

Л. С. ФРАЙМАН, А. К. ИОГАНСОН

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗВЕСТНЯКОВ — ОСТАТКОВ ДОБЫЧИ И ОБОГАЩЕНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА — В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА

В Сланцевском районе Ленинградской области производственным объединением «Ленинградсланец» ежегодно добывается около 6 млн. т горной массы. Из этого количества 1,74 млн. т составляют известняки, которые представляют собой керогенсодержащие отходы, образующиеся при добыче и обогащении сланца-кукерсита, и поступают в плоский отвал. К настоящему времени запасы этого отвала таковы, что за их счет можно обеспечить сырьем Сланцевский цементный завод на весь амортизационный период после реконструкции. От традиционного карбонатного материала, используемого как сырье для цементной промышленности, рассматриваемые нами известняки-отходы отличаются главным образом наличием в них керогена (табл. 1). Кероген, с одной стороны, попадает туда как механическая примесь, а с другой — содержится во вкраплениях горючего сланца, присутствующих в известняках-прослоях промышленной пачки месторождения.

В сланцевой толще ордовика кукерского горизонта горючие сланцы и керогенсодержащие породы составляют 33 % от общей мощности, на глину приходится 2 %, а остальное (65 %) — карбонатные породы. Промышленная пачка горючих сланцев состоит из 4 слоев горючих сланцев и 6 слоев карбонатных пород с различным содержанием карбонатного материала и керогена (ложная кровля, мергелистый сланец и 4 слоя известняка). Из горной массы, вынимаемой на поле шахты «Ленинградская», извлекается 54—56 % горючего сланца, 1,4—2,6 % уходит в шлак и потери, и 42,2 %, или 2,6 млн. т в год, составляют известняки-отходы с остатками горючего сланца. Примерно треть этого количества перерабатывается на щебень, а остальное складывается в отвал.

В ходе добычи, обогащения, транспортировки и складирования имеют место 4 стадии усреднения известняков-отходов. Кроме того, обогащение горной массы в магнетитовой суспензии и фракционирование известняков-отходов вследствие изменения соотношения поступлений из разных прослоев сужают пределы вариаций их химического состава [1]. Эффект уменьшения неоднородности химического состава оценивали по соотношению среднеквадратичных отклонений, рассчитанных для содержания CaO и MgO , которые были определены в представительных пробах, отобранных из скважин и на отвале (табл. 2). Чтобы выяснить, как изменяется плотность распределения рассматриваемых окислов для скважин и для отвала, были рассчитаны безразмерные величины — асимметрия β_1 и эксцесс β_2 . Налицо резкие различия: для отвала распределение более симметричное, близкое к равномерному. Таким образом, расчеты показывают, что в отвале материал распределяется весьма равномерно, и это дает основание

Таблица 1

Сравнительная характеристика природного известняка и известняков-отходов

Средний химический состав, %							Горючие				
П.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	H ₂ O	Прочие	Всего	Q _р ^H	В том числе летучие
Природный известняк*											
39,16	6,65	1,79	0,68	48,67	1,75	0,31	0,85	0,14	100	—	0,91
Известняки - отходы (средняя проба по отвалу)											
41,41	7,57	1,81	1,28	44,32	1,38	1,34	0,89	—	100	420	5,33

* Карьер «Печурки», средние данные за 10 лет добычи.

рекомендовать при эксплуатации сланцевого завода на известняках-отходах ограничиваться сооружением там усреднительного склада простейшего типа — конусного или хребтового [1].

Рассмотрим теперь технологические особенности обжига известняков-отходов. Сланцевский цементный завод оснащен печами двух типов — шахтными печами и вращающимися печами с циклонными теплообменниками. В случае шахтных печей использование известняков-отходов в качестве составной части сырья невозможно по двум причинам. Во-первых, нарушается взрыво- и пожаробезопасность, во-вторых, не обеспечивается достаточная прочность гранул после выжигания из материала горючей части.

