

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

С.В. Барсуков

Рассмотрены варианты по замене природного глинистого компонента портландцементного клинкера отходами от сжигания бурых углей КАБ (отвальные золошлаковые смеси и зола уноса). Исследованы процессы клинкерообразования происходящие при обжиге золосодержащих сырьевых шихт, дана оценка эффективности их применения при производстве клинкера.

Введение

Вопрос утилизации зол и шлаков тепловых электростанций уже давно стал проблемой экологического характера. Удаление, размещение и хранение зол в золоотвалах приводит к сильному загрязнению воздушного и водного бассейнов планеты. В нашей стране и за рубежом была развёрнута большая программа по решению вопроса комплексного использования зол. Но тех мероприятий, которые были проведены, оказалось недостаточно, для полной утилизации отходов ТЭС.

Одним из вариантов по утилизации зол, рассматривали возможность их применения в качестве глинистого компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера. Несмотря на большой объём проводимых в этом направлении исследований, масштабы использования зол остаются недостаточными.

Экспериментальная часть

Вопросы, возникающие при исследовании золосодержащих материалов, тесно переплетаются с проблемами в науке о каждом виде изучаемого материала вообще. Чтобы характеризовать влияние золы на материал, необходимо достаточно хорошо представлять закономерности формирования его фазового состава и свойств без золы.

Введение золошлаковых отходов в состав цементных шихт в первую очередь будет сказываться на минералогическом составе клинкеров, а затем посредством продуктов гидратации на свойствах цементов.

Реакционная способность смеси при обжиге определяется физико-химической природой сырьевых компонентов. При прочих равных условиях она зависит в основном от состава алюмосиликатной части шихты, тогда как карбонатный компонент играет в этом случае подчинённую роль.

Приводимые ниже исследования относятся к золам и золошлакам от сжигания уг-

ПОЛУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

лей Канско-Ачинского бассейна, которые характеризуются повышенным содержанием CaO (25-45 %), в том числе и свободного, а также Fe₂O₃ (10-16 %). В исследуемых отходах Барнаульской ТЭЦ-3 их количество (CaO и Fe₂O₃) составляет (30-35 % и 11-13 %) соответственно.

Рентгенофазовый анализ этих материалов свидетельствует о высокой степени их закристаллизованности. Химический состав предопределяет высокий модуль их плавкости и низкую температуру плавления.

Для изучения влияния этих отходов на процессы минералообразования и определения их оптимального количества в шихте, мы готовили несколько серий сырьевых смесей. За основу были приняты сырьевые материалы цементного завода ОАО "Алцем" с частичной и полной заменой в их составе глинистого и железистого компонентов на золы и отвальные золошлаковые смеси ТЭЦ-3 г. Барнаула.

Физико-химические исследования процессов происходящих в этих шихтах при обжиге позволят определить степень и характер влияния золы на клинкерообразование, морфологию и качество клинкера.

Результаты и обсуждение

Механизм и кинетика распада кальцита исследовалась неоднократно. Реакция развивается в направлении от поверхности раздела к центру, за которой материал превращается в известь, при этом образуются очень пористые псевдоморфозы. Межфазовая граница движется с постоянной скоростью, которая регулируется теплопереносом. Известняк, применяемый в наших исследованиях, полностью разлагается на известь при температуре 974 °С.

Поведение глинистых минералов при нагревании, зависит от их структуры, состава, размера кристаллов и степени закристаллизованности. Некоторое количество межслоевой и адсорбционной воды теряется при тем-

пературе от 100 до 250 °С, дегидроксилирование начинается при 300 – 400 °С и протекает быстро при 500 – 600 °С. Продукты дегидроксилизации обычно образуют фазы с радикально отличающейся структурой. Кварц претерпевает быстрый и обратимый фазовый переход в α -кварц при температуре 573 °С. Он неустойчив относительно тридимита и кристобалита. Эти изменения происходят медленно в отсутствие других веществ.

Диссоциация кальцита заметно усиливается при тесном перемешивании с кварцем и глинистыми минералами. При этом условии большое количество CO_2 теряется, прежде чем обнаруживается какое либо количество $\text{CaO}_{\text{св}}$ [1]. Образование белита, как продукта ранней стадии термообработки надёжно зафиксировано, но ситуация с кальциево-алюминатной фазой более сложная, причём ни одна из фаз не является доминирующей как первоначальный продукт. Часто сообщалось, что алюминатные и алюмосиликатные фазы, образованные на ранней стадии, представляют собой CA , C_{12}A_7 , реже называют геленит (C_2AS) [2-4]. C_3A может быть образован при температуре 850 °С [2, 5], но обычно это происходит на более поздних стадиях. Ферритная фаза образуется легко и имеет в начале низкое значение A/F [4, 6].

