УДК 662.6
DOI: 10.33070/etars.2.2022.03

Вольчин І.А.[1,2], *докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5388-4984,*
Провалов О.Ю.[1], *канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5191-2259,*
Мокрецький В.О.[2], *ORCID: 0000-0002-9517-3857*
[1] ***Інститут теплоенергетичних технологій НАН України, Київ***
вул. Андріївська, 19, 04070 Київ, Україна, e-mail: ceti@i.kiev.ua
[2] ***Національний університет харчових технологій, Київ***
вул. Володимирська, 68, 01033 Київ, Україна, e-mail: info@nuft.edu.ua

Вплив каталітичної паливної добавки на процес виробництва клінкеру

Проведено промислові дослідження впливу подачі рідинної каталітичної паливної добавки на 4-х клінкерних печах, що працюють за сухим методом, на якісні характеристики клінкеру, роботу технологічного обладнання та екологічні показники. Подача каталітичної добавки REDUXCO з витратою не менше 100 мг/т палива в канали первинного повітря пальника печі та канали подачі повітря до кальцинатора сприяла зниженню питомих енерговитрат палива на 3,6–6,7 % при використанні антрациту як палива; для нафтового коксу — на 3,4–3,6 %; суміші вугілля та RDF — на 5,7 %. Отримано збільшення вмісту аліту — основного компоненту клінкеру — на 0,46–0,9 % та зниження вмісту вільного оксиду кальцію на 0,9 % як наслідок зростання температури в зоні спікання за рахунок інтенсифікації газофазних реакцій горіння. Отримано експериментальні підтвердження покращання сталості режимів роботи клінкерної печі та зниження вмісту оксиду вуглецю у відхідних газах. *Бібл. 14, рис. 7, табл. 1.*
Ключові слова: клінкер, обертова піч, каталітична добавка, питомі енерговитрати, аліт.

Світове виробництво цементу в 2020 р. у світі становило 4,1 млрд т [1]. У всьому переліку цементів на портландцемент припадає не менше 75 % усього виробітку цементу. Портландцемент використовується як основний інгредієнт бетону, штукатурки та спеціальних розчинів. Це дрібний порошок, отриманий шляхом нагрівання вапняку та глинистих мінералів у печі для утворення клінкеру, подрібнення клінкеру та додавання гіпсу та інших компонентів [2].

Хімічний склад клінкеру, %: CaO — 62–76; SiO_2 — 20–23; Al_2O_3 — 4–7; Fe_2O_3 — 2–5; MgO — 1–5. Його мінералогічний склад включає тверді розчини на основі аліту $3CaO{\cdot}SiO_2$, або C_3S (45–65 %), беліту $2CaO{\cdot}SiO_2$, або C_2S (5–30 %), алюмінату кальцію $CaO{\cdot}Al_2O_3$, або CA (3–14 %), алюмоферату кальцію $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$, або C_4AF (10–18 %).

При отриманні клінкеру шляхом обпалення сировинної маси, що складається, головним чином, з вапняку та глини, витрачається значна кількість теплової енергії. При мокрому способі отримання клінкеру, коли сировина надходить у технологічний процес у вигляді шламу, питома витрата теплової енергії становить 5900–6700 кДж/кг клінкеру [3–6]. Альтернативою є сухий спосіб утворення клінкеру. Його перевагами є:

— менша питома витрата теплової енергії на випал клінкеру — 2900–4000 кДж/кг клінкеру;

— менший на 30–40 % обсяг пічних газів при аналогічній продуктивності та можливість їх вторинного використання для сушіння компонентів, що суттєво знижує енерговитрати виробництва клінкеру та вимагає менших капіталовкладень на знепилювання;

— менша металомісткість випалювальних печей за більшої продуктивності порівняно з «мокрою» технологією. Виробнича потужність печей при «сухому» способі — від 3000 до 5000 т продукту на добу, що на 100–200 % вище, ніж на аналогічному обладнанні, що працює за «мокрою» технологією;

— відсутня потреба у наявності потужних джерел технологічної води.

Недоліками сухого способу випалу клінкеру є:

© Вольчин І.А., Провалов О.М., Мокрецький В.О., 2022

— більша кількість утвореного пилу, що зумовлює складність забезпечення санітарних норм та охорону навколишнього простору;

— відносна складність конструкції випалювальних печей;

— більш вузький діапазон змін характеристик сировинної маси щодо хімічного складу та її дисперсності;

— відносно низький коефіцієнт використання печей — від 0,7 до 0,8;

— вища трудомісткість та енергоємність на помел компонентів, що зумовлено їхньою низькою вологістю.

Пічний агрегат сухого способу виробництва (рис. 1) складається з обертової печі 6, системи циклонних теплообмінників 4, завантажувальної головки 5, зволожувача 3, електрофільтрів 2, димососів 1, розвантажувальної головки 7, пристрою для спалювання палива 8, охолоджувача клінкеру 9.

На відміну від мокрого способу при сухому способі матеріал у вигляді сухого борошна перед подачею в піч попередньо підігрівається в циклонних теплообмінниках потоком гарячих газів, що виходять з печі. При сухому способі обертові печі виконуються короткими, та температура газів, що відходять з печі, не перевищує 1100 °С. Сировинне борошно подається після дозування транспортними пристроями у вихідний газохід циклону ступеня III та завдяки високій швидкості потоку димових газів у газоходах (12–20 м/с) вноситься у циклони ступеня IV. Тут сировинна суміш уловлюється та по тічках надходить у вихідний газохід циклону ступеня II, звідки потім вноситься у циклон ступеня III. Між гарячими газами та сировинною сумішшю відбувається інтенсивний теплообмін, який так само здійснюється і в циклонах ступенів II та I. З циклону I ступеня матеріал подається в обертову піч. Пройшовши чотири ступені циклонів, сировина нагрівається до 700–800 °С та частково розкладається з виділенням вуглекислого газу (декарбонізується). Остаточна декарбонізація та процеси утворення клінкеру здійснюються в обертовій печі. Швидкість обертання печі становить 1,2–1,5 хв$^{-1}$ [3–5].Температура відхідних газів на виході батарейних циклонів ступеня IV не перевищує 300 °С. Єфективність пилоочищення цих циклонів приблизно 0,85. Перед електрофільтрами, що виконують остаточне очищення димових газів, як правило, монтується зволожувальна установка, яка знижує температуру газів до 200–250 °С. Для подолання великих опорів у газовому тракті пічного агрегату потрібні димососи, які створюють високе розрідження (5–6 кПа). Часто використовується система двох димососів: перед електрофільтрами та за ними. У сучасних технологічних лініях тепловідхідних з циклонних