Таблица 2

Степень усреднения известняков-отходов на отвале

Показатель	Место отбора проб	Среднее содержание \bar{x} , %	Дисперсия σ^2	Средне-квадратичное отклонение σ	Безразмерная асимметрия β_1	Экссесс β_2	Степень усреднения скважина отвал
MgO	Из скважин	2,286	4,976	2,231	3,980	19,708	8,14
	На отвале	1,494	0,075	0,274	-0,533	1,769	
CaO	Из скважин	42,9	20,18	4,9	-3,854	15,93	8,08
	На отвале	46,0	0,309	0,556	-0,172	1,37	

Работа на сырье из известняков-отходов печей второго типа была исследована сотрудниками «Гипроцемента» под руководством Л. В. Белова как на Опытном заводе института, так и на Сланцевском цементном заводе. Оказалось, что в случае керогенсодержащего сырья запечный тракт вращающихся печей работает как газогенератор, там происходит газификация керогена с последующей конденсацией смолы. Бурное выделение летучих при температурах меньших, чем температура их воспламенения, резко повышает степень пожаро- и взрывоопасности процесса обжига, поскольку в отходящих печных газах присутствует свободный кислород (~5%), а в электрофильтрах имеется реальный источник воспламенения в виде коронного разряда с температурой не ниже 1000 °C [2].

В связи с этим сразу же встала задача — определить, каково предельно допустимое содержание керогена в известняках-отходах и в сырьевой шихте. Поскольку опасность представляла летучая часть керогена, в «Гипроцементе» была разработана методика определения летучих-горючих и трудногорючих веществ — прокаливанием при температуре 420 °C в случае первых и 520 °C в случае вторых. Сумма полученных выходов соответствует содержанию керогена в материале (сырьевая мука или известняки-отходы).

Для установления предельно допустимого в плане взрывобезопасности содержания летучих в сырьевой муке и известняках-отходах была разработана методика оценки пожаро- и взрывобезопасности процесса обжига цементного клинкера из керогенсодержащего сырья [3], причем для расчета концентрационных пределов за основу был взят ГОСТ 12.1.017-80. Оказалось, что допустимый максимум летучих содержит сырьевая смесь, содержащая 80% известняков-отходов с 3% летучих, или с ~3,75% керогена.

Еще одна особенность процесса обжига керогенсодержащего сырья — возгонка смолы, которая смешивается с отходящими газами, непрерывно охлаждающимися по мере продвижения по газовому тракту.

Газообразная смола выгорает, а оставшаяся ее часть конденсируется. Благодаря высокой эффективности межфазного теплообменника в запечном теплообменнике быстро устанавливается равновесная температура. В течение нескольких секунд сырьевая смесь находится в верхних — III и IV — ступенях теплообменника при температуре соответственно около 530 и 330 °С. Такой температурный режим, по данным НИИСланцев, недостаточен для полного разложения керогена. Согласно нашим данным, в III и IV ступенях возгоняется не более 20 % смолы, тогда как основная ее часть возгоняется в I и II ступенях, где температура газовой среды составляет 850—700 °С. Малая вероятность выгорания в верхних ступенях обусловлена температурным диапазоном и составом газовой среды, существенно зафлегматизированной CO₂ и пылью.

Часть смолы конденсируется на стенках газоходов и циклонов, образуя там настывы, а также на частицах поступающей в теплообменник сырьевой смеси, образуя агломераты. Это приводит к нарушению режима работы печного агрегата. Оставшаяся часть смолы вместе с отходящими газами направляется по тракту в область низких температур и конденсируется в печном дымососе и в электрофилтрах — на агрегатах и частицах пыли. Уловленные частицы вновь возвращаются в теплообменник, в результате чего возникает циркуляционный контур, в котором возрастает концентрация смолы, что в конечном счете приводит к выводу из строя дымососа и электрофилтра.

Расчеты, выполненные в НИИСланцев для указанных выше условий, показывают, что выброс в атмосферу сероводорода, образовавшегося при газификации керогена, составляет 55,78 г/с (~1760 т/год). Это многократно превышает ПДК и должно приводить к загрязнению воздушного бассейна. Следует также отметить неизбежность выхода сланцевых фенолов, содержание которых в отходящих газах намного превышает ПДК, равную 0,007 мг/м³, что ухудшает санитарные условия эксплуатации печных агрегатов.

