ОБОСНОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И РАСЧЕТ РЕГУЛИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА ИЗ ШЛАКОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТКО

Акиншин Д.О.,

Валинеева А.А.
Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

Аннотация

В статье рассматривается возможность использования плавленого шлака, образующегося при высокотемпературной переработке твердых коммунальных отходов (ТКО) в печи Ванюкова, в качестве сырья для производства портландцементного клинкера. Проведен сравнительный анализ химического состава шлака ТКО и традиционного цементного клинкера. На основе математической модели рассчитана необходимая масса регулирующих добавок оксида кальция (CaO) для приведения состава шлака в соответствие со стандартными требованиями к клинкеру. Установлено, что на 100 г шлака необходимо введение 108,73 г CaO. Обоснованы экологические и экономические преимущества предлагаемой технологии, заключающиеся в иммобилизации тяжелых металлов в стекловидной фазе шлака, полной деструкции диоксинов при температуре 1600 °C и замещении до 50 % природного известняка в сырьевой шихте цементного производства.

Ключевые слова

твердые коммунальные отходы, плавленый шлак, портландцементный клинкер, печь Ванюкова, витрификация, оксид кальция, регулирующие добавки, ресурсосбережение.

Введение

Ежегодный объем образования твердых коммунальных отходов (ТКО) в Российской Федерации превышает 85 млн тонн, при этом более 60 % отходов размещается на полигонах, что создает значительную нагрузку на окружающую среду и не соответствует принципам экономики замкнутого цикла [1]. Термическая переработка ТКО на мусоросжигательных заводах (МСЗ) позволяет сократить объем отходов на 85–90 %, однако сопровождается образованием значительных количеств шлаков и золы (до 25–30 % от массы исходных отходов), которые традиционно захораниваются на полигонах промышленных отходов.

Существующие технологии сжигания ТКО на колосниковых решетках при температурах 800–1000 °C не обеспечивают надежной иммобилизации токсичных тяжелых металлов (свинец, кадмий, ртуть, медь), присутствующих в отходах, и способствуют образованию супертоксикантов — диоксинов и фуранов [2]. Альтернативным подходом является высокотемпературная плавка ТКО (1500–1600 °C) в шахтных печах, в частности в печи Ванюкова, при которой минеральная часть отходов переходит в инертную стекловидную (витрифицированную) фазу, а органические компоненты полностью разрушаются.

Полученный плавленый шлак по своему химическому составу близок к силикатным материалам и может рассматриваться как потенциальное сырье для производства строительных материалов, в частности портландцементного клинкера [3]. Использование шлака ТКО в цементной промышленности позволяет решить две взаимосвязанные задачи: утилизацию опасного отхода и замещение природного сырья (известняка, глины), добыча которого сопровождается нарушением ландшафтов и значительными энергозатратами на обжиг.

Целью данной работы является обоснование химического состава и расчет регулирующих добавок, необходимых для получения портландцементного клинкера из плавленого шлака термической переработки ТКО.

Объект и методы исследования

Объектом исследования является плавленый шлак, образующийся при термической переработке ТКО в плавильной печи Ванюкова при температуре 1550–1600 °C. Производительность комплекса принята на уровне 1,268 кг/с ТКО, что соответствует переработке ~40 тыс. тонн отходов в год для города с населением 100 тыс. человек.

Химический состав шлака определен на основе элементного состава рабочей массы ТКО (C^p = 17,4 %; H^p = 2,24 %; O^p = 13,85 %; N^p = 0,5 %; S^p = 0,11 %; A^p = 31,7 %; W^p = 34,2 %) с учетом процессов горения и плавления минеральной части. В качестве эталона принят стандартный состав портландцементного клинкера согласно ГОСТ 31108-2020 [4].

Методика расчета регулирующих добавок основана на решении системы уравнений материального баланса, обеспечивающих приведение оксидного состава шлака к стандартному составу клинкера по основным компонентам: CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.

Результаты и обсуждение

Сравнительный анализ химического состава плавленого шлака ТКО и традиционного портландцементного клинкера представлен в таблице 1.

