

На правах рукописи

БАРСУКОВ Сергей Викторович

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА ИЗ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ
СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Барнаул 2006

Работа выполнена на кафедре строительных материалов Алтайского государственного технического университета им И.И. Ползунова

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор
Козлова Валентина Кузьминична

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Лотов Василий Агафонович

доктор технических наук,
профессор
Завадский Владимир Федорович

Ведущая организация: Томский государственный архитектур-
но-строительный университет

Защита состоится « 28 » декабря 2006 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета К 212.004.06 в Алтайском государственном техническом университете по адресу: 656038, г. Барнаул, пер. Некрасова 64, ауд. № 304 (химический корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Алтайского государственного технического университета.

Автореферат разослан « 27 » ноября 2006 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Напилкова О.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Вопрос утилизации зол и шлаков тепловых электростанций уже давно стал проблемой экологического характера, так как удаление, размещение и хранение золошлаковых отходов в отвалах приводит к нарушению экологического баланса планеты. В нашей стране и за рубежом была развёрнута большая программа по решению вопроса комплексного использования золошлаковых отходов в различных отраслях промышленности.

Исследования возможности применения золошлаковых отходов вместо глинистого компонента сырьевой смеси при производстве портландцементного клинкера проводились неоднократно. Несмотря на большой объём работ, выполненных в этом направлении, масштабы использования золошлаковых отходов остаются минимальными. В какой-то степени решены вопросы использования зол от сжигания каменных углей, но вопросы использования высококальциевых золошлаковых отходов от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна (КАБ) остаются открытыми.

Некоторые особенности состава и свойств высококальциевых золошлаковых отходов затрудняют их использование в производстве портландцементного клинкера. Исследования, проводимые до настоящего времени, показали, что при использовании топливных отходов КАБ в качестве компонента сырьевой смеси может быть снижена температура обжига, уменьшен расход топлива и увеличена производительность печи. Кроме этого, может быть сокращен расход природных сырьевых материалов (глина, известняк) и улучшена экологическая обстановка.

Трудности использования золошлаковых отходов КАБ обусловлены тем, что золы сухого отбора обладают вяжущими свойствами, это приводит к загустеванию сырьевого шлама при мокром способе производства.

Отвальные золошлаковые смеси имеют высокую влажность, что создаёт ряд трудностей при их транспортировке и подаче в технологический процесс.

В связи с этим, является актуальным изучение процессов получения портландцементного клинкера с использованием различных видов золошлаковых отходов, образующихся при сжигании бурых углей КАБ.

Целью работы являлось изучение особенностей процессов протекающих при получении портландцементного клинкера из золосодержащих сырьевых смесей от сжигания бурых углей КАБ.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- исследовать особенности составов сырьевых шихт портландцементного клинкера на основе золошлаковых отходов от сжигания углей КАБ;

- изучить свойства зольных шламов и подобрать добавку, которая обеспечит сохранение текучести шламов с золами сухого отбора;

- исследовать процессы минералообразования и фазовый состав клинкеров на основе золошлаковых отходов от сжигания бурых углей КАБ.

Научная новизна. Изучены особенности процессов получения портландцементного клинкера по мокрому способу производства из золосодержащих сырьевых смесей, полученных при сжигании бурых углей КАБ.

Установлено, что при использовании отвальных золошлаковых смесей получаемые сырьевые шламы обладают требуемыми реологическими свойствами. Применение зол сухого отбора при мокром способе производства дополнительно требует введения добавок, позволяющих регулировать свойства шлама.

Предложена комплексная химическая добавка, действие которой позволяет сохранять жизнеспособность шламов на основе зол сухого отбора в течение 3 суток, что достаточно для обеспечения бесперебойного питания печи шламом.

Показаны существенные отличия в динамике усвоения извести при обжиге клинкеров из золосодержащих сырьевых смесей различного состава. Наиболее активно связывается оксид кальция в шихтах, приготовленных с использованием гидроудаленных золошлаковых смесей.

Исследования минералогического состава полученных клинкеров методом рационального химического анализа и рентгенофазового анализа показывают, что клинкеры, полученные из золосодержащих сырьевых шихт, характеризуются повышенным содержанием алита и алюмоферритной стеклофазы при снижении количества белита и трехкальцевого алюмината.

Практическая значимость работы. Предложены составы сырьевых смесей для производства портландцементного клинкера на основе зол сухого отбора и отвальных золошлаковых смесей гидроудаления. Шлам на основе отвальных золошлаковых смесей имеет пониженную влажность. Показана возможность получения клинкера при более низких температурах, что ведет к снижению расхода топлива и повышению производительности печи.

Выполненные исследования процессов получения портландцементного клинкера с использованием сырьевых смесей, содержащих золошлаковые отходы от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна, позволили подтвердить и объяснить результаты, полученные при промышленных испытаниях на цементном заводе ПО «Искитимцемент» в 1990 г. Показана возможность расширения границ составов золошлаковых отходов, пригодных для использования в качестве компонентов сырьевых смесей при производстве портландцементного клинкера.

Реализация работы. Выпуск опытно-промышленной партии клинкера с использованием в качестве сырьевого компонента золошлаковых отходов Новосибирских ТЭЦ 2 и ТЭЦ 3 был произведён на ПО “Искитимцемент” в 1990 г. при участии сотрудников кафедры строительных материалов НИСИ под руководством д.т.н. профессора В.К. Козловой, сотрудников НИИЦемента под руководством д.т.н. В.Е. Каушанского и предшествовал проведённым исследованиям.

