

ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГОРЮЧУЮ СОСТАВЛЯЮЩУЮ, НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

borisov@intbel.ru

Борисов И.Н., д-р техн. наук, доц.,
Мандрикова О.С., канд. техн. наук,
Мишин Д.А., канд. техн. наук

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Вопрос снижения расхода топлива вращающейся печи при получении цементного клинкера с одновременной утилизацией в ней техногенных горючих материалов остается одним из самых актуальных вопросов на сегодняшний день. Наиболее сложным с точки зрения влияния на физико-химические процессы обжига является введение горючих отходов в сырьевой шлам. В связи с этим в статье были рассмотрено влияние нефтяного кокса при его вводе в сырьевую смесь на окислительно-восстановительные процессы при обжиге, возможность стабилизации шлама горючими отходами, влияние выгорающих добавок на адгезионно-когезионные свойства шламов, а также возможность замены части основного топлива отходами деревопереработки.

Ключевые слова: горючие отходы, нефтяной кокс, отходы деревопереработки, восстановление Na_2CO_3 , минералообразование, стабилизация шлама, адгезионно-когезионные свойства.

Сжигание техногенных отходов в печном агрегате, особенно при их введении в сырьевую смесь в качестве выгорающей добавки, с целью экономии топлива неизменно приводит к изменению физико-химических процессов при обжиге клинкера.

Так как в Российской Федерации основной объем цемента производится по мокрому способу, то актуальным является определение влияния топливных отходов не только на минералообразование, но и на свойства сырьевого шлама, а также его способность к гранулообразованию.

Использование техногенных продуктов при приготовлении шламов изменяют их реологические свойства при высушивании, как и ПАВ [1]. Для изучения стабильности шлама при его хранении в шламбассейнах в

присутствии выгорающей добавки использовался нефтяной кокс, обладающий высокой теплотворной способностью и малой зольностью.

Определено, что использование нефтяного кокса при приготовлении сырьевого шлама позволяет стабилизировать образующуюся суспензию. На это указывают данные по влиянию нефтяного кокса на количество отделяемой воды при отстаивании шлама в 500 мл колбе (рис. 1). Через определенные промежутки времени отмечали объем осветленной воды. В эксперименте использовали повышенную 3%-ную концентрацию нефтяного кокса в шламе с целью усиления данного эффекта.

При наличии в шламе нефтяного кокса скорость отделения воды замедляется в два раза к 24 часам отстаивания в сравнении с бездобавочным шламом. Снижение скорости отделения воды приведет к более стабильному составу шлама при его выработке из шламового бассейна, что отразится на увеличении стабильности работы печей и качества получаемого клинкера, а также уменьшит образование осадка в бассейнах, что, в свою очередь, снизит затраты на очистку шламовых бассейнов от осадка.

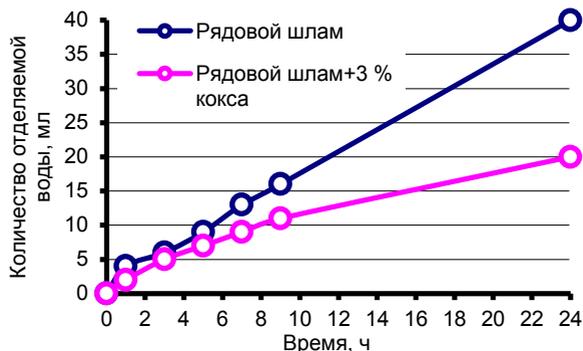


Рисунок 1 – Влияние нефтяного кокса на отделение воды при отстаивании шлама с течением времени

Для проверки равномерности распределения частиц кокса по высоте шлама отбирали пробы нижнего и верхнего слоя отстоявшегося шлама. Определено, что при отсутствии перемешивания шлама не наблюдается неравномерного распределения частиц нефтяного кокса между верхними и нижними слоями, на что указывает их равный химический состав и ППП (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав верхнего и нижнего слоев отстоявшегося шлама ОАО «Себряковцемент», %

