

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Л.М. Сулименко, Т.Н. Акимова, А.А. Макаева

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Под редакцией А.А. Макаевой

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего образования по направлениям подготовки 08.03.01 и 08.04.01 Строительство

Оренбург
2016

УДК 691.5(075.8)

ББК 38.32я73

С 89

Рецензенты

профессор, доктор технических наук Л.В. Добшиц

профессор, доктор технических наук М.С. Гаркави

Сулименко, Л.М.

С 89 Технология производства минеральных вяжущих материалов: учебное пособие/ Л.М. Сулименко, Т.Н. Акимова, А.А. Макаева; под редакцией А.А. Макаевой; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2016. – 155 с.
ISBN 978-5-7410-1694-7

В учебном пособии изложены основы технологии минеральных вяжущих материалов: виды сырья, способы добычи и транспортировки, приготовления сырьевых шихт и шламов. Описана технология производства гипсовых, известковых вяжущих, портландцемента и его разновидностей, глинозёмистого цемента. Приведены сведения о свойствах и применении этих минеральных вяжущих. Пособие предназначено для студентов направлений подготовки 08.03.01 и 08.04.01 Строительство.

УДК 691.5(075.8)

ББК 38.32я73

ISBN 978-5-7410-1694-7

© Сулименко Л.М.,
Т.Н.Акимова,
А.А.Макаева, 2016
© ОГУ, 2016

Содержание

1 История развития производства минеральных вяжущих материалов.....	6
2 Сырьё для производства минеральных вяжущих материалов.....	16
2.1 Природное сырьё	17
2.2 Техногенное сырьё	21
3 Основы технологии. Добыча и транспортировка сырья.....	25
3.1 Основы технологии вяжущих материалов	25
3.2 Добыча и транспортировка сырья	26
4 Измельчение сырьевых материалов.....	32
4.1 Способы измельчения.....	32
4.2 Дробление.....	35
4.3 Тонкое измельчение	38
4.3.1 Типы мельниц	38
4.3.2 Сухой и мокрый помол	45
4.3.3 Классификация измельчённых материалов	49
5 Шихты. Шлам.....	56
5.1 Приготовление сырьевых шихт	56
5.2 Структура и технологические свойства сырьевых шихт	59
5.3 Транспортирование сырьевых шихт	61
6 Производство гипсовых вяжущих материалов	66
6.1 Сырьевые материалы	66
6.2 Процессы, происходящие при нагревании двуводного гипса.....	67
6.3 Производство строительного гипса	69
6.4 Производство высокопрочного (технического) гипса	73
6.5 Производство высокообжиговых гипсовых вяжущих	75
6.6 Производство гипсовых вяжущих из отходов химических производств..	77
6.7 Твердение гипсовых вяжущих	77
6.8 Свойства гипсовых вяжущих	80
6.8.1 Свойства низкообжиговых вяжущих	80

6.8.2 Свойства высокообжиговых вяжущих	82
6.8.3 Другие виды гипсовых вяжущих	83
6.9 Применение гипсовых вяжущих материалов	84
7 Производство известковых вяжущих материалов	86
7.1 Производство строительной воздушной извести.....	86
7.2 Производство молотой негашёной извести	93
7.3 Производство гашёной извести	93
7.4 Твердение известковых вяжущих	97
7.5 Твердение известково-песчаных смесей при повышенных температурах.....	98
7.6 Свойства строительной воздушной извести	99
7.7 Гидравлическая известь	102
8 Производство портландцемента	105
8.1 Сырьевые материалы	107
8.2 Топливо	108
8.3 Способы производства портландцемента	110
8.4 Добыча сырья, подготовка сырьевых шихт	112
8.5 Тонкое измельчение сырьевых материалов и классификация.....	113
8.6 Обжиг сырьевых шихт	115
8.6.1 Процессы, происходящие при обжиге.....	118
8.7 Охлаждение клинкера	122
8.8 Магази́нирование	125
8.9 Помол	126
8.10 Хранение, отгрузка	127
8.11 Твердение портландцемента	128
8.12 Строительно-технические свойства портландцемента	130
9 Технология, свойства и применение специальных портландцементов.....	135
9.1 Быстротвердеющий портландцемент	135
9.2 Сульфатостойкий портландцемент	137

9.3 Портландцемент для бетона дорожных и аэродромных покрытий	137
9.4 Пуццолановый портландцемент	138
9.5 Шлакопортландцемент	141
9.6 Пластифицированный и гидрофобный портландцементы.....	145
10 Производство глинозёмистого и специальных цементов.....	148
10.1 Производство свойства и применение глинозёмистого цемента.....	148
10.2 Расширяющиеся и безусадочные цементы.....	151
Список использованных источников.....	154

1 История развития производства минеральных вяжущих материалов

Роль минеральных вяжущих в развитии культуры и строительной техники чрезвычайно велика. Без них невозможно было бы возведение промышленных, жилых и общественных зданий, мостов, тоннелей, плотин и многих других сооружений. Они применяются для соединения отдельных элементов или составных частей в единую монолитную конструкцию. В глубокой древности, когда люди ещё не знали вяжущих веществ, каменные строения складывали насухо из больших камней (отёсанных или неотёсанных), плотно пригонявшихся друг к другу (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 - Каменная кладка насухо, без вяжущего

Иногда эти камни скрепляли между собой скобами. Однако строить таким образом сколько-нибудь значительные сооружения было невозможно, поэтому люди стали изыскивать другие способы соединения отдельных камней.

В качестве первого вяжущего материала использовалась глина, так как её пластические и вяжущие свойства были известны очень давно. Глину можно использовать в качестве вяжущего, не обжигая. Известно, что при высыхании жирное глиняное тесто даёт усадку и трескается. Чтобы избежать этого, стали употреблять запесоченную глину или смесь глины с песком. Такие глиняные растворы имели невысокую прочность. Чтобы увеличить её, к глине добавляли различные волокнистые материалы. Например, солому. Таким образом, и сегодня изготавливают кирпич-саман (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 - Кирпич-саман

Глину в качестве вяжущего материала применяют и в настоящее время для кладки небольших печей, устройства глинобитных полов и изготовления других частей небольших строений, от которых не требуется значительная прочность, например, глинобитных домов, украинских мазанок (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 - Дом - мазанка

Примерно за 4 - 3 тысячи лет до нашей эры стали появляться более прочные вяжущие вещества, получаемые искусственно - путём обжига. Первым из этой

группы был, по-видимому, **строительный гипс**, получаемый обжигом гипсового камня при сравнительно невысокой температуре от 140 °С до 180 °С. Вслед за гипсом появилась воздушная известь, изготавливаемая путём обжига при более высокой температуре.

Египтяне применяли гипс при возведении пирамид (рисунок 1.4) и других монументальных сооружений. Они изготавливали растворы также из смеси гипса с известью. При сооружении некоторых пирамид использовали известковый раствор.



Рисунок 1.4 - Египетские пирамиды

Столь раннее появление строительных гипса и извести объясняется, по-видимому, тем, что залежи применяемых для их производства гипсового камня и известняка довольно широко распространены и легко разрабатываются.

Долгие годы в строительстве не использовались другие вяжущие вещества, кроме глины, строительного гипса и воздушной извести. Однако эти материалы не отличались водостойкостью. Для повышения водостойкости в известковые растворы стали добавлять пылевидный тонкодисперсный материал – смесь вулканического пепла, пемзы, туфа - так называемую **пуццолану** (итал. *pozzolana*). Первое упоминание о месте добычи пуццоланы, зафиксированное в письменных документах, связано с районом вулкана Везувий, холмами вблизи г.Пуццуолы (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 - Извержение вулкана, вулканический пепел

В римский и византийский периоды этот материал широко применялся для строительства фундаментов, водонепроницаемых перекрытий и различных гидротехнических сооружений (водопроводов, акведуков, цистерн, водонаполняемых рвов, пирсов и молов). Основным месторождением пуццоланы в Византии являлся район Кизика.

Развитие мореплавания в XVII - XVIII веках потребовало для строительства портовых сооружений создания новых вяжущих, устойчивых к действию воды. Особенно остро в них нуждались Англия и Голландия с их огромной береговой линией, которую необходимо укреплять, и множеством портов, которые нужно строить и ремонтировать. Именно Голландия первой начала использовать в строительных растворах тонкомолотый рейнский трасс - вулканический туф, по составу подобный пуццолане, но более плотный, слежавшийся за миллионы лет и поэтому менее активный. В Англии трасса не было. Но там были наблюдательные инженеры, которые заметили, что если обжигать не чистый известняк, а загрязнённые породы, то получается известь более стойкая. В 1756 году англичанин Д. Смитон обжигом известняка с примесями глины получил известь, которая гасилась с трудом в сравнении с воздушной известью, но зато растворы на её основе неплохо твердели даже под водой, за что новый материал получил название «гидравлическая известь».

В 1796 году англичанином Д. Паркером был запатентован **романцемент** (римский цемент). Своё название он получил благодаря сходству с вяжущими, получаемыми римлянами для строительства гидротехнических сооружений с применением пуццолановой добавки. Романцемент получали из мергелей, содержащих более 25 % глинистого компонента. По сравнению с гипсом и воздушной известью эти строительные материалы обладали несомненным преимуществом - водостойкостью. Поэтому они быстро вошли в строительную практику и до второй половины XIX века являлись основными вяжущими веществами для гидротехнических сооружений.

Значительную роль в расширении сырьевой базы сыграли работы французского учёного Вика, который определил оптимальные соотношения известняка и глины для получения цемента высокого качества.

В 1824 году англичанином Джозефом Аспдиным был заявлен патент на производство вяжущего вещества, названного им **портландцементом**, так как это вещество в затвердевшем виде по цвету и прочности сильно походило на портлендский камень, добываемый вблизи г. Портленда. Получали портландцемент путём обжига искусственной сырьевой смеси известняка с глиной до полного удаления углекислоты (т.е. при температуре порядка от 900 °С до 1000 °С) и последующего измельчения обожжённого материала в порошок. Хотя название «портландцемент» и сохранилось впоследствии, однако полученный Д. Аспдиным цемент не был портландцементом в современном смысле этого слова, а представлял собой разновидность романцемента с несколько повышенной температурой обжига. Получаемый по способу Д. Аспдина продукт должен был обладать более низкими свойствами по сравнению с вяжущим, произведённым по способу Е. Челиева. Джозеф Аспдин первым сумел поставить производство цемента на индустриальные рельсы, и новая отрасль промышленности начала стремительно развиваться. Только со временем, благодаря развитию науки и техники стало возможным получать вяжущее, которое мы сегодня называем портландцементом.

В 1880 году немецким учёным Михаэлисом был предложен способ приготовления силикатного кирпича с применением автоклавной обработки сырца. Древнейший строительный материал - известь, получил новое применение.

Во время первой мировой войны германские генералы были неприятно удивлены тем, что французы умеют ремонтировать разрушенные укрепления и мосты, а также устраивать новые огневые позиции гораздо быстрее, чем это позволяет сделать портландцемент. Но французы использовали не портландцемент. Они применили совершенно новый продукт - **глинозёмистый цемент**, который с 1908 года под большими секретом выпускала фирма «Лафарж». Благодаря исследованиям французского учёного Бидо и американского Шпекмана новое вяжущее вещество через сутки твердения давало прочность, примерно равную месячной прочности обыкновенного портландцемента.

На Руси развитие производства вяжущих материалов связано со строительством древних городов - Киева, Новгорода, Ростова, Владимира, Москвы. Эти материалы использовались при строительстве крепостных стен, башен, соборов. Древнейшее сохранившееся сооружение, построенное на извести - Десятинная церковь в Киеве (990 год). На извести были сооружены в 1485 - 1495 годах стены Московского Кремля.

В 1584 году в г. Москве был учреждён «Каменный приказ», который наряду с заготовкой строительного камня и выпуском кирпича ведал также производством извести.

Кирпичное производство давало в те времена много боя, использование которого для изготовления известковых растворов вместо песка положило, по-видимому, начало получению **известково - цемяночных** растворов, отличающихся повышенной прочностью и водостойкостью.

В XVIII веке в России появляются первые книги, в которых в той или иной степени освещаются вопросы технологии производства и применения вяжущих веществ и обобщаются накопленные к тому времени опытные данные. Так, в вышедшей в 1784 году книге «Зрелище природы и художеств» описывается, в частности, обжиг строительного гипса.

Работавший в качестве профессора по курсу строительного искусства в Петербургском институте корпуса инженеров путей сообщения французский учёный Антуан Рокур де Шарлевиль опубликовал в 1822 году «Трактат об искусстве изго-

товлять хорошие строительные растворы». В этом обширном труде приводятся результаты исследований известняковых пород Петербургской губернии с целью получения из них воздушной и гидравлической извести. Автор перечисляет многие естественные и искусственные гидравлические добавки, причём указывает, что кремнезём в виде геля придаёт воздушной извести гидравлические свойства, а кремнезём в виде зёрен (кристаллический) не оказывает такого влияния. Он отмечает превосходство специально обожжённой глины (глинита) над толчёным кирпичом (цемянкой) в качестве искусственной гидравлической добавки и объясняет это более активным, растворимым состоянием в глините кремнезёма и полуторных оксидов.

В трактате различаются три гидравлических продукта:

- при обжиге природной смеси глины и известняка образуется «гидравлическая известь, представляющая настоящий натуральный цемент»;
- если обжечь смесь необожжённой глины с известью, то получают «гидравлическую известь, представляющую искусственный цемент»;
- смешивая же обожжённую глину с известью, можно получить «искусственную гидравлическую известь, так называемый искусственный цемент, изготовленный на холоду».

В трактате изложены основы подбора состава растворов и ряд других важных вопросов.

После Отечественной войны 1812 года в г. Москве развернулись масштабные строительные работы. Начальник военно-рабочей бригады мастерских команд, производивших строительные работы в Кремле, Егор Герасимович Челиев обобщил накопленный опыт и описал способ производства гидравлического вяжущего. В 1825 году была издана его книга «Полное наставление как изготовлять дешёвый и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов, и штукатурки каменных и деревянных строений».

В этой книге Е. Челиев описывает производство вяжущего вещества из искусственной сырьевой смеси, состоящей из одной части извести, обожжённой из из-

вестняка, и одной части глины. Эти материалы смешивались в присутствии воды, из полученной смеси формовались кирпичи, которые обжигались в горне на сухих дровах добела (примерно при температуре от 1100 °С до 1200 °С). Продукт обжига он предлагал измельчать на жерновах и просеивать через решета и грохоты, а затем упаковывать в бочки. Характерно, что Е. Челиев считал необходимым брать гашёную известь, а не молотый известняк, так как последний нельзя было измолоть на существовавших в то время аппаратах до такой степени, какую имеет гашёная известь.

Первый завод по производству товарного романцемента в России был пущен в г. Петербурге в 1839 году, затем были построены заводы в г. Усть-Ижоре в 1848 году и под Подольском в 1849 году. В 1913 году в России насчитывалось 16 заводов, выпускавших романцемент.

Со второй половины XIX века портландцемент прочно вошёл в строительную практику. Первый завод по производству портландцемента на Руси был основан в 1856 году в г. Гродзце Петроковской губернии; производительность его составляла около 4000 т в год. Затем были запущены цементные заводы и в ряде других мест. Заводы в городах Подольске (пущен в 1875 г.), Новороссийске (1882 г.), Вольске (1897 г.) в настоящее время являются крупнейшими предприятиями по производству портландцемента.

К началу первой мировой войны в России работало 60 цементных заводов общей производительностью около 1,6 млн.т цемента. Одновременно с совершенствованием технологии производства портландцемента велась разработка новых гидравлических вяжущих. Для строительства подземных и гидротехнических сооружений начали применять **пуццолановый портландцемент**, представляющий собой смесь портландцемента и активной минеральной гидравлической добавки, повышающей водостойкость изделий. В России впервые пуццолановый портландцемент был использован в 1868 году, после двухлетних производственных опытов, начатых в 1866 году. Развитие металлургического производства дало цементной промышленности возможность использовать доменные шлаки, на их основе производят **шлакопортландцемент** и другие смешанные шлаковые вяжущие.

Большое значение для развития цементной промышленности в России и для внедрения портландцемента в строительство имели труды русских учёных и прежде всего А.Р. Шуляченко (1841 - 1903 гг.), который разработал научные основы испытания цемента. Его называют «отцом» русского цементного производства. В 1881 году А.Р. Шуляченко и И.Г. Малюга разработали первые русские нормы на портландцемент. В 1885 году в России созывается первый съезд по цементному производству, а в 1903 году по инициативе бюро цементных съездов под руководством А.Р. Шуляченко начал издаваться журнал «Цемент». Большие работы по исследованию свойств портландцемента проводили И.Г. Малюга (1853 - 1933 гг.), Н. А. Белелюбский (1845 - 1922 гг.), Н.Н. Лямин (1870 - 1912 гг.), Н.М. Беляев (1880 - 1944 гг.), Б. Г. Скрамтаев (1905 - 1978 гг.) и другие выдающиеся учёные. В результате работ В.В. Михайлова, И.В. Кравченко, Б.Г. Скрамтаева, А. Лосье с середины XX столетия на основе глинозёмистого цемента начали производить расширяющийся цемент, который необходим для ряда специальных строительных работ.

Современная строительная индустрия предъявляет к вяжущим материалам новые требования. Для производства железобетона нужен **быстротвердеющий портландцемент**, для строительства бетонных сооружений, работающих в условиях сульфатных вод - **сульфатостойкий портландцемент**, для возведения массивных сооружений, во избежание внутренних напряжений, необходимо, чтобы цемент выделял при твердении небольшое количество тепла; для декоративных целей нужны **белые и цветные цементы**; для цементации нефтяных и газовых скважин необходим, отвечающий специальным требованиям, **тампонажный цемент**; путём введения небольших количеств поверхностно-активных добавок стали выпускать **пластифицированный** и **гидрофобный** портландцементы. В настоящее время выпускается около 30 различных видов цемента.

Сбывается предсказание Д.И. Менделеева сказавшего в 1891 году, что цемент, «составляющий одно из важнейших приобретений между приложениями химии и потребностями жизни, есть строительный материал будущего».

В настоящее время ведутся работы по производству и использованию вяжущих (цементов) низкой водопотребности (ВНВ или ЦНВ), дающих в результате твердения значительно большую прочность, чем обычные портландцементы.

Основу классификации вяжущих веществ составляют условия, в которых они проявляют свои вяжущие свойства, и с этой точки зрения их разделяют на 4 группы: воздушные, гидравлические, автоклавного твердения, термотвердеющие.

Воздушные вяжущие вещества при затворении водой схватываются, твердеют и превращаются в камень только на воздухе. К этой группе относятся строительная воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие материалы.

Гидравлические вяжущие вещества (цементы) способны при затворении водой после предварительного затвердевания (схватывания) на воздухе продолжать твердеть в воде, сохраняя и наращивая свою прочность. К ним относятся портландцемент, шлакопортландцемент, глинозёмистый цемент и др.

Автоклавные вяжущие вещества превращаются в камень лишь при гидроtermальной обработке в среде насыщенного водяного пара при температуре от 150 °С до 200 °С и давлении от 0,9 до 1,3 МПа, т.е. в автоклаве. Это известково-кремнезёмистые вяжущие, на основе которых получают силикатный кирпич и силикатные бетоны.

Термотвердеющие вяжущие вещества твердеют только при термообработке при температуре выше 200 °С, как правило, до 400 °С, например, фосфатные цементы.

Контрольные вопросы

1. Назовите первые минеральные вяжущие материалы, их преимущества и недостатки. 2. Что такое «пуццолана», её свойства и применение? 3. Каким путём повышается водостойкость воздушной извести? 4. Кто и когда запатентовал гидравлическую известь, романцемент? Чем и за счёт чего эти вяжущие отличались от воздушной извести? 5. Кто и когда запатентовал портландцемент? Чем портландце-

мент отличается от гидравлической извести, романцемента? 6. Кто такой Е. Челиев? Каков его вклад в развитие и производство минеральных вяжущих? 7. Назовите европейских учёных, внёсших заметный вклад в развитие силикатной науки и промышленности. 8. Назовите российских учёных, внёсших заметный вклад в развитие силикатной науки и промышленности. 9. Назовите специальные виды портландцемента, выпускаемого в настоящее время.

2 Сырьё для производства минеральных вяжущих материалов

Сырьё для производства минеральных вяжущих материалов по происхождению можно разделить на две группы: природное и техногенное (побочные продукты металлургии, энергетики, химии).

В наибольших объёмах используется природное сырьё. Основные его виды по химико-минералогическому составу можно разделить на 5 групп: кремнезёмистое, алюмосиликатное, карбонатное, глинозёмистое, сульфатное сырьё (таблица 2.1).

Таблица 2.1 - Сырьё для производства минеральных вяжущих материалов

Природное сырьё				
карбонатное	алюмосиликатное	кремнезёмистое	глинозёмистое	сульфатное
Известняк, мел, доломит, магнезит, мергель	Глины, глинистый сланец, суглинки, перлит, туф, трасс, пемза	Песок кварцевый, диатомит, трепел, опока	Боксит	Гипс, ангидрит
Техногенное сырьё				
чёрной металлургии	цветной металлургии	энергетики	химической промышленности	
Доменные шлаки	Металлургические шлаки, фосфорные шлаки, нефелиновый шлам	Топливные шлаки, золы	Фосфогипс	

2.1 Природное сырьё

Известняк, мел - основное сырьё для производства извести, портландцемента, глинозёмистого цемента. Известняк и мел состоят в основном из минерала кальцита CaCO_3 . Известняк - плотная и твёрдая осадочная порода плотностью от 2000 до 2600 кг/м^3 и прочностью при сжатии от 15 до 150 МПа. Твёрдость известняка небольшая от 3 до 3,5, что позволяет его легко добывать и обрабатывать. Мел – осадочная мелкозернистая, землистая слабосцементированная или рыхлая порода, состоящая из мельчайших скелетных частиц раковин и скелетов простейших морских микроорганизмов, представляющая собой почти чистый кальцит. Пористость мела до 40 %, твёрдость - 1.

Качество карбонатного сырья зависит от его структуры, количества и вида примесей, а также от их распределения в массе. Для производства портландцемента пригодны карбонатные породы при содержании CaO от 40 % до 43,5 %, MgO от 3,2 % до 3,7 %. Желательно, чтобы сумма Na_2O и K_2O не превышала 1 %, а содержание SO_3 было не выше от 1,5 % до 1,7 %. Более благоприятны породы с постоянным химическим составом и однородной мелкозернистой структурой. Полезны также примеси тонкодисперсного глинистого вещества и аморфного кремнезёма при равномерном их распределении в карбонатной породе. Включения же значительных количеств доломита и крупнокристаллического кварца, имеющих низкую реакционную способность, нежелательны.

Мергель - лучшее сырьё для производства портландцемента. Он представляет собой тесную природную смесь из глинисто-песчаных веществ от 20 % до 50 % и от 50 % до 80 % мельчайших частиц углекислого кальция (мела, известняка). Его плотность от 2100 до 2700 кг/м^3 . В зависимости от содержания CaCO_3 и глинисто-песчаного вещества мергели подразделяют на песчаные, глинистые и известняковые. Наиболее ценное сырьё - известняковый мергель, содержащий примерно от 75 % до 80 % CaCO_3 и от 20 % до 25 % глины.

Глины - тонкодисперсный землистый материал, более чем на 50 % сложенный из частиц размером менее 0,01 мм, причем не менее чем 25 % из них имеют размеры менее 0,001 мм, состоящий в основном из глинистых минералов каолиновой ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), монтмориллонитовой ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и гидрослюдной групп. Минералогический состав глин представлен преимущественно гидратами алюмосиликатов и кварцем. Их химический состав колеблется в широких пределах: SiO_2 от 45 % до 80 %, Al_2O_3 от 10 % до 40 %, Fe_2O_3 от 1 % до 15 %, CaO от 0,5 % до 25 %, MgO от 0 % до 4 %. В небольших количествах в глинах могут присутствовать натрий, калий и другие элементы. При обжиге труднее всего вступают во взаимодействие крупнокристаллические включения. Поэтому содержание фракций более 0,2 мм не должно превышать 10 %.

Глинистые сланцы - плотные породы, сланцеватого строения, образованные из глин в результате метаморфических процессов. Они отличаются от глин большей плотностью и твердостью. В отличие от глин они не размокают в воде; легко раскалываются на тонкие пластинки.

Суглинки - это среднепластичная осадочная глинисто-песчаная порода, в которой содержание глинистых частиц достигает от 10 % до 30 %. Суглинки используют в составе цементных сырьевых шихт.

Туф, трасс, пемза, перлит - высокоактивные **алюмосиликатные породы** вулканического происхождения. Вулканические туфы – горные породы, образовавшиеся из вулканических пеплов, которые омонолитились в результате спекания массы, сохранившей высокую температуру, или в результате природной цементации. Пористость туфов составляет от 30 % до 40 %, средняя плотность от 800 до 1800 кг/м³. Крупнейшие месторождения туфов находятся в Армении. Они возникли в результате деятельности ныне потухшего вулкана Арарат. Наиболее уплотненные вулканические туфы называются **трассами**.

Пемза и перлит образовались из лавы. Пемза - сыпучая порода в виде зёрен размером от 5 до 100 мм, представляющая собой поризованное вулканическое стекло пористостью до 80 %, плотностью от 300 до 900 кг/м³, прочностью от 2 до 4 МПа. Перлит представляет собой вулканическое стекло различного строения (мас-

сивного, сыпучего) пористостью от 8 % до 40 %, содержащее в своём составе от 3 % до 4 % конституционной воды.

Высокая активность этих пород связана с тем, что алюмосиликаты находятся в них в виде метастабильного вулканического стекла, в силу чего они используются в цементной промышленности в качестве активных минеральных добавок.

Кварцевый песок - основной компонент известково-кремнезёмистых вяжущих, как добавка вводится в цементные сырьевые смеси. Это продукт разрушения горных пород, состоящих в основном из зёрен кварца, отличающийся высоким содержанием SiO_2 , малым количеством примесей и мелкозернистостью (зёрна размером от 0,1 до 2 мм).

Диатомит, трепел, опока применяются как активная минеральная добавка к цементу и извести. Это осадочные горные породы, сложенные в основном опалом, представляющим собой водную аморфную кремнекислоту $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Аморфный кремнезём значительно более химически активен, чем кварц, и может вступать во взаимодействие с известью при нормальной температуре.

В этих породах содержание SiO_2 в среднем составляет от 70 % до 85 %, но может достигать 98 %; Al_2O_3 от 5 %... до 13 %, CaO от 2 % до 6 %, MgO – до 3 %. Содержание оксида железа Fe_2O_3 колеблется от долей процента до 5 - 10 %, содержание воды от 3 % до 13 %.

Диатомиты и трепелы - слабосцементированные или рыхлые землистые породы белого, серого или желтоватого цвета, в основном состоящие из аморфного кремнезёма $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Они образовались из диатомитового ила, накопившегося в морях и озерах, мельчайших диатомитовых водорослей, а также кремниевых скелетов морской микрофауны с примесью глины и ила. Трепел отличается от диатомита тем, что содержит мало или почти лишен органических остатков. Диатомиты и трепелы - легкие пористые породы (плотность от 350 до 950 кг/м^3). Диатомит и трепел состоят из активного кремнезёма, поэтому они являются лучшей активной минеральной добавкой к вяжущим. Опока - мелкопористая или плотная порода, образовавшаяся в результате уплотнения со временем под давлением вышележащих слоев диатомитов и трепелов. От трепелов отличается большей однородностью и раковин-

стым изломом. Плотность опоки составляет от 1100 до 1800 кг/м³, пористость от 20 % до 40 %, цвет желтый с серым или зеленоватым оттенком.

Магнезит и доломит - основное сырьё для производства магнезиальных вяжущих веществ. Магнезит - горная порода, состоящая преимущественно из MgCO₃ с примесями в основном Fe₂O₃, встречается в природе в аморфном и кристаллическом виде. Твёрдость магнезита от 4 до 4,5, плотность от 2900 до 3100 кг/м³. Доломит - горная порода, состоящая из минерала доломита CaCO₃·MgCO₃ на 95 % и более; примеси - SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃. По структуре и свойствам доломит близок к плотным известнякам: плотность от 2200 до 2800 кг/м³, твёрдость от 3,5 до 4,0.

Бокситы - основное сырьё для получения глинозёмистого цемента, используется также как корректирующая добавка в портландцементные сырьевые шихты. Состоят бокситы в основном из гидроксидов алюминия Al₂O₃·nH₂O с примесями глинистых веществ, кварца, оксидов железа. Содержание алюминия в пересчёте на Al₂O₃ в бокситах, используемых в силикатной технологии, составляет от 30 % до 49 %. Наиболее распространёнными примесями являются SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO. Ограничивается содержание оксида серы SO₃ - не более 0,5 %. Плотность бокситов колеблется в широких пределах: у легких пористых бокситов с невысоким содержанием кремнезема и железа она составляет приблизительно 1200 кг/м³; плотные сильно железистые, каменистые бокситы имеют плотность, равную примерно 2800 кг/м³. Твёрдость бокситов по шкале Мооса варьирует от 2 до 7.

Гипс (природный гипсовый камень) - горная порода обычно белого или серого цвета, состоящая из минерала того же названия CaSO₄·2H₂O, по структуре зернисто-кристаллическая. Плотность от 2000 до 2300 кг/м³, твердость от 1,5 до 2. Используется как сырьё для производства гипсовых вяжущих, а также как добавка к цементу. Гипсовый камень достаточно распространён в природе, обычно содержит примеси известняка, доломита, глинистых веществ.

Ангидрит - плотная кристаллическая горная порода, состоящая в основном из минерала ангидрита CaSO₄. Цвет ангидрита белый с голубым или серым оттенком, плотность 2100 кг/м³, прочность при сжатии достигает от 70 до 80 МПа. Более твердый, чем природный гипсовый камень (от 3 до 3,5). Обычно залегает как подстила-

ющий слой двухводного гипса. На открытом воздухе быстро переходит в гипс. Применяется для производства высокообжиговых гипсовых вяжущих.

2.2 Техногенное сырьё

Техногенное сырьё - это побочные продукты других отраслей промышленности: химической, энергетики, металлургии и др. Их применяют в составе цементных сырьевых шихт, а также как добавку к вяжущим материалам. Особенно в больших масштабах используют отходы чёрной металлургии.

Доменные шлаки применяют как одну из составных частей или в качестве добавки при производстве вяжущих материалов. При производстве чугуна на каждую тонну исходной руды приходится от 400 до 600 кг шлака. Основными оксидами, образующими минералы шлака, являются CaO от 30 % до 50 %, SiO₂ от 28 % до 30 %, Al₂O₃ от 8 % до 24 %, MgO от 1 % до 19 %, суммарное содержание которых обычно больше 90 %. В зависимости от соотношения между основными и кислотными оксидами доменные шлаки делятся на основные и кислые. При этом определяется модуль основности:

$$M_o = \frac{(CaO + MgO)\%}{(SiO_2 + Al_2O_3)\%} \quad (2.1)$$

Шлаки считаются основными при $M_o > 1$, кислыми при $M_o < 1$, и средними при $M_o = 1$. Главная оценка качества шлаков – коэффициент качества (K). Для шлаков с содержанием MgO до 10 % он определяется по формуле:

$$K = \frac{(CaO + Al_2O_3 + MgO)\%}{(SiO_2 + TiO_2)\%} \quad (2.2)$$

При содержании оксида магния более 10 % применяется формула:

$$K = \frac{(CaO + Al_2O_3 + 10)\%}{(SiO_2 + TiO_2 + (MgO - 10))\%} \quad (2.3)$$

Гидравлическая активность возрастает с увеличением значений этих коэффициентов.

Оксид кальция в свободном состоянии отсутствует, он связан в соединения $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и др.

Медленно охлаждённые шлаки имеют кристаллическое строение, низкую химическую активность и не способны к самостоятельному твердению. Для повышения гидравлической активности шлаки при выпуске из доменной печи подвергаются резкому охлаждению в воздушной или водной среде. При быстром охлаждении шлак сохраняет метастабильную, и, следовательно, более реакционноспособную стекловидную фазу, а также остывает в виде гранул (гранулированный шлак).

Шлаки цветной металлургии - получают при восстановительной плавке меди, никеля, хрома, свинца из сульфидных руд этих металлов. Шлаки цветной металлургии отличаются от шлаков черной металлургии повышенным содержанием оксида железа FeO от 20 % до 40 %, MgO от 10 % до 15 %, Al_2O_3 - до 17 % и CaO до 23 %. Шлаки медной и никелевой плавок, которые рассматривают в первую очередь из шлаков цветной металлургии, как правило, по прочностным характеристикам, теплофизическим свойствам, коэффициенту износостойкости, кислотостойкости значительно превышают аналогичные показатели доменных шлаков.

С использованием вяжущего из шлаков цветной металлургии при автоклавном твердении можно получать бетоны. По физико-химическим свойствам бетоны автоклавного твердения на вяжущих из гранулированных шлаков цветной металлургии мало отличаются от автоклавных бетонов на клинкерных цементах и могут быть применены при изготовлении бетонных и железобетонных изделий практически всей номенклатуры.

Сталеплавильные шлаки образуются в результате окисления примесей неметаллической части шихты - кремния, углерода, серы и фосфора и растворения последних в плавне. Отличительной особенностью этих шлаков являются более высокие по сравнению с доменными шлаками колебания химического состава и значительное до 24 % содержание железа, в том числе до 16 % и металлического. В составе этих шлаков содержится от 30 % до 45 % соединений железа, магния, марганца, от 15% до 30 % SiO_2 , от 8 % до 10 % Al_2O_3 ; модуль основности этих шлаков находится в пределах от 1,2 до 1,4.

Из-за наличия металла эти шлаки не гранулируются, а сливаются в отвалы, где медленно остывают и в последующем измельчаются. Сталеплавильные шлаки в силикатной промышленности используются как минеральный порошок.

Шлаки электротермофосфорного производства - являются побочным продуктом электротермической переработки фосфатного минерального сырья — фосфоритов (минералов, более чем на 50 % содержащих фосфатные минералы, например, фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатитов $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}; x - \text{F}, \text{Cl})$, а также SiO_2 , MgO , Fe . При температуре $(1500 \pm 50)^\circ\text{C}$ шихта плавится, при этом протекают процессы восстановления фосфора из оксидных соединений и его возгонка. Расплав после выделения фосфора подвергают водной грануляции, причем образуется мелкозернистый шлак в количестве от 10 до 12 т на 1 т фосфора. Он состоит в основном из оксида кальция и кремнезема, суммарное содержание которых от 80 % до 85 %. В гранулированных шлаках должно быть не менее 38 % SiO_2 , не менее 43 % $(\text{CaO} + \text{MgO})$ и не более 2,5 % P_2O_5 . Шлаки характеризуются преобладанием прозрачного бесцветного стекла.

Электротермофосфорные гранулированные шлаки используют при производстве шлаковых цементов, в частности шлакопортландцементов, заменяя доменные шлаки.

Шлам нефелиновый - это отход комплексной переработки апатитонефелиновых пород (нефелиновая руда – $(\text{Na}, \text{K}) \cdot \text{Al} \cdot \text{SiO}_2$) в глинозём Al_2O_3 , соду Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 . Его химический состав: SiO_2 от 26 % до 30 %, Al_2O_3 от 2,2 % до 6,5 %, Fe_2O_3 от 2,1 % до 5,5 %, CaO от 52 % до 59 %, MgO от 1,0 % до 2,5 %. Шлам используют в составе портландцементной сырьевой смеси. Поскольку этот шлак прошёл частичную термическую обработку, то он состоит в основном из двухкальциевого силиката, входящего в состав портландцемента и способного к гидравлическому твердению.

Топливные золы и шлаки образуются при сжигании топлива при температуре от 1400°C до 1600°C . Термическое воздействие на минеральную часть топлива приводит к образованию твёрдых конгломератов различных соединений. Мелкие и лёгкие частицы с удельной поверхностью от 1500 до $3000 \text{ см}^2/\text{г}$, содержащиеся в ко-

личестве около 90 %, уносятся из топки газами (зола - унос), а более крупные оседают на пол топки и спекаются в кусковые шлаки. По химическому составу зола состоит на 85 - 90 % из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и магния.

Зола - унос применяется в качестве гидравлической добавки к цементу (от 10 % до 15 %), как компонент цементной сырьевой смеси (основные золы); золошлаковые смеси в качестве компонентов находят применение в производстве местных вяжущих типа известково-зольных, цементно-зольных.

Фосфогипс - побочный продукт химической промышленности, является отходом производства фосфорной кислоты и фосфатных удобрений из природных фосфоритов. Используется для изготовления гипсовых вяжущих и как добавка к цементу для регулирования сроков схватывания. Фосфогипс от 80 % до 90 % состоит из CaSO_4 с примесями P_2O_5 и соединениями фтора. Он отличается высокой влажностью (до 25 %) и очень высокой дисперсностью (размер частиц от 1 до 150 мкм).

Контрольные вопросы

1. Назовите две основные группы сырья для производства минеральных вяжущих материалов. Какие материалы к ним относятся? 2. Назовите материалы, относящиеся к карбонатному сырью. Их химический состав. 3. Назовите материалы, относящиеся к алюмосиликатному сырью. Их химический состав. 4. Назовите материалы, относящиеся к кремнезёмистому сырью. Их химический состав. 5. Назовите материалы, относящиеся к сульфатному сырью. Их химический состав. 6. Назовите материалы, относящиеся к сырью чёрной металлургии. Их химический состав. 7. Назовите материалы, относящиеся к сырью цветной металлургии. Их химический состав. 8. Назовите материалы, относящиеся к сырью энергетики. Их химический состав. 9. Назовите материалы, относящиеся к сырью химической промышленности. Их химический состав. 10. Назовите материалы, относящиеся к глинозёмистому сырью. Их химический состав.

3 Основы технологии. Добыча и транспортировка сырья

3.1 Основы технологии вяжущих материалов

Принципиальная технологическая схема получения всех минеральных вяжущих материалов включает в себя следующие этапы: добычу и подготовку сырья, измельчение (грубое и тонкое), смешивание и гомогенизацию, тепловую обработку, охлаждение, помол (рисунок 3.1).

