

Перспективы импортозамещения сырьевых материалов для производства портландцемента в Республике Беларусь

РЕФЕРАТ. В статье рассмотрены основные направления использования промышленных отходов предприятий Республики Беларусь, в том числе фосфогипса, в производстве портландцемента. При использовании фосфогипса в качестве регулятора сроков схватывания портландцемента необходимо учитывать вещественный состав примесей, который изменяется в зависимости от исходного сырья для получения экстракционной фосфорной кислоты. Показано, что использование техногенного отхода — шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» (г. Гомель) в составе цементной сырьевой смеси в количестве 0,5—1,5 % масс. позволяет интенсифицировать обжиг цементного клинкера во вращающейся печи и в результате снизить температуру обжига на 100—150 °С. Рассмотрены также перспективы утилизации отработанных огнеупоров цементных заводов, которые в настоящее время не перерабатываются, а складываются на предприятиях, что является нерациональным использованием ценного ресурса.

Ключевые слова: портландцемент, фосфогипс, солевой шлам, отработанные огнеупоры.

Keywords: Portland cement, phosphogypsum, salt sludge, waste refractories.

Введение

Использование техногенных продуктов, являющихся отходами различных промышленных предприятий в технологии цемента, — одно из основных средств повышения технико-экономической эффективности цементного производства и конкурентной способности производителей цемента. При этом решается экологическая проблема, обусловленная складированием больших количеств неустойчивых отходов в отвалах. Использование промышленных отходов в крупнотоннажном производстве строительных материалов позволяет снизить потребление первичных природных ресурсов примерно на 40 %.

Фосфогипс и перспективы его применения

Один из наиболее крупнотоннажных отходов в Республике Беларусь (РБ) — фосфогипс, накопленный в отвалах ОАО «Гомельский хими-

ческий завод» (г. Гомель) в количестве свыше 20 млн т. Фосфогипс применяют как минерализатор при обжиге клинкера, а также в качестве добавки, регулирующей сроки схватывания цемента и заменяющей природный гипс. Месторождение природного гипса «Бриневское» в Гомельской области — единственный источник сульфатного сырья в РБ, однако в связи со сложными гидрогеологическими условиями, значительной глубиной залегания (более 300 м) и обводненностью сульфатносных толщ в настоящее время оно не разрабатывается. Ежегодно страна вынуждена ввозить порядка 200—250 тыс т гипсового камня. Единственный производитель гипсовых вяжущих из импортируемого камня в РБ — ОАО «Белгипс».

Основные факторы, сдерживающие широкое использование фосфогипса в цементной промышленности, — примеси водорастворимых фосфатов и свободных минеральных кислот, негативно влияющие на твердение портланд-

цемента. В качестве примесей в фосфогипсе присутствуют реликтовый сырьевой фосфат, остатки фосфорной и серной кислот. Кислые фосфаты замедляют схватывание и набор прочности цемента.

Первые испытания фосфогипсового камня, полученного по полугидратному процессу, в качестве регулятора сроков схватывания проведены на цементных заводах еще в 1977 году [1]. Их результаты показали, что фосфогипсовый камень, полученный путем хранения фосфополугидрата сульфата кальция в отвалах, можно применять в качестве регулятора срока схватывания цемента на основе низкоалюминатных клинкеров.

В 2006 году на одном из российских предприятий методом сухой нейтрализации известью исходного фосфополугидрата [1] был получен фосфогипсовый камень, применять который можно в производстве цемента. На двух предприятиях цементной отрасли прошли лабораторные и опытно-промышленные испытания, в результате которых получены положительные результаты.

Технология производства на ОАО «Гомельский химический завод» изначально была разработана под использование Кировского апатитового концентрата, который в настоящее время поставляет российская компания «Фосагро», однако запасы сырья в данном месторождении истощаются [2]. В связи с этим была проведена реконструкция цеха производства фосфорной кислоты, установлены реакторы разложения и дозревания, позволяющие производить фосфорную кислоту в полугидратном режиме. Кроме того, был установлен ленточный вакуум-фильтр и создана более мощная система абсорбции. Все эти меры позволяют увеличить мощности завода и производить удобрения, используя в качестве сырья не только высококачественные апатиты из России, но и фосфориты из Северной Африки. Чтобы поддерживать необходимый объем загрузки, предприятием были заключены контракты на поставку сырья из Сирии и Казахстана, про-

рабатываются варианты поставки фосфатного сырья из Венесуэлы, Вьетнама и ряда других стран, расположенных в Африке и Юго-Восточной Азии [2, 3].

Переход на иные источники сырья не является чисто технической процедурой, а связан с необходимостью существенно изменить технологию процесса, что иногда может привести к аварийным ситуациям и остановке производства [2].

