

**УДК 666.914****А.Н. РЯЗАНОВ**, канд. техн. наук, профессор, проректор

Луганский национальный аграрный университет, г. Луганск

В.И. ВИННИЧЕНКО, докт. техн. наук, профессор

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, г. Харьков

С.В. ЩЕБЛЫКИН, директор, **Н.И. ТЕЛЯТНИКОВА**, главный технолог

Харьковский экспериментальный цементный завод, г. Харьков

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕМЕНТА ИЗ ОТХОДОВ ДОЛОМИТА

Описано получение клинкера путем обжига доломитового отсева во вращающейся печи. Проведены физико-механические испытания цементов, полученных затворением молотого клинкера бишофитом и водным раствором хлористого магния. Установлено, что отсев доломита пригоден для получения клинкера и цементов. Экспериментально доказано, что прочностные показатели цемента, полученного с использованием бишофита в качестве затворителя, превышают показатели цемента, полученного с использованием водного раствора хлористого магния.

Ключевые слова: цемент, клинкер, доломит, бишофит, хлористый магний.

В настоящее время из доломитов производят огнеупорные материалы для металлургической промышленности. ЧАО «Докучаевский флюсодоломитный комбинат» [1] при получении огнеупорных материалов использует так называемую щебеночную технологию, стадиями которой являются дробление, классификация исходного доломита на фракции и обжиг определенных фракций во вращающейся печи [2]. Оставшиеся после классификации фракции доломита (отсев) направляются в отвал. За время работы предприятия накоплено большое количество таких отходов [3]. Их использование предоставляет значительные преимущества по сравнению с технологиями, основанными на применении природного сырья. Производство полезного продукта (строительных материалов) путем утилизации отходов (без добычи природных ископаемых) обеспечивает: уменьшение энергетических затрат за счет исключения операции дробления исходного сырья; отсутствие необходимости применения дорогостоящего дробильного оборудования; освобождение земельных площадей, отводимых для размещения отвалов; улучшение санитарно-гигиенических условий труда.

Доломитовое сырье может применяться для производства различных типов доломитовых вяжущих веществ и строительных материалов на их основе [4–5]. Несмотря на значительный объем научных исследований в данном направлении [6–10], в настоящее время на территории стран СНГ такие составы не выпускаются промышленностью. Одно из достоинств вяжущих веществ, полученных на основе доломитов, состоит в том, что их производство

требует значительно меньших энергетических затрат, чем производство портландцемента. Весомым преимуществом производства цемента из доломитов является то, что при получении клинкера используется только однокомпонентное сырье – доломит, не требующее никаких корректирующих добавок. Температура обжига доломитового клинкера вдвое ниже, чем портландцемента, в связи с чем отпадает необходимость футеровки печей дорогостоящими высокоогнеупорными материалами.

В качестве магнезимального вяжущего в настоящее время применяют кальцинированный каустический магнезит (отход производства металлургического магнезита), представляющий собой пыль, осаждающуюся в пылеосадительных устройствах вращающихся печей. Этот материал содержит частицы недожога и пережога и характеризуется пониженным качеством.

В связи с тем, что по ряду причин отсев доломита в Украине не используется для получения клинкера и цемента, представляется целесообразным оценить пригодность отсева доломита в качестве исходного сырьевого компонента.

Обжиг отсева доломита для получения клинкера во вращающейся печи

Химический состав исходного доломита и отсева представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав исходного доломита

Вид материала	ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Σ
Фракция 10–20	45,92	2,15	0,60	0,52	29,83	20,53	99,55
Отсев	42,81	6,37	0,85	1,21	28,89	19,02	99,15

Обжиг осуществлялся во вращающейся печи размером 0,4x0,5x7,0 м.

В печи режим обжига изменялся следующими способами:

- варьированием скорости вращения печи;
- регулированием длины горящего факела;
- изменением подачи количества сжигаемого топлива;
- варьированием времени пребывания материала в печи (имеются два выгрузочных отверстия по длине печи, которые могут находиться в открытом положении все время или открываться периодически – по мере накопления материала);
- увеличением или уменьшением подачи исходного материала на входе в печь.

Температуру обжига изменяли от 600 до 1100 °С. Скорость вращения печи находилась в пределах 0,8–1,2 об/мин. В качестве топлива использовался природный газ.

В период обжига в установившемся режиме работы печи через каждый час отбирались пробы обожженного доломита для контроля свободного оксида кальция (его содержание определялось по [11]) и потерь при прокаливании. Продукты, полученные в результате обжига, усреднялись, из них отбирались пробы для дальнейшего проведения исследований. Химический состав клинкера, полученного из отсева, представлен в табл. 2.