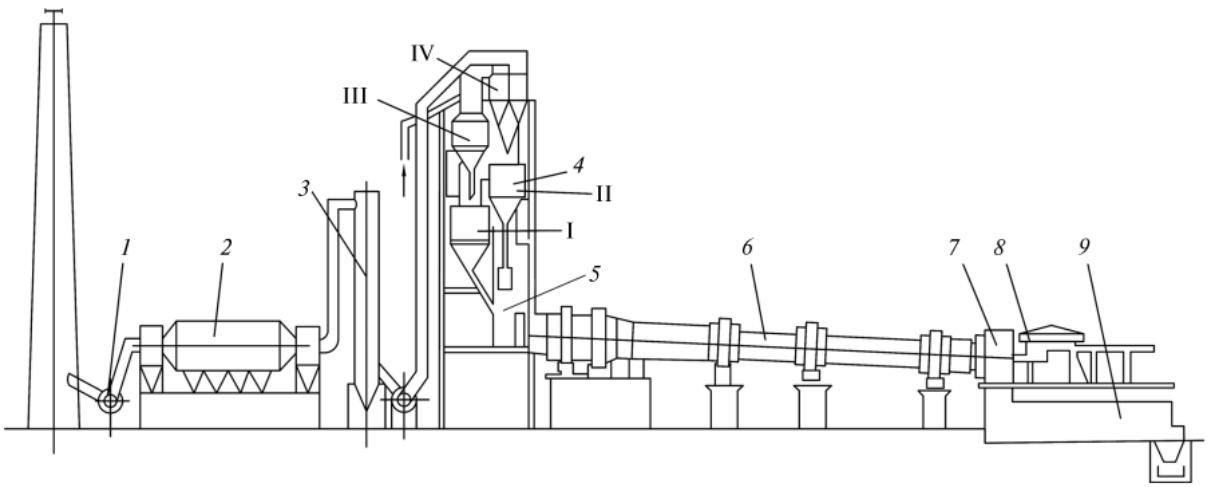


Рис. 1. Пічний агрегат сухого способу виробництва: 1 — димосос; 2 — електрофільтр; 3 — зволожувач відхідних газів; 4 — батарея циклонних теплообмінників; 5 — завантажувальна головка печі; 6 — обертова піч; 7 — розвантажувальна головка; 8 — пристрій для спалювання палива; 9 — холодильник клінкеру.

Fig. 1. Kiln unit of the dry method of clinker production: 1 — ID-fan; 2 — electrostatic precipitator; 3 — exhaust gases humidifier; 4 — battery of cyclone heat exchangers; 5 — loading head of the kiln; 6 — rotary kiln; 7 — unloading head; 8 — fuel combustion device; 9 — clinker refrigerator.

теплообмінників газів використовують для сушіння сировини в помольних відділеннях.

На рис. 2 наведено температурний графік печі 5 × 75 м сухого способу виробництва клінкеру продуктивністю до 1800 т/день. При загальній розрахунковій довжині печі 71,6 м лише одна зона декарбонізації (*a*) займає 65 % довжини. На зону екзотермічних реакцій (*b*) припадає лише 10 %. Дві останні зони — спікання (*c*) та охолодження (*d*) — займають 25 % загальної довжини.

У зоні *підігріву* в циклонних теплообмінниках (IV–I) при поступовому нагріванні сировини до 700 °С згоряють органічні домішки, що знаходяться у ній, з глиняних мінералів видаляється кристало-хімічна вода (при 450–500 °С) та утворюється безводний каолініт $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

У зоні *декарбонізації* температура матеріалу піднімається від 700 до 900 °С. Тут завершується процес дисоціації карбонатних солей кальцію та магнію та з'являється значна кількість вільного оксиду кальцію CaO. Термічна дисоціаці $CaCO_3$ — це ендотермічний процес з великим поглинанням теплоти (1780 кДж на 1 кг $CaCO_3$), тому споживання теплоти у цій зоні печі найбільше. У цій же зоні відбувається розпад дегідратованих глинистих мінералів на оксиди SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, які вступають у хімічну взаємодію з CaO. У результаті цих реакцій, що відбуваються у твердому стані, утворюються мінерали аліту, $CaO \cdot Al_2O_3$ та частково беліту.

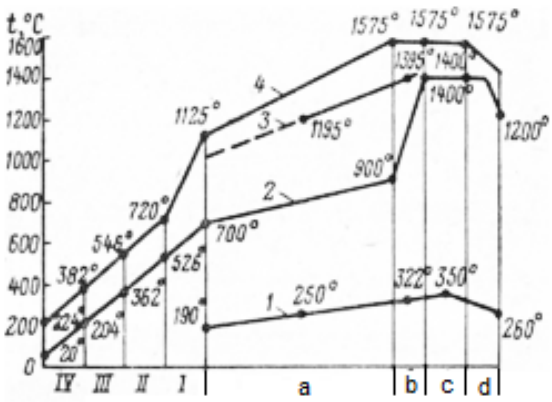


Рис. 2. Профілі температур пічного агрегату розміром 5 × 75 м [3, 4] за сухим способом виробництва: I–IV — номери циклонів; *a* — зона декарбонізації; *b* — зона екзотермічних реакцій; *c* — зона спікання; *d* — зона охолодження; 1 — крива температури корпусу печі; 2 — крива температури матеріалу; 3 — крива температури футерівки; 4 — крива температури газів.

Fig. 2. Temperature profiles of the kiln unit of the size of 5 × 75 m for dry method of clinker production [3, 4]: I–IV is number of cyclones; *a* is the decarbonization zone; *b* is the zone of exothermic reactions; *c* is the sintering zone; *d* is the cooling zone; 1 — the temperature curve of the kiln body; 2 — the temperature curve of the solid material; 3 — the temperature curve of the kiln lining; 4 — the gas temperature curve.

У зоні *екзотермічних реакцій* (900–1400 °С) проходять твердофазові реакції утворення $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ та $2CaO \cdot SiO_2$. Ці екзотермічні реакції на порівняно короткій ділянці печі супроводжуються виділенням великої кількості теплоти (до 420 кДж на 1 кг клінкеру) та інтенсивним підвищенням температури матеріалу.

