

Входной контроль химических добавок на цементных заводах

РЕФЕРАТ. В статье рассмотрены вопросы идентификации химических добавок в цемент (ХДЦ) в ходе их поставок на цементные заводы. Предложены новые способы входного контроля ХДЦ при помощи ИК-спектрометров и путем введения дополнительных показателей качества.

Ключевые слова: производство цемента, химическая добавка, интенсификатор помола, входной контроль, ИК-спектроскопия.

Keywords: cement production, chemical additive, grinding aid, incoming control, IR spectroscopy.

Введение

Группа компаний «Синтез ОКА» — крупнейший в России производитель неионогенных ПАВ — алкилэтанололаминов и этанолламинов (в том числе триэтаноламина) для цементных предприятий. Ее производственный комплекс находится в Дзержинске, а научно-исследовательский центр — в Санкт-Петербурге. На протяжении 10 лет входящая в состав группы компания «Синтез ОКА-Интенсив» производит и внедряет широкий ассортимент химических добавок в цементы (ХДЦ), а также других химических продуктов, применяющихся в строительной отрасли.

Применение ХДЦ позволяет снизить затраты на производство цемента и улучшить его качество (здесь не рассматриваются минеральные добавки, замещающие клинкер).

По объективным причинам в последние годы производители цемента вынуждены активнее искать пути снижения себестоимости продукции. В частности, уменьшаются объемы средств для закупки ХДЦ, что может приводить к определенным негативным последствиям.

В статье рассматриваются вопросы, связанные с практикой приобретения и входного контроля ХДЦ на цементных заводах.

Химические добавки в цемент

Назначение. ХДЦ могут интенсифицировать помол, улучшать качество цемента либо

действовать комплексно. Интенсификаторы помола используются цементниками уже более 50 лет и за прошедшее время качественно изменились. Раньше при их помощи лишь снижалась энергоемкость помола и улучшались гранулометрические характеристики продукта. Сейчас ХДЦ позволяют улучшить и другие свойства цемента: регулировать водопотребление, исключить ложное схватывание, повысить прочностные показатели, обеспечить большую степень замещения клинкера минеральными добавками и т. д. Благодаря этому ХДЦ нашли широкое применение на цементных заводах.

Химический состав. Перечень веществ, применяемых для изготовления ХДЦ, ограничен. Так, не используются в промышленном производстве уникальные дорогостоящие компоненты. Различные техногенные отходы дешевы, однако их характеристики непостоянны. Обогащение и модификация отходов лишь увеличивают их стоимость, но не позволяют обеспечить стабильность показателей качества ХДЦ. Предпринималось очень много попыток вовлечь отходы в производство ХДЦ, но реальных результатов пока нет.

В основном для изготовления ХДЦ используются следующие компоненты (приведены их химические либо коммерческие названия):

- этаноламины;
- этиленгликоли;

- пропиленгликоли;
- глицерины;
- эфиры поликарбоксилатов;
- пропаноламины;
- различные оксизильные производные;
- этанолизопропаноламины;
- неорганические соли — тиоцианаты, хлориды, нитриты и нитраты.

Все эти соединения могут использоваться и по отдельности, и в виде смесей. Наибольшее применение находят комплексные составы. ХДЦ отдельных марок содержат до 15 ингредиентов. Разработка рецептур — длительная и кропотливая работа, они представляют собой «ноу-хау» производителя.

Стоимость. Цена ингредиентов определяет стоимость ХДЦ, и их окончательный состав оптимизируют по соотношению эффективности—стоимости. Для основных сырьевых компонентов ХДЦ цена составляет от 40 тыс. до 150 тыс. руб. за 1 т без НДС (см. таблицу). Поскольку к стоимости сырья прибавляются другие производственные расходы, неудивительно, что во всем мире ХДЦ стоят не менее US\$ 1000 за 1 т, а для некоторых составов — до US\$ 3000 за 1 т.

Выбор и входной контроль ХДЦ

К сожалению, встречаются недобросовестные поставщики добавок, которые с выгодой для себя используют наметившуюся тенденцию сокращения бюджетов их закупок. Такие компании максимально снижают затраты на производство добавок (например, заменяя или вовсе исключая из рецептур дорогостоящие компоненты). Возможность подобных действий обусловлена особенностями существующей системы входного контроля ХДЦ при сложившейся схеме их поставок.

