

А. А. РЯЗАНОВ
В. М. ЛАТЫПОВ
А. Н. РЯЗАНОВ
В. А. РЯЗАНОВА

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБЖИГА, СОСТАВА ШИХТЫ И ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВО-ГЛИНИТНОГО ЦЕМЕНТА ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ

OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF THE RAW MATERIAL MIXTURE
OF LOW-TEMPERATURE CEMENT ON THE BASIS OF FUEL-CONTAINING COAL
PREPARATION WASTE

Представлены результаты экспериментальных исследований свойств гидравлического вяжущего низкотемпературного обжига на основе отсева известняка и гравитационных отходов углеобогащения. Приведены зависимости основных свойств известково-глинитного цемента от состава шихты и параметров ее обжига, влияние некоторых добавок на физико-механические характеристики цементного камня. Экспериментально доказано, что основные свойства получаемого вяжущего сохраняются в широком интервале соотношений сырьевых компонентов в шихте. Это позволяет регулировать количество вводимых в шихту отходов углеобогащения в широких пределах, что теоретически может обеспечить полное или существенное замещение технологического топлива отходами.

Ключевые слова: отходы углеобогащения, сырьевая шихта, известково-глинитный цемент, физико-механические свойства

Одним из перспективных направлений снижения энергетических затрат в промышленности строительных материалов является широкое вовлечение в технологический оборот крупнотоннажных отходов углеобогащения (ОУ). Отходы углеобогащительных фабрик достаточно стабильны по химико-минералогическому составу, содержат топливные включения в количестве 8-20 % по массе, что предопределяет выраженные теплотворные свойства последних [1]. Это позволяет отнести данные отходы к ценному минеральному сырью для производства обжиговых строительных материалов, в первую очередь вяжущих веществ, как наиболее энергоемкого и потребляемого продукта.

Среди возможных вариантов решения данной задачи вяжущие низкотемпературного обжига представляют наибольший интерес, поскольку являются наименее энергоемкими среди обжиговых цементов [2-7]. Рассмотрим разработанный способ получения вяжущего посредством обжига при 1000-1100 °С двухкомпонентной сырьевой шихты, включающей известняк и гравитационные отходы углеобогащения в установленных соотношениях по массе.

The article presents a method for calculating the composition of a two-component raw material mixture for producing lime-clay cement based on fuel-containing technogenic waste - gravitational waste of coal enrichment. A method for determining the optimal ratio of components in the charge, taking into account the calorific properties of the waste, is given. The key parameter, in this case, is the energy efficiency ratio. The purpose of the calculation is to determine the ratio of components in the charge, which ensures maximum economy of process fuel. The results indicate the possibility of complete elimination of process fuel from the production cycle at the steady-state thermal process through the use of coal preparation waste.

Keywords: coal wastes, raw material charge, lime-clayish cement, energy intensity, energy efficiency coefficient

Традиционное известково-пуццолановое вяжущее (ИПВ), получаемое совместным помолом воздушной извести и активной минеральной добавки, является двухкомпонентной системой, включающей 60-80 % активной добавки и 20-40 % извести [8]. Суммарная энергоемкость ИПВ, таким образом, складывается из энергетических затрат на получение извести, а также на совместный помол исходных компонентов. Наиболее энергоемким является первый процесс. В зависимости от типа установки для обжига на получение 1 кг извести в заводских условиях расходуется от 3500 до 8900 кДж тепла [9].

Таким образом, удельная энергоемкость ИПВ в основном определяется содержанием в его составе извести и находится в пределах 700-3500 кДж/кг вяжущего в зависимости от состава ИПВ и энергоемкости применяемой извести.

Вместе с тем для получения вяжущего предлагаемым способом использование ОУ с содержанием угольных частиц 10-20 % по массе позволяет иметь на 1 кг шихты 0,08-0,16 кг органического топлива или 2000-4800 кДж потенциального тепла. Таким обра-

зом, энергетический потенциал сырьевой шихты сопоставим с энергозатратами на декарбонизацию известняка, что обосновывает целесообразность совместного обжига карбонатной породы с отходами углеобогащения.