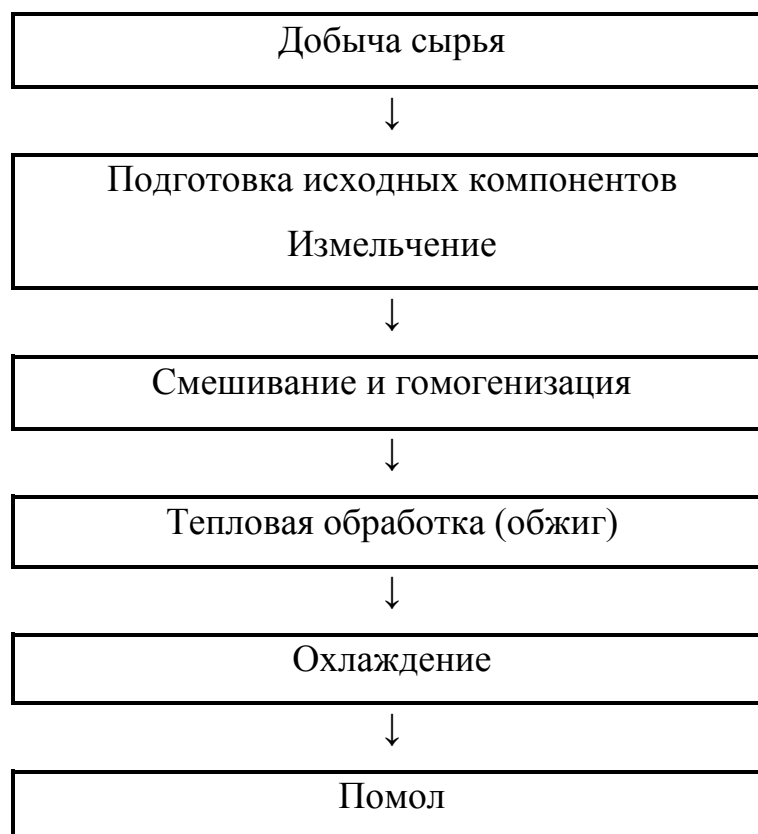


Рисунок 3.1 - Технологическая схема получения минеральных вяжущих материалов

Технологический процесс производства вяжущих материалов начинается с добычи сырья, его транспортировки и подготовки.

Подготовка исходных компонентов должна обеспечить заданный химико-минералогический состав, необходимую степень чистоты, а также физическое со-

стояние и влажность, требуемые для дальнейшей их переработки. Эта стадия включает в себя процессы обогащения минерального сырья, то есть промывку водой, сортировку, магнитную и ситовую сепарации, химическую очистку и другие способы удаления вредных примесей; сушку сырья до влажности, обеспечивающей возможность измельчения и др. Выбор способа подготовки определяется видом сырья и предъявляемыми к ним требованиями.

Измельчение компонентов обеспечивает получение размеров их зёрен в соответствии с особенностями последующей технологии и требованиями к свойствам изделий. Измельчение твёрдых крупногабаритных пород происходит, как правило, в две стадии (грубое и тонкое), мягких - в одну. Помол может осуществляться как в сухом виде, так и в воде.

Смешивание компонентов должно обеспечивать получение однородной композиции (шихты, шлама) определённого химико-минералогического и зернового состава.

Общая стадия для всех силикатных материалов - тепловая обработка. Именно на этом этапе происходят те физико-химические процессы в сырьевой смеси, которые обеспечивают превращение её в вяжущее. При этом обжиг может проводиться не до спекания (известь, гипсовые вяжущие), до спекания (портландцемент), либо до плавления (глинозёмистый клинкер). В зависимости от этого температура тепловой обработки может составлять для разных материалов от 100 °С до 2500 °С.

После тепловой обработки все материалы подвергают общей технологической операции – охлаждению. Завершающей стадией является помол продукта обжига.

3.2 Добыча и транспортировка сырья

Все операции, связанные с извлечением (добычей) полезных ископаемых из недр земли называются горными работами. Они производятся открытым или подземным способом. Открытый способ предусматривает добычу непосредственно с земной поверхности, при этом часто приходится предварительно удалять слои пу-

стых пород (вскрышу). Удаляют вскрышные породы экскаваторами, иногда скреперами. По объёму перемещаемых масс вскрышные работы составляют одну из основных расходных статей карьерного хозяйства. Подземный способ используют, когда полезное ископаемое находится под большим слоем пустой породы, при этом добыча ведётся без съёма последней, в шахтах (шахтный способ).

В силикатной технологии сырья, как правило, добывают открытым способом. Открытая выработка со всеми устройствами и приспособлениями называется карьером (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 - Общий вид карьера

Выбор способа ведения горных работ и подбор необходимых машин зависят от степени сложности его добываемости, которая определяется твёрдостью, хрупкостью и вязкостью породы. Наиболее мощные карьеры у цементных заводов. Это предприятия современного типа, оснащённые необходимой техникой для механизации основных операций по добыче и переработке сырья.

Карьеры сырья разрабатывают при открытом способе одним или несколькими уступами. Высоту уступа задают, исходя из физико-механических свойств разрабатываемых пород и применяемого оборудования. Она составляет для твёрдых пород от 10 до 20 м, а для мягких от 8 до 10 м.

Твёрдые породы (известняк, мрамор) добывают с помощью буровзрывных работ. Скважины для заряда взрывчатки располагают в шахматном порядке в 1 - 3 ря-

да по глубине при расстоянии между ними от 3 до 10 м. Бурение скважин осуществляется буровыми машинами ударно-контактного или вращательного бурения. Разрабатываемую породу грузят на транспортные средства экскаваторами.

Добычу мягких пород (мел, глина и др.) производят экскаваторами (рисунок 3.3), которые выполняют сразу две функции - отделение породы от пласта и погрузку готового сырья.



Рисунок 3.3 - Добыча глины экскаватором

На цементных заводах используют либо одноковшовые, либо многоковшовые (роторные) экскаваторы (рисунок 3.4, 3.5). Использование последних наиболее целесообразно при добыче глины вследствие того, что они одновременно усредняют сырьё, так как снимают его тонкой стружкой по всей толщине уступа.

Для добычи мела используют мощные роторные экскаваторы производительностью около 1000 м³/ч. Они могут работать в комплексе с самоходным агрегатом для приготовления сырьевой суспензии и её гидротранспортировки.



Рисунок 3.4 - Многоковшовый экскаватор



Рисунок 3.5 - Роторный экскаватор

Передвижной комплекс имеет производительность до 700 - 800 т/ч, что обеспечивает непрерывность технологического процесса в забое и создаёт предпосылки для внедрения автоматического управления с выполнением производственных процессов без постоянного присутствия рабочих.

Организация добычи мягких пород зависит от климатических условий, так как при низких зимних температурах иногда приходится и при добыче глины применять взрывной метод.

Для доставки сырья на завод используют автомобильный транспорт, воздушно-канатные дороги, ленточные транспортёры, гидротранспорт, при больших объёмах перевозок - железнодорожный транспорт. Применение большегрузных составов обеспечивает наименьший расход рабочей силы на 1 м³ перевозимых материалов, а также наиболее низкий относительный расход электроэнергии при электрической тяге. Автомобильный транспорт целесообразно применять для перевозки материалов при сложном рельефе местности, малых объёмах перевозок, а также небольших (до 8 км) расстояниях, когда удорожание стоимости перевозок незначительно.

Мягкие, рыхлые и мелкокусковые породы можно доставлять на завод при расстоянии от 1 до 6 км в благоприятных климатических условиях ленточными транспортёрами (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 - Ленточный транспортёр

Воздушно-канатные транспортёры применяют для транспортирования сырья по сильно пересечённой местности (рисунок 3.7). При выборе способа транспортировки сырья следует учитывать, что эксплуатационные расходы минимальны при использовании воздушно-канатных и ленточных транспортёров, а наиболее дорогой является доставка сырья автотранспортом.



Рисунок 3.7 - Воздушно-канатный транспортёр

Однако сумма капитальных вложений минимальна при автотранспорте и наиболее велика для железнодорожного и воздушно-канатного транспорта. Применение гидротранспорта (рисунок 3.8) обеспечивает удобство эксплуатации и созда-

ёт необходимые условия для осуществления комплексной автоматизации производства.



Рисунок 3.8 - Гидротранспортёр

Контрольные вопросы

1. Назовите принципиальную технологическую последовательность технологических процессов при производстве минеральных вяжущих материалов. 2. Какие операции, действия включает в себя подготовка исходных компонентов? 3. При каком процессе сырьевая смесь превращается в вяжущее? 4. Назовите степени обжига сырья, возможные при производстве минеральных вяжущих материалов. 5. Какие операции называются горными работами? 6. Какие работы называются вскрышными? 7. Какие Вы знаете два основных способа добычи полезных ископаемых? 8. Что такое карьер? 9. Каковы методы разработки карьеров? От чего зависят? 10. Какие механизмы используют для добычи и погрузки мягких пород? 11. Какие механизмы используют для погрузки твёрдых пород? 12. Назовите способы транспортировки исходного сырья. 13. При каких условиях применяется тот или иной способ транспортировки исходного сырья?

4 Измельчение сырьевых материалов

4.1 Способы измельчения

На цементных, гипсовых, известковых заводах сырьё поступает на склад непосредственно из карьера. Для твёрдых видов сырья хранению может предшествовать дробление. Желательно, чтобы оно проводилось на карьере, и на завод поступал уже дроблённый материал. Важнейшим технологическим этапом подготовки минерального сырья, позволяющим перевести его в химически активное состояние и подготовить к химическому взаимодействию при дальнейшей тепловой обработке, является измельчение. Конечная цель этой операции – получение тонкодисперсного однородного по составу материала или гомогенной смеси разнородных материалов.

Эффективность измельчения характеризуют степенью i , которая представляет собой отношение диаметра самых крупных кусков, поступивших на измельчение D , к диаметру самых крупных кусков, прошедших измельчение d : $i = D/d$. В зависимости от типа измельчителя и свойств измельчаемого материала степень измельчения может меняться от 2 - 5 до 50 - 100 и более. Выбор схемы измельчения определяется свойствами материала.

Измельчением называют процесс разрушения кусков твердого материала до требуемого размера. Оно осуществляется под действием сил, которые преодолевают силы взаимного притяжения (сцепления) между атомами и молекулами материала. Грубое измельчение называется **дроблением**, а тонкое и сверхтонкое – **помолом**. Каждый из этих этапов может реализовываться в несколько стадий. Классификация конечного продукта по крупности представлена в таблице 4.1.

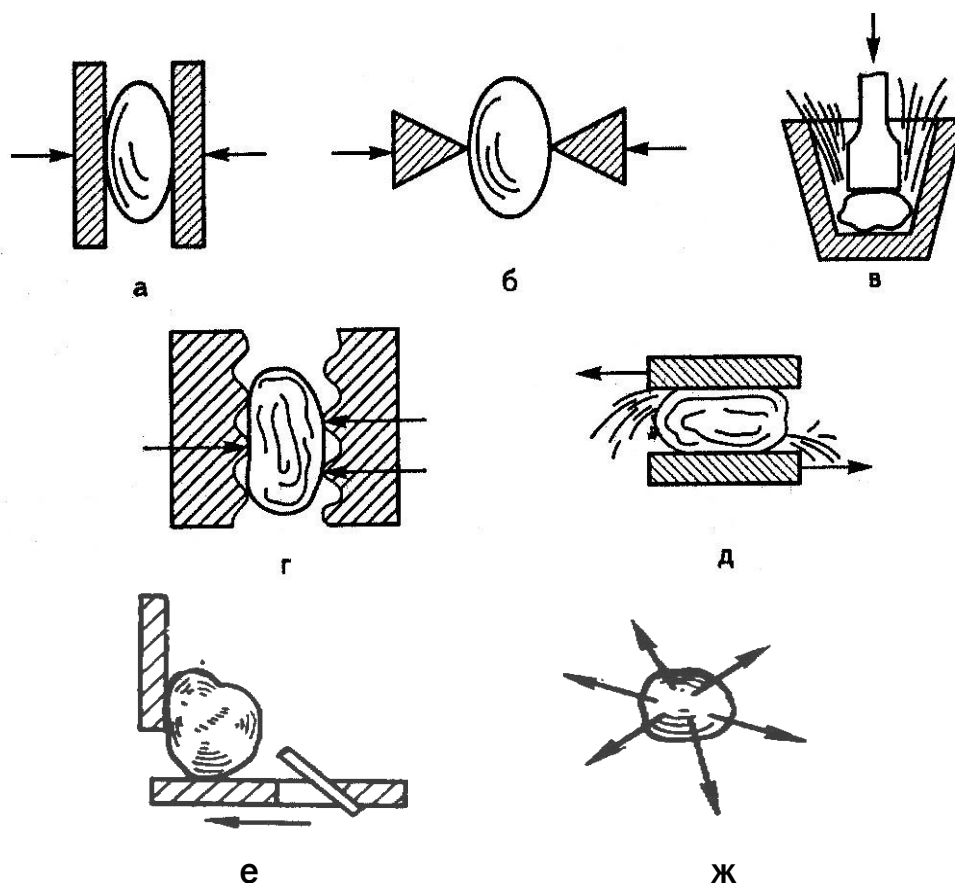
Таблица 4.1 - Классификация по крупности конечного продукта

Дробление	Размер кусков, мм	Помол	Размер зерен, мм
Крупное	100 - 350	Грубый	5 - 0,1
Среднее	40 - 100	Тонкий	0,1 - 0,05
Мелкое	5 - 40	Сверхтонкий	менее 0,05

Основные требования, предъявляемые к измельчаемому сырью:

- получение продукта заданного зернового состава;
- достижение требуемой удельной поверхности;
- оптимальная конфигурация зерен;
- необходимая прочность.

Классификация измельчителей должна точно определять область их применения, но единой классификации пока нет. Чаще учитывается какой-либо один признак, например, размер измельчаемого материала: дробилки и мельницы. Такая классификация неудовлетворительна, т.к. не учитывает твердость и прочность измельчаемого материала (иногда твердость оценивается по шкале Мооса, а иногда – по значению предельного напряжения при одноосном сжатии). Измельчение материалов производится несколькими методами (рисунок 4.1).



а - раздавливание; б - раскалывание; в - удар; г - излом; д - истирание; е – резание (срез); ж - взрыв

Рисунок 4.1 - Способы измельчения

Существуют методы измельчения не часто применяемые – *электротермические* - при сбросе давления газа, при быстрой смене температур или световым лучом квантовых генераторов и т.д.

В зависимости от физико-механических свойств материалов выбирают следующие способы измельчения (таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Выбор способа измельчения материалов

Материал	Способ измельчения
Прочный и хрупкий	Раздавливание, удар, излом
Прочный и вязкий	Раздавливание, истирание
Хрупкий, средней прочности	Удар, раскалывание, истирание
Вязкий, средней прочности	истирание, удар, раскалывание

Можно выделить три стадии измельчения материала.

- На первой стадии под воздействием внешних сил в материале возникают трещины, происходит измельчение до сравнительно крупных по размерам кусков материала. На первом этапе сопротивление определяется в основном пористостью материала.

- На втором этапе происходит тонкое измельчение (разрушение кристаллов), что определяется микроструктурой и минералогическим составом вещества. Увеличивается удельная поверхность измельчаемого материала, что сопровождается появлением электрических зарядов, самопроизвольным агрегированием частиц с уменьшением удельной поверхности, увеличением комковатости.

- В результате на третьей стадии большая часть энергии затрачивается не на измельчение исходного материала, а на разрушение вновь образовавшихся агломератов.

Тонкое измельчение материалов не может рассматриваться только как чисто механический процесс. В результате тонкого измельчения разрываются химические связи в поверхностных слоях кристаллов, и в них появляются свободные атомные группы и радикалы. Тонкое измельчение приводит к обнажению химических соеди-

нений, обладающих повышенной активностью при взаимодействии с окружающей средой, создаёт благоприятные условия для протекания физико-химических процессов на границе раздела фаз. Чем более дисперсны сырьевые материалы, тем ранее и с большей скоростью они взаимодействуют один с другим.

Тонкое измельчение материалов - весьма энергоёмкий процесс. Энергозатраты на помол примерно в 15 - 20 раз выше, чем на дробление. Это и определило целесообразность разделения процесса измельчения на две стадии - дробление и помол.

4.2 Дробление

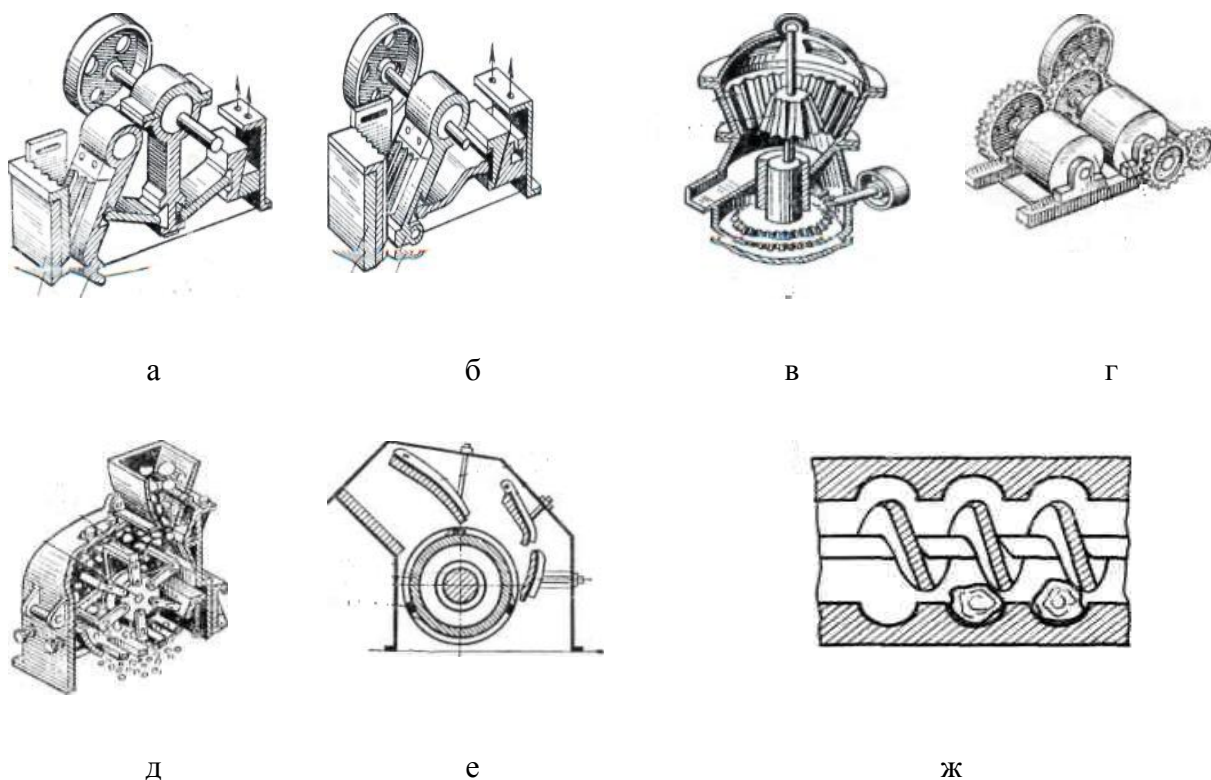
Цель дробления - уменьшение размеров кусков сырья до такой степени, при которой последующий их помол осуществляется с наименьшей затратой электроэнергии. На дробление обычно поступают куски сырья размером до 1000 мм. После дробления продукт не должен содержать фракций размером более 25 мм. Однако для обеспечения экономичной работы мельниц рекомендуется загружать их материалом крупностью от 8 до 10 мм. Для каждого типа мельниц существует оптимальная крупность дробления, при которой суммарная стоимость дробления и помола минимальна. Тип дробилок и схему дробления выбирают в соответствии со свойствами измельчаемых материалов и требуемой тонкостью измельчения. Принципиальные схемы дробилок представлены на рисунке 4.2.

В щековых дробилках материал измельчается раздавливанием, раскалыванием и частичным истиранием в пространстве между щёками при их периодическом сближении.

Конусные дробилки измельчают материал раздавливанием в основном за счёт излома между двумя усечёнными конусами, из которых внешний неподвижен, а внутренний вращается эксцентрично по отношению к внешнему конусу.

Валковые дробилки раздавливают и истирают непластичные материалы вращающимися навстречу один другому с разной скоростью валками. При этом в зави-

симости от свойств дробимого материала устанавливаются гладкие, рифлёные или зубчатые валки.



а - щековая с простым движением щеки; б - со сложным движением щеки, в - конусная, г - валковая, д - молотковая, е - роторная ударного действия, ж - шнековая

Рисунок 4.2 – Принципиальные схемы дробилок

В молотковых дробилках и роторных ударного действия материал измельчается от ударного воздействия молотков, закреплённых на роторе и бил. Получаемый материал имеет чаще зерна кубовидной формы высокого качества. Недостатком дробилок является быстрый износ рабочих органов (молотков, колосниковых и броневых плит).

В шнековых дробилках материал измельчается за счет среза и частичного истирания куса рабочим органом агрегата.

Существующие конструкции дробилок не могут обеспечить высокой степени измельчения твёрдого кускового материала при однократном прохождении его через дробилку, поэтому применяют двух- и трёхступенчатые схемы дробления.

Для первичного дробления используют мощные щековые дробилки с размером щёк 2100x1500 мм, производительностью 500 т/ч и конусные дробилки произ-

водительностью 1000 т/ч, принимающие куски материала размером до 1000 мм. Вторичное дробление осуществляют на двухроторных молотковых дробилках производительностью 500 т/ч с выдачей материала размером до 20 мм. Для дробления пластичных и вязких материалов используют молотковые самоочищающихся и валковые дробилки.

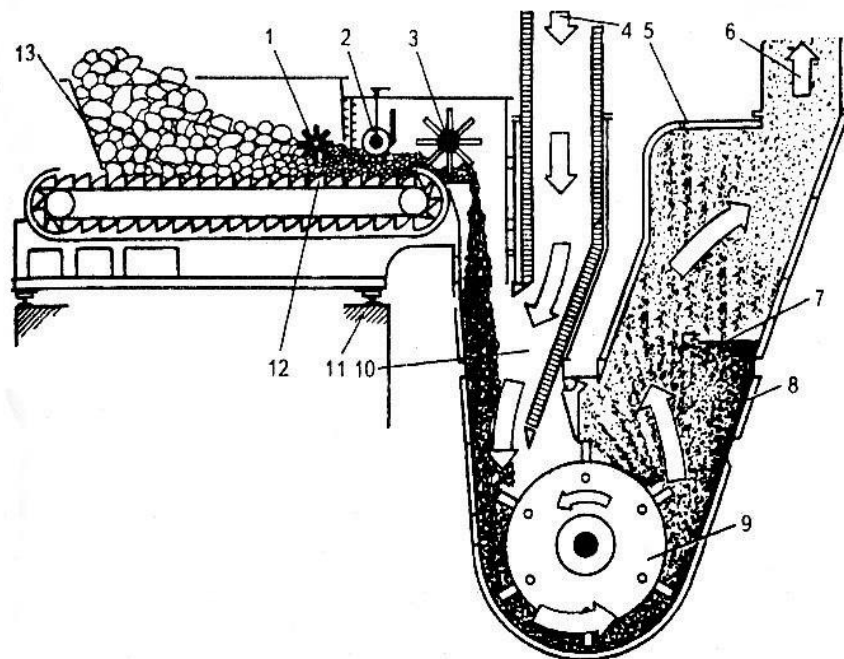
Щековые дробилки просты и надёжны. Конусные дробилки сложнее, требуют больших капитальных затрат при установке, но обладают высокой производительностью. Молотковые дробилки отличаются высокой степенью измельчения ($i = 20$), небольшой массой и габаритами, простотой конструкции и обслуживания. Зубчатые валковые дробилки пригодны для работы с мягкими и влажными материалами, при этом они не замазываются ими в отличие от других типов дробилок. Для измельчения глин средней пластичности применяют дырчатые вальцы: глина раздавливается, истирается и продавливается через отверстия во внутреннюю полость вальцов, откуда поступает в разгрузочную течку.

Выбор схемы дробления определяется свойствами перерабатываемого материала (таблица 4.3).

Таблица 4.3 - Выбор схемы дробления

Материал	R _{сж} , МПа	Стадии дробления		
		1-я	2-я	3-я
Мрамор	400	Щековая, конусная	Молотковая	Молотковая
Известняк	50 - 200	Щековая, конусная	Молотковая	-
Трепел, опока, гипс, туф	30 - 50	Молотковая	-	-
Глина, мел	2 - 15	Валковая, шнековая	-	-

Большие трудности возникают при измельчении пластичных налипающих пород с содержанием влаги до 25 - 30 %. Для таких материалов разработаны специальные дробилки-сушилки (рисунок 4.3).



1 - ножевой барабан; 2 - гладкий валок; 3 - разгребающий барабан; 4 - подача горячих газов; 5 - сепарационная камера; 6 - высушенный материал; 7 - отражательная плита; 8 - завихряющая камера; 9 - ротор с молотками; 10 - смесительная камера; 11 - опора; 12 - транспортер; 13 - подача сырья

Рисунок 4.3 - Схема дробилки-сушилки

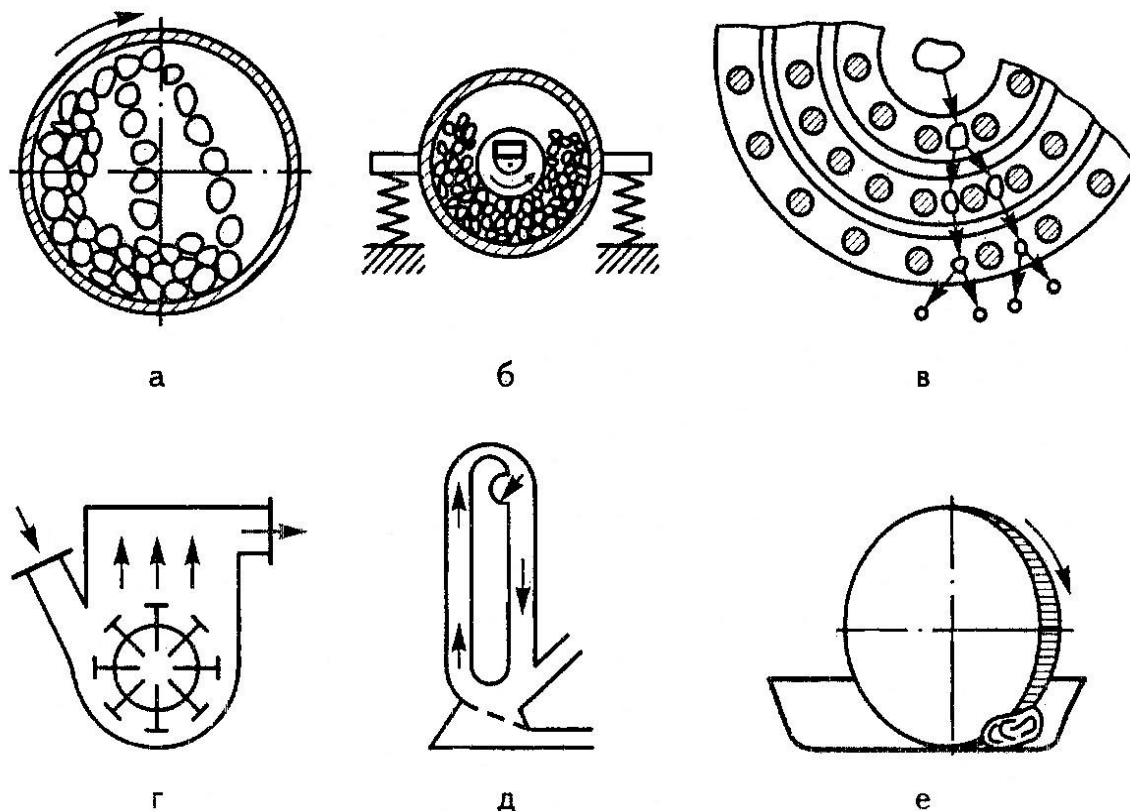
4.3 Тонкое измельчение

4.3.1 Типы мельниц

Конечная цель тонкого измельчения - получение тонкомолотого материала определённой дисперсности, обеспечивающей химическую активность продукта или сырья на последующих стадиях его переработки или применения.

Наиболее распространённый агрегат для тонкого и сверхтонкого помола - *шаровая мельница* (рисунок 4.4, а), в которой мелющими телами являются стальные шары и цельпессы (короткие цилиндры). При вращении мельницы мелющие тела под действием центробежной силы прижимаются к внутренней стенке корпуса,

поднимаются на определённую высоту и падают под действием тяжести, разбивая при этом куски материала, предназначенного для измельчения.

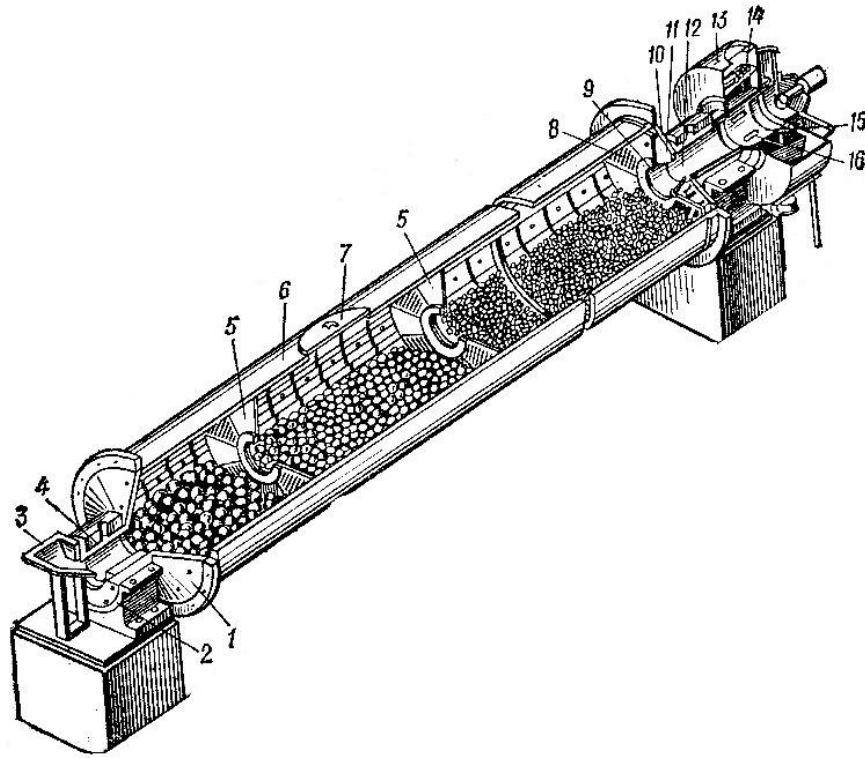


а - шаровая; б - вибрационная; в - дезинтегратор; г - шахтная (аэробильная);
 д - струйная; е - бегуны

Рисунок 4.4 - Типы измельчителей

Применяют шаровые мельницы непрерывного (при больших объёмах производства) и периодического действия. Размер шаров, загружаемых в мельницу, принимают в зависимости от прочности и величины кусков размалываемого материала. Шаровые мельницы имеют несколько камер от 2 до 4 (рисунок 4.5), разделённых между собой перфорированными перегородками. В первую камеру поступают крупные куски, для которых необходима большая сила удара. Её загружают большими шарами (от 60 до 110 мм) и массой от 5 до 6 кг каждый. Последующие камеры загружаются шарами всё меньшего диаметра соответственно степени измельчения поступающего в камеру материала. Последние камеры загружают обычно не шарами, а цельпесами, которые доизмельчают материал истиранием. Шаровые мельницы наиболее универсальные, производительные и надёжные агрегаты. Однако

их КПД невелик (от 10 % до 15 %). Большая часть механической энергии переходит в тепловую, которая расходуется на нагрев материала, шаров, воздуха и стенок камеры. Кроме того, процесс помола в шаровой мельнице носит ярко выраженный затухающий характер: по истечении определённого времени помола прирост удельной поверхности замедляется и практически становится равным нулю.

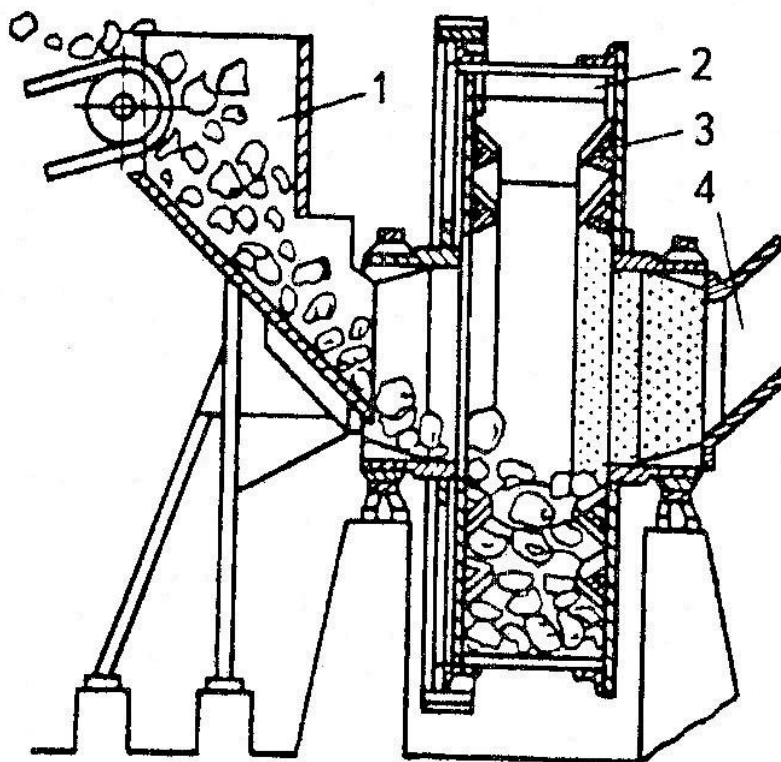


1 - торцевое днище; 2 - подшипник; 3 - загрузочная воронка; 4 - пустотелая цапфа; 5 - междукамерные перегородки; 6 - корпус; 7 - крышка; 8 - диафрагменная перегородка; 9 - конус; 10 - торцевое днище; 11 - лопасти; 12 - разгрузочный конус; 13 - кожух; 14 - сито; 15 - разгрузочный патрубок; 16 - разгрузочные отверстия

Рисунок 4.5 - Многокамерная шаровая мельница

В цементной промышленности нашли применение мощные *каскадные мельницы* (рисунок 4.6), в которых механизм измельчения тот же, что и в шаровых, но без мелющих тел, т.е., работающих по принципу самоизмельчения. Это короткий вращающийся барабан большого диаметра (от 7 до 9 м) с лопастями-подъёмниками. Внутри мельницы может вводиться небольшое количество стальных шаров (от 5 % до 6 %), которые усиливают разламывающее действие кусков материала. При пере-

работке твёрдого сырья мельницы самоизмельчения не обеспечивают полного размола материала, который должен поступать на доизмельчение в шаровую мельницу.



1 - загрузочная течка; 2 - поперечные лопасти-подъёмники; 3 - зубчатые выступы; 4 - разгрузочный патрубок

Рисунок 4.6 - Каскадная мельница сухого самоизмельчения

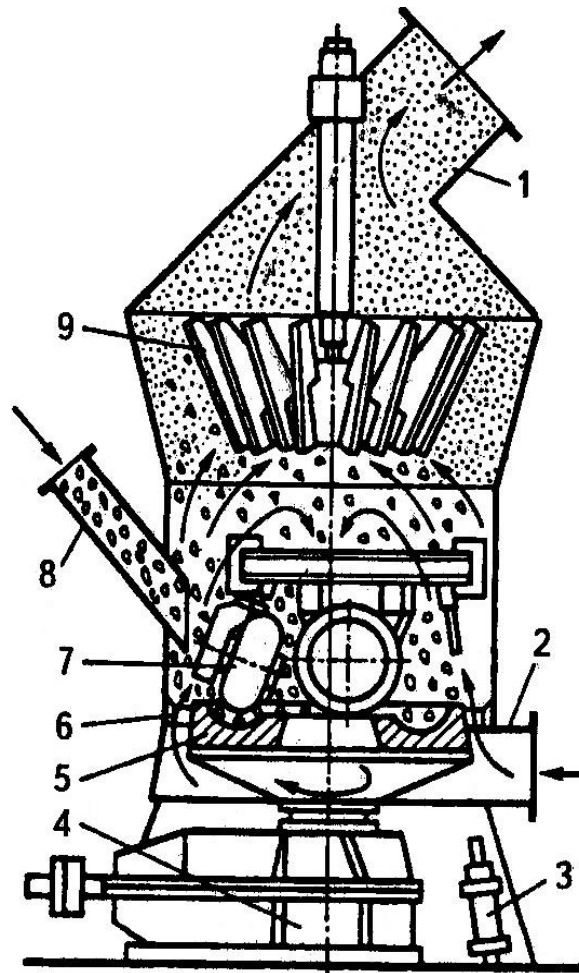
Вибромельницы (рисунок 4.4, б) представляют собой аппараты периодического действия и предназначены для тонкого и сверхтонкого измельчения. Барабан с шарами, установленный на пружинах, вибрирует с частотой колебаний от 1500 до 3000 кол/мин. Шары перемешаются один относительно другого с большой скоростью, и, хотя единичная сила удара мала, их количество в единицу времени велико. Разрушение происходит за счёт поверхностной трещиноватости измельчаемых частиц.

Вибромельницы имеют существенное преимущество перед шаровыми мельницами периодического действия - процесс измельчения в них происходит быстрее примерно в 10 - 20 раз при размоле до сопоставимой удельной поверхности.

Бегуны (рисунок 4.4, е) предназначены для измельчения материала путём раздавливания и истирания между вращающимися катками и чашей (подвижной или неподвижной). Их применяют в основном для размягчения трудноразмокаемых глин, а также глин, содержащих крупные включения карбонатных пород. Бегуны - древнейшее помольное оборудование с тысячелетним «стажем».

Основными их недостатками являются низкая производительность и высокий расход энергии.

В современных технологиях этот же принцип измельчения реализован в **роликовых (валковых)** мельницах (рисунок 4.7). Ролики (валки) и чаша размещаются в герметичном корпусе.

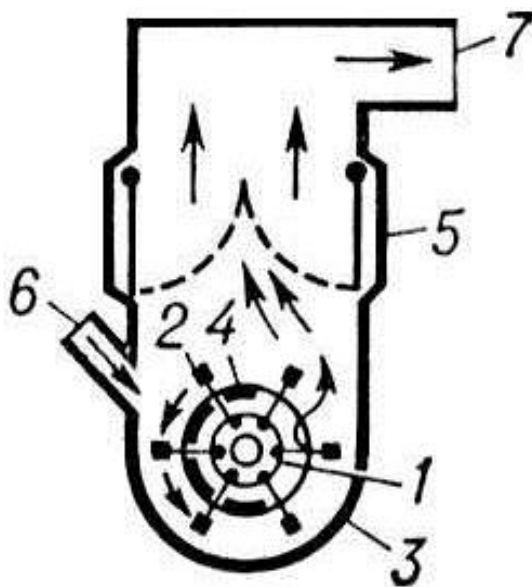


1 - выходной патрубок; 2 - патрубок горячих газов; 3 - гидропневматическое устройство; 4 - привод; 5 - размольная чаша; 6 - кольцо с дюзами; 7 - валки (ролики); 8 - загрузочный патрубок; 9 - сепаратор

Рисунок 4.7 - Роликовая (валковая) мельница

Прижатие роликов к чаше обеспечивается и регулируется с помощью пружин или гидравлических цилиндров. Материал в мельницу загружают через загрузочный патрубок. Он поступает в центр измельчающей тарелки и центробежной силой отбрасывается к её периферии, где попадает под ролики. Измельчённый материал перемещается к наружной стороне дорожки качения ролика и падает с тарелки. Там он подхватывается и увлекается вверх потоком воздуха, нагнетаемого по периферии тарелки. Классификатор в верхней части мельницы отделяет крупные частицы материала, которые вновь падают на измельчающую тарелку. Такие мельницы намного экономичнее шаровых, расходуют меньше электроэнергии, у них ниже уровень шума и меньше габариты. Время нахождения материала в мельнице сокращается с 30 до 2 минут. Недостатки валковых мельниц – высокий износ чаши и валков, а также выход продукта с повышенным содержанием грубых частиц (до 10 %).

