

УДК 666.942.041

В.Н.ЯГЛОВ, д-р хим.наук,  
Г.А.БУРАК, В.Д.МАЗУРЕНКО, канд.техн.наук,  
Т.С.КУНИЦКАЯ, канд.хим.наук (БТИ)

## ЦЕМЕНТНЫЙ КЛИНКЕР НА ОСНОВЕ ЗОЛ БЕЛОРУССКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

подавляющее большинство минеральных отходов металлургической, энергетической, химической и горнодобывающей промышленности представляют собой силикаты и алюмосиликаты первой и особенно второй, группы элементов таблицы Д.И.Менделеева [1]. Среди этих отходов большой удельный вес занимает зола горючих сланцев.

При сжигании сланца образуется около 70–80 % по массе золы. Химический и минералогический состав неорганической части сланца, режимы и условия термообработки позволяют получить на их основе вяжущее [2–4]. Температурная обработка сланца протекает при 850–1350 °С. В этих усло-



виях происходит разложение карбоната и образование минералов, обладающих вяжущими свойствами.

Состав и свойства сланцевой золы в общем случае зависят от состава сжигаемого сланца, а также от условий подготовки топлива, его сжигания и улавливания золы. Сланцевая зола является полиминеральным вяжущим веществом, в котором, кроме свободной  $\text{CaO}$  и гипса (ангидрита), содержатся минералы, обуславливающие клинкерное твердение, а также стекло, определяющее твердение шлакового типа. В сланцевой пылевидной золе определены следующие новообразования:  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , минералы из группы мелилитов (пирроген в виде шариков, обладающих магнитными свойствами; гематит и магнетит, ферриты кальция; смешанные сульфаты  $\text{Ca}$  и  $\text{K}$  [5].

Минеральная часть сланцев включает тонкодисперсные глинистые минералы и более крупные зерна кварца, полевого шпата, гипса, карбонатов кальция и магния.

По минералогическому составу неорганическая часть сланцев содержит 50–70 % по массе карбонатов и 30–50 % по массе терригенного материала. Удельная поверхность золы, по Товарову, около  $1600\text{ см}^2/\text{г}$ ; объемная масса  $0,99\text{--}1,23\text{ кг}/\text{м}^3$ ; плотность  $2,77\text{ кг}/\text{м}^3$  [6].

Применение сланцевой золы [2] позволяет снизить расход известняка, поскольку в этом случае на 1 вес.ч золы требуется около 2 вес.ч. известняка, тогда как в обычной сырьевой смеси это соотношение составляет 1:3.

Использование золы, прошедшей термическую обработку, позволяет увеличить скорость вращения цементных печей без снижения качества клинкера. Активность клинкера при этом повышается с 44,8 до 51,8 МПа; увеличивается и стойкость футеровки до 360 сут за счет устойчивой и плотной обмазки в зоне спекания [7].

Экономическая целесообразность развития производства строительных материалов на основе зол определяется снижением затрат на исходное сырье, уменьшением топливоемкости продукции, решением проблемы утилизации отходов, частичной ликвидации золоотвалов.

Однако разнообразие химического и минералогического состава зол вынуждает в каждом конкретном случае при разработке технологии учитывать их физико-химические особенности.

В последние годы в БССР разведаны месторождения горючих сланцев, перспективные запасы которых составляют около 11 млрд.т. Горючие сланцы Белоруссии пока не разрабатываются, и в литературе имеются лишь отрывочные сведения, посвященные проблеме утилизации минеральной части, образующейся при их сжигании.

Так, в работе [8] дана общая технологическая характеристика сланца, залегающего в Белоруссии, и процесса его термического разложения в стендовой установке с твердым теплоносителем, как основы для комплексного энерготехнологического использования этого топлива.

