

ПРОРЫВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТА И ДРУГИХ ЭНЕРГОЁМКИХ ПРОДУКТОВ

Абрамсон И.Г., Бернштейн Л.Г.
НИЦ «Гипроцемент-Наука»

Открытое в 1970-80-ые годы группой учёных из Санкт-Петербурга, Новосибирска, Алма-Аты и Еревана явление радиационно-термической активации твёрдофазных реакций в неорганических системах позволяет интенсифицировать и сделать экологически приемлемым производство многих высокотемпературных продуктов. Сущность открытия, согласно зарегистрированной формуле, заключается «в том, что под действием ионизирующего излучения в температурной области, характерной для данной реакции (или более низкой), наблюдается её активация, выражающаяся в снижении равновесной температуры и ускорении взаимодействия»; обусловлено явление «радиационно-термической генерацией и рекомбинацией точечных дефектов кристаллической решётки».

К началу 70-ых годов радиационная химия завоевала прочные позиции в ряде технологических процессов: полимеризация и сополимеризация мономеров и олигомеров в гомогенных и гетерогенных системах, сшивание полимеров, включая вулканизацию каучуков и эластомеров, органический синтез (окисление, хлорирование и др.), модифицирование неорганических материалов, обеззараживание и очистка сточных вод. Все эти процессы отличаются сравнительно низкой энергоёмкостью и равновесными температурами, не превышающими 300-500°C. Радиационная химия остановилась на подступах к высокотемпературным процессам, поскольку в то время отсутствовали источники излучения, дающие конденсированные потоки высокой и стабильной мощности. Лишь появление ускорителей электронов мощностью в десятки кВт и более позволило развернуть экспериментальные исследования высокотемпературных радиационно-химических процессов, названных впоследствии радиационно-термическими.

Хронологически первым оказался изучен процесс получения портландцементного клинкера. Вслед за ним экспериментально обнаружено явление радиационно-термической активации получения других продуктов высокотемпературного синтеза: белитосульфаталюминатных клинкеров, глинозёмсодержащих спёков, титанатов щелочноземельных элементов, оксида европия, хромитов, алюминатов, цирконата стронция, молибдата свинца. Зафиксированы эффекты радиационной активации вскрытия сыннырита (золотосодержащая сульфидная руда), золотосодержащего пирита. Во всех случаях имеет место либо снижение температурного уровня реакции, либо существенное возрастание скорости, чаще всего и то, и другое.

С открытием явления радиационно-термической активации твёрдофазных химических реакций в неорганических системах возникло новое направление в радиационной химии, относящееся к процессам высокотемпературного синтеза, вскрытия и переработки минерального сырья.

Раскроем процитированное выше из формулы открытия лаконично выраженное объяснение механизма явления. За время порядка 10 с при мощности потока электронов 25-250 мкА/см² их воздействию могут подвергнуться от 10 до 100% молекул в слое пробега. Создаётся ситуация, когда в твёрдом теле генерируется весьма высокая плотность нестабильных дефектов, а при высокой температуре стимулируется их эффективная рекомбинация. Высвобождающаяся энергия реализуется в виде тепла (в частности – в виде зафиксированных петрографически *точечных перегревов* на 300-500 градусов) и, возможно, в виде акустических волн. Эти факторы ускоряют массоперенос в обрабатываемых системах и реакции в них происходят в условиях, близких к адиабатическим.

Это и обуславливает наблюдаемое снижение равновесных температур и ускорение реакций.

Итак, главная отличительная особенность радиационно-термической технологии заключается в энергоносителе – мощном пучке ускоренных электронов. Он чрезвычайно экономичен: во-первых, пучок электронов высокой энергии (1,5 – 2,0 МэВ) передаёт свою энергию всему объёму облучаемого вещества одновременно, исключая тем самым фактор теплопроводности, лимитирующий скорость процесса; во-вторых, помимо чисто термического эффекта скоростного обжига имеет место явление радиационно-термической активации. Применительно к производству портландцементного клинкера РТ-активация выражается в том, что равновесная температура физико-химических превращений снижается на 150-200 градусов и при мощности поглощённой дозы 200-400 Вт/г образование портландцементного клинкера из сухой сырьевой шихты завершается за 5 - 15 с.

Основы РТ-технологии цемента разработаны институтом «Гипроцемент» (Санкт-Петербург) в содружестве с НИИ электрофизической аппаратуры (Санкт-Петербург) и Институтом ядерной физики Сибирского отделения РАН (Новосибирск). Финансирование работ осуществлялось по специальной отраслевой программе Министерства промышленности строительных материалов СССР (последние публикации по РТ-технологии^{1,2,3,4} вышли в 1996-2002 гг.).

