

02.00.04

Х 697

БИБЛИОТЕКА
УЧРЕДИТЕЛЬ
УЧЕБНИК
БИБЛИОТЕКА
УЧРЕДИТЕЛЬ
УЧЕБНИК

Хедыкни Евгений Иванович

**Использование отходов углеобогащения
Коркинского разреза в производстве цемента**

Специальности 02.00.04. – «Физическая химия»,
05.17.11 – «Технология керамических, силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов.
Технические науки».

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Челябинск 1998

Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете.

Научный руководитель —

доктор технических наук,
профессор, член-корр. РАН
Вяткин Г.П.

Научный консультант —

доктор технических наук,
профессор Трофимов Б.Я.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор Осокин А.П.,
кандидат технических наук,
доцент Крамар Л.Я.

Ведущее предприятие —

АО “Магнитогорский
цементно-огнеупорный
завод”.

Защита диссертации состоится «___» 1998 г., в
часов, на заседании диссертационного совета _____ при
Южно-Уральском государственном университете по адресу:
454080, г. Челябинск, пр. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-
Уральского государственного университета.

Автореферат разослан «___» 1998 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы.

Снижение энергозатрат при производстве клинкера является одним из основных направлений сохранения и развития отечественной цементной промышленности, так как в себестоимости цемента доля энергетических затрат достигает 40%. Уменьшение энергоемкости производства цемента осуществляется тремя путями : применением сухого или полусухого способов производства, повышением эффективности технологических агрегатов, применением топливосодержащих горючих отходов с шихтой или технологическим топливом.

В отечественной практике цементного производства широко применяются шлаки, золы и золошлаковые смеси тепловых электростанций, пиритные и колчеданные огарки, гранулированные шлаки цветных металлов и другие отходы. Менее изучены и не получили широкого применения топливосодержащие отходы углеобогатительных фабрик, количество которых может удовлетворить потребности всех цементных заводов. Благодаря наличию горючих веществ в этих отходах при их использовании как компонента сырьевой шихты появляется возможность уменьшения расхода технологического топлива и некоторых других составляющих шихты. При этом повышается реакционная способность сырья, интенсифицируется минералообразование в клинкере, повышается размалываемость как сырьевой смеси, так и клинкера, без ухудшения качества цемента.

Применение отходов углеобогащения в ЗАО "Уралцемент" легко осуществимо, так как вблизи от цементного завода расположен крупнейший в Европе угольный разрез "Коркинский" с рядом обогатительных фабрик.

Целью диссертационной работы является установление технической и экономической целесообразности использования отходов углеобогащения Коркинского разреза при производстве цемента в ЗАО "Уралцемент". Предполагалось, что введение углеотходов в сырьевую шихту увеличит ее энергетический потенциал, что позволит снизить энергозатраты на производство цемента, повысить его эффективность, качество и улучшить экологическую обстановку региона.

Научная новизна работы.

Установлены особенности процесса гидратации цемента с термообработанными углеотходами, используемых в качестве активной

минеральной добавки. Показано, что благодаря реакции пущоланизации со связыванием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образованию дополнительного количества низкоосновного гидросиликата кальция, уплотняющего цементный камень, обеспечивается его сульфатостойкость при повышенном содержании глинозема в системе. Уточнен механизм сульфоалюминатной и гипсовой коррозии цементного камня.

Показана возможность получения добавок крентов и сульфоалюминатных добавок на основе углеотходов, определены свойства цемента с этими добавками. Найдены оптимальные дозировки этих добавок, позволяющих увеличивать рациональную прочность цемента или обеспечивать его безусадочное твердение.

Выявлены особенности клинкерообразования при использовании двухкомпонентных шихт из известняка и углеотходов с различным содержанием углистых частиц, определены оптимальные составы шихт с требуемыми модульными характеристиками.

Практическое значение работы

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при получении активных минеральных добавок, крентов и сульфоалюминатных добавок из Коркинских углеотходов для регулирования свойств цемента.

Полученные данные обосновывают возможность и целесообразность использования углеотходов в качестве компонента сырьевой портландцементной шихты. Применение такой шихты интенсифицирует основные производственные процессы, снижает удельные расходы электроэнергии и технологического топлива, обеспечивает устойчивый выпуск портландцемента М-500. Ожидаемый экономический эффект от внедрения полученных результатов в ЗАО "Уралцемент" составляет 4470 тыс. рублей в год.

Опробация работы. Основные положения диссертации доложены на международных конференциях (Белгород- 1995, 1997г.), на научно-технических конференциях Южно Уральского государственного университета (1996, 1998г.) проведена промышленная проверка полученных результатов. По теме диссертации опубликовано 5 статей.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка используемой литературы. Материал изложен на 200 страницах текста, содержит 72 рисунка и 38 таблиц. Список литературы включает 178 наименований.

Автор защищает :

- результаты комплексных физико-химических исследований отходов углеобогащения Коркинского угольного разреза;

- экспериментально доказанную возможность применения Коркинских углеотходов для производства добавок , регулирующих свойства цемента ;
- результаты исследований свойств сырьевых смесей с углеотходами и процессов клинкерообразования при обжиге таких смесей;
- составы сырьевых шихт, обеспечивающие повышение эффективности производства цемента ;
- данные испытаний качества цемента из клинкера, полученного обжигом сырьевой смеси с углеотходами;
- результаты промышленных испытаний сырьевых смесей с углеотходами;
- технико-экономическую оценку эффективности применения Коркинских углеотходов как компонента портландцементной сырьевой шихты.

Содержание работы

Обзор литературных данных. Применение техногенных отходов в стройиндустрии повышает эффективность производства строительных материалов, решает некоторые экологические и социальные проблемы.

