

**УДК 666.97**

**Дворкін О. Л., д.т.н., проф., Чорна І. В., асп.** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

## **ВИКОРИСТАННЯ ПИЛУ-ВИНОСУ КЛІНКЕРОВИПАЛЮВАЛЬНИХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ**

У статті приведені результати досліджень застосування комплексної добавки доменного гранульованого шлаку і пилу-виносу клінкеровипалювальних печей для отримання композиційного в'язучого. Показана можливість заміни до 50% портландцементу у складі таких в'язучих при введенні суперпластифікатора комплексною добавкою шлак-пил без погіршення будівельно-технічних властивостей.

**Ключові слова:** композиційне в'язуче, водопотреба, пил клінкеровипалювальних печей.

В статье приведены результаты исследований применения комплексной добавки доменного гранулированного шлака и пыли - уноса клинкерообжигательных печей для получения композиционных вяжущих. Показана возможность замены до 50% портландцемента в составе таких вяжущих при введении суперпластификатора комплексной добавкой шлак-пыль без ухудшения строительно-технических свойств.

**Ключевые слова:** композиционное вяжущее, водопотребность, пыль клинкерообжигательных печей.

**There are data obtained of complex addition application using domain granular slag and cement dust of rotary calciners placed in the article. It is shown the possibility of 50% portland cement replacement in composition of such binders introducing the superplasticizer by the complex addition slag-dust without worsening of the building-technical properties.**

**Keywords:** compositional binder, water demand, cement dust of rotary calciners.

При випаленні портландцементного клінкеру утворюється високодисперсний великотоннажний відхід – пил-виносу клінкеровипалювальних печей, що вловлюється в основному в пилових камерах і електрофільтрах. Питома поверхня пилу істотно залежить від складу сировинної суміші і параметрів технологічного процесу [1-3].

Мінералогічними дослідженнями показано, що у складі пилу міститься до 20% клінкерних мінералів; з них двохкальцієвого силікату  $\beta$ - і

γ-модифікацій – 8...10, двохкальцієвого фериту і чотирьохкальцієвого алюмофериту – 10...12, вільного оксиду кальцію – 2...14, лугів – 1...8%. Основна маса пилу складається з суміші обпаленої глини і вапняку, що не розклався. Склад пилу істотно залежить від типу печей, виду і властивостей вживаної сировини, а також способу вловлення [1-3].

Основним способом утилізації пилу в цементній промисловості є повторне введення його в сировинну суміш. Цей спосіб не можна вважати досить ефективним, оскільки при поверненні пилу повторно використовується тепло для його нагрівання і не використовується його активність. Якість клінкеру знижується за наявності в пилові великої кількості лугів. При випаленні клінкеру за мокрим способом пил сприяє утворенню шламових кілець, особливо при коливанні хімічного складу сировинної суміші, при нерівномірному живленні сировинною сумішшю і паливом, непостійності зернового складу шихти і твердого палива, наявності у складі сировини підвищеної кількості лужних оксидів, сульфатів, оксиду заліза, а також присадки золи палива [2].

Підвищений вміст лужних сполук в пилові пояснюється їх накопиченням в газовому середовищі обертових печей при випаленні сировинних сумішей в результаті вивільнення з польовошпатових мінералів та інших сполук, що входять в глинистий компонент сировинної суміші, а при застосуванні кам'яновугільного палива, і в золу, що залишається при його згоранні. Підвищений вміст в пилові сульфатів обумовлений, в основному, зв'язуванням діоксиду сірки, що утворюється при згоранні палива.

Представляють інтерес також інші способи утилізації пилу і передусім використання в якості мінеральної добавки композиційних в'язучих. У цьому напрямі виконаний ряд робіт, проте останніми роками у зв'язку із застосуванням суперпластифікаторів і вдосконаленням техніки помелу відкрилися нові можливості в цьому напрямку.

Враховуючи, що склад пилу залежить від особливостей вихідної сировини, складу сировинної шихти, технологічних режимів випалів, важливим є вивчення впливу на якість в'язучих кількості введенного пилу до складу, вмісту лугів і вільного СаО.

