

К. т. н. С. И. Боровик, к. т. н. Г. А. Лысова, А. М. Чуклай

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет», г. Челябинск, Россия

УДК 621.742.48:66-97]:666.762.32

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВРЕМЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕЛАССОЙ СВЕКЛОВИЧНОЙ, В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРИКЛАЗОВЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ОГНЕУПОРОВ

Изучены кинетические особенности процессов термической деструкции временного технологического связующего, модифицированного мелассой свекловичной, в производстве периклазовых огнеупоров. Установлено оптимальное соотношение лигносульфоната и мелассы в составе временного связующего, обеспечивающее снижение трещинообразования на технологических переделах прессования и обжига и высокий уровень показателей физико-механических свойств огнеупоров.

Ключевые слова: лигносульфонаты технические, меласса свекловичная, периклазовые огнеупоры, термическая деструкция, компаунд.

Традиционная технология изготовления периклазовых термостойких огнеупорных изделий, предназначенных для футеровки печных агрегатов, работающих в условиях высоких температур, предусматривает использование в качестве временного технологического связующего лигносульфонатов (ЛСТ) — отходов гидролизного производства растительных материалов, смесей солей лигносульфоновых кислот, получаемых из щелоков бисульфитной варки целлюлозы [1, 2]. Вследствие того что лигносульфонаты, используемые на производстве, часто не удовлетворяют требованиям технических условий, применение данного вида связующего не позволяет получить огнеупорный материал с требуемым уровнем показателей физико-механических свойств и отсутствием брака на технологических переделах прессования и обжига. При низком показателе условной вязкости ЛСТ (менее 100 с) не достигается пластичность огнеупорной массы, прессованные изделия характеризуются низкой прочностью, повышенным уровнем дефектности (перепрессовочные трещины, отбитости торцов), а прошедшие высокотемпературную обработку — высоким выходом брака (отбитости углов и ребер, «передавы», трещины и др.).

Известно, что до 30-х годов прошлого столетия в качестве связующих добавок, способных проявлять клеящую способность и придавать пластичность массе, традиционно использовали пищевые продукты: льняное масло, декстрины, патоку. В настоящее время в качестве временного технологического связующего в металлургическом

производстве при брикетировании углеродсодержащих материалов и железосодержащих отходов, в производстве футеровочных огнеупорных изделий и для других целей широко используются свекловичная патока (меласса) и компаунды на ее основе (ТУ 2455-028-00279580–2004. Лигносульфонаты технические жидкие и порошкообразные) [3, 4].

В связи с этим актуальной представляется задача усовершенствования существующей технологии производства обожженных периклазовых огнеупоров путем применения модифицированных технических лигносульфонатов.

Для оценки влияния мелассы на технологические свойства связующего изучены свойства и кинетические особенности процессов термической деструкции ЛСТ, мелассы свекловичной (МС) и компаундов на их основе (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства связующих материалов и компаундов на их основе

Показатели	Связующие материалы		Компаунд ЛСТ, % / МС, %				
	ЛСТ	МС	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
Массовая доля сухих веществ, %	59,9	80,1	67,2	67,8	69,0	69,4	71,7
Водородный показатель рН	4,9	6,8	5,1	5,3	5,4	5,6	5,7
Массовая доля общей золы в пересчете на сухое вещество, %	20,0	7,3	13,1	13,3	12,6	11,7	9,7
Плотность при 20 °С, мг/мл	1,317	1,391	1,337	1,340	1,346	1,347	1,349
Содежание влаги, %	40,1	19,9	32,2	32,8	31,0	30,6	28,3
Условная вязкость при 20 °С, с	42,0	77,0	8,4	9,0	9,0	8,0	8,2

Лигносulfонаты относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ), молекулы которых состоят из двух частей: полярной части, к ней относятся группы OH^- , COOH^- , CHO^- , SO_2OH^- , и неполярной, состоящей из углеводородной цепи (ароматического радикала). Основная часть сухого остатка приходится на органические вещества (главным образом на сахара, т. е. на лигносульфонный комплекс). Меласса также является ПАВ, но менее химически активным, ее молекулы состоят из дисахаридов.

