

Беседин П. В., д-р техн. наук, проф.,
Панова О. А., вед. инженер

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

АНАЛИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА ПРИРОДНОГО МЕЛА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ

pvbesedin@yandex.ru

Исследовано влияние пластифицирующих реагентов (углекислотного реагента и лигносульфоната кальция технического) на процесс диссоциации природного мела. Выведены удельные затраты тепла на термодинамические процессы, протекающие при нагреве меловой смеси до 1450 °С. Установлено, что увеличение концентрации вводимых реагентов снижает температуру процесса декарбонизации природного мела Белгородского месторождения.

Приведенный анализ показывает возможность дополнительно снизить энергозатраты на обжиг клинкера за счет ввода низкопотенциального топлива, содержащегося в пластифицирующих реагентах.

Ключевые слова: пластификаторы, кальцит, дифференциально-термический анализ, клинкер, энергосбережение.

Введение. Учитывая высокое энергопотребление при производстве цемента, снижение энергозатрат при получении клинкера является актуальной задачей. В [1] изложены методы энергосбережения на основе снижения влажности шламов за счет введения пластифицирующих реагентов; в [2] приведены исследования влияния пластифицирующих реагентов на структурно-минералогические свойства сырьевых компонент, составляющих основу минералогического состава сырьевой смеси; в [3, 4] приведены исследования, в которых показано использование в качестве сырьевого компонента цементной сырьевой смеси техногенных материалов, а именно применение различных шлаков с целью обеспечения экономии топлива и электроэнергии. Настоящая работа является продолжением ранее проводимых исследований направленных на разработку методов энергосбережения.

Применение вторичных энергетических ресурсов [5], к которым относятся тепловые эффекты экзотермических реакций, является важным фактором снижения энергоемкости производства и экономии топлива в технологии получения клинкера.

В [1, 2] показано, что снижение влажности шлама на 1 %, при обжиге клинкера в печах мокрого способа производства, дает возможность снизить расход топлива до 5 %. Анализ работ в области энергосбережения показывает, что внедрение общедоступных мероприятий по энергосбережению в цементном производстве позволяет снизить энергозатраты на производство цемента только на стадии получения клинкера, по меньшей мере, на 7-10 %.

Интерес к исследованию обусловлен важным прикладным значением основного

процесса, происходящего при производстве клинкера, сырьевая смесь которого преимущественно состоит на $\frac{3}{4}$ из карбонатных пород.

Цель работы. Исследование влияния пластифицирующих реагентов (углекислотного реагента (УЩР), лигносульфоната кальция технического (ЛСТ)), на процессы, происходящие при обжиге природного мела. Разработка методологии снижения энергопотребления при введении в состав сырьевой смеси исследуемых реагентов для получения цементного клинкера. Выявление эффективности использования вводимых добавок, позволяющих интенсифицировать основные процессы производства цемента, повысить технологичность оборудования, при одновременном снижении удельного топлива.

В этой связи в работе была поставлена задача изучения механизмов снижения энергопотребления при обжиге клинкера за счет введения низкопотенциальных видов топлива, содержащегося в пластифицирующих реагентах.

Применение основ химической термодинамики является важным методом, позволяющим провести тепло-технические расчеты; определить направления тепловых изменений реакций; определить происходящие процессы внутри реакционной смеси. Приведенные исследования представляют термодинамический анализ высокотемпературных процессов, протекающих при нагреве мела, включающих пластифицирующие реагенты. Изучено влияние пластифицирующих реагентов на процесс декарбонизации мела.

Методика проведения исследований. С целью изучения влияния пластифицирующих реагентов на процесс декарбонизации мела, были использованы УЩР, ЛСТ. В качестве сырье-

вых материалов был взят мел, применяемый для получения клинкера на ЗАО «Белгородский цемент». Химический состав и рентгеноспектральный анализ исходного мела представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Для эксперимента готовили меловой шлам без добавок и с вводом различной концентрации реагентов (0,1-0,7 мас. %).

