

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ

UDK 666.94:628.336.3

Научни рад

Технички факултет у Бору Универзитета у Београду, В. Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

МОГУЋНОСТ ПРОИЗВОДЊЕ ЖЕЉЕЗОВИТИХ ЦЕМЕНАТА НА БАЗИ ЦРВЕНОГ МУЉА, ОТПАДНОГ ПРОДУКТА У ПРОИЗВОДЊИ ГЛИНИЦЕ

POSSIBILITY OF PRODUCTION OF IRON CEMENTS BASED ON RED MUD, WASTE PRODUCT IN PRODUCTION OF ALUMINA

Јанко Микић[#]

Фабрика глинице „Бирач“ АД Зворник, Босна и Херцеговина

ИЗВОД

Коришћење црвеног муља, огромног баласта у производњи глинице, дугогодишња мора научних радника из области индустријске металургије, једога дана ће свакако постати стварност.

Томе ће, између осталог, помоћи и експанзија цементне индустрије по питању асортимана производа и разноликости сировинске основе.

У овом раду су дате теоретске поставке таквог покушаја, као и рачунски показатељи припреме шарже и добијања клинкера који би посједовао доста цијењених и квалитетних особина за специјалну употребу.

Одређене потешкоће код синтеровања овакве сировинске смјесе и повећаног садржаја алкалија нису непремостиве.

Кључне ријечи: жељезовити цементи, црвени муљ, кречњак, глина, жељезна руда, смјеса, шаржа, филтрација, сушење, гранулисање, синтеровање, мљевање, коефицијент засићења, алуминатни модул, силикатни модул

ABSTRACT

Consumption of red mul, of huge ballast in alumina production is nightmare for scientists who are working in the area of industrial metallurgi, one day will become reality.

Among other things of cement industry is going to help regarding assortment of products and diversity of raw material base.

In this document, theoretical bases of the mentioned attempt are presented, as well as calculated indicators of charge preparation and obtaining klinker which would has and lot of good quality characters for special use.

Certain difficulties during sintering this raw material compound and higher content of alkali components are not insuperable.

Key words: Iron cements, red mud, limestone, clay, iron ore, mixture, dosing, filtration, drying, granulation, sintering, milling, coefficient of saturation, aluminium module, silica module

[#] *Особа за контакт: Aleksandar.Keser@birac.ba*

УВОДНИ ДИО

Производња глинице по Бајеровом поступку се заснива на селективној растворивости Al_2O_3 – компоненте бокситне руде у алкалним растворима, а као нерастворни дио остаје црвени муљ који се као баласт у производњи глинице одлаже на муљне депоније, гдје представља перманентну еколошку опасност за земљу, воду и ваздух. Иако представља потенцијалну минералну сировину за даљу прераду, јер посједује доста корисних састојака, од којих су најинтересантнији Fe_2O_3 (40–50%), затим Al_2O_3 (12–18%), SiO_2

(10–16%), TiO_2 (6–8%) итд., црвени муљ није нашао ширу индустријску или грађевинску употребу, првенствено због штетног утицаја алкалне компоненте (5–10% Na_2O), те отежане манипулације због његове лијепљивости у транспорту.

Стога се сматра значајним сваки покушај разраде могућности његове шире употребе, у ком смислу је конципиран и овај рад, као један у низу покушаја у том правцу, са којег не треба одустајати.

ТЕОРЕТСКИ ДИО

Према напријед наведеном хемијском саставу црвеног муља постоји могућност његове употребе као сировинске основе за производњу цемента који би се због повећаног садржаја жељезне компоненте могао сврстати у категорију жељезовитих цемената.

Жељезовити цементи, за разлику од портланд цемената који се базирају на кречњачко-силикатном саставу, или алуминатних цемената који су засновани на кречњачко-алуминатном саставу, конципирани су на кречњачко-феритном, кречњачко-алумоферитном, па чак и кречњачко-алумоферитно-силикатном саставу.

Код портландцементног клинкера, поред две кречњачко силикатне форме носиоца везивих особина алита и белита, садржане су и две мање значајне минералне форме, а то су трикалцијум-алуминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) (4–12% у клинкеру) и тетракалцијум-алумоферит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF), под називом браунмилерит (10–20% у клинкеру) – обје као носиоци топитељних особина сировинске смјесе.

Код жељезовитих цемената, као и код алуминатних, није присутна минерална форма трикалцијум-алумината (C_3A).

Цементи изложени сулфатној корозији треба да имају што мање минерала C_3A због накнадног стварања минерала ентрингита.

