

*M.E. Pozin*; by ed. *B.P. Nikolsky*]. – Moscow.: Khimiya, 1963. – Vol. 5: Syire i produkty promyishlennosti neorganicheskikh veschestv. Protsesy i aparaty. Korroziya. Galvanotekhnika. Himicheskie istochniki toka (Raw materials and products industry inorganic substances. Processes and devices. Corrosion. Galvanotechnics. Chemical current sources). – 1966. – 974 p. (in Russian). **3.** *Egorkin V.S.* Morfologiya i elektrohimicheskie svoystva geterogennyih sloev na poverhnosti metallov i splavov (The morphology and electrochemical properties of heterogeneous layers on the surface of metals and alloys): author. dis. for the degree of cand. chem. sciences: spec. 02.00.04 „Fizicheskaya himiya” / *V.S. Egorkin*. – Vladivostok, 2007. – 24 p. (in Russian). **4.** *Gnedenkov S.V.* Electrochemical impedance simulation of a metal oxide heterostructure–electrolyte interface / *S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V. I. Sergienko* // A Review Russian Journal of Electrochemistry. – 2006. – Vol. 42, № 3. – P. 235 – 250.

*Поступила (Received) 19.10.14*

УДК 666.941

**В.И. ВИННИЧЕНКО**, д-р техн. наук, проф., ХНУСиА, Харьков,  
**А.Н. РЯЗАНОВ**, канд. техн. наук, проф., НУБиПУ, Киев

## **ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КЛИНКЕРА ИЗ ОТХОДОВ ДОЛОМИТА**

В статье изложены данные, полученные в результате обжига доломитового щебня в муфельной печи и отсева во вращающейся печи. Приведены данные физико-механических испытаний цементов, полученных затворением молотого клинкера бишофитом и водным раствором хлорида магния. По результатам экспериментальных исследований установлено, что прочностные показатели цемента при использовании бишофита в качестве затворителя превышают аналогичные показатели при использовании водного раствора хлористого магния. Выполнена оценка возможности получения доломитового клинкера и цемента на основе отсева доломита, т.е. той фракции, которая является отходом производства огнеупорных материалов для металлургической промышленности. В результате из отходов доломита можно получить цемент марки 300 и более. Показано, что на обжиг доломитового клинкера расходуется почти в два раза меньше тепловой энергии, чем на обжиг портландцементного клинкера.

**Ключевые слова:** доломит, отсев, клинкер, энергия, обжиг, прочность на сжатие, физико-механические исследования, экология.

**Введение.** Основным направлением развития отечественной промышленности является снижение энергозатрат на производство продукции путем применения в том числе и отходов. В связи с этим, актуальное значение приобретает проблема комплексного использования минеральных ресурсов и охраны природной среды. Подходы к ее решению при получении строительных материалов тражены во многих работах отечественных и зарубежных уче-

© В.И. Винниченко, А.Н. Рязанов, 2014

ных. Несмотря на большой объем и достигнутые [1 – 7] успехи исследований, проблема остается актуальной, особенно для производства строительных материалов. Доломитовые породы — одна из распространенных и недостаточно освоенных строительной промышленностью разновидностей минерального сырья. Они могут применяться для производства различных типов вяжущих веществ и строительных материалов на их основе [2 – 3]. Однако в настоящее время такие материалы практически не выпускаются отечественной промышленностью, хотя из-за рубежа уже поставляется в Украину большое количество строительных материалов и изделий на основе карбоната магния (магнезитов) и двойных карбонатов кальция и магния (доломитов). С использованием таких вяжущих веществ изготавливаются различные виды отделочных и теплоизоляционных материалов [2, 6].