Место отбора	Шлам	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Верхний слой	рядовой	34,1	17,09	3,92	3,30	40,56	0,60	0,22
Нижний слой		33,68	17,21	3,92	3,53	40,65	0,60	0,11
Верхний слой	рядовой+ 1,5% кокса	35,53	15,45	3,74	2,69	41,25	0,59	0,52
Нижний слой		35,82	16,03	3,74	2,92	40,66	0,59	0,051

Изучение окислительно-восстановительных процессов при обжиге клинкера в присутствии нефтяного кокса показало, что наличие кокса в шламе способствует более быстрому связыванию оксида кальция при температуре более 1300°C (табл. 2). Такое влияние высокосернистого нефтяного кокса на кинетику усвоения CaO_{св} в шламе при нагревании связано с вводом дополнительного количества в шлам серы, содержащегося в коксе, наличие которой в образующемся клинкерном расплаве снижает его вязкость. Снижение вязкости клинкерного расплава ускоряет синтез алита.

Таблица 2 – Влияние ввода нефтяного кокса на скорость связывания CaO_{св} в шламе ОАО «Себряковцемент» при различных температурах, %

Концентрация нефтяного кокса в сухой сырьевой смеси, %	Температура обжига, °C					
	800*	1000*	1100*	1200**	1300**	1450**
0	20,4	21,5	20,4	18,1	12,9	2,1
1,5	20,4	не опр.	22,1	17,2	7,8	1,8

Примечание: определение CaO_{св} : * – сахаратный метод; ** – этилово-глицератный метод

Исходя из того, что во вращающихся печах всегда присутствует циркуляция щелочных сульфатов и карбонатов, количество которых в обжигаемой смеси может достигать 10% и более [2], вызывает интерес влияние нефтяного кокса на процессы усвоения оксида кальция и на образование фаз по составу отличных от традиционно формирующихся в портландцементном клинкере в присутствии солей щелочных металлов.

Для этого провели серию экспериментов, заключающихся в обжиге портландцементных сырьевых смесей, содержащих высокую концентрацию выгорающей добавки. Как правило, на предприятиях и в лабораторных исследованиях используют низкие концентрации добавок (до 3-4% по горючей части). В условиях обжига образцов в воздушной сре-

де такое количество горючей части в сырьевой смеси успеваеt выгореть в печи еще до 300-900°С, а возможные продукты восстановления окислиться. Чтобы приблизится к условиям, существующим в промышленной печи, в сырьевую смесь вводили нефтяной кокс в качестве выгорающей добавки, содержащий 3,5% SO₃, и соли щелочных металлов Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂CO₃, K₂SO₄ в количестве 4,8%.

Как показал анализ результатов эксперимента, в присутствии 4,8% Na₂CO₃ в сырьевой смеси алит не образуется, на что указывает высокое содержание свободного оксида кальция – 14,56% (табл. 3). В присутствии сульфатов натрия и калия и K₂CO₃ процесс усвоения CaO не тормозится. При наличии вносимого нефтяным коксом SO₃ (при увеличении его содержания до 16%) усвоение оксида кальция интенсифицируется, и не происходит блокировки образования алита в смесях, содержащих Na₂CO₃, поскольку углерод кокса создает восстановительную атмосферу в печи, в результате чего происходит восстановление Na₂CO₃ до Na₂O, который возгоняется, ослабляя своё негативное влияние на образование алита. Кроме того, некоторое количество оксида натрия связывается с оксидом серы.

Таблица 3 – Влияние солей щелочного металла в присутствии нефтяного кокса на усвоение свободного оксида кальция при 1400°С, %

№ смеси	Концентрация нефтяного кокса, %	Формула соли	Концентрация соли, %	Содержание CaO _{св} , %
1	0		0	0,31
2	0	Na ₂ CO ₃	4,8	14,56
3	0	K ₂ CO ₃	4,8	1,13
4	0	Na ₂ SO ₄	4,8	0,31
5	0	K ₂ SO ₄	4,8	2,4
6	8	Na ₂ CO ₃	*	15,05
7	16	Na ₂ CO ₃	*	8,25

Примечание: * - содержание соли соответствует соотношению шлам:соль в смесях №1-5 без нефтяного кокса

Таким образом, введение нефтяного кокса нейтрализует отрицательное влияние щелочей, циркулирующих в печи, на минералообразование клинкера.

