

УДК:622.355:691+622.368.24:691

Шелихов Н.С. – кандидат технических наук, профессор

E-mail: shelikhov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

О РАСШИРЕНИИ ИНТЕРВАЛА ПРИГОДНОСТИ КАРБОНАТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДОЛОМИТОВОГО ЦЕМЕНТА

АННОТАЦИЯ

На примере нескольких месторождений РТ показана и доказана возможность использовать местное карбонатное сырье с различным содержанием MgO для производства доломитового цемента.

Представлены экспериментальные зависимости характеристик доломитового цемента от содержания в сырье оксида магния.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: карбонатное сырье, состав, обжиг, доломитовый цемент.

Shelikhov N.S. – candidate of technical sciences, professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

ABOUT EXPANSION OF AN INTERVAL OF SUITABILITY CARBONATE OF RAW MATERIAL FOR MANUFACTURE OF DOLOMITE CEMENT

ABSTRACT

On an example of several deposits of RT is shown and the opportunity is proved to use local carbonate raw material with the various contents MgO for manufacture of dolomite cement. The experimental dependences of the characteristics of dolomite cement from the contents in raw material MgO are submitted.

KEYWORDS: carbonate of raw material, composition, high temperature treatment, dolomite cement.

Одним из типов воздушных вяжущих веществ являются магнезиальные вяжущие, основной компонент которых – активный оксид магния (MgO), полученный умеренным обжигом магнезита, брусита или доломита с последующим измельчением до тонкости помола портландцемента.

Возможность производства магнезиальных вяжущих из магнезитов и бруситов в РФ ограничена районами месторождений. В основном они все за Уралом [1]. Территории России до Урала, в том числе и Татарстан, могут использовать для производства магнезиальных вяжущих только местное сырье в виде доломитов и доломитизированных известняков.

Для существенного увеличения сырьевой базы и безотходного, экономичного использования местного минерального сырья, за счет интенсивного применения в производстве строительных материалов карбонатных пород с широким диапазоном содержания MgO, весьма актуальной задачей является установление научно-практических основ процесса производства магнезиальных вяжущих на местном карбонатном сырье с различной степенью доломитизации. Процесс производства должен обеспечить максимальный выход главных компонентов вяжущего, которые, в свою очередь, обеспечивают как наибольшую активность вяжущего, так и оптимальный режим твердения и структурообразования, исключая аномальные эффекты.

В работе [2] показано, что карбонатные породы РТ доломитизированы. Степень доломитизации даже в пределах одного месторождения различна, от доломитистых известняков (MgO не менее 1,1 %) – до доломитов известковистых (MgO до 20,6 %) и даже чистых доломитов (MgO до 21,5 %). Отметим, что сырье с содержанием MgO менее 19 % считается не перспективным для получения магнезиальных вяжущих, в частности доломитового цемента.

С целью изучения возможности расширения интервала пригодности доломитизированных карбонатных пород для получения магнезиальных вяжущих в работе проанализированы результаты обжига карбонатного сырья месторождений РТ различного состава по содержанию MgO. Обжиг проведен по режимам, установленным авторами ранее в работах [3-5].

Дополнением к ранее установленным режимам явилось определение базовой температуры обжига. Для этого была установлена зависимость структурных особенностей синтезированного MgO от режимов обжига сырья. Обжигался доломит Матюшенского

месторождения (табл. 1). Минеральный состав исходного материала и вяжущего изучался при помощи рентгенографических исследований на автоматизированном дифрактометре ДРОН-ЗМ.

Степень кристалличности MgO единственной фазы, обуславливающей вяжущие свойства доломитового цемента, оценивалась по полуширине основного диагностического дифракционного максимума MgO с $d_{020} = 21$ нм., характеризующей области когерентного рассеяния (ОКР). Она возрастает с увеличением температуры обжига (не показано) и его продолжительности (рис. 1). Такая рентгенографическая характеристика MgO, по которой рассчитывается размер областей когерентного рассеяния (ОКР) минералов [6], существенно зависит от его реакционной способности. Экспериментально установлено, что реакционная способность периклаза, равно как и его скорость преобразования в минералы цементного камня, обратно пропорциональна размеру его ОКР (рис. 1). Из сказанного следует, что режимы обжига доломитового сырья влияют не только на минеральный состав синтезируемого вяжущего, но и на структурные особенности его основного минерала – периклаза.

Даже небольшое повышение температуры и продолжительности обжига доломитов приводит к снижению реакционной способности MgO и увеличению размеров ОКР минерала. Увеличение размеров ОКР MgO происходит вследствие известного явления твердофазной перекристаллизации, приводящей к укрупнению зерен благодаря межблочной и межкристаллической диффузии ионов [7]. Наиболее интенсивно перекристаллизация происходит при температурах, соответствующих температуре обжига исходного материала.