Если перейти к рассмотрению процессов происходящих при обжиге в смесях с топливными отходами, то можно отметить следующее. Высококальциевые золошлаки содержат в своём составе большое количество оксида кальция (30 – 35 %) и они уже прошли термическую обработку, можно ожидать эффект от их внедрения уже на стадии разложения карбонатного компонента (т.е. при температуре до 1000 °С). Снижение температуры разложения карбонатного компонента в смесях с топливными отходами можно объяснить тем, что CaO находится в золошлаковых отходах не в виде кальцита, а в большей степени уже в виде сформированных минералов силикатов, алюминатов и ферритов, а также его значительная часть может находиться в свободном виде и в виде вторичного карбоната. Температура диссоциации последнего примерно на 100 °С ниже температуры диссоциации кальцита. Благодаря этому подготовительные процессы обжига заканчиваются в

золосодержащих смесях раньше на 25-30 °С по сравнению с традиционной шихтой.

Также должен сместиться в сторону низких температур и процесс образования белита, так как значительная его часть может образоваться уже при 850 – 900 °С. Проверить это предположение, можно изучив кинетику усвоения извести, а так же фазовый состав продуктов обжига.

Кинетика усвоения извести в шихтах обожжённых при разных температурах показывает, что при одинаковом химическом составе и модульных характеристиках, её усвоение происходит по-разному рисунок 1.

При температуре от 800 до 1000 °С в шихтах, где алюмосиликатный компонент частично или полностью заменён сухой золой (кривые 5, 7), процесс усвоения извести проходит примерно также как в контрольной смеси (кривая 1). Если рассматривать этот процесс в смесях с отвальными золошлаками (кривые 4, 6), то можно заметить иную картину. Известь в этих смесях усваивается гораздо раньше.

Медленное усвоение извести в шихтах с сухой золой можно объяснить тем, что сухая зола образована при сжигании угля и изначально имеет в своём составе свободную известь. Ю.М. Бутт и В.В. Тимашов в своей работе [7] доказали, что известь, полученная предварительным обжигом, усваивается медленнее, чем та которая образуется из CaCO_3 . Оксид кальция, полученный из Ca(OH)_2 во всех случаях взаимодействует с SiO_2 активнее, чем оксид кальция, полученный из CaCO_3 при тех же температурах. Причиной этому служат различия в величине кристаллов и их структуре у образцов извести. Реакционная способность отдельных видов извести выравнивается, лишь в тот момент, когда скорость её усвоения достигает значительной величины (1300 – 1400 °С). Поэтому шихта с золой-уноса характеризуется меньшей реакционной способностью по сравнению с шихтой, в которой глинистый компонент заменён отвальной золошлаковой смесью. Гидратированные минералы отвальных золошлаковых смесей разлагаются и вступают в реакции минералообразования гораздо раньше обожжённых. В отвальной золошлаковой смеси нет неактивных минералов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