Топливосодержащие отходы применяются как алюмосиликатный сырьевый компонент с повышенным содержанием оксидов железа. Это позволяет уменьшить содержание глинистого компонента сырья и пиритных огарков.

Расчеты состава сырьевых смесей с алюмосиликатными углеотходами показывают, что возможна замена до 50% глины, не исключается возможность полной замены глины и пиритных огарков при соответствующем химическом составе углеотходов.

Стремление уменьшить расход дорогостоящего форсуночного топлива при обжиге клинкера проявляется в желании широко использовать углеотходы в качестве сырьевого компонента или добавки к шихте. Однако при этом необходимо обеспечить полное выгорание топлива в зоне кальцинирования, чтобы в последующих зонах обжига не формировалась восстановительная среда. В противном случае в отходящих газах возможно восстановление двуокиси углерода до оксида углерода с резким повышением пожаро и взрывоопасности технологического процесса.

В зоне спекания в случае неполного выгорания угля могут создаваться восстановительные условия, при которых появляется закись железа, внедряющаяся в структуру алита. Последний становится нестабильным, особенно при длинной зоне охлаждения. При разложении алита ухудшаются строительно-технические свойства цемента.

Полнота сгорания топлива при обжиге сырьевой смеси с углеотходами зависит от содержания легколетучих и трудногорючих фракций, от общего количества топлива в шихте и от коэффициента избытка воздуха. Критерием полноты сгорания топлива в шихте является отсутствие оксида углерода в отходящих газах.

Расчетное содержание углеотходов в сырьевой шихте для производства цементного клинкера уточняется после тщательной экспериментальной проверки.

Изложенное определило основные задачи работы:

- исследование состава и свойств углеотходов и горючей части в них, установление основных направлений их использования при производстве цемента;
- экспериментальное физико-химическое исследование возможности получения добавок-крентов, активных минеральных и сульфоалюминатных добавок для регулирования свойств портландцемента;
- установление оптимальной дозировки отходов углеобогащения Кркинского угольного разреза в составе цементной сырьевой шихты;
- определение влияния физико-химических особенностей и содержания углистых частиц в сырьевой шихте с углеотходами, а также фтористой добавки на реакционную способность и процессы клинкерообразования;
- исследование качественных характеристик цемента, полученного из сырьевого шлама с углеотходами;
- технико-экономическая оценка эффективности использования углеотходов при производстве портландцемента.

Объект исследования. В работе изучались отходы углеобогащения Коркинского угольного разреза, ежегодный выход которых составляет более 3 млн.т. Углеотходы представлены практически сухими кусками породы с преобладающим размером 50...70 мм с примесью углистых пород до 26%. Диапазон колебаний химического состава углеотходов по данным анализа 15 проб приведены в табл. № 1.

Химический состав углеотходов

Таблица № 1

Показатели	Содержание в % по массе						Модуль	Летучие
	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO		
Средние	22,44	46,79	15,21	6,29	3,71	13,0	2,17	2,42
Максимальные	25,32	61,27	19,23	7,71	4,77	1,39	3,95	3,50
Минимальные	17,47	40,87	8,77	5,49	2,54	1,20	1,66	1,32
								12,63

Отходы углеобогащения Коркинского разреза содержат в небольших количествах легирующие элементы : Mn, Ti, W, Cr и др., присутствие которых даже в незначительных количествах ускоряет формирование

кинкерных минералов, изменяя свойства эвтектического расплава и скорость кристаллизации алита. В исследуемых углеотходах содержание вредных примесей (оксидов щелочных металлов, серы, фосфатов) не превышает допустимых значений, ограничивающих эти элементы в глинистом компоненте шихты для производства портландцемента. Содержание легколетучей части топлива в Коркинских углеотходах в пересчете на прокаленное при 250 °C вещество колеблется в пределах 16,96...24,78% по массе (среднеарифметическое значение по 15 пробам составляет 22,36%), содержание трудногорючей части топлива находится в пределах 1,02...5,87% (среднеарифметическое значение по 15 пробам - 4,55% по массе). Содержание на сухую беззольную массу углерода 59,12%, водорода 6,52%, летучих 15,9%, теплота сгорания на сухое топливо 1143 ккал/кг.

Петрографический анализ углеотходов позволяет заключить, что они на 30...40% состоят из песчаника, 60...70% - смесь аргиллитов, полевых шпатов, алевролитов, угля и гумуса.

На дериватограммах углеотходов выявляются эндотермические эффекты и потери массы в интервале температур 100...115°C - соответствуют удалению гигроскопической влаги. Экзотермический эффект при температурах 370...440°C и снижение массы в этом температурном интервале вызвано выгоранием органического вещества. Эндотермический эффект с максимумами при температурах 560...610°C соответствует дегидратации и аморфизации каолинита и других глинистых минералов. Для некоторых проб углеотходов наблюдается экзотермические эффекты при 870...965°C, что вызвано выгоранием углерода коксового остатка топлива.

Данные рентгенофазового анализа углеотходов подтверждают выводы, полученные на основании петрографического и термического анализов. Основными материалами углеотходов по данным РФА является кварц, глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, иллит) и полевые шпаты - плагиоклаз, микроклин и ортоклаз. Железистые соединения представлены главным образом сидеритом и пиритом. Основное отличие углеотходов от традиционных глинистых материалов, применяемых в цементной промышленности - содержание углистых частиц, меньшее содержание кремнезема и значительное увеличение глинозема.

Химический состав других материалов, применяемых в работе, приведен в табл. № 2.

Методы исследований. Химические анализы сырьевых материалов, минеральных добавок, сырьевых смесей, применяемых в цементном производстве, а также клинкера и цемента на содержание потерю при прокаливании, SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , оксидов железа, серы, калия и натрия, свободного CaO проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 5382-91 и специальными методиками.

