

4. Gorshkov V. S., Savel'ev V. G., Fedorov N. F. *Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy* [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds]. Moscow: Vysshaya shkola, 1988, 400 p (in Russian).
5. Salakhov A. M., Salakhova R. A. *Keramika vokrug nas* [Ceramics around us]. Moscow: OOO RIF «Stroymaterialy», 2008, 160 p (in Russian).
6. *Khimicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and ceramics]. Moscow: Stroyizdat, 1983, 432 p (in Russian).
7. Avgustinik A. I. *Keramika* [Ceramics]. Leningrad: Stroyizdat, 1975, 590 p (in Russian).

БРИКЕТИРОВАНИЕ ОТХОДОВ МИНЕРАЛОВАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

***С. В. Самченко, Д. Г. Алпацкий, И. Е. Алпацкая,
Московский государственный строительный университет***

Ключевые слова: глиноземистый цемент, производство минеральной ваты, теплообмен в вагранках, утилизация отходов

Key words: alumina cement, mineral wool production, heat exchange in blast cupola, waste recovery

Минераловатные изделия составляют более половины всего выпуска теплоизоляционных материалов. Они применяются для тепло- и звукоизоляции жилых зданий, промышленных сооружений, оборудования. Для плавления минерального сырья в качестве основных агрегатов используют вагранки, представляющие собой шахтные плавильные печи непрерывного действия, теплообмен в которых происходит по принципу противотока.

Производительность вагранок зависит от вида сырья, его гранулометрического состава, равномерности загрузки сырья, интенсивности дутья и расхода кокса (при работе на твердом топливе). Следует учитывать, что при значительных колебаниях всех этих параметров затрудняется или становится невозможным теплотехнический расчет теплового агрегата.

Исследования вагранки, работающей на твердом топливе, показали, что при нагреве материала с низкой теплопроводностью процесс теплообмена в целом лимитируется внутренней передачей тепла. Активизировать теплообмен можно за счет увеличения разности температур теплоносителя и поверхности слоя шихты путем увеличения объема вдуваемого в вагранку воздуха [1].

С использованием методов математического моделирования для анализа теплового агрегата установлено [2], что при определении теплообмена в верхних слоях шихты важнейшей характеристикой является объемный коэффициент теплоотдачи α , вычисляемый по формуле

$$\alpha = 30 \frac{W_0^{0,9} \cdot T^{0,3}}{d^{0,75}} \mu, \quad (1)$$

где W_0 – средняя скорость движения газов по всему сечению шахты, м/с; T – средняя температура шихты в шахте, К; d – средний диаметр кусков, м; μ – коэффициент, зависящий от порозности слоя, т. е. от равномерности распределения газов по поперечному сечению слоя.

С учетом зависимости (1) в работе [1] предложено оптимальное решение для улучшения теплообмена в верхних слоях шихты – повышение температуры за счет увеличения дутья и уменьшения количества загружаемого кокса. Между тем существует еще одна возможность – уменьшение среднего диаметра кусков сырьевых материалов. Однако уменьшать данный показатель можно до определенного уровня, поскольку загрузка сырьевых материалов с кусками размером менее 20 мм для тугоплавких пород и с кусками размером менее 40 мм для шлака и легкоплавких пород резко увеличивает аэродинамическое сопротивление, что приводит к ухудшению характеристик, влияющих на коэффициент теплоотдачи.

Для брикетирования отходов, образующихся при изготовлении минеральной ваты, предлагается использовать глиноземистые цементы российского производства. Такой выбор связан прежде всего с требованиями к качеству минераловатной продукции. ГОСТ 4640-93 «Вата минеральная» регламентирует минимальное значение модуля кислотности минеральной ваты на уровне 1,2. Значение модуля кислотности рассчитывается по формуле

$$M_k = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}, \quad (2)$$

где в числителе – суммарное содержание оксидов кремния и алюминия, а в знаменателе – суммарное содержание оксидов кальция и магния (в мас. %).

