

Мишин Д.А., канд. техн. наук, доц.,
Ковалев С.В., аспирант,
Чекулаев В.Г., аспирант.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ПРИЧИНА СНИЖЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

k-ws@mail.ru

Настоящая статья посвящена исследованиям по выявлению причины снижения эффективности действия минерализаторов в современных вращающихся печах цементного производства. В ходе исследований были проведены эксперименты по вводу минерализаторов в сырьевой шлам ЗАО «Белгородский цементный завод». Обжиг образцов производили на лабораторных печах. В результате анализа полученных образцов выявлена причина снижения минерализующей способности добавок, в частности плавикового шпата и оксида магния, заключающаяся в накоплении и циркуляции солей щелочных металлов в системе. Произведен анализ ряда литературных источников, который также подтверждает результаты исследований. Предложен способ ввода минерализатора, позволяющий нейтрализовать отрицательное воздействие солей щелочных металлов на минерализаторы. Данный способ заключается во введении минерализаторов в температурную область печи, в которой они проявляют наибольший минерализующий эффект.

Ключевые слова: интенсификация процесса обжига клинкера, минерализатор, плавиковый шпат CaF_2 , соли щелочных металлов.

Использование минерализаторов в цементной промышленности позволяет одновременно решить несколько важных задач, таких как увеличение производительности печных агрегатов, снижение удельного расхода тепла на обжиг клинкера, увеличение качества выпускаемого цемента [1]. Обращает на себя внимание факт, что согласно проведенным промышленным испытаниям по вводу в шлам плавикового шпата [2–6] достигаемый эффект увеличения производительности печей находится в довольно широком интервале от 4 до 23 %. В некоторых случаях даже минимального указанного в литературе эффекта достичь не удастся. Например, во время промышленных испытаний по использованию плавикового шпата в качестве минерализатора на ОАО «Красносельскстройматериалы» позволило увеличить производительность только на 1,9–2,8 % [6]. Еще в качестве одного показательного примера снижения эффективности действия минерализатора можно указать оксид магния. MgO практически всегда присутствует в сырьевых смесях. Он снижает вязкость клинкерного расплава (рис. 1) и, следовательно, должен облегчать синтез алита с увеличением производительности печи, но при его наличии в портландцементной сырьевой смеси работниками заводов не отмечаются эти положительные моменты [2].

Причины, по которым наблюдается такой малый эффект от использования минерализаторов, мало изучены. Таким образом, целью настоящей работы является выявление причины,

вызывающей снижение эффективности действия минерализаторов.

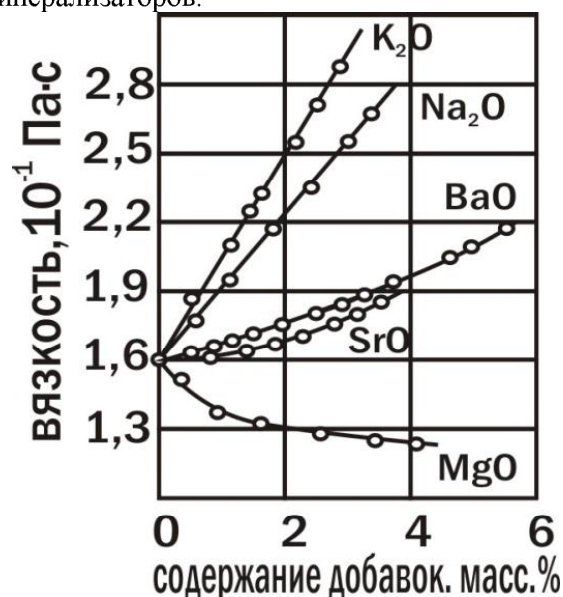


Рис. 1. Изотермы вязкости расплава, образующегося при 1450 °C в присутствии оксидов s-элементов [7]

Для проведения исследований изготавливали смеси, используя заводской шлам ЗАО «Белгородский цементный завод» (табл. 1). В качестве минерализаторов использовались реактивы квалификации «ч»: MgO , CaF_2 , Na_2CO_3 . Все минерализаторы вводились в % масс. в пересчете на прокаленную сырьевую смесь сверх 100%. Минерализаторы MgO и CaF_2 вводили в количестве 0,61% и 0,73% соответственно. Содержание Na_2O и K_2O при изучении кинетики их испарения из сырьевой смеси определялось пламенно-фотометрическим методом.