В работе в качестве сырьевых компонентов использовали известняк Луганского месторождения с суммарным содержанием CaCO_3 и MgCO_3 79,94 %, а также гравитационные ОУ ряда центральных обогатительных фабрик (ЦОФ) Донбасса. Химический состав отходов представлен в табл. 1.

В лабораторных условиях для получения вяжущего указанным способом готовили шихту, состоящую из известнякового отсева фракциями 5-10 мм и отходов ОУ фракциями 0-5 мм в соотношении от 1:1 до 1:3 по массе карбонатной породы. После обжига в лабораторной муфельной печи производили тонкий помол полученного спека до удельной поверхности 2500-3000 $\text{см}^2/\text{г}$.

При разработке плана исследований влияния состава сырьевой шихты и режима обжига на физико-механические свойства известково-глинитного цемента (ИГЦ), в качестве базового был принят трехфакторный план второго порядка [10].

В нашем случае изучаемыми параметрами являлись: y_1 – прочность при сжатии цементно-песчаных образцов на ИГЦ состава Ц:П=1:3 через 28 суток нормального твердения ($R_{сж}^{28}$, МПа); y_2 – прочность при сжатии цементно-песчаных образцов на ИГЦ после пропаривания при 95 °С по режиму 2+8+2 ч ($R_{сж}^T$, МПа).

Влияющими факторами принимались: x_1 – содержание отходов в шихте, в частях по массе известняка; x_2 – продолжительность обжига клинкера, мин; x_3 – температура обжига, °С.

Область изменения переменных факторов определялась теоретическими предпосылками и результатами предварительных опытов (табл. 2).

Для вычисления коэффициентов уравнения применяли программу STATISTICA for Windows, release 4.3 (MathCAD 7.0).

По результатам представленного в табл. 2 плана исследований были получены коэффициенты уравнений и следующие модели функций отклика y_1 и y_2 :

$$y_1 = 38,1 + 1,59x_1 + 0,94x_2 + 0,68x_3 - 2,7x_1^2 \quad (1)$$

$$y_2 = 48,4 + 2,49x_1 + 0,31x_2 + 0,897x_3 - 3,87x_1^2 \quad (2)$$

Проверка адекватности моделей показала, что в обоих случаях расчетные значения критерия Фишера оказались меньше табличного значения, т. е. модели адекватны.

Графическая интерпретация полученных зависимостей представлена на рис. 1–3.

Исследованиями установлено, что оптимальным является обжиг при 1100 °С.

Экспериментально доказано, что в интервале соотношений сырьевых компонентов в шихте от 1:1 до 1:3 по массе карбонатного компонента основные свойства получаемого вяжущего сохраняются. Это позволяет регулировать количество вводимых в шихту отходов углеобогащения в широких пределах, что теоретически может обеспечить полное или существенное замещение технологического топлива отходами.

Активность полученного ИГЦ в том же диапазоне соотношений компонентов в шихте составила 10–16,5 МПа. После пропаривания при 95 °С по режиму 2+8+2 ч прочность цементно-песчаных образцов возрастала соответственно до 12,5–23,4 МПа, т. е. на 20–44 % (табл. 3).

Анализируя данные об изменении активности вяжущего в зависимости от параметров обжига и состава шихты, можно отметить следующие характерные явления.

Таблица 1

Химический состав отходов углеобогащения

ЦОФ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
Белореченская	55,3	20,6	10,9	3,8	1,3	2,8	2,6	1,0
Суходольская	50,3	23,3	14,0	3,2	1,9	3,7	2,3	1,2
Мащевская	45,8	15,5	6,8	3,4	1,6	2,6	3,8	1,6

Таблица 2

Интервалы варьирования факторов

Код	Значение кода	Значение факторов		
		x_1	x_2	x_3
Основной уровень	0	2	45	1050
Интервал варьирования	Δx	1	15	150
Верхний уровень	+	3	60	1200
Нижний уровень	-	1	30	900

