МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 666.97

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

ЗАСТОСУВАННЯ ПИЛУ КЛІНКЕРОВИПАЛЮВАЛЬНИХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ЕФЕКТИВНИХ В'ЯЖУЧИХ НИЗЬКОЇ ВОДОПОТРЕБИ

В статті наведений аналіз проведених досліджень щодо можливостей отримання в'яжучих низької водопотреби при використанні в якості активної мінеральної добавки пилу клінкеровипалювальних печей. Показано можливість отримання швидкотверднучого та високоміцного, композиційного в'яжучого при використанні комплексної добавки пилу і доменного гранульованого шлаку.

В статье приведен анализ проведенных исследований на счет возможности получения вяжущих низкого водопотребления при использовании в качестве активной минеральной добавки пыли клинкервыжигающих печей. Показана возможность получения быстротвердеющего и высокопрочного, композиционного вяжущего при использовании комплексной добавки пыли и доменного гранулированного шлака.
Ключевые слова: композиционное вяжущее, пыль клинкервыжигающих печей, доменный гранулированный шлак.

The analysis of conducted experiments about the possibility of low water demand binding agent producing with the cement dust of rotary calciners using as an active mineral addition is shown in the article. It is also shown the possibility of high strength, rapid hardening compositional binder using the composite additive of dust and blast-furnace granular slag.

Сучасна будівельна галузь потребує розробки і впровадження нових ефективних в'яжучих речовин з пониженим вмістом портландцементу і застосуванням в якості активного компоненту відходів промислового виробництва. До великотоннажних відходів виробництва портландцементу належить пил, що вловлюється в обертових клінкеровипалювальних печах. Кількість такого пилу сягає до 30% всього об'єму продукції, що випускається на цементних заводах.

Пил, що виноситься з клінкеровипалювальних печей, є полідисперсним порошком, що містить при мокрому способі виробництва 40...70, а при сухо-

му – до 80 % фракцій розміром менше 20 мкм. Мінералогічними дослідженнями визначено, що у складі пилу міститься до 20 % клінкерних мінералів; з них двохкальцієвого силікату β- і γ-модифікацій – 8...10, двохкальцієвого фериту і чотирьох–кальцієвого алюмофериту – 10...12, вільного оксиду кальцію – 2...14, лугів – 1...8 %).

Основна маса пилу складається з суміші випаленої глини і вапняку, що не розклався. Склад пилу істотно залежить від типу печей, виду і властивостей вживаної сировини, а також способу вловлювання [1, 2].

Підвищений вміст лужних сполук в пилу пояснюється їх накопиченням в газовому середовищі обертових печей при випалі сировинної суміші в результаті виносу із польових шпатів та інших мінералів, що входять до складу глинистого компоненту сировинної суміші, а при використанні кам'яновугільного палива і в золу, що залишається при його випалі [3]. При цьому, володіючи іонним радіусом, близьким за величиною до іонного радіуса кальцію, натрій міцніше зв'язаний у силікатах, що його вміщують, і тому виноситься в меншій мірі, ніж калій, який має більший іонний радіус. Під дією водяної пари в пічних газах в клінкері утворюються гідроксиди лужних металів, що легко виносяться. Підвищений вміст в пилові SO_3 обумовлений, в основному, зв'язуванням діоксиду сірки, що утворюється при згоранні палива.

Найбільш дисперсний і високолужний пил осідає в електрофільтрах. Питома поверхня пилу в електрофільтрах досягає 5000...8000 $см^2/г$, а пил в осаджувальних камерах – 1000...4000 $см^2/г$ і залежить від природи випалюваної сировини та режиму випалу, зокрема температури і швидкості газового потоку [1]. Підвищеній дисперсності пилу сприяє перевага в сировинній суміші тонко дисперсного карбонатного компонента – крейди і пластичної глини.

Основним напрямом утилізації пилу, що утворюється при випаленні цементного клінкеру в обертових печах, є використання її в самому процесі виробництва цементу. Добавка 5...15% пилу до сировинного шламу викликає його коагуляцію і зменшення текучості. При підвищеному вмісті в ньому лужних оксидів знижується якість клінкеру. Дослідження показали, що лише при вмісті в шламі до 0,7…0,8% лужних оксидів вся кількість пилу може подаватися в піч, не впливаючи істотно на якість клінкеру [2].

