

DOI: 10.12737/22436

Мирошникова Ю.В., магистрант,
Мирошникова О.В., магистрант,
Класен В.К., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕННЫХ В СЫРЬЕВОЙ ШЛАМ УГЛЕОТХОДОВ НА КАЧЕСТВО ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

mirosh27@mail.ru

В статье рассматривается рациональный способ использования углеотходов при производстве цемента по мокрому способу. Выгорающие добавки целесообразно вводить при помоле сырьевого шлама, так как при этом улучшаются следующие показатели: повышаются производительность сырьевых и цементных мельниц и качество клинкера, снижаются влажность шлама и расход технологического топлива.

Ключевые слова: клинкер, выгорающая добавка, экономия топлива, качество.

Введение. Ранее было установлено, что согласно теплотехническим расчетам максимальное количество вводимого горючего вещества с углеотходами в сырьевой шлам при мокром способе производства цемента может составить не более 3 % [1, 2]. Это позволяет обеспечить экономии около 25% основного технологического топлива, а также уменьшить расход электроэнергии на помол сырья и цемента и снизить влажность шлама [3–13]. Кроме того, при этом наблюдается повышение качества клинкера.

Вследствие этого, целью данной работы является выявление причин увеличения активности клинкера при введении углеотходов в исходную сырьевую смесь.

Характеристика исходных материалов. В качестве исходных материалов применялись высушенный шлам и сырьевые компоненты Осколцемент и углеотходы шахты «Обуховская». Химические составы компонентов, смесей и клинкера приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав сырьевых компонентов, смесей и клинкера

Компонент	Содержание оксидов, %						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП		
Шлам Осколцемент	42,88	13,89	3,67	2,65	35,58		
Углеотходы	2,45	21,16	9,07	3,44	60,4		
Сырьевая смесь	33,29	9,85	3,88	2,77	49,74		
Соотношение компонентов и характеристика клинкера, %							
Смеси	ГВ	Мел	Огарки	Зола	Смесь	Сумма	
№1	0	0	0	0	100	100	
№2	0,5	1,30	0,03	0,83	97,83	100	
№3	1,5	3,90	0,10	2,5	93,50	100	
№4	3	7,79	0,21	5	87,00	100	
Клинкер	КН	N	P	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
	0,92	1,39	2,11	64	14	8	13

На основе этих компонентов были рассчитаны и приготовлены сырьевые смеси № 2, 3 и 4 с добавлением 0,5 %; 1,5 % и 3 % углеотходов в пересчете на горючее вещество (ГВ) и контрольная сырьевая смесь №1 без углеотходов. Из-за большой зольности углеотходов производилась корректировка сырьевых смесей. Минералогический состав клинкера, при различном количестве введенных в сырьевую смесь угле-

отходов, по данным рентгенофазового анализа также практически не отличается (рис. 1).

Зависимость гидравлической активности клинкера от горючей добавки в сырье. Для определения прочностных характеристик цемента сырьевые смеси обжигались при температуре 1400 °С с выдержкой 40 минут. Полученный клинкер измельчался с добавлением 5 % гипса до удельной поверхности 380±10 м²/кг.

Прочность на сжатие определялась в малых образцах, размером 1,41×1,41×1,41 см, приготовленных из цементного теста без песка при водоцементном отношении, равном 0,28.

На рис. 2 приведена зависимость активности клинкеров в 1-е, 2-е, 7-е и 28-е сутки твердения от содержания горючего вещества в исходной сырьевой смеси. Приведенные данные свидетельствуют, что, несмотря на практически одинаковый химический и фазовый состав, клинкер, полученный из сырьевой смеси с добавкой горючего вещества, обладает повышенной активностью во все сроки твердения. Причем, особенно большая разница наблюдается в первые сутки твердения, где гидратационная прочность клинкера, полученного из сырья с ГВ, превосходит рядовой на 66 и 141 %. Через 28 суток твердения эта разница составляет всего 8 и 17 %. Эти данные свидетельствуют, что залог высокой прочности цементного камня закладывается в начальные сроки твердения.