Физико-механические характеристики лабораторных образцов на ИГЦ

Содержание ОУ в шихте, % по массе	$R_{сж}$ образцов из цементного теста после ТВО, МПа	$R_{сж}$ образцов из пластичных растворов, МПа					
		7 сут в Н.У.		28 сут в Н.У.		Пропаривание, 95 °С, 2+8+2 ч	
		изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
ОУ Белореченской ЦОФ							
50	23,40	1,35	4,16	5,13	15,28	6,98	20,17
66	26,15	1,46	4,56	5,60	16,46	9,63	23,43
75	25,37	1,10	3,36	5,78	16,21	6,51	21,40
ОУ Суходольской ЦОФ							
50	16,45	1,06	3,61	4,10	10,26	5,54	15,23
66	20,59	1,38	4,58	4,84	12,65	5,96	17,69
75	17,63	1,30	4,24	4,53	11,74	5,60	14,15
ОУ Машевской ЦОФ							
50	15,71	1,60	5,45	4,21	10,75	5,63	12,68
66	19,60	1,76	6,23	5,66	14,52	7,50	17,53
75	16,80	1,30	4,12	4,57	10,34	6,35	12,45

При увеличении температуры с 900 до 1100 °С активность ИГЦ возрастает на 31-66 % для всего диапазона сырьевых составов. При этом наиболее значительный прирост активности наблюдался у ИГЦ из шихты с наибольшим содержанием известняка – 50 % по массе, что объясняется увеличением степени диссоциации CaCO_3 при 1100 °С и, следовательно, увеличением содержания свободного оксида кальция в вяжущем, а также образованием до 8 % по массе $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в указанном температурном интервале, что подтверждается данными рентгеноструктурных

исследований. Повышение температуры обжига до 1200 °С приводило к спеканию шихты и резкому снижению активности вяжущего при одновременном увеличении сроков схватывания.

При последующем увеличении температуры обжига до 1250 °С активность вяжущего снижается на 12-38 %.

Насыпная плотность ИГЦ находится в пределах 810-915 $\text{кг}/\text{м}^3$ в рыхлом состоянии, 1180-1290 $\text{кг}/\text{м}^3$ – в уплотненном, истинная плотность составляет 2340-2860 $\text{кг}/\text{м}^3$. Нормальная густота теста 30-39 % в зави-

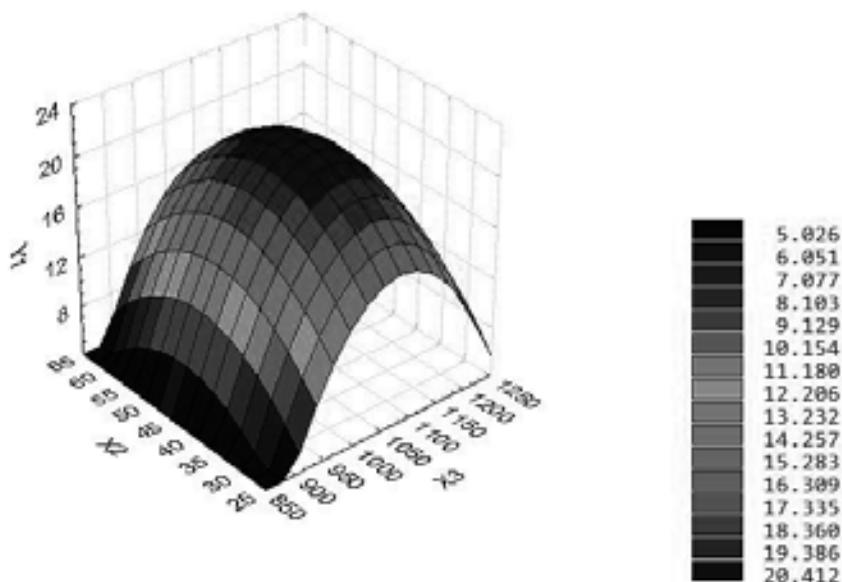


Рис. 1. Влияние продолжительности и температуры обжига сырьевой шихты на активность ИГЦ

