

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.972(088.8):666.94.052.6:662.807(088.8):662.8:662.05/6

И.А. Ощепков

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО И ТОПЛИВНОГО СЫРЬЯ НА СТАДИЯХ ИХ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА МОКРЫМ СПОСОБОМ

Производство портландцемента для строительства основано на совместной переработке карбонатного, глиноземистого, кремнеземистого, железосодержащего минерального сырья на цементных предприятиях. Массовая доля этих видов сырья в приготавливаемой сырьевой смеси (шламе) должна соответствовать соотношениям содержащихся в ней оксидов CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ по показателям активности – глиноземистому и кремнеземистому модулям, коэффициенту насыщения.

Цементная промышленность России и других стран производит портландцемент сухим, полусухим и мокрым способами.

При мокром способе сырьевые компоненты первоначально подвергают совместному их гидравлическому (в присутствии воды) помолу в сырьевых мельницах. Массовая доля воды в сырьевых смесях в зависимости от минералогического состава видов сырья на различных цементных предприятиях может колебаться от 30 до 50%.

Технологический процесс производства портландцемента включает следующие стадии:

1 – заготовка минерального сырья, твердого топлива (угля), их транспортирование от мест добычи или от поставщиков, разгрузка на складах для хранения и последующего расходования;

2 – подготовка мазута или угля как топлив для обжига клинкера во вращающихся печах;

3 – гидравлический помол смеси сырьевых компонентов с химическими добавками;

4 – усреднение и созревание сырьевой смеси (шлама) в горизонтальных шлам-бассейнах при постоянном перемешивании (не более 3 суток) с последующей ее перекачкой в расходные емкости;

5 – подача шлама в качестве питания с «холодного» конца горизонтально-наклонной вращающейся обжиговой печи с размерами, например, длиной 185м, диаметром 5м, с футерованной внутренней поверхностью огнеупорным материалом, для сушки, грануляции шлама, обжига гранул с получением клинкера в «горячем» конце печи, процесс его образования завершается в холодильниках, в которые он передается из печи для медленного охлаждения;

6 – помол клинкера в цементной мельнице совместно с водным гипсом CaSO₄×0,5H₂O и (или)

CaSO₄×2H₂O при его массовой доле в цементе не более 2% (по SO₃) и химическими добавками с получением товарного портландцемента.

Одним из направлений совершенствования технологии производства портландцемента или отдельных ее стадий является применение химических добавок. В отечественной и зарубежной практике разработке и внедрению добавок уделяется значительное внимание. Как правило, это добавки однонаправленного действия, например, предотвращающие пыление, выдувание, примерзание, смерзание твердотопливного, минерального и другого сыпучего сырья, ускорители помола, разжижители, гранулообразователи, минерализаторы, пластификаторы и другие. Особенно целесообразны поиск и разработка органических и неорганических химических добавок с многофункциональными свойствами, которые сочетали бы в себе несколько из упомянутых выше качеств. Важно также, чтобы сырьем для получения таких добавок применялись вторичные ресурсы – продукты побочных химических реакций органического и неорганического синтезов. Некоторые добавки с такими свойствами разработаны в научно-исследовательской лаборатории КузГТУ охраны окружающей среды.

Таблица 1. Качественный и количественный состав карбоновых кислот в водно-кислом растворе

Наименование карбоновой кислоты	Массовая доля карбоновой кислоты, %
Кислоты, в пересчете на адипиновую	22,0 – 25,0
Монокарбоновые кислоты:	
муравьиная, уксусная	0,2 – 0,4
пропионовая	0,4 – 0,5
масляная	0,2 – 0,9
валериановая	0,8 – 1,0
капроновая	0,2 – 0,4
каприловая	0,2 – 0,3
Дикарбоновые кислоты:	
адипиновая	11,0 – 14,0
глутаровая	1,5 – 4,0
янтарная	1,3 – 2,0
щавелевая	1,8

Добавка ЩСПК (I) [1] разработана на основе водного раствора натриевых солей карбоновых кислот, полученных нейтрализацией натриевой

щелочью соответствующих кислот – побочных продуктов реакции стадии окисления циклогексана и водного раствора таких же солей, выделенных после стадии омыления эфиров циклогексанола в производстве капролактама [2]. Состав добавки оценен по методике хроматографического анализа водных растворов карбоновых кислот до перевода их в натриевые соли [3] (табл. 1).

Неорганическая добавка СОЛУТ (II) [4] разработана на основе смеси «сухих» солей, выделенных из водных растворов: Na_2SO_4 , образующегося на стадии нитрозирования дифениламина в сернокислотной среде при получении N-нитрозодифениламина; NaCl , получаемого на стадии перегруппировки N-нитрозодифениламина при синтезе Na-соли 4-нитрозодифениламина в присутствии хлористого водорода в среде CH_3OH с последующей нейтрализацией хлоргидрата едким натром; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, выделенного при синтезе 4-аминодифениламина восстановлением его натриевой соли полисульфидом натрия, то есть солей, образующихся на предшествующих промежуточных стадиях синтеза 4-изопропиламинодифениламина (диафена «ФП») – антистарителя резин. Смесь водных растворов полученных натриевых солей подвергли аэрофонтанной сушке (обезвоживанию) и брикетированию в экструдерах.

