

В качестве сухого компонента использовались отходы деревообработки (древесная мука) и вспученный вермикулит. Характеристики материалов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Основные характеристики используемых сухих компонентов

Вид заполнителя	Форма зерна	Фракционный состав	Насыпная плотность, кг/м ³	влажность (по массе), %	Примечание
Древесная мука	-	менее 0,5 мм	160-170	8	Допускается использование смеси лиственных и хвойных пород
Вспученный вермикулит	Столбчато-чешуйчатая	фр. 2,5-1,25 мм	65-130	6	Термостоек, химически и биологически стоек

Приготовление торфопасты из торфа-сырца производилось с использованием данных полученных в ходе изучения торфов в НИИ СМ ТГАСУ [1, 2]. Установлено, что наиболее эффективным способом получения торфопасты, обладающей слабыми вяжущими свойствами, является механоактивация в водной среде при водотвердом отношении равном 2,8. Для диспергирования торфа-сырца было выбрано мелющее устройство роторного-ножевого типа, для ультратонкого помола, со средней скоростью вращения мелющего агрегата 20000 оборотов в минуту [3]. В полученную торфопасту вносился второй компонент (древесная мука и вермикулит) до достижения необходимой пластичности, после чего происходила грануляция с использованием гранулятора окатывания роторно-лопастного типа, гранулы высушивались естественных условиях. В ходе эксперимента получены гранулы, округлой формы с характеристиками представленными в таблице 3.

Таблица 3

Основные свойства гранул

Тип сухого компонента	Диаметр гранул, мм	Насыпная плотность, кг/м ³	Водопоглощение (по массе), %	Усадка, %
Древесная мука	1,0 - 1,5	88	60	41
Вспученный вермикулит	1,5 - 3,0	116	65	35

Дальнейшие исследования в области получения гранул на основе торфяных смесей направлены на изучение их основных эксплуатационных характеристик, подбор рецептур и технологических приемов производства.

Полученный гранулят на основе торфяных смесей может найти свое применение в строительстве и теплоизоляции зданий и сооружений.

Литература

1. Копаница Н.О. Исследование вяжущих свойств низинных торфов/ Н.О. Копаница, М.А. Ковалева - Томск.: Изд-во ТГАСУ. Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2012 - № 3 - С. 153-158.
2. Копаница Н.О. Особенности структур торфа как сырья для производства строительных материалов/ Н.О. Копаница, М.А. Ковалева - Томск.: Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. - № 1. - С. 119-124.
3. Макаренков Д.А. Особенности процесса гранулирования комплексных и органоминеральных удобрений в скоростных и тарельчатых грануляторах окатывания/ Д.А. Макаренков, В.И. Назаров. - М.: Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки» 2012. - №1

ВЛИЯНИЕ БИФТОРИДА АММОНИЯ НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ЦЕМЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ

Е.А. Сударев¹, Ю.Г. Козловский²

Научный руководитель профессор В.А. Лотов¹

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*
²¹ *ООО «Красноярский цемент» (ОАО «ХК «Сибирский цемент»), г. Красноярск, Россия*

В настоящее время в цементной промышленности становится актуальным использование фторидных минерализаторов [2] для интенсификации процессов обжига сырьевых смесей.

Среди всех фторидных минерализаторов, наибольшее распространение получил флюорит CaF₂, вводимый в состав сырьевой смеси в виде флюоритового шлама, получаемого при тонком, энергозатратном измельчении флюоритовой руды.

Основным недостатком использования флюорита в качестве минерализатора является то, что в руде содержание основного вещества – CaF₂, может колебаться в пределах 30–95 % [1]. При низком содержании флюорита в руде требуется вводить в состав сырьевого шлама повышенное количество флюоритового шлама,

что может привести к нарушению расчетного состава сырьевой смеси за счет дополнительного введения различных минералов и породообразующих оксидов. Кроме того, наличие в руде примесей кварца, топаза, турмалина и сфалерита, обладающих большой твердостью (5–7 по шкале Мооса), требует использования индивидуальной мельницы для приготовления флюоритового шлама и отдельных емкостей для его хранения, что приводит к усложнению процесса приготовления однородной сырьевой смеси.