На рис. 1 представлена не только качественная, но и количественная характеристика процесса – количество активной фазы, в зависимости от длительности обжига. Оценивая совместно два показателя, можно определить интервал оптимальной продолжительности обжига по суммарному эффекту. Прямому эффекту – от количества MgO и обратному эффекту – от размера ОКР MgO. Интервал находится в пределах 2-3 часов.

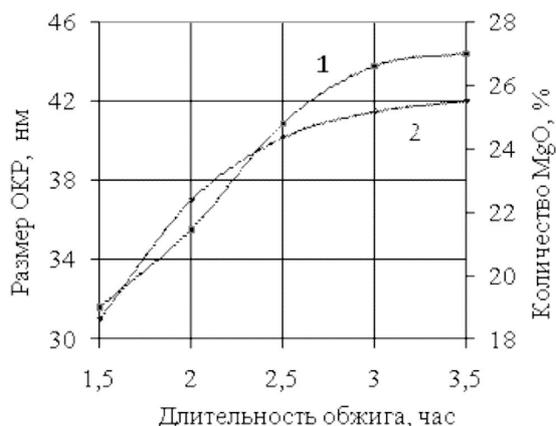


Рис. 1. Изменение ОКР и количества MgO в зависимости от времени обжига:
1 – количество MgO в вяжущем, %; 2 – размер ОКР MgO, нм

Процесс разложения доломита при нагревании и процесс образования цементирующего вещества (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. 2, являющийся развитием графической интерпретации рисунка 1, где представлена кинетика процессов в условных единицах (долях от максимального).

Общий эффект оценивается суммой эффектов. Максимальный суммарный эффект соответствует температуре обжига 750°C и составляет 1,75 условных единиц (при этом CaCO_3 остается не разложившимся и в расчет эффекта не входит). Температуру обжига доломита 750°C можно считать базовой для всех режимов термообработки сырья.

Используя ранее применяемые авторами методики и полученные данные, параметры обжига представлены следующими позициями.

Параметры обжига:

- температура – 750°C ;

- временной интервал обжига – 0,5-5 часов;
- фракционный состав – 0,63-1,5 мм;
- аппаратное исполнение – муфельная печь МП-2У.

Для обжига использовалось карбонатное сырье семи разрабатываемых месторождений Татарстана (табл. 1).

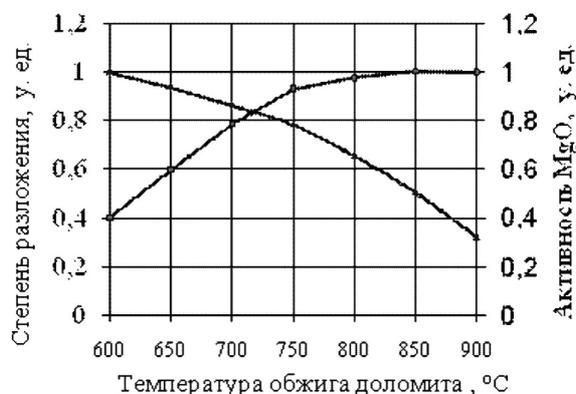


Рис. 2. Степень диссоциации сырья (■) и активность MgO (▲)

Таблица 1

Состав и свойства карбонатного сырья разрабатываемых месторождений РТ

№ п.п.	Месторождение РТ	Содержание, %		Средняя плотность, т/м ³	Средняя прочность, МПа или марка	Мрз
		MgO	CaO			
1.	Матюшинское	13,84-21,17	22,3-32,07	1,9-2,3	33,9-166,6 в.н.с	25
2.	Б. Кармалинское	до 21	до 49	1,7-2,5	6,8-92,7 в.н.с	25
3.	Пелевское	16,3-21,5	30,06-35,3	1,7-2,0	400	15-25
4.	Бутыркинское	до 19,5	до 54	1,9-2,6	35,2-121,2 в.н.с.	25-50
5.	Никифоровское	15,12-18,51	30,89-34,90	2,1-2,2	200-300	20
6.	Н. Чегодайское	11,67-4,52	25,2-29,38-	-	200	15
7.	Куркачинское II	4,96-15,69	34,89-3,56	ср. 2,34	200-1000	15-50

Примечание: в.н.с. – водонасыщенное состояние

Из отобранных на месторождениях проб карбонатного сырья формировались обжиговые пробы нормированного состава в интервале содержания MgO от 10 до 21 %. Состав проб контролировался химическим анализом. Удалось достигнуть следующего состава усредненных проб в пересчете на содержание MgO:

Пелевское месторождение – 21,5 %

Матюшинское месторождение – 19,7 %

Никифоровское месторождение – 18,6 %

Бутыркинское месторождение – 16,3 %

Б. Кармалинское месторождение – 14,1 %

Н. Чегодайское месторождение – 12,4 %

Куркачинское II месторождение – 10,2 %

Обжиг доломитового камня в пробе массой 1 кг сухого вещества осуществлялся в лабораторной муфельной печи, предварительно нагретой до заданной температуры. Охлаждение обожженного продукта осуществлялось на воздухе. Обожженные пробы размалывались на пружинном дезинтеграторе до удельной поверхности 250 м²/кг. Минеральный состав обожженных проб изучался при помощи рентгенографических исследований на автоматизированном дифрактометре ДРОН-ЗМ.

