

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Лектор
ассистент, к.т.н.
Лукаш Е.В.**

Введение.

В данной дисциплине излагаются сведения о направлениях совершенствования современных промышленных химико–технологических процессов с целью снижения различных видов энергетических затрат (топлива, электрической энергии, водяного пара, вторичных энергетических ресурсов и т.д.) на их реализацию.

Целью данной дисциплины является:

- дать сведения о предмете и содержании дисциплины;
- изучить основные мероприятия, обеспечивающие сокращение энергетических затрат при производстве строительных материалов, органических веществ, материалов и изделий из них;
- изучить новые энергосберегающие технологии в химическом производстве.

Сравнительный анализ уровня энергетических затрат на производство строительных материалов в Республике Беларусь и за рубежом.

В общем объеме потребляемого топлива в строительном комплексе расходы на производство цемента составляют 37,6 %, извести – 10,7, стекла – 9,4, плитки керамической – 4,6, кирпича керамического – 4,6 %.

Анализ динамики энергопотребления в производстве строительных материалов за последние пять лет свидетельствует о снижении энергозатрат на единицу продукции, но не принципиально: в цементе – 6–7 %; в стекле – 15; в керамическом кирпиче – 6–11 %. Практически не изменился за этот период расход топлива на изготовление извести и силикатных изделий – кирпича и ячеистого бетона. По всем этим направлениям не могло быть существенного снижения энергозатрат, поскольку в рассматриваемый период технология их производства не менялась. В случае, когда речь идет о сложившейся технологии, экономия энергозатрат связана практически только с уровнем эксплуатации действующего оборудования.

В Беларуси цемент производится двумя способами: мокрым – на цементных заводах в Волковыске и Кричеве и сухим – на Белорусском цементном заводе в Костюковичах. В 2006 г. средний расход топлива на тонну клинкера при изготовлении мокрым способом составил 210 кг у.т., сухим – 183,9 кг у.т.

В то же время затраты электрической энергии при сухом способе производства по сравнению с мокрым выше в 1,73 раза (188,7/109). Как следствие, суммарные затраты энергии (топливо + электроэнергия) на цементном заводе в Волковыске несколько ниже, чем на БЦЗ (в 2006 г. – на 4 кг у.т.), однако затраты на единицу продукции невозобновляемого топлива здесь выше на 18 кг у.т. В целом на долю цемента, как указывалось выше, приходится 37,4 % всего объема энергоносителей, потребляемых в производстве стройматериалов.

ГЛАВА 1.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОЗДУШНОЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИЗВЕСТИ

1.1 Характеристика карбонатного сырья для производства воздушной строительной извести.

Строительной известью называют группу минеральных вяжущих веществ, получаемых в результате обжига ниже температуры спекания кальциево–магниевого карбонатных пород.

Сырьем для производства воздушной извести служат породы, содержащие в основном углекислый кальций – мел, известняк, известковые туфы и т.д. Также могут использоваться отходы металлургической, химической, строительной и других отраслей промышленности.

Чистые известково–магнезиальные породы – белого цвета, однако они часто бывают окрашены примесями оксидов железа в желтоватые, красноватые, бурые и тому подобные тона, а углистыми примесями – в серые и даже черные цвета.

Карбонатные породы, используемые для производства извести, по химическому составу подразделяют на семь классов (табл.1).

Таблица 1 – Классы карбонатных пород

Наименование показателей	Классы карбонатных пород						
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
Содержание CaCO ₃ , не менее, %	92	86	77	72	52	47	72
Содержание MgCO ₃ , не более, %	5	6	20	20	45	45	8
Содержание глинистых примесей SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ , не более, %	3	8	3	8	3	8	20

Мрамор по химическому составу является наиболее чистым сырьем, однако в связи с высокими декоративными свойствами он используется в основном в качестве отделочного материала.

Плотные известняки имеют мелкозернистую кристаллическую структуру, содержат обычно небольшое количество примесей (глина, кварцевый песок, доломит, пирит, гипс и др.) и отличаются высокой прочностью. На территории Беларуси известняк не залегает.

Мел – мягкая рыхлая горная порода. Обжигают мел обычно во вращающихся печах, поскольку при обжиге в шахтных печах он легко спрессовывается под действием собственного веса, что делает невозможным процесс обжига. В западных областях Беларуси преобладают достаточно чистые мела с минимальным количеством глинистых примесей и содержанием основного вещества 94–96 %, что позволяет получать высокосортную известь. В восточных облас-

тах залегают в основном мергелистые мела, позволяющие получать известь не выше 3 (реже 2) сорта.

Мергель – переходная по химическому составу порода от мела к глине, по структуре аналогичная мелу. Различают высокий и низкий мергель. Для производства воздушной строительной извести используют высокий мергель, с содержанием глинистых примесей до 8%. Низкий мергель, который содержит более 8% глинистых примесей, используют для получения гидравлической извести, которая твердеет как на воздухе, так и в воде, а также в производстве цемента.

Известняковый туф отличается ноздреватым строением и большой пористостью. Иногда его используют для производства извести во вращающихся и шахтных печах.

Известняк–ракушечник состоит из раковин, сцементированных карбонатом кальция. Он редко применяется для изготовления извести и используется в основном как стеновой строительный материал.

Доломитизированные известняки и доломиты используются для получения доломитовой извести и по своим свойствам схожи с плотными известняками. В доломитизированных известняках в качестве примеси присутствует двойная соль $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Теоретически доломит состоит из 54,27% CaCO_3 и 45,73% MgCO_3 или 30,41% CaO , 21,87% MgO и 47,72% CO_2 .

Объемная масса плотных известняков составляет 2400–2800, доломита – 2850–2950, мела – 1400–2400 кг/м³. Влажность известняков колеблется в пределах 3–10 %, мела – 20–30 %.

