

В.Н.ЯГЛОВ, д-р хим.наук,  
Д.И.МЕДВЕДЕВ, канд.техн.наук,  
Е.Н.КИШКУН (БТИ)

## ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛИЗУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ НА ПРОЦЕСС КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Цементная промышленность является безотходной отраслью. Поэтому к числу наиболее важных экономических проблем, связанных как с увеличением выпуска строительных материалов, так и с разработкой топливно-энергосберегающих технологий, относится поиск эффективных путей использования отходов других отраслей народного хозяйства. Использование отходов, помимо экономической целесообразности, дает возможность частично решить задачу охраны окружающей среды, значение которой трудно переоценить.

Согласно литературным данным [1], хлориды положительно влияют на диссоциацию карбонатных компонентов, облегчая и ускоряя процессы декарбонизации и усвоения оксида кальция. В настоящее время известно достаточно большое количество минерализаторов, состоящих как из индивидуальных соединений, так и из отходов производства [2]. Однако почти отсутствуют данные о комплексном влиянии добавок на синтез и свойства продуктов обжига, что не позволяет реально оценить их перспективность. В связи с вышеизложенным изучено влияние отходов Первомайского химкомбината, представляющих 38 %-ный раствор хлорида железа (III) с добавками, на получение, состав и свойства клинкера и цемента. Исследования проводили на шламе Волковского цемзавода с характеристиками:  $KH = 0,9$ ;  $p = 1,0$ ;  $n = 2,3$ . Количество хлоридных отходов вводили из расчета 0,1–1,0 % сверх 100 % в пересчете на сухое вещество. Обжиг сырьевых смесей в виде гранул осуществляли в силитовых печах. За критерий протекания процесса обжига выбрано содержание свободного оксида кальция в синтезируемом и контрольном образцах (заводской шлам), которое определяли по стандартной методике этиловоглицератным методом.

Специально проведенными исследованиями установлено, что хлоридные отходы, введенные в состав шлама в небольших количествах, способствуют снижению температуры тепловой обработки. Оптимальными следует считать температуру 1350 °С и время выдержки 30–40 мин. Поэтому с целью определения оптимального количества вводимой добавки была проведена серия опытов, результаты которых приведены на рис. 1. Анализируя графическую зависимость, представленную на рис. 1 (кривая 3), можно отметить, что увеличение количества добавки до 0,3–0,5 % вследствие уменьшения  $CaO_{св}$  до 0,25 % благоприятно сказывается на процессах клинкерообразования. Дальнейшее возрастание количества минерализатора сопровождается некоторым увеличением свободного оксида кальция. Это, видимо, обусловлено нарушением состава исходной сырьевой смеси. Следует отметить, что клинкер, полученный в аналогичных условиях на основе заводского огарочного шлама, не удовлетворял требованиям Государственного стандарта ( $CaO_{св} = 4,5\%$ ).

