

## ТОПОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ КАРБОНАТНОГО КОМПОНЕНТА В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ФЛОТООТХОДОВ

**Нимчик Алексей Григорьевич**

*канд. хим. наук, докторант, Институт общей и неорганической химии  
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [Nimchik64@gmail.com](mailto:Nimchik64@gmail.com)*

**Усманов Хикматулла Лутфулаевич**

*канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии  
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [xikmatulusmanov49@mail.ru](mailto:xikmatulusmanov49@mail.ru)*

**Кадирова Зулейха Раимовна**

*д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии  
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [kad.zulayho@mail.ru](mailto:kad.zulayho@mail.ru)*

## TOPOKINETICS OF THE PROCESS OF DECARBONIZATION OF THE CARBONATE COMPONENT IN SILICATE SYSTEMS BASED ON SILICA-CONTAINING FLEET WASTE

**Alexey Nimchik**

*Cand. Chem. sciences, doctoral candidate, Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,  
Uzbekistan, Tashkent*

**Hikmatulla Usmanov**

*Cand. tech. sciences, p. n c, Institute of General and Inorganic Chemistry,  
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,  
Uzbekistan, Tashkent*

**Zuleikha Kadirova**

*dr. Chem. sciences, professor, Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,  
Uzbekistan, Tashkent*

### АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования влияния кремнеземсодержащих хвостов флотации свинцовой, медной, флюоритообогатительных фабрик (СОФ, МОФ, ФОФ) Алмалыкского ГМК на процесс декарбонизации известняка в сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера методом математического моделирования. Установлена многостадийность процесса; на начальной стадии он подчиняется уравнению Колмогорова-Ерофеева, отражающему зарождение новой фазы, а при окончании процесса декарбонизации, когда реакции смещаются в диффузионную область - уравнение Яндера.

### ABSTRACT

The paper presents the results of a study of the effect of silica-containing flotation tails of lead, copper, fluorine-dressing factories (SOF, MOF, FOF) of Almalyk mining and metallurgical complex on the process of limestone decarbonization in a raw material mixture to obtain Portland cement clinker by mathematical modeling. The multi-stage process has been established; at the initial stage, it obeys the Kolmogorov-Erofeev equation, which reflects the nucleation of a new phase, and at the end of the decarbonization process, when the reactions are shifted to the diffusion region, the Yander equation.

**Ключевые слова:** Флотоотходы, декарбонизация, твердофазовые реакции, топокинетические уравнения, портландцемент.

**Keywords:** Flotation waste, decarbonization, solid phase reactions, topokinetic equations, Portland cement.

### Введение

Известно, что на процессы образования минералов цементного клинкера, большое влияние оказывают твердофазные превращения и взаимодействия протекающие при обжиге портландцементной сырьевой шихты. Не маловажным фактором в технологии производства портландцементного клинкера является влияние химического и минералогического состава применяемого алюмосиликатного компонента на механизм и кинетику декарбонизации основной составляющей цементной сырьевой смеси - известняка. В работах [1-6] изучены особенности условий образования твердых фаз и отличия кинетики диссоциации  $\text{CaCO}_3$  протекающие при взаимодействии карбоната кальция с разнообразными оксидами, силикатами и алюмосиликатами, которые имеют важное значение в технологии производства силикатных материалов.

Недостаточно изучены механизм и кинетика твердофазных процессов, в частности декарбонизация, происходящие в смесях карбоната кальция с различными отходами горнометаллургических производств являющихся перспективным сырьем при получении портландцементного клинкера. В тоже время эти отходы отличаются химическим составом и содержанием различных примесей, несомненно влияющих на кинетику и механизм декарбонизации карбонатного компонента.

### Цель исследования

Отходы флотации обогащения свинцовых, медных и флюоритовых руд одноименных обогатительных фабрик флагмана горнодобывающей отрасли Узбекистана, Алмалыкского горнометаллургического комбината, стали объектом наших исследований. Использование этих отходов в качестве минеральной добавки к портландцементному клинкеру посвящены работы узбекских ученых [7-9]. Влияние же этих отходов на твердофазные превращения и декарбонизацию карбонатного компонента при синтезе портландцементного клинкера изучены в малой степени, хотя они важны для получения цемента с высокими физико-механическими характеристиками. Установление применимости топокинетических уравнений,

описывающих термическое разложение твердых веществ, идущее через возникновение и рост зародышевых центров новой твердой фазы, являлось нашей главной задачей.

