

М.А. Саницький, Т.Є. Марків, С.Я. Хруник, Т.М. Круць, К. Рецько*

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра автомобільних шляхів

79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

*Технічний університет “Політехніка Ченстоховська”

ВИКОРИСТАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА В ЦЕМЕНТНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

© Саницький М.А., Марків Т.Є., Хруник С.Я., Круць Т.М., Рецько К., 2007

Показано можливість енергетичного використання промислових та комунальних відходів як альтернативного палива в цементній промисловості, що дає змогу знизити енергоємність виробництва портландцементного клінкеру та системно вирішувати питання переробки різних видів відходів.

Possibility of industrial and domestic waste using as alternative fuels in cement industry, which allows to reduce energy consumption at Portland cement clinker production and to solve systematically problems of different type of waste processing was shown.

Вступ. На сучасному етапі розвитку суспільства все гостріше постає проблема утилізації промислових та комунальних відходів, оскільки вони створюють загрозу для довкілля (забруднюють ґрунти, поверхневі та підземні води, атмосферне повітря). Водночас, значна частина відходів є величезним джерелом вторинної сировини та енергії, яке ще не використовується в повному обсязі. Так, горючі відходи, непридатні для використання як вторинна сировина, можуть і повинні широко використовуватися для виробництва альтернативних палив – відновлюваних джерел енергії.

Особливу актуальність ця проблема має для України, зокрема для цементної промисловості, де витрата умовного палива на випал портландцементного клінкеру вдвічі вища порівняно з сучасними закордонними заводами. Водночас у Західній Європі за рахунок альтернативних теплоносіїв покривається до 20–40% від загальної потреби палива у цементній промисловості (використовується понад 6 млн. т/рік альтернативного палива з відходів) [1, 2].

Характерно, що умови випалу в цементних печах дають змогу безпечно і без одержання побічних продуктів спалювати практично всі види горючих відходів в значних кількостях. Таке вирішення проблеми термічної утилізації відходів є набагато дешевшим, ніж зведення нових сміттєспалювальних заводів. Завдяки спалюванню вторинних палив зберігаються невідновлювальні природні палива, а емісія газів зменшується на 20–30% [3]. Термічна утилізація відходів в обортових цементних печах вирішує одночасно проблеми їхньої ліквідації та зниження собівартості продукції цементного клінкеру, водночас вирішується екологічна проблема зменшення забруднення довкілля.

Постановка проблеми. Високий рівень споживання палива при випалі портландцементного клінкеру та постійне зростання цін на технологічне паливо є однією з головних причин економічної кризи, яку переживають сьогодні практично всі діючі цементні заводи України. Така ситуація змушує вести пошук інших – альтернативних, дешевших видів місцевого палива, якими можуть бути горючі відходи промисловості та життєдіяльності людини. Зокрема, із зростанням чисельності населення і розвитком інфраструктури великих міст спостерігається збільшення кількості відходів, зокрема осадів стічних вод. Починаючи з 1999 року, в країнах ЄС осадки стічних вод заборонено складувати на полігонах твердих побутових відходів, у зв'язку з підвищеним вмістом органічних речовин.

Значною проблемою є також постійне накопичення зношених автомобільних шин, з яких переробляються лише близько 20%. Шини є джерелом довготривалого забруднення довкілля: не

піддаються біодеградації; є вогнебезпечними і у разі займання погасити їх надзвичайно важко, а під час горіння в повітря виділяються шкідливі продукти горіння, зокрема канцерогенні речовини (діоксини, фурани, важкі метали тощо) [2]. В Україні проблема спалювання відходів лежить як в правовій площині, так і в технологічних рішеннях, пов'язаних з селективним збиранням відходів та їхньою обробкою, а також одержанням на їхній основі різних видів альтернативного палива.

Аналіз останніх джерел і публікацій. У країнах Євросоюзу виконана значна кількість досліджень щодо переробки різних груп відходів на альтернативні палива [3-6]. Це привело до впровадження низки технічних інновацій у промислових масштабах. Відзначимо, що нова Директива ЄС щодо спалювання небезпечних відходів встановлює температуру понад 850°C та тривалість щонайменше 2 секунди для спалювання відходів, вміст загального хлору в яких не перевищує 1 мас.% [5].