Таблица 2 – Химический состав доломитового клинкера из отсева доломита

Вид материала	ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	CaO _{акт}	MgO _{акт}
Клинкер	34,37	6,96	0,97	1,31	31,42	1,51	21,54

Особенностью доломитового вяжущего (каустический доломит) является то, что для его затворения используются растворы солей магния [12–16]. В наших исследованиях применялись: водный раствор порошкообразного MgCl₂·6H₂O плотностью 1,2 г/см³ и жидкий раствор бишофита. Испытания проводились в тесте пластической консистенции (без добавок и заполнителей) и в растворе с заполнителем (песком). Физико-механические испытания цементов на основе клинкеров, полученных из отсева доломита, проведены в соответствии с нормативными документами [17–19].

На рис. 1 показано сравнение кинетики нарастания прочности для цементов, которые затворены водными растворами порошкообразного магния хлористого шестиводного и бишофита с одинаковой плотностью – 1,2 г/см³.

Наилучшие результаты, удовлетворяющие требованиям стандартов по срокам схватывания (начало схватывания не ранее чем через 20 мин, а конец – не позднее чем через 6 часов [20]), получены при использовании би-

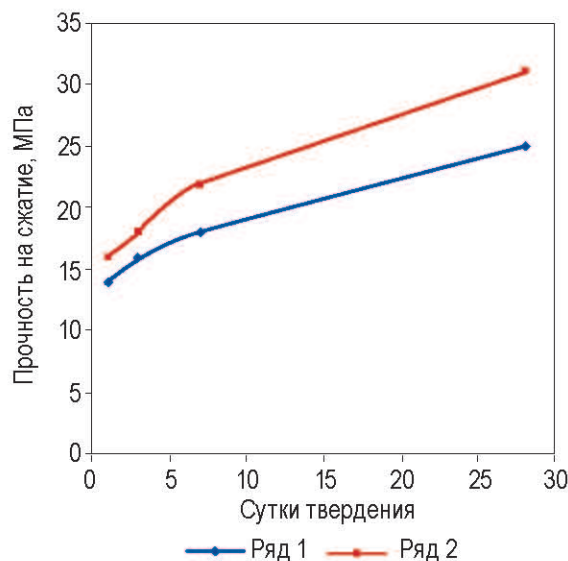


Рисунок 1 – Кинетика нарастания прочности на сжатие доломитового цемента при затворении:

1 – водным раствором порошкообразного шестиводного хлористого магния, 2 – раствором бишофита

шофита плотностью 1,2 г/см³ в тесте, при этом прочность на сжатие составляла 31,3 МПа. Показатели прочности на сжатие образцов в тесте выше соответствующих показателей образцов с песком.

Проведены исследования влияния плотности затворителя на прочностные показатели цемента. При затворении раствором бишофита плотностью 1,27 г/см³ прочность образцов на сжатие соответствует марке 400, но период схватывания у них короткий (начало схватывания – всего 15 мин). Результаты экспериментов могут быть использованы для регулирования сроков схватывания за счет изменения плотности затворителя при получении быстротвердеющих цементов.

Обжиг доломитового клинкера представляет меньшую экологическую опасность (по выбросам в атмосферу углекислого газа) для окружающей среды по сравнению с портландцементным клинкером. Поскольку доломит состоит из карбонатов магния и кальция, то углекислый газ выделяется в результате их разложения, а также в процессе горения топлива. Выход химически связанного CO₂ из углекислого магния и кальция сырья на 1 т клинкера [21–22] определяется по формуле

$$G_{CO_2} = \frac{G_c^T \cdot MgO \cdot M_{CO_2}}{M_{MgO} \cdot 100} + \frac{G_c^T \cdot CaO \cdot M_{CO_2}}{M_{CaO} \cdot 100},$$

где G_c^T – теоретический расход сухого сырья, т; M_{CO₂}, M_{MgO}, M_{CaO} – соответственно молекулярные массы углекислого газа, оксида магния и кальция, т; MgO, CaO – содержание оксида магния и кальция в сырьевой смеси, %.

Если сравнить выделение углекислого газа из портландцементной сырьевой смеси Краматорского цементного завода (0,53 т/т клинкера) и по предлагаемой тех-



нологии (0,34 т/т клинкера), то снижение выхода CO_2 из материала при обжиге доломитового клинкера составит 35 %. Кроме того, расход топлива на обжиг доломита при разложении только карбоната магния уменьшается в среднем в два раза по сравнению с расходом топлива на обжиг портландцементной сырьевой смеси. А поскольку выбросы CO_2 пропорциональны количеству сжигаемого топлива, то и выход углекислого газа с продуктами сгорания топлива сократится примерно вдвое.

ВЫВОДЫ

Выполнена оценка возможности получения доломитового клинкера и цемента на основе отсева доломита, который является отходом производства огнеупорных материалов для металлургической промышленности. Показано, что из отходов доломита можно получить цемент марки 300 и выше.

