



Fels
Kalk fürs Leben

ООО „Фельс Известь“

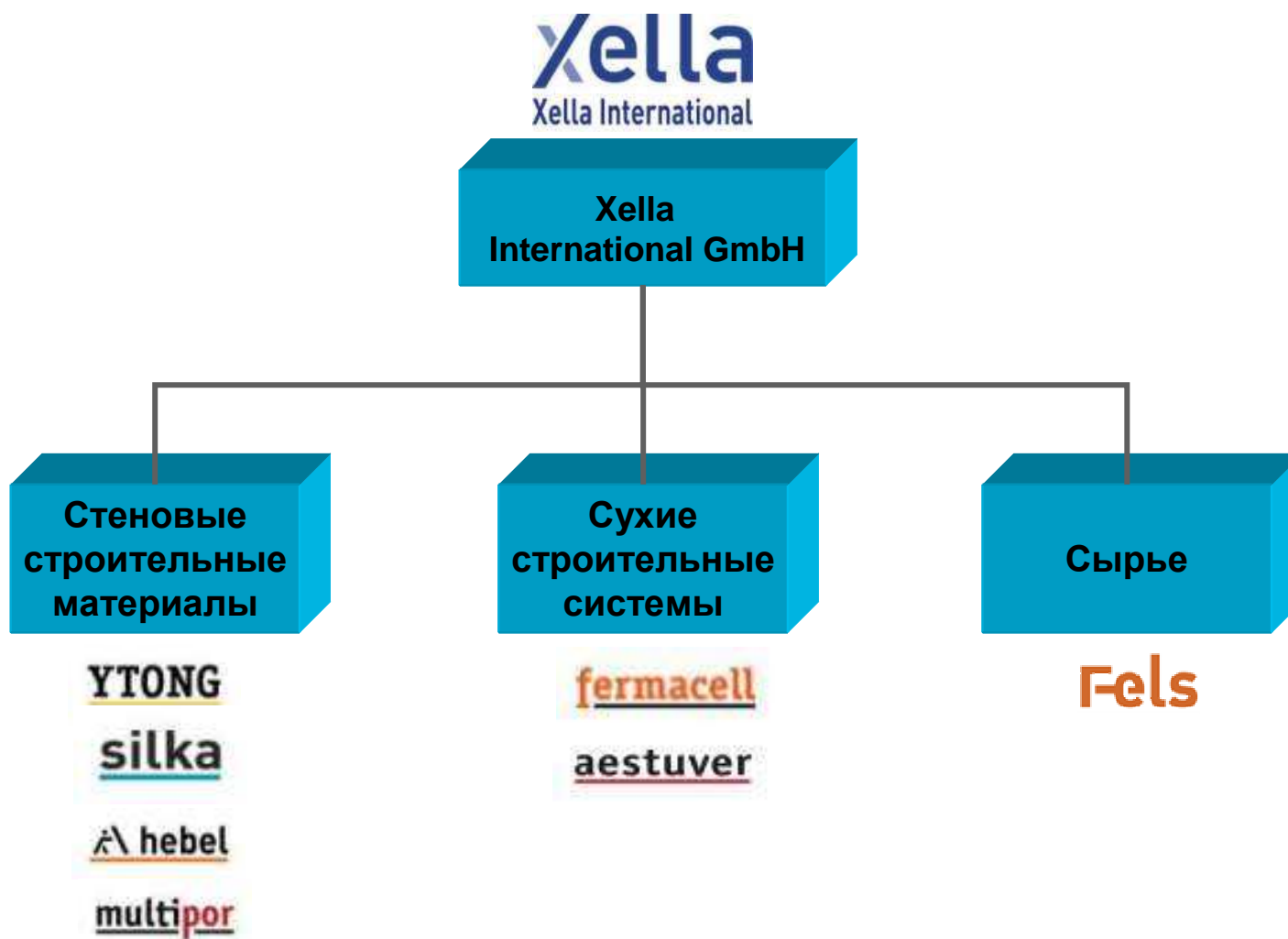
Оптимальный контроль качества извести
для производства ССС – опыт
производителя



