

*Л. И. ПЕЦ, П. А. ВАГАНОВ*

## МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВЫНОСЕ ПЫЛИ ИЗ ВРАЩАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ ПЕЧЕЙ, РАБОТАЮЩИХ НА СЛАНЦЕВОМ ТОПЛИВЕ

*Lidia PETS, P. VAGANOV*

### MICROELEMENTS IN THE DUST OUTBURST FROM OIL SHALE FIRED ROTARY CEMENT KILNS

В Эстонии основным производителем цемента является завод «Кунда техасед». При обжиге клинкера во вращающихся цементных печах образуется пыль, которая представляет собой побочный продукт и улавливается электрофильтрами.

Макроэлементный состав этой пыли тщательно изучен в лаборатории завода и на кафедре агрохимии Эстонской сельскохозяйственной академии, поскольку благодаря большому содержанию кальция и калия этот побочный продукт с 1964 г. используется в сельском хозяйстве Эстонии для нейтрализации кислых почв. По этой причине в пыли вращающихся печей определены концентрации шести микроэлементов: В, Мп, Сu, Со, Zn, Мо [1, 2], — т. к. именно они в первую очередь вовлекаются в биологические процессы и усваиваются организмами животных и растений.

В то же время для решения широкомасштабных экологических проблем необходимо иметь представление о содержании в изучаемом объекте более широкого круга микроэлементов. Цель данной работы — количественно определить в цементной пыли 30 микроэлементов, выявить их распределение на различных этапах пылеулавливания и рассчитать ряд величин.

#### Экспериментальная часть

Первая серия (С-1) проб пыли была отобрана со шнеков под электрофильтрами 2-, 3- и 4-й цементных печей завода «Кунда техасед». По составу каждая проба этой серии представляет собой суммарную пробу фракций пыли со всех полей электрофильтра цементной печи.

Вторая серия (С-2) проб пыли была отобрана с полей электрофильтра 3-й цементной печи. Пробы взяты как с отдельных полей — с IV и с V, так и суммарно с нескольких полей — III и V и III—V.

Гранулометрический состав проб рассматриваемых серий различен; в С-2 преобладают частицы более мелких фракций.

Во время отбора проб параметры полей электрофильтра, перечисленных выше, составляли соответственно 10/8, 33/5, 32/25, 37/5, 32/5, 21/3 и 35/2 кВ/мА, температура в камере — 320, 310, 310 и 320 °С и влажность 37,6; 38,3; 37,1 и 35,5 %.



Пробу анализировали высокочувствительным инструментальным нейтронно-активационным методом анализа (ИНАА) в лаборатории Санкт-Петербургского университета (Россия) по методике, описанной авторами ранее [3, 4].

Количественно определены следующие элементы:

халькофильные: Au, Ag, As, Sb, Hg, Zn;

сидерофильные: Fe, Co, Ni, Ir;

литофильные: Sc, Cr, Br, Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, Na, Hf, Ta, U, Th, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Tm, Lu.

Их средние концентрации в пробах обеих серий приведены в таблице.

Полуколичественно определены Cd и Se; их содержания очень малы.

Из макроэлементов определены концентрации Fe и Na; их средние содержания по сериям составляют: Fe — 2,75 (С-1) и 2,26 (С-2) %; Na — 0,3 и 0,12 % соответственно.

### Обсуждение результатов

Из числа шести элементов, количественно охарактеризованных в [1, 2], в настоящей работе определены два — Zn и Co, что дало возможность сравнить данные, полученные с интервалом около 25 лет: по цинку —

Концентрации микроэлементов в выносе цементных печей, г/т  
Concentration of microelements in the outburst of cement kilns, g/t

Элемент	С-1	С-2	Элемент	С-1	С-2
Sc	10	7,0	Ce	22	47
Cr	14	22	Nd	10	19
Co	11	5	Sm	3	3,3
Ni	11	9	Eu	0,6	1,2
Zn	120	80	Tb	0,3	0,6
As	17	13	Yb	1,0	2,3
Br	140	280	Tm	0,1	-
Rb	130	230	Lu	-	0,5
Sr	100	290	Hf	2,2	2,5
Zr	15	150	Ta	0,2	0,4
Ag	0,5	0,9	Au	0,2	0,07
Sb	1,0	1,1	Th	7,0	6,0
Cs	6,0	13	U	2,4	3,2
Ba	290	245	Hg	0,01	0,01
La	12	15	Ir	0,003	-

