

КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

УДК 666.94.052

ЗЛАТОКРИЛОВ Михайло Рудольфович

КОМПЛЕКСНЕ ВИКОРИСТАННЯ КОНВЕРТЕРНИХ ШЛАКІВ
В МАЛОЕНЕРГОЗМКІСНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТУ

Спеціальність 05.17.11 - Технологія силікатних і тугоплавких
неметалевих матеріалів

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

КИЇВ - 1993

110 27.164

Робота виконала на кафедрі хімічної технології в "яких речовин Новочеркаського політехнічного інституту

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Гайдуров П.П.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Запольский А.К.

кандидат технічних наук
Присяжнюк В.Ф.

Ведуча організація: Балаклійський цементно-шиферний
комбінат, м. Балаклія

Захист відбудеться 17.05 1993 р. в 14.³⁰ годин
на засіданні вченої спеціалізованої ради Д 068.14.06 при
Київському політехнічному інституті за адресою 252056,
м. Київ, проспект Перемоги, 37, політехнічний інститут,
корпус 21, аудиторія 212

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського
політехнічного інституту

Автореферат розісланий " 16 " апреля 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
професор

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00803177 (Q)

Синг В В. Я. КРУГЛИЦЬКА
ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

АНОТАЦІЯ

Виконана робота присвячена розробці нових малоенергоємкісних процесів виробництва цементу, що забезпечують інтенсифікацію клинкероутворення та підвищення активності продукції за рахунок комплексного використання конвертерних шлаків (ШК).

Автор захищає: новий засіб зниження енергоємності цементного виробництва внаслідок комплексного використання ШК як сировинного матеріалу або мінерального додатку до цементу; результати теоретичних і експериментальних досліджень механізму впливу ШК на процеси клинкероутворення та синтезу міцності цементного каменя; практичне застосування; нормативно - технічну документацію та економічну ефективність використання ШК у виробництві цементу.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Один з основних напрямків розвитку цементної промисловості полягає в збільшенні частки випуску цементу по енергосберігальних технологіях.

Цементна промисловість за останні роки збрала значний досвід використання на різних стадіях технологічного процесу відходів виробництва. Їх використання як компоненту сировинної шихти дозволяє інтенсифікувати клинкероутворення, знизити витрати тепла на випал клинкера та підвищити його активність. Помел цементу з додатком відходів дає змогу знизити частку клинкера та зменшити при цьому спільні енерговитрати на виробництво в'язучого.

Особливості хіміко - мінеральної сполуки ШК і, передусім, значна кількість у неї клинкерних мінералів, проміжних фаз і оксидів - модифікаторів, створюють передумови задля ефективного їх використання на різних стадіях цементного виробництва: у складі сировинної шихти та як додатку при помелі в'язучого. Тому питання комплексного використання ШК, вихід яких у країнах СНД досягає 15 т/рік, у цементній промисловості та створення на їх основі малоенергоємкісної технології здобуття клинкера та цементу має актуальне значення.

Мета роботи полягає в комплексному використанні ШК задля реалізації малоенергоємкісної технології виробництва цементу.

Наукова новизна. За допомогою петрохімічних розрахунків і експериментальним шляхом виявлений нерівноважний характер ШК, зокрема, мольний надмір кисню, котрий можна приписати RО - фазі, що

удає з себе ліквіруючий з проміжної речовини та оформлений у вигляді дендритних кристалів або "свілей" твердий розчин оксидів (Mg, Mn, Fe)O; на основі ексергетичного аналізу традиційних сировинних сумішей і сумішей з ШК виявлений енергетичний вигравш при випалі останніх, що складає близько 290 кДж/ кг клинкера; запропонований багатокомпонентний цемент, який включає разом з доменним граншлаком (ШГГ) ШК, що має підвищену на 5 - 7 МПа стандартну міцність в порівнянні з міцністю традиційного шлакопортландцементу (ШПЦ) з тим же утриманням клинкера, а також підвищену сульфатостійкість.

Практична цінність. Розроблені та упроваджені в промисловість сподуки та технологія одержання цементу з використанням ШК. Результати промислового випробування на МГСП "Липецькцемент" засвідчують, що використання ШК як залізоутримуючого компоненту сировинної суміші дозволяє знизити витрати умовного палива на 5,1 кг/т клинкера в порівнянні з випалом традиційної сировинної суміші.