Відомі різні способи використання цементного пилу [1]. Висока дисперсність пилу дозволяє використовувати його в якості порошкоподібного наповнювача асфальтових бетонів. Мінеральний порошок спільно з бітумом утворює асфальтову в'яжучу речовину, що значною мірою обумовлює міцність асфальтових бетонів, їхню щільність і теплостійкість.

Якість пилу як мінерального порошку знижується із збільшенням вмісту в ньому водорозчинних сполук. Слід враховувати також високу внутрішню пористість цементного пилу, що викликає прискорене старіння асфальтових сумішей і погіршення їх деформативнсті внаслідок виборчої адсорбції масел і смол на внутрішній поверхні пор. Практично не реалізується і пропозиція ви-

користовувати цементний пил у виробництві автоклавних матеріалів, враховуючи її невисоку активність і в, той же час, необхідність гасіння і тривалої витримки пилу до повної гідратації оксиду кальцію. Використання пилу в якості добрив у сільському господарстві також є малоефективним через відносно низький вміст в ньому калійних сполук.

Дотепер досліджений ряд змішаних в'яжучих з використанням цементного пилу, що не знайшли також широко застосування. Використання пилу у складі вапняно-пуцоланових в'яжучих передбачає автоклавну обробку виробів і є ефективним при вмісті лужних оксидів не більше 2…4%. Отримання шлаколужних в'яжучих навпаки є реальним при підвищеному вмісті лугів.

В даній статті аналізуються результати досліджень з отримання композиційних в'яжучих низької водопотреби з використанням пилу обертових клінкеровипалювальних печей підприємства «Волинь-Цемент» (Здолбунівський цементний завод). Підприємство виготовляє цементний клінкер мокрим способом з шламу на основі карбонатного (крейдового), глинистого та залізистого компонентів в печах 4,5х170 м.

Усереднений хімічний склад пилу наведений в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад пилу обертових клінкеровипалювальних печей

Назва матеріалу	Вміст оксидів, %									
	п.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	CaOв
Пил електрофільтрів	24,07	12,22	3,41	2,05	49,01	0,84	5,29	2,78	0,55	3,10

Хіміко-мінералогічній склад пилу обертових клінкеровипалювальних печей обумовлений тим, що найбільшу її кількість димові гази виносять з матеріалу в зонах сушки, підігрівання і кальцинування. У більшій кількості з матеріалу виноситься карбонатний компонент, в меншому – глинистий і залізовмісний компоненти. Загальний вміст клінкерних мінералів в пилові склав близько 12%.

Лужні сполуки представлені в пилові сульфатами, карбонатами і бікарбонатами, а також силікатами перемінного складу. Наряду з сульфатами калію та натрію в пилові має місце і сульфат кальцію.

Присутність в пилові невеликої кількості клінкерних мінералів надає їй порівняно невисоку гідравлічну активність (табл. 2). Підвищення гідравлічної активності пилу спостерігається при добавках гіпсу і в композиції з доменним гранульованим шлаком. Найкраще співвідношення гіпс – пил – шлак можна пояснити сульфатно-лужною активізацією доменного гранульованого шлаку під дією сульфату кальцію, що входить в гіпс, а також сульфатів і лужних сполук, що містяться в пилові. Проведені дослідження показали, що

при застосуванні низькоглиноземистих (Al_2O_3=6…8%) шлаків Криворіжського металургійного заводу і пилу, що утворюється при випалі сировинної суміші в обертових печах підприємства «Волинь-цемент», з використанням добавки фосфогіпсу можна отримати безклінкерне в'яжуче марок 100…150. Підвищення міцності без клінкерного сульфатного в'яжучого до 15…20 МПа можливо при його домолі до $S_{пит}$ =450…500 м^2/кг і введенні суперпластифікатора.

Таблиця 2

Міцність без клінкерних в'яжучих з використанням пилу обертових печей

Склад вяжучого, %			Міцність на стиск, МПа			Міцність на згин, МПа		
фосфогіпс	пил	шлак	7 діб	28 діб	3 міс.	7 діб	28 діб	3 міс.
-	100	-	2,1	3,5	4,3	0,9	1,4	1,8
5	95	-	2,9	4,1	5,5	1,2	1,8	1,9
5	70	25	3,7	10,5	12,3	1,6	2,5	2,9
5	50	45	6,8	18,4	21,5	2,1	2,9	3,4

Примітка: при замісі в'яжучих використовували добавку – суперпластифікатор С-3 в кількості 1% від маси.