Таблица 1

Характеристика сырьевого шлама ЗАО «Белгородский цементный завод», %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ППП	p	n	КН
13,94	3,52	2,79	43,53	0,6	0,15	0,03	0,35	34,85	1,26	2,21	0,94

Результаты лабораторных исследований практически всегда показывают значительный положительный эффект от минерализатора, а промышленные испытания могут их не выявить. Чтобы определить причину такого различия при переходе от лабораторных к промышленным условиям, рассмотрим их. Основное и принципиальное различие между ними заключается в том, что в лабораторных условиях обжигаются смеси, химический состав которых мало изменяется в процессе обжига. Выделение гидратной влаги и углекислого газа не принимается во внимание, так как аналогичные процессы протекают и в цементной печи. А вот во вращающейся печи химический состав обжигаемой смеси изменяется очень сильно. На протяжении более 50 % длины печи в обжигаемом материале содержится повышенная концентрация солей калия и натрия вследствие наличия циркуляции солей щелочных металлов, которые, вероятно, и влияют на эффективность действия минерализаторов. Для проверки этого утверждения изучили

влияние на усвоение оксида кальция некоторых минерализаторов в присутствии карбоната натрия.

Для изучения влияния солей щелочных металлов на эффективность действия минерализаторов смоделировали условия обжига, приближенные условиям в печи. Для этого в сырьевые смеси ввели Na₂CO₃ в количестве 1,42 % в пересчете на Na₂O. Данная добавка выбрана, исходя из того положения, что соли натрия являются менее летучими, чем соли калия (рис. 2). Для исследования кинетики испарения натриевых и калиевых солей щелочных металлов использовали шлам ЗАО «Белгородский цементный завод», в который вводили Na₂CO₃ и K₂CO₃ таким образом, чтобы суммарное содержание введенных и содержащихся в шламе солей составляло 3,5 % масс. Na₂O+K₂O. Полученные результаты подтверждают ранее установленный Волконским Б.В. и др. [2] факт, о том, что скорость испарения калиевых солей выше, чем натриевых.

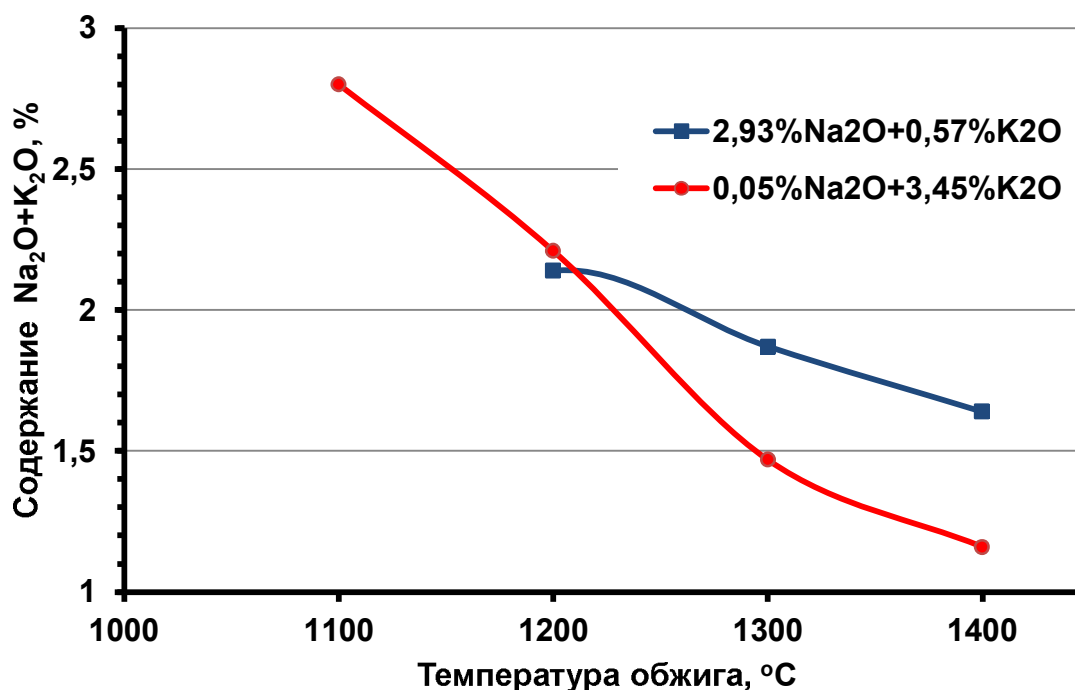


Рис. 2. Влияние температуры обжига на остаточное содержание оксидов натрия и калия в шламе ЗАО «Белгородский цементный завод»

Минерализаторы вводили традиционным способом, т.е. в исходный шлам. Обжиг сырьевых смесей проводили при температурах 1100–1400 °C, время изотермической выдержки 10

мин. Содержание свободного оксида кальция определяли сахаратным (до 1200 °C) и этиловоглицератным (выше 1300 °C) методами.

