

УДК 622.355:691

*Канд. техн. наук А.Н. Рязанов (ЛНАУ),
доктора техн. наук В.И. Винниченко (ХНУСА),
А.А. Плугин (УкрГАЗТ)*

A.N. Ryazanov, V.I. Vinnichenko, A.A. Plugin

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОЛОМИТА И УГОЛЬНЫХ ОТХОДОВ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**THEORETICAL BASIS OF INTEGRATED DOLOMITE AND COAL
WASTE FOR BUILDING MATERIALS**

Актуальность темы и постановка проблемы. Отечественная промышленность по удельным расходам топлива на единицу готовой продукции весьма далека от мировых показателей. В государственной программе «Энергетична стратегія України на період до 2030 р.» [1] признано, что в Украине удельный расход энергии на единицу валового национального продукта в 2,6 раза выше среднемирового. Промышленность

строительных материалов относится к ресурсоэнергоёмким отраслям, поэтому снижение расхода материальных и энергетических ресурсов на производство строительных материалов, особенно дорогостоящего топлива, является очень актуальной проблемой.

При производстве обжиговых строительных материалов использование в составе сырья промышленных отходов, содержащих топливную составляющую,

позволяет: снизить расход топлива; экономить природные материальные ресурсы; уменьшать закупки природного газа за рубежом; снизить экологическую нагрузку на районы размещения отходов. В Украине накоплены сотни миллионов тонн отходов обогащения углей [2]. Поскольку применяемое оборудование и технологии обогащения являются устаревшими, эти отходы содержат в своем составе, по разным данным, от 5 до 30 % угля. Терриконы и отвалы, в которых складированы углеотходы, занимают значительные площади земель и представляют собой источник экологической опасности для окружающей среды [3]. В Украине имеются также значительные запасы доломита, из которого на Докучаевском комбинате производят огнеупорные материалы для металлургической промышленности. В технологическом процессе предусмотрено использование доломита только фракции ≥ 5 мм, фракция меньшего размера транспортируется в отвалы. За годы работы комбината в отвалах накопились миллионы тонн отходов [4], в связи с чем г. Докучаево признан районом экологической катастрофы.

Комплексное использование угольных и доломитовых отходов при производстве строительных материалов обеспечит: снижение себестоимости производства стройматериалов; сокращение расходов на разведку новых месторождений минерального сырья; сохранение истощающихся минеральных ресурсов в недрах, поскольку запасов, накопившихся в отвалах, достаточно для удовлетворения потребности на многие десятилетия; улучшение условий труда, т.к. техногенные месторождения расположены на дневной поверхности в отличие от всё более глубокозалегающих обычных месторождений полезных ископаемых, освобождение занимаемых отвалами земель и ликвидацию источников загрязнения окружающей среды, улучшая тем самым экологическую обстановку вокруг действующих предприятий.

Однако процессы, происходящие при взаимодействии угольных и доломитовых отходов, остаются недостаточно изученными, что ограничивает возможности эффективного управления свойствами производимых из них огнеупоров.

Целью работы является установление закономерностей взаимодействия между углесодержащими отходами и доломитом при обжиге.

Метод исследования – термодинамический анализ реакций между веществами углесодержащих отходов и доломита при температуре обжига.

Основной материал исследования. Доломит представляет собой соединение карбонатов кальция $CaCO_3$ и магния $MgCO_3$. Относительно процессов, протекающих при тепловой обработке, существуют различные точки зрения. Наиболее вероятной [5; 6; 7] является диссоциация, на первой стадии которой образуются MgO и $CaCO_3$:



а на второй стадии



В зависимости от температуры обжига из доломита получают материалы различного состава и назначения:

- каустический доломит, состоящий из MgO и $CaCO_3$,

- цемент, состоящий из MgO , $CaCO_3$ и CaO [5],

- доломитовую известь – MgO и CaO , получаемую при мягком обжиге,

- металлургический доломит – MgO и CaO , обжигаемый до спекания.