Компонентный состав сухих солей в СОЛУТе приведен в табл.2.

Таблица 2. Компонентный состав сухих солей СОЛУТа

Наименование компонентов	Массовые доли компонентов, %
Сульфат натрия	40 – 60
Хлористый натрий, не более	30
Тиосульфат натрия, не более	20
Сульфид натрия, не менее	0,05
Едкий натр, не менее	0,5
Вода, не более	4,0

Таблица 3. Компонентный состав веществ в сбросовой жидкости производства синтетического каучука

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов, %
Полисульфид натрия	24,2
Тиосульфат натрия	35,3
Хлористый натрий	33,3
β -оксиэтилдисульфид	2,8
Олигомер	4,4

Следует отметить, что по эффективности действия добавке СОЛУТ на процессы приготовления сырьевого шлама и его переработки во вращающихся печах с получением портландцементного

клинкера практически не уступает апробированная добавка сбросовой жидкости производства синтетического каучука, химические компоненты которой показаны в табл. 3 [5].

Органо-минеральная добавка ПРОСКАН (III) [6] представляет собой смесь водных растворов добавок ЩСПК и СОЛУТ в двух вариантных соотношениях (сухое на сухое): 1 – I:II = 5:1 (летний вариант); 2 – I:II = 9:1 (зимний вариант).

Органическая добавка ПОВЯМА (IV) [7] – понизитель вязкости топчного мазута разработана на основе кубовых остатков ректификации производства оксида пропилена, состав ее представлен в табл. 4.

Таблица 4. Состав кубовых остатков производства оксида пропилена

Наименование компонентов	Массовые доли компонентов, %
1. Оксид бутилена	28 – 36
2. Дихлорпропан	34 – 35
3. Бутиленгликоль	18 – 22
4. Вода	12 – 15

Особенности влияния химической обработки сырья на стадиях его подготовки и переработки в производстве портландцемента

• *Заготовка минерального и твердотопливного сырья, их транспортирование от мест добычи или от поставщиков, разгрузка на складах цементного предприятия для хранения и последующего расходования нуждаются в обеспечении мероприятий, предотвращающих их пыление, выдувание, прилипание, примерзание и смерзание.*

Существующие в России и за рубежом предупредительные профилактические, технологические мероприятия и средства борьбы с приведенными выше негативными явлениями недостаточно эффективны, как показано в обзоре работы [8].

При поставках *минерального сырья* – глиноземистого и кремнеземистого, как правило, железнодорожным транспортом имеют место неблагоприятные факторы: прилипание влажных глиноземистых минералов к внутренним поверхностям транспортных средств, например, думпкаров в теплое время года; примерзание влажных глиноземистых и кремнеземистых минералов, смерзание в массе последних в холодное время года, что создает определенные трудности при выгрузке, предотвращаемые предварительной обработкой внутренних поверхностей транспортных кузовов и поверхностной «шапки» кремнезема после его погрузки – химическими средствами – добавками I и III [9, 10].

Физико-химические основы процессов ингибирования прилипания, примерзания и смерзания минерального сырья изложены в работе [10].

В случае применения для обжига клинкера *угольного топлива*, транспортирование его повышенной влажности приводит к примерзанию к

внутренним поверхностям транспортных средств – полувагонов и смерзанию в массе в холодное время года. В любое время года при транспортировании угля в полувагонах происходит выдувание мелких его классов (0 – 13мм) с поверхности угольной загрузки.

При хранении угля в штабелях у поставщика и у потребителя происходит его пыление и выдувание.

Приведенные выше неблагоприятные факторы приводят не только к безвозвратным потерям топлива, но и загрязнению окружающей природной среды.

Для предотвращения пыления, выдувания, примерзания и смерзания угля, как и минерального сырья, рекомендованы промышленности профилактические средства – добавки I и III, предварительно испытанные в пилотных условиях:

1 – по механическим усилиям удаления обработанных добавками металлических пластин, замороженных в массы минерального-глинистого сырья и угля с влажностью

8 – 17%. Обработанные пластины вынимались из замороженных при минус 20 ÷ 38°C масс материалов при усилиях в 2 – 3 раза меньших, чем необработанные пластины.

Следует отметить, что потеря текучести добавок I и III зависит от рН их водных растворов. Так, например, при рН = 7,5 водные их растворы теряют текучесть при минус 33°C, а при рН = 12,5 – при минус 50°C [8];

2 – по массовой доле выдуваемого угля с поверхности его из макетов вагонов, помещаемых в аэродинамическую трубу с имитацией скорости движения воздушного потока и вибрации с помощью вибрационного устройства, имеющие место при железнодорожной транспортировке. На поверхности угольной загрузки, обработанной добавками, за короткое время после начала обдува воздухом образуется прочная корка из добавок и угля, практически полностью блокирующая выдувание угля. Выдувание угля из макетов вагонов с необработанными добавками его поверхности было существенным.