Одним из преимуществ магнезиальных вяжущих веществ является значительно меньшие энергетические затраты на их производство, по сравнению с производством извести и портландцемента. Основными достоинствами магнезиальных вяжущих веществ являются: высокая механическая прочность при быстром её нарастании в начальный период твердения, повышенные, по сравнению с другими вяжущими, показатели пределов прочности при изгибе, плотная структура затвердевшего магнезиального камня при невысокой истинной и средней плотности, низкая теплопроводность, высокая прочность сцепления с заполнителями при изготовлении магнезиальных бетонов и растворов, а также достаточно высокая коррозионная стойкость. Известно, что продукты твердения некоторых магнезиальных вяжущих веществ имеют чрезвычайно высокую стойкость к действию морской воды, минерализованных подземных вод, растворов солей и щелочей, намного превышающую стойкость продуктов твердения специальных видов портландцемента [3 – 5]. Среди многих строительных материалов и изделий магнезиальные отличаются тем, что наряду с их высокой экологичностью они обладают также резко выраженным оздоровительным эффектом (полы, штукатурки и многие изделия, используемые внутри помещений). Эффект обусловлен тем, что в качестве затворителя применяется раствор бишофита, выделяющий в окружающую среду микроэлементы и вещества, типичные для морской воды. Это делает целесообразной постановку вопроса о разработке технологий производства таких вяжущих и материалов на их основе [9].

**Постановка проблемы.** В Украине имеются в наличии месторождения доломитов, сырье которых используется для производства материалов, по-

требуемых металлургической промышленностью. Исторически так сложилось, что за время работы предприятий накоплено большое количество «отходов» – мелких фракций доломитов, которые находятся в отвалах. Так, например, площадь земель, занимаемая всеми отвалами Докучаевского флюсо-доломитового комбината, перерабатывающего доломит в огнеупорные материалы для металлургической промышленности, составляет 1183,3 га, в том числе под отвалами вскрышных пород – 1083 га. Всего по состоянию на 01.01.2000 г. в отвалах комбината накоплено 515749 тысяч тонн отходов [8]. Как показали наши исследования, такие отходы представляют собой ценное сырье для производства доломитовых вяжущих – извести и цемента. Использование отходов, т.е. отсева фракции  $\leq 10$  мм, создает значительные преимущества по сравнению с технологиями, основанными на применении природного сырья. К ним относятся: уменьшение энергетических затрат за счет исключения операции дробления исходного сырья; отсутствие необходимости применения дорогостоящего дробильного оборудования; высвобождение земельных площадей, отводимых для размещения отвалов; улучшение санитарно-гигиенических условий труда. Преимуществами получения доломитового клинкера по сравнению с портландцементным являются: снижение расхода энергетических ресурсов, уменьшение выбросов парниковообразующих газов в атмосферу, уменьшение эксплуатационных затрат за счет того, что сырьевая смесь является однокомпонентной.

**Цель работы** – теоретическое определение энергетических затрат на обжиг доломитового клинкера и получение клинкера из доломитового отсева и щебня в лабораторных и полупромышленных условиях.

**Энергетические затраты на тепловую обработку.** Теоретические затраты тепловой энергии образования доломитового клинкера представляют собой затраты тепла на диссоциацию  $MgCO_3$ , некоторого количества  $CaCO_3$ , а также дегидратацию примесей:

$$q_{kl} = G_{CaCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_1 + G_{MgCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_2 + G_{AS_2H_2}^C \cdot (\Delta H_t)_3$$

где:  $G_{CaCO_3}^C$ ,  $G_{MgCO_3}^C$ ,  $G_{AS_2H_2}^C$  – соответственно содержание карбоната кальция, карбоната магния и алюмосиликатов в доломите на 1 кг клинкера,  $(\Delta H_t)_1$ ,  $(\Delta H_t)_2$ ,  $(\Delta H_t)_3$  – энтальпия реакций декарбонизации карбоната кальция, карбоната магния, алюмосиликатной примеси.

Вычисленная по этой формуле величина теоретических затрат тепловой энергии для обжига доломита, состав которого представлен в таблице 1, составляет 225 ккал/ кг клинкера.

Таблица 1 – Химический состав исходного доломита

Вид материала	ППП	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Σ
Фракция 10-20	45,92	2,15	0,60	0,52	29,83	20,53	99,55

Для сравнения – теоретический расход тепла на обжиг портландцементного клинкера Краматорского цементного завода составляет 425 ккал/ кг клинкера. Фактический расход топлива на обжиг зависит от влажности сырьевого материала и коэффициента полезного действия теплового агрегата. Иными словами, при равенстве исходной влажности сырьевой смеси и коэффициента полезного действия печи, расход топлива на обжиг доломитового клинкера ниже по сравнению с портландцементным на 47%, т.е. почти в два раза.