Основні дослідження були проведені стосовно в'яжучих у системі портландцемент – пил клінкеровипалювальних печей – доменний гранульований шлак. Доменний шлак у складі цих в'яжучих виконує роль не тільки активної мінеральної добавки, але також і компенсатора негативного впливу лугів, сірчаного ангідриду і вільного оксиду кальцію. Вказані компоненти пилу не тільки поглинаються шлаком, але й сприяють підвищенню активності останнього. Досліджували вплив співідношення портландцемент – пил обертових печей – доменний гранульований шлак, а також величини питомої поверхні вяжучого, отриманого сумісним помелом вказаних компонентів в присутності суперпластифікатора С-3. Були використані портландцемент I типу з міцністю на стиск через 2 діб. (R_2) – 22 МПа і 28 діб (R_{28}) – 51 МПа, а також Криворіжський гранульований шлак. Досліди виконували із застосуванням математичного планування експерименту [5]. Був реалізований трьохрівневий план B_4 і після статистичної обробки експериментальнх результатів отримані математичні моделі (1) і (2) міцності на стиск композиційних в'яжучих у віці 2 (y_1) і 28 (y_2) діб у вигляді поліноміальних рівнянь регресії другого порядку. Умови планування експериментів приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Умови планування експериментів

Фактори	Значення факторів*	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	
X_1	(П+Ш), %	10	35	60	25
X_2	$\frac{П}{П+Ш}$	0	0,5	1	0,5
X_3	$S_{пит}$, $м^2/кг$	300	450	600	150
X_4	СП, %	0	1,3	3	1,5

* П – пил обертових печей, Ш – доменний гранульований шлак, $S_{пит}$ – питом поверхня, СП – суперпластифікатор С-3.

Аналіз поліноміальних моделей (1) і (2), отриманих в результаті обробки експериментальних даних, дозволяє прослідити чітко виражений нелінійний характер впливу досліджуваних чинників на міцність композиційних в'яжучих і знайти їх оптимальні значення (рис. 1, 2). З графіків приведених на рис. 2д видно, що при вмісті доменного шлаку в цементі 10%, домолі цементу до питомої поверхні 450 $м^2/кг$ і введенні 1,5% суперпластифікатора активність в'яжучого перевищує 70 МПа, тобто майже в 1,5 рази активність вихідного цементу.

$$y_1 = 21{,}09 - 5{,}04X_1 - 2{,}24X_2 + 1{,}85X_3 + 1{,}96X_4 + 0{,}88X_1^2 - 3{,}12X_2^2 - 3{,}62X_3^2 - 1{,}38X_4^2 - \quad (1)$$
$$- 0{,}88X_1X_2 - 0{,}75X_1X_3 + 0{,}13X_1X_4 - 0{,}13X_2X_3 + 0{,}25X_2X_4 + 0{,}38X_3X_4$$

$$y_2 = 53{,}60 - 11{,}65X_1 - 6{,}78X_2 + 6{,}22X_3 + 4{,}03X_4 + 8{,}82X_1^2 - 9{,}68X_2^2 - 3{,}68X_3^2 - 2{,}18X_4^2 - \quad (2)$$
$$- 5{,}81X_1X_2 - 0{,}94X_1X_3 - 1{,}06X_2X_3 - 0{,}56X_2X_4 + 0{,}81X_3X_4.$$

Підвищення вмісту суперпластифікатора до 3% і питомої поверхні в'яжучого до 600 $м^2/кг$ призводить до порівняно невисокого додаткового приросту активності.

Наповнення в'яжучого мінеральною добавкою закономірно приводить до зниження міцності цементу (рис. 1а, в, 2а, д). Найбільш інтенсивне падіння міцності цементу має місце в тому випадку, коли мінеральна добавка вміщує лише пил обертових печей. При введенні 60% пилу клінкеровипалювальних печей активність цементу знижується майже в 3,5 рази – від 51 до 15 МПа. Домол наповненого пилом цементу і введення добавки суперпластификатора дозволяє підвищити міцність в'яжучого до 30 МПа.