Как правило, сегодня при выборе ХДЦ и ее поставщика цементное предприятие выполняет следующие действия:

- в ходе внедрения ХДЦ проводится комплекс мероприятий, направленных на подбор их рецептур с наибольшей технологической эффективностью;
- оцениваются технологическая и экономическая эффективность ХДЦ различных марок;
- выбирается оптимальный состав по соотношению эффективность—цена и заключается контракт с поставщиком.

Подчеркнем, что на данном этапе не учитываются физико-химические показатели добавки: оценивается только ее эффективность — то, как с ее использованием решаются поставленные заказчиком задачи. Однако в противоположность этому при последующих поставках на цементный завод выбранная ХДЦ оценивается по паспорту качества, в котором приведены характерные для нее физико-химические показатели, но ничего не говорится об эффективности.

Эффективность и показатели качества. В чем различие между эффективностью и физико-химическими показателями?

Эффективность характеризует способность компонентов добавки участвовать в запланированных химических и физических процессах при взаимодействии с компонентами клинкера. Именно она определяет потребительские свойства ХДЦ и оплачивается цементным заводом.

В качестве физико-химических показателей в ТУ и паспортах качества от производителя указываются характеристики внешнего вида ХДЦ, плотность, pH, щелочное число (определяемое, например, по ГОСТ 11362—96) и, реже, массовая доля активного вещества. Опыт работы компании «Синтез ОКА-Интенсив» позволяет констатировать, что по этим показателям невозможно оценить эффективность ХДЦ.

Таким образом, на цементном предприятии добавку выбирают по эффективности, а входной контроль поступающих партий проводят по физико-химическим показателям, заявленным производителем в паспорте качества, которые никак не характеризуют эффективность ХДЦ или хотя бы ее состав. При этом недобросовестный производитель ХДЦ с легкостью может частично или полностью заменить дорогостоящий компонент более дешевым, сохранив при этом физико-химические показатели. В частности, плотность можно регулировать, вводя в ХДЦ некоторые недорогие соли (например, хлориды). Нетрудно изменить также цвет ХДЦ, pH и щелочное число.

Следовательно, производитель цемента не может быть уверенным в том, что при поставке второй и последующих партий ХДЦ он получит добавку с такой же эффективностью, как у ХДЦ первой партии, т. е. именно тот продукт, за который проводит оплату.

Сегодня широко распространена практика, когда ХДЦ поставляется на цементные заводы по цене ниже 20 тыс. руб. за 1 т (с учетом

Цены на основные компоненты ХДЦ в России (без НДС) по данным ООО «Синтез ОКА-Интенсив»

Компонент	Единица измерения	Цена, тыс. руб.
Триэтаноламин технический ¹	т	78
Диэтанолизопропаноламин ¹	т	120
Триизопраноламин ²	т	Не менее 150
Моно- и диэтиленгликоль ^{1, 2}	т	50—60
Триэтиленгликоль ^{1, 2}	т	Не менее 100
Глицерин технический ²	т	48—58
Оксизильные производные метилдиэтаноламина ¹	т	Не менее 48
Эфиры поликарбоксилата ¹	т	Не менее 68
Вода деминерализованная	м ³	0,6—1,4

¹ Отпускная цена предприятий группы «Синтез ОКА».

² Средняя цена товара, импортируемого на условиях CIF («Стоимость, страхование и фрахт»), согласно таможенной статистике.

доставки на предприятие). Такая цена никак не соотносится со стоимостью базовых компонентов для производства ХДЦ (см. таблицу). При этом на этапе внедрения достигаются высокие показатели эффективности добавки.

Иногда низкую цену ХДЦ пытаются объяснить тем, что данные добавки представляют собой водные растворы. Однако подобная аргументация несостоятельна, так как дозировка ХДЦ зависит лишь от содержания активного компонента, а вода необходима только для технологических целей. К тому же неясно, зачем перевозить воду на огромные расстояния. Обосновать такую цену ХДЦ использованием техногенных отходов по указанной выше причине также нельзя. Единственным возможным объяснением остается различие состава ХДЦ в разных партиях от одного и того же поставщика, который, получив заказ благодаря предложенной им низкой цене, затем удешевляет рецептуру за счет снижения качества добавок.

