УДК 624:131.22

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ВИРОБНИЦТВА МОДИФІКОВАНИХ ЦЕМЕНТІВ, БЕТОНІВ

В.І. Большаков д.т.н., проф., А.П. Приходько к.т.н., проф. ,
Л.С. Савін д.т.н., проф.,. А.А. Салей к.т.н., доц ,*
Ю.Л. Савін к.т.н., доц., Н.С. Сторчай к.т.н., ас.
Придніпровська державна академія будівництва та архітектури
**ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”*
м. Дніпропетровськ

Проблеми. Розвиток науково-технічного прогресу в народному господарстві України вимагає підвищення ефективності використання природних матеріальних ресурсів і зниження паливно-енергетичних витрат на виробництво цементу, бетонів. Навіть часткова заміна природних сировинних матеріалів відходами виробництв, що пройшли теплову обробку, може дати значний економічний ефект. Одним з напрямків по шляху зниження сумарних витрат на виробництво цементу і підвищення конкурентноздатності продукції є одержання багатокомпонентних цементів. Одержання зазначених клінкерів базується на використанні багатотоннажних відходів Вільногірського гірничо-металургійного комбінату (ВГМК). У зв’язку з цим розробка теоретичних основ спрямованого формування фазового складу продуктів високотемпературного синтезу і гідратації в системах, характерних для цементів загально будівельного призначення, є актуальною проблемою, що має велике народногосподарське значення, і дозволяє розширити уявлення що до кінетики і механізму мінералоутворення і гідратації в цементних системах, а також розробити науково-обґрунтовані рекомендації з ефективного використання відходів ВГМК в технології одержання клінкерів і цементів, бетонів.

Мета і задачі роботи. Метою роботи є розробка наукових основ спрямованого формування фазового складу клінкерів і продуктів гідратації цементів з їх застосуванням для одержання бетонів, а також розробка на базі отриманих закономірностей науково-обґрунтованих рекомендацій з ефективного використання відходів гірничо-металургійного комбінату в технології виробництва клінкерів, цементів, бетонів, що характеризуються ефективними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- виконати термодинамічний аналіз реакцій мінералоутворення в системі, що включає мінерали рідко металевої сировини, кальцит, каолініт і гематит;
- здійснити термодинамічний аналіз реакцій у системі $CaCO_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 - CaSO_4$ - TiO_2 – ZrO_2 й установити послідовність реакцій при спільному синтезі трьохкальцієвого силікату і сульфоферитів кальцію та ін.;
- виконати термодинамічний аналіз реакцій гідратації в системі $3CaO{\cdot}3Fe_2O_3{\cdot}CaSO_4 – Ca(OH)_2 – CaSO_4 – H_2O$ і $2CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}CaSO_4 – Ca(OH)_2 –$

$CaSO_4 – H_2O – TiO_2$ *і* ZrO_2 HfO_2 і встановити області й умови стабільного існування гідратних новоутворювань;

- вивчити кінетику і механізм мінералоутворення при спільному синтезі трьохкальцієвого силікату і сульфоферитів кальцію модифікованих s,-p,-d-елементами, дослідити вплив складу сульфоферитів кальцію на міцностні і деформаційні показники в’яжучих композицій;
- розробити методику розрахунку складу сировинної суміші для одержання клінкера заданого мінералогічного складу;
- дослідити послідовність мінералоутворення при синтезі клінкерів і встановити оптимальні режими їх випалу в залежності від природи застосовуваного залізовмісного відходу Вільногорського гірничо-металургійного комбінату;
- обґрунтувати вибір речовинного складу сировинних сумішей для випалу клінкера і в’яжучих композицій, що володіють спеціальними властивостями;
- визначити основні будівельно-технічні і спеціальні властивості синтезованих клінкерів і здійснити оптимізацію складів в’яжучих композицій по міцності при стиску і розширенні;
- розробити науково – технічні основи виробництва бетонів, модифікованих техногенними відходами, які вміщують s – p – d - елементи;
- розробити нормативно-технічну документацію на випуск клінкерів і цементів з їх застосуванням;
- розробити пропозиції по реалізації результатів досліджень у промисловому виробництві і у навчальному процесі.

У роботі представлені результати теоретичних досліджень процесів мінералоутворення в системах $CaCO_3$–$nCaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}pSiO_2$–$xCaO{\cdot}MgO{\cdot}zSiO_2$–$Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$–$Fe_2O_3$, $CaO–Fe_2O_3–SiO_2–CaSO_4$, $3CaO{\cdot}3Fe_2O_3{\cdot}CaSO_4$ – $Ca(OH)_2 – CaSO_4 – H_2O$ *і* $2CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}CaSO_4$– $Ca(OH)_2 – CaSO_4 – H_2O$ з метою встановлення можливості спрямованого мінералоутворення при синтезі і гідратації й обґрунтування вибору речовинного складу цементів.