Кинетические закономерности процессов термической деструкции изучали методом дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ). Термогравиметрический анализ проводили в интервале 20–530 °C с постоянной скоростью подъема температуры 4 град/мин в атмосфере собственных паров. В указанных условиях эксперимента общая скорость

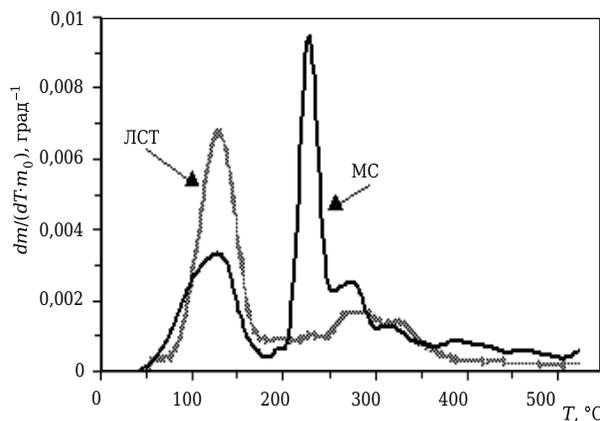


Рис. 1. ДТГ-кривые термической деструкции лигносульфонатов (ЛСТ) и мелассы (МС)

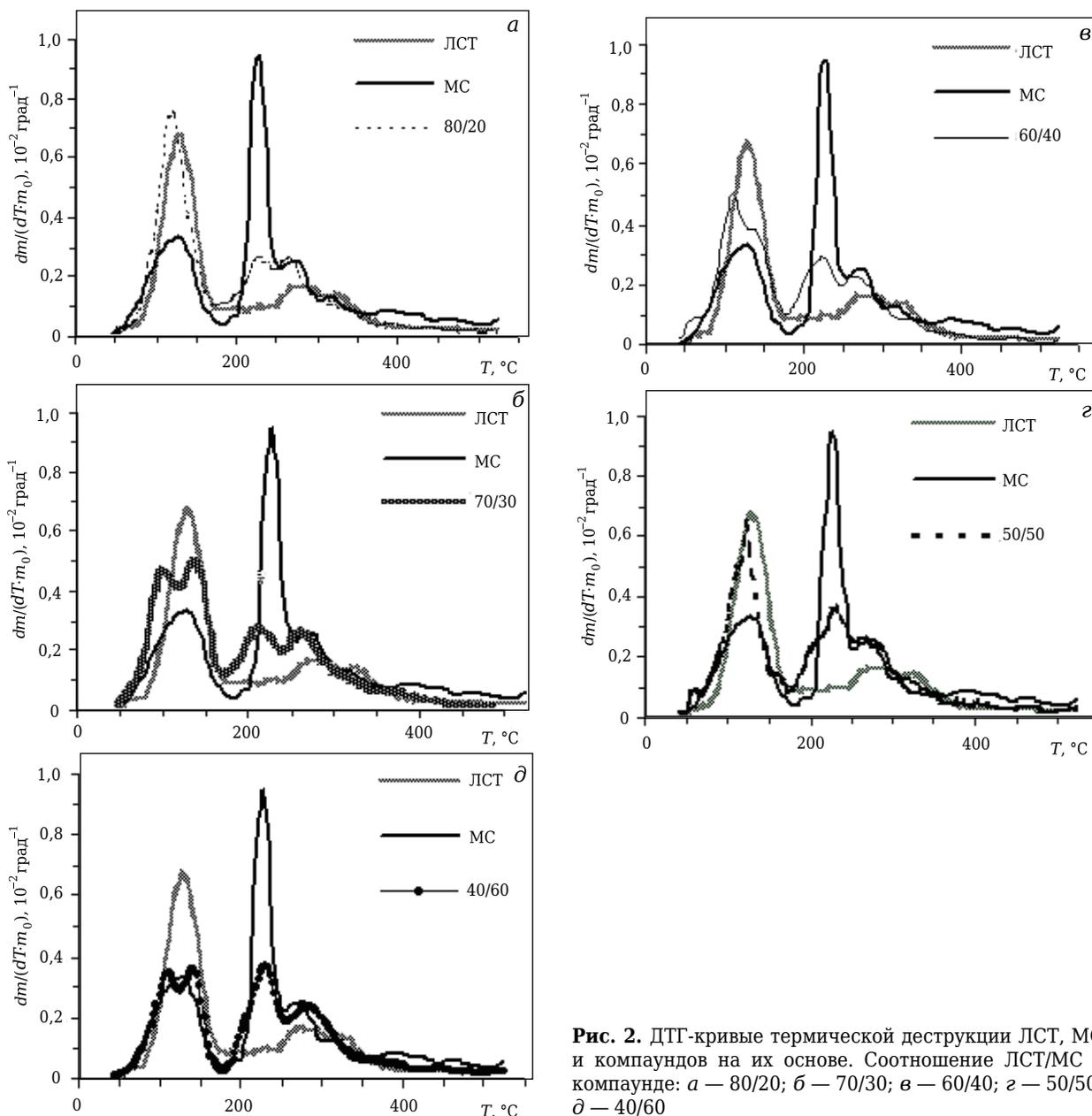


Рис. 2. ДТГ-кривые термической деструкции ЛСТ, МС и компаундов на их основе. Соотношение ЛСТ/МС в компаунде: а – 80/20; б – 70/30; в – 60/40; г – 50/50; д – 40/60

процесса определяется наиболее медленной скоростью термохимической деструкции. Стадия диффузии не самая медленная и, следовательно, не лимитирует общую скорость процесса [5].

На рис. 1, 2 представлены дифференциальные термогравиметрические кривые образцов МС, ЛСТ и компаундов на их основе, представляющие собой температурные зависимости приведенной скорости потери массы от температуры процесса:

$$1/m_0 \cdot \Delta m/\Delta T,$$

где m_0 — исходная навеска материала, г; Δm — изменение массы, г, в интервале температуры ΔT , град; T — температура, °С.

Каждая из ДТГ-кривых состоит из нескольких четко выраженных максимумов, свидетельствующих о схожести процессов термохимической деструкции исследуемых образцов и многостадийном характере этих процессов.

На ДТГ-кривых процесса термической деструкции ЛСТ и МС (см. рис. 1) в интервале 50–180 °С наблюдается один четко выраженный пик с максимумом при 128 °С (табл. 2), который соответствует выделению адсорбционной воды. При термической деструкции ЛСТ на этой