К сожалению, никакие регулирующие документы не предусматривают единого стандарта по организации входного контроля ХДЦ. Обязательная или добровольная сертификация этой продукции не решит проблему, на что, в частности, указывает опыт добровольной сертификации добавок для бетона.

На цементном заводе невозможно создать регламент оперативной проверки эффективности ХДЦ в силу постоянных колебаний химического и фазового состава клинкера, его размоловоспособности и изменений других производственных факторов.

Последствия использования ХДЦ надлежащего качества. Помимо ухудшения показателей технологического процесса и/или качества цемента, напрямую связанных с низкой эффективностью ХДЦ (например, повышения энергозатрат при помоле, ухудшения показателей дисперсности продукта), использование некачественных добавок может иметь и другие последствия. Все производители цемента и бетона время от времени сталкиваются с проблемами замедленного на-

бора прочности или неконтролируемого схватывания бетонной смеси. Причины этих явлений могут быть разными, однако мы уверены, что зачастую они связаны именно с бесконтрольным введением добавок ненадлежащего качества. Например, повышенное содержание лигносульфонатов технических (ЛСТ) или других сахаросодержащих компонентов (в частности, мелассы), несомненно, приведет к замедлению твердения цемента и бетона. А чрезмерный избыток таких солей, как хлориды, сульфаты, нитриты кальция или натрия, ускорит схватывание бетонной смеси.

Таким образом, для цементного завода эффективный входной контроль добавок — это не только борьба за качество цемента, но и способ избежать материальных потерь.

Оптимизация входного контроля качества

Компания «Синтез ОКА-Интенсив» предлагает следующие способы оптимизации входного контроля качества ХДЦ:

- дополнение стандартного перечня физико-химических показателей новыми параметрами;
- использование современных аналитических методов контроля.

Можно применять один из двух способов или внедрять оба (последовательно или параллельно).

Если производитель добавки вносит дополнительные параметры контроля в документацию, регламентирующую показатели качества, то лаборатория цементного завода обязательно должна проверить эти параметры опытным путем при входном контроле каждой партии.

Дополнительные физико-химические показатели. Предлагаются следующие три показателя:

- массовая доля воды в ХДЦ. Чем выше данный показатель, тем менее эффективной будет добавка при неизменной дозировке. Наиболее распространен способ его определения по методике Фишера, приведенной в ГОСТ 14870—77;

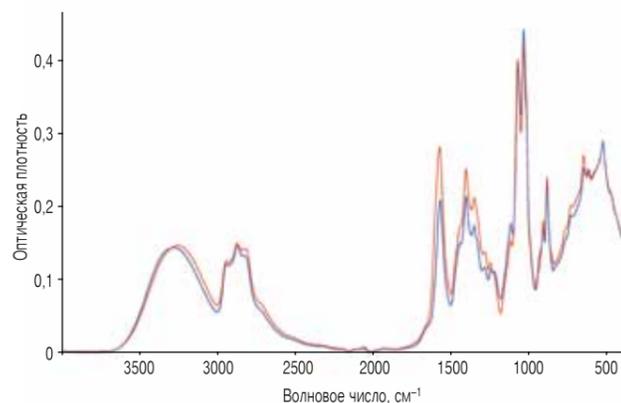


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры высушенных образцов интенсификатора помола In Cem

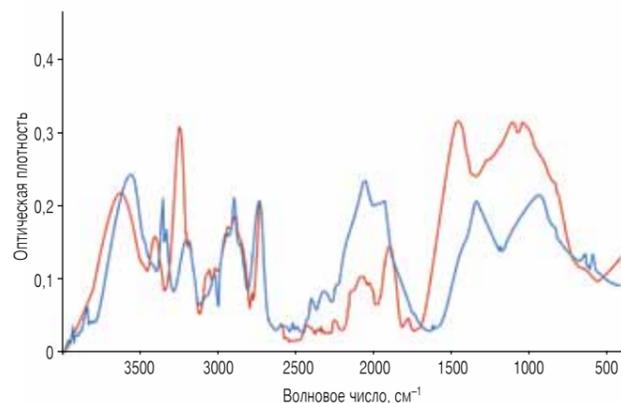


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры высушенных образцов двух добавок одинакового назначения (одного и того же класса), различающихся по вещественному составу

