

М. К. Анкуда, мл. науч. сотр.
М. И. Кузьменков, д-р техн. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СОЛЕВЫХ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ

Получение портландцементного клинкера является энергозатратным процесс ввиду обжига сырьевой смеси при температуре около 1450°C. Поэтому снижение температуры обжига с целью снижения топливных ресурсов – это одна из актуальных задач получения портландцементного клинкера.

Одним из наиболее перспективных и доступных с коммерческой точки зрения способов интенсификации клинкерообразования является использование доступных и эффективных минерализаторов.

Наибольшей активностью в качестве минерализаторов при обжиге портландцементного клинкера обладают фторсодержащие материалы и соединения. Благодаря химической активности фтор в природе находится исключительно в форме соединений с другими элементами. Ранее было показано, что многие фториды могут существенно снизить температуру клинкерообразования [1]. К такому выводу пришли и исследователи, которые провели промышленные испытания и показали возможность снижения температуры обжига либо увеличения производительности печи при введении фторида кальция в сырьевую смесь до 1 мас. % [2].

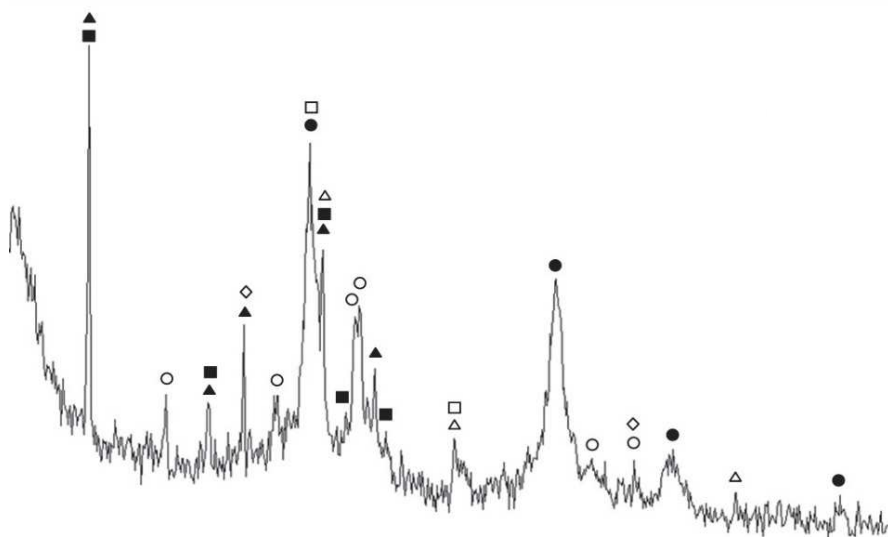
Однако широкое использование фторидов кальция в качестве минерализатора не получил из-за ряда недостатков: ограниченность природных месторождений, удаленность их от цементных заводов, непостоянство содержания фторида кальция в породе.

Эта проблема может быть решена использованием технического фторида кальция. Однако стоимость технического продукта высока, что повлечет за собой значительные затраты на его покупку и поставку. При этом ввиду крупнотоннажности производства цемента необходимо большое количество флюорита при его небольших объемах производства.

В связи с вышеприведенным актуальным является использование фторсодержащих техногенных отходов производств. Это позволит не только улучшить процесс клинкерообразования, но и утилизировать опасные с экологической точки зрения отходы. К таким отходам можно отнести шлам станции нейтрализации химического завода, который образуется при нейтрализации кислых стоков с цехов серной и фосфорной кислот, фторсодержащих солей. Ранее ускорительное действие шлама было установлено рядом авторов [2,3].

Он представляет собой тонкодисперсный продукт с размером частиц 0,25–600 мкм и влажностью 50–60%. Оксидный состав шлама следующий, мас. %: CaO – 42–48; P₂O₅ – 3–16; SO₃ – 4–9; F⁻ – 11–20; примеси – 10–28.

Вещественный состав шлама (рисунок 1) представлен сульфатом кальция, фторидом кальция, брушитом (CaHPO₄·2H₂O), гидроксипапатитом, а также примесями кварца, карбоната кальция и фторида алюминия.



● – CaF₂, ▲ – CaSO₄·2H₂O, ■ – CaHPO₄·2H₂O, ○ – Ca₃(PO₄)₂(OH),
 △ – CaCO₃, □ – SiO₂, ◇ – AlF₃·3H₂O

Рисунок 1 – Рентгенограмма шлама станции нейтрализации

Ввиду сложного состава шлама станции нейтрализации логично ожидать иного минерализующего действия по сравнению с чистым фторидом кальция.

Для теоретической оценки действия шлама станции нейтрализации проведен анализ двух-, трех- и многокомпонентных диаграмм состояния, который показал возможность образования эвтектических расплавов между компонентами сырьевой смеси и минерализатора при более низких температурах по сравнению с клинкерным расплавом. Так в системе AlF₃–CaF₂ возможно образование жидкой фазы при 820°C, CaF₂–CaSO₄ – при 951°C, CaSO₄–Ca₂(PO₄)₃ – при 1250°C, Al₂O₃–AlF₃ – 879°C.