Разработан технологический регламент на выпуск портландцементного клинкера с использованием отвальных золошлаковых смесей ТЭЦ-3 г. Барнаула на цементном заводе ОАО «Цемент» ст. Голуха Алтайского края.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались: на 56–59 научно-технических конференциях студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава АлтГТУ им. Ползунова в г. Барнауле в 1998-2001 гг., на 56–58 научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава НГАСУ в г. Новосибирске в 1999-2001 гг., на II Международном совещании по химии и технологии цемента в г. Москве в 2000 г., на VI международном семинаре Азиатско-Тихоокеанской академии материалов в г. Новосибирске в 2001 г., на 2-ой Международной научно-технической конференции «Архитектура и строительство» в г. Томске в 2002 г.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 17 работах.

Объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, содержит 160 страниц машинописного текста, 6 таблиц, 32 рисунка, список литературы из 163 источников и приложения.

На защиту выносятся:

- предложенная технология получения портландцементного клинкера с применением топливных отходов от сжигания углей КАТЭКа;
- результаты изучения свойств шламов на основе высококальциевых зол с комплексной добавкой, предотвращающей их схватывание и загустевание;
- закономерности синтеза минералов, получаемых при обжиге золо-содержащих смесей.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, оценка актуальности проблемы, сформулированы цель работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов работы.

В первой главе дан анализ работ Л.Я. Гольдштейна, И.В. Кравченко, И.Е.Ковалевой, В.К. Козловой, Т.Я. Гальпериной, Е.И. Аллилуевой, В.Е. Каушанского, Г.И. Овчаренко, Л.Г. Плотниковой, В.А. Пьячева,

В.М. Уфимцева, посвященных применению высококальциевых золошлаковых отходов в качестве компонента сырьевой смеси при производстве клинкера. Авторами многих работ отмечена перспективность использования топливных отходов от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна в производстве клинкера, так как это позволит снизить потребление природных сырьевых компонентов, затраты энергии на дробление и их помол, удельный расход топлива на обжиг клинкера, увеличить производительность печей, улучшить качество клинкера и экологическую обстановку в регионах.

Среди причин, сдерживающих применение высококальциевых зол сухого отбора в производстве портландцементного клинкера по мокрому способу, доминирующему на сегодняшний день в нашей стране, сотрудниками СибНИИпроектцемента отмечена ранняя потеря жизнеспособности сырьевых шламов с сухой золой, из-за проявления золой вяжущих свойств. Отвальные золошлаковые смеси имеют высокую влажность, что создаёт ряд трудностей при их транспортировке и подаче в технологический процесс производства цемента.

Приведены данные о свойствах шламов с разжижающими добавками.

Рассмотрены предлагаемые способы подачи топливных отходов для обжига в печь. Подача золы сухого отбора при мокром способе производства по двухпоточной технологии с холодного конца приводит к ухудшению качества клинкера, за счет плохого усреднения смеси, и трудности корректировки шихты, а с горячего конца печи невозможно подать большое количество топливных отходов.

В связи с этим, данная работа посвящена изучению вопросов, расширения возможностей использования золошлаковых отходов от сжигания Канско-Ачинских бурых углей в технологии производства портландцементного клинкера.

Во второй главе представлены основные физические характеристики сырьевых материалов используемых в исследованиях, их химический состав (таблица 1), фазовый состав, а также дано описание методов исследований.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП	Сумма
1 Зола	30,33	12,16	12,61	34,72	2,09	3,34	1,18	3,58	100,0
2 ЗШС	33,29	10,23	13,28	29,61	3,61	0,56	-----	9,42	100,0
3 Известняк	6,07	1,32	0,54	51,59	0,48	-----	-----	40,00	100,0
4 Глина	57,45	12,80	5,20	11,06	1,58	0,16	-----	11,75	100,0
5 Огарки	15,63	3,31	72,58	3,84	0,91	3,73	-----	-----	100,0
6 Контр. шлам	14,11	3,70	2,82	43,62	0,73	0,41	-----	34,61	100,0
7 Кремн. комп.	90,00	0,61	2,48	0,65	1,10	0,65	2,01	2,50	100,0

В работе использовались сырьевые материалы цементного завода ОАО “Алцем” (Алтайский край ст. Голуха). Для замены природных компонентов использовали сухие золы и отвальную золошлаковую смесь от сжигания бурых углей КАБ в парогенераторах с жидким шлакоудалением на ТЭЦ-3 г. Барнаула.

Свойства сырьевых шламов изучали посредством определения их растекаемости на приборе МХТИ ТН-2. Вязкость и предельное напряжение сдвига определяли на ротационном вискозиметре системы Воляровича РВ-8, осаждаемость шламов определялась по количеству осветленной жидкости в мерном цилиндре.

Фазовый состав продуктов обжига изучали методом рационального химического анализа (РХА) и рентгенофазового анализа (РФА). Рациональный химический анализ представляет комплекс химических методов, основанных на избирательной растворимости отдельных минералов клинкера в различных растворах. Порошковые рентгенограммы получены на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-УМ 1. Условия съемки: интервал углов 2 θ от 6 до 70°, излучение CuK α .

В третьей главе приводятся результаты изучения составов золосодержащих сырьевых смесей для производства портландцементного клинкера, с заменой глинистого компонента высококальциевыми золошлаковыми отходами от сжигания бурых углей КАБ (таблица 2).

