

УДК 691.542

DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-5-118-126

*А.А. КРУТИЛИН¹, Т.В. КРАПЧЕТОВА²,
Н.А. ИНЬКОВА¹, О.К. ПАХОМОВА¹,*

¹Себряковский филиал

Волгоградского государственного технического университета,

²АО «Себряковцемент»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕРРИТНО-КАЛЬЦИЕВОГО ШЛАКА В КАЧЕСТВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Проведены исследования с целью определения возможности использования в цементной промышленности ферритно-кальциевого шлака.

Методами химических анализов была выявлена нестабильность состава ферритно-кальциевых шлаков.

Обжиги опытных и контрольных сырьевых смесей проходили при близких температурах без ухудшения процесса клинкерообразования сырьевых смесей, содержащих ферритно-кальциевый шлак.

Оценку качества клинкеров проводили в цементах, полученных помолом с вводом 4 % гипса до удельной поверхности 300 см²/г.

Исследования позволили сделать вывод о принципиальной возможности использования ферритно-кальциевого шлака, полученного при комплексной переработке пиритного сырья, в качестве корректирующего компонента сырьевой смеси при расходе его в 1,3–1,5 раза больше, чем пиритных огарков.

Ключевые слова: цемент; шлак; характеристика исходных материалов; ферритно-кальциевый шлак; пиритовое сырье.

Для цитирования: Крутилин А.А., Крапчетова Т.В., Инькова Н.А., Пахомова О.К. Использование ферритно-кальциевого шлака в качестве железосодержащего компонента при производстве портландцементного клинкера // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2021. Т. 23. № 5. С. 118–126.

DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-5-118-126

*A.A. KRUTILIN¹, T.V. KRAPCHETOVA²,
N.A. INKOVA¹, O.K. PAKHOMOVA¹,*

¹Sebryakovsk Branch of Volgograd State Technical University,

²AO "SEBRYAKOVTSEMENT"

CALCIUM-FERRITIC SLAG AS IRON-BASED COMPONENT IN CEMENT CLINKER PRODUCTION

The paper studies the possibility of using calcium-ferritic slag in the cement production. The chemical analysis shows the instability of the calcium-ferritic slag composition. Experimental and test raw mixtures are fired at similar temperatures without deterioration of the clinker formation process of raw mixtures containing calcium-ferritic slag. The quality evaluation of clinkers is performed for cements obtained by grinding with the addition of 4 % calcium sulfate up to a specific surface of 300 cm²/g. This paper shows the possibility of using the calcium-ferritic slag

obtained during the complex processing of pyrite as a correcting component of the raw mixture at its consumption 1.3–1.5 times higher than pyrite cinders.

Keywords: cement; slag; raw material; calcium-ferritic slag; pyrite cinder.

For citation: Krutinin A.A., Krapchetova T.V., Inkova N.A., Pakhomova O.K. Ispol'zovanie ferritno-kal'tsievogo shlaка v kachestve zhelezosoderzhashchego komponenta pri proizvodstve portlandtsementnogo klinkera [Calcium-ferritic slag as iron-based component in cement clinker production]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2021. V. 23. No. 5. Pp. 118–126.

DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-5-118-126

Ресурсы пиритных огарков для цементной промышленности на предприятиях, производящих серную кислоту, значительно уменьшатся за счет перевода ряда химических предприятий на производство серной кислоты из природной серы вместо серного колчедана, а также в связи с намечаемым складированием части пиритных огарков для последующей их комплексной переработки.

Институтом НИИцемент проведены исследования с целью определения возможности использования в цементной промышленности ферритно-кальциевого шлака, намечаемого к получению при переработке пиритных концентратов и огарков методом плавки в жидкой ванне. Исследования проводились на четырех пробах шлаков, полученных при опытных и полупромышленных плавках. Методами химических анализов (табл. 1) была выявлена нестабильность состава ферритно-кальциевых шлаков и показано присутствие железа в закисной форме. Известно, что наличие в составе сырьевой смеси оксида железа (II) положительно сказывается на процессе клинкерообразования [1–6], поэтому можно было предположить, что возможно использование ферритно-кальциевых шлаков в цементной промышленности в качестве корректирующего компонента [7].