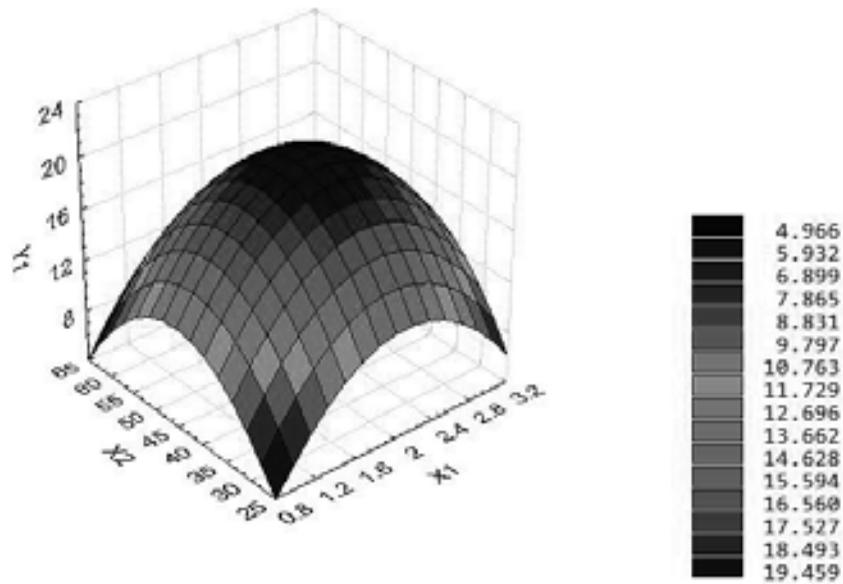


Рис. 2. Влияние состава сырьевой шихты и продолжительности обжига на активность ИГЦ

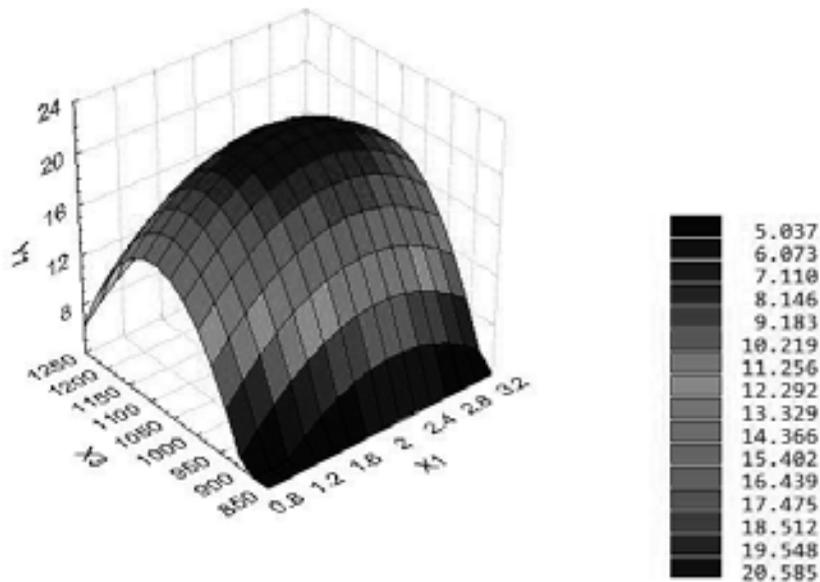


Рис. 3. Влияние состава шихты и температуры обжига на активность ИГЦ

симости от количественного состава исходной шихты. Вяжущее характеризуется следующими сроками схватывания: начало 42-54 мин, конец 1 ч 45 мин – 2 ч 24 мин.

Повышению активности способствует применение добавок электролитов. При введении с водой затворения CaCl_2 в количестве 2 % по массе вяжущего прочность при сжатии цементно-песчаных образцов увеличивается в среднем на 36,8 % через 28 сут твердения в нормальных условиях (Н.У.), соответственно

$R_{\text{сж}} = 20,6-22,3$ МПа и на 26,7 % после пропаривания при 95 °С ($R_{\text{сж}} = 24,0-26,8$ МПа).

