

# ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА ОТ ВВОДИМОГО В СЫРЬЕВОЙ ШЛАМ НЕФТЯНОГО КОКСА

*В. К. Классен, О. В. Мирошникова, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород*

**Ключевые слова:** нефтяной кокс, цемент, клинкер, гидравлическая прочность, расход тепла  
**Keywords:** petroleum coke, cement clinker, hydraulic strength, heat consumption

## Введение

Цементная промышленность является высоко затратной энергетической отраслью. На производство одной тонны цемента по мокрому способу требуется более 6000 МДж тепла и 100 кВт·ч электроэнергии. В связи с этим использование альтернативного топлива является весьма актуальной задачей [1–7]. В качестве такого вида топлива может быть применен нефтяной кокс, обладающий значительной величиной теплоты сгорания (до 33,5 МДж/кг) и малым содержанием золы (до 0,6%), следовательно, его можно вводить в шлам без корректировки состава сырьевой смеси. Естественно, для сгорания этого топлива в подготовительных зонах печи необходим кислород, что обуславливает повышение коэффициента избытка воздуха в зоне горения топлива и, следовательно, приводит к снижению температуры факела и теплообмена в зоне спекания печи [1]. Одновременно с экономией основного технологического топлива при подаче выгорающей добавки в сырьевой шлам обеспечивают еще следующие положительные эффекты. Из-за разжижающего воздействия добавки снижается влажность шлама, что приводит к дополнительной экономии топлива. Так как горючая масса является интенсификатором помола, то при подаче кокса в мельницу повышается ее производительность и, следовательно, экономится электроэнергия на помол шлама. Кроме того, при наличии выгорающей добавки в шламе повышается пористость и размолоспособность клинкера, что также приводит к экономии электроэнергии.

Цель данной работы заключается в определении влияния введенного в сырьевой шлам нефтяного кокса на гидравлическую активность клинкера.

## Исходные материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов в работе использовались рядовой шлам ЗАО «Осколцемент» и твердый остаток вторичной переработки нефти и нефтепродуктов ОАО «Ново-Уфимского нефтеперерабатывающего завода» (ОАО «Новойл») нефтяной кокс (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Материал	Содержание, %				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	п.п.п.
Сырьевая смесь ЗАО «Осколцемент»	13,9	3,67	42,9	2,65	35,6
Нефтяной кокс ОАО «Новойл»	0,15	0,25	0,09	0,03	99,4

Методы исследования:

- химический анализ сырьевых компонентов определялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра (прибор, предназначенный для анализа элементного состава материала);
- минералогический состав определялся рентгеновским дифрактометром;
- комплексный термический анализ (КТА) проводился на установке синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter<sup>®</sup> (NETZSCH) и применялся для определения температуры выхода легколетучих составляющих, условий их выгорания и изменения массы горючей добавки (TG);
- физико-механические свойства цемента определялись в малых образцах, с размером ребра 1,41 см, приготовленных из цементного теста без песка с водоцементным отношением 0,28;
- петрографический метод анализа заключался в исследовании аншлифов клинкера в отраженном свете с помощью поляризационного микроскопа и с получением количественных и качественных характеристик клинкерных минералов.

## Допустимый ввод нефтяного кокса в шлам

При рассмотрении возможности введения нефтяного кокса в качестве выгорающей добавки в сырьевую смесь необходимо обеспечить полное сгорание горючей составляющей. Для определения температуры сгорания кокса был проведен комплексный термический анализ (рис. 1). Максимальный пик экзотермических реакций вследствие сгорания топлива приходится на 628 °С и заканчивается к 700 °С, что подтверждается кривыми DTA и DTG.

