

ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 666.763.42

*М.И. Кузьменков, Г.Н. Некрасова***ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДОЛОМИТОВОГО КЛИНКЕРА**

Доломитовые огнеупоры привлекают все большее внимание из-за широкой распространенности доломита и хорошей устойчивости к высокой температуре и агрессивным расплавам. Однако этим изделиям присущ недостаток, обусловленный наличием в обожженном доломите свободного оксида кальция, который, гидратируясь на воздухе, вызывает его разложение. Эта проблема может быть решена путем химического связывания CaO в тугоплавкие силикаты кальция.

Поисковые работы по созданию огнеупорного материала на основе доломита с улучшенными физико-механическими свойствами, позволяющими использовать его при высоких рабочих температурах, в РБ впервые были начаты в БГТУ (г. Минск) и продолжаются в Мозырском госпедуниверситете. В основу выбранного направления было положено химическое связывание свободного CaO, образующегося в процессе обжига доломита, в двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Влияние кремнеземсодержащих компонентов на связывание свободного оксида кальция хорошо известно [1 - 3], причем в большинстве случаев процесс направлен на получение трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) или реже β -модификации двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$). Однако C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ – гидравлически активны, поэтому всегда существует возможность образования гидроксида кальция при увлажнении доломитового клинкера. Кроме того, готовое изделие может разрушиться вследствие инверсии двухкальциевого силиката – перехода β -формы в γ -форму, сопровождающегося увеличением объема.

Поэтому целесообразным было получение стабилизированного доломитового клинкера, в котором свободный оксид кальция связан в гидравлически неактивный двухкальциевый силикат γ -модификации ($\gamma\text{-C}_2\text{S}$).

Следует отметить, что при переходе β -формы в γ -форму наблюдается значительное увеличение дисперсности образующихся частиц клинкера, на основе которых можно получить своего рода наносистему огнеупорных порошков. Такие системы являются "гидродинамическими пластификаторами, существенно уменьшающими размер пор в изделиях и позволяющими получать высокоплотные изделия при формовании, что повышает шлакоустойчивость огнеупоров" [4, 35].

Целью настоящей работы является разработка состава шихты для получения доломитового клинкера и исследование влияния технологических параметров на его стабильность.

Объектом исследования явился доломит, соответствующий требованиям ОСТ 1484-82 "Доломит сырой металлургический", месторождения "Гралево" Витебской области и аморфный кремнезем ГОСТ 9428-73. Химический состав исходных материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав доломита

Материал	Содержание, мас. %						
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	ППП
доломит	29,86	20,73	3,89	0,74	1,08	0,21	43,49
аморфный кремнезем	-	-	96,99	-	0,005	-	3,0

Основным фактором, определяющим свойства стабилизированного доломитового клинкера и изделий на его основе, является химический состав сырьевой смеси. Содержание CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ и SiO₂ подбирали исходя из коэффициента насыщения (Кн) по Кинду [5]:

при $Al_2O_3 / Fe_2O_3 < 0,64$

$$K_n = (CaO - 0,7Fe_2O_3 - 1,1Al_2O_3);$$

при $Al_2O_3 / Fe_2O_3 > 0,64$

$$K_n = (CaO - 0,35Fe_2O_3 - 1,65Al_2O_3).$$

При $K_n > 1$ увеличивается содержание свободной извести в обожженном доломите. Если $K_n = 1$ – известь с кремнеземом образует трехкальциевый силикат. Уменьшение K_n от 1 до 0,67 приводит к снижению содержания трехкальцевого силиката и увеличению количества двухкальцевого силиката. При полном прохождении реакции и $K_n = 0,67$ вся известь переходит в двухкальциевый силикат. Дальнейшее снижение $K_n < 0,67$ приводит к тому, что оксида кальция становится недостаточно для связывания глинозема в алюминат кальция (CaO·Al₂O₃), и начинается быстрое образование легкоплавких смешанных двойных силикатов кальция и магния, полностью переходящих в расплав.

Поскольку необходимо, чтобы вся известь перешла в двухкальциевый силикат, то в данной работе K_n варьировалось в пределах 0,70 - 0,65, а аморфный кремнезем вводился в таком количестве, чтобы отношение CaO / SiO₂ составляло 1,85 - 2,20.