Результаты пилотных экспериментов апробированы в промышленных условиях на угольных предприятиях Кузбасса: при транспортировании глинистых минералов в летнее и зимнее время в более 900 штук думпкаров, внутреннюю поверхность которых обрабатывали добавками I и III. Кузова думпкаров при выгрузке полностью освобождались от груза, а зимой не было случаев их схода с рельс; при поставках угля марки ТСШ (фракции 0 – 13мм) из Кузбасса в различные регионы России (расстояния до 2 ÷ 4 тысяч км) в летний и зимний периоды года было по 5 угольных железнодорожных маршрутов, в каждом из которых по 6 вагонов с обработанным и по 6 вагонов с необработанным добавками углем, взятые под контроль. В опытных маршрутах по два вагона

на с обработанным и с необработанным углем были расположены в голове, в середине и в хвосте состава. Осуществлялся визуальный и весовой контроль на станциях поставщика и потребителя угля. Всего было выполнено 60 контрольных испытаний, результаты которых были обработаны на ЭВМ по программе парного корреляционного анализа. В качестве функционального признака была принята величина потерь угля от выдувания (Y) из вагонов с обработанным углем, а (Z) – из неотработанных, а за фактор-аргумент – масса угля (X). Построили парные регрессионные математические модели из расчета поставщика потребителям одного млн тонн угля: $Y = 0,03 + 0,0053X$ и $Z = 0,01 + 0,0148X$.

Таким образом, при железнодорожных перевозках величина потерь угля от выдувания составит: $Y_0 = 5300,03$ т, а $Z_0 = 14800,01$ т, то есть из каждого железнодорожного вагона грузоподъемностью 70 т без применения химического средства выдувается в пути следования 0,7 т угля, то есть на 75% больше величины нормативных потерь, а с применением средства – только 0,25 т, что меньше норматива на 37,5%.

Сведения о роли химических добавок как средств профилактики пыления, выдувания, прилипания, примерзания и смерзания минерального и топливного сырья приведены в работах [8, 10], научная новизна технических решений защищена авторскими свидетельствами [11, 13].

• *Подготовка мазута или угля как топлив для обжига клинкера* во вращающихся печах.

В последние годы 20-го столетия многие цементные заводы России перевели работу обжиговых печей на газообразное топливо взамен угольного и мазутного. Применение последних двух видов топлива сохраняет свое значение по настоящее время, а в будущем приоритетное место займет, все-таки, твердое топливо – с точки зрения квалифицированного использования его органической и минеральной масс, предоставив газу и мазуту роль сырья для промышленности органического синтеза.

Подготовка топочного мазута по МРТУ 12Н41-63 марки +10°C заключается в его предварительном подогреве с застывшего состояния, температура застывания которого +4°C, до температур 80 ÷ 100°C для снижения его вязкости, обеспечивающей нормальную работу форсунок.

С целью снижения температуры застывания мазута, применяемого в качестве топлива, разработана и внедрена топливная композиция на основе мазута и присадки – понизителя его вязкости – Повямы (IV), состав которой приведен в табл. 4. Присадка при массовой доле 0,5 – 2,0% в составе мазута позволяет понизить температуру замерзания мазута с +4 до -16 ÷ 25°C и увеличить депрессию с +20 до +30°C. Вязкость мазута без присадки (IV) при температурах (°C) 50; 80; 94 составляла (по Энглеру – °E) 19,0; 3,0; 2,3°E, а с присадкой –

15,9; 2,3; 2,0°E соответственно, что позволяло снизить температуру нагрева мазута с присадкой перед подачей на форсунки на ~14°С, сократить потребление мазута в зимнее время на ~6%. Коррозия металлов (сталь – Ст.3 и бериллиевая бронза) в среде мазута с добавкой составляла 0,07 – 0,1мм в год, то есть в этой среде они работают как стойкие материалы (по ГОСТ 5272-68), а добавка проявила себя как пассиватор коррозии.

Присадка препятствует выпадению из мазута осадка в виде нитевидных кристаллов солей алифатических и ациклических высококипящих углеводородов и хлористого натрия, которые в производственных условиях образуют отложения на стенках мазутопроводов, что затрудняет их эксплуатацию [14, 15].

Подготовке угля как топлива для обжига клинкера следует уделять особое внимание, поскольку его нужно рассматривать и как технологическое сырье.

Химические составы минеральной части углей и сырьевого шлама для получения портландцементного клинкера практически идентичны – содержат одни и те же оксиды элементов. Зольная часть сжигаемых углей участвует в реакциях клинкерообразования.

При наметившейся тенденции увеличения доли использования твердых топлив взамен газообразного, да и жидкого (мазута) тоже, поскольку при сжигании последних по сути уничтожаются ценные, содержащиеся в них компоненты – сырье для синтеза товарной химической продукции, важное значение приобретает решение проблем профилактики пыления, выдувания, примерзания и смерзания угля – с помощью химических средств (I, III) как показано выше.