Начало же выхода горючего вещества из кокса происходит от 200 °С и наиболее интенсивно с 250 °С. Так как в печах мокрого способа производства температура газового потока приблизительно

на 750 °С выше температуры материала, то возгораемое из материала горючее вещество при 200 °С, попадая в газовую среду с температурой 950 °С, сгорит полностью. Следовательно, данный температурный интервал обеспечит полное выгорание нефтяного кокса во вращающейся печи мокрого способа производства. Кроме того, следует учитывать, что выгорание нефтяного кокса во вращающейся печи произойдет только при достаточном количестве кислорода, который необходим для окисления в холодном конце печи. Увеличение содержания кислорода ведет к уменьшению температуры факела в пламенном пространстве печи и, как следствие, к снижению теплообмена. Результаты теплотехнического расчета, представленные на рис. 2, свидетельствуют, что для обжига клинкера во вращающейся печи диаметром 5 м необходим тепловой поток от факела к материалу не менее 100 кВт/м<sup>2</sup>. Следовательно, для обеспечения требуемого теплообмена в печи можно подавать в сырьевой шлам не более 2,8% кокса, что составляет около 25% от общего расхода тепла на обжиг клинкера.

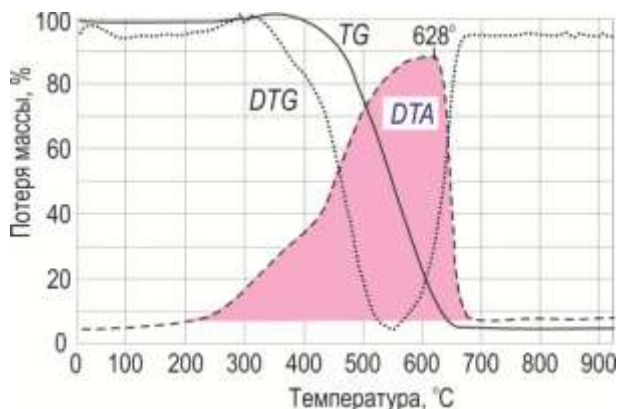


Рис. 1. Результаты комплексного термического анализа нефтяного кокса

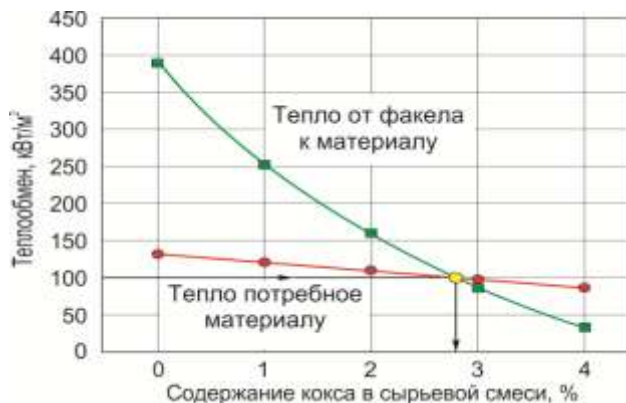


Рис. 2. Теплопередача в сырьевой смеси при различном содержании нефтяного кокса

### Синтез и гидравлическая активность клинкера

Для исследований на основе сырьевой смеси (см. табл. 1) были приготовлены четыре смеси с добавлением 0, 0,5, 1,5 и 2,8% нефтяного кокса. Клинкер обжигали при температуре 1400 °С и выдержке 40 мин. При подаче в сырьевую смесь до 2,8% кокса с зольностью около 0,6% количество минеральной составляющей в нем составит менее 0,02% и, следовательно, при этом химический состав клинкера реально не изменится. Действительно фазовый состав клинкера, представленный в табл. 2 и на рис. 3, свидетельствует, что его состав при вводе в сырьевую смесь различного количества кокса практически идентичен, наблюдается лишь незначительное уменьшение содержания C<sub>3</sub>S и C<sub>3</sub>A.