Таблица 1

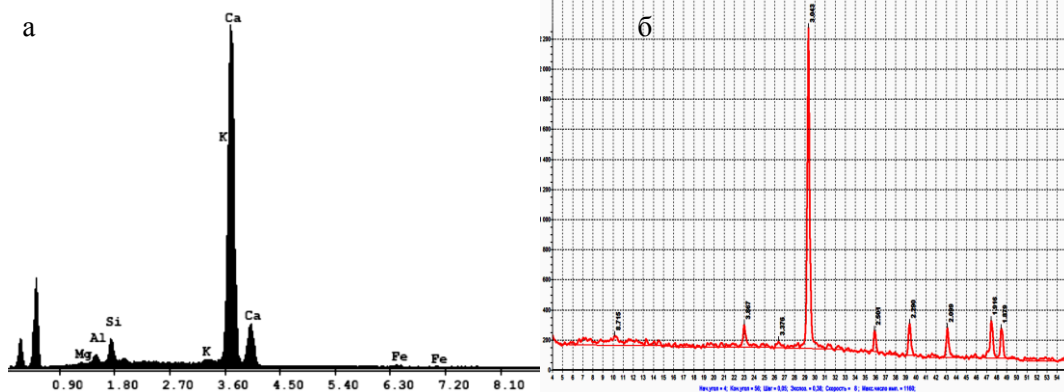
Состав природного мела ЗАО «Белгородский цемент» (мас. %)

№ п/п	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	ппп
Химический состав								
1	1,34	0,68	0,09	54,77	0,29	–	след	42,83
Рентгеноспектральный состав								
2	6,42	2,42	1,33	88,19	0,59	1,05	–	–

Химический анализ проводился стандартными методами и на рентгеновском спектрометре (рис. 1, А). Фазовый состав сырьевого компонента определялся рентгенофазовым анализом (РФА) на установке ДРОН-3 (рис. 1, Б). Термические исследования проводились на приборе

синхронного термического анализа STA 449 F3 при нагреве исследуемых образцов до 1450 °С (рис. 2, 3).

Результат РФА показывает, что исследуемый мел представлен – кальцитом с примесью кварцита (рис. 1, Б).



Энергия, кэВ
Рис. 1. Элементные спектры (а) и рентгенофазовые линии (б) образца природного мела

Основная часть.

Известно, что лимитирующей стадией при получении клинкера в цементных печах является процесс декарбонизации сырьевой смеси, и разработка методов интенсификации процесса декарбонизации при обжиге клинкера в цементных печах мокрого способа производства позволит увеличить производительность цементных печей.

В этой связи проводилось изучение влияния пластифицирующих реагентов УЩР и ЛСТ на процесс декарбонизации мела Белгородского месторождения посредством дифференциально-термического анализа.

На термограммах, полученных при дифференциально-термическом анализе (ДТА), про-

слеживаются 2 зоны: окисления органических примесей (рис. 2) и декарбонизации кальцита (рис. 3). В температурном интервале 200-400 °С наблюдаются экзотермические эффекты, в исследованных образцах происходит незначительная потеря массы и увеличивается выделение тепла. С введением УЩР и ЛСТ происходит интенсивное окисление кислородсодержащих групп, входящих в состав добавок, а также удаление кристаллохимической воды из глинистых примесей. Так при вводе 0,7 мас. % УЩР выделение тепла увеличивается в 3,85 раза, а при добавлении в меловую смесь 0,7 мас. % ЛСТ – в 3,9 раза в сравнении с бездобавочным образцом меловой смеси.

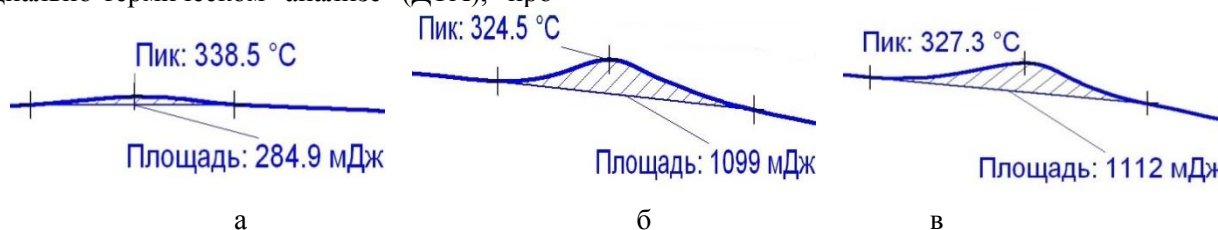


Рис. 2. Экзотермические реакции в зоне подгрева мела: а – бездобавочного; б – 0,7 мас. % УЩР; в – 0,7 мас. % ЛСТ

В таблице 2 и на рисунке 3 приведены данные термогравиметрического анализа образцов в зоне декарбонизации с 700 до 900 °С, где проис-

ходит диссоциация карбонатов кальция и магния с образованием свободных CaO и MgO.

