

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Бушуева Н. П., канд. техн. наук, доц.,
Панова О.А., ведущий инженер

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ УГЛЕЩЕЛОЧНОЙ ДОБАВКИ НА ДЕГИДРАТАЦИЮ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

px_2011@list.ru

При приготовлении цементного сырьевого шлама для регулирования агрегативной устойчивости и подвижности используются различные добавки, изменяющие поверхностные свойства дисперсных частиц. Введение углещелочного реагента в сырьевую смесь позволяет не только уменьшить вязкость шлама и увеличить его текучесть, но и понизить температуру дегидратации глинистых минералов. Использование термодинамических расчетов позволило теоретически подтвердить эффективность применения такой добавки. Значительное количество выделяемого тепла в интервале температур 473-725 К интенсифицирует удаление химически связанной воды из минералов глин, способствует разрушению их кристаллических решеток, что в конечном итоге положительно скажется на удельном расходе топлива. Термодинамические расчеты подтвердили принципиальную возможность осуществления процесса дегидратации глинистых минералов при относительно низких температурах в присутствии добавки, а также позволили оценить участие отдельных компонентов в этом процессе, сопоставить термодинамическую вероятность протекания в системе различных реакций. Расчетные данные ΔG_T^0 и константы равновесия K_p свидетельствуют о повышении устойчивости и стабильности системы при использовании углещелочного реагента.

Ключевые слова: глинистые минералы, каолинит, дегидратация, углещелочная добавка, термодинамический анализ, тепловой эффект, константа равновесия.

Введение. В производстве силикатных изделий для регулирования агрегативной устойчивости и подвижности системы широко применяют разжижающие химические добавки, как правило, органические или неорганические электролиты, обладающие поверхностной активностью на границе твердое тело-раствор, позволяющие целенаправленно изменять электроповерхностные и реологические свойства глинистых суспензий [1-3]. Но при использовании углещелочной добавки как поверхностно активного вещества для улучшения реологических свойств портландцементного сырьевого шлама [4-6] положительный эффект наблюдается не только за счет уменьшения вязкости и увеличения текучести шлама, но и интенсификации процессов, протекающих при обжиге. Например, используя дифференциально-термический анализ, установлено [7, 8], в температурном интервале 200-450°C происходит интенсивное выделение тепла, которое используется на нагрев материала и испарение физической влаги, дегидратации и разрушение глинистых минералов, причем в этих условиях возможно образование новых соединений. Современное производство для создания и выбора оптимальных технологических схем переработки сырья, а также синтеза материалов часто использует термодинамиче-

ский анализ для предварительного моделирования технологического процесса [9, 10].

Методика. Термодинамический метод исследования высокотемпературных процессов может дать ценную информацию о возможности целенаправленного поведения тех или иных реакций, о путях управления процессами, о тепловых изменениях, сопровождающих реакции [11]. Для химических реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, второй закон термодинамики, с помощью которого определяются энергетическая возможность и направление реакций, записывается в виде следующего уравнения: $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T$

Тепловой эффект реакции определяется при изменении температуры в соответствии с урав-

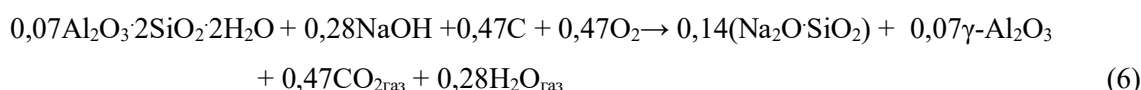
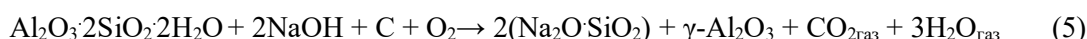
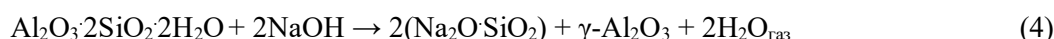
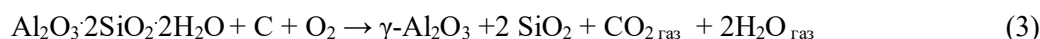
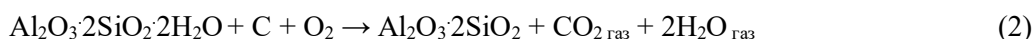
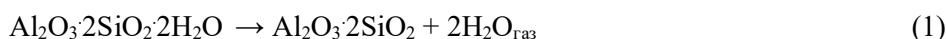
нением Кирхгофа: $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p \cdot dT$

Константа равновесия, с помощью которой можно рассчитать равновесный состав реагирующей смеси, предельный выход продуктов, определить направление протекания реакции, рассчитывается по уравнению: $\lg K_p = -\Delta G_T^0 / 2,303 \cdot R T$

Строгое решение основных задач термодинамического исследования высокотемпературных процессов в твердых смесях требует тща-

тельного учета фазовых превращений компонентов в рассматриваемом температурном интервале и изменения энтропии и теплоемкости с температурой.