Таблица 2

Фазовый состав клинкера

Содержание горючего вещества в исходной смеси, %	Фазовый состав клинкера, %							
	Расчетный				Фактический			
	КН	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A + C <sub>4</sub> AF	КН	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A + C <sub>4</sub> AF
0	0,92	63,2	14,4	20,5	0,930	66,9	13,4	19,7
0,5					0,927	66,0	14,0	20,0
1,5	0,92	63,2	14,4	20,5	0,924	65,4	14,5	20,1
2,8					0,925	65,2	14,2	20,6

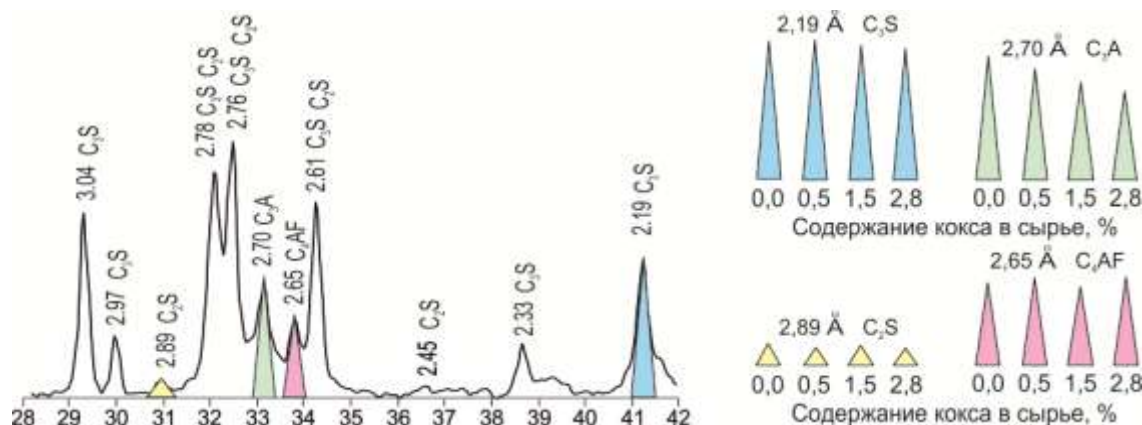


Рис. 3. Минералогический состав клинкера при различном содержании кокса в сырьевой смеси

Исходя из этого, можно предположить, что и активность клинкера также не должна измениться. Для проверки этого предположения проводились физико-механические испытания синтезированных клинкеров. Прочность образцов из цементного камня в 1, 2 и 28 сутокном возрасте твердения представлена на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость гидравлической активности клинкера от количества введенного в сырьевую смесь нефтяного кокса

Полученные результаты свидетельствуют, что во все сроки твердения при добавлении в сырьевую смесь нефтяного кокса наблюдается повышение активности клинкера. Так, через 28 сут твердения прочность цементного камня при введении в сырьевую смесь 0,5% нефтяного кокса увеличилась приблизительно на 5%, а при добавлении 1,5 и 2,8% – на 7,5 и 10,6% соответственно. Такие же зависимости проявляются и в другие сроки твердения. При содержании 0,5% кокса в суточном возрасте гидравлическая активность клинкера превосходит активность бездобавочного клинкера практически в 2 раза, а в двухсуточном возрасте – на 27%.

#### Физико-химические процессы при гидратации цемента

В связи с этим, для определения причин, влияющих на активность клинкера, были исследованы физико-химические процессы при гидратации цемента в различные сроки твердения. Для этого были выполнены рентгенофазовый, комплексный дифференциально-термический и петрографический анализы. Результаты представлены на рис. 5 и 6.