### Материалы и методы исследований

Экспериментальные результаты исследования кинетики декарбонизации в сырьевых смесях рассматривались с точки зрения применимости существующих топокинетических уравнений, описывающих процессы, происходящие при твердофазном синтезе. С этой целью применены важнейшие уравнения, описывающие возможные элементарные физико-химические процессы, происходящие при обжиге в твердой фазе сырьевых смесей портландцементного клинкера. Известно, что скорость декарбонизации в шихте зависит от способа обжига и минералогического состава флотоотходов. Для исследования кинетики твердофазных реакций возможны два способа постановки эксперимента: в изотермических и политермических условиях. Так как каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, то целесообразно применять их параллельно.

Для исследования кинетики и механизма реакции твердых веществ применяют следующие методы: исследование состава конечных продуктов реакций, установление природы промежуточных продуктов, исследование кинетических закономерностей и выражение их с помощью математических формул, выведенных на основе определенных теоретических представлений.

Основными для определения количества прореагировавшего вещества физико-химическими методами являются: этилово-глицератный метод основанный на титровании прореагировавшего вещества и адсорбционный метод определения количества уловленного углекислого газа.

Исходные сырьевые смеси с соотношением  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 1$ , были приготовлены из предварительно измельченных флотационных отходов СОФ, МОФ, ФОФ и известняка Шавазсайского месторождения до тонины помола с прохождением через сито № 008. Расчетный химический состав сырьевых и полученных клинкеров приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав сырьевых смесей и клинкеров на основе флотоотходов СОФ, МОФ, ФОФ

Состав	Оксидный состав							ППП	
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{R}_2\text{O}$		
Сырьевая смесь с СОФ	13,95	3,36	1,93	42,79	2,51	1,53	0,83	33,13	100
Клинкер на основе СОФ	20,88	4,99	2,87	63,97	3,74	2,31	1,24	-	100
Сырьевая смесь с МОФ	13,80	2,96	1,91	43,36	0,34	1,28	1,28	35,23	100
Клинкер на основе МОФ	21,31	4,57	2,95	66,95	0,53	1,98	1,75	-	100
Сырьевая смесь с ФОФ	14,80	1,36	0,50	45,72	0,36	0,22	0,51	36,54	100
Клинкер на основе ФОФ	23,38	2,16	0,79	72,23	0,57	0,35	0,87	-	100

### Результаты исследований

После обжига тонкодисперсного порошка рассчитаны весовые количества прореагировавшего вещества, значения которых приведены в таблице 2.

Для таблицы взяты экспериментальные данные полученные при обжиге 800 °С. По известной методике проведено улавливание в процессе разложения углекислого газа и обработка полученных данных позволила определить наиболее оптимальное уравнение для описания кинетики декарбонизации.

Таблица 2.

#### Кинетические параметры декарбонизации известняка в сырьевых смесях с флотоотходами при CaO: SiO<sub>2</sub> = 3 : 1 в изотермических условиях обжига, при T<sub>обж.</sub> 800°C

Сырьевая смесь с флотоотхлом	Время обжига, минут	Содержание условного CO <sub>2</sub> , мг	Количество, Gco в долях от 1.
СОФ	1	4,41	0,159
	2	12,76	0,402
	2,5	17,93	0,559
	3	22,97	0,715
	3,5	26,16	0,806
МОФ	1	5,56	0,165
	2	16,76	0,491
	2,5	18,03	0,587
	3	23,23	0,738
	3,5	27,73	0,845
ФОФ	1	5,32	0,162
	2	14,31	0,481
	2,5	17,83	0,571
	3	23,02	0,760
	3,5	27,08	0,838

В случае изотермического метода тонкодисперсную смесь реагентов вводят в печь, предварительно нагретую до температуры изотермической выдержки. Установлено, что константа скорости декарбонизации при такой термообработке варьирует  $3.27 \times 10^{-1}$  (для смеси с СОФ) до  $5,60 \times 10^{-1}$  (МОФ) при

T<sub>обж.</sub> 800°C, а при обжиге в политермических условиях константа скорости в смесях с флотоотходами СОФ, МОФ, ФОФ изменялась в пределах  $3,30 \times 10^{-3}$  ( для МОФ)  $-7,11 \times 10^{-3}$  ( для ФОФ) при T<sub>обж.</sub> 800 °С, (табл. 3).

Таблица 3.