Влияние выгорающей добавки в сырье на гидратацию цемента. Для того чтобы рассмотреть возможные причины изменения активности клинкера в зависимости от содержания горючего вещества в исходной смеси, были проведены рентгенофазовый (РФА) и комплексный

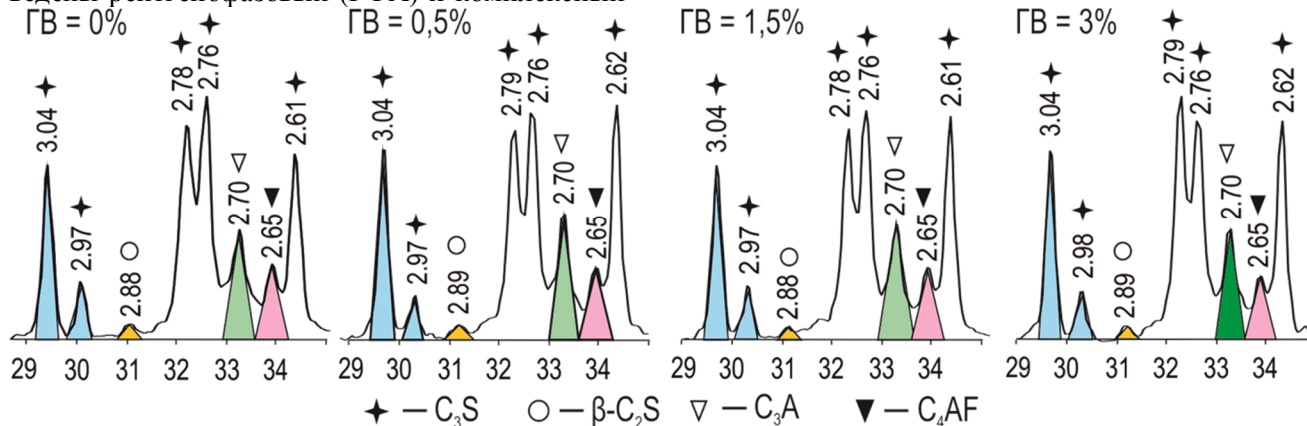


Рис. 1. Фазовый состав клинкера при различном содержании углеотходов в сырье

Согласно рентгенограммам можно заключить, что в процессе гидратации достаточно наглядно проявляются такие новые фазы как портландит – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, эттрингит – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и гидросиликаты – $(\text{C}_n\text{S}_m\text{H}_p)$, преимущественно тоберморитового состава. Причем, по результатам РФА гидратированных в 2-е и 28-м суток цементов не замечена существенная разница как в составе новых гидратных фаз, так и степени гидратации. Термограммы продуктов гидратации цемента имеют определенные отличительные признаки (рис. 4). Так, на термограммах твердевшего в течение 1 и 2 суток цемента проявляются существенные различия в области 700...1000 °С для

термический (КТА) анализы гидратированных цементов в различные сроки твердения (рис. 3, 4).