Проведены исследования получения доломитового клинкера и цемента на его основе в лабораторных и полупромышленных условиях.

**Характеристика исходного материала.** Для исследований использован доломит фракции 10-20 и отсев доломита фракции меньше 10.

Исходную влажность сырьевых материалов определяли в соответствии с СТУ МВИ 23908222.015-04 «Методика выполнения измерений влажности сырьевых материалов, сырьевой смеси, гипса, активных минеральных добавок».

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влажность исходного доломита

Наименование сырьевых материалов	Влажность (W), % по массе
Фракция 10-20	7,8

Отбор представительной средней пробы осуществляли по общепринятой методике, основанной на последовательном квартовании с одновременным дроблением материала и сокращении массы пробы до 50 г, которую после измельчения до полного прохождения через сито № 008, использовали для химического анализа.

Измерения химического состава материалов выполняли по ДСТУ Б В.2.7-202:2009 «Будівельні матеріали. Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу».

При химическом анализе материалов проводили определение массовой доли:

потерь при прокаливании, оксидов – кремния, алюминия, железа, кальция, магния. Химический состав доломита представлен в таблице 1.

При изготовлении образцов для физико-механических испытаний использовали: песок стандартный для испытаний цементов – ГОСТ 6139-2003; вода водопроводная техническая соответствующая ГОСТ 23732-79; магний хлористый шестиводный, по качеству соответствующий ГОСТ 4209, классификации «ч».

**Влияние температуры обжига на содержание активного оксида кальция.** На первом этапе исследований осуществляли обжиг доломитового щебня в муфельной печи с контролем активного оксида кальция и потерь при прокаливании. Изменение содержания активного оксида кальция представлено на рисунке 1.