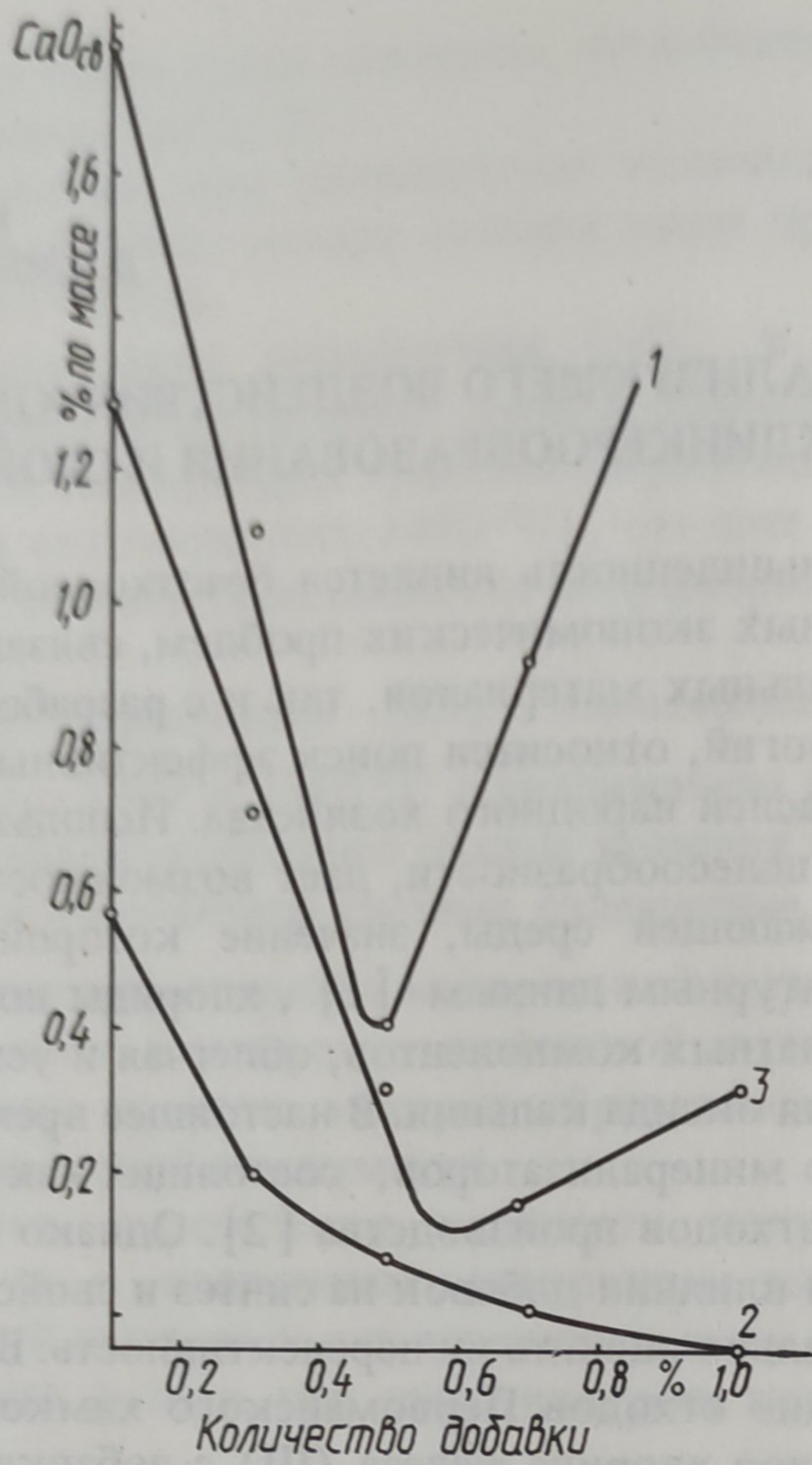


Рис. 1. Зависимость содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  от количества и вида минерализующей добавки. Температура обжига  $1350^\circ\text{C}$ .  
 1 –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 3 – хлоридные отходы.

