

## МИНЕРАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

**Енджиевская Ирина Геннадьевна**

Канд. техн. наук, доцент,  
Сибирский федеральный университет,  
660041, РФ, г. Красноярск, пр-т Свободный, дом №79

**Лаворенко Анатолий Анатольевич**

Директор, ООО «Стабсостав»,  
660041, РФ, Красноярск, ул. Красной Армии, дом №16А

**Демина Анастасия Вадимовна**

Аспирант,  
Сибирский федеральный университет,  
660041, РФ, г. Красноярск, пр-т Свободный, дом №79

## MINERALIZER FOR THE PRODUCTION OF PORTLAND CEMENT

**Endzhievskaya Irina**

Candidate of Technical Sciences, docent,  
Siberian Federal University,

660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 79

**Lavorenko Anatoly**

Director, LLC«Stabsostav»,  
660041, Russia, Krasnoyarsk, st. Red Army, 16A

**Demina Anastasia**

Post-graduate student,  
Siberian Federal University,  
660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 79

**Аннотация.** В работе описан термический способ переработки фторуглеродсодержащих отходов (ФУС) (АО «РУСАЛ Красноярск») для получения минерализатора (флюорита). Для обоснованного использования отходов в процессе получения минерализатора, они были исследованы методами химического, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Основываясь на результатах сравнительного анализа совместного обжига отходов ФУС, в процессе получения флюорита, с негашеной известью или карбонатом кальция, обосновано преимущество использования негашеной извести. В ходе эксперимента исследованы продукты обжига шихт при различных массовых соотношениях отход ФУС / негашеная известь, оптимизировано содержание  $\text{CaF}_2$  в минерализаторе. Установлено, что введение негашеной извести в отходы ФУС, в соотношении 4/1, приводит к высокой массовой доле  $\text{CaF}_2$ , которая составляет 73,9%. Исследования, описанные в статье, направлены на расширение сырьевой базы минерализаторов для портландцементного клинкера.

**Abstract.** The work describes a thermal method for processing fluorocarbon-containing waste (FCW) (JSC RUSAL Krasnoyarsk) to obtain a mineralizer (fluorite). For the justified use of waste in the process of obtaining the mineralizer, they were investigated by chemical, x-ray and thermogravimetric analyzes. Based on the results of a comparative analysis of the joint firing of FCW wastes, in the process of producing fluorite, with quicklime or calcium carbonate, the advantage of using quicklime is substantiated. In the course of the experiment, the products of firing of the blends were studied at various mass ratios of the FCW / quicklime waste, and the  $\text{CaF}_2$  content in the mineralizer was optimized. It was found that the introduction of quicklime into the waste of FCW, in the ratio 4/1, leads to a high mass fraction of  $\text{CaF}_2$ , which is 73,9%. The studies described in the article are aimed at expanding the raw material base of mineralizers for Portland cement clinker.

**Ключевые слова:** минерализатор, портландцемент, фтористый кальций, фторуглеродсодержащие отходы, клинкер, обжиг.

**Keywords:** mineralizer, portland cement, calcium fluoride, fluorocarbon-containing waste, clinker, roasting.

Ежегодно в регионах с развитой мощной промышленностью формируются неблагоприятные полюса, оказывающие негативные воздействия на окружающую среду и здоровье человека за счет роста отходов промышленности и их захоронения вблизи современных городов. К таким регионам можно отнести Красноярский край, где образование отходов увеличивается с каждым годом.

Как показано в Государственном докладе министерства экологии и рационального природопользования «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2018 году», наибольшее количество отходов

образуют предприятия и организации г. Норильск (22,5 млн т), г. Назарово (20,4 млн т) и г. Красноярск (17,6 млн т) [1, с. 205].

Основная доля основных крупных предприятий, являющихся источниками образования отходов, по которым получена информация, в 2018 г. составила 83,3 %. В 2018 г. по сравнению с прошлым годом увеличили объемы образования отходов [1, 203]. Данные по образованию отходов указанных предприятий представлены в табл. 1.

Таблица 1.