На процессы, происходящие при обжиге клинкера, на их скорость определенное влияние также оказывают тепломассообменные процессы при сушке шлама [3]. Существенно влияет на это способ навески цепных завес в печи, где обеспечивается максимальный теплообмен между материалом и газовым потоком. Оптимально выбранная цепная завеса, газодинамика которой зависит от физико-химических свойств шлама, должна обеспечивать эффективную теплопередачу, улавливать большее

количество пыли из газового потока, быть устойчивой к высокой температуре, предотвращать образование шламовых колец, не должна разрушать гранулы материала, наносить повреждения футеровке и препятствовать прохождению материала.

Для определения изменения адгезионно-когезионных свойств шлама в присутствии выгорающей добавки определялись реологические свойства шламов в процессе высушивания, содержащих горючую составляющую (на примере Кричевского шлама на основе мела и Новотроицкого шлама на основе известняка).

В качестве топливосодержащей добавки использовался лигнин, ввод которого в шлам в количестве 6% позволяет снижать расход топлива на ~ 35 кг на тонну клинкера [4].

Лигнин является отходом целлюлозного или лесотехнического производства. Элементарный состав лигнина зависит от породы древесины, способа выделения и колеблется в пределах: 60,5-68,8% углерода, 4,9-6,8% водорода, остальное – кислород. Теплота сгорания лигнина, рассчитанная по формуле Менделеева, может достигать 24500 кДж/кг. Влажность лигнина, выдержанного при 60°C в течение двух суток, составила 45%. Следует отметить, что дополнительное водопоглощение лигнина составляет более 35%, причем основная масса воды поглощается в течение 5 минут.

Лигнин представлен (рис. 2) органическими веществами (линии 6.27; 5.15; 3.97 Å), в небольшом количестве содержит CaCO₃ (линия 3.03 Å), CaSO₄ (линия 3.49 Å) и SiO₂ (линии 4.27; 3.32 Å).

В процессе термообработки при температуре 200°C доля органических веществ уменьшилась (линии 5.15 и 3.97 Å), потери массы в открытой чашке составили 60%, а доля неорганических соединений CaCO₃, SiO₂ и CaSO₄ увеличилась. По результатам дифференциально-термического анализа определено, что основная масса органических веществ выгорает при температуре 300°C.

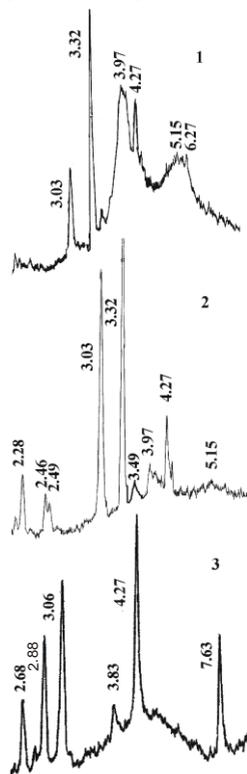


Рисунок 2 – Рентгенограммы лигнина при 20°C (1), 200°C (2) и водной вытяжки из лигнина (3)

Среда водной вытяжки лигнина щелочная ($\text{pH} = 9,5$). Основным минералом, содержащимся в водной вытяжке лигнина, является гипс (линии 7.63; 4.27; 3.83; 3.06; 2.88; 2.68 Å).

Лигнин оказывает влияние на растекаемость шламов. Так, добавка лигнина в кричевский шлам привела к снижению растекаемости шлама на 11 мм, необходимое увеличение влажности составило 4%. При введении лигнина растекаемость новотроицкого шлама снизилась на 8 мм, и первоначальная растекаемость в 62 мм была достигнута при дополнительном увеличении влажности шлама на 1,5%.