Таблица 1

Химический состав ферритно-кальциевых шлаков

Номер пробы	Содержание оксидов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	FeS ₂	CaO	MoO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	9,80	2,00	5,38	58,91	–	19,84	2,32	0,48	Нет	0,05
2	17,40	5,64	4,10	39,80	–	19,07	12,40	0,27	0,80	0,43
3	18,60	3,70	4,14	49,85	2,70	13,08	4,78	2,77	–	–
4	32,60	5,52	11,65	39,87	–	3,35	2,18	2,75	0,30	0,70

Согласно данным петрографического анализа, ферритно-кальциевые шлаки представляют собой целиком закристаллизованный материал, представленный крупными и среднезернистыми однородными кристаллами. Кристаллическими фазами являются железосодержащие минералы типа магнитита, вюститита, магнезиоферрита, корольки металла и силикатная фаза. Доля железосодержащей фазы составляет 45–50 %, такое же количество и силикатной фазы, которая представлена в основном пироксеном диопсидового состава CaMgSi₂O₆. Пироксен кристаллизуется в промежутках между кристаллами железосодержащей

фазы. Кристаллы диопсида вытянутые, планковидные, реже призматические, почти ромбовидные.

В пробе 2 обнаружено небольшое (2–3 %) количество периклаза, который представлен крупными скоплениями прозрачных, бесцветных зерен, в пробе 3 присутствуют также сульфиды (2–4 %), которые, как правило, содержат вросстки вюститита и имеют тесное срастание с магнетитом. В пробе 4 ферритно-кальциевый шлак, в отличие от других, закристаллизован крупно и неоднородно. Кристаллическими фазами являются оливин (55–60 %), мелилит (25–30 %), сульфиды и магнетит (7–10 %). Оливин наблюдается в виде крупных, до нескольких миллиметров, ромбовидных, угловатых пластинчатых или сильно вытянутых прозрачных, слегка окрашенных в зеленый цвет кристаллов. Судя по показателю преломления ($> 1,780$) – это фаялит Fe_2SiO_4 с небольшой примесью магнезия. Мелилиты являются второй по количеству фазой, по показателю преломления близкой к окерманиту $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Сульфиды представлены FeS , FeS_2 . Магнетит Fe_3O_4 присутствует в основном в виде прямоугольных или кубических кристаллов.

Рентгенографический анализ образцов ферритно-кальциевых шлаков показал, что их фазовый состав различен главным образом в отношении силикатной части. Основной железистой фазой во всех случаях является вюстит (отражения 2,15 и 1,51А), кроме него (в пробах 2 и 3) присутствуют оксид железа (III) в виде маггемита, гематита (отражения 2,53; 16А), в пробе 3 имеется также магнетит [8–10].

Силикатная часть данных шлаков также неоднородна: в пробе 1 присутствует диопсид, в пробах 2 и 3 – монтичеллит, в пробе 4 – фаялит и форстерит. Таким образом, фазовый состав ферритно-кальциевых шлаков в существенной степени определяется технологией их получения и может влиять на процесс клинкерообразования.

В связи с тем, что данные шлаки используются в качестве сырьевого компонента при получении портландцементного клинкера, было интересно оценить изменение их свойств в процессе нагрева. Дифференциально-термический анализ выявил наличие экзотермических эффектов при температуре 450–490 и 645 °С, которые обусловлены ступенчатым окислением FeO до Fe_2O_3 , что подтверждается возрастанием массы образца. В интервале температур 1220–1240 °С происходит частичная диссоциация Fe_2O_3 на FeO и O_2 .

В качестве основных материалов для приготовления сырьевых смесей были использованы известняк и глина Подольского экспериментального цементного завода [8]. В зависимости от содержания железа в ферритно-кальциевом шлаке его количество в сырьевых смесях по сравнению с пиритными огарками увеличивалось в 1,3–1,5 раза. Для исследования проб 1 и 2 ферритно-кальциевого шлака сырьевые смеси готовили по сухому способу в лабораторной шаровой мельнице по заданным величинам КН и n (табл. 2).