Наиболее эффективно тонкое измельчение материалов осуществляется в аппаратах ударного действия. К ним относятся шахтные (аэробильные) мельницы (рисунок 4.4 г; 4.8), дезинтеграторы (рисунок 4.4 в; 4.9) и струйные мельницы (рисунок 4.4 д; 4.10).



1 - диски; 2 - молотки; 3 - размольная камера; 4 - ротор; 5 - шахта; 6 - течка;
7 - пылеулавливающее устройство

Рисунок 4.8 - Схема шахтной мельницы

Шахтные мельницы нашли применение в керамической технологии и при производстве гипсовых вяжущих. В них одновременно производится сушка и помол материала, а также рассев готового порошка. Шахтная мельница состоит из размольной камеры и быстро вращающегося ротора с дисками, на которых шарнирно укреплены молотки. Над мельницей расположена прямоугольная металлическая шахта высотой от 9 до 14 м. На высоте 1 м от размольной камеры находится течка, через которую в мельницу поступает предварительно раздробленное сырьё. Попадая во вращающийся ротор, оно измельчается. Источником теплоты для сушки в большинстве случаев являются отработанные дымовые газы с температурой от 380 °С до 500 °С и выше. Непрерывно поступая под ротор мельницы, они уносят с собой продукт помола в шахту, где он подсушивается. В результате этого более крупные частицы выпадают из газового потока и снова поступают в мельницу, где подвергаются повторному помолу, мелкие же частицы уносятся с дымовыми газами в пылеулавливающее устройство. При уменьшении скорости газового потока помол становится более тонким, при увеличении - более грубым.

Дезинтегратор получил наибольшее распространение в керамической технологии, их используют также на стекольных заводах.

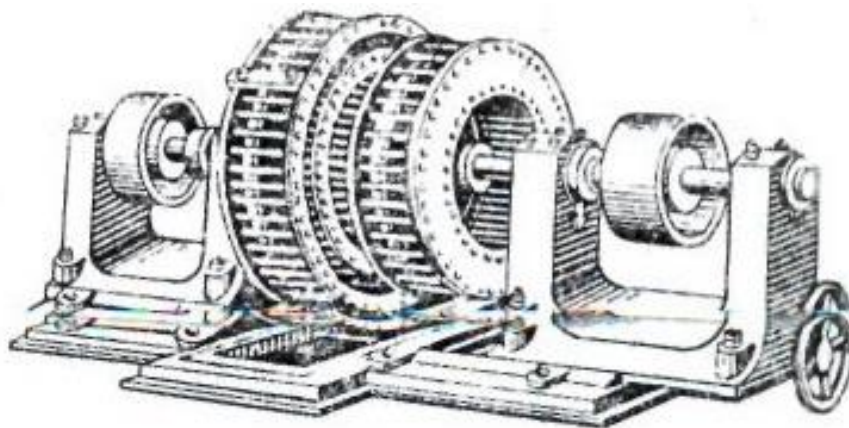
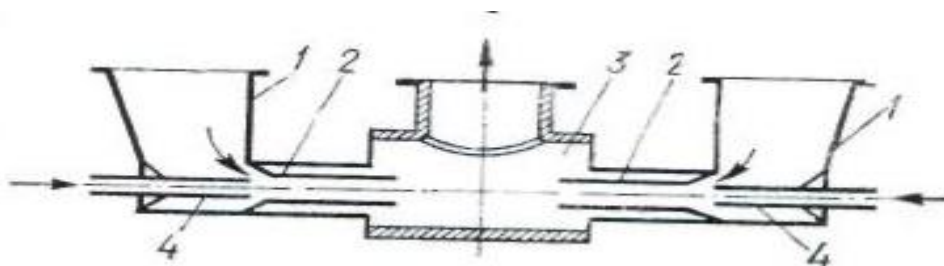


Рисунок 4.9 - Дезинтегратор

Он состоит из дисков, каждый из которых имеет самостоятельный привод. На дисках закреплены пальцы. Ряды пальцев одного диска находятся между рядами другого. Диски вращаются в противоположных направлениях. Подлежащий измельчению материал поступает в центральную часть одного из дисков, движущимися

пальцами материал отбрасывается от центра к периферии, подвергаясь многократным ударам о пальцы. Измельченный материал по кожуху дезинтегратора опускается вниз к разгрузочному отверстию. Важным условием эффективной работы дезинтегратора является частота вращения дисков, от которой зависит разрушающая сила удара. *Дисмембратор* по конструкции и принципу измельчения подобен дезинтегратору. Отличие лишь в том, что у него один диск неподвижный, а другой вращается.

В *струйной* противоточной мельнице (рисунок 4.10) материал подаётся в приёмные бункеры 1 и по трубам 2 увлекается воздухом, поступающим по трубам 4. В помольной камере 3 при соударении частиц во встречных потоках происходит их измельчение.



1 - приёмные бункеры; 2,4 - трубы; 3 - помольная камера

Рисунок 4.10 - Струйная мельница

Струйные мельницы применяют для сверхтонкого измельчения материала в основном в керамике.

4.3.2 Сухой и мокрый помол

Сырьё, перерабатываемое в силикатной промышленности, разнообразно не только по составу, физическим свойствам, но и по своей естественной влажности, что обуславливает выбор различных способов его измельчения. Существует два основных варианта измельчения – сухое и в водной среде.

Сухое измельчение применяется для продуктов обжига (цементный клинкер, известь и др.), а также в тех случаях, когда сырьевая шихта должна представлять со-

бой сухой порошок (цементные сырьевые, керамические шихты). Оно может производиться во всех рассмотренных выше типах измельчителей. Однако каждый измельчитель имеет свои ограничения по влажности перерабатываемого сырья: шаровая мельница – влажность сырья не более 0,5 % (при более высокой влажности мельница замазывается); дезинтегратор - не более 13 %. Поскольку природное сырье, как правило, имеет более высокую влажность, в каждом конкретном случае должен быть решён вопрос о целесообразности предварительной сушки исходного сырья в отдельном аппарате либо о совмещении процессов сушки и помола, например, в шахтной (аэробильной) или шаровой мельницах. В последнем случае упрощается технологическая схема, сушка происходит наиболее интенсивно. Как правило, аппараты совмещённого помола и сушки могут использоваться, если влажность сырья не превышает 10 %. При более высокой влажности необходима предварительная сушка сырья, что усложняет технологическую схему.

Сухой помол происходит особенно трудно. По мере роста удельной поверхности порошка возрастает и его поверхностная энергия, следовательно, усиливается процесс агломерации. Для успешной работы мельниц сухого помола необходимо осуществлять аспирацию - вентилировать мельничное пространство, пропуская через него воздух. Большие объёмы холодного воздуха охлаждают футеровку корпуса, мелющие тела и сам материал, кроме того, воздушный поток, проходя через мельницу, увлекает мельчайшие частицы, которые отделяются в пылеотделительных устройствах. Тем самым повышается эффективность помола и предотвращается агломерация мелких частиц. Благодаря аспирации производительность мельницы повышается от 20 % до 25 %, уменьшается пылевыведение, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда.

При измельчении плотных, трудно размалываемых материалов, например, цементного клинкера, рекомендуется ввод в мельницу поверхностно-активных веществ (ПАВ). Поверхность образующихся при измельчении новых частиц адсорбирует ПАВ, что предотвращает их агрегирование. Проникая в микротрещины материала, ПАВ понижают сопротивляемость его размолу. Это приводит к увеличению

производительности мельницы от 20 % до 30 % с соответствующим снижением удельного расхода электроэнергии.

Измельчение материала резко активизируется в водной среде, что связано с понижением прочности при насыщении материала водой (водостойкость). В результате размолоспособность материалов в водной среде повышается от 15 % до 20 % и полностью устраняется агломерация. Измельчение в водной среде получило широкое распространение при приготовлении цементных сырьевых шихт.

Мягкие породы (мел, глина) с высокой естественной влажностью в водной среде могут измельчаться за счёт саморасклинивания без существенных механических усилий и, соответственно, энергетических затрат. Для «ропуска» глин используют *болтушки* (рисунок 4.11), представляющие собой бетонный резервуар диаметром от 5 до 12 м и глубиной от 2 до 6 м.

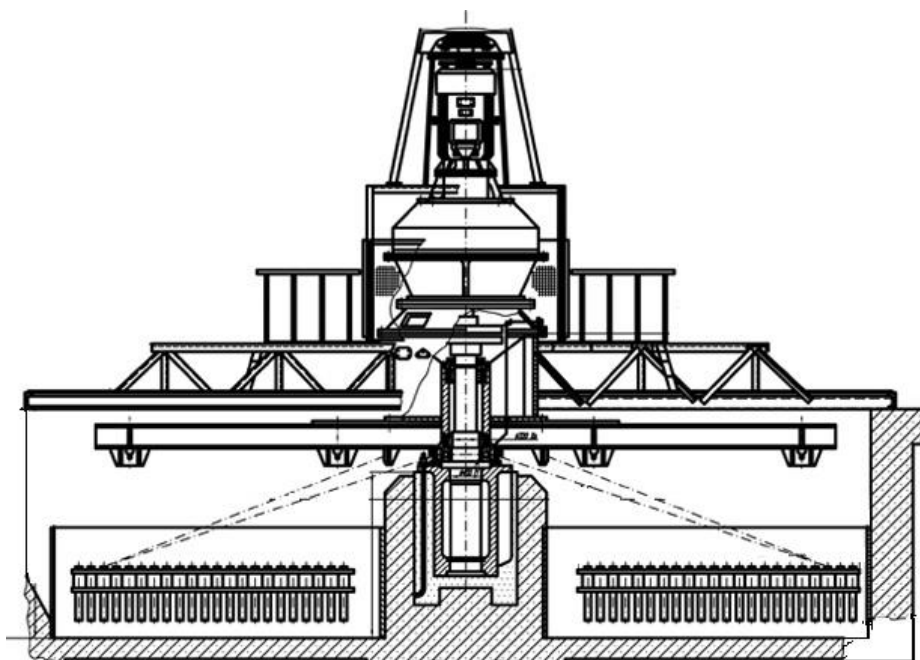


Рисунок 4.11 - Болтушка

В центре на фундаменте установлен вертикальный вал, в крестовине которого подвешены стальные бороны со съёмными зубьями. Бороны при вращении разбивают куски породы и интенсивно перемешивают их с водой, поступающей в болтушку. Процесс размучивания сопровождается частичным обогащением сырья, так как из него выделяются каменистые плотные включения, которые периодически удаляются из болтушки. Этот агрегат применяется и для получения портландце-

ментного сырьевого шлама при производстве цемента по мокрому способу. Основной недостаток болтушек в том, что они требуют значительных производственных площадей и не обеспечивают полного измельчения материалов.

Более эффективным и менее громоздким аппаратом для измельчения мягких материалов являются *роторные мельницы* (рис 23), или *мельницы-мешалки*, работа которых основана на том, что в горизонтальном металлическом барабане вращается со скоростью 300...400 об/мин быстроходный ротор с билами (лопастями). Куски материала, находясь в воде, подвергаются интенсивному перемешиванию, измельчаясь при соударении и взаимном трении, а также при ударе о металлическую поверхность корпуса и бил ротора.

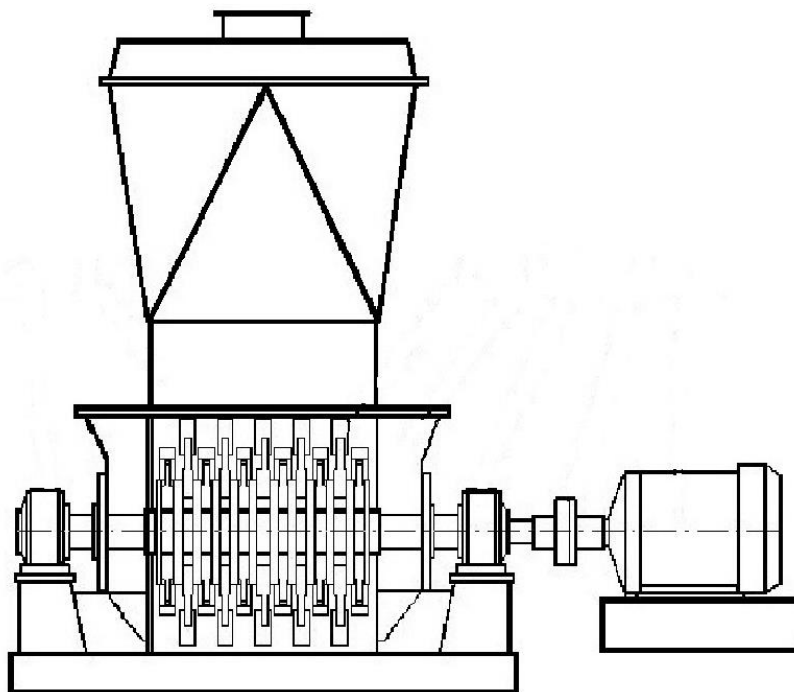


Рисунок 4.12 - Роторная мельница

Различают две принципиально отличающиеся схемы помола: по *открытому и замкнутому циклам*. По открытому циклу материал проходит через мельницу однократно, а по замкнутому - материал по выходе классифицируется на грубые и тонкие фракции. Крупные фракции возвращаются в мельницу на домол, а мелкие поступают на технологический цикл.

Схема открытого цикла проста, надёжна, имеет высокий коэффициент использования. Однако любые сырьевые материалы содержат примеси, отличающиеся своей размолоспособностью, а любая шихта состоит из нескольких компонентов, также

отличающихся по размолоспособности. В открытом цикле легко размалываемые компоненты переизмельчаются, что приводит к неэффективности электротрат, а трудноразмалываемые оказываются недоизмельчёнными, что снижает их реакционную способность.

Высококачественные сырьевые смеси или порошкообразные продукты могут быть получены только в мельницах, работающих по замкнутому циклу, гарантирующему, что частицы некондиционных размеров не попадут в состав конечного продукта. Однако надо иметь в виду, что организация замкнутого цикла требует установки дополнительного оборудования для классификации и транспортировки, что усложняет и удорожает эксплуатацию, приводит к снижению производительности мельниц.

4.3.3 Классификация измельчённых материалов

Классификация – разделение твёрдых зернистых материалов на фракции (классы) по крупности кусков и зёрен. Эта операция, с одной стороны, снижает расход энергии на измельчение, а с другой, позволяет получить продукт заданной дисперсности, не содержащий некондиционных фракций.

Существует два основных вида классификации: механическая (разделение на ситах) и гидравлическая, основанная на различной скорости осаждения зёрен разной крупности в водной или воздушной средах.

Процесс разделения сыпучих материалов на классы по крупности путём просеивания через сита называется *грохочением*. Грохочение производится на грохотах (рисунок 4.13, 4.14, 4.15), рабочий элемент которых - колосниковая решётка (рисунок 4.16), состоящая из отдельных колосников, листовая штампованная решётка (при отверстиях более 3 мм) либо проволочное сито (отверстия менее 3 мм). Материал, подлежащий классификации, перемещается по поверхности решета. Если необходимо получить несколько фракций материала, он последовательно пропускается через набор сит. Грохочение достаточно крупных зёрен применяется при под-

готовке фракционированного известняка для обжига в шахтных печах, а также при многостадийном дроблении твёрдых материалов для отделения кондиционных фракций.

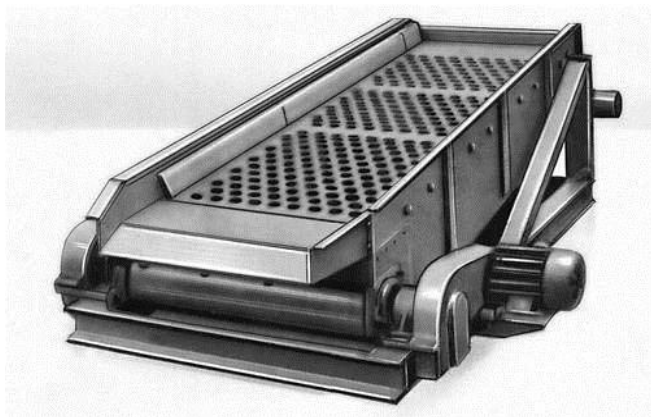


Рисунок 4.13 - Грохот



Рисунок 4.14 - Трёхситный грохот



Рисунок 4.15 - Барабанный грохот



Рисунок 4.16 - Колосниковая решётка

Сита могут быть вращающимися (барабанными или призматическими), плоскими качающимися или вибрационными.

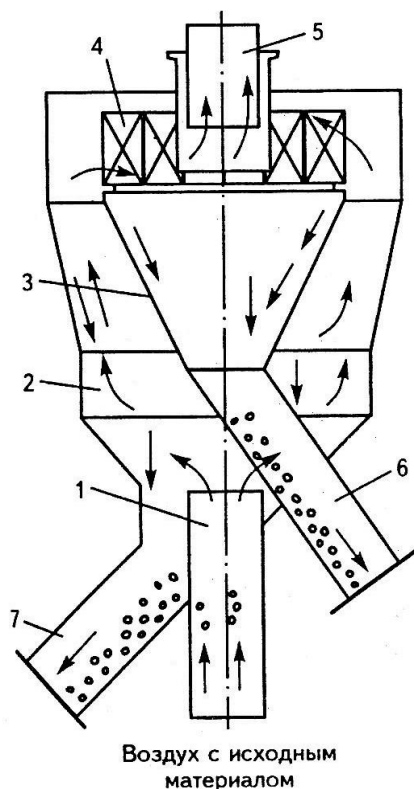
Применяют следующие виды грохочения:

- предварительное, при котором из исходной массы выделяется негабаритный материал, либо материал, не требующий дробления;
- контрольное, применяемое для контроля крупности готового продукта и выделения отходов; зёрна крупнее заданного размера возвращаются на повторное дробление;
- окончательное – для разделения продукта на товарные фракции.

В последнее время в качестве просеивающей поверхности используют резино-вые штампованные или литые армированные листы - решета или сетки из резиново-го шнура - *струнные сита*. При грохочении материалов, склонных к налипанию, такие грохоты более эффективны, т.к. вследствие возбуждения дополнительных ко-лебаний в резине они почти не забиваются.

Разделение материалов в газовых средах называют воздушной сепарацией, а в жидких - гидравлической классификацией.

Воздушную сепарацию применяют для сухих порошкообразных материалов крупностью менее 1 мм. Она широко используется при помоле цемента, гипса, изве-сти, сухой глины. Аппараты для воздушного разделения называют сепараторами. Материал транспортируется к сепаратору двумя способами: пневматическим в струе воздуха и механическим с помощью элеваторов. Соответственно используют и раз-личные типы сепараторов: проходные или циркулярные.



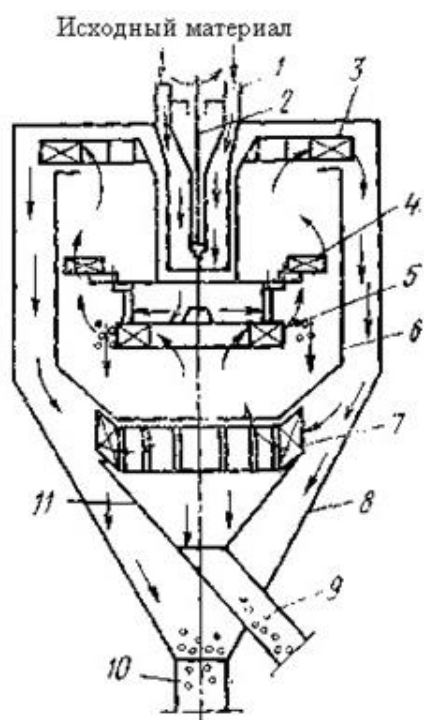
1 - входной патрубок; 2 - внешний корпус; 3 - внутренний корпус; 4 - направ-ляющие лопатки; 5 - выходной патрубок; 6, 7 - разгрузочные патрубки мелкой и крупной фракции соответственно

Рисунок 4.17 - Схема проходного сепаратора

На рисунке 4.17 представлена схема работы проходного сепаратора. Воздух или горячие газы с исходным материалом по патрубку 1 поступают в полость между корпусами 2 и 3. За счёт внезапного расширения канала скорость воздуха снижается и крупные частицы, выпадая из взвесьнесущего потока, через патрубок 7 отводятся на домол. Поток по направляющим лопаткам 4 поступает во внутренний конус 3, где закручивается. Регулируя угол поворота лопаток, меняют направление и скорость потока, варьируя тем самым границы разделения частиц. Мелкие частицы, выпадая из потока, отводятся по патрубок 6, а воздух с взвешенной пылью направляется по патрубок 5 в пылеосадительные устройства.

Схемы, включающие мельницы с проходными сепараторами, рассчитаны в первую очередь на измельчение сырьевых материалов одновременно с сушкой.

В циркулярных сепараторах (рисунок 4.18) для разделения частиц используется центробежная сила и поток воздуха. Сушка материалов производится путём подачи горячих газов в мельницу и сепаратор или только в сепаратор.



1 - входной патрубок; 2 - вал; 3 - вентилятор; 4 - крыльчатка; 5 - диск; 6 - внутренний корпус; 7 - жалюзи; 8 - внешний корпус; 9, 10 - выгрузочные патрубки соответственно крупной и мелкой фракции; 11 - воронка

Рисунок 4.18 - Принципиальная схема циркуляционного сепаратора

По патрубку 1 классифицируемый материал попадает на вращающийся диск 5, расположенный на валу 2. Крупные частицы под действием силы тяжести падают вниз или же под действием центробежных сил сбрасываются на внутренний корпус 6. В обоих случаях они через воронку 11 попадают в выгрузочный патрубок 9. Вращающиеся вместе с диском 5 вентилятор 3 и крыльчатка 4 засасывают воздух из нижней зоны, который, поднимаясь вверх, подхватывает более мелкие частицы и поступает в пространство между внутренним 6 и внешним 8 корпусами, двигаясь по спирали вниз. Центробежная сила отбрасывает мелкие частицы к стенкам, где они, теряя скорость, выпадают из потока и стекают в патрубок 10. Через жалюзи 7 воздух снова поступает во внутренний корпус, где процесс повторяется. Граница разделения регулируется изменением угла установки жалюзей и радиуса расположения лопастей крыльчатки.

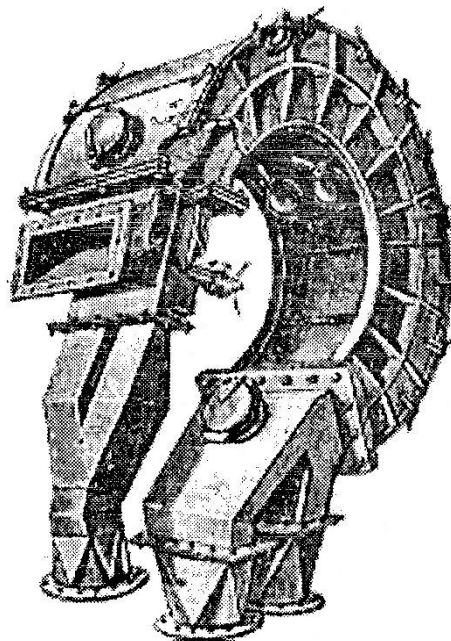
Циркулярные сепараторы по сравнению с проходными более компактны и экономичны. Такие сепараторы используют также для классификации материалов, не требующих сушки, в частности, ими оборудуются цементные мельницы.

Воздушная сепарация позволяет повысить производительность помольного агрегата от 25 % до 50 % за счёт своевременного удаления готового продукта и снизить удельные затраты энергии от 10 % до 20 %.

Гидравлической классификации подвергают материал, крупность которого не превышает 5 мм. Гидравлическая классификация позволяет фракционировать сравнительно грубодисперсные смеси (например, песок) и отделять некондиционные грубые частицы в наиболее тонкодисперсных шламах.

Для классификации цементных шламов широко применяются дуговые грохоты (рисунок 4.19), имеющие вогнутую рабочую поверхность просева. Шлам поступает в грохот под напором от 0,15 до 0,17 МПа. При движении с большой скоростью по криволинейной траектории благодаря центробежной силе шлам разделяется по крупности частиц: более крупные частицы стремятся к периферии дугообразного грохота и удаляются через соответствующий патрубок. Дуговой грохот отличается высокой удельной производительностью, отсутствием движущихся частей. На со-

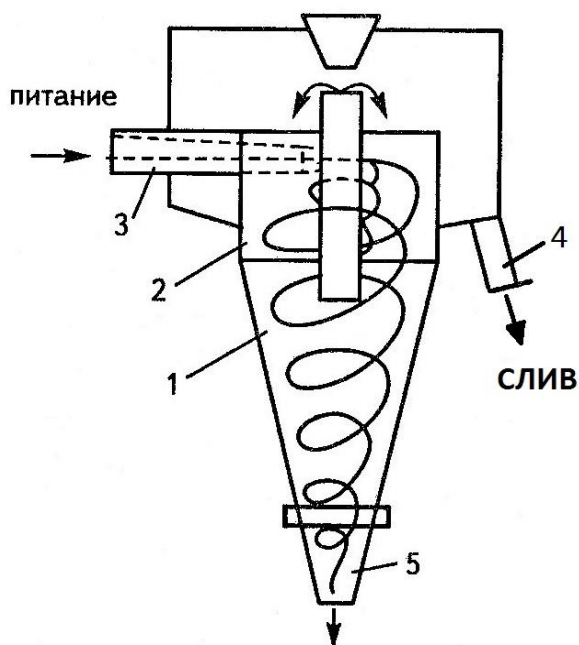
временном этапе это наиболее совершенный аппарат для классификации шламов, обладающий самой высокой точностью разделения.



1 - входной патрубок; 2 - разгрузочные патрубки мелкой и крупной фракции

Рисунок 4.19 - Дуговой грохот

Наряду с различными типами грохотов классификацию шламов производят в **гидроциклонах** (рисунок 4.20).



1 - конус; 2 - питающий короб; 3 - патрубок; 4 - переливной короб с патрубком;
5 - разгрузочная точка крупного материала

Рисунок 4.20 - Схема гидроциклона

Гидроциклон состоит из круглого питающего короба с патрубком для подачи шлама, установленным по касательной к поверхности короба (тангенциально). Под коробом размещается конус, а сверху переливной круглый короб с патрубком, также тангенциальным к поверхности короба, через который удаляется готовый шлам. Благодаря тангенциальному поступлению шлама в гидроциклон его струя образует завихряющийся гидропоток, из которого благодаря центробежной силе отбрасываются крупные частицы материала. Затем эти частицы по внутренней поверхности конуса скатываются вниз в кожух и возвращаются на доизмельчение. Кондиционный шлам удаляется из гидроциклона.

Установка гидроклассификаторов в замкнутом цикле помола позволяет увеличить производительность мельниц от 40 % до 50 % по сравнению с открытым циклом при снижении удельных затрат электроэнергии и мелющих тел от 30 % до 35 %.

Контрольные вопросы

1. Назовите способы и стадии измельчения. От чего зависит выбор способа измельчения? Приведите примеры. 2. Перечислите принципиальные схемы и принцип действия дробилок. 3. Перечислите принципиальные схемы мельниц. 4. В каких случаях применяется сухой, а в каких мокрый помол? 5. Что значит открытый и замкнутый циклы помола? 6. Какой процесс называется классификацией? 7. Какая классификация называется механической, какая гидравлической? 8. Для каких материалов применяют воздушную сепарацию? Какие типы сепараторов Вы знаете? 9. Для каких материалов применяют гидравлическую классификацию? Назовите аппараты для гидравлической классификации.

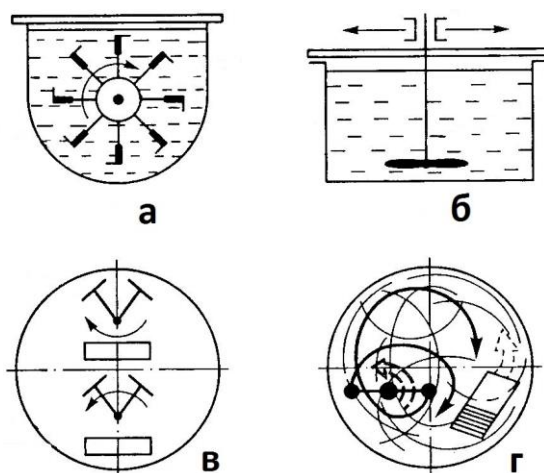
5 Шихты. Шлам

5.1 Приготовление сырьевых шихт

Шихтой называют однородную смесь предварительно подготовленных дисперсных сырьевых материалов, дозировка которых соответствует заданному рецепту. Важнейшее требование к шихте - её однородность, так как только из такой шихты можно получить качественные продукты и изделия.

В силикатной технологии широко применяются как перемешивание сухих компонентов, так и приготовление полусухих, пластичных и литых масс. Основная задача этого технологического этапа - получение однородной смеси компонентов, т.е. гомогенизация её составляющих. Смешение шихт - процесс, зависящий от многих параметров: формы и величины частиц, зернового состава шихты и каждого компонента в отдельности, количества смешиваемых компонентов и соотношения их количеств, плотностей смешиваемых компонентов и их коэффициентов трения, степени увлажнения и способности к слипанию отдельных частиц, степени измельчения зернового состава в процессе перемешивания.

Перемешивание осуществляют в специальных аппаратах - *смесителях* (рисунок 5.1), конструкции которых зависит от характера смеси и требуемой производительности.



а - лопастной; б - пропеллерный; в - бегуны; г - со сложным движением материала

Рисунок 5.1 - Схемы смесителей

В цементном производстве перемешивание компонентов в основном совмещается с их тонким измельчением в шаровой мельнице. Получаемая либо в виде шлама, либо в виде сырьевой муки шихта достаточно однородна. Однако в процессе приготовления возникают неизбежные колебания химического состава из-за неоднородности сырьевых компонентов, а также погрешностей в дозировании. Поэтому перед обжигом шихты её состав необходимо корректировать путём добавления расчётного количества корректировочного шлама или муки известного состава.

При приготовлении цементной сырьевой смеси в виде шлама его обработку проводят в специальных ёмкостях большого объёма - *шламбассейнах* (рисунок 5.2) - вертикальных (объём от 400 до 1000 м³) и горизонтальных (объём от 8000 до 10000 м³). Вертикальные бассейны применяют в основном для корректирования и перемешивания шлама, а горизонтальные – для создания запаса шлама. В вертикальных бассейнах перемешивание осуществляют пневматически - сжатым воздухом, в горизонтальных сочетают пневматическое и механическое перемешивание.



а

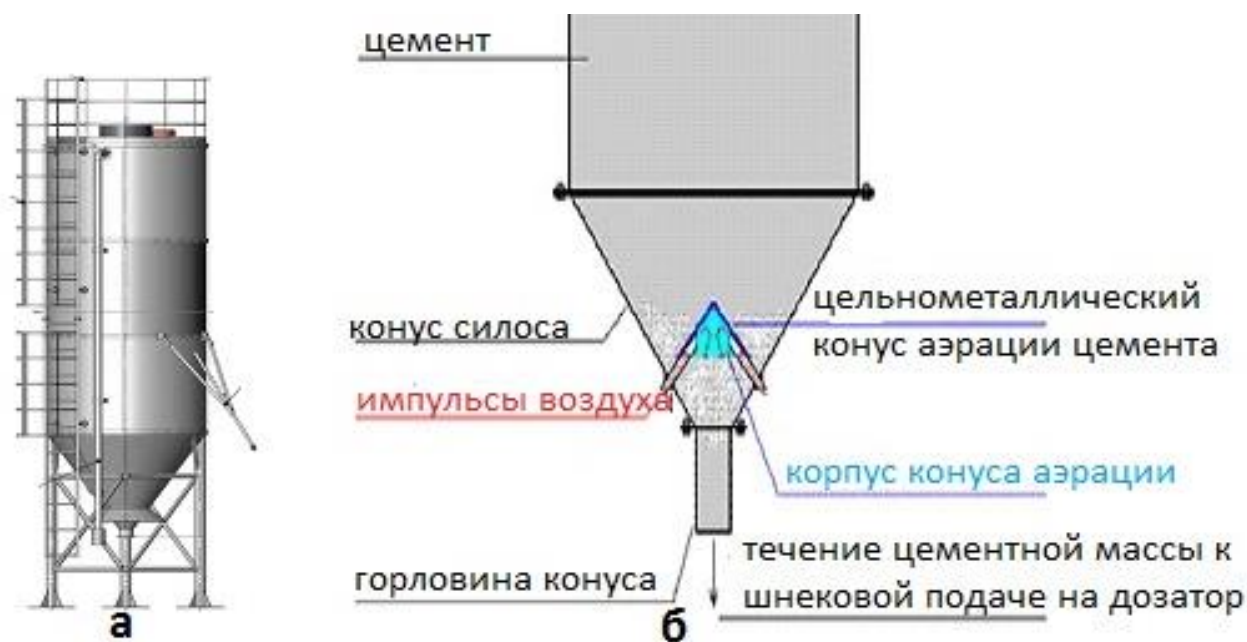


б

а - вертикальный; б - горизонтальный

Рисунок 5.2 - Шламбассейны

Гомогенизация порошкообразных сырьевых смесей производится в железобетонных или металлических силосах ёмкостью до 2000 т (рисунок 5.3).



а - общий вид, б - система аэрации

Рисунок 5.3 - Силосы

Перемешивание производится сжатым воздухом, подаваемым в силос снизу через микропористые керамические или бронзовые плитки. Под давлением воздуха от 0,2 до 0,3 МПа сырьевая смесь становится текучей и интенсивно перемешивается. Для полной гомогенизации необходимо от 1 до 2 часов. Перемешивание имеет важное значение не только при гомогенизации, но и при хранении шламов и порошков, позволяя предотвратить их структурирование.

Силосы для сырьевой муки (на заводах сухого способа производства) в отличие от силосов для цемента служат не только ёмкостями для хранения, но и средством гомогенизации (усреднения) состава сырьевой муки, выданной помольным агрегатом. В соответствии с этим силосы сырьевой муки разделяются на накопительные и смесительные. Накопительные силосы должны обеспечивать хранение сырьевой муки в объёме не менее четырехсуточного её расхода на заводе.

Диаметр смесительных силосов от 6 до 18 м. Для усреднения и корректирования сырьевой муки используют силосы объемом от 200 до 400 м³, для хранения и окончательного усреднения сырьевой муки - силосы объемом от 2000 до 2500 м³.

5.2 Структура и технологические свойства сырьевых шихт

Сырьевые шихты получают в виде сухих порошков, пластичных масс или жидких суспензий (шламов). При значительном разнообразии их химического состава и количества присутствующей жидкой фазы сырьевые шихты имеют ряд общих признаков, определяющих в свою очередь общность их свойств и поведения в ходе дальнейшей переработки. Все они - дисперсные системы, близкие к коллоидным, термодинамически активным, агрегативно неустойчивые, способные к саморегулированию свойств и чувствительные к внешнему воздействию. Эти системы обладают высокой поверхностной энергией.

Сырьевые цементные шламы - полидисперсные и полиминеральные **суспензии**, в которых твёрдая фаза представлена частичками известняка, глины, кварца и других минералов, а жидкая - водой. Размер твёрдых частиц колеблется в широких пределах: от тысяч нанометров до сотен микрометров и более. Крупные фракции представлены в основном непластичными минералами (кварцем, кальцитом, полевым шпатом), а мелкие – глинистыми минералами, аморфной кремнекислотой, гидроксидами железа, алюминия.

Структура шламов представлена в виде пространственной сетки - каркаса: частицы, образующие такие структуры, связаны между собой через тонкие прослойки жидкой среды атомным, молекулярным сцеплением. Такая система тиксотропна, т.е. после разрыва связей под действием внешних сил она способна восстанавливать свою структуру. Такая структура, с одной стороны, обеспечивает текучесть шламов, возможность их перемешивать, а с другой - предотвращает расслаивание.

Шламы имеют мицеллярное строение. Мицеллы (лат. *micella* уменьшен, от *mīsa* крошка, крупица) – в коллоидных системах - частицы малых размеров, окружённые жидкой средой (рисунок 5.4). Можно выделить три типа находящейся в них воды:

- прочно связанная в сольватных оболочках минеральных частиц (соединениях растворённого вещества с растворителем), когда диполи воды имеют определённую устойчивую ориентацию, а толщина оболочек составляет сотни нм;
- входящая в рыхлосвязанный диффузионный слой, находящийся за сольватной оболочкой, в которой степень упорядоченности диполей воды уже существенно ниже; при этом степень ориентации обратно пропорциональна расстоянию от этой поверхности;
- свободная - это вода, находящаяся в пространстве между частицами, и не входящая ни в сольватный, ни в диффузный слой.



Рисунок 5.4 - Строение мицеллы

В состоянии покоя большинство гидратированных частиц шлама имеют поверхности контакта (соприкасаются), что делает систему структурированной и вязкой. Если на систему воздействовать механически, то диффузные оболочки в мицеллах сжимаются за счёт перехода части воды из диффузной области в разряд свободной, располагающейся в прослойках. Эти прослойки позволяют агрегатам скользить по поверхности подобных себе частиц, при этом текучесть повышается. Таким образом, для разрушения структуры шлама и увеличения его текучести требуется механическое воздействие.

Реологические свойства шламов регулируют также, вводя в их состав добавки-разжижители: щелочные электролиты или поверхностно-активные вещества (ПАВ). Действие органических разжижителей более универсально и меньше зависит от состава шлама. Применение разжижителей позволяет снизить влажность цементных

шламов от 3 % до 4 %, без снижения их текучести соответственно сократить расход энергии на сушку. В цементном производстве снижение влажности на 1 % приводит к повышению производительности печи примерно на 1 % с одновременным снижением расхода топлива от 1 % до 1,5 %.

В сухих порошкообразных смесях структурообразование происходит ещё более интенсивно, поскольку водные прослойки не препятствуют контакту частиц. В любой момент времени при покое, транспортировании, перемешивании порошков между частицами возникают и разрушаются миллионы контактов. Такие контакты называют *аутогезионными*. При оставлении порошка в покое структурообразование резко интенсифицируется, формируется порошковое тело, обладающее в зависимости от условий заметной прочностью. Прочность дисперсных структур, формирующихся в порошках, зависит от размера частиц (чем дисперсность выше, тем сильнее взаимодействие), их формы (угловатая форма способствует повышению прочности структуры, шероховатости) и природы материала, а также от условий хранения (увеличение высоты столба порошка и его влажности ведёт к усилению контактов). Аутогезионные свойства порошков особенно наглядно проявляются при длительном хранении.

Образование пористых дисперсных структур при аутогезионном взаимодействии порошкообразных материалов вызывает ряд осложнений в ходе технологических процессов. Усложняется выгрузка силосов (цемента, сырьевых смесей) вследствие сводообразования и зависания материалов на стенках. Пылеулавливающие аппараты забиваются пылью, поэтому необходимо предотвращать образование аутогезионных контактов и разрушать их в случае возникновения. Решается эта задача в основном аэрацией порошков.