У зоні *спікання* температура обпалювального матеріалу досягає найвищого значення (1300–1450 °С), необхідного для часткового плавлення матеріалу та утворення головного мінералу клінкеру — аліту C_3S. Починаючи з 1300 °С, утворюється розплав у кількості 20–30 % обсягу обпалювальної маси відносно легкоплавких мінералів $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, а також MgO та легкоплавких домішок. При підвищенні температури до 1400–1450 °С у клінкерній рідині розчиняються беліт C_2S й CaO та з них у розплаві відбувається утворення аліту, що призводить майже до повного зв'язування оксиду кальцію (у клінкері вміст вільного CaO — не більше 1 %). Аліт погано розчиняється у розплаві та внаслідок цього виділяється з нього у вигляді дрібних кристалів, що тягне за собою подальше розчинення у розплаві беліту та CaO.

У зоні *охолодження* температура клінкеру знижується від 1400 до 1000 °С. Охолодження клінкеру здійснюється потоком повітря та має виконуватися за можливості максимально швидко з метою застигання рідкої фази у вигляді так званого клінкерного скла з мінімальним вмістом кристалів C_3A, C_4AF та MgO. Високий вміст склофази у готовому портландцементі сприяє підвищенню його хімічної активності та сульфатостійкості. Крім того, швидке охолодження сприяє стабілізації фази аліту.

Цементний клінкер виходить з обертової печі у вигляді дрібних каменеподібних зерен — гранул темно-сірого або зеленувато-сірого кольору. Після виходу з печі клінкер інтенсивно охолоджується з 1000 до 100–200 °С у холодильниках повітрям, що рухається назустріч потоку клінкеру або проходить через шар гарячого клінкеру.

У процесі удосконалення сухого способу виробництва клінкеру найбільш енергоємний процес декарбонізації сировинного борошна винесений з обертової печі у спеціальний пристрій — реактор-декарбонізатор [3–6], або кальцинатор [7], в якому він протікає швидше та з використанням теплоти відхідних газів (рис. 3).

Сировинне борошно спочатку надходить у систему циклонних теплообмінників, де, перебуваючи у суспендованому стані, нагрівається газами, що рухаються назустріч (знизу-вгору), та вже гарячою подається у декарбонізатор. Безпосередньо в кальцинаторі (декарбонізаторі) спалюється близько 60 % палива. Повітря для спалювання палива в кальцинаторі з температурою близько 600 °С надходить з холодильника клінкеру. Це дає можливість швидко та майже повністю (до 95 %) завершити розкладання $CaCO_3$ та інших карбонатів. Залишок палива спалюється, як завжди, у гарячому кінці обертової печі. Теплообмінний пристрій з декарбонізатором встановлюють біля печі. У декарбонізаторі відбувається спалювання палива та відходів різного типу з мінімальними екологічними ризиками завдяки високому вмісту оксидів кальцію та магнію в матеріалі [7].

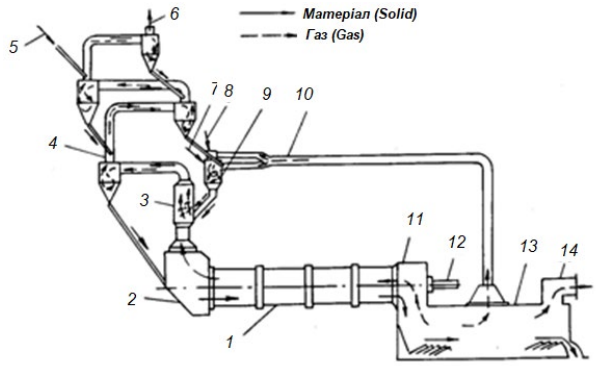


Рис. 3. Схема печного агрегату з реактором-декарбонізатором: 1 — обертова піч; 2 — завантажувальна голівка; 3 — змішувальна камера; 4 — газохід циклонного теплообмінника; 5 — подача сировинного борошна; 6 — відведення гарячих відхідних газів з печі; 7, 8 — подача палива в декарбонізатор; 9 — декарбонізатор; 10 — подача повітря в декарбонізатор з холодильника клінкеру; 11 — розвантажувальна голівка; 12 — паливний пальник; 13 — холодильник клінкеру; 14 — відведення надлишкового повітря в аспіраційну установку.

Fig. 3. Scheme of the kiln unit with the calciner: 1 — rotary kiln; 2 — loading head; 3 — mixing chamber; 4 — gas duct of the cyclone heat exchanger; 5 — supply of raw meal; 6 — removal of hot exhaust gases from the kiln; 7, 8 — fuel supply to the calciner; 9 — the calciner; 10 — air supply to the calciner from the clinker refrigerator; 11 — unloading head; 12 — fuel burner; 13 — clinker refrigerator; 14 — removal of excess air to the aspiration facility.

На рис. 4 показано хід температури та час перебування газу і твердої фази у печному агрегаті сухого способу отримання клінкеру з кальцинатором (декарбонізатором) [7]. При споживанні в кальцинаторі близько 60 % палива за рахунок ендотермічних реакцій розкладу сировини та нагрівання матеріалу теплом відхідних газів їх температура знижується з 1150 до 900 °С, а температура матеріалу зростає від 700 до 800 °С. В обертовій печі основний час перебування припадає на зону *екзотермічних реакцій* та зону *спікання*.

Застосування реактора-декарбонізатора дає можливість прискорити технологічний процес, підвищити добову продуктивність технологічних ліній до 3000 т клінкеру, зменшити довжину клінкерної печі, ефективно використовувати теплоту відхідних газів з печі та холодильника клінкеру, і тим самим знизити затрати паливно-енергетичних ресурсів.

Процес виробництва цементного клінкеру пов'язаний не тільки з високими затратами енергії палива (3000–4000 кДж/кг клінкеру при сухому способі), але із значними викидами вуглекислого газу. На 1 т клінкеру утворюється до 900–1000 кг діоксиду вуглецю [7]. Тому задача зниження питомих затрат палива в цементному виробництві носить не тільки енергозберігаючий, але й кліматичний характер та є дуже актуальною.

Підвищення температури матеріалу в зоні спікання та зоні проходження екзотермічних реакцій є активним засобом інтенсифікації процесу та зростання ефективності печі. Підвищення температури спікання від 1400 до 1700 °С сприяє скороченню часу процесу утворення клінкеру з 30 до 3 хв, тобто зменшує час перебування матеріалу в зоні спікання та збільшує продуктивність печі [6].

