

Беседин П. В., д-р техн. наук, проф.,

Панова О. А., инж.,

Ивлева И. А., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ НА ЭНДО- И ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ НАГРЕВЕ ЦЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ ДО 1000 °С

pvbeseдин@yandex.ru

*Представлены результаты термогравиметрического анализа влияния различных пластификаторов на физико-химические процессы, протекающие при нагреве сырьевой смеси до 1000 °С. Приведен сравнительный анализ эндо- и экзоэффектов протекающих реакций при нагревании сырьевой смеси с включением пластификаторов и без них. Показано, что введение пластификаторов дает возможность дополнительно снизить энергозатраты на обжиг клинкера не только за счет снижения влажности шлама, но и за счет выгорания органической составляющей пластификаторов.*

**Ключевые слова:** пластификаторы, сырьевая смесь, клинкер, дифференциально-термический анализ, энергосбережение.

В технологии обжига клинкера применяют **энергию высокого потенциала**, которую получают за счет сжигания топлива непосредственно во вращающихся печах. Применение вторичных энергетических ресурсов, к которым относятся тепловые эффекты экзотермических реакций, является важным фактором снижения энергоемкости производства и экономии топлива в технологии получения клинкера [1-6].

Ранее было показано [1-2], что снижение влажности шлама на 1 %, при обжиге клинкера в печах мокрого способа производства, дает возможность снизить расход топлива до 5 %.

Вместе с тем известно, что присутствие в сырьевых смесях выгорающих органических веществ благотворно влияет на процессы, протекающие в печи, и, как правило, приводит к заметному снижению расхода топлива.

Например, введение на Старооскольском цементном заводе в состав сырьевой смеси латненской глины, в качестве корректирующего компонента по алюминатной составляющей, практически всегда приводит к заметному снижению расхода топлива от 5 до 10 кг, и стабилизации процесса обжига клинкера. Объяснить это можно тем, что в составе латненской глины имеются органические включения, в некоторых случаях достигающие до 10 - 20%, которые в процессе термообработки дополнительно вносят тепло в высокотемпературные зоны цементной печи.

Широко используемые в цементном производстве пластификаторы углещелочной реагент (УЩР) и лигносульфонат кальция технический (ЛСТ) также содержат органическую составляющую, выгорание которой в процессе нагрева сырьевой смеси в зоне высоких температур мо-

жет вносить определенные коррективы в теплофизические и термодинамические процессы последовательного превращения сырьевой смеси в клинкер.

Основной целью представленной работы является анализ влияния пластифицирующих добавок, например, таких как УЩР и ЛСТ, на термодинамические и теплофизические процессы, протекающие в сырьевых смесях при нагреве их до 1000 °С.

В качестве объектов исследования были выбраны сырьевые цементные шламы на основе бурой глины следующего минералогического состава: 25,9 % монтмориллонита, 17,6 % гидрослюда и до 14 % кальцита, а также большое количество кварца – 35,4 %. Пластифицирующими реагентами для исследования послужили углещелочной реагент (УЩР) и лигносульфонат кальция технический (ЛСТ). В связи с тем, что исходный глинистый компонент имеет полиминеральный состав действие используемых реагентов носит неоднозначный характер.

Углещелочной реагент представляет собой продукт взаимодействия измельченного бурого угля (13 %) с содой каустической или едким калием (2 %). Он является одним из самых эффективных, дешевых и доступных реагентом. Технический лигносульфонат (ЛСТ) – отход целлюлозной промышленности с содержанием лигносульфоновых кислот и их солей. Получают обработкой древесины растворами гидросульфитов щелочных металлов при 140 °С (лигнин).

Термические исследования проводились на дериватографе Q-1000Д системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey (фирма «MOM», Венгрия) с автоматической записью 3 кривых: термовесовой кривой ТГ, дифференциальной термовесовой кривой ДТГ и дифференциальной термоанали-

тической кривой ДТА. Точность анализа 200 мг, при температуре 20-1000 °С и скорости нагрева 10 град/мин. Масса навески составляла 150-400 мг. Веществом сравнения являлся прокаленный оксид алюминия. В качестве количественного анализа применяли пропорциональный метод определения тепловых эффектов.

Анализ термограмм вводимого углещелочного реагента (рис. 1) показал, что при 300 °С начинается выгорание органической составляющей реагента (гуматов натрия). Период (468-592 °С) обусловлен образованием летучих продуктов термической деструкции углей. При 776,6 °С фиксируется экзоэффект, связанный с развитием поликонденсационных процессов.

