

ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТОВ

irabel1982@yandex.ru

**Коновалов В.М., канд. техн. наук, доц.,
Морозова И.А., канд. техн. наук, доц.,
Мандрикова О.С., канд. техн. наук, ст. препод.,
Щелокова Л.С., канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. В статье рассмотрена возможность решения задачи энерго- и ресурсосбережения за счет использования техногенных материалов. Это позволит не только повысить энергоэффективность предприятий цементной промышленности, но и рационально использовать ресурсы природного сырья, снизить нагрузку на окружающую среду и производить высокоэффективные строительные материалы.

Ключевые слова: энерго- и ресурсосбережение, техногенные материалы, металлургические шлаки, специальные цементы, расширяющиеся добавки.

Производство цемента относится к группе наиболее энергоемких отраслей промышленности. При выпуске около 80 млн. т цемента ежегодные затраты в этой отрасли составляют около 16 млн. т условного топлива и 9,3 млн. кВт·ч электроэнергии. Поэтому решение вопросов энергосбережения, в том числе и путем внедрения новых технологий с низким уровнем энергозатрат, является важнейшим фактором перспективного развития цементного производства [1]. Руководствуясь принципами комплексного подхода к решению задачи ресурсо-энергосбережения, все энергосберегающие технологические процессы условно можно разбить на две группы:

- энергосбережение за счет изменения состава сырья и вяжущего и снижение на этой основе температуры синтеза, или снижения доли клинкера в производстве смешанных цементов: шлаковых, зольных, карбонатных и др.;

- энергосбережение за счет изменения условий теплопередачи, эффективных способов сжигания топлива и конструктивных решений тепловых агрегатов и помольного оборудования.

Рассматривая первую группу энергосберегающих процессов применительно к цементным вращающимся печам, обеспечивающих сни-

жение энергопотребления в зоне спекания, следует отметить перспективность эксергетического подхода в выборе рационального компонентного и вещественного состава сырьевой смеси, что позволяет снизить затраты на клинкерообразование. Однако использование этого подхода на практике ограничивается сырьевой базой предприятия. Тем не менее, такой подход в полной мере реализуется при использовании техногенного сырья в качестве сырьевых компонентов.

В настоящее время в различных регионах страны, в том числе в Белгородской области, накоплены значительные запасы техногенных материалов, например, прошедших тепловую обработку шлаков, которые с успехом могут частично заменить природное сырье [2]. В случае их использования удельный расход топлива может быть снижен в 1,5-2 раза, и выброс углекислого газа в атмосферу – на 20-25%, что особенно актуально в связи с возникновением и постепенным нарастанием парникового эффекта, приводящего к глобальному потеплению и изменению климата Земли в целом.

Приведенные в таблице 1 данные об эффективности использования различных шлаков как компонента сырьевой смеси при мокром способе производства цемента свидетельствуют, что допустимая дозировка шлака лимитируется содержанием кислых оксидов и ограничивается 30-45% (в пересчете на клинкер). При этом удельный расход условного топлива на обжиг клинкера ($q_{уд}$) при мокром способе может приближаться к уровню сухого способа производства.

Таблица 1 – Эффективность использования шлаков

Материал	Содержание оксидов, %					Предельная дозировка, %	Ограничение по оксиду	$q_{уд}$, кут/т кл.
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO			
Шлам	43	14	3,6	2,6	0,5	–	–	205
Шлак:								
- липецкий	47	36	8	0,4	7	45	SiO ₂	105
- челябинский	37	37	15	0,4	6	35	Al ₂ O ₃	125
- ОЭМК	39	21	5	14	12	30	Fe ₂ O ₃	135

Одним из видов шлаков являются сталеплавильные шлаки Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) Белгородской области, которые не гранулируются, а сливаются в отвал. Химический состав шлака непостоянен и зависит от вида выпускаемой на данный момент стали (табл. 2), что необходимо учитывать при приготовлении и корректировке сырьевого шлама. Предельно допустимая дозировка

шлака лимитируется содержанием в нем оксида железа и ограничивается 30% (табл. 1, 2).

Таблица 2 – Колебания химического состава отвальных шлаков ОЭМК

Значение	Содержание основных оксидов, %				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
Минимальное	35	20	2	10	5
Максимальное	50	35	8	22	10
Среднее	43	28	5	16	8

Использование металлургических шлаков в качестве дополнительного питания вращающейся печи имеет свою особенность. Из производственного опыта известно, что шлаки нельзя размалывать совместно с сырьевыми компонентами при мокром способе производства цемента, так как они частично гидратируют, схватываются и осаждаются в бассейнах, емкостях и трубопроводах. Поэтому наиболее рациональным способом их применения является подача без измельчения непосредственно во вращающуюся печь.

В этом случае основная масса материала, предназначенного для дополнительного питания, в силу своего генезиса незначительно участвующая в твердофазовых процессах, требующих развитой удельной поверхности, взаимодействует с оксидом кальция сырьевой смеси преимущественно на стадии жидкофазного спекания. Таким образом, степень измельчения этого компонента не играет той решающей роли в процессе клинкерообразования, с которой связано завершение процесса обжига в основной сырьевой смеси. Это обстоятельство позволяет использовать для дополнительного питания печи немолотые шлаки с величиной зерна до 5-7 мм.

