

А.А. САЛЕЙ, докт. техн. наук, *А.А. СИГУНОВ*, канд. техн. наук,
Н.П. ПЕСКОВА, ГВУЗ УГХТУ

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА СОСТАВА СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЕВО-БАРИЕВЫХ СУЛЬФОФЕРРИТНЫХ КЛИНКЕРОВ

У роботі представлено методику розрахунку складу сировинних сумішей для отримання кальцієво-барієвих сульфферитних клінкерів заданого мінералогічного складу. Запропоновано формули для розрахунку кількості основних мінералів у клінкері. Результати досліджень свідчать про правильність запропонованої методики розрахунку складу сировинних сумішей.

In the paper is presented the method of calculation of composition of raw materials mixtures for calcium-barium sulfoferrite clinkers of the set mineralogical composition. Formulas are offered for the calculation of amount of basic minerals in a clinker. Results of researches testify to the rightness of the offered method of calculation of composition of raw materials mixtures.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых эффективных радиационноустойчивых вяжущих материалов, обладающих рядом специфических характеристик несвойственных портландцементу.

Основным способом придания вяжущему материалу новых свойств является внесение существенных изменений в его химико-минералогический состав клинкера [1].

Так, рядовой портландцемент приобретает способность эффективно защищать от ионизирующего излучения при наличии в его составе соединений бария [2], а способность к расширению обеспечивается формированием в клинкере таких соединений, как сульффериты и сульфалюминаты кальция [1, 3].

Прогнозировать приобретение цементами специальных свойств становится возможным благодаря предварительному проектированию минералогического состава клинкера.

При расчете составов сырьевых смесей для получения клинкеров, отличных по минералогическому составу от портландцементных, используют различные коэффициенты и модульные характеристики, формулы для расчетов которых отражают проектируемый минералогический состав. Известны различные методы расчета сырьевых смесей, наиболее распространенными

из которых является способ расчета смеси для получения портландцемента по значениям коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей [4].

Этот способ приемлем и для расчета состава сырьевых смесей для получения сульфоферритных клинкеров, для чего используют ферритный и сульфатный модули [1].

Авторами [5] была предложена методика расчета вещественного состава трехкомпонентной сырьевой смеси, используя коэффициент насыщения и сульфатный модуль.

Данная методика предполагает получение в клинкере алита и сульфоферритов кальция.

На основании вышеизложенного, а также учитывая возможность синтеза клинкеров, минералогический состав которых способствовал бы приобретению вяжущими материалами свойств защищать от радиации, отсутствию усадки и расширению при твердении, представляет научный и практический интерес разработать методику расчета вещественного состава сырьевых смесей для получения кальциево-бариевых сульфоферритных клинкеров заданного минералогического состава.

При выводе формул для расчета состава сырьевой смеси с предложенными характеристиками кальциево-бариевого сульфоферритного клинкера применялся известный метод, используемый при расчете состава портландцементной сырьевой смеси [4].

При проектировании состава сырьевой смеси, обеспечивающей получение в составе клинкера трехкальциевого силиката ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), высокоосновного сульфоферрита кальция ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$) и двухбариевого силиката ($2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$), необходимо использовать четыре вида сырьевых компонентов (кальций-, барий-, железо- и сульфатсодержащий). Поэтому необходимо задаваться тремя модульными характеристиками клинкера [4].

Для обеспечения получения в клинкере трехкальциевого силиката был принят коэффициент насыщения – $\text{KH}_{(\text{CaO})}$ (см. формулу (1)), который представляет собой отношение оксида кальция, оставшегося после насыщения оксида железа (III) до высокоосновного сульфоферрита кальция к тому количеству оксида кальция, который необходим для полного насыщения кремнезема, оставшегося после насыщения BaO до двухбариевого силиката, до трехкальциевого силиката:

$$KH_{(CaO)} = \frac{CaO - 1,054 \cdot Fe_2O_3}{2,800 \cdot (SiO_2 - 0,196 \cdot BaO)}, \quad (1)$$

где CaO, BaO, Fe₂O₃, SiO₂ и SO₃ – содержание оксидов кальция, бария, железа, кремния и серного ангидрида в клинкере, мас. %; 1,054 – отношение CaO к Fe₂O₃ в 2CaO·Fe₂O₃·CaSO₄; 2,800 – отношение CaO к SiO₂ в 3CaO·SiO₂; 0,196 – отношение SiO₂ к BaO в 2BaO·SiO₂.

