

Возможность использования продуктов переработки электросталеплавильной пыли при производстве цементного клинкера

Корнеев С.В., Урбанович Н.И., Розенберг Е.В.
Белорусский национальный технический университет

При наличии в металлошихте оцинкованной стали пыль системы газоочистки содержит значительное количество оксида цинка и других более сложных соединений, содержащих цинк. При утилизации и рециклинге пыли, как правило, рассматривают в качестве ресурса как соединения цинка, так и соединения железа. При этом практически все известные процессы предполагают их раздельное использование.

После восстановления и удаления цинка пыль содержит значительное количество оксидов железа, которые также можно восстановить с получением в качестве конечного продукта губчатого железа. Однако содержание железа в таком продукте недостаточно высоко, так как балластные оксиды не отделяются, а остаются в готовом продукте. Разработанные на текущий момент технологии получения товарного продукта при переработке пыли во вращающихся печах с кольцевым подом позволяют отделить гранулы чугуна от шлаковой фазы, однако технологии предполагают использование пыли в количестве около 20% с добавлением значительного количества окалина, углеродистого восстановителя, а также флюсов для получения одновременно жидкой фазы чугуна и шлака.

Менее ресурсозатратным вариантом процесса является восстановление и удаление цинка с получением в качестве остатка спека в котором оксиды железа не восстановлены для использования его в качестве железосодержащей добавки при изготовлении цементного клинкера. При этом необходимо проанализировать качественные показатели продукта и пригодность его для непосредственного использования в цементной промышленности.

По информации предприятия на ОАО БМЗ образуется около 35000 тонн пыли в год (объем имеющейся на хранении пыли ПГУ составляет 158000 тонн). Одной из проблем при разработке технологии переработки пыли является нестабильный химический состав пыли.

Состав пыли газоочистки ОАО БМЗ (ТУ ВУ 400074854.070-2013) представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав пыли газоочистки ОАО БМЗ

	Fe _{мет}	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn	Pb	Sn	Zn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Среднее значение, %	0,5	37,0	2,6	1,3	0,3	0,03	23,8	9,3	1,9	1,0
Диапазон, %	0,3-1,0	25,5-48,6	0,4-4	0,68-2,0	0,07-2,7	До 0,1	10,35-33,96	5,56-16,63	1,36-4,7	0,4-2,17

Продолжение таблицы 1

	Cr	Ni	Cu	Cl	S	C	SiO ₂	∑K ₂ O+Na ₂ O	Fe _{общ}
Среднее значение, %	0,2	0,03	0,1	1,8	0,8	1,9	3,6	6,2	26,8
Диапазон, %	0,05-0,4	0,003-0,32	0,03-0,3	0,1-3,76	0,04-1,53	0,4-3,28	0,1-6,69	2,7-11,8	21,0-34,0

Мощности цементных заводов, расположенных в РБ могли бы обеспечить потребление всего остатка от пыли, прошедшей обесцинкование в качестве железосодержащей добавки. Однако необходимо учитывать, что состав пыли кроме соединений цинка содержит и другие соединения, которые могут отрицательно сказываться на качественных показателях клинкера и цемента при определенных концентрациях.

Химический состав портландцементного клинкера представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав цементного клинкера, %

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	Cl
64-66	22-24	2-4	5-8	0,5-2	До 3	До 0,1-0,3	До 0,5	До 0,8	До 0,012

Главными оксидами клинкера являются оксиды кальция, кремния, железа и алюминия. Для определения минералогического состава клинкера необходимо знать процентное содержание основных клинкерообразующих окислов. Соотношение между основными окислами выражается двумя модулями (силикатным и глиноземным) и коэффициентом насыщения. При производстве портландцементного клинкера в нем не должно оставаться свободной извести, т. е. количество взятой CaO должно соответствовать тому ее количеству, которое необходимо для получения C₃S; C₃A и C₄AF.

Оксид марганца (MnO) положительно влияет на процессы минералообразования, которые ускоряются в присутствии 0,5 % – 2,0 % MnO и завершаются на 50 °С – 100 °С ниже обычной температуры.

Содержание MgO в сырьевой смеси ограничивается не более чем 3 % [1].

Конечное содержание цинка в спеке должно быть ограничено, так как цинк является нежелательной примесью. В Краковском филиале Института керамики и строительных материалов показано, что при содержании до 1,2 % цинка в клинкере стандартные свойства цемента не ухудшаются. Более высокое содержание цинка приводит к нежелательному изменению свойств цемента из-за образования в клинкере ZnO, вызывающего замедление схватывания [2].

Отдельные примеси, такие как соединения S, K, Na, Cl, Cr, негативно влияют на технологию обжига и качество клинкера [1].

Содержание ангидрида серной кислоты SO₃ в сырьевой смеси ограничивается до 0,8 %.

