

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДІВ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ РЕСУРСООЩАДНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

© Штурмай М.В., 2009

За допомогою фізико-хімічних методів аналізу досліджені сировинні матеріали і показана можливість їх використання для одержання ресурсоощадних сировинних сумішей та низькоенергомістких портландцементних клінкерів.

With the help of physical and chemical methods of analysis raw materials are investigated and possibility of their use for the receipt of resource saving raw material mixtures and low energy clinkers is shown.

Постановка проблеми. Цементна промисловість належить до найбільш енергомістких галузей промисловості та вимагає значних сировинних ресурсів та паливних матеріалів для виробництва портландцементу. На випуск однієї тонни цементу витрачається близько 1,6 тонни сировинних матеріалів. Заміна частини природної сировини на відходи промисловості та використання під час випалу клінкеру замість природного газу кам'яного вугілля дасть змогу зекономити значні матеріальні та енергетичні ресурси [1–3]. Крім того, утилізація промислових відходів зменшить їх негативний вплив на навколишнє середовище [3].

Аналіз останніх джерел і публікацій. Основними компонентами, які входять до складу сировинних сумішей, є вапняк, глина або мергель та корегуючі добавки – піритні огарки, які найчастіше використовують. Разом з тим введення в сировинну суміш золи-виносу, золошлакової суміші дасть змогу частково замінити природну сировину на техногенні промислові відходи. Особливий інтерес являє введення золошлакової суміші та золи-виносу у сировинні суміші, які містять мергелі з підвищеною кількістю кальцію карбонату [1, 2].

Відомо [3], що під час розрахунку складу сировинної суміші важливим є співвідношення окремих оксидів в портландцементному клінкері та його мінералогічний склад, для яких визначальними є задані значення коефіцієнта насичення (КН), силікатного (n) або глиноземистого (р) модулів. Часто кількість компонентів у сировинній суміші може перевищувати три і більше. У зв'язку з цим розрахунок складу сировинної суміші, яка містить більше ніж три компоненти з врахуванням присадки золи палива, є ускладненим та вимагає вдосконалення методики розрахунку таких сумішей [4].

Мета роботи – дослідити сировинні матеріали для одержання ресурсоощадних сировинних сумішей та низькоенергомістких портландцементних клінкерів.

Методи досліджень і матеріали. Під час виконання роботи як вихідні сировинні матеріали для виробництва клінкеру на ВАТ „Івано-Франківськцемент” використано мергель різних уступів Межигірсько-Дубовецького кар'єру, вапняк Дубовецького кар'єру, огарки, золу-виносу, а також шлак та золошлакову суміш Бурштинської ТЕС. З метою заміни природного газу як альтернативне паливо використано кам'яне вугілля Донецького та Львівсько-Волинського басейнів. Вивчення фазового складу сировинних матеріалів здійснювали за допомогою комплексу сучасних фізико-

хімічних методів аналізу: рентгенівської дифрактометрії, ІЧ-спектроскопії. За допомогою методів математичного планування експерименту визначено оптимальне співвідношення між компонентами сировинної суміші, яка забезпечує оптимальний мінералогічний склад клінкеру та властивості одержаного цементу.

Результати досліджень. Експериментальними методами досліджено сировинні матеріали для одержання портландцементу, зокрема вапняк, мергель різних уступів, золу-виносу та золошлакову суміш. Хімічний склад сировинних компонентів (табл. 1) представлений оксидами, які здатні формувати основні фази портландцементного клінкеру. Так, мергель з I по V уступу характеризуються пониженим вмістом кальцію оксиду CaO та підвищеним вмістом оксидів SiO₂, Al₂O₃ та Fe₂O₃.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних компонентів та золи вугілля

