

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ

ИВАСИШИНА Ольга Николаевна

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ОТХОДОВ
В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.23.05
Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Харьков, 1994

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00777592 (.)

Дисертаційна робота виконана в Харківському державному технічному університеті будівництва та архітектури.

Научні керівники — доктор технічних наук, професор
О. П. Мчедлов-Петросян,
кандидат технічних наук
А. Г. Холодний.

Офіційні опоненти — доктор технічних наук, професор
И. Г. Лугинина,
доктор технічних наук, професор,
В. Л. Чернявський.

Ведущая организация — Каменец-Подольский цементный завод

Защита состоится «14» июня 1994 г. в 12 часов на заседании специализированного совета Д 068.33.01 «Строительные материалы и изделия» при Харьковском государственном техническом университете строительства и архитектуры.
310002, Харьков, Сумская, 40.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «13» июня 1994 г.

Ученый секретарь совета
доктор технических наук, профессор

И. А. ЕМЕЛЬЯНОВА

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

АВ - 30.479

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Цемент и асбестоцемент являются важнейшими материалами строительной индустрии. Вместе с тем требования к условиям развития экологически чистых производств определяют необходимость использования возможных вредных отходов непосредственно самим предприятием без значительных технологических и энергетических трудностей и капитальных вложений. В рассматриваемом случае наибольший экономический и экологический эффект дает использование главного отхода асбестоцементного производства, так называемого асбестита, при обжиге цементной сырьевой смеси.

Наиболее эффективными в технологии цемента являются компоненты, не требующие сушки и помола. В связи с этим введение асбестита представляется весьма целесообразным.

Реализация результатов, проведенных в данной работе, исследований вносит вклад в решение проблем экологии и ресурсосбережения, при одновременном повышении активности клинкера.

Цель работы: обоснование целесообразности применения асбестита для повышения качества клинкера, снижение расхода шлама, теплотрат с одновременным улучшением экологии асбестоцементного производства.

Автор защищает:

— целесообразность использования асбестита в процессе обжига цементного клинкера с целью утилизации асбестоцементных отходов;

— теоретическое обоснование применения асбестита как добавки в низкомагнезиальное цементное сырье;

— метод введения асбестита во вращающуюся печь;

— предложенный механизм эффекта снижения теплотрат;

— уточнение состава новообразований в цементном камне;

— обоснование специфики свойств цементного камня.

Научная новизна работы:

— обоснован высокоэффективный способ применения отходов асбестоцементного производства с вводом их в сырьевую смесь в естественном виде после дренажирования отходов в отстойниках;

— обобщены данные о составе новообразований в цементном клинкере, экспериментально подтверждено понижение температуры клинкерообразования, определяющее экономию теплотрат;

— уточнена роль оксида магния, в количествах, не превышающих требования стандарта, в процессе клинкерообразования, не меняющего характера кристаллизации клинкерных минералов. Отмечено снижение температуры в инвариантных точках и вариации состава алюмоферритной фазы, отсутствие свободной извести, повышение гидравлической активности, полное усвоение клинкером асбестовых составляющих с достижением экологически чистого производства;

— установлено, что процесс обжига сырьевого шлама с добавкой асбестита характеризуется по данным термического анализа, более интенсивным тепловыделением в температурном интервале, соответствующем кристаллизации алита;

— показано, что введение в шихту асбестита приводит к некоторому повышению активности клинкера и изменению структуры цементного камня;

— изучены основные свойства цемента, приготовленного на основе ввода в сырьевую смесь асбестита.

Практическая значимость работы заключается в утилизации асбестита и других отходов асбестоцементного производства, экономии тепловых затрат на обжиг, экономии сырьевого цементного шлама, решении экологически важной задачи.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась достаточным количеством образцов для достижения доверительного интервала, применением независимых методов исследования, полупромышленными и промышленными испытаниями.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на XI Конференции СНГ по термическому анализу (Самара, 1993). По теме диссертации имеются 3 публикации.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 136 страницах машинописного текста, в том числе 15 таблиц, 42 рисунка, состоит из введения, 7 глав, общих выводов и приложений. Список использованной литературы включает 61 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экологические аспекты и возможность утилизации отходов асбестоцементного производства рассмотрены в первой главе диссертации. Основываясь на работах Бернея И. И., Бутта Ю. М., Говорова А. А., Горшкова В. С., Кузнецовой Г. В., Лугининой И. Г., Стахель А., Колбасова В. М., Тимашева В. В., Торопова И. А., Шремли Р., Цубола Т. и др., удалось сформулировать новый подход к указанной проблеме.