В таблице 2 приведена примерная классификация сырья для производства воздушной строительной извести.

Таблица 2 – Классификация плотного карбонатного сырья для производства известковых вяжущих веществ

Сырье	Содержание, %			Получаемая известь
	CaCO_3	MgCO_3	Глинистые примеси	
Известняк: Чистый	95 - 100	0-3	0-2,5	Маломagneзиаль- жирная
Обычный	87-95	0-3	3-8	Маломagneзиаль- тощая
Мергелистый	75-90	0-5	8-25	Гидравлическая
Доломитизированный	75-90	5-20	0-8	Магнезиальная
Доломит	55-75	25-45	0-8	Доломитовая
Доломитизированный мергелистый известняк	50-70	5-25	8-30	Магнезиальная гидрав- лическая

Активные CaO + MgO, не менее:								
– без добавок	90	80	70	85	75	65	67	60
– с добавками	65	55	–	60	50		50	40
Активный MgO, не более	5	5	5	20 (40)	20 (40)	20 (40)	–	–
CO ₂ , не более:								
– без добавок	3	5	7	5	8	11	3	5
– с добавками	4	6	–	6	9	–	2	4
Непогасившиеся зерна, не более	7	11	14	10	15	20	–	–

Примечание. В скобках указано значение для доломитовой извести.

Качество воздушной извести оценивается по разным показателям, основным из которых является содержание в ней способных к гидратации (активных) оксидов кальция и магния (активность извести).

Дисперсность измельченной порошкообразной воздушной и гидравлической извести нормируется по степени измельчения, которая характеризуется прохождением через сита № 02 и 008 соответственно не менее 98,5 и 85 % массы просеиваемой пробы.

По времени гашения строительную негашеную известь подразделяют на быстрогасящуюся – не более 8 мин, среднегасящуюся – 8–25 мин, медленногасящуюся – более 25 мин.

В зависимости от пластичности получаемого продукта, зависящего от содержания глинистых и песчаных примесей, различают жирную (пластичную) и тощую известь. Жирная известь характеризуется большим выходом известкового теста (больше 3,5 л на 1 кг негашеной извести).

Выход извести устанавливается по формуле

$$V = m_{CaO} + m_{MgO} + S + П (1-x),$$

где m_{CaO} , m_{MgO} – содержание CaO и MgO в сырье, %; S – суммарное содержание в сырье $SiO_2 + R_2O_3$, %; П – потери при прокаливании, %; x – степень декарбонизации сырья при обжиге, выраженная в долях единицы.

1.3 Физико–химические основы процесса обжига карбонатных пород

Разложение $CaCO_3$ начинается уже при 600°C. С повышением температуры реакция ускоряется. При 900°C парциальное давление CO_2 достигает атмосферного. Разложение углекислого кальция на оксид кальция и углекислый газ происходит по реакции



Теоретически на декарбонизацию 1 моля CaCO_3 расходуется 179 кДж, или 1790 кДж на 1 кг CaCO_3 . В пересчете на 1 кг CaO затрачивается 3190 кДж теплотаты.

Эта реакция обратима, поэтому в производственных условиях температура обжига обычно составляет 1100–1250⁰С. Повышение температуры значительно увеличивает скорость реакции, но отрицательно сказывается на качестве извести – ухудшает ее реакционную способность вследствие увеличения размеров кристаллов CaO и их пассивации.

Поскольку процесс диссоциации карбоната кальция является обратимым, то направление реакции будет зависеть от температуры и парциального давления углекислого газа.

В качестве независимого параметра обычно принимают температуру. Тогда, учитывая, что общее давление совпадает с давлением CO_2 , получаем:

$$\bar{P} = P_{\text{CO}_2} = f(T).$$

Ввиду того, что диссоциация CaCO_3 является процессом эндотермическим, повышение температуры в соответствии с принципом Ле–Шателье сдвигает равновесие реакции вправо, в сторону увеличения парциального давления CO_2 .

Так как CaO и CaCO_3 являются твердыми веществами и их концентрации в единице объема постоянны, то константа диссоциации $K_{\text{дис}}$ равна парциальному давлению CO_2 . Следовательно, динамическое равновесие в рассматриваемой системе устанавливается при определенном и постоянном для каждой данной температуры давлении P_{CO_2} и не зависит ни от количества оксида кальция, ни от количества карбоната кальция, находящихся в системе. Это равновесие давления называют давлением диссоциации или упругостью диссоциации.

Диссоциация углекислого кальция возможна только лишь при условии, если давление диссоциации будет больше, чем парциальное давление CO_2 в окружающей среде. При обычной температуре разложение CaCO_3 невозможно, поскольку давление диссоциации ничтожно. Установлено, что лишь при 600⁰С в среде, лишенной CO_2 (в вакууме), начинается диссоциация углекислого кальция, причем она протекает очень медленно. При дальнейшем повышении температуры диссоциация CaCO_3 ускоряется. При температуре 900 °С и более ее повышение на каждые 100⁰С ускоряет декарбонизацию CaCO_3 примерно в 30 раз. Если скорость продвижения зоны диссоциации при температуре 950 С принять за единицу, то при температуре 1050 ⁰С она увеличится в 1,8 раза, а при 1150 С – в 4 раза. Отсюда следует, что температура обжига является основным фактором в увеличении производительности печи.

Практически в печах декарбонизация начинается при температуре 850⁰С на поверхности кусков при содержании CO_2 в газовой фазе около 40–45%.

