

Ю.Л. Новицький, Х.С. Соболев, * Н.І. Петровська, І.І. Кіракевич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра автомобільних шляхів,
*кафедра хімічної технології силікатів

РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИННИХ ЦЕМЕНТНИХ ШЛАМІВ КОМПЛЕКСНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ

© Новицький Ю.Л., Соболев Х.С., Петровська Н.І., Кіракевич І.І., 2008

Показано можливість використання комплексних хімічних добавок нового покоління для зниження вологості сировинних цементних шламів. Використання розроблених добавок дає змогу системно вирішувати проблему зниження енергомосткості портландцементних клінкерів та зменшення негативного впливу на довкілля під час виробництва цементу.

There were disclosed a capabilities of new generation complex chemical admixtures application for rough cement clinker humidity descent. The usage of developed admixtures allows to handle the problem of Portland cement clinker energy capacity declination and environment negative influence decreasing during the cement manufacturing systematically.

Постановка проблеми. Освоєння енергоощадних способів виробництва цементу передбачає широке впровадження заходів з вдосконалення технологічних процесів, а також заміну основного виду технологічного палива – природного газу більш дешевим місцевим, зокрема твердим паливом – кам'яним вугіллям, горючими відходами промисловості та життєдіяльності людини. Сьогодні більшість цементних заводів працюють за „мокрим” способом виробництва. При цьому виробництво портландцементного клінкеру є надзвичайно енергомостким процесом (питома витрата тепла на виробництво клінкеру становить 5400...6700 кДж/кг). Лише близько 30...35 % тепла використовується безпосередньо на випал клінкеру, а більше 40 % йде на випаровування вологи [1, 2, 4].

Вологість сировинних цементних шламів, що зумовлює їх основну властивість – плинність, коливається в межах від 35 до 45 %. Тому одним із основних джерел економії палива під час виробництва цементу є зменшення вологовмісту в сировинній цементній суміші. Найбільш ефективним методом зниження вологості шламу є хімічна обробка його поверхнево-активними речовинами (ПАР). Вирішальне значення тут має використання дешевих хімічних реагентів, насамперед відходів як хімічної, так і інших галузей промисловості [3, 4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для зниження енергетичних затрат, підвищення ефективності процесів помолу, пластифікації, розрідження та зменшення вологості сировинних цементних шламів використовують різноманітні ПАР – аміноспирти, солі лігносульфонових кислот та їх модифіковані композиції. При зниженні вологості шламу на 1 % питома витрата тепла в середньому зменшується на 21...35 ккал/кг. Крім того, як показує практика роботи багатьох цементних заводів [3, 4], випуск цементу може бути збільшений за рахунок підвищення продуктивності обертових печей, одним із джерел досягнення чого є зниження вологості сировинного шламу.

Мета роботи – модифікування сировинних цементних шламів комплексними добавками нового покоління для зниження вологовмісту системи, покращання плинності шламу, а також збережуваності його основних технологічних властивостей, що в подальшому знижує енергомосткість портландцементного клінкеру.

Результати досліджень. Однією із найважливіших проблем при модифікуванні сировинних цементних шламів є пошук ефективних та справді діючих хімічних добавок. Використання поверхнево-активних речовин, захисних колоїдів та інших хімічних препаратів значною мірою

змінює молекулярну природу поверхні частинок шламу і дає можливість отримати структуру із заданими властивостями. Щоб керувати явищами структуроутворення шламів, необхідне їх всебічне вивчення. В зв'язку з цим були виконані комплексні дослідження як вихідних матеріалів, так і сировинних шламів на їх основі.

