

УДК 691.542

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.157.2015.61298>

**ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОШЛАМОВ С ЦЕЛЬЮ
ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Канд. техн. наук Т.Д. Рыщенко, асп. К.И. Вяткин

**ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ ВИКОРИСТАННЯ ГАЗОШЛАМІВ З МЕТОЮ
ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ ВИРОБНИЦТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ**

Канд. техн. наук Т.Д. Рищенко, асп. К.И. Вяткін

**JUSTIFICATION OF THE USE GAZOSHLAMOV TO INCREASE ENERGY EFFICIENCY
PRODUCTION OF PORTLAND CEMENT**

Ph.D., associate professor T.D. Rishenko, graduate student K.I. Vyatkin

Розглянуто процеси випалу портландцементного клінкеру з метою визначення перспектив підвищення енергоефективності процесу виробництва портландцементів. Зроблено аналіз впливу домішок суміші на процес випалу та проведено зміни мінералізованого складу компонентів суміші з урахуванням втрати води в процесі випалу цементного клінкеру.

Ключові слова: портландцементний клінкер, випал, енергоефективність.

Рассматриваются процессы обжига портландцементного клинкера с целью определения перспектив повышения энергоэффективности процесса производства портландцементов. Сделан анализ влияния примесей смеси на процесс обжига и проведены изменения минерализованного состава компонентов смеси с учетом потери воды в процессе обжига цементного клинкера.

Ключевые слова: *портландцементный клинкер, обжиг, энергоэффективность.*

Portland cement clinker firing processes to determine the prospects for energy efficiency Portland cement production process. The analysis of the impact of contaminants on the process of firing the mixture and the subsequent changes in the composition of the mixture components mineralized considering water loss in the firing process cement clinker.

Keywords: *Portland cement clinker, abortion, energy efficiency.*

Введение. Одной из наиболее актуальных проблем процессов производства строительных материалов, в частности портландцементного клинкера, является его энергоёмкость. Процесс обжига происходит при высоких температурах и требует затрат энергии, что существенно влияет на себестоимость конечной продукции и, как следствие, себестоимость строительства в целом. Обеспечение энергоэффективности обжига возможно путем ускорения прохождения смесью физико-химических процессов при более низких температурных режимах либо же использования добавок, обеспечивающих ускорение химических процессов при обжиге.

Постановка проблемы. Одной из потенциальных возможностей для снижения энергозатрат в процессе производства портландцементного клинкера является использование отходов различных отраслей народного хозяйства, в частности газошламов.

Цель. Целью статьи является обоснование возможности применения отходов газовой промышленности при обжиге портландцементной смеси для повышения энергоэффективности процесса.

Задачи. Для достижения поставленной цели в статье рассматриваются следующие задачи:

- определить условия реакций минералообразования в процессе обжига портландцементной смеси;
- определить физико-химические свойства смеси;
- определить перспективы применения газошлама в составе портландцементной смеси.

Основная часть исследования. Обжиг портландцементной смеси является сложным физико-химическим процессом, минералообразование происходит путем

прохождения массопереноса, диффузии, физических и химических процессов на границах раздела фаз, химических реакций и прочее.

Невозможно учесть все факторы, влияющие на процесс обжига, в частности свойства расплава, образующегося при обжиге, природу сырья, его реакционную способность. Потому целесообразно рассматривать каждый процесс поэтапно. Отсюда следует, что кинетические зависимости, которыми можно описать клинкерообразование, могут иметь расхождения с экспериментальными показателями. Кинетические и термодинамические закономерности необходимо использовать в предварительной оценке, проводимой для оценивания реакционной способности новых видов сырьевых материалов. Также эти закономерности используются для изучения механизмов и направленности реакций минералообразования, которые проходят в процессе обжига клинкерной смеси. Для получения достоверных сведений об особенностях минералообразования в различных системах предварительная оценка должна быть дополнена экспериментальными исследованиями с помощью комплексного физико-химического анализа [1].

Для проведения исследования обратимся к термодинамическому методу, который направлен на определение энергетических параметров силикатообразования, а также параметров синтеза силикатных материалов. Метод изучает скорость и особенности механизма переноса вещества, позволяет получать необходимые данные по рациональному управлению процессами минералообразования технических силикатов и им подобных веществ [2].

Актуальность проблемы повышения энергоэффективности процесса обжига

портландцементного клинкера была изучена в работах многих авторов. Некоторыми авторами проводились исследования процессов разложения отдельных компонентов сырья портландцементного клинкера, в частности известняка и глин. Разложение известняка и глин, как структурных компонентов смеси, проходит под воздействием угольного топлива. Автор работы [3] в своих исследованиях рассмотрел возможность частичного использования газового топлива в качестве отходов углеобогащения. В результате было доказано положительное влияние отходов

углеобогащения на процесс производства портландцемента при соблюдении определенных характеристик топлива.