В литературе [9] указывается, что туровские сланцы — высокозольное сырье. Содержание золы в них колеблется от 65 до 85 % по массе. Минеральная часть имеет кремнеземисто-глиноземистый состав и может быть использована для получения различных строительных материалов. Средний химический состав золы следующий (% по массе):  $\text{SiO}_2$  — 44,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 15,59;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —



Химический состав исходных материалов

Таблица 1

Компо- ненты	п.п.п.	Оксиды, % по массе									
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Σ
Мел	42,51	1,38	0,22	0,20	54,97	0,20	0,23	—	—	—	99,71
Глина	10,87	58,28	10,49	4,12	9,05	3,37	0,27	3,36	—	—	99,81
Огарки	—	13,15	18,74	60,33	2,86	0,81	2,66	—	—	—	98,55
Зола го- рючих сланцев	5,83	58,15	13,06	9,48	4,20	1,00	3,09	5,0	0,55	—	100,36

Таблица 2

Составы смесей

Система	КН	n	p	Компоненты, % по массе			
				мел	глина	зола	огарки
Двухкомпонентная	0,9	2,62	1,46	76,5	—	23,5	—
Трехкомпонентная	0,9	2,2	1,0	75,96	—	22,65	1,39
Четырехкомпонентная	0,9	2,2	1,0	74,83	13,20	9,17	2,80
Шлам Волковьского цементного завода	0,9	2,2	1,0	74,18	22,4	—	3,42

7,49; CaO — 17,80; MgO — 2,30; SO<sub>3</sub> — 7,53; TiO<sub>2</sub> — 0,13; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,25; R<sub>2</sub>O — 4,55.

Нами исследована возможность использования минеральной части горючих сланцев Белоруссии для получения на их основе вяжущих материалов. В качестве сырья использовались глина и мел месторождения "Колядичи", пиритные огарки — отходы ПО "Фосфорит" и зола от сжигания горючих сланцев Туровского месторождения. Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1. Характеристика исходного шлама: КН-0,9;  $n = 2,2$ ;  $p = 1,0$ .

Переработка горючих сланцев, из которых получена зола для сырьевой смеси, осуществлялась на стендовой малогабаритной установке (СМУ) производительностью 15 кг/ч (сланцехимический завод, г. Кивиыли Эстонской ССР). Температура реактора 455–545, топки — 675–780 °С.

При сжигании сланца образуется более 80 % по массе золы, которая и использована как составной компонент портландцементного клинкера.

Сырьевые смеси готовили "мокрым" способом ( $w = 38$  % по массе) и измельчали в фарфоровой шаровой мельнице до остатка на сите 02 не более 18 % по массе. Составы смесей приведены в табл. 2.

Полученные смеси частично обезвоживали в сушильном шкафу при 110 °С; из них затем готовили гранулы  $d = 10-15$  мм. Высушенные гранулы обжигались в шахтной электропечи мощностью 8 квт с силитовыми нагревателями. Одновременно обжигались смеси со сланцевой золой и контрольным шламом Волковьского цементного завода. Температура в печи поднималась со скоростью 5°/мин и измерялась платинородиевой термопарой. Для определения влияния температуры и продолжительности термообработки на характер клинкера и минералогический состав продукта обжига приняты два режима тепловой



обработки: 1300 и 1350 °С; изотермическая выдержка – 0,5; 1 и 1,5 ч. После выдержки при заданной температуре образцы инерционно охлаждались на воздухе.

Качество обжига клинкера контролировалось по содержанию в нем  $\text{CaO}_{\text{св}}$  этилово-глицератным и  $\text{SiO}_2_{\text{св}}$  – химическим методами.

В результате опытов установлено (рис. 1), что повышением температуры и времени изотермической выдержки содержание свободного оксида кальция в клинкерах понижается как для контрольной, так и для двух-, трех- и четырехкомпонентных систем. Однако при температуре тепловой обработки 1300 °С и изотермической выдержке 1,5 ч содержание свободного оксида кальция во всех клинкерах превышает предел (1,0 % по массе), установленный ГОСТом. При температуре тепловой обработки 1350 °С содержание свободного  $\text{CaO}$  понижается во всех клинкерах. При этих условиях почти весь оксид