Цементні сировинні шлами – це складні полімінеральні й полідисперсні системи, основними компонентами яких є карбонат кальцію, глинисті мінерали, кварц та вода. Оскільки реологічні та структурно-механічні властивості шламів визначаються складом дисперсної фази, в роботі досліджені хімічний, мінералогічний склад, а також основні властивості сировинних шламів. Хімічний склад досліджуваних сировинних шламів (табл. 1) є достатньо репрезентативним для цементної галузі загалом. З огляду на техніко-економічну доцільність до раціональних відносять склади, які забезпечують необхідні технологічні властивості випалюваного матеріалу, сприяють одержанню цементу високої якості без ускладнення процесу помолу. Співвідношення вапняк–глина для шламу ВАТ „Миколаївцемент” становить 79–21 %, а співвідношення вапняк–мергель для сировинної суміші ВАТ „Івано-Франківськцемент” становить 43–57 %. Титр шламу, який характеризує вміст в сировинній суміші суми CaCO_3 та MgCO_3 , знаходиться в межах 78–80 %, тонина розмелювання визначається залишком на ситах і становить: на ситі № 008 – 5–10 %, а на ситі № 02 – не більше 2–3 %. Промислова вологість шламів коливається від 35 до 45 %.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних цементних шламів

Вид шламу	Вміст оксидів, %						ВПП
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	
ВАТ „Миколаївцемент”	13,18	4,15	2,54	43,68	1,24	1,21	34,12
ВАТ „Івано-Франківськцемент”	14,05	3,93	3,15	42,79	0,67	0,57	34,36

Фазовий склад сировинних цементних шламів досліджений методами рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії. Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що глиниста складова представлена переважно лініями монтморилоніту, каолініту, гідрослюди, кварцу. Карбонатний компонент шламів представлений інтенсивними лініями кальциту CaCO_3 . Для ІЧ-спектрів сировинних цементних шламів найбільш загальною і характерною є частина спектрів в області хвильових чисел 700–1200 cm^{-1} , яка пов'язана з числом різних видів коливань, асоційованих з Si-O та Al-O зв'язками, а також смуги валентних коливань ОН-груп при 3350 cm^{-1} та деформаційних коливань [ОН] груп при 1630 cm^{-1} . Інтенсивна смуга при 877 cm^{-1} пов'язана з коливаннями $[\text{CO}_3]$ груп в складі вапняку.

Під час виробництва цементу інтенсифікація роботи печей мокрого способу виробництва досягається за рахунок зниження вологості сировинного шламу, що подається в піч. Модифікування структури сировинних шламів проводили хімічними додатками різних поколінь, найдешевшою та найдоступнішою з яких є традиційна добавка – лігносульфонати технічні (ЛСТ). Проте їх використання в кількості 0,30–0,50 % дає можливість зниження вологості шламу в середньому лише на 1,0–2,0 %. Тому значний практичний інтерес являє дослідження впливу модифікаторів нової генерації на реологічні властивості сировинних цементних шламів. Модифікатори вводились в сировинний млин для зниження вологості шламу за збереження його плинності, при цьому вони одночасно проявляли себе як інтенсифікатори помолу сировинної суміші.

Додавання до сировинного шламу добавки ЛСТМ приводить до значних змін його реологічних властивостей. При дозуванні ЛСТМ в кількості 1,5 % в перерахунку на суху речовину плинність шламу ВАТ „Івано-Франківськцемент” зростає з оптимальної – 44 до 58 мм, тоді як для шламу ВАТ „Миколаївцемент” цей показник становить 88 мм (рис. 1, а). Величини пластичної

міцності, найменшої пластичної в'язкості та динамічної межі плинності для шламів вологістю 38 та 36 % та концентрації ЛСТМ 1,5 % в перерахунку на суху речовину зменшуються порівняно з вихідними показниками. За концентрації цієї добавки в кількості 1,5 % значно збільшується пластичність сировинної суміші, її рухливість та плинність (рис. 1, а). Подальше збільшення кількості добавки приводить до зворотної дії, приріст плинності поступово знижується, криві плинності стають пологішими, збільшується пластична в'язкість, шлам стає менш рухливим.