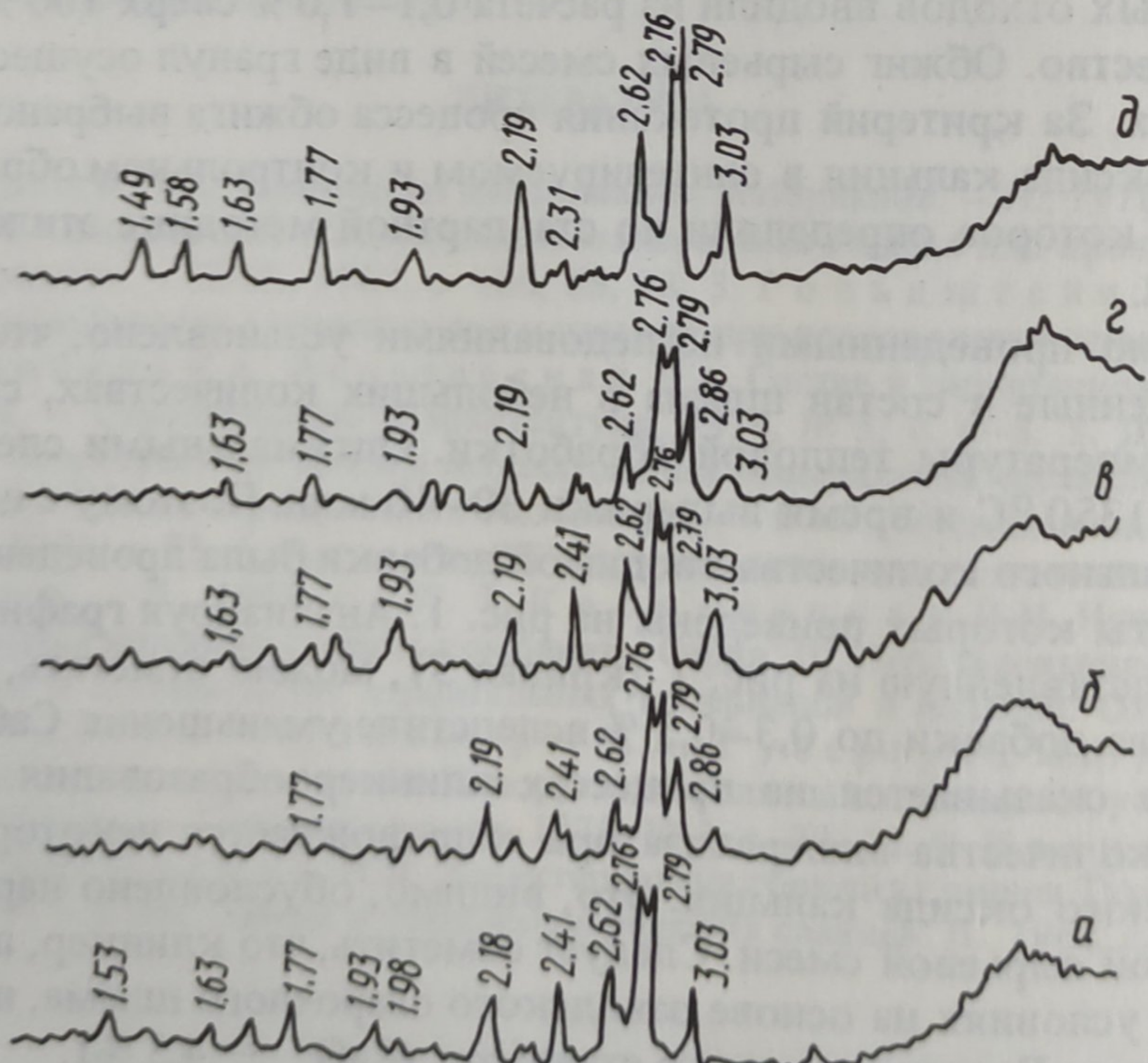


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов обжига ( $T = 1350^\circ\text{C}$ ) сырьевых смесей в зависимости от количества добавки, %:  
 а – 0; б – 0,1; в – 0,3; г – 0,7; д – заводской клинкер ( $T = 1450^\circ\text{C}$ ).

Как показал рентгенофазовый анализ продуктов обжига (рис. 2), на рентгенограммах синтезированного клинкерного порошка наблюдается появление тех же рефлексов, соответствующих основным клинкерным минералам, как и для клинкера, полученного в заводских условиях. Однако интенсивность линий последнего, обусловленная повышенной температурой обжига (1450 °С), несколько выше, чем у исследуемых образцов, что объясняется увеличением степени упорядоченности кристаллической решетки.

Кроме того, введение минерализатора в состав шлама приводит к появлению на рентгенограмме нового рефлекса ( $d = 2,86$ ), который может быть отнесен к образованию хлорсодержащего соединения  $6CaO \cdot SiO_2 \cdot 4CaCl_2 \cdot 2AlOCl$ , близкого к алиту [3]. Следует отметить, что наличие связанного хлора в клинкере было установлено методом химического анализа. На этом основании можно предположить: хлоридные отходы влияют на минералогический состав клинкера и частично замещают ионы кислорода в решетке силикатов ионами хлора. Последнее сопровождается образованием жидкой фазы на более ранней стадии обжига, что интенсифицирует процесс насыщения известью двухкальциевого силиката и, как следствие, уменьшает содержание свободного оксида кальция в клинкере.

