

УДК 666.002.3

**ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОБЖИГ ШЛАМОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРУПНЫЕ ЗЕРНА КВАРЦА, СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ****Мишин Д.А., Кобзева Н.С.***Белгородский государственный технологический институт им. В.Г. Шухова, Белгород, e-mail: chemiezem@yandex.ru*

На основании описанного механизма воздействия крупных зерен кварца на процесс обжига рассмотрено воздействие соединений щелочных металлов на обжиг шламов с крупными зернами кварца. Несмотря на то что соединения щелочных металлов ускоряют взаимодействие кварца с СаО, они не изменяют характера микроструктуры клинкера. Т.е. с увеличением вязкости клинкерного расплава в их присутствии замедляются диффузионные процессы ионов Са<sup>2+</sup> в область обеднения, образующуюся вокруг крупных зерен кварца из-за быстрого расходования СаО на связывание зерна. В результате ухудшается обжигаемость клинкера и снижается его качество. Для нейтрализации отрицательного действия зерен кварца на обжиг необходимо при появлении расплава увеличивать скорость диффузии Са<sup>2+</sup> в область обеднения для образования алита, что осуществлено введением в сырьевую смесь минерализатора фторида кальция. В результате увеличения скорости диффузии ионов Са<sup>2+</sup> в область обеднения, для образования алита, уменьшается размер белитовых областей и повышается общее количество алита в клинкере. Благодаря этому (в условиях поставленных экспериментов) прочность на сжатие полученных клинкеров, полученных обжигом шламов с 3% крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм, увеличивается на 18% (с 65,2 до 79,1 МПа) и приближается к значению прочностей клинкеров, полученных обжигом шламов без крупных зерен кварца.

**Ключевые слова:** обжиг клинкера, диффузионные процессы, крупные зерна кварца, область обеднения, синтез алита, соединения щелочных металлов, минерализатор СаF<sub>2</sub>

**INFLUENCE ON THE BURNING OF SLUDGE CONTAINING LARGE GRAINS OF QUARTZ, ALKALI METALS AND OF CALCIUM FLUORIDE****Mishin D.A., Kobzeva N.S.***Belgorod state technological university V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: chemiezem@yandex.ru*

On the basis of the mechanism described influence of large quartz grains in the firing process, the influence of alkali metals on the sludge firing with large grains of quartz. Despite the fact that compounds of alkali metals accelerate the interaction of quartz with Сао, they do not change the nature of the microstructure of clinker. I.e., with increasing viscosity of the clinker melt in their presence slowed down the diffusion processes of Са<sup>2+</sup> ions in the depletion region formed around large quartz grains due to rapid consumption of Сао to bind grain. As a result bigest clinker and reduces its quality. To neutralize the negative effects of quartz grains in roasting is necessary when the appearance of the melt to increase the rate of diffusion of Са<sup>2+</sup> in the depletion region for the formation of alite, which made the introduction of raw mixture of mineralizer of calcium fluoride. As a result of increasing the rate of diffusion of Са<sup>2+</sup> ions in the depletion region, for the formation of alite decreases the size Bulatovich of areas and increases the total number of alite in the clinker. Because of this (in terms of experiments) the compressive strength of the obtained clinkers obtained by firing sludge with 3% of large quartz grains fraction 315–630 mm, increased by 18% to 79,1 65,2 МПа and approaches the value of the strengths of clinkers obtained by the burning of the sludge without coarse grains of quartz.

**Keywords:** clinker burning, diffusion processes, large quartz grains, the depletion region, the alite synthesis, the compounds of the alkali metals, mineralizer СаF<sub>2</sub>

В цементном сырье, чаще глине, могут присутствовать нежелательные примеси крупных зерен кварца. По результатам исследований [1], если в приготовленной сырьевой смеси содержатся зерна кварца размером более 200 мкм, то это будет приводить к снижению прочности на сжатие цементного камня. Кроме того, наличие крупных зерен кварца в шламе сопровождается такими явлениями, как увеличение расхода топлива на обжиг, сход обмазки, снижение стойкости футеровки, повышение температуры в зоне спекания и клинкерное пыление [5].