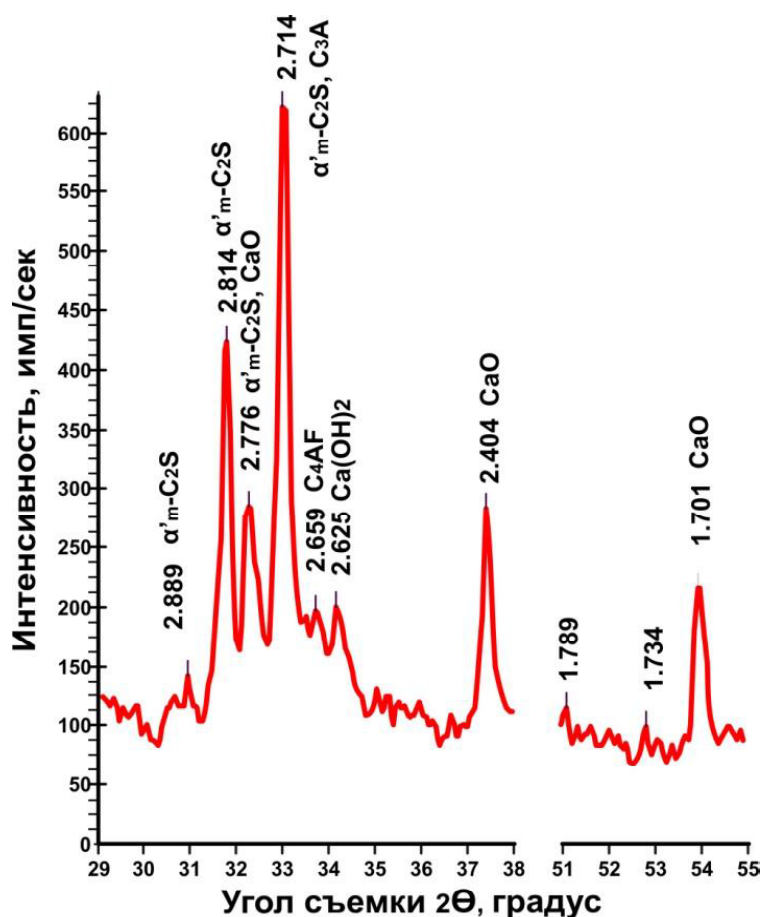


Рис. 3. Влияние повышенного содержания Na_2O (4,3%) на фазовый состав клинкера, обожженного при температуре 1400°C и времени изотермической выдержки 10 мин

Наибольшей степенью усвоения свободной извести характеризуется образец №2 с традиционным вводом фторида кальция (табл. 2). Однако на практике невозможно получить условия, при которых в системе находились бы только исходная сырьевая смесь и минерализатор CaF_2 . В результате циркуляции солей щелочных металлов в обжигаемом материале может достигать до 10% $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ [8]. Наличие Na_2O в сырьевой смеси, как и ожидалось, приводит к увеличению

степени усвоения CaO при температурах до 1200°C за счет ускорения синтеза белита, а при более высоких температурах наблюдается замедление связывания оксида кальция (табл. 2 смесь №3) в результате увеличения вязкости клинкерного расплава. Стоит отметить, что при увеличении концентрации Na_2O в сырьевой смеси до 4,3 % алит в клинкере почти не образуется (рис. 3).

Таблица 2

Влияние солей щелочных металлов на содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ при обжиге портландцементной сырьевой смеси

№ смеси	Количество вводимого минерализатора, % масс.	Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ при температурах обжига, % масс.			
		1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
1	Без добавок	30,29	23,73	6,22	1,32
2	0,73 % CaF_2	28,98	13,65	2,41	0,09
3	1,42 % Na_2CO_3^*	25,06	17,82	6,32	1,86
4	1,42 % $\text{Na}_2\text{CO}_3+0,73$ % CaF_2	25,28	19,95	11,93	2,18
5	1,42 % $\text{Na}_2\text{CO}_3+0,61$ % MgO^{**}	27,29	17,70	9,83	2,68

* Na_2CO_3 вводили в пересчете на Na_2O .