стадии потеря массы вещества составляет 34,75 %, для МС — 23,13 %. Выделение воды для ЛСТ протекает в более узком интервале температур и с более высокой скоростью, чем для МС (см. табл. 2). Второй температурный максимум на ДТГ-кривой термической деструкции МС и ЛСТ лежит в интервале 181–251 °С и 184–313 °С соответственно (см. рис. 1) и состоит из одного ярко выраженного интенсивного пика при

280 °С для ЛСТ и 228 °С — для МС, что свидетельствует о начальной стадии деструкции вещества.

Выше 250–260 °С протекают процессы термической деструкции самих веществ, приводящие в конечном итоге к карбонизации вещества и образованию углеродного остатка. На ДТГ-кривых в высокотемпературной области наблюдается снижение скорости и потери массы вещества (см. рис. 1, табл. 2).

На ДТГ-кривых термической деструкции компаундов, приготовленных на основе ЛСТ и МС (см. табл. 1), также наблюдаются последовательные максимумы в исследуемом интервале температур (см. рис. 2, табл. 2). При высоком содержании ЛСТ в компаунде 80/20 на ДТГ-кривой в низкотемпературной области присутствует один четко выраженный пик, максимум которого сдвинут в низкотемпературную область относительно исходных веществ (см. рис. 2). Увеличение содержания МС в компаунде приводит к расщеплению максимума в низкотемпературной области и образованию двух частично перекрывающихся пиков для всех исследованных смесей (см. рис. 2, табл. 2). Потеря массы вещества в интервале низкотемпературных максимумов I и I' для всех компаундов снижается: с 36,91 % (для смеси 80/20) до 13,07 + 11,0 = 24,07 % (для смеси 40/60), что, вероятно, связано с увеличением МС в компаунде, содержащей влаги в 2 раза больше, чем ЛСТ.