А.В. Артамонов

17.08.2010

Место Фельс-Верке ГмбХ в структуре предприятий группы Кселла



Фельс-Верке: Заводы

44 печи, около 5.000 кт известковых продуктов в год



Завод Рюбеланд



Завод Кальтес Таль



Завод Хорнберг



Завод Мюнхехоф
Seite 3



Завод Гиллерсхайм



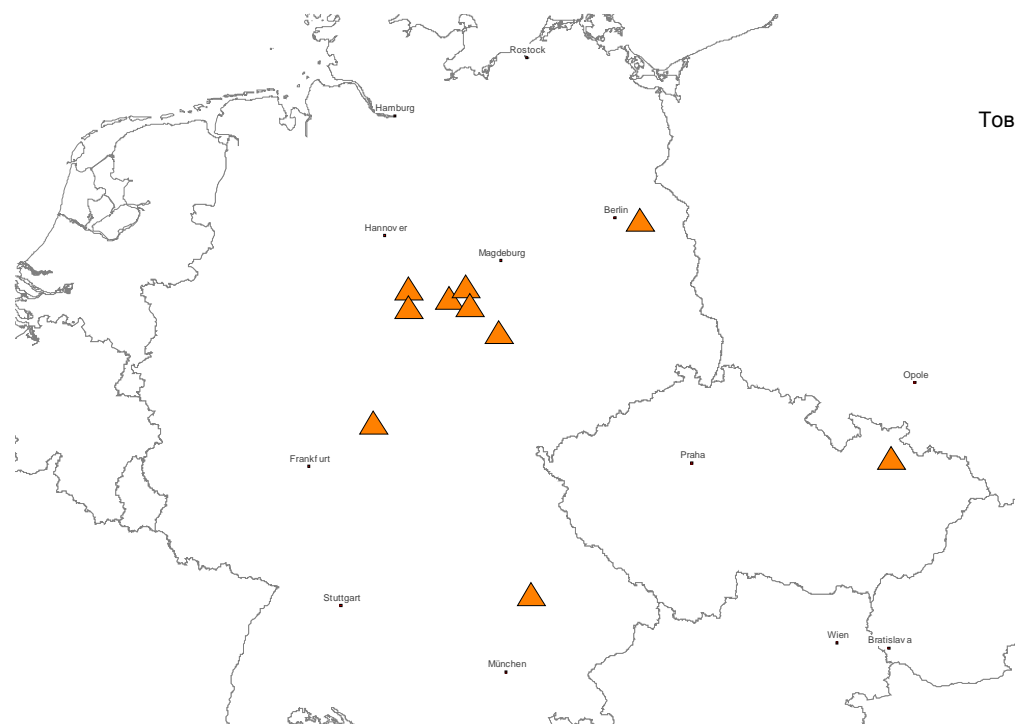
Завод Шрафлау



Завод Зааль



Завод Витосов



Бюро в г. Гослар



Завод Товарково



Завод Рюдерсдорф

Товарково

ООО «Фельс Известь» / краткие сведения

- **Мощность**

Печь 1 - Пересыпная шахтная печь с центральной горелкой	55 Tt/a	эксплуатируется
Печь 2 - Пересыпная шахтная печь с центральной горелкой	55 Tt/a	эксплуатируется
Печь 3 - Пересыпная шахтная печь с центральной горелкой	55 Tt/a	июль 2010 г.
Печь 4 – Кольцевая шахтная печь	65 Tt/a	ноябрь 2010 г.
 Помольное отделение	 40 t/h	 эксплуатируется
 Отделение гидратации	 10 t/h	 эксплуатируется

- **Печное топливо**

Антрацит, природный газ

- **Инвестиции**

Основные средства 31,5 Mio €

- **Цель создания**

Производство высококачественной извести

- **Целевые группы**

Газобетон / Силикатный камень
 Сухие строительные смеси
 Стабилизация грунтов / дорожное строительство
 Металлургия
 Химическая промышленность / ТЭК

Продукты / качество



■ **Известь воздушная кальциевая дробленая**

- CaO akt. 85 – 90 %
- MgO ≤ 2 %
- $t_{60} \sim 8 \text{ min.}$
- $T_{\text{max}} \sim 70^{\circ}\text{C}$
- Фракционный состав 0 – 25 мм



■ **Известь воздушная кальциевая порошкообразная**

- CaO akt. 85 – 90 %
- MgO ≤ 2 %
- $t_{60} \sim 10 \text{ min.}$
- $T_{\text{max}} \sim 70^{\circ}\text{C}$
- R.+0,09 mm ≤ 3%



