УДК 669.712

Д.В.КУЗНЕЦОВ
Металлургический факультет, аспирант кафедры
металлургии цветных металлов

ОБЖИГ АКТИВИРОВАННЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА

Одним из направлений совершенствования цементного производства при комплексной переработке нефелиновых концентратов является активация сырьевой смеси на основе отвального белитового шлама. Конечная цель активации состоит в увеличении скорости спекания шихты, снижении температуры клинкерообразования и в итоге уменьшении себестоимости передела обжига клинкера по ряду статей затрат (расход топлива, затраты на ремонт, расход огнеупоров и др.).

Наиболее перспективной с позиций капитальных затрат и получаемого эффекта представляется гидрохимическая активация шлама углекислым газом. Для определения роли отдельных технологических факторов в процессе активации были выполнены экспериментальные исследования, устанавливающие корреляционную связь этих факторов с химическим составом активированного шлама.

Оценка активности нефелинового шлама, полученного в результате углекислотной обработки, производилась путем его обжига на цементный клинкер в стандартных технологических условиях.

Обжиг проводился в высокотемпературной области с закалкой образцов при температуре от 1000 до 1400 °С. Эффективность минерализующего воздействия активной составляющей шихты оценивалась по скорости и температуре начала формирования важнейшего клинкерного минерала – алита ($3CaO{\cdot}SiO_2$), а также по полноте усвоения оксида кальция в соответствии со стехиометрией минералообразования.

Полученные результаты создают необходимые предпосылки для снижения температуры обжига и улучшения технико-экономических показателей передела.

One of the lines of improvement of cement production during complex processing of nepheline concentrate is activation of a raw material mixture prepared on the basis of dump belite tailings. Final objective of the activation is to increase the rate of furnace charge caking, decrease the temperature of clinker formation and, as a result, decrease of prime costs of clinking in several respects (fuel consumption, repair costs, expenses on refractory materials, etc.).

The most promising considering capital investment and the effect gained is hydrochemical slurry activation by means of carbon dioxide. To determine the role of several technological factors in the process of activation pilot studies determining correlation between these factors and chemical composition of activated slurry have been carried out.

Evaluation of activity of nepheline slurry obtained as a result of carbon dioxide treatment was carried out by its baking into cement clinker in standard technological conditions.

Baking was performed in a high temperature zone with samples tempering at the temperatures between 1000-1400 °С. Efficiency of mineralising action of active constituents of the slurry was evaluated by both the rate and temperature of the initial formation of the most important clinking mineral – alite ($3CaO{\cdot}SiO_2$) and completeness of calcium oxide assimilation in accordance with stoichiometry of mineral formation.

The results obtained create the necessary prerequisites for baking temperature decrease and improvement of technical and economic indices of the process.

Утилизация шламов глиноземного производства представляет собой сложную и до конца еще не решенную проблему [1, 2, 3]. Наиболее полно эта задача решается при комплексной переработке нефелинового сырья. Образующиеся нефелиновые шламы имеют благоприятный состав для последующей утилизации в производстве цемента и силикатного кирпича, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими строительными материалами [2]. Однако сырьевые смеси на основе нефелиновых

шламов обладают пониженной реакционной способностью и для завершения основных реакций образования клинкерных минералов требуют более высокой температуры.

Одним из перспективных направлений совершенствования цементного производства является активация сырьевой смеси на основе отвального белитового шлама. Конечная цель активации – увеличение скорости спекания шихты, снижение температуры клинкерообразования и в итоге уменьшение себестоимости передела обжига клинкера по ряду статей затрат (расход топлива, затраты на ремонт, расход огнеупоров и др.). Попутно решается задача повышения прочности портландцемента и уменьшения содержания в нем щелочей.

Представления об активации сырьевой смеси для обжига клинкера связаны с особенностями механизма образования алита. Согласно многочисленным исследованиям, этот механизм имеет стадийный характер: кристаллизации алита из расплава предшествует растворение белита, растворение извести и диссоциация ионов Ca^{2+} в объем раствора [4, 5, 6]. Роль структуры кристаллических фаз (CaO и C_2S), их поверхности (размеров кристаллов), состава и свойств расплавленной фазы в этом механизме является определяющей.

Активность извести зависит от кристаллической структуры и природы исходной известьсодержащей фазы, а активность белита – от времени его возникновения и последующей перекристаллизации, т.е. от природы силикатной составляющей шихты. Совмещение во времени процессов разложения карбонатов и реакции образования клинкерных минералов обеспечивает наибольшую реакционную способность компонентов. Белитовый шлам не отвечает оптимальным условиям формирования клинкерных минералов, так как двухкальцевый силикат (белит), составляющий основную массу шихты, не вступает в химическое взаимодействие с другими компонентами шихты вплоть до зоны спекания, а подвергается рекристаллизации: размеры кристаллов C_2S увеличиваются в 1,5-2 раза, а его реакционная способность по отношению к CaO уменьшается. Таким образом, технология обжига цементного клинкера с использованием шихт на основе белитовых шламов глиноземного производства должна включать повышение их химической активности.