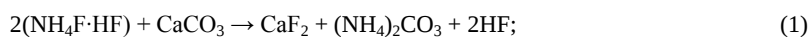
Механизм действия фторидных минерализаторов на процессы обжига цементных сырьевых смесей достаточно хорошо изучен [2], и суть его заключается в образовании различных промежуточных неустойчивых соединений, при разложении которых образуется высокоактивные оксиды кремния и кальция. Исследования, посвященные проблеме химического диспергирования частиц компонентов сырьевой смеси при использовании фторидных минерализаторов, в технической литературе не представлены.

Поэтому основной целью настоящей работы является исследование влияния фторидного минерализатора (бифторида аммония) на процесс обжига цементных сырьевых смесей.

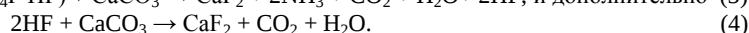
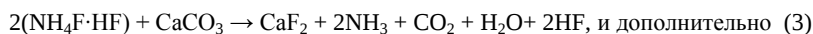
В качестве объекта исследования использовались сырьевые смеси различной дисперсности, приготовленные из сырьевых компонентов, используемых на ООО «Топкинский цемент» и ООО «Красноярский цемент».

Бифторид аммония $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ был использован в качестве минерализатора обжига цементных сырьевых смесей, который по сравнению с флюоритом CaF_2 имеет следующие преимущества:

- повышенное содержание фтора в бифториде аммония (66,67 %) по сравнению с чистым фторидом кальция (48,72%);
- постоянное содержание $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ в товарном продукте (98,0 %);
- полная растворимость в воде, что позволяет вводить его в виде водного раствора, существенно повысить точность дозирования и обеспечить высокую однородность сырьевого шлама по содержанию фтора;
- отсутствие необходимости тонкого измельчения минерализатора в отдельных шаровых мельницах и хранения фторсодержащего шлама в специальных емкостях;
- $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ является кислой солью и при ее контакте с карбонатом кальция в сырьевом шламе протекает реакция по схеме:



Суммарная реакция:



Образовавшийся по реакции (1) фтористый водород в водной среде образует фтористоводородную (плавиковую) кислоту, которая, взаимодействуя с карбонатом кальция, дополнительно образует CaF_2 по реакции (4). Кроме того, эта кислота активно взаимодействует и с алюмосиликатным компонентом сырьевой смеси.

При проведении исследований использовались грубомолотая смесь сырьевых компонентов ООО «Топкинский цемент» и сырьевая тонкодисперсная смесь ООО «Красноярский цемент».

Топкинские сырьевые смеси готовились следующим образом. После измельчения известняка в лабораторной шаровой мельнице проводился его рассев, и выделялись фракции 200–80 мкм. Глина измельчалась с корректирующими добавками до полного прохождения через сито №008, и далее в эту смесь вводился известняк с фракцией менее 80 мкм в количестве 30 % от общего количества (77,85) и 70 % известняка с размером частиц от 80 до 200 мкм. Удельная поверхность такой смеси составляла 261,3 м²/кг (ПСХ-2).

Красноярская сырьевая смесь готовилась из предварительно высушенных и измельченных сырьевых компонентов, последующей методике: известняк, глина и корректирующие добавки в необходимом количестве взвешивались на технических весах, после чего объединялись и тщательно перемешивались в лабораторной шаровой мельнице в течение 1 часа до удельной поверхности 301,5 м²/кг (по ПСХ-2) и частных остатков на сите №02 равно 2,1 % и №008 – 10,2 %.

Согласно рекомендациям, приведенных в работе [3] в приготовленные сырьевые смеси различной дисперсности вводился бифторид аммония в виде водного раствора в количестве 0,3–0,7 %, что обеспечивало содержание фтора в сырьевой смеси в пределах 0,20–0,47 %. При этом абсолютная влажность сырьевых смесей составляла 30–35 %.