Введение с водой затворения Na_2SO_4 в том же количестве увеличивает прочность при сжатии на 17,3-38,0 % ($R_{\text{сж}} = 19,0-21,0$ МПа) через 28 сут твердения в Н.У. и на 12,5-16,0 % ($R_{\text{сж}} = 22,5-24,6$ МПа) после пропаривания.

Введение при помоле двуводного гипса (5 % по массе) приводит к увеличению прочности при сжатии в среднем на 47,2 % ($R_{\text{сж}} = 17,5-17,8$ МПа) через

28 сут твердения в Н.У. и на 33 % ($R_{сж} = 21,9-22,6$ МПа) после пропаривания.

Одновременное введение двуводного гипса (5 % по массе) и $CaCl_2$ (2 % по массе) увеличивает прочность при сжатии в среднем на 47,2 % (до 26,3 МПа) через 28 сут твердения в Н.У. и на 33 % (до 23,7 МПа) после пропаривания.

Выводы. 1. Экспериментально установлена возможность эффективного использования гравитационных отходов углеобогащения для получения местного гидравлического вяжущего – известково-глинистого цемента.

2. Исследованиями установлено, что при увеличении температуры с 900 до 1100 °С активность ИГЦ возрастает на 31-66 % для всего диапазона сырьевых составов. Повышение температуры обжига до 1200 °С приводит к резкому снижению активности вяжущего и увеличению сроков схватывания.

3. Экспериментально установлено, что обжиг при 1100 °С двухкомпонентной шихты, включающей известняк и гравитационные отходы углеобогащения в соотношении от 1:1 до 1:3 по массе карбонатной породы, позволяет получать известково-глинистый цемент с прочностью при сжатии в цементно-песчаном растворе через 28 сут твердения в Н.У. 15-16 МПа и 20-23 МПа после пропаривания при 90 °С по режиму 2+8+2 ч.

4. Установлено, что повышению активности вяжущего до 26 МПа способствует совместное применение добавки $CaCl_2$ с водой затворения (2 % по массе) и двуводного гипса при помоле (5 % по массе).

5. Активными фазами ИГЦ являются β модификация белита, оксид кальция и метаморфизированное, в результате обжига, глинистое вещество отходов углеобогащения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Класен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е., Ходыкин Е.И. Теоретическое обоснование и эффективность использования углеотходов в качестве сырьевого компонента в технологии цемента // *Строительные материалы*. 2007. № 8. С. 20–21.
2. Шелихов Н.С., Сагдиев Р.Р., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Романцемент низкотемпературного обжига // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т.16, №19. С.62–66.
3. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Сагдиев Р.Р., Стоянов О.В. Низкообжиговые гидравлические вяжущие.

Об авторах:

РЯЗАНОВ Антон Александрович

аспирант кафедры строительных конструкций
Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Россия, Республика Башкортостан, г.Уфа,
ул. Космонавтов, 1,
тел. +7 (987) 107-99-38
E-mail: stow-team@live.ru

Проблемы и решения // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №2 (17). С. 59–64.

4. Винниченко В.И., Рязанов А.Н. Получение цемента из отходов доломита // *Экология и промышленность России*. 2013. №2. С.111.

5. Винниченко В.И., Рязанов А.Н. Ресурсо- и энергосберегающие вяжущие из отходов доломита // *Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: сб. докладов международной научно-технической конференции / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова*. Белгород, 2015. С.29–39.

6. Барбане И., Витыня И., Линдыня Л. Исследование химического и минералогического состава романцементов, синтезированных из латвийской глины и доломита // *Строительные материалы*. 2013. №1. С.40–43.

7. Tislova R., Kozlowska A., Kozlowski R., Hughes D. Porosity and specific surface area of Roman cement pastes // *Cement.Concrit. Res.* 2009. №39 (2). Pp.950–956.

8. Haghos D.C., Jaglin D., Kozlowski R., Mucha D. Roman cements – Belite cements calcined at low temperature // *Cement.Concrit. Res.* 2009. №39 (2). Pp.77–89.

