

662

Б90

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

БУРАК Галина Адамовна

УДК 666.942:658.567

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ БЕЛОРУССИИ  
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТОВ

Специальность 05.17.11 - "Технология силикатных  
и тугоплавких неметаллических материалов"

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1986.

Работа выполнена на кафедре химической технологии высу-  
ших материалов Белорусского ордена Трудового Красного Знаме-  
ни технологического института им.С.М.Кирова.

Научный руководитель - доктор химических наук,  
профессор ЯГЛОВ В.Н.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор КУЗНЕЦОВА Т.В.  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
ТУРОВСКИЙ Л.Н.

Ведущее предприятие: Цементный завод "Пунане Кунда".

Защита диссертации состоится 21 февраля 1986 г. в  
14<sup>00</sup> часов на заседании специализированного совета К 056.01.04  
по присуждению ученой степени кандидата наук при Белорусском  
ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте  
им.С.М.Кирова. 220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ  
им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан 20 января 1986 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат технических наук

*Е.М. Дятлова*

ДЯТЛОВА Е.М.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из направлений дальнейшего развития цементной промышленности является применение в качестве сырьевых материалов и активных минеральных добавок отходов производств различных отраслей народного хозяйства. Это связано не только с постепенным снижением качества минерального сырья, но и возможностью повышения технико-экономической эффективности цементной промышленности за счет использования материалов, содержащих ряд примесей, способствующих снижению топливно-энергетических затрат при обжиге и помоле клинкера. В качестве таких материалов используются доменные и фосфорные шлаки, сульфатсодержащие отходы химической промышленности, золошлаковые отходы ТЭС и т.п. В Белорусской ССР кроме вышеперечисленных материалов в промышленности строительных материалов могут быть использованы также золы горючих сланцев.

Выход золы при переработке сланцев колеблется в пределах 50-80 масс.%. Складирование таких отходов, являющихся источником загрязнения окружающей среды, потребует значительных земельных площадей, а также капитальных вложений на транспортировку и содержание отвалов. Поэтому утилизация зол горючих сланцев является важной народнохозяйственной задачей.

Настоящая работа выполнена в соответствии с "Планом научных исследований по естественным и общественным наукам на 1981-1985 годы", утвержденным Президиумом АН СССР от 25.12.81 г. по согласованию с ГКНТ при Совете Министров СССР (направление 2.17.7 "Химия твердого тела") и в соответствии с выполнением программы 72.06.Р "Разработать и внедрить технологические процессы рационального использования отходов производства химической, нефтехимической, микробиологической, пищевой и других отраслей промышленности республики", а также в соответствии с программой работ по решению важнейшей республиканской комплексной проблемы № 20 в области естественных наук "Научные основы комплексной переработки горючих сланцев Белорусской ССР и рационального использования образующихся продуктов" (программа "Сланцы"), утвержденной постановлением Президиума АН БССР от 25.XII.1980 г. № 234.

Цель работы - изучение возможности использования золы,

2403 ар



образующейся при термическом разложении горючих сланцев БССР на установках с твердым теплоносителем или с псевдоожиженным слоем, в качестве сырьевых компонентов при получении клинкеров и цементов;

- изучение влияния золы горючих сланцев на процесс клинкерообразования;

- исследование влияния различных добавок на процесс спекания порландцементных сырьевых смесей с золой горючих сланцев;

- определение возможности использования золы горючих сланцев в качестве активной минеральной добавки при помоле клинкеров;

- выявление особенностей гидратации цементов, полученных с золой горючих сланцев и добавками;

- оптимизация составов цементов.

Научная новизна. Впервые предложены составы сырьевых смесей с золой горючих сланцев БССР и добавками. С применением комплекса физико-химических методов изучены процессы клинкерообразования в сырьевых смесях с золой горючих сланцев, полученной по схеме термического разложения на установке с твердым теплоносителем. Разработаны технологические параметры и исследованы особенности процесса клинкерообразования с золой горючих сланцев, полученной на установке с псевдоожиженным слоем. Получены кинетические характеристики протекания твердофазовых реакций в сырьевых смесях, состоящих из мела, глины, пиритных огарков и золы горючих сланцев. Установлено, что при введении в сырьевую смесь золы горючих сланцев процессы клинкерообразования происходят более интенсивно. Изучено влияние добавок-минерализаторов, содержащих сульфаты и хлориды железа, фосфогипс, шлам нейтрализации кислых стоков, полиметилфенилсилоксановую жидкость и серноокислый ванадий. Установлено, что добавки снижают температуру диссоциации  $\text{CaCO}_3$  и интенсифицируют процессы клинкерообразования. Проведена оптимизация составов клинкеров, полученных с золой горючих сланцев. Обоснована и подтверждена возможность получения цементов с применением золы горючих сланцев БССР как активной минеральной добавки при помоле клинкеров. С использованием комплекса методов исследования выявлены особенности процесса гидратации цементов, полученных на основе клинкеров синтезированных с добавлением золы горючих сланцев. С приме-