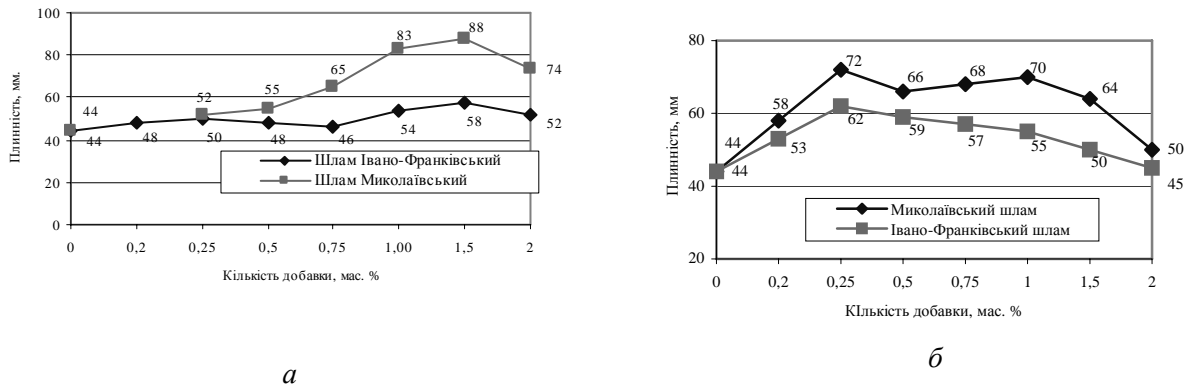
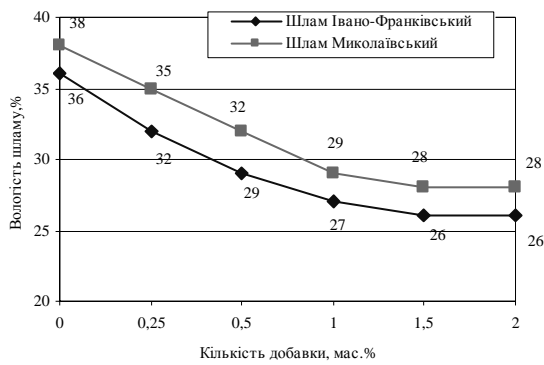


Рис. 1. Вплив добавок лігносульфонатів технічних ЛСТМ (а) та комплексного модифікатора (б) на плинність сировинних шламів

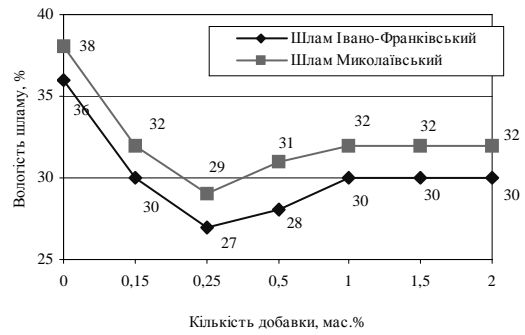
Комплексна добавка СМФ+ЛСТЕ поєднує вплив ПАР двох типів – лігносульфонатного та сульфомеламінформальдегідного, а також містить добре розчинні електроліти – роданіди та тіосульфати натрію. Під час використання комплексної добавки СМФ+ЛСТЕ найбільший розплив досягається за концентрації добавки 0,25 %. Завдяки синергічному ефекту дії усіх компонентів комплексної добавки СМФ+ЛСТЕ максимальний розріджувальний ефект спостерігається за незначної кількості добавки (0,25 %). Збільшення кількості хімічної добавки вище оптимального рівня викликає зворотну дію, знижуючи плинність шламу (рис. 1, б). При цьому плинність шламу ВАТ „Миколаївцемент” становить 72 мм, що перевищує стандартну плинність на 63 %, тоді як розплив для шламу ВАТ „Івано-Франківськцемент” становить 62 мм, що перевищує стандартну плинність на 40 % (рис. 1, б).

Сировинний цементний шлам, модифікований добавками, характеризується значними змінами структурно-механічних констант та характеристик через зміну молекулярної природи поверхні частинок. Оброблення шламу добавками викликає падіння енергії зв'язку між структурними елементами. Однак збільшення добавки ЛСТМ вище 1,5 % та комплексної добавки СМФ+ЛСТЕ вище 0,25 % приводить, як було відзначено, до зворотної дії, за якої коагуляційна структура ущільнюється.