#### Кинетика декарбонизации известняка в сырьевых смесях с флотоотходами СОФ, МОФ и ФОФ в поли и изотермических условиях обжига

Сырьевая смесь с флотоотходом %	CaCO <sub>3</sub> %	[K] скорости реакции	Дисперсия реакции	Уравнение
СОФ 26 МОФ 18 ФОФ 14		Изотермические условия (T <sub>обж.</sub> 750 °С) 74 $4,25 \times 10^{-2}$ $4,073 \times 10^{-3}$ 82 $4,30 \times 10^{-2}$ $1,894 \times 10^{-3}$ 86 $6,80 \times 10^{-2}$ $4,407 \times 10^{-3}$		Колмогорова-Ерофеева
СОФ 26 МОФ 18 ФОФ 14		Изотермические условия (T <sub>обж.</sub> 800°C) 74 $3,27 \times 10^{-1}$ $1,101 \times 10^{-1}$ 82 $5,62 \times 10^{-1}$ $3,189 \times 10^{-1}$ 86 $4,81 \times 10^{-1}$ $2,307 \times 10^{-1}$		Яндера
СОФ 26 МОФ 18 ФОФ 14		Политермические условия (T <sub>обж.</sub> 800°C) 74 $6,86 \times 10^{-3}$ $3,559 \times 10^{-6}$ 82 $2,31 \times 10^{-3}$ $4,499 \times 10^{-7}$ 86 $7,11 \times 10^{-3}$ $1,123 \times 10^{-6}$		Яндера

Оказалось, что в политермических условиях обжига процесс лучше всего описывается уравнением Яндера  $K\tau = 1 + (1-G)^{2/3} - 2(1-G)^{1/3}$ , характеризующим диффузионную модель процесса, когда скорость большинства реакций между твердыми веществами

ограничивается диффузией реагента через слой продуктов реакции.

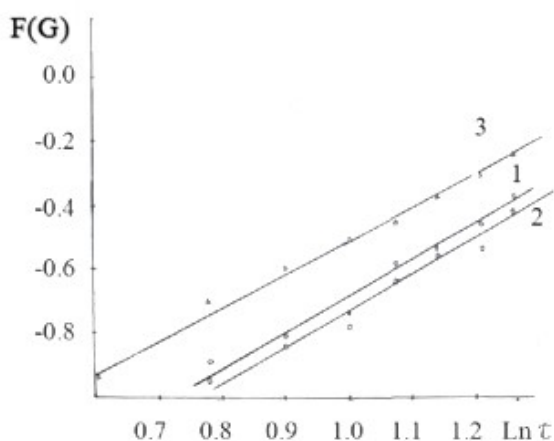
При сравнении констант, характеризующих скорость декарбонизации, установлено, что в порошко-

образных смесях при изотермическом способе обжига она на два порядка выше относительно варианта для плотно заформованных смесей, обожженных в политермических условиях. Полученные результаты объясняются тем, что тонкодисперсные смеси в изотермических условиях обжига помещаются в уже нагретую до заданной температуры печь, что облегчает распад ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и удаление  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}^{2-}$  на расстояния, не допускающие рекомбинации. При этом исключаются процессы, замедляющие скорость распада кристаллов  $\text{CaCO}_3$ , протекающие в плотных образцах в политермических условиях. Смесей, обожженных при  $T_{\text{обж}} 750^\circ\text{C}$ , в изотермических условиях описываются уравнением Колмогорова-Ерофеева  $G=1-I^{\text{кт}}$ , характеризующим образование зародышей новых фаз в дефектных местах кристаллов  $\text{CaCO}_3$ . Весь процесс декарбонизации известняка в сырьевых смесях с флотоотходами СОФ, МОФ и ФОФ при  $700\text{--}850^\circ\text{C}$  характеризуется ступенчатостью физических процессов, протекающих при расщеплении кристаллов  $\text{CaCO}_3$ . С повышением тем-

пературы процесс реакций переходит в фазу диффузии ионов через слой образовавшихся продуктов реакции, описываемый уравнением Яндера.

Так как в обычных условиях обжига кинетика процесса определяется обычно не одним фактором, а несколькими, такими как химическая реакция и диффузия, возгонка и диффузия и т. д., то вполне объяснимо, что наряду с уравнением Яндера оптимальные кинетические параметры при температуре обжига  $800^\circ\text{C}$  принадлежат уравнению Гинстлинга для переходной области. Это подтверждает физический смысл твердофазовых превращений при данной температуре, когда с течением времени образовавшиеся зародыши  $\text{CaO}$  образуют слой, и дальнейший процесс идет и контролируется собственно диффузией  $\text{CaO}^{+2}$  и  $\text{O}^{2-}$  к граням зародышей.

Сделанные выводы подтверждаются построением кинетических кривых процесса декарбонизации, где наилучшая линейаризация при  $T_{\text{обж}} 750^\circ\text{C}$  описывается уравнением Колмогорова-Ерофеева (рисунок 1) а при  $T_{\text{обж}} 800^\circ\text{C}$  уравнением Яндера (рисунок 2).