74 [1] и 99 [2] г/т против нынешних 120 (С-1) и 80 (С-20) г/т (таблица); по кобальту — 2,15 [1] и 2,2 [2] против соответственно 11 и 5 г/т. Сравнительные концентрации — величины одного порядка (хотя и были определены различными методами), что указывает на сходство составов используемого сырья и неизменность технологического процесса.

Анализ полученных данных показал, что по пробам обеих серий концентрации определяемых элементов варьируют мало. Для обеих серий характерна симбатная связь между содержанием макроэлемента Fe и микроэлементов Co и Ni. Для серии С-2 наблюдается слабая тенденция к понижению концентраций микроэлементов в пробе с V поля электрофильтра относительно пробы с IV поля. По химическому составу проба с V поля электрофильтра наиболее близка к пыли, поступающей в атмосферу из дымовых труб завода. Посериальное сравнение элементов показывает повышение концентраций большинства элементов в С-2. Следовательно, более мелкие фракции пыли обогащены рядом микроэлементов.

Расчет коэффициентов обогащения ( $K$ ) проведен относительно кларковых содержаний этих элементов в земной коре. Оказалось, что только для четырех из них — Br, As, Ag и Au —  $K > 1$ .

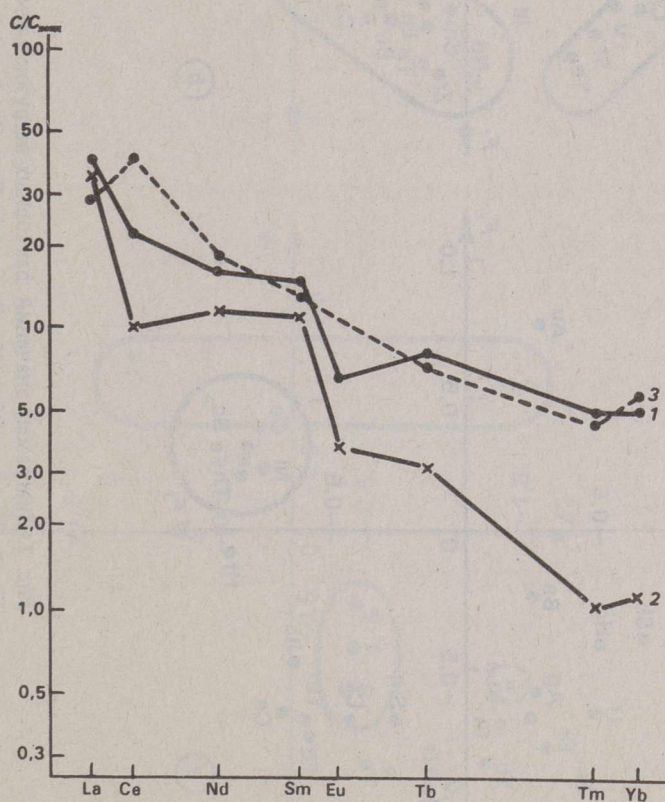


Рис. 1. Нормализация лантаноидов пыли, отобранной со шнеков за электрофильтрами 2-й (1), 3-й (2) и 4-й (3) цементных печей по хондритам  
Fig. 1. Lanthanides normalization by chondrite



