

УДК 666.9.015.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЛИЯНИЯ Fe_2O_3 НА СИСТЕМУ, СОСТОЯЩУЮ ИЗ ИЗВЕСТНЯКА И ФЕЛЬЗИТА

Гаврилюк М.Н., Семериков И.С.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург,
e-mail: dmik@pochta.ru

В данной статье рассчитана свободная энергия Гиббса для смеси, состоящей из фельзита, известняка и Fe_2O_3 . Целью данной статьи является изучение при помощи термодинамических расчетов возможности применения фельзита в качестве глинистого компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера (система $CaCO_3 - CaO - \text{фельзит}$) и изучение влияния корректирующей добавки Fe_2O_3 на систему $CaCO_3 - CaO - \text{фельзит}$. При нагревании смеси 21,38% фельзита с 78,62% известняком образуются следующие соединения: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = 1,59\%$, $3CaO \cdot Al_2O_3 = 9,15\%$, $2CaO \cdot SiO_2 = 20,96\%$, $3CaO \cdot SiO_2 = 64,84\%$, $K_2O \cdot SiO_2 = 2,10\%$, $Na_2O \cdot SiO_2 = 1,35\%$. Это взаимодействие согласно расчетам возможно при температуре выше 892К. Из-за пониженного содержания трехвалентного оксида железа в фельзите состав, состоящий из 21,38% фельзита и 78,62% известняка, имеет повышенный глиноземистый и силикатный модуль. Трехвалентный оксид железа был применен в качестве корректирующей добавки. При добавлении 0-3,35% Fe_2O_3 образуется дополнительное количество $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ от 1,59 до 16,83%. По данным расчетов при добавлении Fe_2O_3 снижается температура начала реакции с 892 до 782 К. По результатам расчетов можно рекомендовать использовать фельзит в качестве глинистого компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера при пониженных температурах обжига. Доказана возможность применения Fe_2O_3 в качестве корректирующей добавки системы $CaCO_3 - CaO - \text{фельзит}$. Наиболее оптимальным составом для производства низкотемпературного портландцементного клинкера является состав, содержащий 77,28% известняка, 20,67% фельзита и 2,05% Fe_2O_3 с температурой начала реакции клинкерообразования выше 826,59 К.

Ключевые слова: термодинамический расчет, свободная энергия Гиббса, известняк, фельзит, трехвалентный оксид железа

THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE IMPACT ON THE SYSTEM Fe_2O_3 CONSISTING OF LIMESTONE AND FELSITES

Gavriluk M.N., Semerikov I.S.

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin», Ekaterinburg, e-mail: dmik@pochta.ru

This article assumes that the Gibbs free energy for a mixture consisting of felsites, limestone and Fe_2O_3 . The purpose of this paper is to study the possibility of applying felsites as clay component raw mix for the production of portland cement clinker (the system $CaCO_3 - CaO - \text{felsit}$) and study the effect of corrective additive Fe_2O_3 on the system $CaCO_3 - CaO - \text{felsit}$. By heating a mixture of 21,38% to 78,62% felsites limestone formed following compounds $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = 1,59\%$, $3CaO \cdot Al_2O_3 = 9,15\%$, $2CaO \cdot SiO_2 = 20,96\%$, $3CaO \cdot SiO_2 = 64,84\%$, $K_2O \cdot SiO_2 = 2,10\%$, $Na_2O \cdot SiO_2 = 1,35\%$. This interaction is possible according to the calculations at temperatures above 892K. Due to low content of Fe_2O_3 in felsite, the composition consisting of 21,38% and 78,62% felsites limestone has a higher alumina and silicate module. Trivalent iron oxide has been used as a corrective additive. When adding 0-3,35% Fe_2O_3 formed additional $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ from 1,59 to 16,83%. According to calculations by adding Fe_2O_3 , temperature decreases the reaction starts from 892 to 782 K. The calculations can recommend using felsit as clay component raw mix for the production of Portland cement clinker at low firing temperatures. Proved the possibility of Fe_2O_3 as a corrective additive for the studied system $CaCO_3 - CaO - \text{felsit}$. The optimal composition for the production of portland cement clinker is a low-temperature composition containing 77,28% limestone, 20,67% felsites and 2,05% Fe_2O_3 with the start of the reaction temperature clinker above 826,59 K.

