



*РХТУ имени Д.И. Менделеева
Факультет технологии неорганических веществ и
высокотемпературных материалов
Кафедра химической технологии композиционных
и вяжущих материалов*



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

2017

г.

ТЕРМОХИМИЯ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КЛИНКЕРА

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При обжиге портландцементной сырьевой смеси протекают процессы, связанные как с затратами, так и с выделением тепла.

Теоретический эффект клинкерообразования представляет собой разницу между суммой **расходных** и **приходных** статей тепла.

Тепловой эффект клинкерообразования не зависит ни от способа производства, ни от типа теплового агрегата, а определяется только видом сырьевых компонентов и составом сырьевой смеси.

Расчет теплового эффекта клинкерообразования включает две основные части:

- 1 - расчет химического состава сырьевой смеси и клинкера и минералогического состава клинкера;
- 2 - расчет теоретического эффекта клинкерообразования.

**Тепловым эффектом
клинкeroобразования называется
количество тепла, которое
необходимо затратить для
получения 1 кг клинкера при 0 °С из
соответствующего количества
сырьевой смеси при той же
температуре.**

Пример расчета теплового эффекта

По данным расчета состава сырьевой смеси определяем проектируемый химический состав клинкера.

Химический состав клинкера, %

Наименование анализа	Нерастворимый остаток	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O
Полный	0,17	20,88	6,02	3,58	66,33	2,08	0,30	0,63
Пересчитанный на 4 оксида	–	21,57	6,22	3,70	68,51	–	–	–

По расчету (по методу Кинда) клинкер имеет следующий минералогический состав:

$C_3S = 67,30\%$; $C_2S = 11,20\%$; $C_3A = 10,30\%$; $C_4AF = 11,30\%$.

Для образования 1 кг такого клинкера требуются следующие количества сырьевых материалов (кг):

углекислого кальция (CaCO_3).....	1,221
каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	0,160
кремнекислоты (SiO_2).....	0,142
оксида железа (Fe_2O_3).....	0,037

Величины удельной теплоемкости основных материалов, участвующих в реакциях берем из справочников.

Средняя удельная теплоемкость (ккал/кг·град)

Наименование вещества	Температура, °C		
	20 – 450	20 – 900	20 – 1400
CaCO ₃	0,248	0,266	–
CaO	0,205	0,213	0,218
SiO ₂	0,239	0,263	0,270
Fe ₂ O ₃	0,190	0,218	0,238
Каолинит	0,280	–	–
Метакаолинит	0,238	0,258	0,270
Клинкер	0,217	0,236	0,262
C ₃ S	0,217	0,234	0,245

Наименование вещества	Температура, °C		
	100	450	900
H ₂ O (пар)	0,376	0,382	
CO ₂			0,257

1. Расход тепла:

а) количество тепла, необходимое для нагревания сырьевых материалов от 0 до 450°C, подсчитывается по формуле

$$Q = G \cdot C \cdot \Delta t$$

где Q — количество тепла, *ккал*;

G — количество материала, *кг*;

C — средняя теплоемкость материалов при соответствующей температуре, *ккал/кг·град*;

Δt — разность температур, *град*,

и составляет следующие величины (*ккал/кг*):

$\text{CaCO}_3 - 1,221 \cdot 0,248 \cdot 450 = 136,3$

каолинит — $0,160 \cdot 0,280 \cdot 450 = 20,2$

$\text{SiO}_2 - 0,142 \cdot 0,239 \cdot 450 = 15,3$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,037 \cdot 0,190 \cdot 450 = 3,2$

Итого: **175,0**

б) тепло, поглощаемое при дегидратации каолинита составляет 145 кал/г при 20° и 223 кал/г при 450°.

Количество тепла, расходуемое на дегидратацию 0,160 кг каолинита, составляет $0,160 \cdot 223 = 35,6$ ккал/кг.

Количество остающегося метакаолинита — 0,138 кг;

в) расход тепла на нагревание материалов от 450° до 900° (ккал/кг):

$$\text{CaCO}_3 - 1,221 \cdot (0,266 \cdot 900 - 0,248 \cdot 450) = 156,5$$

$$\text{метакаолинит} - 0,138 \cdot (0,258 \cdot 900 - 0,238 \cdot 450) = 17,3$$

$$\text{SiO}_2 - 0,142 \cdot (0,263 \cdot 900 - 0,239 \cdot 450) = 18,4$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,037 \cdot (0,218 \cdot 900 - 0,190 \cdot 450) = 4,1$$

Итого: **196,3**

г) тепло, поглощаемое при диссоциации CaCO_3 , составляет 425 кал/г при 20° и 397 кал/г при 900°.

