



jet.com.ua

ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКИЙ ЖУРНАЛ ПЕРЕДОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

ISSN 1729-3774



информационные технологии

інформаційні технології

information
technologies

новая экономика

нова економіка

промышленные технологии

промислові технології

industrial
applications

6/6 (78)
2015

УДК 691.542

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55118

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТХОДА ШЛАМПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Т. Д. Рыщенко

Кандидат технических наук, доцент*

К. И. Вяткин

Аспирант, ассистент*

E-mail: vyatkun@mail.ru

*Кафедра технологии строительного производства и строительных материалов Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А. Н. Бекетова ул. Революции, 12, г. Харьков, Украина, 61000

Розглядаються проблеми застосування орґано-мінеральних добавок при виробництві портландцементного клінкера з метою підвищення енергоефективності процесу виробництва, економії обмежених ресурсів при підтримці високої якості кінцевої продукції. Розроблена методика застосування газошлама як орґаномінеральної добавки в портландцементну суміш, як елемента, який забезпечує підвищення ефективності виробництва цементів

Ключові слова: газошлам, орґаномінеральна добавка, портландцементний клінкер

Рассматриваются проблемы применения орґаномінеральных добавок при производстве портландцементного клинкера с целью повышения энергоэффективности процесса производства, экономии ограниченных ресурсов при поддержании высокого качества конечной продукции. Разработана методика применения газошлама в качестве орґаномінеральной добавки в портландцементную смесь, как элемента, который обеспечивает повышение эффективности производства цементов

Ключевые слова: газошлам, орґаномінеральная добавка, портландцементный клинкер

1. Введение

Шламы газопереработки, являясь одним из основных отходов газоперерабатывающих предприятий, накапливаются на очистных сооружениях отрасли. При этом под шламонакопители отводятся новые земельные площади, что приводит к ухудшению экологической обстановки, так как шламовые амбары являются источником загрязнения почвы и воздушного бассейна. Так, на НПЗ при переработке 1 тыс. т газа образуется от 1 до 3 т газошлама.

В настоящее время газовые шламы являются перспективным топливом. Учитывая сложившийся в Украине дефицит энергоносителей, представляется целесообразным подготовленные газовые шламы и отложения использовать в качестве компонентов котельных топлив либо в качестве самостоятельного топлива.

На предприятиях газодобывающей, газоперерабатывающей и газохимической промышленности, а также на газобазах, скопилось более 7 млн. т газошламов, образовавшихся в системах оборотного водоснабжения в результате очистки сточных вод, ремонта оборудования и чистки резервуаров.

Таким образом, актуальной является проблема использования отходов газопереработки в производстве строительных материалов. С этой точки зрения представляют интерес отходы, которые образуются при очистке и разгонке природного газа при переработке

газового конденсата и нефти. Отходы представляют собой смесь органических и минеральных веществ, способных при температуре синтеза портландцемента повышать температуру клинкера за счет выгорания органической составляющей. Также, эти вещества способствуют ускорению процессов минералообразования за счет взаимодействия его компонентов с неорганической составляющей отходов.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Одной из потенциальных возможностей для снижения энергозатрат в процессе производства портландцементного клинкера является использование отходов различных отраслей народного хозяйства, в частности газошламов. Вопросы оптимизации процесса обжига и повышения его экономичности посвящены ряд исследований отечественных и зарубежных авторов. В исследованиях [1] рассмотрены технологические особенности методики сбора газошламов с учетом возможности их вторичной переработки. А. Г. Коржубаевым предложены механизмы вторичной обработки газо- и нефтешлама с учетом требований безопасности их транспортировки, складирования и последующего применения в производственном процессе [2]. Работы [3, 4] посвящены способам оптимизации производства цемента путем использования орґаномінеральных

В табл. 1 указано, что:

1. Значения в таблице относятся к основе цемента с органической добавкой, исключая сульфат кальция и технологические добавки.

2. Содержание добавок осадочного происхождения не должно превышать 10 % от массы цемента с органической добавкой.

3. Содержание глинистых частиц не должно превышать 1,2 % по массе.

4. Дополнительными компонентами могут быть активные минеральные добавки, если они не входят в состав цемента в качестве основных компонентов, добавки-наполнители и добавки, ускоряющие твердение или повышающие прочность цемента.