Були проведені дослідження можливості отримання композиційних в'язучих з використанням клінкеру і пилу-виносу клінкеровипалювальних печей підприємства ПАТ "Волинь - цемент" (Здолбунівський цементний завод). Підприємство виготовляє цементний клінкер мокрим способом зі шламу на основі карбонатного (крейдянго), глинистого і залізного компонентів в печах 4,5×170м.

Усереднений хімічний склад сировинного шламу, клінкеру і пилу печей приведений в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад пилу, сировинного шламу та клінкеру

Назва матеріалу	Вміст оксидів, %									
	п.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaOв
Пил електро-фільтрів	24,07	12,22	3,41	2,05	49,01	0,84	5,29	2,78	0,55	3,10
Сировинний шлам	-	20,80	5,25	4,113	67,95	0,54	0,59	-	-	-
Клінкер	-	21,80	5,32	4,11	66,80	0,95	0,63	0,54	0,42	-

Як видно з табл. 1 основна відмінність між складом шламу, клінкеру і пилу полягає в підвищеному вмісті в останньому лугів, оксиду сірки і вільного оксиду кальцію.

Основні дослідження були виконані за допомогою математичного планування експерименту з метою вивчення основних фізико-механічних властивостей композиційного в'язучого двох типів:

№ 1 – Портландцемент + Пил;

№ 2 – Портландцемент + Пил + Шлак.

Мінімальний вміст портландцементу у в'язучому першого типу складав 50%, максимальний – 80% по масі. Вміст портландцементу у в'язучому другого типу був постійним і по масі складав 50%. Змінювалося масове співвідношення пил – шлак.

Застосовували шлак Криворізького металургійного заводу (Ш), пил, що утворюється при випаленні сировинної суміші в обертових печах (П) і бездобавочний портландцемент підприємства "Волинь-цемент"(ПЦ) марки 500. До складу обох типів в'язучих додатково вводили суперпластифікатор С-3 у кількості 1% по масі. Зміст С<sub>2</sub>О і СаОв коригували введенням каустичної соди і вапна.

Для двох типів в'язучого був реалізований план повнофакторного експерименту 2<sup>3</sup> [4]. Умови планування експериментів представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Умови планування експерименту

Фактори		Рівні варіювання факторів	
Натуральний вид	Кодований вид	-1	+1
R <sub>2</sub> O <sup>1</sup> , %	x <sub>1</sub>	3	7
СаО <sub>в</sub> <sup>2</sup> , %	x <sub>2</sub>	3	8
Пил <sup>3</sup> , %	x <sub>3</sub>	20	50
Пил/Шлак <sup>4</sup>		0,3	1,2

Примітки: 1. – Вміст лужних оксидів у складі в'язучого, 2 – вміст вільного оксиду кальцію у складі в'язучого, 3 – вміст пилу у складі в'язучого № 1, 4 – співвідношення пилу до шлаку у в'язучому № 2.

При проведенні експериментів в кожній точці плану виготовляли цементно-піщаний розчин складу – в'яжуче: нормальний пісок = 1 : 3, визначали водоцементне відношення(В/Ц) для досягнення розпливу конуса розчину на струшуючому столику в межах 105-110 мм і показники міцності затверділого розчину у віці 2, 7 і 28 діб. Отримані експериментальні результати представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Міцнісні показники композиційних в'яжучих