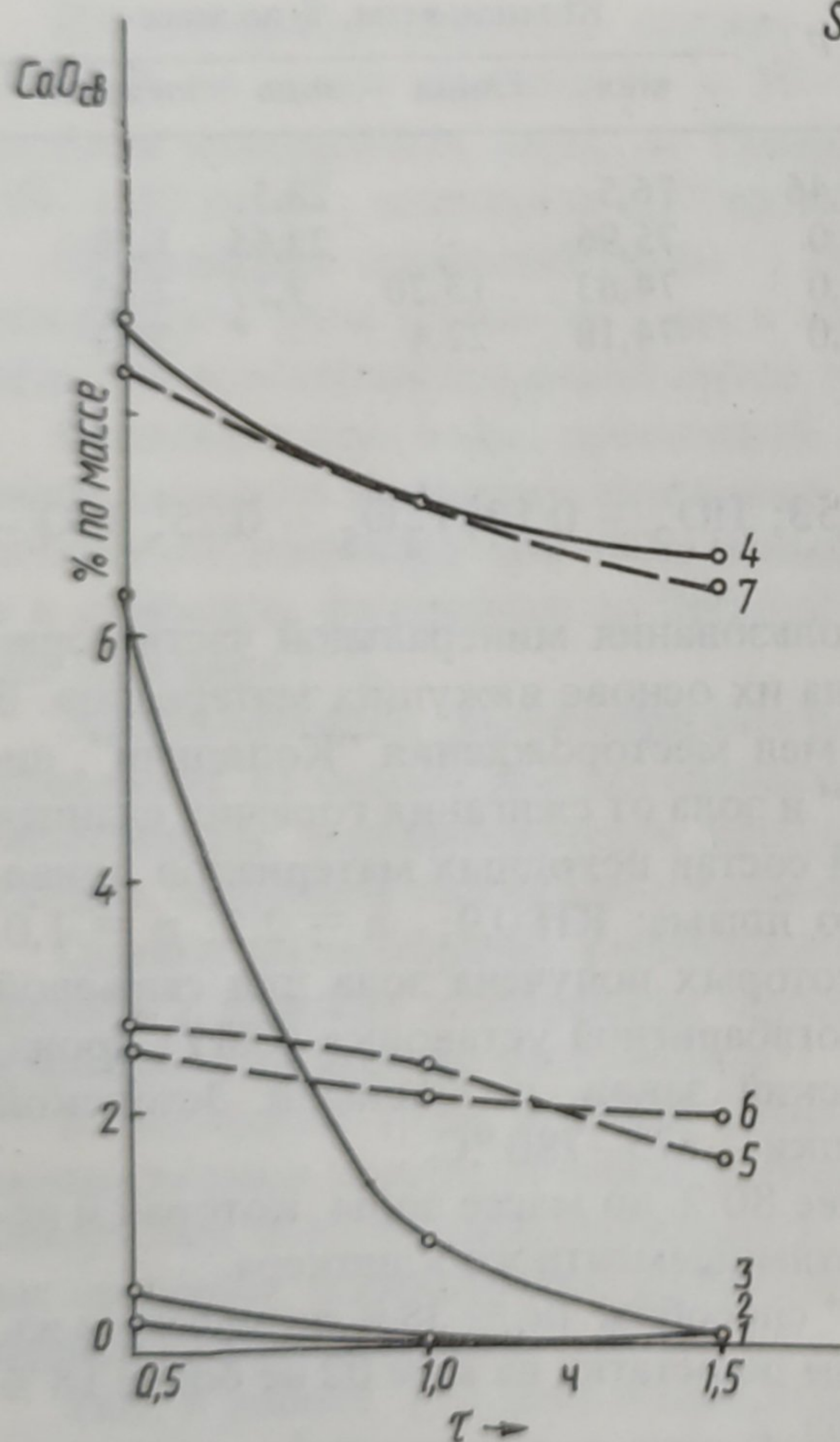


Рис. 1. Зависимость содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в клинкере от температуры и продолжительности тепловой обработки и состава смеси:  
1–3; 2–4; 4 – контрольные системы, обожженные при 1350 °С; 5–4, 6–3, 7 – контрольные системы, обожженные при 1300 °С.