Термодинамічний аналіз реакцій у системі $CaCO_3$– $2CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$ – $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$–$\beta$-$CaO{\cdot}SiO_2$–$2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$–$Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$–$\alpha$-$Fe_2O_3$ дозволив встановити термодинамічну перевагу протікання реакцій у присутності мінералів, характерних для доменного гранульованого шлаку (табл. 1). Графічна інтерпретація результатів термодинамічного аналізу (рис.1) свідчить про те, що з енергетичної точки зору найбільш переважними учасниками реакцій є окерманіт, β-воластоніт і геленіт.

Результати розрахунків показують, що протікання реакцій за участю шлакових мінералів і карбонату кальцію можливе при температурах значно більш низьких, чим температура декарбонізації самого карбонату кальцію. При температурі 1599 К завершуються твердофазні процеси формування мінералогічного складу портландцементного клінкера за участю мінералів доменного гранульованого шлаку. Утворення трьохкальцієвого силікату відбувається при участі рідкої фази, що формується в результаті плавлення чотирикальцієвого алюмоферита при 1688 К.

Таблиця 1

Хімічні реакції і фазові перетворення при синтезі портландцементного клінкеру

№ реакції	Рівняння реакцій	Температура, К
1	$\alpha\text{-}Fe_2O_{3(к)} + CaCO_{3(к)} \rightarrow CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} + CO_{2(г)}$	594
2	$2CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_{2(к)} + CaCO_{3(к)} \rightarrow 3CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_{2(к)} + CO_{2(г)}$	874
3	$CaO\cdot MgO\cdot SiO_{2(к)} + Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O_{(к)} + 3CaCO_{3(к)} \rightarrow CaO\cdot Al_2O_{3(к)} + MgO_{(к)} + 3[\beta\text{-}CaO\cdot SiO_2]_{(к)} + 2H_2O(г) + 3CO_{2(г)}$	926
4	$2CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_{2(к)} + Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O_{(к)} + \beta\text{-}CaO\cdot SiO_{2(к)} + 8CaCO_{3(к)} \rightarrow CaO\cdot Al_2O_3 + MgO_{(к)} + 5[\beta\text{-}2CaO\cdot SiO_2]_{(к)} + \cdot 2H_2O_{(г)} + 8CO_{2(г)}$	989
5	$Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O_{(к)} \rightarrow Al_2O_3\cdot 2SiO_{2(к)} + 2H_2O_{(г)}$	999
6	$2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_{2(к)} + \beta\text{-}CaO\cdot SiO_{2(к)} + 2CaCO_{3(к)} \rightarrow CaO\cdot Al_2O_{3(к)} + 2[\beta\text{-}2CaO\cdot SiO_{2(к)} + 2CO_{2(г)}$	1076
7	$7[CaO\cdot Al_2O_3]_{(к)} + 5CaCO_{3(к)} \rightarrow 12CaO\cdot 7Al_2O_{3(к)} + 5CO_{2(г)}$	1121
8	$CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} + CaCO_{3(к)} \rightarrow 2CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} + CO_{2(г)}$	1156
9	$CaCO_{3(к)} \rightarrow CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$	1159
10	$3CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_{2(к)} + 12CaO\cdot 7Al_2O_{3(к)} + 10CaO_{(к)} \rightarrow 7[3CaO\cdot Al_2O_3]_{(к)} + MgO_{(к)} + 2[\beta\text{-}CaO\cdot SiO_2]_{(к)}$	1274
11	$2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_{2(к)} + 2CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} + 2CaO_{(к)} \rightarrow 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_{3(к)} + \beta\text{-}2CaO\cdot SiO_{2(к)}$	1599
12	$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_{3(к)} \rightarrow 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_{3(ж)}$	1688
13	$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_{3(ж)} + \beta\text{-}2CaO\cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 3CaO\cdot SiO_{2(к)} + 3CaO\cdot Al_2O_{3(к)} + 2CaO\cdot Fe_2O_{3(к)}$	1688
14	$2CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} \rightarrow 2CaO\cdot Fe_2O_{3(ж)}$	1708
15	$2CaO\cdot Fe_2O_{3(ж)} + 3CaO\cdot Al_2O_{3(к)} + \beta\text{-}2CaO\cdot SiO_{2(к)} \rightarrow 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_{3(ж)} + 3CaO\cdot SiO_{2(к)}$	1708