С увеличением модуля кислотности повышается долговечность минеральной ваты, так как становится больше ее химическая стойкость и, в частности, водостойкость [3]. По данным источников [4, 5], граничные значения содержания оксидов в обычных глиноземистых цементах колеблются в следующих пределах (в %): SiO_2 9–12, Fe_2O_3 1–5, Al_2O_3 40–42, CaO 39–42. Таким образом, даже при негативном для модуля кислотности минимальном содержании SiO_2 и Al_2O_3 и максимальном содержании CaO значение M_k будет составлять около 1,2.

В пользу выбора глиноземистых цементах свидетельствуют также их высокие прочностные характеристики уже в ранние сроки твердения. Так, в работе [6] сообщается о получении глиноземистого цемента прочностью 34 МПа уже через сутки твердения за счет изменения содержания оксидов SiO_2 и CaO , а также скорости охлаждения шлака.

Исследована возможность использования глиноземистых цементах марок ГЦ40 и ГЦ50 для брикетирования отходов минераловатного производства, представляющих собой обрезки матов минеральной ваты и корольки. Возврат таких отходов в печь, в связи с их малыми размерами (не более 2–3 мм), без дополнительной технологической обработки невозможен.

В ходе предыдущих исследований [7] установлено, что оптимальное соотношение по массе вяжущего компонента и отходов составляет 4:1, а минимальная эффективная температура тепловой обработки – 50 °С.

Брикеты изготавливали по следующей схеме: перемешивание и увлажнение глиноземистого цемента совместно с отходами; дозирование полученной смеси и загрузка ее в пресс-форму; прессование с усилием 14 МПа; извлечение из пресс-формы цилиндров диаметром 25 мм и длиной 100 мм и подача их в пропарочную камеру, где они находились при постоянной температуре и относительной влажности около 100% в течение часа; после тепловлажностной обработки остывание образцов в течение 30 мин и испытание их на ударную прочность по методу Шарпи.

При прессовании одним из важнейших факторов, влияющих на формирование брикетов, является влажность. По данным работы [8], можно выделить общие закономерности влияния влажности на процесс уплотнения: с повышением влажности чаще всего снижается плотность исходного порошка; с увеличением влажности возрастают интенсивность и величина осадки порошков при низком давлении прессования; в условиях низкого давления прессования из более влажных порошков получают прессовки с повышенной плотностью. Для выявления зависимости прочности от влажности брикеты изготавливали с различной влажностью, начиная с 10% (при этом образцы не рассыпались, что наблюдалось в некоторых случаях при снижении влажности) до 20% (при увеличении влажности в процессе прессования имело место водоотделение).

Результаты испытаний брикетов на ударную прочность представлены в табл. 1 и 2. Минимальные и максимальные значения ударной прочности при использовании ГЦ40 и ГЦ50 совпадают. Минимальное значение ударной прочности отмечается при влажности 10% и температуре 50 °С, а максимальное – при влажности 20% и температуре 90 °С. На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что с повышением температуры и увеличением влажности ударная прочность возрастает.

Т а б л и ц а 1

Ударная прочность брикетов с использованием ГЦ40

Влажность, %	Ударная прочность, кДж/см ² , при температуре				
	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С	90 °С
10	138	450	392	486	480
12	150	710	408	783	549
14	191	670	410	806	761
16	235	570	696	918	869
18	378	710	789	782	1139
20	490	850	967	980	1198

Ударная прочность брикетов с использованием ГЦ50

Влажность, %	Ударная прочность, кДж/см ² , при температуре				
	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С	90 °С
10	82	390	459	540	656
12	85	534	833	734	835
14	107	474	714	813	805
16	140	442	650	745	973
18	196	459	675	112	1129
20	288	616	1017	1170	1200

В программном пакете STATISTICA 6 были построены графики поверхности с квадратичной подгонкой исходных данных (рис. 1 и 2). Поверхности имеют следующие математические зависимости:

для брикетов с использованием ГЦ50

$$A = 1,8W^2 - 0,4t^2 + 1,2Wt - 99W + 64,3t - 1752; \quad (3)$$

для брикетов с использованием ГЦ40

$$A = 1,2W^2 - 0,3t^2 + 0,9Wt - 52W + 47t - 1353, \quad (4)$$

где A – ударная прочность брикетов, кДж/см²; W – влажность брикетов, %; t – температура тепловлажностной обработки, °С.