9. Дворкин Л.И., Дворкин О. Л. Строительные минеральные вяжущие материалы. М.: Инфра-Инженерия, 2011. 541 с.

10. Медведев П.В., Федотов В.А. Математическое планирование эксперимента. Оренбург : Оренбургский государственный университет, 2017. 98 с.

RIAZANOV Anton A.

Postgraduate Student of the Building Structures Chair
Ufa State Petroleum Technological University
450062, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa,
Cosmonavtov str., 1,
tel. (987) 107-99-38
E-mail: stow-team@live.ru

ЛАТЫПОВ Валерий Марказович

доктор технических наук, профессор кафедры
строительных конструкций
Уфимский государственный нефтяной технический
университет
450062, Россия, Республика Башкортостан, г.Уфа,
ул. Космонавтов, 1,
тел. +7 (917) 456-03-54
E-mail: stexpert@mail.ru

LATYPOV Valery M.

Doctor of Engineering Science, Professor of the Building
Structures Chair
Ufa State Petroleum Technological University
450062, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa,
Cosmonavtov str., 1,
tel. (917) 456-03-54
E-mail: stexpert@mail.ru

РЯЗАНОВ Александр Николаевич

кандидат технических наук, доцент, заведующая кафедрой
строительных конструкций
Уфимский государственный нефтяной технический
университет
450062, Россия, Республика Башкортостан, г.Уфа,
ул. Космонавтов, 1,
тел. +7 (987) 091-02-01
E-mail: aryazanov@hotmail.com

RIAZANOV Aleksander N.

PhD in Engineering Science, Associate Professor, Head
of the Building Structures Chair
Ufa State Petroleum Technological University
450062, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa,
Cosmonavtov str., 1,
tel. (987) 091-02-01
E-mail: aryazanov@hotmail.com

РЯЗАНОВА Виктория Альбертовна

кандидат технических наук, доцент кафедры строительных
конструкций
Уфимский государственный нефтяной технический
университет
450062, Россия, Республика Башкортостан, г.Уфа,
ул. Космонавтов, 1,
тел. +7 (987) 091-02-03
E-mail: vryazanova@hotmail.com

RIAZANOVA Victoriia A.

PhD in Engineering Science, Associate Professor
of the Building Structures Chair
Ufa State Petroleum Technological University
450062, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa,
Cosmonavtov str., 1,
tel. (987) 091-02-03
E-mail: vryazanova@hotmail.com

Для цитирования: *Рязанов А.А., Латыпов В.М., Рязанов А.Н., Рязанова В.А.* Влияние условия обжига, состава шихты и добавок на свойства известково-глинистого цемента из отходов углеобогащения // Градостроительство и архитектура. 2018. Т.8, № 4. С. 50–55. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.04.9.

For citation: *Ryazanov A.A., Latypov V.M., Ryazanov A.N., Ryazanova V.A.* Optimization of the Composition of the Raw Material Mixture of Low-temperature Cement on the Basis of Fuel-containing Coal Preparation Waste // Urban Construction and Architecture. 2018. V. 8, 4. Pp. 50–55. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.04.9.

Уважаемые читатели!

Приглашаем Вас принять участие в Первом Международном форуме архитектурно-строительных инноваций «Города Будущего» (АСА СамГТУ), который состоится 19 – 20 сентября 2019 года.

Основные научные направления форума:

- *Умные города и проблемы региональной идентичности*
- *Новые типологии архитектурно-строительных объектов в городах будущего*
- *Стратегии развития городской среды*
- *Эффективные практики сохранения наследия и регенерации исторической среды городов*
- *Совершенствование систем водоснабжения и водоотведения по очистке природных и сточных вод*
- *Теория расчета строительных конструкций*
- *Строительные материалы для новых городов*
- *Моделирование и механика строительных конструкций*

Полную информацию можно получить по тел. (846)339-14-38, 339-14-15, E-mail: dir_asa@samgtu.ru