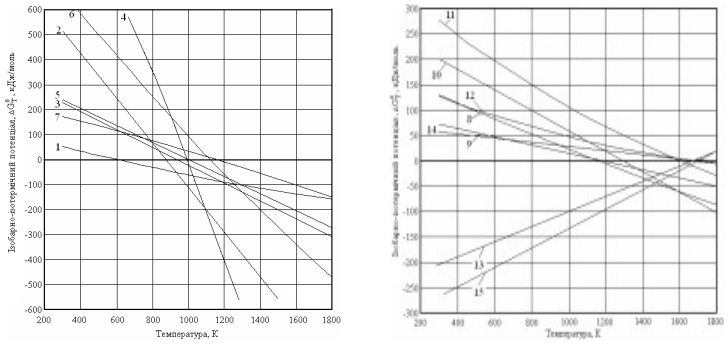

Рис. 1. Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу від температури для реакцій, наведених в табл. 1

Синтез алітосульфоферитного клінкера представлений у вигляді послідовних реакцій і хімічних перетворень, що розташовані в порядку зростання температури хімічної рівноваги (табл. 2, рис.2).

Як показують виконані розрахунки, у досліджуваній системі формування у твердій фазі низькоосновного сульфоферита кальцію термодинамічно ймовірно при 770 К, а високо основного - при 1043 К. При температурі 1489К, рідка фаза, що утворюється за рахунок плавлення монокальцієвого ферита, сприяє формуванню трикальцієвого силікату й у залежності від вихідної основності системи кінцеві продукти реакцій будуть представлені крім трьохкальцієвого силікату сульфоферитом кальцію тієї чи іншої основності.

Таблиця 2

Послідовність протікання хімічних реакцій у досліджуваній системі

№ з/п	Рівняння хімічних реакцій	Температура хімічної рівноваги, К
1	$CaCO_{3(к)} + \beta\text{-}SiO_2 \rightarrow \beta\text{-}CaO\cdot SiO_{2(к)} + CO_{2(г)}$	544
2	$CaCO_{3(к)} + \alpha\text{-}Fe_2O_{3(к)} \rightarrow CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} + CO_{2(г)}$	657
3	$3(CaO\cdot Fe_2O_{3(к)}) + \cdot\beta\text{-}CaSO_{4(к)} \rightarrow 3CaO\cdot 3Fe_2O_3\cdot CaSO_{4(к)}$	770
4	$2(\beta\text{-}CaO\cdot SiO_{2(к)}) + 3CaCO_{3(к)} \rightarrow 2(2CaO\cdot SiO_2)\cdot CaCO_{3(к)} + 2CO_{2(г)}$	772
5	$CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} + \alpha\text{-}CaO\cdot SiO_{2(к)} + 2CaCO_{3(к)} \rightarrow 2CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} + \beta\text{-}2CaO\cdot SiO_{2(к)} + 2CO_{2(г)}$	997
6	$3CaO\cdot 3Fe_2O_3\cdot CaSO_{4(к)} + 2\cdot\beta\text{-}CaSO_{4(к)} + 3CaCO_{3(к)} \rightarrow 3(2CaO\cdot Fe_2O_3\cdot CaSO_4)_{(к)} + 3CO_{2(г)}$	1043
7	$CaCO_{3(к)} \rightarrow CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$	1154
8	$2(2CaO\cdot SiO_2)\cdot CaCO_{3(к)} \rightarrow 2(\beta\text{-}2CaO\cdot SiO_2)_{(к)} + CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$	1158
9	$CaO\cdot Fe_2O_{3(к)} \rightarrow CaO\cdot Fe_2O_{3(ж)}$	1489
10	$3CaO\cdot Fe_2O_{3(ж)} + \alpha\text{-}CaSO_{4(к)} + \beta\text{-}2CaO\cdot SiO_{2(к)} + CaO_{(к)} \rightarrow 3CaO\cdot 3Fe_2O_3\cdot CaSO_{4(к)} + 3CaO\cdot SiO_{2(к)}$	1503
11	$CaO\cdot Fe_2O_{3(ж)} + \alpha\text{-}CaSO_{4(к)} + \beta\text{-}2CaO\cdot SiO_{2(к)} + 2CaO_{(к)} \rightarrow 2CaO\cdot Fe_2O_3\cdot CaSO_{4(к)} + 3CaO\cdot SiO_{2(к)}$	1515

