

А.Н. РЯЗАНОВ, канд. техн. наук, проф., ЛНАУ, Луганск,
В.И. ВИННИЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., ХНУБА, Харьков,
С.В. ЩЕБЛЫКИН, зам. директора, ООО ИПФ «Спецтехстрой», Харьков,
Н.И. ТЕЛЯТНИКОВА, гл. технол., ХЭЦЗ, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕМЕНТА ИЗ ДОЛОМИТОВОГО ОТСЕВА

Осуществлен обжиг доломитового щебня и отсева доломита в муфельной и вращающейся печи. Установлено, что отсев доломита пригоден для получения доломитового клинкера. Исследованы качественные характеристики цементов при затворении их бишофитом и хлористым магнием шестиводным. Показано, что при использовании в качестве затворителя бишофита, качество доломитового цемента повышается.

Ключевые слова: доломит, клинкер, цемент, обжиг, вращающаяся печь, химический состав, физико-механические испытания, прочность на сжатие.

Снижение энергозатрат на производство продукции путем применения отходов является перспективным направлением развития технологий строительных материалов и изделий. В связи с этим, актуальное значение приобретает проблема осуществления мер, направленных на комплексное использование минеральных ресурсов и охрану природной среды. Подходы к ее решению при получении строительных материалов отражены во многих работах отечественных и зарубежных ученых. 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 разновидностей минерального сырья. Они могут применяться для производства различных типов вяжущих веществ и строительных материалов на их основе. Однако в настоящее время такие материалы практически не выпускаются промышленностью, хотя за рубежом выпускается – и 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.

Одним из преимуществ магнезиальных вяжущих веществ является значительно меньшие энергетические затраты на их производство, по сравнению с производством извести и портландцемента.

© А.Н. Рязанов, В.И. Винниченко, С.В. Щеблыкин, Н.Н. Телятникова, 2013

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.

Установлено, 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.

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.

Доломит достаточно широко распространен в природе.

В Украине имеются в наличии месторождения доломитов, сырье которых используется для производства материалов, потребляемых 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 флюсодоломитового 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.

Как показали наши исследования, такие отходы представляют собой ценное сырье для производства доломитовых вяжущих – извести и цемента.

Использование отходов, т.е. отсева фракции ≤ 5 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.

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

$$q_{kl} = G_{CaCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_1 + G_{MgCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_2 + G_{Al_2Si_2H_2}^C \cdot (\Delta H_t)_3$$

где: $G_{CaCO_3}^C$, $G_{MgCO_3}^C$, $G_{Al_2Si_2H_2}^C$ – 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 табл. 1, составляет 225 ккал/ кг клинкера.

Таблица 1 – Химический состав исходного доломита

Вид материала	$ППП$	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	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 портландцемент-

ного 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 ≤ 5 мм.

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 материала

№ п/п	Наименование сырьевых материалов	Влажность (W), % по массе
1	Фракция 10-20	7,8
2	Фракция ≤ 5 мм	10

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 (табл. 1)

При изготовлении образцов для физико-механических испытаний использовались:

- песок стандартный для испытаний цементов – ГОСТ 6139-2003;
- вода водопроводная техническая соответствующая ГОСТ 23732-79;
- магний хлористый шестиводный, 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 рис. 1.

