

DOI: 10.12737/22103

*Шахова Л.Д., д-р техн. наук, проф.,  
Черноситова Е.С., канд. техн. наук, доц.  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова  
Березина Н.М., канд. хим. наук, руководитель химической группы,  
Данилин А.А., ведущий инженер-технолог,  
ООО «Полипласт Новомосковск»*

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ РАЗЖИЖИТЕЛИ СЫРЬЕВЫХ ШЛАМОВ ЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

ES-Helen@yandex.ru

*Приводятся результаты исследований по подбору композиционного состава разжижителей сырьевого шлама цементного производства. Исследования проведены с использованием математического планирования эксперимента на сырьевых шламах трех цементных предприятий. Установлено, что на подвижность сырьевого шлама оказывает влияние физико-химические особенности сырьевых компонентов и композиционный состав разжижителя. Полученные закономерности течения сырьевых шламов позволяют подобрать наиболее эффективную композицию основных компонентов разжижителя для шлама конкретного предприятия.*

**Ключевые слова:** сырьевой шлам, реологические свойства, реологические константы, разжижители шлама, композиционный состав разжижителя.

В настоящее время более 50 % портландцементного клинкера выпускается по старой технологии мокрого способа, которая предусматривает приготовление сырьевого шлама с влажностью 28–45 %.

Сырьевой шлам представляет собой дисперсную систему, состоящую из элементарных частиц глины, карбонатного компонента, корректирующих железосодержащих добавок и взаимодействующей с ними среды – воды. Значительное количество минеральных частиц имеет размер 3–10 мкм, 2–3 % менее 3 мкм, и всего 4–6 % частиц размером более 200 мкм [1]. Как любая грубодисперсная система, сырьевой шлам подвержен расслоению и потере подвижности (текучести).

Реологические характеристики сырьевого шлама в цементной промышленности определяют в первую очередь работу всех транспортирующих и перемешивающих средств, а также поведение шлама во вращающейся печи в зоне подогрева и сушки [2]. Практически на всех цементных заводах мокрого способа растекаемость нормируется в очень узких пределах от 49 до 50 мм по техническому вискозиметру - текучестемеру МХТИ ТН-2. Но при заданном значении растекаемости влажность сырьевого шлама даже на отдельном предприятии может колебаться довольно в широких пределах ( $\Delta W=2-3\%$ ) и определяется многими параметрами, в первую очередь, минералогическим составом основных сырьевых компонентов, их соотношением, микроструктурой складывающихся порою частиц, воднофизическими свойствами сырья [4–6].

Известно, что на испарение 1 кг воды из сырьевого шлама во вращающейся печи в зоне цепных завес расходуется от 2380 до 2256 кДж [3]. Таким образом, снижение влажности шлама на 3 % в зависимости от исходной влажности приводит к снижению энергетических затрат в тепловом балансе на обжиг в расчете на 1 тн клинкера от 220 (при  $W_{исх}=31\%$ ) до 350 Мдж (при  $W_{исх}=45\%$ ).

Для снижения влажности шлама при сохранении нормируемой растекаемости цементные предприятия применяют различные разжижители [7], например разжижитель шлама линейки «Литопласт М» производства ООО «Полипласт Новомосковск». Основным показателем эффективности применения разжижителя является его расход в пересчете на 1 тонну клинкера при снижении влажности не менее 3 %. На предприятии нормированные показатели растекаемости 48–50 мм удерживаются за счет изменения расхода разжижителя. Как показала длительная практика применения разжижителя на ряде цементных заводов, расход добавки меняется довольно в широких пределах от 1,4 до 4,5 кг в пересчете на 1 тонну клинкера.

Целью данного исследования является подбор эффективного композиционного состава разжижителя, позволяющего повысить подвижность сырьевого шлама и сохранить ее в течение 3 суток для двух цементных предприятий.

В состав композиционной добавки входит до 5 компонентов, каждый из которых оказывает влияние на подвижность того или иного компонента сырьевого шлама. Синергетическое сочетание правильно выбранных компонентов (ПАВ и электролитов) позволяют повысить подвиж-

ность шлама на 5–10 мм, что предполагает снижение влажности для сохранения заданной текучести на 3–4 %.

В качестве исследуемых шламов использовали сырьевые шламы двух цементных пред-

приятий. Химический состав отдельных сырьевых шламов и их модульные характеристики представлены в табл. 1. Состав сырьевой шихты представлен в табл. 2.