Теоретические затраты тепловой энергии на реакции образования продуктов из доломита при обжиге (кроме металлургического) представляют собой затраты тепла на диссоциацию $MgCO_3$, $CaCO_3$, а также дегидратацию примесей

$$q_{kl} = G_{CaCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_1 + G_{MgCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_2 + G_{AS_2H_2}^C \cdot (\Delta H_t)_3,$$

где $G_{CaCO_3}^C$, $G_{MgCO_3}^C$, $G_{AS_2H_2}^C$ – соответственно, содержание карбоната кальция, карбоната магния и алюмосиликатов, диссоциировавших в доломите, на 1 кг клинкера; $(\Delta H_t)_1$, $(\Delta H_t)_2$, $(\Delta H_t)_3$ – энтальпия реакций декарбонизации карбоната кальция и карбоната магния, дегидратации алюмосиликатной примеси.

Вычисленная по этой формуле величина теоретических затрат тепловой энергии для обжига доломита в каустический доломит, состав которого представлен в таблице, составляет 225 ккал/кг клинкера. Для сравнения –

теоретический расход тепла на обжиг портландцементного клинкера Краматорского цементного завода составляет 425 ккал/кг клинкера. Фактический расход топлива на обжиг зависит от влажности сырьевого материала и коэффициента полезного действия теплового агрегата. Иными словами, при равенстве исходной влажности сырьевой смеси и коэффициента полезного действия печи, расход топлива на обжиг доломитового клинкера ниже по сравнению с портландцементным на 47 %, т.е. почти в два раза.

Таблица

Химический состав исходного доломита

Вид материала	<i>ППП</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	Σ
Доломит	45,92	2,15	0,60	0,52	29,83	20,53	99,55

Результаты пересчета на 1 кг готового продукта – извести показывают, что теоретический расход тепловой энергии на обжиг составляет: для кальциевой извести – 793 ккал/кг, для доломитовой извести – 692 ккал/кг. При условии равенства КПД и исходной влажности расход топлива на обжиг доломитовой извести меньше, чем расход топлива на обжиг кальциевой извести, ориентировочно на 12 %.

Анализ энергозатрат на обжиг доломитовых вяжущих указывает на целесообразность исследования совместного использования отсева доломита и отходов обогащения углей, при котором углеотходы будут служить альтернативным топливом для обжига отсева доломита. Это предполагает анализ процессов, происходящих в подготовительных зонах вращающейся печи при обжиге доломитового сырья с использованием углеотходов, определение

термодинамических параметров реакций разложения карбонатов кальция и магния в доломите с участием угольной составляющей и продуктов газификации угля, теоретической и действительной температуры горения отходов обогащения углей. Сравнение полученных величин температуры горения отходов и температуры декарбонизации при получении доломитовых вяжущих может показать один из следующих вариантов:

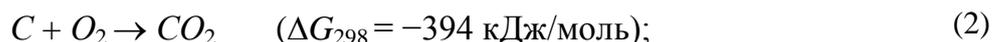
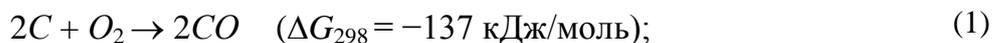
- температура горения отходов ниже температуры декарбонизации;
- температура горения отходов равна температуре декарбонизации;
- температура горения отходов выше температуры декарбонизации.

Если температура горения отходов обогащения углей ниже или равна температуре декарбонизации нужных в данном процессе карбонатов, то вычисляется, на сколько возможно снизить

расход основного технологического топлива. При превышении температуры горения возможен случай полной замены топлива отходами обогащения углей.

Поступающая во вращающуюся печь смесь доломита и отходов углеобогащения

постепенно продвигается в зону более высоких температур. При превышении температурой материала 350°C начинаются процессы взаимодействия углерода с кислородом в слое [8]. При этом возможны реакции [9-16]:



где ΔG_{298} – энергия Гиббса реакции при 298°K, кДж/моль углерода.