Keywords: thermodynamic calculation, the Gibbs free energy, limestone, felsite, trivalent iron oxide

Снижение потребления топлива на обжиг клинкера является актуальной задачей. Существует несколько способов снижения затрат на обжиг клинкера. Во-первых, снизить затраты на испарение воды путем перехода с мокрого на сухой способ производства портландцемента; во-вторых, применяя нетрадиционный алюмосиликатный и железосодержащий сырьевой материал, обладающий более низкой температурой размягчения и плавления. В данной статье более подробно остановимся на рассмотрении последнего способа снижения затрат на обжиг.

В этой статье в качестве глинистого компонента рассмотрена горная порода Среднего Урала – фельзит. Замена глинистого компонента на фельзит позволяет снизить температуру обжига клинкера до 1250–1300 °С.

Целью данной статьи является изучение при помощи термодинамических расчетов возможности применения фельзита в качестве глинистого компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера (система $CaCO_3 - CaO - \text{фельзит}$) и изучение влияния корректирующей добавки Fe_2O_3 на систему $CaCO_3 - CaO - \text{фельзит}$.

Сначала рассмотрим возможность применения фельзита в качестве алюмосиликатного и железосодержащего компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера, т.е. систему, состоящую из CaCO_3 – CaO –фельзит.

Для того чтобы узнать возможность протекания реакций фельзита с известняком с целью получения традиционных клинкерных минералов, были проведены термодинамические расчеты. Свободная энергия

Гиббса рассчитывалась по стандартной методике [1, 2, 3].

Для термодинамических расчетов в данной статье использовались материалы, представленные в табл. 1. Анализ химического состава показывает, что фельзит относится к кислой горной породе с содержанием диоксида кремния 78,98% и оксида кальция 1,33%. Горная порода фельзит имеет низкую температуру образования расплава 1120°C.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Материал	Содержание оксидов, % масс.						
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	$\Delta m_{\text{прк}}$
Фельзит	78,98	11,57	2,10	3,91	1,60	1,33	0,51
Известняк	0,69	1,15	–	–	0,52	54,00	42,95

Легкоплавкость фельзиту придают щелочные и щелочноземельные оксиды: K_2O , Na_2O , CaO и трехвалентный оксид железа [4, 5].

Расчетный минералогический состав фельзита представлен следующими минералами: 47,24% кварц; 17,73% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; 23,13% $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; 3,69% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 1,6% Fe_2O_3 ; 6,61% $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

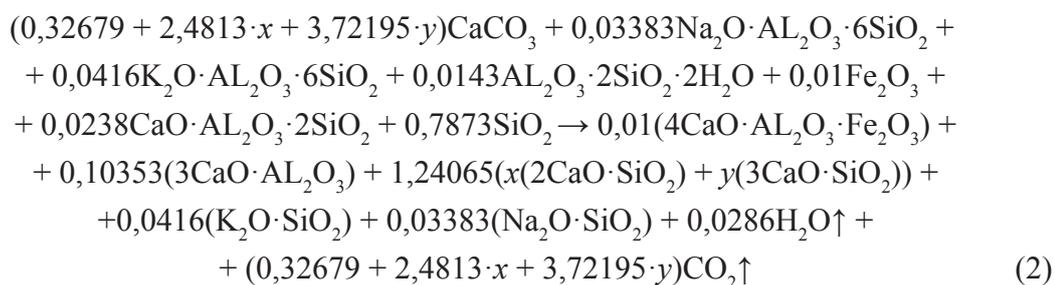
При взаимодействии фельзита с известняком возможно получить следующие продукты реакции, такие как алит ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), белит ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), алюминат кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), браунмиллерит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, CO_2 , H_2O в разных пропорциях. При исследовании системы известняк – фельзит можно получить разнообразный минералогиче-

ский состав клинкера, меняя соотношение исходных компонентов.

Коэффициенты уравнения реакции взаимодействия фельзита с известняком были посчитаны по формуле (1), где n – количество вещества, моль; m – масса вещества, г; M – молярная масса, г/моль.

$$n = \frac{m}{M} \quad (1)$$

Реакцию взаимодействия известняка с фельзитом можно записать в виде, представленном формулой (2). Поскольку неизвестно, сколько будет образовано алита и белита из $1,24065\text{SiO}_2$, введем коэффициенты реакции y и $x = \Gamma - y$, которые будут показывать сколько кварца израсходуется на образование алита, а сколько на образование белита соответственно.



