (t) сырья (рис.4), которая выражается уравнением: $R = 6,67 \cdot \ln(t) + 31,5$ (1) Определяющее влияние на прочность цементного камня оказывают новообразования, формирующиеся при реакции

MgO с раствором хлористого магния. Как известно, при твердении доломитового цемента, затворенного раствором $MgCl_2$, формируются различные новообразования (оксихлориды магния), состав которых зависит от соотношения $MgO / MgCl_2$, а также процесса карбонизации новообразований. Большинство исследователей связывает твердение доломитового цемента при затворении его раствором $MgCl_2$ плотностью 1,18-1,30 г/см³ с образованием кристаллогидрата состава $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (триоксихлорида магния). Это подтверждается и результатами наших исследований. На дифрактограммах цементных камней триоксихлориду магния (не показано) соответствуют рефлексы, находящиеся в области $d = 7,49$ и $4,13 \text{ \AA}$. Анализ дифракционных картин показал, что новообразование $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в зависимости от времени обжига сырья обладает различной степенью кристалличности (размером ОКР). При этом наибольшие размеры ОКР наблюдаются в тех цементных камнях, вяжущее которых было получено при обжиге длительностью более 2,5 часов, что связано, очевидно, с более высокой степенью закристаллизованности MgO. Полученные данные по влиянию структуры MgO, его содержания в доломитовом цементе и количества новообразования в цементном камне на свойства вяжущего свидетельствует о том, что оптимальным режимом обжига доломитового щебня фракции 5-10 мм является изотермическая выдержка в течение 2,5 часов при температуре 750^oC. Такой режим обжига доломитов обеспечивает получение вяжущего с достаточной реакционной способностью, благодаря чему обеспечивается формирование кристаллов новообразованной фазы большей плотности. Последнее обеспечивает получение материала с максимальным значением коэффициента размягчения $k_p=0,6$. Увеличение продолжительности обжига более 2,5 часов ведет к формированию кристаллов MgO большей величины, что оказывает влияние и на изменение структуры порового пространства цементного камня, как было отмечено выше, а именно, к увеличению открытой пористости, водопоглощения и, как следствие - снижению коэффициента размягчения. Необходимо отметить и тот факт, что при одинаковых режимах обжига доломитов до полной их диссоциации на MgO и кальцит, обжиг более мелких фракций приводит к образованию оксида магния менее реакционноспособного, то есть с большими размерами ОКР. При этом обжиг крупных фракций приводит к образованию MgO, отличающегося наибольшей гетерогенностью: он имеет весьма широкий разброс размеров ОКР, то есть в нем присутствуют кристаллы значительно отличающиеся по степени закристаллизованности и реакционной способности, что в свою очередь сказывается и на прочностных показателях цементных камней. Выводы В зависимости от продолжительности обжига и размера частиц обжигаемого доломитового щебня вяжущее (доломитовый цемент) имеет прочность при сжатии до 80 - 113 МПа и коэффициент размягчения до 0,51 - 0,66. Коэффициент размягчения цементного камня на основе доломитового вяжущего зависит от

технологических параметров обжига. Рентгенографическим анализом установлено, что продолжительность обжига доломитов сказывается как на количественном минеральном составе доломитового цемента, так и на структурных особенностях вяжущего вещества – степени кристалличности MgO . Увеличение степени кристалличности MgO , с одной стороны, приводит к снижению скорости его преобразования в новообразованную фазу $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и, соответственно, меньшей скорости твердения, а, с другой стороны, к формированию новообразованной фазы более высокой степени кристалличности и прочности