

ла размягчения составляет 595–695 °С, термический коэффициент линейного расширения находится в интервале $(73,3-89,7) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, прочность при сжатии – 710–850 МПа, прочность при изгибе – 21–28 МПа, термостойкость – 130–140 °С, водоустойчивость – 98,4–99,1 %.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности синтеза беспигментных цветных глазурных покрытий для керамических плиток внутренней облицовки стен и стекол типа марблит черного цвета при использовании в качестве окрашивающего компонента железосодержащих осадков сточных вод. Это обеспечивает утилизацию гальванических шламов при сохранении высоких показателей свойств готовой продукции.

УДК 666.942:666.015.264

М.К. Ситько, асп.

М.И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук

kuzmenkov.bgtu@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Производство портландцемента является весьма энергоемким, доля тепловой энергии в себестоимости составляют около 65%. Из этого следует, что сокращение затрат на обжиг цементного клинкера является актуальной задачей.

Энергосбережение может осуществляться различными способами, одним из которых является интенсификация минералообразования на стадии обжига сырьевой смеси во вращающейся печи.

Известно, что за счет введения минерализаторов (хлоридов, сульфатов, фосфатов, нитратов и других солей) достигается снижение температуры образования клинкерного расплава [1] и вместе с этим многокомпонентная система переходит из твердофазового состояния в более реакционноспособное (Т-Ж).

Системные исследования по влиянию различных солей, прежде всего галогенидов, на процесс обжига цементного клинкера показали, что введение фторидов в количестве 2% позволяет снизить температуру обжига на 100–150 °С.

В 2013 году на ОАО «Красносельскстройматериалы» проведены испытания по увеличению производительности цементной вращающейся печи с использованием плавикового шпата. По результатам промышленных испытаний удалось увеличить производительность печи на 1,0–1,5 т/ч за счет введения 0,4–0,7% CaF_2 от массы клинкера [2].

Однако применение фторида кальция не перспективно в связи с ограниченностью запасов природного флюорита и их удаленности от

предприятий, что вызывает трудности и дополнительные затраты на транспортировку. Производство технического флюорита недостаточно масштабное и его стоимость высока (350–380\$/т). Поэтому поиск доступных и недорогих фторсодержащих продуктов является актуальным.

В качестве фторсодержащего минерализатора может использоваться техногенное сырье – шлам станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» [3]. Он образуется при нейтрализации кислых стоков из цехов производства фосфорной и серной кислот и фтористых солей известковым молоком. В настоящее время процесс нейтрализации проводится по мере накопления стоков из разных цехов и совместно складировается на промышленной площадке. Накопление шлама составляет порядка 100 тыс. тонн, что создает серьезную экологическую нагрузку в регионе. Влажность шлама находится в пределах 50-55%. Вещественный состав представлен фторидом, фосфатом, гидрофосфатом и сульфатом кальция, карбонатом, гидрокарбонатом кальция и магния, соединениями железа и алюминия.

Поскольку вещественный состав шлама сложен, то необходимо изучить действие основных входящих в его состав солей на обжиг клинкера.

Исследования проведены на сырьевом шламе ОАО «Красносельскстройматериалы» (таблица 1).

Таблица 1 – Состав сырьевого шлама ОАО «Красносельскстройматериалы»

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	ППП
43,08	14,54	3,16	2,92	0,97	0,71	0,37	0,20	34,11

На основе приведенного состава рассчитан вещественный состав сырьевой смеси из реактивных компонентов для исключения влияния примесей. В качестве минерализаторов использовали фторид, сульфат и фосфат кальция. Сырьевую смесь готовили из измельченных компонентов в заданных пропорциях, гомогенизировали, добавляли воду и изготавливали гранулы размером около 1 см, которые затем высушивали и обжигали в электрической муфельной печи с выдержкой при температурах 1300°C, 1400°C и 1440°C в течение 10 минут.

Эффективность действия минерализаторов оценивали по содержанию свободной извести в клинкере, которое определялось этилглицератным методом.

Из данных таблицы видно, что фторид и сульфат кальция оказывают высокое минерализующее действие на процесс клинкерообразования. Фосфат кальция трехзамещенный при дозировке 0,5% практически не влияет на процесс усвоения свободного оксида кальция, однако при повышении количества его минерализующая способность увеличивается.