При переходе системы в более беспорядочное состояние энтропия, естественно, возрастает. Поэтому, член уравнения $T \cdot \Delta S_T$, содержащий энтропию, действует всегда так, что при повышении температуры реакция идет в направлении, связанном с возрастанием количества жидкой или газообразной фазы. Этим объясняют, например, то, что горение углерода при высоких температурах протекает преимущественно по уравнению, при любых температурных условиях реакция сопровождается тепловым эффектом. Это необходимо учитывать в термодинамических расчетах реакций, протекающих при повышенных температурах с участием углерода [11].



В уравнении реакции (6) учтено процентное содержание углерода и Na(OH) в углещелочной добавке при оптимальном ее введении по отношению к глинистому компоненту цементной сырьевой смеси.

Используя термодинамические свойства соединений, был проведен расчет определения

Основная часть. Глинистые сырьевые материалы, используемые в производстве портландцемента, содержит следующие минералы: каолинит, монтмориллонит, гидрослюда (иллиты) и другие. При обжиге глин в интервале температур 500-700 °С происходит дегидратация (выделение химически связанной воды), и разрушение структуры минералов [12-15]. Однако, как показали исследования [7, 8], присутствие углещелочной добавки смещает этот процесс в область более низких температур. Для энергетической оценки использования этой комплексной добавки необходимо оценить влияние каждой ее составляющей. Углещелочная добавка содержит $\text{C}_{67}\text{H}_{67}\text{O}_{30}\text{N}_3(\text{COOH})_5$ и Na(OH) с содержанием углерода в количестве 8 % и Na(OH) 10-16 %. Поэтому для расчета ΔH_T° , ΔG_T° , K_p были составлены следующие уравнения реакций:

ΔH_T° теплового эффекта реакций (1)-(6), ΔG_T° вероятности протекания, K_p константы равновесия в температурном интервале 473–723 К (200-450 °С).

Тепловой эффект реакций (1)-(6) при изменении температуры может быть рассчитан по уравнениям:

$$\Delta H_{T_1}^0 = 342,80 \cdot 10^3 + \int_{298}^T (49,11 - 89,44 \cdot 10^{-3} T + 18,97 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

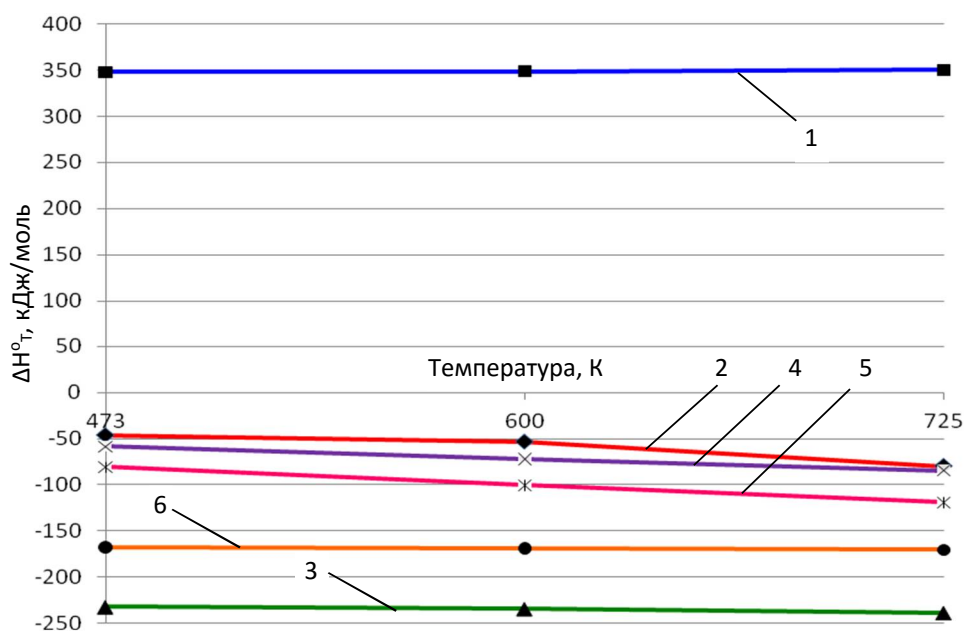
$$\Delta H_{T_2}^0 = -50,71 \cdot 10^3 + \int_{298}^T (44,29 - 88,06 \cdot 10^{-3} T + 23,11 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{T_3}^0 = -237,96 \cdot 10^3 + \int_{298}^T (-22,61 - 9,09 \cdot 10^{-3} T + 13,79 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{T_4}^0 = -106,85 \cdot 10^3 + \int_{298}^T (133,04 - 49,50 \cdot 10^{-3} T - 5,061 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{T_5}^0 = -500,36 \cdot 10^3 + \int_{298}^T (177,98 - 40,46 \cdot 10^{-3} T - 3,47 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{T_6}^0 = -166,57 \cdot 10^3 + \int_{298}^T (10,43 - 32,82 \cdot 10^{-3} T + 4,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