На основе расшифровки дифракционных картин, полученных от образцов обожженных доломитов, установлено, что фазовый состав продуктов термической диссоциации основного порообразующего минерала этих горных пород – доломита – меняется в весьма широких

пределах. Состав на различных стадиях процесса для богатой по содержанию MgO пробы (Матюшенское месторождение) представлен данными табл. 2.

Таблица 2

Минеральный состав продуктов обжига доломита

Режим обжига	Минеральный состав, %			
	доломит	кальцит	MgO	CaO
750 °С x 0,5 ч	54	33	13	-
750 °С x 1,0 ч	40	43	17	-
750 °С x 2,0 ч	31	48	21	-
750 °С x 2,5 ч	17	60	24	-
750 °С x 3,0 ч	6	67	27	-
750 °С x 3,5 ч	-	72	28	-
750 °С x 4,0 ч	-	69	28	3
750 °С x 4,5 ч	-	68	28	4
750 С x 5,0 ч	-	67	28	5

В зависимости от режимов обжига в них присутствуют следующие минералы: реликтовый доломит, не подвергшийся термической деструкции, и новообразованные фазы, образовавшиеся в результате термической диссоциации доломита кальцит, оксид магния (периклаз) и оксид кальция. Наиболее оптимальный состав вяжущего, в котором присутствуют лишь оксид магния (периклаз) и кальцит, получается при температурах обжига 750 °С и длительности 3,5 часа.

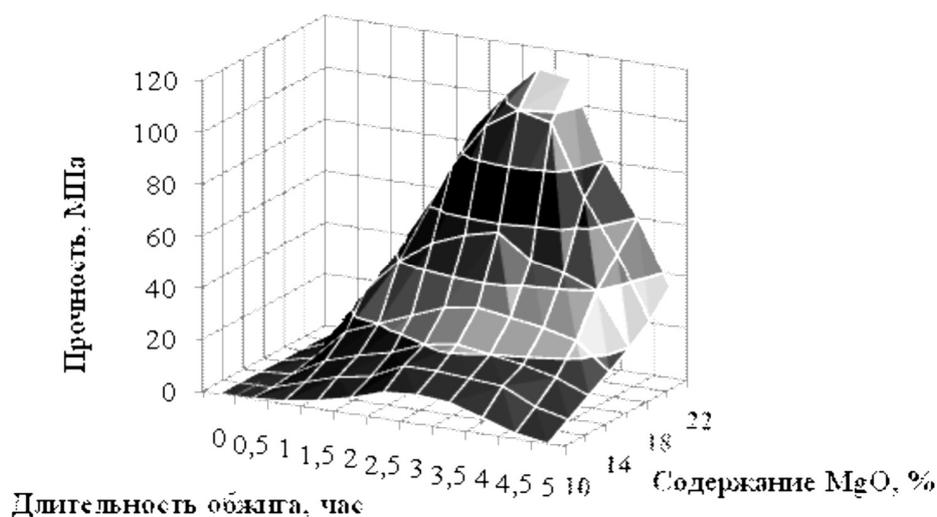


Рис. 3. Зависимость прочности от длительности обжига и содержания MgO

Как видно, временной интервал несколько сдвинулся вправо, по сравнению с интервалом, определенным выше. Очевидно, временной интервал обжига является «плавающей» величиной и зависит не только от содержания MgO, но и от наличия примесей.

Более низкие температуры обжига и меньшая длительность не приводят к полной диссоциации доломита, а более высокие и более длительные приводят к появлению за счет разложения кальцита оксида кальция, считающегося вредным.

Для установления прочностных свойств цементного камня из теста нормальной плотности изготавливались образцы-кубики 2x2x2 см. Образцы хранились в нормальных температурно-влажностных условиях, а по достижении 28-суточного возраста определялась прочность при сжатии.

Результаты прочностных испытаний представлены на трехкоординатном графике в виде поверхности (рис. 2). Как следует из графика, наибольшая прочность достигается во временном интервале обжига 2,5-3,5 часа. В этом интервале при базовой температуре образуется вяжущее оптимального состава. Сама вяжущая фаза достаточно активна и её количество почти достигает максимума (27-28 %), табл. 2.