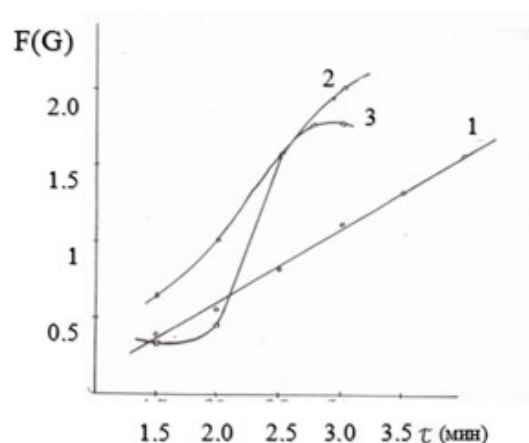


**Рисунок 1.** Кинетические кривые описываемые уравнением Колмогорова-Ерофеева при  $T_{\text{обж}} - 750^\circ\text{C}$  для смесей : 1-СОФ, 2-МОФ, 3-ФОФ

Показано, что кинетика процесса в большой мере зависит от минералогического состава исследуемых флотоотходов. Присутствие  $\text{CaF}_2$  ускоряет реакцию в твердой фазе за счет известного каталитического влияния и образования новых минеральных фаз, поэтому константа скорости декарбонизации максимальна для сырьевой шихты с флотоотходом ФОФ. Установлено, что  $\text{CaF}$  активен как минерализатор при относительно низких температурах, так при  $T_{\text{обж}} 700\text{--}800^\circ\text{C}$  скорость декарбонизации известняка в шихте с ФОФ почти в два раза выше чем с другими флотоотходами, но при повышении температуры обжига до  $900^\circ\text{C}$  константы скорости становятся одинаковыми.

#### Выводы.

Исследованием процесса декарбонизации в двухкомпонентных смесях с флотоотходами в изотермических и политермических условиях обжига в темпе-



**Рисунок 2.** Кинетические кривые описываемые уравнением Яндера при  $T_{\text{обж}} - 800^\circ\text{C}$  для смесей с : 1-СОФ, 2-МОФ, 3-ФОФ

ратурном интервале  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  с помощью математической обработки данных, по величине коэффициента дисперсии и линейаризации прямых топокинетических уравнений выявлены лимитирующие стадии процесса, при этих температурах. Расчет оптимальных топокинетических уравнений, проведенным двумя параллельными способами – определением кинетических величин и графической линейаризацией полученных кинетических кривых выявлено, что во всех трех смесях с различными флотационными отходами процесс декарбонизации протекает по единому механизму.

В результате полученных экспериментальных данных, выявлены закономерности влияния используемых отходов флотации горнообогатительных фабрик на декарбонизацию известняка в сырьевых шихтах и установлена многостадийность процесса; на начальной стадии он подчиняется уравнению Кол-

могорова-Ерофеева, отражающему зародышеобразование новой фазы, а при окончании процесса декарбонизации, когда реакции смещаются в диффузионную область - уравнение Яндера.

#### Список литературы:

1. Мчедлов-Петросян О.П., Щеткина Т.Ю., Сапожникова Н.И., Скрипник Л. Н. // Цемент. - 1980. - № 1. - С.7-9.
2. Нудельман Б. И., Гасанов А. А., Мамараимов А. Хлорирующий обжиг в производстве строительных материалов. – Ташкент: Фан, -1989.-431С.
3. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. - Минск : Высшая школа, 2007. - 301с.
4. Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н.Ф. . Неорганическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. - М.: Высш. Школа, 1988.- 400 с.
5. Нимчик А.Г., Усманов Х.Л., Кадилова З.Р. Изучение кинетики взаимодействий  $\text{CaCO}_3$  с флотоотходами горнообогатительных производств в твердой фазе // Универсум. Химия и биология. –М.- (2019)-№8(62)-С.37-40.
6. Бутт Ю. М., Тимашев В. В., Осокин А. П. Механизм процессов образования клинкера и модифицирование его структуры.// 6 Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976.-С.132-153
7. Мухамедбаев. А., А, Чориева И, Мухамедбаева З., А. и др. Повышение эффективности использования отходов промышленности в производстве цементов. Композиционные материалы, 2009-№1-С.64-68.
8. Чориева И., А, Мухамедбаева З., А, Атакузиев Т., А. Использование флотационных отходов меднообогатительной фабрики в производстве сульфатостойких цементов. Композиционные материалы. -2011-№2-С.57-60.
9. Чориева И., А, Мухамедбаева З., А, Атакузиев Т., А. Получение поргланццементов с добавкой молотых флотационных отходов производств и тонкоизмельченного наполнителя. Композиционные материалы, -№1-С.41-44.