

*Р. М. Ворожбіян¹, д-р техн. наук Г. М. Шабанова¹,
канд. техн. наук А. М. Корогодська¹,
канд. техн. наук Т. Д. Рищенко², К. О. Красюк¹
(¹НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна;*

*²Харківська національна академія міського господарства,
м. Харків, Україна)*

Порівняльні характеристики глиноземистих цементів з використанням відходів хімічних підприємств

Вступ

При виробництві будівельних матеріалів велика увага приділяється ресурсо- та енергозберігаючим технологіям виробництва, тому глиноземистий цемент не є винятком.

Глиноземистий цемент — це гідравлічний швидкоотверднучий в'язучий матеріал, який отримують внаслідок тонкого подрібнення продуктів спікання або плавлення сировинної суміші, що складається з бокситу і вапна (вапняку). Глиноземистий цемент складається здебільшого з низькоосновних алюмініатів кальцію. Залежно від вмісту Al_2O_3 глиноземисті цементи, що випускаються, поділяють на три види: звичайний глиноземистий, що містить 35—48 мас. % Al_2O_3 , високоглиноземистий, що містить 60—65 мас. % Al_2O_3 , особливо чистий високоглиноземистий (ОВГЦ), що містить понад 70 мас. % Al_2O_3 [1; 2].

В умовах розвитку хімічної галузі будівельних матеріалів спеціального призначення актуальною є розробка складів глиноземистих в'язучих з використанням відходів хімічних підприємств. На жаль, використання відходів не завжди може привнести в розробку технології в'язучого бажаний результат [3—5]. У зв'язку з цим було розроблено декілька порівняльних складів цементів з використанням чистої сировини і відходів хімічних підприємств, які в процесі заміщення в сировинній суміші компонентів мали різні властивості при випробуванні.

Експериментальна частина

При розробці складів глиноземистого цементу з використанням відходів хімічних підприємств застосовували такі сировин-

ні матеріали: вуглекислий кальцій технічний ГОСТ 4530—76, металургійний глинозем марки Г-00 (ГОСТ 30558—98), відходи водоочищення ПрАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот», відбракований каталізатор ПрАТ «Северодонецького об'єднання «Азот» К-905Д2 (який вміщує до 89—96,5 мас. % Al_2O_3 і 3,5—11 мас. % NiO) [6—7]. Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

Найменування матеріалу	Масова частка основних оксидів, %							
	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	R_2O	MgO	CaO	NiO	В.п.п.
Вуглекислий кальцій технічний	0,01	—	—	—	0,50	55,00	—	44,49
Металургійний глинозем	0,05	0,06	98,46	0,43	—	—	—	1,00
Відходи водоочищення	5,86	2,34	—	2,42	8,74	50,07	—	30,58
Відбракований каталізатор К-905Д2	—	—	89,00	—	—	—	11,00	—

Проведено фізико-хімічні дослідження шламу (відходи водоочищення). На рентгенограмі шламу (рис. 1.) ідентифікуються дифракційні максимуми, які відносяться до сполук CaCO_3 ($d \cdot 10^{-10} = 1,0604; 1,875; 1,912; 2,285; 3,035; 3,855$ м), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 1,804; 2,887$ м) та SiO_2 ($d \cdot 10^{-10} = 3,343$ м) [6—7].

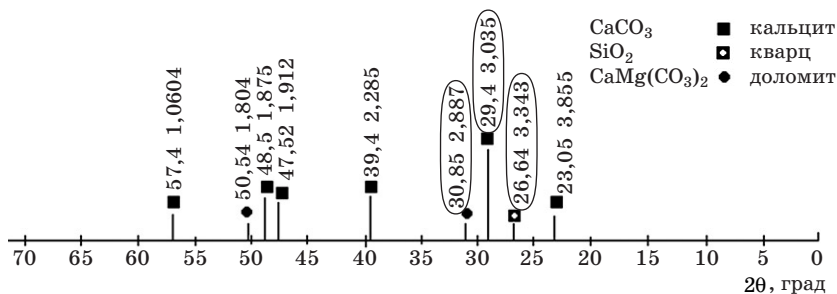


Рис. 1. Штрих-рентгенограма шламу

Проведено фізико-хімічні дослідження відбракованого каталізатору К-905Д2. На рентгенограмі каталізатору (рис. 2.) ідентифікуються дифракційні максимуми, які відносяться до сполук: α - Al_2O_3 ($d \cdot 10^{-10} = 1,965; 2,085; 2,38; 2,55; 3,479$ м), β - Al_2O_3 ($d \cdot 10^{-10} = 5,68; 11,4$ м) та NiO ($d \cdot 10^{-10} = 2,085; 2,41$ м).