Обжиг сырьевых смесей проводился в горне с подъемом температуры 400 °С в час. Выдержка при максимальной температуре (1450 °С) проводилась в течение 1 ч, далее производился контроль по содержанию $\text{СаО}_{\text{св}}$, выгрузка и резко воздушное охлаждение. Химический анализ полученных клинкеров показал, что их фактический состав соответствует расчетному.

Таблица 2

Химическая характеристика лабораторных сырьевых смесей

Номера смесей	Корректирующая добавка к сырьевой смеси*	Содержание окислов, %					ппп, %	Модули		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO		КН	n	p
О – 1	Пиритные огарки	14,80	2,80	3,70	43,50	0,80	34,65	0,91	2,27	0,75
Ф – 1	Ферритно-кальцевый шлак (проба 1)	14,64	2,97	3,57	43,60	0,85	33,78	0,91	2,24	0,83
О – 2	Пиритные огарки	14,12	3,34	3,53	42,54	0,89	34,70	0,90	2,06	0,95
Ф – 2	Ферритно-кальцевый шлак (проба 2)	14,10	3,83	3,03	42,79	1,22	34,09	0,90	2,05	1,28

* В качестве контрольных были приняты смеси с пиритными огарками.

Рентгенографический анализ показал, что характеристики клинкеров весьма близки, их рентгенограммы содержат все отражения, характерные для клинкерных минералов. Отличие состоит в том, что на рентгенограммах клинкеров, обожжённых из сырьевых смесей с ферритно-кальцевым шлаком, иногда имеется отражение 2,40 Å высокой интенсивности, являющееся самым сильным отражением CaO. Наличие CaO подтверждается также присутствием отражения 1,693 Å. Наличие CaO обусловлено частичным распадом C₃S, что фиксируется и петрографическим анализом: образованием каймы вокруг кристаллов алита и появлением вторичного белита. Петрографический анализ не выявил различий в кристаллизации опытных и контрольных клинкеров [11–15].

Активность клинкеров, полученных из сырьевых смесей с огарками и ферритно-кальцевыми шлаками (вместо огарков), практически одинакова как в начальные, так и в более поздние сроки твердения (табл. 3 и рис. 1, 2).

Таблица 3

Результаты физико-механических испытаний лабораторных клинкеров

Номера клинкеров	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		В/Ц	Расплав конуса, мм	Предел прочности, МПа					
		Начало	Конец			при изгибе			при сжатии		
						через сут					
						3	28	90	3	28	90
О – 1	25,7	3-20	4-50	0,37	113	5,5	7,4	7,5	33,2	66,8	74,8
Ф – 1	25,65	3-15	5-30	0,36	114	4,3	5,5	7,2	27,9	57,2	80,0
О – 2	27,5	2-40	4-30	0,35	114	5,3	8,4	8,4	27,8	62,5	71,2
Ф – 2	27,75	2-20	3-40	0,35	113	5,7	8,4	8,2	37,0	67,6	74,3

Были проведены также обжиги сырьевых смесей в девятиметровой вращающейся печи опытного завода института НИИЦемент (табл. 4). Обжиги опытных и контрольных сырьевых смесей проходили при близких температурах без ухудшения процесса клинкерообразования сырьевых смесей, содержащих ферритно-кальцевый шлак.