Таблица № 2
Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Содержание % по массе								Модули		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ПНП	Е	п	
Известник	1,26	0,35	0,63	51,21	0,43	0,15	-	42,05	96,08	1,28	0,56
Глина 1	56,38	15,31	7,66	2,31	1,85	0,16	1,46	13,08	98,21	2,45	2,00
Глина 2	80,03	8,39	2,68	2,21	св.	0,16	0,53	4,80	98,80	7,23	3,13
Пиритные отходы	13,98	3,22	66,08	2,71	3,57	2,0	0,68	6,36	98,70		
Зола Троицкой ГРЭС	66,18	21,95	5,76	3,18	0,27	0,38	1,12	3,12			
Гипс	9,09	2,58	1,63	29,54	2,55	36,52	0,98	16,65	99,56		

Для определения химического состава использовался также эмиссионный спектральный анализ.

Комплексные физико-химические исследования сырьевых материалов, шихт, клинкера, цемента и продуктов гидратации включали использование современных методов. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3.0, принцип действия которого основан на ионизационном методе регистрации интенсивности отраженного излучения. Для получения монохроматического рентгеновского К_α-излучения использовали медный анткатод с никелевым фильтром. Дифрактограммы получили при напряжении 30 кВ, токе 20 мА и ширине выходной щели 1мм, съемку вели в интервале углов 6°...64° Термический анализ проводили на дериватографе венгерской фирмы "МОМ". Режим испытаний: скорость подъема температуры 10°C/мин, чувствительность весов 1 мг, чувствительность ДТА-0,25 мв, чувствительность ДТГ-0,5 мв, корундовый или платиновый тигель, эталон - прокаленный глинозем, масса навесок для анализа 1...1,5 г. Количество химически связанный воды определялось с учетом разложения карбонатов, количество Ca(OH)₂ в цементном камне рассчитывались с учетом его частичной карбонизации по потерям массы в температурном интервале, соответствующим термической диссоциации портландита. Для проведения микроскопических исследований использовались прозрачные и полированные шлифы сырьевых материалов, клинкера. Для исследования прозрачных препаратов в проходящем свете применялся поляризационный микроскоп МИН-8. Полированные шлифы изучались на металлографическом микроскопе МИМ-7. Травление шлифов осуществлялось раствором уксусной кислоты в этиловом спирте реактификате. Для контроля качества клинкера, получаемого в заводских условиях, использовался универсальный травитель М.И.Стрелкова.

Инфракрасные спектры получали на спектрофотометре "Спекорд 75JR" в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см⁻¹. Для проведения анализа

использовались методики напыления тонконизмельченной пробы на стекло КВг или ианесение ее в виде тонкодисперсной вазелиновой суспензии.

Для изготовления клинкера в лабораторных условиях шихтовые материалы размалывались до прохода через сито 008, смешивались в расчетных соотношениях, увлажнялись и прессовались в цилиндрические образцы диаметром и высотой 8...12 мм. Последние обжигались в печах с силитовыми нагревателями, точность поддерживания требуемой температуры составляла 2,5 °С.

Для определения гидравлических свойств цементов охлажденный клинкер размалывался до удельной поверхности $300\pm20 \text{ м}^2/\text{kg}$ совместно с 5% двуводного гипса.

Свойства цемента определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 310 и по специальным методикам.

Для получения математических моделей использовались методы линейной множественной регрессии с применением РС IBM.

Изучение возможности использования углеотходов для получения добавок к цементам

Для получения добавок-крентов отходы углеобогащения и, для сравнения, зола Троицкой ГРЭС обжигались и обрабатывались серной кислотой. По данным рентгенофазового анализа основными минералами крентов являются кварц SiO_2 , ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и сульфат железа FeSO_4 . Введение добавок-крентов из углеотходов в количестве 1...2% по массе способствует повышению прочности цемента (до 35%) в ранние сроки твердения (рис.1). Наиболее эффективные дозировки крентов на основе углеотходов и золы обеспечивают прирост прочности при сжатии и изгибе как в марочном возрасте, так и через шесть месяцев твердения в водных условиях.

Введение добавок крентов в оптимальном количестве приводит к устойчивому удлинению образцов цементного камня, твердеющего в воде, или практически предотвращает усадочные деформации при твердении цементного камня в воздушно-влажных условиях.

По данным термического и рентгенофазового анализов фазовый состав продуктов гидратации цемента не изменяется под влиянием добавок крентов, но способствует образованию большого количества этtringита во все сроки твердения. Этим можно объяснить и полученные эффекты от введения добавок-крентов. Следовательно, отходы углеобогащения являются ценным сырьем для получения по несложной технологии активизаторов твердения, способствующих повышению и марочной прочности цемента. Кроме того эти добавки дают возможность получать малоусадочные и безусадочные цементы.