Существует такое мнение, что так как зерна кварца достаточно крупные в сравнении с основными измельченными компонентами сырьевой смеси и поэтому

обладают меньшей реакционной способностью, то для нейтрализации отрицательного действия крупных зерен кварца на обжиг клинкера нужно повышать их химическую активность. Одним из способов ее повышения является введение в сырьевую смесь соединений щелочных металлов, так как, основываясь на правиле Соболева С.В. [6], в соответствии с которым самый кислотный компонент будет реагировать с самым основным, сильное влияние на повышение реакционной способности крупного кварца будут оказывать щелочи – самый основной компонент в цементной системе оксидов. Но на производстве, несмотря на циркуляцию соединений щелочных металлов во вращающихся печах в результате возврата пыли электро-

фильтров, крупные зерна кварца все равно оказывают отрицательное воздействие на обжиг клинкера и его качество.

Для снижения отрицательного влияния крупных зерен кварца очень важно знать механизм воздействия их на обжиг шлама, который был разработан авторами статьи [3], согласно которому нейтрализовать действие крупных зерен кварца можно путем увеличения скорости диффузии ионов  $Ca^{2+}$  в области обеднения на стадии алитообразования. Область обеднения образуется при появлении клинкерного расплава вокруг зерен кварца из-за быстрого расходования  $CaO$  на связывание зерна. Образование алита лимитируется диффузией ионов  $Ca^{2+}$  в эту область. Наличие широкой области обеднения приводит к ухудшению обжигаемости клинкера и увеличению  $CaO_{св}$ . Ширина области обеднения зависит от размера кварцевого зерна и может быть снижена путем применения нейтрализационных мероприятий [1, 3]. Итак, увеличение скорости диффузии ионов  $Ca^{2+}$  в области обеднения может быть достигнуто или повышением температуры в зоне спекания, что и делают на заводах, или введением минерализаторов. На основании этого, целью работы является снизить отрицательное действие крупных зерен кварца на обжиг путем введения минерализующих добавок. Так как во вращающихся печах циркулируют соединения щелочных металлов, то мы считаем необходимым рассмотреть их действие на обжиг шламов с крупными зернами кварца.

Преобладающими в печи являются соли калия. Но в лабораторных исследованиях использовали менее летучий  $Na_2O$ , чтобы смоделировать циркуляцию щелочей в печи.

В присутствии соединений щелочных металлов при обжиге клинкера образуются легкоплавкие расплавы [2, 4]. Они способны реагировать с крупными зернами кварца, ускоряя взаимодействие его с компонентами смеси. По данным лабораторных исследований, наличие  $Na_2O$  при обжиге увеличивает степень усвоения крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм (табл. 1). На это указывает то, что в присутствии  $Na_2O$  с 0,5 до 0,09 уменьшается количество нерастворимого остатка в клинкере, который представляет собой неусвоившиеся зерна кварца.

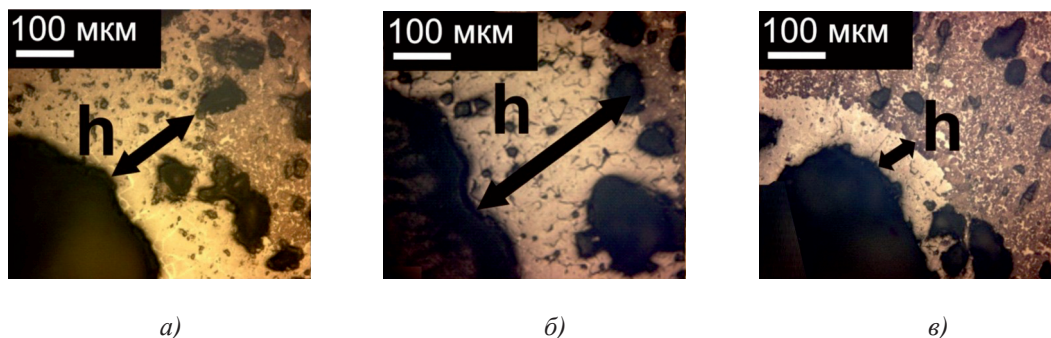
Однако,  $Na_2O$  способствует повышению вязкости клинкерного расплава [4]. Поэтому при обжиге шламов с добавкой  $Na_2O$  снижается скорость диффузии ионов  $Ca^{2+}$  в клинкерном расплаве, в том числе в области обеднения ионами  $Ca^{2+}$ . В результате этого в получаемом клинкере увеличивается ширина белитовых областей (табл. 2, рисунок) и повышается содержание  $CaO_{св}$ , так как за время обжига ионы  $Ca^{2+}$  (из-за снижения скорости диффузии) не успели продиффундировать в область обеднения на достаточную глубину для образования алита. По данным петрографического анализа, в присутствии 1,5% добавки  $Na_2O$  (в расчете на клинкер) при обжиге шлама с крупными зернами кварца ширина белитовых областей увеличивается в среднем на 60 мкм, в сравнении с аналогичными клинкерами без добавки  $Na_2O$  (табл. 4). Увеличение размера белитовой области приводит к повышению общего количества образующегося белита и уменьшению количества алита в клинкере (табл. 3). Поэтому в присутствии  $Na_2O$  при обжиге увеличивается гломеробластичность структуры получаемого клинкера.