Таблица 1

## Химический состав сырьевых шламов

| Индекс шлама | Химический состав сырьевого шлама, мас. % |                  |                                |                                |       |        | КН и модули |     |      |
|--------------|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|-------------|-----|------|
|              | ППП                                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | прочие | КН          | n   | p    |
| <b>КЦ</b>    | 34,6                                      | 13,64            | 3,12                           | 3,70                           | 42,71 | 2,23   | 0,95        | 2,0 | 0,84 |
| <b>МЦ</b>    | 34,33                                     | 13,76            | 3,60                           | 3,28                           | 42,93 | 2,1    | 0,93        | 2,0 | 1,4  |

Таблица 2

## Состав сырьевой шихты по сухому веществу

| Компоненты       | Индекс шлама |       |
|------------------|--------------|-------|
|                  | КЦ           | МЦ    |
| Карбонатный      | 80,62        | 76,12 |
| Глинистый        | 15,78        | 22,72 |
| Железосодержащий |              |       |
| Компонент 1      | 1,8          | 1,16  |
| Компонент 2      | 1,8          |       |

Как видно, составы шламов отличаются по содержанию глинистого компонента, кроме этого в шлам КЦ вводится комплексная железосодержащая добавка, при этом глинистые и карбонатные компоненты отличаются представленными породами.

В состав композиционного разжижителя входят сложные смеси ПАВ на основе полиметиленафталинсульфонатов (компонент 1 (комплексный) и компонент 2). Это гибридные полимеры, формально обладающие основными признаками полиэфиркарбоксилатов с длинной основной цепью, состоящей из нескольких типов элементарных звеньев: сульфогрупп и боковых цепей полиалкиленоксидного типа. Механизм разжижающего действия ПАВ основан на адсорбции полимеров на поверхности частиц сырьевых компонентов с вытеснением молекул воды в свободное пространство, что позволяет снижать влажность сырьевых шламов при постоянном значении растекаемости. Кроме этого, для сжатия двойногоэлектрического слоя вокруг

минеральных частиц, в состав разжижителя вводится ионная добавка, позволяющая стабилизировать подвижность шлама во времени (компонент 3).

Все сырьевые компоненты шлама согласно расчету сырьевой шихты загружались в лабораторную шаровую мельницу, в которую добавлялось расчетное количество воды для получения шлама заданной влажности. Сырьевые компоненты загружались с учетом природной влажности, чтобы не нарушить исходную структуру минералов сырья. Помол осуществляли в течение 30 минут до остатка на сите №008 2-4 мас. %.

Для определения подвижности сырьевого шлама в присутствии разжижителя от общей массы шлама отбиралась пробы по 100 г, в которые вводили требуемое количество добавки.

Количество вводимой добавки рассчитывали на сухой шлам (с учетом влажности) по формуле:

$$V = (M \cdot (100 - w) \cdot D \cdot 10^6) / (C \cdot \rho \cdot 100), \text{ мл} \quad (1)$$

где М – масса шлама в кг; Д – дозировка разжижителя, %; С – концентрация раствора разжижителя, %; ρ – плотность разжижителя, кг/м<sup>3</sup>; w – влажность шлама, %.

Шлам с добавкой разжижителя тщательно перемешивали в стакане в течение 2 мин. Текучесть шлама определялась замером диаметра расплыва материала на приборе МХТИТН-2 с точностью до 1 мм в четырех взаимно перпендикулярных направлениях.

С целью определения влияния разжижителя на растекаемость, исходные шламы (без доба-

вочные) доводились до влажности, при которой текучесть составляла 48...49 мм. Влажность шламов, в которые затем вводились разжижители, доводилась до влажности, при которой растекаемость составляла 40,5... 41 мм.

Пробы шлама с добавлением разжижителя плотно закрывали, чтобы они не теряли влажность, и после 3 суток хранения при температуре (20±2) °С проверяли на «сохраняемость» по текучести.

Подбор состава композиционного разжижителя велся с применением полного факторного

эксперимента (ПФЭ) для трех независимых факторов, который включает в себя 2k опытов [8, 9]. В общем случае ПФЭ позволяет найти 2k коэффициентов регрессии при 2k базисных функциях.