5. Цемент с органической добавкой должен содержать, помимо клинкера, не менее двух основных компонентов.

6. Содержание дополнительных компонентов не должно превышать 5 % от массы цемента с органической добавкой.

7. Содержание известняка, а также суммарное содержание пуццоланы и золы-уноса ограничивается 20 %.

По прочности в раннем возрасте (после двух или семи суток твердения) цементы с органической добавкой марок 400 и 500 подразделяют на два вида: цемент с обычной ранней прочностью и цемент с высокой ранней прочностью (быстротвердеющий) [4]. При производстве цемента с органической добавкой используют [5]:

– портландцементный клинкер с органической добавкой, химический состав которого отвечает технологическому регламенту. Массовая доля оксида магния (MgO) в клинкере не должна превышать 5 масс. %;

– гипсовый и гипсоангидритовый камень по ДСТУ Б В.2.7-104-2000. Допускается использование фосфогипса, фторогипса, борогипса и других материалов, содержащих сульфат кальция, по соответствующей нормативной документации;

– гранулированные доменные шлаки по ДСТУ Б В.2.7-261:2011, пуццолановые добавки осадочного и

вулканического происхождения, а также промышленные пуццоланы – по ДСТУ Б В.2.7-128:2006 или другой нормативной документации. Зола-уноса в табл. 1 классифицирована как отдельный вид:

– известняк, химический состав которого отвечает требованиям ДСТУ Б В.2.7-109:2001 к карбонатным породам;

– добавки-наполнители по ДСТУ Б В.2.7-128:2006;

– добавки, регулирующие основные свойства цемента, и технологические добавки по соответствующей нормативной документации.

Для решения вопроса об использовании в составе цемента с органической добавкой других материалов необходимо провести исследования цементов с новой добавкой, бетонов и растворов на их основе и разработать соответствующий нормативный документ. Разрешение на применение новых добавок дает базовая организация по нормированию и стандартизации в области цементного производства при наличии документа об их экологической безопасности и положительного заключения базовой организации по стандартизации бетонов и растворов.

Состав цементов с органической добавкой и массовая доля в них компонентов должны соответствовать указанным в табл. 1.

Допускается введение в цемент с органической добавкой при его помоле специальных пластифицирующих и гидрофобизирующих поверхностно-активных добавок в количестве не более 0,3 % массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки.

При производстве цемента с органической добавкой и для интенсификации процесса помола допускается введение технологических добавок, не ухудшающих качество цемента с органической добавкой, в количестве не более 1 %, в том числе органических не более 0,15 % массы цемента. Эффективность применения технологических добавок, а также отсутствие отрицательного влияния их на свойства бетона, должны быть подтверждены результатами испытаний цемента с органической добавкой и бетона [6].

Таблица 1

Типы и состав цементов с органической добавкой

Тип цемента	Наименование	Обозначение	В процентах (по массе) ^{1/}					Доп. компоненты ^{4/}
			Основные компоненты					
			Клинкер	Доменный гранулированный шлак, Ш	Пуццолановые материалы ^{2/} , П	Зола-унос, З	Известняк ^{3/} , И	
I	Портландцемент	ПЦД I	95-100	-	-	-	-	0-5
	с добавками	-	-	-	-	-	-	-
II	шлака	ПЦД II/A-III ПЦД II/B-III	80-94 65-79	6-20 21-35	-	-	-	0-5 0-5
	пуццоланы	ПЦД II/A-П	80-94	-	6-20	-	-	0-5
	золы-уноса	ПЦД II/A-З	80-94	-	-	6-20	-	0-5
	известняка	ПЦД II/A-И	80-94	-	-	-	6-20	0-5
	композиционный ^{5/}	ПЦД II/A-К	80-94	Суммарно 6-20 ^{6/}			-	0-5
		ПЦД II/B-К	65-79	Суммарно 21-35 ^{6/7/}			-	0-5
III	Шлако-портландцемент	ШПЦД III/A	35-64	36-65	-	-	-	0-5
		ШПЦД III/B	20-34	66-80	-	-	-	0-5
		ШПЦД III/B	5-19	81-95	-	-	-	0-5
IV	Пуццолановый цемент	ПЦД IV/A	65-79	-	21-35		-	0-5
		ПЦД IV/B	45-64	-	36-55		-	0-5
V	Композиционный цемент ^{5/}	КЦД V/A	40-64	18-40	10-20		-	0-5
		КЦД V/B	20-39	41-60	20-40		-	0-5

Стандартная прочность цемента с органоминеральной добавкой (прочность при сжатии в возрасте 28 суток), а также ранняя прочность (в возрасте двух или семи суток) должны удовлетворять требованиям табл. 2.