Во-первых, оказалось, что возникшая в последние годы острота экологических проблем в связи с использованием асбеста в промышленном производстве, несколько преувеличена. Решением Апелляционного суда США запрет на производство асбестоцементных изделий снят в связи с недоказанностью его особых канцерогенных свойств. Таким образом, признано, что асбестоцементные изделия, получаемые с использованием хризотил-асбеста, не более вредны для здоровья чем другие строительные материалы с идентичным отношением длины и диаметра волокна. Вместе с тем, остается актуальной необходимость утилизации отходов асбестоцементного производства, особенно асбестита. Этот материал представляет собой агрегаты частично гидратированного цемента и волокон асбеста, легко превращается в пылевидные фракции и разносится из отвалов на значительные расстояния, загрязняя среду обитания. Учитывая, что в составе асбестита повышенное содержание оксидов магния, его утилизация может быть достигнута путем использования как компонента сырьевой смеси портландцементного клинкера. Особенно рационально подобное решение для цементно-шиферных заводов Украины и средней полосы бывшего Союза, характеризующихся пониженным содержанием оксида магния, в частности, на Балаклейском цементно-шиферном комбинате. Сырьевая база позволяет вводить асбестит в состав сырьевой смеси в количестве до 15%, что обеспечивает долю MgO в сырьевой смеси не выше 2% при требовании стандарта не более 5%.

В диссертации рассмотрены физико-химические последствия утилизации, в частности, минерализующая роль оксида магния в процессах клинкерообразования.

Во второй главе обосновывается целесообразность введения отходов асбестоцементного производства в портландцементный шлам. Исследования влияния MgO на процессы клинкерообразования и гидратационного твердения вяжущих ве-

ществ свидетельствуют о том, что наиболее приемлемым способом утилизации отходов асбестоцементного производства является включение их в технологический процесс обжига портландцементного клинкера. Это способствует изменению структуры хризотила, находящегося в отходах, и, таким образом, устраняет их экологическое воздействие.

Помимо решения экологической проблемы, связанной с утилизацией отходов, вероятно положительный эффект введения на процесс обжига портландцементного клинкера и свойства клинкерных минералов. Вместе с тем, результатом обжига не должен быть продукт, содержащий 2-3% по массе MgO , так как может обусловить неравномерность изменения объема при твердении цементов.

Для решения задач использования асбестита при обжиге клинкера, проведены лабораторные исследования, полупромышленные опыты и разработка технологической схемы осуществления процесса в условиях производства на Балаклейском цементно-шиферном комбинате, опытном заводе ЮжНИИцемент и Краматорском цементном заводе.

Сырье БЦШК, как и на ряде других заводов бывшего Союза, содержит малое количество оксида магния. Поэтому несложно предположить, что введение асбестита не окажет отрицательного влияния. Наоборот, учитывая изложенное выше, реально повышение активности клинкера.

Характеристики использованных материалов и методики исследований представлены в главе третьей. Химический анализ осуществлен по методике ГОСТ 5382-91. Химический состав исходных материалов представлен в табл. 1.

Рентгеновские исследования проводились на установке ДРОН-2 в медном излучении. Регистрация интерференционной картины осуществлялась с помощью сцинтиляционного счетчика.

Дериватографические исследования выполнены с использованием комплексного термоаналитического устройства — дериватографа Q 1500-Д фирмы МОМ. Измерялась и регистрировалась температура (T), изменение массы (T_1), скорость изменения массы (ДТГ), разность температуры между образцом и эталоном (ДТА) при равномерном непрерывном нагревании исследуемого вещества до установленной температуры.

Микроскопические исследования представлены анализом аншлифов цементного клинкера. Исследования проводились

в отраженном свете на микроскопе NEOFOT-21.

Электронномикроскопические исследования проводились на электронном микроскопе УЭМВ-100 К с использованием метода одноступенчатых угольных реплик.