5.3 Транспортирование сырьевых шихт

Шламы транспортируют мембранными и центробежными насосами. В мембранном насосе (рисунок 5.5) жидкая масса проталкивается в трубопровод периоди-

ческим ходом поршня через гибкую мембрану. Центробежный насос (рисунок 5.6) транспортирует массу движением вращающегося колеса с лопатками.

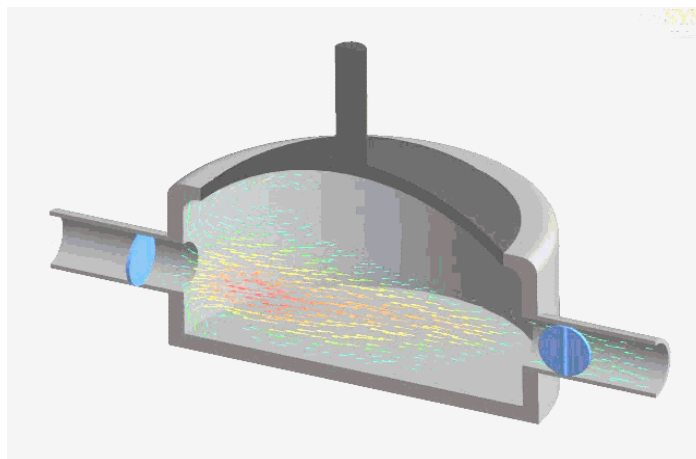


Рисунок 5.5 - Мембранный насос

Преимущества центробежных насосов: отсутствие клапанов, большая частота вращения рабочего колеса, лёгкость регулирования количества перемещаемой жидкости. Их используют для перекачки больших масс шламов, в частности, на цементных заводах.

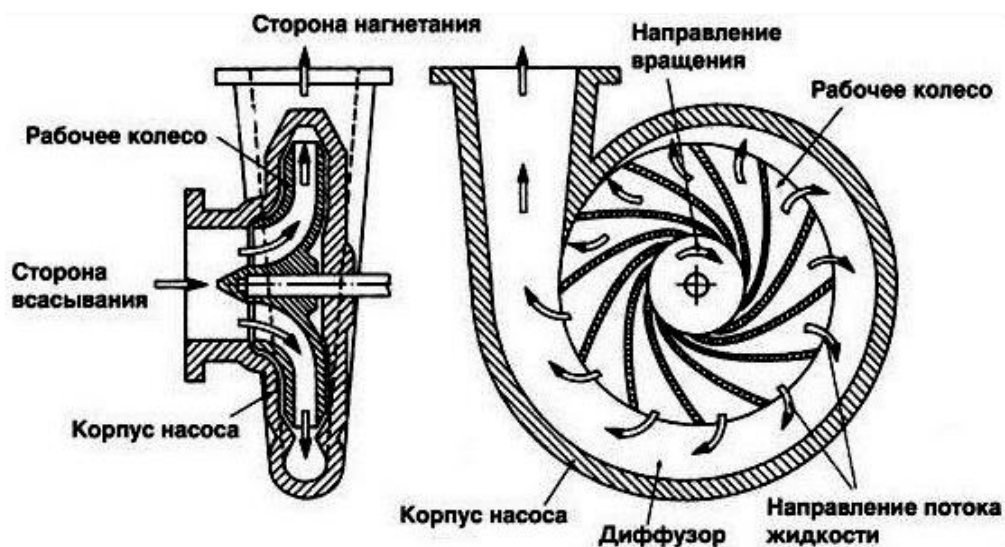


Рисунок 5.6 - Принцип действия центробежного насоса

Для транспортирования порошков используют два способа: механический и пневматический. При механическом транспортировании горизонтальное перемещение порошка производят шнеками (рисунок 5.7), а вертикальное – ковшовыми элеваторами (рисунок 5.8). Расход энергии на механическое транспортирование в 2 - 3

раза меньше, чем в системах пневмотранспорта, однако сложность конструкции и обилие движущихся агрегатов затрудняют работу механических систем.

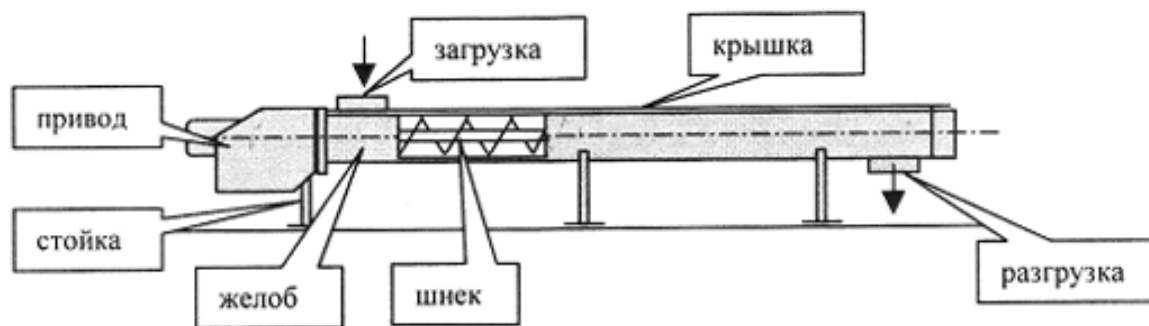


Рисунок 5.7 - Шнековый транспортер

Поэтому этот способ практикуется при небольших объемах перемещаемых продуктов и ограниченном расстоянии транспортировки.

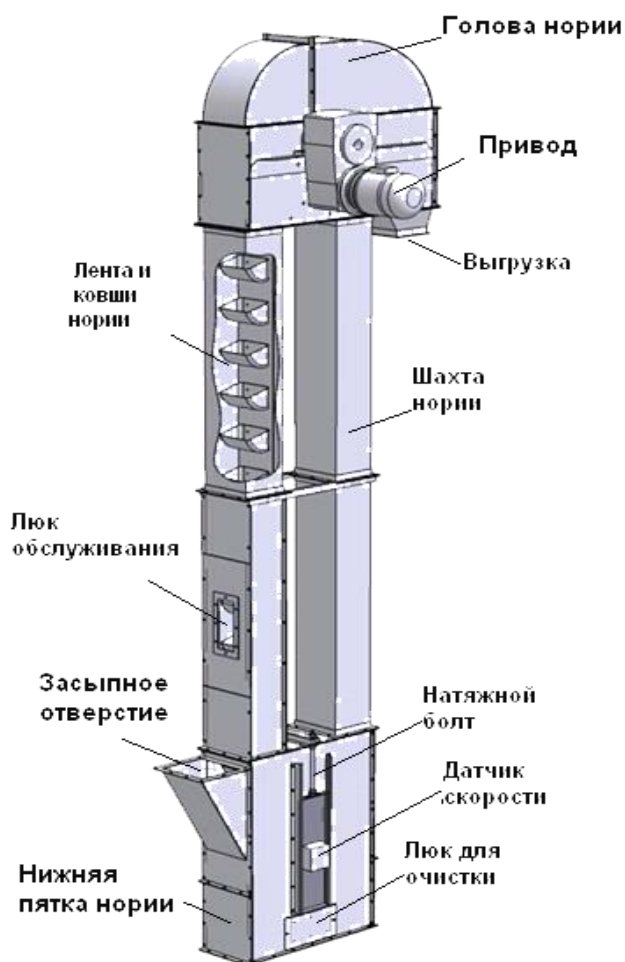


Рисунок 5.8 - Ковшовый элеватор

На современных мощных заводах наибольшее распространение получила пневматическая транспортировка порошкообразных продуктов с помощью винтовых (рисунок 5.9) и камерных (рисунок 5.10) насосов. Основные её преимущества: возможность перемещения на большие расстояния, отсутствие пыления и потерь, простота и надёжность эксплуатации. Пневматический винтовой насос с помощью сжатого воздуха обеспечивает перемещение цемента, гипса и других сыпучих материалов по трубопроводам.

При скорости от 15 до 30 м/с зёрна порошка удерживаются в воздушном потоке во взвешенном состоянии, а при выходе в силос скорость резко снижается, и они выпадают из аэросмеси.

Камерный насос периодического действия (монжус) представляет собой горизонтальный или вертикальный резервуар, в котором для перекачивания материала используется энергия сжатого воздуха или инертного газа. Питание пневмокамерного насоса сжатым воздухом, как правило, осуществляется от заводской пневмосети или автономного компрессора. Преимуществом монжусов является отсутствие в них движущихся частей (шнекового механизма захвата цемента), которые наиболее быстро разрушаются из-за истирания и коррозии.

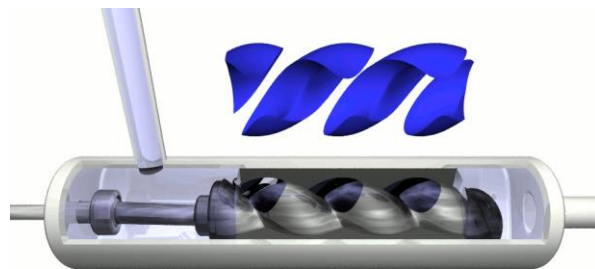


Рисунок 5.9 - Винтовой насос



Рисунок 5.10 - Камерный насос

На сегодняшний день широкое применение нашёл аэрационно-пневматический способ транспортирования, позволяющий от 10 до 20 раз повысить концентрацию порошка в транспортируемой смеси по сравнению с пневматическим, снизить в несколько раз расход воздуха и удельный расход электроэнергии, увеличить КПД установки. К средствам аэрационно-пневматического транспорта порошка относятся аэрационные жёлобы. Аэрационный жёлоб разделён по высоте на две части специальной воздухопроницаемой перегородкой (рисунок 5.11). Нижний лоток служит воздухопроводом, куда нагнетается сжатый воздух, а в верхний поток (транспортный) поступает порошок, насыщенный воздухом. В результате порошок приобретает текучесть, близкую к жидкости. Поскольку аэрожелоб устанавливают под углом от 4^0 до 6^0 , порошок может перемещаться самотёком на большие расстояния. Аэрожелоба просты в изготовлении, монтаже и эксплуатации, износоустойчивы, исключают потери материала от пыления и обеспечивают нормальные условия работы обслуживающего персонала.

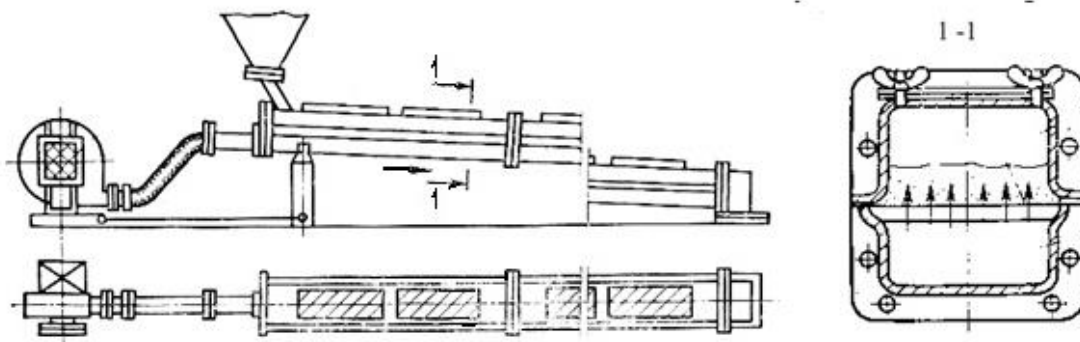


Рисунок 5.11 - Схема аэрожелоба для горизонтального транспортирования цемента

Транспортировка порошкообразных продуктов всегда сопряжена с опасностью пыления и ухудшением санитарно-гигиенических условий труда персонала. Кроме того, способ транспортирования может вызывать расслоение порошкообразной шихты. В связи с этим необходимо стремиться к сокращению пути транспортирования и уменьшению количества сотрясений. Эффективным способом борьбы с расслоением шихты являются её брикетирование (на валковых или револьверных прессах) или грануляция (в тарельчатых грануляторах).

Контрольные вопросы

1. Что такое шихта? Что такое шлам?
2. Какое требование к шихте является самым важным?
3. Какие типы смесителей Вы знаете?
4. В каком аппарате производится смешение материалов в цементном производстве?
5. Каково назначение шламбассейнов?
6. Какими способами осуществляется перемешивание в шламбассейнах?
7. Где и каким способом производится гомогенизация порошкообразных смесей?
8. Какими свойствами обладают все сырьевые шихты?
9. Что представляет собой структура шламов? Что значит мицеллярное строение шламов?
10. От чего зависят реологические свойства шламов?
11. Какими способами и аппаратами транспортируют шлам?
12. Какими способами и аппаратами транспортируют порошки?
13. Объясните принцип работы аэрационно-пневматического способа транспортирования сухих смесей.

6 Производство гипсовых вяжущих материалов

6.1 Сырьевые материалы

Гипсовые вяжущие вещества изготовляют из природного гипсового камня (природного гипса), представляющего собой в основном двухводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита, состоящего главным образом из безводного гипса CaSO_4 , и некоторых отходов химической промышленности, содержащих преимущественно двухводный или безводный сульфат кальция.

Двухводный гипс является мягким минералом, его твёрдость по шкале Мооса равна 2. Твёрдость ангидрита колеблется в пределах от 3 до 3,54. Истинная плотность двухводного гипса от 2,2 до 2,4, а ангидрита – от 2,9 до 3,1 г/см³. Растворимость в воде двухводного гипса, пересчитанного на CaSO_4 равна 2,05 г на 1 л воды при 20 °С. Растворимость ангидрита – 1 г/л.

Природный гипсовый камень содержит некоторое количество примесей глины, песка, известняка, органических веществ и др. Цвет гипсового камня, не содержащего примесей, приближается к белому. Примеси придают гипсу различные оттенки.

Известны месторождения глиногипса, носящего местные названия: гажа, ганч, арзык.

Примеси известняка в гипсовом камне в производстве строительного гипса являются балластом, поскольку гипсовый камень обжигается при невысоких температурах. В высокообжиговом гипсе, получаемом при температуре, приближающейся к температуре разложения известняка или превышающей её, примесь известняка повышает содержание свободной извести.

Гипсовый камень применяется не только для изготовления гипсовых вяжущих, но и в качестве сырья для производства сульфатированных шлаковых цементов, как добавка к портландцементу для замедления сроков схватывания, а также в ряде других производств.

Ангидрит в естественных условиях частично гидратируется и переходит в двухводный гипс, содержащий некоторое количество химически связанной воды (до 8 %). Ангидрит обычно белого цвета, но иногда примеси придают ему различные оттенки.

Гипсовый камень широко распространён в природе. Ангидрит встречается реже.

Из отходов химической промышленности, которые могут быть использованы для производства гипсовых вяжущих, следует отметить фосфогипс, который представляет собой в основном двухводный гидрат сульфата кальция с примесью от 1 % до 1,5 % пятиоксида фосфора и некоторого количества кремнезёма и полуводных оксидов.

Следует иметь в виду, что, в частности, при высоком содержании в фосфогипсе P_2O_5 после тепловой обработки получается либо вообще нетвердеющий материал, либо низкопрочное вяжущее.

6.2 Процессы, происходящие при нагревании двухводного гипса

В основе получения всех гипсовых вяжущих лежит способность двухводного сульфата кальция дегидратироваться с изменением состава и структуры.

При температуре около $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинает медленно переходить в полуводный $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

При температуре от $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ он быстро теряет часть воды и быстро дегидратируется до полугидрата.



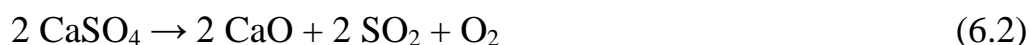
Полуводный гипс в зависимости от условий, в которых происходит дегидратация, образуется в виде α - или β - модификаций, отличающиеся по структуре: α -полугидрат образуется при температуре чуть выше температуры кипения воды, но

при повышенном давлении водяного пара, в результате чего образуются плотные крупные кристаллы с гладкой поверхностью; β -полугидрат получают при атмосферном давлении, вода при дегидратации выходит в виде пара, что приводит к сильному разрыхлению и образованию мелких зёрен полугидрата. β -полугидрат отличается повышенной растворимостью, большей скоростью гидратации, но для получения подвижного гипсового теста он требует большего количества воды (от 50% до 70 %) от массы гипса по сравнению с 30 - 45 % для α -полугидрата и соответственно имеет меньшую прочность.

С повышением температуры до 200 °С процесс обезвоживания ускоряется и, начиная примерно с 200 °С, гипс переходит в растворимый ангидрит CaSO_4 , который также может быть в двух модификациях. Растворимые ангидриты требуют воды от 25 % до 30 % больше, чем полугидраты, и дают камень меньшей прочности. Поэтому следует избегать образования растворимого ангидрита при тепловой обработке гипсового камня.

Начиная с температуры от 320 °С до 360 °С, растворимый ангидрит переходит в нерастворимый «намертво обожжённый», который практически не взаимодействует с водой и не твердеет.

При температурах более 800 °С начинается частичная диссоциация сернистого кальция и в составе продукта появляется свободная известь.



Различают низкообжиговые и высокообжиговые гипсовые вяжущие вещества. Низкообжиговые гипсовые вяжущие получают при температурах от 140 °С до 180 °С. Они состоят в основном из полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и быстро твердеют.

К ним относятся строительный, высокопрочный, формовочный и медицинский гипс.

Высокообжиговые гипсовые вяжущие получают при температурах от 600 °С до 1000 °С. Они состоят преимущественно из ангидрита CaSO_4 и медленно твердеют. К ним относятся ангидритовый цемент и высокообжиговый эстрих-гипс.

6.3 Производство строительного гипса

Строительным гипсом называют воздушное вяжущее вещество, состоящее преимущественно из полуводного гипса. Изготавливают его путём тепловой обработки природного гипсового камня с последующим или предшествующим этой обработке размолотом в тонкий порошок. Тепловая обработка гипсового камня может осуществляться в варочных котлах, вращающихся печах, аппаратах для совместного помола и обжига, запарочных аппаратах и некоторых других. Наиболее распространено производство строительного гипса в варочных котлах.

Технологическая схема производства строительного гипса в гипсоварочных котлах представлена на рисунке 6.1.

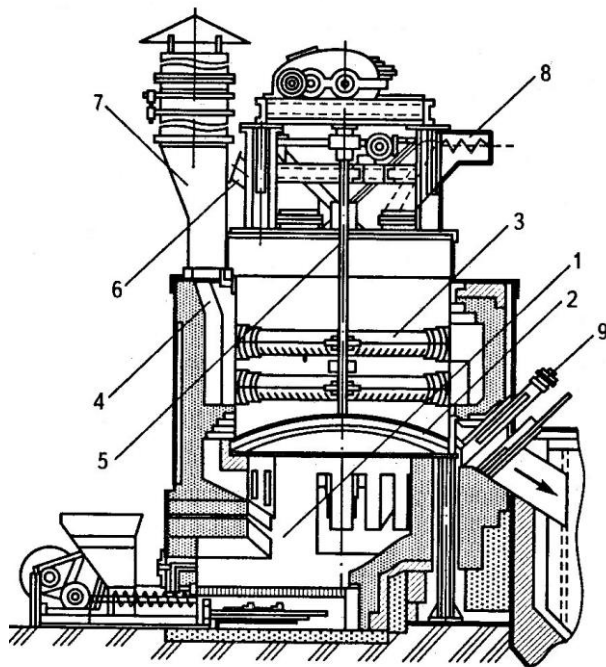


Рисунок 6.1 - Технологическая схема производства строительного гипса в гипсоварочных котлах

Гипсовый камень доставляют обычно из карьеров в кусках размером от 300 до 500 мм, дробят в щековых и молотковых дробилках, а затем размалывают с одновременной сушкой в шахтных мельницах. Источником теплоты для сушки в большинстве случаев являются отработанные дымовые газы с температурой от 100 °С до 500 °С.

Непрерывно поступая под ротор мельницы, они уносят с собой продукт помола в шахту над мельницей, где он подсушивается. При этом имеет место саморегулирование процесса - более крупные частицы выпадают из газового потока и снова поступают в мельницу, где подвергаются повторному помолу, мелкие же частицы уносятся с дымовыми газами в пылеулавливающее устройство.

Тонкомолотый гипс поступает для тепловой обработки в гипсоварочный котёл. Широко распространено производство гипса в варочных котлах периодического действия большой ёмкости (от 12 до 15 м³). Гипсоварочный котёл (рисунок 6.2, 6.3) представляет собой цилиндр с вогнутым внутрь сферическим днищем, изготовленный из жароупорной стали и обмурованный кирпичной кладкой.



1 - топка; 2 - днище; 3 - жаровая труба; 4 - корпус котла; 5 - мешалка;
6 - патрубок для удаления пара; 7 - дымовая труба; 8 - загрузочный шнек; 9 - шибер;
10 - люк для разгрузки

Рисунок 6.2 - Схема гипсоварочного котла периодического действия

Под котлом расположена топка, сводом которой служит днище котла. Внутри котла попарно одна над другой расположены четыре жаровые металлические трубы. Продукты сгорания топлива обволакивают днище котла, затем, проходя по кольцевым каналам, обогревают его боковые стенки. Далее газы попадают в жаровые трубы, нагревают их, а сами охлажденными удаляются через дымовую трубу. Это обеспечивает равномерный обогрев материала и полное использование теплоты дымовыми газами. Внутри котла расположено перемешивающее устройство – вертикальный вал с прикрепленными к нему верхней и нижней мешалками.

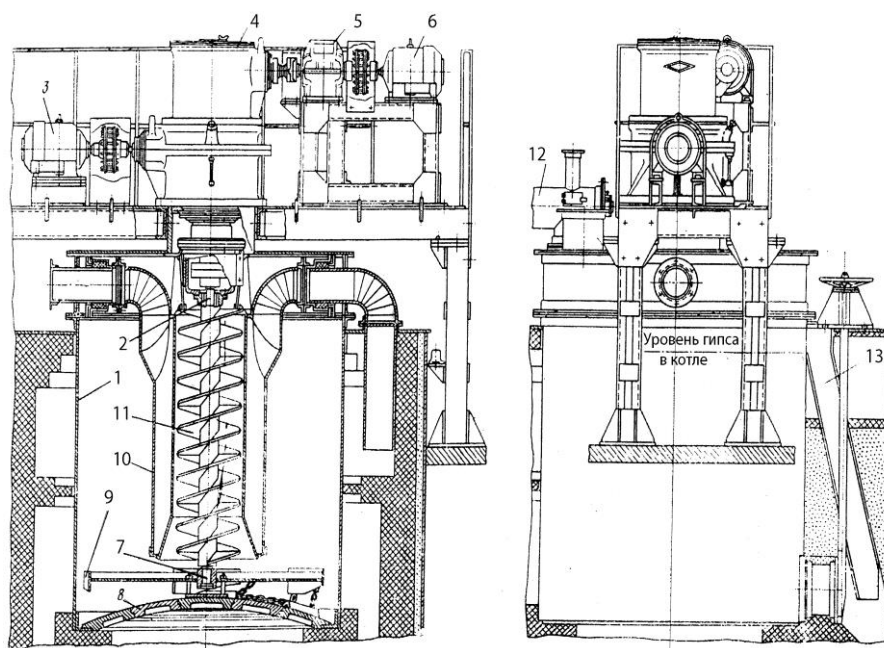


Рисунок 6.3 - Котёл гипсоварочный СМА 158 А (внешний вид)

Продолжительность дегидратации гипсового камня в гипсоварочных котлах зависит от ёмкости котла, тонкости измельчения сырья и т.д. В среднем она колеблется от 50 минут до 2,5 часов. Температура материала поднимается примерно до 120 °С, а затем, несмотря на поступление теплоты, температура материала длительное время остаётся постоянной. Это соответствует периоду выделения из гипса кристаллизационной воды и превращения её в пар, наблюдается бурное кипение материала, что требует значительных затрат теплоты. Постепенное поднятие температуры в конце варки от 140 °С до 150 °С свидетельствует о том, что в массе порошка становится всё меньше частиц двуводного гипса, и теплота начинает расходоваться не только на дегидратацию, но и на нагрев материала. Второе «кипение» наблюда-

ется при температуре от 170 °С до 180 °С, оно сопровождается полным обезвоживанием полугидрата, чего нельзя допустить при производстве строительного гипса.

Тепловая обработка в котлах происходит при атмосферном давлении, вода выделяется и удаляется в виде пара и сильно разрыхляет структуру, поэтому продукт состоит в основном из тонкодисперсной β-модификации полуводного гипса. Она характеризуется мелкокристаллической структурой, следствием чего является его высокая водопотребность (от 50 % до 70 % воды). Для гидратации необходимо всего 18,6 % воды от массы вяжущего вещества. Химически несвязанная вода испаряется, образуя большую пористость в затвердевшем гипсе, что снижает его прочность. Гипсоварочные котлы отличаются простотой обслуживания, удобством регулирования и контроля режима обжига. Обрабатываемый в них материал с пламенем и дымовыми газами не соприкасается, поэтому не загрязняется золой и сажей. К недостаткам этого агрегата следует отнести периодичность работы, быструю изнашиваемость его днища, а также сложность улавливания гипсовой пыли. Существуют гипсоварочные котлы непрерывного действия (рисунок 6.4).



1 - цилиндрический корпус; 2 - пустотелый вал; 3,6 - электродвигатель; 4 - корпус; 5 - редуктор; 7 - лопастной смеситель; 8 - сферическое днище; 9 - лопасти; 10 - металлическая рубашка; 11 - труба для шнека; 12 - шнек - дозатор; 13 - отводная течка

Рисунок 6.4 - Гипсоварочный котел непрерывного действия

Из гипсового котла материал выходит достаточно дисперсным, однако для улучшения его качества иногда используют его домол в шаровых мельницах. По окончании варки материал выгружают в бункер выдерживания для постепенного охлаждения и выравнивания состава, где он находится от 20 до 30 минут.

Для обжига гипса во вращающихся печах используют печи длиной от 8 до 14 метров и диаметром от 1,6 до 2,2 м. Загружают печи щебнем с размером зёрен от 10 до 20 мм и от 20 до 35 мм. Длительность тепловой обработки - от 1 до 2 часов. Выходящий из печи материал направляют в бункер томления и подвергают горячему помолу. Такая технологическая схема обеспечивает получение более дешёвого и качественного гипса при меньших капитальных затратах, компактна, поддаётся автоматизации.

Невысокая температура дегидратации гипса позволяет совместить процессы помола и обжига в одном агрегате - шахтной, роликовой или шаровой мельнице. В этом случае используют горячие дымовые газы с температурой от 600 °С до 700 °С. Частицы материала, находясь во взвешенном состоянии, быстро дегидратируются. Длительность процесса существенно сокращается, но снижается и качество продукта, так как его состав неоднороден.

6.4 Производство высокопрочного (технического) гипса

Технологическая схема производства высокопрочного гипса представлена на рисунке 6.5. Для получения гипса повышенной прочности, состоящего в основном из α -полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, необходимо создать такие условия, чтобы кристаллизационная вода удалялась из двуводного гипса в капельно-жидком состоянии. Это достигается обезвоживанием гипсового камня либо в герметических аппаратах в среде насыщенного водяного пара под давлением выше атмосферного, либо кипячением в водных растворах некоторых солей, температура кипения которых не ниже температуры дегидратации гипсового камня. α -модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ отличается крупнокристаллической структурой и соответственно меньшей водопо-

требностью (от 30 % до 50 % H₂O). Гипсовый камень получается большей плотности и прочности, чем β-модификация полуводного гипса.

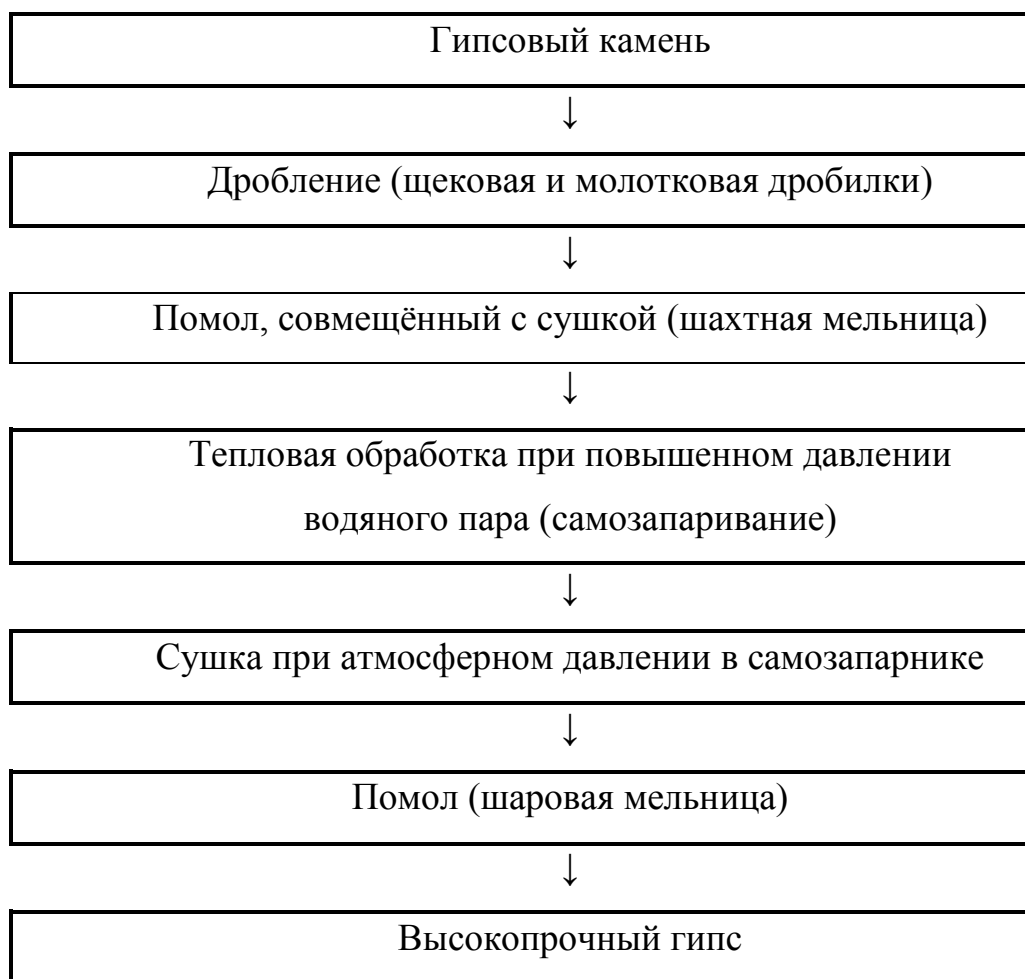


Рисунок 6.5 - Технологическая схема производства высокопрочного гипса

Распространение получило производство высокопрочного гипса способом «самозапаривания», предусматривающим создание избыточного давления за счёт испарения из гипсового камня гидратной воды. Дроблёный гипсовый камень загружают в герметически закрываемый вращающийся «самозапарник», куда подают топочные газы с температурой около 600 °С. Проходя по находящимся по аппаратам трубам, газы нагревают материал.

Дегидратация гипса протекает в паровой среде при повышенном давлении 0,23 МПа в течение от 5 до 5,5 часов. Излишки пара периодически сбрасываются. После запаривания материал сушат в этом же аппарате, снижая для этого давление в течение 1,5 ч до 0,13 МПа, а затем до атмосферного. Общая продолжительность

цикла составляет от 12 до 24 часов. Полученный материал тонко измельчают в мельницах. Невысокая производительность и длительность технологического цикла обуславливают достаточно высокую стоимость высокопрочного гипса.

Относительно низкая температура дегидратации двухводного гипса позволяет получать высокопрочный гипс и при атмосферном давлении - кипячением дроблёного гипсового камня в растворах солей (CaCl_2 , MgCl_2 , MgSO_4 , Na_2CO_3 и др.), температура кипения которых превышает температуру дегидратации гипса. Длительность варки зависит от вида раствора и его концентрации и составляет от 45 до 90 минут. Полученный таким образом полуводный гипс, состоящий в основном из α -полугидрата, отцеживают или отделяют от жидкой среды центрифугированием, промывают до полного удаления солей, сушат при температуре от 70°C до 80°C и размалывают в порошок. Такая технология позволяет получить продукт высокого качества и сократить длительность производственного цикла, однако необходимость отделения гипса от солевого раствора и последующая сушка усложняют производственный процесс.

6.5 Производство высокообжиговых гипсовых вяжущих

К высокообжиговым гипсовым вяжущим относят ангидритовое вяжущее и высокообжиговый гипс (эстрих - гипс). Технологическая схема их производства достаточно проста (рисунок 6.6). Сырьём может служить как природный двухводный гипс, так и ангидрит. Отличие в технологии ангидритового вяжущего и эстрих - гипса состоит в температуре обжига: ангидритовое вяжущее получают при температурах от 600°C до 750°C , а высокообжиговый гипс - при температурах от 800°C до 1000°C .

Кроме того, ангидритовое вяжущее измельчают вместе с добавками-катализаторами, а эстрих-гипс во введении таких добавок не нуждается. Эти два отличия связаны между собой. Ангидритовое вяжущее состоит в основном из нерастворимого ангидрита - безводного CaSO_4 , который сам по себе даже в тонкоиз-

мельчённом виде в реакцию с водой не вступает и, следовательно, не твердеет («мёртвообожжённый гипс»). Его «оживляют» введением катализаторов, которые увеличивают растворимость безводного CaSO_4 и создают условия для его гидратации и кристаллизации из раствора двуводного гипса. Такими катализаторами являются известь, различные сульфаты, обожжённый доломит, основной гранулированный шлак и др. Наиболее распространённый катализатор - известь. Эти добавки вводят в ангидритовое вяжущее при помоле в количестве от 1 % до 8 %.

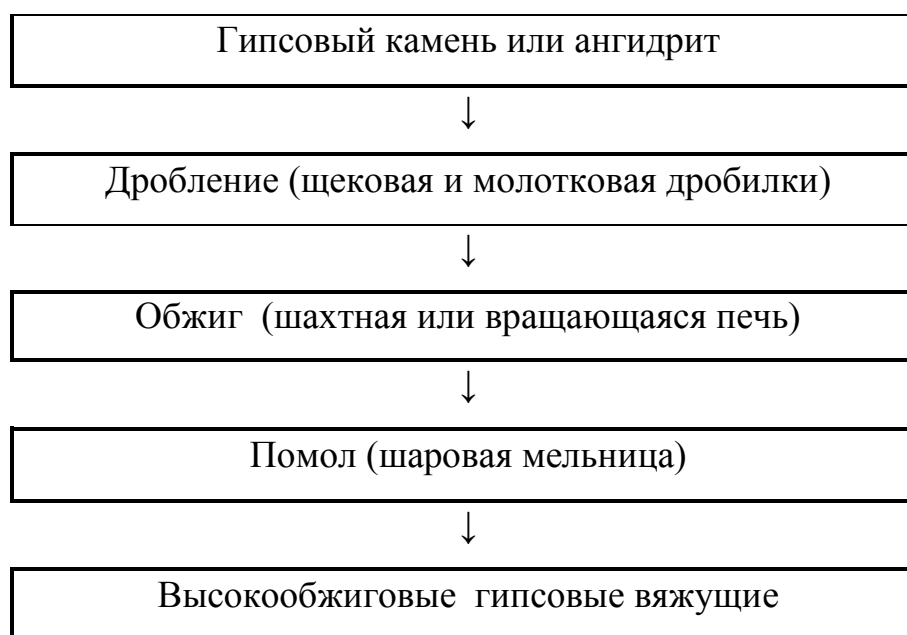


Рисунок 6.6 - Технологическая схема производства высокообжиговых гипсовых вяжущих

При температуре тепловой обработки высокообжигового гипса (от $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит частичное разложение сульфата кальция.



Образуется некоторое количество извести CaO - от 3 % до 5 %, которая и играет роль катализатора.

6.6 Производство гипсовых вяжущих из отходов химических производств

В качестве сырья используют фосфогипс, борогипс, фторгипс. Особенно актуальна утилизация фосфогипса из-за больших объёмов его выпуска. Так, при производстве 1 т популярного удобрения суперфосфата образуется 4 т фосфогипса.

Для их переработки также используют варку в жидких средах. Процесс осложнён наличием в составе гипсодержащих отходов ряда примесей (фосфора, фтора и др.), отрицательно влияющих на качество вяжущего. Если их количество превышает 0,5 % то необходима предварительная промывка сырья.

Из фосфогипса с допустимым содержанием примесей готовят суспензию с соотношением жидкое : твёрдое = 1:1 и подают её в автоклав, где производится гидротермальная обработка суспензии при температуре от 150 °С до 175 °С и давлении от 0,4 до 0,7 МПа. Дегидратация фосфогипса и последующая кристаллизация α -полугидрата сопровождаются удалением примесей, входивших в кристаллизационную структуру $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. После гидротермальной обработки твёрдую фазу отделяют на вакуум-фильтре. Корж влажностью около 10 % сушат в сушильном барабане и размалывают в мельнице.

6.7 Твердение гипсовых вяжущих

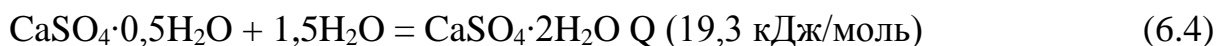
Как и любое вяжущее вещество, гипсовые вяжущие при смешении с водой образуют пластичное тесто, которое превращается со временем в камневидное тело вследствие ряда физико-химических процессов. Эти изменения протекают постепенно и непрерывно, однако условно различают следующие периоды:

- период текучести (время до начала схватывания), когда масса обладает подвижностью и текучестью;
- период схватывания когда масса утрачивает свою подвижность, оставаясь при этом достаточно пластичной, т.е. способной деформироваться под действием внешних сил;

- конец схватывания, т.е. момент, соответствующий началу превращения массы в камневидное тело, после которого деформативное воздействие на материал приводит к необратимой потере прочности;

- процесс нарастания прочности в материале.

Твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих происходит в результате гидратации полугидрата с образованием двуводного сернокислого кальция:



Существует несколько теорий, объясняющих механизм твердения вяжущих веществ.

Кристаллохимическая теория была предложена Ле-Шателье в 1882 году. Она объясняла твердение вяжущего возникновением кристаллического сростка гидратных новообразований, выпадающих из раствора. Вяжущее растворяется в воде с образованием раствора, который быстро становится насыщенным. Возникающие в результате новообразования менее растворимы, чем исходные вещества, следовательно, по отношению к ним раствор оказывается пересыщенным, что влечёт за собой выпадение их из раствора и кристаллизацию.

При твердении строительного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), растворимость которого в воде очень высокая – 8 г/л, раствор оказывается пересыщенным по отношению к образующемуся двуводному гипсу, растворимость которого значительно меньше – 2 г/л. В результате из раствора выпадают мелкие кристаллы двуводного гипса, которые срастаются, образуя прочные структуры.

В 1892 году В. Михаэлис предложил *коллоидно-химическую теорию*, по которой твердение вяжущих происходит в результате образования коллоидного «студня» новообразований (гелей), склеивающего частицы вяжущего и заполнителей.