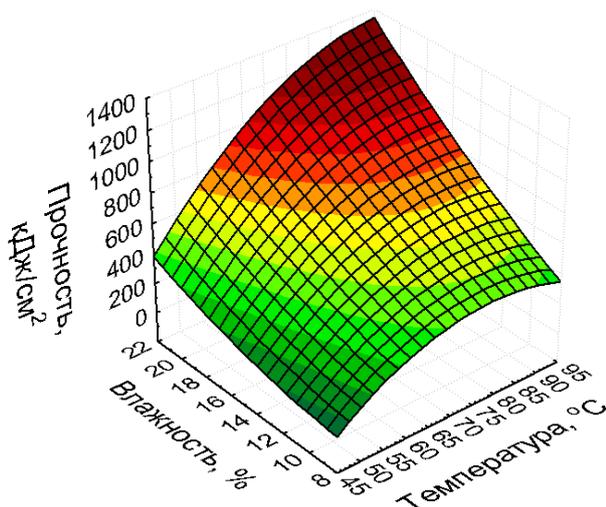


Рис. 1. Ударная прочность брикетов с использованием ГЦ40

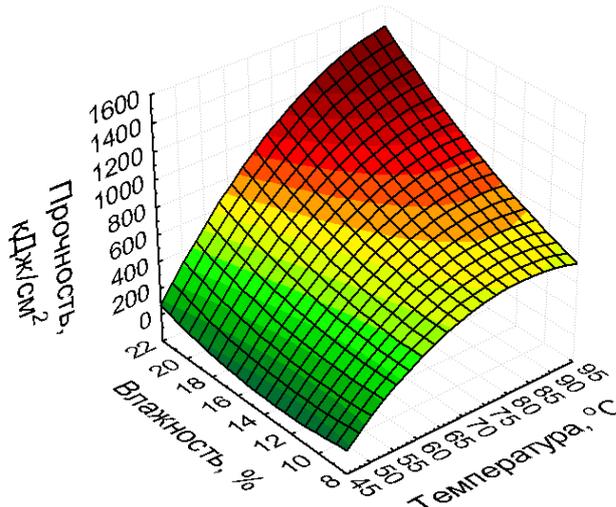


Рис. 2. Ударная прочность брикетов с использованием ГЦ50

Как видно из уравнений (3) и (4), влияние влажности брикетов на ударную прочность больше, чем влияние температуры. Таким образом, прессование отходов совместно с цементом эффективнее проводить на грани водоотделения, причем при температуре 50 и 60 °С низкомарочный цемент обеспечивает более высокую прочность. Это обусловлено параллельным протеканием процессов, направленных противоположно:

возникновение значительного количества новых фаз, приводящих к образованию более плотной кристаллизационной структуры и повышению прочности контактного слоя на границе цементного камня со стекловолокном;

увеличение пористости камня глиноземистого цемента в результате продолжающегося после уплотнения смеси водоотвода во внешнюю среду, способствующего снижению прочности контактного слоя.

