

Х.С. Соболев, О.Р. Позняк, Ю.Л. Новицький, М.В. Штурмай
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра автомобільних шляхів
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ З ВРАХУВАННЯМ ПРИСАДКИ ЗОЛИ ПАЛИВА

© Соболев Х.С., Позняк О.Р., Новицький Ю.Л., Штурмай М.В., 2007

Наведено результати досліджень властивостей клінкеру, випаленого на природному газі та вугіллі. Досліджено мікроструктуру та мінералогічний склад клінкеру з присадком золи палива. Показано можливість використання альтернативних видів палива під час одержання малоенергомісних клінкерів.

In article results of researches of properties clinker received on natural gas and a corner are resulted. It is investigated a microstructure and mineralogical structure clinker with an additive of ashes of fuel. The opportunity of use of alternative kinds of fuel is shown at reception energy saving clinkers.

Постановка проблеми. Важливою проблемою перспективного розвитку цементного виробництва є вирішення питань енергозаощадження, впровадження нових технологій з низьким рівнем енергозатрат. Цементна промисловість України є однією з найбільш енергомісних і нерентабельних галузей виробництва. Тому Україна з добре розвинутою вугільною промисловістю, високими цінами на нафту і газ має унікальний шанс диверсифікувати енергопостачання цементної промисловості, та на цій основі провести реконструкцію цементних заводів, використовуючи як паливо вугілля та інші альтернативні види палив. Перехід на альтернативне паливо є економічно вигідним, оскільки вугілля є значно дешевше, ніж газ. Під час спалювання твердого палива зола присаджується у процесі випалу до клінкеру, впливаючи при цьому на основні його характеристики.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Енергетичні витрати становлять значну частку від загальних витрат виробництва цементу. Тому в цементній промисловості і в цементному машинобудуванні, особливо за останні 30 років, були прикладені зусилля для того, щоб знизити споживання палива і електричної енергії. Крім того, зниження споживання енергії в період зростаючих кліматичних змін слід розглядати як істотний внесок у справу захисту довкілля.

Значна економія паливно-енергетичних ресурсів до початку 1980-х років у цементній промисловості за кордоном була досягнута завдяки впровадженню сухого способу виробництва, який забезпечує зниження витрати палива до 3,2–3,4 МДж/кг клінкеру, а на сучасних лініях – до 3,05–3,15 МДж/кг [1]. За останні роки продовжувався розвиток сухого способу виробництва на основі комп'ютеризованих схем з використанням декарбонізаторів. Україна відстає в розвитку сухого способу виробництва (приблизно 16 % від загального об'єму випуску цементу, середня витрата палива – 4,5 МДж/кг клінкеру).

Високий рівень споживання палива під час випалу портландцементного клінкеру та високі ціни на технологічне паливо є однією з головних причин економічної кризи, яку переживають сьогодні практично усі цементні заводи України. Така ситуація змушує вести пошук інших, альтернативних, дешевших видів місцевого палива, якими можуть бути вугілля та горючі відходи промисловості і життєдіяльності людини [2, 3].

Експериментальні дослідження. *Мета роботи* – дослідження властивостей портландцементного клінкеру, одержаного з використанням твердого палива, та розробки малоенергомісних композиційних цементів.

Під час виконання роботи як вихідного матеріалу використовували клінкер ВАТ „Івано-Франківськцемент”, який отримують в печах мокрого способу виробництва. Насипна густина клінкеру становить 1250–1350 кг/м³, істинна густина – 3150–3200 кг/м³. Питома поверхня цементу становить 300–350 м²/кг. Хіміко-мінералогічний склад клінкеру наведений в табл. 1.

Хіміко-мінералогічний склад Івано-Франківського портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас. %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
22,60	5,00	3,90	65,94	1,54	0,40	0,30
Мінералогічний склад, мас. %						
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			
59,70	18,48	6,63	11,86			

Для випалу портландцементного клінкеру використано кам'яне вугілля, яке постачається з Донецького та Львівсько-Волинського басейнів. Теплотехнічні характеристики вугілля (A^c – вміст золи; W^p – вологість; V^r – вихід летких речовин; Q_p^h – теплота згоряння) наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Теплотехнічні характеристики вугілля