При твердении полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ гидратация идёт не в растворе, а на поверхности частиц вяжущего, образуя коллоидную массу. Упрочнение камня происходит вследствие отсоса воды из геля внутренними частями зёрен вяжущего, в результате появляется дополнительное количество двугидрата, повыша-

ется плотность. На более поздних сроках твердения коллоидная масса превращается в кристаллический сросток.

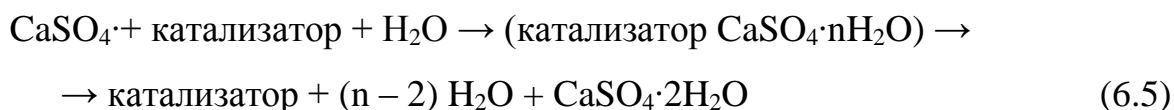
В 1923 году была сформулирована *теория твердения* А.А. Байкова, которая в значительной мере обобщила взгляды Ле-Шателье и Михаэлиса. Байков выделил в процессе твердения три периода:

- подготовительный – образование раствора, пересыщенного по отношению к продуктам гидратации;
- коллоидации (схватывание), когда возникающие новообразования не могут растворяться в насыщенной жидкой фазе и выделяются в виде тонкодисперсных коллоидных частиц, минуя растворение;
- кристаллизации (твердение) когда происходит перекристаллизация коллоидных частиц в кристаллы, которые со временем растут и срастаются между собой.

Приведённые теории являются общими для всех минеральных вяжущих материалов.

В зависимости от состава вяжущего вещества, тонкости помола, водовязущего отношения, температуры среды и некоторых других факторов в довольно широких пределах изменяются скорость твердения, прочность и другие свойства затвердевших вяжущих и материалов на их основе. Как отмечалось выше, β -полугидрат отличается повышенной растворимостью, большей скоростью гидратации, но для получения подвижного гипсового теста он требует большего количества воды чем требуется для α -полугидрата и соответственно имеет меньшую прочность.

Более плотной структурой и, следовательно, прочностью обладают высокообжиговые гипсовые вяжущие, переходящие при их производстве в «намертво обожжённое» состояние, т.е. в чистом виде не обладающие гидравлической активностью и требующие введения добавок-катализаторов. Процесс превращения ангидрита CaSO_4 в двухводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии катализаторов объясняется тем, что на поверхности ангидрита сначала образуется комплексная соль, которая в дальнейшем распадается с выделением двухводного гипса:



Такой химизм твердения характерен как для ангидритового вяжущего, так и для высокообжигового гипса (эстрих-гипса).

6.8 Свойства гипсовых вяжущих

6.8.1 Свойства низкообжиговых вяжущих

Тонкость помола. В зависимости от степени измельчения различают вяжущие грубого, среднего и тонкого помола (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Степени помола гипсовых вяжущих

Вид вяжущего	Индекс степени помола	Остаток на сите №02 не более, % по массе
Грубого помола	I	23
Среднего помола	II	14
Тонкого помола	III	2

Водопотребность. Для протекания реакции гидратации полуводного гипса требуется лишь 18,6 % воды. Для получения пластичного гипсового теста необходимо значительно большее количество воды: для гипса α -полугидрата от 35 % до 40 %, для гипса β -полугидрата – от 50 % до 70 %. Избыточная вода остаётся в затвердевшем материале, в дальнейшем испаряется, обуславливая высокую пористость гипсового камня (от 50 % до 60 %). Чем ниже водопотребность вяжущего, тем плотнее и прочнее изделие на его основе.

Сроки схватывания представлены в таблице 6.2. Низкообжиговые гипсовые вяжущие, как правило, схватываются от 5 до 15 минут. При этом увеличение тонкости помола, а также повышение температуры значительно сокращают сроки схватывания и дальнейшее твердение, но одновременно увеличивается водопотребность. Короткие сроки схватывания гипса неудобны в технологическом процессе. Поэтому в состав гипса могут вводиться специальные добавки – замедлители схватывания.

Обычно ими являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые, адсорбируясь на частичках полугидрата, образуют защитные плёнки и замедляют взаимодействие вяжущего с водой. Замедлителями схватывания могут также служить неорганические вещества: бура, борная кислота, фосфат натрия и др. В ряде случаев, наоборот, надо ускорить схватывание, например, для быстрого извлечения изделий из формы. Для этого используют добавки – ускорители схватывания – двуводный гипс, поваренную соль, серную кислоту и другие.

Таблица 6.2 – Сроки схватывания гипсовых вяжущих

Вид вяжущего	Индекс сроков схватывания	Сроки схватывания, мин	
		начало не ранее	конец не позднее
Быстротвердеющие	А	2	15
Нормальнотвердеющие	Б	6	30
Медленнотвердеющие	В	20	не нормируются

Прочность. Прочность гипсовых вяжущих определяется при испытании на изгиб образцов - балочек размером 40x40x160 мм и их половинок на сжатие в возрасте 2 часа, приготовленных из теста нормальной густоты. Все низкообжиговые гипсовые вяжущие делятся по прочности на 12 марок от Г 2 до Г 25 (таблица 6.3).

Схватывание и твердение низкообжиговых вяжущих происходят быстро. Примерно через 1,5 часа кристаллизация заканчивается. Поэтому прочность гипса по стандарту определяется через 2 часа с момента изготовления образцов. Строительный гипс по прочности относится к маркам Г 2, Г 3, Г 4, Г 5, Г 6, Г 7.

После 2 часов твердения прочность гипса увеличивается, но не за счёт химических процессов, а за счёт испарения лишней, не вступившей в реакцию воды. Затвердевшее изделие на гипсовом (воздушном) вяжущем состоит из обладающего достаточно большой растворимостью $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и поэтому оставшаяся вода (от 23 % до 50 %) ослабляет гипсовый камень. После высушивания гипсовых образцов и изделий (температура сушки не должна превышать 65 °С) их прочность возрастает от 2 до 2,5 раз.

Таблица 6.3 - Прочность гипсовых вяжущих

Марка вяжущего	Предел прочности образцов - балочек в возрасте 2 часа, МПа, не менее	
	при сжатии	при изгибе
Г 2	2	1,2
Г 3	3	1,8
Г 4	4	2,0
Г 5	5	2,5
Г 6	6	3,0
Г 7	7	3,5
Г 10	10	5,0
Г 13	13	5,5
Г 16	16	6,0
Г 19	19	6,5
Г 22	22	7,0
Г 25	25	8,0

Объёмные изменения. Гипсовые вяжущие твердеют с некоторым увеличением объёма (до 1 %). Это свойство гипса используется при отливке изделий в формах: гипсовое тесто хорошо заполняет все детали формы. Благодаря этому свойству гипс можно применять без заполнителей, он не даёт усадки, хорошо заполняет трещины.

6.8.2 Свойства высокообжиговых вяжущих

Тонкость помола. Максимальный остаток на сите № 008 должен быть не более 15 %.

Водопотребность. Высокообжиговые гипсовые вяжущие обладают меньшей водопотребностью, чем низкообжиговые: у ангидритового вяжущего от 30 % до 40 %, у эстрих-гипса – от 25 % до 35 %. Они имеют более плотную структуру и, соответственно, большую прочность. Изделия из эстрих-гипса отличаются высокой морозостойкостью, повышенной водостойкостью и меньшей склонностью к пластическим деформациям, поэтому иногда его называют «гидравлическим» гипсом.

Сроки схватывания. Высокообжиговые гипсовые вяжущие относятся к медленно схватывающимся: ангидритовое вяжущее - начало схватывания не ранее 30

мин и конец – не позднее 24 часов; высокообжиговый гипс – начало схватывания – не ранее 2 часов и конец схватывания – не нормирован, но обычно вяжущее полностью схватывается от 12 до 36 часов.

Прочность. У высокообжиговых вяжущих свои методы оценки. Марку ангидритового вяжущего определяют по прочности при сжатии в возрасте 28 сут в образцах из растворов жёсткой консистенции состава 1:3 (вяжущее: стандартный песок). Предусмотрен выпуск четырёх марок вяжущего – 5, 10, 15 и 25 (МПа).

Выпускаемый высокообжиговый гипс имеет марки 10, 15 и 20 (МПа) по прочности при сжатии через 28 суток твердения образцов-кубов из теста пластичной консистенции (без песка). Затвердевший высокопрочный гипс отличается повышенным сопротивлением истиранию.

6.8.3 Другие виды гипсовых вяжущих

Наряду с гипсовыми вяжущими общестроительного назначения выпускают гипс для фарфорофаянсовой и керамической промышленности. Он имеет сроки схватывания, установленные для нормально твердеющего гипса (таблица 6.2), а остаток на сите с ячейками размером в свету 0,2 мм (№ 02) не более 1 %. К этим вяжущим предъявляются и особые требования: объёмное расширение – не более 0,15 %, содержание нерастворимых в соляной кислоте примесей – не более 1 %, водопотребность – не менее 30 %.

Ограничивают применение гипсовых вяжущих невысокая пластичность и водоудерживающая способность растворов. Для повышения пластичности гипса вводят известь (от 30 % до 50 %), в результате получается гипсоизвестковое вяжущее. Водостойкость может быть повышена за счёт введения в гипс активных минеральных добавок, например, доменных гранулированных шлаков или зол ТЭЦ.

Особенно широкое распространение получило гипсоцементнопуццолановое вяжущее (ГЦПВ). Его получают путём тщательного смешения низкообжиговых

гипсовых вяжущих, портландцемента и активной минеральной добавки. В зависимости от активности компонентов их содержание (% по массе) в ГЦПВ колеблется в пределах: гипсовое вяжущее – от 50 % до 60 %, портландцемент – от 20 % до 25 %, активные минеральные добавки – от 15 % до 25 %. На гипсовых заводах с варочными котлами портландцемент и активные минеральные добавки можно водить непосредственно в котёл за несколько минут до окончания варки гипса.

Начало схватывания ГЦПВ должно наступать не ранее чем через 4 мин, а конец – не позднее 20 мин после начала затворения. Через 2 - 3 ч после изготовления прочность бетона на ГЦПВ достигает от 30 % до 40 % от марочной прочности. Марка ГЦПВ определяется по прочности половинок образцов - балочек размером 4 x 4 x 16 см, твердевших 7 суток во влажных условиях, а затем высушенных до постоянной массы, с учётом прочности при изгибе. Марки 100, 150, 200, 250 и 300 (кгс/см²). При тепловлажностной обработке от 70 °С до 80°С можно обеспечить бетонам прочность в пределах от 70 % до 90 % марочной прочности в течение от 5 до 6 секунд. Основное преимущество всех смешанных гипсовых вяжущих - это повышенная водостойкость по сравнению с исходным гипсовым. Изделия из них во влажном состоянии обладают во много раз меньшими объёмным расширением и ползучестью.

6.9 Применение гипсовых вяжущих материалов

Гипс среди эффективных строительных материалов занимает одно из ведущих мест. Это обусловлено большими запасами гипсового сырья, низкой топливо- и энергоёмкостью производства, технологичностью материалов и конструкций и их высокими эксплуатационными и эстетическими свойствами. На изготовление 1 т изделий из гипса удельных капитальных вложений требуется в два раза, а электроэнергии в четыре раза меньше, чем на получение 1 т изделий из цемента.

Основная масса выпускаемых гипсовых вяжущих используется в строительстве. Их применяют при производстве перегородочных стеновых блоков, плит и па-

нелей, вентиляционных коробов, работающих при относительной влажности воздуха менее 65 %. Гипсовые изделия обладают невысокой плотностью, негорючестью и рядом других ценных свойств. Большие объёмы гипса используются для изготовления штукатурных и кладочных растворов. Особенно перспективно использование сухой гипсовой штукатурки. ГЦПВ вследствие его повышенной водостойкости применяют для изготовления санитарно-технических кабин, ванных комнат, вентиляционных каналов.

Ангидритовое вяжущее используют для изготовления бесшовных полов, в качестве подстилающего слоя под линолеум, а также для получения лёгких бетонов, искусственного мрамора, для проведения декоративно-отделочных работ.

Высокообжиговый гипс применяют для настила тепло- и звукоизоляционных полов, изготовления подстилающего слоя под линолеум, а также для кладочных и штукатурных растворов и искусственного мрамора.

Марки гипсовых вяжущих от Г 5 до Г 25 тонкого помола с нормальными сроками твердения служат для изготовления форм и моделей в керамической, машиностроительной, литейной промышленности, а также в медицине.

Контрольные вопросы

1. Что является сырьем для производства гипсовых вяжущих? 2. Назовите процессы, происходящие при нагревании двуводного гипса. Каковы свойства образующихся продуктов? 3. Назовите группы и виды гипсовых вяжущих. 4. Каковы условия получения строительного гипса, его состав? 5. Назовите свойства и области применения строительного гипса. 6. Каковы условия получения высокопрочного гипса, его состав? 7. Назовите свойства и области применения высокопрочного гипса. 8. Каковы условия получения высокообжиговых гипсовых вяжущих. их состав? 9. Назовите свойства и области применения высокообжиговых гипсовых вяжущих. 10. Назовите процессы, происходящие при твердении минеральных вяжущих. 11. Назовите состав (расшифруйте), свойства и области применения ГЦПВ.

7 Производство известковых вяжущих материалов

Строительной известью называют минеральные вяжущие вещества, получаемые в результате обжига ниже температуры спекания кальциево-магниевого карбонатных горных пород. Строительная известь делится на воздушную и гидравлическую.

Воздушная известь при затворении схватывается, твердеет и сохраняет прочность в воздушно-сухих условиях.

Гидравлическая известь, затворённая водой, схватывается на воздухе, но твердеет и сохраняет прочность не только на воздухе, но и в воде. Применение гидравлической извести – одного из старейших вяжущих веществ – в настоящее время значительно ограничено, поскольку по свойствам она намного уступает портландцементу.

7.1 Производство строительной воздушной извести

Принципиальная технологическая схема производства строительной воздушной извести представлена на рисунке 7.1.

Сырьём для производства воздушной извести служат кальциево-магниевого карбонатные горные породы, содержащие не более 8 % глинистых примесей – известняк, мел, известковые туфы и т.д. Разработку залежей известняка ведут открытым способом с помощью взрывных работ с последующей погрузкой породы на транспортные средства одноковшовыми экскаваторами.

Размеры кусков поставляемой из карьера породы достигают от 50 до 60 см и более. Требуемая величина кусков породы, поступающих на обжиг, определяется типом обжигового агрегата.

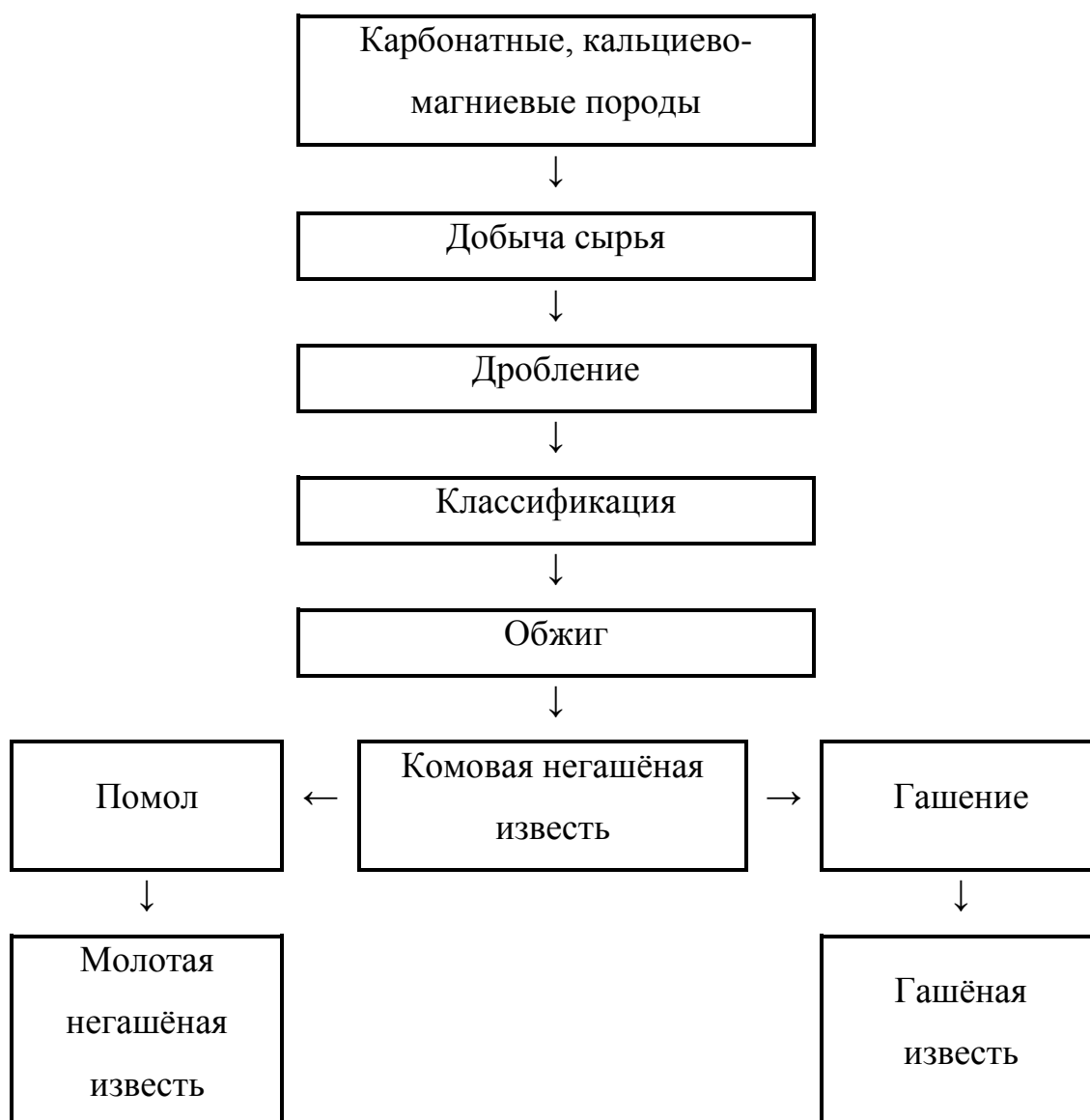


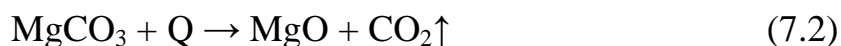
Рисунок 7.1 - Схема производства известковых вяжущих

Загружаемый в шахтную печь известняк обычно имеет размеры от 6 до 20 см, при обжиге во вращающихся печах применяют фракции от 0,5 до 2 см или от 2 до 4 сантиметров. Поэтому поступающую из карьера породу необходимо дробить. Дроблённый материал подвергается рассеву на грохотах, что обеспечивает постоянство фракционного состава.

Основа получения известковых вяжущих – обжиг не до спекания карбонатных пород, в результате чего происходит декарбонизация известняка и мела по реакции:



Обожженный продукт обычно содержит некоторое количество оксида магния, образовавшегося при диссоциации карбоната магния.



Как правило, обжигу подвергаются твёрдые карбонатные породы в виде кусков, но возможна и тепловая обработка меловых шламов.

Температура разложения карбоната кальция зависит от парциального давления* углекислого газа в окружающем пространстве. Разложение CaCO_3 начинается уже при 600 °С, и с повышением температуры реакция ускоряется. При 900 °С парциальное давление углекислого газа достигает атмосферного, поэтому данную температуру иногда называют температурой разложения известняка. Дальнейшее повышение температуры значительно увеличивает скорость разложения, но отрицательно сказывается на качестве извести – ухудшает её реакционную способность вследствие роста размеров кристаллов.

При обжиге кусков прежде всего декарбонизируются поверхностные слои. Образующаяся известь CaO вследствие высокой пористости и малой теплопроводности тормозит передачу теплоты вглубь кусков. Чем толще слой извести, тем выше его сопротивляемость проникновению теплоты и тем более высокие температуры нужны для передачи теплоты в глубину, поэтому практически температура обжига всегда выше теоретической.

Её устанавливают на каждом заводе в зависимости от типа печи, плотности сырья, наличия примесей, размера кусков сырья и прочее. Чем плотнее и чем более крупнокристаллическим является сырьё, тем выше требуемая температура обжига.

**парциальное давление* – пара или газа – то давление, которое имел бы этот газ или пар, если бы он один занимал весь объём смеси

Наличие глинистых примесей облегчает удаление CO_2 и снижает температуру обжига. Однако чем больше в извести примесей, тем при более низкой температуре наступает ухудшение её свойств. Уже при температурах от $1000\text{ }^\circ\text{C}$ до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ возникает опасность **пережога** поверхности кусков извести. В заводских условиях температура обжига карбоната кальция составляет от $1050\text{ }^\circ\text{C}$ до $1200\text{ }^\circ\text{C}$, причём под температурой обжига понимают не температуру в печи, а температуру обжигаемого материала. Материал в зоне обжига должен находиться до возможно более полного выделения углекислого газа. Нужно строго следить за температурой обжига. Если температура будет ниже требуемой или время нахождения материала в зоне обжига будет недостаточным, то в получаемом продукте останутся частицы неразложившегося сырья (недожѐг), что снижает активность и качество извести.

Если же температура обжига будет выше требуемой, произойдет спекание полученного оксида кальция (пережѐг), который впоследствии при затворении водой растворяется очень медленно, что отрицательно влияет на качество извести.

Диссоциация углекислого кальция – обратимая реакция, протекающая при определённых температурах и соответствующих парциальных давлениях углекислого газа. Удаление из печи некоторого количества CO_2 вызывает диссоциацию новых частиц карбоната кальция. Это даёт возможность интенсифицировать процесс разложения известняка путём усиления тяги в печи. Продолжительность обжига определяется также размером кусков обжигаемого продукта. Для завершения процесса обжига необходимо определённое время, в течение которого материал должен находиться в печи. Скорость перемещения зоны разложения CaCO_3 по куску зависит от температуры обжига: при $900\text{ }^\circ\text{C}$ она составляет примерно 2 мм/ч , а при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ – 14 мм/ч , т.е. обжиг происходит в 7 раз быстрее. Для повышения производительности печей желательно уменьшение размеров кусков в допустимых пределах. При обжиге кусков различной крупности режим процесса определяют исходя из времени, необходимого для обжига кусков средних размеров.

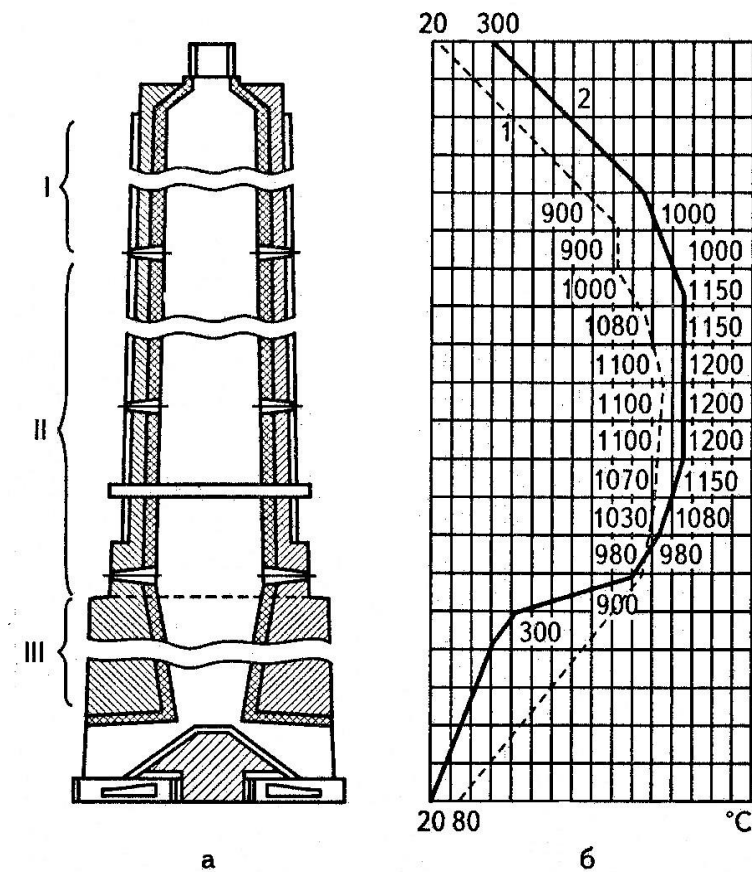
Характер процессов, протекающих при обжиге известняка или мела, зависит также от содержания в них примесей, влияющих на свойства обожжённого материала. Если в исходной карбонатной породе примесей содержится от 8% до 20% , то

при температуре от 850 °С до 1100 °С образующийся оксид кальция CaO взаимодействует с кислотными оксидами примесей SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ с получением двухкальциевого силиката 2CaO·SiO₂, двухкальциевого феррита 2CaO·Fe₂O₃, однокальциевого алюмината CaO·Al₂O₃ и др. Количество их зависит от химико-минералогического состава сырья (количества глинистых примесей). Полученная известь обладает гидравлическими свойствами.

Обжиг ведут в шахтных или вращающихся печах. В шахтных печах можно обжигать только твёрдые породы (известняк, мрамор и др.), а во вращающихся – как твёрдые, так и шламы мягких пород, например, мела.

Шахтные печи (рисунок 7.2) получили наибольшее распространение для производства извести. Их высота достигает 20 м. В шахтной печи различают три зоны (сверху вниз): подогрева, обжига и охлаждения. В зоне подогрева из известняка и топлива (в случае использования твёрдого топлива – кокса или антрацита) удаляется влага. Известняк нагревается до температуры начала диссоциации, а топливо до температуры воспламенения. В зоне обжига за счёт сгорания топлива или поступления продуктов его сгорания из топок (в случае работы печи на жидком или газообразном топливе) достигается максимальная температура материала и активно происходит диссоциация CaCO₃ и MgCO₃. В третьей зоне материал охлаждается воздухом, поступающим в печь снизу.

Шахтные печи различают по виду применяемого в них топлива и по способу его сжигания. В *пересыпных печах* твёрдое топливо подаётся вместе с сырьём и сгорает между кусками обжигаемого материала. Здесь применяют топливо с малым содержанием летучих веществ - антрацит, кокс и тощие сорта каменного угля, дающие при горении короткое пламя. В *печах с выносными топками* последние располагаются по внешнему периметру печи. В них сжигается твёрдое топливо (полностью или частично) - длиннопламенное топливо - уголь, а также торф, дрова, горючие сланцы. Образующиеся горячие газы поступают в зону обжига. В *газовых печах* топливом чаще всего служит природный газ, который подаётся непосредственно в шахтную печь и сжигается в слое материала.

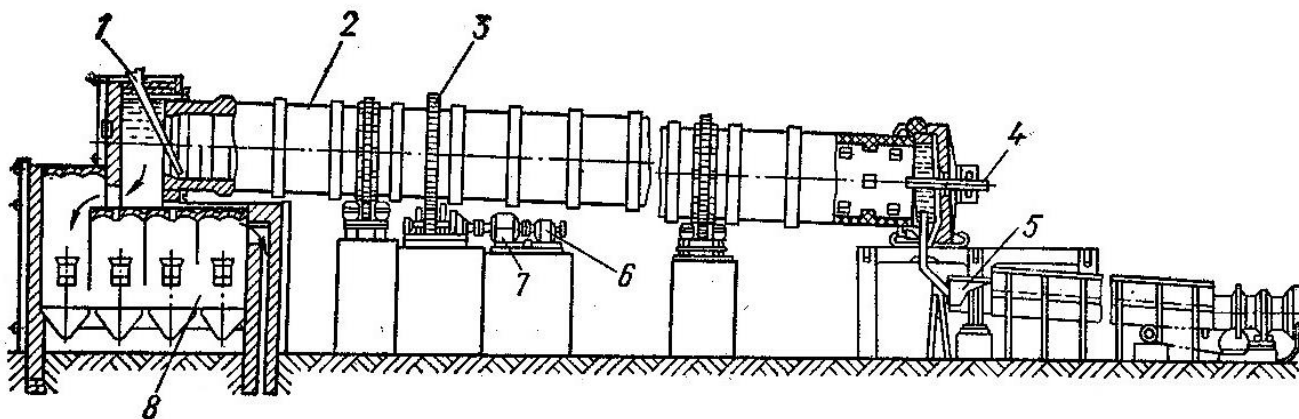


а - распределение зон обжига в шахтной печи: I - зона подогрева; II - зона обжига; III - зона охлаждения; б - температурный режим при обжиге извести: 1 - температура материала; 2 - температура горячих газов

Рисунок 7.2 - Шахтная печь

Наиболее производительны и экономичны пересыпные печи, но в них продукт обжига загрязнён золой. Печи с выносными топками имеют то преимущество, что способны работать на низкокачественном, менее дефицитном топливе, но их тепловой КПД ниже по сравнению с КПД пересыпных печей. Наиболее высокое качество имеет продукт при обжиге в газовых печах.

Вращающиеся печи (рисунок 7.3) позволяют получить мягкообожжённую известь высокого качества из мелкокускового известняка и из мягких карбонатных пород (мела, известкового туфа, известняка-ракушечника), которые нельзя обжигать в шахтных печах из-за склонности этих материалов к «зависанию» в шахте, приводящему к нарушению технологии обжига.



1 - сырьевая шихта; 2 - стальной барабан печи; 3 - венцовая шестерня печи; 4 - подача топлива; 5 - барабан для охлаждения извести; 6 - электродвигатель; 7 - редуктор-вариатор числа оборотов печи; 8 - пылеосадительные камеры

Рисунок 7.3 - Вращающаяся печь для обжига извести

Длина известеобжигательных вращающихся печей составляет от 30 до 100 м при диаметре от 1,8 до 3 м, производительность достигает от 400 до 500 т/сут, что от 2 до 4 раз выше, чем у шахтных печей. Одно из важнейших технологических преимуществ обжига во вращающихся печах - малое время прохождения материала от места загрузки до выхода из печи, что обеспечивает оперативность управления процессом. Вращающиеся печи обеспечивают компактность технологической схемы, позволяют автоматизировать процесс и снизить капитальные затраты на строительство цехов. Во вращающихся печах может быть получена известь высокого качества обжигом при средних и достаточно высоких температурах. Из-за малого времени пребывания материала в печи опасность пережога в них минимальна. При этом известь значительно более однородна по составу.

Выгружаемая из печей комовая известь транспортируется на склад вагонетками или транспортёрами и хранится в бункерах или силосах, во избежание снижения активности - обязательно в сухих условиях.

Воздушная известь отличается от всех других вяжущих тем, что может превращаться в порошок не только при помоле, но и при гашении. Комовая негашёная известь является полуфабрикатом, из которого в зависимости от принятой техноло-

гии - помол или гашение - получают соответственно молотую негашёную известь или гашёную известь.

7.2 Производство молотой негашёной извести

Для облегчения помола комовую известь предварительно дробят до зёрен размером от 15 до 20 мм. Помол осуществляется обычно в шаровых одно- и двухкамерных мельницах, но возможно применение также валковых и роликовых мельниц. При необходимости получения очень тонкого порошка используют вибромельницы. Тонкость помола негашёной извести оказывает существенное влияние на её свойства, особенно при наличии «пережога».

Наряду с бездобавочной известью выпускают также известь с активными минеральными добавками (золы, шлака). Их вводят в мельницу для совместного с известью измельчения и перемешивания.

7.3 Производство гашёной извести

Гашение - процесс, который присущ только извести. При добавлении к комовой извести воды происходит гидратация извести по реакции:



В результате реакции выделяется значительное количество теплоты Q - 1160 кДж на 1 кг оксида кальция. Выделяющаяся теплота вызывает даже кипение добавленной воды, поэтому негашёную известь называют «кипелкой». Превращённая в пар вода (а объём пара значительно больше объёма исходной воды) разрыхляет, диспергирует зёрна извести, в результате чего получаются частицы размером до 0,01 мм.

В процессе гашения на поверхности зёрен извести образуется тестообразный слой продуктов гидратации, который замедляет доступ воды к внутренним слоям исходного зерна. Для ускорения гашения рекомендуется предварительно измельчать известь, энергично перемешивать гасящуюся массу, использовать подогретую воду. Наличие примесей влияет на качество гашёной извести. Образовавшиеся при обжиге зёрна силикатов и алюминатов кальция не гасятся и не превращаются в порошок, поэтому их необходимо отделять и отдельно доизмельчать. К негасящейся части извести относятся также неразложившийся при обжиге известняк (недожог), пережжённые частицы оксидов кальция и магния, а также новообразования, получающиеся в пересыпных печах при взаимодействии извести с золой топлива.



Рисунок 7.4 - Технологическая схема производства извести-пушонки

Гашение извести производят в известь-пушонку (тонкодисперсный порошок) либо в известковое тесто. В промышленных масштабах гашение производится механизированным способом. Большая часть извести гасится в пушонку. Технологическая схема производства гашёной извести представлена на рисунок 7.4.

Гашение в пушонку производят в гидрататорах периодического или непрерывного действия. К периодически действующим гидрататорам относятся гасильные барабаны цилиндрической или бочкообразной формы ёмкостью около 15 м³. Барабаны со скоростью вращения от 3 до 5 об/мин устанавливаются горизонтально на катках. В барабаны загружают предварительно измельчённую в молотковых или конусных дробилках известь с размером кусков от 3 до 5 мм. Известь гасится паром, поступающим через пароподводящее устройство. Продолжительность гашения, включая загрузку и выгрузку продукта, составляет от 30 до 40 мин. После отсева непогасившихся частиц известь направляется в бункеры или силосы для вылёживания (солосования), где процесс гашения продолжается, что ведёт к повышению качества материала.

Заводское производство пушонки по сравнению с производством комовой извести имеет ряд преимуществ: непогасившиеся частицы отделяются уже на заводе, там же производится упаковка пушонки, в результате транспортировка упакованной пушонки становится удобнее. Вместе с тем себестоимость пушонки выше, так как её выпуск требует организации гидратного цеха и упаковочного узла.

Процесс гашения в тесто более длителен и сложен (рисунок 7.5). Он применяется, если известь предназначена к использованию на месте производства воздушной извести или на объектах, находящихся поблизости от завода, например, для строительных растворов. Качество известкового теста, полученного на заводе, выше, чем качество теста из пушонки, полученной из такой же комовой извести.

При механизированном гашении извести в тесто кипелку предварительно измельчают в щековой дробилке до кусков размером не более 5 см и орошают на виброгрохоте горячей водой. Затем материал поступает в гасильный бункер, где выдерживается 2 часа.

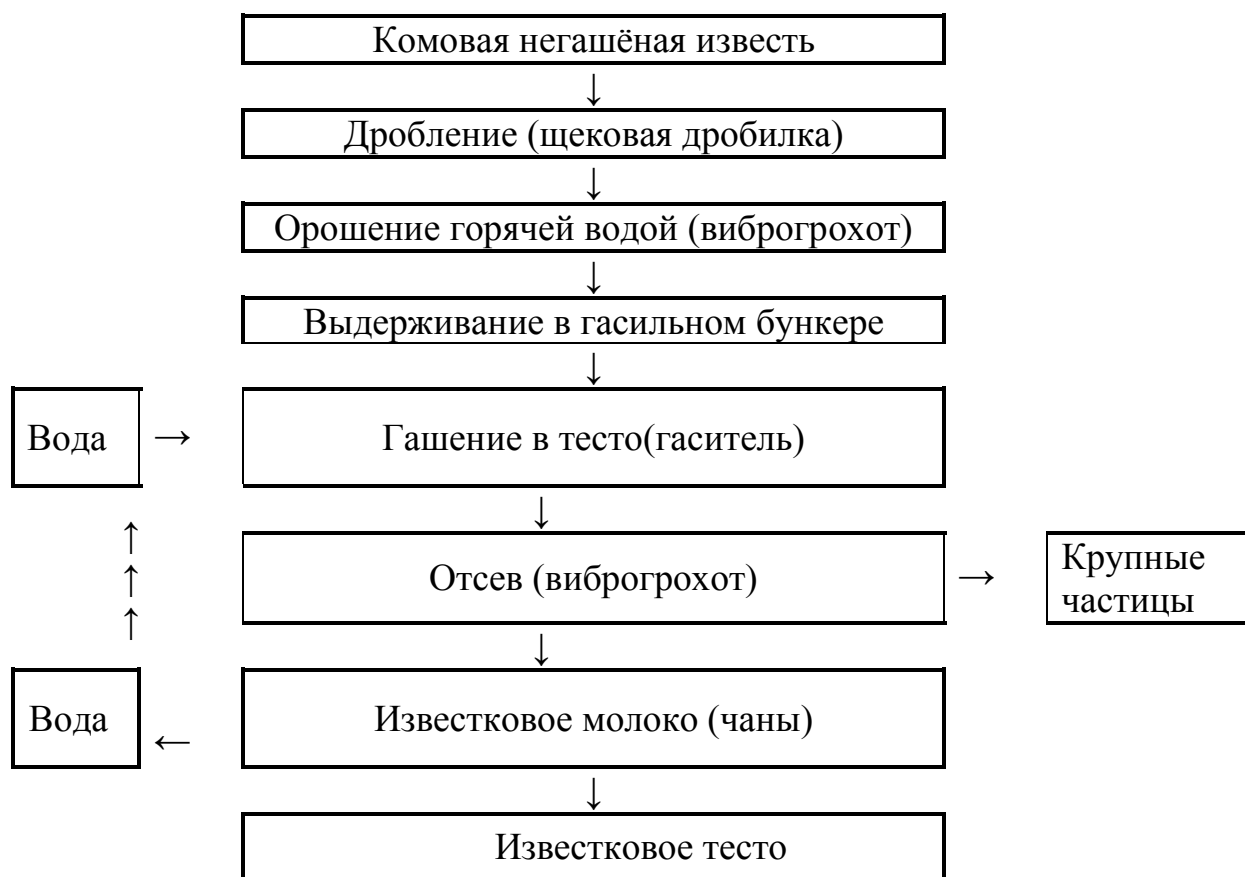
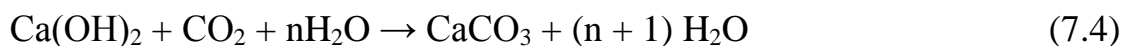


Рисунок 7.5 - Технологическая схема производства известкового теста

Окончательное гашение происходит в гасителе, куда поступает вода, подогретая от 40 °С до 50 °С. Из гасителя материал в виде известкового молока выливается на виброгрохот. Крупные частицы поступают в бункер отходов, а известковое молоко перекачивается для отстоя в железобетонные чаны, которые имеют по четыре вертикальных фильтра - оцинкованные трубы с отверстиями по всей высоте, заполненные крупным песком и проходящие через днище чана. За время пребывания в чанах (примерно от 15 до 16 ч) избыточная вода уходит через фильтры, а материал приобретает сметанообразную консистенцию влажностью порядка 75 %. Отстоявшаяся вода возвращается в технологический процесс и вновь применяется для гашения извести.