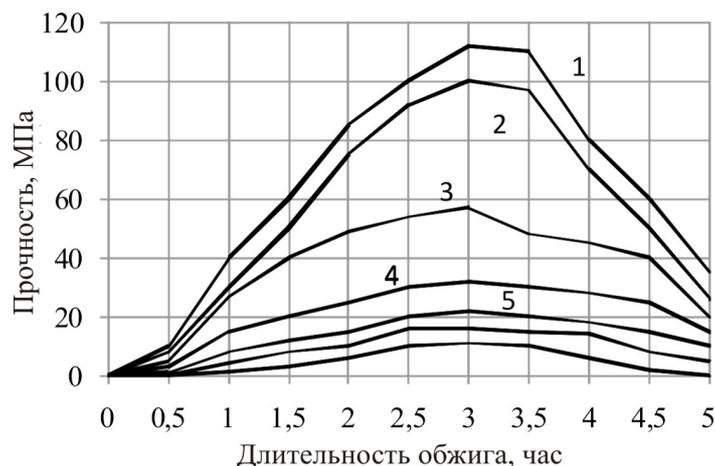


Рис. 4. Зависимость прочности от длительности обжига и содержания MgO: 1 – 21,5 %; 2 – 19,7 %; 3 – 18,6 %; 4 – 16,3 %; 5 – 14,1 %

Проводя секущие плоскости по поверхности (рис. 3) перпендикулярно оси значений MgO, получим графическую интерпретацию (рис. 4) в виде кривых, характеризующих интервал пригодности сырья.

Как видно из графика, при содержании MgO от 18,6 до 21,5 % (кривые 3-1) прочность доломитового цемента находится в пределах от 59 до 112 МПа. По существующему мнению минимальное содержание MgO в сырье должно составлять не менее 19 %. Но в нашем случае даже при содержании MgO 18,5 % достигается значительная прочность. А при содержании оксида магния в сырье 16,3 % (такое содержание вообще никем не рассматривалось) прочность доломитового цемента выше прочности наибольших марок гипса и сопоставима с маркой ШПЦ 300.

Заключение

Результаты работы на примере семи месторождений местного карбонатного сырья РТ показали возможность расширения интервала его пригодности для получения доломитового цемента по содержанию MgO. Считавшийся ранее нижний предел содержания MgO в сырье 19 % предлагается изменить в сторону уменьшения до 16 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. 2-е издание, испр. и доп. – М.: МГУ, 2004. – 525 с.
2. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Особенности карбонатного сырья Татарстана и его применение для производства местных строительных материалов // Известия КГАСУ, 2010, № 2. – С. 297-302.
3. Бирюлева Д.К., Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Морозов В.П. Влияние продолжительности обжига доломита и структурных особенностей MgO и $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на прочность и водостойкость доломитового цемента // Известия вузов. Строительство, 2000, № 4. – С. 32-37.
4. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Бахтин А.И., Морозов В.П. Состав и структурные особенности минералов каустического доломита и механизм его твердения // Известия вузов. Строительство, 1997, № 7. – С. 54-57.
5. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Технологические аспекты получения магниезиальных вяжущих с позиции ресурсо- и энергосбережения // Труды годичного собрания РААСН «Ресурсо- и энергосбережение как мотивация творчества в архитектурно-строительном процессе». – Казань, 2003. – С. 419-423.
6. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
7. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

REFERENCES

1. Eremin N.I., Unmetal minerals. 2-nd edition corrected and complemented. – M.: MGU, 2004. – 525 p.
2. Shelikhov N.S., Rakhimov R.Z. Characteristics carbonate of raw material of Tatarstan and its application for manufacture local materials // Izvestia KGASU, 2010, № 2. – P. 297-302.
3. Biruleva D.K., Shelikhov N.S., Rakhimov R.Z., Morozov V.P. Influence of duration high temperature treatment of dolomite and structural features MgO and $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ on durability and water resistance of dolomite cement // Izvestia vuz. Stroitelstvo, 2000, № 4. – P. 32-37.
4. Shelikhov N.S., Rakhimov R.Z., Bahtin A.I., Morozov V.P. Structure and structural features of minerals of caustic dolomite and mechanism it to set solid // Izvestia vuz. Stroitelstvo, 1997, № 7. – P. 54-57.
5. Shelikhov N.S., Rakhimov R.Z. Technological aspects of reception of magnesia binders with a position savings of energy and resources // Works of year assembly RAASN. – Kazan, 2003. – P. 419-423.
6. Lipson G., Stipl G. Interpretation powder X-ray patterns. – M.: Mir, 1972. – 384 p.
7. Umansky Y.S., Skakov U.A., Ivanov A.N., Rastorguev L.N. Crystallography, X-raying diffraction and electronic microscopy. – M.: Metallurgiya, 1982. – 632 p.