Використання ШК як додатку до цементу забезпечує в промислових умовах підвищення межі міцності у 28-доб. віку на 5 - 7 МПа та зріст його активності у майбутньому.

Практичне значення роботи підтверджено авторським свідоцтвом N 1742248 (СРСР) від 21.11.89 р.

Очікуваний економічний ефект від впровадження розробок на МГСП "Липецькцемент" в цінах 3 кварталу 1992 року складає 30,1 млн. крб.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися на наступних конференціях, нарадах і семінарах: "Актуальные проблемы строительства" (м. Воронеж, 1987 р.); "Вклад молодежи в развитие науки о цементе" (м. Москва, 1988 р.); "Молодые ученые - отрасли строительных материалов и строительству" (м. Белгород, 1989 р.); II Міжнародному семінару по цементу та будівельних матеріалах (м. Делі, 1989 р.); 8 Всесоюзній нараді з хімії та технології цементу (м. Москва, 1991 р.);

Публікації. Основний зміст роботи викладений у 12 друкованих працях та авторському свідоцтві.

Об'єм і структура роботи. Дисертація викладена на 150 сторінках машинописного тексту, які включають 44 малюнки, 48 таблиць, складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури (198 найменувань) і додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ

В першому розділі розглядається стан питання по використанню промислових відходів у цементній технології та наведені сучасні уявлення про впливи техногенних продуктів - компонентів сировинної шихти на процеси клинкероутворення та механізм гідратації. На основі здійсненого аналізу сформульовані цілі та завдання досліджень дисертаційної роботи.

Працями П. П. Буднікова, Ю. М. Бутта, В. В. Тимашова, А. А. Пашенко, Т. В. Кузнецової, Є. А. Мясникової, А. П. Осокіна, Б. Е. Юдовича, Б. С. Альбаца, П. П. Гайджура, І. В. Кравченко, В. Ф. Крилова, Я. М. Сиркіна, М. В. Френкеля, В. Л. Панкратова, В. Л. Бернштейна, Л. Я. Гольдштейна та інших створений великий внесок у розвиток теорії та практики використання техногенних продуктів у цементному виробництві.

Перспективним уявляється напрямок, зв'язаний з використанням ШК. Однак, до теперішнього часу існують розходження з питань оцінки їх впливу на процеси клинкероутворення та структуроутворення цементного каменя.

До цього дня не реалізовані можливості використання ШК як компоненту сировинної суміші та як додатку до цементу.

Технологія конвертерного виробництва зумовлює присутність у ШК різних мікродомішок, а літературна інформація про їх спільний вплив на реакційну здібність сировинних сумішей потребує уточнення.

Таким чином, теоретичні та практичні аспекти використання ШК висвітлені недостатньо. Останнє викликає необхідність здійснення докладних досліджень в напрямку використання ШК як компоненту сировинної суміші та цементу.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ І ЗАСТОСОВАНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

У другому розділі подається характеристика методів досліджень і матеріалів, які використані.

Основна експериментальна робота була проведена з використанням ШК Новолипецького, Криворізького та Дніпродзержинського металургійних комбінатів, хімічна сполука яких наведена у таблиці 1,

в напрямку використання їх на Липецькому, проєктованому Підгороднському, Криворізькому, Дніпродзержинському та Арабатському цементних заводах відповідно.

Таблиця 1

ХІМІЧНА СПОЛУКА ШК

N	Найменування матеріалу	Масова частка основних оксидів, %						Ін-ші
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	
1	Конвертерний шлак НЛМК	12,82	5,56	24,38	45,98	1,04	1,00	9,26
2	Конвертерний шлак комбінату "Кристіалсталь"	13,81	2,42	22,78	52,34	5,37	0,39	2,89
3	Конвертерний шлак ДМК	10,72	2,67	31,89	41,34	6,16	0,63	6,59

Основною мінеральною складу ШК є двокальцієвий силікат (25 - 80 мас. %), ферити кальцію складу $C_4AF - C_2F$ (5 - 10 мас. %) і RC - фаза, що удає в себе ліквіруючий з проміжної речовини та оформлений у вигляді дендритних кристалів або "свілей" твердий розчин оксидів $(Mg, Mn, Fe)O$ (10 - 20 мас. %). У спробах з масовою часткою оксиду кальцію більш ніж 43% у ряді випадків фіксується трикальцієвий силікат кількістю до 20 мас. %.