Таким образом, добавка лигнина в шлам приводит к снижению растекаемости сырьевых шламов, что можно объяснить высоким водопоглощением лигнина. Кроме того, сульфат кальция, содержащийся в лигнине, диссоциирует в сырьевом шламе на ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} , которые согласно Тимашеву В.В. [5] способствуют коагуляции шлама. Дополнительное воздействие на растекаемость сырьевого шлама оказывает щелочная среда водной вытяжки лигнина ($\text{pH} = 9,5$).

Суть эксперимента определения адгезионно-когезионных свойств шламов в присутствии выгорающей добавки заключалась в установлении массы и влажности материала, налипающего на цепи в процессе высушивания.

Процесс сушки шлама можно условно разделить на два этапа: от исходной $W_{\text{исх}}$ до критической влажности $W_{\text{кр}}$, когда количество шлама, перешедшего на цепи, достигает максимума, и от критической влажности до влажности, когда происходит осыпание материала с цепей (рис. 3).

Чем дольше цепи покрыты влажным материалом, тем больше оседает пыли, поэтому участок до критической влажности можно рассматривать как зону пылеулавливания, где шлам за счет избыточной влажности улавливает пылевидную фракцию. Второй участок, где шлам полностью теряет подвижность и постепенно пластичность, можно рассматривать как зону пылеобразования. Поток газов, движущихся во вращающейся печи, поднимает с поверхности материала отдельные частицы. Более крупные из поднятых частиц осаждаются по длине печи, остальные уносятся газами.

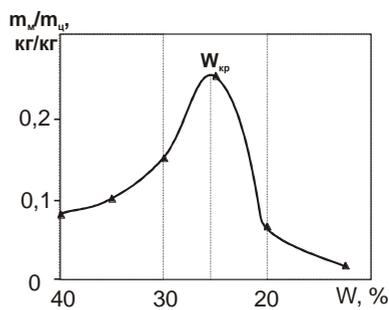


Рисунок 3 – Изменение удельной массы материала на цепях при высушивании

Определение состава пыли электрофильтров подтвердило, что основное количество пыли образуется при температуре газового потока ниже 900°C, т.е. именно в цепной завесе.

Действительно, температура газового потока в зоне подогрева по крайней мере выше 1200°C, а в зоне кальцинирования – выше 1400°C. Если основное пылеобразование происходит в этих зонах, то пыль электрофильтров должна состоять из смеси низкоосновных клинкерных минералов и неусвоенной CaO. Фактически же минералогический состав пыли электрофильтров представлен в основном CaCO₃, SiO₂, немного CaO и KCl.

Так как сырьевые шламы отличаются друг от друга величиной зоны пылеосаждения, по длине этой зоны возможно рассчитать количество пыли, которое может осесть на материал и цепи в зоне текучего и вязкопластичного шлама.

Установлено, что шламы без добавки лигнина на основе известняка и мела характеризовались плавным нарастанием удельной массы материала на цепях и более быстрым снижением массы при высушивании. Наибольшей способностью шлама к пылеосаждению обладает кричевский, наименьшей – новотроицкий шлам, который имеет значительно меньшую величину зоны пылеосаждения – по интервалу влажности от 36 до 30% (рис. 4). Так, для новотроицкого шлама характерна короткая зона пылеосаждения, составляющая 6м, тогда как для кричевского шлама протяженность зоны пылеосаждения составляет 15м. Зоны пылеобразования у этих шламов равны – интервал влажности от критической влажности до влажности сброса материала с цепей составляет 16%.

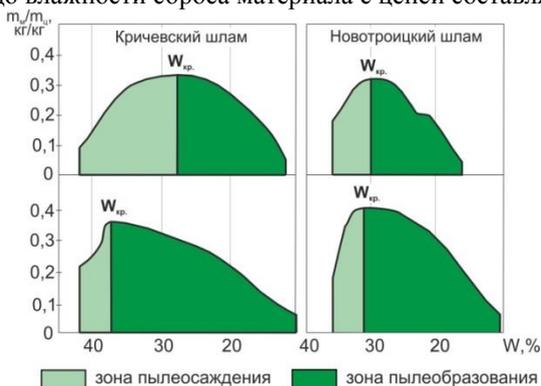


Рисунок 4 – Особенности влияния лигнина на изменение удельной массы шлама на цепях при высушивании:
1 – без добавки, 2 – с добавкой лигнина

