

*К. М. БЕКЖАНОВА, В. К. БИШИМБАЕВ, К. И. САТАЕВ*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК «ГСФСП» НА СВОЙСТВА СЫРЬЕВЫХ ЦЕМЕНТНЫХ ШЛАМОВ**

В «Концепции перехода Республики Казахстан к устойчивому развитию на 2007–2024 годы» намечены меры по устойчивому экономическому прогрессу во всех сферах промышленности. Планируется создание и внедрение устойчивых, экологически чистых и экономически выгодных технологий в промышленности, обеспечивающих комплексность, малоотходность, ресурсо- и энергоэффективность с акцентом на устранение причин экологических нарушений [1].

Для решения проблем цементного производства разработана экономичная и безотходная технология по получению из отходов гossиполовой смолы высокоэффективных порошкообразных водорастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих разжижающими, пластифицирующими и интенсифицирующими свойствами и используемых для регулирования свойств силикатных дисперсных систем.

Для повышения эффективности процессов помола цемента, разжижения сырьевого цементного шлама в производстве вяжущих материалов используются различные ПАВ – аминоспирты, соли лигносульфоновых кислот и их композиции, различные отходы промышленности. Добавки ПАВ наряду с положительными свойствами имеют ряд недостатков: снижают прочность цементов и бетонов, приводят к повышенному пылеобразованию при помоле и транспортировке

цемента, к повышенной воздухововлекающей способности в бетонах и растворах. Наиболее известный интенсификатор помола цемента – триэтаноламин является импортным, дефицитным и дорогостоящим продуктом, в связи с чем использование его на отечественных цементных заводах ограничено, что и вызвало необходимость поиска и разработки новых высокоеффективных, более дешевых местных ПАВ, позволяющих осуществить импортозамещающие технологии.

В республиках СНГ водорастворимые полимеры (ВРП) и ПАВ выпускаются в основном в виде водных паст, что приводит к большим экономическим затратам при их транспортировке, хранении и эксплуатации в суровых климатических условиях. Поэтому в данной работе проведены исследования по синтезу и разработке технологии получения новых, модифицированных порошкообразных поверхностно-активных веществ на основе отходов производства фенола и гossиполовой смолы, которые способны интенсифицировать технологические процессы, решая одновременно экономические, социальные и экологические проблемы.

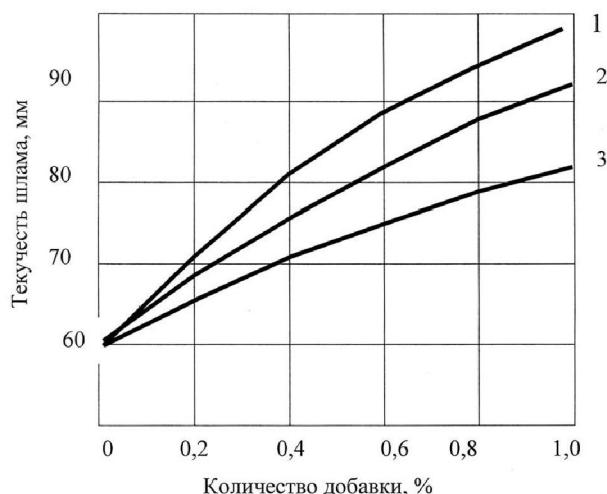
Разработка новых ПАВ для интенсификации процессов производства цемента будет способствовать снижению его стоимости, удешевлению строительства, расширению его масштабов,

направленных на осуществление важнейших правительственные документов «Государственная программа жилищного строительства» [2] и «Программа развития промышленности строительных материалов, изделий и конструкций до 2014 года» [3].

Нами разработан способ получения порошкообразных водорастворимых полимеров серии «ГСФСП» (госсиполовая смола фенольно-сульфированный полимер) на основе отходов госсиполовой смолы, образующейся при производстве растительных масел [4].

Изучено влияние концентрации и вида добавок серии «ГСФСП» на текучесть, влажность и технологические процессы сырьевых шламов АО «Шымкентцемент» и ТОО «Састобецемент». Сырьевые шламы имеют повышенную влажность, вследствие чего вращающаяся печь на треть своей длины работает как сушильный агрегат и проходит перерасход топлива на обжиг клинкера. Количество вводимых добавок «ГСФСП-1,2,3» изменяли от 0 до 1% от массы сухого шлама. Текучесть контрольного шлама составляла 60 мм по текучестемеру МХТИ ТН-2. Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из данных, с увеличением дозировки добавок серии «ГСФСП» текучесть шламов постепенно увеличивается. При максимальной дозировке добавок ПАВ, равной 1%, текучесть шымкентского шлама возрастает до 78–94 мм, састибинского шлама – до 85–98 мм [6, 7].