нением ЭВМ "Мир-2" получены формулы для расчета гидравлической активности цементов для различных периодов твердения.

Практическая значимость. Показана возможность расширения сырьевой базы цементных заводов БССР за счет использования золы горючих сланцев в качестве сырьевого компонента при получении клинкеров и гидравлической добавки при помоле. Определены основные технологические параметры производства клинкеров и цементов. Установлена возможность утилизации отходов химических производств при получении клинкеров с использованием золы горючих сланцев. Полученные данные использованы при расчете экономической эффективности производства цементов с золой горючих сланцев на действующих и проектируемом цементных заводах БССР.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Всесоюзном совещании "Использование вторичных продуктов и отходов промышленности в производстве автоклавных строительных материалов и создание безотходных технологических процессов", г. Москва, 1981; на VIII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, г. Ташкент, 1983; на XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и Белоруссии по проблемам строительных материалов и конструкций, г. Вильнюс, 1981; на научно-технической конференции "Пути рационального использования и экономии материальных ресурсов в народном хозяйстве", г. Гомель, 1982; на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Белорусского технологического института им. С.М. Кирова 1978-1985 гг.<sup>0</sup>

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ. На разработанные составы цементов получено решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 3843313/29-33 ОI4I46 от 18 июля 1985 г.

Структура работы. Диссертация изложена на 257 страницах, включая 94 рисунка и 31 таблицу. Работа состоит из введения, шести глав (литературный обзор, методы исследования, экспериментальные результаты и их обсуждение), списка цитируемой литературы из 134 наименований, приложения.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава представляет собой аналитический обзор по теме диссертации. В нем рассмотрены составы, свойства и способы переработки горючих сланцев. Приведены классификации и



свойства зол горючих сланцев. Дан обзор применения зол в качестве компонентов сырьевых смесей и активных минеральных добавок при помоле клинкеров. На основании анализа литературных данных сделан вывод о том, что золы, полученные при переработке горючих сланцев различных месторождений, отличаются по химико-минералогическому составу и свойствам. Поэтому целесообразность их использования требует в каждом конкретном случае экспериментального обоснования.

Объекты исследования. В качестве сырьевых материалов в работе использованы глина и мел (Колядическое месторождение БССР), пиритные огарки (отход Кингисепского ПО "Фосфорит"), зола горючих сланцев (Туровское месторождение БССР), полученная по схеме термического разложения сланцев на установках с твердым теплоносителем и с псевдоожиженным слоем. Для интенсификации процессов, протекающих при обжиге клинкеров, применены добавки-минерализаторы.

С использованием комплекса физико-химических методов исследования установлено, что зола состоит в основном из кварца, гидрослюда, магнетита, незначительных количеств доломита, кальцита и метасиликата кальция. По химическому составу зола содержит (масс.%):  $51,25-58,15 \text{ SiO}_2$ ,  $13,06-17,62 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $9,48-12,80 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3,64-4,20 \text{ CaO}$ ,  $1,0-2,6 \text{ MgO}$ ,  $2,29-3,08 \text{ SO}_3$ ,  $3,4-5,0 \text{ R}_2\text{O}$ . Характерной особенностью является наличие в золе примесей (масс.%): соединений титана -  $0,55-0,88$ ; марганца -  $0,40$ ; цинка и бария -  $0,05$ ; стронция -  $0,01$ ; ванадия -  $0,009$  и никеля -  $0,005$ .