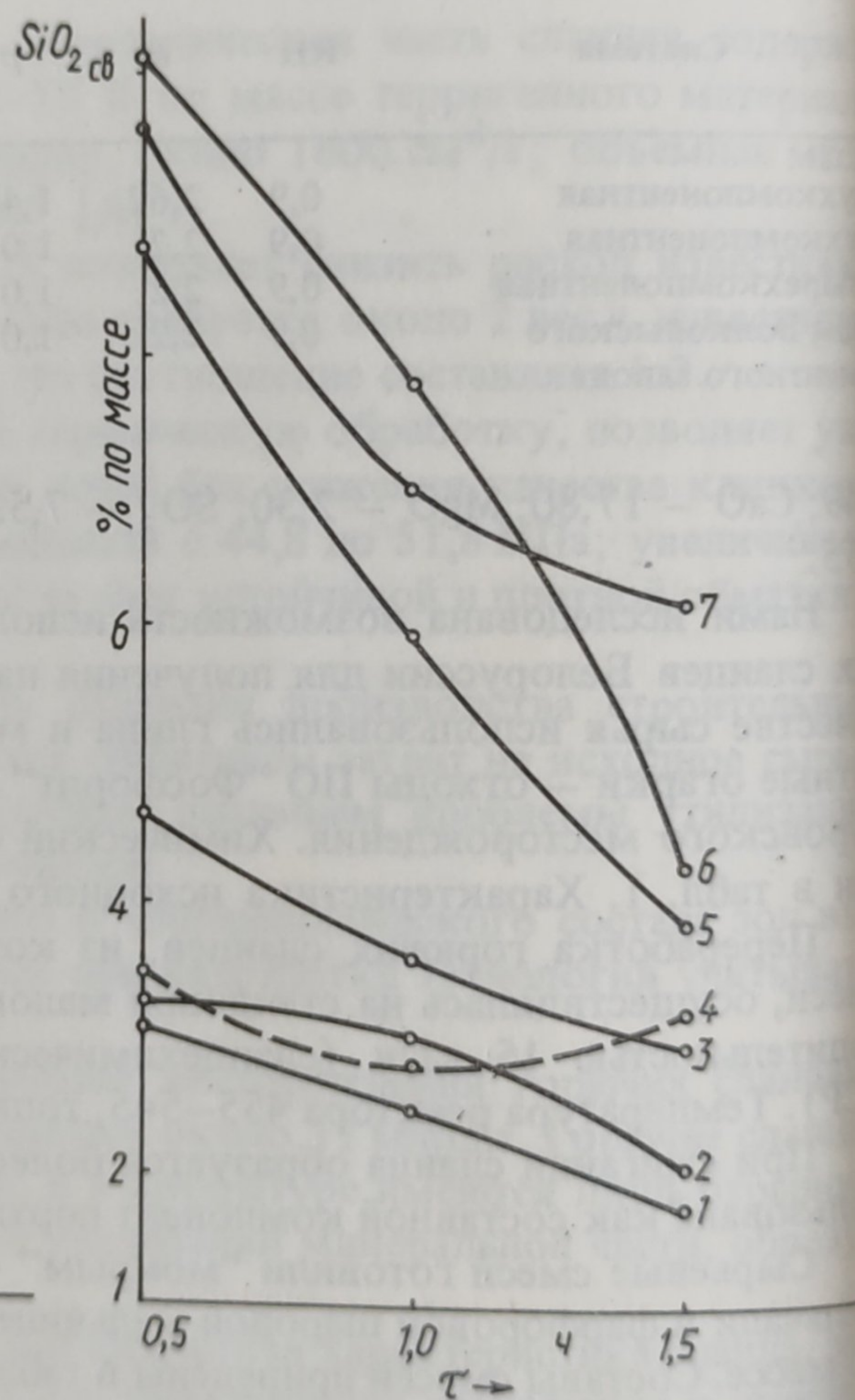


Рис. 2. Зависимость содержания свободного  $\text{SiO}_2$  в клинкере от температуры, продолжительности тепловой обработки и состава смеси:  
1–4; 2–2; 3 – контрольная, 4–3 – компонентные системы, обожженные при 1350 °С; 5–4; 6–3; 7 – контрольные системы, обожженные при 1300 °С.