**Рис. 1.** Влияние добавок серии «ГСФСП» на текучесть шлама АО «Шымкентцемент»:  
1 – ГСФСП-2; 2 – ГСФСП-1; 3 – ГСФСП-3

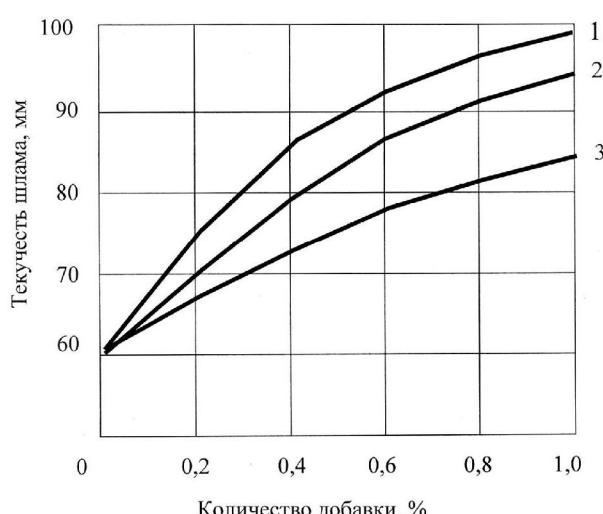
С увеличением дозировки добавок «ГСФСП» прирост текучести шламов постепенно снижается, кривые изменения текучести от концентрации добавок приобретают более погодий характер.

Эффективность действия различных видов добавок серии «ГСФСП» различная. По эффективности разжижающего действия разработанные добавки можно расположить в следующий ряд: «ГСФСП-2» > «ГСФСП-1» > «ГСФСП-3». Таким образом, установлено, что лучшим разжижающим действием на сырьевые цементные шламы, независимо от природы сырья и их химико-минералогического состава, обладает добавка «ГСФСП-2».

Изучено влияние концентрации и вида добавок серии «ГСФСП» на снижение влажности сырьевых шламов АО «Шымкентцемент» и ТОО «Састобецемент» (рис. 2).

Установлено, что при введении 0,3–0,5% «ГСФСП – 2» влажность шлама АО «Шымкентцемент» снижается с 35 до 30–31%, или на 4–5%. С увеличением дозировки добавок происходит дальнейшее снижение влажности шымкентского шлама, которая составляет при 1% «ГСФСП-2» – 7,3%. Эффективность добавок «ГСФСП-1» и «ГСФСП-3» несколько ниже. Влажность шлама при их введении снижается на 4,5–5,4%.

Закономерности влияния добавок серии «ГСФСП» на влажность сырьевого шлама ТОО «Састобецемент» носят аналогичный характер. С увеличением дозировки разжижителя «ГСФСП-2»



**Рис. 2.** Влияние добавок серии «ГСФСП» на текучесть шлама ТОО «Састобецемент»:  
1 – ГСФСП-2; 2 – ГСФСП-1; 3 – ГСФСП-3

влажность шлама монотонно уменьшается с исходной 36 до 27–28%, или на 8–9 абс. процентов. Эффективность действия добавок «ГСФСП-1» и «ГСФСП-3» несколько ниже.

Снижение влажности шлама на 8–9% позволяет повысить производительность вращающейся печи на 7–8% и снизить удельный расход топлива на обжиг клинкера на 6–7% [6, 7].

Механизм действия новых разработанных нами ПАВ заключается в том, что при введении добавок «ГСФСП» в сырьевые шламы происходит уменьшение толщины и количества слоев структурированной воды вокруг частиц твердой фазы. Вследствие этого дисперсная система, ввиду наличия объемной воды, сохраняет свою текучесть при низком содержании влаги в системе. Пленки молекул добавок «ГСФСП», адсорбированные на частицах шлама, замедляют диффузионные потоки, значительно уменьшают структурирование воды и ослабляют силы молекулярного взаимодействия адсорбционной воды с поверхностью твердых частиц. Вследствие этого текучесть или подвижность системы возрастает и создается возможность снизить влагосодержание сырьевого шлама при сохранении исходной заданной технологической текучести.