Рис. 1. Зависимость ΔH°_T от температуры для реакций 1, 2, 3, 4, 5 и 6

Уравнения ΔS_T для реакций (1)-(6) имеют следующий вид:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S_{T_1} = 332,19 + \int_{298}^T \frac{(49,11 - 89,44 \cdot 10^{-3} T + 18,97 \cdot 10^5 T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta S_{T_2} = 335,02 + \int_{298}^T \frac{(44,29 - 88,06 \cdot 10^{-3} T + 23,11 \cdot 10^5 T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta S_{T_3} = 335,02 + \int_{298}^T \frac{(-22,61 - 9,09 \cdot 10^{-3} T + 13,79 \cdot 10^5 T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta S_{T_4} = 307,19 + \int_{298}^T \frac{(133,04 - 49,50 \cdot 10^{-3} T - 5,061 \cdot 10^5 T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta S_{T_5} = 520,79 + \int_{298}^T \frac{(177,98 - 40,46 \cdot 10^{-3} T - 3,47 \cdot 10^5 T^{-2})}{T} dT$$

$$\Delta S_{T_6} = 48,73 + \int_{298}^T \frac{(10,43 - 32,82 \cdot 10^{-3} T + 4,25 \cdot 10^5 T^{-2})}{T} dT$$

Таблица 1

Значение ΔS_T , Дж/моль, ΔG°_T , кДж/моль, K_p в зависимости от температуры T

Реакция	Температура T , К								
	473			600			725		
	ΔS_T	ΔG°_T	K_p	ΔS_T	ΔG°_T	K_p	ΔS_T	ΔG°_T	K_p
1	326,35	193,35	$4,5 \cdot 10^{-22}$	323,50	154,61	$3,5 \cdot 10^{-14}$	319,91	116,05	$4,4 \cdot 10^{-9}$
2	324,74	-199,63	$1,1 \cdot 10^{+22}$	319,82	-205,07	$2,1 \cdot 10^{+21}$	314,74	-236,18	$1,2 \cdot 10^{+17}$
3	191,70	-322,79	$4,4 \cdot 10^{+35}$	195,90	-351,68	$4,1 \cdot 10^{+30}$	202,81	-379,52	$2,2 \cdot 10^{+27}$
4	361,91	-229,59	$2,2 \cdot 10^{+25}$	385,93	-303,57	$3,0 \cdot 10^{+26}$	407,85	-380,17	$2,4 \cdot 10^{+27}$
5	596,84	-362,83	$1,1 \cdot 10^{+40}$	634,63	-481,07	$7,4 \cdot 10^{+41}$	667,12	-602,80	$2,6 \cdot 10^{+43}$
6	53,57	-191,77	$2,0 \cdot 10^{+20}$	54,67	-199,94	$2,5 \cdot 10^{+17}$	55,40	-208,60	$1,1 \cdot 10^{+15}$

Результаты расчетов ΔH°_T (рис. 1) свидетельствуют о том, что реакция (1) дегидратации каолинита без добавок – процесс эндотермический. Введение добавки, содержащей углерод, та же реакция (2, 3) дегидратации протекает уже с выделением тепла $\Delta H^\circ_T < 0$. То есть углерод в присутствии кислорода сгорает, и эта теплота расходуется на разрушение кристаллической решетки минералов. Количество выделяемого тепла при достаточном количестве углерода составляет для реакции (2) 46,03-79,88 кДж/моль, а для реакции (3) 232,12-234,14 кДж/моль. Присутствие щелочей интенсифицирует многие высокотемпературные физико-химические процессы синтеза, в том числе и дегидратацию глинистых минералов (рис. 1, кривая 4), причем с повышением температуры количество выделяемого тепла возрастает и достигает при 725 К 84,48 кДж/моль. Введение комплексной добавки, содержащей и углерод, и гидроксид натрия, (рис. 1, кривая 5) еще в большей степени ускоряет процесс дегидратации каолинита, количество выделяемого тепла составляет в температурном интервале 473-725 К 80,52-119 кДж/моль, а с учетом соотношения содержания углерода, Na(OH) в добавке и процента ее введения – ΔH°_T достигает 166,34-168,43 кДж/моль.