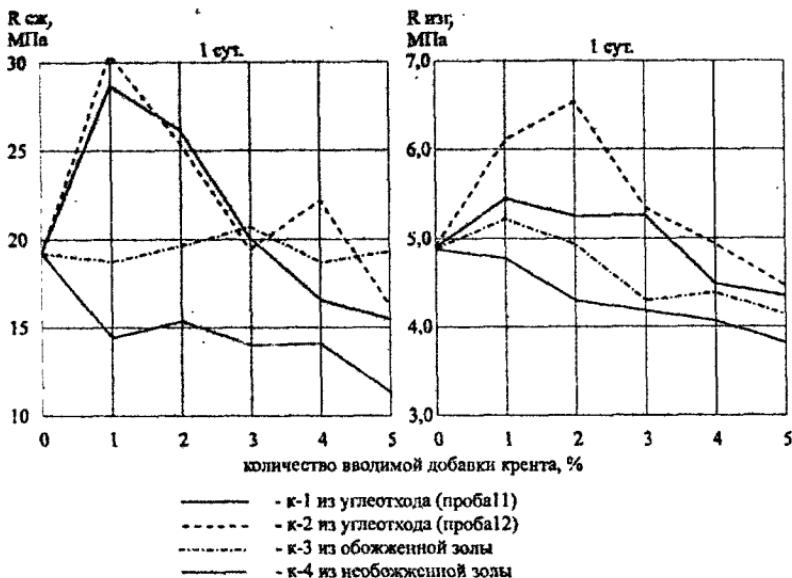


Рис.1. Влияние добавок крентов на раннюю прочность цементного камня

В работе также проводились исследования возможности использования углеотходов в качестве активной минеральной добавки. Из-за большого содержания углистых веществ углеотходы после помола прокаливались при 600 °C в течение 30 минут. Полученная добавка вводилась в портландцемент ПЦ-ДО от 5 до 20% по массе, для сравнения использовали также добавки молотого кварцевого песка 10 и 20%. Из полученных смешанных вяжущих и из исходного цемента изготавливались образцы из теста стандартной консистенции. Через 28 суток водного твердения образцов в них под влиянием активной минеральной добавки из углеотходов существенно снизилось количество свободной извести (рис.2), что говорит о высокой гидравлической активности АМД. Данные ДТА позволяют утверждать, что введение термоактивированных углеотходов изменяет в цементном камне соотношение гидратных фаз - увеличивается содержание низкоосновных гидросиликатов кальция, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов, количество портландита уменьшается вследствие прохождения реакции пуштолизациии, а содержание высокоосновных гидросиликатов кальция практически не изменяется.

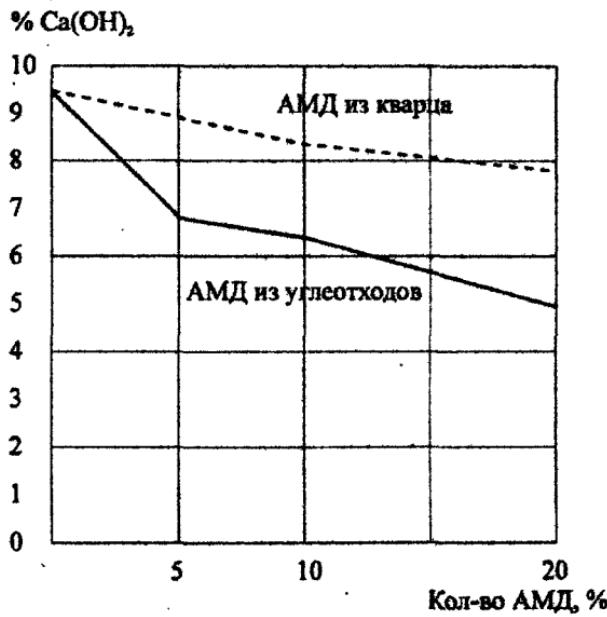


Рис. 2. Влияние АМД из углеотходов на содержание свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне

Результаты испытания прочностных свойств образцов цементного камня показали, что введение АМД из углеотходов до 20% не снижает марочной прочности цемента. Можно отметить замедление роста прочности в ранние сроки твердения (до 7 суток) под влиянием АМД из углеотходов. Добавка АМД из кварца также снижает прочность цементного камня в ранние сроки, но это снижение не исчезает и в марочном возрасте. Можно предполагать, что уменьшение ранней прочности цемента при введении АМД из углеотходов происходит вследствие замедленного протекания реакции пущоланизации, тогда как при введении АМД из кварца, в основном, проявляется эффект разбавления.

Для проверки влияния АМД из углеотходов на сульфатостойкость крентов использовалась методика В.В.Кинда. После 28 суточного твердения образцов в воде, часть из них помещалась в водный раствор сульфата натрия, содержащий 5000 мг/л сульфатных ионов. За коэффициент стойкости принималось отношение среднеарифметических значений прочности при изгибе 12 образцов, твердевших в агрессивной среде и воде (табл.3).

Таблица 3

Изменение коэффициента стойкости цемента
под влиянием АМД.

Материал для АМД	Дозировка АМД, % по массе	Коэффициент стойкости, через		
		1 месяц	2 месяца	3 месяца
Углеотход	5	1.02	0.98	0.92
Углеотход	10	1.02	1.02	0.96
Углеотход	20	1.07	1.00	0.98
Кварц	10	0.97	0.77	0.75
Кварц	20	1.29	0.85	0.66
Без добавки АМД	0	1.06	0.88	0.78

Введение АМД из углеотходов повышает сульфатостойкость цемента благодаря как уменьшению количества свободной извести в цементном камне, так и повышению плотности под влиянием возросшего количества низкоосновных гелеобразных гидросиликатов кальция. Цементный камень с АМД из кварца и без добавок интенсивно разрушается, РФА обнаруживает нахождение в цементном камне продуктов коррозии - этtringита, гипса, гиббсита. Последний выявляется при спектральном анализе цементного камня. Изучение сульфатостойкости цементного камня позволяет предполагать протекание сульфатной коррозии в два этапа:

- 1) с образованием этtringита, заполняющего поры и упрочняющего материал на первой стадии коррозии;
- 2) развития гипсовой коррозии с разложением ранее образовавшихся гидратов вследствие снижения концентрации извести.

Для изготовления сульфоалюминатных клинкеров рассчитывались шихты, содержащие углеотход, известняк или мел и природный двуводный гипс. Сырьевые материалы измельчались до удельной поверхности 330...360 м²/кг, дозировались с точностью 0,1% по массе, перемешивались. Из сырьевой смеси прессовались при давлении 40 МПа гранулы, обжигаемые при максимальной температуре 1300 °С, с выдержкой при этой температуре 20 мин. и последующим резким охлаждением на воздухе. Кинетика связывания оксида кальция в зависимости от температуры обжига приведена на рис.3. Рентгенофазовый анализ спеков устанавливает наличие предполагаемых минералов : белита (2,78; 2,73; 2,61 Å), четырехкальцевого алюмоферрита (2,77; 2,63; 1,92 Å) и сульфоалюмината кальция (3,74; 3,24; 2,90 Å). Некоторые колебания параметров кристаллических решеток исследуемых минералов видимо связаны с влиянием примесных элементов, дающих твердые растворы.