При обжиге сырья в первую очередь декарбонизируются поверхностные слои. Образующаяся известь вследствие высокой пористости и малой теплопроводности тормозит передачу теплотаты вглубь кусков. Чем толще слой

известии, тем выше его сопротивление проникновению теплотаты и тем более высокие температуры нужны для передачи теплотаты в глубину, поэтому практически температура обжига всегда выше теоретической. Ее устанавливают на каждом предприятии в зависимости от типа печи и других факторов – плотности сырья, наличия примесей, размера частиц (кусков) сырья и т.д. Чем плотнее и чем более крупнокристаллическим является сырье, тем выше требуемая температура обжига.

Повышенная плотность природных карбонатов кальция требует увеличения температуры их разложения, поэтому температура обжига известняков должна быть на 50–80 °С выше температуры обжига рыхлого мелового сырья. По мере того как кусок известняка обжигается, увеличивается толщина слоя известии на его поверхности. Вследствие высокой пористости коэффициент теплопроводности СаО в 3 раза ниже, чем известняка, что уменьшает подвод тепла к границе диссоциации. Таким образом, время полного разложения куска известняка зависит не только от температуры обжига, но и от его линейного размера.

Кинетика процесса диссоциации СаСО₃. Согласно представлениям химической кинетики скорость диссоциации СаСО₃ зависит от степени удаления системы от равновесного состояния. Чем выше температура обжига материала, тем большим запасом кинетической энергии обладают ионы и тем большее число молекул СО₂ может выделяться из кристаллической решетки в единицу времени. Лимитирующей стадией процесса разложения является образование кристаллических зародышей СаО, что в свою очередь, зависит от скорости диффузии ионов. С увеличением температуры создаются более благоприятные условия для зарождения кристаллов СаО. Повышение температуры, согласно уравнению Аррениуса, также будет обеспечивать рост скорости реакции.

Скорость перемещения зоны диссоциации СаСО₃ по куску зависит от температуры обжига: при 900°С она составляет примерно 2 мм/ч, а при 1100°С – 14 мм/ч, т.е. обжиг идет в 7 раз быстрее.

На время разложения оказывает влияние форма кусков известняка. Время полного разложения куска известняка неправильной округлой формы в 1,5–2 раза меньше времени обжига равного ему по объему куска в виде плиты.

Продолжительность полного разложения кусков известняка различного размера при данной температуре пропорциональна квадрату линейного размера куска. Поэтому для получения равномерно обожженной известии необходимо, чтобы исходное сырье имело близкие по размеру куски.

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.

Известь отличается малой теплопроводностью, вследствие чего разложение углекислого кальция в кусках известняка распространяется медленно от поверхности к центру. Поэтому, чем больше размер кусков известняка, тем дольше должен длиться процесс обжига. Однако при обжиге в наиболее

распространенных шахтных печах кусков известняка малых размеров создается весьма большое сопротивление движению газов и ухудшается тяга.

Общие положения химической кинетики не могут характеризовать реальный процесс, поскольку они не учитывают значения теплоты передачи, которая оказывает решающее влияние на скорость диссоциации кусков карбоната кальция. Суммарная скорость процесса будет определяться как интенсивностью подвода тепла, так и скоростью термического разложения. В некотором интервале температур скорость распада CaCO_3 оказывается соизмеримой со скоростью подвода тепла, и тогда результирующее значение кинетики процесса определяется соотношением этих факторов.

Влияние параметров обжига на свойства извести. Влияние повышения температуры и длительности обжига. С повышением температуры и увеличением длительности обжига объем пор в извести снижается, а плотность увеличивается. Плотность извести, полученной обжигом при 850...900 °С, достигает 1400... 1600 кг/м³, обожженной при 1100...1200 °С - повышается до 1500...2500 кг/м³. Изменения плотности, пористости извести при повышении температуры и длительности обжига связаны с увеличением размеров кристаллов оксида кальция и их срастанием между собой в крупные агрегаты.

В начале процесса диссоциации карбоната кальция при температуре обжига 900 °С образуются в основном кристаллы оксида кальция с размерами 1...3 мкм, а при 1000 °С размер кристаллов увеличивается до 10 мкм. Рядовая известь, обожженная в промышленных условиях, состоит из зерен с размерами 5...120 мкм. При более высоких температурах обжига (более 1000 °С) и, в особенности, при длительной выдержке с максимальной температурой возможен пережог извести, в результате чего появляются крупнокристаллические зерна оксида кальция. Наличие в извести зерен величиной 500... 1000 мкм говорит о пережоге. В так называемой намертво обожженной извести (температура обжига выше 1650 °С) максимальный размер кристаллов оксида кальция достигает 1000 мкм.

Таким образом, для получения быстро гасящейся извести необходимо вести процесс обжига до полной декарбонизации углекислого кальция в условиях возможно более низкой температуры и минимального времени выдерживания материала при этой температуре (т. е. обеспечивать так называемый «умеренный» обжиг).

Влияние режима обжига и условий эксплуатации печи. Наличие в извести неразложившегося углекислого кальция вследствие недожога объясняется неправильной эксплуатацией печи, а также тем, что в печь попали куски известняка таких размеров, на которые не рассчитан установленный для данной печи режим обжига. Если известь недожжена, то выход теста из кипелки уменьшается, так как недожженная часть материала при гашении остается в виде непогасившихся зерен, которые затем отделяют от всей массы материала. Эффективным в данном случае является фракционирование сырья, что обеспечивает создание оптимальных условий аэродинамического режима печи

1.4 Влияние примесей на процесс декарбонизации карбонатных пород

Характер процессов, протекающих при обжиге мела или известняка, зависит от содержания в них примесей, влияющих на свойства обожженного материала.

Чистые и плотные известняки обычно обжигаются при температурах 1100–1250 °С. С увеличением содержания примесей доломита, глины, песка и т.д. температура обжига может снижаться до 900–1150 °С. Чем больше в известии примесей, тем при более низкой температуре наступает ухудшение ее свойств.