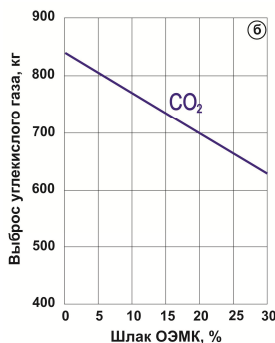
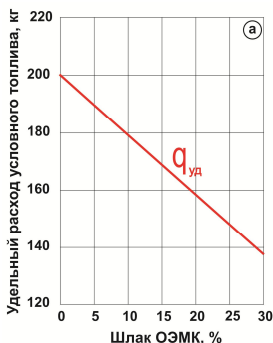


Рисунок 1 – Экономия топлива (а) и снижение выброса углекислого газа (б) на 1 тонну клинкера

При этом достигаются следующие преимущества перед традиционным способом использования шлака, предусматривающим его совместный помол с сырьевым шламом:

- уменьшается на 25% расход электроэнергии на помол;
- сокращается на 25% расход мелющих тел;
- не изнашивается оборудование транспорта шлама;
- не застывает шлак при хранении в шламбассейнах.

Таким образом, при максимальном использовании шлаков ОЭМК в качестве компонента цементной сырьевой смеси может быть достигнуто до 30% экономии топлива, снижено до 30% выбросов углекислого газа, и на столько же выбросов других парниковых газов, в атмосферу (рис. 1). Это позволит повысить энергоэффективность предприятий цементной промышленности, рационально использовать ресурсы природного сырья, обеспечит снижение загрязнения окружающей среды и потерь плодородных земель под отвалами, а также в целом улучшит экологическую обстановку в стране.

Развитие промышленного строительства приводит к необходимости разработки специальных видов цементов, отличающихся от рядового различными строительно-техническими свойствами. Одно из лидирующих мест занимают цементы, обладающие расширяющимся эффектом и способные компенсировать усадочные деформации цементного камня.

Использование техногенных материалов при получении компонентов, составляющих композиционные специальные цементы, позволяет экономить природные сырьевые ресурсы и удешевлять производственный процесс, а с другой стороны, дает возможность интенсификации процессов обжига клинкера за счет содержащихся в техногенных материалах примесей, выступающих в роли интенсификаторов [3].

Расширяющаяся добавка синтезировалась на основе техногенных материалов металлургического производства. Содержащиеся в добавке примеси выступали в качестве модификаторов. В результате исследований установлено влияние модифицирующих добавок на минералообразование специальных клинкеров, что позволит управлять формированием их структуры, интенсифицировать минералообразование и регулировать свойства, необходимые для получения специальных цементов. Примеси оказывают модифицирующее воздействие, так как благодаря формированию в системе $C_2S-C_2F-CaSO_4$ фазы кубической сингонии в клинкере, под их влиянием происходит практически полное внедрение ангидрита в полученную фазу. Установлены закономерности формирования минералогического состава при синтезе сульфоферритного клин-

кера (СФК) на основе техногенных сырьевых материалов, обусловлен-
 ные модифицированием примесных соединений, вносимых отходами.

Под действием интенсифицирующих и модифицирующих добавок
 силикатная фаза C_2S взаимодействует с двухкальциевым ферритом C_2F ,
 что приводит к образованию фазы кубической сингонии (рис. 2).

Взаимодействию данных
 компонентов способствует обра-
 зование их твердых растворов
 с примесями, что увеличивает
 дефектность структур реагентов
 и катализирует диффузионные
 процессы. Взаимодействие бе-
 лита с двухкальциевым ферритом,
 происходящее еще до нача-
 ла внедрения ангидрита, интен-
 сифицирует усвоение $CaSO_4$
 полученной фазой в клинкере на
 основе отходов.

Добавление синтезирован-
 ного с использованием метал-
 лургических отходов сульфо-
 ферритного клинкера к рядовому
 портландцементу позволяет
 компенсировать усадку цемент-
 ного камня [4]. Безусадочный
 цемент при проведении физико-
 химических испытаний в стан-
 дартных образцах characterizo-
 вался сравнимой с рядовым цементом прочностью при изгибе и сжатии
 в марочном возрасте и линейным расширением, величина которого со-
 ставила 0,06%.

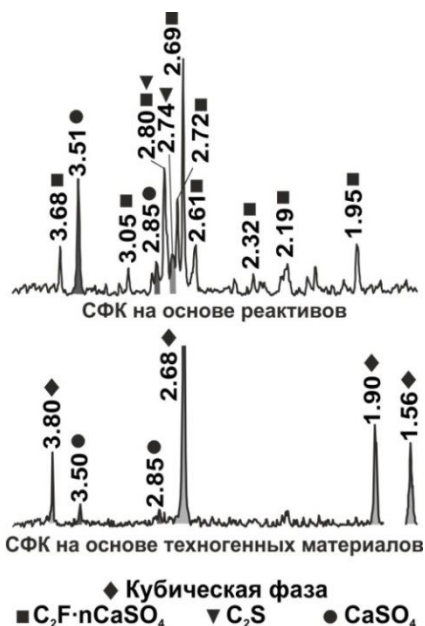


Рисунок 2 – Дифрактограммы СФК

Установлено, что цементный камень на основе сульфоферритного цемента (СФЦ) в начальные сроки твердения имел прочность при изгибе и сжатии ниже, чем у рядового цемента, на 16,5 и 17,5% соответственно. Однако к 28-ми суткам твердения цементный камень на основе композиционного цемента достигал прочности цементного камня на рядовом цементе.