** MgO вводили из расчета его суммарного содержания в смеси 1,5 %.

Совместное же наличие в сырьевой смеси минерализатора (CaF_2 или MgO) и Na_2O (табл. 2 смеси №4, 5) приводит к еще большему замедлению скорости связывания CaO не только в

сравнении с бездобавочной смесью №1, но и в сравнении со смесью, содержащей Na_2O (смесь №3). Т.е. эффективность минерализатора в присутствии Na_2CO_3 ниже, чем, если они действуют

индивидуально. Следовательно, наличие солей щелочных металлов является причиной снижения эффективности плавикового шпата. К этому выводу можно прийти и анализируя литературные источники [2–6]. Обнаружена парадоксальная зависимость: эффект от введения плавико-

вого шпата тем ниже, чем более позднее издание литературного источника (табл. 3). Причиной такого поведения минерализатора необходимо искать в особенностях развития цементной промышленности.

Таблица 3

Упомянутое увеличение производительности цементной вращающейся печи при вводе фторсодержащих минерализаторов в литературных источниках в зависимости от их года издания

Год издания	Наименование источника	Упомянутое увеличение производительности печи, %
1963	Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Макашев. – М.: Изд-во лит. по строительству, 1963. – 198 с.	10–23
1966	Лощинская А. В. Интенсификация процессов обжига цементного клинкера / А.В. Лощинская, А.Е. Мягков, В.К. Хохлов. – М.: Стройиздат, 1966. -174 с.	5–10
1981	Дуда В.Г. Цемент / В.Г. Дуда. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.	заграничные заводы отказались от применения плавикового шпата
1990	Древицкий Е.Г. Повышение эффективности работы вращающихся печей. / Е.Г. Древицкий, А.Г. Добровольский, А.А. Коробок. – М.: Стройиздат, 1990. – 224 с.	до 4
2010	Черкасов А.В. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи / А.В. Черкасов, Д.А. Мишин, С.А. Перескок // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар.науч.-практ. конф., Белгород, 5-8 окт. 2010 г. / Белгор. гос. технол. ун-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – Ч2. – С. 302-305	1,9–2,8

За исследуемый период, освещенный в литературе, происходила существенная модернизация оборудования цементной промышленности в сторону увеличения единичной мощности агрегатов. Строятся более длинные вращающиеся печи, происходит переход на более экономичный сухой способ производства. Это ведет за собой установку более совершенных пылеулавливающих систем, способных уловить мельчайшие частицы пыли и вернуть обратно в печь обжига. Весомую долю тонкодисперсной части пыли печи составляют соли щелочных металлов. Поэтому в любой печи цементного производства возникает накопление и циркуляция этих солей. Агрегатом, с предельно развитой циркуляцией солей щелочных металлов можно рассматривать печь, оснащенную запечными циклонными теплообменниками. Вероятно поэтому, зарубежные европейские заводы, перешедшие к 1980 г. на сухой способ производства отказались от применения минерализаторов, пойдя по пути увеличения тонины помола сырьевых смесей и улучшения условий их гомогенизации (табл. 3). Таким образом, при вводе CaF_2 традиционным способом он влияет на процессы минералообразования в условиях повы-

шенного содержания R_2O . Из-за чего снижается его эффективность. Возникает необходимость найти способ устранения негативного воздействия солей щелочных металлов.

Известно, что положительный эффект введения минерализаторов чаще всего проявляется в определенной области температур. За пределами этой области минерализатор может ослабить свое действие, стать нейтральным либо вообще проявить отрицательный эффект. Так, например, карбонаты щелочных металлов при температурах до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ интенсифицируют процессы декарбонизации и белитообразования [9, 10], но при более высоких температурах способствуют процессам, тормозящим образование алита. Фторид кальция является более универсальным минерализатором, положительно воздействующим во всем температурном интервале обжига клинкера. Однако наибольшую эффективность данный минерализатор проявляет при температурах выше $\approx 1100\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. при появлении основного клинкерного расплава [2]. Поэтому представляет интерес ввод минерализаторов в ту область температур, где их действие наиболее эффективно. Для моделирования в лабораторных условиях такого ввода минерализа-

тора образцы исходной сырьевой смеси, с введенным минерализатором Na_2CO_3 , обжигали при температуре 1100 °С. Затем образцы охлаждали, измельчали и вводили в них второй минерализатор (CaF_2 и MgO), после чего образцы возвращали обратно в предварительно разогретую до 1100 °С печь и проводили дальнейший обжиг до необходимой температуры 1100-1400°С. Способ ввода минерализатора в температурную область,

где он эффективен, назовем «раздельным вводом минерализатора». В смеси № 6 и 7 (табл. 4) были введены минерализаторы с применением раздельного ввода. Исходя из данных усвоения $\text{CaO}_{\text{св}}$ в этих образцах, можно сказать, что раздельный от солей щелочных металлов ввод минерализаторов CaF_2 и MgO позволяет увеличить их эффективность и снизить уровень негативного воздействия солей R_2O .