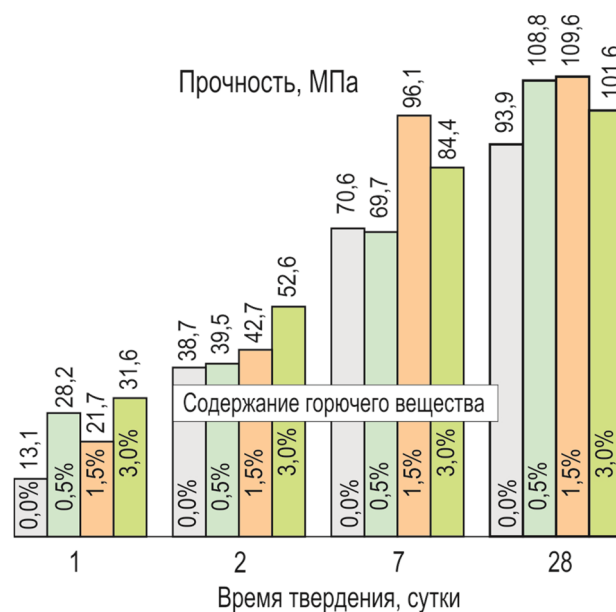


Рис. 2. Изменение активности клинкера от содержания углеотходов в смеси

клинкера, полученного из сырья с максимальной добавкой горючего вещества (3 %) и имеющие в эти сроки максимальную активность. Причем, при значительных отличиях кривых ДТА, практически по данным кривых TG в этой области не наблюдается разница в изменении массы вещества. Следовательно, эти явления связаны с изменением структуры цементного камня и вероятнее всего вызваны с перекристаллизацией цементной системы, в том числе с участием с коллоидной фазы. Ранее в работах [1, 3–6] было установлено, что прочность цементного камня может определяться формированием структуры системы на начальной стадии твердения.

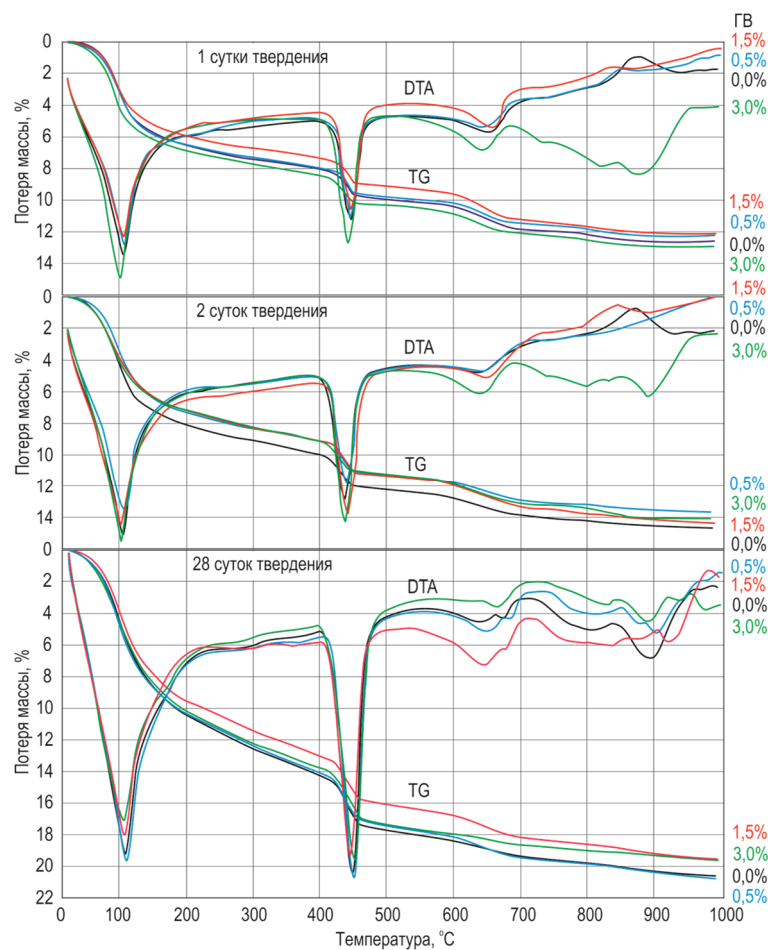
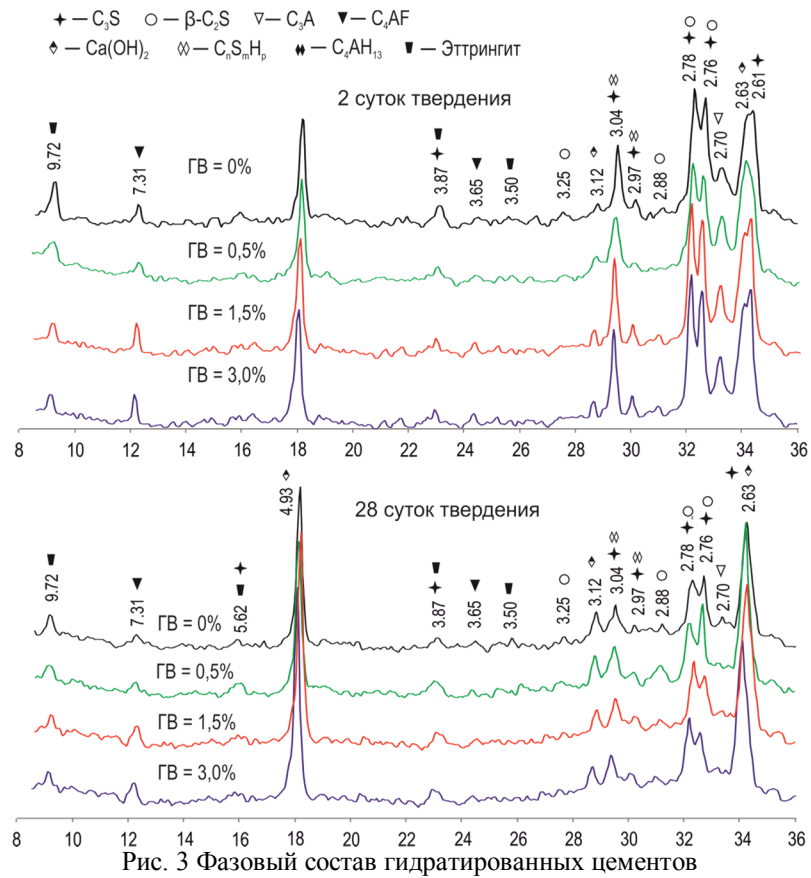