Інтенсивне спалювання палива дає можливість підвищити продуктивність печі за рахунок збільшення витрати палива. Оскільки при високій температурі швидкість горіння палива визначається дифузійним механізмом, то важливим фактором є якість підготовленої суміші палива та

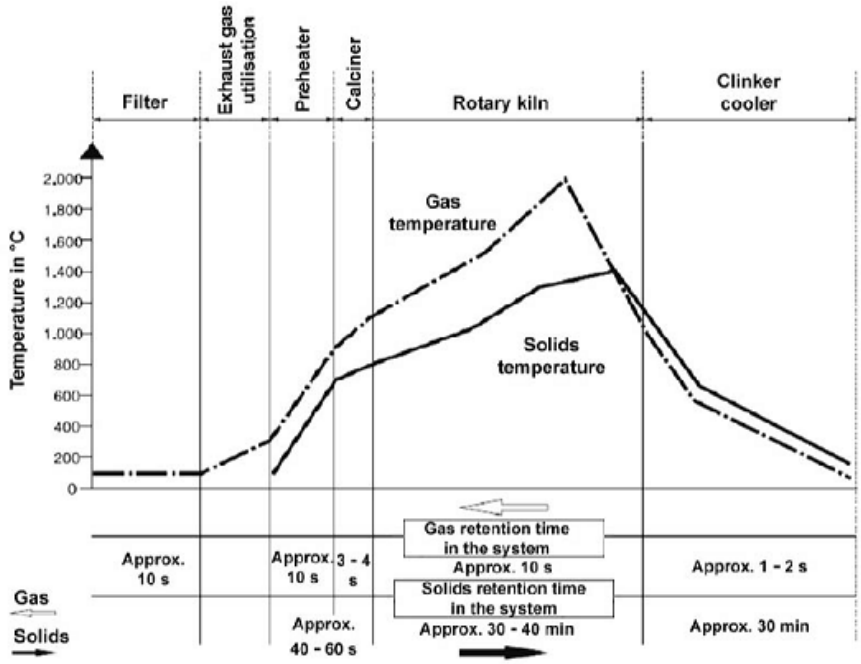


Рис. 4. Профілі температур та часу перебування газової та твердої фаз процесу виробництва клінкеру з кальцинатором (декарбонізатором).

Fig. 4. Profiles of temperature and time retention for gas and solid phases of clinker production process with calciner.

окисника для вищої швидкості підведення окисника до палива. Це досягається застосуванням удосконалених пальників з високими швидкостями вилітання палива. Позитивно впливає на ефективність горіння палива підігрів повітря, що зменшує час індукції займання палива. Перспективним є збагачення повітря киснем, що йде на спалювання палива. Це дає можливість підвищити ККД печі за рахунок зниження втрат тепла з відхідними газами. Вплив підвищеного вмісту кисню в окиснику (до 27 %) на характеристики роботи обертової клінкерної печі показано у статті [8]. Зростання вмісту кисню від 21 до 25,6 % призвело до підвищення температури клінкеру на 100 °С (рис. 5).

При використанні повітря як окисника питомий вихід клінкеру був 5,67 т/т вугілля, при підвищенні вмісту кисню до 23–25 % він становив 6,03 т/т вугілля, при вмісті кисню 25–27 % — 6,05 т/т вугілля. Спостерігалося також зниження вмісту вільного оксиду кальцію F-CaO з 1,4 до 0,9 %, що є ознакою хорошої якості клінкеру, при зростанні вмісту кисню до 27 %.

У статтях [9, 10] шляхом чисельного та експериментального моделювання було показано, що збагачення киснем повітря, висока швидкість нагріву повітря та палива, використання дрібного помелу вугілля, коли більше 60 % має розмір менше 74 мкм, підвищують інтенсивність горіння та знижують час повного вигоряння палива.

Іншим шляхом підвищення інтенсивності горіння є використання каталітичних добавок до палива. Для цього було проведено цикл промис-

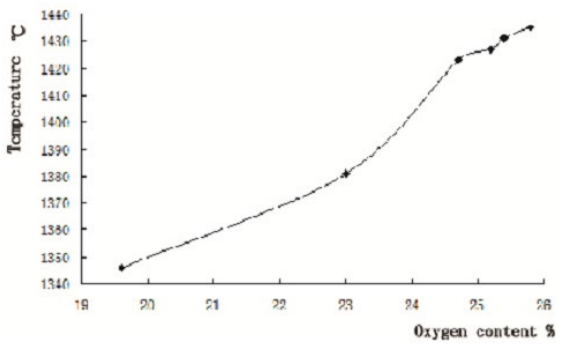


Рис. 5. Залежність температури клінкеру від концентрації кисню в окиснику [8].

Fig. 5. Relationship between oxygen concentration and the temperature of the clinker [8].

лових випробувань застосування добавки горіння до палива для можливості зменшення питомих затрат палива на виробіток клінкеру без погіршення його якості.

Метою проведення випробувань було визначення впливу застосування добавки на:

— процес спалювання палива в обертовій печі;

— стабільність роботи печі;

— зниження питомої витрати на виробництво клінкеру;

— зміни характеристик сировини;

— зміни якісних характеристик виробленого клінкеру;

— викиди забруднюючих речовин.

У випробуваннях на цементних заводах використовувалася як паливна добавка рідинна каталітична добавка REDUXCO компанії Dagas (Польща). Вона являє собою водний розчин продукту реакції оцтової кислоти та ацетилферо-цену, та бутан-1-олу, та 2-метилпропан-1-олу, та пропан-1-олу, та пропан-2-олу, який зареєстрований в Європейському агентстві хімічних речовин REACH ECHA [11]. Хімічна формула добавки — $C_5H_5FeC_5H_4COC_xH_n$. Вона є джерелом утворення вільних радикалів у газовому середовищі. Застосування каталітичної добавки горіння REDUXCO сприяє меншій енергії активації хімічних реакцій [12]. У результаті ланцюгові радикальні реакції газофазного окислення CO та вуглеводнів відбуваються з вищою швидкістю. На рис. 6 наведено схему ланцюгового високотемпературного окислення (горіння) оксиду вуглецю [13]. Позитивний вплив даної добавки горіння за рахунок ланцюгових радикальних реакцій в газовому середовищі на підвищення ефективності роботи водогрійного котла описано у роботі [14].