Опште је познато да се смањењем садржаја C_3A повећава стабилност цемента на дјеловање сулфатних раствора и да постоји општа зависност између садржаја C_3A и отпорности на сулфате, тако да је једна од метода повећања отпорности портланд цемента на сулфате замјена трикалцијум-алумината – тетракалцијум-алумоферитом.

Отпорност на сулфате цемената на бази C_4AF се објашњава тиме што се код хидратације алумоферита ствара знатна количина гела жељезног оксида $\text{FeO}(\text{OH})$ који се талози на површини честица цемента и бетона и спријечава њихову корозију у присуству раствора Cl^- и SO_4^{2-} , слично као код алуминатних цемената гдје заштитну улогу врше гели $\text{Al}(\text{OH})_3$. Алумоферити имају промјенљив састав и молекуларна формула C_4AF изражава само најраспрострањенији однос у алумоферитима.

Због тога се за карактерисање клинкера уводи алуминатни модул $p = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ који дефинише састав алуминатне фазе у клинкеру.

Алуминатни модул врло јасно разграничава портланд цемент од других врста цемената и креће се у распону од 0,9–3; код бијелих цемената је доста већи – изнад 10, а код алуминатних цемената посједује још веће вриједности.

Код жељезовитих (алуоферитних) цемената величина алуминатног модула је

нижа, па ако је моларни однос у алуофериту $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ једнак 1 ($p = 0,64$) сматра се да се у клинкеру ствара само C_4AF .

Ако је $p > 0,64$, у клинкеру су осим C_4AF присутни и алуминати.

Ако је $p < 0,64$, у клинкеру се стварају алуоферити промјенљивог састава, од C_4AF (преко C_6AF_2) до C_2F , а састав алуоферита се може изразити формулом $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$. Зависност састава калцијум-алуоферита од вриједности модула p дат је у табели 1.

Табела 1. Зависност састава калцијум-алуоферита од вриједности модула p

Клинкер	p	Калцијум-алуоферит
Високоалуминатни	$> 1,92$	$\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$
Алуминатни	$1,92-1,28$	$\text{C}_8\text{A}_3\text{F} - \text{C}_6\text{A}_2\text{F}$
Нормални	$1,28-0,64$	$\text{C}_6\text{A}_2\text{F} - \text{C}_4\text{AF}$
Целитни	$0,64-0,32$	$\text{C}_4\text{AF} - \text{C}_6\text{AF}_2$
Феритни	$< 0,32$	$\text{C}_6\text{AF}_2 - \text{C}_2\text{F}$

У свим случајевима је однос оксида $\text{CaO} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 2$

У систему $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ у зависности од односа компонената и услова синтезе стварају се C_2F , CF или CF_2 , од којих највећу вриједност у технологији цемента имају C_2F и CF . У такве цементе спадају тзв. рудни цементни код којих се глина дјелимично или у потпуности замјењује жељезном рудом, те практично не садрже алуминате калцијума. Такви цеманти су стабилнији на дјеловање сулфатне средине и карактеришу се повећаном отпорношћу на киселине, али се одликују успореним очвршћавањем.

У систему $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ калцијум-ферити стварају чврсте растворе са калцијум-алуминатима – алуоферите, чија је заједничка формула $\text{Ca}_2(\text{Al}_p\text{Fe}_{1-p})_2\text{O}_5$ гдје је $p = 0 \div 0,7$. Максимални састав у високожељезовитој области система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ је C_2F , а у високоалуминатној – $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, или по другим подацима – $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$. Цемент ферари је сродан рудним цементима и у њему су садржани

Al_2O_3 и Fe_2O_3 у моларном односу 1 ($p = 0,64$), тј. првенствено је присутан C_4AF , а SiO_2 је везан у C_2S . Тај цемент се карактерише ниском топлотом хидратације, лаганим везивањем и смањеним деформацијама скупљања.

Такви белитно-алуоферитни цементни који садрже белит и алуоферите у поређењу са портланд цементом се карактеришу дужим временом везивања и споријим очвршћавањем, те нижом топлотом хидратације ($524 \text{ J/g} : 1315 \text{ J/g}$ код портланд цемента).

За 180 дана очвршћавања величине чврстоће белитно-алуоферитног и портланд цемента се изједначују.

Одсуство минералне фазе – алита је узроковано ниском температуром синтеровања оваквих врста цемената, која омогућава стварање само белитне компоненте. Жарење високо жељезовитих клинкера протиче на сниженим температурама ($1150 - 1280^\circ\text{C}$), због високе минерализационе способности жељезног оксида.