У цементній печі температура матеріалу досягає 1450°C, а газів до 2000°C. Такі умови необхідні для одержання клінкеру високої якості. Газоподібні продукти згорання залишаються протягом 56 секунд при температурі понад 1200°C. Тому під час випалу в цементних печах створюється можливість безпечно і без одержання побічних продуктів спалювати практично всі види горючих відходів в значних кількостях [3, 7].

Завдяки широкому використанню альтернативних палив у цементній промисловості країн ЄС зменшилася емісія газів у атмосферу. Емісія вуглецю двооксиду, головного складника газових викидів, становить 0,9–1,2 кг CO₂/кг клінкеру. Спостерігається позитивна динаміка використання тепла з альтернативних палив у цементній промисловості. Так, в період з 1999 до 2006 рр. частка тепла з альтернативних палив у цементній промисловості Польщі зросла з 1,15 до 18,90% [3].

Найчастіше використовують такі вторинні палива: зношені автомобільні шини, гумові відходи, пластикові відходи, комунальні відходи (сміття з домашнього господарства, шлами очищення комунальних стоків), відпрацьовані оливи, фарби, розчинники і лакові шлами, відходи текстильної і паперової промисловості, вугільні відходи. Разом з тим, з урахуванням температурних умов одержання портландцементного клінкеру в цементній печі калорійність альтернативних палив повинна перевищувати 15 МДж/кг [4].

Шукаючи шляхи утилізації горючих техногенних і побутових відходів у вітчизняній цементній промисловості, необхідно поряд з їхньою теплотворною здатністю враховувати і доступність масового використання, специфіку підготовки і усереднення, а також передбачити відповідне коректування сировинної суміші з урахуванням золи, яка виділяється під час згорання відходів. У країнах ЄС існують спеціалізовані підприємства зі збирання відходів, їхньої обробки (сортування, подрібнення, ущільнення, пакування тощо) та виробництва альтернативних видів палива.

Досвід використання різних горючих відходів у цементній промисловості країн ЄС свідчить про те, що вони можуть бути ефективним заміником технологічного палива для випалу портландцементного клінкеру лише за умови стабільності їхніх властивостей і можливості доставки на цементні заводи в достатніх кількостях.

Істотною перевагою є можливість використання існуючих теплових агрегатів без необхідності витрати значних коштів на побудову сміттєспалювальних заводів або полігонів відходів. Термічна утилізація відходів в обортових цементних печах вирішує одночасно проблеми їхньої ліквідації та зниження собівартості продукції цементного клінкеру. Завдяки використанню альтернативних палив зберігаються природні палива, зменшується емісія парникових газів, вирішується екологічна проблема зменшення техногенного навантаження відходів і забруднення довкілля. Саме тому в країнах ЄС цементна промисловість стала обов'язковим учасником послуг з управління відходами. Використання промислових відходів і побічних продуктів як заміників палива й сировини дасть цементній промисловості України змогу зберігати конкурентоспроможність на світовому ринку.

Мета роботи. Розроблення альтернативних палив на основі горючих відходів, дослідження їх фізичних параметрів, хімічного складу та встановлення можливості енергетичного використання в цементній промисловості при випалі портландцементного клінкеру.

Методи досліджень і матеріали. Для експериментів використано вторинні паливні матеріали – зношені автомобільні шини, мазут, тирсу, торф та гранульоване паливо на основі осадів стічних вод і вугільного шламу.

Вивчення фазового складу та властивостей альтернативних палив здійснювали за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенівської дифрактометрії, диференційної термографії. Хімічний склад зношених автомобільних шин та золи, одержаної після їхнього спалювання, визначались рентгеноспектрометром ARL 9800 XP. Визначення механічних властивостей гранульованого альтернативного палива на основі осадів стічних вод і вугільного шламу здійснювали у кульовому млині.