В качестве минерализаторов были использованы отходы, содержащие  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{FeCl}_3$ , фосфогипс, шлам нейтрализации кислых стоков, сернокислый ванадил и полиметилфенилсилоксановая жидкость. Раствор сульфата железа (II) - отход получения  $\text{TiO}_2$  сернокислотным способом содержит в своем составе  $85-86$  масс.%  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Отход химического производства, содержащий  $\text{FeCl}_3$ , представляет собой  $37\%$  раствор хлорида железа плотностью  $1255 \text{ кг/м}^3$ . Сернокислый ванадил ( $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) содержит  $85$  масс.% основного вещества. Полиметилфенилсилоксановая жидкость плотностью  $1100 \text{ кг/м}^3$  имеет вязкость  $600-1000$  сст. при  $293 \text{ K}$ , температуру кипения  $623 \text{ K}$ . Фосфогипс с удельной поверхностью  $350-400 \text{ м}^2/\text{кг}$  содержит  $96-98$  масс.%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и в качестве основных примесей соединения фтора до  $0,16$  масс.% и фосфора до  $0,9$  масс.%. Шлам нейтрализации кислых стоков представляет



собой смесь сульфата и фторида кальция (70 масс.%), дикальцийфосфата (4 масс.%) и диоксида кремния (19 масс.%). Влажность шлама составляет 20-30 масс.%.

Методы исследования. Составы исходных материалов и сырьевых смесей определены химическим, рентгенофазовым и дифференциально-термическим методами анализа. Клинкеры и золы изучены ИК-спектроскопическим, электронно-микроскопическим, калориметрическим методами. Для определения содержания микропримесей в золе применен спектрограф ИСП-28. Активность зол изучена по методу поглощения извести. Термограммы сняты на дериватографе марки 0-1500Д. Рентгенограммы были получены на дифрактометре "Дрон-2" на излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . Спектры поглощения в области частот 300-4000  $\text{cm}^{-1}$  записаны на спектрофотометре UR-20 с призмами из  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{LiCl}$ . Электронно-микроскопические снимки получены на электронных микроскопах УЭМБ-100 и РЭМ-50. Для лабораторных исследований сырьевые смеси были подвергнуты обжигу в электрической печи с силитовыми нагревателями. Опытно-промышленные испытания проведены во вращающейся печи производительностью 5 т/ч. Процесс обжига клинкера контролировался по содержанию свободного оксида кальция этилово-глицератным методом. Содержание клинкерных минералов рассчитано по стандартным методикам. Оптимизация составов клинкеров проведена методом случайного локального поиска. Тепловые эффекты процессов гидратации цементов определялись на усовершенствованной микрокалориметрической установке КД-100. Запись кривой тепловыделения проводилась на самопишущем потенциометре КСП-4 после усиления сигнала компаратором напряжений Р3003. Технологические и физико-механические свойства цементов определены в соответствии с требованиями ГОСТ 310.4-81 и ГОСТ 310.3-76. Предел прочности при сжатии цементов, изготовленных в лабораторных условиях, испытывался на образцах  $1,4 \times 1,4 \times 1,4$  см. Морозостойкость определялась по ГОСТ 10180-78.

#### Использование зол горючих сланцев в качестве компонентов сырьевых смесей

Для выявления возможности использования зол горючих сланцев в качестве компонентов сырьевых смесей были проведены обжиги смесей различных составов из мела, глины, пиритных огарков и зол горючих сланцев, полученных на установках с



твердым теплоносителем и с псевдоожиженным слоем. Составы сырьевых смесей приведены в табл. I. Объектом сравнения служил сырьевой шлам цементного завода ПО "Волковыскцементношифер" (состав № I, табл. I). Основные модульные характеристики смесей изменялись в следующих пределах:  $KH = 0,9-0,97$ ;  $n = 2,2-2,62$ ;  $p = 1,0-1,38$ .

Таблица I

Составы сырьевых смесей

№ составов	Компоненты, масс. %				
	мел	глина	зола горючих сланцев, полученная на УТТ	на установке с псевдоожиженным слоем	пиритные
I*/	74,18	22,40	-	-	3,42
2	76,50	-	23,50	-	-
3	76,86	-	23,14	-	-
4	77,40	-	22,60	-	-
5	77,75	-	22,25	-	-
6	75,96	-	22,65	-	1,39
7	76,33	-	22,29	-	1,38
8	76,87	-	21,78	-	1,35
9	77,20	-	21,47	-	1,33
10	74,83	13,20	9,17	-	2,80
11	75,66	10,94	-	13,40	-
12	76,03	10,77	-	13,20	-
13	76,58	10,49	-	12,93	-
14	76,92	10,33	-	12,75	-