Анализ ДТГ-кривых позволяет только на качественном уровне судить о процессе термической деструкции исходных веществ и компаундов на их основе. Для более детального рассмотрения процесса термической деструкции исследуемых веществ, а также количественной оценки влия-

Таблица 2. Кинетические параметры ДТГ-кривых термической деструкции МС, ЛСТ и компаундов на их основе

Температурный интервал максимума на ДТГ-кривой (рис. 2)	Кинетические параметры*	МС	ЛСТ	Компаунд				
				80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
I	T_1-T_2 , °С	55–181	78–184	58–172	55–116	72–128	52–116	55–125
	T_{max} , °С	128	128	119	99	110	110	110
	$\Delta m/(\Delta T \cdot m_0) \cdot 10^{-3}$, K ⁻¹	3,34	6,73	7,54	4,69	5,02	4,99	3,43
	φ , %	23,13	34,75	36,91	17,81	18,67	13,47	13,07
I'	T_1-T_2 , °С				116–166	128–178	116–178	125–178
	T_{max} , °С				137	137	122	140
	$\Delta m/(\Delta T \cdot m_0) \cdot 10^{-3}$, K ⁻¹				5,03	3,87	6,49	3,61
	φ , %				18,49	13,16	17,10	11,00
II	T_1-T_2 , °С	181–251	184–313	172–245	166–239	178–248	178–251	178–257
	T_{max} , °С	228	280	228	210	225	231	231
	$\Delta m/(\Delta T \cdot m_0) \cdot 10^{-3}$, K ⁻¹	9,47	0,995	2,67	2,76	2,89	3,52	3,71
	φ , %	26,78	15,48	13,32	14,93	15,43	18,29	16,94
III	T_1-T_2 , °С	251–301	313–365	245–289	239–301	248–321	251–321	257–336
	T_{max} , °С	275	327	263	260	263	272	283
	$\Delta m/(\Delta T \cdot m_0) \cdot 10^{-3}$, K ⁻¹	2,51	1,37	2,64	2,64	2,32	2,52	2,37
	φ , %	10,57	5,60	9,73	12,60	12,84	13,57	14,18
Суммарное количество разложившегося вещества на данных максимумах, %		60,48	50,24	59,97	63,83	60,09	62,44	55,18

* φ — потеря массы.

ния содержания исходных веществ в смеси на процесс термической деструкции выполнен кинетический анализ полученных экспериментальных результатов.

Кинетический анализ ДТГ-кривых, полученных методом термогравиметрии, проводили исходя из предположения, что процесс потери массы подчиняется кинетике первого порядка относительно исходного вещества. Для обработки кинетических кривых, полученных в неизотермических условиях проведения эксперимента, использовали уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}; \quad (1)$$

уравнение константы скорости I порядка

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{m_0}{m}, \quad (2)$$

так как кинетика потери массы вещества в результате термической деструкции подчиняется I порядку относительно исходного вещества.

Вследствие того что температура процесса возрастает с постоянной скоростью β , из уравнений (1) и (2) следует уравнение, связывающее константу скорости I порядка в условиях линейного подъема температуры с уравнением Аррениуса:

$$k = \frac{\beta}{T - T_0} \cdot \ln \frac{m_0}{m} = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (3)$$

или

$$\ln k = \ln \ln \frac{m_0}{m} - \ln \frac{T - T_0}{\beta} = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (4)$$

где k — константа скорости реакции I порядка, мин⁻¹; T_0 — исходная температура начала процесса потери массы образца, К; T — текущая температура процесса термической деструкции, К; E и A — эффективная энергия активации, кДж/моль, и предэкспоненциальный множитель, мин⁻¹, в уравнении Аррениуса соответственно; m_0 — масса исходной навески вещества, мг; m — масса навески вещества при температуре T , мг; β — скорость подъема температуры, град/мин.

Зависимости $\ln k - 1/T$ процесса термической деструкции исходных МС, ЛСТ, а также компаундов на их основе состоят из прямолинейных участков, различающихся наклоном относительно осей координат и соответствующих определенной кинетической стадии процесса (рис. 3). По результатам кинетического анализа для образцов ЛСТ и мелассы характерно наличие шести последовательных температурных стадий (I–VI), для компаундов — характерно семь (I–VII) четко выраженных последовательных температурных кинетических стадий (см. рис. 3).