Карбонат магния – одна из самых вредных примесей в сырье. Процесс разложения карбоната магния начинается значительно раньше (600–650 °С), чем диссоциация карбоната кальция (выше 900 °С). При температуре разложения карбоната кальция происходит интенсивный процесс спекания и рекристаллизации оксида магния. При 1200–1250 °С образуется намертво обожженный MgO (периклаз), который может реагировать с водой только при очень тонком измельчении и очень медленно. Использование такой извести в составе автоклавных изделий приводит к возникновению вредных внутренних напряжений и деформации вследствие позднего гашения MgO, происходящего с увеличением объема в уже затвердевшем изделии.

При производстве доломитовой извести температура обжига как правило ниже, чем при обжиге кальциевой, магнезиальной или маломагнезиальной извести, т.е. 750-1000 °С. Это приводит к тому, что часть карбоната кальция останется неразложившимся.

Примеси гипса нежелательны. При содержании в известии даже около 0,5–1 % гипс сильно снижает пластичность известкового теста. Присутствие в известии CaSO₄ способствует понижению температуры образования жидкой фазы и значительно замедляет процесс гидратации извести. Следовательно, оксид кальция в известии может находиться в свободном и связанном состоянии.

Железистые примеси (особенно пирит, сидерит, лимонит) при температуре 1200 °С и более вызывают образование в процессе обжига легкоплавких эвтектик, способствующих интенсивному росту крупных кристаллов оксида кальция, которые медленно реагируют с водой при гашении извести. Кроме того, большое количество жидкой фазы приводит к образованию приваров к печи (козлование).

Наличие глинистых примесей в сырье (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) приводит к образованию комплексных соединений кальция (монокальциевый и двухкальциевый силикаты, алюминаты кальция, двухкальциевый феррит и др.), которые способствуют появлению жидкой фазы, ускоренному спеканию и укрупнению кристаллов оксида кальция, что снижает активность извести. Глинистые примеси в количестве до 2 % не изменяют свойств извести. При наличии глинистых примесей известь становится более тощей.

Органические включения в количестве около 1% практически не оказывают влияния ни на процесс обжига, ни на качество целевого продукта, поскольку в ходе декарбонизации полностью сгорают.

Кремнезем обычно равномерно распределен в породе в виде мелкодисперсного песка, а также входит в состав глинистых примесей (каолинита, монтмориллонита и др.). Содержание кремнезема в чистых известняках обычно не превышает 2%. но в мергелистых достигает 5–15%. SiO₂ взаимодействует с CaO в твердом состоянии уже при 700–800° С, образуя силикаты кальция (в основном двухкальциевый силикат – 2CaO*SiO₂, или белит), которые представляют собой тугоплавкие соединения и при 1300–1400° С не образуют сплава. Полученные в процессе обжига силикаты кальция снижают количество активной CaO в извести, так как она находится в них в связанном виде.

Кроме того, если известь будет содержать в своем составе значительное количество двухкальциевого силиката, который обладает вяжущими свойствами, ее использование в составе автоклавных материалов, в частности, силикатного кирпича, приведет к повышенному уровню брака.

1.5 Способы производства извести, их теплотатаэнергетический и технико–экономический анализы.

Выбор способа производства извести (мокрый, сухой, комбинированный) зависит, главным образом, от физико–механических свойств сырья (влажности, прочности, твердости и др.) и его химического состава.

Обжигают известь в основном в шахтных или вращающихся печах, но могут применяться также установки обжига во взвешенном состоянии (кипящем слое) и обжиг на спекательных решетках. В зависимости от качества сырья изменяются температура обжига, производительность печей и свойства конечного продукта.

Производство извести состоит из следующих основных операций: добычи и подготовки сырья и топлива, обжига, помола готового продукта.

Мокрый способ производства извести используется при наличии переувлажненного мягкого сырья – мела или мергеля. Данный способ производства предусматривает обжиг во вращающихся печах искусственно приготовленных суспензий (шламов) с влажностью 36–44%.

Эта технология имеет ряд преимуществ, таких как более однородная гомогенизация шлама, высокое качество получаемого продукта, низкий уровень запыленности отходящих газов. Однако есть один серьезный недостаток – высокий удельный расход топлива на единицу продукции. Это вызвано испарением в печи большого количества влаги, содержащейся в сырье, а также добавляемой при подготовке шлама. Так, при среднегодовой карьерной влажности мела 25% количество испаряющейся естественной влаги составляет примерно 0,54 кг/кг извести. При приготовлении шлама его влажность достигает 40–44% и количество испаряемой воды увеличивается до 1,28 кг/кг извести. Это приводит к тому, что удельный расход условного топлива при мокром способе про-

изводства извести при использовании печи размером 3,6×110 м доходит до 300–310 кг/т извести.

Кроме того, высокий удельный расход теплоты при обжиге сырья во вращающейся печи вызван тем, что обжигаемый материал занимает лишь 10 % объема печи, что приводит к нерациональному использованию теплоты вследствие ее высоких потерь через стенки печи (до 30 %).

Сухой способ производства извести целесообразно использовать при наличии сырья с низкой карьерной влажностью (3–10%), в основном для обжига плотных известняков. Он заключается в приготовлении сырьевой муки (из сухих или предварительно высушенных материалов) с остаточной влажностью 1–2 % и подаче ее на обжиг в печь.

При обжиге известняков средней прочности и прочных в виде фракций с размерами кусков 180...120, 120...80, 80...40 мм применяют шахтные печи; фракции 40...20 мм – короткие вращающиеся печи, оборудованные запечными подогревателями сырья; фракции 20...5 мм – длинные вращающиеся печи; фракции 25...12 и 12...3 мм – печи кипящего слоя.