Проведенные эксперименты позволили установить, что с введением зол горючих сланцев повышается реакционная способность сырьевых смесей. Для реакции термической диссоциации  $\text{CaCO}_3$  с золой характерны низкие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя. Наименьшее значение энергии активации ( $E_a = 96$  кДж/моль) в интервале температур 773-1173 К имеет сырьевая смесь № 10 (табл. I). В эталонной сырьевой смеси (№ I, табл. I)  $E_a = 131,2$  кДж/моль. Уменьшение энергии активации в сырьевых смесях с золой горючих сланцев связано с наличием в ней легирующих соединений V, Ti, Mn, Ni, оказывающих интенсифицирующее действие на процесс термичес-

\*/ Эталонный состав.



кого разложения  $\text{CaCO}_3$ .

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что процесс образования клинкерных минералов в сырьевых смесях с золой горючих сланцев значительно ускоряется. Расчеты показывают, что в интервале температур 1673-1723 К образуется достаточное количество жидкой фазы 23-28 масс.%, необходимой для успешного протекания реакции с образованием высокоосновных силикатов. Спекание сырьевых смесей с золой горючих сланцев (составы № 2-10, табл.2) заканчивается при 1603-1623 К, т.е. на 100-120 градусов ниже, чем в эталонной смеси.

Высокая реакционная способность сырьевых смесей с золой горючих сланцев может быть объяснена также высокой дисперсностью и гомогенностью применяемых зол, что подтверждается данными высокотемпературного рентгенофазового анализа. Так, на рентгенограммах спеков, содержащих золу горючих сланцев, линии  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{A}$  появляются значительно раньше (973 К), чем в эталонном составе (1073 К).

Петрографические исследования подтверждают, что процесс формирования основных клинкерных минералов в спеках с золой горючих сланцев завершился в области температур 1643-1723 К.

Электронно-микроскопические снимки клинкера позволили установить, что кристаллы алита характеризуются неравномерной блочной структурой, белита - полосчато-ячеистой, промежуточное вещество - плоским рельефом. Характер ИК-спектров клинкеров указывает на присутствие в них  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ , содержание которых, определенное химическим методом, колебалось в широком интервале ( $\text{C}_3\text{S}$  58-71;  $\text{C}_2\text{S}$  7-22;  $\text{C}_3\text{A}$  5-7;  $\text{C}_4\text{AF}$  12-16 масс.%).

В связи с различием в составе портландцементных клинкеров, полученных с золой горючих сланцев, представляется целесообразным дать оценку влияния количества основных клинкерных минералов на активность полученных цементов. Статистическая обработка экспериментальных данных позволила получить уравнения, адекватно описывающие процесс твердения цементов в различные сроки. Так, для 28 сут. гидратации зависимость предела прочности при сжатии от минералогического состава описывается уравнением:

$$Y_{28} = 29,53 + 0,04X_1 + 1,91X_2 + 3,61X_3 + 0,48X_4 + 0,05X_1X_2 + 0,03X_1X_2 - 0,01X_1X_4 - 0,31X_2X_3 - 0,03X_2X_4 + 0,03X_3X_4$$



$$- 0,01X_1^2 - 0,04X_2^2 - 0,1X_3^2 - 0,01X_4^2$$

где  $X_1, X_2, X_3, X_4$  - содержание в клинкере, соответственно,  $C_3S, C_3A, C_4AF$  и  $100-(C_3S+C_3A+C_4AF)$ , масс. %.

Оптимизация составов клинкеров проведена методом случайного локального поиска. После математической обработки результатов эксперимента было определено влияние каждого минерала на кинетику нарастания прочности и установлен оптимальный минералогический состав клинкеров.

Изучение процесса твердения цементов показало, что основными гидратными новообразованиями являются  $CSH, Ca(OH)_2$  и  $C_2SH_2$ . При гидратации цементов, полученных из мелкокристаллических клинкеров, выделяется большее количество теплоты в начальный период гидратации (5,5 кДж/кг - состав №6, табл. I), чем у контрольного состава, имеющего большие размеры кристаллов (4,4 кДж/кг - состав № I, табл. I). Это способствует образованию повышенного количества и лучшей степени закристаллизованности гидросиликатов, что обеспечивает повышенную прочность цементов.

Анализ прочностных свойств цементов показывает, что во все сроки твердения более высокие показатели активности имеют составы № 6, 7, 8, 9 (табл. 2) с золой горючих сланцев, полученной на установке с твердым теплоносителем.