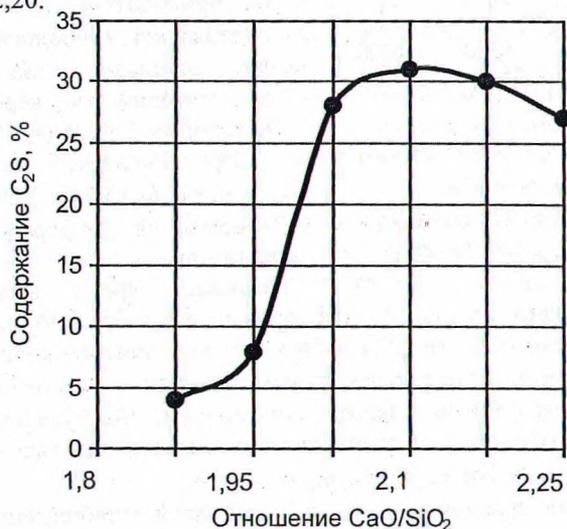


Рис.1. Зависимость содержания γ -C₂S от отношения CaO/SiO₂

Рентгенофазовый анализ смесей, обожженных при температуре 1500°C, показал, что при $CaO / SiO_2 < 1,9$ в доломитовом клинкере присутствуют легкоплавкие фазы и, в частности, мервенит и монтчеллит. При повышении отношения CaO / SiO₂ до

2,20 вышеуказанные фазы отсутствуют, и по данным рентгенофазового анализа доломитовый клинкер состоит из C_2S и периклаза.

Как видно из рис. 1, максимальное количество $\gamma-C_2S$ присутствует в доломитовом клинкере при $CaO / SiO_2 = 2,1$.

Исследования фазовых равновесий показали наличие трех стабильных форм двухкальциевого силиката: α -, β - и γ -модификации. В доломитовом клинкере C_2S находится главным образом в β - и γ -формах. В работе [6] установлено, что при охлаждении клинкера от $1420 \pm 10^\circ C$ происходит полное превращение β -модификации в γ -модификацию. Вместе с тем, охлаждение от меньших температур приводит к появлению при комнатной температуре β - и γ -форм двухкальциевого силиката.

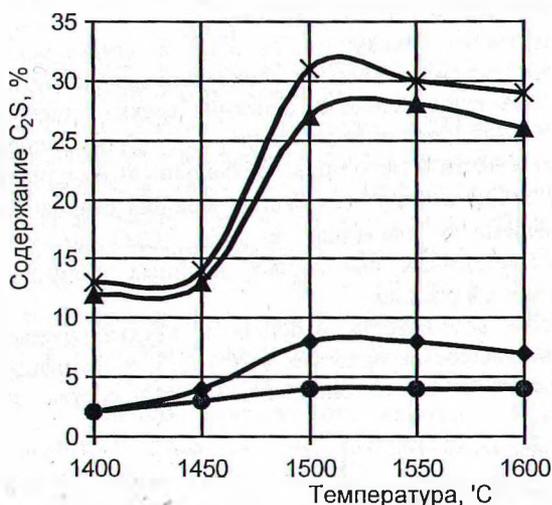


Рис. 2. Зависимость содержания $\gamma-C_2S$ от температуры обжига.

1 - $CaO/SiO_2 = 1,85$; 2 - $CaO/SiO_2 = 1,95$;
3 - $CaO/SiO_2 = 2,0$; 4 - $CaO/SiO_2 = 2,1$.

при термообработке. Как видно из рис. 3, эти данные подтверждаются. При увеличении времени выдержки от 0,5 ч до 1,5 ч наблюдается увеличение количества γ -модификации C_2S в продукте, затем с течением времени его содержание практически не изменяется. Этот факт объясняется, видимо, тем, что с увеличением времени выдержки наблюдается рост кристаллов двухкальциевого силиката, что в свою очередь вызывает инверсию β -формы в $\gamma-C_2S$.

Однако, несмотря на все предпринятые нами попытки стабилизации γ -модификации двухкальциевого силиката, наряду с ним образуется и значительное количество β -модификации.