Таблица 1 — Сравнение химического состава шлака ТКО и портландцементного клинкера, % по массе

Оксид	Шлак ТКО	Клинкер (эталон)	Отклонение, %
SiO_2	43,75	21,0	+22,75
CaO	22,77	63,0	–40,23
Al_2O_3	6,81	3,3	+3,51
Fe_2O_3	2,03	1,0	+1,03
Na_2O	7,00	ост.	+7,00
K_2O	3,12	ост.	+3,12
MgO	5,11	ост.	+5,11
P_2O_5	3,91	ост.	+3,91
SO_3	2,43	ост.	+2,43

Как видно из таблицы 1, шлак ТКО характеризуется существенным дефицитом оксида кальция (22,77 % против требуемых 63 %) и повышенным содержанием кремнезема, глинозема и щелочных оксидов по сравнению с традиционным клинкером. Это обусловлено минералогическим составом ТКО, в котором преобладают стекло, керамика, почва и песок.

Для приведения состава шлака в соответствие с требованиями к клинкеру рассчитана добавка CaO. Уравнение баланса по оксиду кальция имеет вид:

$$(22,77 + A) / (100 + A) = 0,63, \quad (1)$$

где A — масса добавляемого CaO на 100 г шлака, г.

Решение уравнения дает значение A = 108,73 г CaO на 100 г шлака.

При введении рассчитанной добавки обеспечивается следующий состав получаемого клинкера: CaO = 63 %; SiO_2 = 21 %; Al_2O_3 = 3,3 %; Fe_2O_3 = 1,0 %. Полученный состав полностью соответствует стандартному портландцементному клинкеру по основным минералогическим фазам (алит C_3S, белит C_2S, целит C_3A, элит C_4AF).

Экологические преимущества технологии

Высокотемпературная плавка в печи Ванюкова при 1600 °C обеспечивает:

— Полную деструкцию диоксинов и фуранов — время пребывания газов в высокотемпературной зоне превышает 2 секунды, что гарантирует разложение супертоксикантов [2].

— Витрификацию тяжелых металлов — Pb, Cd, Hg, Cu переходят в стекловидную фазу шлака и не выщелачиваются при дальнейшем использовании цемента в строительстве. Скорость выщелачивания тяжелых металлов из витрифицированного шлака в 100–1000 раз ниже, чем из золы колосникового сжигания.

— Фиксацию серы и хлора в кристаллической решетке клинкерных фаз, что исключает их эмиссию в атмосферу при последующем использовании цемента.

Экономическая эффективность

Использование шлака ТКО в производстве цемента позволяет:

— замещать до 45–50 % природного известняка в сырьевой шихте;

— снизить энергозатраты на обжиг за счет наличия в шлаке уже сформированных силикатных фаз;

— избежать затрат на захоронение шлаков (экологический сбор составляет 600–950 руб./т в зависимости от класса опасности).

Предварительная оценка показывает, что себестоимость клинкера, полученного из шлака ТКО с добавкой CaO, на 15–20 % ниже, чем клинкера из традиционного сырья, при условии организации централизованного сбора шлаков с МСЗ.

Технологическая схема

Технологическая схема получения цементного клинкера включает следующие этапы (рисунок 1):

Рисунок 1 — Технологическая схема получения цементного клинкера из шлака ТКО

Заключение

Проведен сравнительный анализ химического состава плавленого шлака ТКО и портландцементного клинкера. Установлено, что шлак характеризуется дефицитом CaO (22,77 % против 63 % в клинкере) и повышенным содержанием SiO_2, Al_2O_3 и щелочных оксидов.

Рассчитана необходимая масса регулирующих добавок: для приведения состава шлака в соответствие со стандартным клинкером требуется введение 108,73 г CaO на 100 г шлака.

Обоснованы экологические преимущества технологии: высокотемпературная плавка в печи Ванюкова обеспечивает полную деструкцию диоксинов и надежную иммобилизацию тяжелых металлов в стекловидной фазе шлака.

Предложенная технология позволяет замещать до 50 % природного известняка в производстве цемента и снизить себестоимость клинкера на 15–20 %, решая одновременно проблему утилизации шлаков МСЗ.

Дальнейшие исследования будут направлены на экспериментальное подтверждение прочностных характеристик цементов, полученных из шлака ТКО, и оптимизацию режима совместного помола шлака с гипсом.

Список литературы

1.Хорошавин Л.Б., Беляков В.А., Свалов Е.А. Основные технологии переработки промышленных и твердых коммунальных отходов: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. 220 с.

2.Баскаков А.П., Мунц В.А. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: учебник для вузов. М.: Издательский Дом «БАСТЕТ», 2013. 368 с.

3.Колокольников В.С. Производство цемента: учеб. пособие. М.: Высш. школа, 1967. 303 с.

4.ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия. М.: Российский институт стандартизации, 2021. 42 с.