Из вышеизложенного следует, что золы горючих сланцев БССР могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов при производстве портландцементных клинкеров, что позволит частично или полностью заменить глину и пиритные огарки в сырьевых смесях, снизить температуру обжига и получить цементы марки "550".

#### Клинкеры, полученные с использованием золы горючих сланцев и минерализаторов

Влияние минерализаторов (отходов химических производств) на процесс клинкерообразования изучалось на сырьевой смеси № I (табл. I), имеющей  $KH = 0,9; n = 2,2; p = 1,0$ , состоящей из мела, глины и золы горючих сланцев, полученной на установке с псевдоожиженным слоем. Результаты исследований показывают, что использованные минерализаторы снижают температуру диссоциации  $CaCO_3$  и интенсифицируют процессы клинкерообразования.

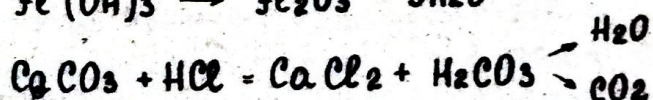
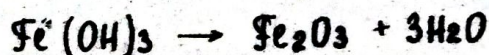
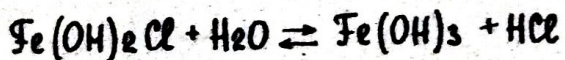
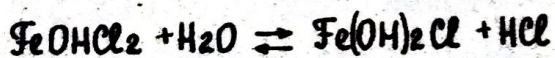
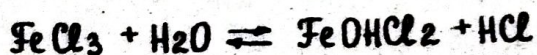


Таблица 2  
Характеристика полученных клинкеров и цементов

№ составов	Температура обжига, К	Количество $\text{CaO}$ , масс. %	Количество введенного гипса, масс. %	Нормальная плотность, масс. %	Сроки схватывания, ч-мин.		Предел прочности при сжатии, МПа, через сутки		
					начало	конец	3	7	28
I	I723	0,8	3,7	27,2	I-I3	2-I3	21,3	26,1	45,8
2	I623	0,7	5,2	28,0	I-45	2-00	20,0	32,0	42,0
3	I653	0,8	5,1	28,0	I-40	2-I0	21,7	35,5	44,0
4	I653	I,0	5,0	27,3	I-37	2-20	22,1	36,7	44,6
5	I673	I,0	5,0	26,8	I-35	2-I0	23,2	38,0	46,0
6	I623	0,7	4,2	26,1	I-30	2-00	22,9	36,6	55,3
7	I633	0,7	4,1	27,1	I-42	2-I0	23,5	38,5	56,1
8	I643	0,6	4,0	27,0	I-35	2-00	26,6	37,1	57,0
9	I643	I,0	3,9	26,5	I-20	2-I0	31,0	38,5	58,0
I0	I603	следы	3,5	28,0	I-I0	2-I5	20,4	38,3	56,3
I1	I643	следы	5,7	27,0	I-21	2-I0	16,3	25,8	46,4
I2	I673	0,8	5,6	27,3	I-I5	2-I0	16,9	27,1	48,3
I3	I698	0,9	5,5	27,6	I-20	2-48	18,8	29,3	49,5
I4	I723	I,2	5,4	28,4	I-22	2-I2	19,6	30,1	50,7

Так, при нагревании смесей с отходом, содержащим  $\text{FeSO}_4$ , происходит образование высокодисперсного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре совпадающей с началом дегидратации глинистых составляющих и диссоциацией мела. Непрерывное выделение газообразных веществ из сырьевых смесей увеличивает дисперсность реагирующих компонентов и пористость спеков.

Механизм действия отхода, содержащего  $\text{FeCl}_3$ , связан с процессом его гидролиза, который при нагревании реализуется ступенчато: образующийся гидроксид железа подвергается термическому разложению, а  $\text{HCl}$  взаимодействует с мелом по схеме:





Оксид железа (III) взаимодействует с оксидом кальция, образуя ферриты кальция. Хлорид кальция, взаимодействуя с  $\text{CaCO}_3$ , образует карбонат-хлорид кальция. С повышением температуры до 973 К эта соль разлагается, выделяя  $\text{CaO}$  ранее активной диссоциации  $\text{CaCO}_3$  (1128 К).