Термодинамічними розрахунками встановлено, що низькоосновний сульфоферит кальцію має меншу реакційну здатність по відношенню до води, ніж високоосновний. При їх гідратації параметри розчину, що утвориться на початковій стадії процесу, змінюються по площині, що лежить між насиченими розчинами (pH=14, $\lg[Ca^{2+}] = 0$, $\lg[Fe(OH)_4^-] = 0$). При цьому внаслідок гідролізу іонів $Fe(OH)_4^-$, параметри розчину будуть змінюватися

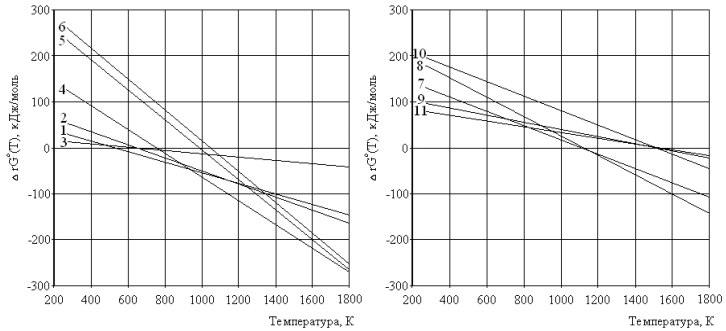

Рис. 2. Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу від температури для реакцій, які наведені в табл. 2

по площині, близької до площини $Fe(OH)_3^{ам}$. Площина, що відповідає рівновазі FeOOH з розчином з'являється лише в результаті тривалого старіння $Fe(OH)_3$. В міру росту концентрації іонів у розчині його параметри входять в область існування $C_3F(C\overline{S})_3H_{32}$ або $Fe(OH)_3$ (рис. 3, 4).

У реальних умовах гідратації і твердіння вихідні сульфоферити кальцію не можуть прийти в рівновагу зі своїми власними розчинами, тому що параметри розчину, прагнучи до рівноваги, завжди будуть знаходитись в полі стійкості одного з гідратних з'єднань. У залежності від кінетики процесу з розчину буде виділятися той чи інший гідрат, концентрація іонів у розчині буде зменшуватися й імовірність досягнення рівноваги буде прагнути до нескінченно малої величини.

Результати проведеного термодинамічного аналізу свідчать про те, що при гідратації сульфоферитів кальцію незалежно від їх основності з метою досягнення максимального виходу у твердіючу систему компонента (залізистого етрингіту) необхідно вводити і вапно і гіпс, тому що в противному випадку продукти гідратації сульфоферитів кальцію будуть представлені крім етрингіту аморфним гідрооксидом заліза, що не сприяє розширенню структури, а лише ущільнює її. У зв'язку з цім з практичної точки зору доцільне використання сульфоферитних клінкерів у складі композиційних в'яжучих, що включають зазначені клінкери, гіпс і портландцементний клінкер, гідратація якого буде забезпечувати надходження в систему вапна. При цьому швидке його витрачення на утворення залізистого етрингіту інтенсифікує гідратацію алітової фази портландцементного клінкера, збільшуючи швидкість набору міцності.

Проведені термодинамічні дослідження процесів синтезу клінкерів і їх гідратації дозволили теоретично обгрунтувати доцільність застосування відходів гірничо-металургійного комплексу в технології виробництва цементів, а також стали науковим обгрунтуванням розробки технології виробництва спеціальних цементів, що містять у своєму складі алітосульфоферитні клінкера.

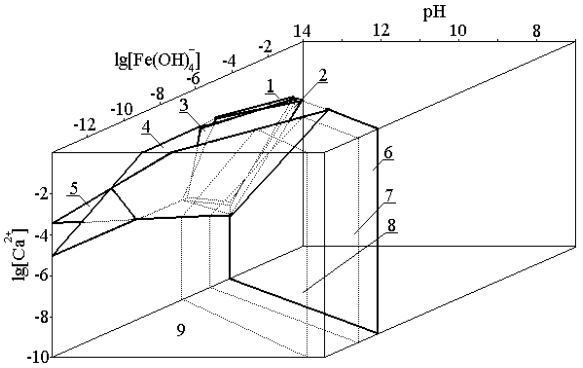

Рис. 3. Діаграма стану системи $CaO - Fe_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$

1 – C_4FH_{13}; 2 – C_3FH_6; 3 – $C_3FC\overline{S}H_{12}$; 4 – $Ca(OH)_2$; 5 – $C_3F(C\overline{S})_3H_{32}$;
6 – $Fe(OH)_3^{ам}$; 7 – $Fe(OH)_3^{кр}$; 8 – $FeOOH^{кр}$; 9 – розчин