Введение лигнина в новотроицкий шлам изменило характер кривой высушивания шлама, увеличив его массу на цепях с 0,32 до 0,39 кг/кг и величину критической влажности с 30 до 32% (рис. 4). В результате уменьшился интервал влажности пылеосаждения, и значительно снизилась интенсивность осыпания материала с цепей. Добавка лигнина в кричевский шлам привела к тому, что характер кривой изменился более существенно, увеличилось значение критической влажности с 28 до 37%, что привело к значительному сокращению зоны пылеосаждения и расширению зоны пылеобразования. Длительное нахождение налипшего на цепи неподвижного шлама способствует срыванию газообразным потоком с его поверхности частиц материала и их уносу с отходящими газами.

Независимо от компонентного состава сырьевого шлама (мел или известняк) добавление лигнина в качестве выгорающей добавки увеличивает удельную массу материала на цепях, интенсифицирует массообмен, смещает критическую влажность в сторону увеличения влажности шлама, тем самым, сокращая зону пылеулавливания и увеличивая зону пылеобразования.

Для устранения отрицательного влияния лигнина на адгезионно-когезионные свойства шламов необходима разработка оптимальной конструкции цепной завесы на основании полученных данных. Зная количество материала, способного перейти на цепи при критической влажности, нужно определять величину изменения коэффициента плотности с учетом толщины слоя материала на цепях. Если в зоне критической влажности будет навеска круглозвенными цепями, то с учетом находящегося на цепях материала коэффициент плотности навески увеличится, внутренняя площадь просвета в звене сократится, т.е. переход шлама на цепи увеличивает газодинамическое сопротивление цепной завесы. Следовательно, установка плотной цепной завесы может привести к перераспределению скорости газового потока в вертикальном сечении печи, в результате чего на этом участке произойдет снижение эффективности теплообмена в цепях. Для шлама, имеющего пологий характер кривой сброса материала с цепей, увеличение скорости газового потока в подцепном пространстве, за счет увеличения плотности навески и, как следствие, увеличения сопротивления газовому потоку в цепном пространстве, приведет к возрастанию пылевыноса из печи. Однако уменьшение коэффициента плотности навески имеет нижний предел, обусловленный способностью цепной завесы транспортировать материал и очищать корпус. При малом коэффициенте плотности (около $3\text{ м}^2/\text{м}^2$) наблюдается склонность к образованию колец из-за недоста-

точной очищающей способности цепей и значительного снижения теплообмена.

Таким образом, определено, что введение нефтяного кокса в качестве выгорающей добавки стабилизирует шлам, препятствуя его расслоению.

Уточнено влияние окислительно-восстановительной среды в различных зонах печи на изменение процессов минералообразования при введении выгорающих добавок. Введение нефтяного кокса снижает вязкость клинкерного расплава, что ускоряет синтез алита. Присутствие 4,8% щелочных карбонатов блокирует образование алита в клинкере. Наличие вносимого коксом SO_3 нейтрализует отрицательное воздействие Na_2CO_3 на формирование алита за счет восстановления Na_2CO_3 до Na_2O углеродом кокса и последующей его возгонки.

При использовании выгорающей добавки в шлам необходим индивидуальный подход к конструированию цепных завес с учетом влияния добавки на адгезионно-когезионные свойства шламов с целью предотвращения возможного пылеобразования в зоне сушки.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта № НК-14-41-08025/15 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Борисов И.Н., Дурнева Л.С. Эффективность использования поверхностно-активных веществ в сырьевых шламах // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 36-39.
2. Ермоленко Е.П., Классен В.К. Щелочные соединения в производстве цемента // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2012. № 3 (25). С. 44-53.
3. Губарева В.В., Ракитченко К.С. Снижение расхода топлива при производстве цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. №10. С. 65-67.
4. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента. Белгород, 2008. 125 с.
5. Тимашев В.В., Сулименко Л.М., Альбац Б.С. Агломерация порошкообразных силикатных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 136 с.