■ **Известь воздушная кальциевая гашеная**

- CaO akt. ~ 70 %
- R.+0,063 mm ≤ 1,5 %
- Влажность ≤ 0,8 %
- BET 10 – 20 m² / g

Области применения извести FELS

Промышленность

Сталелитейная



Химическая



Сахарная



Стекольная



Строительные материалы

Газобетон



Силикатные изделия



Дорожное строительство



Стабилизация грунтов



Защита окружающей среды

Газоочистка



Водоочистка



Очистка сточных вод



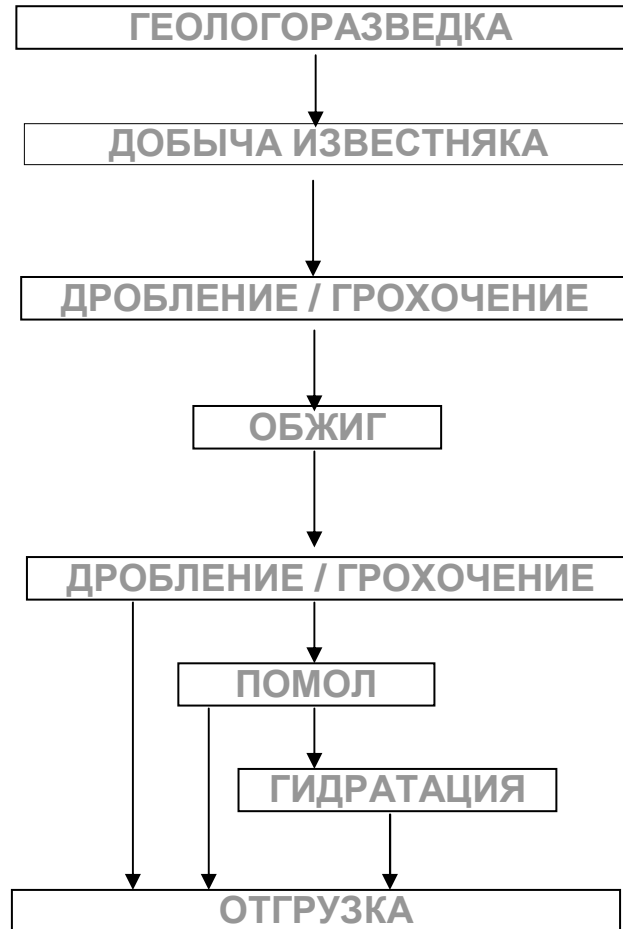
Сельское хозяйство



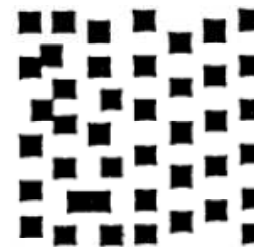
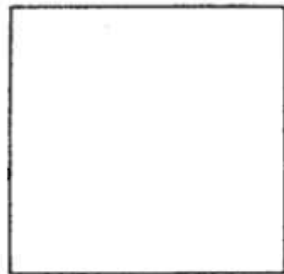
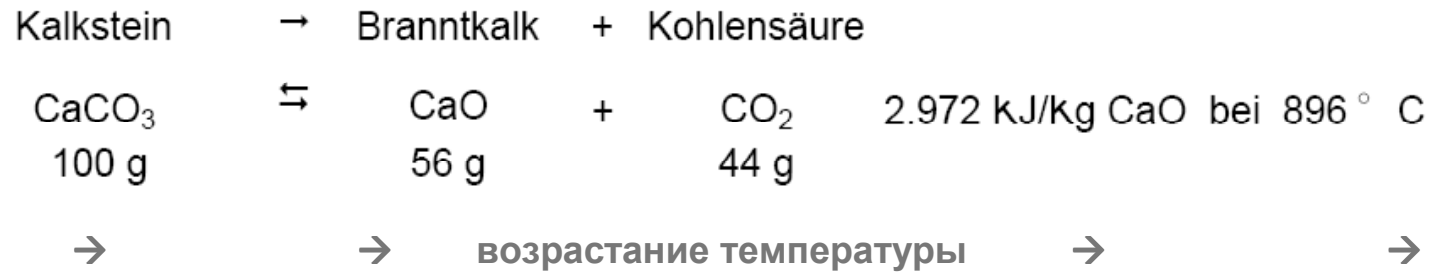
Требования к качеству гидратной извести, предъявляемые производителями ССС