Предлагаемые способы активации основаны на термохимической, гидрохимической и механохимической обработке нефелиновых шламов [7]. Для получения высококачественного портландцемента вместо двухкальциевого силиката лучше использовать продукты его разложения. Наибольшая реакционная способность наблюдается у смеси бесщелочных гидросиликатов кальция $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$, а наиболее перспективной с позиций капитальных затрат и получаемого эффекта представляется гидрохимическая активация углекислым газом.

Выполняемая на кафедре металлургии цветных металлов Санкт-Петербургского горного института работа под руководством В.М.Сизякова связана с изучением физико-химических основ оптимизации технологического режима и технологии углекислотной активации нефелиновых шламов для производства портландцемента.

При проведении опытов по активации была использована проба подсушенного белитового шлама ОАО ПО «Глинозем» следующего химического состава (по заводским данным), %: SiO_2 30,68; CaO 57,62; MgO 1,52; Fe_2O_3 2,38; Al_2O_3 2,83; Na_2O 0,99; K_2O 0,74, потери при прокаливании 3,35. Газовые смеси готовились на основе технического углекислого газа и воздуха, соотношение которых задавалось по показаниям ротаметров с периодическим контролем состава по результатам анализа на газовом хроматографе ЛХМ-8МД. Карбонизация проводилась в термостатированных фарфоровых реакторах с объемом пульпы 0,5 $дм^3$ при интенсивном механическом перемешивании и подачей газа в режиме барботирования. Механоактивация выполнялась в ла-

бораторной шаровой мельнице после репульпации шлама водой до Ж:Т = 1:1.

Все опыты завершались фильтрацией и промывкой шлама с отбором проб твердой и жидкой фазы на анализ. Шлам анализировался кальциметрическим методом на содержание $CaCO_3$, а раствор на содержание общей щелочи титрометрическим методом. Затем оценивалась степень протекания реакции

$$\beta 2CaO \cdot SiO_2 + 2CO_2 + nH_2O =$$

$$= 2CaCO_3 + SiO_2 \cdot nH_2O,$$

т.е. степень конверсии C_2S в $CaCO_3$ и степень отмывки щелочи.

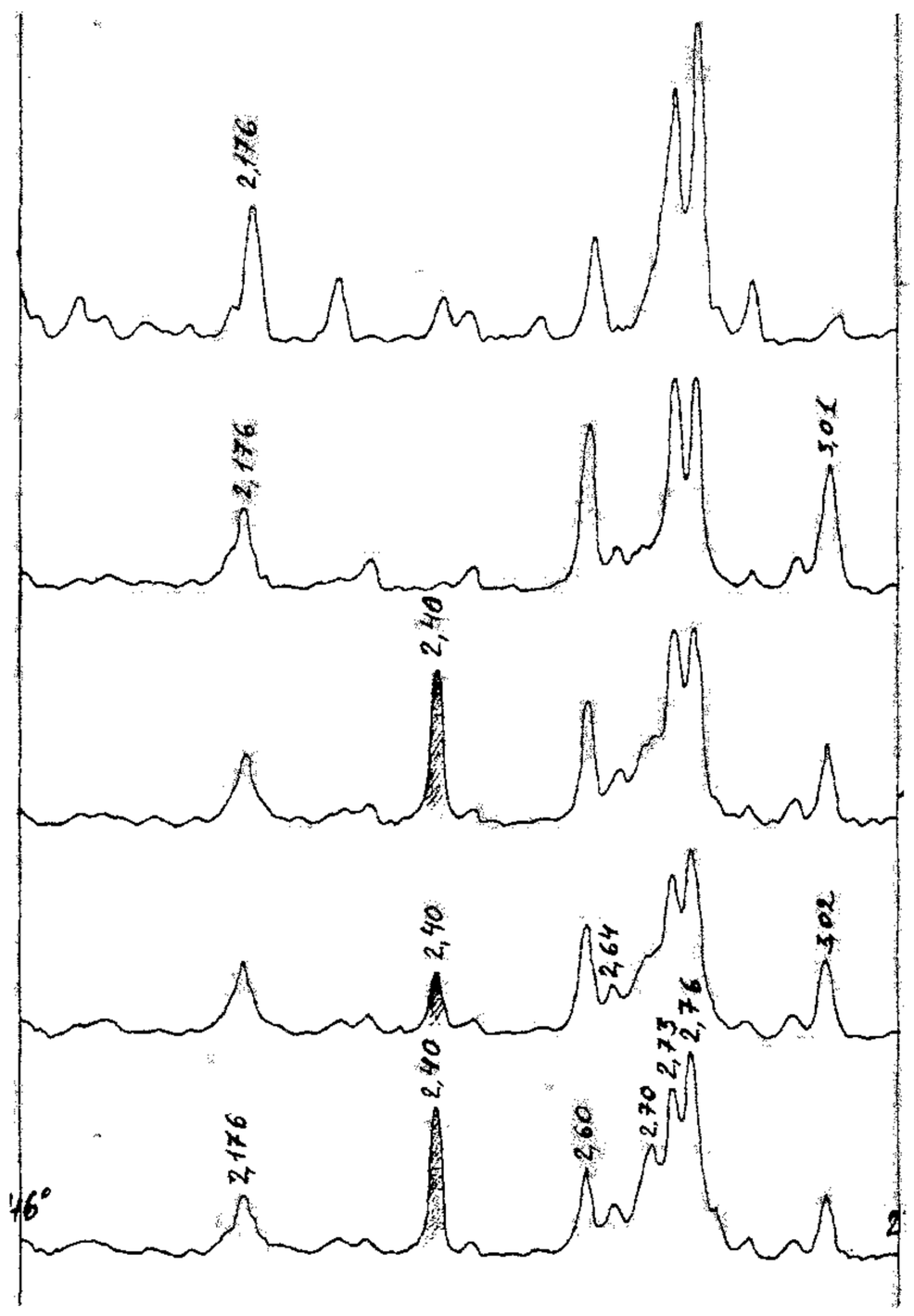
Для определения роли отдельных технологических факторов в процессе активации были выполнены экспериментальные исследования, устанавливающие корреляционную связь этих факторов с химическим составом активированного шлама