Таблица 1  
Воздействие  $Na_2O$  и  $CaF_2$  на степень усвоения крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм при обжиге ( $KH = 0,9$ )

№ п/п	Содержание крупных зерен кварца в шламе, %	Добавка	Содержание добавки в расчете на клинкер, %	Нерастворимый остаток, %
1	3	–	0	0,52
2		$Na_2O$	1,5	0,09
3		$CaF_2$	0,7	0,11

Таблица 2  
Воздействие добавок на ширину белитовой области в клинкере, полученном обжигом сырьевой смеси с крупными зернами кварца фракции 315–630 мкм ( $KH = 0,9$ )

№ п/п	Содержание крупных зерен кварца в шламе, %	Добавка в сырьевую смесь	Содержание добавки в расчете на клинкер, %	Средний размер ширины области обеднения, мкм
1	3	–	0	250
2		$Na_2O$	1,5	310
3		$CaF_2$	0,7	130



Воздействие фторида кальция на ширину ( $h$ ) области обеднения в клинкерах, полученных обжигом сырьевых смесей с 3% крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм: а) без добавки; б) с 1,5%  $\text{Na}_2\text{O}$  в расчете на клинкер; в) с 0,7%  $\text{CaF}_2$  в расчете на клинкер

Т а б л и ц а 3  
Влияние  $\text{Na}_2\text{O}$  на минералогический состав клинкеров с  $\text{KH} = 0,9$

№ п/п	Содержание кварца фракции 315–630 мкм в шламе, %	Содержание $\text{Na}_2\text{O}$ в расчете на клинкер, %	Минералогический состав клинкеров, %		
			алит	белит	пром. вещ
1	0	0	61	19	20
2		1,5	57	23	20
3	3	0	45	35	20
4		1,5	39	41	20

Т а б л и ц а 4  
Воздействие  $\text{Na}_2\text{O}$  на активность клинкеров, получаемых обжигом сырьевых с  $\text{KH} = 0,9$ ,  $T_{\text{обж}} = 1400^\circ\text{C}$ , 90 мин

№ п/п	Содержание кварца фракции 315–630 мкм в шламе, %	$\text{CaO}_{\text{св}}$ , %	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /кг	Содержание $\text{Na}_2\text{O}$ в расчете на клинкер, %	Прочность на сжатие, МПа в возрасте, сут.		
					2	7	28
1	0	0	355	0	28,8	74,2	90,7
2		0	347	1,5	28,4	59,6	83,4
3	3	0	362	0	26,5	54,1	65,2
4		0	358	1,5	31,4	42,9	58,2

Снижение количества алита в клинкерах, полученных обжигом в присутствии  $\text{Na}_2\text{O}$ , приводит к уменьшению их прочности на сжатие: в клинкерах из шламов без введения кварца прочность снижается на 8%, в клинкерах из шламов с 3% крупных зерен кварца фракции 315–630 мкм прочность на – на 7% (табл. 4).

Таким образом,  $\text{Na}_2\text{O}$  при обжиге хоть и ускоряет усвоение крупных зерен кварца, содержащихся в шламе, но не изменяет характер микроструктуры клинкера. В результате активность клинкеров, полученных обжигом сырьевых смесей с крупными зернами кварца в присутствии  $\text{Na}_2\text{O}$ , уменьшается. Невозможность нейтрализовать отрицательное влияние крупных зерен на обжиг шлама кварца соединениями щелочных металлов подтверждается результатами работы ЗАО «Осколцемент». Несмотря

на циркуляцию во вращающейся печи пыли (количество  $\text{R}_2\text{O}$  за цепной завесой достигает 3%), проблема наличия в сырье крупных зерен кварца не исчезает и завод вынужден контролировать их содержание в шламе.

