Марія Карпець, Семен Лісняк

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ВАПНЯКУ, МЕРГЕЛЮ ТА ОГАРКУ

Вступ

Магнітний цемент – термін, який вперше запропонований Прикарпатським університетом, є феромагнітним напівпровідником. Феромагнітні покриття необхідні для захисту від радіолокаційного випромінювання.

Мета роботи полягала в можливості одержання магнітного цементу з використанням сировини цементного клінкеру, тому що дана сировина найбільше підходить для виготовлення нових магнітних будівельних матеріалів. Магнітний цемент є необхідним будівельним та стратегічним матеріалом для захисту від радіоактивного та радіолокаційного випромінювання.

Для виробництва цементу можуть використовуватись як природна сировина, так і промислові продукти. Вихідними матеріалами, які містять основні складові цементу, є: оксид кальцію, кремнезем, глинозем і оксид заліза. Ці компоненти рідко містяться в необхідному співвідношенні в якому-небудь виді сировини. Тому часто доводиться підбирати сировинну суміш у розрахунку на складову багату вапняком і складову, в якої його не вистачає, але яка містить кремнезем, глинозем і оксид заліза (глинистий компонент). Двома основними компонентами сировинної маси, як правило, служить вапняк і глина або вапняк і мергель.

Карбонатні породи. Вміст карбонатної компоненти в цементному клінкері становить 76-80%. Тому хімічні і фізичні властивості цього компоненту чинять вирішальний вплив на вибір технології виробництва цементу.

Вапняк. Карбонат кальцію $CaCO_3$ широко поширений у природі. Для виробництва портландцементу придатний $CaCO_3$ всіх геологічних формацій. Вапняк має в основному дрібнозернисту кристалічну структуру. Найбільш чистий вапняк є білим.

Огарок є основним джерелом Fe_2O_3. Він є промисловим відходом сірчанокислотного виробництва.

Мергель. Вапняк із домішками кремнезему і глинистих порід, а також з оксидами заліза називають мергелем. Мергелі являють собою перехідну ступінь до глин. Завдяки широкому поширенню мергелі часто служать сировиною для виробництва цементу. У геологічному відношенні мергелі відносяться до осадових порід, які утворюються при одночасному осадженні карбонату кальцію і глинистих речовин. Твердість мергелю нижча ніж у вапняку: чим більше глинистих речовин міститься в мергелі, тим нижча його твердість. Колір мергелю залежить від глинистих сполук і змінюється від жовтого до сіро-

чорного. Мергелі являються прекрасною сировиною для виробництва цементу, так як являють собою однорідну суміш карбонатних і глинистих складових.

Коректуючі добавки вводять у цементну сировину в тому випадку, коли її хімічний склад не відповідає встановленим нормам. Так, наприклад, для підвищення вмісту кремнезему в якості добавки або коректуючого матеріалу використовують пісок, глину з високим вмістом кремнезему, трепел і т.д. При недостачі оксиду заліза в якості коректуючого матеріалу використовують колчеданні огарки, залізну руду [2].

Експериментальна частина

Зразки отримуються керамічним способом, який включає такі основні стадії:

- зважування компонентів в кількостях, що відповідає стехіометрії;
- змішування та розтирання для одержання більш однорідної суміші;
- спікання для одержання оксиду;
- охолодження.

Усі реактиви х. ч. Після зважування на електронних терезах із точність до 0,001 г суміш кількісно переноситься в ступку, де ретельно перетирається протягом 30 – 40 хв. до однорідної маси. Розтерта суміш оксидів переноситься у прожарений до постійної маси човник і поміщається в трубчату піч. Всі досліди проводяться за даною методикою.

На цементних виробництвах використовують: вапняк, мергель, огарок (залізовмісний компонент, в якому в значній кількості міститься Fe_2O_3). Таким чином джерело для феритів - Fe_2O_3, CaO, є на цементному виробництві, потрібно додати тільки ZnO.

Для розробки технології одержання магнітного цементу використовують дані табл.1.

ВПП – це, як правило, CO_2 , тому що вапняк і мергель не містять CaO, а містять $CaCO_3$. Як видно з цієї таблиці сировинні матеріали мають незначні домішки. Мергель і вапняк є основним джерелом CaO, який входить у процесі технології в цементний клінкер, а в огарку значний вміст Fe_2O_3

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів у % (по масі)

Сировина	ВПП	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Σ вміст домішок
Вапняк	43,03	1,23	0,412	0,210	54,5	0,340	0,06	99,8
Мергель	32,78	18,73	5,09	1,62	40,17	0,70	0.68	99,77
Огарок	5,87	12,70	3,33	68,10	1,18	0,42	5.02	96,62+ 3,15= 99,77

Спочатку проводиться прожарювання огарку з вапняком та огарку з мергелем протягом 4 год. при температурі 1200^{0}С. Для цього береться 1 моль CaO на 1 моль Fe_2O_3. Одержані порошки виявилися не магнітними.

ВПП використовується для розрахунку теоретичного виходу. Для цього масу наважки вапняку, мергелю чи огарку множимо на відповідний ВПП і ділимо на 100. Дані досліду занесені у таблицю 2.

