

Таблица 5. Химический состав нерастворимого в воде остатка шлама

| Содержание, % | | | | | |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|
| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO |
| 38,8 | 4,32 | 12,02 | 0,36 | 13,11 | 6,72 |

Окончание табл. 5

| Содержание, % | | | | | | |
|---------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------|
| MnO | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | CO ₂ | п.п.п. |
| 0,006 | 0,03 | 0,3 | 6,7 | 5,98 | 10,8 | 5,99 |

Л и т е р а т у р а

1. Хизаншвили И.Г., Полквадзе Л.С., Машаладзе Р.А. Сырьевая смесь для изготовления силикатного кирпича. А.С. 338511 (СССР). - Бюл. изобрет., 1972, №16.
2. Смесь для изготовления силикатного кирпича. А.С. 313808 (СССР)/К.К.Кутбаев, Г.П.Пужанов, В.В.Ни, Х.А.Илиева. - Бюл. изобрет. 1971, №27.
3. Кржеминский С.А., Рогачева О.И. Ускорение твердения и повышение прочности силикатных материалов на основе извести. - Сб. тр. РОСНИИСМ. М., 1952, №1.
4. Кржеминский С.А. К теории интенсификации процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести. - Сб. тр. РОСНИИСМ. М., 1953, №4.

УДК 666.942.017

Н.И.Воробьев, В.Д.Мазуренко,
Н.Н.Карпиеня, Н.А.Горбатенко

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

При переработке апатита в фосфорную кислоту и удобрения в качестве отходов производства образуются фосфогипс и разбавленные кислые стоки, содержащие H_2SiF_6 и H_3PO_4 , которые

нейтрализуются известью. После нейтрализации образуется шлам, который содержит: 38-43 мас.% CaO; 10 - 15 F; 7 - 15 Si O₂; 5 - 10 мас.% P₂O₅ и др.

В настоящее время шламы станции нейтрализации не используются. (Следует отметить, что количество их на Гомельском химическом заводе составляет уже около 300 тыс. т.) Сброс этих отходов приводит к загрязнению и отчуждению сельскохозяйственных угодий. Возникает необходимость в разработке рациональных методов применения технологических отходов в химической промышленности и других отраслях народного хозяйства.

Фосфатные шламы могут быть использованы как исходное сырье для производства удобрений, а также в цементной промышленности в качестве минерализатора при обжиге клинкера, так как они содержат все компоненты, входящие в состав клинкера, а также фтор, являющийся наиболее активным минерализатором.

Так, введение 0,5 - 1% CaF₂ ускоряет все стадии процесса обжига; раньше начинаются и быстрее заканчиваются декarbonизация известняка, реакции белитового и алитового периода [1 - 4]. Однако широкое использование соединений фтора в цементной промышленности ограничивается их дефицитностью и высокой стоимостью. В связи с этим возникает необходимость утилизации фторсодержащих отходов, образующихся в различных отраслях промышленности.

Можно предположить, что добавка в состав сырьевой смеси небольших количеств шламов станции нейтрализации будет способствовать интенсификации обжига клинкера и позволит использовать не утилизируемые отходы Гомельского химического завода без существенных капитальных вложений.

С учетом отсутствия литературных сведений по применению шламов станции нейтрализации в цементной промышленности в настоящей работе проведены исследования процесса обжига клинкера с добавкой фторсодержащих шламов в исходную шихту с целью выявления их минерализующего действия.

В качестве сырьевых материалов для подготовки смесей использовались технические: мел, глина из карьеров Волковьского цемзавода, пиритные огарки и шлам Гомельского химического завода.

Расчет состава смесей для получения клинкера проводился исходя из химического состава сырья (табл. 1) по заданным

Таблица 1. Химический состав сырья

| Компоненты | Содержание | | | | |
|--------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO |
| Мел | 1,90 | 0,73 | 0,21 | 53,37 | 0,10 |
| Глина | 48,54 | 11,88 | 4,85 | 12,09 | 2,85 |
| Огарки пиритные | 9,04 | 3,15 | 74,65 | 1,32 | 0,27 |
| Шлам нейтрализации | 18,92 | 1,87 | 0,54 | 41,21 | 0,27 |

значениям коэффициента насыщения и модулям $k_n = 0,92$; $n = 2,2$; $p = 1,1 \pm 0,2$.

Измельчение и перемешивание высушенных до постоянного веса материалов производилось в лабораторной фарфоровой мельнице до остатка на сите №008 около 0,5%. Качество смешивания шихты на однородность определялось по титру CaCO₃ [5].

Химический состав сырьевой смеси и клинкера приведен в табл. 2.

Было синтезировано пять смесей, отличающихся содержанием фтора (табл. 3).

Изготовление образцов (22x10 мм, весом 5 г) осуществлялось путем прессования (под давлением 200 кгс/см²) таблеток на прессе ПСУ-50 из доувлажненных до 10% дистиллированной водой порошков заданного состава. Использовались стальные формы, смазанные тонким слоем масла марки "Автол".