Таблица 2

Изучение процесса декарбонизации мела Белгородского месторождения при введении пластифицирующих реагентов УЩР и ЛСТ

№ п/п	Исследуемый образец	Концентрация добавки, мас. %	Масса навески, мг	Поглощенные тепла, мДж	Удельные затраты тепла, мДж/мг	Относительное изменение затрат тепла, %	Изменение массы, Δm, %	Относительное снижение остаточной массы, %	Пик температуры декарбонизации мела, °С
11	Мел	0	23,05	-26795	-1162,5		39,6		819,5
22	Мел+УЩР	0,1	21,55	-21067	-997,6	-14,0	41,9	5,37	821,1
33	Мел+УЩР	0,5	19,59	-19925	-1017,1	-12,5	41,4	4,39	816,8
4	Мел+УЩР	0,7	18,77	-24127	-1285,0	+10,57	40,8	2,90	812,1
5	Мел+ЛСТ	0,1	19,03	-20453	-1074,9	-7,6	41,8	5,28	816,8
6	Мел+ЛСТ	0,5	19,58	-20038	-1023,4	-12,0	41,9	5,55	819,0
7	Мел+ЛСТ	0,7	18,27	-23198	-1269,7	+9,22	40,6	2,55	813,5

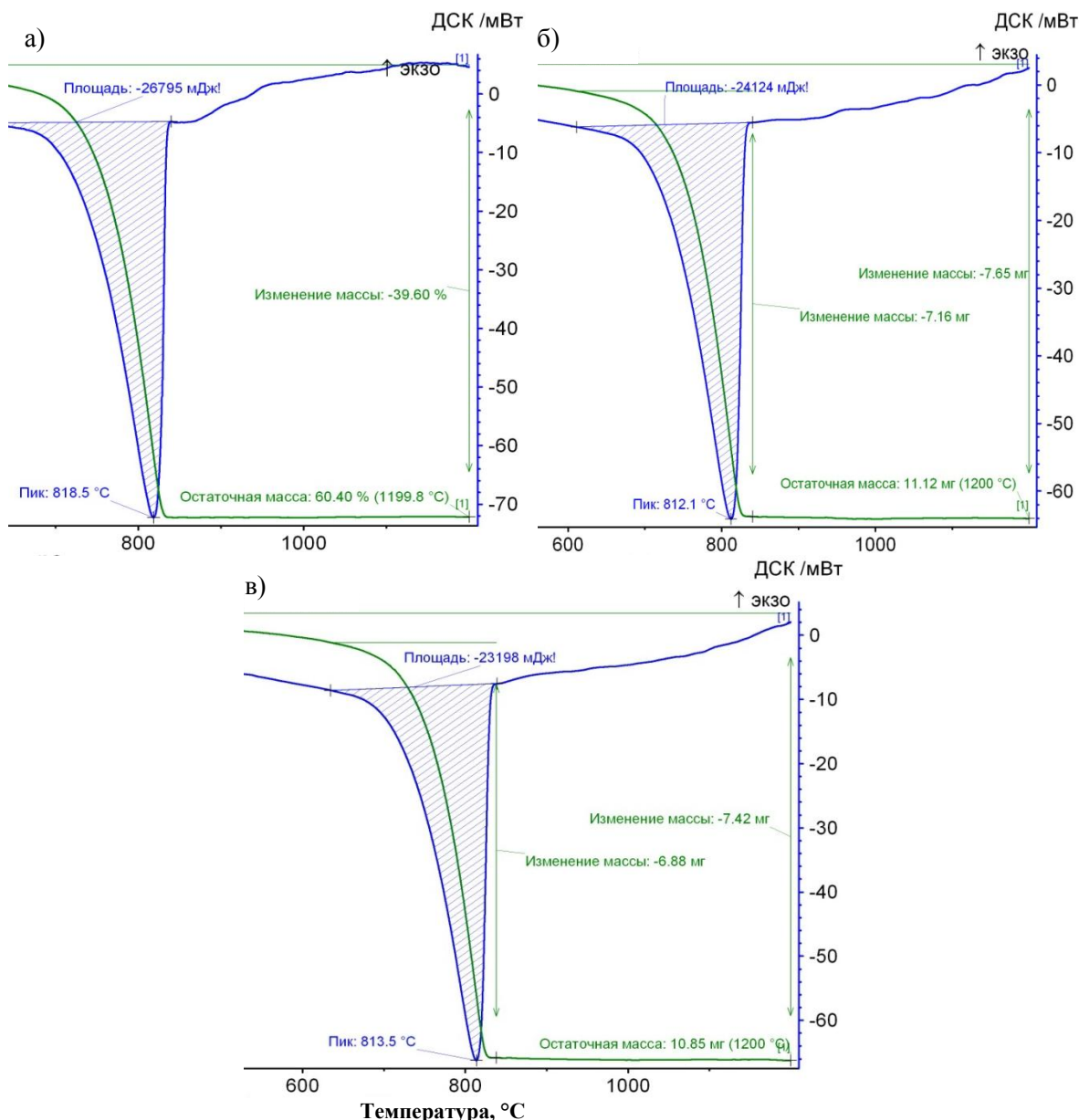


Рис. 3. Термограммы: а – бездобавочного мела; б – мела с введением 0,7 мас. % УЩР; в – мела с введением 0,7 мас. % ЛСТ

Анализ полученных данных показывают, что введение пластификаторов в исследуемые образцы мела, даже незначительного количества пластификаторов, заметно влияют на снижение затрат тепла на процесс декарбонизации мела CaCO_3 .

Так, введение УЩР в исследуемые образцы мела, в количестве 0,1 и 0,5 мас. %, снижает затраты тепла на декарбонизацию мела, соответственно, на 14 и 12,5 %. Введение ЛСТ в образцы мела, в количестве 0,1 и 0,5 мас. %, снижает затраты тепла на декарбонизацию мела на 7,6 и 12 %, при этом, происходит относительное снижение остаточной массы обжигаемого образца на 5,37 и 4,39%. При введении УЩР, относительное снижение остаточной массы обжигаемого образца происходит на 5,28 и 5,55%. Температура декарбонизации заметно уменьшается только при введении 0,7 мас. % УЩР на 7,4 °С, а при введении 0,7 мас. % ЛСТ температура де-

карбонизации уменьшается 6 °С. Сернистый ангидрид, содержащийся в ЛСТ, способствует снижению поверхностного натяжения и вязкости расплава, а также увеличению подвижности ионов в клинкерном расплаве обжигаемой смеси.