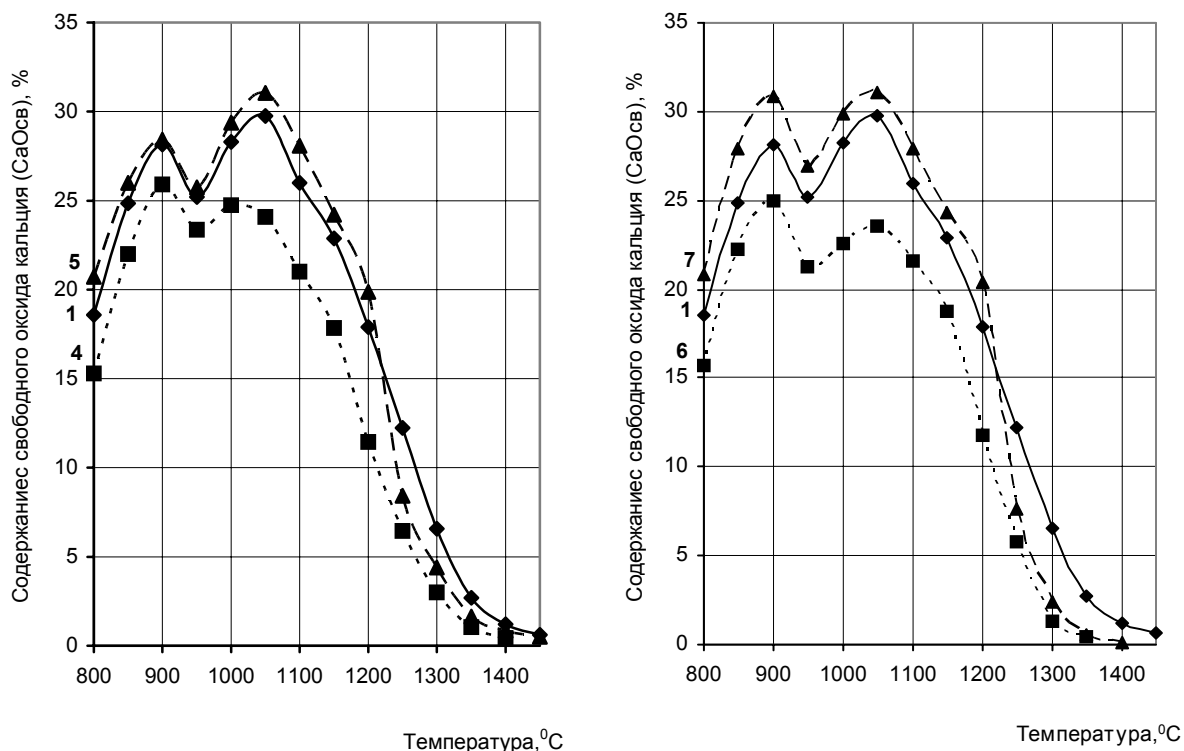


Рисунок 1 – Усвоение извести в золосодержащих шихтах

С течением времени вылёживая на золоотвале все они прогидратировали и размылись, подготавливая тем самым хороший высокоактивный алюмосиликатный компонент. Вода во внутризерновом пространстве зол гидроудаления может сохраняться до 800 °C [8], а затем при своём выделении она приводит к гидролизу обжигаемых реагентов и к ускорению реакций декарбонизации в шихте [9]. То, что скорость реакций ускоряется в присутствии паров воды, отмечалось и в работах других авторов [3].

Что касается сухой золы-уноса, то её активность начинает проявляться при температурах выше 1200 °C, когда вступают в реакцию её легкоплавкие составляющие. Благодаря этому процесс усвоения извести в шихтах с сухой золой-уноса заканчивается, аналогично шихтам с отвальной ЗШС, на 50 – 100 °C раньше, чем в традиционной шихте. Разница в 50 °C будет зависеть от процентного содержания золошлаков в сырьевой смеси. Это позволит при использовании топливных отходов снизить температуру обжига в печи. Благодаря этому увеличится её производительность.

Кроме этого, представляет интерес рассмотрение экстремальных точек на кривых усвоения извести, характеризующих измене-

ние величины $CaO_{св}$ в интервале температур от 900 до 1100 °C. При обжиге изменение содержания $CaO_{св}$ характеризуется двумя максимумами при температурах 900 и 1050 °C и одним минимумом при температуре 950 °C. Вебер в своих исследованиях отмечал, что содержание извести проходит максимум при температуре около 1000 °C, но это сильно зависит от природы сырьевого материала.

Появление первого максимума на кривых указывает на то, что при температуре около 900 °C одновременно с выделением $CaO_{св}$ за счёт диссоциации кальцита идет, и процесс интенсивного связывания выделяющейся извести и при 900 – 950 °C скорость усвоения извести выше, чем скорость её выделения. За счёт этого на кривых появляется минимум. При дальнейшем повышении температуры до 1050 °C вновь наблюдается увеличение количества несвязанного оксида кальция. Таким образом, в интервале температур 900 – 950 °C наблюдается как бы задержка разложения кальцита и связывание ранее выделившейся извести. Такое явление можно объяснить образованием при этих температурах двух кальциевого силиката и промежуточного соединения спуррита ($2C_2S \cdot CaCO_3$). Возможность существования спуррита как, промежуточного соединения в