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПО ВИКОРИСТАННЮ
КОНВЕРТЕРНИХ ШЛАКІВ ЯК КОМПОНЕНТУ СИРОВИННОЇ ШИХТИ

У третьому розділі з метою виявлення доцільності використання ШК як компоненту сировинної суміші здійснено докладний аналіз їх впливу на процеси клинкероутворення при випалі клинкера в сучасних печах сухого способу виробництва та на якість одержаного клинкера.

За допомогою ексергетичного аналізу дана оцінка витратам тепла на випал клинкера з сумішшю традиційного складу та утримачих ШК.

Відкрито, що використання в складі сировинної шихти ШК замість традиційного залізоутримуючого компоненту при зберіганні модульних характеристик дозволяє досягнути теоретичного зниження витрат тепла до 290 кДж/ кг клинкера.

Звичайні теплові розрахунки не дають подібних наслідків, тому що в них не враховують різницю в цінності теплових витрат в залежності від рівня температури.

Найбільш цікаві результати ексергетичних розрахунків, що проводилися за методикою Шаргута, наведені в таблиці 2.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСЕРГЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

№ п/п	Цементний завод	Суміш	Ексергія суміші, кДж/кг	Ексергія клинкера, кДж/кг	Різниця ексерг., кДж/кг	Чек. зниж. витр. тепла на випал, кДж/кг
1	Липецький	Традиційна	235.5	1111.6	876.1	-
		Шлакоутримуюча	302.2	1111.6	809.4	292.8
2	Криворізький	Традиційна	219.4	1042.9	823.5	-
		Шлакоутримуюча	237.5	1042.9	805.4	80.0
3	Дніпродзержинський	Традиційна	308.6	1089.1	780.5	-
		Шлакоутримуюча	350.2	1089.1	738.9	178.5
4	Араратський	Традиційна	198.7	1100.8	902.1	-
		Шлакоутримуюча	212.2	1100.8	888.6	53.3
5	Підгоренський	Традиційна	241.3	1106.4	865.1	-
		Шлакоутримуюча	292.6	1106.4	813.8	196.5

На засаді термодинамічних розрахунків швидкості клинкероутворення в традиційних і утримуючих ШК сировинних сумішах п'яти цементних заводів упроваджено, що уведення ШК не змінює суттєве ранжирування цих сумішей по реакційній здібності, але дозволяє для кожного заводу значно її підвищити. Мінімальний приріст спостерігався в сировинних сумішах Криворізького та Дніпродзержинського заводів, а максимальний - Підгоренського і Липецького заводів, що і визначило вибір останнього для здійснення промислових експериментів.

Велика увага в роботі приділялася вивченню кінетики процесу клинкероутворення.

Результати досліджень приведені в таблиці 3.

Для сумішей, утримуючих ШК, характерні:

а) зниження температури клинкероутворення на 20-50 градусів в порівнянні з контрольними сумішами;

б) знижений рівень максимальних значень вільного оксиду кальцію, що можна пояснити прискоренням її засвоєння при випалі утримуючих ШК сировинних сумішей.

КІНЕТИКА ЗАСВОЄННЯ ВІЛЬНОГО ОКСИДУ КАЛЬЦІЮ

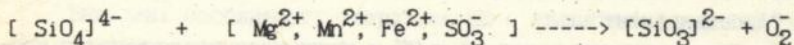
Цем. завод	Температура вип., К	Липецький		Дніпро-дзержинський		Криво-різький		Арарат-ський		Підго-ренський	
		тра-ди-цій-на	шла-коу-три-му-юча	тра-ди-цій-на	шла-коу-три-му-юча	тра-ди-цій-на	шла-коу-три-му-юча	тра-ди-цій-на	шла-коу-три-му-юча	тра-ди-цій-на	шла-коу-три-му-юча
Найме-нуван-ня суміші											
Мас. ча-стка ШК в сум, %		-	7.17	-	7.07	-	2.22	-	1.86	-	5.70
Модуль-ні ха-ракте-ристики суміші: кН п р		0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92
		2,3	2,3	2,3	2,3	2,6	2,6	2,6	2,6	2,3	2,3
		1,3	1,3	1,3	1,3	1,6	1,6	1,6	1,6	1,3	1,4
Мас. ча-стка	1073	7.4	5.0	5.0	8.8	4.7	1.2	7.3	4.9	1.2	0.4
	1173	27.8	24.8	31.4	29.0	23.0	18.9	27.4	25.0	18.3	16.0
вільн.	1273	42.9	36.7	30.5	27.9	35.3	38.7	38.0	37.1	32.7	35.6
оксиду	1373	38.4	31.6	24.2	23.1	31.4	33.4	36.2	34.3	28.0	30.1
кальцію	1473	31.9	27.6	15.7	13.8	23.8	27.1	30.8	29.9	21.4	23.2
при	1573	17.4	18.7	8.0	9.7	15.8	17.0	15.0	14.0	11.3	14.1
темпе-	1623	10.5	11.6	5.4	6.2	9.8	10.8	9.2	8.1	3.9	8.6
рату-	1673	1.4	0.1	2.3	1.2	1.2	1.0	4.7	3.5	1.4	2.4
рі, К	1723	0.9	0	0.8	0	0.5	0	1.9	0.6	0	0