В связи с тем что отходы содержат определенное количество (2%) соединений железа (II), была предпринята попытка определения индивидуального минерализующего действия каждого из составляющих компонентов отходов (см. рис. 1), количества которых также вводились, путем пересчета на абсолютно сухое вещество для сопоставления с ранее полученными результатами.

Приведенные данные показывают, что увеличение количества  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  сопровождается постоянным снижением содержания  $CaO_{св}$  с 0,76 до 0,15% при возрастании добавки. В то же время в аналогичных условиях применение  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  не так эффективно, как хлоридных отходов и сульфата железа (II). Таким образом, наличие в составе отходов нескольких ингредиентов увеличивает интенсифицирующее действие реагента в целом.

При проведении экспериментов было замечено, что введение хлоридных отходов в шлам в оптимальном количестве сопровождается понижением его подвижности. Это является крайне нежелательным моментом, так как приво-

Таблица 1

Свойства	Свойства клинкера и цемента	
	Синтезируемый	Заводской
Клинкер		
Температура обжига, °С	1350	1450
Содержание $CaO_{св}$ , %	0,79	0,60
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	3170	3190
Размолоспособность, г остаток на сите 02	0,28/0,24	7,15/0,54
то же 008	0,30/0,26	8,01/5,61
Цемент		
Сроки схватывания, с	3000	2400
Водопотребность, %	0,24	0,25
Прочность на сжатие, МПа	40	40

дит к возрастанию расхода воздуха и электроэнергии на его перемещение в заводских условиях, к ухудшению работы шламовых насосов. В связи с этим изучено влияние растекаемости шлама в зависимости от комплексной добавки: хлоридные отходы — разжижитель. В качестве последнего использовали: ССБ, триполифосфат натрия, СДБ, скрубберную жидкость. Следует отметить, что на результаты исследований оказывает влияние последовательность ввода минерализатора и разжижителя в шлам. Целесообразным является введение разжижителя после завершения смесеприготовления шлама с минерализатором, количество которого (0,3—0,5 %) должно соответствовать 0,1—0,15 % разжижителя. Сопоставительный анализ комплексного влияния хлоридных отходов и разжижителей на процесс обжига показал, что наилучшие результаты получены при использовании отходов (скрубберной жидкости). Поэтому при помощи указанного оптимального варианта была изучена взаимосвязь, характеризующая влияние условий синтеза клинкера на его свойства и свойства цемента. Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из приведенных данных, клинкер, полученный с использованием минерализующих добавок, характеризуется размолоспособностью на порядок выше, чем для контрольного образца (остаток на сите № 008 при продолжительности помола 15 мин составляет 0,25 %, у контрольного — 5,85 %). Кроме того, полученный цемент обладает пониженной водопотребностью (0,24 против 0,254) для заводского и несколько более длительными сроками схватывания (соответственно, 50 и 40 мин).

Как показали проведенные испытания на прочность, цемент, полученный с использованием минерализующих добавок, характеризуется той же маркой, что и цемент, полученный в заводских условиях при температуре 1450 °С.

Содержание свободного оксида кальция в синтезируемом клинкере соответствует требованиям Государственного стандарта.

Таким образом, физико-химическими методами анализа установлено, что клинкер, полученный с использованием добавок, характеризуется высокой размолоспособностью, сроками схватывания и механическими свойствами, равнозначными свойствам рядового портландцемента и удовлетворяющими требованиям ГОСТа относительно содержания свободного оксида кальция.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности. — М., 1964. — 199 с.
2. Интенсификация процесса обжига и повышение качества клинкера за счет использования отходов производства/М.Г. Толочкова, Н.Р. Романкулов, В.И. Сергеев и др. — Труды ВНИИ цементной промышленности, 1977, № 15, с. 66.
3. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Сычев М.М. Химическая технология вяжущих материалов. — М., 1980. — 399 с.