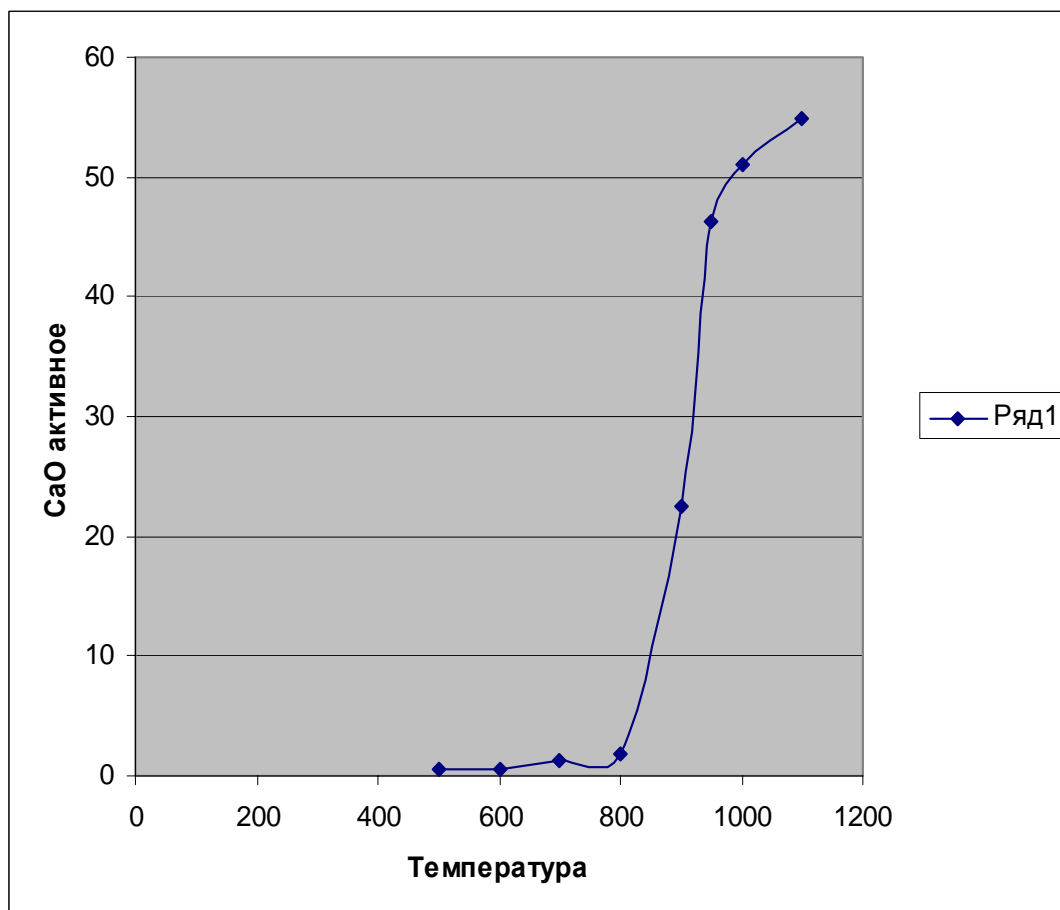


Рис. 1 – Влияние температуры на содержание активного оксида кальция в материале

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

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 PPP ориентировочно соответствует процентному содержанию ухода углекислого газа из карбонатов кальция и магния. На рис. 2 представлены экспериментальные данные по определению PPP в фракционированном доломите в за-

висимости от температуры обжига в муфельной печи.