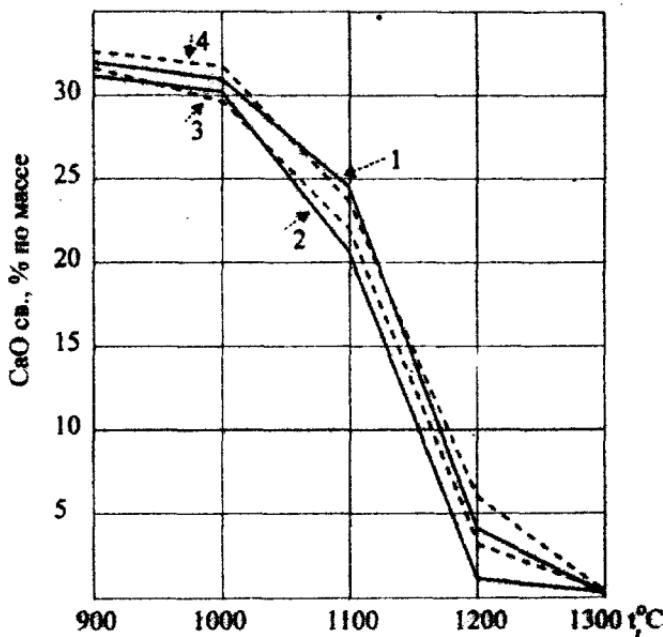


Рис. 3. Изменение содержания свободного CaO в спеках сульфоалюминатного клинкера.

1,2 – спеки на известняке с 3 и 6% гипса в пересчете на SO₃,
 3,4 - спеки на меле с 3 и 6% гипса в пересчете на SO₃.

По данным петрографического анализа в сульфоалюминатных клинкерах содержится мелкозернистый белит с неравномерно выделяющимися в нем частицами сульфоалюмината и промежуточного вещества. Количество сульфоалюмината практически не зависит от содержания гипса в исходной шихте, так как, вероятно, лимитируется количеством глиноэма. Излишнее количество гипса может давать другие сульфатированные минералы.

Введение сульфоалюминатных добавок (10...40%) в цемент ПЦ 400Д-20 повышает водопотребность и сокращает сроки схватывания. Твердление цемента с сульфоалюминатными добавками сопровождается увеличением линейных размеров образцов, а также повышает прочность цементного камня при сжатии и изгибе. С увеличением содержания добавки в составе цемента происходит прямопорциональный рост относительных деформаций линейного расширения цементного камня. Способствует увеличению этих деформаций как повышение дозировки гипса в исходной шихте, так и замена известняка на мел.

Наиболее устойчивое повышение прочности цементного камня при сжатии и изгибе отмечается при введении 10...20% сульфоалюминатной

добавки. При 40% добавки прочностные характеристики цементного камня ниже, чем у исходного цемента. Вероятно, это можно объяснить тем, что около 70% в составе добавки приходится на белит. Можно предполагать, что в более поздние сроки твердения эффективность сульфоалюминатных добавок будет повышаться.

Таким образом, проведенными исследованиями показана возможность получения сульфоалюминатной расширяющей добавки на основе Коркинских углеотходов.

Процессы минералообразования при обжиге портландцементной сырьевой смеси с углеотходами

Первоначально процессы клинкерообразования исследовались при обжиге двухкомпонентной шихты (известняк + углеотход), для уменьшения содержания топлива в сырье частично углеотход заменяется золой Троицкой ГРЭС (трехкомпонентная шихта), а для уменьшения содержания алюминатов кальция в клинкере, вводились пиритные огарки (четырехкомпонентная шихта). Предварительные эксперименты показали, что при повышенном содержании трудно-горючей части топлива в шихте клинкер в лабораторной печи получается рассыпающийся из-за большого количества несвязанной извести. С уменьшением содержания топлива в шихте удается получить клинкер хорошего качества, содержащий основные клинкерные минералы, из 2-х, 3-х и 4-х компонентных шихт. Цементы, приготовленные из этих клинкеров, не уступают по свойствам цементу из традиционных материалов. Повышенное содержание горючих частиц в углеотходах обеспечивает возможность получения высокой прочности цемента при температуре обжига 1400 °C с выдержкой 30 мин. Как правило, фактический минералогический состав клинкеров из сырья с углеотходами отличается от расчетного большим содержанием белита и минералов промежуточной фазы.

Для более подробного рассмотрения процессов клинкерообразования были приготовлены двухкомпонентные смеси с $\text{KH}=0,7\ldots0,95$ на углеотходах с разным количеством горючих частиц, как в целом, так и трудногорючих. На дериватограммах сырьевых смесей отмечаются потери массы и эндотермические эффекты при испарении влаги (100 °C), продолжительный экзoeffект выгорания топлива и эндoeffект разложения известняка. Сыревые смеси с углеотходами характеризуются большей потерей массы, выделяющейся при горении топлива CO_2 повышает парциальное давление этого газа в шихте, что смещает процесс разложения известняка в область более высоких температур.