- массовая доля хлоридов (в пересчете на хлорид-ионы). Эти вещества могут применяться не только для ускорения набора ранней прочности, но и для увеличения плотности добавки. При этом содержание хлорид-ионов в цементе строго регламентировано и не должно превышать 0,1 % его массы, а в цементах, применяемых при изготовлении преднапряженных бетонов, их присутствие вообще не допускается. Следовательно, на данный показатель стоит обратить особое внимание, если в техническом задании на подбор добавки указано, что она должна повышать раннюю прочность цемента. Методы анализа — ионометрический или аргентометрический;

- температура кристаллизации (или помутнения). Изменение данного универсального показателя свидетельствует об изменении вещественного состава ХДЦ. Растворы химических веществ имеют разные температуры кристаллизации. Изменение соотношения компонентов в растворе вызовет изменение температуры кристаллизации или помутнения. Чаще всего температуру кристаллизации ХДЦ определяют по методикам, описанным в ГОСТ 18995.5–73 «Продукты химические органические. Методы определения температуры кристаллизации».

Перечисленные показатели с большей точностью, чем традиционно применяемые, характеризуют стабильность химического состава добавки.

Существует еще один, и наиболее объективный, показатель эффективности ХДЦ, — массовая доля органических ПАВ. Однако лабораторные методики его определения достаточно сложны, требуют дорогостоящего оборудования и вряд ли применимы в лаборатории цементного завода.

Спектральный метод контроля. Метод ИК-спектроскопии более универсален по сравнению с описанными выше способами контроля. Современные ИК-Фурье-спектрометры имеют малые габариты и обеспечи-

вают оперативность анализа по принципу свой—чужой. Сегодня такие спектрометры становятся широко распространенным и востребованным средством аналитического контроля.

ИК-спектр уникален для химического соединения при неизменности его состава и структуры. Это обстоятельство широко используется для идентификации соединений (особенно органических) путем сравнения спектров анализируемого вещества и эталона. Также оно может использоваться для контроля смесей, которые должны содержать несколько соединений в определенном соотношении. В качестве примера на рис. 1 приведены ИК-Фурье-спектры высушенных образцов одной из марок интенсификатора помола In Cem из двух партий. Видно, что спектры и, следовательно, вещественные составы образцов практически идентичны.

На рис. 2 приведены ИК-Фурье-спектры образцов двух добавок одинакового назначения (одного и того же класса). Различие спектров указывает на разный вещественный состав добавок, как и для двух образцов, спектры которых приведены на рис. 3.

Принцип входного контроля ХДЦ базируется на том, что добавка одной и той же марки

во всех выпускаемых партиях должна иметь один и тот же вещественный состав и производиться по одному технологическому регламенту. Поэтому если ИК-спектр поступившей добавки отличается от эталонного, то можно сделать вывод, что вещественный состав и, следовательно, эффективность ХДЦ этой партии не соответствуют заявленному эталону.

Методика применения ИК-спектроскопии для входного контроля качества добавок по принципу свой — чужой сводится к следующему:

1) при внедрении ХДЦ на цементном заводе представители ее производителя и завода совместно снимают спектры образцов добавок всех внедряемых марок;

2) после внедрения ХДЦ спектры их образцов сохраняются в памяти находящегося на заводе спектрометра и считаются эталонными. Спектры образцов ХДЦ всех будущих партий автоматически сравниваются с ними при помощи программных средств, входящих в комплектацию спектрометра.