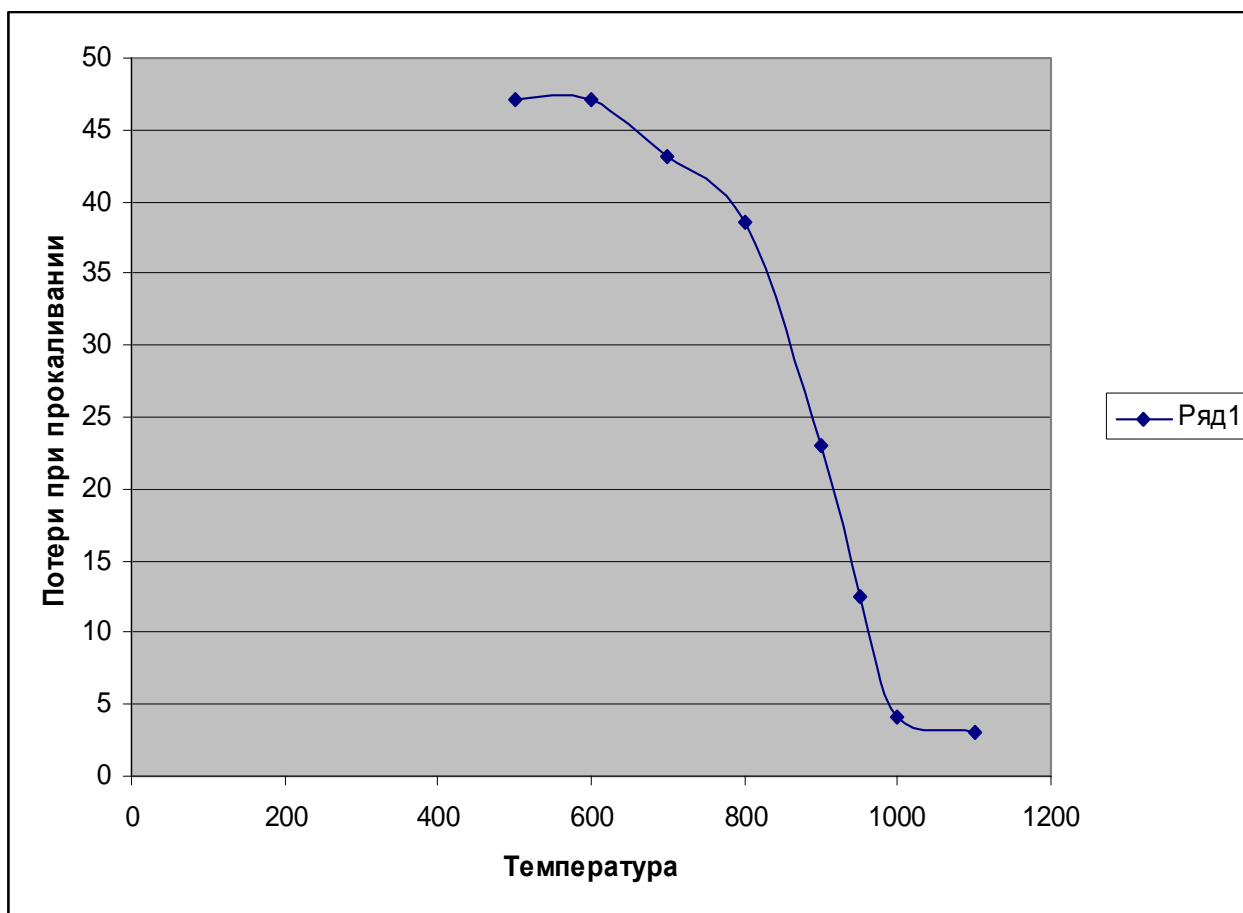


Рис. 2 – Изменение ППП материала в зависимости от температуры обжига

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

Показатели доломитового цемента, полученного обжигом в муфельной печи. Для ориентации в оценке показателей состава сырого доломита и продуктов его обжига подсчитаны теоретически возможное количество оксидов и представлены результаты фактически выполненного химического анализа составов, которые приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы содержание активных оксидов в клинкере составляет: $\text{CaO}_a - 0,61 \%$, $\text{MgO}_a - 25,22 \%$. 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 табл. 4.

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/см³.

Результаты физико-механических испытаний представлены в табл. 5

Таблица 3 – Содержание оксидов и ППП в клинкере

	CaO/CaO _a , %	MgO/MgO _a , %	ППП, %
Сырье			
- 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
Доломитовый клинкер			
- 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

Таблица 4 – Химический состав

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

Таблица 5 – Результаты физико-механических испытаний

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

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/см².

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.

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 табл. 6.

Таблица 6 – Химический состав доломитового клинкера

Вид материала	ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	CaO _{акт}	MgO _{акт}
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 MgCl₂·6H₂O плотностью 1,2 г/см³,
- 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 г/см³ 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 рис. 3 показано сравнение кинетики нарастания прочности для цементов, которые затворены раствором порошкообразного магнезистого хлористого шестиводного и бишофита с одинаковой плотностью – $1,2 \text{ г/см}^3$.

Следовательно, по результатам проведения физико-механических исследований лучшие результаты, удовлетворяющие требованиям существующих стандартов, показали образцы, затворенные бишофитом, плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$.