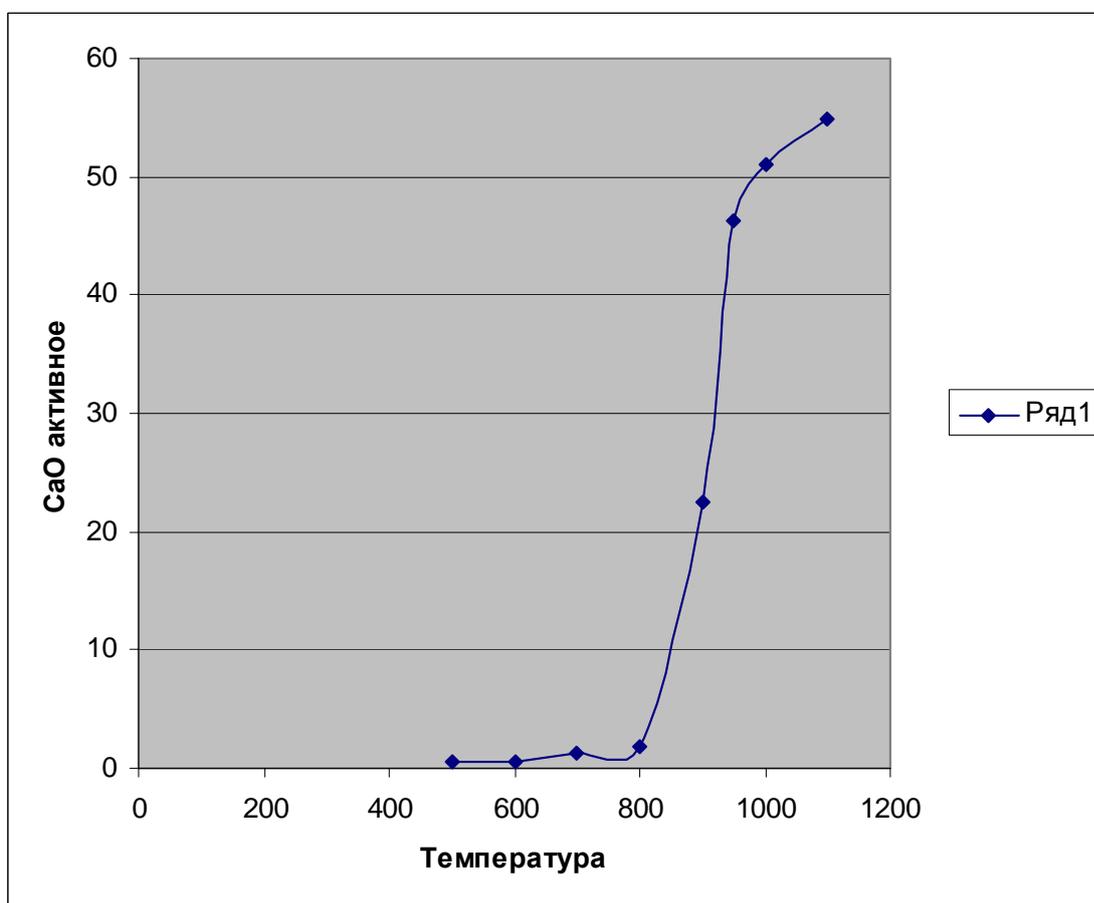


Рис. 1 – Влияние температуры на содержание активного оксида кальция в обожженном материале

Анализируя результаты обжига фракционированного доломита можно сказать, что разложение карбоната кальция начинается при температуре около 700 – 780 °С и продолжается до температуры 1150 °С.

**Влияние температуры обжига на величину потерь при прокаливании.** Судя по химическому составу и близким значениям содержания экспериментальных значений потерь при прокаливании (ППП – в результатах химического анализа), а также идентичности значений теоретической величины содержания диоксида углерода, можно предполагать, что величина ППП ориентировочно соответствует процентному содержанию ухода углекислого газа из карбонатов кальция и магния.

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные по определению ППП в фракционированном доломите в зависимости от температуры обжига в муфельной печи.

Ниже даны сравнительные показатели величины основных оксидов теоретические и полученные путем замеров при обжиге в муфельной печи фракционированного доломита.