В табл. 3 приведены рассчитанные при кинетическом анализе температурные интервалы каждой стадии: T_1 — температура начала стадии, T_2 — температура окончания стадии (°C), значения кон-

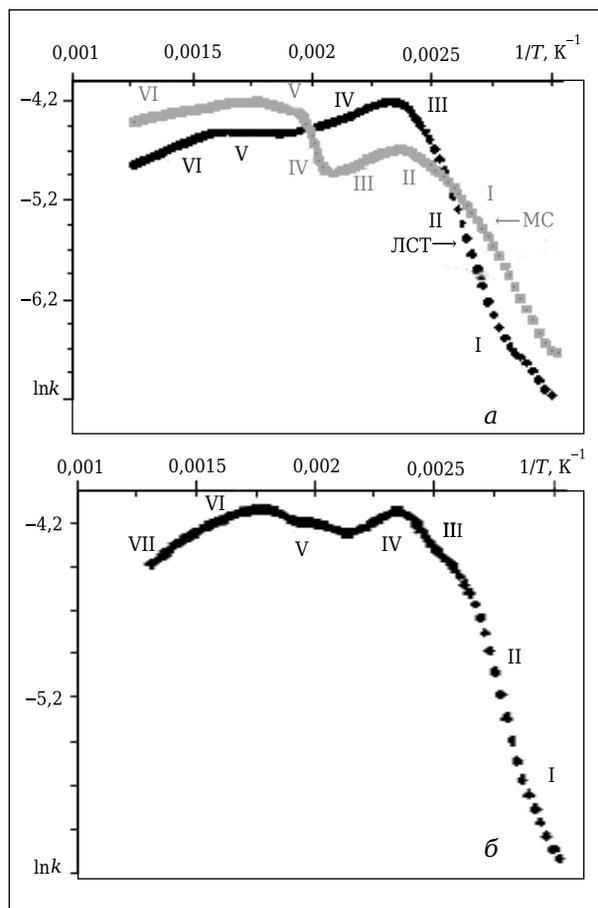


Рис. 3. Аррениусовские зависимости процесса термической деструкции ЛСТ и МС (а) и компаундов на их основе (б)

стант скорости процесса k_1 и k_2 , определенные при температурах T_1 и T_2 соответственно, эффективной энергии активации E и степени потери массы ϕ на каждой кинетической стадии, коэффициента парной корреляции R . На некоторых участках эффективная энергия активации имеет отрицательное значение, что свидетельствует о том, что на данном участке этот показатель является температурным коэффициентом и в табл. 3 эффективных кинетических параметров числовое значение не указано.

Сравнение температурных интервалов максимумов на ДТГ-кривой (см. табл. 2) и линейных участков, полученных на аррениусовской зависимости (см. табл. 3), позволяет сделать заключение, что на аррениусовской зависимости фиксируются последовательные температурные стадии, соответствующие стадийному удалению адсорбционной и координационно-связанной воды и термической деструкции самого вещества.

Потеря массы, соответствующая температурной стадии I на аррениусовской зависимости (см. табл. 3) для всех исследованных веществ, за исключением МС, для которой данная стадия не наблюдается, составляет 0,6–1,9 %, что свидетельствует об испарении воды из материала. Температурные стадии II и III на аррениусовской зависимости соответствуют тем-

пературным интервалам I и I' максимумов на ДТГ-кривой (см. табл. 2) соответственно. Увеличение эффективной энергии активации процесса на стадии II, по-видимому, обусловлено возрастанием сил межмолекулярного взаимодействия воды и молекул углеводородов и соответствующим ростом энергии гидратации.

Количество разложившегося вещества, выделяющегося на каждой из стадий, определяется содержанием МС и ЛСТ и связано с перестройкой надмолекулярной структуры.

Увеличение и уменьшение содержания ЛСТ в смеси приводит к снижению содержания разложившегося вещества на стадии III и возрастанию на стадии II (см. табл. 3). На температурной стадии III в компаунде 70/30 отмечается максимальное количество разложившегося вещества в сравнении с другими компаундами.

Таким образом, можно предположить, что в компаунде 70/30 наблюдаются более глубокие процессы перестройки надмолекулярной структуры, которые подтверждаются высокими значениями эффективной энергии активации, в качестве основного процесса протекает термическая деструкция молекул с гомолитическим разрывом квантовых химических связей и образованием свободно-радикальных продуктов термохимической деструкции.

Последующая кинетическая стадия IV термодеструкции характеризуется нулевым значением эффективной энергии активации (см. табл. 3, рис. 3), а стадия V — низкими значениями. Этот факт может быть обусловлен протеканием химических реакций с участием образовавшихся на стадии III свободных радикалов. Свободные радикалы отличаются очень высокой реакционной способностью.