Сировинні компоненти	ВПП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Σ
Мергель I	34,44	16,30	3,71	1,69	42,30	0,50	0,11	99,05
Мергель III	31,57	20,59	5,31	1,91	38,52	0,70	0,22	98,82
Мергель V	29,44	25,93	5,55	2,20	33,87	0,99	0,25	98,23
Вапняк	41,86	2,13	0,32	0,35	53,55	0,18	0,06	98,45
Огарки	4,62	11,09	2,54	76,40	0,52	1,32	2,70	99,19
Золошлакова суміш	0,00	55,20	25,0	11,4	2,49	1,33	0,00	95,42
Зола вугілля	0,00	50,43	25,22	12,39	4,10	2,74	1,76	96,64

Дослідження фазового складу сировинних матеріалів (рис. 1) свідчить про те, що вапняк характеризується лініями кальцію карбонату ($d/n=0,303$; 0,250; 0,228; 0,209; 0,191; 0,187 нм). Рентгенофазовий аналіз мергелю I та V уступів підтверджує присутність в його складі менш інтенсивних ліній кальцію карбонату ($d/n=0,303$; 0,228; 0,191 нм), інтенсивність яких від мергелю I уступу до мергелю V уступу знижується та ліній β-кварцу ($d/n=0,424$; 0,334; 0,154 нм). Натомість в мергелі від I до V уступу підвищується вміст глинистої сировини, яка переважно представлена монтморилонітом ($d/n=0,447$; 0,342; 0,260; 0,151 нм) та незначною кількістю каолініту ($d/n=0,714$; 0,357; 0,147 нм).

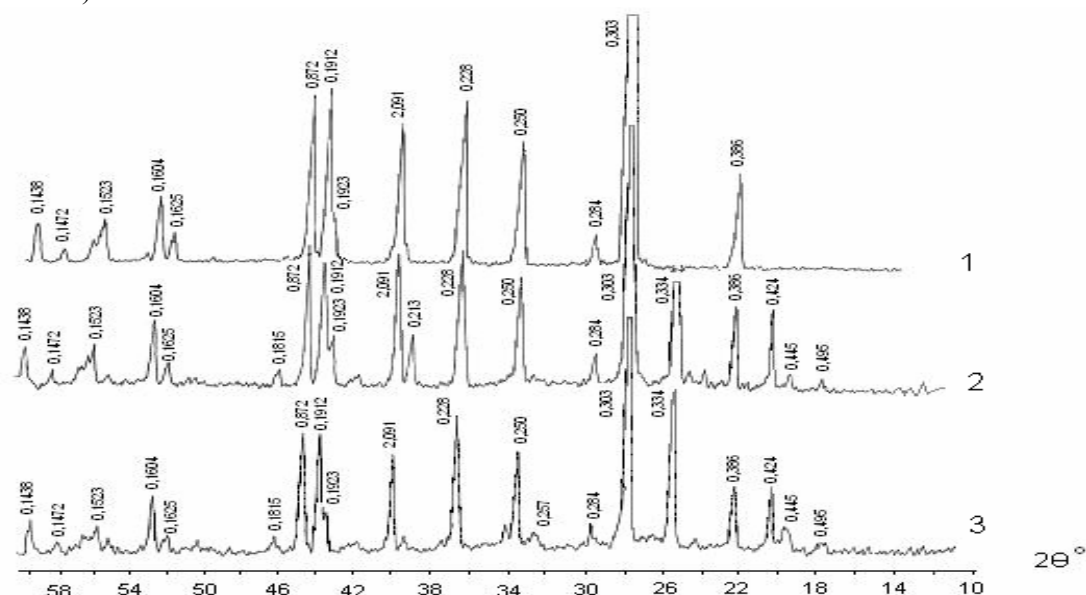


Рис. 1. Дифрактограми сировинних компонентів: 1 – вапняк; 2 – мергель I уступу; 3 – мергель V уступу

Як бачимо з рис. 2, шлак представлений склоподібною фазою із деякою кількістю β-кварцу ($d/n=0,424$; 0,334 нм) та міліліту Ca₂(Al, Mg, Si)-Si₂O₇ ($d/n=0,285$; 0,252; 0,193 нм). На

рентгенограмах золи-виносу зафіксовано лише лінії β -кварцу ($d/n=0,424; 0,334; 0,181$ нм). Золошлакова суміш містить підвищену кількість склоподібної фази, яка чітко не фіксується рентгенофазовим аналізом.