Таблица 4

Влияние раздельного ввода минерализатора на усвоение $\text{CaO}_{\text{св}}$

№ смеси	Количество минерализатора, вводимого при температуре, % масс.		Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ при температурах обжига, % масс.			
	20 °С	1100 °С	1100°С	1200 °С	1300 °С	1400 °С
6	1,42% Na_2CO_3	0,73% CaF_2	25,06	15,38	4,40	0,59
7	1,42% Na_2CO_3	0,61% MgO	23,71	13,87	4,54	0,34

Выводы:

1. Согласно анализу литературных источников при обжиге цементного клинкера наблюдается снижение эффективности действия минерализаторов в промышленных условиях. Причиной снижения эффективности минерализаторов является наличие циркуляции солей щелочных металлов в печной системе, возникающей вследствие увеличения возврата тонкодисперсной пыли, содержащей соли щелочных металлов, обратно в печь.

2. В условиях повышенного содержания солей щелочных металлов в обжигаемом материале, возникающих из-за явления циркуляции солей щелочных металлов, традиционный ввод минерализаторов в сырьевую смесь во время ее приготовления не дает ожидаемого эффекта. Уменьшение негативного действия солей щелочных металлов можно достичь с помощью раздельного ввода минерализаторов, заключающегося во введении минерализатора в температурную область в которой они проявляют наибольший минерализующий эффект.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коледаева Т.А., Барбанягрэ В.Д. Взаимодействия в системе CaCO_3LiF // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. №1. С. 110–113.
2. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной про-

мышленности. М.: Изд-во лит. по строительству, 1963. 198 с.

3. Дуда В.Г. Цемент. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.

4. Древицкий Е.Г., Добровольский А.Г., Коробок А.А. Повышение эффективности работы вращающихся печей. М.: Стройиздат, 1990. 224 с.

5. Лощинская А. В., Мягков А.Е., Хохлов В.К. Интенсификация процессов обжига цементного клинкера. М.: Стройиздат, 1966. 174 с.

6. Черкасов А.В., Мишин Д.А., Перескок С.А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи / Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докл. Междунар.науч.-практ. конф.// Белгор. гос. технол. ун-т. (Белгород 5-8 окт. 2010 г.), Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. Ч.2. С. 302-305.

7. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. М.: Стройиздат, 1993. 328 с.

8. Классен В.К. Обжиг портландцементного клинкера. Красноярск.: Стройиздат, Красноярск. отд., 1994. 323 с.

9. Лугинина И.Г. Избранные труды. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. 302 с.

10. Сычев М.М., Корнеев В.И., Федоров Н.Ф. Алит и белит в портландцементном клинкере Л. М.: Стройиздат, 1965. 98 с.

Mishin D.A., Kovalev S.V., Chekulaev V.G.**REDUCTION CAUSE EFFICIENCY OF MINERALIZER'S FIRING PORTLAND CEMENT CLINKER**

This article focuses on identification research of the causes of reducing the effectiveness of the mineralizing modern rotary kilns of cement production. During research experiments the mineralizing commissioning in the raw sludge of JSC "Belgorod Cement Plant" was carried out. Roasting samples were produced in laboratory furnaces. The sample analysis reveals the reduction cause capacity of mineralizing additives, particularly of calcium fluoride and magnesium oxide what consists in the circulation and the accumulation of alkali metal salts in the system. The analysis of a number of literary sources was carried out, what also confirms the results of the studies. The way of the mineralizer insert, that allows neutralization of the negative impact of the alkali metal salts mineralizers is suggested. The method comprises mineralizer initiation (administering) to a temperature region in which they exhibit the greatest mineralizing effect.

Key words: *clinker burning process intensification, mineralizer, fluorspar CaF_2 , alkali metal salts.*

Мишин Дмитрий Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: mishinda.xtsm@yandex.ru

Ковалев Сергей Викторович, аспирант кафедры технологии цемента и композиционных материалов.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: k-ws@mail.ru

Чекулаев Виталий Геннадьевич, аспирант кафедры технологии цемента и композиционных материалов.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: pop32res@mail.ru