При относительно невысоких температурах термодинамически возможны две первые реакции, причем более вероятна вторая из них как обладающая наиболее отрицательным значением энергии Гиббса. Реакция (3) маловероятна (энергия Гиббса положительна), поэтому в начале взаимодействия выделяется лишь диоксид углерода, а оксид углерода практически не образуется. Однако в ходе реакции (3) происходит двукратное увеличение количества молекул газа, поэтому энтропия системы сильно возрастает. С повышением температуры это приводит к уменьшению положительного значения энергии Гиббса, а затем оно становится отрицательным, что делает реакцию (3) возможной. В связи с этим при температурах (400–750)°C (с момента начала реакции (3) до начала воспламенения оксида углерода) практически весь образующийся диоксид, взаимодействуя с углеродом сырья, превращается в оксид, т.е. протекают реакции (2) и (3), суммарный результат которых и выражается уравнением (1). Кроме того, в этом же температурном интервале происходят и интенсивные превращения углеродистого материала без доступа кислорода, в результате которых также выделяются горючие компоненты: углеводороды, водород и оксид углерода, которые, попадая в газовый поток с более

высокой температурой, способны к взаимодействию с кислородом [9].

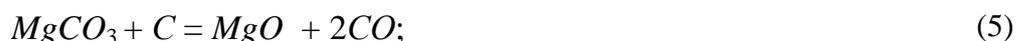
При этом одновременно протекают процессы остаточной сушки и дегидратации глинистых материалов примесей, диссоциации карбоната магния и термохимических превращений органической массы отходов углеобогащения. При одновременном протекании процессов, вероятно, происходит интенсификация процессов декарбонизации. Органическая масса отходов углеобогащения, подвергаясь термическому удару, быстро нагревается, а выделяющиеся парогазовые продукты попадают в высокотемпературную окислительную среду, где полностью сгорают. Это является фактором, способствующим повышению эффективности процесса в целом.

Кроме повышения скорости реакций с ростом температуры появляется возможность осуществления химических превращений по новым направлениям. Органическая масса отходов обогащения, находясь в слое материала, подвергается разложению с появлением продуктов газификации CO , OH , O_2 . Реагентом, способным к взаимодействию с углеродом, становится не только кислород, но и продукты газификации, выделяющиеся из массы материала. Концентрация реагентов

увеличивается, что по закону действующих масс увеличивает скорость взаимодействия. Образующиеся горючие продукты при температурах газового потока в подготовительных зонах печи полностью окисляются кислородом, поэтому общее количество выделяющегося тепла, в соответствии с законом Гесса, остается неизменным, но скорость протекания реакций увеличивается, что интенсифи-

цирует процесс в целом. Кроме того, реакции в органической части отходов протекают в слое материала, что способствует в свою очередь интенсификации процесса.

Для определения влияния на процесс диссоциации карбоната магния наличия углерода и продуктов его газификации при обжиге выполнен термодинамический анализ по [17] реакций:



Полученные результаты представлены на рисунке. Термодинамический анализ влияния органической составляющей отходов на реакции диссоциации карбоната магния показал, что реакция (4) термодинамически возможна

при температурах выше 600 К, а при участии органической составляющей отходов образование MgO термодинамически возможно в реакциях (5; 6; 7) уже при 400 К.

