

666  
0-42

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический  
институт им. С.М. Кирова

На правах рукописи

УДК 666.36:66.022.312

ОДИГУРЕ ОБОФОНИ ДЖОЗЕФ

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
АБРАЗИВНОГО ШЛАМА И МАРТЕНСВСКОГО ШЛАКА  
НИГЕРИЙСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

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 1989

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного  
Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор  
М.И.Кузьменков.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
А.П.Зубехин; кандидат технических наук, доцент В.Д.Варбанагрэ.

Ведущее предприятие - ПО "Волковысскцементношифер".

Защита состоится \_\_\_\_\_ 1989 г.

в \_\_\_\_\_ часов на заседании специализированного совета  
К.056.01.04 при БТИ им.С.М.Кирова (220630, Минск, ул.Свердло-  
ва, 13<sup>а</sup>) в ауд.240 (корп.4)

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

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1989 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

С.А.Гайлевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из актуальных направлений увеличения выпуска портландцемента является вовлечение в производство новых видов техногенных продуктов, к числу которых относятся малоизученные металлургические шлаки и не используемые в настоящее время абразивные шламы, образующиеся при обработке металлов шлифованием.

Характерной особенностью мартеновского шлака Нигерийского металлургического завода является наличие в нем оксидов легирующих добавок ( $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ), влияние которых на процесс клинкерообразования в настоящее время изучено недостаточно.

Абразивный шлам, содержащий примерно 50 мас.% тонкодисперсных частиц металлического железа, может служить потенциальным железосодержащим компонентом для замены дефицитных пиритных старков.

Однако, использование вышеуказанных техногенных продуктов неизбежно повлечет за собой некоторое изменение механизма клинкерообразования, изучение которого имеет определенное значение как с точки зрения оптимизации технологического режима, так и расширения наших представлений о характере процессов минералообразования в портландцементе.

Работа выполнялась с учетом плана развития металлургических и цементных заводов Нигерии. Выполнение работы стимулировалось заданием Белорусской республиканской межведомственной комиссии по экономии и рациональному использованию материальных ресурсов протокол № I4/39(I) от 29.01.86г.

Цель работы. Получение и исследование портландцемента с использованием техногенных отходов - абразивного шлама и мартеновского шлака Нигерийского металлургического завода. В соответствии с поставленной целью, в задачу исследования входило:

- разработки состава сырьевой смеси для получения портландцемента;
- исследование технологических свойств сырьевых шламов, содержащих абразивный шлам и мартеновский шлак;
- изучение кинетики процесса окисления металлического железа в абразивном и сырьевых шламах;
- установление роли железосодержащего абразивного шлама в

БИБЛИОТЕКА БТИ  
им. С. М. Кирова

процессе клинкерообразования;

исследование минералогического состава и микроструктуры клинкеров;

- разработка способа интенсификации помола клинкера;
- изучение гидратационных свойств полученных цементов;
- разработка технологических рекомендаций по использованию результатов исследования.

Научная новизна работы. Изучен характер поведения тонкодисперсных частиц металлического железа в процессе клинкерообразования и установлено при этом образование твердых растворов алломоферритов и ферритов кальция различного состава.

- Состав образующихся твердых растворов клинкерных минералов зависит не только от температуры обжига, но и количества вводимого абразивного шлама, времени выдержки, наличия свободного CaO и примесей.

- Разработан новый состав сырьевой смеси для получения цементного клинкера, способ интенсификации помола клинкера путем использования в качестве ПАВ - метилсиликата натрия и отхода производства фталевого ангидрида, содержащий преимущественно аммониевые и натриевые соли малеиновой кислоты и способ обработки заполнителя для бетонной смеси.

Практическая ценность. На основе физико-химических исследований разработан состав сырьевой смеси, содержащий мартеновский шлак и абразивный шлам для производства цемента. Составлены технологические рекомендации по введению абразивного шлама в сырьевую смесь и улучшению размалываемости полученных клинкеров путем добавления нового интенсификатора помола. Использование техногенных продуктов, имеющихся на заводах Нигерии, позволит расширить сырьевую базу, а также решить вопрос защиты окружающей среды и увеличить выпуск цемента.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях преподавателей и аспирантов БТИ им. С.М.Кирова, 1988-89 г.г., на Всесоюзном научно-техническом совещании по химии и технологии цемента (Черкесск, 1988). Проведено опытно-промышленное испытание процесса получения клинкера и его свойств на опытном заводе Минского НИИСМа.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, изложенной в четырех главах,

общих выводов, библиографического описания отечественных и зарубежных источников и приложения. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста, включая 31 таблиц и 57 рисунков.

Публикация работы. Основное содержание работы опубликовано в одной статье и тезисах. По материалам работы получено три положительных решения на выдачу авторских свидетельств.

Обзор литературы и задачи исследования. Большое число работ советских и зарубежных исследователей посвящено вопросам получения цемента, исследованию процесса клинкерообразования при использовании техногенных продуктов и изучению механизма гидратации полученных цементов. Анализ литературных источников по получению цементного клинкера из мела, трепела и вторичных отходов показывают, что получение цементного клинкера с использованием абразивного шлама и мартеновского шлака в качестве железосодержащего и алюмосиликатного компонентов не изучено.