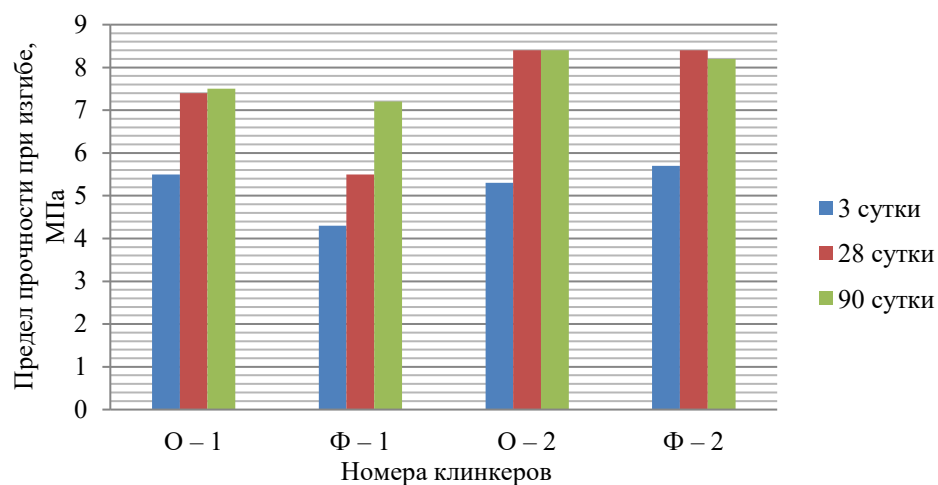


Рис. 1. Результаты физико-механических испытаний лабораторных клинкеров по пределу прочности на изгиб

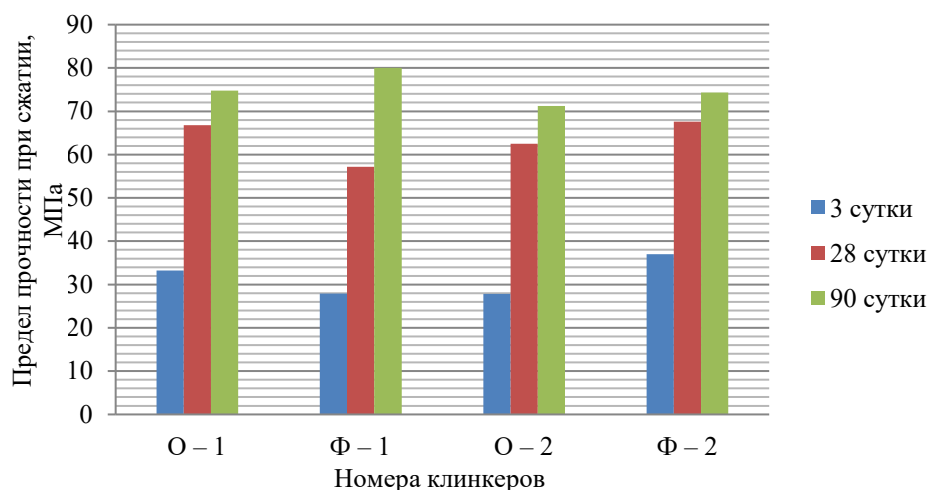


Рис. 2. Результаты физико-механических испытаний лабораторных клинкеров по пределу прочности на сжатие

Таблица 4

Химическая характеристика полупромышленных сырьевых смесей

Номера смесей	Корректирующая добавка сырьевых смесей	Содержание окислов, %					ппп, %	Модули		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO		КН	<i>n</i>	<i>p</i>
О – 3	Пиритные огарки	13,98	2,77	3,64	43,17	0,87	34,72	0,95	2,11	0,82
Ф – 3	Ферритно-кальцевый шлак (проба 3)	14,14	2,80	4,00	43,33	0,88	33,68	0,94	2,18	0,70
О – 4	Пиритные огарки	14,20	2,78	3,41	43,26	1,09	34,91	0,94	2,29	0,80
Ф – 4	Ферритно-кальцевый шлак (проба 4)	14,14	2,99	3,50	42,84	1,20	34,39	0,93	2,18	0,85

Оценку качества клинкеров проводили в цементах, полученных помолом с вводом 4 % гипса до удельной поверхности 300 см²/г. Результаты физико-механических испытаний по ГОСТ 310.1–310.3–76 и 310.4–81 показали также (табл. 5 и рис. 3, 4), что опытные и контрольные клинкеры близки по активности.