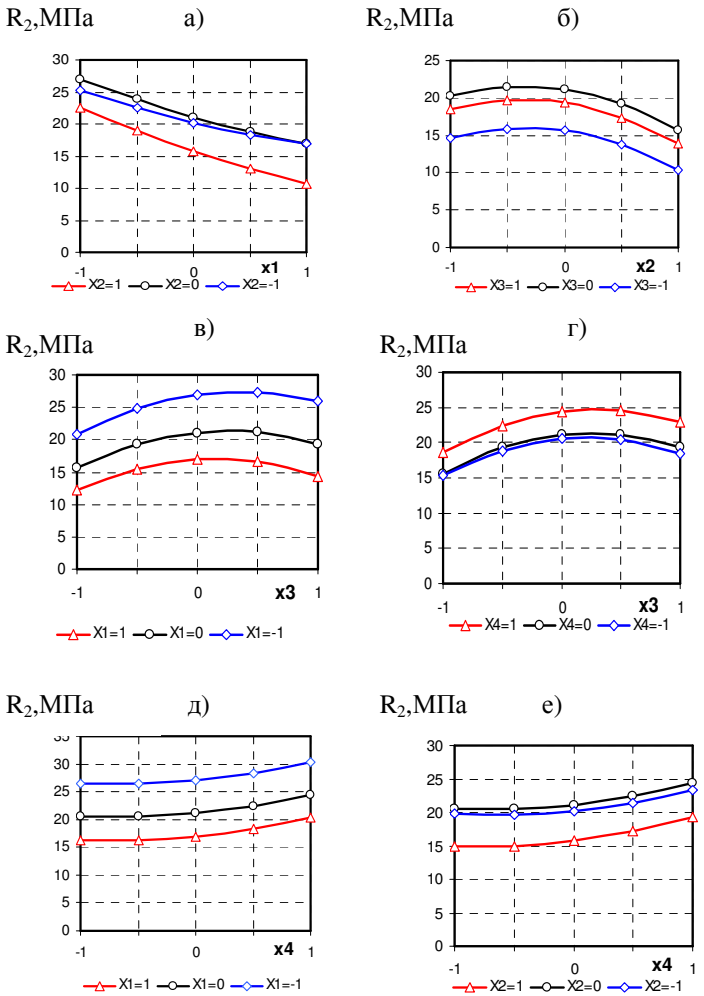

Рис. 1. Залежність міцності на стиск (R_2) композиційного в'яжучого у віці 2 діб залежно від варійованих факторів (табл. 3):
а – X_1 і X_2; б – X_2 і X_3; в - X_1 і X_3; г – X_3 і X_4; д - X_1 і X_4; е – X_2 і X_4

Примітка: фактори, що враховуються у табл. 3, вплив яких не розглядається, а рис. 1 знаходяться на основному (нульовому) рівні.