Влияние  $Fe_2O_3$  на механизм клинкерообразования состоит в том, что в зависимости от его содержания в смеси получают твердые растворы алюмоферритов кальция, белита и алита различного состава. Стабильность этих соединений зависит от степени гомогенизации исходной сырьевой смеси, соотношения реагирующих фаз и скорости охлаждения расплава. Кроме того, увеличение количества  $Fe_2O_3$  приводит к дестабилизации и расщеплению алита и переходу  $\beta \rightarrow \gamma C_2S$ , что снижает гидратационную активность клинкерных минералов.

Отсюда следует, что при использовании абразивного шлама, содержащего тонкодисперсное металлическое железо структура клинкерных минералов и вообще механизм клинкерообразования должны измениться из-за неравномерности распределения образующихся при обжиге  $Fe_2O_3$  и примесей, содержащихся в мелкодисперсных частицах стали. Кроме того, металлургические шлаки различных заводов, отличаются по химико-минералогическому составу и свойствам. Поэтому, положительное решение вопроса о целесообразности использования мартеновского шлака Нигерийского металлургического завода и абразивного шлама машиностроительных предприятий для получения цемента представляет большой интерес для технологии цементного производства.

Объекты исследования. В качестве сырьевых материалов в ра-

боте использовались трепел, мел (Колядичское месторождение БССР), пиритные огарки (отход Кингисеппского ПО "Фосфорит"), мартеновский шлак Нигерийского металлургического завода, абразивный шлак II-го государственного подшипникового завода (г. Минск), образующийся при шлифовании колец подшипников из стали ШХ-15, абразивными кругами на керамической связке. Для интенсификации процесса, протекающих при помоле, применены добавки ПАВ - метилсиликат натрия и отход производства фталевого ангидрида Лидского ПО "Лакокраска".

Состав абразивного шлама неоднороден и содержит 50-60 мас.% металлических частиц размером 0-1 мм, 22-26 мас.% смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) и 18-22 мас.% продукт, состоящий из электрокорунда и обожженной керамической связки. Сталь ШХ-15 состоит из, мас.% С - 1,32 - 2,6; O<sub>2</sub> 1,32 - 3,46; Cr 0,57 - 1,27; Mn 0,25 - 0,31; Si 0,24 - 0,48; S 0,062 - 0,076; P менее 0,03; остальное. Химический состав абразивного шлама в оксидном выражении имеет вид, мас.% SiO<sub>2</sub> 3-4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 27-30; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4-5; Fe 6-7; Fe 50-60; CaO 0,8-0,9; MgO 0,1-0,2; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,8-2,0; MnO 0,6-0,7; TiO<sub>2</sub> 0,4-0,5; Na<sub>2</sub>O 0,7-0,8; K<sub>2</sub>O 0,2-0,3.

С использованием комплекса физико-химических методов исследования установлено, что мартеновский шлак Нигерийского металлургического завода состоит в основном из C<sub>2</sub>S, ранкинита, мервинита, воллостонита. В оксидном выражении шлак содержит (мас.%): SiO 37,17; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11,05; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,56; CaO 20,72; Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2,31; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,57; MnO 9,32; TiO<sub>2</sub> 0,62; Na<sub>2</sub>O 0,24; K<sub>2</sub>O 0,26.

В качестве минерализатора при помоле использовался ПАВ - метилсиликат натрия и отход производства фталевого ангидрида, имеющий следующий состав (мас.%): фталевая кислота и ее аммониевые и натриевые соли 0,5-7,0; аммониевые и натриевые соли малеиновой кислоты 50-60; каустическая сода 3-5; вода остальное.

Методы исследования. Составы исходных материалов и сырьевых смесей определены химическим, рентгенофазовым и дифференциально-термическим методами анализа. Образцы клинкера также изучались ИК-спектроскопическим, электронно-микроскопическим, петрографическим и электрохимическим методами. Термограммы записывались на дериватографе марки Q 1500D в интервале температур 20-1500°C со скоростью нагрева 10 град/мин. Проба ш-

превали в открытых керамических тиглях при температуре до 1000°C и в платиновых до 1500°C. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия. Рентгенограммы снимались на дифрактометре "Дрон-2", излучение  $\text{CuK}\alpha$ . ИК-спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра "Record-751R" с призмами КВг в области частот 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Концентрация вещества в таблетке из КВг 0,5%. Электронно-микроскопические съемки клинкеров делали на микроскопе УЭВМ-100. Свежий скол клинкера травился в растворе плавиковой кислоты в течение 20-50 сек., а затем напылялась платиноугольная реплика. Для лабораторных исследований сырьевые смеси подвергались обжигу в электрической печи с силитовыми нагревателями. Процесс обжига клинкеров контролировался по содержанию свободного оксида кальция этиловоглицератным методом. Содержание клинкерных минералов рассчитано по стандартным методикам. Разработка составов сырьевых смесей приведена по симплекс-решетчатым диаграммам "Состав-свойства". 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 определялся на образцах 2x2x2 см.

#### Получение цементного клинкера и исследование процесса клинкерообразования

Разработка состава сырьевых смесей. Для выяснения возможности использования мартеновского шлака и абразивного шлака в качестве сырьевых компонентов были проведены обжиг сырьевых шихт составленных из мела, мартеновского шлака, трепела, абразивного шлака как исходного, так и предварительно термообработанного при температуре до 600°C в течение 30 мин. Составы сырьевых смесей приведены в табл. I. Объектом сравнения служил сырьевой шлам цементного завода ПО "Волковскцементношифер". Основные модульные характеристики смесей изменялись в следующих пределах:  $k_n = 0,89-0,99$ ;  $n = 1,22-1,61$ ;  $p = 0,29-0,39$  при использовании исходного абразивного шлака  $k_n = 0,84-0,91$ ,  $n = 2,07-2,69$ ,  $p = 0,78-1,00$  с использованием термообработанного абразивного шлака. Смесей готовим при постоянном содержании трепела.

