

УДК 666.942.2:666.9.015.224

М. К. Ситько, Н. Г. Стародубенко

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ
НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА**

Применение минерализаторов при обжиге портландцементного клинкера является одним из действенных способов повышения эффективности цементного производства. В связи с этим целесообразным является поиск доступных интенсификаторов клинкерообразования. Одним из таких вариантов может стать шлам станции нейтрализации на ОАО «Гомельский химический завод», который образуется при нейтрализации кислых стоков известковым молоком. Ввиду того, что шлам является многокомпонентной системой, целью работы стало изучение влияния на процесс обжига портландцементного клинкера шлама и его составляющих. Для проведения исследований готовилась сырьевая смесь, идентичная по оксидному составу сырьевой смеси ОАО «Красносельскстройматериалы». В нее вводили минерализаторы в различном количестве. Показана интенсифицирующая способность вводимых минерализаторов и оптимальная их дозировка. Сделан вывод о перспективности и целесообразности использования шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» в качестве интенсификатора процесса обжига портландцементного клинкера.

Ключевые слова: портландцемент, клинкер, обжиг, интенсификация твердофазовых реакций, минерализатор.

M. K. Sit'ko, N. G. Starodubenko

Belarusian State Technological University

**RESEARCHING OF EFFECT OF MINERALIZERS
ON THE ROASTING PROCESS OF PORTLAND CEMENT CLINKER**

Using of mineralizers on roasting of Portland cement clinker is one of the effective ways to improve the efficiency of cement manufacture. That's why searching for obtainable clinker intensifier is expedient. One of such options can be the JSC "Gomel Chemical Plant", which is formed during the neutralization of acid waste of hydrated lime slurry. Taking into account the fact that sludge is multi-component system, the purpose of work was studying of influence sludge and its components on process of Portland cement clinker roasting. For carrying out researches was prepared the raw mix which was identic on oxidic structure to raw flour of OJSC "Krasnoselskstroymaterialy". Mineralizers in variety amount were putting into it. The intensifying ability of the added mineralizers and their optimum dosage is shown. The conclusion about prospects and expediency of using of a sludge neutralization station JSC «Gomel Chemical Plant» as an intensifier of process of roasting of cement clinker was made.

Key words: portland cement, clinker, roasting, intensification of solid-phase reaction, mineralizers.

Введение. Производство портландцемента является весьма энергоемким, доля тепловой энергии в себестоимости составляет около 65%. Значительное повышение стоимости природного топлива явилось побудительной мотивацией для возобновления работ, направленных на сокращение затрат на обжиг цементного клинкера.

Решение указанной задачи может осуществляться путем усовершенствования конструкции обжигового агрегата, использования Р-обжига, внедрения альтернативных способов производства цементного клинкера, замены части сырьевой смеси техногенными продуктами и др. [1]. Одним из весьма перспективных путей экономии топливно-энергетических ресурсов является интенсификация минералообразования на стадии обжига сырьевой смеси во вращающейся печи.

Из литературных источников известна высокая эффективность работы минерализаторов в качестве интенсификаторов обжига при вве-

дении их в количестве менее 1 мас. %. Известно, что за счет добавления хлоридов, сульфатов, фосфатов, нитратов и других солей некоторых металлов достигается снижение температуры образования клинкерного расплава [2] и вместе с этим многокомпонентная система переходит из твердофазового состояния в более реакционноспособное (Т–Ж).

Авторами [3] были выполнены исследования по изучению влияния различных солей, и прежде всего галогенидов, на процесс обжига цементного клинкера. Анализ результатов показывает, что введение фторидов в количестве 2 мас. % позволяет снизить температуру обжига на 100–150°C.

По результатам исследований [4] проведены промышленные испытания по введению 0,4–0,7 мас. % фторида кальция (в пересчете на клинкер) в сырьевую смесь ОАО «Красносельскстройматериалы». Плавиновый шпат вводили в

сырьевую мельницу домола, обжиг шлама проводился в печах производительностью 53 т/ч. Введением фторида кальция удалось повысить производительность печи на 1,0–1,5 т/ч (при вводе 0,7 мас. % CaF_2) без увеличения расхода топлива.