Фосфогипс и шлам станции нейтрализации кислых стоков содержат примеси фтора и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , которые оказывают минерализующее действие на процесс клинкерообразования. Кроме того,  $\text{CaSO}_4$ , входящий в состав фосфогипса, оказывает стабилизирующее действие на кристаллизацию  $\text{C}_3\text{S}$ , что обусловлено близкими ионными радиусами  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

При обжиге сырьевых смесей с полиметилфенилсилоксановой жидкостью при температуре свыше 623 К выделяется высокодисперсный кремнезем, который активно вступает во взаимодействие с образующимся оксидом кальция.

Сернистый ванадил способствует ускоренному протеканию связывания  $\text{CaO}$  при образовании  $\text{C}_3\text{S}$ , так как устойчивые кремне- и алюмоокислородные группировки в расплаве окружаются ионами-модификаторами, стремящимися образовать с ионами кислорода собственные координационные полиэдры, вследствие чего полимерные цепи ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) разрываются и в расплаве возникают более слабые цепи ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Me}-$ ), а вязкость расплава понижается. Снижение вязкости силикатного расплава позволяет увеличить скорость и полноту процессов клинкерообразования.

Интенсифицирующее действие минерализаторов установлено на основании дифференциально-термического анализа сырьевых смесей и рентгенофазового анализа полученных клинкеров. Оптимальное количество добавок приведено в табл.3.

Петрографические исследования клинкеров позволяют отметить четкую кристаллизацию минералов с равномерной зернистой структурой. Отличительной особенностью микроструктуры клинкера, полученного из сырьевой смеси № 4 (табл.3), является группирование кристаллов белита в агломераты. Кристаллы алита отличаются несколько меньшими размерами (15-20 мкм).

Полученные клинкеры отличаются повышенным тепловыделением в начальные сроки твердения (5-8,4 кДж/кг). Значительное влияние на тепловыделение оказывает структура клинкеров. Так, клинкер состава № 4 (табл.3), обладающий мелкокристаллической структурой, после 4 ч твердения имеет наибольшую интегральную теплоту гидратации равную 8,4 кДж/кг.



Таблица 3

Влияние минерализаторов на свойства цементов

№ составов	Минерализатор	Оптимальное количество, масс. %	Температура обжига сырья в смеси, К	Нормальная густота цементного теста, масс. %	Сроки схватывания, ч-мин.		Предел прочности при сжатии, МПа, через сутки		
					начало	конец	3	7	28
1	Отход, содержащий $FeSO_4$	0,50	1653	24,0	0-35	1-12	18,2	30,3	52,1
2	Отход, содержащий $FeCl_3$	1,00	1653	28,0	0,55	2-50	16,4	25,3	44,1
3	Фосфогипс	3,00	1653	25,7	1-24	2-00	19,1	28,4	54,2
4	Шлам нейтрализации кислых стоков	0,75	1623	23,4	0-45	1-13	25,0	37,1	60,0
5	Сернокислый ванадил, полиметилфенилсилоксановая жидкость	2,40 1,60	1573	23,5	0-50	1-00	28,1	40,4	62,1

Из всех рассмотренных добавок наиболее эффективное действие на активность клинкеров оказывает комплексная добавка, состоящая из полиметилфенилсилоксановой жидкости и сернокислого ванадила, позволяющая получить цемент с активностью 62,1 МПа.

Зола горючих сланцев как активная минеральная добавка к цементу

Зола горючих сланцев, полученная на УТТ, была использована в качестве активной минеральной добавки при помоле портландцементного клинкера ПО "Волковысцементношифер" и клинкера, полученного с применением золы горючих сланцев (состав № 6, табл. I). Результаты испытаний показывают, что введение 10-20 масс. % золы способствует увеличению прочности образцов на 10-12% по сравнению с бездобавочным цементом. Введение большого количества золы приводит к увеличению водопотребности и сроков схватывания смесей. Следует отметить, что помол клинкера с золой горючих сланцев способствует увеличению удельной поверхности цемента.

Так, при введении 20 масс. % золы удельная поверхность достигает 620 м<sup>2</sup>/кг, в контрольном составе - 430 м<sup>2</sup>/кг при



одинаково времени помола. Отчасти на увеличение удельной поверхности сказалась высокая дисперсность золы ( $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), а также наличие в ней остатков углерода, являющегося интенсификатором помола.