Изучено влияние добавок «ГСФСП» на свойства сырьевых шламов при длительном хранении. Твердая фаза сырьевых цементных шламов представляет собой полидисперсную систему, где вместе с достаточно крупными частицами известняка и кварца, присутствуют коллоидно-дисперсные частицы глинистых минералов. Для предотвращения загустевания и осаждения шлама производится интенсивное его перемешивание механическим способом и сжатым воздухом. На производстве, согласно требованиям технологического регламента, процесс помола сыревой шихты ведут до остатка на сите № 02 2–3% и на сите № 008 до 10–15%. Таким образом, 2–3% частиц имеют размер более 200 мкм, а 10–15% размер более 80 мкм [5]. Как правило, крупные частицы представляют собой трудно измельчаемые материалы – известняк и кварц. В процессе приготовления и хранения сырьевого шлама крупные частицы имеют склонность к осаждению в результате чего на дне приемника, в вертикальных и горизонтальных шламовых бассейнах образуется осадок. Объем осадка непрерывно увеличивается и мешает нормальному проведению

технологического процесса производства. Емкость вертикальных и горизонтальных бассейнов уменьшается, затрудняется слив шлама из вертикальных бассейнов, осадок затрудняет движение крановой мешалки горизонтальных бассейнов. Вследствие этого периодически приходится останавливать и очищать шламовые бассейны от осадка шлама. Очистка бассейнов, особенно вертикальных, осуществляется вручную, требуются большие затраты тяжелого ручного труда.

Молекулы поверхностно-активных веществ адсорбируются на частицах твердой фазы и препятствуют их быстрому осаждению.

Нами изучено влияние новых добавок серии «ГСФСП» на свойства сырьевых шламов при длительном хранении в течение 1, 2, 4, 12, 24 и 48 ч. В наших экспериментах изменение текучести шламов при длительном хранении определяли следующим образом: приготавливали определенную порцию сырьевого шлама с текучестью, равной 60 мм, хранили в условиях, предотвращающих высыхание шлама, и определяли текучесть с помощью прибора МХТИ ТН-2 по прошествии определенного заданного времени. Перед определением текучести шлам перемешивали в течение 0,5 мин. Данные приведены в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, текучесть сырьевого шлама без добавок после 12-часового

Таблица 1. Влияние добавок на изменение текучести сырьевых шламов АО «Шымкентцемент» при длительном хранении

№ пп	Наимено- вание добавки	Кол-во добавки, %	Текучесть шламов, мм, после хранения в течение, ч					
			1	2	4	12	24	48
1	Без добавки	0	60	60	58	56	53	51
2	ГСФСП-1	0,05	59	60	60	59	59	58
3		0,2	60	60	60	59	58	57
4		0,5	60	60	60	60	59	59
5		1,0	60	60	60	60	59	59
6	ГСФСП-2	0,05	60	60	60	59	60	58
7		0,2	61	60	60	59	58	58
8		0,5	60	60	60	60	59	59
9		1,0	61	60	60	60	59	59
10	ГСФСП-3	0,05	60	60	59	59	58	55
11		0,2	60	60	59	59	56	56
12		0,5	60	60	60	59	58	57
13		1,0	60	60	60	60	58	57

хранения снижается до 56 мм, через 24 и 48 ч хранения составляет соответственно 53 и 51 мм. Таким образом, сырьевой шлам без добавок ПАВ постепенно теряет свою первоначальную текучесть, что может в конечном итоге привести к значительному загустеванию супензии или даже к схватыванию в шламбассейне.

При введении добавок водорастворимых полимеров серии «ГСФСП» сырьевой шлам сохраняет свою текучесть при длительном хранении. С увеличением дозировки добавки сохранность свойств шлама улучшается. Снижение текучести сырьевого шлама происходит в меньшей степени. Так, при введении 0,2–05% добавок «ГСФСП-1» и «ГСФСП-2» текучесть сырьевого шлама фактически не изменяется и при хранении в течение 1–2 сут составляет 58–59 мм по текучестемеру МХТИ ТН-2.

Способность шлама к сохранению своих свойств в течение длительного времени обусловлена образованием пленки молекул поверхностно-активного вещества на поверхности твердых карбонатных и глинистых частиц, составляющих сырьевую шихту. Пленка ПАВ препятствует коагуляции частиц шлама при длительном хранении.

Исследовано влияние добавок «ГСФСП» на кинетическую устойчивость сырьевых шламов. Устойчивость определяли путем отстаивания пробы приготовленного шлама без добавки и с различными добавками ПАВ в течение 1, 2, 4, 12, 24 и 48 ч в мерном цилиндре емкостью 100 мл. Для этого приготавливали сырьевой шлам по обычной методике, затем оставляли в покое и через определенное время фиксировали уровень осадка. Приготавливали 2 серии шламов: с одинаковой текучестью, равной 60мм по текучестемеру ТН-2, на сырьевых материалах АО «Шымкентцемент» и ТОО «Састобецемент». По уровню осадка твердой фазы шлама судили о седиментационной устойчивости супензий.