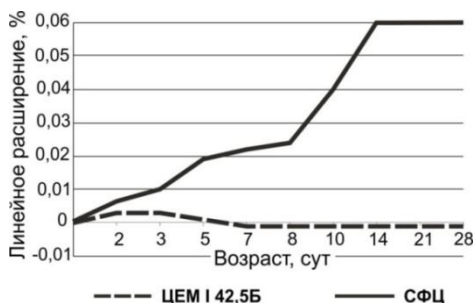


Рисунок 3 – Деформации цемента при твердении в воде

Максимальную прочность, превышающую на 25% прочность рядового цементного камня, имел цемент, содержащий высокоосновный СФК в количестве 6-8%. С увеличением СФК до 12% наблюдалось снижение прочности в 28-суточном возрасте цемента практически всех составов.

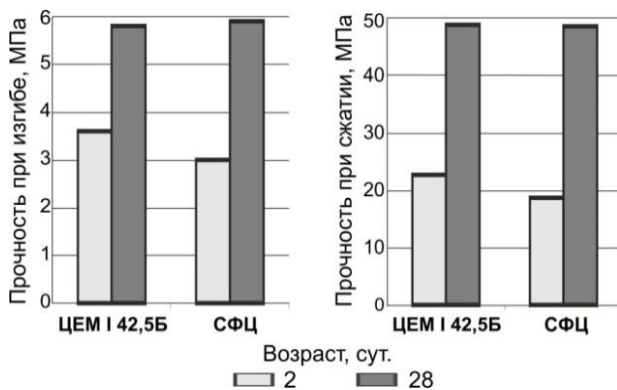


Рисунок 4 – Прочность опытных цемента

Определена возможность управления временным периодом расширения сульфоферритов кальция на основе техногенных материалов за счет изменения степени спекания сульфоферритного клинкера. Цементы, содержащие обожженный при 1300°C модифицированный примесями сульфоферритный клинкер, расширялись более длительный пери-

од, чем цементы, содержащие сульфферритный клинкер, обожженный при 1250°C. Сроки расширения сульфферритных цементов зависели от степени спекания СФК: чем сильнее спечен клинкер, тем медленнее протекают в нем процессы гидратации, и, как следствие, расширение цементного камня происходит более длительный временной период, что может привести к разрушению готового изделия. Так, цементы, расширяющаяся добавка для которых была обожжена при 1250°C, увеличивались в размерах в течение 7 суток твердения в пределах 0,02-0,10%. В случае обжига СФК при 1300°C и содержании его в цементе в количестве 8-12% расширение цементного камня происходило в течение 15 суток.

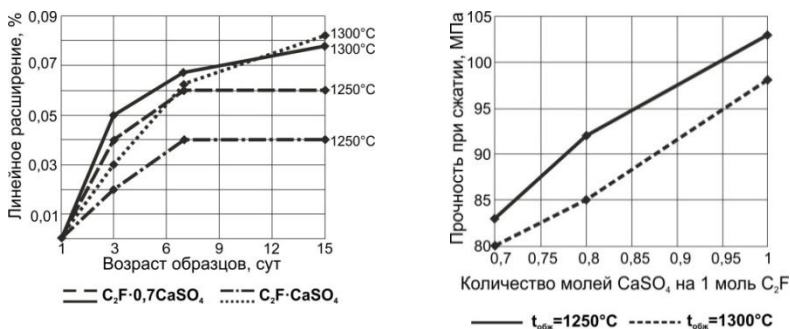


Рисунок 5 – Прочность и линейные деформации цементов с добавкой СФК, обожженной при различных температурах

Наиболее высокую гидравлическую активность независимо от температуры обжига показали сульфферритные цементы, представленные высокоосновным сульфферритным клинкером, благодаря повышенному содержанию в нем сульфатной фазы.

Использование техногенного сырья в технологическом процессе производства вяжущих материалов позволяет в значительной мере сократить энергопотребление, снизить нагрузку на окружающую среду и производить высокоэффективные строительные материалы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08031 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента. Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 125 с.
2. Характеристика шлака Оскольского электрометаллургического комбината / А.А. Дроздов, И.А. Шилова, В.К. Классен, Е.В. Текучева // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. №10. С. 344-348.
3. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. М.: Стройиздат, 1993. 328 с.
4. Борисов И.Н., Мандрикова О.С., Сёмин А.Н. Расширяющаяся добавка на основе сульфатированного и ферритного отходов для получения специальных цементов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. №1. С. 125-128.