Таблица 2 – Составы золосодержащих сырьевых смесей

№ сырьевой смеси	Компонентный состав, % на сухое вещество						% замененных сырьевых материалов			Параметры клинкера		
	Известняк	Глина	Огарки	ЗШО	Зола	Кремнеземист. компонент	Известняк	Глина	Огарки	Коэффициент насыщения (КН)	Силикатный модуль (n)	Алюминатный модуль (p)
1	81,16	15,75	3,09	--	--	--	--	--	--	0,92	2,16	1,32
2	69,81	--	--	30,19	--	--	13,98	100	100	0,92	1,70	0,91
3	66,90	--	--	--	33,10	--	17,57	100	100	0,92	1,49	1,08
4	75,44	7,62	--	16,94	--	--	7,05	51,60	100	0,92	2,16	1,21
5	75,73	9,74	--	--	14,53	--	6,69	38,16	100	0,92	2,16	1,46
6	74,04	--	--	22,99	--	3,00	8,77	100	100	0,92	2,16	0,95
7	73,84	--	--	--	21,89	4,26	9,01	100	100	0,92	2,16	1,12

Примечания:
1-контрольный состав, (сырьевой шлам цементного завода ОАО “Алцем”)

На основе двухкомпонентных сырьевых смесей (известняк + отвальная золошлаковая смесь (ЗШО) и известняк + зола сухого отбора) можно получить клинкеры с пониженными значениями силикатного и алюми-

натного модулей $n=1,5-1,7$ и $p=0,9-1,1$. Введение в шихту 3–4 % кремнеземистого компонента позволяет получить клинкер с модульными характеристиками близкими к заводским: $КН=0,92$, $n=2,16$, $p=0,95-1,16$, при этом количество золошлаковых отходов в шихте составит 22–23 %, и из её состава полностью исключаются глина и огарки, а количество карбонатного компонента уменьшится на 9 %.

В процессе рассмотрения возможности применения золошлаковых отходов от сжигания углей КАБ, в качестве компонента сырьевой смеси при мокром способе производства цемента, было изучено их влияние на технологические свойства сырьевых шламов.

Показано, что отвальная золошлаковая смесь от сжигания бурых углей КАБ не ухудшает реологических свойств шлама. Введение ЗШО в состав шлама позволяет снизить его влажность на 1,0–1,5 % без изменения его растекаемости. Жизнеспособность такого шлама сохраняется на протяжении трех суток, это не затрудняет его транспортировку по системе шламопроводов.

Шламы на основе зол сухого отбора загустевают и схватываются в течение 2-3 часов (рисунок 1), так как золы от сжигания углей КАБ обладают вяжущими свойствами. В процессе взаимодействия частичек золы с водой образуются продукты гидратации в коллоидной форме, что приводит к повышению вязкости шлама. Введение в такую систему добавок разжижителей, суперпластификаторов и замедлителей схватывания положительного результата не даёт, шламы с этими добавками теряют растекаемость через 6–9 часов. Замедление процесса загустевания шлама достигается при введении в систему комплексной добавки на основе декстрина и $MgSO_4$.

Введение предлагаемой добавки позволяет получить золосодержащий шлам, который сохраняет растекаемость в течение трех суток. Это явление объясняется тем, что сульфат магния препятствует структурированию первичных продуктов гидратации золы, основным из которых является эттрингит. С помощью $MgSO_4$ шлам приобретает рыхлую коагуляционную структуру с ослабленными связями в местах контактов. В дальнейшем шлам загустевает в процессе хранения, когда концентрация ионов SO_4^{2-} значительно снижается за счет обмена ионов Mg^{2+} на ионы Ca^{2+} с образованием менее растворимого сульфата кальция. Декстрин выступает в роли замедлителя гидратации всех минералов, содержащихся в золе.

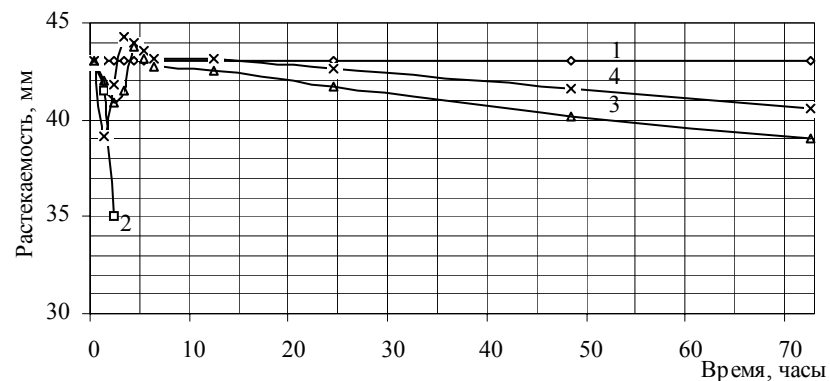


Рисунок 1 – Растекаемость золосодержащих сырьевых шламов
1 - контрольный шлам, 2 - зольный шлам, 3 - зольный шлам + 0,5 % комплексной добавки, 4 – зольный шлам + 1,0 % комплексной добавки.