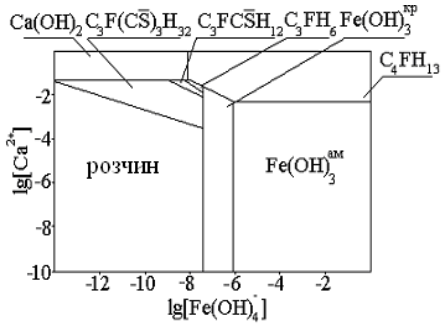

Рис. 4. Поля стійкості мінералів при pH розчину, рівному 12

Отримані результати досліджень мінералоутворення при використанні відходів гірничо-металургійного комбінату в якості сировини з метою виявлення особливостей утворення клінкеру та направленим формуванням його мінералогічного складу, послужило основою для розробки технічної документації на виробництво клінкерів, цементів з їх використанням при виробництві бетонів.

Використання комплексу фізико-хімічних методів досліджень дозволило встановити, що розбіжності в температурах як початку, так і кінця термічного розкладання карбонатного компонента шлаковмісних сумішей зазначених вище дисперсностей складають 10-20К. Близькі розрахункові значення енергії

активації процесу декарбонізації сировинних сумішей з різною дисперсністю і практична ідентичність у послідовності мінералоутворення при випалі зазначених сировинних сумішей, а також встановлені значення температур, при яких вміст вільного оксиду кальцію в продуктах випалу не перевищує 1 мас. %, свідчать про практично незалежний вплив дисперсності сировинної суміші в обраному діапазоні її зміни на кінетико-енергетичні параметри випалу клінкеру.

Вивчення мінералоутворення в системі $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Fe_2O_3\text{-}CaSO_4$ при співвідношенні оксидів, розрахованих на одержання трьохкальцієвого силікату і сульфоферитів кальцію, показало, що в кінцевих продуктах випалу в залежності від основності системи формуються й одночасно співіснують зазначені вище мінерали, що погоджується з результатами проведених термодинамічних досліджень. Дана обставина визначила розробку методики розрахунку складу сировинної суміші для одержання алітосульфоферитного клінкеру заданого мінералогічного складу.

Запропоновано здійснювати розрахунок складу сировинної суміші в залежності від проектованої основності сульфоферита кальцію за коефіцієнтом насичення (КН) і сульфатному модулю (S_m), вираження для який мають наступний вид:

- для одержання сульфоферитної фази складу $C_3F_3C\overline{S}$

$$KH = \frac{CaO - 0,468 \cdot Fe_2O_3}{2,8 \cdot SiO_2}; \quad S_m = \frac{SO_3}{0,167 \cdot Fe_2O_3};$$

- для одержання сульфоферитної фази складу $C_2FC\overline{S}$

$$KH = \frac{CaO - 1,053 \cdot Fe_2O_3}{2,8 \cdot SiO_2}; \quad S_m = \frac{SO_3}{0,501 \cdot Fe_2O_3}.$$

Кількість мінералів в алітосульфоферитному клінкері пропонується розраховувати по наступним формулах:

$$C_3S = 3,80 \cdot SiO_2; \qquad C_2FC\overline{S} = 2,555 \cdot Fe_2O_3;$$

$$C_3F_3C\overline{S} = 1,635 \cdot Fe_2O_3$$

Запропоновані також формули для розрахунку складу сировинної суміші по зазначених модульних характеристиках при наявності значимих кількостей у сировинних матеріалах глинозему, а також мінералогічного складу клінкера, що включає одночасно низько- та високоосновний сульфоферити кальцію.

Комплексні дослідження кінетики і механізму мінералоутворення при випалі клінкерів дозволили встановити, що процес синтезу алітосульфоферитного клінкера задовільно описується рівнянням Таммана-Фишбека, тобто процес мінералоутворення на різних стадіях лімітується тими чи іншими кінетичними факторами (швидкістю дифузії, швидкістю власне хімічної реакції, швидкістю утворення зародків нових кристалічних фаз та ін.).

В роботі проведені дослідження можливості використання відходів збагачення ільменитової руди Вільногірського гірничо-металургійного комбінату (ВГМК) в якості алюмосилікатного компонента сировинної суміші для випалу клінкера.