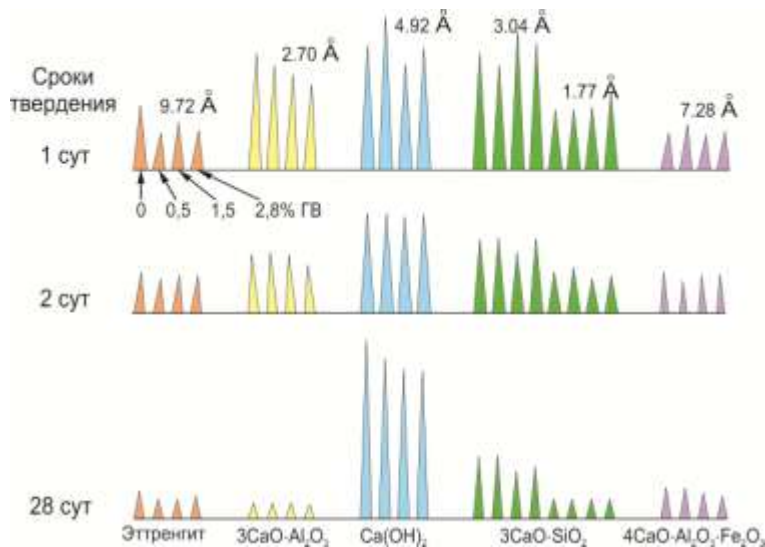


Рис. 5. Изменение фазового состава цементного камня в процессе гидратации

По данным рентгенофазового анализа можно заключить, что определенной зависимости между степенью гидратации цемента и прочностными свойствами цементного камня не проявляется. Так, например, в суточном возрасте прочность цементного камня, полученного из клинкера с введенной в сырьевую смесь выгорающей добавки, практически в 2 раза выше, чем без нее, тогда как содержание этtringита, обеспечивающего начальную прочность гидратированного цемента, значительно ниже. В 28 суточном возрасте твердения, как показано на рис. 4, прочность цементного камня с увеличением кокса в сырьевой смеси постепенно возрастает. В то же время это практически не подтверждается количественным составом исходных клинкерных и гидратных фаз. Так, например, отражения на рентгенограммах у первых двух смесей, принадлежащие основному исходному клинкерному минералу (трехвалциевому силикату), одинаковы, а у 4-ой даже выше, чем у 3-ей (рис. 5). Это свидетельствует, что степень гидратации основной фазы у 4-ой смеси не выше, чем у 3-ей, в то время как цементный камень из 4-ой смеси обладает более высокой прочностью.

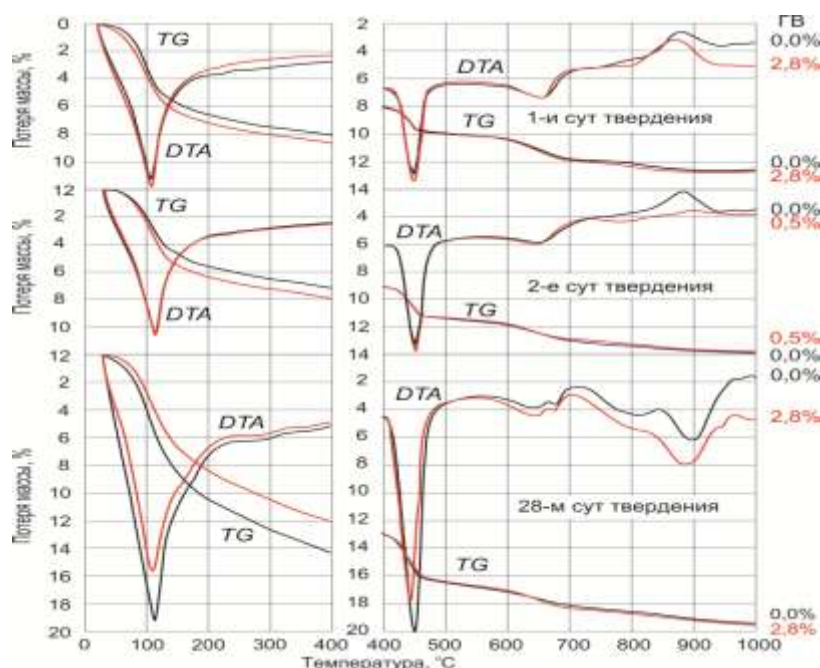


Рис. 6. Термограммы гидратированного цемента

Подобные положения подтверждаются и комплексным термическим анализом. Для наглядности на рис. 6 отдельно до 400 °С и после этой температуры представлены термограммы для наиболее отличающихся по прочности двух гидратированных образцов.