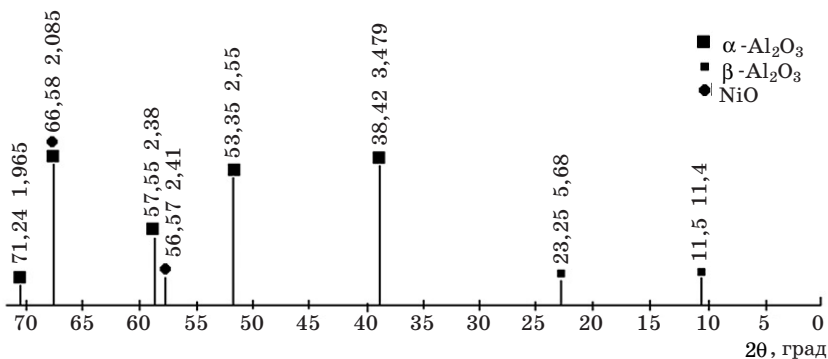


Рис. 2. Штрих-рентгенограма каталізатора

Таким чином, комплекс проведених фізико-хімічних досліджень показав, що відходи водочищення цеху ВПС ПрАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот» і відбракований каталізатор К-905Д2 можуть бути використані як вихідні компоненти при виробництві глиноземистого цементу.

Для отримання глиноземистого цементу були використані різні технологічні прийоми, такі як: розробка складів цементу на основі глинозему, шламу, відбракованого каталізатору і вуглекислого кальцію; внесення змін у хімічний склад цементу методом підбору найбільш досконалого співвідношення вихідних сировинних компонентів; вивчення процесів формування структури клінкеру і цементного каменю глиноземистого цементу; дослідження процесів, що протікають у контактній зоні цементу при гідратації і твердненні цементного каменю.

Для порівняння було синтезовано вихідний глиноземистий цемент з використанням сировинних матеріалів: вуглекислого кальцію та глинозему. Подальше коригування сировинної суміші здійснювали поетапною заміною кожного з компонентів на відходи. У кінцевому результаті було повністю замінено всі компоненти на відходи.

Сировинні суміші заданого складу подрібнювали у лабораторному шаровому млині мокрим способом у вигляді шламу до повного проходження крізь сито № 0063 (вологість суміші складала 40—50 мас. %). Отриману сировинну суміш висушували за температури 100—105 °С до повного видалення вологи, після чого брикетували зразки діаметром 50 та висотою 50 мм на гідравлічному пресі. Випал зразків здійснювали в лабораторній криптоловій печі за температури 1350—1380 °С протягом 8 год зі швидкістю підняття температури в печі 50—70 град/хв,

ізотермічна витримка при максимальній температурі — 3 год, вимір температури здійснювали за допомогою оптичного пірометра. Зразки після випалу охолоджувалися поступово (разом з піччю). Після випалу зразки розмелювали до повного проходження крізь сито № 008.

Співвідношення вихідних сировинних компонентів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати фізико-механічних випробувань

Склад	Співвідношення кальцій-і алюмінійвмісної сировини	В/Ц	Умови тверднення	Границя міцності при стиску, Н/мм ² , у віці		
				2 доби	7 діб	28 діб
1	Глинозем / вуглекислий кальцій 50/50	0,30	Повітря	50	60	62
			Вологі умови	52	60	120
			Вода	40	40	90
2	Глинозем / відходи водоочищення 50/50	0,30	Повітря	45	50	63
			Вологі умови	59	60	70
			Вода	59	63	65
3	Відбракований катализатор / вуглекислий кальцій 50/50	0,33	Повітря	51	55	55
			Вологі умови	58	62	79
			Вода	51	60	62
4	Відбракований катализатор / відходи водоочищення 50/50	0,23	Повітря	54	54	54
			Вологі умови	56	63	74
			Вода	49	53	53

Були проведені фізико-механічні випробування синтезованих цементів на зразках, що виготовленні з тіста нормальної крутості (1:0), та досліджені на міцність. Випробування відбувалися згідно з методикою малих зразків, розробленою М. І. Стрелковим [8].