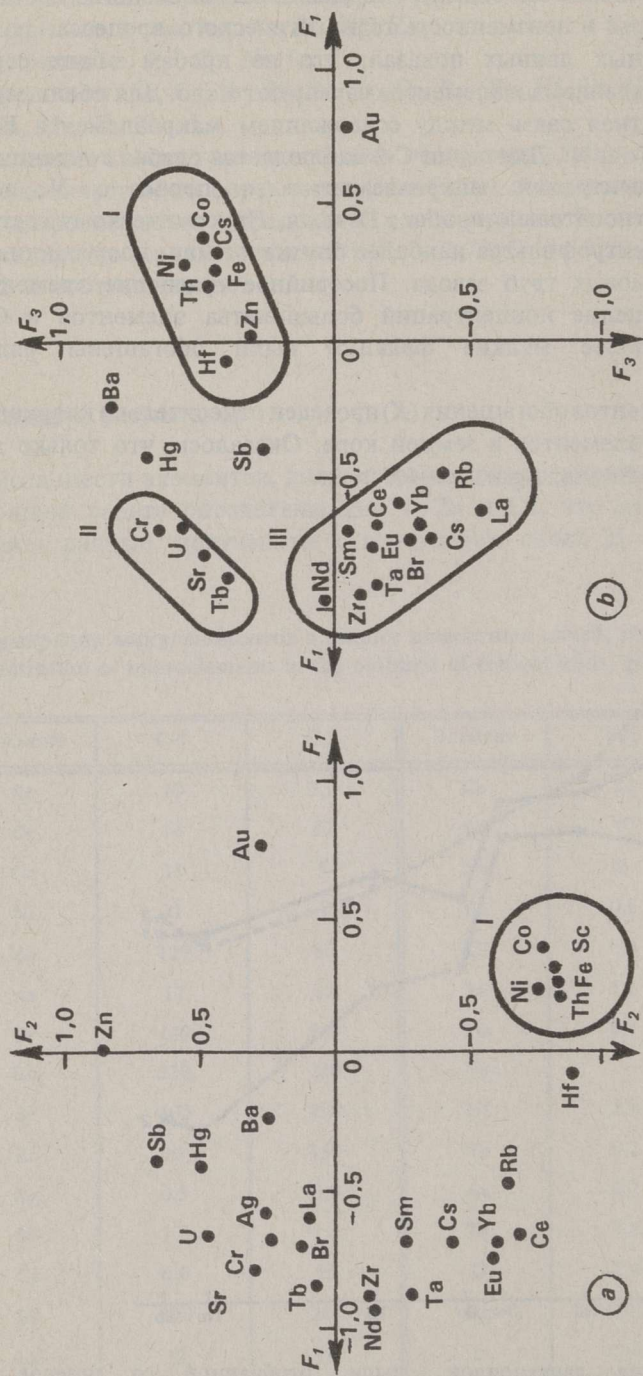


Рис. 2. Диаграмма значений факторных нагрузок элементов  $F_1$  —  $F_2$  (a) и  $F_1$  —  $F_3$  (b)  
 Fig. 2. Diagram of factor loading matrix  $F_1$  —  $F_2$  (a) and  $F_1$  —  $F_3$  (b)