Состав	Химический состав, % по массе						Минералогический состав, % по массе				
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO <sub>св</sub>	SiO <sub>2св</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Двухкомпонентная система; $t = 1350^{\circ}\text{C}$ , выдержка 0,5 ч	59,17	17,17	3,61	4,38	1,99	6,44	3,29	36,92	11,94	2,12	13,32
Двухкомпонентная; $t = 1350^{\circ}\text{C}$ , выдержка 1 ч	59,93	17,85	6,01	3,50	0,702	0,73	2,12	41,84	13,53	10,49	10,64
Двухкомпонентная; $t = 1350^{\circ}\text{C}$ , выдержка 1,5 ч	61,36	20,50	6,15	3,20	1,01	0,05	1,23	51,26	16,57	10,86	9,73
Трехкомпонентная; $t = 1350^{\circ}\text{C}$ , выдержка 0,5 ч	56,37	19,13	9,76	6,70	2,19	0,42	3,36	41,95	16,45	14,47	20,37
Трехкомпонентная; $t = 1350^{\circ}\text{C}$ , выдержка 1 ч	61,18	17,92	5,81	4,90	1,79	0,17	3,10	39,42	12,75	7,07	14,90
Трехкомпонентная; $t = 1350^{\circ}\text{C}$ , выдержка 1,5 ч	58,99	20,61	5,54	4,66	1,42	0,00	2,80	54,82	17,73	6,76	14,17
Четырехкомпонентная; $t = 1350^{\circ}\text{C}$ , выдержка 0,5	66,76	19,32	4,59	6,07	1,46	0,64	2,99	51,39	16,62	1,84	18,45
Клинкер Волковского цемзавода	64,70	22,35	4,68	4,71	1,44	0,55	—	54,36	23,07	4,41	14,32