Результаты расчета минералогического состава и коэффициента насыщения (КН) по реакции, приведенной выше, представлены в табл. 2. Коэффициент насыщения был рассчитан по минералогическому составу (см. формулу (3)) [6].

$$\text{КН} = \frac{\text{C}_3\text{S} + 0,884 \cdot \text{C}_2\text{S}}{\text{C}_3\text{S} + 1,325 \cdot \text{C}_2\text{S}} \quad (3)$$

Проанализировав табл. 2, можно сделать вывод, что фельзит теоретически может полностью связать в клинкерные минералы от 73,74 до 80,19% известняка, при избытке известняка (больше 80,19%) в клинкере будет оставаться свободная известь, при недостатке известняка (меньше 73,74%) в клинкере будет оставаться кварц и другие минералы фельзита.

Таблица 2

Расчетный фазовый состав и коэффициент насыщения реакций

Номер реакции	Коэффициенты реакции		Исходные вещества, % масс		Продукты реакции (по расчету), % масс						КН
	y	x	Известняк	Фельзит	C ₄ AF	C ₃ A	C ₂ S	C ₃ S	K ₂ O·SiO ₂	Na ₂ O·SiO ₂	
1	0	1	73,74	26,26	1,89	10,89	83,12	0,00	2,50	1,61	0,67
2	0,7	0,3	78,62	21,38	1,59	9,15	20,96	64,84	2,10	1,35	0,90
3	1	0	80,19	19,81	1,49	8,57	0,00	86,71	1,96	1,27	1,00

Результаты расчета свободной энергии Гиббса для системы CaCO₃–CaO–фельзит представлены на рис. 1. Выше температуры 1211,61 К использовались данные для системы CaO–фельзит.

Анализ результатов термодинамического расчета показывает, что начало протекания реакций взаимодействия известняка с фельзитом возможно выше температуры, К: 789,44; 892,55 и 923,88 для реакции 1;

2 и 3 соответственно. Термодинамический анализ реакции показывает, что с уменьшением количества минералов плавней (C₃A, C₄AF) и щелочных минералов (K₂O·SiO₂, Na₂O·SiO₂) в клинкере температура возможности протекания реакции возрастает с 789,44 до 923,88 К. Таким образом, доказана возможность применения фельзита в качестве глинистого компонента для производства портландцементного клинкера.

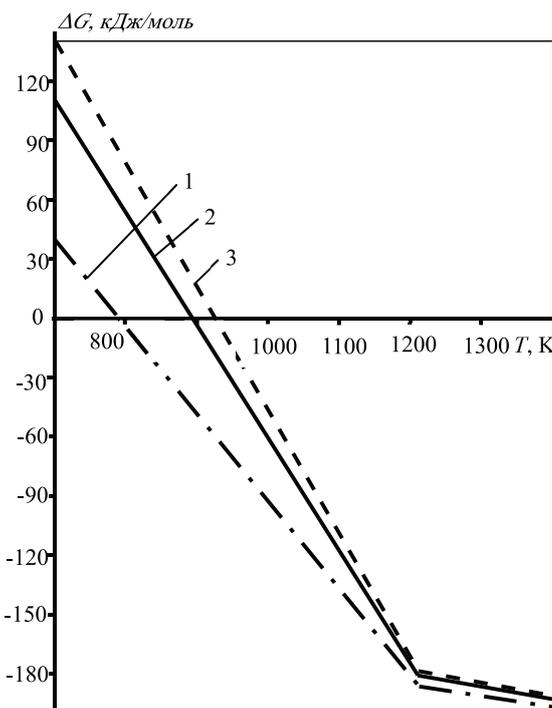


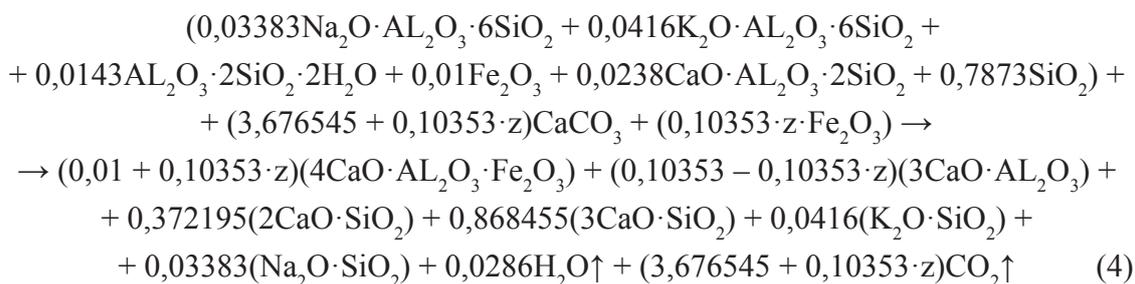
Рис. 1. Зависимость свободной энергии Гиббса в системе CaCO₃–CaO–фельзит от температуры (номера кривых соответствуют номерам реакций, указанных в табл. 2)

Поскольку фельзит имеет более низкое количество Fe₂O₃ = 1,60%, чем в традиционном глинистом сырье используемом для производства портландцементного клинкера, то требуется ввести дополнительно железосодержащий компонент. В качестве корректирующей добавки был выбран химически чистый Fe₂O₃ для упрощения термодинамических расчетов.