В температурному діапазоні 1573 -1623К рідинофазні реакції в шлакоутримуючих сумішах протікають повільніше, ніж у контрольних, що можна пояснити теорією З. Б. Зінтіна "Про моделі алітоутворення", згідно якої маргінальні фази типу $C_{12}A_7$, C_2F і CF на проміжній стадії алітоутворення стабілізуються надмірним киснем ШК, що приводить до сповільнення реакції утворення C_3A і відповідно C_3S у кінці процесу. Це дозволяє зрозуміти аномальну затримку засвоєння вапна у сумішах на основі ШК, за винятком Араратської суміші, задля якої характерна присутність закису заліза. Подалі клинкероутворення має різке прискорення.

Методами вискозиметрії та газової бульки було запроваджено, що мікродомішки (MnO , MgO , P_2O_5 , CaF_2 , SO_3), які утримає ШК, викликають зниження в'язкості та поверхневого натягання клинкерного розплаву на межі розділу рідина - тверда фаза.

Для модифікованих клинкерів характерне підвищення утримання алюмоферитів, що обумовлює покращення розмелездібності клинкерів.

Катіони Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} і аніон SO_3^- , що утримуються в ШК, мають знижену міцність енергетичного зв'язку з киснем і, віддаючи останній кремнекисневим комплексам, викликають їх зруйнування за наступною схемою:



Результати визначення в'язкості та поверхового натягання розплавів приведені в таблиці 4.

Таблиця 4

РЕЗУЛЬТАТИ ВИЗНАЧЕННЯ В'ЯЗКОСТІ
ТА ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГАННЯ РОЗПЛАВІВ

Темпе- ра - тура, К	В'язкість, Па х с		Поверхнєве натягання, Н/м ²	
	евтектичний розплав	модифікований розплав	евтектичний розплав	модифікований розплав
1623	0.160	0.108	0.618	0.462
1633	0.148	0.092	0.610	0.464
1643	0.136	0.080	0.600	0.466
1653	0.124	0.070	0.590	0.468
1663	0.116	0.060	0.582	0.472
1673	0.108	0.052	0.574	0.476
1683	0.100	0.044	0.568	0.484
1693	0.092	0.036	0.562	0.490
1703	0.088	0.032	0.558	0.500
1713	0.084	0.028	0.554	0.510
1723	0.080	0.026	0.559	0.520

Зниження в'язкості рідинної фази при введенні ШК у 3 рази підвищує коефіцієнт дифузії. Це інтенсифікує процес засвоєння вапна. Зменшення поверхневого натягання у цьому випадку сприяє відповідно з теорією перколяції зростанню кристалів основних фаз клинкера, а крім того, підвищенню його пористості та розмелездібності, що спостерігалось у промислових умовах.

Відносно невисоке розрахункове утримання плавнів у складі сировинної суміші та мала ймовірність їх контакту з проміжними фазами клинкера обмежують можливості досліднього способу інтенсифікації випалу клинкера у сучасних печах. Тому виявляється доцільним використання комплексних композицій додатків - техногенних продуктів у сировинній суміші.

За допомогою математичного планування експерименту вивчені двійні та трійні композиції техногенних продуктів. Визначені опти-

мальні зони складу композицій, що забезпечують появу силікатного розплаву при температурах на 120 - 150 градусів нижчих, ніж при їх автономному використанні.

Результати лабораторних досліджень по вивченню впливу ШК на процеси клинкероутворення при випалі шлакоутримаючих сировинних сумішей були підтверджені при проведенні промислових іспитів на МГСП "Липецькцемент".