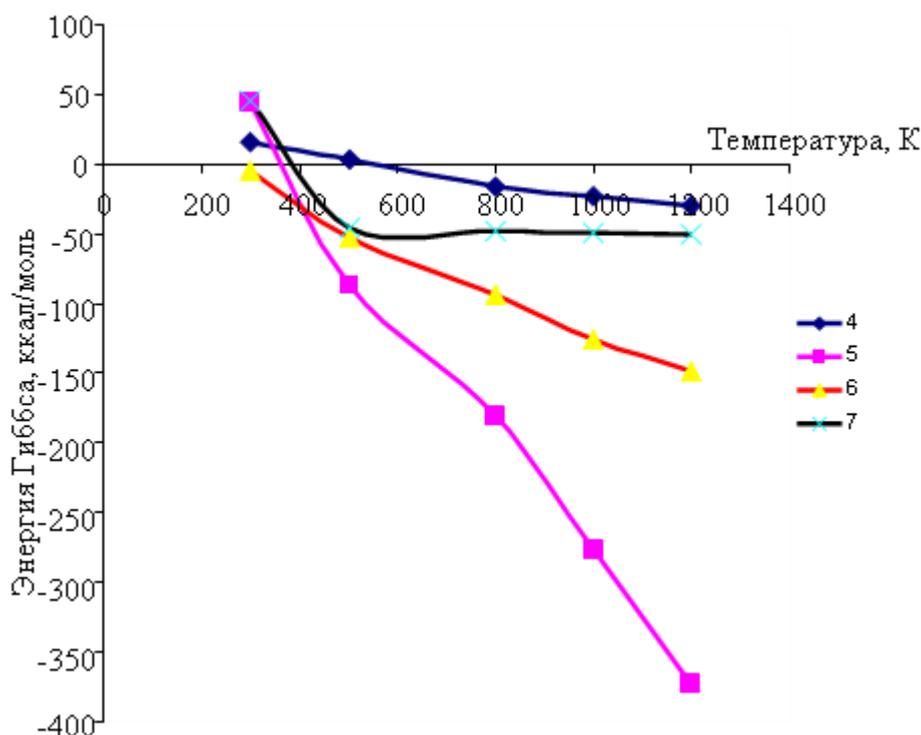


Рис. Зависимость от температуры энергии Гиббса реакций 4; 5; 6; 7

Анализ рисунка показывает, что разложение карбоната магния в присутствии углерода и продуктов его газификации становится термодинамически возможным при более низких температурах (на ок. 200°C), чем без их присутствия.

Теплосодержание газов на выходе из зоны обжига складывается из выделения тепла при сгорании органической части

$$I = B_w (Q_w - Q_f) + B_w c_w t_w + V_a c_a t_a + c_c \Delta t_c - Q_s - c_d \Delta t_d, \quad (8)$$

где B_w – расход отходов на 1 кг клинкера; Q_w – теплота сгорания отходов, кДж/кг отходов; Q_f – теплота сгорания летучих составляющих органической части отходов, кДж/кг отходов; c_w – теплоемкость отходов, кДж/кг×°C; t_w – температура отходов, °C; V_a – объем воздуха, необходимый для сгорания отходов, м³/кг клинкера; c_a – теплоемкость воздуха; t_a – температура воздуха; c_c – теплоемкость клинкера; Δt_c – разность температур

отходов, теплосодержания отходов, теплосодержания воздуха, предназначенного для сгорания органической части отходов, прихода тепла от охлаждения выходящего из печи готового материала за вычетом теплосодержания уходящих из зоны газов, потерь тепла в окружающую среду и расхода тепла на нагрев материала в зоне:

клинкера, °C; I – теплосодержание продуктов сгорания топливной составляющей отходов, кДж/кг клинкера; Q_s – потери тепла в окружающую среду, кДж/кг клинкера; c_d – теплоемкость клинкера; Δt_d – разность температур материала на входе в зону обжига и выходе из нее, °C.

С другой стороны теплосодержание смеси газов равно сумме теплосодержаний составляющих смесь компонентов [18]:

$$I = (V_{CO_2} c_{CO_2} + V_{H_2O} c_{H_2O} + V_{O_2} c_{O_2} + V_{N_2} c_{N_2}) \times t, \quad (9)$$

где t – температура продуктов сгорания отходов углеобогащения, °C; V_{CO_2} , V_{H_2O} , V_{O_2} , V_{N_2} – удельный выход продуктов сгорания, м³/кг клинкера; c_{CO_2} , c_{H_2O} , c_{O_2} , c_{N_2} – массовая теплоемкость продуктов сгорания, кДж/кг×°C.