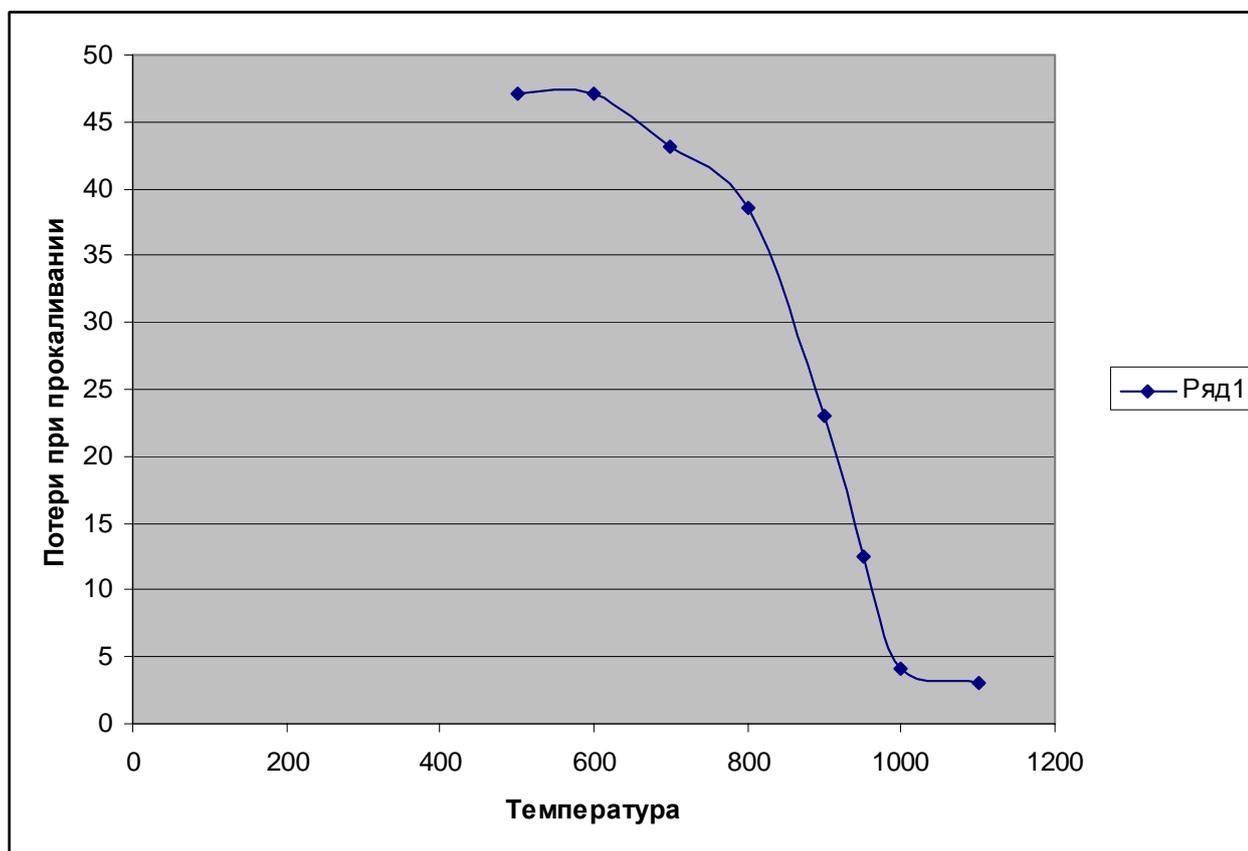


Рис. 2 – Изменение ППП материала в зависимости от температуры обжига

**Показатели доломитового цемента, полученного обжигом в муфельной печи.** Для ориентации в оценке показателей состава сырого доломита и продуктов его обжига подсчитаны теоретически возможное количество окси-

дов и представлены результаты фактически выполненного химического анализа составов, которые приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты химического анализа

Наименование	CaO/CaO <sub>a</sub> , %	MgO/MgO <sub>a</sub> , %	ППП, %
<b>Сырье</b>			
теоретически (по реакции)	30,41	21,86	47,73
по данным заказчика	30,02	20,50	46,39
химический анализ пробы щебня	29,83	19,02	45,92
<b>Доломитовый клинкер</b>			
теоретически (по реакции)	39,94/0	28,72/28,72	31,34
химический анализ пробы клинкера из щебня	36,69/0,61	25,25/25,22	33,63

Как видно из таблицы содержание активных оксидов в клинкере составляет: CaO<sub>a</sub> – 0,61 %, MgO<sub>a</sub> – 25,22 %. Химический анализ полученного клинкера выполняли по ДСТУ Б В.2.7-202:2009 «Будівельні матеріали. Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу». Результаты фактического химического анализа клинкера, полученного при обжиге в муфельной печи фракционированного доломита, представлены в таблице 4.

Таблица 4 Химический состав

Доломитовый клинкер	ППП	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO <sub>a</sub>	Σ	CaO <sub>a</sub>
Фракция 10-20	33,63	2,64	0,74	0,64	36,69	25,25	99,29	0,61

Полученный клинкер исследовали по качественным характеристикам. Для определения прочностных показателей формовали образцы двумя способами – с добавлением песка в соотношении 1 : 3 и в тесте. Затворение осуществляли раствором хлористого магния шестиводного (порошок) разбавленного водой до плотности 1,2 г/см<sup>3</sup>. Результаты физико-механических испытаний представлены в таблице 5.

Как видно по результатам испытаний, прочность на сжатие образцов, полученных при формовании в тесте, выше образцов, сформованных с песком, более, чем в два раза во все сроки твердения и составляет соответственно в 28 суток 225 и 595 кгс/см<sup>2</sup>.

**Обжиг отсева доломита.** Далее осуществлен обжиг отсева доломита во вращающейся печи длиной 7 м. В период обжига в установившемся режиме работы печи через каждый час отбирались пробы обожженного доломита для контроля свободного оксида кальция и потерь при прокаливании.