На экспериментальной установке с ускорителем электронов ЭЛВ-6 испытаны различные конструктивные решения радиационно-термического аппарата (РТА). Оптимальным признан РТА шахтного типа. РТА шахтного типа позволяет использовать частичное отражение пучка от стенок для выравнивания распределения электронов по облучаемой поверхности.

Энергия рассеянных электронов, теплоизлучение материала и тепло выделяющейся углекислоты используется для предварительного нагрева сырья. Коэффициент использования энергии в РТА шахтного типа может быть доведён до 75-80%. Создаваемая в замкнутом пространстве между облучаемым материалом и выпускным устройством ускорителя атмосфера углекислого газа предотвращает образование озона и окислов азота.

Эксперименты, проведённые на установке, позволили получить исходные данные для проектирования демонстрационной технологической линии производительностью до 0,5 т/ч. В 1991 г. выполнен проект пилотной демонстрационной полупромышленной линии производства цементного клинкера по РТ-технологии на базе 500-киловаттного ускорителя.

Следует заметить, что единственный отходящий газ, образующийся при РТ-технологии цемента, - это высококонцентрированный CO₂, который, будучи ценным побочным продуктом, может быть использован для получения твёрдой углекислоты.

Физический пуск линии должен был состояться в конце 1991 г. Но именно в 1991 году было прекращено финансирование. Тем самым на неопределённое время было задержано промышленное воплощение технологии, основные преимущества которой состоят в исключении использования углеводородного топлива для производства цементного клинкера и в кардинальном снижении вредных газовых и пылевых выбросов в атмосферу.

¹ Абрамсон И.Г., Вайсман А.Ф., Капралова Р.М. и Никифоров Ю.В. Основы радиационно-термической технологии цемента и других энергоёмких продуктов. - М.: ВНИИЭСМ. 1992

² Абрамсон И.Г. Производство цемента может быть экологически чистым // Цемент, 1996. - №1

³ Абрамсон И.Г., Егоров Г.Б. и Никифоров Ю.В. Радиационно-термическая активация твёрдофазных реакций // Цемент и его применение, 1999. - №5/6

⁴ Abramson I.G., Egorov G.B. and Nikiforov Yu.V. The Design of Pilot Line for Cement Clinker Production by RT-technology // The 5th International Symposium on Cement & Concrete/ Shanghai, 2002

Для возрождения данного направления работ необходимы ассигнования около 7 миллионов долларов США. Вероятно, возможно привлечение зарубежных инвесторов. Так, интерес к проблеме проявляется в Китае. Китайская Академия строительных материалов в октябре 2000 г. предложила вложить со своей стороны большую часть необходимого финансирования для сооружения по проекту Гипроцемента и на базе российского 500-киловаттного ускорителя электронов Новосибирского института ядерной физики пилотной линии для отработки на ней специфических вопросов принципиально новой технологии. После необходимой пилотной, полупромышленной стадии возможно будет перейти к сооружению первой полномасштабной промышленной линии. Можно полагать, к примеру, разработку проекта технологической линии РТ-способа производства производительностью от 50 до 100 т клинкера в час, разветвлённой на параллельно работающие 10 модулей с ускорителями мощностью от 5 до 10 МВт. Но приступать к такому проекту можно будет только после накопления определённого опыта работы на пилотной линии. Если российская сторона вложила бы в её создание 2-3 млн. долларов (0,5% ассигнований Евроцемента на инновации), Пекинский протокол от 26.10.2000 с указанным предложением о возрождении работ по РТ-технологии мог бы стать предметом реализации.

С большой вероятностью следует ожидать интерес к РТ-технологии в странах с превалированием атомной и нетопливной энергетики в общем национальном электроэнергобалансе (Франция, Япония, Бельгия и др.).

С экологической точки зрения радиационно-термическая технология вне конкуренции, поскольку ежегодно требования к защите окружающей среды возрастают и соответственно возрастает стоимость средств защиты, а отсюда – и цена продукта, производимого по обычной технологии. Одна из глобальных проблем – борьба с парниковым эффектом, обусловленным возрастающими техногенными выделениями углекислого газа. Как результат – объективные тенденции к приостановке ввода новых тепловых электростанций и топливоёмких производств (см. Протокол Киото, 1997). А, как уже выше отмечено, РТ-технология исключает топливный CO_2 и в принципе позволяет использовать высококонцентрированный технологический CO_2 , не выпуская его в атмосферу, для холодильной и других отраслей промышленности.