Улучшение размольных свойств углей и активации их минеральной составляющей (угольной золы) при горении также требуют решения: перспективным направлением в решении названных проблем является химическая обработка углей перед помолом и сжиганием. Так, добавки (I, III) при массовой доле 1% в составе угля улучшали размольные его свойства. Доля тонких фракций угля после помола была преобладающей [16], что важно для работы угольных форсунок. Добавки активировали зольную часть сгораемого угля [17] – препятствовали образованию остеклованных сферочастиц золы, содержащих оксиды CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, способствовали непосредственному их вовлечению в реакции синтеза клинкерных минералов – C₂S, C₃S, C₃A и C₄AF.

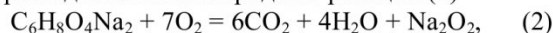
Соли добавок, адсорбированные на поверхности угольных частиц, ускоряют процессы передачи тепла от наружной поверхности к центру частиц, способствуют их прогреву. Интенсификация прогрева частиц осуществляется также за счет тепла экзотермических реакций окисления натриевых солей карбоновых кислот добавок (I, III) при температуре 320°С с выделением тепловой

энергии 153,327 кДж/моль, или 806,5 кДж/кг [18].

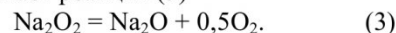
Химизм разложения компонентов добавки I (ЩСПК), адсорбированных на поверхности частиц угля, сжигаемого в «горячем» конце вращающейся печи, например, адипината натрия и натриевой щелочи осуществляется по реакции (1)



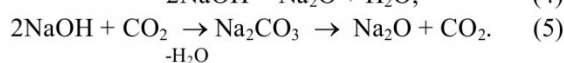
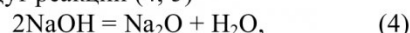
а при недостатке кислорода по реакции (2)



при отсутствии кислорода (в восстановительной зоне печи) протекает реакция (3)



При деструкции свободной щелочи добавок I и III в имеющих место восстановительных условиях обжига идут реакции (4, 5)

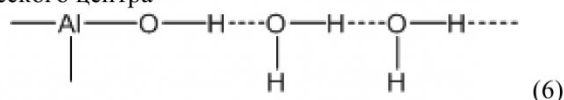


Образующийся в реакциях (1, 3, 4, 5) Na₂O участвует в реакции минералообразования в качестве катализатора.

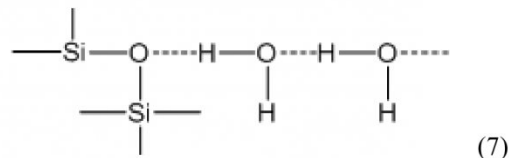
• *Гидравлический помол смеси сырьевых компонентов с химическими добавками* осуществлялся в шаровых мельницах проточного типа при сниженном расходе воды на 2 – 4%.

Производительность сырьевых мельниц увеличивалась в среднем на 15%, расход электроэнергии сокращался примерно на 15%. Влажность сырьевого шлама была снижена на 2 – 4% при одинаковой с бездобавочным шламом растекаемости, равной 60мм. Следует отметить, что снижение влажности шлама на 1% способствует уменьшению расхода топлива на его обжиг примерно на 2%.

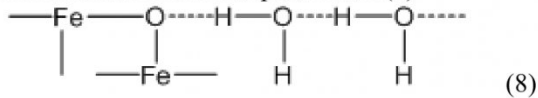
• *Усреднение и созревание сырьевой смеси (шлама)* после помола осуществлялось в горизонтальных шлам-бассейнах при постоянном перемешивании в течении не более 3-х суток. На этой стадии происходит взаимодействие химических добавок с компонентами шлама. Контакт воды с поверхностью твердых частиц сырьевого шлама обеспечивается не только за счет вандерваальсовых сил, но и за счет наличия водородных связей () между водой и активными центрами поверхностей [19, с.389-397]. Водородные связи могут образовываться между молекулами жидкой воды и атомом водорода гидроксильного узла (6) твердой частицы, выполняющего роль каталитического центра



либо между атомом кислорода кислородного узла (7)

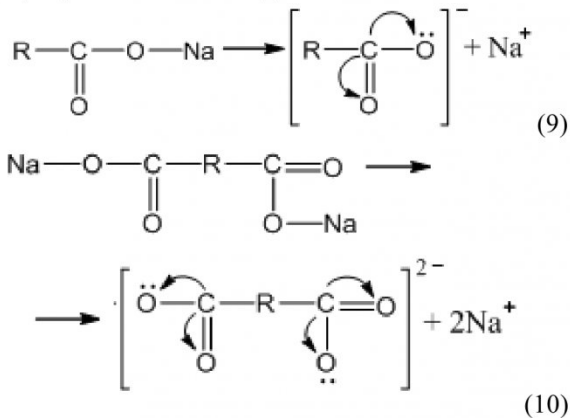


кристаллической решетки, например, каолинита $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$, а в железосодержащем компоненте, например, в $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ водородная связь может образоваться между атомом кислорода оксида железа и атомом водорода воды (8)

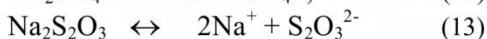
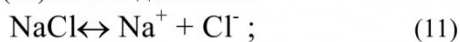


На поверхности твердых частиц шлама и в прилегающей к ней области толщиной до 300 нм создаются своеобразные оболочки – гелеобразные структурные слои, которые под влиянием поверхности по своим свойствам не отличаются от объемной воды.