Випробуваннями встановлено, що термін тужавлення для усіх зразків склав: початок 60 хв — 1 год 30 хв; кінець — 1 год 50 хв — 2 год 30 хв, тобто вони є швидкоотужавлючими.

Тверднення зразків відбувалось у комбінованих умовах упродовж 2, 7 та 28 діб, після чого були проведені випробування на міцність. Результати іспитів наведено у табл. 2.

Як видно з наведених у табл. 2 даних, усі розроблені склади цементів відносяться до гідралічних в'язучих речовин з нор-

мальним водоцементним відношенням (0,3), швидкотверднучими (границя міцності на стиск у віці 2 діб тверднення складає 19—61 МПа) та високоміцними (границя міцності на стиск у віці 28 діб твердіння — 53—120 МПа) матеріалами.

Проведено фізико-хімічні дослідження отриманих клінкерів глиноземистого цементу, результати яких наведено на рис. 3—5.

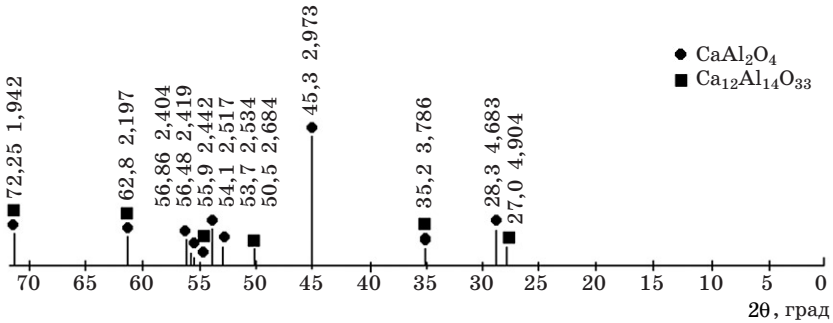


Рис. 3. Штрих-рентгенограма складу № 1

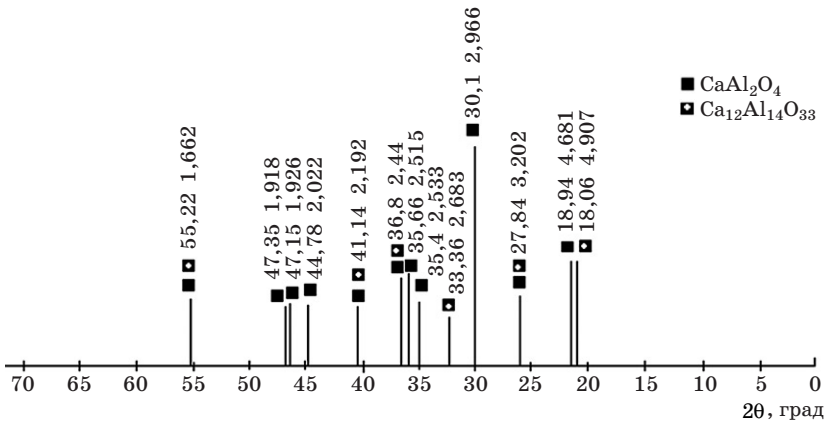


Рис. 4. Штрих-рентгенограма складу № 2

Таким чином встановлено, що основними клінкерними мінералами цементу на основі відходів є CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 2,403$; 2,534; 2,851; 2,97; 3,715; 4,049 м), CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10} = 2,021$; 2,219; 2,403; 2,438 м), а також NiAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 2,021$; 2,438; 2,851; 4,67 м) (рис. 6).