Випробування були проведені на 4 цементних заводах, які працюють за сухим способом виробництва клінкеру. Зроблено аналіз застосування каталітичної добавки у порівнянні з параметрами до його застосування. Параметри режиму роботи печі фіксувалися автоматичною системою реєстрації даних, аналізи сировини та клінкеру проводилися у лабораторії заводу. Питома витрата добавки горіння REDUXCO становила не менше 100 мг/т палива та визначалася умовою сталої роботи пічного агрегату.

На цементному заводі XI MĂNG VĨNH SƠN (В'єтнам) застосовується сухий спосіб виробництва клінкеру. Продуктивність обертової печі — 67 т/год клінкеру. Піч оснащена попереднім кальцинатором з газоходом третинного повітря, по якому гаряче повітря з температурою 610–800 °C подається у кальцинатор з холодильника клінкеру.

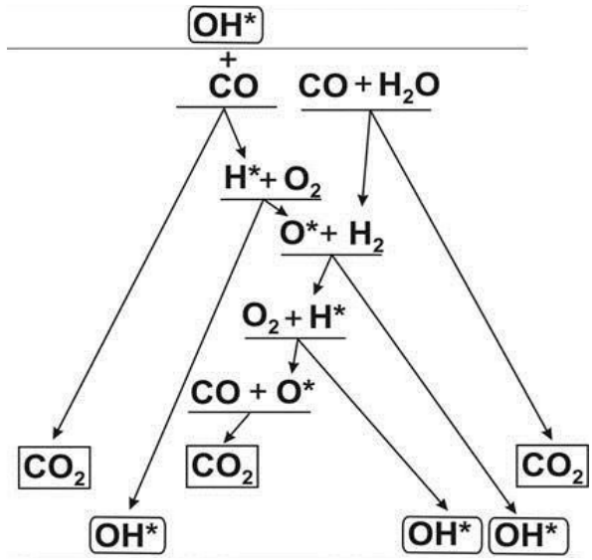


Рис. 6. Ланцюговий механізм горіння оксиду вуглецю.
Fig. 6. The chain mechanism of carbon oxide combustion.

Основне паливо — антрацит (В'єтнам) з такими характеристиками:

— зола A^r — 30,09–31,20 %;

— сірка S_a^t — 0,51–2,31 %;

— вихід летких V^{rdaf} — 6,34–6,87 %;

— теплота згоряння Q_i^r — 23,48–28,89 МДж/кг (5600–6900 ккал/кг).

В основний пальник печі подається 40 % вугільного пилу, в кальцинатор — 60 %. Експерименти здійснювалися у двох режимах: виробництво клінкеру без додавання добавки (11 діб) та з подачею добавки (12 діб). У процесі удосконалення сухого способу виробництва клінкеру найбільш енергоємний процес декарбонізації сировинного борошна винесений з обертової печі у спеціальний реактор горіння. Питома витрата добавки становила 200 г/т вугільного пилу. Рідинна добавка подавалася в канал первинного повітря основного пальника клінкерної печі та газохід третинного повітря для кальцинатора.

Застосування рідинної добавки REDUXCO підвищило ефективність процесу спалювання вугільного палива у печі цементного заводу: зниження питомої витрати палива становило 3,6–6,7 %

(з 3035 до 2833 кДж/кг клінкеру).

За даними тепловізійних вимірювань, температура залізного корпусу печі у зоні спікання (10 м від гарячого кінця печі) зросла на 100 °С — від 320 до 420 °С. Це свідчить про підвищення температури у зоні спікання, що призводить до підвищеної конверсії беліту C_2S та вільного оксиду кальцію CaO в аліт C_3S. Мінералогічний аналіз клінкеру показав зростання вміст аліту від 56,1 до 68,48 %; при цьому вміст у беліту C_2S зменшився з 17,80 до 4,93 %. Вміст вільного оксиду азоту F-CaO був менше 0,5 %. Таким чином, зросла реактивність клінкеру.

Застосування добавки дало можливість розширити діапазон допустимого вмісту сірки у вугіллі до 3 %. Завдяки високій температурі у зоні спікання розширюється зона рідкої фази в клінкерній печі та зменшується утворення кільцевих відкладень, що містять сульфати, між зоною екзотермічних реакцій і зоною спікання та між зоною спікання і зоною охолодження.

На цементному заводі Monselice (Італія) застосовується сухий спосіб виробництва клінкеру. Продуктивність обертової печі по сировині — близько 130 т/год.

Паливо — нафтовий кокс (Petroleum Coke) з такими характеристиками:

— зола — 0,43 %;

— волога — 6,45 %;

— вихід летких V^{daf} — 9,54 %;

— сірка — 4,5 %;

— фіксований вуглець — 4,5;

— теплота згоряння — 34,79 МДж/кг (8309 ккал/кг).

Оцінка застосування добавки REDUXCO здійснювалася порівнянням параметрів роботи печі у двох режимах тривалістю по 14 діб: до подачі каталізатора та під час подачі каталізатора.

Добавка REDUXCO подавалася в канал первинного повітря основного пальника печі. Питома витрата добавки становила 100 г/т палива. Подача рідинної добавки здійснювалася безперервно.

У період подачі добавки були досягнуті такі параметри роботи печі:

1) застосування добавки REDUXCO підвищує ефективність процесу спалювання палива у печі цементного заводу: питома витрата палива на виробництво клінкеру знизилася на 3,4 % — з 3203 до 3094 кДж/кг клінкеру — при збільшенні витрати оброблюваної сировини на 3 т/год — від 120,8 до 123,8 т/год;

2) застосування добавки підвищило температуру в зоні спікання (за даними тепловізорних вимірювань, температура залізного корпусу печі на відмітці 9–11 м збільшилася від 280–290 до 380 °С); зросла температура корпусу печі на відмітці 26,5–32,5 м від 280–290 до 360–380 °С — на 70–100 °С;

3) діапазон зміни температур на вході у піч зменшився з 150 °С (800–950 °С) до 40 °С (870–910 °С), що свідчить про стабілізацію технологічного процесу випалювання у печі;

4) зниження вмісту NO_x у відхідних газах на 31 % — з 857 до 586 млн$^{-1}$;

5) зниження емісії CO на 55 % — з 621 до 280 млн$^{-1}$;

6) застосування рідинної добавки дало можливість замінити у сировині глину на пісок за умови збереження якості клінкеру; витрата піску зросла на 5,7 т/год, або на 207 %, — від 5,3 до 11,0 т/год.

Тести щодо застосування добавки REDUXCO на цементному заводі Kaštela (Хорватія), на якому застосовується сухий спосіб виробництва клінкеру з продуктивністю обертової печі по сировині 230 т/год з кальцинатором, дали такі результати.