Для образования высокоосновного сульфоферрита кальция используется сульфатный модуль \bar{S}_m (см. формулу (2)), предложенный авторами [5]:

$$\bar{S}_m = \frac{SO_3}{0,501 \cdot Fe_2O_3}, \quad (2)$$

где 0,501 – отношение SO₃ к Fe₂O₃ в 2CaO·Fe₂O₃·CaSO₄.

Третья принятая характеристика – силикатный модуль – S_m (см. формулу (3)), который показывает отношение количества SiO₂ связанного в 3CaO·SiO₂ к общему количеству SiO₂ в клинкере:

$$S_m = \frac{SiO_2 - 0,196 \cdot BaO}{SiO_2}. \quad (3)$$

При S_m = 0,3 – 3CaO·SiO₂ не образуется и SiO₂ связывается в 2BaO·SiO₂, при S_m = 1 – весь SiO₂ будет связан в 3CaO·SiO₂ и 2BaO·SiO₂ образовываться не будет.

При расчете состава сырьевой смеси, обеспечивающей получение в клинкере высокоосновного сульфоферрита кальция, двухбариевых силиката и феррита также необходимо использовать четыре вида сырьевых компонентов (кальций-, барий-, железо- и сульфатсодержащий). Поэтому также необходимо задаваться тремя модульными характеристиками клинкера.

Для обеспечения получения в клинкере двухбариевого силиката предлагается применять коэффициент насыщения – KH_(BaO) (см. формулу (4)), который представляет собой отношение оксида бария, оставшегося после насыщения оксида железа (III), оставшегося после его связывания SO₃ в

$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$, до двухбариевого феррита, к тому количеству оксида бария, который необходим для полного насыщения кремнезема до двухбариевого силиката:

$$\text{KH}_{(\text{BaO})} = \frac{\text{BaO} \cdot 1,921 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,955 \cdot \text{SO}_3)}{5,104 \cdot \text{SiO}_2}, \quad (4)$$

где 1,921 – отношение BaO к Fe_2O_3 в $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; 1,955 – отношение Fe_2O_3 к SO_3 в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$; 5,104 – отношение BaO к SiO_2 в $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Для обеспечения получения в клинкере высокоосновного сульфоферрита кальция предлагается использовать сульфатно-кальциевый модуль $\bar{S}_{\text{m}(\text{CaO})}$ (см. формулу (5)), представляющий собой отношение серного ангидрида к оксиду кальция в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$:

$$\bar{S}_{\text{m}(\text{CaO})} = \frac{\text{SO}_3}{0,476 \cdot \text{CaO}}, \quad (5)$$

где 0,476 – отношение SO_3 к CaO в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$.

Третья характеристика – ферритно-бариевый модуль – $F_{(\text{BaO})}$ (см. формулу (6)), показывающий отношение оксида железа, оставшегося после связывания CaO в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$, к тому количеству оксида железа, который необходим для связывания BaO, оставшегося после насыщения SiO_2 до $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$, в двухбариевый феррит ($2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$):

$$F_{(\text{BaO})} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,949 \cdot \text{CaO}}{0,521 \cdot (\text{BaO} - 5,104 \cdot \text{SiO}_2)}, \quad (6)$$

где 0,949 – отношение Fe_2O_3 к CaO в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$; 0,521 – отношение Fe_2O_3 к BaO в $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Формулы (7 – 8) для расчета минералогического состава клинкера, содержащего высокоосновный сульфоферрит кальция, двухбариевый и трехкальциевый силикаты имеют вид:

$$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4 = 5,096\cdot\text{SO}_3, \quad (7)$$

где 5,096 – отношение молекулярной массы $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ к молекулярной массе SO_3 :

$$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 = 1,196\cdot\text{BaO}, \quad (8)$$

где 1,196 отношение молекулярной массы $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ к молекулярной массе BaO :

$$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = 3,800\cdot(\text{SiO}_2 - 0,196\cdot\text{BaO}), \quad (9)$$

где 3,800 – отношение молекулярной массы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ к молекулярной массе SiO_2 .