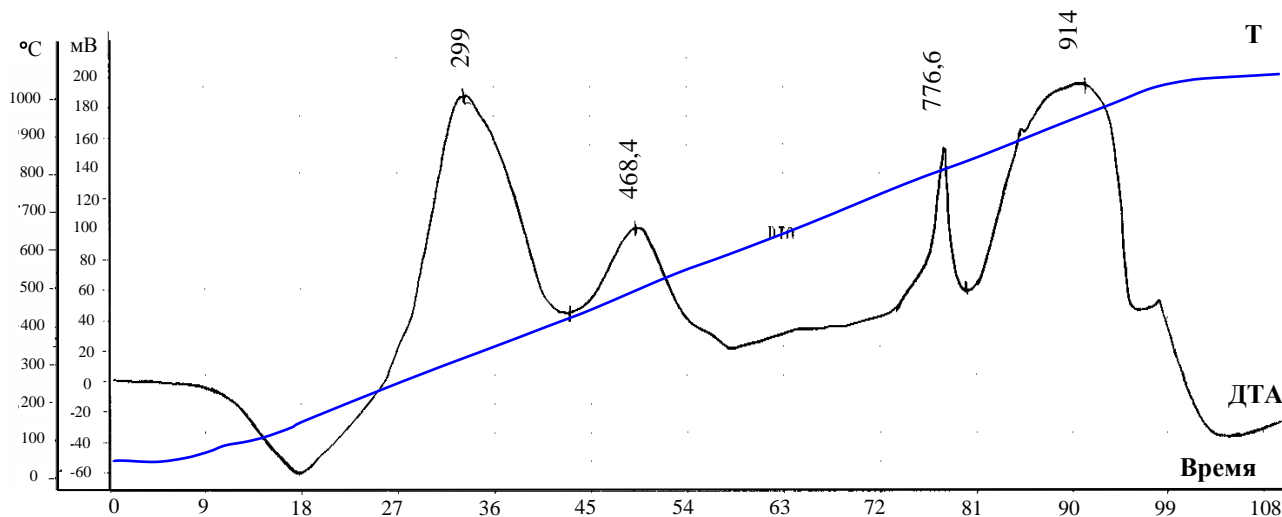


Рис. 1. Термограмма углещелочного реагента (УЩР)

В области температур 850...950 °С наблюдается длительный экзотермический эффект.

Анализ результатов ДТА лигносульфоната кальция (ЛСТ) показывает, что имеются эндотермические и экзотермические эффекты (рис. 2). При температуре 130-150 °С наблюдается эндоэффект, причину которого можно объяснить удалением физически связанной воды. При

температуре 355-365 °С наблюдается экзоэффект, причина которого объясняется окислением лигнина. При возрастании температуры до 500-510 °С наблюдается второй экзоэффект, происхождение которого возможно вследствие окисления целлюлозы. При температуре 585 °С наблюдается третий экзоэффект.

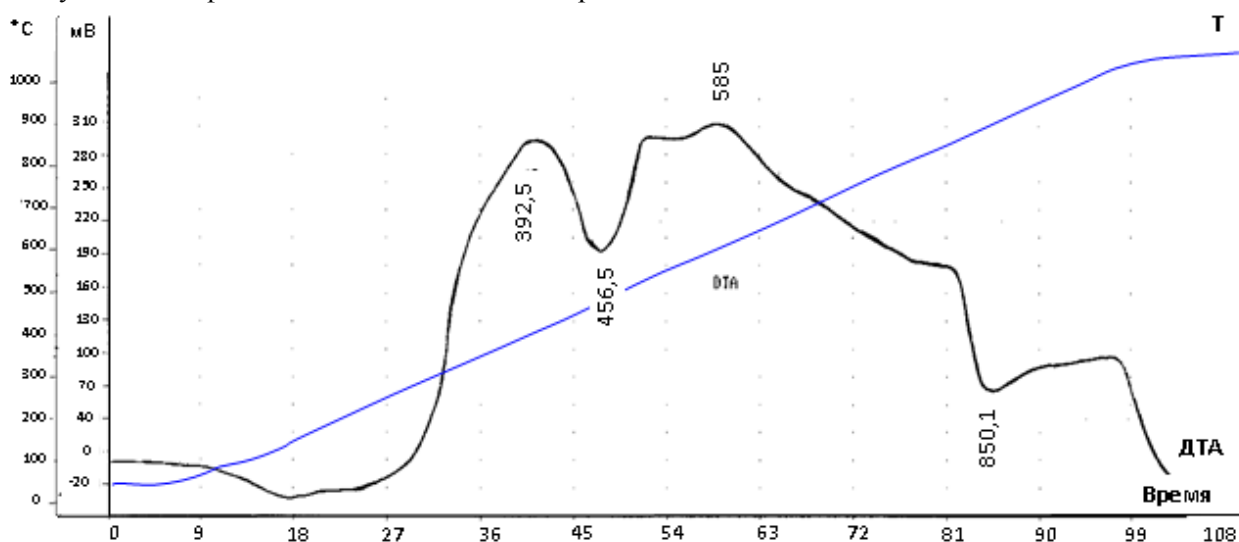


Рис. 2. Термограмма лигносульфоната кальция технического (ЛСТ)