Расчетная температура продуктов сгорания отходов углеобогащения, соответствующая теплосодержанию по реакции (8), определяется методом подбора из формулы (9)

$$t = I / (V_{CO_2} c_{CO_2} + V_{H_2O} c_{H_2O} + V_{O_2} c_{O_2} + V_{N_2} c_{N_2}). \quad (10)$$

Таким образом, теоретически определена температура горения отходов, которая составила (800–1000)°C, что достаточно для термической обработки доломита на получение клинкера каустического доломита и извести.

Выполнен расчет энергетических затрат на осуществление обжига во вращающейся печи клинкера каустического доломита с использованием в качестве

альтернативного топлива отходов углеобогащения углей с теплотой сгорания 11513,7 кДж/кг клинкера (2750 ккал/кг). Определен расход отходов углеобогащения, который составил 150 кг отходов на 1 тонну клинкера, расход условного топлива – 68,5 кг/т клинкера, расход тепла – 2010 кДж/кг клинкера (480 ккал/кг клинкера).

Выводы и рекомендации

1. Проанализированы процессы, происходящие при термической обработке доломита во вращающейся печи в массе материала, содержащего топливную составляющую.

2. Показано, что расход энергии на тепловую обработку доломита при получении вяжущих снижается:

- при обжиге на клинкер каустического доломита по сравнению с портландцементным клинкером – более чем на 45%;

- при обжиге на доломитовую известь по сравнению с кальциевой известью – более чем на 10%.

3. Выполнен термодинамический анализ возможности интенсификации процесса диссоциации карбоната магния при содержании в доломите угольной составляющей. Анализ показал, что углерод и продукты его газификации повышают термодинамическую вероятность снижения температуры начала реакции декарбонизации карбоната магния более чем на 200°C.

4. Установлено, что при комплексном использовании отходов углеобогащения и доломитового сырья для получения доломитовых вяжущих температура горения отходов составляет (800–1000)°C, что достаточно для термической обработки доломита на получение клинкера каустического доломита и извести. Это свидетельствует о том, что отходы углеобогащения могут быть использованы

для замены в печи основного технологического топлива.

5. Выполнен расчет энергетических затрат на осуществление процесса обжига во вращающейся печи клинкера каустического доломита с использованием в качестве альтернативного топлива отходов обогащения углей с теплотой сгорания 11513,7 кДж/кг клинкера (2750 ккал/кг). Определен расход отходов углеобогащения, он составляет 150 кг отходов на тонну клинкера, расход условного топлива – 68,5 кг/тонну клинкера, расход тепла – 2010 кДж/кг клинкера (480 ккал/кг клинкера).

6. Перспективность дальнейших исследований в этом направлении определяется следующими факторами:

- наличием значительных количеств отходов обогащения углей, накопившихся в терриконах и отвалах, имеющих в своем составе остатки угля;

- меньшими затратами тепловой энергии на обжиг доломитового клинкера по сравнению с портландцементным;

- пониженной температурой обжига доломитового клинкера по сравнению с портландцементным;

- наличием накопленного в отвалах доломитового отсева (отходов), а также отсева, который образуется в настоящее время при фракционировании доломита, используемого металлургической промышленностью для получения огнеупорных материалов.

Список литературы

1. Энергетична стратегія України на період до 2030 р. [Електронний ресурс] // www.mpe.kmu.gov.ua/fuel/control/uk/doccatalog (Обращение 04.04.2013).

2. Дунаевская, Н.И. К вопросу о комплексном использовании шламов, сухих отходов углеобогащения, высокозольного и бурого угля в энергетике: Доклад на совещании у Президента НАН Украины 22.02.12 / Институт угольных энерготехнологий НАН Украины [Электронный ресурс] // <http://esco-ecosys.narod.ru/2012-5> (Обращение 04.04.2013).

3. Неоминерализация горящих угольных отвалов Донбасса [Текст] / Б.С. Панов, Ю.А. Проскурня, В.С. Мельников, Е.Е. Гречановская // Минералогический журнал. – 2000. – № 4. – Т.22. – С.37-46.