Формулы (10-12) для расчета минералогического состава клинкера, содержащего высокоосновный сульфоферрит кальция, двухбариевые силикат и феррит имеют вид:

$$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4 = 5,096\cdot\text{SO}_3; \quad (10)$$

$$2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 = 6,104\cdot\text{SiO}_2, \quad (11)$$

где 6,104 – отношение молекулярной массы $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ к молекулярной массе SiO_2 :

$$2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,921\cdot(\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,392\cdot\text{CaO}), \quad (12)$$

где 2,921 – отношение молекулярной массы $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ к молекулярной массе Fe_2O_3 ; 0,392 – отношение Fe_2O_3 к CaO в $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$.

Для расчета состава сырьевой смеси кальциево-бариевого сульфоферритного клинкера была использована известная методика расчета для портландцементной сырьевой смеси [4]. С целью обеспечения получения различного соотношения в продуктах синтеза минералов-силикатов и железосодержащих минералов были использованы помимо известняка (И) Докучаевского

флюсо-доломитового комбината, гипсового камня (ГК) Деконского месторождения и карбоната бария (КБ) технического, колошниковая пыль (КП) Днепропетровского металлургического завода им. Петровского и отходы обогащения железных руд (ОЖР) Южного горно-обогатительного комбината г. Кривого Рога.

Расчетные химические составы сырьевых смесей и клинкеров с принятыми модульными характеристиками приведены в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1

Расчетные химические составы сырьевых смесей и клинкеров

(при $KH_{(CaO)} = 1$; $\bar{S}_m = 1$; $S_m = 0,4-0,8$)

№ п/п	Железосод. компонент	Материал	Химический состав, мас. %								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	BaO	MgO	SO ₃	Проч.	ППП
1	КП ($S_m = 0,4$)	с/см.	4,11	0,34	20,18	25,87	12,58	0,91	10,11	0,13	25,78
		клинкер	5,54	0,45	27,18	34,85	16,95	1,23	13,62	0,18	-
2	ОЖР ($S_m = 0,6$)	с/см.	11,35	0,24	6,76	26,19	23,16	1,30	3,38	0,24	27,38
		клинкер	15,63	0,33	9,30	36,06	31,90	1,79	4,66	0,33	-
3	ОЖР ($S_m = 0,8$)	с/см.	11,79	0,30	6,96	33,75	12,03	1,56	3,49	0,13	29,98
		клинкер	16,84	0,43	9,95	48,20	17,18	2,23	4,98	0,18	-

Приготовление сырьевых смесей осуществлялось совместным мокрым помолом сырьевых компонентов в лабораторной шаровой мельнице до полного прохождения через сито № 0063. Из полученной сырьевой смеси формовались образцы-цилиндры диаметром 15 мм на гидравлическом прессе типа ПСУ-10. Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной силитовой печи при температурах обжига, установленных экспериментально для каждого состава.

Таблица 2

Расчетные химические составы сырьевых смесей и клинкеров

(при $KH_{(BaO)} = 1$; $\bar{S}_{m(CaO)} = 1$; $F_{(BaO)} = 1$)

№ п/п	Железосод. компонент	Материал	Химический состав, мас. %								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	BaO	MgO	SO ₃	Проч.	ППП
4	КП	с/см.	3,58	0,24	20,00	11,85	35,08	0,54	5,64	0,37	22,69
		клинкер	4,64	0,31	25,86	15,33	45,38	0,70	7,30	0,48	-
5	ОЖР	с/см.	10,13	0,05	6,19	3,67	56,92	0,54	1,75	0,60	20,16
		клинкер	12,69	0,06	7,75	4,59	71,29	0,68	2,19	0,75	-

Изотермическая выдержка обжигаемых образцов при установленной температуре составляла 60 мин. Завершенность процессов минералообразования контролировалась путем определения свободных СаО и ВаО этилглицератным методом [6].

Установлено, что природа железосодержащего компонента является главным фактором, определяющим формирование минералогического состава клинкера. Фазовые соотношения и конечные температуры обжига приведены в табл. 3.