У процесі випалу в печі 5 x 75 м відзначено покращення підготовки матеріалу та зниження настилеутворення у циглонах. Ступінь декарбонізації сировинної муки на вході в піч збільшилась на 7 %.

Витрати палива поменшились на 6 % в зрівнянні з випалом традиційної суміші та склали 3640 кДж/ кг клинкера.

Піч працювала стабільно з продуктивністю 76-77т клинкера за годину. На 2 % відн. зменшився пилевиніс з циклонів пічного агрегату.

Задля одержаного клинкера за даними петрографічного аналізу характерна невисока масова частка вільного оксиду кальцію та дрібний розмір кристалів аліту та беліту (переважно 10 - 30 мкм). Масова частка аліту складає 68%, беліту - 17 %. Клинкер, одержаний при іспитах, мав середню активність 47,3 МПа. На базі цього клинкера був виготовлений шлакопортландцемент марки "300". Покращення на 5 % розмелездібності клинкера сприяло досягненню більш високого рівня показників міцності шлакопортландцементу з 50 % ШДГ, межа міцності якого у 28 - доб. віку досягає 35,4 МПа проти 31 МПа у шлакопортландцементу традиційного складу.

Досвід застосування ШК як компоненту сировинної суміші показав, що наявність у ньому металевого включення не справляє суттєвого впливу на ефективність їх використання при випалі клинкера.

Результати промислових іспитів засвідчують про інтенсифікуючу дію ШК на процеси клинкероутворення та зниження витрат палива на випал.

КОНВЕРТЕРНИЙ ШЛАК - МІНЕРАЛЬНА ДОБАВКА ДО ЦЕМЕНТУ

У четвертому розділі розглядається питання використання ШК як мінеральної добавки до цементу.

Основою для проведення досліджень у цьому напрямку була наявність у зазначеному матеріалі значної кількості традиційних для

цементу мінералів, що визначає їх потенційну здібність до гідратаційного твердіння.

Розробці оптимального складу цементів з додатком ШК передували дослідження продуктів гідратації самого матеріалу та структури цементного каменя на його основі, виконані з застосуванням комплексу сучасних методів фізико - хімічного аналізу.

Виявлені особливості твердіння ШК (вплив на процеси гідратації лише на відносно пізніх стадіях) дозволили висунути у роботі гіпотезу про можливість існування комплексної добавки до цементу на основі ШК, використання якої дає змогу одержати в'язуче, що має підвишені показники міцності у 28 - доб. віку та зро том активності.

Задля перевірки гіпотези на першому етапі були вивчені показники міцності модельної композиції ШДГ - ШК. Сама по собі ця композиція не може бути віднесена до в'язучих матеріалів, але при взаємодії з продуктами гідратації портландцементного клинкера вона забезпечує надання цементу покращення якісних показників.

Завданням цього етапу було виявлення умов, при яких дія комплексної добавки на процеси структуроутворення цементного каменя була б найбільш ефективна. Задля імітації наявності у цементних шихт клинкера до модельних сумішей впроваджували гашене вапно.

Враховуючи свідомо невисокі показники міцності самої модельної композиції задля полегшення завдання пошуку її оптимального складу дослідження проводилися на зразках з цементного тіста 1:0 за методикою М. І. Стрелкова.

Робота проводилася з застосуванням двостадійного математичного планування експерименту.

Тонкість помелу інгредієнтів композицій відповідала питомій площі поверхні $300 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$. До складу усіх модельних композицій додавався гіпсовий камінь кількістю 5 мас. % .

В зв'язку з відсутністю апріорних даних про вплив композицій додатку на властивості цементу та необхідності вивчення додатків у широкому діапазоні варіювання масових часток їх складових, по-перше був поставлений "симплекс-решітчатий" експеримент.

З метою досягнення адекватності математичних моделей матриця планування експерименту складена з рахунку одержання рівнянь регресії вищого четвертого порядку.

Одержані рівняння регресії дозволили на " симплекс " - діаграмах " склад - якість " нанести лінії однакового рівня оптимі-

ауючих показників в'яжучого та виділити зону складів, для якої характерні підвишені показники міцності.

Остаточне рішення цього завдання було досягнуто на другій стадії експерименту за допомогою ортогонального плану другого порядку, поставленого в зоні складів, завчасно визначеної на першій стадії.