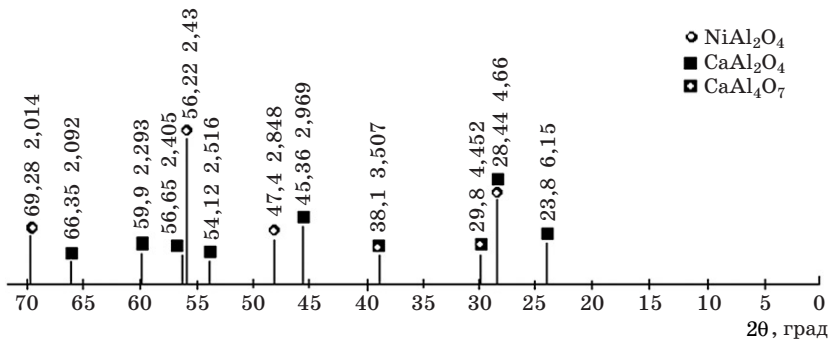


Рис. 5. Штрих-рентгенограма складу № 3

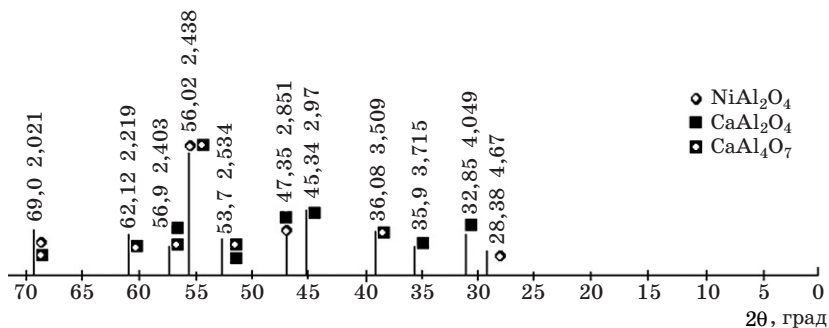


Рис. 6. Штрих-рентгенограма складу № 4

У зв'язку з тим, що цемент № 4 повністю синтезовано на основі відходів хімічного підприємства та має позитивні результати щодо фізико-механічних випробувань, можна дійти висновку, що він є раціональним складом у ресурсозберігаючій технології глиноземистого цементу.

За результатами проведених досліджень встановлено, що глиноземистий цемент, який містить 50 мас. % шламу, представлений здебільшого алюмінатами кальцію CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 і NiAl_2O_4 .

За допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу були досліджені продукти гідратації отриманого глиноземистого цементу складу № 4.

На рентгенограмі (рис. 7) гідратованого цементу у віці 7 діб тверднення чітко ідентифікуються піки, які відповідають: NiAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 1,517; 1,756; 1,966; 2,402; 2,439; 2,848; 3,713$ м); CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10} = 1,882; 1,966; 2,024; 2,179; 2,402; 2,439; 2,534; 3,506; 4,453$ м); CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 1,925; 1,966;$

2,024; 2,195; 2,402; 2,534; 2,972; 3,713 м); $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{-10} = 7,17$ м).