▪ Содержание активного CaO + MgO	не менее 67%
▪ Содержание MgO	не более 1%
▪ Остаток на сите 0,2 мм	не более 0,2%
▪ Остаток на сите 0,09 мм	не требуется
▪ Остаток на сите 0,063 мм	не требуется
▪ Влажность (свободная вода)	не более 0,5%
▪ Насыпная плотность	400 – 450 кг/м ³
▪ Постоянство объема	выдерживает
▪ Степень белизны	визуально белая
▪ Удельная поверхность (по BLAINE или BET)	не требуется
▪ Пластичность (водопотребность)	не требуется
▪ Водоудерживающая способность	не требуется

Предпосылки производства качественной извести : сырье, технология, техника (1)



Предпосылки производства качественной извести: сырье, технология, техника (2)



исходное
состояние

расширение
известняка

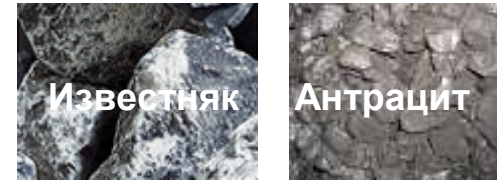
начало
декарбонизации

пористая
жженая известь

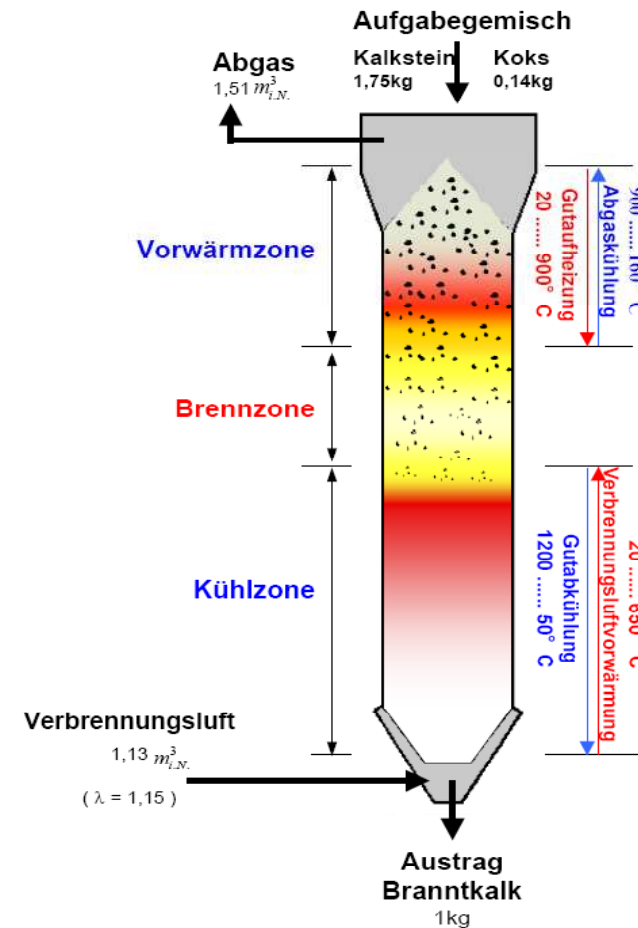
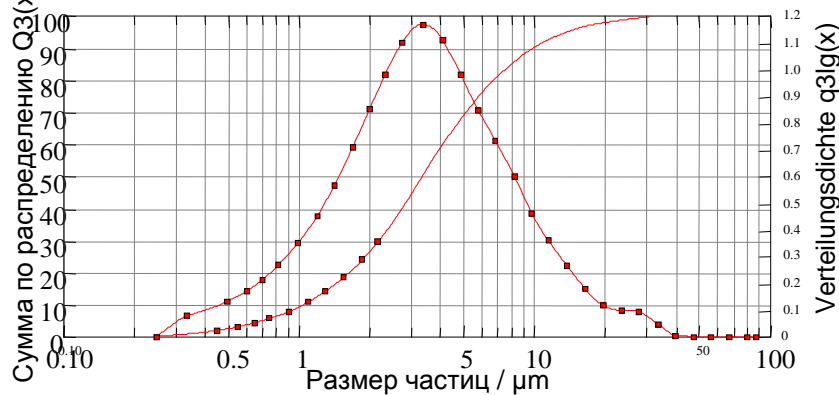
компактная
жженая известь