Результати ІЧ-спектроскопічного аналізу вапняку та мергелю показують (рис. 3), що в їх спектрах виявлено смуги пропускання в області $1040\text{--}930$ та $490\text{--}400$ cm^{-1} , що характеризують валентні коливання Si-O зв'язків кремнекисневих тетраедрів та смуги пропускання в області $850\text{--}872$ cm^{-1} , які належать до груп CO_3^{2-} . Крім того, на ІЧ-спектрах чітко розмежовуються області поглинання для валентних коливань груп AlO_4^- за $800\text{--}900$ та $300\text{--}400$ cm^{-1} та деформаційних коливань груп AlO_6^- за $450\text{--}550$ cm^{-1} .

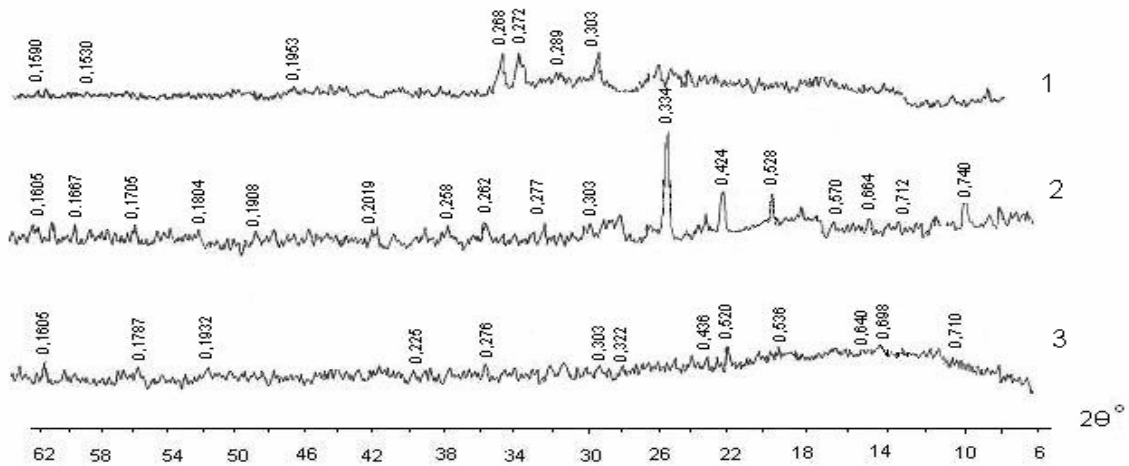


Рис. 2. Дифрактограми сировинних компонентів: 1 – шлак; 2 – зола-виносу; 3 – золошлакова суміш