Анализ термограмм сырьевых цементных шламов (рис. 3) показывает, что термическое поведение сырьевых шламов различного минералогического состава с пластифицирующими

реагентами примерно одинаковы. Термическое разложение вводимых в сырьевую смесь лигносульфонатов, не приводит к изменениям температурной области разложения карбонатной со-

ставляющей сырьевой смеси. Это связано с тем, что ЛСТ при нагревании выделяет малое количество тепла в температурном интервале 750-850 °С, в отличие от УЦР (рис. 1, 2).

Так, у бездобавочного шлама фиксируется эндоэффект при 76 °С – удаляется поверхностно-гигроскопическая и адсорбционная вода, с потерей общей массы – 0,5%. Начиная с 648 до 808 °С идет процесс диссоциации кальцита, где он разлагается на окись кальция и углекислый газ с потерей массы в образце – 9%. Полная декарбонизация  $\text{CaCO}_3$  фиксируется при 952 °С. Экзоэффект с максимумом 360 °С соответствует переходу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетита) в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит). Величина теплового эффекта составляет 50,03  $\text{см}^2$ , общие потери массы – 35 %.

При вводе **0,1 мас. %** пластифицирующих реагентов таких как, **углекислотной реагент и**

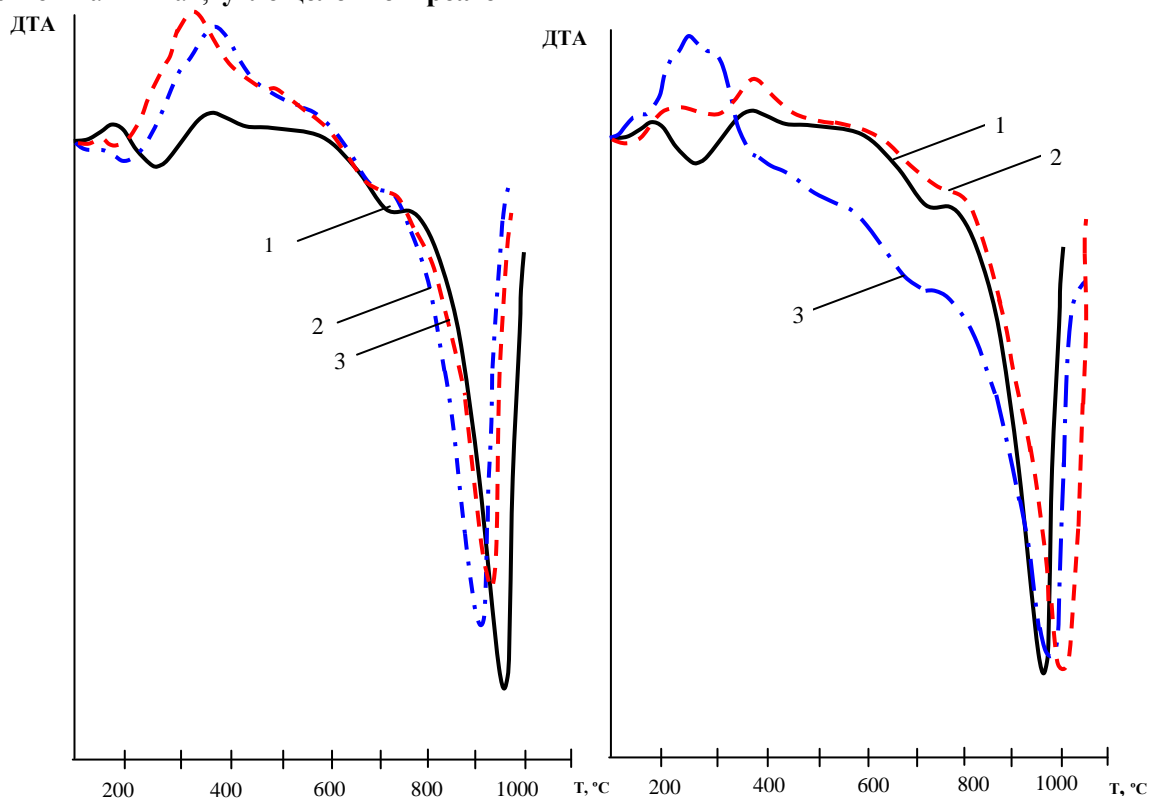


Рис. 3. Дифференциально-термические кривые сырьевых цементных шламов на основе бурой глины с вводов добавок:

*a* – углекислотной реагент; *b* – лигносульфонат кальция технический;  
1 – 0 мас. %; 2 – 0,1 мас. %; 3 – 0,5 мас. %

При вводе **0,5 мас. % УЦР и ЛСТ** площадь эндоэффекта уменьшилась до 35,68 и 42,37  $\text{см}^2$  и температуры пика эффекта 940 и 980 °С. Общие потери массы образцов составили 36,5 и 36,1 %, соответственно. При концентрации добавки 0,5 мас. % экзоэффект характерный полиморфному превращению арагонита в кальцит с максимумом в области 340-370 °С, тепловой эффект составляет 13,0 и 2,74  $\text{см}^2$ , соответственно.

**лигносульфонат кальция технический**, площадь теплового эффекта уменьшается до 38,74 и 48,05  $\text{см}^2$ , т.е. идет поглощение энергии, затрачиваемой на процесс выделения  $\text{CO}_2$ . В ходе обжига сырьевого шлама происходит смещение температуры пика эндоэффекта декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  в сторону низких температур 920 и 940 °С, соответственно, что обусловлено временным повышением давления внутри измерительной ячейки в процессе активного выделения  $\text{CO}_2$ . В интервале температур от 300 до 500 °С фиксируются экзоэффекты с площадью 13,79 и 13,95  $\text{см}^2$ , обусловленный реакциями окисления железосодержащего компонента, а также полиморфному превращению арагонита в кальцит. Общие потери массы образцов составили 36,3 и 35,3 %, соответственно.

На основании результатов проведенных физико-химических исследований можно сделать следующие выводы:

1. Внутри потока сырьевой смеси при обжиге клинкера происходит выделение тепла за счет экзотермических реакций горения пластификаторов.

2. На сырьевые шламы, состоящие из мела и бурой глины ЛСТ и УЦР оказывают заметное воздействие. Дифференциальный анализ пока-

зал, что ввод в сырьевую суспензию 0,5 масс. % УЩР приводит к снижению теплового эффекта в 1,4 раза, а введение ЛСТ в количестве 0,5 масс. % также приводит к снижению теплового эффекта в 1,2 раза.

3. При обжиге сырьевой смеси, содержащей пластификаторы, в интервале 600-940 °С происходит интенсивный процесс газовой выделенной, что по нашему мнению приводит к экономии топлива. Потери общей массы составляют: при 0,5 масс. % УЩР – 36,5 %; а 0,5 масс. % ЛСТ – 36,1 %, соответственно. Сырьевой шлам без добавок теряет в процессе обжига 34,9 % общей массы. Таким образом, введение пластификаторов приводит к увеличению потери массы в случае введения УЩР на 1,6%, а в случае введения ЛСТ на 1,2 %. Это подтверждает интенсификацию химических реакций в зоне рассматриваемых температур.

4. Введение пластифицирующих реагентов приводит к смещению температур декарбонизации карбонатной породы, т.к. процесс выделения дополнительного тепла начинается еще в холодной части печи в области 350-400 °С.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Беседин, П.В.* Некоторые направления энергосбережения в технологии цемента/ П.В. Беседин, П.А. Трубаев, О.А. Панова, Б.М. Гришко // Цемент и его применение. – 2011. – № 2. – С. 130-134.
2. *Беседин, П.В.* Исследование и оптимизация процессов в технологии цементного клинкера/ П.В. Беседин, П.А. Трубаев. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, БИЭИ, 2004. – 420с.
3. *Беседин, П.В.* Энерготехнологический анализ в технологии цементного клинкера/ П.В. Беседин, П.А. Трубаев. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, БИЭИ, 2005. – 400с.
4. *Классен, В.К.* Технология и оптимизация производства цемента / В.К. Классен. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2012. – 308 с.
5. *Беседин, П.В.* Термические исследования сырьевых шихт композиционных стеновых материалов / П.В. Беседин, И.А. Ивлева, В.И. Мосьпан // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2005. – № 10. – С. 31-34.
6. *Классен, В.К.* Обжиг цементного клинкера / В.К. Классен. – Красноярск.: Стройиздат, Красноярск, отд. – 1994. – 323 с.