Введение 10 масс.% золы при автоклавной обработке цемента оказывает эффективное действие, увеличивая прочность ( $R_{сж} = 37 \text{ МПа}$ ). При дальнейшем увеличении количества золы прочностные показатели снижаются из-за отрицательного воздействия топливных остатков в золе. Дополнительный обжиг при 873 и 1073 К повышает активность зол и марку цементов ( $R_{сж} = 40,5$  и  $43,4 \text{ МПа}$ ). Морозостойкость цементов при введении 20 масс.% такой золы составляет 110 циклов.

#### Практическое использование и опытно-промышленная апробация результатов исследований

Применение золы горючих сланцев в качестве сырьевого компонента цементных смесей было опробовано на опытном экспериментальном предприятии (ОЭП) Минского НИИСМ. Клинкера (состав № 6, табл. I и состав № 5, табл. 3) обожжены при температуре 1573–1623 К с 0,5 ч изотермической выдержкой.

В качестве активной минеральной добавки при помоле клинкеров вводилась зола горючих сланцев в количестве 10 масс.%. Введение золы позволило увеличить удельную поверхность на 12,2–15,1%. Активность полученных цементов к 28 суткам твердения достигла значения 51,3–55,7 МПа. Экономия топлива при обжиге клинкеров составила 5–7%.

Полученные результаты использованы для расчета условно-годового экономического эффекта от внедрения составов на ПО "Волковыскцементношифер", "Кричевцементношифер" и проектируемом цементном заводе "Коммунар". Себестоимость цемента с использованием золы горючих сланцев ниже традиционной на 0,84 руб. на тонну. Экономия от использования золы в производстве цемента составит 3463,6 тыс.руб.

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

I. На основании комплексного изучения зол горючих сланцев БССР, полученных по схеме термического разложения на установках с твердым теплоносителем и с псевдоожженным слоем, установлена возможность их использования в качестве алюмосиликатного и железосодержащего компонентов, что позволяет



частично или полностью заменить глину и пиритные огарки в сырьевых смесях. При этом в сырьевые смеси может быть введено до 23,5 масс.% золы горючих сланцев.

2. Получены кинетические характеристики твердофазовых реакций в сырьевых смесях с золой горючих сланцев в интервале температур 773-1123 К. Показано, что эффективная энергия активации процесса декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  в сырьевых смесях с золой горючих сланцев ( $E_a = 96$  кДж/моль) отличается от контрольной сырьевой смеси ( $E_a = 131,2$  кДж/моль), что объясняется повышенной дисперсностью золы горючих сланцев, наличием в ней легирующих примесей ( $V, Ti, Mn$ ), а также более высокой гомогенностью смесей. С использованием комплекса физико-химических методов исследования установлена повышенная реакционная способность сырьевых смесей, содержащих золу горючих сланцев. Температурный интервал усвоения  $\text{CaO}$  с.в. и завершения процессов клинкерообразования снижается на 25-120° при одновременном уменьшении вязкости расплава.

3. Изучены процессы, протекающие при термообработке сырьевых смесей содержащих золу горючих сланцев и добавки-минерализаторы (отходы химических производств, содержащие  $\text{CaSO}_4, \text{FeSO}_4, \text{FeCl}_3, \text{CaF}_2$ , а также  $\text{VOSO}_4$  и полиметилфенилсилоксановую жидкость. Установлено, что использование зол горючих сланцев совместно с добавками обеспечивает возможность завершения процессов усвоения оксида кальция при 1623-1653 К, вместо 1723 К для контрольной смеси.

Определено оптимальное количество добавок (0,5 - 3 масс.%), обеспечивающее снижение температуры обжига, рациональный состав и структуру клинкеров.

4. На основании ИК-спектроскопического, петрографического и электронно-микроскопического методов исследования установлено, что клинкеры, полученные с использованием зол горючих сланцев, отличаются четкой кристаллизацией минералов. Кристаллы алита имеют размеры 20-40 мкм, а белита - 30-35 мкм.

Применение золы горючих сланцев и добавок - минерализаторов обеспечило получение клинкеров, обладающих мелкозернистой структурой. Размеры кристаллов алита 15-25 мкм, а белита 20-30 мкм. Цементы, полученные на основе синтезированных клинкеров, отличались повышенной активностью ( $R_{сж} = 52, 1-60, 0$  МПа).

5. Изучен процесс гидратации цемента, полученного с ис-



пользованием зол горючих сланцев и добавок. Установлено, что процесс твердения такого цемента протекает более интенсивно. Интегральная теплота гидратации в начальные сроки твердения колеблется в пределах 4-8 кДж/кг.