№	План повнофакторного експерименту 2 <sup>3</sup>			В/Ц	Міцність на розтяг при згині, МПа, у віці, діб.			Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>		2	7	28	2	7	28
1	+1	+1	+1	$\frac{0,45}{0,41}$	$\frac{1,8}{1,8}$	$\frac{2,4}{4,8}$	$\frac{4}{6,9}$	$\frac{4,1}{3,3}$	$\frac{5,9}{12,1}$	$\frac{8,6}{17,8}$
2	+1	-1	+1	$\frac{0,43}{0,39}$	$\frac{2,4}{2,5}$	$\frac{4,3}{5,2}$	$\frac{6,2}{6,8}$	$\frac{9,6}{4,3}$	$\frac{11,5}{11,3}$	$\frac{16,2}{17,2}$
3	-1	+1	+1	$\frac{0,42}{0,39}$	$\frac{4,5}{2,2}$	$\frac{5,9}{5,4}$	$\frac{6,5}{8}$	$\frac{11,3}{4,7}$	$\frac{15,6}{12,4}$	$\frac{17,2}{20}$
4	-1	-1	+1	$\frac{0,41}{0,38}$	$\frac{5,9}{3,7}$	$\frac{7,1}{5,9}$	$\frac{7,6}{8,4}$	$\frac{17,5}{8,1}$	$\frac{20,5}{15,4}$	$\frac{28,4}{20}$
5	+1	+1	-1	$\frac{0,44}{0,4}$	$\frac{2,9}{3,9}$	$\frac{4,4}{4,5}$	$\frac{5,1}{8}$	$\frac{7,5}{8,2}$	$\frac{8,1}{8,9}$	$\frac{12,1}{17}$
6	+1	-1	-1	$\frac{0,42}{0,39}$	$\frac{5,7}{4,2}$	$\frac{6,7}{6,4}$	$\frac{7,4}{9}$	$\frac{15,4}{12,2}$	$\frac{18,6}{13,8}$	$\frac{22,6}{19,5}$
7	-1	+1	+1	$\frac{0,43}{0,38}$	$\frac{5,3}{3,7}$	$\frac{6,7}{6,4}$	$\frac{7,1}{8,7}$	$\frac{13,4}{8,6}$	$\frac{18,3}{13,7}$	$\frac{22}{19,3}$
8	-1	-1	-1	$\frac{0,43}{0,39}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{6,1}{5,9}$	$\frac{6,6}{8,8}$	$\frac{8,1}{11,3}$	$\frac{17}{22,3}$	$\frac{18,7}{30,4}$

**Примітка:** Над лінією В/Ц і міцнісні показники для композиційного в'яжучого № 1, під лінією – для в'яжучого № 2.

В результаті обробки статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі (табл. 4) міцності на розтяг при згині та на стиск затверділих розчинів на основі досліджуваних композиційних в'яжучих у вигляді поліноміальних рівнянь регресії.

Статистичні моделі міцнісних властивостей розчинів на основі композиційних в'язучих

Міцність у віці		Статистичні моделі
Міцність на розтяг при згині	2 доби	$y_1 = 3,94 - 0,0125 \cdot x_1 - 0,7125 \cdot x_1 - 1,0375 \cdot x_3 + 0,538 \cdot x_1 x_2 - 0,538 x_1 x_3 - 0,088 x_2 x_3$
		$y'_1 = 3,25 + 0,15 \cdot x_1 - 0,125 \cdot x_1 - 1,65 \cdot x_3 - 0,275 \cdot x_1 x_2 + 0,1 x_1 x_3 - 0,325 x_2 x_3$
	7 діб	$y_2 = 5,45 - 0,4 \cdot x_1 - 0,575 \cdot x_1 - 1,2 \cdot x_3 + 0,075 \cdot x_1 x_2 - 0,450 x_1 x_3 - 0,325 x_2 x_3$
		$y'_2 = 5,56 - 0,0375 \cdot x_1 + 0,0125 \cdot x_1 - 0,5875 \cdot x_3 + 0,063 \cdot x_1 x_2 - 0,288 x_1 x_3 + 0,013 x_2 x_3$
	28 діб	$y_3 = 6,31 - 0,4125 \cdot x_1 - 0,2625 \cdot x_1 - 0,8625 \cdot x_3 + 0,063 \cdot x_1 x_2 - 0,488 x_1 x_3 - 0,088 x_2 x_3$
		$y'_3 = 8,08 + 0,075 \cdot x_1 - 0,2 \cdot x_1 - 0,65 \cdot x_3 - 0,05 x_1 x_3 - 0,375 x_2 x_3$
Міцність на стиск	2 доби	$y_4 = 10,86 - 0,7625 \cdot x_1 - 1,56125 \cdot x_1 - 2,7375 \cdot x_3 + 1,213 \cdot x_1 x_2 - 1,563 x_1 x_3 + 0,288 x_2 x_3$
		$y'_4 = 7,59 + 0,4875 \cdot x_1 + 0,1875 \cdot x_1 - 2,4625 \cdot x_3 - 0,513 \cdot x_1 x_2 + 0,138 x_1 x_3 - 1,513 x_2 x_3$
	7 діб	$y_5 = 14,44 - 1,7125 \cdot x_1 - 1,1875 \cdot x_1 - 4,1625 \cdot x_3 + 0,713 \cdot x_1 x_2 - 1,563 x_1 x_3 - 0,388 x_2 x_3$
		$y'_5 = 13,74 - 1,6125 \cdot x_1 + 1,1375 \cdot x_1 - 2,5625 \cdot x_3 - 0,313 \cdot x_1 x_2 + 0,938 x_1 x_3 - 0,613 x_2 x_3$
	28 діб	$y_6 = 18,23 - 1,9 \cdot x_1 - 1,7 \cdot x_1 - 4,7 \cdot x_3 + 0,975 \cdot x_1 x_2 - 1,275 x_1 x_3 + 0,575 x_2 x_3$
		$y'_6 = 20,15 - 1,75 \cdot x_1 + 1,075 \cdot x_1 - 2,15 \cdot x_3 - 0,825 \cdot x_1 x_2 + 1,15 x_1 x_3 - 1,575 x_2 x_3$

