

УДК 666.942.82:632.151

ЖАРИКОВ Д.С., студент гр. МХТ-251 (БГТУ), КОВАЛЕВ С.В., ст. преп.
(БГТУ), ПОНОМАРЕВА П.С., студентка гр. МХТ-251 (БГТУ)
Научный руководитель МИШИН Д.А. к.т.н., доцент (БГТУ)
г. Белгород

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОАЛЮМИНТНОГО БЕЛОГО ЦЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ

Производство цемента является одной из наиболее энергоемких отраслей промышленности. Это обуславливает ее значительное воздействие на окружающую среду. Основой проблемой является высокая энергоемкость производства. Обычно технологический процесс получения клинкера требует поддержания температуры обжига не менее 1450°C . Это предполагает сжигание большого количества топлива, а значит, и увеличивает выбросы парниковых газов (CO_2 , H_2O), которые выделяются в ходе реакции. Кроме того, чтобы нагреть материал до такой температуры, необходимо держать температуру газовой фазы еще выше. Согласно литературным данным [1], температура факела может достигать до 2000°C . При таких температурах происходят реакции окисления азота из воздуха для горения с образованием кислотных и крайне вредных оксидов NO_x [2].

Особую актуальность данные проблемы приобретают при производстве специализированных видов цемента, таких как белый и низкоалюминатный белый цемент. Технология их производства сопряжена с еще более жесткими требованиями, что закономерно приводит к усилению негативного экологического воздействия.

В связи с требованиями к эстетическим свойствам данных цементов (необходимо поддерживать высокую белизну данных цементов) [3], в технологии производства необходимо использовать сырье, в котором ионы-хромофоры присутствуют в минимальном количестве. Этот фактор делает необходимым поиск чистого сырья, запасы которого сильно ограничены и рассеяны. Самым распространенным ионом-хромофором при производстве цемента является оксид железа Fe_2O_3 , который выступает в роли плавня, понижая температуру обжига, увеличивая количество жидкой фазы и уменьшая его вязкость [4], тем самым делая условия синтеза клинкерных минералов мягче. Его содержание в белых цементах по сравнению с рядовым портландцементом в несколько раз ниже, и для завершения всех реакций клинкерообразования приходится поднимать температуру вплоть до 1550°C , серьезно увеличивая удельный расход топлива [4].

При производстве низкоалюминатного белого цемента необходимо дополнительно ограничивать содержание оксида алюминия Al_2O_3 , который также влияет на количество жидкой фазы. Такой состав характеризуется крайне низким содержанием жидкой фазы и его высокой вязкостью, зачастую делая задачу по синтезу клинкерных минералов невыполнимой даже при температуре 1550°C [4].

Таким образом, задача снижения экологической нагрузки для производства белых цементов, особенно низкоалюминатных, является не только актуальной, но и технологически сложной, что определяет необходимость целенаправленных исследований в этой области.

Одним из способов решения данной проблемы является введение специальных модифицирующих добавок – минерализаторов, что обеспечивает пониженные температуры синтеза без отрицательного влияния на конечные свойства продукта.

На данный момент распространены два способа ввода минерализаторов: традиционный, при котором добавление минерализаторов происходит на этапе подготовки сырья, и отдельный, в котором минерализатор вводится в определенную температурную область.

Проведенные на кафедре ТЦКМ исследования показали, что отдельный способ ввода минерализаторов демонстрирует повышенную эффективность по сравнению с традиционным методом. В частности, установлено, что применение минерализатора $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$ позволяет завершить процессы синтеза клинкерных минералов при температуре 1300°C [5-7]. Исследования проводились для клинкера с высоким содержанием C_3A , а их влияние на процесс синтеза низкоалюминатного белого клинкера не изучено.

В связи с этим **целью** данной работы является проверка эффективности влияния отдельного ввода минерализаторов при производстве низкоалюминатного белого клинкера.

Для проведения данных исследований были изготовлены модельные смеси при помощи реактивов CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , квалификации «ч». Составы отличаются между собой содержанием C_3A в клинкере. Содержание оксида железа в каждой из смесей одинаково и составляет 0,49% по клинкеру. Характеристика исследуемых смесей представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика исследуемых смесей

Химический состав, %						Модули			Расчетный минералогический состав клинкера, %			
№	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	ППП	KH	n	p	C_3A	C_3S	C_2S	C_4AF
1	17,50	0,22	0,31	44,60	37,30	0,90	33,00	0,70	0,10	74,40	24,10	1,49
2	16,70	1,40	0,31	44,50	37,10	0,90	9,75	4,50	5,10	70,60	22,90	1,49
3	16,20	2,17	0,31	44,40	36,90	0,90	6,50	7,00	8,30	68,20	22,10	1,49
4	15,50	3,13	0,31	44,30	36,80	0,90	4,50	10,00	12,30	65,20	21,10	1,49

Влияние минерализатора на интенсификацию обжига исследовалось определением количественного содержания свободного оксида кальция при помощи этилово-глицератного метода [8]. Коэффициент отражения клинкера определяли с помощью прибора лабораторного цифрового для определения показателя белизны РЗ-БПЛ-ЦМ [3]. Фазовые составы исследовались при помощи дифрактометра APL XTRA «ThennoFisherScientific».