Таблица I

Физико-механические показатели цемента

| №  | Состав смесей, мас. % |                  |   |                    |        | Прочность при сжатии (МПа), сут. |      |
|----|-----------------------|------------------|---|--------------------|--------|----------------------------------|------|
|    | мел                   | абразив-ный шлак | абразивный шлак, обработанный при 600°C | мартенов-ский шлак | трепел | 7                                | 28   |
|    |                       |                  |   |                    |        |                                  |      |
| I  | 82,00                 | 4,00             | -                                       | 5,00               | 9,00   | 37,0                             | 40,1 |
| 2  | 74,00                 | 5,00             | -                                       | 7,00               | 9,00   | 25,0                             | 33,7 |
| 3  | 80,00                 | 3,00             | -                                       | 8,00               | 9,00   | 28,5                             | 34,5 |
| 4  | 80,33                 | 4,33             | -                                       | 6,34               | 9,00   | 26,5                             | 36,3 |
| 5  | 79,67                 | 4,67             | -                                       | 6,66               | 9,00   | 34,0                             | 43,5 |
| 6  | 79,25                 | 4,40             | -                                       | 7,30               | 9,00   | 19,0                             | 35,0 |
| 7  | 79,53                 | 3,67             | -                                       | 7,80               | 9,00   | 34,0                             | 48,2 |
| 8  | 81,00                 | 3,30             | -                                       | 6,67               | 9,00   | 40,0                             | 45,4 |
| 9  | 79,73                 | 3,67             | -                                       | 7,60               | 9,00   | 32,0                             | 42,6 |
| 10 | 80,03                 | 4,30             | -                                       | 6,67               | 9,00   | 23,0                             | 37,7 |
| II | 82,00                 | -                | 2,00                                    | 7,00               | 9,00   | 33,6                             | 52,5 |
| 12 | 80,00                 | -                | 2,00                                    | 8,00               | 9,00   | 32,5                             | 57,5 |
| 13 | 81,00                 | -                | 4,00                                    | 5,00               | 9,00   | 34,0                             | 50,2 |
| 14 | 81,66                 | -                | 2,66                                    | 5,68               | 9,00   | 38,0                             | 56,2 |
| 15 | 81,34                 | -                | 3,33                                    | 6,33               | 9,00   | 37,5                             | 53,7 |
| 16 | 80,68                 | -                | 3,66                                    | 6,66               | 9,00   | 34,1                             | 54,8 |
| 17 | 80,33                 | -                | 3,33                                    | 7,33               | 9,00   | 41,2                             | 56,3 |
| 18 | 80,66                 | -                | 2,66                                    | 7,68               | 9,00   | 38,0                             | 55,3 |
| 19 | 81,33                 | -                | 2,33                                    | 7,34               | 9,00   | 36,0                             | 52,5 |
| 20 | 81,00                 | -                | 3,00                                    | 7,00               | 9,00   | 41,7                             | 53,5 |

Предварительное изучение структурирующей способности сырьевых шламов при использовании исходного абразивного шлама выявило нежелательное явление оседания частиц металлического железа на стадии приготовления, что должно вызвать снижение однородности сырьевого шлама при его транспортировке из-за разности плотностей железа и других участвующих компонентов.

Наиболее приемлемым с экологической точки зрения способом снижения плотности абразивного шлама и увеличения его лиофильности является его предварительный обжиг. Результат химического анализа показывает, что степень окисления железа при температу-



ре 600°C в течение 30 мин. равна 70%.

Исследование степени оседания металлического железа сырьевых шламов в шламбассейне показывает, что для смесей, содержащих до 4,4 мас.% нетермсообработанного абразивного шлама, она находится в пределах 20-25% после 24 часов отстаивания, а через 5 суток 27-29%. Предварительная термообработка шлама при 400°C в течение 30 мин. значительно уменьшает степень его оседания. После 24 часов отстаивания она составляет 2-9%, а через 5 суток 7-11%. При этом не наблюдается загустевание сырьевых шламов, что, по-видимому, связано с малой гидратационной активностью мартеновского шлака.

Обработка результатов табл. I по симплекс-решетчатым планам Шеффе позволила вывести уравнения, аппроксимирующие зависимость состава шихт при постоянном количестве трепела ( $X_4$ ) от прочности образцов полученного цементного камня.

Для составов I-10 уравнение регрессии имеют вид:

$$V_{28} = 40,12X_1 + 33,75X_2 + 34,54X_3 + 13,54X_1X_2 + 30,08X_1X_3 + 33,61X_2X_3 \pm 188,97X_1X_2X_3 \pm 62,48X_1X_2(X_1 - X_2) + 6,41X_1X_2(X_1 - X_3) \pm 87,52X_2X_3(X_2 - X_3).$$

$$V_{180} = 52,50X_1 + 46,75X_2 + 52,50X_3 \pm 1,68X_1X_2 + 19,55X_1X_3 + 26,43X_2X_3 \pm 172,41X_1X_2X_3 \pm 56,81X_1X_2(X_1 - X_2) + 41,78X_1X_3(X_1 - X_3) \pm 73,19X_2X_3(X_2 - X_3);$$

где  $X_1$  - мел,  $X_2$  - абразивный шлам,  $X_3$  - мартеновский шлак.