В производственных условиях часто возникают ситуации, когда вследствие остановки печи приходится хранить готовый сырьевой шлам в течение длительного времени. В этом случае важно, чтобы не произошло загустевание шлама. Причины загустевания могут быть различные. Загустевание шлама приводит к остановке технологического процесса производства, из вертикальных и горизонтальных шламовых бассейнов необходимо механическим путем удалять загус-

тевший схватившийся шлам. Это длительная и трудоемкая работа. Поэтому необходимо тщательно изучить влияние новых видов добавок на поведение шламов при длительном хранении, чтобы исключить возможность загустевания или седиментации шлама в технологическом процессе приготовления и хранения в шламовых бассейнах. Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, бездобавочный сырьевой шлам АО «Шымкентцемент» с течением времени постепенно осаждается вследствие гравитации вначале более крупных, затем средних и мелких частиц твердой фазы. Первоначальный уровень твердой фазы шлама с 100 мл снижается через 1 сут. до 85 мл, а через 48 ч – до 81 мл.

Введение добавок порошкообразного полимера серии «ГСФСП» значительно улучшает кинетическую устойчивость сырьевого шлама Шымкентского цементного завода. Уровень осадка твердой фазы шламов с поверхностно-активными добавками значительно выше, чем в случае бездобавочного сырьевого шлама. Устойчивость шламов с ПАВ через 1 сут. хранения составляет 88–93 мл, через 2 сут. хранения составляет 85–89 мл, что значительно выше, чем у шлама без добавок.

Кинетическая устойчивость шламов зависит также от вида и концентрации добавки «ГСФСП». С увеличением концентрации «ГСФСП» от 0,05 до 1,0% кинетическая устойчивость сырьевых шламов значительно возрастает. Это можно объяснить тем, что при малых дозировках поверхностно-активного вещества добавки недостаточно для образования мономолекулярной пленки ПАВ на поверхности частиц твердой фазы шлама. Адсорбция молекул ПАВ происходит только по наиболее активным центрам, количества добавки недостаточно для покрытия всей поверхности частиц. С увеличением дозировки добавки ПАВ происходит образование мономолекулярной пленки ПАВ, которая оказывает влияние на адсорбционный слой вокруг частичек твердой фазы шлама, препятствуя явлениям коагуляции и загустевания. Незначительное перемешивание шлама после длительного хранения восстанавливает его первоначальную текучесть и позволяет сохранить необходимые технологические свойства сырьевого шлама при длительном хранении. Среди использованных серий добавок «ГСФСП» лучшим действием обладает «ГСФСП-2»,

Таблица 2. Влияние добавок «ГСФСП» на седиментационную устойчивость сырьевых шламов  
АО «Шымкентцемент» и ТОО «Састобецемент»

№ пп	Наименование добавки	Кол-во добавки, %	Устойчивость шламов, мл, после хранения в течение, ч						
			0	1	2	4	12	24	48
Сырьевой шлам АО «Шымкентцемент»									
1	Без добавки ГСФСП-1 ГСФСП-2 ГСФСП-3	0	100	96	96	92	88	85	81
2		0,05	100	98	97	95	92	88	85
3		0,2	100	99	99	96	93	89	86
4		0,5	100	100	99	95	94	90	86
5		1,0	100	100	100	95	94	91	86
6		0,05	101	99	98	96	93	89	87
7		0,2	101	99	98	95	94	90	88
8		0,5	100	99	99	96	95	93	89
9		1,0	100	99	99	97	95	94	89
10		0,05	100	98	96	96	91	88	86
11		0,2	100	98	97	96	92	88	86
12		0,5	101	99	98	97	93	89	87
13		1,0	10	99	98	97	93	91	88
Сырьевой шлам ТОО «Састобецемент»									
1	Без добавки ГСФСП-1 ГСФСП-2 ГСФСП-3	0	100	96	94	91	87	84	
2		0,05	101	98	95	93	89	87	
3		0,2	100	99	96	93	89	88	
4		0,5	100	100	98	95	90	88	
5		0,05	100	98	96	93	89	87	
6		0,2	100	99	95	95	90	89	
7		0,5	100	99	97	96	93	91	
8		0,05	99	98	95	91	89	86	
9		0,2	100	98	96	92	90	87	
10		0,5	101	99	97	94	90	88	

которая имеет лучшую адсорбционную способность и поверхностную активность. При введении в шламы добавки «ГСФСП-2» достигаются лучшие результаты по устойчивости сырьевых шламов по сравнению с другими добавками. Более лучшая седиментационная устойчивость шламов АО «Шымкентцемент» с добавками «ГСФСП-2» более заметно проявляется при длительном хранении суспензии в течение 1–2 сут.