Примітка:  $y_1 \dots y_6$  – статистичні моделі міцнісних властивостей розчинів на основі композиційного в'язучого № 1,  $y'_1 \dots y'_6$  – в'язучого № 2.

Вплив окремих факторів (за умови знаходження інших на основному (нульовому) рівні), на міцність розчинів на основі досліджуваних композиційних в'язучих, описаний отриманими моделями, показано на рис. 1, 2.

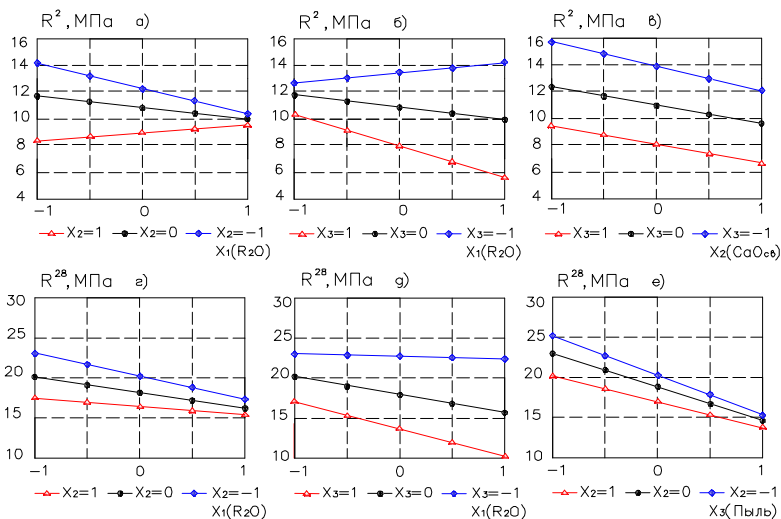


Рис. 1. Залежності міцності на стиск розчинів на основі композиційного в'язучого № 1 у віці 2 і 28 діб ( $R^2$  – міцність розчину через 2 доби нормального тверднення,  $R^{28}$  – через 28 діб) від варійованих факторів (таблиця 2)