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что в фосфоритах помимо фосфатного минерала содержится большое количество (до 30 % масс.) различных минеральных примесей (доломита, кремнеземсодержащих соединений, фторидов и т. д.). При этом содержание основного минерала (фторapatита) значительно меньше, чем в ковдорском апатитовом концентрате (см. таблицу).

В доступной литературе отсутствуют точные сведения о результатах неизбежного взаимодействия различных минеральных примесей в апатите с рядом минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2SiF_6 , HF), в том числе данные о термодинамической возможности протекания этих реакций и о фактически установленных соединениях, образующихся в экстракторе. Однако можно утверждать, что образующиеся вещества будут оседать на кристаллах полугидрата или дигидрата сульфата кальция.

Следовательно, состав фосфогипса будет существенно иным, чем у фосфогипса, полученного при переработке чистого кировского или ковдорского апатитового концентрата.

Производителей химической продукции в первую очередь заботит количество и качество получаемой экстракционной фосфорной кислоты, идущей на производство фосфорных удобрений, поэтому в доступных литературных источниках не описан вещественный состав полугидратного фосфогипса с набором вновь

образующихся в экстракторе примесей. Из этого вытекает необходимость изучать данный вопрос, а также влияние такого фосфогипса на сроки схватывания и прочностные показатели портландцемента и бетона на его основе.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что в зависимости от поставщиков фосфатного сырья состав примесей в конкретном фосфогипсе будет различен, а следовательно, различными будут и характеристики цемента с его добавкой. Так, данные, полученные по результатам применения фосфогипса из апатита, действительны только для конкретного случая, например описанного в работе [1].

Интенсификаторы обжига портландцементного клинкера

Важное значение имеет применение и другого техногенного отхода — шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод», который образуется при нейтрализации известковым молоком кислых стоков, поступающих из цехов по производству серной, фосфорной кислоты и фторосолей.

В странах СНГ ежегодно перерабатывается всего около 20 % техногенных отходов, тогда как в мире этот показатель в некоторых случаях достигает 85—90 %. Многие отходы по своему составу и свойствам близки к природному сырью. Объем накоплений шламового отхода на сегодняшний день превышает 100 тыс. т [5].

В настоящее время шлам складировать на территории предприятий, его количество продолжает расти, создавая серьезную экологическую угрозу. Под действием атмосферных осадков из него вымываются опасные соли, раствор которых проникает на глубину порядка 25 м. Загрязненные воды откачивают, чтобы предотвратить их просачивание на глубину, с которой производят забор питьевой воды, что требует дополнительных финансовых затрат.

Данный шлам представляет собой тонкодисперсный продукт с размером частиц 0,25—600 мкм, влажностью 50—60 % масс. и следующим оксидным составом, % масс.: CaO — 42—48; P_2O_5 — 3—16; SO_3 — 4—9; F — 11—20, примеси — 10—28 [5, 6].

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), в состав шлама входят сульфат и фторид кальция, брусит ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), гидроксилapatит, а также примеси кварца, карбоната кальция и фторида алюминия.

Было исследовано [6] влияние добавки шламовых отходов ОАО «Гомельский химический завод» на обжигаемость портландцементных сырьевых смесей. В работе использовали сырьевую муку ОАО «Красносельскстройматериалы» следующего состава, % масс.: 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 минерализаторов использовали отдельно отфильтрованные шламы, образовавшиеся в ходе производства серной и фосфорной кислот и фтористых солей.

Введение шлама со станции нейтрализации в состав сырьевой смеси в количестве 0,5—1,5 % масс. обеспечивает интенсификацию обжига цементного клинкера во вращающейся печи, что позволяет снизить температуру процесса с 1450 до 1300—1350 °C и за счет этого уменьшить расход топлива. Полученные данные показывают, что эффективность действия многокомпонентного солевого минерализатора выше, чем чистого фторида кальция [6].

При использовании минерализатора в качестве интенсификатора клинкерообразования можно и увеличивать производительность печи, и снижать температуру обжига. В статье [7] описаны производственные испытания по использованию природного флюорита в качестве минерализатора, по результатам которых производительность печи была увеличена на 1—1,5 т/ч без повышения расхода топлива.

Проблема накопления шламов имеет место и на других химических предприятиях, где образуются кислые стоки, в частности, ОАО «Полимир» (РБ, г. Новополоцк).

Утилизация отработанных огнеупоров цементных заводов

В цементной промышленности по-прежнему не решена проблема утилизации штучных огнеупорных изделий, отработанных во вращающихся печах. Это касается в первую очередь хромитопериклазового и периклазохромитового огнеупоров, которые имеют срок службы во вращающейся печи около 8 мес. К сожалению, отработанные огнеупоры не перерабатывают, а складывают на предприятиях. Ранее дорогостоящие огнеупорные изделия отправляли на огнеупорные заводы России и Украины, и только после этого цементным заводам разрешалось закупать новую партию огнеупора.