Для снижения числа опытов, необходимых для установления зависимости между исследуемыми переменными величинами число факторов было снижено до трех: фактор 1 (X) – двухкомпонентная смесь ПАВ полиметиленафталин-

сульфонатов с разными молекулярными масса-ми; фактор 2 (Y) – смесь модифицированных лигнополимеров; фактор 3 (параметр Z) – ионная добавка. В качестве выходных параметров (откликами системы) служили значения подвижности (текучести) сырьевого шлама и «сохраняемость» подвижности через 3-е суток. По результатам подвижности и «сохраняемости» были получены уравнения зависимости (табл. 3)

Таблица 2

Уравнения зависимости

| Индекс шлама | Параметр        | Уравнение поверхности отклика    |
|--------------|-----------------|----------------------------------|
| КЦ           | текучесть       | $y_{кц} = 59,9x + 54,0y + 55,7z$ |
| МЦ           |                 | $y_{кц} = 53,7x + 51,6y + 57,1z$ |
| КЦ           | «сохраняемость» | $y_{кц} = 53,9x + 48,8y + 62,1z$ |
| МЦ           |                 | $y_{кц} = 49,1x + 47,9y + 51,3z$ |

Полученные результаты по подвижности шлама в зависимости от композиционного состава разжижителя представлены графически (рис. 1-2).

Зависимости текучести и сохраняемости цементных шламов от соотношения разжижителей в программе Statistica представлены в виде категоризированных тернарных графиков [10]. Для их построения используется треугольная система координат. Все точки располагаются внутри равностороннего треугольника, в вершинах которого одна из переменных принимает максимальное значение (1,0), а остальные равны нулю. На тернарной поверхности значения четвертой переменной (функции отклика) изобра-

жены в зависимости от соотношения трех других. Любая трехкомпонентная смесь может быть обозначена точкой в треугольной системе координат, заданной тремя переменными. Три компоненты представлены осями, которые проходят из вершины треугольника до середины противоположного основания (медианами треугольника), и положение каждой точки определяется значениями, отложенными по соответствующим осям.

На основе экспериментальных данных в программе Statistica были получены аналитические зависимости и прогнозируемые значения исследуемых показателей в зависимости от соотношения компонентов разжижителей 1, 2 и 3.

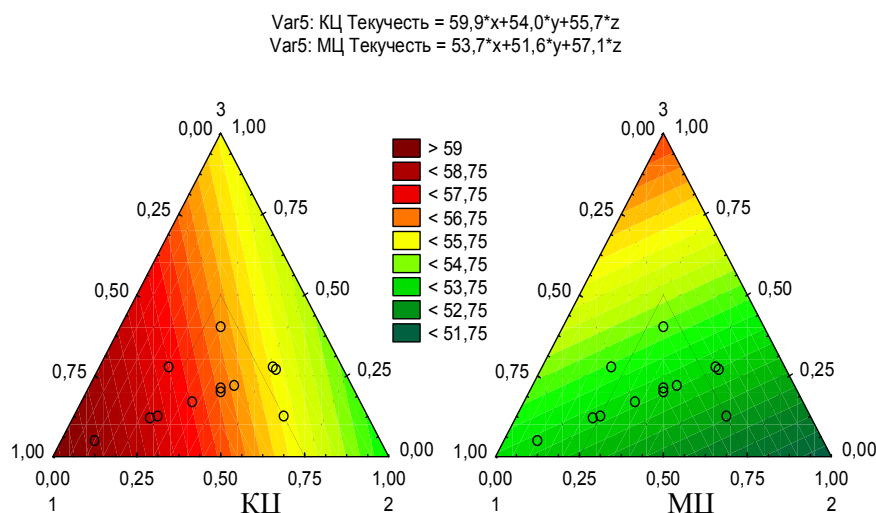


Рис. 1. Текучесть шлама

Как видно из представленных графиков (рис.1) на значения подвижности шлама оказывает состав исходной смеси: при одних и тех же соотношениях добавок подвижность шламов МЦ ниже, чем у шламов КЦ.

Для шлама КЦ более высокие значения текучести получаются при увеличении относительного содержания компонента 1; для шлама

МЦ вероятный более значимый эффект должен наблюдаться при увеличении содержания компонента 3. Значительное падение текучести для обоих шламов наблюдается при вводе компонента 2 (на 5 мм) в составе композиционного разжижителя. Степень влияния каждого из компонентов отражается рассчитанными в программе коэффициентами аналитической зависи-

мости текучести шламов от соотношения компонентов 1 (x), 2(y) и 3 (z).

Из полученных графиков можно определить оптимальные соотношения разжижителей для получения требуемой подвижности.

На рис.2 представлены графические зависимости по сохраняемости текучести шлама во времени.