Таблица 5

**Результаты физико-механических испытаний
полупромышленных клинкеров**

Номера клинкеров	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		В/Ц	Расплав конуса, мм	Предел прочности, МПа					
						при изгибе			при сжатии		
		Начало	Конец			через сут					
						3	28	90	3	28	90
О – 3	22,00	1-30	4-50	0,36	113	5,6	7,2	8,1	34,4	62,4	74,8
Ф – 3	21,60	3-00	5-10	0,36	113	5,4	7,6	7,5	33,1	62,4	62,0
О – 4	25,00	1-45	3-50	0,38	114	5,5	7,4	7,7	36,8	66,0	73,8
Ф – 4	25,40	2-00	4-15	0,39	113	5,9	7,8	8,9	36,8	63,6	71,7

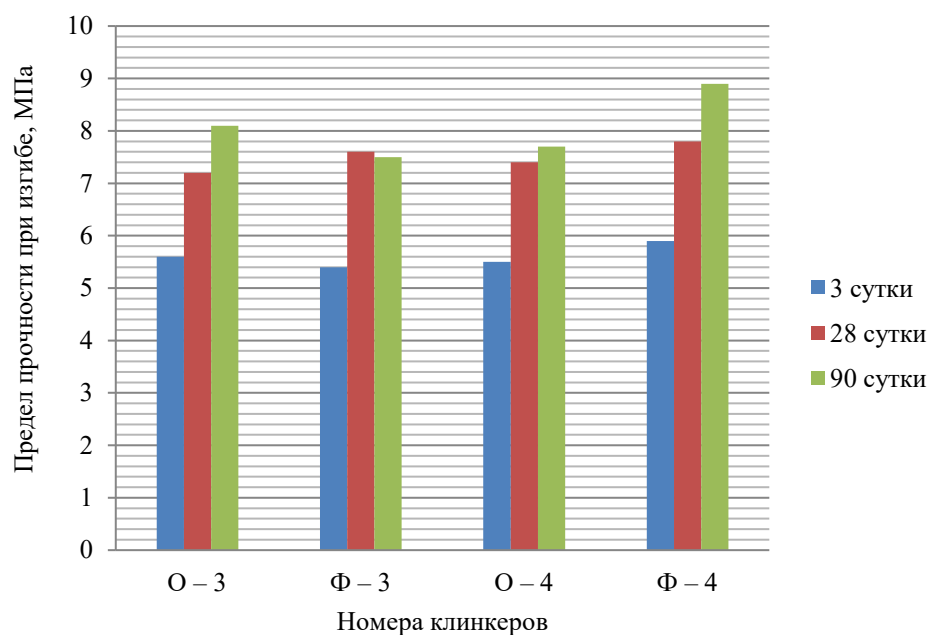


Рис. 3. Результаты физико-механических испытаний полупромышленных клинкеров по пределу прочности при изгибе

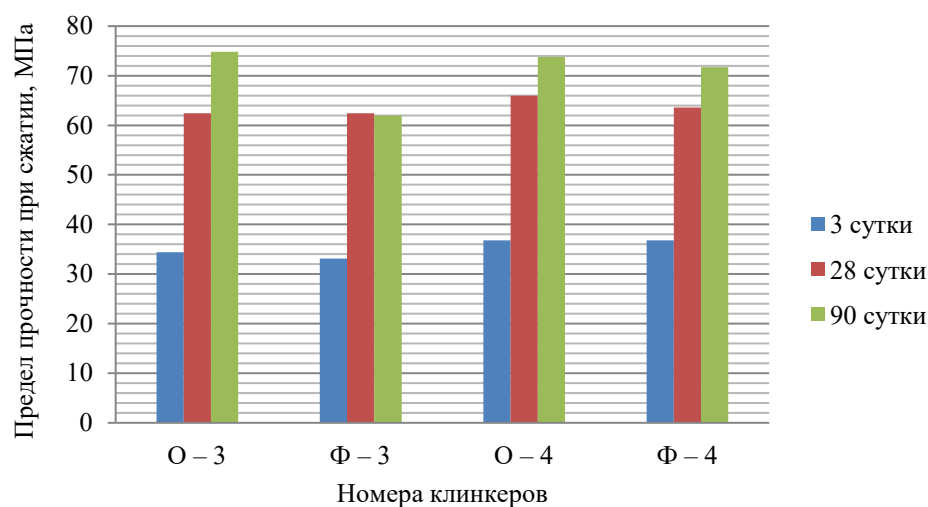


Рис. 4. Результаты физико-механических испытаний полупромышленных клинкеров по пределу прочности при сжатии