После введения ограничения по прочности цементного камня получены следующие концентрационные пределы компонентов: мел 79,20-79,35; мартеновский шлак 7,36-7,58; абразивный шлам 3,40-3,70 и трепел 9,37-10,04 мас.%. Данные по оптимизации свидетельствуют о том, что наибольшую прочность обладают образцы цементного камня с невысоким содержанием абразивного шлама.

Результаты химического анализа показывают, что суммарное количество  $Fe_2O_3$ , введенное через шлам и шлак, в полученных клинкерах находится в пределах 9-13 мас.%, что значительно превышает его количество в обычном портяландцементе. Большое количество вводимого абразивного шлама обусловлено необходимостью обеспечения равномерного распределения частиц металлического железа в сырьевой смеси. Начало схватывания цемента через 3-4 ча-

са, а конец - через II-12 часов.

С целью снижения сроков схватывания цементного камня была поставлена задача снизить содержание частиц металлического железа, вводимого в сырьевую смесь через абразивный шлам и приводящего к увеличению содержания  $Fe_2O_3$  путем перевода его в оксид железа в процессе предварительной термообработки абразивного шлама.

Уравнение регрессии при использовании термообработанного абразивного шлама № II-20 (табл. I) имеет вид:

$$Y_{28} = 52,50X_1 + 57,50X_2 + 50,20X_3 \pm 0,11X_1X_2 + \\ + 11,47X_1X_2 + 7,44X_2X_3 + 216,27X_1X_2X_3 + 27,78X_1X_2(X_1 - X_2) + 13,72X_1X_2(X_1 - X_3) \pm 25,80X_2X_3(X_2 - X_3).$$

Анализ полученных данных показывает, что область оптимальных составов сырьевой смеси, обеспечивающих получение цементов с максимальной прочностью при сжатии, имеет следующие концентрационные пределы: мел 80,4-81,0; мартеновский шлак 5,4-6,5; термообработанный абразивный шлам 2,3-3,0 мас.%; трепел - остальное.

Термообработка абразивного шлама позволяет улучшить технологичность процесса приготовления сырьевого шлама, снизить содержание  $Fe_2O_3$  (3-4 мас.%) и температуру обжига клинкера с 1420 до 1370<sup>0</sup>C. Кроме того сокращается начало и конец схватывания до 1ч. 10 мин. и 1ч. 20 мин. соответственно.

#### Роль железосодержащего абразивного шлама в процессе клинкерообразования.

Для изучения последовательности протекания химических реакций и процесса минералообразования при обжиге были исследованы составы I-14 (табл. 2) и некоторые составы, приведенные в табл. I.

Таблица 2

Состав сырьевых смесей

| № | Состав сырьевых смесей, мас.% |     |                   |                 |  |        |        |       |
|---|-------------------------------|-----|-------------------|-----------------|--|--------|--------|-------|
|   | $CaCO_3$                      | мел | мартеновский шлак | абразивный шлам | абразивный шлам, обработанный при 600 <sup>0</sup> C | трепел | лигнит | пирит |
| 1 | 89,00                         | -   | -                 | 11,00           | -  | -      | -      | -     |
| 2 | 77,00                         | -   | -                 | 23,00           | -  | -      | -      | -     |
| 3 | 67,00                         | -   | -                 | 33,00           | -  | -      | -      | -     |

Продолжение таблицы 2

| №  | Состав сырьевых смесей, мас.% |       |                        |                      |  |        |            |                                   |
|----|-------------------------------|-------|------------------------|----------------------|--|--------|------------|-----------------------------------|
|    | CaCO <sub>3</sub>             | мел   | мартенов-<br>ский шлак | абразив-<br>ный шлак | абразивный<br>шлак, обра-<br>ботанный<br>при 600°С | трепел | гли-<br>на | пи-<br>рит-<br>ные<br>огар-<br>ки |
| 4  | -                             | 79,50 | 7,50                   | 0                    | -  | 9,00   | -          | -                                 |
| 5  | -                             | 79,50 | 7,50                   | 2,00                 | -  | 9,00   | -          | -                                 |
| 6  | -                             | 79,73 | 7,50                   | 3,77                 | -  | 9,00   | -          | -                                 |
| 7  | -                             | 79,00 | 7,50                   | 5,00                 | -  | 8,50   | -          | -                                 |
| 8  | -                             | 72,00 | -                      | -                    | -  | -      | 26,00      | 2,00                              |
| 9  | -                             | 79,73 | 7,60                   | 3,67                 | -  | 9,00   | -          | -                                 |
| 10 | -                             | 82,00 | -                      | 5,00                 | -  | 13,00  | -          | -                                 |
| 11 | -                             | 82,00 | -                      | -                    | 5,00   | 13,00  | -          | -                                 |
| 12 | -                             | 81,00 | 9,00                   | -                    | -  | 10,00  | -          | -                                 |
| 13 | -                             | 80,33 | 7,33                   | -                    | 3,34   | 9,00   | -          | -                                 |
| 14 | -                             | 74,30 | 7,70                   | -                    | -  | 8,40   | -          | II, 10                            |
| 15 | -                             | 82,00 | 7,50                   | -                    | 2,00   | 9,00   | -          | -                                 |
| 16 | -                             | 79,27 | 7,33                   | 4,40                 | -  | 9,00   | -          | -                                 |

Кинетические характеристики реакций декарбонизации и минералообразования, получаемых путем обработки кривой потери массы показывают, что энергия активации процессов выше для смеси на основе природных материалов для всех исследованных температурных интервалов 300–900°С. Наименьшую энергию при 700–900°С имеет четырехкомпонентная сырьевая смесь, содержащая абразивный шлак – 138 кДж/моль. Термообработка абразивного шлака приводит к увеличению энергии активации на 5–15% при температуре до 1250°С, что связано с уменьшением его удельной поверхности.