Паливо — нафтовий кокс (Petroleum Coke) з такими характеристиками:

— зола — 0,42–0,48 %;

— волога — 6,43–6,78 %;

— вихід летких V^{daf} — 9,50–9,62 %;

— сірка — 3,09 %;

— фіксований вуглець — 82,00–83,14 %;

— теплота згоряння — 33,49–34,57 МДж/кг (8000–8257 ккал/кг).

Оцінка застосування добавки REDUXCO здійснювалася порівнянням параметрів роботи печі у двох режимах: до подачі каталізатора та під час подачі каталізатора.

Місця подачі добавки REDUXCO:

— канал первинного повітря основного пальника печі;

— канал третинного повітря до кальцинатора.

Витрата добавки становила 100 г на 1 т розмеленого палива. Подача добавки здійснювалася безперервно.

За період подачі добавки було досягнуто таких параметрів роботи печі:

1) застосування добавки підвищило ефективність процесу спалювання палива у печі цемент-

ного заводу, знизилася питома витрата палива на виробництво клінкеру на 3,6 % — з 3182 до 3065 кДж/кг клінкеру — при збільшенні кількості оброблюваної сировини від 230 т/год до 233 т/год;

2) у режимі при подачі каталітичної добавки спостерігалося підвищення температури в зоні спікання печі (на відмітці 8–10 м) від 1350 до 1430–1440 °С (на 80–90 °С);

3) збільшився вміст аліту C_3S в клінкері від 69,73 до 70,19 % (на 0,46 %); при цьому вміст вільного оксиду кальцію F-CaO зменшився на 0,89 % — з 1,71 до 0,82 %.

На цементному заводі Lafarge Cementownia Kujawy w Bielawach (Польща) використовується сухий спосіб виробництва клінкеру. Продуктивність обертової печі — до 330 т/год сировинного борошна. Піч оснащена кальцинатором.

Основне паливо — польське кам'яне вугілля з такими характеристиками:

— зола — 0,42–0,48 %;
— волога — 6,43–6,78 %;
— вихід летких V^{daf} — 9,50–9,62 %;
— сірка — 3,09 %;
— теплота згоряння — 33,49–34,57 МДж/кг (8000–8257 ккал/кг).

Альтернативне паливо (RDF) мало такі характеристики:

— зола — 0,42–0,48 %;
— волога — 6,43–6,78 %;
— вихід летких V^{daf} — 9,50–9,62 %;
— сірка — 3,09 %;
— теплота згоряння — 33,49–34,57 МДж/кг (8000–8257 ккал/кг).

Оцінка ефективності застосування добавки REDUXCO здійснювалася порівнянням роботи клінкерної печі на 3-х режимах: до подачі добавки; під час подачі добавки; після припинення подачі добавки. Тривалість кожного режиму була не менше 21 дня.

Місця подачі рідинної каталітичної добавки REDUXCO:

— канал первинного повітря основного пальника;

— канал подавання альтернативного палива RDF основного пальника.

Витрата добавки становила 500 г/т вугільного пилу та 200 г/т альтернативного палива.

Добавка у кальцинатор (реактор-декарбонізатор) не подавалася.

На рис. 7 наведено витяг з робочого графіку роботи печі під час випробувань щодо питомої витрати палива (кДж/кг) на виробіток клінкеру (знизу) та кількість виробленого клінкеру

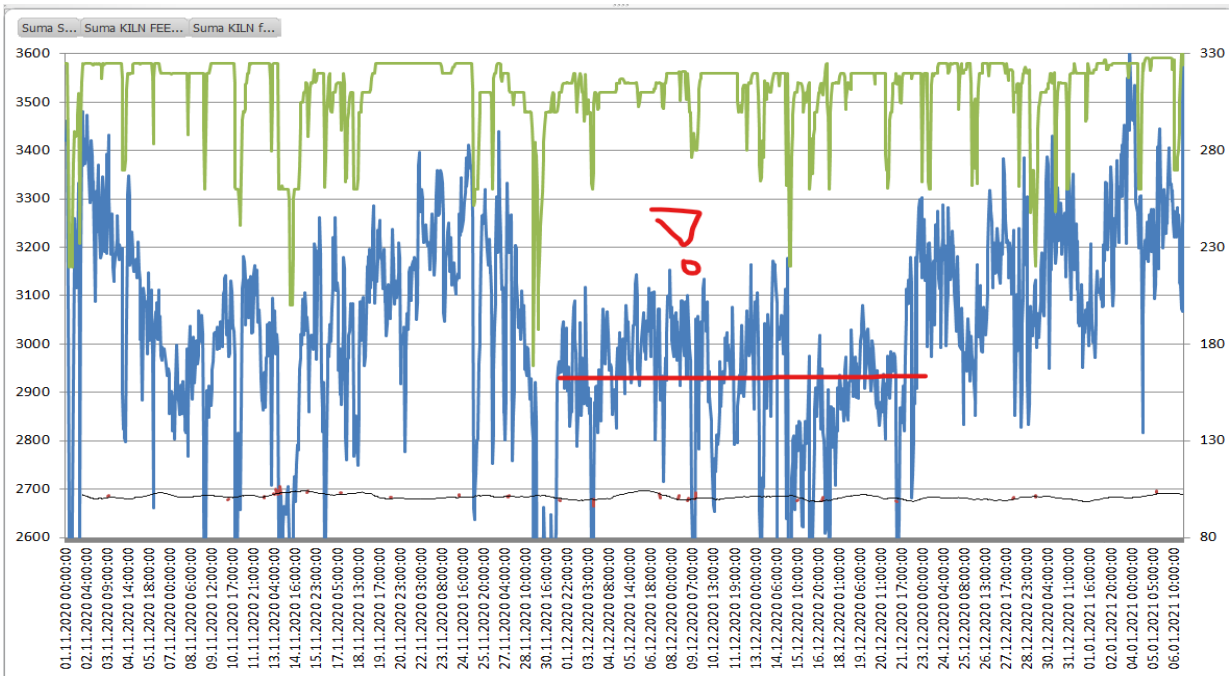


Рис. 7. Графіки питомої витрати палива (знизу) та виробництва клінкеру (зверху).

Fig. 7. Operating graphs of specific fuel consumption (down) and clinker production (up).