Далее в статье будет рассмотрена возможность применения корректирующей добавки Fe₂O₃ для системы CaCO₃–CaO–фельзит.

Гипроцемент для производства портландцементного клинкера рекомендует использовать в смеси с коэффициентом насыщения кремнезема известью равным 0,90, поэтому для дальнейших термодинамических расчетов в качестве базового со-

става примем смесь, состоящую из 78,62% известняка и 21,38% фельзита [6]. Реакцию взаимодействия 78,62% известняка и 21,38% фельзита без введения Fe_2O_3 была подробно рассмотрена выше (см. в табл. 2 реакцию 2 и рис. 1 реакцию 2). Базовый состав с коэффициентом насыщения, равным 0,90, имеет повышенный глиноземистый (p) и силикатный (n) модуль. Введение трехвалентного оксида железа в сырьевую смесь для производства портландцемента из известняка и фельзита позволяет снизить модульные характеристики (глиноземистый и силикатный модуль) до рекомендуемых величин.



Результаты расчета модульных характеристик и минералогического состава реакции взаимодействия Fe_2O_3 с известняком и фельзитом представлены в табл. 3 (для всех реакций $\text{KH} = 0,90$). Силикатные и глиноземистый модуль был рассчитан с помощью (5) и (6) [6].

К базовому составу будем добавлять трехвалентный оксид железа до полного усвоения Al_2O_3 в браунмиллерит.

Для полного усвоения оксида алюминия в C_4AF потребуется $((0,10353 + 0,01)\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Для упрощения расчетов введем коэффициент Z от 0 до 1, который будет показывать, сколько из $0,10353\text{Al}_2\text{O}_3$ уйдет на образование C_4AF . На образование C_3A уйдет $(0,10353 - 0,10353 \cdot z)\text{Al}_2\text{O}_3$, т.е. при $z = 1$ весь Al_2O_3 будет связан в C_4AF . Тогда реакцию взаимодействия базового состава с трехвалентным оксидом железа можно записать следующим образом (см. формулу (4)) (коэффициенты реакции посчитаны по формуле (1)):

$$n = \frac{\text{C}_3\text{S} + 1,325 \cdot \text{C}_2\text{S}}{1,434 \cdot \text{C}_3\text{A} + 2,046 \cdot \text{C}_4\text{AF}}; \quad (5)$$

$$p = \frac{1,15 \cdot \text{C}_3\text{A}}{\text{C}_4\text{AF}} + 0,64. \quad (6)$$

Таблица 3

Расчетный фазовый состав и силикатный и глиноземистый модуль реакций

Номер реакции	Коэффициент реакции z	Исходные вещества, % масс			Продукты реакции (по расчету), % масс						n	p
		Известняк	Фельзит	Fe_2O_3	C_4AF	C_3A	C_2S	C_3S	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$		
2	0	78,62	21,38	0	1,59	9,15	20,96	64,84	2,10	1,35	5,65	7,25
4	0,49	77,51	20,80	1,69	9,33	4,51	20,24	62,59	2,02	1,31	3,50	1,20
5	0,6	77,28	20,67	2,05	10,99	3,51	20,08	62,11	2,01	1,30	3,22	1,00
6	1	76,43	20,22	3,35	16,83	0	19,53	60,42	1,96	1,26	2,50	0,64

Проанализировав табл. 3, можно сделать вывод, что для полного усвоения Al_2O_3 в браунмиллерит потребуется добавить к базовому составу 3,35% Fe_2O_3 . При добавлении к базовому составу больше 3,35% Fe_2O_3 в клинкере будет появляться двухкальциевый феррит $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Результаты расчета свободной энергии Гиббса системы $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{фельзит} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

представлены на рис. 2. Выше температуры 1211,61К использовались данные для системы $\text{CaO} - \text{фельзит} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Анализ результатов термодинамического расчета показывает, что начало протекания реакций взаимодействия известняка с фельзитом с добавлением Fe_2O_3 от 0 до 3,35% возможно выше температуры, К: 892,55; 838,74; 826,59 и 782,36 для реакции 2; 4, 5 и 6 соответственно.