Огнеупорные изделия имеют огромный спрос, поскольку ни один высокотемпературный синтез не может обойтись без их использования. Многие виды огнеупоров, такие как

Минералогический состав различных видов фосфатного сырья, % масс. [4]

Фаза	Ковдорский апатит	Сирийский фосфорит	Фосфориты Марокко (K9)	Фосфориты Марокко (K10)
$Ca_5(PO_4)_3F$	90,83	72,45	34,98	25,43
$Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1,5}(OH)_{0,5}$	—	—	45,77	58,07
$Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F(OH)$	—	—	2,12	2,93
$CaMg(CO_3)_2$	5,24	—	2,71	—
$CaCO_3$	—	7,39	1,12	2,31
$CaSO_4$	0,43	—	—	—
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	2,39	—	—
CaF_2	1,01	1,11	—	—
Ca_3SiO_5	—	1,96	0,37	0,46
$CaSiO_3$	—	3,59	—	—
$CaAl_2Si_2O_8$	—	0,97	2,32	2,78
SiO_2	—	6,34	3,07	2,64
AlF_3	1,19	—	—	—
Al_2SiO_5	—	0,56	—	—
Mg_2SiO_4	0,49	0,94	—	—
$Mg(OH)_2$	1,67	—	—	—
H_2O	0,20	1,09	1,76	1,63

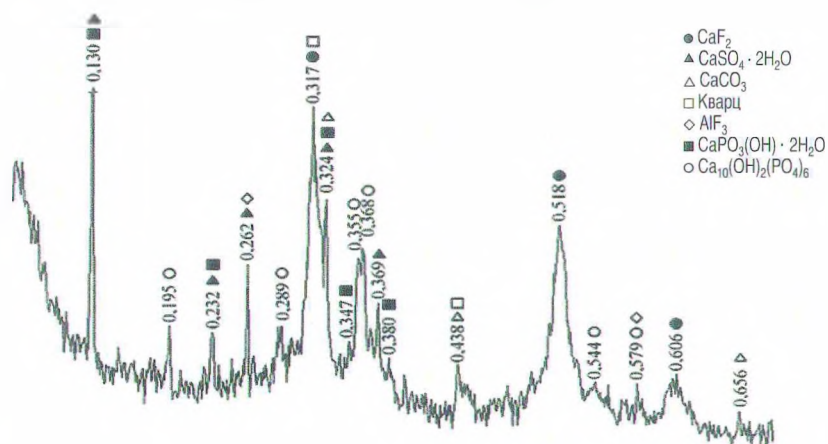


Рис. 1. Рентгенограмма шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» [6]

шамотный, диносовый, корундовый, периклазо-вый, периклазохромитовый, хромитопериклазо-вый — зарекомендовали себя в течение долгих лет использования в тепловых агрегатах, поэтому их утилизация — весьма актуальная задача.

Ввиду ужесточения требований по тепловым потерям в окружающую среду и расходу топлива, увеличения объемов образующегося огнеупорного лома, отсутствия технологии по его переработке началась разработка новых видов огнеупорных материалов на основе различных связок, таких как жидкостекольные, фосфатные связки, органические смолы и др. Из перечисленных связок фосфатные выделяются тем, что конечный продукт на их основе имеет более высокую термостойкость, а также способность к твердению без высокотемпературной обработки [8, 9].

Ежегодно на цементных заводах образуются тысячи тонн огнеупорного лома, его складирование нерационально, поскольку такой лом можно использовать в качестве ценного сырья для изготовления огнеупорных изделий. На сегодняшний день переработка отработанных огнеупоров затруднена, причины этого различны:

- невозможность самостоятельно их перерабатывать или рационально использовать,
- отсутствие перерабатывающих производств вблизи предприятий, где применяются огнеупоры,
- отсутствие в стране собственных технологий по переработке огнеупорного лома,
- высокие затраты на транспортировку его в другие страны для переработки и т. д.

Из-за этого на сегодняшний день огнеупорный лом лишь сортируют и складывают. Крайне мало число публикаций, описывающих проблемы переработки огнеупорного лома. Это связано с тем, что в каждом печном агрегате свои особенности эксплуатации, которые влияют на свойства огнеупорной кладки (температурное прошлое, ошлаковывание, инфильтрация различного вида сырья и т. п.), и эти особенности диктуют необходимость применения различных технологий переработки.

Основные потребители огнеупорных материалов в РБ — предприятия по производству строительных материалов, металлургические

заводы, а также машиностроительные предприятия.