Таблиця 1. Витрати по різних видах палива та місця подачі палива, т/год

Table 1. Consumption of different types of fuel and fuel input points, t/h

Режим роботи	Основний пальник		Кальцинатор		Разом	
	вугілля	RDF	вугілля	RDF	вугілля	RDF
Без добавки	3,5	8,5	1,1	18,6	4,6	27,1
З добавкою	3,8	8,0	1,2	16,2	5,0	24,2

(зверху). Питомі енергозатрати на виробництво клінк еру при подачі каталізатора зменшилися на 5,68 % — з 3113,2 до 2936,5 МДж/т.

У табл. 1 наведено витрати різних видів палива в основний пальник та кальцинатор у режимах без подачі добавки та з подачею добавки.

При застосуванні добавки REDUXCO спостерігалося незначне зростання температури в зоні спікання (від 1166 до 1181 °С), при цьому викиди оксидів азоту зросли від 414 до 467 мг/нм^3. Зменшення споживання палива на 5,68 %, зростання температури клінкеру на 15 °С та збільшення емісії оксидів азоту на 53 мг/нм^3 є свідченнями інтенсифікації процесу горіння при подаванні каталітичної добавки.

Використання добавки REDUXCO позитивно вплинуло також на якість виробленого клінкеру. Вміст аліту C_3S як основного компонента зріс від 65,9 до 66,8 %, вміст вільного оксиду кальцію F-CaO упав з 1,52 до 1,45 %.

Висновки

Підприємства виробництва цементу є одними з основних споживачів палива та емітентів вуглекислого газу. З метою економії енергоресурсів та зниження навантаження на клімат розробляються та випробовуються нові методи інтенсифікації процесу при виробництві клінкеру, які включають, наприклад, застосування окисника з підвищеним вмістом кисню чи спеціальних добавок.

Проведені експериментальні дослідження впливу додавання каталітичної добавки REDUXCO у вигляді водного розчину, яка зареєстрована у REACH ECHA та має хімічну формулу $C_5H_5FeC_5H_4COC_xH_n$, на процес спалювання палива у клінкерних печах та на формування клінкеру. Застосування даної добавки сприяє підвищенню інтенсивності газофазних радикальних реакцій спалювання. Випробування ефективності добавки були проведені на 4-х цементних заводах із сухим способом виробництва клінкеру у 4-х країнах світу.

На клінкерній печі, яка використовує в'єтнамський антрацит як паливо, рідинна добавка REDUXCO з питомою витратою 200 г/т палива подавалася в канал первинного повітря основного пальника клінкерної печі та газохід третинного повітря для кальцинатора. Це дало можливість знизити питомі енерговитрати з 3035 до 2833 кДж/кг клінкеру та підвищити температуру корпусу печі в зоні спікання на 100 °С. Мінералогічний склад клінкеру покращився та показав зростання вмісту аліту як основного компонента від 56,1 до 68,48 %. Вміст беліту зменшився з 17,80 до 4,93 %. Вміст вільного CaO був до 0,5 %.

На двох цементних заводах, які спалюють нафтовий кокс, застосування добавки REDUXCO з питомою витратою 100 г/т палива призвело до зниження питомих енерговитрат на 3,4–3,6 %. Температура корпусу печі зросла на 80–100 °С, температура клінкеру в зоні спікання збільшилася від 1350 до 1430–1440 °С. Якість клінкеру зросла за рахунок збільшення вмісту аліту від 69,73 до 70,19 % та зменшення вмісту вільного оксиду кальцію з 1,71 до 0,82 %.

Спалювання суміші вугілля та альтернативного палива RDF у клінкерній печі сприяє зниженню забруднення довкілля відходами, зменшенню викидів забруднюючих речовин та парникових газів. Введення добавки REDUXCO у канали подачі вугілля з витратою 500 мг/т та альтернативного палива з витратою 200 мг/т основного пальника призвело для зниження питомих енерговитрат з 3113,2 до 2936,5 кДж/кг клінкеру. При цьому вміст аліту зріс від 65,9 до 66,8 %, вміст вільного оксиду кальцію впав з 1,52 до 1,45 %.

Список літератури

1. URL: https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/

2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портленд-цемент (минералогический и гранулометрический состав, процессы модификации и гидратации). М. : Стройиздат, 1974. 328 с.

3. Алексеев Б.В. Технология производства цемента. М. : Высшая школа, 1980. 266 с.

4. Duda W. Cement-Data-Book. London : MacDonald & Evans, 1985. 407 p.

5. Проектирование цементных заводов / Под ред. П.В.Зозули, Ю.В.Никифорова. СПб.: Синтез, 1995. 446 с.

6. Краткий справочник технолога цементного завода / Под ред. И.В.Кравченко, Т.Г.Мешик. М.: Стройиздат, 1974. 304 с.

7. Franke Schorcht, Ioanna Kourti, Bianca Maria Scalet, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. Joint Research Centre of the European Commission. Institute for Prospective Technological Studies. Seville, Spain. 506 p. DOI:10.2788/12850.

8. Liu Y.Q., Zhang A.M., Qing S., Li F.S., Yang S.P., Yang Z.F. Experimental study on improving cement quality with oxygen-enriched combustion technology *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2015. Vol. 103, 012030, DOI: 10.1088/1757-899X/103/1/012030.

9. Wang Sh., Lu Ji., Li W., Li Ji., Hu Zh. Modeling of Pulverized Coal Combustion in Cement Rotary Kiln. *Energy & Fuels*, 2006. Vol. 20, P. 2350–2356, DOI: 10.1088/1757-899X/103/1/012030, DOI: 10.1021/ef060027p.

10. Zhong Q., Zhang J., Yang Yo., Li Qi., Xu B., Jiang T. (2018) Thermal behavior of coal used in rotary kiln and its combustion intensification. *Energies*, Vol. 11, 1055; DOI: 10.3390/en11051055

11. REDUXCO. Reaction products of acetic acid and acetylferrocene and butan-1-ol and 2-methylpropan-1-ol and propan-1-ol and propan-2-ol. — URL: https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.112.877

12. REDUXCO. Katalizator spalania. — URL: http://dagas.pl/images/pdf/reduxco-PL.pdf

13. Przybylski W., Majcher M., Borkowski L., Jaroszek A. (2010), Impact of REDUXCO Catalyst Addition to Incineration Chamber on Effectiveness and Reliability of WR 15-N Boiler Work in Heating Plant in Strzelce Opolskie. *Rocznik Ochrona Środowiska*, Vol. 12, P. 947–954.