Таблиця 2

Втрата маси одержана при прожарюванні сировини до 1200^{0}С

Зразок	Маса до прожар., г	Маса після прожар., г	Теор. втрата маси., г	Практ. втрата маси., г
Вапняк + огарок	10,365	10,056	0,29	0,31
Мергель + огарок	10,634	10,458	0,1787	0,176

Таким чином на цементному заводі Fe_2O_3 і CaO, при їх взаємному прожарюванні, не дають магнітного цементу. Отже, потрібно додати якусь речовину, яка б надала магнітних властивостей.

В якості домішки до цементного клінкеру додається ZnO [4].

Розрахунок проводиться на вапняк, ZnO і огарок та мергель, ZnO і огарок.

$$0{,}5CaCO_3+0{,}5ZnO+Fe_2O_3 \rightarrow Ca_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4 \qquad (1)$$

Температура змінюється в такому інтервалі: 0,5 год. 600^{0}С; 0,5 год. 700^{0}С; 0,5год. 800^{0}С; 0,5 год. 1000^{0}С; 2 год. 1200^{0}С.

Одержані у досліді зразки є сильно магнітними, отже, це добрі результати, але вимагають високої температури. Якщо б вдалося знизити температуру процесу, то можна було б зекономити теплоенергію. Експеримент проводиться при температурі до 900^{0}С.

Таблиця 3

Залежність магнітних властивостей від температури

Зразок	t^{0}С	Маса до прожарювання	Маса після прожар.	Втрата маси	Магніти. власт.
$Ca_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ вапняк	900	12,056	11,519	0,537	-
$Ca_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ мергель	900	13,178	12,633	0,545	-
$Ca_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ вапняк	1100	12,071	11,640	0,431	±
$Ca_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ мергель	1100	13,107	12,620	0,487	±
$Ca_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ вапняк	1200	12,056	11,519	0,437	+
$Ca_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ мергель	1200	13,178	12,633	0,545	+

де: - немагнітний; ± слабомагнітний; + сильно магнітний

Склад сумішей такий як у попередньому досліді. Але в даному випадку порошки виявились дуже слабомагнітними. Отже, можна вважати, що реакція при 900^{0}С починає тільки відбуватися, але цієї температури не достатньо для повної взаємодії компонентів. Збільшивши температуру до 1100^{0}С не вдалося значно змінити магнітні властивості (табл. 3).

На далі проводиться прожарювання при температурі 1200^0 С, а склад фериту буде: $Ca_{0,7.5}Zn_{0,25}Fe_2O_4$, тобто зменшується вміст ZnO і збільшується CaO. Спікання дало зразки з магнітними властивостями, а зразок з мергелю дуже твердий.

Вимірявши магнітні властивості зразків одержаних при температурі 1200^{0}С, можна скласти наступні порівняння:

Таблиця 4

Порівняння магнітної здатності зразків

Зразок	дуже сильний	сильний	середній	слабий
$Ca_{0.5}Zn_{05}Fe_2O_4$ вапняк			+	
$Ca_{0.5}Zn_{05}Fe_2O_4$ мергель	+			
$Ca_{0,7.5}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ вапняк				+
$Ca_{0,7.5}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ мергель		+		

Результати та обговорення

У даній роботі розглянуто найактуальнішу проблему людства - одержання нових магнітних матеріалів. Для цього розроблено спеціальний магнітний цемент, який є великою перспективою на майбутнє. Спочатку проводилася серія дослідів із сировини ВАТ "Івано-Франківськцемент". Прожарювалися зразки при 1200°С вапняк із огарком, мергель із огарком. Вони виявилися не магнітоактивними.

На другому етапі до цементного клінкеру додався ZnO і змінювався склад сировинної суміші $Ca_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ та $Ca_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$. Також проводився ряд дослідів при температурах 1200°С, 1100°С, 900°С.

Встановлено, що для одержання магнітного цементу необхідна висока температура 1200°С, 1100°С не достатньо для повної взаємодії компонентів. Вдалося зменшити кількість ZnO, порошок складу $Ca_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ із мергелю дав досить сильні магнітні властивості, хоч він не значно поступається сильнішому $Ca_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ із мергелю, але сильніший за порошок із вапняку. Ці дані вдалося одержати при одночасному вимірюванні намагнічуваності методом "маятника".

Висновки

Досліджено можливість одержання магнітного клінкеру з використанням цементної сировини: вапняку, мергелю та огарку. Встановлено, що

твердофазний процес відбувається в температурному інтервалі 1000 ÷ 1200^{0}C. Одержано сильно-магнітний матеріал на основі мергелю з додаванням 0,25 - 0,50 моля оксиду цинку.

1. Алексеев Б.В. Технология производства цемента. - М.: Высш. шк., 1980. - 17 с.
2. Дуда В.Д. Цемент. - М.:Стройиздат, 1981. - С. 5.
3. Колоковников В.С., Осокиня Т.А. Производство цемента. - М.: Высш. шк., 1974. – 48 с.
4. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. - Л.: Энергия, 1968. - С. 148.

Karpets M., Lisnyak S. Research of obtainment of magnetic materials with the use of limestone, marl and cinder (raw material of cement clinker). – Getting of magnetic materials using cement raw – limestone, marl and ogarok was investigated. It was shown that solid phases process carrying out under the temperatures 1000 - 1200 degrees. Ihmaterial from marl, ogarok with adding 0.25 - 0.50 mol ZnO the temperature under 1200 degrees has strong magnetic properties. It is said, that for the receipt of such cement the high temperature of 1200 deg. is necessary attempt to lower a temperature on 100 deg., did not give the expected result. Tabl. 4, Litr. 4.