Моделирование циркуляции солей щелочных металлов и введение минерализатора $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$ проводили в соответствии с методикой, описанной в работах [5-7].

Для оценки влияния минерализаторов на процесс синтеза были приготовлены контрольные составы (без добавок) и экспериментальные смеси с отдельным вводом минерализующих соединений R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$. Все образцы подвергались термической обработке в интервале температур 1250-1400°C с шагом 50°C. Выдержка при каждой температуре составляла 20 минут при скорости нагрева 6°C/мин. Оценка процесса синтеза производилась по степени усвоения свободного оксида кальция в полученном клинкере. Содержания свободного оксида кальция в клинкере приведены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние отдельного ввода минерализаторов R_2O и $2C_2S \cdot CaF_2$ на содержание свободного оксида кальция ($CaO_{св}$), %, и коэффициент отражения клинкера (КО)

№ состава	Расчетное содержание C_3A , %	Состав	Температура обжига, °C					
			1250		1300		1400	
			$CaO_{св}$ %	КО %	$CaO_{св}$ %	КО %	$CaO_{св}$ %	КО %
1	0,10	№1 без минерализаторов	-	-	-	-	14,39	75
2	0,10	№2 1,2% R_2O + 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$	7,35	79	0,92	72	-	-
3	5,10	№3 без минерализаторов	-	-	-	-	9,48	76
4	5,10	№4 1,2% R_2O + 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$	7,32	80	0,15	78	-	-
5	8,30	№5 без минерализаторов	-	-	-	-	9,79	76
6	8,30	№6 1,2% R_2O + 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$	5,82	82	0,00	77	-	-
7	12,30	№7 без минерализаторов	-	-	-	-	10,11	74
8	12,30	№8 1,2% R_2O + 8,11% $2C_2S \cdot CaF_2$	8,27	83	4,27	77	-	-

Анализ данных таблицы показывает, что в составах с минерализатором удовлетворительное содержание свободного оксида кальция достигается уже при температуре 1300°C, даже при отсутствии оксида алюминия. В то же время в контрольных составах высокое содержание $CaO_{св}$ сохраняется даже при температуре 1400°C.

При этом контрольный состав и состав с минерализатором при одном и том же содержании алюминатной фазы близки друг к другу, несмотря на то, что содержание свободного оксида кальция увеличивает показатель белизны синтезируемых клинкеров [9].

Проведенное исследование подтвердило высокую эффективность отдельного ввода минерализаторов $2C_2S \cdot CaF_2$ при производстве низкоалюминатного белого цемента и позволило оценить его положительное влияние на экологическую составляющую технологического процесса.

При помощи отдельного ввода минерализаторов интенсифицируется обжиг низкоалюминатного белого клинкера, что обеспечивает снижение температуры обжига приблизительно на 200°C. Это, в свою очередь, ведет к

значительному сокращению удельного расхода природного газа и, как следствие, к снижению объема парниковых выбросов.

Список литературы:

1. ИТС 6-2022. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство цемента (утв. Приказом Росстандарта от 16.12.2022 N 3199).
2. Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций: учеб. пособие / Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 308. с.
3. ГОСТ 965-89 Портландцементы белые. Технические условия.
4. Зубехин А.П. Белый портландцемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов – Ростов н/Д : Ред. Ж. «Изд-во вузов. Сев.-Кавк. регион», 2004. – 264 с.
5. Пат. 2633620 Российская Федерация, МПК C04B 7/42; C04B 7/06. Способ интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера минерализаторами (варианты) / Мишин Д. А., Ковалев С. В., Чекулаев В. Г.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский Государственный технологический университет им. В. Г. Шухова» - опубл. 16.10.2017, Бюл. № 29.
6. Мишин Д.А., Ковалев С.В., Чекулаев В.Г. Причина снижения эффективности действия минерализаторов обжига портландцементного клинкера // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. №5, С. 161-166
7. Пат. 2752767 Российская Федерация, МПК C04B 7/421; C04B 7/44. Способ получения клинкера белого цемента / Мишин Д. А., Ковалев С.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Белгородский Государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» - опубл. 03.08.2021, Бюл. № 22.
8. ГОСТ 5382-2019 Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа.
9. Мишин Д.А., Ковалев С.В. Температура ввода минерализатора как фактор получения белого клинкера с повышенным содержанием оксида железа // Цемент и его применение. – 2022. – №1. – С. 99-101.