Результати досліджень. Найважливішою характеристикою всіх видів палива є їхня калорійність. Калорійність відходів характеризує позитивний тепловий ефект, одержаний від повного чи часткового спалювання визначеної кількості матеріалу. Теплота згорання, як правило, вища від калорійності на величину теплоти випаровування водяної пари, яка є у відходах. Якщо калорійність відходів є занадто низькою, ефективним є додавання ініціюючого палива (легкозаймистих матеріалів), яке сприяє горінню. Альтернативним паливом можуть бути окремо різні відходи, наприклад, мазут, відходи деревини, торф, осади стічних вод та вживані автомобільні шини, а також суміш декількох відходів з визначеним хімічним складом і калорійністю.

Енергетична характеристика деяких відходів як складників альтернативного палива наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Теплота згорання відходів, які використовують як альтернативне паливо

Альтернативне паливо	Теплота згорання, МДж/кг
Мазут	40
Тирса	19
Торф	24
Осади стічних вод	7-15
Вугільні шлами	12-18
Зношені шини	39

Зважаючи на високий енергетичний потенціал, доцільним є використання вказаних вторинних паливних матеріалів для виробництва альтернативного палива. Відзначимо, що при одержанні альтернативного палива на основі осадів стічних вод для зменшення їх вологості, яка становить близько 75%, їх змішували з вугільними шламами. Отримана пластична маса дає змогу формувати гранульоване альтернативне паливо. Найоптимальніше співвідношення компонентів палива для забезпечення максимальної механічної міцності гранул – 50 мас.% осадів стічних вод і 50 мас.% вугільного шламу [8].

Одним з найпоширеніших відходів виробництва є гума. Гумові відходи є цінною вторинною паливною сировиною для цементної промисловості. Середнє значення калорійності шин і гумових відходів становить 25–30 МДж/кг, що відповідає калорійності вугілля (15 МДж/кг – буре вугілля, 31 МДж/кг – кам'яне вугілля). Дослідження свідчать про те, що зменшення розмірів гумових відходів до $\phi < 6$ мм дає змогу стабілізувати умови спалювання.

Оцінюючи придатність твердого палива для цементної промисловості, розглядають також його хімічний склад, вміст летких сполук, зольність. Вимоги щодо якості альтернативного палива визначає цементний завод індивідуально і їхній постачальник повинен дотримуватись узгоджених параметрів.

У табл. 2 наведено результати визначення основних технічних параметрів (вологості, зольності, калорійності) зразків зношених автомобільних шин і гранульованого палива на основі осадів стічних вод і вугільного шламу.

Фізичні параметри і калорійність зношених автомобільних шин

Назва показника	Одиниці вимірювання	Зношені автомобільні шини	Гранульоване паливо на основі осадів стічних вод і вугільного шламу
Калорійність горючої частини	МДж/кг	40,4	9,8
Вологість	мас. %	1,2	5,1
Зольність	мас. %	5,8	39,0

За результатами хімічного аналізу (рис. 1) вміст міді, свинцю, кобальту, кадмію, нікелю, миш'яку і мангану у зразках зношених шин не перевищує граничних значень, вміст хрому та олова менше за 0,044 і 0,44 мг/кг відповідно. Зразки зношених автомобільних шин характеризуються підвищеним вмістом цинку (1285,0 мг/кг), який використовують для формування і вулканізації шин. Результати досліджень [9, 10] свідчать, що підвищена концентрація ZnO у портландцементному клінкері позитивно впливає на міцнісні властивості в'язучого.