Зазначений матеріал є високодисперсним порошком світлокоричневого кольору. Рентгенофазовий та комплексний термічний аналіз показали наявність в ньому в загалі таких мінералів як монтморилоніт (d = (3,06; 2,606; 1,31)·10^{-10} м, ендоефект при температурі 130 ^oC, зв'язаний з видаленням адсорбційної води, ендоефект при температурі 220 ^oC, зв'язаний з видаленням міжплоскостної води), каолініт (d = (7,14; 3,57; 2,29; 1,99; 1,67; 1,65; 1,48; 1,31)·10^{-10} м, максимальний ендоефект при температурі 550 ^oC, зв'язаний з видаленням конструкційної води і зруйнуванням кристалічної решітки; екзоефект при 950 ^0C, зв'язаний з кристалізацією аморфного кремнезему або утворення муліту або силіманіту) і β - кварц (d = (4,27; 3,35; 2,47; 2,15; 1,82; 1,54; 1,38; 1,37)·10^{-10} м) (рис. 5, 6).

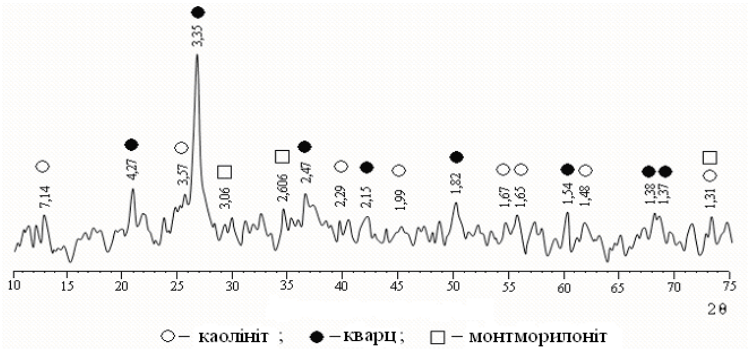

Рис. 5. Діфрактограма проби відходів збагачення ільменітової руди Вільногірського гірничо-металургійного комбінату

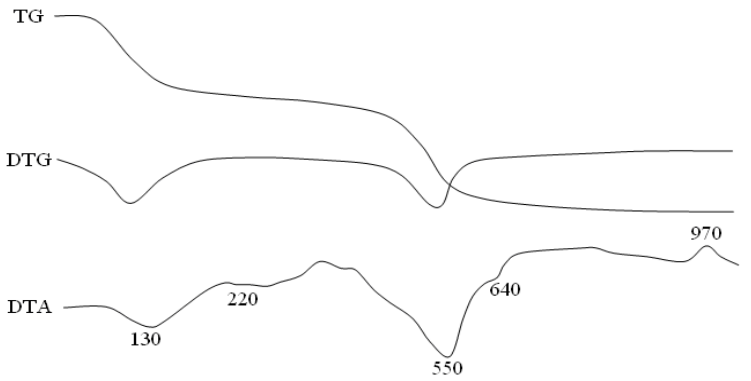

Рис. 6. Комплексний термічний аналіз відходів збагачення ільменітової руди Вільногірського гірничо-металургійного комбінату

Хімічний склад представленої проби матеріалу, який визначався згідно ГОСТ 5382, представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Хімічний склад відходів збагачення, мас. %

SiO2 агал	SiO2незв'язан	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	R2O	ВПВ
62,50	30,40	20,50	2,90	1,00	0,80	0,21	0,44	10,70

В якості компонентів сировинних сумішей для випалу клінкера використовували матеріали, хімічний склад яких наведено в табл. 4

Таблиця 4

Хімічний склад використаних матеріалів, мас. %

Матеріал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	ВПВ
Вапняк	4,00	1,32	0,95	52,08	2,05	–	39,15
Доменний гранульований шлак	39,37	6,92	0,50	47,68	5,92	0,21	–
Ставролітовий концентрат	32,03	49,18	15,39	1,49	1,19	0,73	–
Колошниковий пил	9,82	0,58	59,05	8,63	1,09	1,42	19,41

Розрахунок складів сумішей виконувався за коефіцієнтом насичення (КН=0,92), силікатному (n = 2,8) і алюмінатному (p = 1,6) модулях. Результати розрахунків наведені в табл. 5-7. Фактичний хімічний і розрахунковий мінералогічний склад синтезованих клінкерів наведено в табл. 8.