Поэтому представляет интерес возможность образования основных клинкерных минералов портландцементного клинкера 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 присутствии углерода, который является основной составляющей шлама переработки газового конденсата.

Для расчетов были использованы стандартные термодинамические данные, представленные в работе [4] (табл. 1).

Таблица 1

Стандартные термодинамические данные для расчета процессов минералообразования портландцементного клинкера в присутствии углерода

Соединение	- ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль · К		
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5	6
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	-

Поскольку стандартные термодинамические данные углерода и водорода равны нулю, то в таблицу они не внесены.

Основные преобразования сырьевой смеси при обжиге: удаление физически и химически связанной воды из глинистых минералов, термическая диссоциация карбонатов, твердофазные реакции с участием расплава с образованием клинкерных минералов [4].

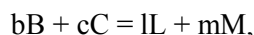
Взаимодействие каолинита с кальцитом сырьевой смеси с образованием основных клинкерных минералов без влияния добавок происходит при температурных режимах от 1050 К. Образование $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ невозможно во всем интервале температур. Поэтому логичным является, что $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ образуется из расплава. Аналогично образование $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$.

Поэтому были рассмотрены следующие возможные реакции образования основных клинкерных минералов:

- $4\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$;
- $6\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$;
- $3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 2\text{SiO}_2 + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$;
- $4\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} + 2\text{SiO}_2 + 5\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$.

Для практического применения термодинамических и термохимических расчетов к различным химическим реакциям большое значение имеет знание основных положений химического равновесия, определяющих границы, и конкретные возможности расчета.

Для химической реакции:



протекающей при постоянном давлении и температуре, общее изменение свободной энергии Гиббса определяется уравнением

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_B^b a_C^c}, \quad (1)$$

где ΔG^0 - стандартное значение изменения свободной энергии Гиббса-процесса, которое определяется на основе стандартных значений ΔG^0 реагирующих компонентов;

a – соответствующие значения активностей компонентов, участвующих в реакции, относящихся к любому возможному моменту.

В случае равновесия ΔG_p , $T = 0$ и уравнение (1) принимает вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{(a_L^l)_{рав} (a_M^m)_{рав}}{(a_B^b)_{рав} (a_C^c)_{рав}}. \quad (2)$$

Активность чистой жидкости и чистого твердого тела при средних давлениях и температурах принимается за 1.

Результаты термодинамических расчетов представлены в табл. 2.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что реакции образования основных клинкерных минералов при использовании углерода становятся термодинамически возможными при более низких температурах. Повышенная температура образования необходима только

Между ΔG , ΔH , S существует зависимость (уравнение Гиббса-Гельмгольца):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Так зная, что ΔH и ΔS , всегда можно определить ΔG . Для того чтобы определить ΔG , ΔH , S при любой температуре, необходимо знать их зависимость от температуры. Согласно уравнению Кирхгофа имеем:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT,$$

где

$$\Delta C_p = \sum C_{кон.пр} - \sum C_{исх.пр}.$$

Известно, что

$$S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p dT}{T}$$

при температуре $T=298$ К и давлении $P=1$ атм, поэтому уравнение можно записать как

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT;$$

$$S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}.$$

Таким образом, окончательная формула для расчета ΔG_T^0 :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}.$$

для трехкальциевого алюмината, как наиболее тугоплавкого соединения. Реакции клинкерообразования начинают протекать в производственных условиях в зоне подогрева, что позволяет значительно уменьшить длину вращающейся печи производства портландцементного клинкера, при этом производительность и качество продукции остаются на достаточно высоком уровне.

Таблица 2

Результаты термодинамических расчетов реакций минералообразования

Т, К	Величина свободной энергии Гиббса, кДж/моль, для реакций			
	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 использованных источников

1. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов [Текст] / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.
2. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст] / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
3. Вінниченко, В.І. Інтенсифікація випалу цементного клінкера при використанні відходів вуглезбагачення [Текст]: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / В.І. Вінниченко. – Харків, 1999. – 20 с.
4. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст] / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

Рецензент д-р техн. наук, профессор Е.В. Кондрашенко

Рищенко Тетяна Дмитрівна, канд. техн. наук, доцент кафедри технологій будівельного виробництва і будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків.

Вяткін Костянтин Ігоревич, аспірант кафедри технологій будівельного виробництва і будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків.
Тел. 066 72 39 076. E-mail: vyatkun@mail.ru.

Rushenko Tatiana Dmitrievna, candidate of technical Sciences, associate Professor of construction Technology and building materials Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Kharkov.
Viatkin Kostiantyn Igorevich, postgraduate student, Department of construction Technology and building materials, Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Kharkiv. E-mail: vyatkun@mail.ru.

Стаття прийнята 22.10.2015 р.