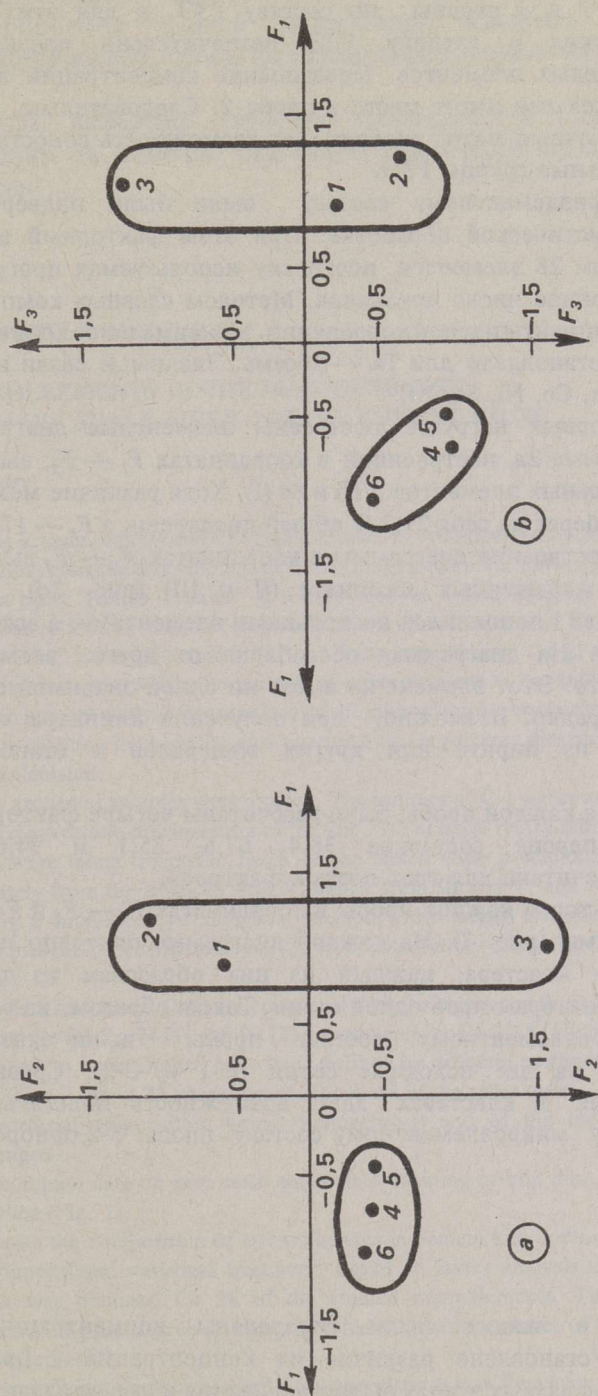


Рис. 3. Диаграмма значений факторов  $F_1$  —  $F_2$  (a) и  $F_1$  —  $F_3$  (b); 1—3 — пробы серии С-1; 4—6 — пробы серии С-2  
 Fig. 3. Diagram of factors matrix  $F_1$  —  $F_2$  (a) and  $F_1$  —  $F_3$  (b); 1—3 — samples of C-1 series; 4—6 — samples of C-2 series



Для сопоставления данных по редкоземельным элементам (РЗЭ) в пыли они были нормализованы по хондритам [5] (для проб серии С-1). На основе рассчитанных данных получены плавные кривые, приведенные на рис. 1. Пробы 1 и 3 сходны по составу РЗЭ, и для этих проб концентрации легких и средних РЗЭ незначительно превышают концентрации тяжелых элементов. Превышение концентраций легких элементов над тяжелыми имеет место в пробе 2. Следовательно, очень чувствительный и точный метод анализа дает возможность сопоставлять между собой отдельные группы РЗЭ.

Данные по микроэлементному составу пыли были подвергнуты многомерной статистической обработке. При этом факторный анализ проведен по данным 28 элементов, поскольку используемая программа допускала ограниченное число признаков. Методом главных компонент рассчитаны коэффициенты парной корреляции. Максимальное количество значимых связей установлено для Та — восемь. Значимые связи имеют между собой Fe, Th, Co, Ni, Sc, Hf.

На основе факторных нагрузок построены элементные диаграммы (рис. 2). На диаграмме 2а, построенной в координатах  $F_1 — F_2$ , выявлен ассоциат сидерофильных элементов с Th и Sc (I). Хотя различие между  $F_2$  и  $F_3$  небольшое ( $F_2$  берет на себя 29,2 % общей дисперсии, а  $F_3$  — 17,5 %), замена  $F_2$  на  $F_3$  и построение диаграммы в координатах  $F_1 — F_3$  выявили еще два хорошо выраженных ассоциата (II и III) (рис. 2б). Ранее выделенный ассоциат I пополнился несколькими элементами, а ассоциат III объединил РЗЭ. На диаграммах обособлено от других элементов располагается золото. Этот элемент не имеет ни одной значимой связи, что бывает очень редко. Возможно, при получении клинкера золото восстанавливается из пирита или других минералов и становится самородным.

Первоначально для каждой пробы были рассчитаны четыре фактора; их кумулятивная дисперсия составила 38,4, 67,6, 85,1 и 94,6 %. Эффективность рассчитана для трех первых факторов.

По значениям факторов каждой пробы в координатах  $F_1 — F_2$  и  $F_1 — F_3$  построены диаграммы (рис. 3). На каждой диаграмме получено по два четко выраженных кластера; каждый из них образован из точек, соответствующих факторам проб одной серии. Таким образом, на основе данных по микроэлементному составу пробы пыли оказались классифицированы на две исходные серии (С-1 и С-2). Сравнение расположения точек в кластерах дает возможность полагать, что по количественному микроэлементному составу пробы С-2 однороднее проб С-1.

