

УДК 666.9.015.224:666.942.2

И.В. Войтов, д-р техн. наук, проф.;
М.К. Анкуда, аспирант, (masha22121990@yandex.by);
М.И. Кузьменков, д-р техн. наук, проф.,
Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ

Применение техногенных продуктов в целях энергосбережения при производстве портландцементного клинкера

РЕФЕРАТ. Предложено для интенсификации клинкерообразования при производстве портландцемента использовать шлам станции нейтрализации, образующийся на химических предприятиях при нейтрализации кислых стоков из цехов по производству минеральных кислот. Такой шлам, введенный в цементную сырьевую смесь в количестве до 1 % масс., позволит снизить температуру обжига клинкера до 1380 °С при сохранении качества получаемого цемента.

Ключевые слова: солевой шлам, клинкер, цемент, обжиг.
Keywords: salt sludge, clinker, cement, roasting.

Получение портландцементного клинкера — самый энергозатратный процесс при производстве цемента ввиду высокой температуры обжига сырьевой смеси. Поэтому одними из самых актуальных задач энергосбережения представляются снижение температуры образования клинкера и ускорение процессов минералообразования.

Наиболее перспективным направлением решения указанной задачи является использование минерализаторов — веществ, способствующих ускорению клинкерообразования за счет образования дополнительных соединений и легкоплавких эвтектик, а также снижения вязкости клинкерного расплава [1]. Эффект от действия минерализаторов может заключаться либо в увеличении производительности печи, либо в снижении температуры обжига при сохранении качества получаемого клинкера.

В результате промышленных испытаний, проведенных в 2014 году [2], установлено, что введение плавикового шпата в количестве 0,7 % масс. позволяет за счет ускорения про-

цессов минералообразования увеличить производительность печи мокрого способа производства размерами $\varnothing 5 \times 150$ м с исходного значения 53 т/ч на 1,0—1,5 т/ч без увеличения расхода топлива.

Не менее актуальна, чем увеличение производительности, задача сокращения энергозатрат при производстве клинкера. Снижение температуры обжига портландцементного клинкера позволяет снизить расход топлива на его производство, продлить работу печного агрегата за счет снижения температурной нагрузки и образования защитного слоя из расплава, уменьшить себестоимость цемента и повысить его конкурентоспособность.

В качестве минерализаторов при обжиге клинкера могут быть использованы различные соединения (оксиды, хлориды, сульфаты, фосфаты, фториды и др.), но наибольшую активность проявляют фторсодержащие материалы. Ранее было показано, что многие фториды могут существенно снизить температуру клинкерообразования [1]. Однако широкого

использования природные фториды не получили из-за ряда недостатков: ограниченности числа природных месторождений, их удаленности от цементных заводов, непостоянства состава породы.

В связи с изложенным выше актуальны поиск и использование фторсодержащих техногенных отходов производств, что позволит не только улучшить клинкерообразование, но и утилизировать опасные с экологической точки зрения отходы. К таким отходам относится, например, шлам станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод», образующийся при нейтрализации кислых стоков из цехов серной и фосфорной кислот, а также фторсодержащих солей.

В настоящее время шлам складывается на территории предприятия, его количество продолжает расти, создавая определенную экологическую угрозу. Под действием атмосферных осадков вымываются соли, раствор которых проникает на глубину порядка 25 м. Чтобы предотвратить их просачивание на большую глубину, с которой производят забор питьевой воды, загрязненные воды откачиваются, что требует дополнительных финансовых затрат.

Шлам представляет собой тонкодисперсный продукт с размером частиц 0,25—600 мкм, влажностью 50—60 % и следующим оксидным составом, % масс.: CaO — 42—48; P₂O₅ — 3—16; SO₃ — 4—9; F⁻ — 11—20; примеси — 10—28. Вещественный состав шлама представлен сульфатом и фторидом кальция, брусшитом (CaHPO₄ · 2H₂O), гидроксилалатитом, а также примесями кварца, карбоната кальция

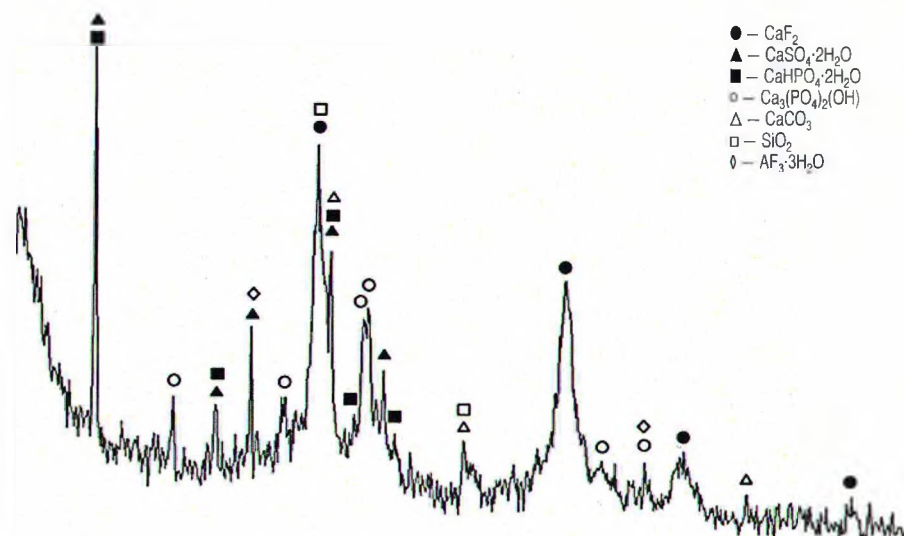


Рис. 1. Рентгенограмма шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод»

и фторида алюминия, что установлено методом рентгенофазового анализа (рис. 1).