Установлено, что использование нетермообработанного абразивного шлака увеличивает содержание свободного СаО в клинкере. При 1400°С содержание свободного СаО в клинкере из смеси № 6 и 9 превышает 1,0 мас.%. Использование термообработанного абразивного шлака в этих шихтах приводит к практически полному отсутствию свободного СаО. Обожженный образец из природных материалов при той же температуре содержит 2% свободного СаО. Полученные результаты показывают, что абразивный шлак усложняет процесс усвоения СаО. Это вызвано неравномерностью распределения оксидов железа в смеси при обжиге.

Высокая реакционная способность сырьевых смесей, содержащих термообработанный абразивный шлак может быть объяснена его высокой дисперсностью и гомогенностью, что подтверждается данными процесса усвоения CaO. Использование термообработанного абразивного шлака в качестве сырьевого компонента обеспечивает снижение температуры обжига на 50-70° по сравнению с сырьевым шлаком традиционного состава.

Для изучения процесса минералообразования смеси I-3 обжигали при 1200°C и 1380°C в течение 30 мин, смеси 4-14 - при 1420°C в течение 30 мин, а шихту 6 дополнительно обжигали при 1380°C в течение 0, 30, 60 мин. Обожженные образцы исследовали химическим и рентгенофазовым методами, а образцы I-8 дополнительно исследовали ИК-спектроскопически. С целью изучения процесса минералообразования смеси 8, 9, 10 (табл. 2) обжигали при 400, 600, 1000 и 1400°C и исследовали рентгенофазовым методом. Анализ рентгенограмм продуктов обжига смесей I-3, C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>F, показывает, что значения межплоскостных расстояний образующихся аллюмоферритов и ферритов кальция в исследуемой системе в основном лежат между C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>F (табл. 3). Увеличение содержания абразивного шлама в составе шихт приводит к систематическому уменьшению значений межплоскостных расстояний, причем это имеет место в образцах, обожженных как при 1200°, так и при 1380°C. При 1380°C наблюдается смещение межплоскостных расстояний 0,208; 0,195; 0,188 нм и др. - I (1200°C) ферритов и аллюмоферритов, особенно с повышением количества абразивного шлама в 0,206; 0,194; 0,182 нм и др. - 3 (1380°C).

Исследование влияния температуры обжига времени выдержки и количества вводимого абразивного шлама в синтетические смеси с помощью ИК-спектроскопии (смеси I и 3) показывает, что при содержании абразивного шлама II мас.% значения полос поглощения и их интенсивности практически совпадают для смесей, обожженных при 1200°C и 1380°C. Увеличение количества абразивного шлама до 33% при 1200°C не приводит к существенному изменению полос колебания, но при повышении температуры до 1380°C наблюдается усиление и смещение полос 553, 1085 см<sup>-1</sup> и др. (1200°C) в 570,588, 646, 1090 см<sup>-1</sup> и др. (1380°C).

Исследование влияния времени выдержки и количества вводимого абразивного шлама с помощью ИК-спектроскопии (клинкера 4-8) показывает, что в области 590-760 см<sup>-1</sup> наблюдается рост ин-

Таблица 3

Значения межплоскостных расстояний кристаллических фаз клинкеров

| C <sub>2</sub> F | 1200°C |         |       |         |       |         | 1380°C |         |       |         |       |         | C <sub>6</sub> AF <sub>2</sub> |
|------------------|--------|---------|-------|---------|-------|---------|--------|---------|-------|---------|-------|---------|--------------------------------|
|                  | I      |         | II    |         | III   |         | I      |         | II    |         | III   |         |                                |
|                  | d, нм  | масс. % | d, нм | масс. % | d, нм | масс. % | d, нм  | масс. % | d, нм | масс. % | d, нм | масс. % |                                |
| 0,391            | 12     | 0,390   | 22    | 0,388   | 12    | 0,388   | 14     | 0,388   | 14    | 0,388   | 6     | 0,388   | 7                              |
| 0,370            | 21     | 0,370   | 22    | 0,368   | 21    | 0,368   | 24     | 0,370   | 59    | 0,367   | 21    | 0,368   | 22                             |
| -                | -      | 0,314   | 11    | 0,314   | 6     | 0,296   | 10     | 0,288   | 14    | 0,286   | 6     | -       | -                              |
| 0,271            | 41     | 0,271   | 44    | 0,271   | 37    | 0,269   | 21     | 0,269   | 89    | 0,269   | 11    | 0,269   | 49                             |
| 0,268            | 100    | 0,267   | 100   | 0,268   | 100   | 0,267   | 100    | 0,266   | 100   | 0,265   | 100   | 0,266   | 100                            |
| 0,261            | 16     | 0,261   | 20    | 0,260   | 10    | 0,260   | 21     | 0,260   | 25    | 0,258   | 6     | 0,259   | 17                             |
| 0,219            | 11     | 0,218   | 20    | 0,218   | 8     | 0,218   | 10     | 0,218   | 24    | 0,217   | 5     | 0,217   | 11                             |
| 0,208            | 17     | 0,208   | 24    | 0,207   | 17    | 0,207   | 35     | 0,207   | 59    | 0,206   | 9     | 0,206   | 24                             |
| 0,195            | 40     | 0,195   | 33    | 0,195   | 39    | 0,195   | 35     | 0,194   | 50    | 0,193   | 13    | 0,194   | 35                             |
| 0,185            | 22     | 0,184   | 22    | 0,184   | 39    | 0,183   | 33     | 0,183   | 39    | 0,184   | 38    | 0,182   | 86                             |
|                  |        |         |       |         |       |         |        | 0,182   | 42    | 0,182   | 42    |         |                                |