При проведении контроля с применением метода ИК-спектроскопии требуется тесное сотрудничество производителя ХДЦ и заказчика. У них должны быть договоренности о допустимой сходимости результатов

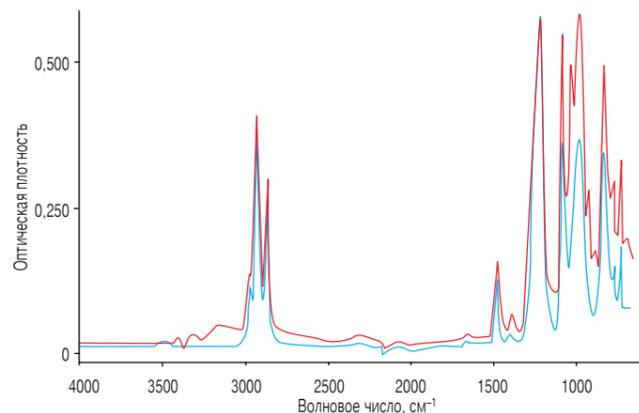


Рис. 3. ИК-Фурье-спектры двух образцов, различающихся по вещественному составу

измерений параметров эталонного спектра и спектров контролируемых образцов. Она определяется сторонами для каждой марки ХДЦ после наработки массива статистических данных, достаточного для достоверной оценки результатов.

Внедрение новых методик контроля.

Стоимость лабораторного оборудования для контроля дополнительных физико-химических показателей относительно невысока и зависит от оснащенности лаборатории цементного завода к моменту его приобретения.

Внедрение ИК-спектроскопии потребует больших первоначальных затрат. Стоимость ИК-Фурье-спектрометра, позволяющего проводить описанный выше контроль, — не менее 1,6 млн руб. Оценить в абсолютном значении срок окупаемости затрат на его приобретение невозможно. Но если предположить, что использование этого метода позволит избежать хотя бы нескольких претензий по качеству цемента на сумму несколько миллионов рублей, становится очевидным, что эти затраты окупятся очень быстро. Кроме того, преимуществом контроля с использованием спектрального анализа является его оперативность. Время проведения анализа с учетом пробоподготовки не превышает 40–50 мин. Отметим, что для точной идентификации водных растворов предпочтительно использовать

ИК-спектры высушенных образцов. Однако после съемки спектров 5–10 образцов одной и той же марки анализ можно проводить без сушики благодаря выявлению статистических закономерностей его результатов, и длительность контроля сокращается до 1 мин.

Внедрение новых методов контроля не вызывает принципиальных сложностей. Их можно применять при работе с любым производителем добавок в цементы. Позатемно это происходит следующим образом:

- лаборатория завода оснащается необходимым оборудованием, персонал обучается новой методике входного контроля;
- перед этапом внедрения цементный завод объявляет всем производителям, претендующим на поставку ХДЦ, условие о добавлении новых методов в процедуру входного контроля качества с внесением соответствующих показателей в паспорта качества производителя. Отклонение производителем такого требования может указывать либо на отсутствие у него необходимого технического оснащения, либо о скрытой недобросовестности. Для любого крупного производителя химической продукции подобное дополнение входного контроля не составит проблемы. В мировой практике использование всех перечисленных выше показателей при контроле ХДЦ является нормой;

- при поступлении новых партий добавок проводится входной контроль их качества по заявленным методикам.

Различий в схемах внедрения контроля с использованием метода ИК-спектроскопии и дополнительных показателей качества нет.

В компании ООО «Синтез ОКА-Интенсив» разработан регламент сотрудничества по внедрению новых методов контроля, собрана обширная библиотека спектров собственных продуктов и различных органических соединений. Тесное многолетнее сотрудничество с одним из ведущих европейских производителей ИК-спектрометров позволяет нам предложить своим партнерам не только различные дисконтные программы при приобретении оборудования и льготные условия лизинга, но также передачу «ноу-хау», библиотеки спектров и обучение персонала.

Заключение

В данной статье мы не призываем к сотрудничеству только с одной компанией. Предложенные методы входного контроля можно использовать при работе с любыми производителями ХДЦ. Это будет способствовать честной конкуренции между ними, обеспечению высоких показателей работы цементных предприятий и качества готового продукта.

DALOG®
Эксперты по онлайн мониторингу

DALOG Сервис

- Поддержка управления с использованием облачных технологий
- Обучение ведению мониторинга состояния
- Измерение загрузки и вибрации
- Оптимизация работы дробилок и мельниц

Независимые и объективные