В настоящее время по сухой технологии работает вращающаяся печь 3,6×110 м на Белорусском цементном заводе в г. Климовичи.

Комбинированный способ получения извести может быть осуществлен по двум вариантам.

Первый вариант заключается в подготовке сырья к обжигу по мокрому способу, затем подвергается механическому обезвоживанию на фильтр–прессах или барабанных фильтрах до остаточной влажности 15–17 %. Образовавшийся в результате фильтрации кек (сухарь, корж) гранулируется и подается в печь на обжиг. Достоинством данного способа производства является более низкий по сравнению с мокрым способом расход топлива (220–230 к.у.т.). Однако данный способ не получил широкого распространения вследствие высоких затрат на фильтрующую ткань, нестабильности работы фильтрующего оборудования.

По второму варианту подготовку сырьевых материалов осуществляют по сухому способу.

1.6 Теплотатаэнергетическая характеристика печных агрегатов для обжига карбонатного сырья.

Основная задача при обжиге – обеспечение максимальной степени декарбонизации CaCO_3 при минимальной температуре. Повышение температуры ускоряет реакцию разложения карбоната кальция, но излишне высокая температура обжига негативно сказывается на качестве продукта в результате спекания полученного оксида кальция, который впоследствии при затворении водой растворяется очень медленно.

В настоящее время для обжига карбонатных пород (известняков, доломитов, мела) используют преимущественно шахтные, вращающиеся печи и печи кипящего слоя.

1. *Вращающиеся печи* позволяют получать мягкообожженную известь высокого качества из мелкокускового известняка и из мягких карбонатных по-

род (мела, туфа, известняка–ракушечника), которые нельзя обжигать в шахтных печах из-за склонности этих материалов к «зависанию» в шахте, приводящему к нарушению технологии обжига.

Длина известеобжигательных вращающихся печей составляет 30–100 м при диаметре 1,8–3 м, производительность достигает 400–500 т/сут., что в 2–4 раза выше, чем у шахтных печей. Расход условного топлива составляет 25–30% от массы извести (6700–8400 кДж/кг).

Основной частью печи является вращающийся стальной барабан с приводом, футерованный внутри огнеупором и опирающийся через бандажи (литое или кованное стальное кольцо со сплошным сечением прямоугольной формы) на роликовые опоры. В зависимости от длины печи число бандажей может быть от 3 до 8 и более. Каждый бандаж опирается на пару роликов, расположенных под углом 60° по отношению к оси печи. Барабан расположен под углом $3-4^\circ$ к горизонту, скорость вращения – 0,6 – 1,2 об/мин. Вращение барабана осуществляется при помощи венцовой шестерни, соединенной через редуктор с электродвигателем.

С верхнего конца печи (холодного) подается сырье для обжига, с нижнего (горячего конца) – выгружается обожженный материал. Материал перемещается по длине печи благодаря уклону и вращению барабана. Топливо и воздух подаются в нижний конец печи. После выгрузки материала из печи он подается в холодильник.

Во вращающейся известеобжигательной печи различают три основные зоны, отличающиеся параметрами термообработки материала и происходящими физико–химическими процессами.

Зона подогрева расположена в холодном конце печи, занимает до 70% общей длины печи. В зоне подогрева материал последовательно проходит стадии сушки (до 120°C) и нагрева ($850-900^\circ\text{C}$). В конце зоны происходит полная диссоциация карбоната магния и частичное разложение карбоната кальция. Температура печных газов, выходящих из печи, составляет в начале зоны $1100-1250^\circ\text{C}$, в конце зоны – $600-800^\circ\text{C}$. Для улучшения теплотатаобмена и снижения расхода теплотата печи мокрого способа производства оборудуются встроенными внутренними теплотатаобменными устройствами. К ним относятся цепные завесы, металлические и керамические теплотатаобменники. Это позволяет снизить температуру отходящих газов до $350-400^\circ\text{C}$ и сократить длину зоны подогрева.

Зона обжига длинной вращающейся печи занимает 25–30 %, а короткой – 50–75 % общей длины корпуса печи. Длину и расположение зоны обжига регулируют длиной и формой факела. Сжигание топлива в факеле организуют при общем коэффициенте избытка воздуха α от 1,05 до 1,15.

В зоне обжига происходит полное разложение карбонатного сырья. Время пребывания материала в зоне обжига составляет 30–45 мин, температура по материалу – $1100-1200^\circ\text{C}$. Для обеспечения быстрого нагрева материала температуру газов поддерживают на $250-300^\circ\text{C}$ выше температуры материала. Передача тепла материалу происходит лучеиспусканием и конвекцией от факела и теплотатапроводностью от поверхности футеровки печи.

Зона охлаждения занимает 5 % длины печи. На выходе из нее материал имеет температуру 900–1000 °С и отдает физическую теплотату вторичному воздуху, поступаемому из холодильника печи. Воздух нагревается до температуры 600–700 °С. Это способствует повышению температуры факела и лучшему использованию тепла.

В холодильнике печи известь охлаждается до температуры 250–300 °С (рекуператорный холодильник) или 120–150 °С (барабанный), а холодный воздух, поступающий в холодильник из окружающей среды, нагревается до температуры 400–500 °С.

Передача тепла от газов к материалу осуществляется теплотатапроводностью, конвекцией и излучением. Передача тепла теплотатапроводностью происходит, когда куски материала соприкасаются с нагретой футеровкой печи. Движущиеся в печи топочные газы передают часть своего тепла конвекцией поверхности слоя кускового материала. Передача тепла излучением в основном осуществляется в зоне обжига между более нагретым факелом и поверхностью движущегося материала.