Донецький басейн	Марка, клас	A^c	$S_{заг}^r$	W^p	V^r	Q_p^h		Кр
						МДж/кг	ккал/кг	
Донецький басейн	АС	15,0	1,5	6,3	3,5	27,2	6500	1,5
	ТР	25,0	2,0	5,0	9,0	19,9	4750	1,8
	ДГР	30,8	3,9	5,8	45,5	21,5	5150	1,3
Львівсько-Волинський басейн	ДГР	20,0	1,8	4,5	37,0	24,7	5900	1,2

Під час використання як технологічного палива кам'яного вугілля зола, що утворюється після його згоряння, присаджується до клінкеру, змінюючи його основні характеристики та процеси кристалізації мінералів клінкеру. Одержаний з використанням твердого палива клінкер являє собою гетерогенну суміш з клінкерних мінералів і продуктів їх взаємодії з золою. Внаслідок кристалізації основних клінкерних мінералів на дифрактограмі клінкеру (рис. 1) спостерігаються основні лінії негідратованого цементу: трикальцієвого силікату (аліту) – C₃S ($d/n=0,277$; 0,273; 0,260; 0,218 нм), двокальцієвого силікату (беліту) – C₂S ($d/n=0,302$ нм), чотирікальцієвого алюмофериту – C₄AF ($d/n=0,192$; 0,182 нм).

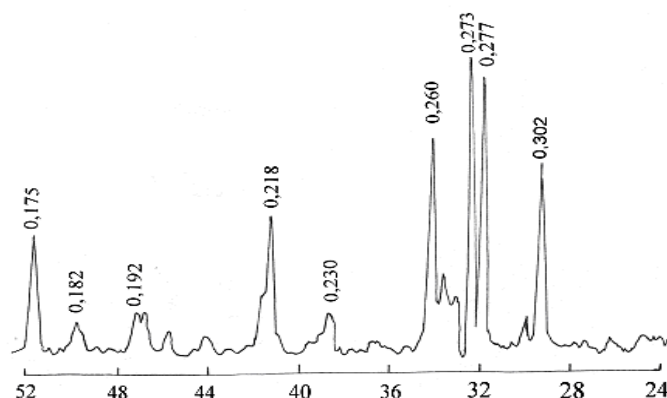


Рис. 1. Дифрактограма клінкеру, одержаного з використанням твердого палива

Характер змін в кристалічній структурі клінкеру залежить від складу, дисперсності, кількості присадки золи та місця потрапляння золи в печі на матеріал [1]. Клінкер, випалений на газі, характеризується рівномірно-зернистою (монадобластичною) структурою. Кристали аліту спостерігаються у вигляді гексагональних пластинок розміром 25–40 мкм. На деяких зернах аліту можна побачити дрібнозернисті включення беліту, представленого округлими зернами. Наявність присадки золи палива проявляється в тому, що на периферії гранул з'являється значна кількість беліту та проміжної речовини.

Якщо зола змішується з випалюваним матеріалом ще в ланцюговій зоні, то вона встигає рівномірно розподілитись в ній, і істотно не змінює характер кристалізації мінералів. Якщо ж зола потрапляє на поверхню вже сформованих зерен випалюваного матеріалу, то під її дією спостерігається границя контакту золи із матеріалом. Перший – золівмісний шар містить зерна з включеннями кристалів беліту, другий – перехідний – складається з витягнутих кристалів беліту та гексагональних кристалів аліту, а основну масу третього становлять округлі із зазубринами і штриховані кристали беліту і таблетчасті кристали аліту.

Найбільш неоднорідною структурою характеризується клінкер, одержаний під час використання твердого палива, внаслідок недостатнього перемішування золи з випалюваним матеріалом. Хімічний недопал палива, який викликає виникнення відновних умов у печі, супроводжується розпадом алюмоферитів кальцію внаслідок відновлення заліза до металевого. Також спостерігається часткове руйнування кристалів аліту, які містять у своєму складі у вигляді твердого розчину Fe_3O_4 . Колір клінкеру при цьому змінюється від нормального зеленувато-чорного до коричневого.

Зола палива, присаджуючись до клінкеру, впливає на його мінералогічний склад. Як бачимо з графічних залежностей (рис. 2), для клінкерів, які випалені на вугіллі, вміст основного клінкерного мінералу аліту (C_3S) на 1–1,5 % зменшується порівняно з клінкером, який випалений на природному газі, в той самий час вміст беліту (C_2S) збільшується на 2–4 %. Дещо підвищується вміст трикальцієвого алюмінату та чотирикальцієвого алюмофериту. Це є позитивним і не впливає на якість клінкеру та цементу загалом.