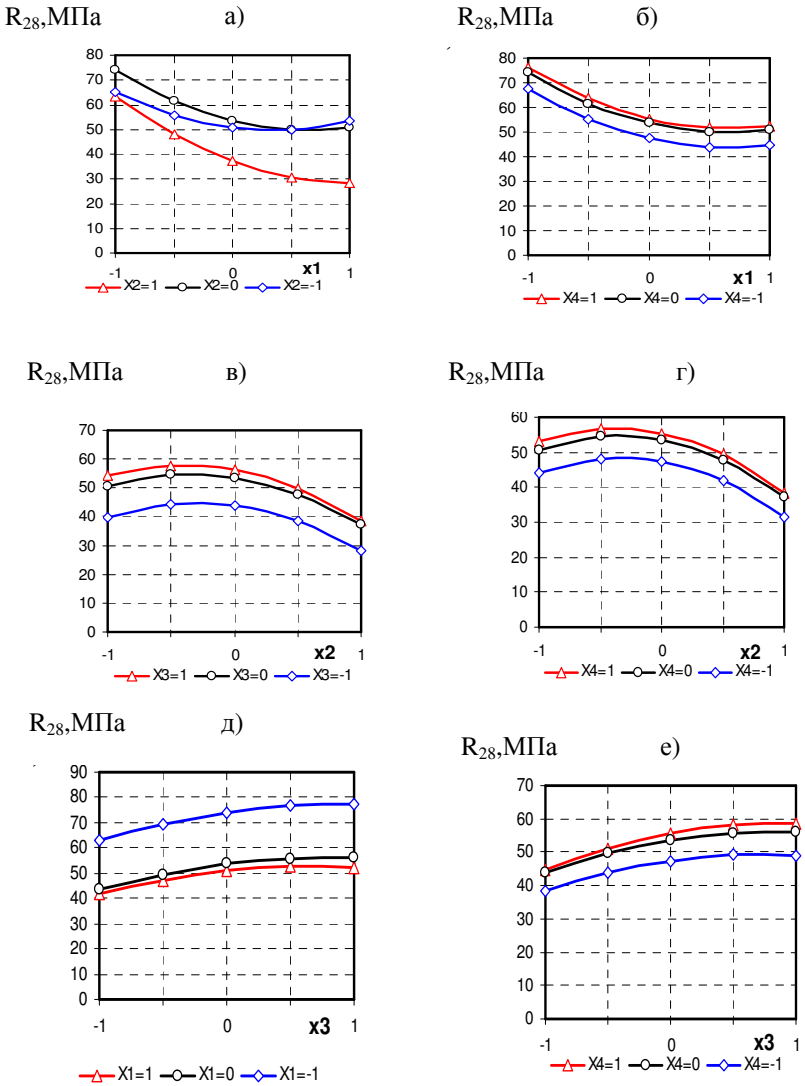

Рис. 2. Залежність міцності на стиск (R_{28}) композиційного в'яжучого у віці 28 діб залежно від варійованих факторів (табл. 3):
а – X_1 і X_2; б – X_1 і X_4; в – X_2 і X_3; г – X_2 і X_4; д – X_3 і X_1; е – X_3 і X_4

Примітка: фактори, що враховуються у табл. 3, вплив яких не розглядається на рис. 2 знаходяться на основному (нульовому) рівні.

Різке падіння міцності цементу, наповненого пилом, значною мірою пояснюється збільшенням водопотреби цементу у міру підвищення вмісту пилу.

Ефект зниження міцності при наповненні цементу доменним шлаком і композицією шлаку та пилу є істотно меншим ніж лише пилом, особливо при підвищенні тонкості помелу і введенні добавки суперпластифікатора (рис. 2а, г).

Оптимальне співвідношення пилу і шлаку в пилошлаковому компоненті в'яжучого змінюється залежно від його загального вмісту у в'яжучому. При загальному вмісті композиційної мінеральної добавки 50…60% оптимальне співвідношення в ньому пилу і шлаку наближається до одиниці.

Аналіз експериментальних результатів дозволяє стверджувати можливість заміни до 50% клінкеру в портландцементі композиційною мінеральною добавкою без зниження активності цементу при його домолі до питомої поверхні 450...500 $м^2$/кг і введенні суперпластифікатора типу С-3 в кількості 1,5...2%. Нормальна густина такого в'яжучого знаходиться в межах 20…22%. Воно характеризується швидким наростанням міцності, яка вже в 2-х добовому віці досягає 50% марочної (рис. 1г). Рання міцність цементу практично лінійно знижується із збільшенням вмісту в ньому пилу, при введенні композиційної добавки негативний вплив збільшення співвідношення пил: шлак відчувається тим раніше, чим більше їх сумарний вміст. При досягненні питомої поверхні в'яжучого більше 450 $м^2$/кг її вплив на ранню міцність стабілізується. Вплив добавки суперпластифікатора в найбільшій мірі відчувається при дозуваннях в межах 1,3…1,5% від маси в'яжучого (рис. 1д).

Таким чином, проведені дослідження дозволили експериментально встановити можливість отримання композиційних високоміцних швидкотвердіючих в'яжучих низької водопотреби з використанням пилу обертових печей і доменного гранульованого шлаку.

1. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов н/Д : Феникс, 2007. – 368 с. **2.** Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. Химическая технология вяжущих материалов. – М. : Высш.шк., 1980. – 472 с. **3.** Гус С., Кейль Ф. Поведение щелочей при обжиге цемента // Сб. переводов «Цемент». – М. : Изд-во иностр. Ли-ры, 1962. – С. 37-67. **4.** Баталин Б. С. Местное вяжущее на основе пыли электрофильтров Ново-Пашийського цементного завода // Вяжущие материалы Сибири и Дальнего востока. – Изд-во «Наука», 1970. – С. 283-288. **5.** Рекомендации по применению методов математического планирования эксперимента в технологии бетона. – М. : НИИЖБ, 1982. – 103 с.

Рецензент: д.т.н., проф. Дворкін Л.Й. (НУВГП)