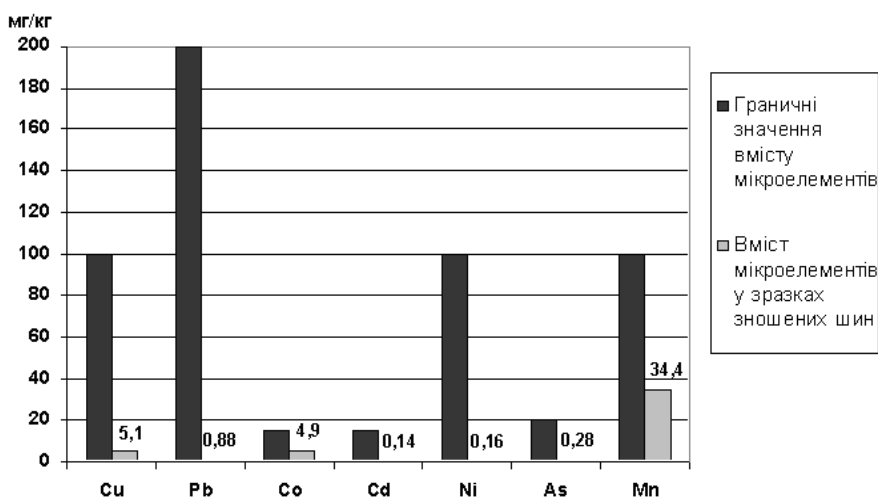


Рис. 1. Порівняльна діаграма вмісту і граничних значень основних мікроелементів у зразках зношених шин

Зольність зразків відпрацьованих автомобільних шин та осадів стічних вод коливається відповідно у межах 2–9; 39–42 мас.%. При використанні твердого альтернативного палива зола частково присаджується до клінкеру під час випалу, вступає в хімічну взаємодію з його оксидами, чим впливає на хімічний і мінералогічний склад готового продукту. Хімічний склад золи, одержаної після спалювання вживаних автомобільних шин та гранульованого альтернативного палива на основі осаді стічних вод і вугільного шламу, наведений на рис. 2.

Як видно з рис. 3, такі самі компоненти створюють і основні фази портландцементного клінкеру. При випалі портландцементного клінкеру важкі метали, зокрема цинк, іммобілізуються в структуру клінкерних мінералів. Результати досліджень ступеня іммобілізації важких металів у будівельних розчинах і бетоні підтверджують, що їхнє вимивання з розчинів і бетонів практично не відбувається. Саме тому використання зношених автомобільних шин, як альтернативного палива для виробництва портландцементного клінкеру має значну перевагу перед використанням їх для виробництва енергії, де проблема утилізації золи після спалювання відходів залишається невирішеною.