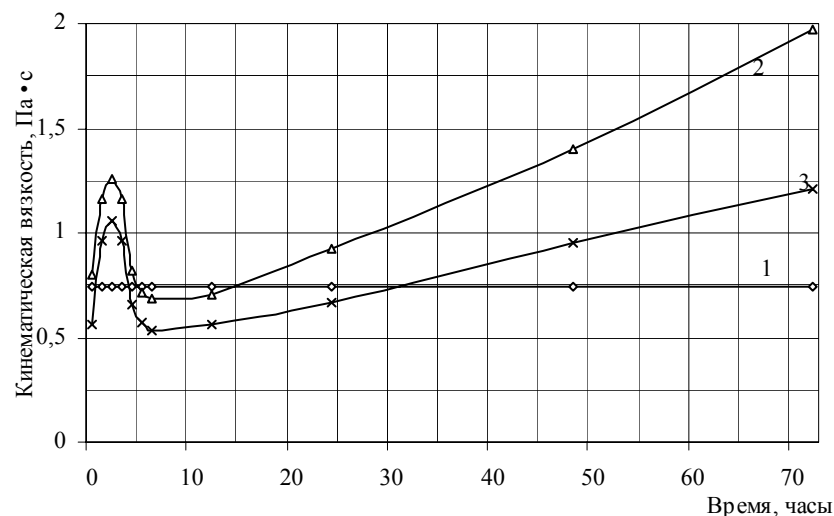


Рисунок 2 – Изменение вязкости золосодержащих шламов во времени
1 - контрольный шлам, 2 - зольный шлам + 0,5 % комплексной добавки, 3 – зольный шлам + 1,0 % комплексной добавки.

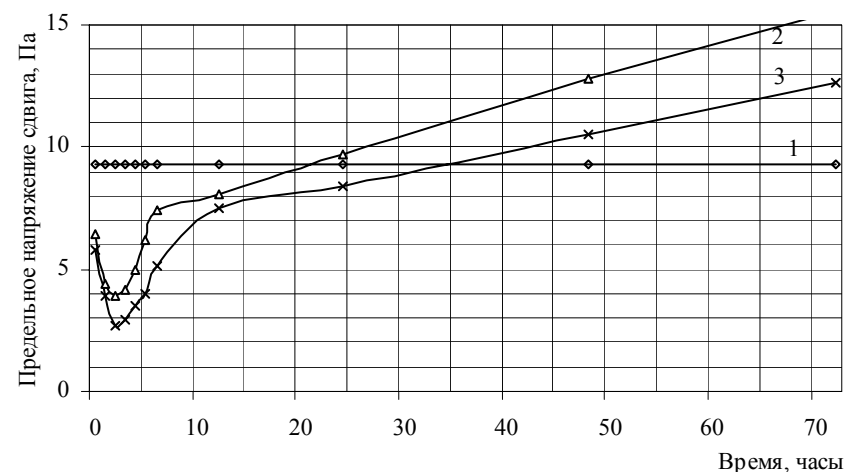


Рисунок 3 – Предельное напряжение сдвига золосодержащих шламов во времени
1 - контрольный шлам, 2 - зольный шлам + 0,5 % комплексной добавки, 3 – зольный шлам + 1,0 % комплексной добавки.

Рассмотрение изменения величины вязкости и предельного напряжения сдвига золосодержащего шлама с комплексной добавкой во времени (рисунки 2, 3) показывает, что при резком снижении растекаемости шлама в первые часы, наблюдается рост кинематической вязкости с одновременным уменьшением предельного напряжения сдвига.

Это свидетельствует о наличии в шламе заметного количества новообразований, способствующих увеличению силы межмолекулярных связей. К истечению трёх часов эти связи ослабевают, за счет действия добавки, способствующей снижению силы трения и понижению вязкости шлама.

При увеличении температуры от 20 до 80 °С растекаемость контрольного шлама увеличивается, зольные шламы с комплексной добавкой сохраняют свойство текучести лишь до температуры 45–50 °С. В зольных шламах повышение температуры приводит к более активному образованию гидратных продуктов и снижению текучести.

Анализ седиментационной устойчивости этих систем показывает, что золосодержащие шламы с комплексной добавкой более устойчивы к оседанию и расслоению. Эта особенность золосодержащих шламов также связана с образованием в первый момент коллоидной структуры, которая не позволяет шламу быстро оседаться и расслаиваться на воду и твердую фазу.

В четвёртой главе рассматриваются основные закономерности формирования минералогического состава клинкеров, получаемых с применением высококальциевых золошлаковых отходов от сжигания углей КАБ в качестве компонента сырьевой смеси.

Реакционная способность сырьевых смесей при обжиге в основном определяется физикохимической природой сырьевых компонентов. Большую роль при этом играет состав и структура алюмосиликатного компонента сырьевой шихты, тогда как карбонатный компонент играет в этом случае подчинённую роль.

Анализ реакционной способности золосодержащих сырьевых смесей, обожженных при разных температурах, показал, что при одинаковом химическом составе и модульных характеристиках усвоение извести происходит по-разному (рисунок 4).