Одно из важнейших технологических преимуществ обжига извести 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 и содержит меньше примесей.

Недостатками вращающихся печей являются большие капитальные затраты, высокие эксплуатационные расходы, большой пылеунос и, соответственно, расходы на аспирацию при сухом способе производства, высокие затраты топлива (теплотатавой КПД 30–35 %), низкий удельный съём готовой продукции с 1 м³ объема.

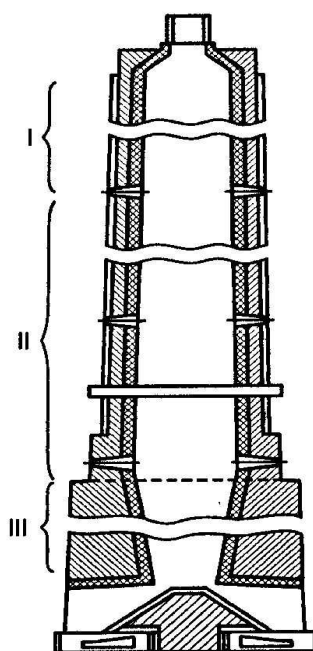
2. Для обжига в *шахтных печах* пригодны лишь те породы, которые характеризуются значительной механической прочностью (прочность на сжатие не менее 20–30 МПа); куски породы должны быть однородными, неслоистыми; они не должны рассыпаться и распадаться на более мелкие части во время нагревания, обжига и охлаждения. Влажность сырья должна составлять не более 18%. Мел не обладает достаточной механической прочностью, поэтому он разрушается и забивает шахту.

Наиболее целесообразно обжигать сырье отдельно по фракциям 40–80, 80–120 мм.

Шахтная печь представляет собой вертикальную шахту с круглым, эллипсоидным или прямоугольным сечением высотой от 9 до 27 м с наружным диаметром 3,8 – 5,6 м и внутренним 2,5 – 4,3 м. Рабочий объем составляет 45 – 750 м³. Кладка шахты печи выполнена в два слоя: наружная кладка — из глиняного (красного) кирпича, внутренняя — из огнеупорного (футеровка). Сна-

ружи печь заключена в металлический кожух из листового железа. Свободное пространство между наружной кладкой из глиняного кирпича и кожухом заполняется теплоизоляционным материалом, который может состоять из сухого трепела или молотого шамотного порошка. Печь снабжена двухканальным загрузочным механизмом для послойной подачи материала и топлива. Загрузочное устройство обеспечивает регулярную загрузку материала и топлива в печь, равномерное распределение их по шахте и герметичность для избегания подсоса наружного воздуха. Клапаны жестко насажены на шток таким образом, что при возвратно – поступательном движении штока происходит поочередное открытие и закрытие клапанов. Когда верхний клапан открыт, нижний закрыт, и наоборот. Благодаря этому шахта не сообщается с атмосферным воздухом. Разгрузочный механизм служит для непрерывной выгрузки обожженного материала при абсолютной герметичности нижней части шахты.

В шахтной печи различают три зоны: подогрева, обжига и охлаждения.



I – зона подогрева, II – зона обжига, III – зона охлаждения
Распределение зон обжига в шахтной печи

В зоне подогрева материал подсушивается и подогревается раскаленными дымовыми газами, из него выгорают органические примеси, а также удаляется влага. Высота зоны подогрева определяется влажностью и величиной кусков обжигаемого материала. Известняк нагревается до температуры начала диссоциации (не выше 850°C), а топливо – до температуры воспламенения. В зоне обжига за счет 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 CaCO_3 и MgCO_3 . Температура обжигаемого материала в этой зоне изменяется в пределах $850 - 1200 - 900^{\circ}\text{C}$. В третьей зоне материал охлаждается поступающим в печь воздухом. Известь выгружается из печи с температурой $80 - 100^{\circ}\text{C}$.

Высота зоны охлаждения определяется температурой обжига. Воздух, пройдя снизу шахты зону охлаждения, охлаждает материал и нагревается до температуры 300 – 500°С. Дальше он поступает в зону обжига, в которую опускается нагретый известняк. Продукты горения вместе с технологическим CO₂, двигаясь вверх, поступают в зону подогрева, охлаждаются до 200 – 220°С и выбрасываются в атмосферу.

Движение воздуха и газов в шахтных печах обеспечивается работой вентиляторов, нагнетающих в печь воздух и отсасывающих из нее дымовые газы. Противоточное движение обжигаемого материала и горячих газов в шахтной печи позволяет хорошо использовать теплотатату отходящих газов на прогрев сырья, а теплотатату обожженного материала – на подогрев воздуха, идущего в зону обжига. Поэтому для шахтных печей характерен низкий расход топлива.

Шахтные печи различают по виду применяемого в них топлива и по способу его сжигания.

Наибольшее распространение получили шахтные печи, работающие по пересыпному способу.

В пересыпных печах твердое топливо подается вместе с сырьем и сгорает между кусками обжигаемого материала. Здесь применяют топливо с малым содержанием летучих – антрацит, кокс и тощие сорта каменного угля, дающие при горении короткое пламя. Удельный расход топлива составляет 13–16 % от массы извести (3800–4700 кДж/кг).

Сырье в кусках послойно с топливом загружается сверху в шахту, и в начале движения вниз сырье обогревается отходящими газами. В средней части печи, где наиболее высокая температура (зона обжига), происходит разложение углекислого кальция и образование извести. 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, что снижает активность и качество извести.