Таблица 2

Марка цемента	Требования к прочности цементов		
	Прочность при сжатии в Н/мм ² , не менее		
	2 суток	7 суток	28 суток
300	–	15,0	30,0
400	–	20,0	40,0
400P	15,0	–	40,0
500	15,0	–	50,0
500P	20,0	–	50,0
550	20,0	–	55,0
650	25,0	–	60,0

Изготовитель должен равномерно по мере отгрузки определять активность при пропаривании (по ДСТУ EN 196–3:2007) не менее 20 % партий цемента с органоминеральной добавкой, отгруженных за квартал.

Цемент с органоминеральной добавкой должен показывать равномерность изменения объема при испытании образцов кипячением в воде, а при содержании MgO в клинкере более 5 масс. % – в автоклаве (ДСТУ EN 196–3:2007) [7].

При испытании равномерности изменения объема цементов с органоминеральной добавкой по ДСТУ EN 196–3:2007 расширение должно быть для всех типов и марок цемента с органоминеральной добавкой не более 10 мм [5].

Начало схватывания всех типов цемента с органоминеральной добавкой марок 300, 400 и 500 должно наступать не ранее 60 мин, марок 550 и 600 – не ранее 45 мин, а конец – не позднее 10 ч от начала затвердения.

Изготовитель должен испытывать цемент с органоминеральной добавкой на наличие признаков ложного схватывания равномерно по мере отгрузки, но не менее чем 20 % отгруженных партий.

Тонкость помола цемента с органоминеральной добавкой должна быть такой, чтобы при просеивании его сквозь сито № 008 по ДСТУ Б В.2.7–188:2009 проходило не менее 85 % массы просеиваемой пробы.

Подвижность цементно-песчаного раствора состава 1:3 из пластифицированных цементов всех видов должна быть такой, чтобы при водоцементном отношении 0,4 распылв стандартного копуса был не менее 135 мм [8].

Гидрофобный цемент с органоминеральной добавкой не должен впитывать в себя воду в течение 5 мин от момента нанесения капли воды на поверхность слоя цемента.

Потери при прокаливании портландцемента с органоминеральной добавкой (тип I) и шлакопортландцемента (тип III) не должны превышать 5 % по массе.

Нерастворимый остаток портландцемента с органоминеральной добавкой (тип I) и шлакопортландцемента (тип III) не должен превышать 5 % по массе.

Массовая доля ангидрида серной кислоты (SO₃) в цементе с органоминеральной добавкой должна соответствовать величинам, приведенным в табл. 3 [9].

Таблица 3

Массовая доля SO ₃ в цементе		
Тип цемента	Марка цемента	Содержание SO ₃ , масс. %, не более
I, II, IV, V	300, 400, 400P, 500	3,5
I, II, IV, V	500P, 550, 600	4,0
III	Все марки	4,0

Содержание щелочных оксидов (Na₂O и K₂O) в пересчете на Na₂O (Na₂O+0,658K₂O) в цементах с органоминеральной добавкой, предназначенных для изготовления массивных бетонных и железобетонных сооружений с использованием реакционноспособного заполнителя, устанавливается по согласованию с потребителем. Определение физико-механических свойств цементов с органоминеральной добавкой производят по ДСТУ EN 196–(1-4):2007. Описание технологической схемы производства представляет основные процессы получения промышленных партий портландцемента с органоминеральной добавкой марки «400» в промышленных условиях с использованием имеющегося оборудования рис. 1 [1].