Таблица 3

Минералогические составы клинкеров и температуры их обжига

№ п/п	Минералогический состав клинкеров, мас. %				Температура обжига, °С
	3СаО·SiO ₂	2СаО·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄	2ВаО·SiO ₂	2ВаО·Fe ₂ O ₃	
1	8,42	69,45	20,27	–	1310
2	35,64	23,77	38,15	–	1360
3	51,19	25,41	20,55	–	1380
4	–	37,17	28,30	33,02	1270
5	–	11,14	77,48	9,89	1310

Полученные в результате обжига образцы измельчались в агатовой ступке до полного прохождения через сито № 0056 и подвергались рентгенофазовому анализу на установке ДРОН-3 с использованием рентгеновской трубки с медным антикатодом. Дифрактограммы синтезированных клинкеров приведены на рисунке.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в зависимости от химического состава сырьевых смесей на дифрактограммах обожженных клинкеров идентифицируются дифракционные максимумы следующих соединений:

состав № 1 – 3СаО·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,04; 2,78; 2,61$ м), 2СаО·Fe₂O₃·CaSO₄ ($d \cdot 10^{10} = 2,68; 2,06; 1,83; 1,54$ м), 2ВаО·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,39; 2,88; 2,38; 2,23; 1,96$ м);

состав № 2 – 3СаО·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,04; 2,78; 2,78; 2,61$ м), 2СаО·Fe₂O₃·CaSO₄ ($d \cdot 10^{10} = 2,68; 2,06; 1,83$ м), 2ВаО·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,39; 2,88; 2,41; 2,09$ м);

состав № 3 – 3СаО·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,04; 2,78$ м), 2СаО·Fe₂O₃·CaSO₄ ($d \cdot 10^{10} = 2,71; 2,68; 2,06; 1,83; 1,58$ м), 2ВаО·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 3,39; 2,23; 1,96$ м);

состав № 4 – 2ВаО·SiO₂ ($d \cdot 10^{10} = 4,16; 3,39; 3,12; 3,00; 2,91; 2,88; 1,90$ м), 2СаО·Fe₂O₃·CaSO₄ ($d \cdot 10^{10} = 2,68; 2,06; 1,83$ м), 2ВаО·Fe₂O₃ ($d \cdot 10^{10} = 2,36;$

1,72; 1,68; 1,66 м);

состав № 5 – $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d\cdot 10^{10} = 3,39; 3,12; 2,88; 2,23; 2,11$ м),
 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ ($d\cdot 10^{10} = 2,71; 2,68; 2,06$ м), $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($d\cdot 10^{10} 4,09; 3,10;$
 $2,93; 2,88; 2,35; 2,32; 2,23; 2,11; 1,52$ м).