устойчивости полос с увеличением времени выдержки и количества вводимого абразивного шлама (рис. 1 и 2). Повышение количества вводимого абразивного шлама и времени выдержки приводит к появлению более четких полос. По-видимому, колебание Al-O в октаэдре ( $AlO_6$ ) с увеличением времени выдержки и количества вводимого абразивного шлама перекрывает влияние колебания Fe-O в тетраэдре [ $FeO_4$ ] или в октаэдре ( $FeO_6$ ) .

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно заключить, что образующиеся твердые растворы ферритов и алюмоферритов кальция могут существовать при определенных условиях. Важнейшими из них являются: количество вводимого абразивного шлама, как следствие, соотношение  $Al_2O_3:Fe_2O_3$  в расплаве, температура обжига время выдержки при высоких температурах, наличие свободного CaO и присутствие микропримесей в расплаве. Эти факторы и определяют устойчивость их в процессе клинкерообразования.

Сравнительный анализ рентгенограмм образцов № 8, 9, 10 (табл. 2), обожженных при  $1400^{\circ}C$ , показывает, что при совместном использовании абразивного шлама и мартеновского шлама происходит не только смещение пиков 0,367; 0,287; 0,195; 0,193 НМ и др. (образца №14), но и изменяется их количественное соотношение вплоть до их исчезновения - 0,229; 0,180 НМ и др. по сравнению с пиками 0,364; 0,219; 0,197 НМ и др. образцами № 8 и 9.

Эти результаты указывают на то, что присутствие исходного абразивного шлама определенным образом влияет на структуру клинкерных минералов, точнее присутствие большего количества  $Fe_2O_3$  может привести к изменению состава клинкерных минералов. Этот вывод подтверждает вид ИК-спектров образцов №4-8, указывающих на смещение и усиление полос  $648\text{ см}^{-1}$ , характерных для комбинационного колебания Fe-O и Al-O,  $840\text{ см}^{-1}$  для Si-O (белита),  $918\text{ см}^{-1}$  Si-O (алита) и др. с увеличением количества вводимого абразивного шлама.

Сравнительный анализ рентгенограмм клинкеров №1-10 (табл. 1), содержащих исходный абразивный шлам, № 11-20 (табл. 1), содержащих термообработанный абразивный шлам и №3 (табл. 2) на основе природных материалов показывает, что характер пиков клинкеров № 11-20 более близок к пикам клинкера № 8 чем клинкеров № 1-10 и 14. Исходя из полученных экспериментальных данных следует, что использование абразивного шлама без предвари

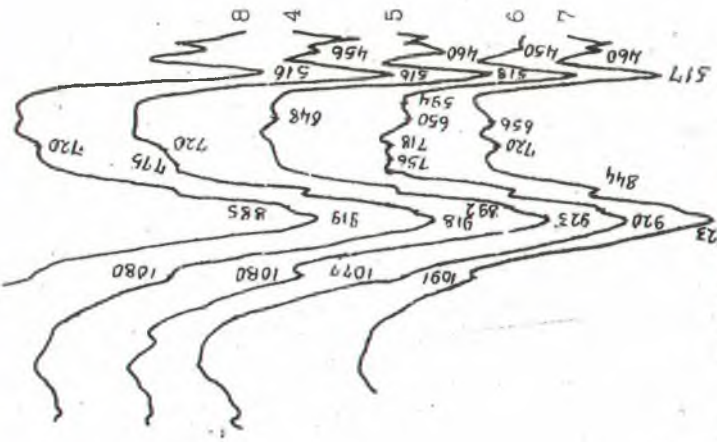


Рис. ИК-спектры клинкеров №4-8 (табл. 2).

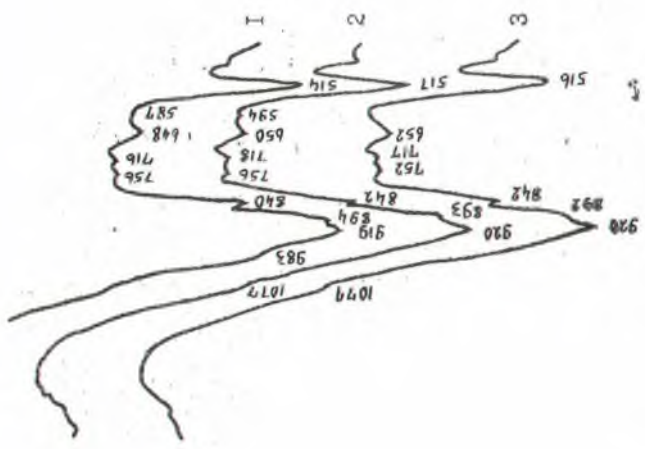


Рис. ИК-спектры клинкера № 13 (табл. 2), обожженного при 1380°C в течение 1-0, 2-30, 3-60 мин.

тельной термообработки приводит к изменению структуры клинкерных минералов.

### Исследование минералогического состава клинкеров и их свойства

Особенность химического состава исследуемых сырьевых смесей состоит в том, что получаемые клинкера содержат большое количество неравномерно распределенного  $Fe_2O_3$ , образующегося при окислении тонкодисперсного металлического железа, вводимого в смесь через абразивный шлам.