После дополнительного перемешивания, смеси подсушивались до остаточной влажности 8–10 % и из них при удельном давлении прессования 0,5–1 МПа формовались цилиндрические образцы диаметром и высотой 15 мм. После сушки образцы обжигались в печах с силитовыми нагревателями по режиму: нагрев до температуры обжига – 2 часа, изотермическая выдержка – 20 мин, после чего в них определялось содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ этилово-глицератным методом. В образцах, обожженных при 1400 и 1450 °С определялся минералогический состав и исследовалась микроструктура.

Результаты исследований по содержанию $\text{CaO}_{\text{св}}$ в спеках, полученных при обжиге сырьевых смесей различной дисперсности приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что добавка $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ (0,3–0,7 %) интенсифицирует процесс усвоения CaO в зависимости от температуры обжига смесей различной дисперсности.

Содержание C_3S и C_2S в зависимости от количества введенного минерализатора $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ представлены в таблице 2.

Таблица 1

Содержание свободного оксида кальция при обжиге сырьевых смесей

№ п/п	Вид клинкера	Концентрация $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, %	Содержание свободного оксида кальция, мас. %		
			1350 °C	1400 °C	1450 °C
1	«Топкинский цемент»	-	2,0	1,50	0,70
		0,3	2,25	0,80	0,50
		0,5	1,05	0,60	0,50
		0,7	1,20	0,55	0,20
2	«Красноярский цемент»	-	2,2	1,5	1,0
		0,3	2,0	1,1	0,5
		0,5	1,5	0,8	0,9
		0,7	1,3	0,6	0,3

Таблица 2

*Фактический минералогический состав клинкеров, полученных с использованием минерализатора
 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ после обжига при температуре 1450 °C*

№ п/п	Вид клинкера	Концентрация $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, %	Минералогический состав, мас. %			КН
			C_3S	C_2S	Промежуточное вещество	
1	«Топкинский цемент»	-	63	15	22	0,93
		0,3	65	17	18	0,93
		0,5	68	20	22	0,93
		0,7	69	18	13	0,93
2	«Красноярский цемент»	-	57	20	23	0,90
		0,3	60	18	22	0,90
		0,5	65	17	18	0,90
		0,7	70	18	12	0,90

Из анализа таблицы 2 видно, что введение добавки $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ концентрацией 0,3–0,7 %, позволяет увеличить содержание основного минерала C_3S в клинкерах, полученных из грубомолотых и тонкодисперсных сырьевых смесей.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено положительное влияние минерализатора бифторида аммония на процессы клинкерообразования, протекающие с использованием сырьевых смесей различной дисперсности, включая грубомолотые смеси.

Введение добавки бифторида аммония в количестве 0,3–0,7 % позволяет интенсифицировать процесс усвоения $\text{CaO}_{\text{св.}}$ в клинкерах, полученных как на основе грубомолотых, так и тонкодисперсных сырьевых смесей.

Литература

1. Козловский Ю.Г., Лотов В.А., Сударев Е.А. Реакционная способность сырьевых смесей различной дисперсности в присутствии бифторида аммония // Цемент и его применение. – СПб., 2014. – №5. – С. 42 – 46.
2. Пьячев В.А., Капустин Ф.Л. Производство и свойства клинкерных цементов. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. – 321 с.
3. Пат. 2509063 Россия МПК C04B 7/42. Способ получения портландцемента. Лотов В.А., Козловский Ю.Г. Заявлено. 20.07.2012; Оpubл. 10.03. 2014, Бюл.№7. – 9 с.: ил.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТВЕРДЕНИИ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

А.В. Сухушина

Научный руководитель доцент Н.А. Митина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Классическое магнезиальное вяжущее представляет собой каустический магнезиальный порошок, затворяемый растворами солей магния. Оно обладает многими полезными и уникальными свойствами, но главным его минусом является низкая водостойкость, которая ограничивает использование магнезиальных вяжущих и материалов на их основе. Низкая водостойкость изделий на основе магнезиального вяжущего связана с образованием водорастворимых кристаллогидратов - тригидроксихлорида ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) или тригидроксисульфата ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) магния, которые возникают при использовании в качестве жидкости затворения растворов соответствующих солей магния. Следовательно, основополагающую роль в композиции магнезиального вяжущего играет жидкость затворения.

В ходе предварительных исследований в качестве жидкости затворения был выбран раствор бикарбоната магния[1].