Всё это даёт право рассматривать радиационно-термическую технологию цемента и других энергоёмких продуктов в качестве неизбежной альтернативы в XXI веке. Она наиболее адекватна высоким технологиям в экономике и энергетике, которые будут господствовать в наступившем столетии. Разумеется, изложенная технология, разработанная пока лишь в своих основах и требующая для своего возрождения немалых ассигнований, как указывалось выше, может показаться чересчур экзотичной. Однако то, что это вполне осуществимая технология, должна совершить революцию в энергоёмком материальном производстве, подтверждается использованием мощных пучков ускоренных электронов для удаления из отходящих газов тепловых электростанций вредных оксидов и их утилизации.⁵

В ряде стран (Япония, Китай, Польша, Германия) эксплуатируются несколько пилотных установок производительностью 10-20 тыс м^3 газов в час, а также 6 промышленных установок производительностью более 100 тыс. м^3 в час. В Щецине сооружена демонстрационная установка.

Коротко технологию можно описать следующим образом. Дымовые газы от двух котельных агрегатов, мощностью 56 МВт каждый, работающих на угле, сначала очищаются от твёрдых частиц системой электростатических фильтров. Затем половина потока после охлаждения распыленной струёй воды и добавки некоторого количества аммиака NH_3 поступает в два радиационно-химических аппарата, где происходит обработка газосмеси четырьмя электронными пучками двух ускорителей общей

⁵ Абрамсон И.Г. и Шлионский Ю.С. Использование электронных пучков высоких энергий для удаления вредных оксидов из отходящих газов //Цемент и его применение, 2005. - №1

мощностью 1200 кВт. В результате происходящих после облучения химических реакций образуются твёрдые частицы нитратов и сульфатов аммония. Последние улавливаются электростатическими фильтрами и поступают в накопительный бункер. Полученное вещество является экономичным сельскохозяйственным удобрением. Содержание окислов азота в газах после обработки снижается более чем в 3 раза, а оксидов серы – в 10 раз.

Столь ощутимый эффект объясняется именно радиационным вмешательством. При неупругом рассеянии быстрых электронов в бомбардируемом газе образуется большое число вторичных электронов, которые возбуждают и ионизируют атомы, разрывают молекулярные связи, вызывая образование высокоактивных радикалов и интенсифицируя химические реакции связывания последних.

К сожалению, это вторжение ионизирующих излучений для интенсификации и экологизации теплоэнергетики инициировано не у нас, хотя именно в России сохранились (и хорошо на общем фоне утрат сохранились) центры разработки и изготовления мощных ускорителей заряженных частиц.

Кстати, резонно задаться вопросом: если успешно функционирует радиационная газоочистка на тепловых электростанциях ряда стран и если эта эффективная технология ускоренными темпами захватывает всё новые объекты теплоэнергетики (и не только), почему бы не подумать о том, чтобы применить её и на столь мощных генераторах NO_x и SO_2 , как печи цементной промышленности, особенно работающие на угле? Или ждать, пока штрафы за превышение ПДК по NO_x и SO_2 станут достаточно ощутимыми для собственников цементных заводов? Стоит ли? Ведь чем позже начать воплощение метода в новой для него отрасли, тем большим окажется финансовый проигрыш. Сегодня стоимость современного отечественного ускорителя электронов мощностью 500 кВт составляет примерно \$ 2 млн, что сопоставимо с остальными капитальными вложениями.

И, наконец, совсем «земная», но тоже прорывная технология.

Основным агрегатом цементной промышленности в настоящее время является печь сухого способа производства с циклонным теплообменником и декарбонизатором. С теплотехнической точки зрения циклонный теплообменник является аппаратом спутно-противоточного типа, осуществляющим процесс теплопередачи в дисперсных потоках. При этом создание дисперсных потоков и их разделение на поток материала и поток газа происходит на каждой из ступеней за счет аэродинамических сил. Для осуществления этого процесса расходуется около 20 кВт·ч на тонну клинкера, то есть 20% общего расхода электроэнергии на производство цемента.

Существенным недостатком циклонного теплообменника является его высокая стоимость. Учитывая вертикальное расположение теплообменника, рост стоимости конструкций с высотой и тенденцию увеличения числа ступеней с целью сокращения удельного расхода топлива, следует ожидать, что высокая стоимость циклонного теплообменника будет возрастать и в дальнейшем.