Расчеты величин ΔG°_T и константы равновесия K_p (табл. 1) показывают, реакция (1) самопроизвольно протекать не может ($\Delta G^\circ_T > 0$, $K_p < 1$). Компоненты углещелочной добавки (углерод, NaOH) как отдельно, так и в комплексе позволяют сместить равновесие слева направо и возможность протекания реакции дегидратации каолинита в рассматриваемом температурном интервале присутствует ($\Delta G^\circ_T < 0$, а $K_p > 1$). Причем с повышением температуры происходит понижение ΔG°_T и повышение K_p , что свидетельствует о повышении устойчивости и стабильности системы.

Выводы. Следовательно, теоретически и экспериментально подтвержден факт об эффективном использовании углещелочной добавки, которая не только улучшает реологические свойства сырьевого шлама для получения портландцементного клинкера, но и позволяет сместить процесс дегидратации глинистых минералов в область более низких температур, а количество выделяемого тепла в температурном интервале 473–725 К приведет к значительной экономии тепловой энергии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ефимов К.А. Электроповерхностные и реологические свойства глинистых материалов с комплексными добавками: дис.... канд. техн. наук 02.00.11. Белгород, 2007. 148 с.
2. Химические продукты из угля / С.Н. Баранов, В.И. Саранчук, В.А. Сапунов и др. Киев: Наук. думка, 1983. 116 с.
3. Гончаров Ю.И., Дороганов Е.А., Жидов К.В. Минералогия и особенности реологии глин каолинит-иллитового состава // Стекло и керамика. 2003. №1. С. 19–23.
4. Чистяков Б.Е., Беденко В.Г., Ничикова Т.Н. Добавки углещелочного реагента и реологические свойства сырьевого шлама // Цемент. 1989. №11. С. 17–18.
5. Борисов А.В., Быковская И.М. Влияние углещелочного реагента и технического лигносульфоната кальция на реологические свойства сырьевых шламовых суспензий различного минералогического состава [Электронный ресурс] // III международный студенческий форум «Образование, наука, производство». Белгород, 2006. 5 с.
6. АС 626063 СССР С 04В 7/38. Разжижитель цементного шлама / Комар Г.А., Сулименко Л.М.; заявитель Всесоюзный заочный инженерно-строительный институт; заявл. 26.04.77; опубл. 30.09.78, Бюл. № 356. 2 с.
7. Панова О.А., Ивлева И.А., Беседин П.В. Исследование структурно-реологических свойств суспензий различного минералогического состава в присутствии углещелочного реагента // Цемент и его применение. 2012. № 5. С. 94–98.
8. 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 // Word Applied Sciences Journal. 25 (1): 83-91. 2013.
9. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов 4-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.
10. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1962. 1056 с.
11. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 512 с.
12. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. Учеб. пособие для вузов. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. 496 с.
13. Беседин П.В., Ивлева И.А., Мосьпан В.И. Теплоэффективный стеновой материал // Стекло и керамика. 2005. № 6. С. 24–25.
14. Ивлева И.А. Влияние пеностеклянного компонента на пористость и физико-механические свойства теплоэффективной керамики // Сб. науч. трудов Sworid по матер. междунар. научно-практич. конф. Одесса. 2012. Т. 6. С. 60–65.

15. Синтез минералов. В 2-х томах. Том 2 / др. М.: Недра, 1987. 256 с.
Ю.М. Путилин, Ю.А. Белякова, В.П. Голенко и

Bushueva N.P., Panova O.A.

**ENERGY OF THE IMPACT COAL-ALKALINE SUPPLEMENTS CLAY MINERALS
ON DEHYDRATION**

In the preparation of cement raw sludge to regulate aggregate stability and mobility, various additives that alter the surface properties of dispersed particles. Introduction coal-alkaline reagent into the raw mixture not only reduces the viscosity of the sludge and increase its fluidity and to reduce the temperature of dehydration of the clay minerals. Using thermodynamic calculations theoretically possible confirm the effectiveness of the such supplements. A significant amount of waste heat in the temperature range 473–725 K intensifies the removal of chemically bound water of clay minerals, it contributes to the destruction of their crystal lattices, which ultimately will positively affect specific fuel consumption. Thermodynamic calculations have confirmed the possibility of dehydration schematic clay minerals process at relatively low temperatures in the presence of additives, as well as possible to evaluate the individual components participate in the process, compared thermodynamic probability of occurrence of different reactions in the system. Estimates ΔG_T^0 and the equilibrium constant K_p indicate increased sustainability and stability of the system by using coal-alkaline reagent.

Key words: clay minerals, kaolin, dehydration, coal-alkaline supplements, thermodynamic analysis, heat effect, equilibrium constant.

Бушueva Наталья Петровна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики
Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: px_2011@list.ru

Панова Ольга Александровна, ведущий инженер кафедры технологии стекла и керамики
Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: px_2011@list.ru