Производство извести в шахтных пересыпных печах постепенно сокращается из-за растущей стоимости кокса и сортового короткопламенного каменного угля. Однако во всем мире работает большое число пересыпных печей, так как они являются наиболее эффективными для выработки извести высокого качества и углекислоты, необходимой в производстве кальцинированной соды и сахара. В некоторых странах пересыпные печи не переводят на другой вид топлива, а продолжают использовать из-за их высокого теплотатативного КПД, и только при расширении действующего производства извести или организации нового предприятия строят печи, работающие на газе или мазуте. Например, в Польше, располагающей большими запасами прочных известняков и наличием доменного кокса, до сих пор успешно работают пересыпные печи производительностью от 80 до 225 т/сут., основные показатели работы которых приведены в табл..

Таблица – Шахтные пересыпные печи Польши

Наименование	Серия печи			
	50-T	80-P	100-(A-D)	300-Sw
Диаметр шахты, м:				
внутренний	2,60	2,70	3,94	4,20
наружный	3,4	3,42	4,90	5,60
Полезная высота шахты, м	12,00	18,00	19...21	24,00
Строительная высота шахты, м	15,50	21,50	44,00	48,00
Поперечное сечение шахты, м ²	5,30	5,70	12,20	13,80
Полезный объем шахты, м ³	63,7	103,0	230...236	330,0
Производительность, т/сут.:				
при обжиге камня фракции 50...110 мм	65,0	80,0	160,0	225,0
при обжиге камня фракции 110...180 мм	50,0	65,0	130,0	180,0
Расход условного топлива на 1 т извести с содержанием 85% CaO, кг	164,0	150,0	136,0	133,0
Расход электроэнергии на 1 т извести, кВтч	6,0	8,0	8...10	12,0
Удельный съем извести, т/м ² сут.:				
на фр. 50...110 мм	12,3	14,0	13,1	16,3
на фр. 110...180 мм	9,5	11,4	10,6	13,0
т/м ³ сут.: на фр. 50...110 мм	1,02	0,72	0,65	0,62
на фр. 110...180 мм	0,78	0,63	0,53	0,55

Шахта печи имеет цилиндрическую форму одного диаметра и футерована в зоне обжига огнеупорным кирпичом, соответствующим по характеристикам магнезитохромитовому марки МХСО. Печь оснащена скиповым загрузочным устройством. Выгрузочное устройство включает механизм выгрузки с электро-вибрационными каретками, керамический керн с металлическим дутьевым конусом и бункер извести большой вместимости с футерованными стенками. Известь из бункера через затвор выгружается на пластинчатый конвейер. Выпуск в шахтных пересыпных печах серий 80-P, 100-(A-D) и 300-Sw мягкообожженной среднегасящейся извести активностью 90...94%, широко применяемой для производства ячеистого бетона, при удельном расходе условного топлива соответственно 150, 136 и 133 кг получен в результате обеспечения печей фракционированным сырьем с размером кусков 50...110 мм и 110...180 мм, коксом с отношением размера кусков сырья и топлива (2...2,5): 1, весовой дозировкой приготовления шихты, увеличением полезной высоты шахты до 18...24 м, применением на всех печах ввода в зону охлаждения печи воздуха под давлением 5...8 кПа при помощи дутьевого конуса, оснащением печей приборами автоматического контроля основных параметров процесса обжига, включая анализ печных газов на содержание CO, H₂, O₂, CO₂.

Кроме того, на температуру материала влияют многочисленные факторы, основными из которых являются: соотношение топливо – сырье; гранулометрический состав и качество топлива и сырья; соотношение топливо – воздух и скорость выгрузки извести. Воздействуя на перечисленные факторы, в печи поддерживается необходимая температура обжига и обеспечивает выпуск извести заданного качества.

Расход топлива. Топливо подается в шихту на современных печах автоматическим дозатором. Первоначальный вес топлива устанавливают на основании проектных данных печи и калорийности применяемого топлива. Если на склад поступает антрацит худшего качества (выше зольность и влажность и ниже теплотворная способность), то необходимо сделать перерасчет установки дозатора, так как для поддержания в печи необходимой температуры придется израсходовать большее количество топлива.

Гранулометрический состав топлива и известняка. Состав топлива и известняка оказывает большое влияние на температуру обжига в печи и на полноту сгорания топлива, т. е. на его удельный расход. Наилучшим считается такое соотношение размеров топлива и известняка, когда применяются идентичные Фракции, например известняк фракции 100–50 мм и антрацит АК. Однако такой гранулометрический состав шихты обеспечить трудно. Удовлетворительные результаты получаются, если размер кусков антрацита не более, чем вдвое меньше кусков известняка. Например, при обжиге известняка фракции 120–80 мм целесообразно применить антрацит сорта АК (фракция 100–50 мм), допустимо применение антрацита сорта АО (фракция 50–25 мм) и недопустимо применение антрацита сортов АМ, АС и АСШ. Применение для обжига в шахтных пересыпных печах каменных углей с размером кусков меньше 25 мм сопровождается перерасходом топлива на 1 т выпускаемой извести, снижением производительности печи и ухудшением качества извести (появление "пережога" и уменьшение содержания СаО). Отрицательное влияние на процесс обжига оказывает неодинаковый гранулометрический состав известняка. Наличие в известняке свыше 10% мелкой фракции вызывает неравномерное распределение воздуха по сечению шахты и поэтому неравномерное и неполное выгорание топлива. Следствием этого является образование в зоне обжига отдельных участков повышенных и низких температур, что сопровождается недожогом и "пережогом" извести.

Большие успехи в разработке проектов и строительстве эффективных шахтных пересыпных печей производительностью 60...500 т/сут. в своей стране и за рубежом достигли такие фирмы Германии, как «Kosik», «WISTRA», «Wärmestelle Steine und Erden GmbH» (печи системы «Segger», разработанные К. Бекенбахом), «Eberhardt».