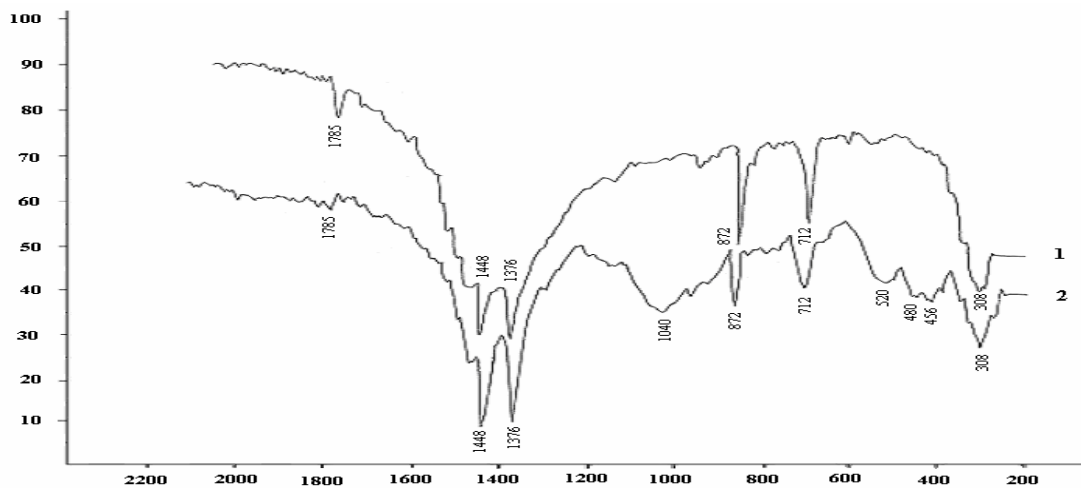


Рис. 3. ІЧ-спектр сировинних компонентів: вапняк (1) та мергель (2)

Враховуючи властивості сировинних компонентів, проведено розрахунок сумішей для ресурсощадних технологій портландцементного клінкеру. Під час спалювання кам'яного вугілля замість частини природного газу присадка золи палива становила 1,17 % від маси клінкеру. Дослідження показали, що склад сировинної суміші, яка містить вапняк, мергель та огарки, характеризується підвищеним показником коефіцієнта насичення та пониженим значенням глиноземистого модуля, що зумовлено нестачею алюмосилікатного компонента і може призвести до підвищення кількості рідкої фази у зоні спікання та до оплавлення цементної печі. Для корегування та одержання ресурсощадної сировинної суміші замість 5 мас.% вапняку вводили

відповідну кількість золошлакової суміші. В результаті розрахунку отримано такий склад сировинної суміші та мінералогічний склад клінкеру (табл. 2).

Для оптимізації складу сировинної суміші із врахуванням присадки золи палива в заданому інтервалі зміни коефіцієнта насичення (КН) X_1 (0,90–0,94) та силікатного модуля (n) X_2 (2,0–2,4) використано метод ортогонально центрально-композиційного планування, за якого вибрані такі контрольні параметри: Y_1, Y_2, Y_3 та Y_4, Y_5, Y_6, Y_7 – вміст сировинних компонентів: мергелю, вапняку, огарків та клінкерних мінералів C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF відповідно. На основі експериментальних даних одержано регресійні рівняння та розраховано коефіцієнти регресії.

Таблиця 2

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту

№ з/п	Матриця планування		p	Сировинні компоненти				Мінералогічний склад клінкеру			
	КН X_1	n X_2		мергель	вапняк	золошлакова суміш	огарки	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
1	0,90	2,0	0,91	44,84	49,61	2,61	2,94	58,27	18,84	4,10	17,43
2	0,90	2,2	1,10	45,76	49,52	2,61	2,10	59,09	19,10	5,88	14,61
3	0,90	2,4	1,34	46,55	49,46	2,60	1,39	59,79	19,33	7,40	12,19
4	0,92	2,0	0,91	44,08	50,37	2,65	2,90	62,50	14,89	4,04	17,23
5	0,92	2,2	1,10	44,98	50,30	2,65	2,07	63,37	15,10	5,79	14,43
6	0,92	2,4	1,33	45,74	50,24	2,64	1,37	64,11	15,27	7,29	12,05
7	0,94	2,0	0,91	43,34	51,12	2,69	2,86	66,62	11,03	3,98	17,03
8	0,94	2,2	1,10	44,22	51,05	2,69	2,04	67,54	11,18	5,71	14,27
9	0,94	2,4	1,33	44,96	51,01	2,68	1,35	68,32	11,31	7,19	11,91

Аналіз коефіцієнтів регресії (табл. 3) дає змогу зробити багато технологічних висновків. Так, додатні знаки за коефіцієнтів регресії b_1 вказують на позитивний вплив КН на вміст вапняку у шихті та кількість аліту в клінкері. Від’ємні знаки біля коефіцієнта b_2 свідчать про негативний вплив силікатного модуля на вміст чотирикальцієвого алюмофериту. Знаки за коефіцієнтів b_{11} та b_{22} вказують на вплив максимальних значень КН та n на склад сировинних компонентів та мінералогічний склад клінкеру. Методом математичного планування експерименту визначено оптимальний склад сировинної суміші: 44,98 мас.% мергелю, 2,65 мас.% золошлакової суміші, 50,30 мас.% вапняку та 2,07 мас.% огарків.