У роботі експериментально показано можливість зменшення вологості сировинного шламу за наявності розріджувальних добавок. Так, встановлено, що введення 1 % добавки ЛСТМ дає змогу зменшити вологість миколаївського шламу від 38 до 29 %, тобто на 9 % (рис. 2, а), а за збільшення її вмісту до 1,5 % відбувається самовільне диспергування, на що вказують багато показників, які характеризують реологічні властивості. Плинність шламу значно погіршується із збільшенням концентрації ЛСТМ понад 1,5 %, оскільки збільшується адсорбція, що призводить до блокування контактів частинок і відповідно до зменшення міцності всієї системи. Подальші дослідження івано-франківського шламу проводились із використанням оптимальної кількості добавки ЛСТМ. Встановлено, що введення 1,5 % добавки ЛСТМ до івано-франківського шламу приводить до зменшення вологості від 36 до 26 % за збереження стандартного початкового розпливу 44 мм.



а



б

Рис. 2. Вплив добавок лігносульфонатів технічних ЛСТМ (а) та комплексного модифікатора (б) на зниження вологості сировинного шламу

Івано-Франківський сировинний шлам, модифікований добавкою ЛСТМ в оптимальній кількості 1,5 % в перерахунку на суху речовину, має добру плинність вже за вологості 26 %, в той час, коли без добавки цей шлам має необхідну плинність лише за вологості 36 %. Аналізуючи вплив добавки ЛСТМ на зміну вологості шламу, можна зробити висновок, що за концентрації добавки в кількості 1,5 % спостерігається ріст гідратних оболонок та зменшення міцності структури системи шлам – ПАР. Після повного насичення частинок шламу поверхнево-активними речовинами відбувається структурне зміцнення досліджуваної системи. Подальше модифікування системи добавкою ЛСТМ в кількості, більшій, ніж 1,5 %, є недоцільним, бо призводить до збільшення енергії зв'язку між частинками, статичної пластичності шламу та приросту модулів деформації і не викликає подальшого збільшення плинності та вологості.

Відомо, що для підвищення ефективності додатків доцільно використовувати комплексні добавки поліфункціональної дії, що мають різні поєднання ПАР та електролітів [2, 3]. Механізм дії комплексних багатокомпонентних додатків, які не вступають між собою в хімічну взаємодію, пояснюється дією їх окремих компонентів, які, доповнюючи один одного, уможливають отримати адитивний, а в деяких випадках синергійний ефект.

У роботі вивчено вплив комплексної добавки СМФ+ЛСТЕ на зниження вологості сировинного шламу. Для з'ясування впливу комплексної добавки СМФ+ЛСТЕ на зміну вологості пропорційно до процентного вмісту її в шламі необхідно вивчити дію складових, що утворюють комплексну добавку. ЛСТЕ містить в собі лігносульфонати технічні (ЛСТ), роданід натрію NaCNS та тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Під час введення цієї добавки максимальне розтікання шламу спостерігається за незначної кількості добавки (0,25 %). Саме така концентрація добавки надає шламу початкової плинності вже за вологості 27 %, в той час, коли без хімічної добавки цей шлам має необхідну плинність лише за 36 %. Зменшення вологості миколаївського шламу від 38 до 29 % та івано-франківського шламу від 36 до 27 % (рис. 2, б), що в обох випадках становить 9 %, за введення до їх складу 0,25 % комплексної добавки СМФ+ЛСТЕ дасть змогу підвищити продуктивність обертової печі на 7...8 % та знизити питому витрату палива на випал клінкеру на 6...7 %. Під час додавання комплексного модифікатора в кількості 0,25 % відбувається різке падіння статичної межі плинності, найбільшої пластичної в'язкості, періоду істинної релаксації спостерігається зменшення вологості. Шлам, який модифіковано комплексною добавкою, характеризується значно більшою пластичністю порівняно з вихідним шламом без добавок. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що сировинний миколаївський шлам має нормальну плинність вже за вологості 29 %, івано-франківський шлам – за вологості 27 % за умови додавання до них 0,25 % комплексної добавки. Збільшення концентрації комплексної добавки понад оптимальне співвідношення (0,25 мас. %) є недоцільним, бо не впливає на зниження вологовмісту системи. Оптимальне дозування добавок залежить від властивостей сировинної суміші.