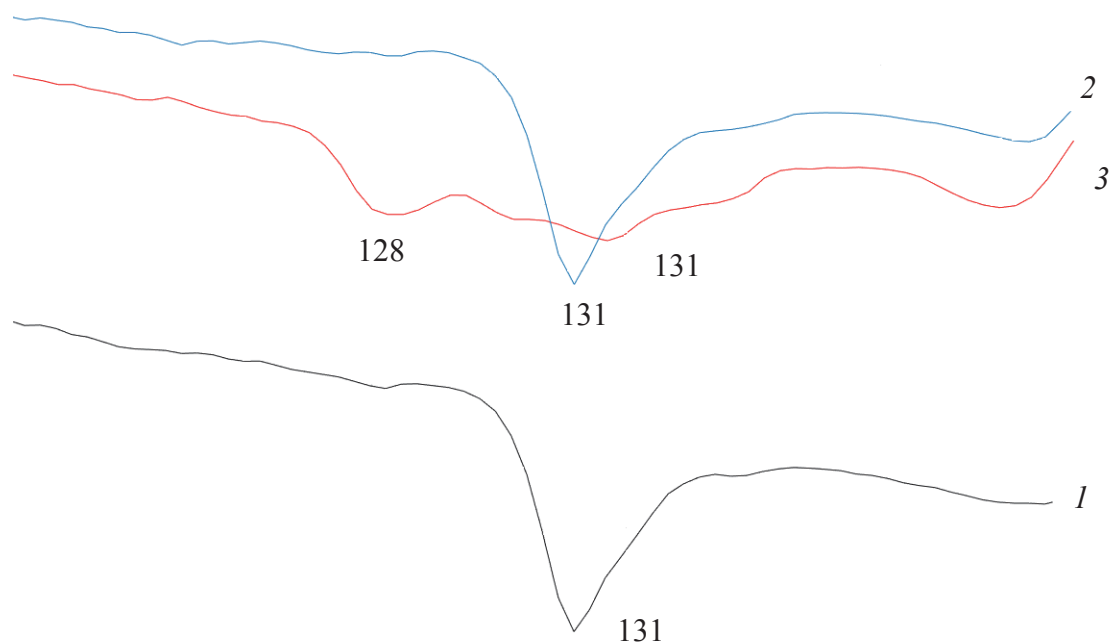
Таким образом образование микрокапельного расплава позволит ускорить протекание реакций взаимодействия компонентов ввиду перевода реагирующей системы из «твердое-твердое» в «твердое-жидкое», в которой скорость реакции выше по сравнению с твердофазовой из-за высокой степени диффузии.

Для практического подтверждения указанного предположения были приготовлены сырьевые цементные смеси с добавками фторида кальция и шлама станции нейтрализации в количестве 1 мас. % и сняты кривые ДСК.

Запись дериватограмм осуществлялась в интервале температур от 20 до 1500°C. Анализ полученных данных показывает различия как в протекании физико-химических процессов разложения карбоната кальция при введении добавки минерализаторов, так и в образовании основных клинкерных минералов и жидкой фазы.

Границы эндотермических эффектов, соответствующих удалению физической влаги и дегидратации глинистых минералов не изменяется, что свидетельствует о том, что введение добавок, как и следовало ожидать, не оказывает влияния на их протекание.

Минимум эндотермического эффекта диссоциации карбоната кальция при обжиге цементной сырьевой смеси с добавками шлама станции нейтрализации и фторида кальция наблюдается при температуре 834°C, что на 10°C ниже, чем при обжиге сырьевой смеси без добавки.



1 – контрольный образец, 2 – с CaF₂, 3 – со шламом

Рисунок 2 – Кривые ДСК для образцов в температурном интервале образования жидкой фазы

В интервале температур 900–1500°C влияние вводимых минерализаторов повышается. Наблюдается смещение экзоэффектов образования белита $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и трехкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в область

более низких температур. Главное отличие действия шлама станции нейтрализации и фторида кальция при обжиге портландцементного клинкера заключается в снижении температуры образования расплава. Если рассмотреть более подробно область температур 1240–1360°C, в интервале которых образуется клинкерный расплав (рисунок 2), то можно увидеть, что температура образования жидкой фазы снижается на 30°C по сравнению с референтным образцом. При использовании шлама станции нейтрализации в качестве минерализатора эндотермический эффект образования расплава растянут во времени и имеет два минимума при 1283 и 1317°C.

Полученные данные показывают, что эффективность действия многокомпонентного минерализатора несколько выше, чем чистого фторида кальция. Ввиду этого использование шлама станции нейтрализации в качестве минерализатора позволит снизить температуру обжига на 70–100°C, что поспособствует снижению топливно-энергетических затрат на производство цемента. В настоящее время решаются вопросы поставки шлама на цементные предприятия Республики Беларусь.

Литература

1. Волконский, Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Машашевич. – М.: Стройиздат, 1964. – 198 с.
2. Черкасов, А.В. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающей печи / А.В. Черкасов, Д.А. Мишин, С.А. Перескок // Технология бетонов. – 2014.–№7.–С. 24–25.
3. Сырьевая смесь для получения цементного клинкера: авт. свид. 697426 СССР, С04В7/02 / Н.И. Воробьев, В.Д. Мазуренко, Н.Н. Карпина, Н.А. Горбатенко; заявитель Белорусский технологический институт им. Кирова.– № 2593077/29-33; заявл. 22.03.78; опубл. 15.11.79.– Бюл. № 42.– С. 3.
4. Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера: авт. свид. 1165659 СССР, С04В7/38 / Т.В. Кузнецова [и др.]; заявитель Государственный всесоюзный научно-исследовательский институт цементной промышленности. – № 3713922/22-33; заявл. 26.03.84; опубл. 07.07.85. – Бюл. № 25.– С. 5.