Рис. 4. Степень гидратации цемента по данным КТА в различные сроки твердения в зависимости от содержания горючих веществ в сырьевой смеси

Эти предположения согласуются с процессами гидратации в 1-е сутки твердения, которые свидетельствуют, что более высокая прочность цементного камня совпадает с более интенсивной гидратацией на начальном этапе твердения (рис. 5).

Причину приведенного процесса можно объяснить микроструктурой клинкера (рис. 6). При введении в сырьевую смесь горючего вещества, которое при высокой температуре способно выгорать и, тем самым, создавать в обжигаемой системе неравномерное температурное поле и, следовательно, обеспечивать формирование отдельных клинкерных фаз с различными свойствами, как по активности к процессу гидратации, так и по размерам кристаллов. Естественно, это должно приводить к созданию различной

структуры цементного камня и, как следствие, к различной его прочности.

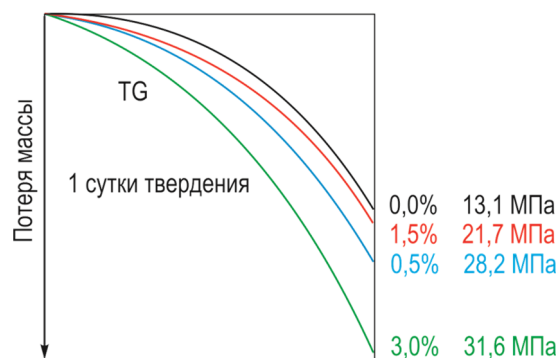


Рис. 5 Фрагмент начального участка кривых TG при различном содержании ГВ в сырьевой смеси

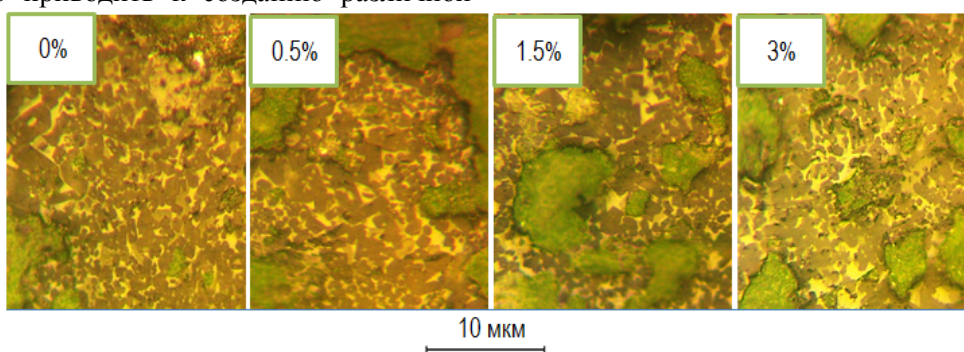


Рис. 6. Зависимость микроструктуры клинкера от содержания в сырьевой смеси горючего вещества

