

Г.М. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
Г.В. ЛІСАЧУК, д-р техн. наук, завідувач НДЧ, НТУ «ХП»,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, докторант, НТУ «ХП»,
А.В. ЛІСІЙЧУК, магістрант, НТУ «ХП»

ТЕРМОДИНАМІКА МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ У ПРИСУТНОСТІ ВУГЛЕЦЮ

У статті наведено результати термодинамічних розрахунків процесів утворення основних клінкерних мінералів із природної сировини у присутності вуглецю, який є основою твердого палива. Встановлено, що в присутності вуглецю реакції утворення основних клінкерних мінералів стають термодинамічно можливими при низьких температурах, тобто, реакції клінкероутворення починають протікати вже всередині реактора-декарбонізатора, що дозволяє значно зменшити довжину печі; при цьому досягнута продуктивність та якість продукції залишаються на достатньо високому рівні.

Ключові слова: клінкерні мінерали, термодинаміка, вуглець, мінералоутворення, енергія Гіббса.

Суттєве значення для зниження споживання палива, теплової та електричної енергії має розробка прогресивних науково обґрунтованих норм їх витрачання, заснованих на впровадженні останніх досягнень науки і техніки, передових технологічних і конструкторських рішень.

Рішення названих проблем у виробництві силікатних матеріалів і виробів різного технічного призначення робить все більш актуальним теоретичне вивчення процесів що лежать в основі їх отримання та експлуатації. У зв'язку з цим велике значення має термодинамічний метод дослідження, який дозволяє не тільки однозначно визначати енергетичні параметри процесів силікатоутворення і синтез силікатних матеріалів, але й спільно з вивченням швидкості і механізму перенесення речовини отримувати необхідні дані щодо раціонального управління процесами мінералоутворення технічних силікатів і їм подібних речовин.

Враховуючи, що виробництво цементу є енергоємним, вартість енергоресурсів у собівартості продукції складає 60-70 відсотків. В економічно розвинених країнах частка природного газу, який застосовується при випаленні клінкеру, становить незначний відсоток.

Проблемами під час переведення обертової печі на вугільне паливо є великі витрати на проектування та обладнання, а також вибір якісного вугілля, яке не потребує додаткового збагачення та не погіршує властивостей кінцевого продукту.

Також важливо враховувати присадку палива при розрахунку теплового балансу печі [1].

Раніше проводилися дослідження розкладення окремих компонентів сировинної суміші – вапняку, глини і т.д. під впливом вугільного палива.

Так у роботі [2] було досліджено вплив часткової заміни газового палива відходами вуглезбагачення.

В результаті було доведено позитивний вплив відходів вуглезбагачення на процес виробництва портландцементу при дотриманні певних характеристик палива.

Також у роботі [3] було встановлено можливість використання твердого шламу переробки газового конденсату як добавку-мінералізатор при випалі портландцементного клінкеру, що дозволило знизити температуру випалу на 200 – 250 °С.

Тому становить інтерес можливість утворення основних клінкерних мінералів портландцементу Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ в присутності вуглецю, який є основою твердого палива.

Для розрахунків були використані стандартні термодинамічні дані, наведені у роботі [4] (табл. 1). Оскільки стандартні термодинамічні дані вуглецю та водню дорівнюють нулю, то до таблиці їх не внесено.

Таблиця 1 – Стандартні термодинамічні дані для розрахунку процесів мінералоутворення портландцементного клінкеру у присутності вугілля

Сполука	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль · К		
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
CaCO_3	1206,87	92,88	104,52	21,92	25,94
SiO_2	911,07	41,84	46,94	34,31	11,29
Al_2O_3	1675,61	50,92	114,77	12,80	35,44
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4117,06	202,92	240,45	147,69	32,89
Fe_2O_3	821,36	89,96	98,28	77,82	14,85
CO_2	393,51	213,64	111,30	9,04	8,54
Ca_2SiO_4	2308,48	127,61	151,67	36,95	30,29
Ca_3SiO_5	2930,60	168,62	208,57	36,07	42,47
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	3560,58	205,43	260,58	19,16	50,58
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	5080,21	326,35	374,43	72,80	-

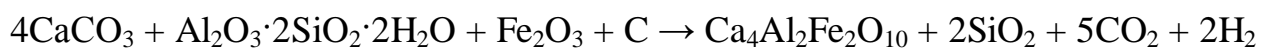
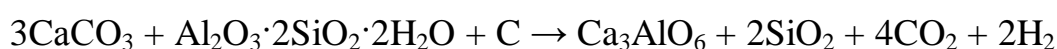
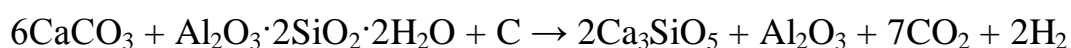
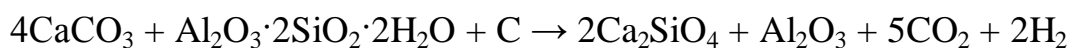
У роботі [4] вказується, що у процесі випалу портландцементного клінкера, сировинна суміш поетапно зазнає ряд перетворень, основні з яких – видалення фізично та хімічно зв'язаної води з глинистих мінералів, термічна дисоціація карбонатів, твердофазні реакції за участю розплаву з утворенням клінкерних мінералів.

Установлено, що взаємодія каолініту з кальцитом у портландцементній сировинній суміші з утворенням основних клінкерних мінералів без впливу домішок починає протікати лише при температурах понад 1050 К.

Наголошено, що утворення Ca_3AlO_6 є неможливим в усьому інтервалі температур, що свідчить про його імовірне утворення з розплаву.