Розрахунок, виконаний на ЕВМ ЕС-1022, дозволив одержати наступну математичну залежність:

$$R_{сж}^{28} = -309,222 + 10,667x_1 + 4,600x_2 - 0,107x_1^2 - 0,040x_1x_2 - 0,027x_2^2,$$

де x_1 , x_2 - масові частки доменного та конвертерного шлаків відповідно.

Оброблення рівнянь регресії шляхом розрахунку системи рівнянь, одержаних по змінним x_1 и x_2 , дозволило виявити оптимальні з точки зору підвищення міцності цементу масові частки ШДГ і ШК, що склали 39,239 і 56,749 відповідно.

Проведені фізико - механічні іспити на цементах оптимального складу підтвердили, що додаток комплексної добавки ШДГ і ШК підвищує міцність шлакопортландцементу у 28 - доб. віку на 5 - 7 МПа.

Дані, одержані за допомогою електронної мікроскопії, свідчать, що підвищення міцності та густини структури каменя, при утриманні в початковій шихті композиції ШДГ і ШК, обумовлено наявністю пластинково - лускатних (найбільш дрібнодисперсних) гідросилікатів кальцію та гідратів дрібно - волокнистого типу.

У процесі іспиту встановлено, що інтенсифікуюча дія ШК має вияв не по всьому діапазону складу в'яжучого. Суттєвий вплив на показники міцності чинить масова частка $Ca(OH)_2$. Задля реальних цементів ефективність дії додатку залежить як від речовинного складу цементу, так і від мінерального складу останнього. Особливий теоретичний і практичний інтерес має встановлення рівня клинкеру в складі цементної шихти, утримуючої також додаток ШДГ і ШК, що забезпечує досягнення найбільш високих показників міцності.

Задля рішення цього завдання був використаний один з статистичних методів аналізу багатомірних спостережень - кластерний аналіз, використання якого дозволило виявити, що масова частка гашеного вапна, що дорівнює 4,0%, дійсно являє собою оптимум задля композицій в'яжучих, утримуючих ШДГ і ШК у визначеному раніш співвідношенні, та вона відповідає масовій долі клинкеру 20 - 30 %.

Уведення ШК до складу шлакопортландцементу дозволяє значно підвищити основність продуктів гідратації обох шлакових складаю-

чих, що у свою чергу веде до стабільного існування у складі цементного каменя високоосновних гідросилікатів кальцію волокнистої форми - продуктів гідратації аліту з клинкерної складаючої. Саме стабілізація високоосновних гідросилікатів дозволяє збільшити міцність композитних цементів з додатком ШК в порівнянні з традиційним шлакопортландцементом.

Дослідження впливу комплексного додатку, утримуючого ШК, на будівельно - технічні властивості цементів було проведено в порівнянні з звичайним шлакопортландцементом аналогічного речовинного складу.

Додаток ШК до складу цементної шихти інтенсифікує процес твердіння цементу, підвищує показники міцності як в умовах нормального твердіння, так і в умовах ТВО.

Особливо яскраво це можна побачити на пізніх стадіях твердіння. У тримісячному віці межа міцності при стисненні цементів з ШК перевершує аналогічний показник у звичайних шлакопортландцементів в 1.5 разів.

Зміна частини ШДГ додатком ШК при оптимальному їх співвідношенні значно підвищує стійкість цементу впливу агресивного середовища: коефіцієнт сульфатостійкості $K_{\text{сб}}$ оптимальних складів марки 300 зростає до рівня 0,95 - 0,97, а марки 400 - до 0,86 - 0,88, що на 5 - 6 % перевищує аналогічні показники традиційного складу.

При цьому, такі властивості, як нормальна густина тіста, строки схоплення та розплив конуса мають такий же рівень, що і бездодаткові цементі.

Таким чином, додаток комплексної добавки ШДГ - ШК до складу в'язучих покращує будівельно-технічні властивості цементів та розширює зону їх можливого застосування.

Результати лабораторних досліджень по підборі оптимальних складів та вивчення властивості цементів, утримуючих ШК, підтверджені при випуску дослідно - промислової партії на МГСП "Липецькцемент". Узагальнені результати промислового іспиту приведені в таблиці 5.

УЗАГАЛЬНЕННЯ ТА ОЦІНКА РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

У п'ятому розділі приведені узагальнення та оцінка результатів досліджень, а також рекомендації по промислового використанню ШК як компоненту сировинної шихти та як додатку до цементу.