Термодинамический анализ реакции показывает, что с увеличением количества корректирующей добавки Fe_2O_3 (от 0 до 3,35%) температура возможности протекания реак-

ции уменьшается с 892,55 до 782,36 К, а количество минерала плавня браунмиллерита возросло с 1,59% (реакция 2) до 16,83% (реакция 6).

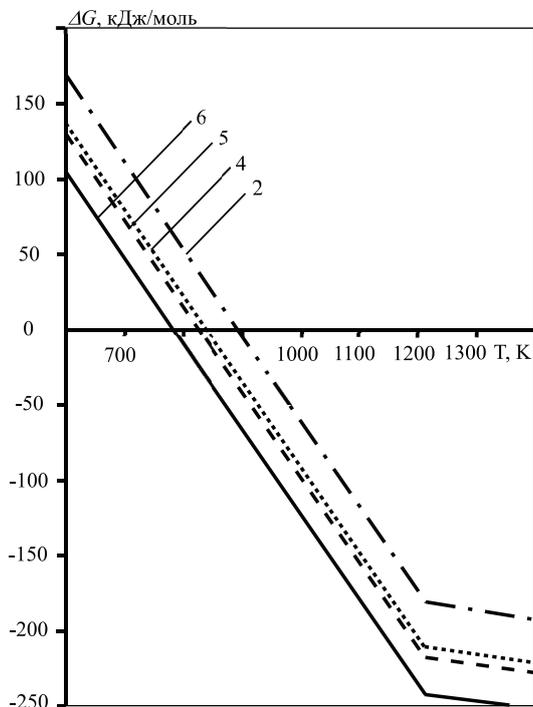


Рис. 2. Зависимость свободной энергии Гиббса в системе $CaCO_3$ - CaO -фельзит- Fe_2O_3 от температуры (номера кривых соответствуют номерам реакций, указанных в табл. 3)

По результатам проведенных расчетов можно сделать вывод, что наиболее оптимальным составом является состав, содержащий 77,28% известняка, 20,67% фельзита и 2,05% Fe_2O_3 (реакция 5) с температурой начала реакции выше 826,59 К. Также удалось доказать возможность применения фельзита в качестве перспективного глинистого компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера при пониженных температурах обжига. Кроме того, была доказана возможность применения Fe_2O_3 в качестве корректирующей добавки сырьевой смеси для снижения силикатного и глиноземистого модулей в двухкомпонентной смеси, состоящей из фельзита и известняка.

Список литературы

1. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М., 1986. – 408 с.
2. Бобкова Н.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко. – М., 1990. – 175 с.
3. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М., 1989. – 384 с.
4. Минералы. Справочник. т. III. – М.: Наука, 1981. – 398 с.
5. Патент РФ № 2310624, публ. 20.11.2007.
6. Пьячев В.А. Производство и свойства клинкерных цемента / В.А. Пьячев, Ф.Л. Капустин. – Екатеринбург, 2008. – 322 с.

References

1. Babushkin V.I. Thermodynamics of silicates / V.I. Babushkin, G.M. Matveev, O.P. Mchedlov-Petrosyan / Moscow, 1986. 408 p.
2. Bobkov N.M. Collection of problems in physical chemistry of silicates and refractory compounds / N.M. Bobkov, L.M. Silich, I.M. Tereshchenko / Moscow, 1990, 175 p.
3. T.V. Kuznetsova, I.V. Kudryashov, V.V. Timashev Physical chemistry of binders / T.V. Kuznetsova, I.V. Kudryashov, V.V. Timashev / M. 1989, 384 p.
4. Minerals. Handbook. t. III, Moscow: Nauka, 1981. 398 p.
5. Patent of Russian Federation no. 2310624, publ. 20.11.2007.
6. Pyachev V.A. Production and properties of cement clinker / V.A. Pyachev, F.L. Kapustin / Yekaterinburg: Ural State Technical University, 2008. 319 p.

Рецензенты:

Дерябин В.А., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Технологии стекла» Института материаловедения и металлургии, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург;
 Кащеев И.Д., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Химическая технология керамики и огнеупоров» Института материаловедения и металлургии, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Работа поступила в редакцию 25.12.2013.