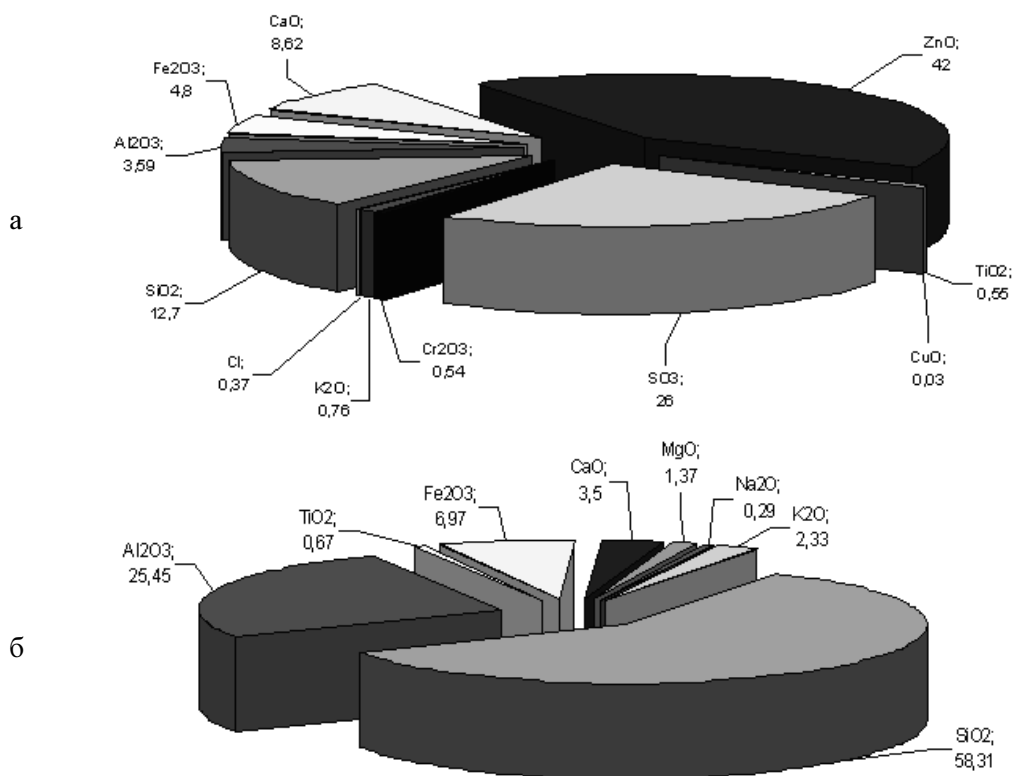


Рис. 2. Хімічний склад золи, одержаної після спалювання вживаних автомобільних шин (а) і гранульованого альтернативного палива на основі осаду стічних вод і вугільного шламу (б)

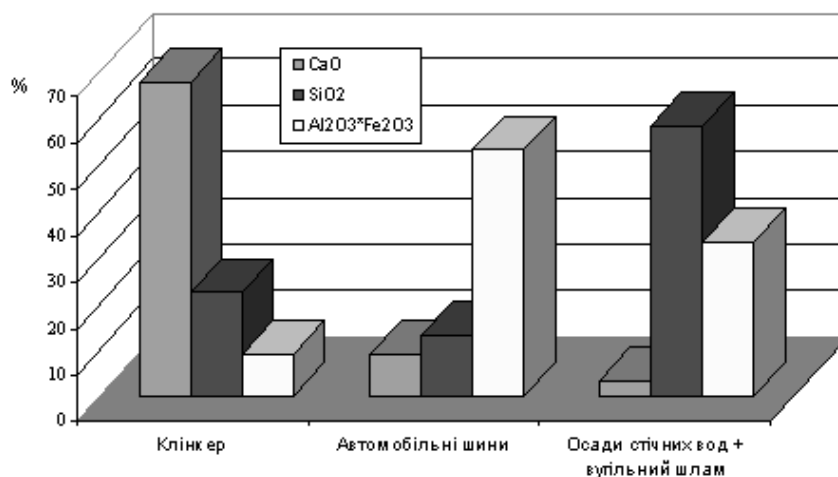


Рис. 3. Середній вміст основних компонентів у клінкері і золи спалювання альтернативних палив

Аналіз дифрактограми (рис. 4) золи від спалювання відпрацьованих шин свідчить про наявність інтенсивних ліній ортосилікату цинку (вілеміту, Zn_2SiO_4). Під час утворення мінералів при випалі портландцементного клінкеру іони Zn^{2+} заміщують іони Ca^{2+} в кристалічній ґратці цементних мінералів з утворенням твердих розчинів алюмоферитів кальцію.

Згідно з даними диференційно-термічного аналізу, в температурному інтервалі 350–500°C відбуваються основні фізико-хімічні перетворення у ході згорання автомобільних шин, що супроводжуються істотною втратою маси, яка становить 60 мас.%. Цьому процесу відповідає інтенсивний ендотермічний ефект при температурі 475°C. Загальні втрати при прожарюванні для досліджуваних зразків становлять 75 мас.%, тобто залишок золи спалювання зношених автомобільних шин може мати певний вплив на мінералогічний склад портландцементного клінкеру, що утворюється під час випалу сировинних матеріалів у цементній печі.