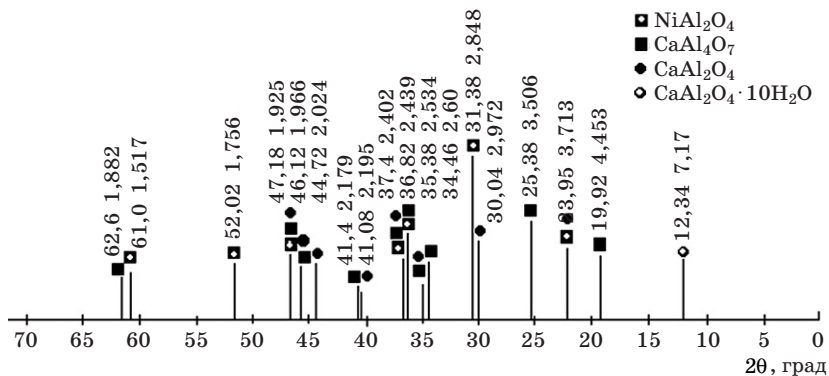


Рис. 7. Штрих-рентгенограма гідратованого цементу у віці 7 днів тверднення

На рентгенограмі (рис. 8) гідратованого цементу у віці 28 днів чітко ідентифікуються піки, які відповідають фазам: NiAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 1,751; 1,924; 2,402; 2,440; 2,846; 2,846; 3,717$ м); CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10} = 1,924; 2,196; 2,402; 2,440; 2,536; 2,60; 3,512; 4,449$ м); CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 1,924; 2,024; 2,402; 2,536; 2,974; 3,717$ м); $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d \cdot 10^{-10} = 7,17$ м).

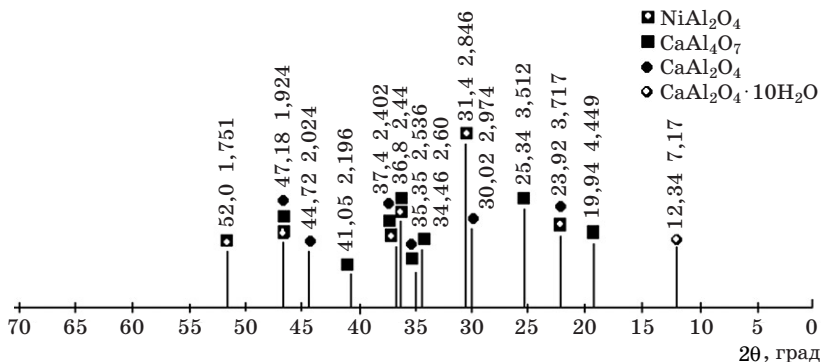


Рис. 8. Штрих-рентгенограма гідратованого цементу у віці 28 днів тверднення

Висновки

Таким чином, у результаті досліджень встановлено, що відходи ПрАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот» можна використовувати як сировинні матеріали для виробництва глиноземис-

того цементу. При порівнянні технологічних параметрів синтезу глиноземистих цементів було визначено вплив відходів, що були використані в роботі, розроблено та порівняно склади вогнетривких цементів та визначено їх фізико-механічні властивості. Встановлено, що отримані цементи відносяться до гідравлічних в'язучих матеріалів, є швидкотужавіючими, швидкотверднучими, високоміцними в'язучими матеріалами.

Бібліографічний список

1. *Бабушкин В. И.* Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с.

2. *Кузнецова Т. В.* Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. — М. : Стройиздат, 1988. — 265 с.

3. Получение материалов специального назначения на основе отходов очистки сточных вод химических производств / [А. Н. Кожанова, Г. Н. Шабанова, Е. А. Семенченко, Я. Н. Питак] // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: Междунар. науч.-техн. конф., 22—25 мая 2001 г. : сб. науч. тр. — Одесса : Астропринт, 2001. — Т. 2. — С. 67—69.

4. Фізико-хімічні дослідження клінкера цементу, отриманого з відходів водоочищення / [О. О. Семенченко, Г. М. Шабанова, З. І. Ткачова, С. З. Зеленцов] // Вестник Харьк. гос. политехн. ун-та. — Х. : ХГПУ, 2000. — Вып. 123. — С. 77—80.

5. Получение вяжущих материалов на основе отходов очистки сточных вод / Г. Н. Шабанова, Е. А. Гапонова, Н. К. Вернигора [и др.] // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии : междунар. науч.-практ. конф., 18—19 сент. 2007 г. : сб. докл. — Белгород : БГТУ, 2007. — С. 308—311.

6. *Ворожбян Р. М.* Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, О. В. Костыркин // Зб. наук. пр. Укр. держ. академії залізничного транспорту. — Х. : УкрДАЗТ, 2011. — Вып. 122. — С. 288—292.

7. *Ворожбян Р. М.* К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Р. М. Ворожбян, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ». — Х. : НТУ «ХПІ», 2011. — Вып. 27. — С. 164—173.

8. *Бутт Ю. М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов : учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М. : Высш. шк., 1973. — 504 с.

Рецензент к. т. н. Солошенко Л. М.