Как видно из данных табл. 1, кинетическая устойчивость бездобавочного сырьевого шлама ТОО «Састобецемент» значительно выше, чем у известняково-лессового шлама АО «Шымкентцемент». Уровень твердой фазы састюбинского шлама постепенно снижается с 96 мл через 2 ч до 84–87 мл через 24–48 ч хранения.

Добавки серии «ГСФСП» значительно повышают кинетическую устойчивость сырьевого шлама ТОО «Састобецемент». При введении 0,2–0,5% «ГСФСП-2» уровень шлама через 1 сут. составляет 90–93 мл, через 2 сут. – 89–91 мл.

Адсорбция молекул добавок ПАВ на поверхности частиц твердой фазы сырьевого шлама ТОО «Састобецемент» приводит к стабилизации устойчивости шламовой суспензии.

Таким образом, новые разработанные ПАВ серии «ГСФСП» являются эффективными разжижителями сырьевых цементных шламов. При их введении текучесть шламов повышается до 102–110 мм, что дает возможность снизить их влажность на 7–9%. Это позволит повысить производительность печи и снизить расход топлива на обжиг клинкера.

Разработанные добавки не оказывают отрицательного действия на свойства сырьевых шламов при длительном хранении. В шламах с добавками «ГСФСП» не происходит явлений коагуляции и загустевания. Кинетическая устойчивость шламов, модифицированных добавками серии «ГСФСП», значительно повышается. Молекулы «ГСФСП» образуют на поверхности твердой фазы шлама тончайшие пленки, препятствующие

явлением агрегирования и способствующие повышению седиментационной устойчивости дисперсных систем.

### ЛИТЕРАТУРА

1. «Концепция перехода Республики Казахстан к устойчивому развитию на 2007–2024 годы». Указ Президента Республики Казахстан от 14 ноября 2006 года № 216. Астана.
2. Государственная программа жилищного строительства РК. Астана, 2004.
3. Программа развития промышленности строительных материалов, изделий и конструкций. Астана, 2004.
4. Предпатент РК № 16641. Способ приготовления разжижителя цементного сырьевого шлама. Сатаев К.И., Бекжанова К.М., Медетбекова Г.К. и др. Опубл. 15.12.2005, бюл. № 12.
5. Таймасов Б.Т. Технология производства портландцемента. Уч. пособие. Шымкент, Изд. ЮОКГУ. 2004. С. 293.
6. Бекжанова К.М. Применение водорастворимых порошкообразных ПАВ серии ГСФСП для разжижения сырьевого цементного шлама // Вестник КазНТУ им. К. И. Сатпаева. Алматы, 2004. №6(44). С. 147-149.
7. Таймасов Б.Т., Шакиров Б.С., Бекжанова К.М., Альжанова А.Ж. Разработка путей энергосбережения в производстве портландцемента // Наука и образование ЮОК. Серия химическая технология. 2005. №7(47). С. 93-95.

### Резюме

Суда еритін БАЗ полимерлерінің жана «ГСФСП» сериясының сұйықталу процесстерінің әсері мен цемент шламдарының қасиеттері қарастырылған. «ГСФСП» қосындылары – «Шымкентцемент» АҚ және «Састобецемент» шламдарының өнімінің 90–105 мм дейін, ылғалдылығын 7–9% темендептетіндігі анықталды. Өндірілген БАЗ шламдарды ұзақ уақыт сақтағанда қоюланбайды және оның седиментациялық тұрақтылығы жогарылады.

### Summary

The new GSFSP water – soluble polymer SAS influence on liquidizing process and raw cement shlam properties have been established the following: GSFSP additives enable to increase shlam flowing capacity of AO «Shymkent Cement» and TOO «Saztube Cement» to 90–105 mm, and to decrease its humidity 7–9%. The elaborated SAS do not cause shlam thickening in case 17 is stored for a long time and increase its stability.

УДК 666. 940. 22

ИШИ МКТУ им. К. Ясаяу;  
ЮОКГУ им. М. Ауезова,  
г. Шымкент

Поступила 10.11.06г.