Исследования печных агрегатов сухого способа производства с циклонными теплообменниками привели к убеждению о возможности повышения эффективности построения теплотехнических агрегатов путем перехода от аэродинамического принципа создания дисперсных потоков к механическому. Такой переход соответствует основным тенденциям развития промышленности и должен привести к сокращению расхода электроэнергии на обжиг клинкера, уменьшению стоимости агрегатов и сокращению расхода топлива.

Разработанный теплообменник «ИНЕРГИТ» предназначен заменить циклонный теплообменник и декарбонизатор и представляет собой вращающийся барабан, наклоненный под углом 2 – 3% к горизонту. Создание дисперсного потока производится путем придания материалу водопадного режима движения за счет вращения барабана со скоростью близкой к критической. Движение обрабатываемого материала и газа-теплоносителя осуществляется по противоточной схеме.

При разработке на этапе предварительных исследований решены вопросы нормирования пылеуноса, изучения интенсивности теплопередачи, закономерности осевого перемещения материала, особенности сжигания топлива. Для получения ответов на эти вопросы была построена пилотная установка с теплообменником размером $\varnothing 0,3 \times 7$ метров, отапливаемым керосином, в экспериментах на которой были получены следующие результаты:

- интенсивность теплопередачи в теплообменнике на порядок выше, чем в обыкновенной вращающейся печи, а по отношению к циклонному теплообменнику «Инергит» заменяет несколько десятков ступеней циклонов;
- в пилотной установке была достигнута высокая степень декарбонизации сырьевой муки (до 96%) при температуре отходящих газов около 200°C;
- разработана система критериев подобия, позволяющая оценивать размеры установки при переходе от одного типоразмера к другому;
- теплообменник можно использовать для тепловой обработки дисперсных материалов, включая нагрев, охлаждение, сушку, обжиг; высокая интенсивность теплопередачи между газом-теплоносителем и дисперсным материалом может быть использована для прецизионных процессов теплообработки; сюда относятся сушка зерна, горючих и взрывоопасных материалов, обжиг доломитов для получения магнезиального вяжущего и другие процессы, требующие использования низкотемпературных теплоносителей или точного поддержания заданных температур тепловой обработки.

Полученные результаты были оценены положительно и признаны достаточным основанием для перехода к строительству экспериментальной установки по обжигу цементного клинкера. Установка состоит из трех каскадно расположенных барабанов, соединенных между собой переходными головками. Размеры барабанов $\varnothing 1,5 \times 7$; $\varnothing 1,5 \times 10$; $\varnothing 1,5 \times 4$ метра. Функционально эти барабаны являются декарбонизатором, печью обжига и холодильником. Подача газового топлива осуществляется в верхний и средний барабаны. Для сжигания газа используются горелки среднего давления с завихрителем. Воздух для горения проходит через холодильник и поступает в печь. Количество воздуха, поступающего в холодильник, регулируется торцевой заслонкой и контролируется по составу газов, выходящих из печи обжига. Прохождение газов по печи обеспечивается запечным дымососом. Сырьевая мука подается через весовой дозатор непосредственно в печь. Запыленные отходящие газы из декарбонизатора подаются на очистку в циклон – осадитель и после очистки в рукавный фильтр. Уловленная пыль возвращается в декарбонизатор пневмотранспортом. Вращение барабанов осуществляется приводами, оснащенными частотными преобразователями. Частота вращения декарбонизатора и холодильника – до 30 об/мин, печи обжига – до 5 об/мин. Установка оборудована системой взрывных клапанов, блокировок и контрольно-измерительными приборами.

Для работы печи использовалась сырьевая смесь, приготовленная специально для испытаний, которая была размещена в силосах и системой пневмотранспорта подавалась в расходный бункер установки. В ходе испытаний были проверены основные принципы, заложенные при проектировании и получены следующие результаты:

- декарбонизатор обеспечил степень декарбонизации материала на уровне 98% при температуре отходящих газов не более 250°C;
- пылевынос из циклона-осадителя не превышал 5%;
- на выходе из печи обжига был получен клинкер удовлетворительного качества;
- температура клинкера на выходе из холодильника составила менее 50°C;
- удельный расход тепла на обжиг составил 650 ккал/кг.кл.;
- удельный расход электроэнергии на обжиг составил 4,5 киловатт-час на тонну клинкера.

Выводы:

- на основании проведенной работы доказана работоспособность предложенной установки и ее перспективность для промышленности;

- рекомендуется перейти к строительству опытно-промышленной установки производительностью 13 т/ч.