

Раздел I. ХИМИЯ

УДК 666.9

ПРОБЛЕМЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.А. Белецкая, Я.О. Желябовская
г. Белгород

Цементные предприятия – мощный источник загрязнения окружающей среды. Они, как правило, оказывают неблагоприятное воздействие на условия жизни и здоровье населения. Одним из основных факторов негативного влияния являются твердые промышленные отходы. В соответствии с федеральным законом «Об отходах производства и потребления» от 24.06.98 №89-ФЗ контроль за обращением с отходами ведется двумя ведомствами: территориальными органами Министерства природных ресурсов и Госсанэпиднадзором.

В последнее время наблюдается прирост выпуска портландцемента, являющегося основным строительным материалом Белгородской области, что влечет за собой увеличение абсолютного количества твердых отходов, в том числе пыли электрофильтров.

Как показал опыт ЗАО «Белгородский цемент», увеличение мощности электрофильтров на 30 – 50% позволило на порядок снизить пылевывос, но по-прежнему актуальной является проблема утилизации уловленной пыли.

Использование осажденной в электрофильтрах пыли вращающихся печей является весьма серьезной проблемой. С одной стороны, возврат пыли в печь снижает расход сырья и топлива, повышая производительность, с другой – сопряжен с целым рядом технологических трудностей, таких как загустевание шлама и замазывание течек, цепей, образование шламовых колец.

Известно несколько способов возврата пыли в печь – со шламом или сырьевой мукой с холодного конца печи, за цепную завесу в пылевидном или гранулированном виде, с горячего конца печи и т.д. [1].

Подача пыли с горячего конца по специальной трубе-форсунке позволяет увеличить производительность печи при некотором уменьшении удельного расхода топлива. Одновременно, снижая температуру в зоне горения топлива, этот метод благоприятно влияет на стойкость футеровки. Однако следует учитывать, что вдувание пыли с горячего конца имеет ряд недостатков: увеличивается суммарный пылевывос из печи; снижается температура в зоне спекания.

Среди других способов следует упомянуть приготовление специального шлама с обжигом его в отдельной вращающейся печи, подачу пыли в гранулированном виде с холодного конца или за цепную завесу.

Возможно также применение пыли вращающихся печей в качестве добавки (до 20% к шихте) при изготовлении низкомарочного вяжущего на базе гранулированных доменных шлаков [2].

Некоторые цементные заводы реализуют пыль электрофильтров вращающихся печей сельскому хозяйству, где она успешно используется как комплексное удобрение для кислых почв.

Однако выбор способа утилизации пыли зависит от её минералогического и химического состава, а также от стабильности этих характеристик.

В связи с этим был проведен комплексный анализ пыли, уловленной электрофильтрами, что, по нашему мнению, позволит выбрать наиболее рациональный способ её утилизации.

Результаты химического анализа пыли, глины и сырьевого шлама представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа материалов

Наименование материала	Содержание, %							
	ППП	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O ₃
пыль	28,24	37,92	9,45	1,46	2,40	–	8,02	8,60
глина	8,85	3,27	70,10	5,02	9,81	1,21	0,12	2,43
шлам	34,71	43,43	14,32	2,81	4,40	0,60	0,06	0,51

Основными оксидами сырьевого шлама, определяющими качество клинкера, являются CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃. По содержанию основных оксидов пыль электрофильтров почти не отличается от шлама.

Из сравнительного анализа представленных данных следует, что особенностью уловленной пыли является повышенное содержание оксидов щелочных металлов, при этом содержание оксида натрия составляет 1,55%, а оксида калия – 7,05%. Таким образом, соотношение оксидов калия и натрия в пыли составляет 4,5:1. Тот факт, что пыль по сравнению со шламом и глиной значительно обогащена щелочными оксидами, свидетельствует о её циркуляции и накоплении в печи. В пыли содержится также большое количество оксида серы, достигающее 8,02%. В анализируемой пыли наблюдается баланс оксида серы (VI) и щелочных оксидов: S/ R = 0,93, что обеспечивает присутствие щелочных металлов преимущественно в виде сульфатов. Упомянутый баланс возможен из-за облегчения возгонки щелочных соединений во влажной атмосфере печи, что способствует получению низкощелочного клинкера.