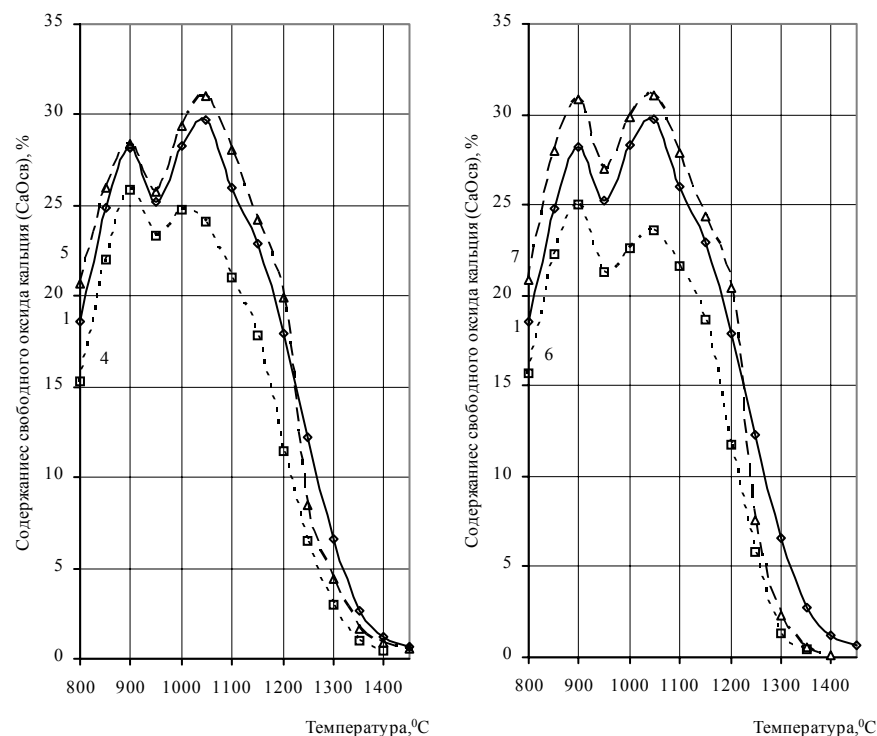


Рисунок 4 – Усвоение извести при обжиге золосодержащих шихт
 1-контрольная смесь, 4-известняк+глина+ЗШО, 5-известняк+глина+зола,
 6-известняк+ЗШО+кремнез. компонент, 7-известняк+зола+кремнез. компонент

В интервале температур от 800 до 1200 °C в шихтах, где глина частично или полностью заменена сухой золой (кривые 5, 7), процесс усвоения извести проходит по аналогии с контрольной смесью (кривая 1), в то время как в шихтах, содержащих отвальные золошлаковые смеси (кривые 4, 6), известь усваивается значительно быстрее.

Более медленное усвоение извести в шихтах с золой объясняется тем, что зола сухого отбора содержит в своем составе значительное количество свободной извести в хорошо закристаллизованном состоянии, что затрудняет процесс ее усвоения при обжиге. В составе отвальных золошлаковых смесей значительное количество кальция находится в виде гидроксида кальция и вторичного карбоната, температура диссоциации которого на 100 °C ниже температуры диссоциации кальцита. Кроме этого, гидроудаленные отвальные золошлаковые смеси содержат продукты гидратации минералов, входящих в состав зол. Все перечисленные составляющие отвальных золошлаковых смесей разлагаются раньше, и образующийся оксид кальция усваивается быстрее.

Шихта с золой сухого отбора характеризуется меньшей реакционной способностью по сравнению с шихтой, в которой глинистый компонент заменён отвальной золошлаковой смесью.

Активность золы сухого отбора начинает проявляться при температурах выше 1200 °C, когда вступают в реакцию её легкоплавкие составляющие. Благодаря этому процесс усвоения извести в шихтах с сухой золой заканчивается почти при тех же температурах, что и в шихтах с отвальной золошлаковой смесью, но на 50 – 100 °C раньше, чем в контрольной шихте.

Представляет интерес рассмотрение экстремальных точек на кривых усвоения извести, характеризующих изменение величины CaO_{св} в интервале температур от 900 до 1100 °C. Эти кривые характеризуются двумя максимумами при температурах 900 и 1050 °C и одним минимумом при температуре 950 °C.

Появление первого максимума на кривых указывает на то, что при температуре около 900 °C одновременно с выделением CaO_{св} идет и процесс интенсивного связывания выделяющейся извести, а при 950 °C скорость усвоения извести выше, чем скорость её выделения. За счёт этого на кривых появляется минимум. Таким образом, в интервале температур около 950 °C наблюдается как бы задержка разложения кальцийсодержащих компонентов и связывание ранее выделившейся извести. Такое явление можно объяснить образованием при этих температурах двухкальциевого силиката и промежуточного соединения **спуррита** ($2C_2S \cdot CaCO_3$). Возможность существования спуррита как промежуточного соединения в портландцементных сырьевых смесях при клинкерообразовании доказана работами как отечественных, так и зарубежных авторов. Об этом свидетельствуют и дифракционные максимумы при ($d = 0,386, 0,3027, 0,262$,

0,2275, 0,209, 0,191, 0,179 нм) на порошковых рентгенограммах шихт обожженных при 900-1000⁰ С. Спуррит является первичным продуктом взаимодействия CaO и SiO₂ на участке печи 80 – 110 м, при разложении спуррита выделяется беллит. Существование спуррита в качестве промежуточного соединения обусловлено его более высокой стабильностью по сравнению с карбонатом кальция, он разлагается примерно на 40⁰С выше, чем CaCO₃.

Возвращаясь к рассмотрению кривых усвоения извести, можно отметить, что при температуре до 900⁰С происходит разложение кальцита с одновременным образованием спуррита, но первый процесс преобладает. При дальнейшем повышении температуры до 950⁰С происходит резкое ускорение связывания извести за счёт образования значительного количества спуррита, на кривой появляется минимум. Дальнейшее повышение температуры сопровождается максимумом при 1050⁰С за счёт высвобождения CaO после разложения спуррита.