На основании вышеизложенного, исследовали клинкер, полученный обжигом в интервале температур $1400 - 1600^\circ C$ смеси, содержащей доломит и кремнеземистый компонент при различном отношении CaO / SiO_2 (рис. 2). Максимальный выход $\gamma-C_2S$ наблюдается при температуре обжига смеси $1500 - 1550^\circ C$. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, поскольку не приводит к повышению содержания γ -модификации двухкальциевого силиката в доломитовом клинкере, а в некоторых случаях его содержание падает.

Согласно [5], на инверсию β -формы в γ -форму C_2S значительное влияние оказывает время выдержки

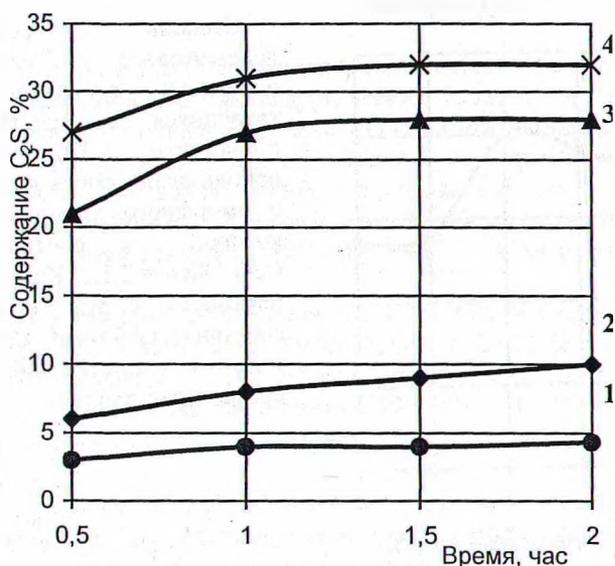


Рис. 3. Зависимость содержания γ - C_2S от времени обжига.

1 – $CaO/SiO_2=1,85$; 2 – $CaO/SiO_2=1,95$;
3 – $CaO/SiO_2=2,0$; 4 – $CaO/SiO_2=2,1$.

Из литературных источников известно использование F-иона для стабилизации γ -модификации C_2S [7]. При этом отмечается, что в присутствии некоторых фторидов значительно ускоряется процесс и снижается температура диссоциации карбоната кальция. Есть сведения, указывающие на разрыхление доломита при спекании с добавкой фтористого кальция. Поэтому в данной работе изучено влияние небольших добавок фторида алюминия на характер диссоциации и спекание сырьевой смеси, а также на стабилизацию γ - C_2S .

Результаты дифференциально-термического анализа показали, что процесс термического распада доломита при добавке 1-5 % AlF_3 значительно ускоряется. Так, минимум первого эндотермического эффекта, связанного с термической диссоциацией $MgCO_3$, смещается в область более низких температур на 80-90°C. Влияние фторидной добавки на температуру второй стадии диссоциации доломита (образование CaO) проявляется в меньшей степени и составляет 20-30°C.

Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что в доломитовом клинкере, обожженном при температуре 800°C, фазовый состав представлен MgO , $CaCO_3$, $3CaO \cdot 5Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и CaF_2 . При дальнейшем увеличении температуры до 940°C начинается образование двухкальциевого силиката.

Содержание γ - C_2S в обожженном доломитовом клинкере также изменялось в зависимости от количества AlF_3 (рис.4).

Так, при добавке фторида алюминия к сырьевой смеси в количестве 1,0 - 3,5 % в доломитовом клинкере увеличивается содержание γ -формы C_2S и составляет 41 %, что на 11 % выше, чем в клинкере, шихта которого не содержала фторида алюминия.