Међутим, процес синтеровања се карактерише малом стабилношћу, због лаке топивости шарже, што отежава управљање ротационим пећима и добијање квалитетног клинкера са стабилним фазним саставом и особинама.

Пошто црвени муљ у свом саставу има повећану количину алкалне компоненте, то постоји опасност пробијања норматива за алкалије у саставу цемената, који износи од 0,3–1,0%, а у појединим случајевима достиже и до 1,5%, што све зависи од њиховог садржаја у полазним сировинским материјалима, као и од услова сублимације у процесу жарења.

РАЧУНСКИ ДИО

Прорачун састава шарже за синтеровање и очекиваног хемијског и минералшког састава клинкера

Ради сагледавања процеса синтеровања и карактеристика жељезовитих цемената са ширим дијапазоном алуминатног модула од 1,00 до 0,25 направљен је прорачун за четири комбинације сировинских материјала.

Састав сировинских компоненти је дат у табели бр. 2.

Алкалије испољавају негативан утицај приликом синтеровања клинкера обарајући количину C_3S компоненте, што у овом случају не прави проблем, те приликом очвршћавања бетона може доћи до такозване алкално-силикатне реакције, што у крајњем случају доводи до физичке деградације бетона.

Опасност од алкално-силикатне реакције се може предупредити додатком пуцолана у цемент, пошто пуцолан апсорбује алкалије везујући се с њима хемијски, пре него што дође до реакције са силикатима агрегата.

За прорачун садржаја сировинских компоненти у шаржи коришћена је најраспрострањенија методологија прорачуна по задатим модулским карактеристикама – коефицијенту засићења (KZ), силикатном (n) и алуминатном (p) модулу. Алуминатни модул је задат, а KZ = 0,90.

Табела 2. Приказ састава шаржи према њиховом алуминатном модулу

Редни број шарже	Алум. модул – p	Сировински састав шарже
1	0,25	Црвени муљ, жељезна руда, кречњак
2	0,45–0,50	Црвени муљ, кречњак
3	0,64	Црвени муљ, глина, кречњак
4	1,00	Црвени муљ, глина, кречњак

Табела 3. Хемијски састав полазних сировинских материјала (%)

Сир. материјал	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	G@	p
Црвени муљ	5,89	13,29	17,75	40,05	5,17	-	-	7,40	10,45	0,44
Жељезна руда	-	8,43	-	75,42	-	3,25	-	-	12,90	-
Глина	0,59	65,15	14,70	7,93	1,00	-	4,28	0,75	5,24	1,85
Кречњак	52,89	1,43	1,60	0,40	-	-	0,50	-	43,18	4,00

Коефицијент засићења код $p < 0,64$ се рачуна по формули :

$$KZ = \frac{(CaO_{uk} - CaO_{sl}) - (1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{1,87(SiO_{2uk} - SiO_{2sl})}$$

Формула за $p > 0,64$ је слиједећа :

$$KZ = \frac{(CaO_{uk} - CaO_{sl}) - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{2,8(SiO_{2uk} - SiO_{2sl})}$$

Након прорачуна добијемо процентуални садржај сировинских компоненти по шаржама.

Прорачунати хемијски састав добијених клинкера је дат у табели 4.

По хемијском саставу клинкера може се израчунати његов потенцијални минералoшки састав, са узимањем у обзир садржаја MgO

(претпоставља се да тај оксид остаје у слободном стању) и SO₃, користећи слиједеће формуле:

$$\begin{aligned} C_3S &= 4,07 CaO - 7,63 SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,42 Fe_2O_3 \\ C_2S &= 8,60 SiO_2 + 5,07 Al_2O_3 + 1,07 Fe_2O_3 - 3,07 CaO \\ C_3A &= 2,65 Al_2O_3 - 1,70 Fe_2O_3 \text{ (када је } p > 0,64) \\ C_4AF &= 3,04 F \text{ (када је } p \geq 0,64) \\ C_2(A,F) &= 1,10 A + 0,70 F \text{ (када је } p \leq 0,64) \\ CaSO_4 &= 1,70 SO_3 \end{aligned}$$

Табела 3. Садржај сировинских компоненти у шаржама (%)

Шаржа	Црвени муљ	Железна руда	Глина	Кречњак
1	26,86	15,79	-	57,37
2	43,10	-	-	56,90
3	24,81	-	11,42	63,77
4	8,71	-	15,20	76,09