4. Єрмакова, Е.В. Оцінка стану навколишнього природного середовища в районі розміщення Докучаєвського флюсо-доломітного комбінату й можливі шляхи її поліпшення [Текст] / Е.В.Єрмакова. – Донецьк: ДонНТУ. – 2000. – С.1–11.
5. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества [Текст] / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – С.70–99.
6. Сулименко, Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе [Текст] / Л.М. Сулименко. – М.: Высш. шк., 2004. – 320 с.
7. Аль-Манасра Махер. Водостойкий магнезиальный цемент [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05; 05.17.11 / Аль-Манасра Махер; [Харьк. Автодорожный ин-т]. – Харьков: ХАДИ. – 1991. – 24 с.
8. Классен, В.К. Теоретическое обоснование и эффективность использования углеотходов в качестве сырьевого компонента в технологии цемента [Текст] / В.К. Классен, И.Н. Борисов, В.Е. Мануйлов, Е.И. Ходыкин // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 20–21.
9. Скляр, М.Г. Физико-химические основы спекания углей [Текст]. – М.: Metallurgy, 1984. – 200 с.
10. Чуханов, З.Ф. Процесс газификации кокса и проблема подземной газификации топлив [Текст]. – М.: АН СССР, 1957. – 332 с.
11. Шишаков, Н.В. Основы производства горючих газов [Текст]. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. – 480 с.
12. Утилизация отходов – экологичный путь ликвидации терриконов и отвалов [Текст] / В.И. Бабушкин, А.И. Здоров, И.В. Шульга, В.И. Винниченко // Цемент України. – 1998. – № 2. – С.28-29.
13. Бабушкин, В.И. Повышение эффективности использования отходов углеобогащения при обжиге цементного клинкера [Текст] / В.И. Бабушкин, В.И. Винниченко, И.В. Шульга // Уголь Украины. – 1998. – № 4. – С.48-49.
14. Швайка, Д.И. Использование отходов углеобогащения при производстве строительных материалов в УССР [Текст] // Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. – М.: ВНИИЭСМ, 1985. – Сер. 11. – Вып. 2. – С. 43-51.
15. Boylu F. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries / F.Boylu, H.Dincer, G.Atesok // Fuel Processing Technology . – 85(2004). – P.241-250.
16. Atesok G. The effect of coal properties on the viscosity of coal-water slurries / G. Atesok, F.Boylu, A.A.Sirkeci, H.Dincer // Fuel. – 2002. – V.81. – P.1855–1858.
17. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.
18. Воробьев, Х.С. Теплотехнические расчеты цементных печей и аппаратов [Текст] / Х.С. Воробьев, Д.Я. Мазуров. – М., 1962. – С.312–324.

Ключевые слова: отсеб доломита, отходы обогащения угля, термодинамический анализ, дисоциация, реакция, карбонат магния, обжиг, клинкер.

Аннотации

Запропоновано комплексне використання відсіву доломіту й відходів збагачення вугілля для одержання доломітових в'язучих. Показано термодинамічну ймовірність зниження температури дисоціації карбонату магнію при участі вуглецю й продуктів його

термічної деструкції. Наведено теплотехнічні показники роботи обертової печі при використанні як альтернативного палива відходів збагачення: витрати теплової енергії, умовного палива й витрати відходів на випал.

Предложено комплексное использование отсева доломита и отходов обогащения углей для получения доломитовых вяжущих. Показана термодинамическая вероятность снижения температуры диссоциации карбоната магния при участии углерода и продуктов его термической деструкции. Приведены теплотехнические показатели работы вращающейся печи при использовании в качестве альтернативного топлива отходов обогащения: расход тепловой энергии, условного топлива и расход отходов на обжиг.

Proposed comprehensive use dropout dolomite and waste coal preparation for dolomite binders. Shows the thermodynamic probability reduce the dissociation temperature of magnesium carbonate, with the participation of carbon and products of its thermal degradation. Are heat-engineering performance of a rotating kiln, when used as an alternative fuel tailings: the heat energy of fuel consumption and waste burning.