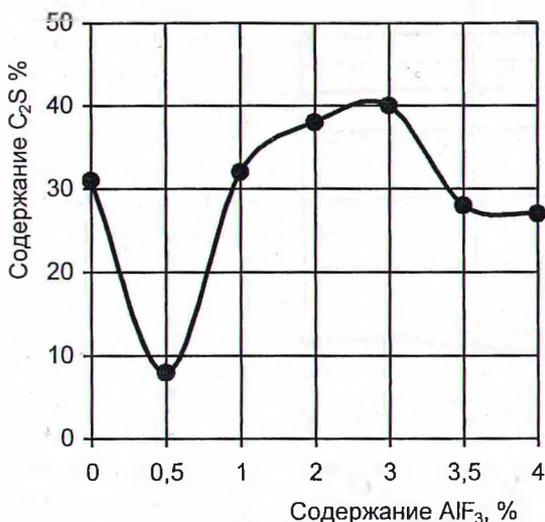


Рис. 4. Зависимость содержания γ - C_2S от количества AlF_3

Степень спекания доломитового клинкера оценивали по величинам кажущихся плотностей и пористости. При этом использовали смесь доломита и аморфного кремнезема, в которой соотношение $CaO / SiO_2 = 2,1$. Кажущаяся плотность сырых образцов составила $1,88 \text{ г/см}^3$. Составы масс и свойства образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы масс и свойства образцов на основе доломитового клинкера после обжига при 1500°C

Содержание AlF_3 , %	Кажущаяся плотность, г/см^3	Кажущаяся пористость, %	Прочность, МПа
0,00	2,96	44	17,5
0,50	3,44	12	30
1,00	Рассыпается		
2,00	Рассыпается		
3,00	Рассыпается		
4,00	Стекло		

Как видно из таблицы, введение фторида алюминия в малых количествах (до 0,5 %) несколько облегчает спекание доломита. Повышение его содержания до 3,5 % вызывает рассыпание образцов. Значительное количество — свыше 4 % — способствует стеклообразованию.

Таким образом, стабилизированный доломитовый клинкер, в котором свободный оксид кальция связан преимущественно в γ -модификацию C_2S , можно получить при обжиге смеси доломита, кремнезесодержащего компонента и добавки AlF_3 (до 1%), причем соотношение $CaO / SiO_2 = 2,1$, температура обжига 1550°C , а время выдержки при максимальной температуре составляет 1 час. Кроме того, в качестве компонента, содержащего обе добавки (SiO_2 и AlF_3), целесообразным представляется использование кремнегеля — отхода производства фторида алюминия.

Результаты проведенного исследования были использованы для разработки технологического процесса получения огнеупорного бетона на основе доломитового клинкера, который может применяться при высоких рабочих температурах.

Літэратура

1. Антонов Г.И., Недосвитый В.П., Семененко О.М., Кулик А.С., Прокудин В.Ю. Использование металлургических шлаков в технологии доломитовых огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 12. – С. 16-20
2. Некрасова Г.Н., Щур С.Н. Влияние вида кремнеземсодержащего компонента на скорость связывания свободного оксида кальция в доломитовом клинкере // Актуальные проблемы природонаучных, технических и гуманитарных наук: Зб. наук. работ аспиранта / Пад рэд. В.В. Валетава. — Мазыр: МазДПІ ім. Н.К. Крупскай, 1998. С. 51-53
3. Патент 2340919 Франция, Кл. С 04 В 35/06 Способ получения доломитового огнеупора – №58-8191; Заявл. 09.05.77; Опубл. 26.11.78.
4. Хорошавин Л.Б., Перепелицын В.А. Нанотехнологии огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 12. С. 31-35
5. Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В. Основные огнеупоры. – М.: Metallurgia, 1974. – 367 с.
6. Несповитая Г.П. Исследование условий стабилизации и дестабилизации неустойчивых при обычной температуре форм $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и их влияние на гидравлическую активность получаемых продуктов: Автореф. дисс. канд. техн. наук.:05.17.11 / МХТИ им. Д.И. Менделеева. – Москва. – 1976. – 16 с.
7. Технологические и методологические исследования огнеупоров. – М.: Metallurgia, 1988. – 190 с.

Summary

The article is devoted to the results of the investigational process of the stabilized dolomite clinker receiving. The influence of the chemical composition of the raw material mixture, temperatures, roast time and additions of the stabilization of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ γ -modification is studied.

On the results of the performed investigation the technological process of fire-concrete getting on basis of dolomite clinker that may be applied at high working temperatures, is worked out.

Поступила в редакцию 30.09.02.