Обжиг шихты с разным количеством трудногорючих частиц топлива показал, что при этом может устанавливаться окислительная или слабовосстановительная среда. В последнем случае образуется магнетит и фаялит, эти соединения не реагируют с оксидом кальция, в итоге

количество цементных минералов уменьшается, а количество свободной извести возрастает. Значительная часть свободной CaO фиксируется как рентгенофазовыми, так и химическими анализами, как при максимальной температуре обжига 1450°C (до 8,79%), так и при 1500°C (до 4,25%), и увеличивается с повышением КН. Увеличение глиноземного модуля и количества расплава при максимальной температуре обжига уменьшает количество свободной извести в спеках. Однако при обжиге двухкомпонентных смесей количество расплава на 30...47% меньше, чем обычно, и расплав характеризуется повышенной вязкостью, что замедляет диффузионные перемещения реагирующих компонентов.

Следовательно, полная замена глинистого компонента и ширитных огарков на Коркинские углеотходы в сырьевой шихте для обжига клинкера вызывает ухудшение реакционной способности сырья вследствие понижения содержания минералов плавней.

Для обеспечения требуемых модульных характеристик были рассчитаны сырьевые смеси с частичной заменой глинистого компонента на углеотходы. При этом учитывалась возможность применения глин с различным содержанием кремнезема - чем больше SiO₂ в глине тем большая его часть может быть заменена углеотходом. Клинкеры из шихт с углеотходами по расчетным характеристикам более тугоплавки, с повышенным эффектом клинкерообразования. Однако, из расчетов видно, что введение топлива в сырьевую шихту с углеотходами позволяет не только компенсировать повышение теплового эффекта клинкерообразования, но и снизить расход технологического топлива. Для повышения скорости прохождения твердофазовых реакций, снижение температуры начала спекания и увеличение количества жидкой фазы в состав сырьевой шихты вводилась добавка 0,76% по массе фтора в виде флюорита.

Введение углеотходов в состав сырьевой смеси повышает ее реакционную способность, что подтверждается данными химического и петрографического анализов. Это, вероятно, является следствием горения топлива внутри обжигаемых гранул, что повышает их температуру и скорость реакций клинкерообразования. Особенно повышается реакционная способность сырья с добавками фтора при обжиге шихты с углеотходами - полное связывание извести отмечается в шихте с максимальным содержанием углеотходов (около 12% по массе) при температуре обжига 1300°C. и практически без выдержки при этой температуре. Клинкер алитовый имеет плотную структуру, алит - в виде кристаллов неправильной формы с включениями белита. Белит - в виде округлых скоплений, промежуточное вещество светлое. Данные петрографического анализа подтверждаются результатами рентгенофазовых исследований.

Влияние углеотходов на свойства сырьевой шихты, клинкера и цемента, полученных в производственных условиях

Введение углеотхода в сырьевую смесь обеспечивает хорошее его распределение в шламе. За время промышленных испытаний было приготовлено 4100 м³ сырьевого шлама с углеотходом, который имел меньшую влажность при неизменной растекаемости и большую дисперсность по сравнению со шламом без углеотхода. Удельный расход электроэнергии при помоле известняка с углеотходами снизился на 2,16 квт.ч/т, а производительность сырьевой мельницы повысилась на 5 т/час. Экспериментальный шлам обладал высокой текучестью, меньшей расслаиваемостью, хорошо перекачивался насосом. На кривых ДТА шламов (рис.4) отмечаются эндозэффекты при 560 и 880°C, характеризующие дегидратацию алюмосиликатов и разложение кальцита. Экзотермический эффект при 450°C шихты с углеотходом вызван выгоранием углистой составляющей.

Обжиг проводили во вращающейся печи 4х170 м. По мере поступления шлама с углеотходами начала подниматься температура в зоне кальцинирования, появилась возможность постепенно снизить расход топлива, добиваясь полноты сгорания. В составе отходящих газов на 1,2% повысились содержание CO₂, при снижении расхода форсуночного топлива температура отходящих газов практически не изменялась. Как показал газовый анализ за первые 6 часов работы печи при разряжении 150 мм водяного столба воздуха недостаточно для полного сгорания топлива, поэтому разряжение увеличили до 160 мм водяного столба. При этом постепенно увеличивалось содержание кислорода (с 0,4 до 1,4...1,6%) и CO₂ в отходящих газах. Следовательно, при правильно подобранным соотношении воздуха, форсуночного топлива и выгорающих частиц шихты, недожог топлива и возможность возникновения восстановительной среды в зоне спекания отсутствует.

При обжиге шихты с углеотходами отмечается удлинение зоны спекания и снижение температуры корпуса печи, что свидетельствует об уменьшении тепловой нагрузки на футеровку. При стабильной работе печи расход газа снизился с 10194 м³/ч (для шихты без углеотходов) до 8538 м³/ч. Анализ обжигаемого материала за цепной завесой печи показал, что шлам с углеотходами лучше гранулируется - содержание фракции менее 2,5 мм снизилось с 22 до 19%.

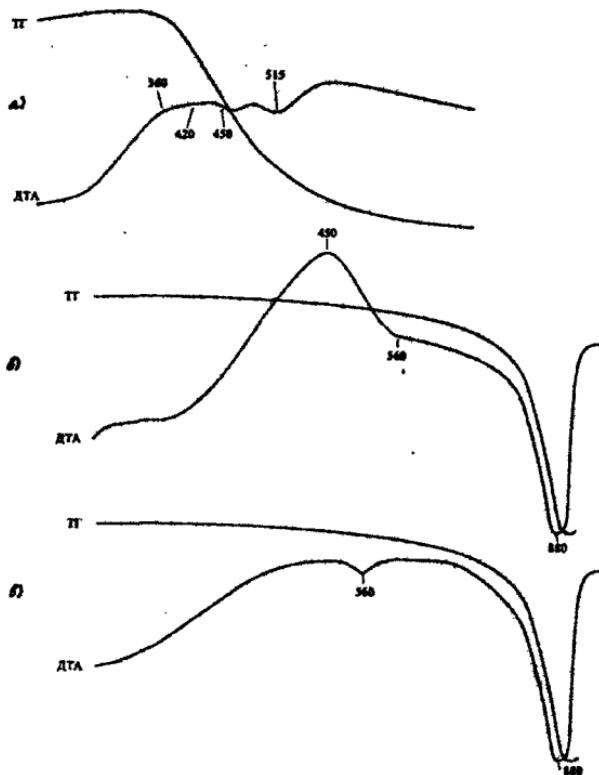


Рис. 4. Кривые ДТА сырьевых шламов.