Быстрее других минералов подвергается гидратации C_3A : уже после 10 мин взаимодействия с водой появляются C_2AH_8 и $Ca(OH)_2$. Расширение после суток твердения составляет 0,42% [9]. Считается, что повышение температуры выше 25 °С способствует перекристаллизации в цементном камне метастабильных гексагональных первичных кристаллов CAH_{10} , C_2AH_8 и C_4AH_{14} в устойчивый кубический кристаллогидрат C_3AH_6 [4]. Однако для

этого необходимо время: образовавшийся при 21 °С C_3AH_6 почти полностью превращается в C_3AH_6 и AH_3 через 28 сут.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что при низкой влажности в образцах присутствуют такие гидратные фазы, как $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$ (кристаллизуется в виде бесцветных тонких гексагональных пластинок, часто сферолитов), C_4AH_{13} (имеет вид гексагональных пластинок), а при высокой влажности – C_4AH_{11} [10]. Эти результаты согласуются с данными работы [11], согласно которым при 5 °С раствор, полученный из СА, быстро становится пересыщенным по C_3AH_6 , но в гораздо меньшей степени – по C_2AH_8 или AH_3 ; с увеличением температуры эта ситуация изменяется.

Таким образом, использование глиноземистого цемента для брикетирования отходов минераловатного производства даже при негативном соотношении оксидов, влияющих на модуль кислотности, не отражается на качестве расплава, а при благоприятном соотношении может способствовать его улучшению. Поскольку глиноземистый цемент не разрушается при высоких температурах, его применение благоприятно для улучшения тяги теплового агрегата. Полученные математические зависимости ударной прочности от влажности образцов и температуры обработки позволят подбирать оптимальные составы шихты для практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самченко С. В., Алпацкий Д. Г. Теплообмен в зоне нагрева вагранок минераловатного производства // *Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции им. проф. Л. П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке»*. – Т. 1. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 5.
2. Ванюшкин Н. М., Семушкин А. В. Применение методов математического моделирования для расчета шахтных печей // *Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе*. – 2012. – № 2(3). – С. 95–100.
3. Горлов Ю. П., Устенко А. А., Меркин А. П. *Технология теплоизоляционных материалов*. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.
4. Кузнецова Т. В., Талабер Й. Глиноземистый цемент. – М.: Стройиздат, 1988. – 272 с.
5. Кузнецова Т. В., Самченко С. В. *Микроскопия материалов цементного производства*. – М.: МИКХиС, 2007. – 304 с.
6. Кривобородов Ю. Р., Бойко А. А. Свойства глиноземистого цемента при различных режимах охлаждения шлака // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Т. 25, № 5(121). – С. 68–72.
7. Самченко С. В., Алпацкий Д. Г. Использование глиноземистых цементов для брикетирования отходов минераловатного производства // *Материалы Международной научно-практической конференции*. – Ростов н/Д: РГСУ, 2008. – С. 140–141.
8. Попильский Р. Я., Кондрашев Ф. В. *Прессование керамических порошков*. – М.: Металлургия, 1968. – 272 с.
9. Кривобородов Ю. Р., Бойко А. А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента // *Техника и технология силикатов*. – 2011. – Т. 18, № 4. – С. 14–16.
10. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. *Методы физико-химического анализа вяжущих веществ*. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
11. Тейлор Х. *Химия цемента* / пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

REFERENCES

1. Samchenko S. V., Alpatskiy D. G. Heat transfer in the heating zone of the mineral production furnaces. *Materialy XIV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke»*, vol. 1, Tomsk: izd-vo TPU, 2013, p. 5 (in Russian).
2. Vanyushkin N. M., Semushkin A. V. Application of mathematical modeling to calculate shaft furnaces. *Modeli, sistemy, seti v ekonomike, tekhnike, prirode i obshchestve*, 2012, no. 2(3), pp. 95–100 (in Russian).
3. Gorlov Yu. P., Ustenko A. A., Merkin A. P. *Tekhnologiya teploizolyatsionnykh materialov* [The technology of thermal insulation materials]. Moscow: Stroyizdat, 1980, 399 p (in Russian).
4. Kouznetsova T. V., Talaber Y. *Glinozemistyy tsement* [Alumina cement]. Moscow: Stroyizdat, 1988, 272 p (in Russian).
5. Kouznetsova T. V., Samchenko S. V. *Mikroskopiya materialov tsementnogo proizvodstva* [Microscopy materials in cement production]. Moscow: MIKKhIS, 2007, 304 p (in Russian).

6. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. Properties alumina cement at different modes slag cooling. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2011, vol. 25, no. 5(121), pp. 68–72 (in Russian).
7. Samchenko S. V., Alpatskiy D. G. Using alumina cements for briquetting of waste mineral wool production. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*, Rostov n/D: RGSU, 2008, pp. 140–141 (in Russian).
8. Popil'skiy R. Ya., Kondrashev F. V. Pressovanie keramicheskikh poroshkov [Compacting ceramic powders]. Moscow: Metallurgiya, 1968, 272 p (in Russian).
9. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. Effect of mineral admixtures on the hydration of alumina cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 4, pp. 14–16 (in Russian).
10. Gorshkov V. S., Timashev V. V., Savel'ev V. G. Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv [Physical-chemical analysis of binders]. Moscow: Vysshaya shkola, 1981, 335 p (in Russian).
11. Teylor Kh. *Khimiya tsementa* [Chemistry of cement]. Moscow: Mir, 1996, 560 p (in Russian).

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

В. А. Лотов, Томский политехнический университет

Ключевые слова: цемент, гидратация, твердение, объемные доли, закон постоянства объемного фазового состава, параметры оценки, структурообразование, кинетика, фазовая диаграмма

Key words: cement, hydration, concretion, volume fractions, the law of constant, volumetric phase composition, evaluation parameters, structure formation, kinetics, phase diagram

При самопроизвольном протекании процессов гидратации и твердения цемента происходит трансформация коагуляционной структуры цементного теста в высокоорганизованную кристаллизационную структуру цементного камня. Переход системы цемент–вода из начального в конечное состояние сопровождается самоорганизацией структуры на протяжении всего периода взаимодействия компонентов системы, механизм которого зависит от многих факторов. При выяснении его закономерностей необходимы новые подходы для количественной оценки образующихся структур.

В исходном состоянии система цемент–вода состоит из трех фаз – твердой, жидкой и газообразной, причем жидкая и газообразная фазы образуют свободное поровое пространство, которое непрерывно заполняется гелеобразными продуктами гидратации, образующимися при взаимодействии твердой и жидкой фаз. Фиксируя объемные доли твердой (Кт), жидкой (Кж) и газообразной (Кг) фаз системы в начальном, текущем и конечном состоянии, можно получить весьма интересную информацию о развитии и протекании процессов взаимодействия цемента с водой. Основанием для использования объемных фазовых характеристик в качестве контролирующих параметров является закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, согласно которому независимо от вида дисперсной системы или образующейся структуры, а также от вида энергетического воздействия на систему в любой момент времени сумма объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная, равная единице:

$$K_{т1} + K_{ж1} + K_{г1} = K_{т2} + K_{ж2} + K_{г2} = 1, \quad (1)$$

где $K_{т1}$, $K_{ж1}$, $K_{г1}$ – объемные доли соответственно твердой, жидкой и газообразной фаз в исходном состоянии системы цемент–вода; $K_{т2}$, $K_{ж2}$, $K_{г2}$ – объемные доли соответственно твердой, жидкой и газообразной фаз в промежуточном или конечном состоянии системы.

Метод исследования процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня с использованием объемных фазовых характеристик предполагает изготовление экспериментальных образцов с фиксированным начальным фазовым составом, последующее изменение которого можно контролировать на любой стадии развития процессов и в любой момент времени. В связи с этим одной из целей настоящего исследования является выявление преимуществ применения объемных фазовых характеристик или их сочетаний при количественной оценке перестройки структуры в процессе гидратации и твердения цемента. Был использован цемент марки 400 Д20 Топкинского завода с удельной поверхностью 283 м²/кг, полученный из клинкера следующего минералогического