Из графика сохраняемости и полученной аналитической зависимости видно, что более сильное влияние на этот показатель оказывает компонент 3.

$$\text{Var5: КЦ Сохраняемость} = 53,5 \cdot x + 48,8 \cdot y + 62,1 \cdot z$$

$$\text{Var5: МЦ Сохраняемость} = 49,1 \cdot x + 47,9 \cdot y + 51,3 \cdot z$$

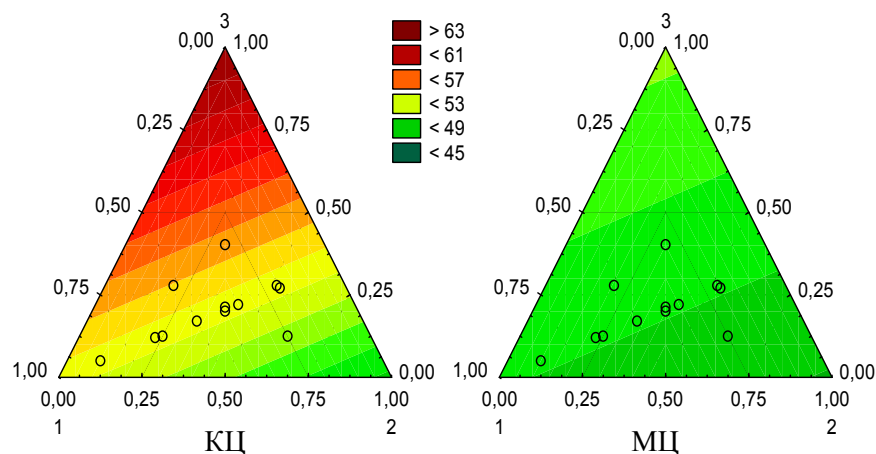


Рис. 2. «Сохраняемость» текучести

Для шлама МЦ, для которого, как и в случае с показателем текучести, характерны более низкие значения сохраняемости в сравнении с КЦ. Во обоих случаях наблюдается примерно одинаковое влияние компонентов добавки.

Опираясь на результаты эксперимента без учета прогнозируемых значений исследуемых показателей можно констатировать, что наибольший эффект на текучесть и сохраняемость подвижности обоих шламов - КЦ и МЦ - оказывает содержание добавки 1: чем больше ее в составе комплексного разжижителя, тем выше текучесть и лучше сохраняемость.

Компонент 1, судя по рассчитанным в программе прогнозам, и на практике оказывает очень сильное влияние на текучесть сырьевого шлама в первый момент, чем 3. Но с течением времени его действие ослабевает, и через 3-е суток подвижность шлама определяется присутствием компонента 3.

Агрегативная устойчивость и подвижность водных дисперсий минеральных частиц определяется молекулярными и электростатическими силами, структурным фактором, действие которого проявляется при сближении гидрофильных минеральных частиц, а также дополнительным фактором – покрытием частиц слоем ПАВ. При стабилизации молекулами ПАВ поверхность частиц приобретает свойства стабилизатора. Стабилизация зависит от силы закрепления молекул стабилизатора на поверхности частиц

дисперсной фазы и от степени ее заполнения. Увеличение того или иного параметра повышает устойчивость системы. Особенно сильным стабилизирующим действием обладают молекулы ПАВ, способные образовывать на поверхности минеральных частиц двухмерную пленку, обладающую повышенными структурно-механическими свойствами. Концентрируясь в поверхностном слое частицы, при высокой концентрации ПАВ могут образовывать даже гелевидную пленку, снизить одновременно поверхностное натяжение, предохраняя тем самым частицы от слипания через поверхностные слои.

Отдельные исследования показали, что полимеры нафталинсульфоната с разной молекулярной массой лучше адсорбируются на поверхности карбонатных частиц шламов и создают стерический эффект отталкивания. В составе шлама КЦ больше входит карбонатного компонента (80,62%), чем в шламе МЦ (76,12%), что позволяет получать более подвижные шламы при равной дозировке разжижителя и повышенном содержании в композиции разжижителя ПАВ. Адсорбционный слой ПАВ способствует сохранению карбонатных частиц на большем расстоянии друг от друга, снижая силы трения между ними, что позволяет снизить влажность шлама при сохранении его подвижности.