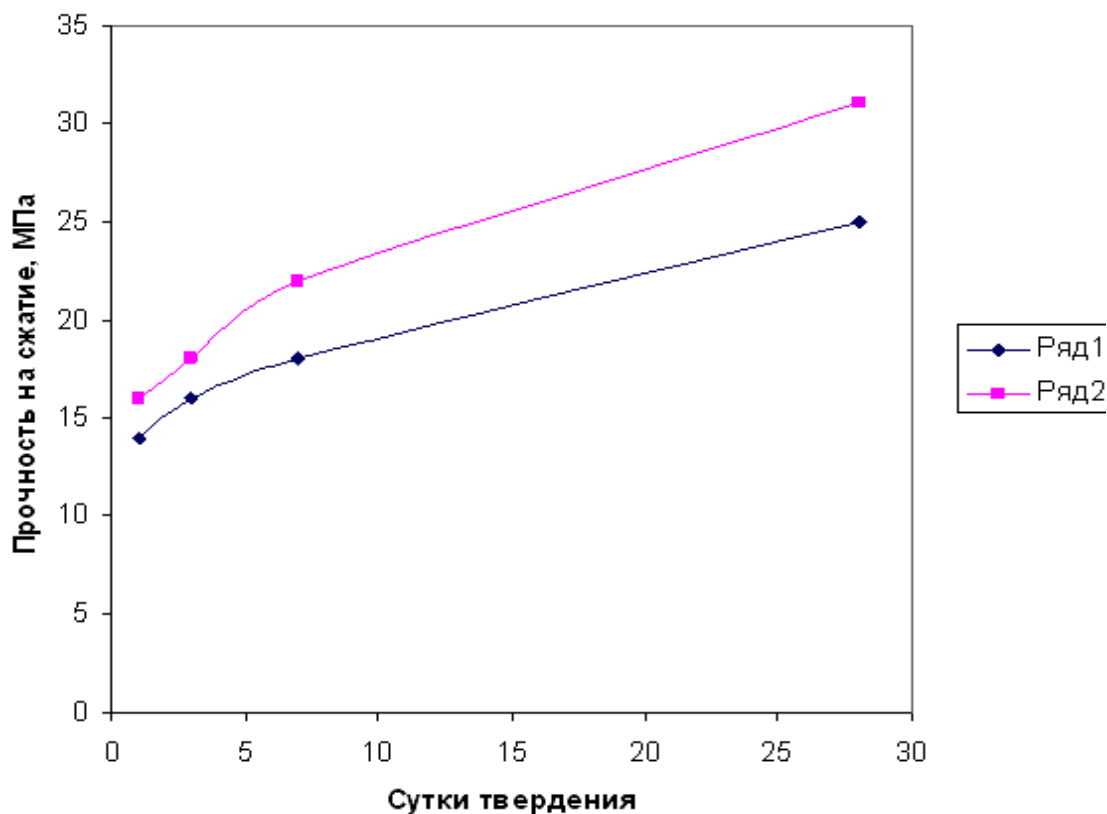


Рис. 3 – Кинетика нарастания прочности на сжатие доломитового цемента при затворении: 1 – водным раствором порошкообразного шестиводного хлористого магнезистого, 2 – раствором бишофита.

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 кг/см³).

Полученный продукт обжига имеет показатели:

– с песком:

- водоцементное отношение 0,42;

- предел прочности на сжатие – в возрасте 1 суток – 65 кг/см², в возрасте 28 суток – 225 кг/см²;

– 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 кг/см², в возрасте 28 суток – 595 кг/см².

3. Путем обжига во вращающейся печи установлено, что отсев доломита пригоден для получения доломитового клинкера. Предел прочности на сжатие в возрасте 28 суток достигает 300 кг/см².

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. Водостойкие композиционные магнезиальные вяжущие вещества с использованием природного и техногенного сырья / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин // III(XI) Международного совещания по химии цемента, 27-29 окт. 2009 г.: тезисы докл. – М., 2009. – С. 97 – 100. 3. Августиник А.И. Физико-химические процессы при обжиге доломит-серпентинитовой шихты для получения водоустойчивого доломитового клинкера / А.И. Августиник, П.Н. Бабин // 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. 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. 9. Боженов П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология / П.И. Боженов. – М.: Из-во Ассоциации строительных вузов, 1994. – 266 с. 6. Бирюлева Д.К. Доломитовый цемент повышенной прочности и водостойкости: дис. ... кандидата техн. наук: 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Д.К. Бирюлева. – Казань, 2000. – 169 с. 7. Patent 53/092 United States Patent Office. Improved composition to be used as a Cement and as a Plastic Material for Molding Various Articles / S. Sorel; 6.03.1866.

Поступила в редакцию 18.10.13

Исследование цемента из доломитового отсева / А.Н. РЯЗАНОВ, В.И. ВИННИЧЕНКО, С.В. ЩЕБЛЫКИН, Н.Н. ТЕЛЯТНИКОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 19 – 29. – Бібліогр. 7 назв.

Здійснений випал доломітового щебеню і відсівання доломіту в муфельній і обертовій печі. Встановлено, що відсівання доломіту придатне для одержання доломітового клінкеру. Досліджені якісні характеристики цементів, що затворювались бішофітом та хлористим магнієм шестиводним. Показано, що при використанні в якості затворювача бішофита, якість доломітового цементу підвищується.

Ключові слова: доломіт, клінкер, цемент, випал, піч, що обертається, хімічний склад, фізико-механічні випробування, міцність на стиск.

Done roasting dolomite crushed rock aggregate and dolomite in a muffle kiln. Found that screening for suitable dolomite clinker. The qualitative characteristics of cement in for the creation of bishofit and magnesium chloride hexahydrate. It is shown that, when used as a mixing bishofit quality dolomite cement increases.

Keywords: dolomite, clinker, cement, fired, rotary kiln, chemical composition, physical and mechanical testing of compressive strength.

А.В. ДЕМЕНТИЙ, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ»,
А.Н. БУТЕНКО, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»,
А.Я. ЛОБОЙКО, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ И ПОРИСТОСТИ СЛОЯ ТИТАНА (IV) ОКСИДА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ТОЛСТОСЛОЙНОГО АНОДИРОВАНИЯ, ОТ СОСТАВА АКТИВАТОРА

В статье рассмотрен процесс толстослойного анодирования титана при использовании в качестве активатора лития хлорида, натрия хлорида, калия хлорида, рубидия хлорида, цезия хлорида. Изучено влияние ионного радиуса элемента, входящего в состав активатора, на толщину и пористость оксидного слоя при толстослойном анодировании титана.

Ключевые слова: анодирование титана, активатор, ионный радиус, толщина слоя титана (IV) оксида, пористость слоя титана (IV) оксида.

Введение. В последние годы появляется все более возрастающий интерес к катализаторам на металлических носителях [1, 2], которые получают путем нанесения на поверхность первичного носителя катализатора функционального покрытия.

© А.В. Дементий, А.Н. Бутенко, А.Я. Лобойко, 2013