Петрографические снимки трехкомпонентной смеси №10 (табл. 2), обожженной при  $1330^{\circ}C$ , содержащей исходный абразивный шлам, показывает, что алит имеет вытянутую форму по сравнению с формой стандартного алита. В клинкере в качестве недожога присутствует свободный  $CaO$  - 2,6 мас.%. При использовании термообработанного абразивного шлама № II (табл. 2), клинкер характеризуется равномерно-зернистой структурой минералов с преобладанием белита. Трехкомпонентная смесь № 12 (табл. 2) на основе мартеновского шлама практически не отличается от смеси №11 по содержанию и структуре минералов.

Петрографический анализ четырехкомпонентной смеси № 13, обожженной при  $1360^{\circ}C$ , содержащей термообработанный абразивный шлам, показывает, что кристаллы алита и белита мелкозернистые с преимущественным размером 20-30 мкм. Смесь № 9 при тех же условиях отличается большим количеством жидкой фазы и более крупными кристаллами алита и белита с преимущественным размером 50-80 мкм.

Одновременное повышение температуры обжига смеси № 9 до  $1420^{\circ}C$  и увеличение содержания абразивного шлама приводит к тому, что кристаллы алита и белита теряют характерную для них форму и становятся более мелкозернистыми. Увеличение количества мелких кристаллов размером 10-30 мкм с повышением содержания абразивного шлама, по-видимому, связано с саморассыпанием кристаллов алита из-за повышенной кислотности расплава.

Электронно-микроскопический анализ клинкера № 9, полученного с использованием исходного абразивного шлама и образца №13, содержащего термообработанный абразивный шлам, полученный при  $1330^{\circ}C$  обнаруживает наличие существенного отличия в его струк-

туре. А именно, в структуре наблюдается большое количество пор, отражающих неравномерность распределения жидкой фазы. Предварительная термообработка абразивного шлама приводит к улучшению микроструктуры получаемых клинкеров.

Петрографический и электронно-микроскопический анализ показывает, что использование абразивного шлама без предварительной термообработки приводит к существенному искажению структуры минералов и влияет на процесс усвоения  $\text{CaO}$ , из-за неравномерного распределения жидкой фазы. Повышение температуры обжига и количества вводимого абразивного шлама приводит к самораспылению алита и клинкера в целом вследствие перехода  $\beta \rightarrow \gamma \text{C}_2\text{S}$ .

Получаемые кристаллы клинкерных минералов, как показывает петрографический и электронно-микроскопический анализы, имеют различные размеры и гибитус. Кроме того, химический анализ указывает на большое содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при использовании исходного абразивного шлама (аломоферрит кальция более 24 мас.%). Отсюда следует, что кристаллы полученных клинкеров имеют различную твердость размерность и содержит большое количество жидкой фазы.

Экспериментальные результаты показывают, что полученные клинкера имеют сравнительно низкую размалываемость по сравнению с известными клинкерами на основе природных материалов. Это вызвало необходимость разработки способа улучшения размалываемости полученных клинкеров. С целью достижения поставленной цели предложено в качестве интенсификатора помола клинкера использовать метилсиликат натрия и отход фталевого ангидрида, содержащий преимущественно аммониевые и натриевые соли малеиновой кислоты. Благодаря новому интенсификатору помола обеспечивается увеличение производительности мельницы на 20-25%, при снижении температуры на 5-10°C.

Исследование электрохимического и химического анализа в ранней стадии гидратации полученных цементов показывает, что при использовании исходного абразивного шлама приводящего к увеличению содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в клинкере, изменяет скорость растворения главных клинкерных минералов. Установлено, что быстрое падение электропроводности клинкеров № 9 содержащих абразивного шлама связано с малой растворимостью клинкерных минералов и, как следствие, длительным индукционным периодом, что отражается на сроках схватывания.

Исследование гидратации образцов в более поздний срок (3,



7, 90 и 180 суток) проводили с помощью ИКС, РФА и ДГА.

Результаты ИК-спектроскопического анализа показывает, что интенсивность полос поглощения, относящихся к  $\text{Ca}_2\text{S}$  (920, 522  $\text{cm}^{-1}$ ) после 3 суток гидратации уменьшается для образцов № 7, 9, 13 (табл. 2). Наблюдаемое смещение полос 920 до 970  $\text{cm}^{-1}$  указывает на присутствие больших количеств  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и образующихся на его основе гидросиликатов кальция. Добавка гипса приводит к снижению интенсивности полосы у 520  $\text{cm}^{-1}$ . После 7 суток гидратации указанная полоса смещается к 985  $\text{cm}^{-1}$ , что связано с продолжающимся процессом образования гидросиликатов кальция с постоянно изменяющимся составом.

Из характера смещения полос 517, 594, 650, 923  $\text{cm}^{-1}$  видно, что клинкер № 9 менее гидратирован по сравнению с клинкером, полученным из природных материалов (клинкер ПО "Волковьевскцементношифер"). Клинкер № 13 содержащий термообработанный абразивный шлак более гидратационно активен по сравнению с клинкером № 9 полученным из исходного абразивного шлама.

Гидратация силикатных составляющих цемента исследована путем прослеживания характера изменения интенсивности пиков 0,277, 0,260, 0,176 нм и др., а также 0,274, 0,206 нм, принадлежавших алиту и белиту соответственно, и кроме того, по появлению пика 0,489 нм ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидросиликаты кальция) на рентгенограммах гидратирующихся образцов цементного теста.

