**Вінниченко Варвара Іванівна. Белітосульфоалюмінатний цемент та гіпсові в'яжучі: термодинамічні та технологічні основи отримання : Дис... д-ра наук: 05.17.11 - 2007.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Вінниченко В.І. Белітосульфоалюмінатний цемент та гіпсові в’яжучі: термодинамічні та технологічні основи отримання. – Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2006.  Дисертацію присвячено розробці термодинамічних та технологічних основ отримання клінкеру белітосульфоалюмінатного цементу та гіпсових в’яжучих та розвитку наукової концепції енергозаощадження в технологічному процесі утворення мінералів клінкеру белітосульфоалюмінатного цементу та гіпсових в’яжучих. Теорія ґрунтується на фундаментальних закономірностях термодинаміки і на основі цих закономірностей розвинуто уявлення про процеси, що відбуваються в матеріалі при термічній обробці. Виявлено закономірності взаємозв'язку між ентальпією екзотермічних і ендотермічних реакцій, параметрами матеріального і газового потоків, фазовим складом клінкеру, витратами енергії та питомою кількістю газоподібних речовин, що утворюються в технологічному процесі.  Визначено енергетичні закономірності одержання безалітових клінкерів. Установлено, що отримання мінералів клінкеру белітосульфоалюмінатного цементу є більш енергетично доцільним в порівнянні з отриманням мінералів сульфоалюмінатно-силікатного і беліто-глиноземистого клінкерів тому, що утворення цих мінералів потребує більшої кількості енергії, ніж для утворення мінералів клінкеру белітосульфоалюмінатного цементу. Показано, що реакції з виділенням газоподібних сполук сульфуру мають меншу термодинамічну ймовірність протікання в порівнянні з протіканням реакцій без їхнього виділення.  Розроблено основні параметри технології одержання клінкеру белітосульфоалюмінатного цементу за сухим способом виробництва в обертових печах з циклонними теплообмінниками і декарбонізатором. Запропоновано новий спосіб термічної обробки двогідрату сульфату кальцію. Методом математичного планування експерименту визначено раціональний тепловий режим одержання гіпсового в'яжучого під дією механічного тиску при ізотермічній витримці. | |
| |  | | --- | | Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-прикладної проблеми – розробленню термодинамічних та технологічних основ одержання клінкеру белітосульфоалюмінатного цементу та гіпсових в’яжучих при зниженні енергетичних витрат на виробництво та зменшенні забруднення навколишнього середовища. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано такі висновки:  1. Визначено енергетичні закономірності отримання безалітових клінкерів: сульфоалюмінатно-силікатного, беліто-глиноземистого та белітосульфоалюмінатного цементу. Показано, що при одному і тому ж компонентному та фазовому складі сировинної суміші є термодинамічна можливість протікання хімічних реакцій утворення мінералів клінкерів, однак реакції мають різні енергетичні параметри. При температурі 13000С ентальпія реакції отримання мінералів сульфоалюмінатно-силікатного клінкеру: сульфосилікату кальцію, двокальцієвого силікату та однокальцієвого алюмінату - складає 2747 кДж/моль. Мінерали беліто-глиноземистого клінкеру – двокальцієвий силікат та однокальцієвий алюмінат - термодинамічно мають ентальпію реакції 2773кДж/моль. Показано, що найбільшу енергетичну доцільність отримання має хімічна реакція, твердими продуктами якої є мінерали: беліт та сульфоалюмінат кальцію, ентальпія цієї реакції на (960-996) кДж/моль є меншою при температурі 13000С, ніж ентальпія реакцій отримання минералів сульфоалюмінатно-силікатного та беліто-глиноземистого клінкеру.  2. Виявлено термодинамічну закономірність енергетичних показників, які дозволяють ефективне ведення технологічного процесу утворення мінералів клінкеру белітосульфоалюмінатного цементу з сировинної суміші, що містить гіпс, без появи в продуктах реакцій газоподібних оксидів сірки. Показано, що реакції без виділення газоподібних оксидів сірки мають більшу термодинамічну вірогідність протікання, ніж з їх появою. Енергія Гіббса реакції утворення сульфоалюмінату кальцію та беліту в інтервалі температур (1200-1400)0С складає (2712 – 3321) кДж/моль, а енергія Гіббса найбільш ймовірної реакції з утворенням оксидів сірки в тому ж температурному інтервалі має на (27-54) кДж/моль меншу від’ємну величину. Ентальпія таких реакцій більш ніж на 79 кДж/моль перевищує ентальпію реакції утворення мінералів белітосульфоалюмінатного клінкеру. Тобто, для того, щоб відбулося розкладання сульфовмісних сполук, які входять до складу клінкеру, необхідна додаткова енергія.  