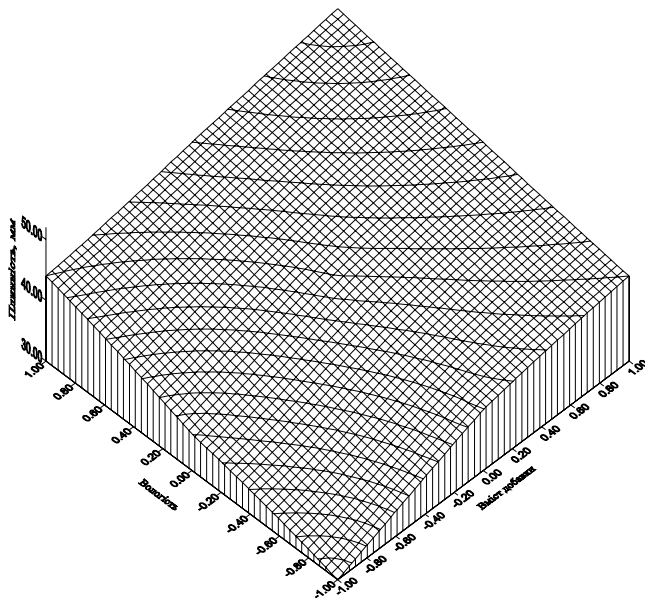
Визначення оптимальної кількості комплексної добавки для забезпечення необхідної плинності сировинного цементного шламу з врахуванням можливості зменшення вологості виконано з використанням двофакторного дворівневого методу математичного планування експерименту. Для встановлення математичної залежності між заданими властивостями сировинного шламу та кількістю добавки як змінні фактори вибрано значення вмісту добавки (X_1 , мас. %) та відносної вологості шламу (X_2 , %). Для основного рівня („0”) прийнято $X_1=0,15$ мас. % та $X_2=32,5$ %, для нижнього („-1”) – $X_1=0$ мас. % та $X_2=30,0$ %, для верхнього („+1”) – $X_1=0,30$ мас. % та $X_2=35$ %, функція відгуку (Y) – плинність сировинного цементного шламу, мм.

Досліди проведено відповідно до принципів математичного планування експерименту. Під час математичної обробки результатів експериментальних даних отримані значення коефіцієнтів регресії (табл. 2), побудовані поверхня відгуку (а) та ізолінії (б) впливу кількості комплексної добавки на плинність сировинного цементного шламу (рис. 3).

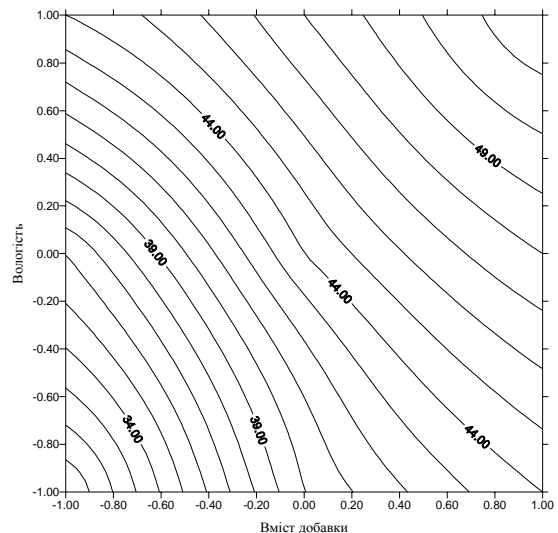
Таблиця 2

Результати розрахунку коефіцієнтів регресії

Функція відгуку	Коефіцієнти регресії					
	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_{12}	ϵ_{11}	ϵ_{22}
Y_1	43,78	5,67	5,00	-1,50	-1,67	0,33



а



б

Рис. 3. Поверхня відгуку (а) та ізолінії (б) впливу кількості комплексної добавки на плинність сировинного шламу ВАТ „Миколаївцемент”