7.4 Твердение известковых вяжущих

При затворении водой негашёной извести происходит её гидратация. Негашёная известь растворяется в воде с образованием насыщенного раствора, который быстро становится пересыщенным по отношению к образующемуся гидроксиду кальция. Из пересыщенного раствора выделяются субмикроскопические частички гидроксида кальция. Твердение известкового теста происходит в результате испарения воды и кристаллизации CaO. При потере влаги мельчайшие частицы Ca(OH)₂ сближаются и срастаются между собой, образуя известковый каркас. По мере испарения воды кристаллов становится всё больше, они переплетаются и превращаются со временем в прочный кристаллический сросток. Одновременно также происходит карбонизация Ca(OH)₂ за счёт поглощения им углекислого газа из воздуха.



Этот процесс протекает достаточно интенсивно лишь в присутствии воды. Карбонизация извести приводит к уплотнению и упрочнению структуры, а также к повышению водостойкости изделий. Однако плёнка углекислого кальция, образующаяся на поверхности твердеющей извести, затрудняет проникновение CO₂ во внутренние её слои и препятствует испарению свободной воды из твердеющего раствора. Поэтому твердение (кристаллизация Ca(OH)₂ и карбонизация) замедляется и затягивается на долгие годы. В начальный период твердения на прочность известковых растворов карбонизация сказывается меньше, чем высыхание. Поэтому необходимо обеспечить благоприятные воздушно-сухие условия для твердения известковых изделий.

Известковое тесто из-за сильной усадки при высыхании растрескивается, во избежание чего к нему добавляют от 2 до 4 объёмных частей песка. Песок служит в растворе скелетом, препятствующим усадке и растрескиванию теста при высыхании. Кроме того, он удешевляет раствор и делает его более пористым, что облегчает удаление испаряющейся воды и доступ внутрь материала углекислого газа. Сцепле-

ние частиц песка и извести достаточно прочное. Известы в растворе должно быть достаточно для заполнения всех пустот между песчинками и обволакивания каждой из них известковым тестом. Однако прослойки между частицами должны быть минимальными. При избытке извести, а также при её неравномерном распределении среди частиц песка в местах скопления известкового теста при затвердевании могут появиться трещины.

7.5 Твердение известково-песчаных смесей при повышенных температурах

При обычных температурах известь и песок во взаимодействие не вступают. В условиях повышенного давления водяного пара от 0,9 до 1,3 МПа и, соответственно, при температуре от 175 °С до 200 °С (запаривание в автоклавах) реакционная способность частиц кварцевого песка значительно возрастает. Становится возможным активное взаимодействие SiO_2 и извести, в результате которого образуются гидросиликаты кальция, обеспечивающие их прочное сцепление с частицами песка. Это взаимодействие протекает по реакции:



Состав образующихся гидросиликатов кальция зависит от исходного соотношения извести и кремнезёма в смеси, дисперсности кварцевого песка, температуры и продолжительности тепловлажностной обработки. В начальный период обработки, когда в системе ещё присутствует свободная известь, преимущественно образуется двухкальциевый гидросиликат $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По мере гидротермальной обработки основность новообразований постепенно снижается, и образуются гидросиликаты с основностью, близкой к единице (типа $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Эти гидросиликаты дают более высокопрочный сросток.

Такой механизм твердения извести в смеси с кварцевым песком, а также шлаками, золами и другими кремнезёмистыми или алюмосиликатными добавками в

условиях запаривания в автоклавах послужил основой для создания нового класса материалов, получивших широкое распространение, а именно силикатного кирпича и силикатных бетонов.

7.6 Свойства строительной воздушной извести

Качество воздушной извести зависит от содержания в ней активных оксидов кальция и магния. В зависимости от содержания в воздушной извести оксида магния она подразделяется на:

- кальциевую ($MgO \leq 5\%$),
- магнезиальную (MgO от 5 % до 20 %),
- высокомагнезиальную (доломитовую) (MgO от 20 % до 40 %).

По ГОСТУ строительная негашёная известь подразделяется на три сорта, гашёная – на два сорта. Требования к воздушной извести представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 - Требования к строительной воздушной извести

Наименование показателей	Негашёная кальциевая известь			Гашёная известь	
	Сорт				
	1	2	3	1	2
Активные CaO и MgO, %, не менее:	90	80	70	67	60
без добавок					
с добавкой	65	55	-	50	40
Активные MgO, %, не более:				-	-
без добавок	3	5	7	3	5
с добавкой	4	6	-	2	4
Не погасившиеся зёрна, %, не более	7	11	14	-	-

Качество извести также определяется активностью гашения – временем и температурой гашения, содержанием непогасившихся зёрен в изветковом тесте.

В зависимости от времени гашения известь делится на три вида:

- быстрогасящаяся известь - время гашения менее 8 минут;
- среднегасящаяся известь - время гашения менее от 8 до 25 минут;
- медленногасящаяся известь - время гашения более 25 минут.

По температуре гашения известь может быть:

- высокоэкзотермичной - температура гашения ≥ 70 °С;
- низкоэкзотермичной - температура гашения < 70 °С.

Воздушная известь обладает высокой водопотребностью, для получения теста требуется от 200 % до 300 % воды. Это объясняется высокой дисперсностью гашеной извести, состоящей из образовавшихся при гашении частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, размер которых составляет несколько микронов. Этим же объясняется высокая пластичность известкового теста и его большая водоудерживающая способность: каждая частица гидроксида кальция окружена тонким слоем адсорбционной воды.

Сроки схватывания у известкового теста не нормируются. Твердение происходит очень медленно, тесто теряет пластичность в течение суток и более. При твердении известковое тесто, прежде всего из-за большого содержания воды в нём, даёт большую усадку с образованием трещин. Поэтому воздушная известь никогда не применяется без заполнителя – песка, который образует остов, скелет раствора и препятствует усадочным деформациям.

Известковые растворы должны обладать равномерностью изменения объёма при твердении. Гашение пережжённых частиц происходит медленно и в уже упрочнившемся, вернее сказать, потерявшем пластичность тесте, и это может привести к образованию трещин.

Прочность воздушной извести стандартом также не нормируется. Твердеет она очень медленно, в растворе с песком состава 1 : 3 через 28 суток нормального твердения прочность при сжатии составляет от 0,5 до 1 МПа и только через десятки лет достигает от 5 до 7 МПа.

В некоторых случаях целесообразно применять молотую негашеную известь, например, для получения известковых растворов повышенной прочности и изготовления искусственных безобжиговых камней. При затворении водой тонкоизмельченной негашеной извести гидроксид кальция образуется непосредственно в приготовленном материале. При правильно подобранном водоизвестковом отношении (от 0,9 до 1,5) кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сростаются между собой и быстро образуют прочный кристаллический сросток. Выделяющееся тепло способствует испарению лиш-

ней воды, ускорению химических процессов и росту прочности раствора. Для улучшения условий гидратационного твердения следует отводить излишнее экзотермическое тепло, применять формы, не допускающие увеличения объёма твердеющей массы, вводить добавки, замедляющие процесс гидратации извести.

Строительные растворы на молотой извести схватываются за время от 30 до 60 мин, они обладают и более высокой прочностью, чем растворы на гашёной извести. Молотую негашеную известь обычно используют сразу же после помола, так как даже при правильном хранении она постепенно гасится влагой воздуха и теряет активность.

Производство воздушной извести очень распространено. Она широко применяется для приготовления строительных растворов – кладочных и штукатурных. При использовании в растворе других вяжущих (цемента, гипса) она является пластификатором, придавая растворным смесям пластичность, удобоукладываемость и водоудерживающую способность.

Известь в чистом виде или в смеси с мелом и другими красителями применяется для побелки и других отделочных работ. Для строительных целей в России используют лишь около 50 % всей выпускаемой извести.

Широкое применение получила воздушная известь для приготовления вяжущих автоклавного твердения: известково-кремнезёмистого, известково-шлакового, известково-зольного, известково-пуццоланового. На основе этих вяжущих изготавливают различные строительные материалы и изделия автоклавного твердения: силикатный кирпич марок от 75 до 300; изделия из силикатного бетона марок от 150 до 500 и более; несущие конструкции (панели внутренних стен и перекрытий, лестничные марши и площадки, балки, прогоны, колонны и др.); пеносиликатные и газосиликатные изделия (блоки для внутренних и наружных стен и перегородок, плиты для теплоизоляции стен и покрытий, скорлупы для теплоизоляции труб); известково-шлаковые, известково-зольные кирпичи, подвергнутые автоклавной обработке и применяемые при малоэтажном строительстве для несущих стен.

7.7 Гидравлическая известь

Гидравлическая известь - это продукт, получаемый обжигом не до спекания известняков, содержащих от 8 % до 20 % глинистых примесей. Такие известняки, называемые обычно мергелистыми, могут содержать примеси песка, углекислого магния и другие.

Производство гидравлической извести заключается в дроблении сырья на куски размером от 6 до 15 см, обжиге и помоле обожженного продукта в порошок. На заводах обжиг ведётся главным образом в шахтных печах (рисунок 7.2) при температуре от 900 °С до 1100 °С. При увеличении содержания глинистых примесей температура обжига понижается. При производстве гидравлической извести необходимо установить правильный режим обжига, так как это имеет большое значение для качества продукции.

При обжиге сырья происходят следующие процессы:

- декарбонизация CaCO_3 с образованием CaO и углекислого газа CO_2 (последний удаляется);

- часть оксида кальция связывается с составными частями глины - оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , образуя новые соединения:

- $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – двухкальциевый силикат;

- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – однокальциевый алюминат

- $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – двухкальциевый феррит.

Часть оксида кальция CaO остается в свободном состоянии; в состав гидравлической извести могут входить также MgO и не вступившие в реакцию зерна кварца. Способностью к гашению и воздушному твердению обладают только свободные оксид кальция и оксид магния. Силикаты, алюминаты и ферриты кальция - это вещества, которые твердеют во влажных условиях, т.е. они придают извести способность к гидравлическому твердению. Таким образом, гидравлическая известь состоит из двух типов соединений:

- твердеющих в воздушных условиях (CaO),

- твердеющих в гидравлических условиях ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). С увеличением содержания в сырье глинистых и кремнистых примесей будет увеличиваться содержание алюминатов, силикатов и ферритов кальция, уменьшаться содержание свободного оксида кальция. При этом будет уменьшаться способность извести к гашению и увеличиваться ее способность к гидравлическому твердению. Таким образом, может наступить такой предел, при котором гидравлическая известь не будет содержать свободного оксида кальция и совершенно теряет способность гаситься. Гидравлическая известь, имеющая такой состав, называется предельной известью.

В зависимости от содержания в сырье глинистых веществ различают:

- сильногидравлическую известь с гидравлическим модулем от 1,7 до 4,5;
- слабогидравлическую известь с гидравлическим модулем от 4,5 до 9,0.

При величине гидравлического модуля больше 9 продукт обжига представляет собой воздушную известь, а при меньшем, чем 1,7 – роман-цемент (по существу – предельную гидравлическую известь, не содержащую свободного оксида кальция CaO).

При твердении гидравлической извести происходят процессы, характерные как для воздушного твердения, так и для гидравлического. Для твердения гидравлической извести необходимо вначале обеспечить воздушные условия твердения для начальной кристаллизации свободной гидратной извести, а затем влажные - для гидратации силикатов, алюминатов и ферритов кальция. При этом, чем больше в извести свободного оксида кальция, тем более продолжительным должно быть начальное твердение в воздушно-сухой среде.

Сильногидравлическая известь имеет более ярко выраженные гидравлические свойства. Гашение такой извести протекает вяло, менее активно, чем гашение слабогидравлической, она быстрее затвердевает, достигает большей прочности, требует значительно меньшей выдержки на воздухе перед влажным твердением.

Гидравлическая известь прочнее воздушной, но отстает в этом отношении от многих других вяжущих. Предел прочности при сжатии гидравлической извести определяется через 28 суток комбинированного твердения: 7 суток во влажном воз-

духе и затем 21 сутки в воде; прочность определяется в растворе состава И : П = 1 : 3 (отношение содержания извести к содержанию песка по массе).

В зависимости от содержания в гидравлической извести свободного оксида кальция сроки схватывания колеблются до начала схватывания в пределах от 0,5 до 2 часов и до конца – от 2 до 16 часов.

Гидравлическая известь проверяется на равномерность изменения объема при твердении: после 28 суток комбинированного твердения не должно быть трещин и искривлений лепешек, приготовленных из теста. Требования к составу и свойствам гидравлической извести представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 - Требования к составу и свойствам гидравлической извести

Показатели	Слабогидравлическая известь	Сильногидравлическая известь
Содержание активных СаО+MgO, % не менее	40	5
не более	65	40
Содержание активного MgO, % не более	6	6
Предел прочности при сжатии через 28 суток твердения, МПа, не менее	1,7	5,0

Гидравлическую известь наряду с воздушной используют для изготовления кладочных и штукатурных растворов. Растворы и бетоны на гидравлической извести можно применять в конструкциях, находящихся в воздушной среде и во влажных условиях. Употреблять гидравлическую известь можно для приготовления легких и тяжелых бетонов низких классов, применяемых в различных частях зданий. Допускается применять ее и для кладки фундаментов ниже уровня грунтовых вод при условии предохранения конструкции в течение первых 7 - 14 дней твердения от непосредственного воздействия воды. На основе гидравлической извести можно готовить смешанные цементы: известково-шлаковые, известково-зольные, известково-пуццолановые. Гидравлическую известь выпускают в настоящее время в небольших количествах.

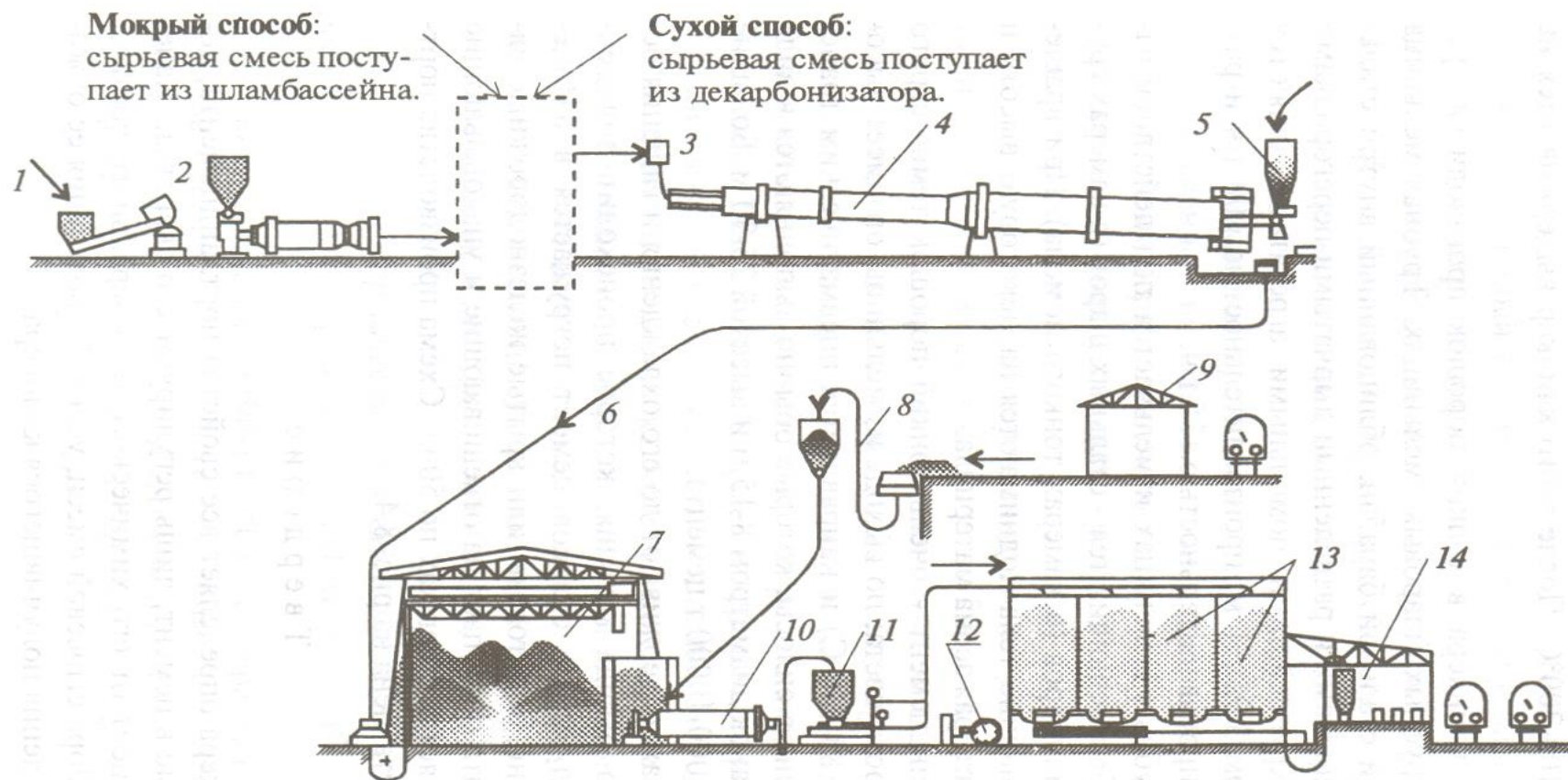
Контрольные вопросы

1. Что является сырьём для производства воздушной извести? 2. Назовите условия получения воздушной извести. 3. Что такое «недожог», «пережог», их свойства? 4. Что такое гашение? Процессы, происходящие при гашении извести. 5. Назовите последовательные технологические операции при производстве гашёной извести. 6. В каком виде может быть воздушная известь? 7. Назовите процессы, происходящие при твердении воздушной извести. 8. Назовите процессы, происходящие при твердении известково-песчаных смесей в условиях автоклава. 9. Назовите свойства и области применения воздушной извести. 10. Назовите основные процессы при производстве гидравлической извести. 11. Каков состав и свойства гидравлической извести? 12. Какая известь считается сильногидравлической, какая слабогидравлической? От чего это зависит? В чём различие их свойств? 13. Где применяется строительная известь, воздушная и гидравлическая?

8 Производство портландцемента

Портландцемент - гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путём тонкого измельчения клинкера, полученного обжигом до спекания специально подобранной сырьевой смеси. При помоле клинкера чаще добавляют двуводный гипс для замедления сроков схватывания. Кроме того, выпускаются цементы с активными минеральными добавками, которые повышают водостойкость цементов (цементного камня).

Общая схема производства портландцемента представлена на рисунке 8.1.



1 - известняк и глина из карьера; 2 - приготовление сырьевой смеси; 3 - дозатор; 4 - вращающаяся печь; 5 - подача топлива; 6 - транспорт клинкера; 7 - склад клинкера; 8 - дробление и дозировка гипса; 9 - склад гипса; 10 - трубная мельница для помола клинкера (с гипсом); 11 - пневматический насос; 12 - компрессор; 13 - склад (силосы) цемента; 14 - упаковка цемента

Рисунок 8.1 - Общая схема производства портландцемента

8.1 Сырьевые материалы

Основным сырьём для получения цементного клинкера являются карбонатные (известняк, мел, известняк-ракушечник и др.) и глинистые (глина, глинистый сланец, лёсс и др.) породы. Содержание карбонатных и глинистых пород в сырьевой смеси, как правило, составляет от 75 % до 80 % и от 20 % до 25 % соответственно. Однако заданное соотношение оксидов в двухкомпонентной сырьевой смеси удаётся получить только при особо благоприятном составе сырьевых материалов. В большинстве случаев применяют корректирующие добавки, содержащие значительное количество одного из недостающих оксидов.

В качестве железосодержащей добавки (Fe_2O_3) обычно используют пиритные огарки с сернокислотных заводов, реже – колошниковую пыль доменных печей. Пиритные огарки - продукты обжига пиритных концентратов для производства серной кислоты и химических удобрений. Пиритные огарки состоят в основном из железа и имеют следующий химический состав: Fe_2O_3 от 56 % до 77 %, SiO_2 от 9 % до 22 %, Al_2O_3 , от 1 % до 18 %, CaO от 0,8 % до 5 %, MgO от 0,1% до 0,2 %, кроме того, они содержат в своем составе медь, цинк, свинец, серу, драгоценные металлы, мышьяк, селен.

В качестве глинозёмистой добавки (Al_2O_3) применяют богатые глинозёмом маложелезистые глины или бокситы.

Кремнезёмистой добавкой (SiO_2) служат кварцевые пески, опока, трепел.

Содержание оксидов в корректирующих добавках должно быть: для железистых Fe_2O_3 - не менее 40 %, для глинозёмистых Al_2O_3 - не менее 30 %, для кремнезёмистых SiO_2 - не менее 70 %. Большинство цементных заводов используют железистые добавки.

Корректирующие добавки, как правило, сырьё привозное. Карбонатное и глинистое сырьё в большинстве случаев заводы добывают на своих карьерах.

Мергель – лучшее сырьё для производства портландцемента. Он представляет собой природную смесь от 20 % до 50 % глинисто-песчаных веществ и от 50 % до

80 % мельчайших частиц углекислого кальция. В зависимости от содержания CaCO_3 и глинисто-песчаного вещества мергели подразделяют на песчаные, глинистые и известняковые. Наиболее ценное сырьё – известняковый мергель, содержащий примерно от 75 % до 80 % CaCO_3 и от 20 % до 25 % глины. По химическому составу он близок к портландцементной сырьевой смеси, что упрощает производство портландцемента.

Весьма перспективно использование в составе сырьевых смесей техногенного сырья (доменных шлаков, нефелинового шлама и др.). Это позволяет не только утилизировать отходы других производств, но и снизить расход топлива на обжиг, так как техногенное сырьё частично уже прошло тепловую обработку.

8.2 Топливо

В цементной промышленности используют твёрдое, жидкое и газообразное топливо.

Предпочтительно применение **твёрдого топлива** с теплотой сгорания не ниже 20 МДж/кг, зольностью не выше от 10 % до 12 %, с содержанием летучих от 20 % до 30 %. В качестве твёрдого топлива используют каменные и бурые угли, коксовую мелочь, горючие сланцы. Для большинства топливных агрегатов необходима предварительная подготовка твёрдого топлива. С этой целью строят подготовительное отделение, в котором осуществляется сушка и помол угля. Тонкость помола должна составлять по остатку на сите № 008 от 8 % до 16 %.

При сжигании в виде пыли уголь приобретает особые свойства. Газовые угли с повышенным содержанием летучих веществ воспламеняются на близком расстоянии от форсунки и образуют длинный факел. Подбор смеси газовых и тощих углей позволяет регулировать длину и форму факела в печи.

В качестве **жидкого топлива** применяют мазут – смесь углеводородов, испаряющихся и разлагающихся при высоких температурах. Зольность мазута должна быть не менее от 0,15 % до 0,2 %, содержание воды – от 1 % до 2 %, теплота сгора-

ния – около 40 МДж/кг. Скорость сгорания мазута и интенсивность излучения образующегося факела ниже, чем у твёрдого топлива, поэтому расход теплоты на обжиг повышается примерно на 10 %. Сократить расход теплоты можно за счёт снижения вязкости мазута, путём его подогрева, увеличения давления распылителя и уменьшения размеров каналов форсунки.

В качестве **газообразного топлива** применяют природный газ, смесь природного газа с газом подземной газификации, а также коксовый газ – продукт коксования каменных углей. Наибольшее распространение получили природные газы с теплотой сгорания от 32 до 39 МДж/кг. В зависимости от месторождения газов содержание метана в них составляет от 80 % до 99 %. Газ на заводы поступает из магистральных газопроводов, где поддерживается давление 0,6 МПа. В заводском газораспределительном пункте давление газа снижают от 0,25 до 0,3 МПа и газ транспортируют к месту потребления.

Газ – наиболее дешёвый и удобный вид топлива, несмотря на меньшую светимость пламени, что обуславливает необходимость повышения удельного расхода топлива. Он не требует устройств для хранения, не даёт отходов при сгорании, не загрязняет атмосферу. Применение газа облегчает автоматизацию процесса сжигания топлива и технологического процесса в целом. Постоянство химического состава и теплоты сгорания газа обеспечивает равномерность режима обжига и стабильность работы печи. При этом повышается стойкость футеровки, коэффициент использования печей и, следовательно, увеличивается выпуск продукции, улучшается её качество. Газообразное топливо не требует специальной его подготовки, что снижает капитальные затраты и себестоимость продукции. Благодаря этому газ стал основным видом топлива в цементной промышленности. Однако его потребление не соответствует реальной структуре топливного баланса страны, и актуальной проблемой является сокращение в отрасли расхода газа и расширение использования угля. Затраты на топливо в цементной промышленности очень велики – до 40 % себестоимости цементного клинкера. Поэтому сокращение расхода топлива – одна из важнейших задач.

Вращающиеся печи позволяют использовать в качестве топлива горючие отходы других отраслей промышленности как в составе сырьевых смесей (отходы коксового производства и др.), так и при непосредственном сжигании в печи (отработанные технические масла, автомобильные покрышки и др.). Это позволяет снизить расход природного топлива от 15 % до 25 %.

8.3 Способы производства портландцемента

В зависимости от технологических особенностей приготовления сырьевых смесей различают три способа производства портландцемента: мокрый, сухой и комбинированный.

При *мокром способе* производства измельчение сырьевой смеси производят в водной среде с получением шихты в виде тонкодисперсной сметанообразной водной суспензии – шлама. Обжиг ведут в длинных вращающихся печах с внутripечными теплообменниками.

При *сухом способе* сырьевую шихту готовят в виде тонкоизмельчённого сухого порошка – сырьевой муки, поэтому перед помолом или в ходе его сырьевые материалы высушивают. Обжигают сырьевую муку в коротких вращающихся печах с запечными теплообменниками.

При *комбинированном способе* производства сырьевую смесь готовят по технологии мокрого способа в виде шлама, а затем обезвоживают на фильтрах до влажности от 16 % до 18 % и тонко измельчают в дробилках-сушилках.

Каждый из способов производства имеет свои преимущества и недостатки. При мокром способе в присутствии воды облегчается измельчение материалов, легче достигается однородность смеси, надёжнее и проще транспортировка шлама, лучшие условия труда. Однако при этом способе расход топлива на обжиг от 30 % до 40 % больше, чем при сухом способе. Кроме того, необходимо использовать более габаритные и соответственно более металлоёмкие печи, так как значительная часть печного пространства выполняет функцию испарителя воды из шлама.

Основное преимущество сухого способа производства - существенное снижение расхода топлива на обжиг клинкера - от 3,4 до 4,2 кДж/кг по сравнению от 5,8 до 6,7 кДж/кг при мокром способе. Объём печных газов (при одинаковой производительности печей) при сухом способе от 35 % до 40 % меньше, чем при мокром. Важнейшее преимущество сухого способа – это возможность получения более высоких удельных съёмов клинкера в печных агрегатах, что позволяет использовать печи производительностью от 6000 до 10000 т/сут. К недостаткам этого способа следует отнести относительную сложность корректировки состава шихты, повышение расхода электроэнергии, а также увеличение единиц технологического оборудования и усложнение схемы производства.

Одним из важнейших условий при компоновке основных агрегатов заводов сухого способа является стремление к наиболее полному использованию теплоты отходящих газов (в частности, для сушки сырья), так как только в этом случае данный способ является эффективным. В целом по технико-экономическим показателям сухой способ превосходит мокрый.

Комбинированный способ производства позволяет использовать преимущества подготовки сырьевой смеси по мокрому способу и одновременно снизить расход теплоты на обжиг. При этом способе примерно на 30 % уменьшается расход топлива и примерно на 10 % на капитальные затраты по сравнению с мокрым способом, но от 15 % до 20 % повышается расход электроэнергии. Механическое удаление воды при фильтрации шламов значительно усложняет технологический процесс. В нашей стране этот способ пока не нашёл широкого применения.

Основными способами производства клинкера в мировой цементной промышленности являются мокрый и сухой. Более распространён мокрый способ. На его основе выпускается около 70 % общего производства клинкера в мире. Однако доля производства клинкера по сухому способу постоянно возрастает.

Выбор способа производства сырьевой смеси связан не только с технико-экономическими соображениями, но и со свойствами сырья, его однородностью и влажностью, наличием топливно-энергетической базы.

Мокрый способ может оказаться более выгодным при мягких, пластинчатых, хорошо размучивающихся сырьевых материалах, обладающих обычно высокой влажностью (от 20 % до 30 % и более). Такое сырьё легко диспергируется в водной среде в болтушках и мельницах-мешалках, в результате чего достигается экономия электроэнергии. Мокрый способ более целесообразен и при естественной влажности сырья более 12 - 15 %, поскольку в этом случае при сухом способе требуются высокие затраты на предварительную подсушку сырьевых материалов.

При наличии твёрдых сырьевых компонентов умеренной влажности (известняка, глинистого мергеля), которые могут быть измельчены только в мельницах, производство портландцемента следует организовывать по сухому способу. Сухой способ целесообразен также при ограниченной топливной базе в районе завода и высокой стоимости топлива.

8.4 Добыча сырья, подготовка сырьевых шихт

Способ добычи определяется в основном физическими свойствами сырья и глубиной его залегания. Твёрдые породы добывают преимущественно с помощью буровзрывных работ, а мягкие - прямой экскавацией. Прямая экскавация как способ разработки карьера более проста, безопасна и особенно эффективна в случае использования мощных роторных экскаваторов. Для заводов, работающих по мокрому способу, целесообразно непосредственно на карьере устанавливать специальный передвижной агрегат по приготовлению и переработке шламов мягких влажных пород (мела, глины), что повышает общую эффективность мокрого способа производства клинкера.

Подготовка сырьевой смеси начинается с дробления сырьевых материалов. Мягкое сырьё дробят в одну стадию на валковых дробилках, а твёрдое – в 2 - 3 стадии. Поскольку мокрый способ предусматривает обязательное двухстадийное тонкое измельчение (предварительное и окончательное), то в ряде случаев можно отка-

заться от дробления, в частности, если используется мельница самоизмельчения «Гидрофол», в которую можно загружать куски размером до 500 мм.

На заводах сухого способа создают специальные усреднительные склады, в функцию которых входит не только хранение запасов сырья, но и усреднение его по составу. На таких складах формируют, как минимум, два штабеля дроблёного материала. Один укладывают из всего сырья, добываемого на карьере в течение недели, послойно, а второй уже подготовленный штабель разрабатывают в течение недели, но уже в разрез уложенным слоям. Такой относительно простой приём позволяет в 10 раз снизить неизбежные колебания в составе сырья.

8.5 Тонкое измельчение сырьевых материалов и классификация

Тонкое измельчение сырьевых шихт в цементной промышленности производится только в шаровых мельницах (рисунок 4.5). При этом на данной стадии осуществляется не только измельчение, но и эффективная гомогенизация трёх-, четырёхкомпонентной шихты. Степень тонкого измельчения и однородность шихты во многом определяют скорость и полноту тепловой обработки, а, следовательно, и качество получаемого клинкера.

Используют двух-, трёхкамерные мельницы следующих размеров: 3,0x14; 3,2x15 и 4x13,5 м. При мокром помоле вода интенсифицирует измельчение и перемешивание составляющих смеси, производительность мельницы возрастает в 1,5 - 2 раза по сравнению с сухим помолом, а качество сырьевой смеси повышается.

Эффективный сухой помол возможен только для сухого материала. Если влажность материала превышает от 0,5 % до 1 % возникает опасность «замазывания» мельницы. Поэтому помол совмещают с сушкой, для чего используют отходящие из обжигательных печей газы с температурой от 150 °С до 200 °С. Сырьевые шаровые мельницы, работающие по сухому способу, имеют ряд конструктивных особенностей. В них появляется дополнительная сушильная камера длиной от 1 до 1,5 м (первая по ходу материала), в которой нет мелющих тел. Здесь материал толь-

ко сушится, а измельчение за счёт ударов мелющих тел происходит в следующих камерах.

Тонкое измельчение желательно совмещать с классификацией материала. При мокром помоле применяют промежуточную классификацию после предварительного измельчения мягкого сырья в болтушках или в мельнице «Гидрофол». Степень готовности шлама после предварительного измельчения составляет от 50 % до 80 %. После промежуточной классификации в дуговых ситах или гидроциклонах последующему домолу в шаровой мельнице подвергается только некондиционная часть шлама.

При сухом способе для получения качественной сырьевой смеси необходима классификация готовой сырьевой смеси в воздушно-проходных или центробежных сепараторах.

При измельчении в сырьевой шаровой мельнице, особенно при мокром способе помола в присутствии воды, происходит достаточно полное перемешивание компонентов. Однако полученная сырьевая смесь всё же будет несколько отличаться от заданного состава вследствие большего или меньшего непостоянства состава сырья, поступающего из карьера, и неизбежности некоторых колебаний в дозировке компонентов. Для приведения состава сырьевой шихты к заданным показателям и нужна операция корректировки. Для её осуществления заранее готовят несколько шихт (шламов), отличающихся по составу и содержанию основных оксидов в большую и меньшую сторону от заданного значения.

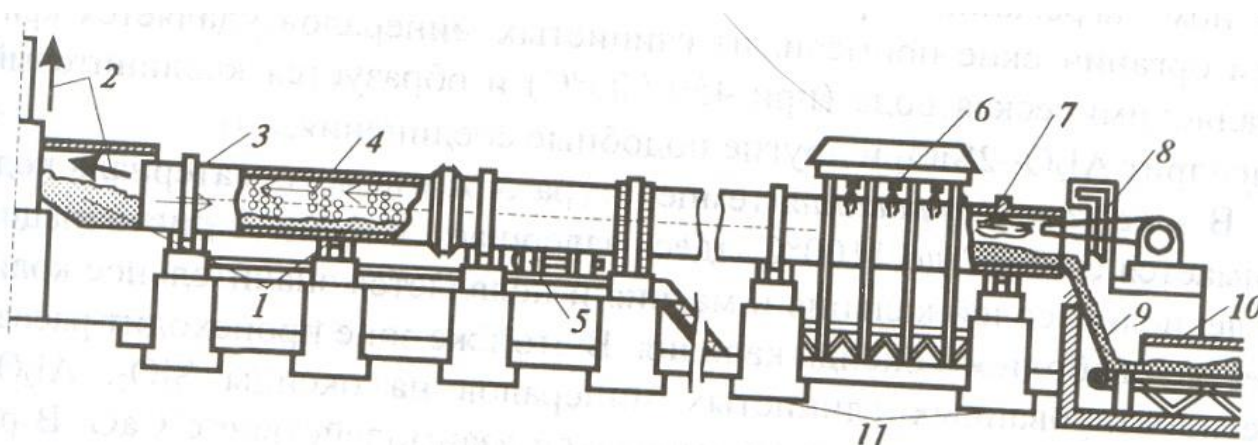
В случае отклонения состава рабочей сырьевой смеси к ней добавляют определённое количество необходимой корректирующей смеси (с большим или меньшим содержанием соответствующих оксидов) и тщательно перемешивают массу. Перемешивание производят в основном сжатым воздухом. Эту операцию осуществляют в шламбассейнах (вертикальных или горизонтальных) при мокром способе производства и в силосах - при сухом способе.

Фильтрация шламов используется только при комбинированном способе производства портландцементного клинкера. Её сущность состоит в том, что шлам под давлением нагнетается в пресс-фильтр и избыток влаги удаляется через филь-

тровальную ткань. Получающийся при этом осадок (корж или кек) имеет влажность от 17 % до 25 %. Его можно подавать непосредственно на обжиг во вращающуюся печь мокрого способа, но более целесообразным и экономичным является его измельчение в дробилке-сушилке с последующим обжигом сухого порошка в короткой печи сухого способа.

8.6 Обжиг сырьевых шихт

Эта важнейшая операция как при мокром, так и при сухом способе производства происходит в основном во вращающихся печах (рисунок 8.2), которые практически полностью вытеснили используемые ранее шахтные печи.



1 - сырьевая шихта; 2- горячие газы; 3 - вращающаяся печь; 4 - цепные завесы; 5 - привод; 6 - водяное охлаждение зоны спекания печи; 7 - факел; 8 - подача топлива через форсунку; 9 - клинкер; 10 - холодильник; 11 - опоры

Рисунок 8.2 - Схема вращающейся печи

Вращающиеся печи представляют собой стальной барабан, футерованный изнутри огнеупорными материалами. Увеличение диаметра печи в пределах определённой зоны применяют с целью увеличения времени пребывания в ней материала.

При мокром способе производства эксплуатируются печи размером 3,6x127, 4x150 4,5x170, 5x185 м. Печи устанавливают под углом от 3° до 4° к горизонту. Вращающиеся печи работают по принципу противотока: сырьё поступает в печь с верхнего холодного конца, а со стороны горячего нижнего конца вдувается топли-

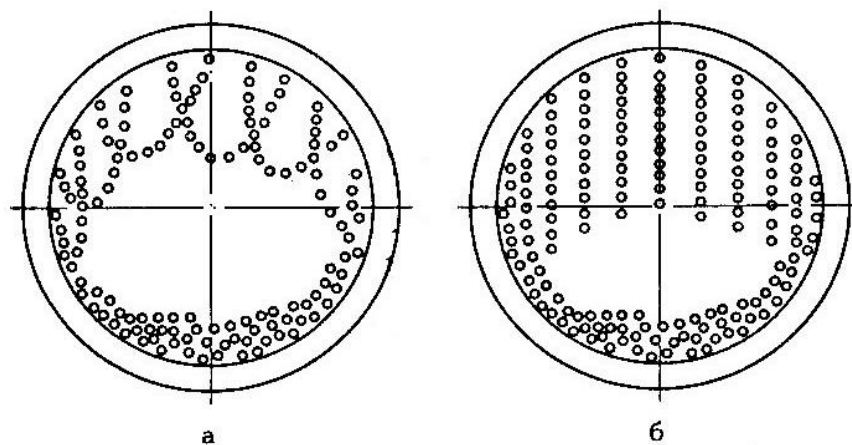
воздушная смесь, сгорающая на протяжении от 20 до 30 м. Горячие газы, перемещаясь навстречу материалу со скоростью от 2 до 13 м/с, нагревают последний до требуемой температуры. Длительность пребывания материала в печи зависит от угловой скорости вращения печи, её диаметра и угла наклона барабана.

Факел пламени и горячие газы нагревают поверхностный слой материала и футеровку печи. Материал воспринимает теплоту в двух случаях, а именно: когда при вращении барабана он соприкасается с нагретой футеровкой и когда находится на поверхности слоя. Для эффективного использования теплоты в мощных вращающихся печах существует система внутripечных или запечных теплообменников.

Печи мокрого способа производства, в которые на обжиг подают жидкий шлам, оборудуются внутripечными теплообменниками. Такие теплообменники имеют развитую поверхность, которая, воспринимая теплоту от газов передаёт её материалу при непосредственном соприкосновении с ним. Теплообменники улучшают перемешивание материала, что ведёт к большему выравниванию температуры внутри обжигаемого материала.

Наибольшее распространение в печах мокрого способа производства получили цепные завесы (рисунок 8.3). Они устанавливаются с холодного конца печи. Их основное назначение – эффективное подсушивание материала и грануляция материала. Соприкасаясь с газовым потоком, цепи аккумулируют теплоту, а затем при вращении печи попадают в шлам, где материал налипает на них и воспринимает часть теплоты, что приводит к интенсивной сушке. Подсушенный материал выходит из зоны цепной завесы с влажностью от 8 % до 10 %.