Сравнительный анализ затрат тепла измеренных и расчетных значений на декарбонизацию исследуемых образцов мела представлен в табл. 3.

Расчетные значения затрат тепла производились исходя из справочных данных, при условии, что на декарбонизацию 1 мг мела затрачивается 1658 мДж/мг тепла. При этом считалось что погрешность, которая вносится вводимым пластификатором в изменение массы навески, является незначительной, а расчетные значения затрат тела на декарбонизацию определяются только количеством мела содержащегося в навеске исследуемого образца.

Таблица 3

Сравнительный анализ затрат тепла измеренных и расчетных значений на декарбонизацию исследуемых образцов мела

№п /п	Исследуемый образец	Добавка пластификатора, мас. %	Масса навески, мг	Измеренное значение затрат тепла, мДж	Расчетное значения затрат тепла мДж	Снижение измеренного значения тепла в сравнении с расчетным, %
1	Мел	0	23,05	-26795	-38215,2	30,0
2	Мел+УЩР	0,1	21,55	-21067	-35729,9	41,0
3	Мел+УЩР	0,5	19,59	-19925	-32480,2	38,7
4	Мел+УЩР	0,7	18,77	-24127	-31120,6	22,5
5	Мел+ЛСТ	0,1	19,03	-20453	-31548,4	35,5
6	Мел+ЛСТ	0,5	19,58	-20038	-32463,6	38,3
7	Мел+ЛСТ	0,7	18,27	-23198	-30291,7	23,4

Полученные данные показывают, что метод измерения затрат тепла на дериватографе не является достаточно точным. Можно сделать только предварительное заключение о степени влияния вводимых пластификаторов на термодинамические процессы, протекающие при нагреве исследуемых образцов мела с включением пластификаторов. Однако, очевидно, что введение пластифицирующих реагентов может привести не только к увеличению подвижности шлама, но и к снижению затрат тепла на обжиг сырьевой смеси. В условиях промышленного производства это дает возможность не только снижать энергозатраты на обжиг клинкера, но и увеличить производительности печи.