Однако широкое применение фторида кальция затруднено в связи с ограниченностью запасов природного флюорита и их удаленности от предприятий, что вызывает трудности и дополнительные затраты на транспортировку. Производство технического флюорита недостаточно масштабно и его стоимость высока. В этой связи поиск доступных и недорогих фторсодержащих материалов является актуальной задачей.

Перспективным направлением может стать использование в качестве фторсодержащего минерализатора техногенного сырья – шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод». Он образуется в результате нейтрализации известковым молоком кислых стоков из серно-кислотных цехов, цеха производства фосфорной кислоты и цеха фтористого алюминия и криолита.

Состав шлама по результатам химического анализа следующий (мас. %): CaO – 43,8–46,4; F^- – 12,3–16,4; SO_3 – 1,8–2,4; P_2O_5 – 5,3–8,2. Влажность шлама находится в пределах 50–60 мас. %. Вещественный состав шлама представлен на рентгенограмме (рис. 1).

Накопление указанного шлама на сегодняшний день составляет порядка 100 тыс. т, что создает серьезную экологическую нагрузку в регионе. Под действием атмосферных осадков загрязненные воды проникают уже на глубину 25 м. В связи с этим на территории предприятия пробурено 16 скважин и проводится мониторинг загрязнения грунтовых вод, так как водозабор питьевой воды осуществляется с глубины 40 м.

Завод несет миллиардные затраты на складирование отходов. Также нужно отметить, что шлам станции нейтрализации является весьма опасным в связи с высоким содержанием фторида кальция (растворимость CaF_2 – 0,015–0,016 г/л).

В связи с вышеизложенным, целью исследований явилась оценка минерализующего действия шлама станции нейтрализации и возможность использования его в качестве добавки в сырьевую смесь при производстве портландцементного клинкера.

Основная часть. На кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ ведутся работы, направленные на решение указанных проблем. Для проведения исследований готовилась сырьевая смесь из реактивных компонентов для исключения влияния примесей на процесс обжига, идентичная по оксидному составу сырьевой смеси ОАО «Красносельскстройматериалы», мас. %: CaO – 43,1; SiO_2 – 14,5; Al_2O_3 – 3,2; Fe_2O_3 – 2,9; MgO – 1; K_2O – 0,7; SO_3 – 0,4; Na_2O – 0,2; ППП – 34.

В качестве минерализатора использовали шлам станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод». Фильтрация шламов, образующихся при нейтрализации сточных вод из разных цехов, может осуществляться отдельно или совместно. В работе использованы отдельно отфильтрованные шламы: шлам цеха фосфорной кислоты (ЦФК), шлам цеха серной кислоты (ЦСК), шлам цеха фтористых солей (фтористого алюминия и криолита) (ЦФС).

Приготовленную сырьевую смесь гоменизировали, добавляли воду и изготавливали гранулы. Полученные гранулы высушивали и обжигали при температурах 1300, 1400 и 1440°C с выдержкой в течение 10 мин в электрической муфельной печи.

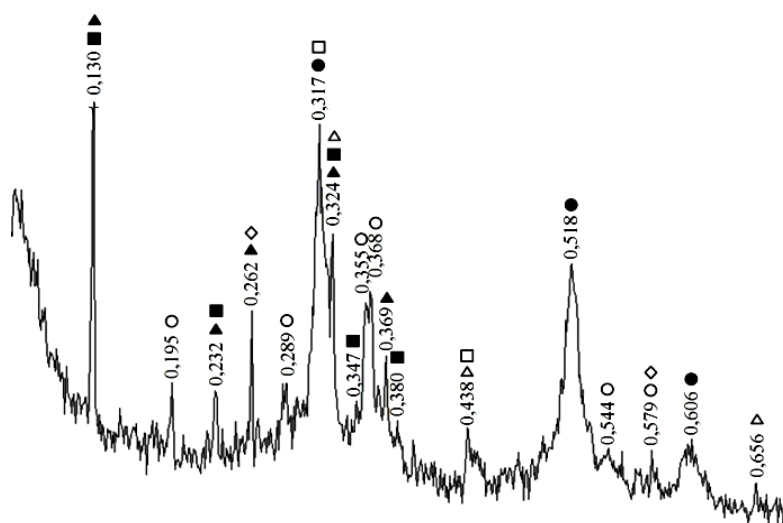


Рис. 1. Рентгенограмма шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод»:

● – CaF_2 ; ▲ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ■ – $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
○ – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; △ – CaCO_3 ; □ – SiO_2 ; ◇ – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Эффективность действия минерализаторов оценивали по содержанию свободного оксида кальция в клинкере, которое определяли этилглицератным методом, основанным на взаимодействии несвязанной извести клинкера с глицерином в спиртовом растворе с образованием глицерата кальция, который оттитровывается спиртовым раствором бензойной кислоты. Результаты анализа на содержание свободного CaO полученных клинкеров представлены на рис. 2.

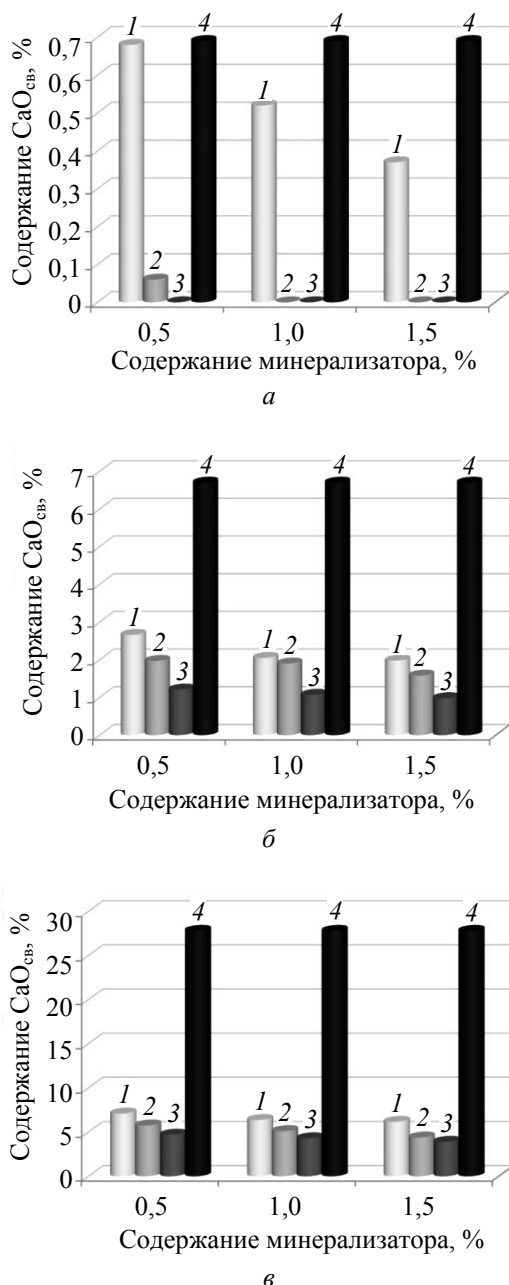


Рис. 2. Влияние количества введенного минерализатора (ЦФК, ЦСК, ЦФК) на содержание свободного оксида кальция в клинкерах, обожженных при температурах, °С:
 а – 1440; б – 1400; в – 1300;
 1 – ЦФК; 2 – ЦСК; 3 – ЦФК;
 4 – без минерализатора

Из представленных данных следует, что все указанные шламы обладают высокой минерализующей способностью, о чем свидетельствует резкое снижение содержания свободного оксида кальция в образцах. По степени эффективности действия минерализаторов можно расположить в следующем порядке: ЦФС > ЦСК > ЦФК. Оптимальное количество вводимого минерализатора составило 1% от массы сырьевой смеси.

Поскольку шламы представляют собой многокомпонентную систему, интересно было изучить минерализующее действие основных компонентов – F^- , SO_3 , P_2O_5 , которые вводили через CaF_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Результаты исследований представлены на рис. 3.