Таблиця 5

Співвідношення компонентів у сировинних сумішах, мас. %

№ суміші	Вапняк	Доменний гранульований шлак	Ставролітовий концентрат	Відходи збагачення	Колошниковий пил
1	62,84	33,69	1,29	-	2,18
2	67,85	24,97	-	5,03	2,15

Таблиця 6

Витрати матеріалів на 1 т клінкеру, кг

№ суміші	Вапняк	Доменний гранульований шлак	Ставролітовий концентрат	Відходи збагачення	Колошниковий пил
1	838,1	450,4	17,2	-	29,1
2	935,7	344,3	-	69,4	29,6

Таблиця 7

Розрахунковий хімічний і мінералогічний склад клінкеру, мас. %

№ клінкеру	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
1	21,88	4,81	3,01	65,35	4,81	0,15	63,19	15,05	7,65	9,14
2	21,92	4,82	3,01	65,48	4,47	0,13	63,32	15,08	7,66	9,16

Таблиця 8

Фактичний хімічний і розрахунковий мінералогічний склад клінкеру, мас. %

№ клінкеру	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
1	21,72	4,56	3,44	64,12	3,50	0,10	62,38	14,86	6,25	10,46
2	21,30	4,68	3,56	64,00	3,68	0,10	61,51	14,65	6,36	10,82

Попередньо подрібнені до залишку на ситі № 008, рівному 10-12 мас. %, сировинні матеріали змішувались у розрахункових співвідношеннях і піддавались додатковому сумісному подрібненню. З отриманих сировинних сумішей формувалась таблетка діаметром 30 мм і висотою 10 мм (тиск пресування 30 МПа). Випал здійснювався в печі з карбіднокремнієвим нагрівачем до температури 1450 ^{0}C з ізотермічною витримкою 40 хвилин. Охолодження продуктів випалу – різке на повітрі. Склад вільного оксиду кальцію в отриманих клінкерах, яке визначалось етіл-гліцератним методом, склало 0,46 і 0,24 мас. % для клінкеру № 1 і №2, відповідно, що свідчить о практично повній завершеності процесів мінералоутворення.

Синтезовані клінкера подрібнювались сумісно з гіпсовим каменем в кількості 2,0 мас. %. у перерахунку на SO_3 . Дисперсність отриманих цементів визначалась згідно ГОСТ 310.2, нормальна густота та строки тужавлення цементів – згідно ГОСТ 310.3, міцність на стиск – на зразках-кубах з розміром $(1,41x1,41x1,41)\cdot10^{-2}$ м. Результати випробувань наведені в табл. 9.

Таблиця 9

Будівельно-технічні властивості цементів

№ цементу	R_{008}, мас. %	$S_{уд}$, $м^2/кг$	НГ, %	Строки тужавлення, год-хвил		Межа міцності на стиск, МПа у віці, доба		
				початок	кінець	2	7	28
1	10,4	382	28,5	2-40	5-20	24,4	46,7	75,8
2	11,2	376	29,0	3-00	5-40	26,2	45,9	74,2

Як видно з наведених результатів досліджень, при використанні відходів збагачення в якості алюмосилікатного компоненту сировинної суміші для випалу клінкера знижуються витрати доменного гранульованого шлаку при одночасному підвищенні витрат вапняку. За основними будівельно-технічними показниками цемент, отриманий з використанням відходів збагачення, практично не поступається таким при використанні ставролітового концентрату.

У дослідженнях були проведені випробування можливості використання відходів збагачення ільменітової руди Вільногірського гірничо-металургійного комбінату в складі будівельних розчинів.

Вказаний матеріал представляє собою високодисперсний порошок світлокоричневого кольору з вмістом фракції менш 40 мкм 98 мас. %.

В якості заповнювача використовували представлений пісок, який містить у своєму складі фракції 0,315 і 0,14 мм у кількості 40 і 60 мас. %, відповідно.

В якості в'яжучого використовували портландцемент ПЦ І-500 ВАТ „Балцем" і портландцемент з добавками ПЦ ІІ/А – Ш – 400 ВАТ „Кривой Рог Цемент" м. Кривій Ріг.

Відходи вводились поверх 100 % сухої суміші, яка містить 20 мас. % в'яжучого і 80 мас. % піску. Випробування на міцність на стиск здійснювали на зразках-кубах (3,16х3,16х3,16))$\cdot 10^{-2}$ м. Склади сумішей та їх основні будівельно-технічні властивості наведені в табл. 10, 11.