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать вывод о принципиальной возможности использования ферритно-кальциевого шлака, полученного при комплексной переработке пиритного сырья, в качестве корректирующего компонента сырьевой смеси при расходе его в 1,3–1,5 раза больше, чем пиритных огарков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Боцман А.Н., Ищенко А.В., Захаров С.А., Челядник М.С. Использование промышленных отходов в производстве вяжущих веществ // Междисциплинарные подходы в материаловедении и технологии. Теория и практика : сборник трудов Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии материалов. Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2015. С. 45–48.
2. Гайдуков В.В., Яковлев Ю.Р., Алиевский В.М., Кадушиников Р.М. Автоматизация петрографического анализа клинкера // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 2. С. 152–158.
3. Горбатова Е.А., Ожогина Е.Г., Лебедев А.Н., Емельяненко Е.А., Харченко А.С., Селиванов В.Н. Целесообразность комплексирования минералого-аналитических методов изучения металлургических шлаков // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т. 15. № 4. С. 31–39.
4. Классен В.К., Михин А.С. Анализ изменения активности клинкера на ОАО «Себряковцемент» // Фундаментальные исследования. 2006. № 2. С. 63.
5. Матюхина О.Н., Косинов Е.А. Методы рентгенографического анализа / Федеральное агентство по образованию, Российский химико-технологический ун-т им. Д. И. Менделеева. Москва, 2010.
6. Савченко О.А., Симонов А.Б., Симонова И.Э. Применение методов анализа рядов динамики в стратегическом управлении предприятием (на примере ОАО «Себряковцемент») // Инновации, качество и сервис в технике и технологиях : сборник научных трудов 4-й Международной научно-практической конференции. В 3 томах / отв. ред. А.А. Горюхов, 2014. С. 275–278.
7. Селиванов Е.Н., Кукоев В.А., Клушин С.Д., Парецкий В.М. Состав продуктов плавки никелевых штейнов на фанштейн и ферритно-кальциевый шлак // Цветные металлы. 1994. № 11. С. 29–32.

8. Фурс С.А. Материально-техническая база цементной промышленности: состояние и методы оценки эффективности использования // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2003. № 4. С. 63–69.
9. Kim Y., Lee K.M., Bang J.W., Kwon S.J. Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount // Materials Science and Engineering. 2015.
10. Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries. Sevilla : European Commission, 2009.
11. Baroghel-Bouny V., Kinomura K., Thiery M., Moscardelli S. Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Composites. 2011.
12. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., et al. Mechanisms of cement hydration // Cement and Concrete Research. 2011.
13. Singh N.B., Shivani C., Rai Sarita. Chemistry of portland cement // Journal of the Indian Chemical Society. 2003.
14. Taylor H.F.W. Cement Chemistry. 2nd Edition. Thomas Telford, 1997.
15. Hanehara S., Yamada K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology // Cement and Concrete Research. 1999.