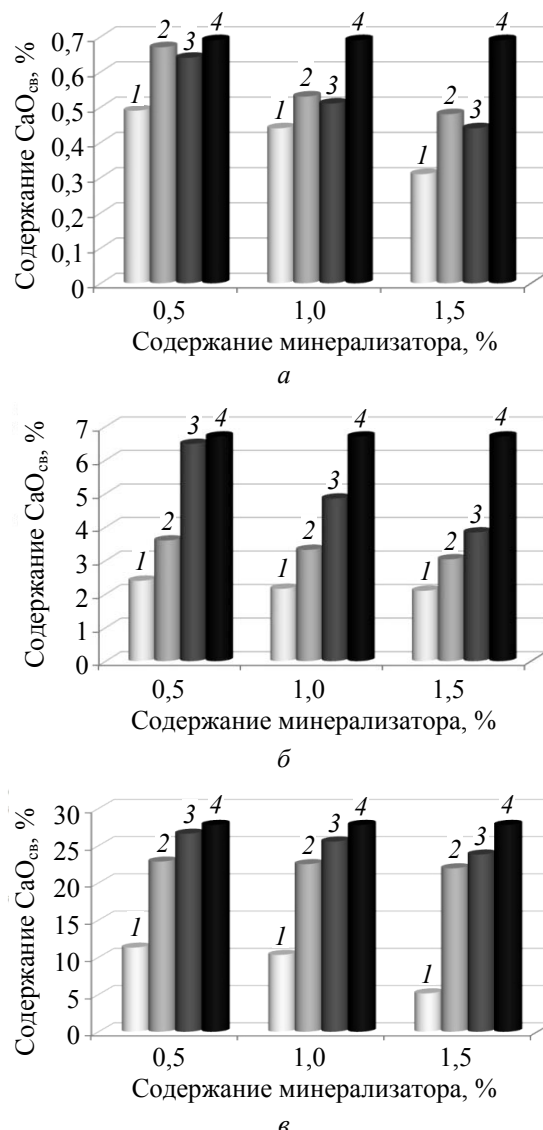


Рис. 3. Влияние количества введенного минерализатора (CaF_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) на содержание свободного оксида кальция в клинкерах, обожженных при температурах, °С:
 а – 1440; б – 1400; в – 1300;
 1 – CaF_2 ; 2 – Ca_2SO_4 ; 3 – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
 4 – без минерализатора

Согласно представленным данным, наиболее эффективным минерализатором является фторид кальция. Это связано не только с увеличением количества жидкой фазы и изменением ее свойств вследствие образования легкоплавких эвтектик, но также и с образованием промежуточных соединений ($C_{10}S_4 \cdot CaF_2$, $2C_2S \cdot CaF_2$), гидролизом фтористых солей при нагревании, влиянием фторидов на полиморфные превращения кремнезема. Ион фтора входит в структуру трехкальциевого силиката в количестве 0,5–0,9% и образует соединение $2C_3S \cdot CaF_2$ [5].

Минерализующее действие сульфата кальция зависит от температуры обжига. При температуре выше $1400^\circ C$ его эффективность резко снижается, что связано с разложением $CaSO_4$ при нагревании. Влияние SO_3 состоит в образовании сульфатов калия и натрия, которые имеют низкую точку плавления. SO_3 входит в состав силикатов и алюминатов кальция в виде соединений $C_4A_3\bar{S}$ и $C_5S_2\bar{S}$, а также он образует сульфаты щелочных элементов (K, Na) или калиево-кальциевые ($C_2K\bar{S}_3$) на последних этапах затвердевания клинкерного расплава [5].

В горячей части печи F^- и SO_3 частично улетучиваются и вместе с горячими газами поступают в охлаждающую часть системы, где в большей части реабсорбируются. Таким образом происходит циркуляция F^- и SO_3 в тепловых агрегатах.

Фосфат кальция может значительно увеличивать скорость всех реакций, идущих в процессе спекания, повышать реакционную способность извести в твердой фазе и ускорять формирование и рост кристаллов. Введение P_2O_5 в небольших количествах повышает проч-

ность цемента в связи с увеличением содержания алита и его полиморфизма [6].