Различают цепные завесы со свободно висящими концами и гирляндного типа. Цепи навешивают преимущественно в длинных печах с отступом от 3 до 5 м от загрузочного конца, длина участка цепной завесы зависит от размеров печи и составляет от 20 до 50 м. Общая длина цепей в современных печах достигает 2000 м и более, а их суммарная поверхность - 1500 м². Цепные завесы повышают производительность печи до 10 % и снижают расход топлива от 5 % до 10 %.

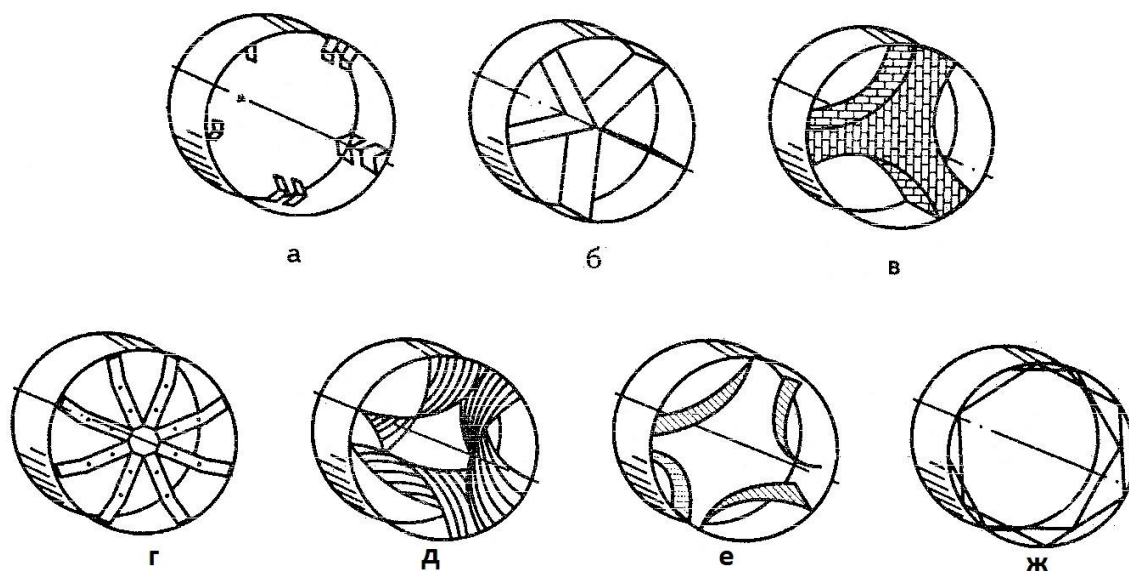


а - гирляндная; б - свободно висящими концами

Рисунок 8.3 - Принципиальная схема навески цепной завесы

Во избежание выгорания цепей температура газов на участке цепной завесы не должна превышать от 700°C до 800°C .

В более высокотемпературных зонах возможна установка ячейковых теплообменников разного типа (рисунок 8.4). Они делят печь на несколько каналов, что ведёт к увеличению суммарной поверхности теплообмена, так как общий поток материала разделяется на отдельные потоки.



а - пересыпающие лопасти; б - ячейковый металлический; в - ячейковый керамический; г - звеньевой; д - арочный; е - циклоидный; ж - цепной

Рисунок 8.4 - Общий вид внутривспечных теплообменников

Использование ячеяковых теплообменников позволяет повысить производительность печи от 5 % до 7 %. Такие теплообменные устройства изготовляют из жароупорной стали или из огнеупорных керамических материалов, поскольку температура их эксплуатации достигает от 700 °С до 1000 °С.

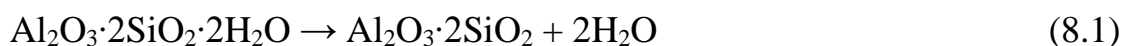
8.6.1 Процессы, происходящие при обжиге

Получение портландцементного клинкера – процесс достаточно длительный, многоступенчатый. Перемещаясь вдоль барабана, шлам встречается с горячими газами, нагревается, и в нём начинаются физико-химические процессы превращения сырьевой смеси в клинкер. Эти процессы протекают в разное время при различных температурах на определённых участках вращающейся печи.

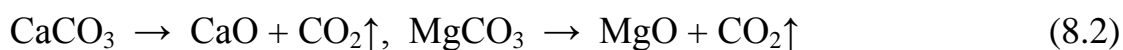
В длинных вращающихся печах мокрого способа можно выделить 6 температурных зон в зависимости от характера протекающих процессов: сушки, подогрева, декарбонизации, экзотермических реакций, спекания и охлаждения.

Зона 1. В зоне сушки шлам долгое время сохраняет температуру около 100 °С и лишь в конце сушки нагревается до 200 °С. Здесь испаряется свободная вода, масса высыхает и образуются гранулы. Затраты теплоты на испарение влаги шлама составляют около 35 % общего её расхода.

Зона 2. В зоне подогрева при температуре от 200 °С до 700 °С выгорают органические вещества и начинается дегидратация глинистых минералов – удаление химически связанной воды (температура порядка 500 °С) и распад на оксиды при температуре от 500 °С до 1000 °С.



Зона 3. В зоне декарбонизации (кальцинирования) при температуре порядка от 900 °С до 1100 °С происходит разложение карбонатных пород.

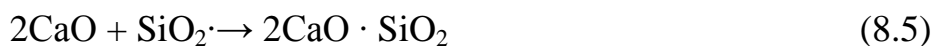


Образовавшийся углекислый газ удаляется вместе с продуктами горения. Одновременно продолжается распад минералов на оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 . В ре-

зультате взаимодействия основных и кислотных оксидов начинаются процессы образования новых соединений в твёрдой фазе.



В этой зоне начинается образование двухкальциевого силиката.



Однако главным в этой зоне остаётся процесс декарбонизации. Разложение CaCO_3 происходит значительно быстрее, чем связывание CaO в минералы, поэтому в конце зоны кальцинирования содержание свободного оксида кальция в материале достигает максимума от 30 % до 35 %.

Зона 4. В зоне экзотермических реакций при температуре порядка от 1200 °С до 1350 °С полностью заканчивается образование таких минералов как $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Эти реакции сопровождаются выделением большого количества тепла, с чем связано название зоны. В этой зоне остается ещё большое количество несвязанного свободного оксида кальция CaO .

Зона 5. В зоне спекания при температурах от 1300 °С до 1450 °С происходит частичное плавление материала. В расплав переходят относительно легкоплавкие трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и четырёхкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. В твёрдом состоянии остаются лишь $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и CaO .

При повышении температуры до 1450 °С в этом расплаве CaO и двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ растворяются и взаимодействуют между собой, образуя трехкальциевый силикат - важнейший минерал портландцемента.



Процесс продолжается от 20 до 30 мин до полного связывания свободного оксида кальция. В принципе в зоне спекания материал должен быть столько времени, чтобы не осталось свободного оксида кальция, т.к. пройдя зону спекания, CaO превратится в пережог, что впоследствии может отрицательно отразиться на качестве цемента.

Зона 6. В зоне охлаждения температура клинкера сравнительно медленно понижается до 1000 °С. Полностью формируется структура образовавшихся минера-

лов, составляющих клинкер. Часть жидкой фазы при этом кристаллизуется с выделением кристаллов клинкерных минералов, а часть застывает в виде стекла.

Зоны сушки и подогрева в сумме занимают от 50 % до 60 % длины печи (это часть печи, по существу, выполняет функцию сушильного барабана), зона кальцинирования занимает от 10 % до 25 %, зона экзотермических реакций – от 7 % до 10 %, зона спекания – от 10 % до 15 %, зона охлаждения – от 3 % до 4 % от общей длины печи.

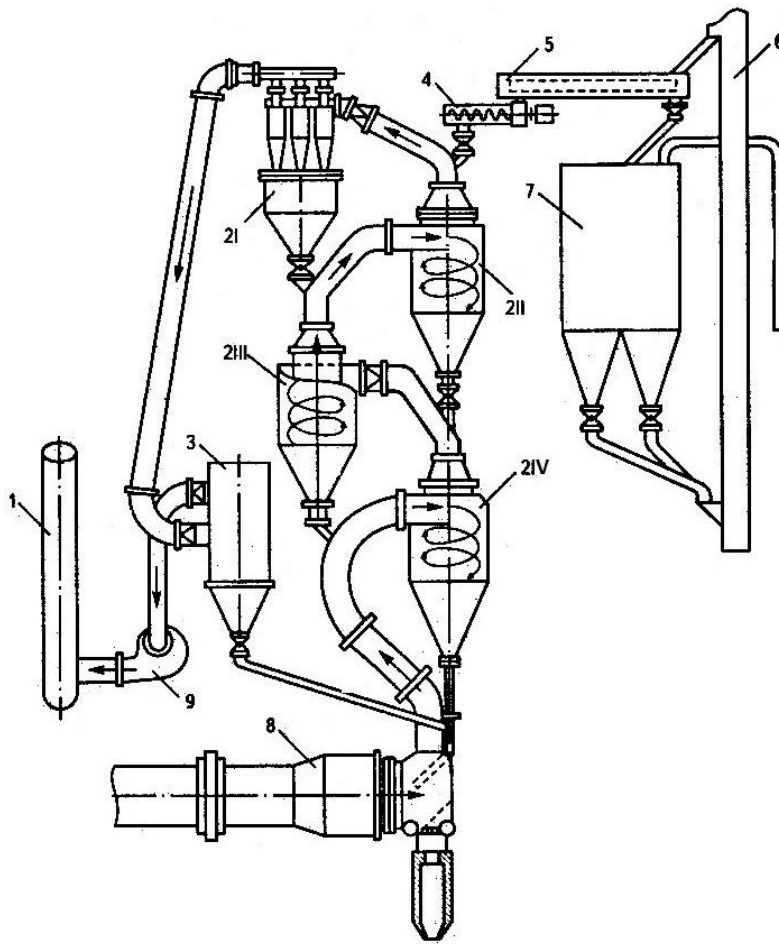
Печи сухого способа производства при равной или даже большей производительности примерно в два раза короче печей мокрого способа. Современные мощные печи сухого способа имеют размеры 6,4(7)х95, 5х75 м и производительность 125 и 75 т/ч соответственно. Уменьшение длины печи связано с тем, что часть процессов выносятся из печи в запечные теплообменники (циклонные теплообменники, реактор-декарбонизатор или конвейерный кальцинатор). Сырьевая мука вначале поступает не в печь, а в запечные теплообменники, куда подаются отходящие из печи дымовые газы. Частицы сырьевой смеси, находясь во взвешенном состоянии, а не в слое (как при обжиге шлама), быстрее нагреваются и декарбонизируются.

На рисунке 8.5 представлена схема запечного циклонного четырёхступенчатого теплообменника.

Сырьевая мука поступает в газоход между I и II ступенями теплообменников, увлекается потоком газов и выносится в циклонный теплообменник I ступени, где подогревается, оседает, а затем поступает в газоход между II и III ступенями циклонов. Сырьевая мука опускается вниз, последовательно проходя циклоны и газоходы всех ступеней, а затем подаётся во вращающуюся печь для дальнейшего обжига.

Время пребывания частиц сырьевой муки в циклонном теплообменнике не превышает от 25 до 30 с. За это короткое время материал успевает не только нагреться, но и полностью дегидратируется глинистая составляющая сырьевой смеси, а также от 25 % до 30 % проходит декарбонизация карбонатов. Таким образом, в циклонном теплообменнике осуществляются процессы, которые соответствуют зонам сушки, подогрева и частично зоне кальцинирования.

Вращающиеся печи с циклонными теплообменниками имеют высокие технико-экономические показатели, длительный срок службы, просты по конструкции и надёжны в эксплуатации. Основным недостатком данного теплообменного устройства является большая высота циклонной башни от 50 до 60 метров.



1 - дымовая труба; 2 - циклоны I, II, III и IV ступеней; 3 - бункер уловленной пыли; 4 - шнековый питатель; 5 - транспортёр; 6 - элеватор; 7 - бункер сырьевой муки; 8 - вращающаяся печь; 9 - дымосос

Рисунок 8.5 - Схема запечного циклонного теплообменника

Наиболее современными являются технологии, основанные на трёхступенчатом обжиге, которые позволяют направлять в обжиговую печь материал, который декарбонизирован почти полностью. Для интенсификации процесса диссоциации CaCO_3 между запечным теплообменником и печью устанавливается специальный реактор – диссоционная ступень (декарбонизатор), представляющая собой печь специальной конструкции с вихревой форсункой, где происходит сжигание топлива и

декарбонизация сырьевой муки в вихревом потоке. Каждая частица материала находится в системе «циклонный теплообменник – диссоционный реактор» не более от 70 до 75 с, но по выходе из неё степень его декарбонизации составляет от 85 % до 95 %.

Эффективным средством интенсификации процесса обжига и увеличения производительности печи является повышение температуры нагреваемого материала в зоне протекания химических реакций. Повышение температуры от 1400^oC до 1700 ^oC способствует сокращению времени клинкерообразования с 30 до 3 минут. Верхним пределом температуры материала во вращающейся печи следует считать то её значение, при котором вязкость оплавленных зёрен не будет препятствовать продвижению материала в печи.

Спекание клинкера происходит быстрее при включении в сырьевую смесь минерализаторов обжига. Наиболее распространённые и изученные минерализаторы - плавиковый шпат CaF₂ и кремнефтористый натрий Na₂SiF₆. При введении от 0,5 % до 1,0 % CaF₂ ускоряются все стадии обжига.

8.7 Охлаждение клинкера

При выходе из печи клинкер имеет температуру около 1000 ^oC. Перед подачей в цементную мельницу его необходимо охладить, как минимум, до 50 - 60 ^oC, вместе с тем целесообразно использовать теплоту горячего материала. Это достигается охлаждением клинкера в специальных устройствах - холодильниках, через которые продувается холодный воздух.

Режим охлаждения существенным образом влияет на дальнейший технологический процесс получения цемента и на качество готового продукта. Скорость охлаждения клинкера во многом определяет его структуру, минералогический состав, и количество стеклофазы, а также влияет на его размолоспособность. При быстром охлаждении расплавленная часть клинкера приобретает стекловидную структуру, основные клинкерные минералы образуются с дефектной мелкокристал-

лической структурой, что способствует более лёгкому и тонкому измельчению быстроохлаждённого клинкера и, следовательно, повышению качества цемента.

Для охлаждения клинкера используют барабанные, рекуператорные и колосниковые холодильники.

Барабанный холодильник (рисунок 8.6) - вращающийся стальной барабан длиной от 15 до 30 м и диаметром от 2,5 до 3 м, который устанавливается под печью под углом от 4° до 6° к горизонту и наклонён в сторону, противоположную наклону печного барабана. Горячий материал сыпается из печи в холодильник и при вращении барабана постепенно перемещается к выгрузочному нижнему холодному концу, охлаждаясь поступающим навстречу воздухом, который нагревается при этом от 200°C до 350°C , и подаётся в печь. Материал по выходе из холодильника имеет температуру от 200°C до 400°C . Тепловой КПД барабанного холодильника не превышает 50 %.

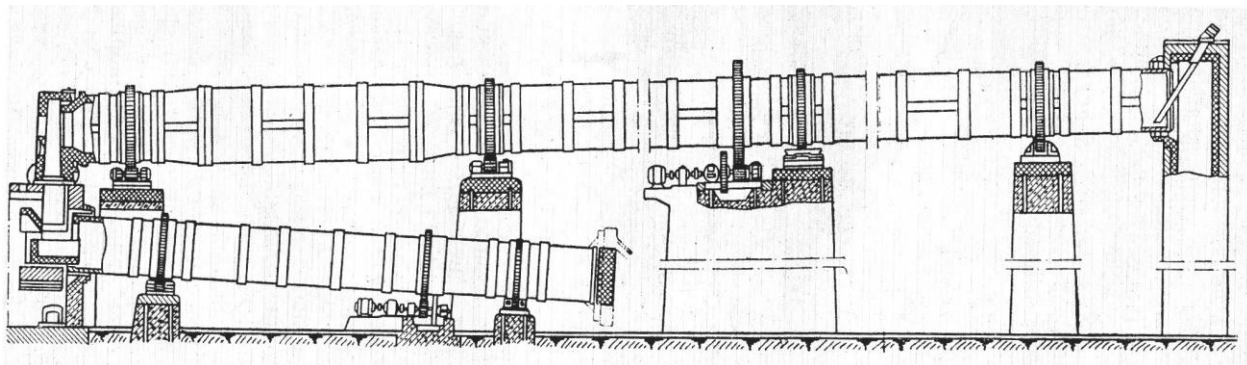


Рисунок 8.6 - Вращающаяся печь с барабанным холодильником

Таковыми холодильниками оснащали старые печи мощностью не более 1000 т/сут. Однако в последние годы значимость барабанных холодильников существенно изменилась. Увеличение их размеров (они могут быть больше размеров печей) и оснащение внутрибарабанными теплообменными устройствами позволяют эффективно их использовать в комплексе с печами производительностью 3000 т/сут и более. Рекуператорные или планетарные холодильники (рисунок 8.7) состоят из нескольких барабанов-рекуператоров (от 6 до 8 штук), расположенных симметрично по окружности горячего конца печи и соединённых с внутренней частью печи лейками, через которые горячий клинкер загружается в рекуператоры.

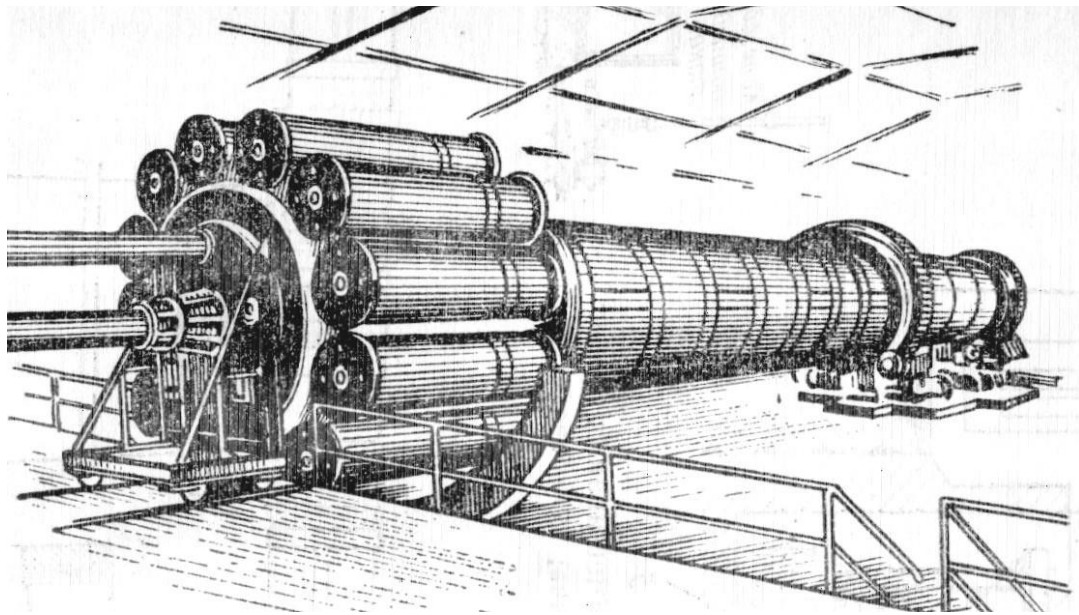


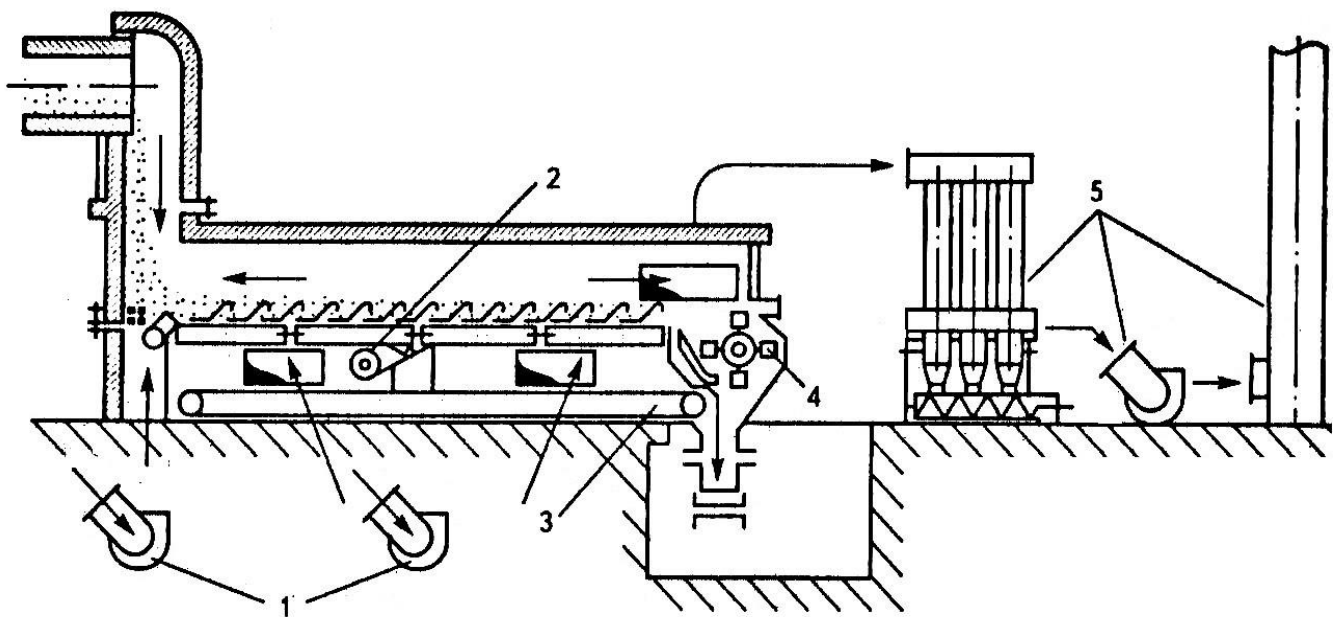
Рисунок 8.7 - Рекуператорный холодильник

Рекуператоры для улучшения теплообмена снабжены пересыпными полками, лопастями или цепями. Воздух засасывается в рекуператоры, проходит через них, охлаждая клинкер, и подогретым поступает в печь. Разделение материала в таком холодильнике на несколько отдельных потоков приводит к увеличению поверхности теплообмена, что повышает тепловой КПД агрегата от 65 % до 70 % и позволяет снизить температуру клинкера до 150 °С.

Современные мощные вращающиеся печи оснащают колосниковыми холодильниками (рисунок 8.8), в которых слой клинкера перемещается на колосниковой решётке и охлаждается воздухом, подаваемым под решётку под давлением от 2,5 до 10 кПа. Только такое острое дутьё при больших объёмах просасываемого воздуха позволяет обеспечить желаемый режим охлаждения больших масс клинкера.

Перемещение клинкера по решётке в сторону разгрузочного конца происходит в результате возвратно-поступательного движения подвижных колосников.

Колосниковый холодильник - наиболее эффективный агрегат с точки зрения теплового КПД (от 90 % до 95 %). В нём клинкер охлаждается от 50 °С до 60 °С.



1 - вентилятор для подачи охлаждающего воздуха; 2 - привод; 3 - транспортёр;
4 - дробилка; 5 - система пылеулавливания

Рисунок 8.8 - Колосниковый холодильник

8.8 Магазинирование

В зависимости от типа холодильника температура клинкера по выходе из него колеблется от 50°C до 150°C . Горячий клинкер до полного остывания выдерживают на складах обычного или силосного типа, и эта операция называется «магазинирование». Свежеобожжённый клинкер может содержать некоторое количество свободного оксида кальция, вызывающего при твердении цемента неравномерность изменения объёма последнего. Свободная известь при вылёживании клинкера частично или полностью гасится за счёт влаги воздуха, что предотвращает её гашение в твердеющем цементном камне. Кроме того, возможны также процессы кристаллизации клинкерного стекла и нежелательный переход $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в γ -модификацию. За счёт этих превращений клинкер становится более рыхлым и повышается его размолоспособность.

8.9 Помол

Цемент получают совместным помолом в шаровой мельнице клинкера, гипса (от 0 % до 5 %) и часто – активных минеральных добавок. Используемые компоненты требуют предварительной подготовки – дробления, а иногда и сушки. Сушка применяется к активным минеральным добавкам. Гипс дробят в обязательном порядке, клинкер также желательно дробить в конусных, ударно-отражательных или валковых дробилках для повышения эффективности работы цементной мельницы. Принципиально процесс помола клинкера не отличается от сухого помола сырьевых материалов и осуществляется в основном в многокамерных шаровых мельницах, работающих по открытому или замкнутому циклам, но их производительность ниже, чем у сырьевых мельниц. Более качественный продукт получается при помоле в замкнутом цикле при использовании центробежных сепараторов.

Для повышения производительности цементных мельниц и снижения электрозатрат необходима интенсивная аспирация помольного оборудования. Просасываемый воздух, с одной стороны, охлаждает материал, а, с другой, - захватывает и выносит наиболее тонкодисперсные частицы, что в целом повышает производительность мельниц от 2 % до 6 %.

При помоле цемента тонкоизмельчённый материал может налипать на стенки мельницы и мелющие тела, что снижает производительность мельницы. Во избежание этого особенно эффективным является применение специальных добавок – интенсификаторов помола. К ним относятся различные классы органических соединений – спирты, фенолы, этаноламины и другие. В отечественной промышленности наибольшее распространение получил способ интенсификации тонкого измельчения путём впрыскивания в первую камеру шаровой трубной мельницы от 0,03 % до 0,04 % триэтаноламина и лигносульфонатов (ЛСТ).

8.10 Хранение, отгрузка

Из мельницы цемент транспортируется либо пневмотранспортом, либо шнеками (при горизонтальном перемещении) и ковшовыми элеваторами (при вертикальном перемещении) в силосы. Пневматический способ транспортировки наиболее распространён, он проще и надёжнее в эксплуатации. При транспортировке на короткие расстояния применяют аэрожелоба, на дальние расстояния и в вертикальном направлении цемент подают по трубам сжатым воздухом.

Силосы обычно представляют собой железобетонные цилиндрические башни диаметром от 8 до 18 м и высотой от 25 до 30 м. С увеличением диаметра силоса снижаются капитальные затраты. Силосы устанавливают на железобетонных плитах или колоннах.

Разгрузка силосов производится пневматическим способом. Для этого коническое днище силоса выкладывается аэроплитками или покрывается прочной пористой тканью типа «бельтинг». Под плитки или ткань по системе воздухопроводов подаётся обезвоженный воздух под давлением от 0,4 до 0,5 МПа. Воздух, проходя через поры плиток, разделяется на тончайшие струйки, которые разрыхляют цемент и дают ему возможность стекать по уклону к разгрузочным механизмам. Отгружают цемент потребителю навалом или в таре специальными разгрузочными устройствами. При первом способе цемент выгружают из силосов в цементовозы или контейнеры автомобильного, железнодорожного или водного транспорта. При втором способе портландцемент механизированно упаковывают в многослойные крафт-мешки, изготовленные из водонепроницаемой бумаги.

Отгрузку цемента ведут на основе «гарантированной марки». Завод-изготовитель гарантирует соответствие цемента всем требованиям стандарта при соблюдении правил его транспортирования и хранения в течение 45 суток после отгрузки для быстротвердеющих и 60 суток для остальных цементов. При отгрузке отбирают пробы для контрольных испытаний, которые хранят в центральной заводской лаборатории в течение 3 месяцев. При длительном хранении цемента он сни-

жует свою активность, так прочность портландцемента после 3 месяцев хранения понижается от 10 % до 20 %, а через год – от 25 % до 40 %.

8.11 Твердение портландцемента

Процесс твердения портландцемента можно разделить на три периода.

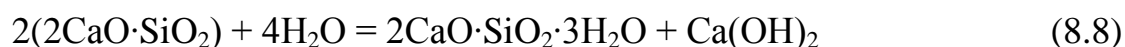
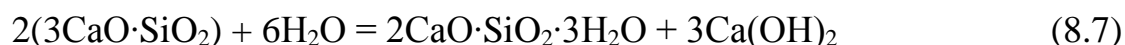
Первый период - период растворения, когда минералы цемента растворяются в воде и происходит их химическое взаимодействие с образованием гидратированных соединений, которые формируются в растворе вплоть до образования насыщенного раствора. Образование гидратов может происходить и топомхимически, т.е. с прямым присоединением молекул воды.

Второй период - период коллоидации или схватывания, когда возникающие вследствие продолжающегося взаимодействия с водой новообразования не могут растворяться в уже насыщенном растворе, а выделяются в виде геля.

Третий период - период кристаллизации или твердения, когда гелеобразные новообразования сближаются между собой, образуют кристаллы и превращаются в кристаллический сросток, что сопровождается увеличением его прочности.

Типичными реакциями, характерными для твердения портландцемента и других вяжущих веществ, являются реакции гидратации, протекающие с присоединением воды. Они могут происходить без распада основного вещества или сопровождаться его распадом, на два или несколько соединений - реакция гидролиза.

Сразу после затворения цемента водой начинаются химические реакции. Силикаты кальция при взаимодействии с водой образуют два новых соединения – двухкальциевый гидросиликат и гидроксид кальция по реакции:



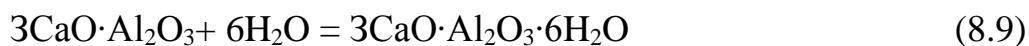
Следует подчеркнуть:

- взаимодействие с водой C_3S и C_2S протекает с различной скоростью: C_3S значительно активнее, чем C_2S , что определяет нарастание прочности цемента в первые сроки его твердения;

- при взаимодействии силикатов кальция с водой выделяется $Ca(OH)_2$ - воздушная известь, создающая щелочную среду в твердеющем цементе, что является условием для возникновения коррозии цементного камня;

- C_3S выделяет $Ca(OH)_2$ в три раза больше, чем C_2S ; общее количество $Ca(OH)_2$ достигает 15 % от массы цементного камня.

Трехкальциевый алюминат при взаимодействии с водой очень быстро образует гидроалюминат кальция:



Образовавшийся трехкальциевый гидроалюминат очень быстро кристаллизуется, что приводит к быстрому схватыванию цементного теста (от 1 до 2 мин). С таким тестом работать нельзя: должно быть определенное время для перемешивания смеси, её транспортирования, укладки и уплотнения в форме. Для замедления схватывания цемента в него добавляют двуводный гипс, который, взаимодействуя с гидроалюминатом кальция, переводит его в гидросульфалюминат кальция (эттрингит) – трудно растворимую соль, чем замедляет схватывание.



Пока идет эта реакция, схватывания не наступает, поэтому гипс добавляют в цемент в зависимости от содержания трехкальциевого алюмината и требуемых сроков схватывания (чаще от 3,5 % до 5% от массы цемента).

Образующаяся молекула гидросульфалюмината кальция в 2,5 раза больше по объему исходной молекулы трехкальциевого гидроалюмината и гипса. В данном случае образование большой молекулы в пластичном, не затвердевшем ещё тесте можно считать явлением положительным: она уплотняет цементный камень. Впоследствии, при росте кристаллов минералов твердеющего цемента гидросульфалюминат разрушается.

Взаимодействие четырехкальцевого алюмоферрита с водой может быть представлено в виде следующей реакции:



Твердение образовавшихся соединений происходит с неодинаковой скоростью. Наиболее быстротвердеющими минералами являются: трёхкальцевый алюминат C_3A и трёхкальцевый силикат C_3S . Возникающие в процессе твердения гели трёхкальцевого гидроалюмината и гидроксида кальция начинают кристаллизоваться и пронизывать кристаллами аморфную массу гидросиликата кальция, который длительное время остаётся в коллоидном состоянии. Гидросиликат кальция постепенно придаёт прочность твердеющему цементу, медленно уплотняясь и затвердевая.

8.12 Строительно-технические свойства портландцемента

Плотность портландцемента в насыпном, рыхлом состоянии составляет от 1100 до 1130 кг/м³, а в уплотненном состоянии от 1600 до 1700 кг/м³.

Истинная плотность, в зависимости от вида и количества добавок колеблется в пределах от 2,9 до 3,2 г/см³.

Тонкость помола портландцемента должна быть такой, чтобы при просеивании через сито № 008 (размер отверстий 0,08 мм) остаток на сите составлял не более 15 % от взятой навески. Характеристикой тонкости помола цемента является и удельная поверхность - общая площадь поверхности всех частиц цемента, которая для обычных портландцементов составляет от 2500 до 3500 см²/г.

Водопотребность - количество воды для достижения условной стандартной консистенции, **нормальной густоты** - составляет от 22 % до 30 % от массы цемента. Водопотребность цементов зависит от их минералогического состава, тонкости помола, наличия активных минеральных добавок, наличия пластифицирующих добавок в цементе и ряда других факторов.

Сроки схватывания для портландцемента установлены следующие: по ГОСТ 10178 - 85 начало схватывания для всех марок должно наступать не ранее 45 минут и конец - не позднее 10 часов от начала затворения водой; по ГОСТ 31108 - 2003 начало схватывания - в зависимости от класса цемента:

22,5Н, 32,5Н и 32,5 Б - не ранее 75 мин;

42,5Н и 42,5Б – не ранее 60 мин;

52,5Н и 52,5Б – не ранее 45 мин.

Равномерность изменения объёма при твердении по ГОСТ 10178 - 85 определяется на образцах в виде лепешек, приготовленных из теста нормальной густоты.

Равномерность изменения объёма это отсутствие трещин при твердении цемента. Причиной неравномерности изменения объема может явиться присутствие в цементе свободного оксида кальция и свободного оксида магния. После предварительного выдерживания в течение 24 часов в воздушно-влажных условиях и последующего твердения в кипящей воде в течение 3 ч лепешки не должны иметь радиальных трещин, сетки мелких трещин и искривлений. При проведении опыта на равномерность изменения объёма следует помнить, что при твердении образцов в сухих условиях (особенно в начальный период твердения) могут появиться усадочные трещины. Их появление должно быть абсолютно исключено обеспечением влажного начального твердения. По ГОСТ 31108 - 2003 равномерность изменения объёма определяется на специальном приборе-кольце величиной расширения стандартного образца не более 10 мм.

Усадка цемента (цементного теста, цементного камня) - это уменьшение линейных размеров и объема при твердении. Усадочные деформации - всегда обнаруживаются при твердении цемента, особенно при твердении на воздухе. Причиной усадки является испарение лишней воды, сближение частиц геля.

Количество воды, необходимое для получения теста достаточной пластичности, значительно превосходит количество воды, нужное для реакций гидратации цемента: для химических реакций требуется около 15 % воды. Кроме сближения частиц цементного камня из-за испарения свободной воды в цементном тесте - камне происходит уплотнение новообразований - контракция, что также влечет за собой

усадку. Величина усадки зависит от минералогического состава цемента, тонкости помола, начального водоцементного отношения, длительности твердения цемента.

В начальные сроки твердения на усадку прежде всего влияет трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Конечная усадка будет тем больше, чем выше содержание в цементе двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, поскольку при твердении C_2S образуются наиболее мелкие, гелевидные частицы, уплотняющиеся и кристаллизующиеся весьма длительное время.

Увеличение тонкости помола цемента, так же как и увеличение водоцементного отношения, приводит к росту усадочных деформаций.

Более длительное водное твердение также приводит к увеличению усадки в поздние сроки твердения: это объясняется тем, что создаются условия для длительного твердения гидратированного двухкальциевого силиката.

Если при твердении бетона не обеспечены условия влажного твердения, вследствие быстрого испарения воды в начальный период твердения, когда цементный камень ещё не обладает достаточной прочностью для сопротивления усадочным напряжениям, могут образоваться трещины, что недопустимо в бетонных конструкциях. Поэтому твердеющий портландцемент (цементный бетон) должен находиться во влажных условиях, особенно в первые сроки твердения, для предотвращения преждевременного испарения воды и образования усадочных трещин. Уменьшают усадку заполнители - песок, щебень, гравий, - как бы создавая остов, скелет раствора или бетона.

При твердении бетона в воде вначале наблюдается некоторое увеличение в объеме - набухание; при последующем водном твердении, особенно длительном, происходят усадочные деформации.

Твердение портландцемента сопровождается **выделением тепла**, которое зависит от минералогического состава цемента от скорости гидратации, наличия в цементе активных минеральных добавок, которые понижают экзотермию цементов. Наибольшее количество тепла выделяет трехкальциевый алюминат C_3A , затем - трехкальциевый силикат C_3S . Наименее экзотермичный минерал - двухкальциевый силикат C_2S . Выделение тепла связано со скоростью гидратации: быстротвердею-

шие минералы более экзотермичны.

Когда возводятся сооружения с небольшим поперечным сечением, то выделяющееся при твердении тепло сравнительно быстро отдается в окружающее пространство и не вызывает значительного повышения температуры конструкции. Выделение тепла при зимнем бетонировании даже желательно, так как это препятствует замораживанию бетона. При возведении же массивных сооружений внутри них могут развиваться значительные температуры (от 80 °С до 90°С). В результате между внутренними и наружными частями сооружения создается разность температур, и возникают внутренние напряжения, которые могут вызвать образование трещин. Поэтому для строительства массивных сооружений нельзя применять высокоэкзотермичные цементы.

Прочность портландцемента зависит от минералогического состава, тонкости помола цемента, водоцементного соотношения, наличия или отсутствия добавок. Значение прочности зависит от методик, которые определены ГОСТами.

Прочность портландцемента определяют испытанием образцов - балочек размером 4 x 4 x 16 см, приготовленных строго по стандарту из раствора пластичной консистенции состава 1 : 3 со стандартным песком, через 28 суток нормального водного хранения. Образцы - балочки вначале испытываются на изгиб, а затем половинки балочек - на сжатие. Результат испытания на сжатие является показателем активности цемента.

По ГОСТ 10178 – 85 по прочности на изгиб и сжатие портландцемент подразделяется на марки 300, 400, 500, 550 и 600 (таблица 8.1).

Таблица 8.1 - Марки портландцемента (ГОСТ 10178 - 85)

Марка	300	400	500	550	600
R ₂₈ при сжатии, кгс/см ² (МПа), не менее	300 (29,4)	400 (39,2)	500 (49,0)	550 (53,9)	600 (58,8)
R ₂₈ при изгибе, кгс/см ² (МПа), не менее	45 (4,4)	55 (5,4)	60 (5,9)	62 (6,1)	65 (6,4)

По ГОСТ 31108 - 2003 по прочности на сжатие портландцемент подразделяется на классы 22,5; 32,5; 42,5 и 52,5 (МПа).

Портландцемент находит очень широкое применение в строительной индустрии для возведения зданий и сооружений различного назначения, эксплуатируемых как в воздушной, так и водной среде: бетонных и железобетонных монолитных и сборных конструкций, гидротехнических сооружений, покрытий автомобильных дорог, приготовления кладочных и штукатурных растворов.