Прилегающие к поверхности частиц структурированные слои обладают упругостью, которые, обычно, препятствуют действию вандерваальсовых сил притяжения более удаленных слоев «объемной воды». Возникающие препятствия устраняются осмотическими явлениями в присутствии ионов, которые образуются при диссоциации натриевых солей одноосновных (9), двухосновных (10) карбоновых кислот добавки I



и натриевых солей соляной (11); серной (12) и тиосерной (13) кислот добавки II



в водных растворах.

Наличие ионов в водных прослойках приводит к высокому осмотическому давлению водного раствора ($P_{осм}$), вызванному согласно теории электролитической диссоциации увеличением числа частиц 2 раза по реакциям (9, 11) и в 3 раза по реакциям (10, 12, 13). За счет повышенного $P_{осм}$ ионы добавок (9 – 13) в водном растворе мигрируют к поверхности твердых частиц с образованием гидратных оболочек на их поверхности. Активные центры энергетически ненасыщенной по-

верхности минеральных частиц шлама определяют структуру воды, адсорбированной на поверхности твердых частиц (6 – 8), резко отличающуюся от структуры объемной воды (H – O – H). Состояние иммобилизованной воды во многом обуславливает реологические свойства сырьевого шлама.

Испытаниями сырьевого шлама одного из цементных заводов России, химический состав которого представлен массовыми долями оксидов, %: 12,50 SiO_2 ; 3,12 Al_2O_3 ; 2,64 Fe_2O_3 ; 44,05 CaO и имевшего титр = 77,50, коэффициент насыщения $KN = 1,08$; кремнеземистый модуль $n = 2,17$, глиноземистый модуль $p = 1,18$ установлено, что добавки I, II и III, в последней из которых соотношения варьировались – I:II = 9:1 (добавка V) и I:II = 1:1 (добавка VI), при их массовых долях в шламе в пределах 0 – 3% способствовали снижению влажности шлама (с одинаковой растекаемостью конуса, равной 60 мм), %: с 32,7 до 28,0 (I); 30,2 (II); 29,0 (V); 29,4 (VI).

При изучении тиксотропного структурообразования шлама в присутствии добавок установлено отсутствие пептизирующего действия добавок, адсорбированных на частицах шлама. Подвижность шлама без добавок в течении 72 часов после приготовления оставалась неизменной, равной 60 мм, а с добавками I, II, V и VI возрастала до 66 – 72 мм. Добавки не нарушали седиментационную устойчивость шлама. Пластическая прочность шлама, определяющая возможность его транспортирования по трубопроводам, изучена методом конического пластометра с получением реологической зависимости (14): $P = f(dh/dF)$, где P – напряжение сдвига, $г/мм^2$; h – глубина погружения конуса, мм; F – нагрузка, г. Пластическая прочность образца шлама с 1% добавки I после завершения процессов структурообразования через 24 ч уменьшилась с $4,11 \times 10^{-4}$ (без добавки) до $3,82 \times 10^{-4}$ МПа.

• *Подача шлама в качестве питания во вращающуюся печь с «холодного» конца для получения портландцементного клинкера.*

Сырьевая шламовая смесь продвигается во вращающейся печи с «холодного» его конца к «горячему», условно проходит две основные зоны – сушку и грануляцию, высокотемпературную обработку гранул, при которой формируется минералогический состав в клинкерных гранулах с получением, так называемого, портландцементного клинкера.

Добавки улучшали процессы сушки и грануляции шлама – повышали механическую проч-

Таблица 5. Прочность гранул

Массовая доля добавки I в шламе, %	Прочность гранул, кг, при температуре, °C							
	60	300	800	900	1000	1200	1350	1450
0,0	0,680	1,470	1,710	1,300	1,050	2,550	6,050	8,900
0,1	0,795	1,670	1,590	1,130	1,280	3,150	7,180	10,400

ность гранул и снижали их истираемость. Выход пылевидной фракции сокращался более, чем на 40%. Прочность гранул из шлама с добавкой, подвергнутой термообработке, приведена в табл.5.

Снижение прочности гранул с добавкой (см.табл.5) при 800 – 1000°C, а без добавки при 900 – 1000°C вызвано увеличением пористости гранул в связи с разложением CaCO₃, начинающемся в образце с добавкой при более низкой температуре, около 600°C. При дальнейшем нагревании гранулы упрочняются, причем с добавкой – в большей степени.