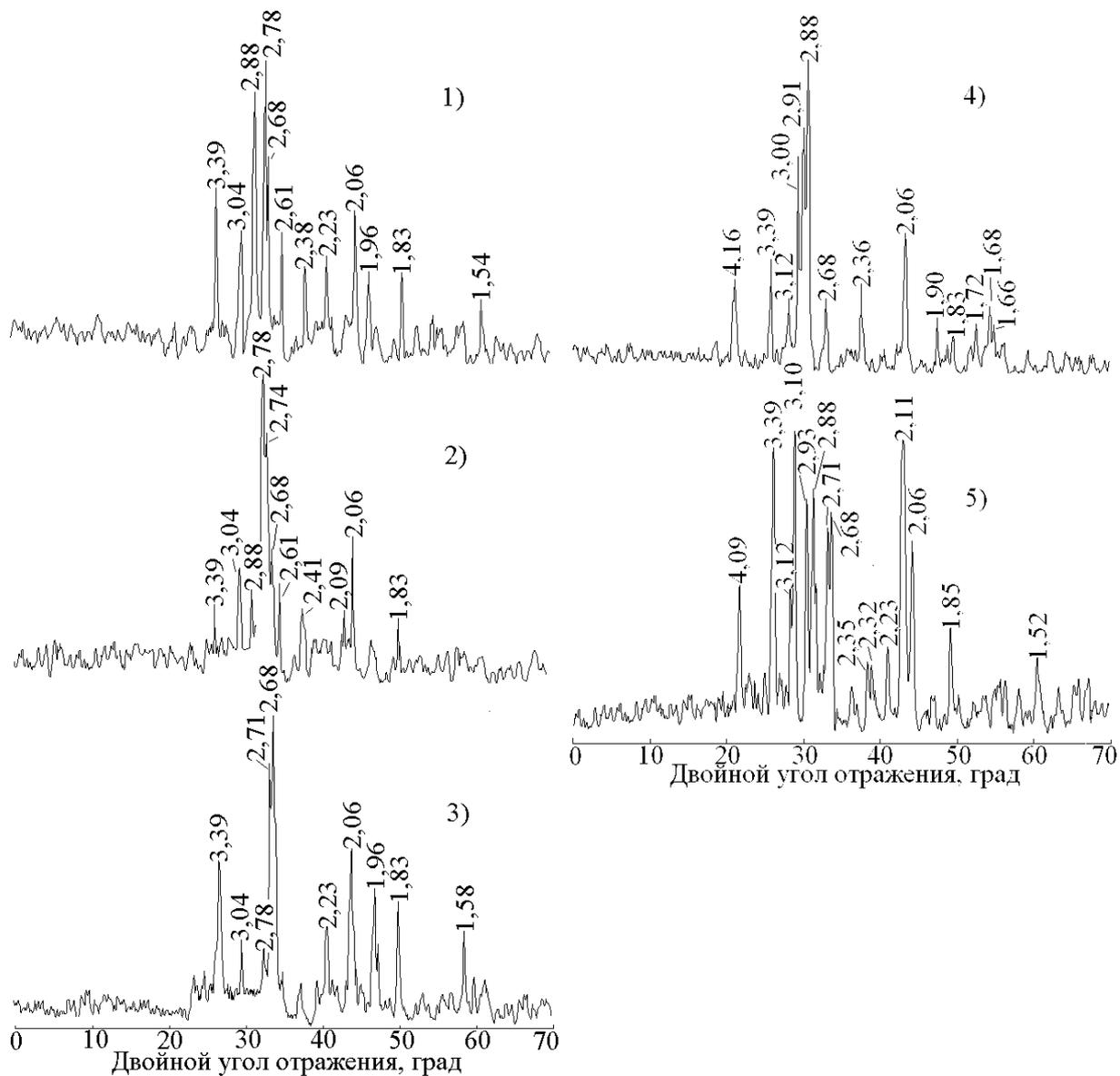


Рисунок – Дифрактограммы клинкеров
(номера дифрактограмм соответствуют номерам в табл. 1 и табл. 2)

Анализ полученных результатов исследований свидетельствует о соответствии в качественном отношении минералогического состава продуктов обжига проектируемому, что подтверждает правильность предложенной методики расчета состава сырьевых смесей для получения кальцево-бариевых сульфферритных клинкеров.

Список литературы: 1. *Осокин А.П.* Модифицированный портландцемент / *А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова.* – М.: Стройиздат, 1993. – 328 с. 2. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 279 с. 3. *Салей А.А.* Физико-механические свойства барийсульфоферритных вяжущих композиций / *А.А. Салей, А.А. Сигунов, Пескова Н.П.* // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 10. – С. 137 – 139. 4. Справочник по производству цемента / Под ред. *И.И. Холина.* – М.: Стройиздат, 1963. – 851 с. 5. *Салей А.А.* Методика расчета сырьевых смесей на получение сульфоферритных клинкеров / [*А.А. Салей, В.А. Кулик, Г.Т. Цыганков и др.*] // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 4. – С. 22 – 25. 6. *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учебное пособие. / *Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев.* – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 504.032.31

С.Р. АРТЕМ'ЄВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ПРОБЛЕМА ЗАБРУДНЕННЯ ПОВІТРЯ ВІДПРАЦЬОВАНИМИ ГАЗАМИ АВТОТРАНСПОРТУ. ВАРІАНТИ ВИРІШЕННЯ

В статті розглянуто проблему зменшення забруднення повітря існуючими транспортними засобами. Пропонуються варіанти вирішення вказаної проблеми шляхом застосування новітніх технологій, використання нових джерел енергії, вдосконаленням конструкції двигунів. На підставі урахування позитивних і негативних сторін запропонованих варіантів розроблені висновки щодо можливостей втілення зазначених пропозицій на етапах створення і випробування транспортних засобів.

In the article the problem of diminishing of contamination of air is considered by existent transport vehicles. The variants of decision of the indicated problem are offered by application of the newest technologies, use of new energy sources, by perfection of construction of engines. On the basis of account of positive and negative sides of the offered variants conclusions are developed in relation to possibilities of embodiment of the noted suggestions on the stages of creation and test of transport vehicles.

Постановка проблеми. Однією з головних причин забруднення навколишнього природного середовища і, зокрема, атмосферного повітря, є викиди відпрацьованих газів автотранспортом. Вказана проблема в сучасних умовах актуальна, тому, що її невирішення є небезпечним для здоров'я людини. Тільки автомобілі, а їх в світі понад 450 млн. одиниць, щодоби викидають в