Таблиця 3

Коефіцієнти рівнянь регресії

Функції відгуку	Коефіцієнт регресії					
	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
Y_1	44,979	-0,772	0,832X	0,012	-0,068	-0,022
Y_2	52,946	0,805	-0,070	-0,008	0,007	0,010
Y_3	2,0700	-0,030	-0,765	0,000	0,065	0,010
Y_4	63,370	4,222	0,805	-0,055	-0,065	0,045
Y_5	15,097	-0,958	0,192	0,045	-0,015	-0,052
Y_6	5,7910	-0,083	1,627	0,003	-0,127	-0,023
Y_7	14,434	-0,170	-2,590	0,003	0,203	0,030

Висновки. Використання у цементній промисловості побічних продуктів і відходів промисловості як основних сировинних компонентів, так і корегуючих добавок в сировинних сумішах, є одним із напрямків зменшення енергомосткості виробництва, комплексного використання сировини, а в деяких випадках і зниження витрат палива для одержання клінкеру.

Використання золошлакової суміші дає змогу оптимізувати основні характеристики портландцементного клінкеру та зменшити викиди CO₂ в атмосферу внаслідок зменшення вмісту кальцію карбонату у складі сировинної суміші.

1. *Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / Под ред. А.А. Пащенко. – К.: Будівельник, 1990. – 223 с.* 2. *Гольдштейн Л.Я., Штейерт Н.П. Использование топливных зол и шлаков при производстве цемента. – М.: Стройиздат, 1977. – 152 с.* 3. *Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. Вяжучі матеріали. – К.: Вища шк., 1995. – 416 с.* 4. *Сатин С.Н., Пунин А.Е. Теоретические основы планирования экспериментальных исследований в химии и химической технологии. – Л.: ЛТИ, 1979. – 66 с.*

УДК 666.646

З.І. Боровець, М.Г. Пона, І.В. Солоха
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

НЕЗБАГАЧЕНІ МАЙДАН-ВИЛЬСЬКІ КАОЛІНИ В ТЕХНОЛОГІЇ КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ НА ОСНОВІ ЛЕГКОТОПНИХ ГЛИН

© Боровець З.І., Пона М.Г., Солоха І.В., 2009

Досліджено особливості хіміко-мінералогічного складу незбагачених каолінів та їх вплив на процеси спікання легкотопкої глини.

The features composition of unenriched kaolins and their influence are explored on the processes of sintering clay.

Постановка проблеми. Сучасний рівень керамічного виробництва передбачає дедалі ширше застосування в складах мас каолінів мокрого і сухого збагачення. Проте висока вартість і дефіцитність збагачених каолінів ставить актуальне завдання заміни їх доступнішими і рівноціннішими матеріалами. Особливо це питання гостро стоїть перед багатотоннажними виробництвами з високими показниками матеріаломісткості, зокрема в технології клінкерної цегли.

Аналіз досліджень і публікацій. В останні роки в технології санітарної кераміки розроблялися, були випробувані та частково впроваджені маси з використанням незбагачених каолінів Положського родовища Дніпропетровської області [1]. Проведені нами попередні дослідження показали доцільність застосування каоліну мокрого збагачення для отримання клінкерної цегли на основі легкотопної глини, проте вироби з таких мас характеризуються недостатньою механічною міцністю. Дослідження щодо використання незбагачених каолінів для регулювання властивостей легкотопної глинистої сировини за пластичної технології фактично відсутні. Для керамічної галузі Західної України перспективною каоліновою сировиною є незбагачені каоліни Майдан-Вильського родовища Хмельницької області.

Мета роботи – дослідити технологічні властивості та характер спікання мас на основі легкотопкої глини і незбагаченого каоліну для застосування їх в технології виробництва клінкерної цегли.