Сложный состав шлама станции нейтрализации дает основания ожидать иного минерализующего действия по сравнению с чистым фторидом кальция. Для оценки эффективности использования шлама в качестве минерализатора были приготовлены сырьевые смеси (с фторидом кальция, шламом и контрольная смесь) и обожжены при различных температурах (рис. 2). Эффективность оценивали по содержанию свободного оксида кальция.

Как видно из графиков, эффективность действия шлама выше, чем чистого фторида кальция, при введении до 1 % масс. ввиду его сложного состава [3].

Чтобы оценить природу действия шлама станции нейтрализации, проведен анализ двух-, трех- и многокомпонентных диаграмм состояния, который показал возможность образования эвтектических расплавов, содержащих компоненты сырьевой смеси и минерализатора, при более низких температурах по сравнению с клинкерным расплавом. Так, в системе AlF_3-CaF_2 жидкая фаза образуется при температуре 820 °С, CaF_2-CaSO_4 — при 951 °С, $CaSO_4-Ca_2(PO_4)_3$ — при 1250 °С, $Al_2O_3-AlF_3$ — при 879 °С.

После образования расплава должны ускориться реакции взаимодействия компонентов за счет перевода реагирующей системы Т–Т в систему Т–Ж, в которой, как известно, скорость реакций выше по сравнению с твердофазовой. Чтобы подтвердить это предположение, были приготовлены сырьевые цементные смеси с добавками фторида кальция и шлама станции нейтрализации в количестве 1 % масс. и сняты кривые ДСК.

Дериватограммы записывали в интервале температур 20–1500 °С. 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.

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

В интервале температур 900–1500 °С влияние вводимых минерализаторов по-

вышается: белит и трехкальциевый алюминат образуются при более низких температурах.

Главное отличие действия шлама станции нейтрализации от действия фторида кальция при обжиге портландцементного клинкера заключается в снижении температуры образования расплава на 30 °С (см. рис. 3). При использовании шлама в качестве минерализатора эндотермический эффект образования расплава растянут во времени и имеет два минимума — при 1283 и 1317 °С.

Полученные данные показывают, что эффективность действия многокомпонентного минерализатора выше, чем чистого фторида кальция. Можно ожидать, что использование шлама станции нейтрализации в качестве минерализатора позволит снизить температуру обжига на 70–100 °С, способствуя снижению топливно-энергетических затрат на производство цемента.

Как было указано выше, влажность шлама достаточно высока, что создает определенные трудности в его доставке на цементные заводы. В настоящее время в ОАО «Гомельский химический завод» осадок отделяют на барабанных вакуум-фильтрах. Однако такие аппараты не позволяют существенно снизить влажность осадка. Эффективным решением этой проблемы будет замена их на непрерывно работающие центрифуги, которые успешно эксплуатируются для подобных целей с получением осадка влажностью не более 15 %. Продукт с такой влажностью можно перевозить в открытых полувагонах и использовать на цементных заводах как мокрого, так и сухого способов производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Стройиздат, 1964. 198 с.
2. Черкасов А.В., Мишин Д.А., Перескок С.А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи // Технологии бетонов. 2014. № 7. С. 24–25.
3. Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера: пат. 23563 ВУ, С 04В 7/02(2006.01) / Анкуда М.К., Кузьменков М.И., Короб Н.Г.; заявитель УО «Белорусский государственный технологический университет». № а20190354; заявл. 11.12.2019; опубл. 30.08.2021. С. 5.

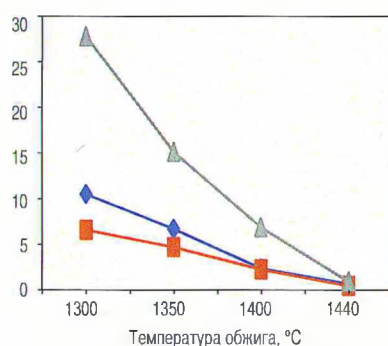
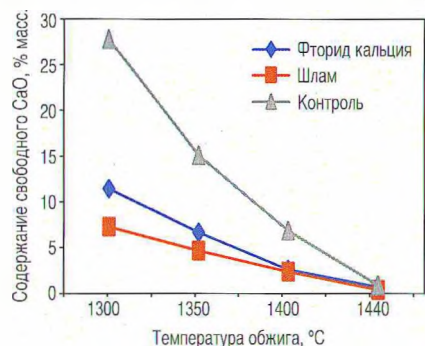


Рис. 2. Зависимость содержания свободного оксида кальция в образцах клинкеров от температуры обжига, вида и количества минерализатора (а – 0,5%, б – 1%)

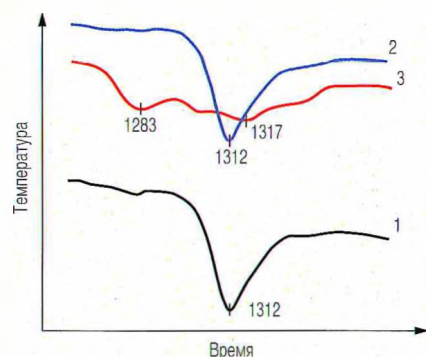


Рис. 3. Участок кривых ДСК образцов в температурном интервале образования жидкой фазы. 1 – контрольный образец, 2 – с CaF_2 , 3 – со шламом