Таблица 3. Эффективные кинетические параметры процесса термической деструкции МС, ЛСТ и компаундов на их основе

Температурная стадия (рис. 3)	Кинетические параметры	МС	ЛСТ	Компаунд				
				80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
I	$T_1-T_2, ^\circ\text{C}$	61–116	61–87	61–75	58–75	61–81	58–75	61–75
	$(k_1-k_2)\cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	1,21–6,60	0,78–1,52	0,98–1,42	2,22–3,49	3,72–3,99	2,75–3,37	1,09–1,64
	$E\pm\Delta E, \text{кДж/моль}$	34,2±0,5	24,9±0,6	25±3	24,9±0,8	3,2±0,7	13,3±0,6	28±3
	$\varphi, \%$	10,10	1,15	0,64	1,83	1,82	1,57	0,75
	R	0,998	0,998	0,978	0,998	0,879	0,996	0,972
II	$T_1-T_2, ^\circ\text{C}$		87–128	75–125	75–108	81–122	75–125	75–113
	$(k_1-k_2)\cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$		1,52–10,11	1,4–13,67	3,49–10,65	3,99–11,19	3,37–11,55	1,64–6,31
	$E\pm\Delta E, \text{кДж/моль}$		57,4±0,7	54,6±0,8	40±1	32,0±0,8	29,8±0,5	40,7±0,4
	$\varphi, \%$		16,03	21,58	11,99	15,75	17,96	8,59
	R		0,999	0,998	0,995	0,997	0,998	0,999
III	$T_1-T_2, ^\circ\text{C}$	116–149	128–151	125–143	108–154	122–154	125–143	113–154
	$(k_1-k_2)\cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	6,61–9,14	10,11–14,69	13,67–16,56	10,65–16,18	11,19–13,68	11,55–13,43	6,31–9,68
	$E\pm\Delta E, \text{кДж/моль}$	14,0±0,8	23±2	15±2	12,7±0,3	9,0±0,4	12±2	14,4±0,4
	$\varphi, \%$	10,25	13,66	9,09	20,87	11,82	7,05	12,87
	R	0,983	0,978	0,967	0,978	0,990	0,953	0,995
IV	$T_1-T_2, ^\circ\text{C}$	149–201	151–260	143–210	154–198	154–198	143–198	154–198
	$\varphi, \%$	3,64	11,85	10,43	6,19	6,13	7,44	2,99
	R	0,991	0,996	0,986	0,992	0,987	0,994	0,993
V	$T_1-T_2, ^\circ\text{C}$	201–242		210–277	198–298	198–242	198–242	198–242
	$(k_1-k_2)\cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	7,35–13,40		13,76–15,67	14,36–16,31	12,32–13,62	11,43–13,43	7,89–9,89
	$E\pm\Delta E, \text{кДж/моль}$	44±2		4,38±0,08	3,08±0,08	4,9±0,2	9,0±0,3	12,1±0,6
	$\varphi, \%$	23,41		16,39	22,51	11,75	13,30	12,49
	R	0,993		0,997	0,988	0,987	0,992	0,983
VI	$T_1-T_2, ^\circ\text{C}$	242–289	260–351	277–357	298–386	242–289	242–307	242–321
	$(k_1-k_2)\cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	13,40–14,85	10,77–10,88			13,62–14,51	13,43–15,12	9,89–11,41
	$E\pm\Delta E, \text{кДж/моль}$	5,2±0,1	0,49±0,07			2,9±0,1	5,2±0,1	5,1±0,1
	$\varphi, \%$	11,48	12,87	9,21	6,84	9,92	14,51	16,01
	R	0,997	0,772	0,953	0,990	0,984	0,992	0,994
VII	$T_1-T_2, ^\circ\text{C}$	289–524	351–524	357–524	386–524	289–524	307–524	321–524
	$\varphi, \%$	17,39	5,03	5,03	7,50	11,11	9,47	8,93
	R	0,992	0,999	0,999	0,998	0,993	0,994	0,996
Суммарное количество разложившегося вещества, %		76,27	60,60	72,44	77,74	68,18	71,22	62,63

Для вступления в реакцию этих высокоактивных частиц не требуется дополнительной энергии, поэтому энергия активации для таких реакций весьма мала или равна нулю.

На температурной стадии V для компаунда 70/30 отмечается сдвиг процесса термической деструкции в высокотемпературную область (198–298 °С). Эффективная энергия активации имеет минимальное значение, константа скорости реакции и количество разложившегося вещества — максимальны по сравнению с этими параметрами остальных компаундов.