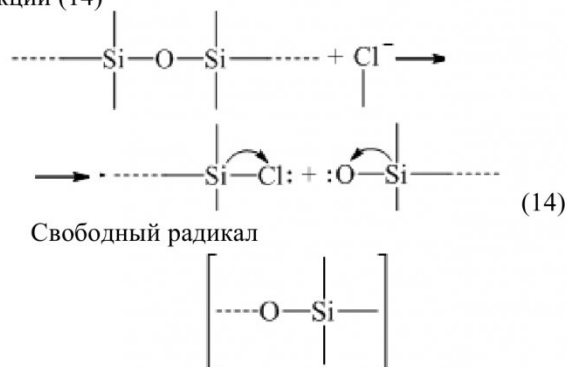
NaCl добавки II и Na₂O, образующиеся при термическом распаде натриевых солей добавки I по реакциям (1, 3), а также NaOH по реакциям (4, 5), участвуют в процессах клинкерообразования. Добавка I выполняет также роль топливного компонента.

Распад ее ингредиентов при 320°C приводит к выделению 806 кДж/кг тепловой энергии, облегчающей прогрев гранул от их центра по направлению к внешней поверхности гранул.

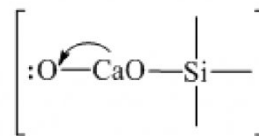
NaCl и сульфосоли добавки II способны ускорять диссоциацию CaCO₃ карбонатного сырья шлама. Логично предположить, что при температуре немного более 600°C образуется соединение CaO×3NaCl, которое, распадаясь, дает активный CaO. При отсутствии добавок начало диссоциации кальцита сдвигается в область более высоких температур. Нарастание образования CaO_{своб} в присутствии добавок I, II идет с большей скоростью, чем без добавок.

Кремнезем – второй по значимости компонент сырьевой смеси. Большая его часть представлена кварцем. Наиболее активное усвоение CaO оксидом кремния наблюдается у α-кristобалита – низкотемпературной модификации SiO₂. Для перевода SiO₂ из твердой в жидкую фазу с небольшой скоростью, которая бы хорошо смачивала частицы кварца, важную роль играют минерализующиеся добавки.

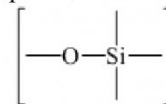
Хлориды щелочных металлов, оксиды железа каталитически способствуют превращению кварца в активное состояние. В присутствии хлор-ионов (11) процесс может начаться, например, с разрыва цепи в кристаллической решетке силиката кальция или в анионном каркасе жидкой фазы по реакции (14)



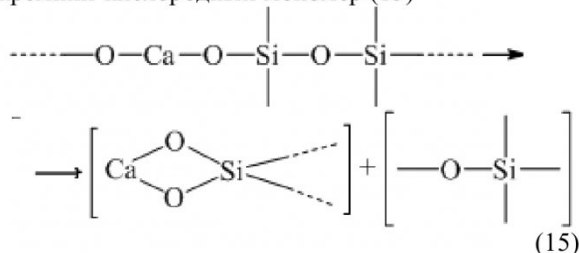
реагирует с CaO, образуя более сложный свободный радикал -



который вступает в реакцию с мономером



При этом появляется силикат кальция и кремний-кислородный мономер (15)



Дальнейший процесс образования кристаллов C₂S и C₃S может идти без участия хлор-ионов.

Na₂O в значительной мере устраняет сопротивление взаимодействию SiO₂ с CaO. Усвоение CaO_{своб} при 1200 – 1400°C при наличии Na₂O составило 6,8%, вместо 2,5% при его отсутствии.

Образующийся CaCl₂ при наличии Ca(OH)₂ и NaCl в системе способен при относительно низких температурах образовывать соединения типа Ca₁₂Si₄O₁₂Cl₂, либо алуниита, подверженных incongruentному плавлению при дальнейшем повышении температуры.

Глинистые минералы шлама представлены монтмориллонитом (Al,Mg)₂(OH)₂[SiO₁₀]_xnH₂O, каолинитом Al₄(OH)₈[Si₄O₁₀], глинистыми сланцами и др. Реакции минералообразования клинкера начинаются с их дегидратации, распада их кристаллических решеток и возникновением в продуктах обжига γ-, α-Al₂O₃, кристобалита SiO₂ и некоторых других. Последние наиболее активны в реакциях взаимодействия с CaO при 800 – 900°C. Присутствие оксидов железа, а также карбоната и оксида Na – продуктов распада компонентов добавки I оказывает сильное влияние на первый эндотермический эффект (диссоциация кальцита) при нагреве каолина до 1000°C. С повышением температуры глинозем переходит в менее активную форму γ-Al₂O₃, а выше 950 – 1200°C – в малоактивный α-Al₂O₃.