## Выводы

Методом ИНАА в выносе пыли определены концентрации 30 микроэлементов. Установлено различие их концентраций в пробах, которые отобраны на разных этапах пылеулавливания и имеют различный гранулометрический состав.



Для всех определенных элементов вычислены коэффициенты обогащения. Только для четырех из них  $K > 1$ .

Многомерной статистической обработкой данных получены коэффициенты парной корреляции, выявлены ассоциаты РЗЭ и семейства железа, пробы пыли классифицированы на две исходные серии.

Авторы выражают глубокую благодарность госпоже и господину Гурецким за помощь, оказанную при отборе проб на заводе "Кунда Техасед".

*Lidia PETS, P. VAGANOV*

## MICROELEMENTS IN THE DUST OUTBURST FROM OIL SHALE FIRED ROTARY CEMENT KILNS

### Summary

As it is known, calcinating of cement clinker is accompanied by formation of outburst dust, containing considerable amounts of calcium and potassium. Since 1964, the kiln dust from the cement plant "Kunda Tehased" is widely used as a lime fertilizer in Estonia.

Concentrations of macroelements and of six microelements in cement kiln dust, being used for chalking, were published in [1, 2]. At the present time, the growing ecological standards make necessary to widen the number of microelements to be controlled.

In the present study concentrations of 30 microelements containing in cement kiln dust and their distribution between the dust precipitation stages were determined and some parameters were calculated.

Two groups of samples were studied. The samples of C-1 series were taken from the screws under electrostatic precepitators of the 2nd, 3rd and 4th rotary kilns. The samples of the C-2 series were taken under the fields of the electrostatic precipitator of the 3rd rotary kiln; separately from the fields IV and V, totally from III and V, and from III to V.

Using a high-sensitive analytical method, instrumental neutron activation analysis, and techniques described previously in [3, 4], concentrations of 30 microelements were determined (Table).

The data on Zn and Co were compared with the corresponding ones reported earlier [1, 2], which were for Zn 74 [1] and 99 [2] g/tonne and for Co 2.15 [1] and 2.2 [2] g/tonne. Though the values to be compared have been defined by different methods and the interval between the studies is about 25 years, the numbers are of the same order. This is the evidence of the raw material composition being homogeneous and of the technological process being unchanged.

To compare data on rare earth elements containing in kiln dust, they were normalized by hondrites (Fig. 1).

Data on the composition of microelements in cement kiln outburst dusts were subjected to multidimensional statistical treatment. Based on factor analysis the generalized correlation matrix was obtained for 28 of the studied microelements. The correlation coefficients characterizing the degree of mutual stochastic interdependence of the element concentrations were calculated.

The maximum number of significant correlations was found for Ta, namely 8.

The analysis of the data obtained by means of the main component technique yielded the factor loading and the factor matrix  $F_1$ ,  $F_2$  and  $F_3$ . A graphic representation of the results

obtained in the planes of axes  $F_1 - F_2$  and  $F_1 - F_3$  is given in Figs. 2 and 3. In Fig. 2a one association of elements is distinguished, and in Fig. 2b three associations were already distinguished. In Fig. 3 both of the two diagrams contain clusters corresponding to initial groups C-1 and C-2.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Turbas E. Tsemenditehase "Punane Kunda" klinkeritolmu keemiline koostis // Sotsialistlik Põllumajandus. 1969. Nr. 22. Lk. 1016—1018.
2. Kalmet R. Mikroelemendid Eesti NSV maaviljeluses. Tallinn, 1979.
3. Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И. и др. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 4. С. 379—391.
4. Пец Л. И., Ваганов П. А., Шнир К. Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1986. Т. 3. № 4. С. 419—425.
5. Rare Earth Element Geochemistry. — New York, 1984. P. 510.

*Представил И. Эпик*

Поступила в редакцию 18.05.93

*Таллинский технический университет  
Эстония  
Санкт-Петербургский университет  
Россия*

*Tallinn Technical University  
Estonia  
Sankt-Petersburg University  
Russia*

*Presented by I. Öpik  
Received May 18, 1993*