Глины представляют собой полиминеральную и полидисперсную породу. Именно высокодисперсные частицы глинистых минералов

придают сырьевым шламам цементного производства специфические свойства, в том числе тиксотропное структурообразование. Причем, чем больше в составе сырьевого шлама глины, тем ниже их текучесть и тем быстрее она снижается. Такой же эффект наблюдается, если в составе глины больше присутствует монтмориллонита, чем каолинита. Это объясняется повышенной обменной емкостью и удельной поверхностью монтмориллонитовых глин, чем каолинитовых. Монтмориллониты (как и все смектиты) имеют разбухающую решетку, что повышает его коллоидную активность, приводит к многократному увеличению удельной поверхности. В монтмориллоните преобладают замещения  $Al^{3+}$  на  $Ca^{2+}$  из карбонатных пород. Если один атом  $Al^{3+}$  замещается  $Ca^{2+}$ , возникает дефицит заряда, появляется отрицательный потенциал на поверхности частицы, который компенсируется адсорбцией катиона. Исключительно важная роль для устойчивости и подвижности тонкодисперсных систем из глинистых минералов принадлежит образованию, изменению и взаимодействию ДЭС, проявлению сил взаимодействия между коллоидными частицами [6]. Присутствие высоких концентраций в составе разжижителя электролита позволяет сжать диффузный слой глинистых мицелл вплоть до объема адсорбционного слоя и снизить  $\zeta$ -потенциал и даже привести к перезарядке его величины с противоположным знаком. Именно в присутствии электролита (компонент 3) текучесть шлама МЦ повышается значительно эффективнее, чем шлама КЦ. Кроме того, именно присутствие электролитов позволяет повысить агрегативную устойчивость и текучесть сырьевым шламам, что подтверждается графически (рис. 2). В области компонента 3 на графиках сохранения наблюдаются зоны с повышенным значением подвижности шламов.

Полученные результаты еще раз свидетельствуют о необходимости подбора состава разжижителя с учетом особенностей сырьевой базы предприятия и технологических переделов сырьевого отделения. Использование математиче-

ского планирования эксперимента уменьшает трудозатраты при подборе композиционного состава разжижителя для конкретного производства.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бут Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В., Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школы 1980. 472 с.
2. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. 463 с.
3. Классен В.К. Технология и оптимизация производства цемента. Белгород.: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2012. 307 с.
4. Шахова Л.Д., Маркова С.В., Шадская Ю.С., Воронич С.С. Воднофизические свойства меловых суспензий в зависимости от микроструктурных особенностей породы и присутствия разжижителей // Цемент и его применение. 2013. №6. С. 90–95.
5. Пен Р.З., Чендылова Л.В., Шапиро И.Л. Реологические свойства меловальных суспензий. Эффекты взаимодействия в многокомпонентных системах // Химия растительного сырья. 2005. №2. С. 11–14.
6. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.
7. Ломаченко Д.В., Шаповалов Н.А., Яшуркаева Л.И. Модифицирование свойств цементных шламов с использованием различных добавок // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 3. С. 137–139
8. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий /Ю.П. Адлер,. М.: Наука, 1976.
9. Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии. Киев.: Наук. Думка, 1980. 207 с.
10. Боровиков В.П. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере. СПб.: Питер. 2003. 688 с.

**Shahova L.D., Chernositova E.S., Berezina N.M., Danilin A.A.**

### COMPOSITE THINNERS RAW SLUDGE IN CEMENT PRODUCTION

*The results of research on the selection of the composition of the raw slurry thinners in cement manufacture. Research carried out using mathematical planning of the experiment on raw sludge from two cement plants. It is established that the mobility of the raw material slurry is influenced by the physico-chemical characteristics of raw materials and the composition of the diluent. The obtained regularities of the flow of raw sludge to find the most effective composition of the main components of the diluent for slurry of a particular company.*

**Key words:** raw sludge, rheological properties, rheological constants, thinners sludge, composition of the diluent.

**Шахова Любовь Дмитриевна**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова  
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.  
E-mail: Luba.shakhova2015@yandex.ru

**Черноситова Елена Сергеевна**, кандидат технических наук, доцент кафедра СиУК  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова  
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.  
E-mail: ES-Helen@yandex.ru

**Березина Наталья Михайловна**, кандидат химических наук, руководитель химической группы научно-технического центра небетонного направления.  
ООО «Полипласт Новомосковск»  
Адрес: Россия, 301661, Новомосковск, Тульская обл, Комсомольское шоссе, 72.  
E-mail: Berezina\_nm@polyplast-nm.ru

**Данилин Александр Александрович**, ведущий инженер-технолог научно-технического центра небетонного направления.  
ООО «Полипласт Новомосковск»  
Адрес: Россия, 301661, Новомосковск, Тульская обл, Комсомольское шоссе, 72.  
E-mail: Danilin\_aa@polyplast-nm.ru