**Объемы образования отходов основных крупных предприятий  
Красноярского края и г. Красноярска**

Наименований предприятий	Объемы образования отходов, тыс. т				
	2014 г.	2015 г.	2016 г.	2017 г.	2018 г.
АО «Енисейская ТГК (ТГК-13)» входит: филиал «Минусинская ТЭЦ», филиал «Красноярская ТЭЦ-2», филиал «Красноярская ТЭЦ-3»	216	203	195	190	187
ООО «Красноярский цемент»	159	517	293	н/д	292
АО «РУСАЛ Красноярск»	123	н/д	139	122	154

Одним из основных источников загрязнения в г. Красноярске является предприятие АО «РУСАЛ Красноярск», на территории и полигонах которого на сегодняшний день накапливаются более 16000 тонн в год «фторуглеродсодержащего отхода» (ФУС).

Поэтому поиск возможности применения отхода ФУС в производстве строительных материалов является весьма актуальным. Наиболее целесообразно его применение в цементной промышленности в качестве минерализатора.

Минерализаторами называются вещества, которые активно участвуют в образовании клинкерных минералов, ускоряют реакции при обжиге и сами частично входят в их состав [2, с. 27].

Производство портландцемента является энергозатратным, доля тепловой энергии в себестоимости составляет около 65%. Значительное повышение стоимости природного топлива является ключевым фактором и мотивацией для возобновления работ, направленных на сокращение затрат при обжиге цементного клинкера. Одним из весьма перспективных путей экономии топливно-энергетических ресурсов является интенсификация минералообразования на стадии обжига сырьевой смеси во вращающейся печи [3, с. 1].

Из литературных источников известна высокая эффективность работы минерализаторов в качестве интенсификаторов обжига при введении их в количестве не менее 1 мас. % [3, с. 1].

При использовании минерализаторов повышается реакционная способность портландцементной сырьевой смеси и создаются благоприятные условия для образования двухкальциевого и трехкальциевого силикатов.

Действие минерализаторов в основном сводится к снижению температуры, на этапе появления расплава в смеси, что ускоряет протекание реакции алитообразования. В присутствии минерализаторов увеличивается количество расплава и изменяются его свойства, при этом создаются более благоприятные условия для растворения  $CaO$  и  $C_2S$  и кристаллизации алита [2, с. 22].

Добавка минерализатора в сырьевую смесь позволяет на 5-10% повысить производительность вращающейся печи при одновременном снижении удельного расхода тепла на обжиг клинкера [4, с. 179].

Минерализаторы особенно эффективны при обжиге трудносжигаемых сырьевых смесей с повышенными значениями коэффициента насыщения (КН), силикатного и глинозёмного модулей (п и р), а также смесей, содержащих кристаллический кварц и известняк [4, с. 177].

Как правило, в качестве минерализатора в цементной промышленности используют плавиковый шпат - флюорит ( $CaF_2$ ), кремнефтористый натрий ( $Na_2SiF_6$ ), апатит ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ), гипс, фосфогипс и другие [4, с. 179]. При введении которого в небольших количествах - 0,1-1% в портландцементную сырьевую смесь снижается температура клинкерообразования, а соответствующим подбором этих соединений можно регулировать минералогический состав клинкера и, следовательно, свойства будущего цемента.

В связи с чем, целью работы является подбор оптимальных условий для получения фтористого кальция - минерализатора при производстве портландцементного клинкера на основе отхода ФУС (АО «РУСАЛ Красноярск»).

Нами были исследованы отходы ФУС АО «РУСАЛ Красноярск» методами химического, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1.) в составе отхода присутствует 16,8% фтора, что позволяет использовать его для получения минерализатора. Результаты элементного и фазового составов отхода ФУС представлены в табл. 2,3.

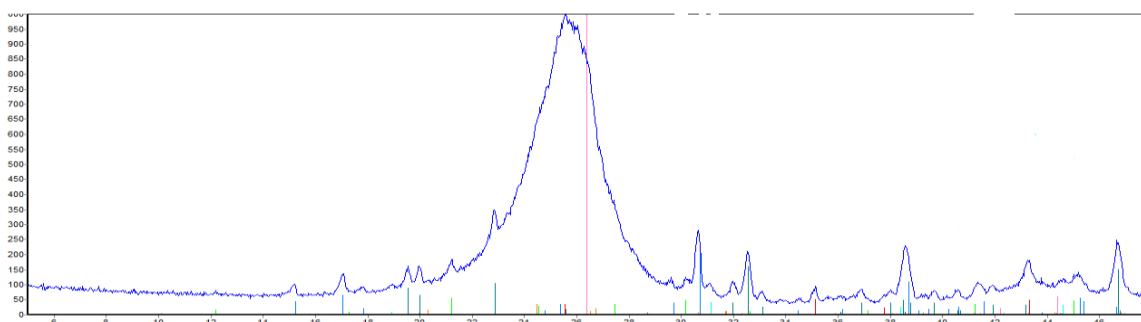


Рис. 1. Рентгенограмма отхода ФУС

Таблица 2.