Установлено, что получение доломитового клинкера менее опасно для окружающей среды, чем производство портландцементного клинкера, поскольку при использовании первой технологии уменьшаются выбросы углекислого газа в атмосферу (как при разложении обжигаемого материала, так и в составе продуктов сгорания топлива) за счет сокращения расхода топлива примерно в два раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ЧАО «Докучаевский флюсо-доломитный комбинат» [Электронный ресурс] : Режим доступа : <http://www.dfdk.com.ua>.
2. **Кайнарский, И.С.** Основные огнеупоры / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева. – М. : Металлургия, 1974. – 367 с.
3. **Борисов, А.Ф.** Использование отходов доломитов в производстве магнезиальных вяжущих и строительных материалов / А.Ф. Борисов, Д.В. Мониц // Технологии переработки и утилизации отходов. – 2009. – № 3. – С. 25–35.
4. **Козлова, В.К.** Строительные материалы на основе доломита Таензинского месторождения / В.К. Козлова, А.М. Душевина, А.С. Чельшев // Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций : матер. III Междунар. науч.-техн. конф. – Волгоград : ВолгАСА, 2003. – Ч. 3. – С. 108–110.
5. **Зырянова, В.Н.** Композиционные магнезиальные вяжущие материалы / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, Н.И. Тюленева // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика : матер. Всероссийской науч.-техн. конф. – Самара, 2007. – С. 189.
6. **Августиник, А.И.** Физико-химические процессы при обжиге доломит-серпентинитовой шихты для получения водостойчивого доломитового клинкера / А.И. Августиник, П.Н. Бабин // Огнеупоры. – 1956. – № 7. – 322–326.
7. **Крамар, Л.Я.** Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов // Цемент и его применение. – 2006. – № 5–6. – 21–24.
8. **Mazuranic, С.** Magnesium oxychloride cement obtained from partially calcined dolomite / С. Mazuranic, H. Biliuski, B. Matcovic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1982. – Vol. 65, № 10. – P. 523–526.
9. **Боженков, П.И.** Комплексное использование минерального сырья и экология / П.И. Боженков. – М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 1994. – 266 с.
10. **Бирюлева, Д.К.** Доломитовый цемент повышенной прочности и водостойкости : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Д.К. Бирюлева. – Казань, 2000.
11. **СТУ МВИ 23908222.024-04.** Методика выполнения измерений массовой доли свободного оксида кальция в цементах и клинкерах цементного производства.
12. **Sorel, S.** Improved composition to be used as a Cement and as a Plastic Material for Molding Various Articles / S. Sorel // United States Patent Office. Patent 53/092, 6 March, 1866. Of Paris, France.
13. **De Wolff, P.M.** Hydratations prozesse und Erhartungseigenschaften in Systemen MgO-MgCl_2 / P.M. De Wolff, M.L. Walter-Levy // Zement-Kalk-Gips. – 1953. – II, № 4. – P. 125–137.
14. **Kasai, J.** Mechanism of the Hydration of Magnesia Cement / J. Kasai, M. Ichiba, M. Nakanara // J. of Chem. Soc. of Japan, 1956. – Vol. 63, № 7. – P. 1182–1184.
15. **Выродов, И.П.** К вопросу о твердении магнезиальных цементах / И.П. Выродов, А.Г. Бергман // ЖПХ. – 1959. – Т. 32, № 4. – С. 716–723.
16. **Выродов, И.П.** О структурообразовании магнезиальных цементах / И.П. Выродов // ЖПХ. – 1960. – Т. 33, № 11. – С. 2399–2404.
17. **ДСТУ Б В.2.7-185.** Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності змін об'єму.
18. **ДСТУ Б В.2.7-187.** Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск.
19. **ДСТУ Б В.2.7-188.** Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення тонкості помелу.
20. **ГОСТ 1216-87.** Порошки магнезитовые каустические. Технические условия.
21. **Воробьев, Х.С.** Теплотехнические расчеты цементных печей и аппаратов / Х.С. Воробьев, Д.Я. Мазуров. – М., 1962. – 349 с.
22. **Вінниченко, В.І.** Розрахунок питомих витрат тепла в теплових установках / В.І. Вінниченко. – Х., 2008. – 146 с.

Поступила в редакцию 03.01.2013

Описано отримання клінкеру шляхом випалу доломітового відсіву в обертовій печі. Проведено фізико-механічні випробування цементів, що отримані затворюванням меленого клінкеру бішофітом і водним розчином хлористого магнію. Встановлено, що відсів доломіту придатний для отримання клінкеру і цементів. Експериментально доведено, що показники міцності цементу, який отримано з використанням бішофіту як затворювача, перевищують показники цементу, який отримано з використанням водного розчину хлористого магнію.

Clinker production by dolomite screening burning in rotary furnace is described. Physical-mechanical tests of cements produced by tempering of screening clinker by bischofite and water solution of chloride magnesium were carried out. It is defined that dolomite screening is suitable for producing clinker and cement. It is experimentally proven that strengthening indexes of cement obtained with usage of bischofite as temper component are higher than indexes of cement obtained with usage of water solution of chloride magnesium.