14. Вольчин И.А., Провалов А.Ю. (2012). Испытания активаторов горения на котлоагрегате ТП-100. *Енергетика та електрифікація*. № 6. С. 45–53.

Надійшла до редакції 5.04.2022

Вольчин И.А.[1,2], *докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5388-4984,*
Провалов А.Ю.[1], *канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5191-2259,*
Мокрецкий В.А.[2], *ORCID: 0000-0002-9517-3857*
[1] ***Институт теплоэнергетических технологий НАН Украины, Киев***
ул. Андреевская, 19, 04070 Киев, Украина, e-mail: ceti@i.kiev.ua
[2] ***Национальный университет пищевых технологий, Киев***
ул. Владимирская, 68, 01033 Киев, Украина, e-mail: info@nuft.edu.ua

Влияние каталитической топливной добавки на процесс производства клинкера

Проведены промышленные испытания влияния подачи жидкой каталитической топливной добавки на 4-х клинкерных печах, работающих по сухому методу, на качественные характеристики клинкера, работу технологического оборудования и экологические показатели. Подача каталитической добавки REDUXCO с расходом не меньше 100 мг/т топлива в каналы первичного воздуха горелки печи и каналы подачи воздуха к кальцинатору способствовала снижению удельных энергозатрат топлива на 3,6–6,7 % при использовании антрацита как топлива; для нефтяного кокса — на 3,4–3,6 %; смеси угля и RDF — на 5,7 %. Получено увеличение содержания алита — основного компонента клинкера — на 0,46–0,9 % и снижение содержания свободного оксида кальция на 0,9 % вследствие увеличения температуры в зоне спекания за счет интенсификации газофазных реакций горе-

ния. Получены экспериментальные подтверждения улучшения постоянства режимов работы клинкерной печи и снижения содержания оксида углерода в отходящих газах. *Библ. 14, рис. 7, табл. 1.*

Ключевые слова: клинкер, вращающаяся печь, каталитическая добавка, удельные энергозатраты, алит.

***Volchyn I. A.*[1]**, *Doctor of of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-5388-4984,* ***Provalov O.Yu.*[1]**, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-5191-2259,* ***Mokretskyy V.O.*[2]**, *ORCID: 0000-0002-9517-3857*

[1] ***Thermal Energy Technology Institute of the NAS of Ukraine, Kyiv***
19, Andriivska Str., 04070 Kyiv, Ukraine, e-mail: ceti@i.kiev.ua

[2] ***National University of Food Technologies, Kyiv,***
68, Volodymyrska Str., 01033 Kyiv, Ukraina, e-mail: info@nuft.edu.ua

Impact of Catalytic Fuel Additive on Clinker Production Process

Industrial studies of the effect of supplying a liquid catalytic fuel additive to 4 clinker kilns operating according to the dry method on the quality characteristics of clinker, the operation of technological equipment and environmental indicators have been carried out. The supply of REDUXCO catalytic additive with a flow rate of at least 100 mg/t of fuel into the primary air channels of the furnace burner and the air supply channels to the calciner helped to reduce the specific energy consumption of fuel by 3.6–6.7% when using anthracite as fuel; for petroleum coke - by 3.4–3.6%; mixtures of coal and RDF - by 5.7%. An increase in the content of alite - the main component of clinker - by 0.46–0.9% and a decrease in the content of free calcium oxide by 0.9% as a result of an increase in temperature in the sintering zone due to the intensification of gas-phase combustion reactions. Experimental confirmations of the improvement of the stability of the clinker kiln operating modes and the reduction of the carbon monoxide content in the exhaust gases were obtained. *Bibl. 14, Fig. 7, Tab. 1.*

Keywords: clinker, rotary kiln, catalytic additive, specific energy consumption, alite

References

1. URL: https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/.

2. Butt J.M., Timashev V.V. (1974). [Portland-cement (mineralogical and granulometric composition, modification and hydration processes)]. Moscow : Stroyizdat. 328 p. (Rus.)

3. Alekseyev B.V. (1980). [Technology of Cement Production]. Moscow : Vysshaya shkola. 266 p. (Rus.)

4. Duda W. (1985). Cement-Data-Book. MacDonald & Evans. London. 407 p.

5. Proektirovanie tsementnykh zavodov. [Design of Cement Plants]. (1995). Ed. P. V. Zozulia, Yu. V. Nikiforov. Sankt-Peterburg : Sintez. 446 p. (Rus.)

6. [Reference Book of a Cement Plant Technologist] (1974). Edited by I.V.Kravchenko, T.G.Meshik. Moscow : Stroyizdat. 304 p. (Rus.).

7 . Franke Schorcht, Ioanna Kourti, Bianca Maria Scalet, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. Joint Research Centre of the European Commission. Institute for Prospective Technological Studies. Seville, Spain. 506 p. DOI:10.2788/12850.

8. Liu Y.Q., Zhang A.M., Qing S., Li F.S., Yang S.P., Yang Z.F. (2015). Experimental study on improving cement quality with oxygen-enriched combustion technology *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 103, 012030, DOI: 10.1088/1757-899X/

103/1/012030.

9. Wang Sh., Lu Ji., Li W., Li Ji., Hu Zh. (2006). Modeling of Pulverized Coal Combustion in Cement Rotary Kiln. *Energy & Fuels*, 20, pp. 2350–2356, DOI: 10.1088/1757-899X/103/1/012030, DOI: 10.1021/ef060027p.

10. Zhong Q., Zhang J., Yang Yo., Li Qi., Xu B., Jiang T. (2018). Thermal behavior of coal used in rotary kiln and its combustion intensification. *Energies*, 11, 1055; DOI: 10.3390/en11051055.

11. REDUXCO. Reaction products of acetic acid and acetylferrocene and butan-1-ol and 2-methylpropan-1-ol and propan-1-ol and propan-2-ol. — URL: https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.112.877

12. REDUXCO. Katalizator spalania. — URL: http://dagas.pl/images/pdf/reduxco-PL.pdf

13. Przybylski W., Majcher M., Borkowski L., Jaroszek A. (2010). Impact of REDUXCO Catalyst Addition to Incineration Chamber on Effectiveness and Reliability of WR 15-N Boiler Work in Heating Plant in Strzelce Opolskie. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 12, pp. 947–954.

14. Volchyn I.A., Provalov A.Yu. (2012). Tests of combustion activators on the TP-100 boiler unit. *Energetika ta elektrifikatsiia.* [*Energy and electrification*]. No. 6. pp. 45–53. (Rus.)

Received April 5, 2022