Приведенные данные дифференциально-термического анализа (*DTA*) и потери массы (*TG*) показывают, что после суточного твердения, когда при обжиге бездобавочной смеси прочность цементного камня равна 13,1 МПа и при содержании в сырьевой смеси 2,8% кокса – 28,2 МПа, кривые КТА практически идентичны. Так, по величинам *DTA* и *TG* в области 450 °С фиксируется одинаковое содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Имеются некоторые отличия кривых *TG* до 400 °С, однако здесь не проявляются определенные закономерности. Так, после суточного твердения потеря массы больше у образца, обладающего более высокой прочностью, а через 2 и 28 сут твердения, напротив, повышенную прочность имеют образцы при меньшей потере массы.

Таким образом, на основании рентгенофазового и комплексного термического анализов можно достаточно обоснованно утверждать, что различная прочность цементного камня обусловлена не степенью гидратации цемента, т. е. количеством гидратных фаз, а вероятнее всего структурой цементного камня.

### Вероятный механизм формирования цементного камня повышенной прочности

Для выяснения данного предположения целесообразно рассмотреть микроструктуру клинкера (рис. 7), которая свидетельствует, что при введении горючей составляющей наблюдаются повышенная пористость клинкера и некоторая полидисперсность клинкерных минералов. Повышение пористости оказало благоприятное влияние на размалываемость цемента, происходит снижение времени помола и, следовательно, затрат электроэнергии. Характеристика помола представлена в табл. 3.

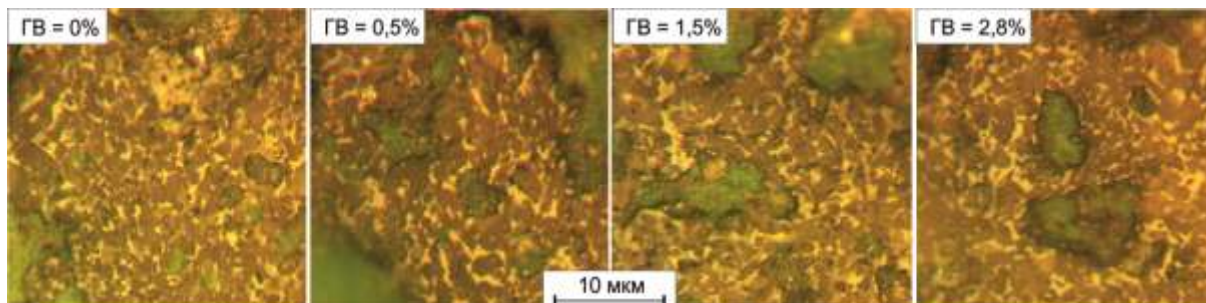


Рис. 7. Микроструктура клинкера

Эти факторы связаны с неравномерным температурным полем и различным составом газовой среды в отдельных микроучастках клинкера при его обжиге. Естественно эти особенности создают участки в клинкере с отличительными свойствами отдельных фаз.

В этом случае могут создаваться условия подобные тем, которые происходят при гидратации двухклинкерных смешанных цементов [1, 7], когда более активная часть клинкера формирует распределенные центры кристаллизации по всему твердеющему цементному камню, которые затем об-

растают гидратными фазами более медленно твердеющих минералов. Сформированная таким образом структура с последовательной гидратацией отдельных клинкерных фаз способна создать цементный камень повышенной плотности и прочности.

Т а б л и ц а 3

**Влияние содержания кокса в сырьевой смеси на размолоспособность клинкера**

Содержание горючего вещества, %	Время помола, мин	Снижение времени помола		Удельная поверхность цемента, м <sup>2</sup> /кг
		мин	%	
0	52,5	–	–	380
0,5	50,5	2	3,8	374
1,5	50,0	2,5	4,8	371
2,8	48,5	4	7,6	374

**Выводы**

1. Нефтяной кокс, вследствие высокой теплоты сгорания, может быть успешно использован для замены до 25% основного технологического топлива путем подачи его в сырьевой шлам при мокром способе производства цемента. При этом из-за низкой зольности кокса (0,6%) не требуется корректировки состава сырьевой смеси.