Таблица 2

Характеристика материалов

Наименование материала	Коэффициент насыщения, КН	Силикатный модуль, n	Глиноземный модуль, p
пыль	1,28	2,45	1,64
шлам	0,88	1,99	1,57

Разница в показателях глиноземистого модуля (p) шлама и пыли (1,57 и 1,64 соответственно) незначительна, что свидетельствует об образовании одинакового количества клинкерного расплава. Однако в расчетных формулах не учитывалось содержание щелочных оксидов. Наличие в пыли щелочных оксидов сопровождается, как правило, существенным увеличением количества жидкой фазы при спекании и образованием сваров и колец.

Показатели силикатного модуля (n) шлама и пыли лежат в диапазоне рекомендуемых значений (1,8...2,5). Следует, однако, отметить, что силикатный модуль сырьевого шлама близок к нижней границе, а пыли – к верхней. Таким образом, при обжиге пыли доля минералов-силикатов возрастет по сравнению с долей минералов-плавней. Кроме того, в клинкере появится свободный оксид кальция, т.к. коэффициент насыщения пыли превышает 1, что приведет к снижению качества клинкера.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что обжиг пыли в отдельной вращающейся печи нецелесообразен.

При выборе способа утилизации уловленной пыли немаловажное значение имеет наличие в ней тяжелых металлов. С этой целью были осуществлены химический и

эмиссионно-спектральный анализы содержания тяжелых металлов, результаты приведены в табл. 3 и на рис. 1.

Из анализа табл. 3 следует, что в уловленной пыли содержатся следующие тяжелые металлы: свинец, кадмий, ртуть, кобальт, медь, мышьяк, никель, цинк и хром.

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов в пыли

Наименование компонента	Содержание, масс.%							
	Cd	Pb	Hg	Co	Cu	As	Ni	Zn
пыль электро-фильтров	0,02	0,17	0,01	0,005	0,009	0,004	0,008	0,065

Наиболее существенно в пыли содержание свинца, оно составило 0,170 %, цинка – 0,065 %, кадмия – 0,020%. С учетом того, что эти металлы в природном сырье часто ассоциированы, высокое их содержание вполне закономерно.

Удельный вес отдельных металлов в сумме их выбросов, рассчитанный по результатам эмиссионно-спектрального анализа, представлен на диаграмме (рис. 1).

На диаграмме видно преобладание свинца в пыли электрофильтров. Присутствие тяжелых металлов, таких как Cd, Pb, Hg, Co, Cu, Ni, Zn, Cr, вызывает нарушения иммунной системы и ряд специфических заболеваний, однако следует отметить, что содержание тяжелых металлов в пыли электрофильтров не превышает ПДВ.