Однако добавление P_2O_5 в количествах более 3% (в сочетании с F⁻) приводит к существенному снижению механической прочности цемента ввиду разложения трехкальциевого силиката. P_2O_5 образует соединение состава C_3P , который образует серию твердых растворов с C_2S [5].

Заключение. Шлам станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» оказывает высокое интенсифицирующее действие на процесс минералообразования при обжиге портландцементного клинкера, что видно по снижению содержания свободного оксида кальция в клинкере. Влияние шлама на скорость реакции связывания извести кремнеземом является не аддитивным. Установлено, что эффективность его действия значительно превосходит эффективность воздействия каждого компонента в отдельности, и это представляет научный интерес для дальнейших исследований.

Применение указанного шлама в качестве минерализатора позволяет снизить температуру обжига клинкера на $100\text{--}150^\circ C$, что положительно скажется на работе вращающейся печи в целом, уменьшит тепловые затраты на производство портландцементного клинкера, а следовательно, и стоимость цемента.

Таким образом, использование шлама станции нейтрализации для интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера является целесообразным, перспективным и позволит не только достигнуть теплотехнического эффекта, но и решить экологическую проблему.

Литература

1. Пашченко А. А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. Киев: Выща школа, 1990. 223 с.
2. Волконский Б. В., Коновалов П. Ф., Макашев С. Д. Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Изд-во литературы по строительству, 1964. 200 с.
3. Окорочков С. Д., Голынько-Вольфсон С. Л., Сычев М. М. Минерализаторы для интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера // Сборник трудов по химии и технологии силикатов. 1957. С. 147–162.
4. Черкасов, А. В., Перескок С. А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи // Цемент и его применение. 2014. № 7. С. 24–25.
5. Тейлор Х. Химия цемента: пер. с англ. М.: Мир, 1996. 560 с.
6. Цзунфу Гуань, Яминь Чень, Шоувань Цинь Влияние фосфора на образование портландцементного клинкера с высоким содержанием алита // Цемент и его применение. 2011. № 1. С. 144–149.

References

1. Pashchenko A. A. *Energoberegayushchie i bezotkhodnye tekhnologii polucheniya vyazhushchikh veshchestv* [Energy-saving and non-waste technologies obtaining binding materials]. Kiev, Vyshcha shkola Publ., 1990. 223 p.
2. Volkonskiy B. V., Konovalov P. F., Makashev S. D. *Mineralizatory v tsementnoy promyshlennosti* [Mineralizer in the cement industry]. Moscow, Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu Publ., 1964. 200 p.

3. Okorokov S. D., Golyngo-Vol'fson S. L., Sychev M. M. Mineralizer for the intensification of the burning process of Portland cement clinker. *Sbornik trudov po khimii i tekhnologii silikatov* [The collection of works on the chemistry and technology of silicates], 1957, pp. 147–162 (In Russian).

4. Cherkasov A. V., Pereskok S. A. Use of fluorspar for increasing productivity the cement rotary kiln. *Tsement i yego primenenie* [Cement and its Applications], 2014, no. 7, pp. 24–25 (In Russian).

5. Taylor H. F. W. *Cement Chemistry*. London, Academic Press, 1990. 511 p. (Russ. ed.: Teylor Kh. *Khimiya tsementa*. Moscow, Mir Publ., 1996. 560 p.).

6. Tszunfu Guan', Yamin' Chen', Shouvan' Tsin'. Effect of phosphorus on the formation of Portland cement clinker with a high content of alite. *Tsement i yego primenenie* [Cement and its Applications], 2011, no. 1, pp. 144–149 (In Russian).

Информация об авторах

Ситько Мария Константиновна – магистр технических наук, аспирант кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: miss.sitko@mail.ru

Стародубенко Наталья Георгиевна – младший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Information about the authors

Sit'ko Mariya Konstantinovna – Master of Engineering, PhD student, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: miss.sitko@mail.ru

Starodubenko Natal'ya Georgievna – Junior researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Поступила 04.03.2016