2. При использовании кокса вышеуказанным способом наблюдаются следующие дополнительные положительные эффекты: снижается влажность шлама и, следовательно, расход тепла на обжиг клинкера, повышаются производительность сырьевых и цементных мельниц.

3. При введении нефтяного кокса в исходную сырьевую смесь, вследствие возникновения в обжигаемом клинкере микроучастков с различной температурой и газовой средой, формируется более пористый клинкер с различными свойствами отдельных клинкерных фаз, при гидратации которых происходит повышение прочности цементного камня.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Классен В. К., Борисов И. Н., Мануйлов В. Е. Техногенные материалы в производстве цемента. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2008. – 126 с.
2. Борисов И. Н., Мануйлов В. Е. Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента при комплексном использовании техногенных материалов // АлитИнформ. Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2009. – № 6. – С. 50–58.
3. Кривобородов Ю. Р., Бурлов И. Ю., Бурлов Ю. А. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // Строительные материалы. – 2009. – № 8. – С. 44–45.
4. Мандрикова О. С., Борисов И. Н. Применение топливосодержащих отходов в производстве цемента // Цемент Информ. – 2014. – № 1. – С. 9–11.
5. Скупин Л. Использование альтернативных видов топлива // Цемент. – 2013. – № 4. – С. 130–132.
6. Шубин В. И. Применение техногенных материалов, в том числе и горючих отходов при производстве цемента // Цемент Информ. – 2014. – № 1. – С. 3–8.
7. Klassen V. K., Shuravlev P. N., Klassen A. N. Synthese des niedrigbasischen Klinkers durch Verwendung der Schlackeabfalle und Herstellung des hochwertigen Mischzements // Int. Baustofftagung. Deutschland. – 2000. – Vol. 1. – P. 196–203.

**REFERENCES**

1. Klassen V. K., Borisov I. N., Manuylov V. E. *Tehnogennyye materialy v proizvodstve cementa* [Technogenic materials in cement production]. Belgorod: BSTU, 2008, 126 p (in Russian).
2. Borisov I. N., Manuylov V. E. *Jenergo- i resursosberezhenie v proizvodstve cementa pri kompleksnom ispol'zovanii tehnogennykh materialov* [Energy and resources savings in cement production with the integrated using of waste]. *AlitInform. Cement. Beton. Suhie smesi*, 2009, no. 6, pp. 50–58 (in Russian).
3. Krivoborodov Yu. R., Burlov I. Yu., Burlov Yu. A. *Primenenie vtorichnykh resursov dlja poluchenija cementov* [The use of secondary resources to obtain cements]. *Stroitel'nye materialy*, 2009, no. 8, pp. 44–45 (in Russian).
4. Mandrikova O. S., Borisov I. S. *Primenenie toplivosoderzhashhikh otkhodov v proizvodstve cementa* [The use of fuel-containing waste in the cement production]. *Cement Inform*, 2014, no. 1, pp. 9–11 (in Russian).
5. Skupin L. *Ispol'zovanie al'ternativnykh vidov topliva* [Using the alternative fuels]. *Cement*, 2013, no. 4, pp. 130–132 (in Russian).
6. Shubin V. I. *Primenenie tekhnogennykh materialov, v tom chisle i gorjuchikh otkhodov pri proizvodstve cementa* [Application of technogenic materials, including combustible wastes in the production of cement]. *Cement Inform*, 2014, no. 1, pp. 3–8 (in Russian).
7. Klassen V. K., Shuravlev P. N., Klassen A. N. *Synthese des niedrigbasischen eKlinkers durch Verwendung der Schlackeabfalle und Herstellung des hochwertigen Mischzements*. *Int. Baustofftagung. Deutschland 2000*, vol. 1, pp. 196–203.