Аналіз хімічного і мінералогічного складу клінкерів, випалених на газі і вугіллі, свідчить, що клінкер, випалений на вугіллі, характеризується підвищенням вмісту оксиду Fe_2O_3 та SiO_2 , пониженими характеристиками КН, n і r порівняно з клінкером, випаленим на газі.

Проведеними фізико-механічними випробуваннями згідно з ГОСТ 310.1-4 портландцементу, одержаного на основі клінкеру, випаленого на вугіллі, встановлено незначне збільшення термінів тужавіння порівняно з портландцементом, одержаним на основі клінкеру, випаленого на природному газі, марочна міцність таких портландцементів практично не відрізняється (табл. 3).

Таблиця 3

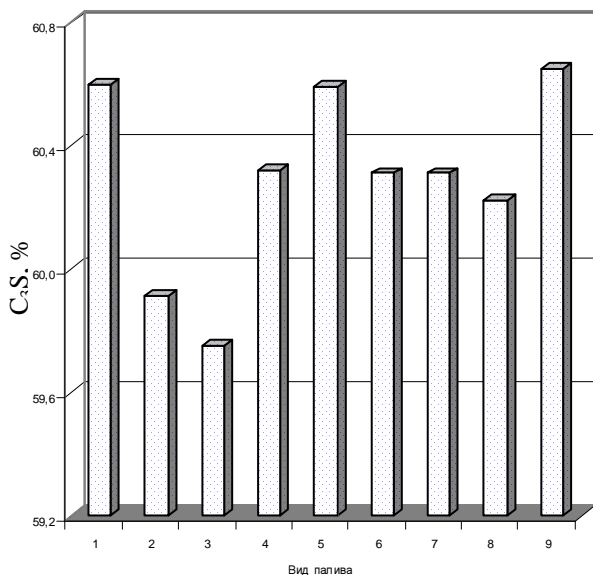
Фізико-механічні випробування портландцементу, одержаного на основі клінкеру, випаленого на газі і на вугіллі

Портландцемент, одержаний на основі клінкеру, випаленого на	Спит., m^2/kg	Тонина розмелювання, % (залишок на ситі 008)	НГЦТ, %	Терміни тужавіння, год-хв		В/Ц	РК, мм	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб	
				початок	кінець			2	28
газі	290	8,0	25,0	2-30	3-25	0,39	114	27,4	49,3
вугіллі	290	7,0	25,0	2-35	4-00	0,39	113	28,5	50,6

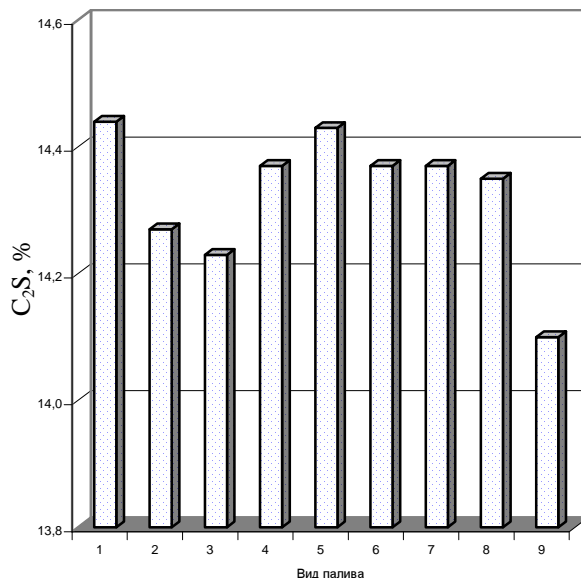
Постійне зростання цін на основні енергоносії спонукає до використання відходів як альтернативних видів палива в цементній промисловості. У Західній Європі за рахунок альтернативних теплоносіїв покривається близько 20–40 % від загальної потреби палива в цементній промисловості (понад 6 млн. т альтернативного палива з горючих відходів).

Враховуючи тенденцію до істотного зростання ціни на природний газ та невеликий термін окупності вкладень в альтернативне паливо, в Україні використання вторинних паливних матеріалів планується на ВАТ „Миколаївцемент”, ВАТ „Дніпроцемент”, ВАТ „Кривий Ріг цемент”, ВАТ „Івано-Франківськцемент” тощо. Проте відсутність товарної продукції у вигляді паливних сумішей, спеціально розроблених для цементних печей, а також нормативно-правової бази стримують широке впровадження альтернативного палива.