Получены математические уравнения, адекватно описывающие процесс нарастания прочности цементов в различные периоды гидратации. С использованием ЭВМ "Мир-2" методом случайного локального поиска проведена оптимизация составов клинкеров, полученных с золой горючих сланцев и добавками.

Изучение гидравлической активности зол горючих сланцев показало возможность их использования до 20 масс.% при помощи клинкера в качестве активной минеральной добавки.

6. Применение зол горючих сланцев на действующих и проектируемом цементных заводах БССР позволит утилизировать отходы, заменить в сырьевых смесях пиритные огарки, сократить расходы глинистого сырья, снизить удельные энергозатраты на получение одной тонны цемента на 4-7% и сократить транспортные расходы. Расчетный экономический эффект от использования зол горючих сланцев на цементных заводах Белоруссии с учетом роста их мощности составит 3463,6 тыс.руб. в год.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

1. Яглов В.Н., Мазуренко В.Д., Бурак Г.А., Куницкая Т.С., Витковская Л.С. Исследование возможности использования зол горючих сланцев Белоруссии для получения вяжущих материалов. - В кн.: Использование вторичных продуктов и отходов промышленности в производстве автоклавных строительных материалов и создание безотходных технологических процессов (г.Москва, 21-22 окт. 1981 г.). М., 1981, с.16.

2. Бурак Г.А. Исследование возможности использования зол горючих сланцев Белоруссии для производства сланцезольных портландцементов. - В кн.: Тезисы докладов XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций (г.Вильнюс, 2-4 дек. 1981 г.). Вильнюс, 1981, с.9.

3. Яглов В.Н., Мазуренко В.Д., Куницкая Т.С., Бурак Г.А. Зола горючих сланцев Белоруссии - эффективный материал для получения вяжущих и изделий на их основе. - В кн.: Тезисы докладов научно-технической конференции (г.Гомель, 15-16 сент.



1982 г.). Гомель, 1982, с.34-35.

4. Яглов В.Н., Бурак Г.А., Мазуренко В.Д., Куницкая Т.С., Шинко Н.П. Исследование золы горючих сланцев Белоруссии в качестве материала для получения вяжущих и изделий на их основе. - В кн.: Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (г.Ташкент, 31 мая-3 июня 1983 г.). Ташкент, 1983, с.IV, с.152-153.

5. Яглов В.Н., Мазуренко В.Д., Бурак Г.А., Горюнова Г.В., Куницкая Т.С. Исследование фазового состава цементного клинкера, полученного на основе зол горючих сланцев Белоруссии. - Стекло, ситаллы и силикаты, 1984, № 13, с.81-87.

6. Яглов В.Н., Вородуля В.А., Мазуренко В.Д., Бурак Г.А. Сжигание высокосольных горючих сланцев в псевдоожиженном слое и использование минерального остатка в производстве цемента. Проблемы тепло- и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива: Материалы международной школы-семинара. Минск, 1984, с.126-131.

7. Яглов В.Н., Мазуренко В.Д., Бурак Г.А. Портландцементный клинкер на основе золы горючих сланцев, полученной в псевдоожиженном слое. - Минск, 1984. - 20 с. - Рукопись предст. Белорус.технолог.ин-том им.С.М.Кирова. Деп. во ВНИИ-ЭСМ серия I, в.II, 1984, № II58/25 Деп.

8. Яглов В.Н., Бурак Г.А., Мазуренко В.Д., Куницкая Т.С. Цементный клинкер на основе зол белорусских горючих сланцев. - Стекло, ситаллы и силикаты. 1985, № 14, с.87-92.

9. Решение на выдачу авторского свидетельства по заявке № 3843313/29-33, заявл. 18.07.85 г. Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера /В.Н.Яглов, В.Д.Мазуренко, Г.А.Бурак.

*Яглов*



**Галина Адамовна Бурак**  
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОН ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ БЕЛОРУССИИ**  
**ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТОВ**

Подписано в печать 6.01.86 . АТ 17002 . Формат 60x84<sup>1</sup>/16.  
Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,17. Усл.кр.-отт. 1,17.  
Уч.-изд.л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 14 . Бесплатно.  
Отпечатано на ротатристе Белорусского ордена Трудового  
Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.  
220630, Минск, Свердлова, 13