Увеличение и уменьшение содержания МС в компаундах (в сравнении с компаундом 70/30) приводит к возрастанию энергии активации (например, для компаунда 40/60 в 4 раза), снижению константы скорости реакции и сдвигу процесса в низкотемпературную область. Это подтверждает предположение о максимальном взаимодействии ЛСТ и МС в компаунде 70/30, приводящем к более глубокой перестройке надмолекулярной структуры. Из данных табл. 3 следует, что уменьшение содержания ЛСТ в компаунде приводит к снижению его влияния на надмолекулярную структуру и возрастанию влияния МС.

Последние, наиболее высокотемпературные кинетические стадии — VI и VII характеризуются невысокими значениями эффективной энергии активации. Возможно, что основным процессом этих стадий является карбонизация — образование углеродистого остатка. Для компаундов, содержащих в своем составе 70 и 80 % ЛСТ, процесс на стадии VI сдвинут в высокотемпературную область и для компаундов 70/30 этот сдвиг является максимальным, а количество вещества, выделившегося на этой стадии, — минимальным. Увеличение содержания МС в компаундах приводит к сдвигу процесса в низкотемпературную область и возрастанию количества вещества, претерпевающего изменение. Максимальная общая потеря массы при 524 °С отмечена для компаунда 70/80 и составляет 77,74 % (см. табл. 3).

Особенности кинетических параметров процесса термической деструкции обусловлены различиями в химическом составе исследуемых образцов компаундов. Следует отметить, что приведенное заключение о процессах, протекающих на разных температурных стадиях термической деструкции

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Кашеев, И. Д.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник. В 2 кн. Кн. 1. Производство огнеупоров / составители *И. Д. Кашеев, В. Г. Алфеева, М. Г. Ладыгичев* [и др.]; под ред. *И. Д. Кашеева*. — М. : Интернет Инжиниринг, 2002. — 650 с.
2. **Павлушенко, Л. Е.** Экологически чистая добавка в производстве фарфоровых изделий / *Л. Е. Павлушенко* // *Стекло и керамика*. — 2002. — № 2. — С. 31,32.
3. ГОСТ Р 52304-2005. Меласса свекловичная.

Таблица 4. Физико-механические свойства огнеупорного материала марки ХПТ

Показатели	Лабораторные образцы				Промышленные изделия	
	80/20	70/30	60/40	50/50	опытные	рядовые
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,18	3,20	3,15	3,07	3,14	3,13
Предел прочности при сжатии, МПа	18,9	20,3	18,6	17,0	51,6	41,3

изученных компаундов, носят предположительный характер, поскольку сформулированы на основании результатов кинетического анализа.

На основании результатов кинетического анализа деструкции изученных компаундов содержание ЛСТ в компаунде 70 % является оптимальным, что подтверждается лабораторными и промышленными испытаниями компаундированного связующего в производстве периклазовых огнеупорных материалов (табл. 4).

Введение мелассы в состав временного технологического связующего позволило стабилизировать качество ЛСТ, снизить трещинообразование, обеспечить достаточную прочность материала для исключения деформации сырца при съеме и укладке, а также изделий при транспортировке, достичь уровня физико-механических свойств, сопоставимого с требованиями Технических условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетический анализ ЛСТ, МС и компаундов на их основе показал, что в компаунде 70/30 протекает более глубокое химическое взаимодействие между ЛСТ и МС, обеспечивающее высокую степень термической деструкции временного технологического связующего и формирование оптимальной структуры огнеупорного материала на стадии высокотемпературного обжига.

Использование свекловичной мелассы в составе временного технологического связующего обеспечивает улучшение физико-механических свойств огнеупоров и низкий уровень трещинообразования на технологических переделах прессования и обжига.

4. Технология гидролизного и сульфитно-спиртового производства / под ред. *В. И. Шаркова*. — М. : Гослесбумиздат, 1959. — 440 с.
5. **Генерозов, Б. А.** Технический анализ в металлургическом и коксохимическом производствах / *Б. А. Генерозов*. — М. : Metallurgizdat, 1959. — 260 с. ■

Получено 10.02.13
© С. И. Боровик, Г. А. Лысова,
А. М. Чуклай, 2013 г.