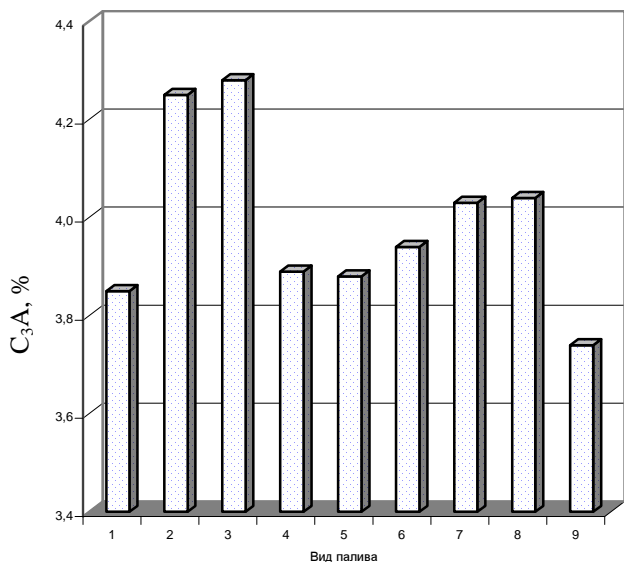
Спалювання горючих відходів як альтернативного палива в цементних печах сприяє повноті розкладу хлорорганічних сполук, емісія газів зменшується на 20–30 %. Термічна утилізація відходів в обортових цементних печах вирішує одночасно проблеми їх ліквідації та зниження собівартості портландцементного клінкеру. При цьому вирішуються також екологічні питання забруднення довкілля.



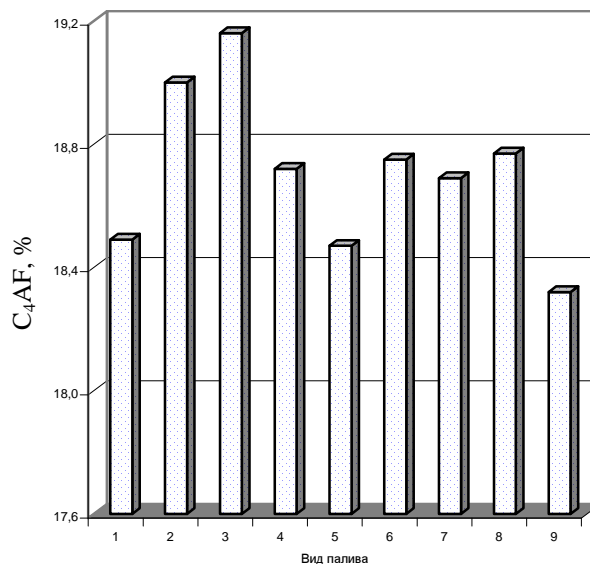
а



б



в



г

Рис. 2. Залежність вмісту мінералів від виду палива: а – C₃S; б – C₂S, в – C₃A, г – C₄AF;

1 – вугілля АС; 2 – вугілля ТР; 3 – вугілля ДГР; 4 – вугілля ДГР(В); 5 – газово-вугільна суміш (50 % газ + 50 % вугілля АС); 6 – газово-вугільна суміш (20 % газ + 80 % вугілля АС); 7 – вугільна суміш (50 % вугілля АС + 50 % вугілля ТР); 8 – вугільна суміш (50 % вугілля АС + 50 % вугілля ДГР); 9 – природний газ

Висновок. Перехід на вугілля в умовах дефіциту паливно-енергетичних ресурсів дає змогу створювати цементи з необхідними технологічними та експлуатаційними властивостями на основі малоенергомістких клінкерів, вирішуючи одночасно багато економічних та екологічних проблем.

Робота виконана згідно з проектом EUREKA „AFP-CEMIND” EU 3723 „Розробка альтернативного палива та його використання в цементній промисловості” (договір № М/136-2007 від 17.04.2007 р.)

1. Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Саницький М.А. и др. Теория цемента / Под. ред. А.А. Пащенко. – К.: Будівельник 1991. – 169 с. 2. Соболев Х.С., Марків Т.Є., Саницький М.А., Козуч Г.В. Влияние активных минеральных добавок на свойства композиционных цементов // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. – 2003. – №488. – С.274–278. 3. Филли В., Бугай И. Перспективы использования вторичных топливных материалов в цементных печах ОАО «Днепроцемент» и ОАО «Кривой Рог цемент»: Материалы Международной научно-технической конференции «Экология промышленных предприятий. Проблема утилизации отходов». Ялта. – 2004. – С. 91–94.