Глава четвертая посвящена влиянию добавки отходов на состав новообразований и свойства полученного цемента. Результаты исследования позволяют рассматривать асбестит как минерализатор, способствующий протеканию процессов эпитаксиального образования в зоне спекания. Добавка асбестита не приводит к появлению каких-либо новых необычных для цементного клинкера фаз. В клинкерах с добавкой асбестита наблюдаются алит, белит, минералы алюминатной и алюмоферритной фаз.

Изменения в клинкере, связанные с введением асбестита, заключаются в модификации алюмоферритной фазы, увеличений массовой доли алита с уменьшением размеров кристаллов. Это вызвано вхождением дополнительных ионов магния в структуру алита.

Процесс обжига сырьевого шлама характеризуется, по данным дериватографии, более интенсивными пиками на кривых ДТА, ТГ, и ДТГ в температурном интервале, соответствующим кристаллизации алита. Сравнительный анализ дериватограмм исследуемых смесей I (без добавки) и II (с добавкой) позволил определить существенное отличие характера термических эффектов как в области декарбонизации 688°C , так и в высокотемпературной области 1338°C .

Анализ кривой ДТА рядового шлама дает возможность идентифицировать небольшой эндотермический эффект при 90°C , что соответствует удалению адсорбированной влаги. Эндозффект при 915°C обусловлен диссоциацией карбонатной составляющей. Экзоэффект при 1220°C вызван кристаллизацией белита. Эндотермический эффект при 1310°C отвечает плавлению жидкой фазы (рис. 1).

При доавлении в шлам асбестовой составляющей меняется характер декарбонизации. На нисходящей ветви кривой ДТА появляются дополнительные точки перегиба при 688°C и 805°C (рис. 2). Подобная многоступенчатость свидетельствует о том, что наряду с процессом собственно декарбонизации протекают различные вторичные реакции, прежде всего процессы минералообразования. Температуры перехода из одной стадии реакции в другую на полученных дериватограм-

Химический состав исходных материалов

ТАБЛИЦА 1

Наименование материала	Массовая доля оксидов, %									Сумма
	п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
Шлам БЦШК	33,45	15,92	4,02	3,24	40,99	1,10	0,32	0,52	0,13	99,69
Шифер	13,76	20,47	3,80	3,74	49,84	5,90	2,40	0,29	0,10	100,31
Асбестит	26,11	16,70	3,20	2,83	39,67	5,60	4,85	1,26	0,24	100,46
Осадки рекуператора	22,04	15,90	3,57	3,15	43,15	4,35	5,70	1,92	0,34	100,12
Шлам + 5% асбестита	33,09	15,96	3,98	3,23	40,77	1,32	0,55	0,56	0,14	99,73
Шлам + 10% асбестита	32,72	16,00	3,94	3,20	40,75	1,65	0,77	0,59	0,14	99,77
Шлам + 15% асбестита	32,36	16,04	3,90	3,18	40,64	1,88	1,00	0,63	0,15	99,81

более мелких кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с более плотной структурой цементного камня.

При обжиге сырьевой смеси с добавкой асбестита во вращающейся печи, изменений в количестве пылеуноса не наблюдалось.

Проведенные исследования клинкера, полученном при введении в сырьевую смесь асбестита в количестве 5, 10, 15% по массе, позволили установить, что добавка асбестита способствует образованию алита с мелким размером кристаллов. Существенные кристаллохимические изменения наблюдаются в алюмоферритной части клинкера, заметна более четкая кристаллизация железистых алюмоферритов.

В шестой главе диссертации описан промышленный способ введения в сырьевую смесь добавки. Проведенные исследования, а также специфические условия Краматорского цементно-шиферного комбината, позволили остановить выбор на варианте ввода асбестита в сырьевую смесь для обжига клинкера в холодный конец вращающейся печи размером 4,0 x 3,6 x 68 м. Выбор варианта в технологической схеме ввода сырьевой смеси с добавкой асбестита во вращающуюся печь обоснован результатами исследования реологических свойств сырьевых смесей с добавкой асбестита.

При анализе полученных данных обращалось внимание на изменение или сохранение параметров работы вращающейся печи, фильтров и др. агрегатов. Выполнен сравнительный анализ клинкеров по традиционному способу и при введении асбестита — показано, что структура и минеральный состав клинкера не претерпевает существенных изменений. Содержание CaO находится в пределах требований стандарта. Параметры теплотехнического режима работы вращающихся печей во время испытаний, а также работы электрофильтров практически оставались без изменений. Не наблюдалось изменения и в количестве пылеуноса.