Таблица 5 – Результаты физико-механических испытаний

Наименование пробы	Остаток на сите № 008	Способ формо- вания	В/Ц	Сроки схватывания час-мин.		Предел прочности при сжатии (кгс/см <sup>2</sup> ) в возрасте			
				начало	конец	1 суток	3 суток	7 суток	28 суток
CaO <sub>a</sub> – 0,61	9,3	1 : 3 с песком	0,42			65	110	135	225
CaO <sub>a</sub> – 0,61	9,3	тесто	0,30	0-45	2-35	188	-	438	595

Содержание свободного оксида кальция определяли по СТУ МВИ 23908222.024-04 «Методика выполнения измерений массовой доли свободного оксида кальция в цементах и клинкерах цементного производства».

Продукты, полученные в результате обжига, усреднялись и от них отбирались пробы для дальнейшего проведения исследований. Химический состав клинкера, полученного из отсева, представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав доломитового клинкера

Вид материала	ППП	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaO <sub>акт</sub>	MgO <sub>акт</sub>
Клинкер из доломитового отсева	34,37	6,96	0,97	1,31	31,42	1,51	21,54

**Физико-механические исследования.** Особенностью доломитового вяжущего (каустический доломит) является то, что для его затворения используются растворы солей магния. В наших исследованиях применяли: водный раствор порошкообразного MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>, – жидкий раствор минерала бишофит (Полтава).

Проводились испытания: в тесте пластической консистенции – без добавок и заполнителей; в растворе с заполнителем – песком. Каждый из клинкеров были тщательно усреднены и отобраны для исследования их физико-механических свойств.

Результаты испытаний применения бишофита в качестве затворителя показали, что плотность затворителя влияет: на сроки схватывания: при увеличении плотности ускоряются сроки схватывания; на прочность при сжатии и изгибе: при увеличении плотности увеличивается прочность на сжатие и изгиб. Показатели прочности на сжатие образцов в тесте выше, чем соответствующие показатели образцов с песком.

Наилучшие результаты, удовлетворяющие требования стандартов по срокам схватывания (начало схватывания не ранее, чем через 20 минут, а конец не позднее, чем через 6 часов – ГОСТ 1216) получены при использовании бишофита плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$  в тесте, при этом прочность на сжатие составляет 31,3 МПа.

При затворении раствором бишофита плотностью  $1,27 \text{ г/см}^3$  прочность образцов на сжатие соответствует марке 400, но сроки схватывания очень короткие: начало схватывания всего 15 минут. Хотя для получения в дальнейшем быстротсхватывающихся цементов полученные результаты могут представлять интерес с точки зрения возможности регулирования сроков схватывания при помощи изменения плотности затворителя.

На рисунке 3 показано сравнение кинетики нарастания прочности для цементов, которые затворены раствором порошкообразного магнезистого шестиводного и бишофита с одинаковой плотностью –  $1,2 \text{ г/см}^3$ .