На основі проведених досліджень встановлено, що плинність сировинного шламу більшою мірою визначається дією модифікатора із стеричним механізмом дії, ніж водовмістом системи. Механізм дії розроблених ПАР на зниження вологості полягає в тому, що за введення цієї добавки в сировинні цементні шлами відбувається зменшення товщини та кількості шарів структурованої води навколо частинок твердої фази. Внаслідок цього дисперсна система завдяки наявності об’ємної води зберігає свою плинність за більш низького водовмісту. Молекулярні плівки добавок, що адсорбуються на частинках шламу, сповільнюють дифузійні потоки, значно зменшують структуроутворення води і послаблюють сили молекулярної взаємодії адсорбційної води з поверхнею твердих частинок. Внаслідок цього плинність чи рухливість системи зростає і створюється можливість знизити водовміст сировинного шламу за збереження його заданої технологічної плинності.

У виробничих умовах часто виникають ситуації, коли внаслідок зупинки печей необхідно зберігати готовий сировинний шлам протягом тривалого часу, в цьому випадку важливо, щоб не відбувалось згущення шламу. Тому вивчено вплив комплексного модифікатора на властивості сировинних шламів за тривалого зберігання. Для цього готували порцію шламу з певною плинністю, зберігали її в умовах, що попереджають висихання, і визначали плинність з часом (табл. 3). Здатність шламу до збереження своїх властивостей протягом тривалого часу зумовлена утворенням молекулярних плівок ПАР на поверхні твердих карбонатних та глинистих частинок, що утворюють сировинну суміш. Плівка ПАР протидіє коагуляції частинок шламу за тривалого зберігання, не відбувається згущення шламу, що покращує процес приготування та зберігання шламу в шламбасейнах.

Таблиця 3

Вплив добавок на плинність сировинних цементних шламів за тривалого зберігання

Вологість шламу, %	Кількість добавки, мас. %	Плинність, мм	Плинність шламу, мм, після зберігання, год					
			1	4	24	48	72	144
35,0	0	44	44	43	41	39	38	35
	0,15	48	48	48	46	45	44	44
	0,30	52	52	52	50	49	48	48
32,5	0	36	36	35	34	33	32	30
	0,15	44	44	44	44	43	42	40
	0,30	48	48	48	48	46	44	44
30,0	0	30	30	29	28	27	26	25
	0,15	40	40	38	37	36	35	34
	0,30	44	44	40	39	38	37	37

Встановлено, що сировинний шлам без добавок з часом поступово осідає внаслідок седиментації спочатку крупніших, потім середніх та дрібних частинок. Рівень твердої фази шламу з 100 мл знижується через добу до 85 мл, а через дві доби – до 81–84 мл, тоді як модифікація сировинного цементного шламу комплексною добавкою уможливить підвищити його стійкість.

Висновки. Показано ефективність комплексних добавок нового покоління як модифікаторів сировинних цементних шламів з метою зменшення їх вологості. Внаслідок проведених досліджень встановлено, що важливе значення для отримання заданої технологічної плинності сировинних цементних шламів має співвідношення між кількістю добавки та можливим зменшенням вологості. Використання оптимального співвідношення добавок дає можливість без погіршення структурно-механічних характеристик сировинного шламу зекономити близько 1,5–2 % палива за зниження вологості сировинної суміші лише на 1 %, що дасть змогу істотно знизити собівартість цементу. Економічні розрахунки показують, що зменшення вологості шламу на 1,0–1,5 % збільшує продуктивність обортових печей на таку саму величину, при цьому економія палива становить 1,5–2 % і більше. Це дає можливість системно вирішувати проблему зменшення енергомосткості портландцементних клінкерів, істотно зменшуючи витрати палива під час виробництва портландцементу.

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. *Практикум по химической технологии вяжущих материалов.* – М.: Высш. шк., 1973. – 500 с. 2. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. *Физическая химия вяжущих материалов.* – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с. 3. *Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / Под ред. А.А. Пащенко.* – К.: Вища шк., 1990. – 223 с. 4. Пащенко А.А., Круглицкий Н.Н., Чередниченко Л.С., Руденко И.Ф. *Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов.* – К.: Вища шк., 1973.