Рассмотрим теперь минерализующее действие, например, фторида кальция. По полученным в ходе экспериментов данным, в клинкерах из шламов с крупными зернами кварца, в присутствии фторида кальция повышается содержание алита в клинкере (табл. 5). Это объясняется увеличением скорости диффузии оксида кальция в присутствии  $\text{CaF}_2$  в области обеднения. Поэтому в областях обеднения реакция образования алита протекает в необходимом объеме. В результате ширина белитовой области снижается с 250 мкм (для клинкеров без фторида кальция) до 130 мкм (рисунки, табл. 2).

Таблица 5  
Влияние фторида кальция на минералогический состав клинкеров с КН = 0,9

№ п/п	Содержание кварца фракции 315–630 мкм в шламе, %	Содержание СаF <sub>2</sub> в расчете на клинкер, %	Минералогический состав клинкеров, %		
			алит	белит	пром. вещ
1	0	0	61	19	20
2		0,7	64	16	20
3	3	0	45	35	20
4		0,7	52	28	20

Таблица 6  
Воздействие фторида кальция на активность клинкеров, получаемых обжигом сырьевых с КН = 0,9, T<sub>обж</sub> = 1400 °С, 90 мин

№ п/п	Содержание кварца фракции 315–630 мкм в шламе, %	СаО <sub>св</sub> , %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Содержание СаF <sub>2</sub> в расчете на клинкер, %	Прочность на сжатие, МПа в возрасте, сут.		
					2	7	28
1	0	0	355	0	28,8	74,2	90,7
2		0	367	0,7	30,9	65,5	89,5
4	3	0	362	0	26,5	54,1	65,2
5		0	349	0,7	28,5	62,4	79,1

Увеличение алита в клинкере сопровождается ростом его активности, и к 28 сут. возрасту прочность на сжатие в клинкерах, полученных обжигом шламов с крупными зернами кварца с добавкой фторида кальция, увеличивается на 18% в сравнении с аналогичными клинкерами без добавки (табл. 6).

Таким образом, положительное действие СаF<sub>2</sub> на обжиг шламов с крупными зернами кварца основано на увеличении скорости диффузии оксида кальция из областей, обогащенных СаО в области, обедненной им.

### Выводы

1. В присутствии Na<sub>2</sub>O вследствие образования низкотемпературных легкоплавких расплавов крупные зерна кварца в сырьевой смеси практически полностью усаиваются.

2. Вследствие понижения вязкости клинкерного расплава в присутствии Na<sub>2</sub>O при обжиге шламов с крупными зернами кварца, замедляется диффузия ионов Са<sup>2+</sup> в область обеднения, образующуюся вокруг крупных зерен кварца из-за быстрого расходования СаО на связывание зерна, для протекания заключительной стадии обжига, образования алита. Это приводит к увеличению ширины областей обеднения, ухудшению обжигаемости клинкера, снижению количества алита и уменьшению прочности на сжатие цементного камня.

3. Положительное действие фторида кальция на обжиг шламов с крупными зернами кварца основано на увеличении скорости диффузии ионов Са<sup>2+</sup> в клинкерном расплаве. В результате ионы Са<sup>2+</sup> могут проникнуть в область обеднения на достаточную глубину для образования необходимого количества алита. Благодаря чему уменьшается ширина областей обеднения, повышается количество алита в клинкере, а прочность на сжатие цементного камня увеличивается на 18% (с 62,5 до 79,1 МПа).

### Список литературы:

1. Кобзева Н.С., Мишин Д.А. Влияние различных фракций кварца, содержащихся в сырьевой смеси, на параметры работы вращающейся печи и качество цемента // Наукоемкие технологии и инновации: сб. докладов Юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – Ч. 1. – С. 118–124.
2. Лугинина И.Г. Химическая технология неорганических вяжущих материалов: Ч. 2. – Белгород: Изд-во БелГАСМ, 2004.
3. Мишин Д.А., Кобзева Н.С. Нейтрализация отрицательного действия крупных зерен кварца на обжиг клинкера гомогенизацией сырьевой смеси // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2.
4. Осокин А.П. Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова. – М.: Стройиздат, 1993. – 332 с.
5. Текучева Е.В. Совершенствование контроля содержания кварца в печном шламе на ОАО «Осколцемент» / Е.В. Текучева, А.А. Дроздов // Цемент и его применение. – 2006. – № 6. – С. 47–49.
6. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. – Львов, 1949. – 312 с.