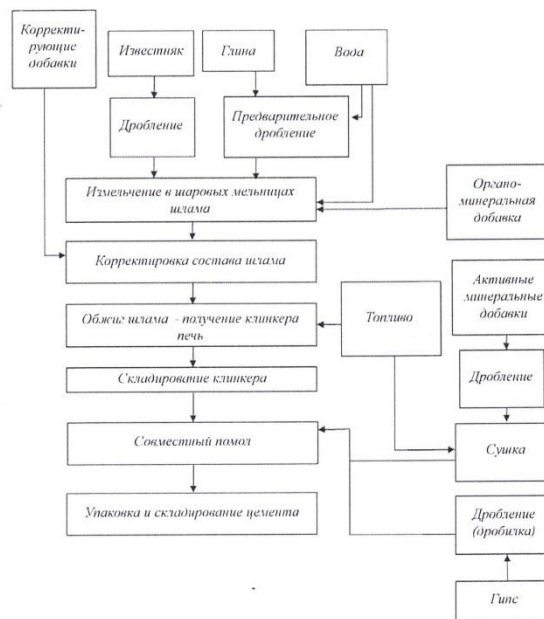


Рис. 1. Технологическая схема производства

Сырьем для получения цемента являются мергелевый известняк, третичная глина; в качестве корректирующей добавки используется железосодержащие отходы производств (пиритные огарки, железная окалина, коллоидная пыль и др.); в качестве органоминеральной добавки применяется шлак переработки газового конденсата Шебелинского ОПГКН, которые при поступлении на завод анализируются. Железосодержащий материал – в контейнерах поставщика, а нефтешлам – в цистернах поставщика поступают на завод и хранятся в складском помещении. Известняк и глина поступают на грузовом автотранспорте и пересыпаются в специальные бункеры в том же складе. Сырьевые материалы с размером кусков более 50 мм дополнительно дробят в молотковой дробилке. Сырьевая смесь для получения клинкера портландцемента с органоминеральной добавкой составляется из сухих компонентов путем весового дозирования. Дозирование производится непосредственно в сырьевую мельницу мокрого помола, куда также подается вода из расчета получения шлама с влажностью 50 % по массе. Помол ведется до получения шлама с остатком на сите № 008 не более 5 масс. % [3].

Сырьевой шлак подают на обжиг во вращающуюся печь до необходимой спеченности клинкера при температуре материала в зоне обжига 1250–1300 °С и скорости вращения печи, обеспечивающей прохождение материала через зону обжига не менее, чем за 2 часа. Охлаждение клинкера осуществляется колосниковым холодильником.

Остывший до температуры не более 50 °С клинкер портландцемента с органоминеральной добавкой через объемные питатели подается в цементную мельницу, где размалывается до тонины, соответствующей полному проходу через сито № 008. При помоле, в случае необходимости, вводят гипс и добавки.

Полученный цемент элеватором подается в бункер готового цемента и затем упаковывается весовым дозатором в полиэтиленовые мешки, вложенные в пятислойные бумажные мешки весом 35±1 кг, и маркируется. Мешки с цементом хранят в складском помещении с гарантией в течение месяца со дня его изготовления [4].

В центральной заводской лаборатории ООО НТП «Доминанта» на метрологически поверженном оборудовании проведены физико-механические испытания портландцемента промышленной партии по ДСТУ EN 196–(1-4):2007 [5]:

- нормальная плотность цементного теста, % – 29,0;
- сроки схватывания, ч – мин:
 - начало – 0–50;
 - конец – 2–20;
- предел прочности при сжатии, МПа, через 28 суток – 45,0;
- предел прочности при изгибе, МПа, через 28 суток – 6,4.

В результате проведенных физико-механических испытаний промышленной партии портландцемента с использованием отходов ШОПГКН установлено, что выпущенный цемент имеет марку «400». Внедрение разработанной энергосберегающей технологии производства портландцемента с органоминеральной добавкой позволит существенно сократить расход топлива за счет снижения температуры обжига на 100–150 °С.

Сравнительная характеристика физико-механических свойств цемента, полученного из синтезированного клинкера и цемента, полученного из клинкера нормализованного состава, представлена в табл. 4. [5].

Таблица 4

Сравнительная характеристика портландцементов

Показатель	ПЦ 1–400Р–Н, ООО НТП «Доминанта»	ПЦ 1–400Р
Температура обжига клинкера, °С	1450	1300
Тонкость помола		
– остаток на сите № 008, %	8,3	5,2
– удельная поверхность по Блейну, см ² /г	3520	4060
Сроки схватывания, ч – мин		
– начало	3–10	0–50
– конец	4–20	2–20
Прочность при сжатии, МПа		
– 2 суток	22	25
– 28 суток	42	45

Таким образом, разработанный портландцемент с органоминеральной добавкой при сниженной на 150 °С температуре обжига имеет более высокие физико-механические свойства, чем портландцемент, полученный из нормализованного клинкера. Полученный портландцемент промышленной партии может быть применен для изготовления бетонных и железобетонных монолитных конструкций, изготовления сборного железобетона.