Отрицательное влияние щелочесодержащие соединения (K₂O и Na₂O) при значительном их содержании оказывают на обжиг клинкера, изменяя последовательность процесса минералообразования. Наличие в материале печи щелоче- и серосодержащих соединений нарушает процесс гранулообразования клинкера, приводит к клинкерному пылению и снижению активности клинкера. Кроме того, присутствие щелочей в цементе нежелательно, так как они иногда являются причиной непостоянства сроков схватывания при гидратации цемента, образования выцветов на цементных изделиях и появления трещин в бетонах. Для выпуска высокопрочных цементов необходимо ограничить в сырьевой смеси содержание R₂O до не более чем 0,5 %. При сухом способе производства накопление щелочей в совокупности с оксидом серы и особенно хлором приводит к настylieобразованию в системе запечных теплообменников. Поэтому содержание хлора в сырьевой шихте ограничивается величиной 0,015 %, в других источниках – не более 0,012 % [1].

Оксид хрома в количестве 0,1 % – 0,3 % положительно влияет на процессы минералообразования клинкера. Но при содержании свыше 0,3 % Cr₂O₃ снижается прочность цемента. Однако (Cr₂O₃) является нежелательным оксидом в сырьевой смеси и клинкере. Евросоюзом в 2003 году принята Директива 2003/53/ЕС об ограничении применения цемента с содержанием шестивалентного хрома (Cr (VI)) более 2 мг/кг, он является контактным аллергеном. Для снижения содержания Cr (VI) при помолке цемента применяются дехроматоры [1].

Содержание оксида фосфора в сырьевой смеси в количестве 0,2 % – 0,3 % оказывает положительное влияние. При повышенном содержании P₂O₅ в клинкере замедляется процесс твердения цементного камня [1].

Проведем проверку состава спека пыли после удаления цинка на содержание вредных составляющих для цементного клинкера.

Согласно таблице 1 содержание цинка в пыли 10,35-33,96 %. На 1000 кг пыли масса цинка 103,5-339,6 кг, а в пересчете на оксид цинка 128,83-422,7 кг ZnO. Количество спека пыли без ZnO составит 871,17-577,3 кг. Тогда минимально возможное содержание Fe₂O₃ составит

255/871,17=29,3%, а максимально возможное 486/577,3=84,2% (с учетом железа в других формах еще выше, железо в металлическом состоянии предварительно должно быть окислено после процесса удаления цинка).

Определим содержание MgO в спеке при минимально возможном содержании Fe₂O₃ и максимальном количестве спека $4,7 \cdot 1000/871,17=5,4\%$ (здесь 4,7 максимальное процентное содержание MgO в исходной пыли из таблицы 1). Аналогично определяем процентное содержание остальных примесей с учетом пересчета содержания Cr на Cr₂O₃, а S на SO₃ (таблица 3).

Таблица 3 – Содержание нежелательных примесей в спеке пыли после удаления цинка, %

MgO	Cr ₂ O ₃	Cl	SO ₃	K ₂ O+Na ₂ O
5,4	0,64	4,31	4,4	13,55

Определим количество спека пыли в качестве железосодержащей добавки, необходимое для получения содержания оксидов железа в клинкере на уровне 4 %.

Для получения тонны клинкера необходимо 40 кг Fe₂O₃. При этом необходимо добавить спека пыли с удаленным цинком (при содержании оксидов железа 29,3%) в количестве $40/0,293=136,5$ кг.

Прирост содержания нежелательных примесей в готовом клинкере при полном переходе соединений в готовый продукт представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Прирост содержания нежелательных примесей в готовом клинкере, %

MgO	Cr ₂ O ₃	Cl	SO ₃	K ₂ O+Na ₂ O
0,74	0,087	0,59	0,60	1,85

Предварительные эксперименты по удалению цинка при температуре до 1100 °С при использовании в качестве восстановителя графита показали, что цинк удаляется полностью, а указанные в таблице 4 примеси при этом остаются в спеке. Как следует из таблицы 2 и 4 содержание Cl и R₂O выше требуемых для получения качественного клинкера. Это свидетельствует о том, что после первичного удаления цинка из пыли не весь спек возможно напрямую использовать в качестве железосодержащей добавки в сырьевую смесь для получения клинкера.

Анализ материалов, которые могут быть источниками высокого содержания R₂O в электросталеплавильной пыли показывает, что значительное количество данных соединений может поступать в результате использования заправки и подварки футеровки жидким стеклом, а также использования шлакораскисляющих смесей на основе алюминия и его оксидов, полученных из шлаковых отходов процессов, в которых алюминиевый сплав проходил флюсовую обработку. Поступление R₂O из других источников, например золы антрацита (расход антрацита до 1500 кг на плавку 100 тонн) незначительно, а из различных покрытий в виде эмалей затруднительно для точной оценки.

Литература

1. Производство цемента. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС6 – 2015. – М.: Бюро НДТ. – 2015. – 293 с.
2. П. Заид, Э. Елито, В. Курдовски Значение цинка в производстве порландского цемента // Цемент и его применение, Выпуск №2. – 2018. – С. 37-46