портландцементных сырьевых смесях при клинкерообразовании, доказана работами отечественных [10-12] и зарубежных [13, 14] авторов. Спуррит является первичным продуктом взаимодействия CaO и SiO_2 на участке печи 80 – 110 м, при разложении спуррита выделяется белит. Существование спуррита в качестве промежуточного соединения обусловлено его более высокой стабильностью по сравнению с карбонатом кальция, он разлагается примерно на 40 °С выше, чем CaCO_3 . Наибольшее количество спуррита образуется при температурах 800 – 900 °С (до 30 % от массы шихты), при температуре выше 950 °С начинается его интенсивное разложение [14]. Спуррит разлагается на $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и CaO [15]. Но спуррит может быть и нежелательной фазой в процессе минералообразования. При своем образовании спуррит армирует отложения, давая множество переплетающихся кристаллов.

Если вернуться к рассмотрению усвоения извести, то можно отметить что при температуре до 900 °С происходит разложение кальцита с одновременным образованием спуррита, но первый процесс преобладает. При дальнейшем повышении температуры до 950 °С происходит резкое ускорение связывания извести за счёт образования значительного количества спуррита, на кривой появляется минимум. Дальнейшее повышение температуры сопровождается максимумом при 1050 °С за счёт высвобождения CaO после разложения спуррита.

Сравнивая между собой кривые усвоения извести при обжиге сырьевых смесей различного состава, можно отметить, что наибольшее количество спуррита образуется в смесях № 1, 5, 7 (контрольный состав и составы с сухой золой уноса). Наименьшее количество спуррита образуется в сырьевых смесях № 4, 6 которые содержат в качестве алюмосиликатного компонента отвальную золошлаковую смесь. Уменьшение количества спуррита можно объяснить более высокой реакционной способностью золошлаковой смеси.

Таким образом, применение отвальной золошлаковой смеси способствует образованию меньшего количества промежуточного соединения – спуррита. В производственных условиях использование золошлаковой смеси может уменьшить образование кольцевых наростов в начальных участках вращающихся печей.

На рис. 2 представлены кривые содержания оксида кальция, связанного в минералах силикатах,

определенного по методу, предложенному Э.И. Нагеровой [16]. Можно заметить, что в шихтах, синтезированных в интервале температур 1100 – 1400 °С, содержание силикатов наибольшее при введении в состав отвальных золошлаковых смесей, наименьшее при применении сухой золы. Значит, процессы силикатообразования происходят интенсивнее в смесях с отвальными золошлаками. В шихте с сухой золой эти процессы ускоряются лишь при повышении температуры выше 1250 °С.

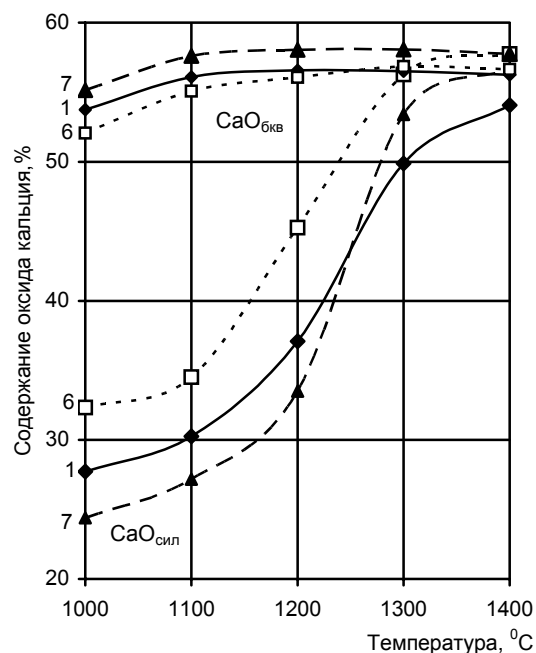


Рисунок 2 – Содержание оксида кальция в минералах силикатах

При температуре клинкерообразования главными фазами, присутствующими при равновесии, являются C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и расплав. Для чистой системы $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$ этот фазовый ансамбль достигается при температуре 1400 °С. На обжигаемость смеси влияет не только количество расплава, но и его физические свойства. Так же сильно на обжигаемость влияет содержание грубых частиц, так как при обжиге частицы CaCO_3 и SiO_2 превращаются в агрегаты кристаллов CaO и $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [17]. Обжигаемость так же зависит от количества второстепенных компонентов.