Активность нефелинового шлама, полученного в результате углекислотной обработки, оценивалась путем его обжига на цементный клинкер в стандартных технологических условиях. Была рассчитана четырехкомпонентная сырьевая смесь, в состав которой вошли активированный нефелиновый шлам, известняк Пикалевского месторождения, оксид железа Fe_2O_3 (чистый для анализа) и гидроксид аллюминия $Al(OH)_3$. Состав шихты рассчитывался применительно к получению клинкеров, соответствующих технологическим условиям объединения «Глинозем». Параметры исходной сырьевой смеси следующие: коэффициент насыщения $K_н = 0{,}91$; силикатный модуль $n = 3{,}18$; глиноземный модуль $p = 1{,}21$.

Обжиг проводился в высокотемпературной области с закалкой образцов при температуре от 1000 до 1400 °С. Оценка эффективности минерализующего воздействия активной составляющей шихты проводилась по скорости и температуре начала формирования важнейшего клинкерного минерала – алита ($3CaO \cdot SiO_2$), а также по полноте усвоения оксида кальция в соответствии со стехиометрией минералообразования: $2CaO \cdot SiO_2 + CaO = 3CaO \cdot SiO_2$. Полученные образцы подвергались рентгеноструктурному анализу на дифрактометре АДП-2-01 и кристаллооптическому анализу, проведенному на кафедре технологии вяжущих веществ СПбГТИ.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на кафедре минералогии, кристаллографии и петрографии института Н.Г.Соколовой (см. рисунок). Для диагностики выбрано соотношение главных пиков с межплоскостными расстояниями d, примерно равными 2,76, 2,73, 2,70 и 2,64Å. У преимущественно алита соотношение главных пиков соответствует образцу 2. Для CaO $d \simeq 2{,}40$Å по его интенсивности можно однозначно судить и о его количестве.

Таким образом, активация нефелиновых шламов способствует более раннему



Характерные участки дифрактограмм от 27 до 46° на Cuk-излучении
1 – нефелиновый шлам; 2 – цемент М400; 3 – активированный шлам с α = 30 %, обожженный при 1400 °С; 4 – активированный шлам с α = 20 %, обожженный при 1400 °С; 5 – неактивированный шлам, обожженный при 1400 °С (пики CaO заштрихованы)

формированию алита и полноте усвоения оксида кальция. Наиболее отчетливо эти изменения наблюдаются для шламов с относительно невысокой степенью конверсии $2CaO \cdot SiO_2$ в процессе активации (5-10 %). Это означает, что активация создает необходимые предпосылки для снижения температуры обжига и улучшения технико-экономических показателей передела.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Корнеев В.И.* Красные шламы – свойства, складирование, применение / В.И.Корнеев, А.Г.Сусс, А.И.Цеховой. М.: Металлургия, 1991.

2. *Шморгуненко Н.С.* Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства / Н.С.Шморгуненко, В.И.Корнеев. М.: Металлургия, 1982.

3. *Боженов П.И.* Нефелиновые шламы / П.И.Боженов, В.И.Кавалерова. Л., М.: Госстройиздат, 1966.

4. *Сычев М.И.* Технологические свойства сырьевых цементных шихт. Л., М.: Госстройиздат, 1962.

5. *Тейлор Х.* Химия цемента. Пер. с англ. М.: Мир, 1996.

6. *Бутт Ю.М.* Технология и свойства специальных цементов / Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев. М.: Стройиздат, 1967.

7. *Абрамов В.Я.* Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я.Абрамов, А.И.Алексеев, Х.А.Бадальянц. М.: Металлургия, 1990.

Научный руководитель профессор, д.т.н. *В.М.Сизяков*