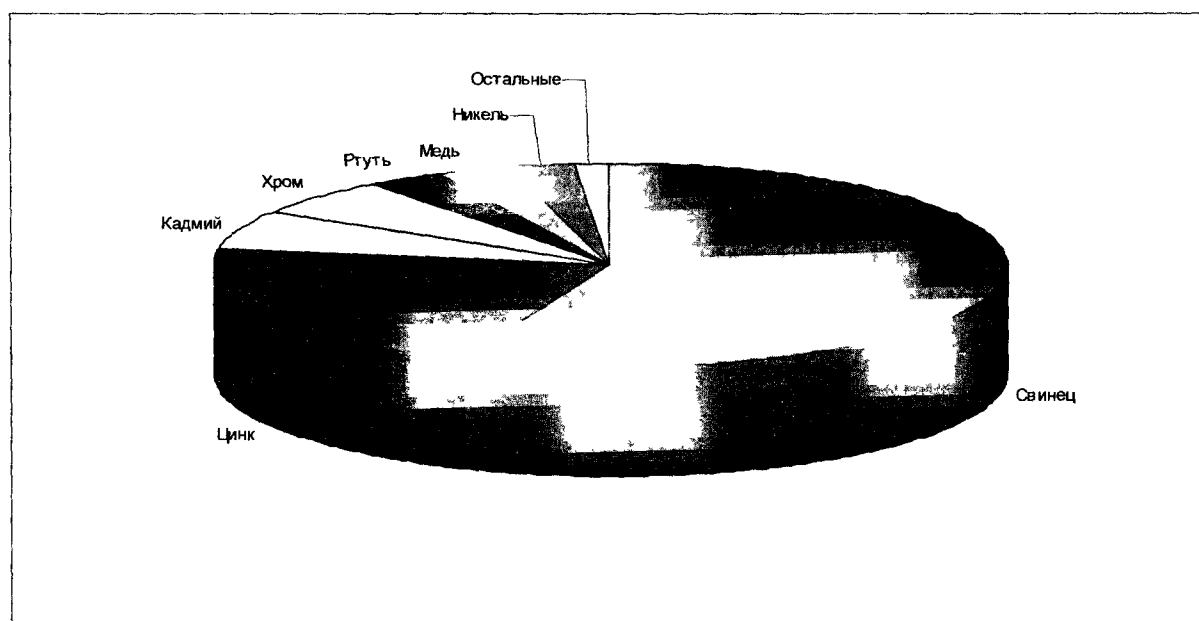


Рис. 1. Удельный вес отдельных металлов в сумме их выбросов

Минералогический состав пыли был изучен с помощью рентгенофазового анализа. Анализ дифрактограммы (рис. 2) образца пыли электрофильтров показал, что в пробе содержатся, главным образом, кальцит (CaCO_3), который диагностируется по дифракционным максимумам с величинами $d/n = 3.858; 3.038; 2.498; 2.287; 2.096; 1.914; 1.877 \text{ \AA}$. В небольшом количестве присутствует кварц ($d/n = 3.351$) и свободный оксид кальция ($d/n = 1.692; 2.42; 2.755 \text{ \AA}$).