Таблица 2 – Содержание свободного оксида кальция, мас.%

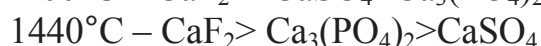
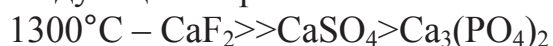
Минерализатор	Температура обжига, °С		
	1300	1400	1440
Контрольный	27,80	6,70	0,69
CaF ₂ 0,5%	11,32	2,40	0,49
CaF ₂ 1,0%	10,34	2,16	0,44
CaF ₂ 1,5%	5,17	2,10	0,31
CaSO ₄ 0,5%	22,88	3,60	0,67
CaSO ₄ 1,0%	22,53	3,32	0,53
CaSO ₄ 1,5%	21,97	3,04	0,48
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 0,5%	26,62	6,48	0,64
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 1,0%	25,56	4,85	0,51
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 1,5%	23,82	3,84	0,44

Наибольшей эффективностью обладает фторид кальция. Это связано с образованием в системе легкоплавких эвтектик, что обеспечивает появление большого количества расплава, который способствует более полному усвоению оксида кальция и ускоряет реакции минералообразования.

Минерализующее действие сульфата кальция зависит от температуры обжига. При температуре выше 1400°С эффективность резко снижается. Это связано с разложением CaSO₄ при повышении температуры.

Поскольку трехзамещенный фосфат кальция является более термостабильным соединением, с увеличением температуры обжига его минерализующая эффективность увеличивается.

Так, при различных температурах обжига минерализаторы можно расположить в следующем образом:



Предположительно действие минерализаторов заключается в следующем:

- диссоциация углекислого кальция наступает значительно раньше, что в свою очередь ускоряет процесс минералообразования;
- появление жидкой фазы фиксируется при более низкой температуре, что увеличивает скорость реакций образования клинкерных минералов;
- фтор, вследствие близости ионных радиусов замещает кислород в цепочке –Si–O–Si–, что приводит к деполимеризации длинных цепей; это в свою очередь снижает вязкость клинкерного расплава и облегчает кристаллизацию клинкерных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В.Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д.Макашев.- М.: Издательство литературы по строительству, 1964.

2 Черкасов А.В. Использование плавикового шпата для увеличения цементной вращающейся печи/ А.В. Черкасов, С.А. Перескок.- Цемент и его применение.2014. - №7. – С. 24–25.

3 Сырьевая смесь для получения цементного клинкера: авт. свид. 697426 СССР, С04В7/02 Воробьев Н.И.; Мазуренко В.Д.; Карпиеня Н.Н.; Горбатенко Н.А.; Белорусский государственный институт им. С.М. Кирова. - № 2593077/29-33; заявл. 22.03.78; опубл.15.11.79// Бюл. № 42. - С. 3.

УДК 666.291

С.Л. Радченко, канд. техн. наук
И.И. Курило, канд. хим. наук
Ю.С. Радченко, канд. техн. наук
И.М. Жарский, канд. хим. наук
radchenko_75@list.ru , (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Деактивированные ванадиевые катализаторы являются отходами производства серной кислоты контактнм способом. Усредненный элементный состав отработанных ванадиевых катализаторов типа сульфованадата на силикагеле, применяемых на ОАО «Гродно-Азот», представлен следующим образом, % (здесь и далее по тексту мас.%): V – 4,2 %, O – 43,4; Si – 18,9; C – 10,3; S – 10,2; K – 9,1; Na – 2,0; Al, Ca, Fe, Cu, Zn – менее 2. Такие отходымогут рассматриваться как техногенное сырье для производства керамических пигментов и декоративных строительных материалов [1, 2, 3].

В результате исследований, проведенных ранее [4], был разработан гидрометаллургический способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов, позволяющий выделять до 95 – 98 % ванадия. Предложен ряд способов применения полученных ванадийсодержащих продуктов, но до сих пор не исследованы возможные области использования твердых остатков после извлечения ванадийсодержащих компонентов.

Целью нашей работы является получение керамических пигментов с использованием продуктов переработки (твердых остатков после