В Белорусском государственном технологическом университете разработана технология и рецептура получения огнеупорного кирпича холодного твердения (в составе которого молотый периклазохромитовый огнеупорный лом — 94 %, 60 %-й раствор фосфорной кислоты — 6 %). Его прочность на сжатие в возрасте 2 сут при температуре твердения 20 °С составляет 49,5 МПа; после обжига при 900 °С — 25,7 МПа; после обжига при 1100 °С — 32,8 МПа; после обжига при 1300 °С — 20,8 МПа. Видимая плотность составляет 2860 кг/м³. Усадка/расширение образцов в диапазоне температур 900—1300 °С — менее 1 % [8, 9].

В работах [8, 9], описано исследование влияния размера зерен молотого огнеупорного лома на сроки твердения и изменения температуры смеси при затворении его раствором фосфорной кислоты. Были использованы 50 %-ный раствор фосфорной кислоты и огнеупорный лом с размерами зерен менее 0,088; 0,088—0,2; 0,2—0,5; 0,5—0,1; 1,0—2,0 и 2,0—3,0 мм (рис. 2). Исходные компоненты в пропорции 1 : 10 соединяли в емкости и при непрерывном перемешивании измеряли температуру в ней.

Наибольшее влияние на разогрев смеси оказывает размер зерен молотого периклазохромитового огнеупорного лома, так как реакция, которая протекает между основным компонентом периклазохромитового огнеупора (MgO) и фосфорной кислотой, сопровождается большим выделением тепла. Очевидно, что с увеличением поверхности взаимодействия скорость реакции заметно возрастает. Исходя из этого, для регулирования сроков схватывания можно изменять фракционный состав смеси, что также повлияет на структуру и прочность получаемого изделия, теплопроводность, устойчивость к инфильтрации, термостойкость и т. д.

Высокие физико-механические и технические свойства вторичных огнеупоров дают основание рекомендовать изложенные технические решения к реализации на производстве.

Анализ наиболее крупнотоннажных техногенных продуктов, накопившихся в отвалах

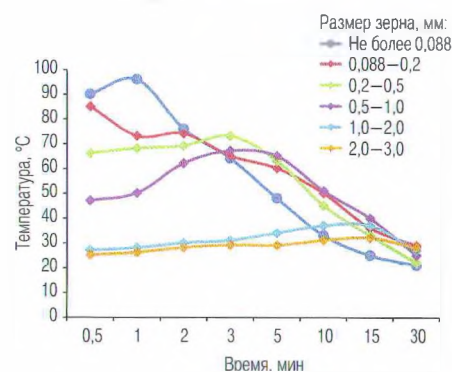


Рис. 2. Зависимость изменения температуры смеси в ходе твердения от размеров зерен огнеупорного лома

в РБ, свидетельствует о необходимости разрабатывать и применять технические решения, направленные на их использование в качестве сырьевых компонентов в цементной промышленности, что обеспечит не только технический, но и экономический и экологический эффект. Лабораторные и опытные испытания исследованных техногенных материалов показали техническую возможность реализации изложенных перспективных разработок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трошин М.А., Терсин В.А., Кержнер А.М., Давыденко В.В. и др. О применении фосфогипсового камня в производстве цемента в Республике Беларусь // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов и перспективы их развития. М-лы междунар. науч.-техн. конф. Минск, 25—27 ноября 2009 г. Ч. 1. С. 288—293.
2. Гаврилюк А.Н., Дормешкин О.Б., Русак И.А. Исследование особенностей сернокислотного разложения различных марок марокканских фосфоритов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 115—126.
3. Ющенко И.С. Оценка фосфогипса на территории ОАО «Гомельский химический завод» и способов его применения // Вестник Пермского университета. 2023. Т. 22, № 3. С. 282—287.
4. Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Мохорт М.С., Бышик А.А. Влияние видов фосфатного сырья на распределение примесей в системе $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при получении ортофосфорной кислоты // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 106—114.
5. Кузьменков М.И., Короб Н.Г., Анкуда М.К., Комаров М.А. Перспективные направления утилизации солевого шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» // Нефтехимия — 2018. М-лы I междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и по нефтепереработке. Минск, 27—30 ноября 2018 г. Ч. 1. С. 168—170.
6. Войтов И.В., Анкуда М.К., Кузьменков М.И. Применение техногенных продуктов в целях энергосбережения при производстве портландцементного клинкера // Цемент и его применение. 2022. № 3. С. 56—58.
7. Черкасов А.В., Мишин Д.А., Перескок С.А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающей печи // Технологии бетонов. 2014. № 7. С. 24—25.
8. Кузьменков М.И., Плышевский С.В., Бычек И.В. Жаростойкие бетоны на основе вторичных огнеупоров и фосфатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 6. С. 22—27.
9. Кузьменков М.И., Кузьменков Д.М., Шалухо Н.И. Малоэнергоемкая технология получения огнеупорных изделий из техногенного сырья на фосфатной связке // Химия. Экология. Урбанистика. 2020. Т. 4. С. 93—96.