Из отобранных проб клинкера получены бездобавочные портландцементы. Анализ данных физико-механических испытаний цементов в возрасте 3 и 28 показал, что введение асбестита в сырьевую смесь повышает активность цементов в нормальных условиях твердения.

Последняя глава освещает эффективность применения добавок отходов в сырьевую смесь. Экономическая эффективность применения:

- замена сырьевой смеси в объеме введенной добавки;
- улучшение качества клинкера;
- снижение теплотрат на обжиг сырьевой смеси;
- отказ от складов-отвалов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведен экологический анализ асбестоцементного производства и определены задачи утилизации техногенных продуктов.

2. Установлено, что из техногенных продуктов асбестоцементного производства основным является асбестит, а также осадки рекуператоров.

3. Проведен химико-минералогический анализ асбестита, показывающий, что 30% отхода составляют волокна хризотил-асбеста, остальная часть представлена гидратированным цементом.

4. Так как преобладающим элементом хризотила является Mg, содержание которого в цементе ограничивают, введение в сырьевую смесь хризотилсодержащих добавок наиболее перспективно для заводов Украины и средней полосы бывшего Союза, где массовая доля MgO в сырьевых компонентах понижена.

5. Установлено, что оптимальной схемой использования асбестита является дренажирование в отстойнике и транспортирование автосамосвалом для подачи через питающую галерею в холодный конец печи.

6. Массовая доля асбестита в составе сырьевой смеси определяется суммарным содержанием MgO. Установлено, что она отвечает требованию ГОСТа.

7. Установлено, что введение асбестита в состав сырьевой смеси снижает начальную температуру реакции декарбонизации, а максимальная и конечная температуры повышаются. ТКП процесса декарбонизации имеет тенденцию к снижению пропорционально росту содержания добавки. ТКП процесса образования жидкой фазы возрастает в 3—4 раза. Температура обжига снижается на 100°C, соответствующая экономия топлива составляет около 10%.

8. Физико-химическими исследованиями установлено, что утилизация асбестита приводит к активизации алиитообразования, модификации состава алюмоферритной фазы в сторо-

ну увеличения CaF . Потеря массы понижается, что позволяет предположить в зоне декарбонизации твердофазовые реакции, в результате которых расходуется некоторое количество карбоната. Величина полной потери массы составляет 38% для контрольной сырьевой смеси и 34% при добавлении асбестита.

9. Свойства цемента, полученного с добавкой асбестита в сырьевую смесь отличаются от бездобавочного повышенной активностью на 6,0—8,0 МПа, а значит и структурных особенностей цементного камня. При твердении цемента отмечается сокращение размеров $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и уплотнение гидросиликатной структуры.

10. Полученный цемент может быть применен при изготовлении деталей промышленного производства.

11. Эколого-экономический эффект от внедрения определяется:

- решением экологической проблемы;
- снижением теплотрат;
- повышением активности клинкера;
- экономией сырьевой смеси на объем вводимой добавки.

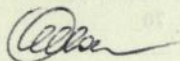
12. Результаты работы подтверждены опытно-промышленными испытаниями на опытном заводе ЮжНИИцемент и Краматорском цементно-шиферном комбинате.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Мчедлов-Петросян О. П., Солодовников Д. Н., Ивасишина О. Н. Использование отходов асбестоцементного производства для получения цемента. Экспресс-обзор ВНИИЭСМ, серия I, вып. 7, Цементная промышленность, М., 1990, с. 13—14.

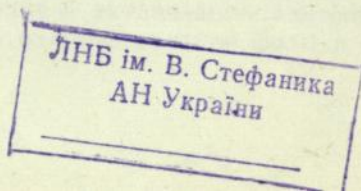
2. Ивасишина О. Н., Холодный А. Г., Мчедлов-Петросян О. П. Применение отходов асбестоцементного производства при обжиге поргланцементного клинкера. Цемент. Л., 1991, № 9—10, с. 85—86.

3. Холодный А. Г., Ивасишина О. Н., Мчедлов-Петросян О. П. Исследование асбестита дериватографическим методом. XI Конференция СНГ по термическому анализу. Самара, 1993, с. 129.



Подписано в печать 10.05.04. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 1 п. л., Зак. 1196 Тир. 70.

Балаклейская типография ул. Октябрьская 38



458153

AB 30.479
AB 30.479