Выводы:

1. Совместное введение пластифицирующих реагентов в сырьевую смесь не только снижает влажность шлама, но также приводит к снижению температуры декарбонизации сырьевой смеси и затрат тепла на обжиг клинкера. В промышленных условиях это может привести к снижению энергозатрат на обжиг клинкера.

2. Проведенные исследования показывают, что пластифицирующие реагенты выделяют заметное количество тепла, так по данным термодинамического анализа 1 кг. УЩР в пересчете на условное топливо содержит 0,376 кг условного топлива, а ЛСТ содержит 0,456 кг. условного топлива, соответственно при введении 0,5 мас. % УЩР вводится 1,88 кг. т.у.т., а при введении 0,5 мас. % ЛСТ будет вводиться 2,28 кг т.у.т.

3. Исследуемые реагенты катализируют разложение углекислого кальция, способствует экономии энергии, затрачиваемой на диссоциацию кальцита, что повышает производительность печи. Тепловая энергия горючей составляющей пластификаторов вводится непосредственно в высокотемпературные зоны печи. При этом, разогрев обжигаемого материала, происходит за счет совместного влияния выгорания горючей составляющей пластификаторов и передачи тепла газового потока к материалу. Таким образом, нагрев обжигаемого материала осуществляется без введения факельного топлива. Исходя из физической сущности теплооб-

менных процессов, протекающих в печи, на основании зависимостей Эйгена-Классена [7, 8], эффект вводимого тепла от горючей составляющей вводимых пластификаторов позволят увеличить в несколько раз.

4. Температура декарбонизации заметно уменьшается только при введении 0,7 мас. % УШР на 7,4 °С, а при введении 0,7 мас. % ЛСТ температура декарбонизации уменьшается на 6 °С.

5. При использовании пластифицирующих реагентов в промышленных условиях необходимо дополнительно исследовать термодинамические свойства пластификаторов и влияния их на процессы теплообмена в цементной печи и, исходя из экономической целесообразности, вводить повышенное количество пластификатора, например, до 0,7-0,9 мас. %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беседин П.В., Трубаев П. А., Панова О.А., Гришко Б.М. Некоторые направления энергосбережения в технологии цемента // Цемент и его применение. 2011. № 2. С. 130-134.
2. Besedin P.V., Panova O.A., Ivleva I.A. Techniques, patterns and mechanisms of energy conservation on the base of using of plasticizing agents in the technology of producing of the cement clinker // World Applied Sciences Journal. 25 (1): 83-91, 2013.
3. Классен В.К., Шилова И.А., Текучева Е.В., Степанов В.В. Энерго- и ресурсосбережение при использовании техногенных материалов в технологии цемента // Строительные материалы. 2007. № 8. С.18-19.
4. Классен В.К., Шилова И.А., Текучева Е.В. Эффективность использования шлако-меловой смеси в качестве сырьевого компонента для производства цементного клинкера // Фундаментальные исследования. Переработка и утилизация производственных отходов. 2006. № 12. С. 77-80.
5. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е., Ходыкин Е.И. Теоретическое обоснование и эффективность использования углеотходов в технологии цемента // Строительные материалы. 2007. № 8. С. 20-21.
6. Ермоленко Е.П., Классен В.К., Новоселов А.Г. Влияние щелочных хлоридов на процесс диссоциации CaCO_3 // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сборник докладов междунар. научно-практической конференции. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2010. Ч.2. С.45-49.
7. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера. Красноярск.: Стройиздат, Красноярское отд., 1994. 324 с.
8. Eigen H. Untersuchung der beiden Wärmesysteme des Drehöfens für Portlandzement // Tonindustrie – Zeitung. 1953. 77. № 1/2. P: 2-8.