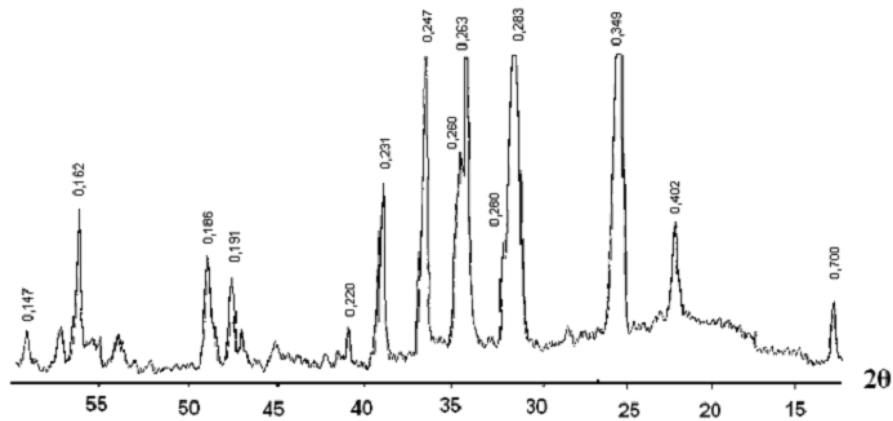


Рис. 4. Дифрактограма золи, одержаної від спалювання відпрацьованих автомобільних шин

Результати досліджень фізичних параметрів і хімічного складу вторинних паливних матеріалів з промислових і комунальних відходів типу зношених автомобільних шин, мазуту, тирси, торфу та гранульоване паливо на основі осадів стічних вод і вугільного шламу свідчать про доцільність їхнього енергетичного використання в цементній промисловості як альтернативного палива.

Висновок. Використання альтернативного палива забезпечує зменшення витрати традиційного палива для виготовлення портландцементного клінкеру на 10–20% та дає змогу створити прогресивні моделі у цементній промисловості у плані практики чистого виробництва, системно вирішувати питання економії сировинних матеріалів і паливно-енергетичних ресурсів, передбачаючи перероблення промислових та побутових горючих відходів, що надає істотні переваги цементній промисловості над сміттєспалювальними заводами та дасть змогу позбавити довкілля від значної кількості відходів, знизити викиди парникових газів і токсичних хлорорганічних сполук у атмосферу.

Робота виконана згідно з проектом EUREKA “AFP-CEMIND” EU 3723 “Розробка альтернативного палива та його використання в цементній промисловості” (договір № M/136-2007 від 17.04.2007 р.)

1. Перспективи утилізації відходів у цементній промисловості / М.А. Саницький, Т.Є. Марків, Я. Б'єнь, В. Бялчак // *Матеріали наук.-практ. конф. “Енергозберігаючі технології. Застосування відходів промисловості в будівельних матеріалах та будівництві”*. – К., 2004. – С. 112-118.
2. Використання альтернативних палив у цементній промисловості / Саницький М.А., Хруник С.Я., Марків Т.Є., Мазурак О.Т. // *Матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. “Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні”*. – Львів: ЛьЦНТЕІ, 2007. – С. 152-156.
3. *Biuletyn informacyjny Stowarzyszenia Producentów Cementu*, Wyd. Polski Cement, Kraków, 2007.
4. *Paliwa z odpadów* // *Praca zbiorowa pod red. Wandrasza J.W. i Nadziakiewicza J.* – Gliwice: Wydawnictwo Helion, 1999. – tom II. – S. 10-21.
5. Grochowalski A. *Nowoczesne metody termiczne jako jedyny, skuteczny sposób utylizacji odpadów niebezpiecznych w tym weterynaryjnych i szpitalnych* // *Mat. VI Konf. Nauk. “Dioksyny w przemyśle i środowisku”*. – Kraków: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej. – 2002. – S. 1-13.
6. Кройчук Л.А. *Использование горючих отходов в иностранной цементной промышленности* / *Цемент*. – 1987. – № 6. – С. 18-19.
7. “*Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production*”. – Brussels: CEMBUREAU – The European Cement Association. – 1999. – 25 p.
8. Rećko K. *Wykorzystanie odpadowych mułków węglowych do produkcji cementu* // *Praca zbiorowa pod red. Bobki T.* – Częstochowa: Wyd. Politechnika Częstochowska, 2004. – S. 339-345.
9. *Influence of zinc oxide in clinker on the properties of clinker and cement* / Shimozaka Kenichi, Inoue Toshikatsu, Tanaka Hisanobu, Kishimoto Yukinao // *JCA Proceedings of Cement & Concrete (Japan Cement Association)*. – 2006. – № 59. – P.94-101.
10. Бумм Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. *Химическая технология вяжущих материалов*. – М.: Высш. шк., 1980. – 472 с.