Предпосылки производства качественной извести : сырье, технология, техника (3)

Цель: CaO+MgO (активный) ~ 90 %
тонкодисперсная частица < 0,09 mm
равномерное гашение

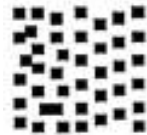


Валково-тарельчатая мельница для производства порошкообразной извести

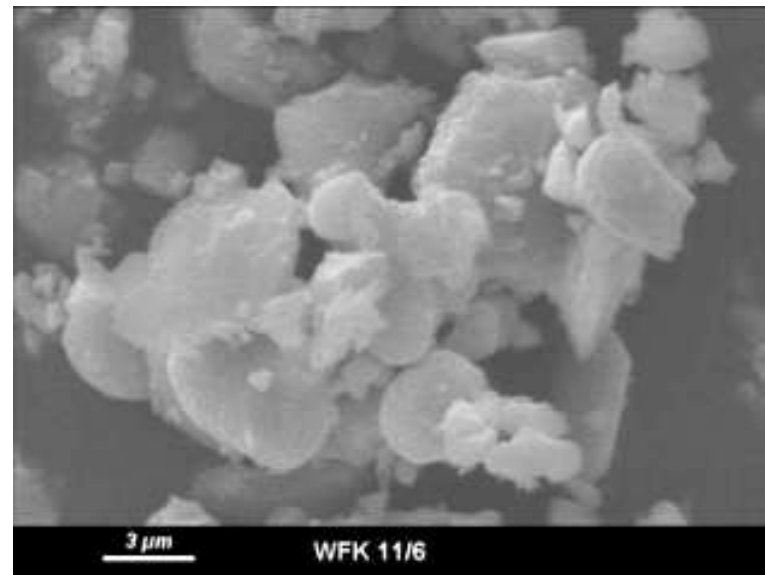
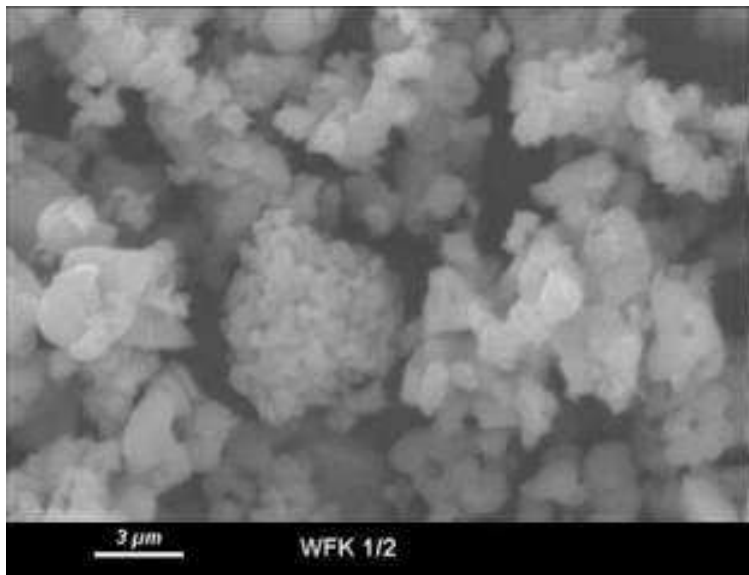


Обоснование режима обжига извести для производства ССС

пористая жженая известь
известь мягкого обжига



компактная жженая известь
известь жесткого обжига



высокая удельная поверхность

напр. 1,6 m²/g (BET)

быстрая реакция

напр. t₆₀ = 1 мин

оптимально для производства ССС

малая удельная поверхность

напр. 1,0 m²/g (BET)