СКЛАД : ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ ДОСЛІДНО - ПРОМИСЛОВОЇ ПАРТІЇ
(Середні за іспит)

Масова частка компонентів, %				Тонкість помелу, пройшло крізь сито 008, %	НГТ	Межа міцності зразків при вигині (чисельник) і стисненні (знаменник), МПа	
Клинкер	домений граншлак	конвертерний шлак	гіпсовий камень			3 доби	28 доб
60	35	-	5	92,0	25,70	20,1/3,5	36,8/4,8
60	18	17	5	92,5	27,50	21,3/3,3	39,8/5,1

ВИСНОВКИ

1. Визначено, що основою мінерального складу ШК, за даними петрографічного аналізу, є C_2S (до 80 мас. %), ферити кальцію складу $C_4AF - C_2F$ а також RO - фаза, що являє собою ліквіруючий з проміжної речовини та оформлений у вигляді дендритних кристалів або "свілей" твердий розчин оксидів $(Mg, Mn, Fe)O$.

2. Показано шляхом розрахунків та підтверджено експериментально, що ШК має надмір кисню, який можна віднести до RO - фази.

3. Обґрунтовано теоретично та визначено на основі результатів комплексних фізико - хімічних досліджень, а також термодинамічних та ексергетичних розрахунків позитивний вплив ШК на процеси термообробки сировинних сумішей та клинкероутворення.

4. Показано, що сировинні суміші з ШК мають переважність над традиційними при випалі у сучасних пічних агрегатах сухого способу виробництва, де зниження витрат тепла складає 250 - 300 кДж/кг.

5. Зафіксовані зниження температури клинкероутворення на 20 - 50 градусів та відзначено зменшення рівня максимальних значень вільного оксиду кальцію задля усіх сумішей з ШК порівняно з контрольними.

6. Визначено, що аномальна затримка утворення адіту в зоні початку рідиннофазних реакцій (біля 1570K) у сировинних сумішах з ШК пояснюється стабілізацією маргінальних фаз клинкеру ($C_{12}A_7, C_2F$ і CF) під впливом надміру кисня ШК.

7. Визначено, що утриманні в ШК мікродомішки викликають зниження в'язкості та поверхневого натягання клинкерного розплаву, що в свою чергу значно прискорює клинкероутворення. Виявлено, що зна-

чення коефіцієнта дифузії іонів кальцію у рідинній фазі складає задля евтектичного розплаву з контрольної суміші $1,488\text{E}-13 \text{ м}^3 / \text{с}$, а з модифікованого розплаву - $4,579\text{E}-13 \text{ м}^3 / \text{с}$.

8. Встановлено, що задля оптимальних зон складів композицій техногенних продуктів (ШДГ - ШК - відходи вуглебагачення - відходи формування мас (ВФМ), ШДГ - ШК - ВФМ - золошлакові відходи) за даними "симплекс - решітчатого" методу планування експерименту характерна при випаді знижена на 120 - 150 градусів температура появи рідинної фази, порівняно з автономним їх використанням.

9. Показано, що використання ШК у кількості 4 - 7 % як залізоутримуючого компоненту сировинної суміші при випаді у печі $5 \times 75\text{м}$ з чотириступінчастим циклонним теплообмінником, забезпечує зниження умовного палива на $5,1 \text{ кг/т}$ клинкеру при одночасному зниженні пилевиносу. Задля одержаного клинкеру характерні невелика кількість вільного вапна (до 1 %), а також дрібні розміри кристалів основних фаз (переважно 10 - 30 мкм).

10. Виявлено за допомогою двостадійного математичного планування експерименту оптимальне співвідношення компонентів композицій модельних сумішей, включаючих ШДГ, ШК і гашене вапно, що склало відповідно 39,2:56,8:4,0. Визначено за допомогою кластерного аналізу, що цей оптимум відповідає цементу з масовою часткою портландцементного клинкера 20 - 30 %.

11. Показано в лабораторних умовах і підтверджено у промисловості, що композитний цемент, включаючий ШДГ и ШК у оптимальному співвідношенні, має підвишену на 3-5 МПа міцність у марочному віці порівняно з цементом, включаючих лише один з додатків.

12. Виявлено, що задля цементу з додатком ШК характерна підвищена (на 5 - 6 %) порівняно з традиційним складом сульфатостійкість, а також більш інтенсивне (в 1,5 рази) зростання міцності у тримісячному віці твердіння.