Таким образом, по условиям взрывобезопасности в электрофилтрах и нарушения работы запечных теплообменников, а также по причине вредных выбросов известняки-отходы, содержащие более 24 % горючих-летучих, нельзя перерабатывать с использованием традиционной технологии. Один из реальных способов утилизации известняков-отходов с обеспечением взрывобезопасности, а также технологических и санитарных норм эксплуатации печного агрегата — подача их непосредственно в декарбонизатор запечной системы вращающейся печи, где при высокой температуре горючая составляющая керогена полностью выгорает.

С целью проверить новый процесс обжига сотрудниками института «Гипроцемент» и ВНИИцеммаш были проведены опыты на полупромышленной установке декарбонизатора ВНИИцеммаш (рисунок*) [4]. Сырьевой материал загружают из бункера 5 в тангенциально расположенные патрубки форкамер декарбонизатора 4, там он подхватывается потоком горячего воздуха и выносится в декарбонизатор, где происходит теплообмен между продуктами горения топлива и сырьевым материалом. Пылегазовый поток из декарбонизатора поступает в камеру смешения 3, где встречается с потоком газов, выходящих из топки 1. За счет интенсивного перемешивания потоков происходит дальнейшая тепловая подготовка сырьевого материала. Пылегазовый поток выносится из камеры смешения и поступает в пылесадительный циклон 8. Здесь часть материала выделяется из потока в бункер 9,

* По техническим причинам мы не имеем возможности понести рисунок здесь, он будет опубликован в номере 4, 1989.

а газы идут в систему пылеочистки. Топливо подается форсунками 2 и распыляется сжатым воздухом.

Как показали опыты, горючие включения, которых в известняках-отходах 3—8 %, выгорают в реакторе-декарбонизаторе практически полностью, однако их устойчивое горение имеет место только при подаче дополнительного топлива. В период проведения эксперимента замазывания элементов опытной установки не наблюдалось.

Таким образом, решен вопрос об использовании керогенсодержащих отходов сланцедобывающей промышленности в качестве основного компонента сырьевой смеси для получения цемента. На сырьевой шихте на основе известняков-отходов можно стабильно получать цемент марки 400.

Результаты описанных исследований внедрены в проект реконструкции Сланцевского цементного завода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иогансон А. К., Белов Л. В., Ермаков Г. Ф. Метод исследования карбонатных отходов сланцеперерабатывающей промышленности для цементного производства // Сланцевая промышленность : Информ. бюлл. 1984. № 3. С. 18—22.
2. Нелидов В. А., Рыжик А. Б., Иогансон А. К. Об использовании керогенсодержащих известняков-отходов при производстве цементного клинкера // Там же. 1986. № 8. С. 18—20.
3. Рыжик А. Б., Иогансон А. К., Андреева В. Ф. К методике оценки пожаро-взрывоопасности процесса обжига цементного клинкера из керогенсодержащего сырья // Труды НИИцемента. М., 1985. № 84. С. 69—75.
4. Фрайман Л. С., Шлионский Ю. С., Степухин А. С. и др. Использование керогенсодержащих отходов на печах с декарбонизаторами // Цемент. 1987. № 3. С. 20—21.

Представил И. П. Эпик

*Поступила в редакцию
12.05.88*

*Всесоюзный проектный
и научно-исследовательский
институт «Гипроцемент»
г. Ленинград*

UTILIZATION OF LIMESTONE AS OIL-SHALE PROCESSING WASTE FOR CEMENT PRODUCTION

For the first time limestone, the oil-shale processing waste, is used for cement clinker production. The presence of volatile combustible substance in limestone waste enables no preparation of raw meal by the "classical" method, with its feeding to suspension preheaters, as the volatiles evolved by meal heating form explosive mixtures.

In the All-Union Design and Research Institute "Giprotsement" a new cement clinker technology has been developed, ensuring explosion safety. According to this technology limestone waste is fed to the precalciner of the kiln where complete burn-out of the combustible component, kerogen, takes place at a high temperature.

As a result, the reactivity of limestone increases and the clinker quality improves. Kerogen is used as a catalyst in the calcination process and as a fuel. The specific heat consumption for clinker burning is reduced by 200 kcal/kg. The activity of the clinker produced is 460—475 kg/cm². At present the novel technology is being introduced in the Slantsy Cement Plant.

All-Union Design and Research
Institute "Giprotsement"
Leningrad