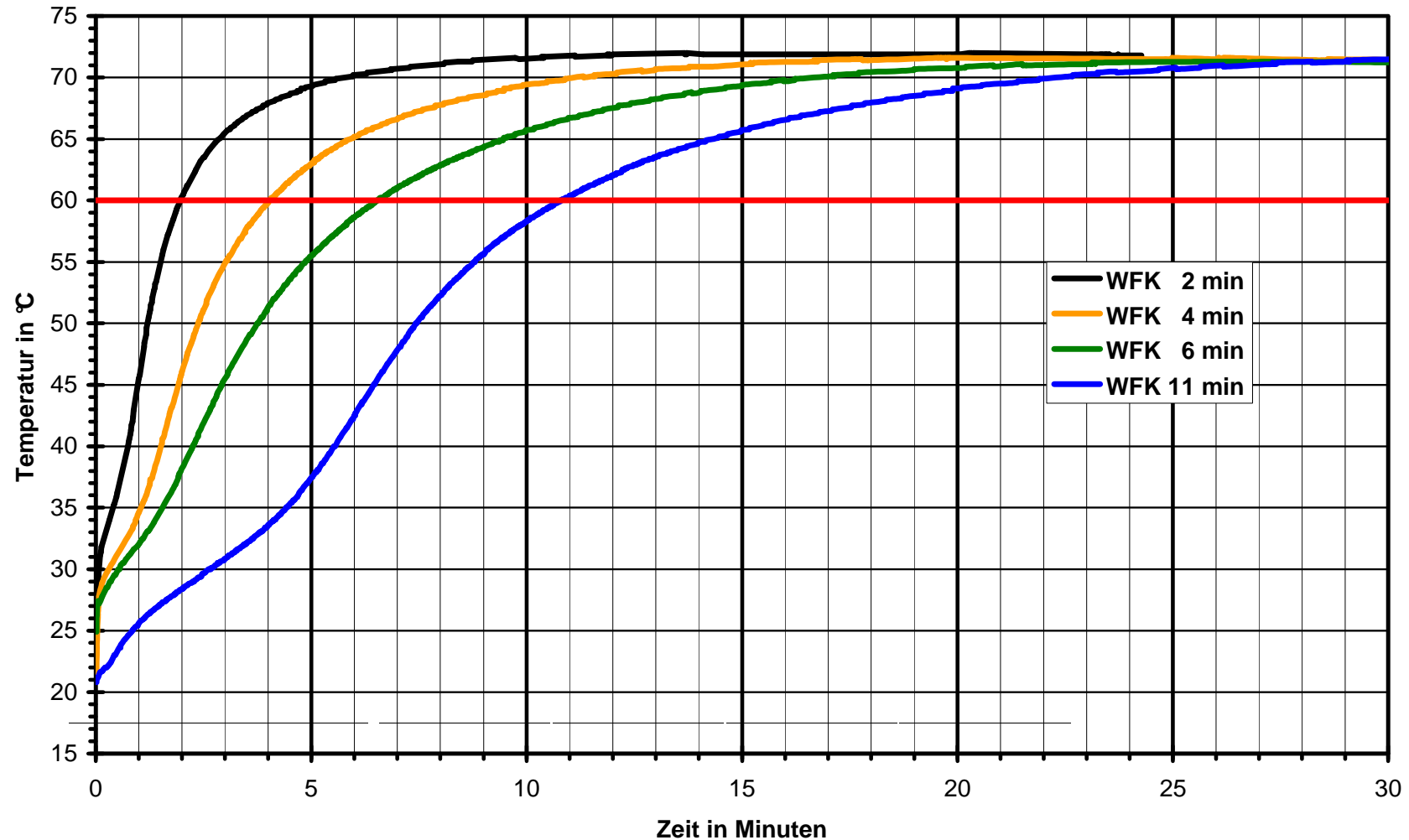
замедленная реакция

напр. t₆₀ = 11 мин

Реактивность – кривая гашения по мокрому способу различных сортов извести FELS-WERKE для производства строительных материалов



Kalkreaktivität nach EN 459-2
(600 g Wasser, 150 g Kalk, Starttemperatur 20°C)



Контроль качества (1)

В целях аналитики в лаборатории Фельс применяются различные методы:

Химические
анализы

■ **Титрование по ГОСТ 22688-77 / EN 459-2**

Цель: определение (Ca,Mg)O акт., в т.ч. MgO

Средство: автоматический титратор TW «Alpha 50 plus»