REFERENCES

1. Botsman A.N., Ishchenko A.V., Zakharov S.A., Chelyadnik M.S. Ispol'zovanie promyshlennykh otkhodov v proizvodstve vyazhushchikh veshchestv [Industrial waste in the production of binders]. In: Mezhdistsiplinarnye podkhody v materialovedenii i tekhnologii: Teoriya i praktika. Sbornik trudov Vserossiiskogo soveshchaniya zaveduyushchikh kafedrami materialovedeniya i tekhnologii materialov (Coll. Papers "Interdisciplinary Approaches in Materials Science and Technology: Theory and Practice"). 2015. Pp. 45–48. (rus)
2. Gaidukov V.V., Yakovlev Yu.R., Alievskii V.M., Kadushnikov P.M. Avtomatizatsiya petrograficheskogo analiza klinkera [Automation of petrographic analysis of clinker]. Analitika i kontrol'. 2006. V. 10. No. 2. Pp. 152–158. (rus)
3. Gorbatova E.A., Ozhogina E.G., Lebedev A.N., Emel'yanenko E.A., Kharchenko A.S., Selivanov V.N. Tselesoobraznost' kompleksirovaniya mineralogo-analiticheskikh metodov izucheniya metallurgicheskikh shlakov [Feasibility of combining mineralogical and analytical methods for studying metallurgical slags]. Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova. 2017. V. 15. No. 4. Pp. 31–39. (rus)
4. Klassen V.K., Mikhin A.S. Analiz izmeneniya aktivnosti klinkera na OAO "Sebryakovtsement" [Analysis of clinker activity changes at OAO "Sebryakovtsement"]. Fundamental'nye issledovaniya. 2006. No. 2. P. 63. (rus)
5. Matyukhina O.N., Kosinov E.A. Metody rentgenograficheskogo analiza [Methods of radiographic analysis]. Moscow, 2010. (rus)
6. Savchenko O.A., Simonov A.B., Simonova I.E. Primenenie metodov analiza ryadov dinamiki v strategicheskoy upravlenii predpriyatiem (na primere oao "sebryakovtsement") [Methods of dynamics series analysis in strategic management of an enterprise (AO "Sebryakovtsement" case studies)]. In: Innovatsii, kachestvo i servis v tekhnike i tekhnologiyakh. Sbornik nauchnykh trudov 4-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii: v 3-kh tomakh (Proc. Int. Sci. Conf. 'Innovations, Quality, and Service in Engineering and Technology'). Gorokhov A.A., Ed., 2014. Pp. 275–278. (rus)
7. Selivanov E.N., Kukoev V.A., Klushin S.D., Paretskii V.M. Sostav produktov plavki nikel'nykh shteinov na fainshtein i ferritno-kal'tsievyi shlak [Composition of nickel matte smelting products into high-grade matte and calcium-ferritic slag]. Tsvetnye metally. 1994. No. 11. Pp. 29–32. (rus)
8. Furs S.A. Material'no-tekhnicheskaya baza tsementnoi promyshlennosti: sostoyanie i metody otsenki effektivnosti ispol'zovaniya [Material and technical basis of cement industry: Status and methods of efficiency assessment]. Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'. 2003. No. 4. Pp. 63–69. (rus)
9. Kim Y., Lee K.M., Bang J.W., Kwon S.J. Effect of W/C ratio on durability and porosity in cement mortar with constant cement amount. Materials Science and Engineering, 2015.
10. Cement, lime and magnesium oxide manufacturing industries. Sevilla: European Commission. 2009.

11. Baroghel-Bouny V., Kinomura K., Thiery M., Moscardelli S. Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*. 2011.
12. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., et al. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011.
13. Singh N.B., Shivani C., Rai Sarita. Chemistry of Portland cement. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2003.
14. Taylor H.F.W. Cement chemistry, 2nd edition. Thomas Telford, 1997.
15. Hanehara S., Yamada K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cement and Concrete Research*. 1999.

Сведения об авторах

Крутилин Александр Александрович, канд. техн. наук, Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, 403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21, kotyra84@bk.ru

Кранчетова Татьяна Владимировна, инженер-аналитик АО «Себряковцемент», 403342, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Индустриальная, 2, iwankra@mail.ru

Инькова Надежда Александровна, ст. преподаватель, Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, 403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21, coyote@bk.ru

Пахомова Олеся Константиновна, ст. преподаватель, Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, 403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21, pahomovaolesia@yandex.ru

Authors Details

Aleksandr A. Krutilin, PhD, A/Professor, Sebyakovsk Branch, Volgograd State Technical University, 21, Michurin Str., Mikhailovka, Volgograd region, 403343, kotyra84@bk.ru

Tatyana V. Krapchetova, Analytical Engineer, AO "Sebyakovtsement", 2, Industrialnaya, Mikhailovka, Volgograd region, 403342, iwankra@mail.ru

Nadezhda A. Inkova, Senior Lecturer, Sebyakovsk Branch, Volgograd State Technical University, 21, Michurin Str., Mikhailovka, Volgograd region, coyote@bk.ru

Olesya K. Pakhomova, Senior Lecturer, Sebyakovsk Branch, Volgograd State Technical University, 21, Michurin Str., Mikhailovka, Volgograd region, pahomovaolesia@yandex.ru