Авторами работы [18] было доказано, что при введении в состав шихты комплекса минерализаторов (CaSO_4 , R_2O и MgO) возможно прогнозировать содержание извести в клинкере. Основное интенсифицирующее воздействие на усвоение извести оказывают CaSO_4 , MgO и тройной эффект взаимодейст-

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

вия (CaSO_4 , R_2O и MgO). При низких температурах синтеза (1300°C) в присутствии щелочей наблюдается снижение температуры появления и повышения количества расплава. Введение в щелочесодержащие шихты MgO и SO_3 способствует понижению вязкости клинкерного расплава, и тем самым ускорению реакции клинкерообразования.

Основной особенностью химического состава зол кроме высокого содержания оксида кальция, является повышенное содержание в них оксида магния ($4,0\div 6,0\%$) сульфатов в основном в виде ангидрита, достигающее иногда ($6,0\%$) в расчёте на SO_3 и щелочей до ($1\div 2\%$). Благодаря этому, при введении в шихту золы, мы имеем оптимальное количество минерализаторов и тройной эффект от их действия. За счет этого завершение процесса клинкерообразования происходит при температуре 1350°C .

Заключение

Рассмотрено влияние сухих зол и отвальных золошлаковых смесей, от сжигания бурых углей КАБ, на процессы минералообразования в цементных шихтах приготовленных на их основе. Выявлены и подтверждены существенные отличия в процессах обжига традиционных и зольных цементных сырьевых смесей.

Изучена динамика усвоения извести в золосодержащих смесях, на основе высококальциевых золошлаков, не только при высоких, но и при низких температурах. Рассмотрены экстремальные точки на кривых усвоения извести.

Выявлено, что отвальные золошлаковые смеси являются более активным алюмосиликатным компонентом в процессе обжига по сравнению с сухой золой, которая содержит в своём составе пережог.

При протекании процессов минералообразования в золосодержащих сырьевых смесях отмечается возникновение меньшего количества промежуточного соединения спуррита, в производственных условиях это приведёт к меньшему образованию кольцевых

наростов в начальных участках вращающейся печи.

Доказано, что температура обжига клинкера может быть снижена на $50 - 100^\circ\text{C}$ за счет ввода в сырьевую смесь от 14 до 22% высококальциевых золошлаков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тейлор Хэл. Химия цемента. – М.: Стройиздат, 1996. – 560 с.
2. Chromy S. in 6th ICCC.–V. 3.–p. 268, 1976.
3. Cottin B., Rouanet A., Conjeaud M. in 8th ICCC.–V. 2.–p. 31, 1986.
4. Rivera M., Odler I., Abdul-Maula S. Adv. Cem. Res. 1, 52, 1987.
5. Ludwig U., Ruckenstein G. Cem. Congr. Res. 4, 239, 1974.
6. De Keyser W.L. Bull. Soc. Chim. Belg. 64, 395, 1955.
7. Бутт Ю.М., Тимашов В.В. Портландцементный клинкер. – М.: Стройиздат, 1967. – 304 с.
8. Боженов П.И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов. – Л.-М.: Госстройиздат, 1963.
9. Лугинина И.Г. Автореферат докторской диссертации, Новочеркасск, 1968.
10. Лугинина И.Г., Лугинин А.Н., Классен В.К., Матвеев А.Ф. Кислотно-основное взаимодействие при обжиге сырья // Цемент, 1972. – № 2.
11. Лугинина И.Г. Карбонат кальция в продуктах обжига и обмазках вращающихся печей // Цемент, 1969. – № 7.
12. Лугинина И.Г., Шапошникова М.А. Особенности минералообразования в присутствии щелочных сульфатов // Цемент, 1970. – № 8.
13. Moore A.E. Cem. Technol. 7, 85, 134, 1976.
14. Sylla H.-M. Zem.-Kalk-Gips 27, 499, 1974.
15. Weisweller W., Dallibor W. Zem.-Kalk-Gips 37, 553, 1984.
16. Бутт Ю.М., Тимашов В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высш. школа, 1973. – 504 с.
17. Christensen N.H. Cem. Congr. Res 9, 285, 1979.
18. Тимашов В.В., Осокин А.П., Коньшин А.Н. Исследования влияния комплекса модификаторов на процесс клинкерообразования // Механизм и кинетика процессов синтеза силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева выпуск 108., 1979. – С. 106-109.