Аналогічна залежність спостерігається і для реакцій утворення $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$.

Тому було розглянуто наступні ймовірні реакції утворення основних клінкерних мінералів:



Результати термодинамічних розрахунків представлені у табл. 2.

На підставі отриманих результатів встановлено, що в присутності вуглецю реакції утворення основних клінкерних мінералів стають термодинамічно можливими вже при низьких температурах.

Підвищена температура утворення спостерігається лише для трикальцієвого алюмінату як найбільш тугоплавкої сполуки.

Таким чином, реакції клінкероутворення починають протікати вже всередині реактора-декарбонізатора, що дозволяє значно зменшити довжину печі, при цьому продуктивність та якість продукції залишаються на достатньо високому рівні.

Хоча витрата вугільного палива та природного газу на 1 тону клінкеру однакові, але вартість їх достатньо відрізняється.

Використання вугільного палива, теплота згорання якого становить 5500 ккал/кг призведе до зниження собівартості продукції за рахунок нижчої вартості палива.

Таблиця 2 – Результати термодинамічних розрахунків реакцій мінералоутворення

Т, К	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль, для реакцій			
	1	2	3	4
800	-33,79	58,52	192,41	-621,52
900	-141,27	-92,61	105,58	-789,73
1000	-251,24	-247,36	16,92	-819,53
1100	-363,33	-405,27	-75,30	-920,67
1200	-477,28	-565,83	-164,86	-1022,92
1300	-592,82	-728,81	-257,58	-1126,09
1400	-709,77	-893,87	-351,29	-1230,01
1500	-827,94	-1060,82	-445,86	-1334,56
1600	-947,19	-1228,41	-541,16	-1439,59
1700	-1067,38	-1399,45	-637,12	-1545,03
1800	-1188,39	-1570,79	-733,62	-1650,75
1900	-1310,13	-1743,39	-830,59	-1756,68
2000	-1432,49	-1916,80	-927,96	-1862,75

Список літератури: 1. Шабанова Г.М. Використання твердого палива при випалі портландцементного клінкеру в обортовій печі з реактором – декарбонізатором / [Г.М. Шабанова, Г.В. Лісачук, А.М. Корогодська, А.В. Лісійчук] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – С. 3 – 9. 2. Вінниченко В.І. Інтенсифікація випалу цементного клінкера при використанні відходів вуглезбагачення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / В.І. Вінниченко. – Х., 1999. – 20 с. 3. Шабанова Г.Н. Исследование влияния добавок нефтешламов на снижение энергии активации реакции разложения CaCO_3 портландцементной сырьевой смеси / [Г.Н. Шабанова, С.В. Сандул, А.Н. Корогодская и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2005. – № 27. – С. 153 – 159. 4. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986 – 408 с.

Надійшла до редколегії 17.05.13

УДК 666.94

Термодинаміка мінералоутворення портландцементного клінкеру у присутності вуглецю / Г.М. ШАБАНОВА, Г.В. ЛІСАЧУК, А.М. КОРОГОДСЬКА, А.В. ЛІСІЙЧУК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47(1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 34 – 38. – Бібліогр.: 4 назв.

В статье представлены результаты термодинамических расчетов процессов образования основных клинкерных минералов из природных сырьевых материалов в присутствии углерода, являющегося основой твердого топлива. Установлено, что в присутствии углерода реакции образования основных клинкерных минералов становятся термодинамически возможными при низких температурах, то есть реакции клинкерообразования начинают протекать уже внутри реактора-декарбонизатора, что позволяет уменьшить длину печи, при этом достигнутая производительность и качество продукции остаются на достаточно высоком уровне.

Ключевые слова: клинкерные минералы, термодинамика, углерод, минералообразование, энергия Гиббса.

The results of thermodynamic calculations of the main clinker minerals formation from natural raw materials in the presence of carbon, which is the basis of solid fuel are presented. Found that in presence of carbon-forming reaction of clinker minerals are thermodynamically possible at low temperatures, that is clinker reactions begin to take place already in the reactor-calciner, which reduces the length of the furnace, the achieved performance and quality of products to remain fairly high level.

Keywords: clinker minerals, thermodynamics, carbon, mineral formation, Gibbs energy.

УДК 666.651.2 : 536.001.24

Е.Б. ДАЙНЕКО, асп., НТУ «ХПИ»

ПРОГНОЗНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЕРОЯТНОСТИ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ МАСС ЭЛЕКТРОФАРФОРА

Обсуждаются результаты термодинамического анализа реакций фазообразования при формировании керамики муллито-кремнеземистого и кордиеритового составов в интервале температур $700 \div 1800$ К. Теоретические расчеты свидетельствуют о возможности получения материалов, содержащих преимущественно муллит, кордиерит и кварц при пониженной температуре синтеза ($1420 \div 1520$ К).

Ключевые слова: муллит, кордиерит, силлиманит, энергия Гиббса, твердофазовый синтез

Сложность физико-химических процессов, протекающих при обжиге электротехнической керамики, обуславливает необходимость теоретических подходов к прогнозированию твердофазовых реакций в системах $Al_2O_3 - SiO_2$, $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. С этой точки зрения расчет термодинамических свойств кристаллических новообразований позволит не только установить наличие фаз, но и определить условия, при которых их формирование наиболее вероятно.

Для муллито-кремнеземистого фарфора одним из основных фазообразующих соединений является муллит. Вопросы термодинамического анализа реакций образования муллита, а также условий его формирования рассмотрены в работах авторов [1, 2].

© *Е.Б. Дайнеко*, 2013