а-углеотход,

б-шлам с углеотходом,

в- рядовой шлам без углеотхода.

Экспериментальный клинкер характеризуется хорошим усвоением оксида кальция (CaO_{cb} не более 0,2%), более равномерной грануляцией и уменьшением клинкерного пыления. Следовательно, применение экспериментального шлама с Коркинскими углеотходами улучшает подготовку материала, повышает прочность гранул и спекаемость клинкера, что служит предпосылкой повышения производительности вращающейся печи.

Химический и минералогический составы экспериментального клинкера изменяются в небольших пределах, чаще всего клинкер среднезернистый с четкой кристаллизацией алита. Минералогический состав клинкера подтверждается данными РФА.

При помоле выявлена лучшая размальваемость вследствие более равномерной пористости экспериментального клинкера, что позволяет

повысить производительность цементной мельницы 3х14 м на 1,3 т/час. Результаты испытаний цемента из экспериментального клинкера приведены в табл.4. Цементы из экспериментального и заводского клинкеров характеризуются практически одинаковой водопотребностью, сроками схватывания и активностью при пропаривании. По прочностным показателям цемент соответствует марки М-500 и имеет активность на 1,95% выше, чем заводской цемент М-500.

Таблица 4

Результаты сравнительных испытаний цементов.

№ проб	Остаток на сите 008 % по массе	Расп. льня конуса мм	Норма льняк густота %	Сроки схва- тывания ч-мин		Актив- ность при пропа- рива- нии МПа	Прочность МПа			
				начало	конец		при сжатии		при изгибе	
							3сут	28сут	3сут	28сут
Клинкер с углеотходами										
1	5,2	114	24,7	2-35	3-40	27,8	26,3	46,5	4,4	5,6
2	6,8	108	24,6	2-10	4-15	28,4	24,8	54,2	4,8	6,0
3	7,3	112	25,3	1-50	4-25	29,3	28,0	51,8	4,6	6,3
4	8,4	108	25,1	2-20	3-30	29,8	23,5	52,2	4,7	6,7
5	6,3	110	24,8	2-15	3-45	28,7	25,3	53,8	4,7	5,8
6	7,2	114	25,0	1-45	4-05	28,1	25,3	46,5	4,8	6,2
7	5,1	110	25,2	2-45	4-15	29,2	26,1	51,6	4,5	5,9
8	8,8	114	24,9	1-50	3-50	27,9	25,0	53,7	5,0	6,1
9	7,6	112	25,1	2-20	3-50	28,8	23,2	50,4	4,7	6,5
Сред. ний	7,3	111	24,9	2-20	4-25	28,3	25,1	52,2	4,8	6,4
Клинкер заводской										
Сред. ний за Scut	18,6	114	25,2	2-10	4-10	28,6	24,3	51,2	4,7	6,6

При использовании углеотходов в качестве компонента сырьевой шихты экономический эффект на 1тн клинкера составляет 6,332 руб. (3,58%) за счет снижения расхода электроэнергии при помоле сырья и клинкера и, главным образом, благодаря экономии форсуночного топлива. Ожидаемый годовой экономический эффект составляет 4470195 рублей. Следовательно, производственное применение углеотходов Коркинского разреза выявило экономическую и техническую целесообразность и эффективность их использования.

Основные выводы.

1. Проведены исследования отходов углеобогащения Коркинского угольного разреза. Установлено, что углеотходы - полиминеральная смесь, состоящая из кварцевого песчаника, аргиллитов, полевых шпатов,

алевролитов, пирита, сидерита, содержащая до 25...30% угля и гумуса. Независимо от места отбора проб углеотходов и литологического типа содержание кислых оксидов в углеотходах находится в узких пределах 60...70%. Углеотходы характеризуются небольшими отклонениями химического состава и удовлетворяют требованиям, предъявленным к сырью для производства аглопорита и глинистому компоненту цементной сырьевой смеси. Содержание вредных примесей-оксидов калия, натрия, серы и фосфора не превышает допустимых пределов для цементного сырья. Содержащиеся легирующие элементы повышают реакционную способность цементной сырьевой шихты с углеотходами.

2. Установлены основные пути использования углеотходов в технологии цемента. Получены на основе углеотходов и золы кристаллизационные добавки - кренты, введение которых в оптимальных количествах (1...3% по массе) увеличивает раннюю прочность цементного камня на 40...50%, в марочном возрасте прочность увеличивается на 10...20%, а через 6 месяцев - на 5...12%. Введение крентов способствует уменьшению усадочных деформаций при твердении цементного камня в воздушно-влажных условиях. Следовательно, путем несложной переработки Коркинских углеотходов в кренты с последующим их введением в количестве 1...2% при помоле клинкера в мельницу можно получить быстротвердеющие цементы с пониженными усадочными деформациями.

3. Исследована возможность использования углеотходов в качестве активной минеральной добавки. Выявлено, что после выжигания топлива происходит аморфизация глинистого вещества углеотходов и повышается их гидравлическая активность. Введение такой минеральной добавки в количестве до 20...30% не вызывает снижение прочности и практически не изменяет водопотребность вяжущего. Как показали проведенные исследования, введение активной минеральной добавки на основе углеотходов в портландцемент позволяет существенно увеличить его сульфатостойкость.