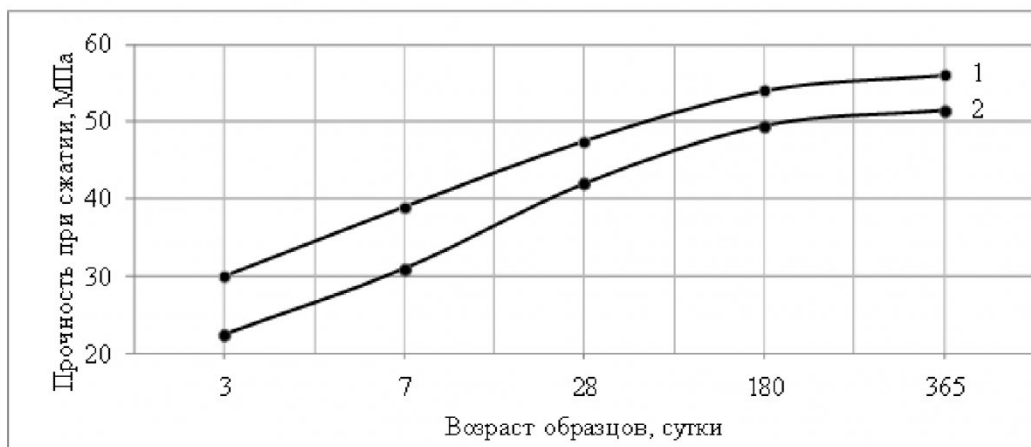
Добавки I, V, VI снижали температуру диссоциации кальцита примерно на 40°C (с 940 до 900°C), а добавка II – на 15°C. Максимум алитообразования в присутствии добавки II наблюдался при 1285°C и при 1310°C – без добавки. Жидкая фаза в материале с добавкой появлялась при 1040°C, а без добавки – при 1080°C. Эти результаты получены при изучении электропроводности клинкерного материала.

Участие Fe_2O_3 в образовании минерала C_4AF интенсифицировалось сульфосолями добавки II, что согласуется с данными, приведенными в работе [20].

Следует отметить, что при обжиге клинкера с добавками наблюдалось более равномерное формирование обмазки на внутренней футерованной поверхности вращающихся печей и не приводило к очаговому перегреву (прожогу) их корпуса.

• Помол клинкера (совместно с гипсом и хи-

бавкой гипса полуводного $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ или двухводного $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве около 2% (по SO_3), как это принято в технологии производства портландцемента, обеспечивающего сульфатное возбуждение твердения клинкерных минералов при изготовлении бетонов, рекомендовано осуществлять с совместимой с гипсом добавкой 0,1 – 0,3% ЩСПК (по сухому веществу), позволяющей не только интенсифицировать процесс помола – повысить производительность мельниц



Зависимость прочности образцов клинкера от их возраста.
1 – клинкер из шлама с добавкой I (0,10%), 2 – без добавки.

мическими добавками) для получения портландцемента осуществлен в цементных мельницах проточного типа.

Клинкер, полученный из шлама с добавками, характеризовался по данным петрографических исследований более упорядоченным расположением минералов с малым (до отсутствия) наличием $\text{CaO}_{\text{своб}}$, и имел повышенную плотность и твердость. Содержание алита в клинкере из шлама с добавкой I увеличивалось на 10 – 15%. Активность клинкеров молотых (прочность образцов при сжатии) показана на рисунке.

Промышленный клинкер из шлама с химической добавкой ЩСПК (I) был активнее бездобавочного (в 28-суточного возрасте) на ~7МПа, причем набор прочности был существеннее вплоть до 28 суток с сохранением этой тенденции в последующем. Контролируемый период промышленного производства такого клинкера осуществлен в пределах одного года, за время которого было применено 6,5 тысячи тонн ЩСПК.

Помол клинкера в цементных мельницах с до-

на 10%, уменьшить расход электроэнергии при помоле на 5 кВт/ч на 1 тонну цемента, устранить налипание цемента на мелющие тела, сократить унос цементной пыли на 30%, но и получать цемент с пластифицирующими свойствами с пониженной слеживаемостью.

Технология получения бетона (со сниженным на 7 ÷ 10% расходом цемента) с улучшенными характеристиками с добавкой ~0,3% ЩСПК (прежнее название «Адипинат натрия»), разработанная ранее [21 – 23], широко применяется в строительстве [24].

Таким образом, химическая обработка минерального и топливного сырья на стадиях их подготовки и переработки в производстве портландцемента способствует: повышению качества сырьевого шлама, получаемого из него клинкера и цемента; ресурсо- и энергосбережению в производстве портландцементного клинкера, цемента и бетона на его основе и улучшению экологического состояния вокруг химического и цементного предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТУ 113-03-488-84 : ЩСПК – щелочной сток производства капролактама (отход производства капролактама) / Рук. разработ. И.А.Ощепков. Кемерово : КузПИ (КузГТУ) – далее по списку КузГТУ, ГИАП, НИИЖБ, КГМА. 1984. – 40с.