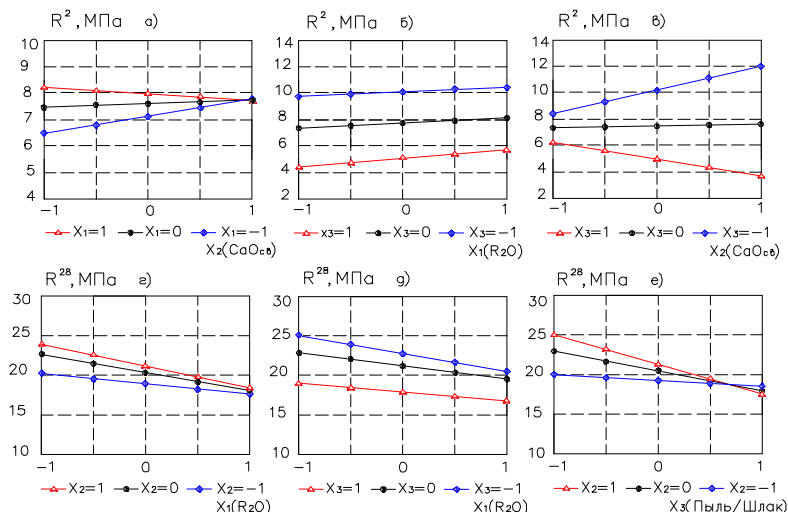


Рис. 2. Залежності міцності на стиск розчинів на основі композиційного в'язучого № 2 у віці 2 і 28 діб ( $R^2$  – міцність розчину через 2 доби нормального тверднення,  $R^{28}$  – через 28 діб) від варійованих факторів (таблиця 2)

Аналіз впливу досліджуваних факторів показує, що розбавлення цементу пилом і шлаком призводить до закономірного зниження показників міцності.

При цьому найбільш суттєве зниження міцності має місце при підвищеному вмісті пилу. Негативний ефект посилюється при збільшенні змісту лужних оксидів ( $R_2O$ ) і вільного  $CaO_v$ .

Експериментальні дані показують, що збільшення вмісту композиційної добавки пил-шлак у складі в'язучого № 2 трохи знижує міцність розчинів в 28-добовому віці. Збільшений вміст лужних оксидів і вільного вапна у складі в'язучого № 2 за наявності доменного шлаку не призводить до істотного зниження міцності розчинів.

Як показали виконані дослідження, введення в цемент комплексної добавки цементний пил – доменний шлак (П+Ш) за наявності суперпластифікатора дозволяє отримати швидкотвердіюче композиційне в'язуче з показниками міцності 17-30 МПа. Нижній рівень показників міцності має місце при підвищеному вмісті пилу, лугів і вільного вапна.

Додатково досліджували вплив факторів варіювання на водопотребу і нормальну густоту в'язучих. Композиційне в'язуче № 1 характеризується підвищеними показниками нормальної густоти (29-31%). В'язуче № 2 має показники нормальної густоти в межах 26-27%, а бездобавочний портландцемент - 26%. Цементний пил, введений у в'язуче, збільшує водопотребу суміші по мірі збільшення вмісту лугів і вільного вапна. В той же час пил у поєднанні зі шлаком збільшує нормальну густоту в незначній мірі. Доменний шлак у складі такого в'язучого виконує роль не лише активної мінеральної добавки, але також і компенсатора негативного впливу лугів, сірчаного ангідриду і вільного оксиду кальцію. Вказані компоненти пилу не лише поглинаються шлаком, але і сприяють підвищенню його активності [2].

Таким чином, проведені дослідження дозволили експериментально встановити можливість отримання композиційних в'язучих з використанням композиційної добавки, що включає пил клінкеровипалювальних печей і доменний гранульований шлак, що заміщує до 50% портландцементу, при збереженні їх досить високих будівельно-технічних властивостей.

1. Дворкин Л. И. Эффективные цементно-золевые бетоны / Дворкин Л. И., Дворкин О. Л., Корнейчук Ю. А. – Ровно, 1998. – 195 с.
2. Соломатов В. И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Соломатов В. И., Дворкин Л. И., Выровой В. Н., Чудновский С. М. – К. : Будівельник, 1991. – 137 с.
3. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. – М.: Высш.шк., 1980. – 472 с.
4. Дворкин Л. Й. Розв'язування будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту / Дворкин Л. Й., Дворкин О. Л., Житковський В. В. – Рівне: НУВГП, 2011. – 174 с.

Рецензент: д.т.н., професор Дворкин Л. Й. (НУВГП)