Сравнивая между собой кривые усвоения извести смесей различного состава, можно отметить, что наибольшее количество спуррита образуется в смесях № 1, 5, 7 (контрольная шихта и смеси с золой сухого отбора). Наименьшее количество спуррита образуется в сырьевых смесях № 4, 6, которые содержат в качестве алюмосиликатного компонента отвальную золошлаковую смесь. Уменьшение содержания спуррита можно объяснить более высокой реакционной способностью золошлаковой смеси, применение отвальной золошлаковой смеси способствует образованию меньшего количества промежуточного соединения – спуррита. В производственных условиях использование золошлаковой смеси может уменьшить образование кольцевых наростов в начальных участках вращающихся печей.

В спёках, полученных обжигом сырьевых шихт различного состава, было определено содержание основных клинкерных минералов методом рационального химического анализа (РХА), основанного на избирательной растворимости клинкерных минералов в различных растворителях. Минералы–силикаты полностью растворяются в 5 %-ном растворе борной кислоты, их общее содержание может быть охарактеризовано величиной CaO_{сил}, которая соответствует содержанию кальция (в пересчете на CaO) в борнокислой вытяжке за вычетом свободной извести CaO_{сил} = CaO_{бкв} – CaO_{св}. Последовательной обработкой продуктов обжига 5 % раствором H₃BO₃, а затем 10 % раствором сахара определяется количество кальция (в пересчете на CaO), содержащееся в трехкальциевом алюминате.

На рисунке 5 показано изменение величины CaO борнокислой вытяжки и CaO силикатов при увеличении температуры обжига в шихтах на основе высококальциевых золошлаковых отходов.

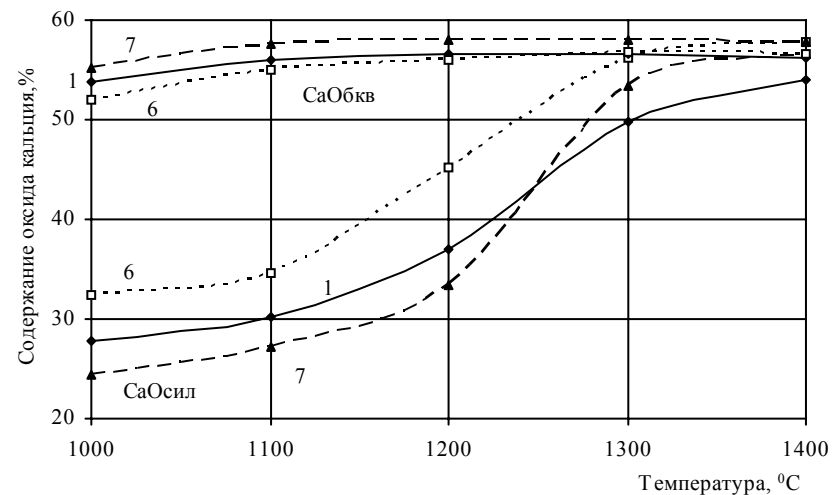


Рисунок 5 – Зависимость величины CaO, связанного в минералы силикаты, от температуры в золосодержащих сырьевых шихтах
1-контрольная смесь, 6-известняк+ЗШО+кремнез. компонент,
7-известняк+зола+кремнез. компонент.

Необходимо отметить, что в продуктах обжига в интервале температур 1100 – 1400⁰С содержание силикатов кальция наибольшее для сырьевых шихт, содержащих отвальные золошлаковые смеси, наименьшее – для шихт, в состав которых введена зола сухого отбора. Следовательно, процессы силикатообразования проходят интенсивнее в сырьевых шихтах с отвальными золошлаковыми смесями.

В таблице 3 приведен минералогический состав полученных клинкеров, определённый расчётным путём по формулам В.А. Кинда и по данным рационального химического анализа.

Таблица 3 – Минералогический состав клинкеров

№ клинкера	Содержание минералов, %							
	Расчетное по методу В.А. Кинда				По данным рационального химического анализа			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	АФСФ
1	62,32	14,85	7,69	13,10	63,03	12,65	6,82	14,29
4	62,63	15,00	6,87	13,79	64,66	13,12	5,94	15,00
5	61,99	14,85	8,77	12,27	63,14	12,53	6,46	15,10
6	62,94	15,07	4,22	15,73	67,19	10,09	2,44	18,28
7	62,13	14,88	5,98	14,26	65,19	10,93	3,91	17,97

Из сравнения полученных данных видно, что содержание основных минералов, определенное по формулам В.А. Кинда, для всех клинкеров практически одинаково. Фазовый состав, определенный по данным РХА, значительно отличается от расчетного состава. Для всех клинкеров количество алита и алюмоферритно стекловидной фазы по данным РХА выше, чем расчетное по формулам В.А. Кинда, и эти расхождения растут с увеличением количества вводимых золошлаковых отходов. При этом содержание белита и трехкальциевого алюмината по данным РХА всегда меньше расчетного. Наибольшими отличиями минералогического состава характеризуется клинкер № 6, полученный с использованием отвальных золошлаковых смесей.

Рентгенофазовый анализ продуктов обжига показал, что спуррит полностью разлагается при температуре 1100 – 1150 °С, на порошковых рентгенограммах отсутствуют максимумы при ($d = 0,386, 0,3027, 0,226, 0,2275, 0,209, 0,191, 0,179$ нм), эта температура соответствует второму максимуму на кривых усвоения извести (рисунок 4).