3. Запропоновано методику розрахунку теоретичного теплового ефекту утворення мінералів белітосульфоалюмінатного клінкеру. Визначено теоретичний тепловий ефект клінкероутворення при одержанні клінкеру белітосульфоалюмінатного цементу, який складає (1300-1600) кДж/кг клінкеру. Виявлено загальну закономірність визначення теоретичних витрат теплової енергії на утворення мінералів різних видів клінкеру, гіпсових в’яжучих та вапна, закономірність відображає взаємозв’язок між ентальпією реакцій, технологічними параметрами процесу та енергією згоряння органічних домішок в складі сировинної суміші.  4. Розроблено методику розрахунку реальних витрат теплової енергії на термічну обробку белітосульфоалюмінатного клінкеру за енергозберігаючим сухим способом виробництва в агрегаті, що складається з обертової печі, циклонних теплообмінників та декарбонізатору, в залежності від ентальпії ендотермічних та екзотермічних процесів в технологічних зонах, методика надає можливість раціонального розподілу теплової енергії. Розраховано, що в декарбонізатор для забезпечення енергією ендотермічних реакцій, необхідно подавати в (4,0 - 4,3) рази енергії більше, ніж в обертову піч.  5. Розкрито закономірність, яка зв’язує утворення газоподібних продуктів реакцій, що протікають при термічній обробці сировинної суміші, з характеристиками мінералів, котрі входять до складу вихідної сировинної суміші і мінералів готового продукту випалу, а також з основними параметрами технологічного процесу, яка дозволяє прогнозувати кількість газів, які утворюються при протіканні хімічних реакцій в процесі термічної обробки. Закономірність дає змогу прогнозувати питому кількість утворення газоподібних сполук при термічній обробці різних видів цементного клінкеру, а також гіпсових в’яжучих та вапна.  6. Розраховано питомі витрати умовного палива на термічну обробку цементної сировинної суміші, яка містить в своєму складі гіпс Витрати енергії на виробництво белітосульфоалюмінатного клінкеру за енергозберігаючим сухим способом виробництва складають (85 – 95) кг умовного палива на 1 тону клінкеру. . Виконано порівняльний аналіз питомих витрат палива на випал цементної сировинної суміші для виробництва портландцементного та белітосульфоалюмінатного клінкеру. Зниження питомих витрат палива за сухим способом складає більше 25 %.  7. Виявлено взаємозв’язок між основними параметрами вихідної цементної сировинної суміші, температурами газового потоку в декарбонізаторі та на виході із циклонних теплообмінників і продуктивністю системи циклонних теплообмінників і декарбонізатору. Показано, що продуктивність системи можна збільшити шляхом підвищення потужності теплових потоків, які несуть енергію: від згоряння палива та від газів обертової печі, зменшення величини сумарної ентальпії ендотермічних реакцій, а також збільшення температури теплоносія на вході в декарбонізатор і зниження температури газів, які відходять після циклонних теплообмінників. Згідно рівнянню, розрахункова продуктивність для технологічної лінії з обертовою піччю при переведенні її роботи після портландцементного клінкеру на белітосульфоалюмінатний збільшується на (15-25)%.  8. Розроблено склади швидкотвердіючого цементу на основі белітосульфоалюмінатного клінкеру. Встановлено, що міцність на стиск одержаних цементів через 1 добу твердіння складала (13-32) МПа, а через 28 діб твердіння - (40,9-52,3) МПа; отримано експериментальне підтвердження теоретичних положень що до впливу коливань питомих витрат енергії, яка подається в процес в межах постійної температури, на фазовий склад клінкеру, який одержують із сировинної суміші, що містить гіпс.  9. Розроблено технологію виробництва гіпсового вяжучого під дією механічного тиску при ізотермічній витримці та одержано експериментальне підтвердження можливості виробництва якісного гіпсового в’яжучого за таким способом. Досліджено вплив механічного тиску, температури термічної обробки та тривалості термічної обробки на міцність гіпсового в’яжучого. Методом математичного планування експерименту знайдено раціональні параметри термічної обробки під дією механічного тиску при ізотермічній витримці: тривалість витримки – 15 хвилин, температура витримки – 2000С, тиск – 0,6МПа. Гіпсове в’яжуче відповідає Г7 Б II ДСТУ Б В.2.7 – 82 - 99, має середні строки тужавлення: початок - (6-8) хвилин, кінець - (10-12) хвилин. Спосіб дозволяє скоротити тривалість термічної обробки в тридцять разів в порівнянні з гіпсовим в’яжучим аналогічної якості, яке виробляється в гіпсоварильних котлах.  10. Результати роботи впроваджені на Державному підприємстві “Харківський дослідний цементний завод”, ВАТ “Белгородский цемент” (м. Бєлгород, Росія), ВАТ «Бифласт» (м. Харків), ЗАТ СП «Компис» (м. Харків), а також в проект ВАТ «Південдіпроцемент» розробки робочої документації по випуску цементу для ЗАТ «Араратцемент» (м. Арарат, Вірменія). | |