Выводы:

1. Горючая составляющая углеотходов в исходной сырьевой смеси помимо экономии основного технологического топлива при мокром способе производства цемента обеспечивает дополнительно снижение влажности шлама, повышение производительности сырьевых и цементных мельниц и активности клинкера.

2. Причиной повышенной активности клинкера является формирование клинкерных фаз с различными свойствами вследствие переменного температурного поля в системе из-за локального выгорания углеотходов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента. Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 126 с.

2. Мирошникова Ю.В., Мирошникова О.В. Углеотходы, как альтернативное топливо при производстве цемента / Образование, наука, производство: сб. материалов конф. VII Международный молодежный форум // БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. С. 115–120.

3. Пьячев В.А. Углеотходы – ценное сырье для производства цемента // Изв. вузов. Горный журнал. 1998. №3-4. С.64–74.

4. Лугинина И.Г., Ибатулина Л.Х., Мошкин О.Д., Сугралинов М.С. Применение отходов угледобычи для производства цемента // Цемент. 1983. №1. С. 6.

5. Шубин В.И. Применение техногенных материалов, в том числе и горючих отходов при производстве цемента // Цемент Информ. 2014. №1. С. 3–8.

6. Мандрикова О.С., Борисов И.Н. Применение топливосодержащих отходов в производстве цемента // Цемент Информ. 2014. №1. С. 9–11.

7. Кузнецова Т.В., Тандилова К.Б., Кавсадце Ц.Э. Отходы углеобогащения в производстве цемента // Цемент. 1989. №12. С. 15–16.

8. Уфимцев В.М., Капустин Ф.Л., Пьячев В.А. Техногенное сырье в производстве цемента: вчера, сегодня, завтра // Технология бетонов. 2012. №1/2. С. 22–25.

9. Скупин Л. Использование альтернативных видов топлива // Цемент. 2013. №4. С. 130–132.

10. Айхас К., Виноградов К.А., Корнеев В.В. Предварительное технико-экономическое

обоснование по организации комплексного предприятия по подготовке отходов для утилизации в производстве цемента // Цемент Информ. 2014. №1. С. 34–38.

11. Кривобородов Ю.Р., Бурлов И.Ю., Бурлов Ю.А. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // Строительные материалы. 2009. №8. С. 44–45.

12. Лугинина И.Г., Ибатулина Л.Х., Мошкин О.Д., Сугралинов М.С. Применение отходов угледобычи для производства цемента // Цемент. 1983. №1. С. 6.

13. Крапля А.Ф., Уполовников А.Б., Цванг А.С. Применение углеотходов и повышение качества клинкера // Цемент. 1989. №12. С. 12–13.

Miroshnikova Y.V., Miroshnikova O.V., Klassen V.K.

THE IMPACT INTRODUCED RAW SLURRY OF COAL CONSUMPTION FOR THE CEMENT CLINKER QUALITY

The article deals with a rational way to use waste coal in cement production by the wet process. The burnout additives advantageously introduced in the grinding of raw slurry, as this improved the following indicators: increased productivity of raw and cement mills and clinker quality, reduces wet slurry and consumption of technological fuel.

Key words: *clinker, burnout additive, fuel economy, quality*

Мирошникова Юлия Викторовна, магистрант.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: mirosh27@mail.ru

Мирошникова Оксана Викторовна, магистрант.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: mirosh21@mail.ru

Кlassen Виктор Корнеевич, доктор технических наук, профессор.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: klassen.vk@yandex.ru