Табела 4. Хемијски састав клинкера

Клинкер	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
1	45,33	8,12	8,08	32,52	1,97	0,72	0,41	2,83
2	45,95	9,24	12,08	24,68	3,14	-	0,41	4,50
3	50,89	16,82	10,25	16,04	2,01	-	1,17	2,76
4	62,42	18,58	7,64	7,64	0,92	-	1,57	1,15

Табела 5. Прорачунати минералoшки састави клинкера

Клинкер	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ AF – C ₆ AF ₂	C ₆ AF ₂	C ₂ F
1	-	21,48	-	-	-	60,05	12,12
2	-	23,53	-	-	67,48	-	-
3	-	43,47	-	48,74	-	-	-
4	50,69	15,04	7,29	23,23	-	-	-

Као што се види из табеле 5, клинкер бр. 4 се може условно сврстати у категорију портландцементних клинкера са повећаним садржајем жељеза.

За даљи рад од све четири варијанте бирамо најповољнију, а то су шаржа и

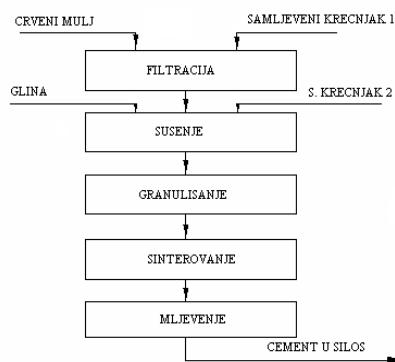
клинкер бр. 3 по којој се троши задовољавајућа количина црвеног муља, а алкалије се могу неутралисати пуцоланским додацима. То је позната свјетска марка ферари цемента са позитивним особинама које смо раније навели.

ТЕХНОЛОШКИ ДИО

Опис технолошког поступка

У суспензију угушћеног опраног црвеног муља, (Т : Џ = 2,0 – 2,5) на излазу из задњег испирача додаје се дио претходно самљевене

кречњачке компоненте (по потреби и креча или неког од других пластификатора) ради побољшања филтрабилности муља.



Слика 1. Идејна шема технолошког процеса

ЗАКЉУЧАК

По питању реализације једне овакве производње Фабрика „Бирач“ посједује довољну количину резервне опреме као што су мјешалице, пумпе, филтери, сушаре, гранулатори, ротационе пећи, силоси, све осим млина за клинкер. Што се тиче остале инфраструктуре, све може да се уклопи унутар фабрике глинице, а посједују се задовољавајући лабораторијски и стручни капацитети.

Држава треба да иницира покретање оваквих производњи гдје долази до кори-

муљ се филтрира на доброш вакуум филтеру са прањем топлом водом.

У филтрациони колач се додаје преостали дио кречњака и пропорционални дио глине и све то добро мијешањем хомогенизује.

Шаржна суспензија се даје на сушење на вриједност влаге потребне за гранулисање (5–8%). Након гранулисања шаржа се даје у ротациону пећ на синтеровање, а затим након хлађења на мљење у млин са куглама.

Самљевени цемент се лагерује у силосима и отпрема на тржиште цистернама или у врећама.

шћења и рециклирања отпадних сировина, давањем повољних кредита и других олакшица.

Пошто се овдје ради о цементу са специфичним особинама, тржиште не би било толико велико да прихвати масивну продукцију, него би то била једна од помоћних производњи (неке већ постоје у фабрици) које би побољшавале и стабилизовале укупно пословање фабрике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Т. В., Сичев М. М., Осокин А. П., Корњејев В. И., Судакас Л. Г., „Специјални цементи“, Санкт Петербург, Стројиздат СПб, 1997.
2. Ројак С. М., Ројак Г. С., „Специјални цементи“, Москва, Стројиздат, 1983.
3. Бут Ј. М., Сичев М. М., Тимашов В. В., „Хемијска технологија везивих материјала“, Виша школа, Москва, 1980.
4. Артамонова М. В., Рабухин А. И., Савелјев В. Г., „Практикум опште технологије силиката“, Стројиздат, Москва, 1996.
5. Торопов Н. А., Барзаковски В. П., Лапин В.В., Курцева, „Дијаграм стања силикатних система“, Москва, Лењинград Наука, 1965.
6. Лајнер А. И., Јеремин Н. И., Лајнер Ј. А., Певзнер И. З., „Производња глинице“, Москва, Металургија, 1978.
7. Мурављов М., „Грађевински материјали“, Београд, Грађевинска књига, 2005.