13. Враховано, що економічний ефект від впровадження розробок на МГСП "Липецькцемент" складає 30,1 млн. крб/рік (в цінах 3 кварталу 1992 року).

Основний зміст дисертації викладений в наукових працях:

1. Златокрылов М. Р., Романова В. Д., Бернштейн В. Л. Оптимизация состава комплексной минеральной добавки в цемент. - Тезисы докладов научно - технической конференции "актуальные проблемы строительства", Воронеж, 1987, с.23 - 24

2. Бернштейн В. Л., Златокрылов М. Р., Романова В. Д. Применение двухстадийного математического планирования эксперимента для оптимизации состава комплексной минеральной добавки. Сб. Трудов НИИЦемента, вып. 96, М.: 1988, с. 125 - 126

3. Романова В. Д., Златокрылов М. Р., Бернштейн В. Л. Комплексная минеральная добавка в цемент. Сб. Трудов НИИЦемента, вып. 96, М.: 1988, с. 29 - 30

4. Божко Л. Д., Каратанова Г. Н., Златокрылов М. Р. Петрографические исследования конвертерных шлаков Днепродаержинского, Липецкого и Криворожского металлургических комбинатов. - Материалы IV научно - технической конференции молодых ученых и специалистов " Молодые ученые - отрасли стройматериалов и строительству, Белгород: , 1989, с. 35

5. Дегтярь Е. В., Златокрылов М. Р., Романова В. Д., Бернштейн В. Л. Эксергетическая оценка сырьевых смесей. - Материалы IV научно - технической конференции молодых ученых и специалистов " Молодые ученые - отрасли стройматериалов и строительству, Белгород: , 1989, с. 32 - 33

6. Бернштейн В. Л., Златокрылов М. Р., Романова В. Д., Шербаков Г. А. Конвертерные шлаки - ценное сырье для цементного производства. - Материалы XV Всесоюзного совещания - семинара начальников ОТК (лабораторий) цементных заводов " Основы повышения эффективности производства и качества цемента", - М.: 1990, с. 185 - 187

7. Бернштейн В. Л., Сыркин М. Я., Демченко В. В., Златокрылов М. Р. Опыт использования комплексных композиций техногенных продуктов в технологическом процессе на Резинском цементном заводе. - Материалы XV Всесоюзного совещания - семинара начальников ОТК (лабораторий) цементных заводов " Основы повышения эффективности производства и качества цемента", - М.: 1990, с. 163 - 165

8. Veniamin Bernstein, Mickail Zlatocriulov, Valentina Romanova Based on Converter Slag Complex additive into Cement. Second NSB International Seminar on cement and Building materials, Deli, 1989

9. Гайджуров П. П., Златокрылов М. Р., Бернштейн В. Л. Исследование процесса формирования и свойств цементного клинкера на основе конвертерных шлаков. // Известия вузов СССР, Химия и химическая технология, Иваново. - 1990. - вып. 12. - с. 10 - 12

10. Бернштейн В. Л., Златокрылов М. Р., Погорелов С. А., Абрамова З. Н. Способ обжига цементного клинкера. Авторское свидетельство N 1742248 (СССР) от 21.11.89г.

11. Бернштейн В. Л., Сыркин М. Я., Златокрылов М. Р., Коновалов В. И. Опыт использования комплексных композиций техногенных продуктов в технологическом процессе на Резинском цементном заводе. - Обзорная информация ВНИИЭСМ, серия 1, Цементная промышленность, вып. 12, М.:, 1990, с. 10 - 12

12. Златокрылов М. Р., Бернштейн В. Л., Щербаков Г. А., Романова В. Д., Погорелов С. А. Исследование процесса клинкерообразования при обжиге порландцементных сырьевых смесей на основе конвертерных шлаков. - Обзорная информация ВНИИЭСМ, серия 1, Цементная промышленность, вып. 5, М.:, 1991, с. 19 - 22

13. Гайджуров П. П., Голованова С. П., Златокрылов М. Р. Влияние техногенных продуктов на формирование и свойства цементного клинкера. // Известия Северо - Кавказского научного центра. - 1991. - вып. 3, с. 32 - 35

БЗЗав

Подписано к печати 7.04.93 г.
Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 100. Зак. 12 Бесплатно.

Ротапринт Института монокристаллов
Харьков, пр. Ленина, 60
30-70-97

Институт монокристаллов
АН Украины

AB 27.164

AB 27.164