Значение: 1. количество CaO акт. определяет потенциал образования гидросиликатов кальция;
2. количество MgO определяет риск роста кристаллов при гидротермальной обработке

■ **Анализатор CO₂- / Воды (в т.ч. связ.) по EN 459**

Цель: определение остаточного CO₂ и воды

Средство: газоанализатор CW 800

Значение: 1. определение инертной массы – необожженного известняка
2. выявление гидратации при хранении / транспортировке

■ **Определение SO₃**

Цель: определение SO₃

Средство: электропечь «SNOL»

Значение: определение риска образования компактных плохорастворимых агломератов, падение прочности, замедление реакции гашения

Контроль качества (2)

В целях аналитики в лаборатории Фельс применяются различные методы:

Физические
анализы

■ **Рассев (просеивание)**

Цель: определение размера частиц

Средство: оборудование – воздушоструйная машина «ALPINE»

Значение: определение степени дисперсности по остатку на сите, как следствие - хорошее смешение и отсутствие деформационных явлений в материалах на основе ССС; контроль наличия посторонних примесей.

■ **Постоянство объема по EN 459-2**

Цель: определить наличие непогасившихся зерен оксидов кальция

Средство: оборудование – гидравлический формовочный пресс, автоклав, весы, штангенциркуль, электроплита и пр.

Значение: отсутствие деформационных явлений в материалах на основе ССС

■ **Влажность**

Цель: определение свободной несвязанной воды

Средство: анализатор CO₂ / вода

Значение: отсутствие условий для комкования извести при хранении и транспортировке, контроль содержания воды в смеси

Преимущества исследования постоянства объема гидратной извести по EN 459-2

Методика кратко:

- Навеска извести 25 г, вода дистиллированная 4 г
- Перемешивание в керамической плошке до образования влажной рассыпчатой массы
- Формирование пробы («таблетки») с диаметром 50 мм и ее прессование под давлением 2 кН в течение 30 сек.
- Гидротермальная обработка в течение 1,5 часов под давлением 3 бара
- Измерение диаметра пробы («таблетки») / определение %% изменения

Таким образом, выделяем следующие преимущества

1. Постоянство навески и условий проведения испытаний
2. Стабильные условия проведения испытаний – исключение воздействия внешней среды
3. Прессование пробы гарантирует репрезентативность испытания
4. **ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ!!!**
5. Архивирование образцов.

Контроль качества (3)

В целях аналитики в лаборатории Фельс применяются различные методы:

Физические анализы

- Удельная поверхность – **пока не исследуется**, но считаем данное исследование необходимым, т.к.
- Показатель (BET или BLAINE) является дополнительным по определению дисперсности гидратной извести (см. рассев)
- Значение удельной поверхности косвенно свидетельствует о водопотребности, пластичности и водоудерживающей способности – чем больше удельная поверхность, тем выше значения указанных показателей
- Корреляция удельных поверхностей негашеной и гидратной извести научно не установлена. При гидратации СаО происходит присоединение ионов водорода и гидроксила - продуктов расщепления воды с последующим образованием частиц гидроокиси кальция коллоидного размера (агломератов), состоящих из первичных пластинчатых гексагональных частичек с большой удельной поверхностью
- Исследования J.A. Murray подтверждают значительное увеличение удельной поверхности при гидратации даже жесткообожженной извести.

Исследования корреляции удельной поверхности гидратной и негашеной извести (Schiele - Berens: Kalk)

Табл. 1. Гидратация жженой извести с различной удельной поверхностью

Жженная известь с удельной поверхностью (по ВЕТ)	(м ² /г)	НВ 1 0,44	WB 2 1,18	WB 3 1,30	НВ 4 0,67	НВ 5 0,55
Гидроокись кальция удельная поверхность (по ВЕТ)	(м ² /г)	от 26 до 32	от 17 до 24	от 13 до 22	17,6	14,6

Табл. 2. Изменение удельной поверхности гидроокиси кальция в зависимости от температуры гашения и соотношения Н₂О / СаО

Температура (°C) соотношение Н ₂ О / СаО	4	10	20	40	60	90
	Удельная поверхность по Блейну (см ² /г)					
2,5	50 736	54 293	52 790	56 606	57 355	58 300
4,5	-	-	48 307	-	52 260	55 255
7,5	35 246	34 534	-	47 035	49 183	53 070
10,5	29 133	29 840	-	45 203	48 920	51 126
13,5	23 166	24 419	36 520	41 080	45 967	52 658
18,0	17 833	18 968	31 556	37 620	48 307	53 925
25,0	15 314	18 597	29 405	40 910	48 244	53 295