Дифракционные максимумы, соответствующие белиту ($d = 0,286, 0,277, 0,274, 0,260, 0,240, 0,228, 0,217$ нм) в смесях № 6, 7, появляются на 100 °С раньше (950 °С) по сравнению с контрольной смесью, а их размытые силуэты читаются в этих смесях уже при 850 °С. График, характеризующий процессы силикатообразования (рисунок 5), это подтверждает.

На всех рентгенограммах в большей или меньшей степени присутствует свободная известь ($d = 0,276, 0,239, 0,169, 0,139$ нм). В шихтах № 6, 7 ее признаки исчезают при температуре 1350 °С, в контрольной шихте № 1 она ещё заметна при 1400 °С, это соответствует кривым усвоения извести (рисунок 4). Первые признаки появления в смесях алита отмечаются при 1300 °С ($d = 0,3856, 0,303, 0,297, 0,274, 0,260, 0,218, 0,193, 0,176, 0,162, 0,148$ нм) для шихт № 6, 7, в контрольной смеси они появляются при 1400 °С.

В пятой главе приводятся результаты ранее выполненных промышленных испытаний, по замене алюмосиликатного компонента гидроуда-

ленными золошлаковыми отходами ТЭЦ 3 г. Новосибирска, на цементном заводе ПО «Искитимцемент» в 1990 г. Промышленные испытания, показали возможность снижения влажности сырьевого шлама и температуры обжига клинкера, повышения производительности печи, снижения удельного расхода топлива, а также количества сырьевых материалов на 1 т клинкера. Комплексное рассмотрение процессов, протекающих при получении портландцементного клинкера из золосодержащих шихт, позволяет объяснить результаты, полученные при промышленных испытаниях, дать технологические рекомендации по использованию всех видов золошлаковых отходов от сжигания бурых углей КАБ (сухих зол, смеси сухих зол и шлаков, отвальных гидроудаленных золошлаковых смесей), способствует расширению границ составов отходов, пригодных для использования в производстве портландцементного клинкера. Разработан технологический регламент на выпуск портландцементного клинкера с использованием отвальных золошлаковых смесей ТЭЦ-3 г. Барнаула на цементном заводе ОАО «Цемент» ст. Голуха Алтайского края. Экономический эффект от применения отвальных золошлаковых смесей по выполненным расчетам может составить 127 руб. на 1 т клинкера. Кроме экономической эффективности утилизация золошлаковых отходов способствует решению экологических проблем.

ВЫВОДЫ

1. Изучены особенности процессов получения портландцементного клинкера при мокром способе подготовки сырьевых смесей, в которых алюмосиликатный компонент заменен гидроудалёнными золошлаковыми смесями и золами сухого отбора тепловых электростанций, сжигающих бурые угли Канско-Ачинского бассейна.

2. Показано, что при введении в сырьевую смесь 22–23 % золошлаковых отходов от сжигания бурых углей КАБ возможно получение клинкеров с нормальными модульными характеристиками, при этом из состава сырьевой смеси исключается глина, железосодержащая корректирующая добавка и заметно снижается расход карбонатного компонента.

3. Применение в качестве глинистого компонента отвальных золошлаковых смесей дает возможность получения шламов с требуемыми характеристиками при снижении влажности. Золы сухого отбора приводят к резкому ухудшению реологических свойств шлама, за счет того, что они обладают вяжущими свойствами. Подобрана комплексная добавка, действие которой позволяет сохранять жизнеспособность шламов на основе зол сухого отбора в течение 3 суток, что достаточно для обеспечения бесперебойного питания печи шламом.

4. Изучена динамика усвоения извести при обжиге традиционных и золосодержащих сырьевых шихт. Показано, что в золосодержащих сырьевых смесях процессы минералообразования значительно ускоряются, особенно при использовании отвальных золошлаковых смесей. Усвоение извести в них завершается при температурах на 50–100 °С ниже по сравнению с контрольной шихтой.

5. Определение минералогического состава клинкеров методом РХА показало значительные отличия между расчетным и фактическим составом клинкеров. Наибольшие отличия характерны для клинкеров, полученных обжигом сырьевых шихт на основе отвальных золошлаковых смесей. Эти клинкеры характеризуются повышенным содержанием алита и алюмоферритно-стекловидной фазы при снижении количества белита и трехкальциевого алюмината.

6. В процессе получения портландцементных клинкеров оптимальными характеристиками обладают сырьевые шихты, получаемые при использовании в качестве глинистого компонента отвальных золошлаковых смесей гидроудаления. При обжиге таких сырьевых смесей отмечается образование меньшего количества промежуточной фазы–спуррита, который в производственных условиях способствует образованию кольцевых наростов в начальных участках вращающейся печи.

7. Выполненные исследования позволили подтвердить и объяснить результаты, полученные при промышленных испытаниях на цементном заводе ПО «Искитимцемент». Показана возможность расширения границ составов золошлаковых отходов, пригодных для использования в качестве компонентов сырьевых смесей при производстве портландцементного клинкера.

8. Разработан технологический регламент на производство портландцементного клинкера из золосодержащих сырьевых смесей на цементном заводе ОАО «Цемент», расположенном на станции Голуха Алтайского края.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1 Козлова В.К. Отвальные золошлаковые смеси в качестве сырьевого компонента для производства портландцементного клинкера / В.К. Козлова, **С.В. Барсуков**, Ю.В. Карпова // Межвузовский сборник трудов «Резервы производства строительных материалов». - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. - С.106-109.