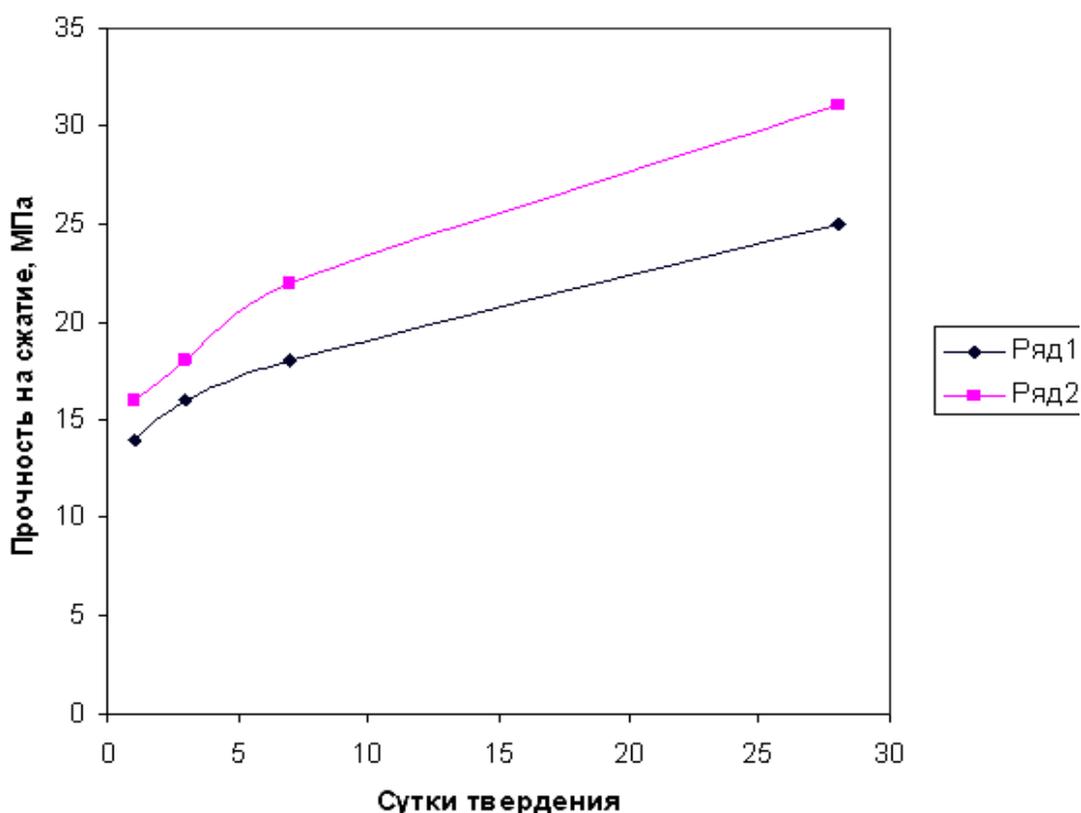


Рис. 3 – Кинетика нарастания прочности на сжатие доломитового цемента при затворении: 1 – водным раствором порошкообразного шестиводного хлористого магнезистого, 2 – раствором бишофита.

Следовательно, по результатам проведения физико-механических исследований лучшие результаты, удовлетворяющие требованиям существ-

вующих стандартов, показали образцы, затворенные бишофитом, плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ .

### **Выводы.**

1. Показано, что снижение энергетических затрат на обжиг доломитового клинкера по сравнению с портландцементным составляет более 45 %.

2. Проведен обжиг доломитового щебня фракции 10 – 20 мм в муфельной печи в интервале температур (450 – 1200) °С. Установлена оптимальная температура обжига для получения доломитового клинкера – 720 °С. Осуществлены физико-механические испытания полученного цемента. Образцы были изготовлены с песком (соотношение клинкера и строительного песка 1 : 3) и в тесте. Затворитель – порошкообразный хлористый магний шестиводный (водный раствор с плотностью  $1,2 \text{ кг/см}^3$ ). Полученный продукт обжига имеет показатели: с песком: водоцементное отношение 0,42; предел прочности на сжатие – в возрасте 1 суток –  $65 \text{ кг/см}^2$ , в возрасте 28 суток –  $225 \text{ кг/см}^2$ ; в тесте: сроки схватывания: начало – 40 минут, конец – 2 часа 24 минут; водоцементное отношение 0,30; предел прочности на сжатие – в возрасте 1 суток –  $188 \text{ кг/см}^2$ , в возрасте 28 суток –  $595 \text{ кг/см}^2$ .

3. Установлено, что отсев доломита фракции менее 10 мм пригоден для получения доломитового клинкера. Предел прочности на сжатие в возрасте 28 суток достигает  $300 \text{ кг/см}^2$ .