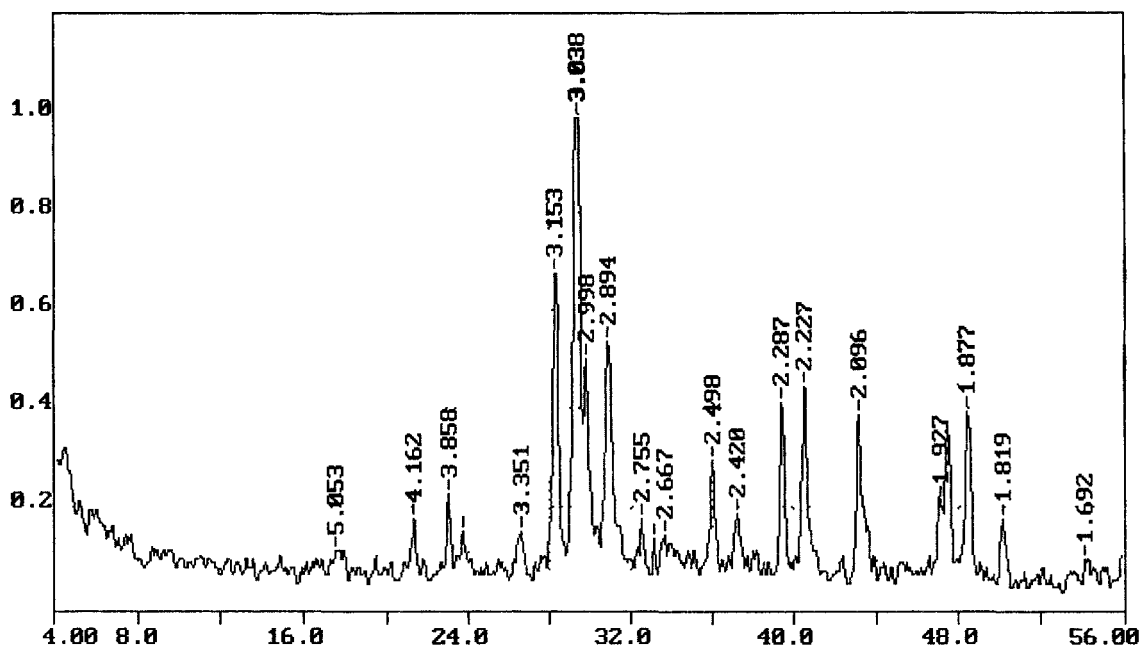


Рис. 2. Дифрактограмма образца пыли

Интенсивность аналитических линий, а также полуширина 100% максимума кальцита (0.22) свидетельствуют о высокой степени совершенства кристаллической структуры, что характерно для природного кальцита, а не вторичного, образовавшегося при взаимодействии свободного оксида кальция с углекислотой воздуха.

Продукты разложения глинистых минералов представлены силлиманитом (Al_2SiO_5), при $d/n = 1.927; 2.667; 2.947; 3.153; 3.35; 3.77 \text{ \AA}$. Аналитические линии при $d/n = 1.921; 2.10 - 2.13; 2.26; 2.29; 2.39 - 2.42; 2.50 - 2.53; 2.85; 2.95 - 2.98; 3.19 \text{ \AA}$ могут принадлежать моноалюминату кальция. Максимумы при $d/n = 4.162; 2.998; 2.894; 2.42; 2.08; 1.88; 1.692 \text{ \AA}$ принадлежат арканиту (K_2SO_4). Таким образом, выполненный рентгенофазовый анализ (РФА) образца пыли электрофильтров согласуется с данными химического анализа.

Результаты качественного анализа фазового состава позволяют сделать вывод о том, что интенсивное пылевыведение происходит в зоне сушки при температуре $400-700^\circ\text{C}$ и подогрева при $700-800^\circ\text{C}$, что подтверждается образованием силлиманита. Известно, что при температуре $700-800^\circ\text{C}$ происходит дегидратация глинистых минералов (монтмориллонита) и образование силлиманита (Al_2SiO_5). При твердофазных реакциях между карбонатом кальция и продуктами распада глинистых минералов образуется моноалюминат кальция (СА). В зоне кальцинирования при температуре $900-1100^\circ\text{C}$ происходит разложение CaCO_3 , основная его масса превращается в свободный оксид кальция и частично – в моноалюминат кальция (СА), силикат кальция (C_2S) и феррит кальция (C_2F). При температуре $1000-1100^\circ\text{C}$ в зоне кальцинирования резко возрастает интенсивность реакций в твердом состоянии. Отсутствие на дифрактограмме аналитических линий силикатов и ферритов кальция, а также наличие интенсивных аналитических линий кальцита позволяют сделать предположение о смещении очага пылевыведения в более низкотемпературную область.

Учитывая полученные результаты, можно рекомендовать использовать анализируемую нами пыль электрофильтров вращающихся печей в повторном производственном процессе обжига в сочетании со шламом или в качестве калийной и известняковой составляющей в смеси с азотистыми удобрениями как комплексное удобрение для кислых почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Классен, В. К. Обжиг цементного клинкера / В. К. Классен. – Красноярск : Стройиздат, 1993. – 323 с.
2. Проблемы использования пыли на Белгородском цементном заводе / А. Ф. Матвеев, Е. А. Сычева, Л. И. Понамарев, В. В. Иванова // Цемент. – 1993. – № 2. – С. 24-26.