Таблиця 10

Будівельно-технічні властивості розчинів з використанням портландцемента ПЦ І-500 ВАТ „Балцем"

Кількість відходів у складі суміші, мас. %	Водотверде відношення	Межа міцності на стиск, МПа, у віці, доба			
		2	7	28	після пропарювання
0	0,17	3,61	4,91	10,03	5,26
3	0,17	3,93	5,87	12,95	6,89
6	0,19	4,26	6,24	13,80	7,38
9	0,20	3,61	5,76	13,09	6,89
12	0,22	2,84	5,51	11,42	6,12
15	0,25	2,29	5,30	9,56	5,90

Таблиця 11

Будівельно-технічні властивості розчинів з використанням портландцементу з добавками ПЦ ІІ/А – Ш – 400 ВАТ „Кривой Рог Цемент"

Кількість відходів у складі суміші, мас. %	Водотверде відношення	Межа міцності на стиск, МПа, у віці, доба			
		2	7	28	після пропарювання
0	0,17	3,12	4,24	9,56	5,02
3	0,17	3,20	4,66	10,38	5,46
6	0,19	3,76	5,45	11,56	6,64
9	0,20	3,44	5,52	11,22	6,12
12	0,22	2,16	5,12	10,58	5,45
15	0,25	2,00	4,78	8,46	4,86

За представленими результатами випробувань видно, що введення у склад розчинної суміші вказаних відходів у кількості до 9 мас. % сприяє підвищенню міцність зразків як при пропарюванні, так і у всі строки нормального тужавлення. При подальшому підвищенні кількості відходів у суміші зростає водотверде відношення, а міцність зразків – знижується.

Висновки. У результаті виконання науково-дослідної роботи вирішуються актуальні науково-технічні проблеми й обгрунтовуються рекомендації з ефективного використання відходів гірничо-металургійного комбінату в технології виробництва клінкерів, цементів та бетонів з покрашеними якісними показниками, які модифіковані техногенними відходами. Запропоновані будівельні матеріали з використанням техногенних відходів в склад яких входять s-p-d-елементи, відрізняються технологічністю, довговічністю та мають іноваційно-інвестеційну направленість.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Салей А.А., Шемшур В.А., Наумов О.С., Сиволоб Н.Б. Свойства композиционных цементов, включающих высокожелезистые сульфоминеральные клинкера // Придніпровський науковий вісник "Технічні науки". – 1998. – №110 (177). – С. 53–56.

2. Салей А.А., Кулик В.А., Цыганков Г.Т., Наумов О.С., Шемшур В.А., Титарук Е.В. Методика расчета сырьевых смесей на получение сульфоферритных клинкеров // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – №4. – С. 22–25.

3. Салей А.А., Наумов О.С. Выявление закономерностей формирования минералогического состава сульфоферритных клинкеров // Вопросы химии и химической технологии. – 2001. – №2. – С. 75–78.

4. Салей А.А., Шеин В.И., Наумов О.С. Термодинамический анализ пиросиликатных реакций в системе $CaO–Fe_2O_3–SiO_2–CaSO_4$ / А.А.Салей, В.И.Шеин, О.С.Наумов // Вестник Национального технического университета "ХПИ". – 2001. – Часть 1. – Вып.23. – С. 3–8.

5. Звіт про екологічний аудит філіалу „Вільно гірський гірничо-металургійний комбінат, ЗАТ „Кримський ТИТАН", м.Дніпропетровськ.-2005, 126с.

6. Металлургия циркония и гафния. Барышников Н.В., Гегер В.Э. Денисова Н.Д. Казайн А.А., Кожемякин В.А., Нехамкин Л.Г., Родякин В.В., Цылов Ю.А., М.: «Металлургия», 1979. 208 с.

7. Эколого-экономическое развитие и сохранение окружающей среды //Л.С. Савин, Е.А. Тимошенко, А.П. Приходько, Г.Г.Шматков, Ю.Л. Савин, С.В. Василенко // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБтаА. 2002. № 12. – с. 41-45.

8. Технико-экономические интересы и охрана окружающей среды // Ю.Л. Савин, А.П. Приходько, Л.С. Савин, Е.Ю. Савин, С.И. Федоркин // Сб. научн. тр.: Строительство, материаловедение, машиностроение: Вып. 43. – «Инновационные технологии жизненного цикла объектов жилищно-гражданского, промышленного и транспортного назначения». – Днепропетровск: ПГАСиА. 2007. – с.443-445.

9. Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель „Сировинна суміш для отримання портландцементного клінкеру" / Большаков В.І., Приходько А.П., Савін Ю.Л., Савін Л.С., Баранов Ю.Д., Лисенко С.В., Шматков Г.Г. (реєстраційний номер заявки u 2008 04169 дата подання 02.04.2008)

10. Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель „Будівельний розчин"/ Большаков В.І., Приходько А.П., Савін Ю.Л., Савін Л.С., Баранов Ю.Д., Лисенко С.В., Шматков Г.Г. (реєстраційний номер заявки u 2008 04168 дата подання 02.04.2008)