Выводы

Опыт производителей гидратной извести и ССС в Европе, а также собственный позволяют утверждать, что оптимальным при приемке гидратной извести для ССС является контроль следующих параметров:

- Активность
- Определение MgO
- Дисперсность - просеивание на воздушоструйной машине «Alpine»
- Постоянство объема*
- Влажность
- Удельная поверхность**
- Пластичность
- Степень белизны (дополнительно: степень желтизны)***

ПРИМЕЧАНИЯ:

- Постоянство объема рекомендуется определять по методике EN 459-2, как наиболее точной для измерения объема пробы гидратной извести после гидротермальной обработки. Нормируемым значением является рост объема не более 1%.
- Удельная поверхность (внутренняя и внешняя) свидетельствует о водопотребности, пластичности и водоудерживающей способности гидратной извести. Прямая корреляция удельной поверхности негашеной и гашеной извести не установлена. Таким образом, режим обжига известняка не может быть определяющим при оценке качества гидратной извести.
- Для производства «финишных» ССС принципиально возможно использование и гидратной извести с невысокой, но стабильной степенью белизны.

ПРИЛОЖЕНИЕ (Методика определения равномерности изменения объема гидратной извести по EN 459-2, адаптированный перевод)

1. Назначение исследования

Оценка качественного проведения процесса гидратации извести

2. Основа метода

Под воздействием давления и температуры в образце гидратной извести в форме таблетки могут возникнуть внешние изменения, проявляющиеся в виде пористости поверхности, увеличения первоначального размера образца. Такие изменения проявляются при неполном прохождении реакции гидратации оксида кальция, присутствием в гидратной извести непогасившихся зерен оксида кальция. По значению отношения величины приращения после испытания к первоначальному размеру образца делается вывод о качестве гидратной извести.

3. Аппаратура

3.1. Гидравлический пресс

3.2. Весы технические (дискретность 0,01г)

3.3. Автоклав лабораторный КР – 5 kN

3.4. Электроплитка

3.5. Штангенциркуль с ценой деления 0,1мм

3.5. Керамическая глазурованная плочка

3.6. Керамическая глазурованная ложка

4. Проба и материалы

4.1.Проба гидратной извести (степень дисперсности $\leq 2\%$), 100 г

4.2.Вода дистиллированная

5. Проведение измерения

Навеска гидратной извести массой 25г замешивается с 4г дистиллированной воды в однородную массу в керамической плошке. Смесь без уплотнения равномерно переносится в матрицу – полую втулку пресса вровень с ее краями. Давление пуансона устанавливается на отметке от 2 до 5 кН и выдерживается от 5 до 30 секунд. Извлекается готовая таблетка с фиксированным размером диаметра 50мм и примерной толщиной 10 мм. На специальной подставке таблетка помещается в лабораторный автоклав с налитой в него на определенном уровне водой. Автоклав ставится на электроплитку, с момента достижения в автоклаве давления 3 bar нагрев длится в течение 1,5 часа. По истечении времени испытания автоклав снимается с плитки, сбрасывается пар и таблетка извлекается. Когда таблетка охладится, измеряется средняя величина диаметра таблетки в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.



6.Расчет

Приращение линейного размера таблетки после испытания к ее первоначальному размеру в процентах рассчитывается по формуле:

$$(A-50)*100/50,$$

где А – средняя величина диаметра таблетки после испытания в мм;

50 - исходная величина диаметра таблетки, мм;

7.Анализ данных

Испытание считается положительным при значении приращения $\leq 1\%$. Приращение свыше 1% считается неудовлетворительным. Основная причина изменения первоначального размера и внешнего вида образца заключается в присутствии в гидратной извести непрогасившихся зерен оксида кальция. Эти зерна оксида кальция могут находиться в гидратной извести в виде низкорреакционноспособного продукта – «пережога», гидратация которого происходит со значительным опозданием. По внешнему виду также оценивается качество извести, на изломе «таблетка» должна иметь плотную мелкокристаллическую структуру.