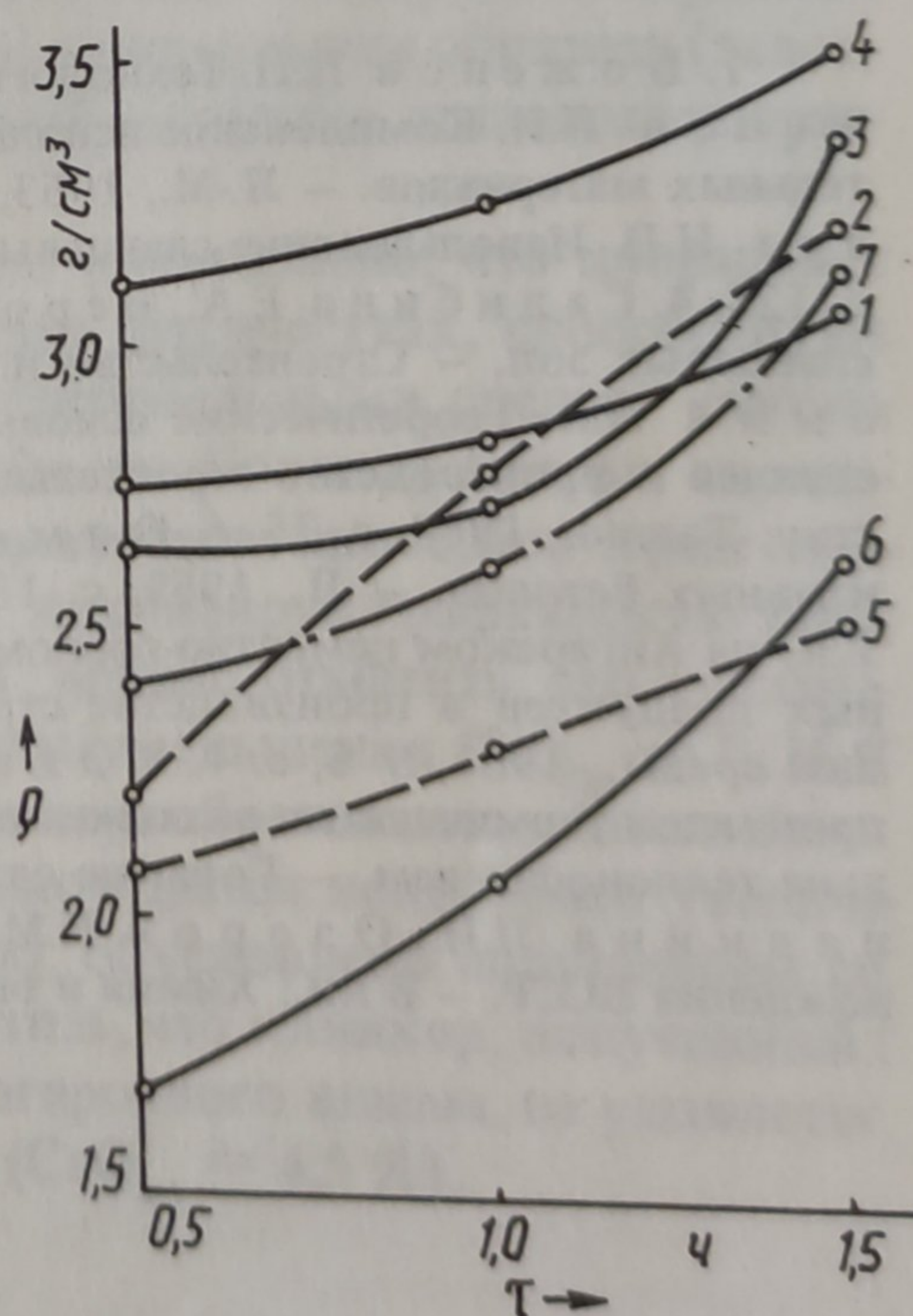


Рис. 3. Зависимость плотности клинкеров от температуры, продолжительности тепловой обработки и состава смеси:  
 1 — контрольная; 2—3, 3—2, 4—4 — компонентные системы, обожженные при  $1350^{\circ}\text{C}$ ; 5 — контрольная; 6—3, 7—4 — компонентные системы, обожженные при  $1300^{\circ}\text{C}$ .



кальция связывается в клинкерные минералы, способствуя увеличению содержания в них алита и белита (табл. 3).

В контрольном составе при температурах тепловой обработки 1300 и 1350 °С содержание свободного оксида кальция выше предела (1,0 % по массе), предусмотренного ГОСТом.

Следовательно, результаты определения  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в портландцементных клинкерах с добавлением золы горючих сланцев позволяют сделать вывод о возможности снижения температуры тепловой обработки до 1350 °С (в промышленных условиях она составляет 1450 °С), что дает возможность уменьшить расход топлива, снизить себестоимость полуфабриката и готового продукта.

Анализ результатов определения  $\text{SiO}_2$  показывает, что при температурах тепловой обработки 1300 и 1350 °С с увеличением времени изотермической выдержки содержание свободного оксида кремния понижается (рис. 2).

Однако в четырехкомпонентной системе содержание  $\text{SiO}_2$  значительно ниже, чем в двух-, трехкомпонентной и контрольной системах. Это объясняется тем, что присутствующие в четырехкомпонентной системе пиритные огарки способствуют ускорению процесса минералообразования за счет появления жидкой фазы при более низкой температуре.

Анализ результатов определения плотности полученных клинкеров (рис. 3) показывает, что с увеличением температуры тепловой обработки и времени изотермической выдержки она возрастает, чему способствуют увеличение количества жидкой фазы и, как следствие, рост количества кристаллов алита.

Таким образом, в результате выполненного исследования установлена возможность использования золы горючих сланцев Белоруссии для получения на ее основе цементного клинкера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б о ж е н о в П.Н. Технология автоклавных материалов. — Л., 1978, с. 366.
2. Б о ж е н о в П.И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов. — Л.-М., 1963, с. 160, 88, 98.
3. Г о л ь д ш т е й н Л.Я., Ш т е й е р т Н.П. Использование сланцевых зол и шлаков при производстве цемента. — Л., 1977, с. 128.
4. Г а л и б и н а Е.А., В е р е т е в с к а я Н.А. Состав и гидратационная активность сланцевых зол. — Строительство и архитектура, 1974, № 5, с. 6–8.
5. Д и л а к т о р с к и й Н.А. Теоретические основы использования минеральной составляющей горючих сланцев в производстве строительных материалов. — В кн.: Исследования по строительству. Таллин, 1968, с. 75.
6. О я м о а Э.Г. Строительные детали из сланцевозольных автоклавных бетонов. — Л., 1969, с. 137.
7. К о с к о в е ц к а я Н.М. Использование зол ТЭС на Ангарском цементно-горном комбинате. Серия II. Использование отходов попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. — Охрана окружающей среды, 1981, № 6, с. 4.
8. Э л е н у р м А.А., Г у б е р г р и ц М.Я. Характеристика продуктов термического разложения Белорусского сланца на стендовой установке с твердым теплоносителем. — Горючие сланцы, 1970, № 2, с. 20–22.
9. И в а н о в а С.Н., К о п а л к и н а Л.Н., О з е р о в И.М. Характеристика горючих сланцев Туровского месторождения БССР. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев. Л., 1968, с. 59–69.