Количество тепла, расходуемое на диссоциацию 1,221 кг CaCO_3 составляет $1,221 \cdot 396 = 483,0$ ккал/кг.

Количество остающейся при разложении CaCO_3 оксида кальция $1,221 \cdot 0,56 = 0,685$ кг;

д) расход тепла на нагревание материалов от 900 до 1400° (ккал/кг):

$$\text{CaO} - 0,685 \cdot (0,218 \cdot 1400 - 0,213 \cdot 900) = 77,7$$

$$\text{метакаолинит} - 0,138 \cdot (0,270 \cdot 1400 - 0,258 \cdot 900) = 20,2$$

$$\text{SiO}_2 - 0,142 \cdot (0,270 \cdot 1400 - 0,263 \cdot 900) = 20,0$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,037 \cdot (0,238 \cdot 1400 - 0,218 \cdot 900) = 5,1$$

Итого: **123,0**

е) расход тепла на плавление части материала рассчитывается как разность между величинами удельной теплоты клинкера и C_3S , отнесенными к 1450^9 .

Эта величина принимается при расчетах постоянной и равной:

$$\text{клинкер} - 1 \cdot 0,265 \cdot 1450 = 384 \text{ ккал/кг}$$

$$C_3S - 1 \cdot 0,247 \cdot 1450 = 358 \text{ ккал/кг}$$

Итого: **26 ккал/кг**

Общее количество тепла, затрачиваемое на получение 1 кг клинкера, составляет **1039 ккал**.

2. Приход тепла:

а) реакция взаимодействия кислотных оксидов с CaO протекает со значительным выделением тепла.

Количество выделяющегося тепла при обжиге портландцементных сырьевых смесей зависит от химического состава и типа использованных сырьевых компонентов.

Для обычных известково-глинистых сырьевых смесей величина экзотермического эффекта реакции составляет 100–120 *кал/г*, а при получении клинкера на основе шлака лишь 50–70 *кал/г*, поскольку в последнем случае в составе шлака содержатся уже образовавшиеся силикаты кальция.

Тепловые эффекты образования основных клинкерных минералов

Реакция	При 20°		При 1300°	
	<i>ккал/моль</i>	<i>кал/г</i>	<i>ккал/моль</i>	<i>кал/г</i>
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \text{ (гель)} = \beta\text{-C}_2\text{S}$	33,24	193	–	–
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \text{ (гель)} = \gamma\text{-C}_2\text{S}$	34,27	199	–	–
$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \text{ (гель)} = \text{C}_3\text{S}$	32,77	143,5	–	–
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \text{ (кварц)} = \beta\text{-C}_2\text{S}$	29,80	173	26,2	148
$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \text{ (кварц)} = \text{C}_3\text{S}$	29,40	129	25,2	111
$3\text{CaO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$	4,3	16	5,8	21
$4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$	12	25	–	–
$\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$	–	6	–	–
$\beta\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$	–	0,57	–	2,06

Количество тепла, выделяющегося в результате экзотермического эффекта образования соответствующих количеств минералов при температуре обжига, равно (ккал/кг):

$$C_3S - 0,673 \cdot 111 = 74,7$$

$$C_2S - 0,112 \cdot 148 = 16,6$$

$$C_3A - 0,103 \cdot 21 = 2,2$$

$$C_4AF - 0,113 \cdot 25 = 2,9$$

Итого: **96,4**

б) приход тепла в результате охлаждения клинкера от 1400° до 0°:

$$1 \cdot 1400 \cdot 0,262 = \mathbf{366} \text{ ккал/кг};$$

в) приход тепла в результате охлаждения CO₂ от 900° до 0°:

$$0,536 \cdot 900 \cdot 0,257 = \mathbf{124} \text{ ккал/кг};$$

г) приход тепла в результате охлаждения пара от 450° до 0°:
количество тепла, выделяющееся при охлаждении пара от 450° до 100° составляет

$$0,022 \cdot (0,382 \cdot 450 - 0,376 \cdot 100) = 3 \text{ ккал/кг};$$

0,022 — количество воды, выделившееся из каолинита;
при конденсации пара при 100°;

$$0,022 \cdot 539 = 11,8 \text{ ккал/кг}; \text{ при охлаждении воды от } 100^\circ \text{ до } 0^\circ$$

$$0,022 \cdot 100 = 2,2 \text{ ккал/кг}.$$

Общее количество рекуперированного тепла при получении
1 кг клинкера составляет **604,4 ккал**.

Тепловой эффект клинкерообразования
представляет собой разность между
расходом и приходом тепла
 $1039 - 604 = 435 \text{ ккал/кг.}$