4. Впервые показана возможность изготовления на основе углеотходов расширяющего компонента смешанных цементов. Такая возможность появляется благодаря повышенному содержанию в них оксидов алюминия. Спекание при температуре 1300 °С сырьевой шихты из углеотхода, известняка и гипса обеспечивает синтезирование сульфоалюмината кальция $C_3A_3S_8$, который при гидратации образует трехсульфатную форму гидросульфоалюмината кальция с увеличением объема. Найдены оптимальные дозировки расширяющей добавки в портландцемент, при которых не происходит снижение прочности вяжущего и обеспечивается его объемное расширение при твердении в воде или предотвращается усадка при твердении на воздухе.

5. Выявлена целесообразность использования углеотхода как компонента сырьевой шихты, дополняющего цементные сырьевые смеси алюмосиликатной и железистой составляющими.

6. Изучено влияние Коркинского углеотхода на свойства цементных сырьевых шламов. По сравнению с заводскими шламами с углеотходами характеризуются лучшей размалываемостью, уменьшается агрегирование и налипание размалываемого материала на мелющие тела и футеровку сырьевых мельниц. Шлам с углеотходами имеет меньшую водолотребность; осаждаемость такого шлама ниже, чем у обычного, а растекаемость при хранении не изменяется.

7. При обжиге цементных сырьевых смесей на основе углеотходов с повышенным содержанием оксидов железа и выгорающих углистых частиц повышается температура разложения известнякового компонента вследствие возрастания парциального давления углекислого газа в гранулах материала. Введение углеотходов в сырьевую шихту активизирует клинкерообразование.

8. При повышении содержания углистых частиц в сырьевой шихте до 7,5...8,4% обжиг клинкера протекает в слабовосстановительной среде, в результате чего появляется магнетит, понижающий активность железистой составляющей смеси, но активность глинозем- и кремнезем- содержащих компонентов сохраняется достаточно высокой. Поэтому, уже при температуре 1100 °С образуются в результате твердофазовых реакций моноалюминат кальция, геленит, монокальциевый силикат и белит, а при температуре 1300...1450 °С кристаллизируются основные клинкерные минералы. Восстановительные условия в обжигаемой смеси способствуют образованию алюминатов кальция, содержание ферритов в клинкере уменьшается.

9. Двухкомпонентные сырьевые шихты из известняка и углеотходов характеризуются пониженной реакционной способностью вследствие высокого силикатного модуля, а также небольшого количества жидкой фазы и повышенной ее вязкости. Это приводит к неполному связыванию оксида кальция, к снижению содержания альта в клинкере. Удовлетворительное усвоение оксида кальция наблюдается только при повышении температуры обжига до 1500 °С с выдержкой при этой температуре не менее 60 минут.

10. Определено, что для повышения реакционной способности сырьевой шихты целесообразно заменять только часть глинистого компонента на углеотходы - в зависимости от химического состава и требуемых модульных характеристик клинкера. Благодаря введению в шихту твердого топлива связывание оксида кальция протекает более интенсивно и формируются алитовые клинкеры.

11. Впервые исследованы сырьевые смеси с углеотходами, содержащие 0,7% фтора. Особенно эффективно введение фторсодержащих добавок на процессы клинкерообразования, протекающие при обжиге шихты с повышенным содержанием углеотходов. Процесс связывания оксида кальция практически завершается при температуре 1300 °С.

12. Промышленные испытания сырьевых смесей с углеотходами, подготавливаемых по мокрому способу, показали их высокую технологичность. Экспериментальные смеси размалываются быстрее традиционных цементных шихт, что позволяет повысить производительность сырьевых мельниц на 5 %. Уменьшается влажность шлама с углеотходами на 1%, снижается расход топлива на обжиг клинкера, улучшается размалываемость клинкера. Портландцемент, полученный из сырьевой шихты с углеотходами, удовлетворяет требованиям ГОСТ 10180 на цемент М500. Ожидаемый экономический эффект от внедрения углеотходов как сырьевого компонента при производстве портландцемента составляет 4470 тыс. деноминированных рублей.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

- Ходыкин И.А., Лукошкин Ю.П., Мануйлов В.Е., Борисов И.Н., Классен В.К., Ходыкин Е.И. Экономия топливно-энергетических ресурсов на АО "Уралцемент". /Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций. Тезисы докладов Международной конференции. – Белгород, 1995. – ч.1.- с.94-95
- Ходыкин И.А., Лукошкин Ю.П., Мануйлов В.Е., Ходыкин Е.И., Классен В.К., Борисов И.Н. / Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений. Эффективность использования углеотходов при обжиге цементного клинкера. Сборник докладов Международной конференции. – Белгород: Изд. БелГТАСМ, "Крестьянское дело", 1997.- ч.1. – 172с.
- Нечаев А.Ф., Ходыкин Е.И., Мозгалев Н.И., Мальцев А.Н. Полистиролцементный утеплитель с добавками техногенных отходов производства. /Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций. Тезисы докладов Международной конференции. – Белгород, 1995. – ч.3. – с.119-174
- Ходыкин Е.И., Вяткин Г.П., Трофимов Б.Я./Физико-химические исследования Коркинских углеотходов как компонента сырьевой шихты для получения портландцементного клинкера.- Ч.: Южно-Уральский Государственный университет , 1998. – 24с.

5. Ходыкин Е.И., Вяткин Г.П., Трофимов Б.Я./ Получение сульфоалюминатных добавок в цемент на основе Коркинских углеотходов. - Ч.: Южно-Уральский Государственный университет, 1998. - 17с.

С Vodochest

Издательство
Южно-Уральского государственного университета

ЛРН№020364. 10.04.97. Подписано в печать 21.11.97. Формат 60x84¹/16.
Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,16. Уч.-изд.л. 1. Тираж 100 экз.
Заказ 299/447.

УОП Издательства. 454080, г.Челябинск, пр.им.В.И.Ленина, 76.