**Элементный состав отхода ФУС**

% масс.						
O	C	Al	Na	Ca	F	K
1,1	67,1	5,5	7,9	1,2	16,8	0,3

Таблица 3.

**Результаты рентгенофазового анализа отхода ФУС**

Формула	Название минерала	% масс.
$Al_2O_3$	Корунд	2,4
$Na_3AlF_6$	Криолит	15,3
$Na_5Al_3F_{14}$	Хиолит	9
$Na_2Ca_3Al_2F_{14}$	Вернеит	3,0
$NaCa(AlF_6)$	Томсенолит	2,2
$K_2NaAlF_6$	Эльпасолит	0,9
C	-	67,1

В ходе лабораторных испытаний был проведен ряд экспериментов по повышению процентного содержания в минерализаторе  $CaF_2$ , и снижению содержания щелочных оксидов, а также примесных солей.

Для синтеза флюорита использовали отход ФУС и негашеную известь. Состав негашеной извести определен методом химического анализа, в ходе которого установлено, что массовая доля  $CaO+MgO$  равна 87%. Синтез флюорита проводили обжигом при смешении до однородной массы отхода ФУС с негашеной известью в определенных соотношениях (9/1, 4/1, 3/2 по массе), в муфельной печи при 1000 С. Далее продукты охлаждали на воздухе до комнатной температуры и промывали водой. Эксперименты с соотношениями 9/1 и 3/2, не показали высокого содержания флюорита в продуктах обжига, массовая доля  $CaF_2$  в них составляет менее 35 %. По данным рентгенофазового анализа продукта обжига при соотношении сырьевых компонентов 4/1, полученный флюорит состоит в основном из фторида кальция (73,9%).

Также были проведены эксперименты с карбонатом кальция, вместо негашеной извести. Было установлено, что смесь отхода ФУС с карбонатом кальция требует более длительного обжига, чем с негашеной известью.

Таким образом, в данной работе описаны оптимальные условия для получения фтористого кальция - минерализатора при производстве портландцементного клинкера на основе отхода ФУС (АО «РУСАЛ Красноярск»), массовая доля  $CaF_2$  в котором составляет 73,9%. Полученные данные подтверждают приемлемость применения продукта в качестве минерализатора при производстве портландцементного клинкера, а также следует отметить, что полученное высокое содержание фторида кальция позволяет снижать дозировку при использовании. Поскольку на сегодняшний день сырье для производства минерализатора в России отсутствует, производство полученного продукта обеспечит для производителя цементной индустрии минимизацию рисков

логистических затрат и зависимость от зарубежных поставщиков. Таким образом, производство флюорита на территории Красноярска снижает логистические и геополитические риски.

#### **Список литературы:**

1. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2018 году» - Красноярск, 2019. – 302 с.
2. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Маклшев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1964. – 200 с.
3. Ситько М. К., Стародубенко Н. Г. Исследование влияния минерализаторов на процесс обжига портландцементного клинкера / Ситько М. К., Стародубенко Н. Г. // Труды БГТУ, 2016, №3, С. 106-110.
- лексеев Б.В. Технологии производства цемента. – М.: Высшая школа, 1980. – 206 с.

#### **References:**

1. State report "On the State and Environmental Protection in the Krasnoyarsk Territory in 2018" - Krasnoyarsk, 2019. - 302 p. (In Russian).
2. Volkonsky B.V., Konovalov P.F., Maklshev S.D. Mineralizers in the cement industry. Moscow, Publishing house of literature on construction, 1964. - 200 p. (In Russian).
3. Sitko M.K., Starodubenko N.G. Study of the effect of mineralizers on the firing process of Portland cement clinker / Sitko M.K., Starodubenko N.G. // Transactions of BSTU, 2016, No. 3, P. 106-110. (In Russian).
4. Alekseev B.V. Cement Production Technologies. Moscow, Higher School, 1980. - 206 p. (In Russian).