6. Выводы

1. В результате изучения влияния газошлама на основные физико-механические свойства портландцемента было установлено, что разработанный портландцемент с органоминеральной добавкой при сниженной на 150 °С температуре обжига имеет более высокие физико-механические свойства, чем портландцемент, полученный из нормализованного клинкера. Полученный портландцемент промышленной партии может быть применен для изготовления бетонных и железобетонных монолитных конструкций, изготовления сборного железобетона.

2. Были изучены процессы минералообразования и гидратации, протекающие в портландцементной сырьевой смеси с применением органоминеральной добавки. Для производства промышленной партии портландцемента с органоминеральной добавкой в условиях производства ООО Научно-производственное предприятие «Доминанта» были разработаны Технические условия «Портландцемент с органоминеральной добавкой» и технологический регламент.

3. Проведен технико-экономический расчет применительно к параметрам работы вращающейся печи по обжигу цементного клинкера, полученного мокрым способом.

Литература

1. Леонтьев, С. А. Расчет технологических установок системы сбора и подготовки скважинной продукции [Текст] / С. А. Леонтьев, Р. М. Галикеев, О. В. Фоминых. – Тюмень, 2010. – 256 с.
2. Коржубаев, А. Г. Направления и механизмы обеспечения технологической безопасности нефтегазового комплекса России [Текст] / А. Г. Коржубаев // Бурение и нефть. – 2012. – № 4. – С. 8–10.
3. Классен, В. К. Технологія і оптимізація виробництва цементу [Текст] / В. К. Классен. – Белгород: БДТУ, 2012. – 308 с.
4. Лугинина, В. Р. Хімія і хімічна технологія неорганічних в'язучих матеріалів [Текст] / В. Р. Лугинина. – Белгород: БДТУ, 2004. – Ч. 1. – 240 с.
5. Байков, Н. М. Утилизация нефтяного и углекислого газа для повышения нефтеотдачи на месторождениях США и Канады [Текст] / Н. М. Байков // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 6. – С. 105–108.
6. Ратинов, В. Б. Цементы [Текст] / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, И. М. Рубинина // ДАН СССР. – 1962. – Т. 145, № 5.
7. Калашников, В. И. Высокоэффективные порошково-активированные бетоны различного функционального назначения с использованием супер-пластификаторов [Текст] / В. И. Калашников, Е. В. Гуляева, Д. М. Валиев, В. М. Володин, А. В. Хвастунов // Строительные материалы. – 2011. – № 11. – С. 44–47.
8. Ходжомуродов, С. Основные положения и применение ОТДВ микродур в строительстве [Текст]: матер. Респ. науч.-техн. конф. / С. Ходжомуродов // Пути развития промышленности строительных материалов республики. – Душанбе, 2003. – С. 3–7.
9. Бурлов, А. Ю. Влияние альтернативного топлива на клинкерообразование и качество клинкера [Текст] / А. Ю. Бурлов, С. В. Самченко // Материалы семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов. – СПб: Алитинформ. – 2011. – С. 30–35.
10. Brown, W. E. A new calcium phosphate fast-setting cement [Text] / W. E. Brown, L. C. Chow // Journal of Dental Research. – 2003. – P. 62.
11. Ассоциация портландцемента [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www2.cement.org>
12. Romeo, L. M. Reduction of greenhouse gas emissions by integration of cement plants, power plants, and CO2 capture systems [Text] / L. M. Romeo, D. Catalina, P. Lisbona, Y. Lara, A. Martinez // Greenhouse Gases: Science and Technology. – 2011. – Vol. 1, Issue 1. – P. 72–82. doi: 10.1002/ghg3.5
13. Oberhauser, S. CO2-Capture from cement plants applying oxyfuel concepts. [Text] / S. Oberhauser, A. Kather // Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants: 2nd International Conference on Energy Process Engineering. – Frankfurt/Main, 2011.

С
в-
з-
и-
й
гь
н-
гона
ге-
ид-
ой
ие
нт,
гу-
тет
те-
няия
гой
гой
ии
гой
од-
ра-
т с
сийри-
ечи
ым