Контрольные вопросы

1. Назовите основное сырьё для производства портландцемента. 2. Какие корректирующие добавки применяются в составе сырья для портландцемента? 3. Назовите способы производства портландцемента. Особенности каждого из них. 4. Каковы конструкции и расположение теплообменников при мокром и сухом способах производства. Их назначение. 5. Назовите основные зоны в печи при обжиге сырья для получения клинкера портландцемента и физико-химические процессы, происходящие в печи при обжиге. 6. Что значит «трёхступенчатый обжиг»? 7. Назовите виды холодильников. 8. На какие свойства клинкера влияет режим охлаждения? 9. Что такое магазинирование и каково его назначение? 10. В каких агрегатах осуществляется помол клинкера? 11. Какие добавки вводятся при помоле клинкера и для чего? 12. Каков минералогический состав портландцементного клинкера? 13. Назовите процессы, происходящие при твердении портландцемента. 14. Перечислите свойства портландцемента. 15. Назовите марки и классы портландцемента. 16. Назовите области применения портландцемента.

9 Технология, свойства и применение специальных портландцементов

По традиционной технологической схеме на основе портландцементного клинкера можно выпускать специальные виды портландцемента: быстротвердеющий, сульфатостойкий, пуццолановый и шлакопортландцемент, пластифицированный и гидрофобный, портландцемент для бетона автомобильных дорог и аэродромов. Они имеют некоторые отличия в минералогическом составе, технологических параметрах производства.

9.1 Быстротвердеющий портландцемент

Быстротвердеющий портландцемент Сырьевая смесь должна быть тщательно подготовлена и не содержать вредных примесей. Важным условием получения этого цемента является сильный и равномерный обжиг клинкера с быстрым его охлаждением. Быстротвердеющий портландцемент отличается повышенным содержанием быстротвердеющих минералов - трехкальциевого силиката C_3S от 50 % до 55 % и трехкальциевого алюмината C_3A до 15 %, количество минеральных добавок обычно не превышает 10 %. Тонкость помола быстротвердеющего цемента значительно выше тонкости помола обычного портландцемента - от 3500 до 5000 $см^2/г$. При помоле вводят повышенное количество двуводного гипса (но не более 4 % в пересчёте на SO_3).

В более поздние сроки нарастание прочности замедляется, и к 28 суткам твердения прочность быстротвердеющего цемента и прочность обычного цемента одной и той же марки становятся одинаковыми. Следовательно, не всякий быстротвердеющий цемент будет обязательно высокопрочным в стандартные сроки - через 28 суток твердения или через более длительный период твердения.

Быстротвердеющий портландцемент выпускается марок 400 и 500 (по прочно-

сти через 28 суток твердения), но через 3 суток предел прочности при сжатии должен быть не менее 250 и 280 кгс/см², а при изгибе - не менее 40 и 45 кгс/см² соответственно для марок 400 и 500.

Особобыстротвердеющий высокопрочный портландцемент (ОБТЦ) марки 600 в возрасте 1 суток имеет предел прочности от 20 до 25 МПа, а через 3 суток – 40 МПа. Такой быстрый рост прочности обуславливается содержанием С₃С от 65 % до 68 %, С₃А до 18%, тонкость помола не ниже 4000 см²/г. Применение ОБТЦ позволяет снижать расход цемента от 15 % до 20 %.

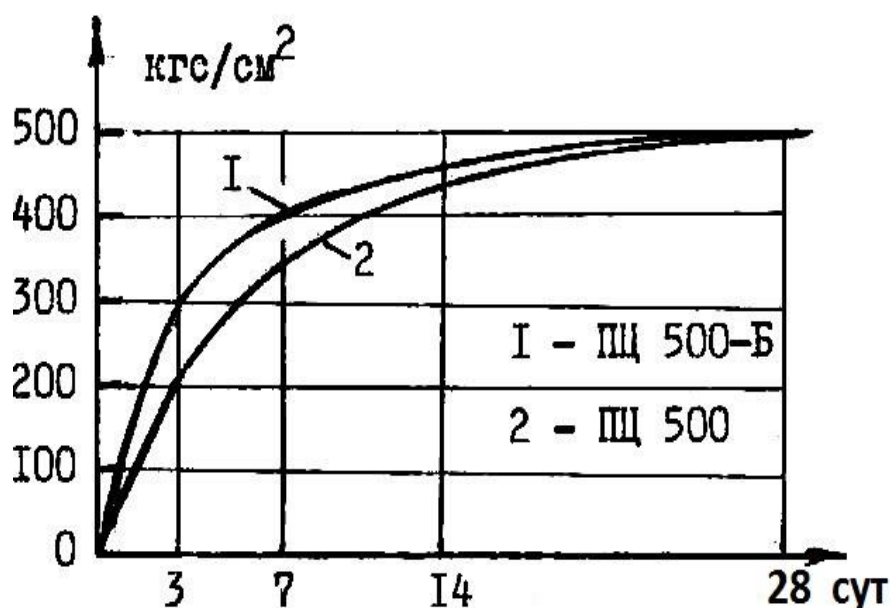


Рисунок 9.1 – Нарастание прочности бетонов различных видов во времени

Быстротвердеющие портландцементы применяются для изготовления бетонных и железобетонных конструкций, не подвергающихся действию агрессивных вод, а также при зимних бетонных работах. Особенно широко они применяются в производстве сборных железобетонных изделий, изготовляемых без тепловлажностной обработки. При пропаривании железобетонных изделий, приготовленных с применением быстротвердеющих цементов, значительно сокращается продолжительность тепловлажностной обработки и уменьшается расход цемента. Быстротвердеющие портландцементы вследствие повышенного тепловыделения не применяются для массивных сооружений и, как было сказано выше, в условиях агрессии любого вида. Быстротвердеющий портландцемент вследствие высокой дисперсно-

сти быстро снижает свою активность, поэтому его не следует долго хранить на складах.

9.2 Сульфатостойкий портландцемент

Сульфатостойкий портландцемент характеризуется повышенной стойкостью в условиях сульфатной агрессии. Его изготавливают из клинкера определенного минералогического состава: трехкальциевого силиката C_3S не более 50 % и трехкальциевого алюмината C_3A не более 5 %; сумма C_3A и C_4AF не должна превышать 22 %. При таком минералогическом составе уменьшается возможность образования в цементном камне гидросульфоалюмината кальция ("цементной бациллы") под действием воды, содержащей сульфат-ионы. Таким образом, повышается стойкость бетона к сульфатной агрессии. Сульфатостойкий портландцемент обладает пониженным тепловыделением, что обусловлено его минералогическим составом, и несколько замедленным твердением в начальный период.

Сульфатостойкий портландцемент выпускается без минеральных добавок (ССПЦ 400 - ДО) и с минеральными добавками (ССПЦ 400 - Д20 и ССПЦ 500 - Д20), содержащими до 20 % активных минеральных добавок, марок 400 и 500.

Сульфатостойкий портландцемент применяют для бетонов, работающих в агрессивных по содержанию сульфатов водах. Особенно эффективно его применение для частей сооружения, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию, например, морских гидротехнических сооружений. Для подводных частей морских сооружений целесообразно применять сульфатостойкий шлакопортландцемент или пуццолановый портландцемент.

9.3 Цемент для бетона дорожных и аэродромных покрытий

Цемент для бетона дорожных и аэродромных покрытий, железобетонных напорных и безнапорных труб, железобетонных шпал, мостовых конструкций, стоек опор высоковольтных линий электропередач должен изготавливаться на основе клинкера нормированного состава с содержанием трехкальциевого алюмината (C_3A) в количестве не более 8 % по массе.

Для всех вышеперечисленных изделий можно применять портландцементы 400-Д0-Н и 500-Д0-Н. Для труб, шпал, опор, мостовых конструкций независимо от вида добавки применяется ПЦ 500-Д5-Н.

Для бетона дорожных и аэродромных покрытий можно использовать цементы марок ПЦ 400-Д20-Н и ПЦ 500-Д20-Н и класса 32,5Н при применении в качестве добавки доменного гранулированного шлака не более 15 %. Начало схватывания портландцемента для бетона дорожных и аэродромных покрытий должно наступать не ранее 2 часов, портландцемента для труб - не ранее 2 ч 15 мин от начала затворения цемента.

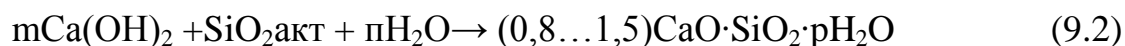
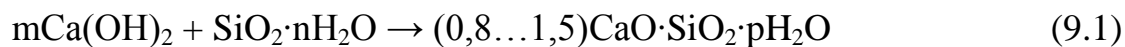
9.4 Пуццолановый портландцемент

Пуццолановым портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, состоящее из тонкоизмельченного портландцементного клинкера и активных минеральных добавок в количестве от 20 % до 40 %.

Активными минеральными гидравлическими добавками называются природные и искусственные материалы, которые при смешивании их в тонкоизмельченном состоянии с воздушной известью, вступают с ней в химическое взаимодействие (в присутствии воды), придавая тем самым ей свойства гидравлического вяжущего вещества, а в смеси с портландцементом повышают его водостойкость.

В большинстве случаев взаимодействие извести с активными минеральными добавками основано на том, что содержащийся в добавках активный кремнезём

(минерал опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, некристаллический кремнезем $\text{SiO}_2\text{акт}$) связывает известь в присутствии воды (поэтому они называются еще и гидравлическими) в гидросиликат кальция.



Активные минеральные добавки бывают природного и техногенного происхождения. К первым относятся осадочные горные породы: диатомиты, трепелы, опоки, глиежи (естественно обожженные глины), а также вулканические (излившиеся обломочные) горные породы: вулканические пеплы, туфы, пемзы, трасы. Ко вторым относятся топливные золы и шлаки, искусственно обожженные глинистые материалы и кремнеземистые отходы каких-либо производств. Гранулированные доменные и электротермофосфорные шлаки выделяются в отдельную группу активных минеральных добавок и применяются для производства шлакопортландцемента. Все эти добавки при затворении их водой самостоятельно не затвердевают (за исключением доменных гранулированных шлаков).

Активность минеральных добавок определяется по количеству поглощенной извести из известкового раствора (мг СаО на 1 г добавки) и составляет:

- у диатомитов, трепелов и опок - от 150 до 400,
- вулканических пеплов, пемзы и туфа - от 50 до 150,
- трасов - от 60 до 150,
- обожженных глин, топливных шлаков и зол – от 50 до 100.

Добавки с меньшей активностью относятся к инертным.

В качестве добавок используются все перечисленные выше добавки, кроме гранулированных доменных шлаков и электротермофосфорных шлаков. Получить пуццолановый портландцемент можно при совместном измельчении клинкера и добавки или смешением тех же, но отдельно измельченных составляющих. Количество вводимой добавки зависит от ее активности: чем активнее добавка, тем меньше её вводят в цемент.

При твердении пуццоланового портландцемента вначале взаимодействуют с водой частицы портландцементного клинкера, образуя известные нам гидратные соединения. Затем активная составляющая добавок вступает во взаимодействие с продуктами гидратации портландцемента, и, в первую очередь, с гидроксидом кальция. В результате легко-растворимый гидроксид кальция переходит в трудно растворимый в воде гидросиликат кальция; поэтому бетоны на пуццолановом портландцементе более стойки в пресных и минерализованных водах, чем бетоны на обычном портландцементе без добавок. Кроме того, пуццолановый портландцемент является и сульфатостойким, поскольку содержание трехкальциевого алюмината C_3A в клинкере, используемом для получения пуццоланового портландцемента, ограничено до 8 %.

Водопотребность пуццоланового портландцемента зависит от вида добавки. При использовании мягких пористых диатомитов и трепелов количество воды для получения теста нормальной густоты составляет от 30 % до 40% (у обычного портландцемента – от 22 % до 30%). Повышенный расход воды вызывает необходимость увеличивать расход пуццоланового портландцемента от 15 % до 20 % по сравнению с портландцементом той же марки для сохранения требуемой прочности бетона.

Кроме того, бóльшая водопотребность влечет за собой понижение морозостойкости. Однако плотность и водонепроницаемость бетонов на пуццолановом портландцементе выше плотности и водонепроницаемости бетонов на портландцементе. Это объясняется набуханием минеральной добавки при твердении бетона в воде, что уплотняет бетон. Отсюда следует, что для твердения пуццоланового портландцемента нужно создавать влажные условия твердения.

При твердении на воздухе пуццолановый портландцемент дает большие усадочные деформации, а также наблюдается снижение прочности. Пуццолановый портландцемент твердеет медленнее, чем портландцемент: в начальные сроки он обладает меньшей прочностью, чем портландцемент той же марки. Однако в дальнейшем прочность пуццоланового портландцемента становится равной и даже превышает его прочность, причём чем активнее добавка, тем в более короткий срок это происходит. По интенсивности нарастания прочности во времени можно провести

определенную аналогию с белитовым портландцементом. При понижении температуры твердение пуццоланового портландцемента замедляется сильнее, чем твердение портландцемента. Повышение же температуры при достаточной влажности приводит к более интенсивному твердению портландцемента.

При твердении пуццоланового портландцемента выделяется меньше тепла, что позволяет использовать его для сооружений массивных бетонных конструкций.

При длительном хранении активность пуццоланового портландцемента снижается быстрее, чем обычного портландцемента вследствие большей гигроскопичности активных минеральных добавок.

Сроки схватывания пуццоланового портландцемента такие же, как и сроки схватывания портландцемента.

Пуццолановый портландцемент выпускается двух марок ПуццПЦ300 и ПуццПЦ 400. Его применяют для подводных и подземных бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся действию пресных и сульфатных вод, а также для внутримассивного бетона гидротехнических сооружений. Его можно использовать для конструкций и растворов, находящихся в условиях повышенной влажности.

Вследствие пониженной морозостойкости и воздухоустойкости пуццолановый портландцемент не рекомендуется применять в наземных бетонных и железобетонных конструкциях в условиях воздушного твердения. Не рекомендуется также применять этот цемент для частей сооружения, подвергающихся переменному увлажнению и высыханию, замораживанию и оттаиванию.

9.5 Шлакопортландцемент

Шлакопортландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе, получаемое путём совместного помола портландцементного клинкера и доменного гранулированного шлака или тщательным смешением в сухом виде тех же отдельно измельченных компонентов.

Доменные шлаки являются составной частью при производстве шлаковых це-

ментов. Они играют роль активной минеральной добавки, но по сравнению с минеральными добавками осадочного или вулканического происхождения обладают большей активностью: доменные гранулированные шлаки способны к самостоятельному твердению, правда, чрезвычайно медленному.

Доменные шлаки получают как вторичный продукт при выплавке чугуна из железной руды в доменной печи. Они, так же как и чугун, выпускаются из печи в расплавленном состоянии. Суть процесса получения чугуна из железной руды заключается в нагревании до полного расплавления железной руды, содержащей как окислы металла, так и минеральную часть (их соотношение в руде может быть 50 : 50). При расплаве эти две составляющие железной руды разделяются на два слоя: внизу находится расплавленный чугун (плотность около 8 г/см³), а сверху – минеральный расплав, называемый после остывания шлаком (плотность от 2,5 до 2,7 г/см³). Вначале из печи выпускается чугун, а затем шлак. Режим охлаждения шлака играет решающую роль (наряду с химическим составом) в сохранении его гидравлической активности. Шлаки представляют собой силикатные и алюмосиликатные соединения, среди которых имеется и двухкальциевый силикат C_2S , который содержится и в портландцементе, медленно твердеющий минерал (о химическом составе доменных шлаков см. п. 2.2).

По скорости охлаждения доменные шлаки разделяют на медленно охлажденные в обычных естественных условиях и получаемые путем искусственного быстрого охлаждения струей воды или холодным воздухом. В результате быстрого охлаждения шлак образуется в виде зерен, гранул, поэтому называется гранулированным. Но главное, что отличает гранулированные шлаки от обычно охлажденных (отвальных), - это их химическая активность.

При медленном охлаждении расплава он застывает в сплошные каменные глыбы, причем успевает в значительной своей части закристаллизоваться, что приводит к потере химической активности. Такие шлаки не имеют заметных вяжущих свойств.

При быстром охлаждении доменных шлаков кристаллизация не успевает произойти, и шлаки застывают, образуя стекловидную аморфную структуру. Такие

шлаки обладают запасом внутренней химической энергии, что обуславливает способность основных доменных гранулированных шлаков взаимодействовать с водой и медленно затвердевать.

Вяжущие свойства измельченных гранулированных шлаков проявляются обычно в недостаточной степени, если нет возбудителей твердения – гидроксида кальция или других соединений, ускоряющих твердение. Поэтому доменный гранулированный шлак применяется как составная часть цементов, в которых имеется активизирующий материал: например, клинкерная составляющая (шлакопортландцемент), известь (известково-шлаковый цемент) или сульфаты (сульфатно-шлаковый цемент).

Производство шлакопортландцемента в нашей стране занимает второе место после портландцемента.

Содержание шлака в шлакопортландцементе составляет от 21 % до 80 % (ГОСТ 10178-85). При помолу цемента добавляется двухводный гипс в количестве, необходимом для нормального схватывания теста. В соответствии с ГОСТ 31108 – 2003 шлака в состав ШПЦ вводится от 36 % до 65 %.

При твердении шлакопортландцемента в первую очередь реагирует с водой клинкерная часть. Выделяющийся при этом гидроксид кальция образует насыщенный раствор и действует как щелочной возбудитель алюминатной и силикатной частей шлака, в результате чего происходит их гидратация и образуются вначале гидроалюминаты, а затем – гидросиликаты кальция.

Добавляемый к шлакопортландцементу гипс действует и как возбудитель твердения шлака, и как регулятор схватывания портландцементной части.

Начало и конец схватывания шлакопортландцемента такие же, как и начало и конец схватывания портландцемента: начало не ранее 45 мин, конец не позднее 10 часов. Обычный шлакопортландцемент характеризуется несколько замедленным нарастанием прочности в первый период твердения. Понижение температуры еще больше замедляет его твердение. Чтобы ускорить его, рекомендуется применять клинкер с повышенным содержанием трехкальциевого алюмината и трехкальциевого силиката и шлаки с более высоким содержанием глинозема, а также быстротвер-

деющий шлакопортландцемент. Повышение температуры при условии достаточной влажности также ускоряет твердение, что делает весьма эффективной тепловлажностную обработку твердеющего шлакопортландцемента: пропаривание и запаривание в автоклаве.

Преждевременное высыхание вредно влияет на твердение шлакопортландцемента. Поэтому рекомендуется выдерживать его, как и пуццолановый портландцемент, длительное время во влажной среде

Шлакопортландцемент более устойчив к действию минерализованных вод, чем портландцемент.

Количество тепла, выделяющегося при твердении шлакопортландцемента, меньше, чем при твердении портландцемента. Это позволяет эффективно применять его в массивных сооружениях

Морозостойкость шлакопортландцемента удовлетворительная. Однако в зоне попеременного увлажнения и высыхания, замораживания и оттаивания он уступает в этом отношении портландцементу.

Жаростойкость шлакопортландцемента значительно выше, чем жаростойкость портландцемента, поэтому шлакопортландцемент часто применяют для производства жаростойких бетонов.

Шлакопортландцемент выпускается трех марок: ШПЦ 300, ШПЦ 400 и ШПЦ 500. Шлакопортландцемент дешевле, чем обычный портландцемент примерно на 20 %, в то время как их свойства достаточно близки.

Шлакопортландцемент применяют для бетонных и железобетонных подземных, надземных и подводных сооружений, подвергающихся действию пресных и минерализованных вод, а также для массивного бетона гидротехнических сооружений. Шлакопортландцемент более низких марок может быть использован для строительных растворов, а более высоких марок – для производства бетонных и железобетонных сборных конструкций с применением тепловлажностной обработки. Не рекомендуется использовать шлакопортландцемент для конструкций, подвергающихся попеременному увлажнению и высыханию, замораживанию и оттаиванию: так, шлакопортландцемент не рекомендуется для бетонов дорожных и аэродром-

ных покрытий. Также шлакопортландцемент не рекомендуется для производства строительных работ при пониженных температурах (ниже + 10°C) без искусственного обогрева, за исключением массивных сооружений.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент выпускается марки ШПЦ 400-Б. Он применяется в тех же случаях, что и быстротвердеющий портландцемент с учетом особенностей шлакопортландцемента.

Сульфатостойкий шлакопортландцемент получают при содержании в клинкере C_3A не более 8 %, а в шлаках, применяемых для выпуска сульфатостойкого шлакопортландцемента, – не более 8 % Al_2O_3 . Его выпускают двух марок: ССШПЦ 500 и ССШПЦ 400.

9.6 Пластифицированный и гидрофобный портландцементы

Пластифицированным портландцементом называется портландцемент, содержащий поверхностно-активные пластифицирующие (гидрофильные) добавки и обладающий поэтому повышенной подвижностью и удобоукладываемостью.

В качестве поверхностно-активной пластифицирующей добавки чаще всего применяется ЛСТ в количестве около 0,25 %. Добавку вводят при помоле клинкера.

Пластифицирующее действие объясняется тем, что частицы добавки, адсорбируясь на поверхности цементных зерен, образуют адсорбционные пленки гидрофильного характера: увеличивается смачиваемость цементных зерен (к ним притягивается вода), их сцепление уменьшается. При этом уменьшается сопротивление цементного теста сдвигу и повышается его пластичность и, соответственно, пластичность растворных и бетонных смесей, приготовленных на пластифицированном цементе.

Используя пластифицированные цементы, можно для получения определенной подвижности смеси добавлять меньше воды, чем при применении обычного портландцемента. Это приведет к повышению прочности, плотности, морозостойкости бетонов. Применение пластифицированного цемента позволяет уменьшить ко-

личество теста в бетонной смеси при сохранении прежнего водоцементного отношения и подвижности. Это приведет к заметной экономии цемента при сохранении требуемой прочности, при этом отношение В/Ц составит 0,36. С уменьшением В/Ц увеличится прочность затвердевшего раствора.

Пластифицированные цементы широко применяются в строительстве, обеспечивая получение более удобоукладываемых, пластичных бетонных смесей и плотных, водонепроницаемых и морозостойких бетонов.

Пластифицированный портландцемент не должен поставляться потребителям, использующим суперпластификаторы для приготовления бетонных смесей.

Гидрофобным портландцементом называется портландцемент, содержащий поверхностно-активные гидрофобизирующие добавки. В качестве гидрофобизирующей добавки вводят мылонафт, асидол, синтетически жирные кислоты, кремнийорганические жидкости в количестве от 0,06 % до 0,5 % от массы цемента. Добавки вводятся при помоле клинкера.

Гидрофобизирующие добавки образуют на поверхности зерен цемента тончайшие мономолекулярные пленки, как бы "намамливающие" поверхность каждого зерна, благодаря чему зерна цемента не смачиваются водой. В результате гидрофобный цемент менее гигроскопичен, чем обычный цемент, не впитывает влагу из воздуха, не комкуется, сохраняет свою активность при длительном транспортировании и хранении. По стандарту гидрофобный портландцемент не должен впитывать воду в течение 5 минут.

В процессе приготовления бетонной смеси во время перемешивания цемента с водой в присутствии песка и щебня адсорбционная пленка, обволакивающая цементные частицы, как бы сдвигается и гидрофобный цемент образует однородную растворную или бетонную смесь. Следует отметить, что в начальный период твердения наблюдается несколько замедленный рост прочности, так как гидрофобные пленки частично могут мешать полному доступу воды к цементным зернам. Однако через некоторое время гидратация происходит со всей поверхности цементных зерен.

Гидрофобизирующие добавки при перемешивании бетонных смесей оказыва-

ют пластифицирующее действие: гидрофобные цементы образуют более пластичные смеси, чем обычные цементы, что позволяет при сохранении требуемой удобоукладываемости снизить водоцементное отношение или расход цемента.

Замедление роста прочности в начальный период компенсируется пониженной водопотребностью, и поэтому прочность гидрофобных цементов почти не уступает прочности обычных цементов.

При приготовлении бетонных смесей гидрофобизирующие добавки вовлекают большое количество мельчайших пузырьков воздуха (от 3 % до 5% больше, чем при использовании обычного портландцемента). В результате затвердевшие бетоны, приготовленные на гидрофобном цементе, характеризуются несколько меньшим капиллярным подсосом, пониженным водопоглощением, повышенной водонепроницаемостью и морозостойкостью.

Гидрофобный цемент рекомендуется применять в тех случаях, когда необходимы длительное хранение или перевозка цемента на дальние расстояния. Он может также с успехом заменить пластифицированный портландцемент.

Контрольные вопросы

1. Назовите особенности технологии и состав быстротвердеющего портландцемента.
2. Назовите свойства и области применения быстротвердеющего портландцемента.
3. Каковы особенности технологии и состав сульфатостойкого портландцемента?
4. Перечислите свойства и области применения сульфатостойкого портландцемента.
5. Назовите особенности технологии и состав портландцемента для дорожного бетона.
6. Назовите свойства и области применения портландцемента для дорожного бетона.
7. Назовите особенности технологии и состав пуццоланового портландцемента.
8. Назовите свойства и области применения пуццоланового портландцемента.
9. Назовите особенности технологии и состав шлакопортландцемента.
10. Каковы свойства и области применения ШПЦ?
11. Назовите особенности технологии и состав пластифицированного портландцемента.
12. Перечислите

свойства и области применения пластифицированного портландцемента. 13. Назовите особенности технологии и состав гидрофобного портландцемента. 14. Назовите свойства и области применения гидрофобного портландцемента.

10 Производство глинозёмистого и специальных цементов

10.1 Производство, свойства и применение глинозёмистого цемента

Глинозёмистый цемент - быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество - продукт тонкого помола клинкера, содержащего преимущественно низкоосновные алюминаты кальция, обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси, состоящей из бокситов и известняка.

Сырьём для производства глинозёмистого цемента являются в основном известняки CaCO_3 и породы, содержащие глинозём $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, например, бокситы. Бокситы представляют собой смесь какого-либо гидроксида алюминия с глинистым веществом, кварцем, окислами железа. Главной составной частью бокситов является глинозем Al_2O_3 . Содержание его может достигать 75 %.

Соотношение бокситов и известняка в сырье подбирается таким образом, чтобы химический состав глинозёмистого цемента был следующим: Al_2O_3 от 30 % до 50 %, CaO от 35 % до 45 %, SiO_2 от 5 % до 15 %, Fe_2O_3 от 5 % до 15 %.

Существуют два способа производства глинозёмистого цемента. Первый из них основан на спекании сырьевой смеси, а второй - на ее плавлении.

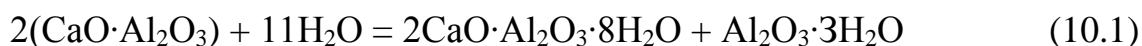
По первому способу тонкоизмельченная и тщательно перемешанная смесь боксита и известняка обжигается до спекания при температуре от 1150 °C до 1250 °C во вращающихся, шахтных, кольцевых или туннельных печах. Полученный продукт обжига размалывается в тонкий порошок. При обжиге методом спекания требуются более чистые бокситы, содержащие небольшое количество кремнезема (до 8 %) и оксида железа (до 10 %). Это требование объясняется тем, что повышенное количество окислов железа дает близкие значения температуры спекания и температу-

ры плавления (интервал между ними не более от 30 °С до 50°С), и поэтому такая смесь не пригодна для применения метода спекания. Преимуществом этого метода является то, что он требует меньше топлива при обжиге; получается клинкер, который при помоле легче размалывается.

Второй способ основан на том, что глиноземистый цемент получается одновременно с выплавкой металлов. Его можно получать плавлением руды в вагранках, электрических и доменных печах, а также конверторах (в этих печах выплавляют металлы). Например, при доменной плавке шихта, состоящая из железистого боксита, известняка, металлического лома и кокса, при плавлении разделяется на две части: в горне печи в верхней части образуется высокоглиноземистый шлак, а в нижней - чугун. Оба материала находятся в расплавленном состоянии и периодически выпускаются из домны. Температура шлака составляет от 1600 °С до 1700°С, а чугуна – от 1450 °С до 1550°С. Шлак охлаждают, и после дробления и помола он представляет собой глиноземистый цемент.

Минералогический состав глиноземистого цемента может существенно меняться в зависимости от химического состава сырья и способа производства. Основным составляющим глиноземистого цемента является однокальциевый алюминат $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA). Из других соединений наиболее важными являются: $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, (C_5A_3) и $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2). Содержатся также $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_2SA).

При твердении глиноземистого цемента основное соединение - однокальциевый алюминат - гидратируется по реакции:



Свойства глиноземистого цемента. Начало схватывания должно наступать не ранее 30 мин, а конец - не позднее 12 часов от момента затворения водой.

Глиноземистый цемент - быстротвердеющее вяжущее.

Обычно через 12 - 15 ч прочность глиноземистого цемента составляет от 15 до 20 МПа; через 15 – 18 часов сооружение можно вводить в эксплуатацию.

При твердении глинозёмистого цемента в короткий промежуток времени выделяется большое количество тепла: за первые сутки от 70 % до 80 % всего тепла - примерно 100 кал/г, тогда как при твердении портландцемента такое количество тепла выделяется за 7 суток.

Глинозёмистый цемент обладает высокой прочностью только в том случае, если он твердеет при умеренных температурах, не свыше 25°C. Повышение температуры выше от 25 °С до 30 °С отрицательно сказывается на твердении и прочности глинозёмистого цемента из-за перекристаллизации двухкальциевого гидроалюмината в трехкальциевый гидроалюминат. Лучше всего глинозёмистый цемент твердеет при температуре от 15 °С до 18°C во влажной среде. Тепловлажностная обработка, пропаривание и запаривание в автоклаве не применяются, так как при этом снижается прочность изделий.

Глинозёмистый цемент отличается большой стойкостью в сульфатных и других минерализованных водах, поскольку в его составе отсутствуют трехкальциевый алюминат и трехкальциевый силикат, дающие при твердении не стойкие в агрессивных условиях трехкальциевый гидроалюминат и гидроксидкальция.

Бетон на глинозёмистом цементе более плотный и водонепроницаемый, чем на портландцементе. Это объясняется уплотняющим действием геля гидроксида алюминия, а также тем, что при твердении глинозёмистый цемент связывает сравнительно большое количество воды, обеспечивая тем самым меньшую пористость, которая образуется в результате испарения свободной воды. Бетон на глинозёмистом цементе морозостоек, так же как и на портландцементе.

На основе глинозёмистого цемента можно получить жаростойкие бетоны, выдерживающие температуру от 1300 °С до 1400°C.

Применение. Несмотря на высокое качество, глинозёмистый цемент не нашел такого широкого применения, как портландцемент. Это объясняется тем, что его стоимость в несколько раз выше, а сырьё для производства требуется значительно меньше. Глинозёмистый цемент целесообразно применять в тех случаях, когда можно эффективно использовать его положительные свойства - быстрое твердение, высокую сульфатостойкость. Его используют при скоростном строительстве, ава-

рийных работах, зимнем бетонировании, строительстве сооружений, подвергающихся действию минерализованных вод и сернистых газов (но не массивных!), а также попеременному замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию, при тампонировании нефтяных и газовых скважин, для приготовления жаростойких бетонов и расширяющихся цементов различных видов.

Нельзя использовать глинозёмистый цемент для конструкций, в которых температура бетона в результате тепловыделения или внешнего воздействия может подняться выше от 25 °С до 30°С. Работа с глинозёмистым цементом требует большего внимания, квалификации и опыта.

10.2 Расширяющиеся и безусадочные цементы

Получение расширяющихся или безусадочных цементов основано на принципе связывания во время гидратации большого количества воды и образования больших по объему новых соединений, уплотняющих цементный камень. Таким свойством обладает гидросульфоалюминат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$, образующийся при взаимодействии высокоосновного алюмината кальция с двуводным гипсом, и гидроалюминаты кальция, образующиеся при твердении глинозёмистого цемента. Поэтому расширяющиеся и безусадочные цементы в своем составе содержат глинозёмистый цемент или тонкомолотый высокоглинозёмистый клинкер, двуводный природный гипс и иногда и другие компоненты - портландцементный клинкер, доменный гранулированный шлак или другую активную минеральную добавку.

Название расширяющегося цемента зависит от его состава (таблица 10.1):

- гипсоглинозёмистый цемент,
- быстросхватывающийся расширяющийся портландцемент,
- водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ),
- напрягающий цемент.

Расширяющиеся цементы используют для заделки трещин в бетонных и желе-

зобетонных конструкциях, зачеканки стыков водопроводных труб, для создания гидроизоляционных покрытий на железобетонных трубах. Напрягающий цемент обладает способностью расширяться при значительной прочности цементного камня и вследствие этого применяется не только как собственно расширяющийся, но также и для изготовления железобетонных конструкций, в которых арматура препятствует свободному расширению бетона и поэтому последний оказывается в напряженно-сжатом состоянии. В железобетоне, где действуют ограничения, вызванные сопротивлением стальной арматуры, расширение составляет от 0,25 % до 0,75 %. Линейное расширение бетона в условиях свободного расширения достигает 4 %.

Таблица 10.1 - Виды и составы расширяющихся цементов

Цемент	Состав		Линейное расширение	Прочность, МПа
	основные компоненты	специальные компоненты		
Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент	Глиноземистый цемент 70 %, двуводный гипс 30 %	-	1 сут - 0,15 %; 28 сут – от 0,3 % до 1%	R _{3 сут} 40, 50
Быстротвердеющий расширяющийся портландцемент	Портландцементный клинкер от 69 % до 75 %, полуводный гипс от 9 % до 11 %	Сульфоалюминатный продукт (C ₄ AH ₁₂) от 16 % до 20 %		
Водонепроницаемый расширяющийся цемент	Цементный клинкер – от 60 % до 65 %, двуводный гипс от 7 % до 10 %, активная минеральная добавка от 20 % до 25 %	Высокоглиноземистые доменные шлаки от 5 % до 7 %	I сут – 0,15 %; 28 сут – от 0,3 % до 1 %	R ₂₈ 40, 50, 60
Напрягающий цемент	Портландцемент от 65 % до 75 %, двуводный гипс от 10 % до 16 %	Глиноземистый цемент от 13 % до 20 %	до 4 %	R ₂₈ 40,50

Напрягающий цемент предназначен для изготовления специальных железобетонных изделий, арматура которых напряжена в нескольких направлениях, например, железобетонных напорных труб.

Контрольные вопросы

1. Что является сырьём для производства глинозёмистого цемента? 2. Назовите способы получения глинозёмистого цемента. 3. Каков минералогический состав глинозёмистого цемента, и как он отличается от минералогического состава портландцемента? 4. Каковы специфические свойства глинозёмистого цемента? 5. На каком принципе основано получение расширяющихся и безусадочных цементов?

Список использованных источников

- 1 Сулименко, Л.М. Общая технология силикатов: учебник / Л.М. Сулименко. – М.: Инфра-М, 2004. – 336 с.
- 2 Акимова, Т.Н. Минеральные вяжущие вещества: учеб. пособие / Т.Н.Акимова. – М.: МАДИ, 2007. – 99 с.
- 3 Макаева, А. А. Процессы и аппараты технологии строительных изделий : учеб. пособие / А. А. Макаева ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. агентство по образованию, Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования "Оренбург. гос. ун-т". - Оренбург : ИПК ГОУ ОГУ, 2011.. - ISBN 978-5-7410-1109-6 Ч. 1 : Механические и гидромеханические процессы и аппараты. - , 2011. - 151 с. : ил - ISBN 978-5-7410-1109-6.
- 4 Бутт, Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов / Ю.М.Бутт. - М.: Стройиздат, 1964. – 352 с.
- 5 Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства): учебник для вузов/ А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
- 6 Оценка качества строительных материалов: учебное пособие / К.Н.Попов, М.Б. Каддо, О.В. Кульков - М: изд-во АСВ, 1999,- 240 стр. с илл.
- 7 Лабораторный практикум по строительным материалам: учеб. пособие / Л.М. Гридчин [и др.]; под ред. В,С, Лесовика. - 2-е изд., перераб. и доп. - Белгород: Изд-во БГТУ им, В.Г.Шухова, 2004, - 227 с
- 8 ГОСТ 22688-77 Известь строительная. Методы испытаний. Введ. 1979 – 01 - 01 – М.: Издательство стандартов, 1979 – 9 с.
- 9 ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия. Введ. 1979 – 01 - 01. – М.: Издательство стандартов, 1979 – 7 с.
- 10 ГОСТ 23789-79 Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. Введ. 1980 – 07 - 01// Справочник ГОСТ [Электронный ресурс] / Санкт-Петербург : ЗАО «ВОЛАТ»,

2004. - Режим доступа: <http://www.volat.spb.ru/gost> свободный. - Загл. с экрана. - Яз. рус.

11 ГОСТ 125-79 [ст. СЭВ 826-77 в части технических требований]. Вяжущие гипсовые. ТУ. Введ. 1980 – 07 - 01 – М.: Издательство стандартов, 1980 – 6 с.

12 ОНТП 10 – 85. Общесоюзные нормы технологического проектирования предприятий по производству извести. Дата введения 1986 – 01 – 01. Электрон. дан. - [М.]. - URL: <http://files.stroyinf.ru/data2/1/4293846/4293846746.htm>.

13 ГОСТ Р 55224 - 2012 Цементы для транспортного строительства. Технические условия. Введён 2013 - 07 - 01 // Единая справочная служба «Кодекс» и «Техэксперт» / ЗАО «Кодекс». - Электрон. дан. - [М.]. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-r-55224-2012>.

14 ГОСТ 30515 - 97 Цементы. Общие технические условия. Взамен СТ СЭВ 3477-81, СТ СЭВ 4772-84, ГОСТ 4.214-80, ГОСТ 22236-85, ГОСТ 22237-85, ГОСТ 23464-79. Введён 1998 – 10 – 01 // Справочник ГОСТ - Санкт-Петербург: ЗАО «ВОЛАТ», 2004. -URL: <http://www.volat.spb.ru/gost> свободный. - Загл. с экрана. - Яз. рус.

15 ГОСТ 10178 - 85 (СТ СЭВ 5683-86) Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. Введён 1988 - 01 - 01 // Единая справочная служба «Кодекс» и «Техэксперт» - ЗАО «Кодекс». - Электрон. дан. - [М.]. - URL:<http://docs.cntd.ru/document/871001094/>.

16 ГОСТ 31108 - 2003 Цементы общестроительные. Технические условия. Введён 2004 – 09 - 01 // Единая справочная служба «Кодекс» и «Техэксперт» / ЗАО «Кодекс». -Электрон. дан. - [М.]. - URL:<http://docs.cntd.ru/document/1200035243>.

17 ГОСТ 30744 - 2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. Введён 2002 – 03 - 01 // Единая справочная служба «Кодекс» и «Тех-эксперт» / ЗАО «Кодекс». - Электрон. дан. - [М.]. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200011363>.

18 ГОСТ 22266 - 94 Цементы сульфатостойкие. Технические условия. Введён 1996 – 01 – 01 // Единая справочная служба «Кодекс» и «Техэксперт» / ЗАО «Кодекс». -Электрон. дан. - [М.]. - URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200000333>.

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**Л.М. Сулименко
Т.Н. Акимова
А.А. Макаева**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА
МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ
МАТЕРИАЛОВ**

ISBN 978-5-7410-1694-7



9 785741 016947