Обжиг образцов производился в шахтной с силитовыми нагревателями электропечи мощностью 8 кВт (размер рабочего пространства 250 x 200 x 200 мм). Температура контролировалась платиновой термопарой.

Для определения влияния температуры и продолжительности тепловой обработки на характер клинкерообразования и минералогический состав полученного продукта обжиг производился при трех режимах (1200, 1300 и 1400°C) со скоростью подъема температуры 5°C в минуту и выдержкой при t 30, 60 и 90 мин.

После обжига образцы извлекались из печи и инерционно охлаждались на воздухе. Качество обжига клинкера контролиро-

окислов, мас.%

| Na_2O | K_2O | SO_3 | P_2O_5 | F | п.п.п. | Σ |
|-----------------------|----------------------|---------------|------------------------|-------|--------|----------|
| 0,07 | 0,07 | 0,16 | | | 42,65 | 99,26 |
| 0,47 | 3,06 | 0,23 | | | 13,87 | 97,84 |
| 0,17 | 0,23 | 2,04 | | | 5,85 | 96,72 |
| 0,22 | 0,19 | 2,69 | 14,48 | 11,00 | 8,61 | 100,00 |

Таблица 2. Химический состав сырьевой смеси и клинкера

| Компоненты | Содержание окислов, мас. % | | | | |
|-----------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|----------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | Σ |
| Мел | 1,56 | 0,16 | 0,37 | 64,61 | 66,70 |
| Глина | 19,96 | 5,77 | 2,43 | 3,76 | 31,92 |
| Огарки пиритные | 0,81 | 0,21 | 0,96 | 0,03 | 0,38 |
| | 21,70 | 6,14 | 3,76 | 68,40 | 100,00 |

Таблица 3. Состав смесей

| Номер смеси | Компоненты, мас. % | | | | |
|-------------|--------------------|-------|--------|------|------|
| | мел | глина | огарки | шлам | F |
| 0 | 65,86 | 32,79 | 1,35 | - | - |
| 1 | - " - | - " - | - " - | 2,36 | 0,25 |
| 2 | - " - | - " - | - " - | 4,10 | 0,50 |
| 3 | - " - | - " - | - " - | 7,00 | 0,75 |
| 4 | - " - | - " - | - " - | 9,42 | 1,00 |

валось этиловоглицератным методом [5] по содержанию свободного оксида кальция, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Было установлено, что с увеличением количества введенного со шламом фтора качество продукта термообработки улучшается (рис. 1).

Так, при обжиге образцов, не содержащих фтор, количество свободного оксида кальция при 1300°C , в зависимости от времени выдержки, составляет 2 – 4% (кривая 0). При введении же в состав смеси со шламом фтора от 0,25 до 0,75% содержание CaO свободно понижается от 0,2 до 0,1%, достигая минимального значения при 1300°C и содержании 0,5% фтора. Это влияние усиливается с ростом температуры и продолжительности выдержки, что проявляется уже заметно при 1300°C и выдержке 1 ч, когда содержание несвязанного CaO не превышает предела, регламентируемого ГОСТом. При этих условиях усиливается разрыв цепочек $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, благодаря чему

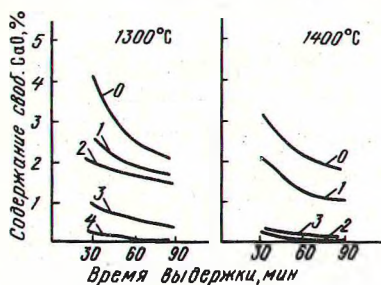


Рис. 1. График зависимости содержания свободного оксида кальция в клинкере от температуры, продолжительности тепловой обработки и количества фтора:

0 – без фтора; 1 – 0,25%; 2 – 0,50%; 3 – 0,75; 4 – 1,00% фтора.

почти весь CaO связывается в клинкерные минералы уже при температуре 1300°C , способствуя увеличению содержания в клинкере алита и белита. Полученные нами опытные данные вполне согласуются с результатами работ других авторов [4] о положительном влиянии фтористых соединений на процесс клинкерообразования.

В результате проведенного исследования установлено, что шлам нейтрализации Гомельского химического завода может быть использован для интенсификации процесса обжига цементного клинкера.

Л и т е р а т у р а

1. Лешинская А.В., Мягков А.Е., Хохлов В.К. Интенсификация процесса обжига цементного клинкера. – М., 1966.
2. Коновалов П.Ф. Новое в науке и технике о цементе. – Цемент, 1952, №3.
3. Окорочков Г.В., Голышко-Вольфсон С.Л. Новое в науке о цементе. Тр. Всесоюз. Совещ. по хим. цемента. – М., 1962, с.80–86.
4. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашов С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. – Л., 1964.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М., 1973.