Сравнительный анализ клинкеров, гидратированных в течение 3 месяцев подтверждает ранее сделанный вывод о гидратационной активности клинкерных минералов.

ДГА цементов показывает, что для всех образцов, гидратированных в воде в течение 24 час., наблюдается эндозффекты с минимумами в области 120-180°C. Данные эфффекты носили кооперативный характер и связаны с удалением свободной воды в порах цементного теста, ступенчатой дегидратацией гидросиликатов кальция и переходом гексагональных гидроалюмоферритов кальция в кубические. Кроме того, в указанном интервале температур имеет место дегидратация дигидрата гипса и образовавшихся высоко- и низкосольфитных гидросульфалюминатов кальция.

Наблюдаемый эндозффект с минимумами в области 470-540°C носит комбинированный характер процесса перехода гелеобразных продуктов твердения в кристаллическое состояние, а также их обезвоживание.

При этих же температурах разлагается  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образующийся при гидратации клинкерных минералов. Эндозффекты при  $600\text{--}890^\circ\text{C}$  характерны для ступенчатого удаления химически связанной воды в гидросиликатах кальция.

Возрастание глубины эндозффектов со временем свидетельствует об увеличении степени гидратации клинкерных минералов. Вычисленные потери массы цементов, гидратирующихся в течение 3 месяцев, показывает, что со временем гидратационная активность исследуемых клинкеров практически выравнивается.

На основании проведенного исследования можно заключить, что наблюдаемая низкая активность клинкеров содержащих нетермообработанный абразивный шлак связана с большим количеством  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что приводит к образованию трудно гидратирующихся алюмоферритов кальция, насыщенных  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{AF}_2)$  и изменению морфологии и, как следствие, активности основных клинкерных минералов.

#### Основные результаты и выводы

1. Разработан новый состав сырьевой смеси для получения цементного клинкера с использованием абразивного шлака и мартеновского шлака в качестве железосодержащего и алюмосиликатного компонентов.

Изучены особенности процесса клинкерообразования в присутствии частиц металлического железа, и установлена корреляция между составом и свойствами полученных цементов.

2. Исследованы технологические свойства сырьевых шламов, содержащих абразивный шлак и мартеновский шлак. Экспериментально установлена возможность предотвращения оседания частиц металлического железа в сырьевом шламе путем предварительной термообработки абразивного шлака  $450\text{--}600^\circ\text{C}$  в течение 5-30 мин.

3. Исследована реакционная способность сырьевых смесей, содержащих абразивный шлак и мартеновский шлак и установлено, что процесс окисления металлического железа в абразивном шламе зависит от температуры обжига и времени выдержки. Присутствие  $\text{CaCO}_3$  с повышением температуры способствует увеличению степени окисления и ускоряет процесс декарбонизации.

Процесс окисления  $\text{CaO}$  при обжиге сырьевой смеси труднее протекает в смесях, содержащих абразивный шлак, из-за неравномерного распределения образующегося  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Предварительная тер-

моообработка абразивного шлама улучшает усвоение СаО.

Использование абразивного шлама и мартеновского шлама приводит к снижению температуры обжига клинкера на 50-70°C.

4. В присутствии мелкодисперсных частиц металлического железа, в процессе клинкерообразования образуются твердые растворы алумоферритов и ферритов кальция различного состава. Состав образующихся твердых растворов определяется не только температурой обжига клинкера, но и количеством вводимого абразивного шлама, временем выдержки, наличием СаО и примесей.

5. Использование абразивного шлама без предварительной термообработки изменяет микроструктуру клинкерных минералов и при высоком содержании в смеси приводит к их саморассыпанию.

6. Разработан новый способ интенсификации помола клинкера путем использования в качестве ПАВ - отхода производства фталевого ангидрида и метилсиликата натрия.

7. Исследована гидратационная активность полученных цементов и установлено, что введение абразивного шлама в состав сырьевой смеси обеспечивает сокращение сроков схватывания цемента с 3ч. 20 мин. до 1ч. 10 мин.

8. Разработаны технологические рекомендации по использованию в качестве сырьевых материалов абразивного шлама и мартеновского шлама Нигерийского металлургического завода.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих работах:

1. Положительное решение по заявке № 4617173/23-33(168741). Сырьевая смесь для получения цементного клинкера / О. Дж. Одигуре, М. И. Кузьменков, О. П. Усова от 07.12.88г.
2. Положительное решение по заявке № 4368025/23-33. Вяжущее / Одигуре О. Дж., Кунишкая Т. С., Кузьменков М. И. и др. от 07.12.88 г.
3. Положительное решение по заявке № 4638088/31-33. Способ приготовления заполнителя для бетонной смеси / Одигуре О. Дж., Кузьменков М. И., Усова О. П., от 07.12.88г.
4. Одигуре О. Дж., Кузьменков М. И., Усова О. П. Получение цементного клинкера с использованием абразивного шлама / Тез. докл. УП Всесоюз. научно-технического сов. по химии и технологии цемента. Чер. есск, 1988, с. 167.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АБРАЗИВНОГО ШЛАМА И МАРТЕНОВСКОГО ШЛАМА НИГЕРИЙСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

Одигуре Обофони Джозеф

Подписано в печать 29.09.89. Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 1, 2. Усл. кр.-отт. 1, 2. Уч.-изд. л. 1, 0.

Тираж 100 экз. Заказ 411. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. С. М. Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. С. М. Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13.