2 Козлова В.К. О составе кристаллических продуктов взаимодействия с водой минералов-силикатов и известково-кремнеземистых смесей / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, **С.В. Барсуков** // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Гуманизм и строительство

на пороге третьего тысячелетия». - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. - С.116.

3 Козлова В.К. Влияние добавок на свойства золосодержащих сырьевых шламов для производства портландцементного клинкера / В.К. Козлова, **С.В. Барсуков**, О.В. Хижинков, Д.А. Мешков // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Гуманизм и строительство на пороге третьего тысячелетия». - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. -С.125.

4 Козлова В.К. Основные принципы выбора способов обработки и добавок, уменьшающих деструктивные явления при гидратации зол бурых углей Канско-Ачинского бассейна / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, **С.В. Барсуков** // Материалы международного сборника научных трудов «Эффективные материалы и технологии в сельском строительстве». - Новосибирск, 1999. -С.105 – 111.

5 Козлова В. К. Оценка свойств золосодержащих цементных сырьевых шламов с различными добавками / В.К.Козлова, **С.В. Барсуков** // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные строительные материалы. – Новосибирск, 2000. -С.89 – 91.

6 **Барсуков С.В.** Характеристика золосодержащих сырьевых смесей для производства портландцемента / **С.В. Барсуков**, В.К. Козлова // Сборник тезисов докладов 58-й научно-технической конференции студентов, аспирантов, профессорско-преподавательского состава АлтГТУ им И. И. Ползунова «Научно-техническое творчество молодёжи», Часть 2 -Барнаул. Изд-во АлтГТУ, 2000. -С.125.

7 Пасечникова С.А.Получение и исследование клинкеров для производства специальных видов цемента / С.А. Пасечникова, Е.Е. Живобрюх, В.К.Козлова, **С.В. Барсуков** // Сборник тезисов докладов 58-й научно-технической конференции студентов, аспирантов, профессорско-преподавательского состава АлтГТУ им И. И. Ползунова «Научно-техническое творчество молодёжи», Часть 2. –Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. -С. 117.

8 **Барсуков С.В.** Реакционная способность сырьевых смесей для производства портландцементного клинкера, содержащих золошлаковые отходы от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна / **С.В. Барсуков**, В.К. Козлова // Труды научно-практической конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". Ч.-1.-Томск: Изд-во ТПУ, 2000. -С. 57 – 60.

9 **Барсуков С.В.** Характеристика золосодержащих сырьевых смесей для производства цемента / **С.В. Барсуков**, В.К. Козлова // Стеновые доклады II Международного совещания по химии и технологии цемента. Том 3.- СПб.: Изд-во ЦПО "Информатизация образования", 2000. -С. 17 – 20.

10 **Барсуков С. В.** Изучение свойств золосодержащих портландцементных сырьевых смесей с отходами от сжигания углей Канско-Ачинского бассейна / **С.В. Барсуков**, В.К. Козлова // Ползуновский альманах. - 2001. – Вып. 3. -С. 210 – 213.

11 Козлова В.К. Основные принципы выбора способа обработки и добавок, уменьшающих деструктивные явления при гидратации зол бурых углей КАБ / В.К. Козлова, Д.А. Мешков, Ю.В. Карпова, **С.В. Барсуков** А.М. Душевина, А.С. Чельшев // Ползуновский альманах. - 2001. – Вып. 3. -С. 198 – 210.

12 Козлова В.К. Золосодержащие сырьевые смеси для производства цемента / В.К. Козлова, **С.В. Барсуков** // Тезисы докладов VI Международного семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов (АТАМ) «Строительные и отделочные материалы, стандарты XXI века» - Новосибирск, 2001. -С. 55-57.

13 Козлова В.К. Особенности состава золосодержащих цементных сырьевых шихт на основе зол бурых углей Берёзовского разреза КАБ / В.К. Козлова, **С.В. Барсуков** // Сборник тезисов докладов 59-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава АлтГТУ им. Ползунова. –Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2001. -С. 193.

14 Козлова В. К. Скорость связывания оксида кальция при обжиге золосодержащих сырьевых цементных шихт / В.К. Козлова, **С.В. Барсуков**, В.Е. Альчибаев // Сборник тезисов докладов 59-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава АлтГТУ им. Ползунова. -Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2001. -С. 194.

15 Щербаков Д. Г. Влияние добавок на свойства золосодержащих цементных сырьевых шламов / Д.Г. Щербаков, А.С.Пушкарёв, В.К.Козлова, **С.В. Барсуков** // Сборник тезисов докладов 59-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава АлтГТУ им. Ползунова. –Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2001.-С. 201.

16 **Барсуков С.В.** Влияние топливных отходов на реологические свойства цементных сырьевых шламов / **С.В. Барсуков** // Тезисы докладов Научно-технической конференции «Архитектура и строительство. Наука, образование, технологии, рынок» - Томск. Изд-во Томск. гос. арх. – стр. ун-та, 2002. -С.52-53.

17 **Барсуков С.В.** Исследование процессов клинкерообразования при обжиге золосодержащих смесей / **С.В. Барсуков** // Ползуновский вестник, 2006. -Вып. 2-2. -С.205 – 209.