**Список литературы:** 1. Козлова В.К. Комплексное использование доломитов Таензинского месторождения / [В.К. Козлова, Т.Ф. Свит, А.М. Душевина и др.] // Строительные материалы. – 2004. – № 1. – С. 29 – 31. 2. Зырянова В.Н. Магнезиальное вяжущее из шламов магнийхлоридных рассолов / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин // Известия вузов. Строительство. – 2009. – № 8. – С. 21– 25. 3. Августиник А.И. Физико-химические процессы при обжиге доломит-серпентинитовой шихты для получения водоустойчивого доломитового клинкера // Огнеупоры. – 1956. – № 7. – С. 322 – 326. 4. Крамар Л.Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов // Цемент и его применение. – 2006. – № 5-6. – С. 21 – 24. 5. Mazuranić S. Magnesium oxychloride cement obtained from partially calcined dolomite / С. Mazuranić, Н. Bilinski, В. Matcovic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1982. – Vol. 65, № 10. – P. 523 – 526. 6. Бирюлева Д.К. Доломитовый цемент повышенной прочности и водостойкости: дис. ... кандидата техн. наук: 05.23.05 / Бирюлева Диляра Камилловна. – Казань, 2000. – 169 с. 7. Patent 53/092 US. Improved composition to be used as a Cement and as a Plastic Material for Molding Various Articles / Sorel S.; decl. 06.03.1866. 8. Ермакова Е.В. Оценка состояния окружающей природной среды в районе размещения Докучаевского флюсо-доломитного комбината и возможные пути ее улучшения // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів: I Міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів, 16-18 квіт. 2002р.: тези доп. – Донецьк, 2002. – Т. 2. – 2002. – С. 180 – 181. 9. Боже-

нов П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология. – М.: Из-во Ассоциации строительных вузов, 1994. – 266 с.

**Bibliography (transliterated):** 1. *Kozlova V.K.* Complex use of dolomites of Taenzinskogo deposits / *V.K. Kozlova, T.F. Svit, A.M. Dushevina* // *Building materials*. – 2004. – № 1. – P. 29 – 31. 2. *Zyryanova V.N.* Magnesia astringent of sludge magniyhloridnyh brines / *V.N. Zyryanova, G.I. Berdov, V.I. Vereshchagin* // *Proceedings of the universities. Building*. – 2009. – № 8. – P. 21– 25. 3. *Avgustinik A.I.* Physical and chemical processes during firing dolomite-serpentinite charge for waterproof dolomite clinker // *Refractories*. – 1956. – № 7. – P. 322 – 326. 4. *Kramar L.Y.* Features hardening of mag-nesia binder / *L.Y. Kramar, T.N. Black, B.J. Trofimov* // *Cement and its Applications*. – 2006. – № 5-6. – P. 21 – 24. 5. *Mazuranic C.* Magnesium oxychloride cement obtained from partially calcined dolomite / *C. Mazuranic, H. Biliuski, B. Matcovic* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1982. -- Vol. 65. – № 10. – P. 523 – 526. 6. *Biryuleva D.K.* Dolomitovyiy tsement povyishennoy prochnosti i vodostoykosti (Dolomite cement increased strength and water resistance): dis. cand. tehn. sciences: 05.23.05 / *Biryuleva Dilyara Kamilovna*. – Kazan, 2000. – 179 s. (in Russian) 7. Patent 53/092 US. Improved composition to be used as a Cement and as a Plastic Material for Molding Various Articles / *Sorel S.*; decl. 06.03.1866. 8. *Ermakova E.V.* Otsenka sostoyaniya okruzhayushey prirodnoy sredy v rayone razmescheniya Dokuchaevskogo flyuso-dolomitnogo kombinata i vozmozhnyie puti ee uluchsheniya (Assessment of the state of the environment in the area of accommodation Dokuchaev flux-dolomite plant and possible ways to improve it) / *E.V. Ermakova* // *Ohorona navkolishnogo seredovischa ta ratsionalne vikoristannya prirodnih resursiv: I Mizhnar. nauk. konf. aspirantiv ta studentiv, 16-18 kvit. 2002 r.: tezi dop.* – Donetsk, 2000. – S. 1 – 11. 9. *Bozhenov P.I.* Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya i ekologiya (Comprehensive utilization of mineral resources and the environment) / *P.I. Bozhenov*. – Moscow: Association building universities, 1994. – 266 p.

*Поступила (Received) 13.10.14*