2. *Ощепков И.А.* Извлечение и переработка побочных продуктов жидкофазного окисления циклогексана / И.А. Ощепков // Тез. докл. 6 Всес. конф. : Окисление органических соединений в жидкой фазе. – Львов. – 1986. – Т.2. – С. 149 – 150.
3. *Коваленко Л.К.* Определение моно- и дикарбоновых кислот в сточных водах производства капролактама / Л.К. Коваленко, И.А. Ощепков, А.Ф. Чуднов // Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов. – М. : НИИТЭХИМ, 1987. – Вып.3. – С. 14 – 19.
4. ТУ 113-03-13-18-88 : СОЛУТ – солевой ускоритель твердения (отход производства диафена «ФП») / Рук. разработ. И.А. Ощепков. Кемерово : КузГТУ, КГМА. 1988. – 20с.
5. Разработать технологию применения химических отходов предприятий г.Кемерово при производстве цемента / Отчет о НИР, N ГР 75041119, ДСП // Научн. руковод. работы Э.И. Эльберт, И.А. Ощепков. Кемерово : КузГТУ, 1977 – 1979. – Т.1. – 115с.
6. ТУ 113-03-498-86 : ПРОКСАН – смесь отходов производства капролактама и диафена «ФП» / Рук. разработ. И.А. Ощепков. Кемерово, М. : КузГТУ, НИИЦЕМЕНТ, КГМА. 1980. – 28с.
7. ТУ 6-01-26-75-81 : ПОВЯМА – понизитель вязкости топочного мазута / Рук. разработ. И.А. Ощепков. Кемерово : КузГТУ. 1981. – 16с.
8. *Ощепков И.А.* Новое средство для предотвращения выдувания и смерзания твердых горючих ископаемых при транспортировании. Вестник КузГТУ, 1999. – N 5. – С. 64 – 67.
9. Предотвращение смерзаемости нерудных материалов : Отчет о НИР / Научн. рук. работы И.А. Ощепков. Кемерово : КузГТУ, 1989. – 29с.
10. *Ощепков И.А.* Химические ингибиторы прилипания и примерзания глинистых минералов к металлическим поверхностям кузовов транспортных средств / И.А. Ощепков // Вестник КузГТУ, 2004. – N 3. – С. 82 – 85.
11. А.с. 1113568 СССР. Способ предотвращения потерь угля от выдувания при транспортировании / И.А. Ощепков, В.Г. Коптелов, Г.П. Шатилов и др. 1984. – Б.И., N 34.
12. А.с. 1373713 СССР. Профилактическое средство от выдувания угля при транспортировании / И.А. Ощепков. 1988. – Б.И., N 6.
13. А.с. 1680750 СССР. Профилактическое средство от выдувания и смерзания твердых топлив при транспортировании / И.А. Ощепков, А.М. Коткин, А.М. Панин и др. 1991. – Б.И., N 36.
14. А.с. 1109423 СССР Топливная композиция // И.А. Ощепков, Г.А. Блинов, В.М. Дмитриев и др. 1984. – Б.И., N 31.
15. Разработка технологии применения кубовых остатков производства оксида пропилен в качестве понизителя вязкости топочного мазута : Отчет о НИР ВЦНТИ, N ГР 81076934 / Научн. рук. работы И.А. Ощепков. Кемерово : КузГТУ, 1981. – 54с.
16. А.с. 1301491 СССР. Способ улучшения размольных свойств угля / И.А. Ощепков, Н.В. Глебов, Г.Л. Евменова. 1987. – Б.И., N 13.
17. А.с. 1477708 СССР. Способ активации минеральных примесей твердых топлив / И.А. Ощепков. 1989. – Б.И., N 17.
18. *Ощепков И.А.* Влияние добавок натриевых солей минеральных и органических кислот – отходов химических производств на генезис каменных углей при коксовании / И.А. Ощепков // В сб. матер. Международной научн. практич. Конф. : «Химия – XXI век : Новые технологии, новые продукты». Кемерово : ЗАО КВК «Экспо-Сибирь», 2004. – С. 200 – 202.
19. *Ощепков И.А.* Особенности влияния химических модификаторов из вторичных продуктов производства капролактама и диафена «ФП» на свойства сырьевого шлама и клинкерообразование при получении цемента / И.А. Ощепков // В сб. матер. Второго международного научно-технического семинара : «Нетрадиционные технологии в строительстве». Томск : ТГАСУ, 2001. – 504с.
20. *Волконский Б.В.* Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Макашев. М. : Стройиздат, 1964. – 210с.
21. Временные указания : Применение адипината натрия в качестве добавки в бетонные смеси / И.А. Ощепков. Кемерово : Главкузбасстрой, 1976. – 8с.
22. Разработать технологию получения бетонов с улучшенными характеристиками при использовании в качестве химических добавок отходов производства капролактама адипината натрия : Отчет о НИОКР / Руковод., отв. исполнитель И.А. Ощепков. Кемерово : Оргтехстрой, 1976. – 34с.
23. *Ощепков И.А.* Применение химических отходов производственного объединения «Азот» для улучшения физико-химических свойств бетона / И.А. Ощепков, В.А. Крейнес, И.Э. Эльберт и др. // Реферат. сб. : Использование отходов в производстве строительных материалов и изделий. М. : ВНИИСМ, 1980. – N 7. – 7с.
24. Руководство по применению химических добавок в бетоне / НИИЖБ. – М. : Стройиздат, 1980. – 55с.

□ Автор статьи:

Ощепков
Иван Аввакумович
– канд. техн. наук, ст. научн. сотр.,
научный руководитель научно-исследовательской лаборатории охраны окружающей среды, доц. кафедры технологии основного органического синтеза