Шахтные пересыпные печи производительностью 60, 90 и 100 т/сут. много лет поставляются фирмой «WISTRA» для сахарной промышленности различных стран. На рис. приведена шахтная печь фирмы «WISTRA» производительностью 100 т/сут. Шахта представляет собой стальной цилиндр диаметром 4,9 м, теплоизолированный кладкой из огнеупорных материалов. Диаметр шахты в свету – 3,6 м. Строительная высота шахты – 34,2 м, по-

лезная – 19 м. Печь работает под давлением. Воздух подается вентилятором в дутьевой конус. Печные газы отбираются из шахты через два диаметрально расположенных отверстия и по трубопроводу поступают в установку для их мокрой очистки и охлаждения.

В печах с выносными топками сжигается твердое топливо (полностью или частично) и образующиеся горячие газы поступают в зону обжига. Применяют длиннопламенное топливо с высоким содержанием летучих, а также торф, дрова, горючие сланцы. Удельный расход топлива составляет 20–25 % от массы извести.

Показатели пересыпных печей во многом зависят от конструкции применяемых засыпных (распределительных) устройств, которые служат для обеспечения равномерного распределения топлива и сырья по крупности в сечении обжиговой шахты. В СНГ наибольшее распространение получили конусные засыпные аппараты, выполняющие также роль запорных устройств от подсосов воздуха (при работе печи под разрежением). Конструкция их малоэффективна и имеет низкую надежность в работе. В зарубежных печах применяют более сложные вращающиеся распределительные устройства (габаритная высота до 8 м), обеспечивающие загрузку сырья и топлива по нескольким концентрическим окружностям.

В газовых печах топливом чаще всего служит природный газ, который подается непосредственно в шахтную печь и сжигается в слое материала. Газообразное топливо сжигают в горелках, смонтированных в стенки шахты в зоне обжига.

Шахтная газифицированная печь «Гипрострома» производительностью 100 т/сут представлена на рис.

Шахта печи в зонах подогрева и обжига имеет круглое сечение диаметром в свету 3,2 м, в зоне охлаждения переходит в квадратное размером 2,2х2,2 м на уровне выгрузочной решетки. Рабочая высота шахты — 18 м, полезный объем—143 м³. Средняя площадь поперечного сечения в зонах обжига и подогрева — 8 м².

Природный газ вводится в печь на двух ярусах: на нижнем ярусе — через восемь периферийных диффузионных горелок 2 и балочную многосопловую горелку 13 центрального ввода; на верхнем ярусе — через расположенную перпендикулярно к нижней верхнюю многосопловую балочную горелку 12 центрального ввода и восемь периферийных диффузионных горелок 4. Балочные горелки охлаждаются проточной или оборотной водой. Расстояние между балочными горелками по высоте составляет 3 м. Устройство балочной многосопловой горелки показано на рис. 78.

Шахтная печь конструкции Трубострой, переведенная на отопление природным газом представлена на рис.

Печь имеет шахту круглого сечения с диаметром в распоре 2,8 м и рабочей высотой 17 м. Футеровка шахты в зоне подогрева и охлаждения выполнена из шамотного кирпича и хромомagneзитового в зоне обжига. Загрузочное устройство, состоящее из верхнего 11, нижнего 10 загрузочных конусов и рассека-теля 9 с отбойной обечайкой, обеспечивает надежную герметизацию верхней

части печи от подсосов холодного воздуха. Известь выгружается из печи при помощи выгрузочного механизма, состоящего из четырех выгрузочных кареток и гребня 2.

Природный газ подается в зону обжига печи по периферии через горелки 4 нижнего яруса, горелки 6 верхнего яруса и при помощи подбалочных горелок 5 в центр шахты. Водоохлаждаемые балки 3 расположены в шахте взаимно перпендикулярно.

Воздух на горение поступает в печь через люки выгрузочного механизма и окна периферийных и центральных горелочных вводов. Необходимое разрежение в зоне обжига обеспечивается двумя вентиляторами — дымососами 5 типа ВВД-11, работающими параллельно. Разрежение при работе на известняке фракции 40—100 мм на уровне нижней балки составляет 6—8 мм вод. ст.

Фирма «Известа» разработала простые и универсальные по конструкции противоточные шахтные газовые печи производительностью от 40 до 260 т/сут для обжига известняка и доломита. Печи предназначены для получения как мягкообожженной извести (время гашения до 2 минут), так и среднеобожженной извести (время гашения от 4 до 15 минут).

Печи производительностью от 40 до 120 т/сут имеют круглое сечение шахты и оборудуются центральной подвесной горелкой и периферийными отверстиями (фурмами). Подвесная горелка не препятствует сходу материала, что исключает образование сваров в зоне обжига печи.

Печи производительностью от 130 до 260 т/сут имеют кольцевое сечение шахты и оборудуются только периферийными фурмами. Применение кольцевой шахты позволяет равномерно распределить сырье, топливо и воздух для горения по сечению печи. Ширина кольцевого сечения шахты составляет около 1 м и не меняется в зависимости от типоразмера печи.

Периферийные фурмы в печах размещаются на двух уровнях, что обеспечивает гибкость при регулировке температурного режима в зависимости от свойств исходного сырья и необходимого качества конечного продукта. В центральную горелку и фурмы вместе с топливом под давлением подается часть необходимого для горения воздуха. Для обеспечения стойкости корпуса центральной горелки и периферийных фурм охлаждаются жидкостью.

Печи работают под давлением, что позволяет строго контролировать и стабилизировать теплотатавой режим. В качестве загрузочного устройства применяется вращающийся регулируемый распределитель. Для равномерного схода и выгрузки извести из печей с центральной горелкой применяется вращающийся выгрузочный стол с гидроприводом. Для печей с кольцевой шахтой применяется нескольких секторных столов с возвратно-поступательным перемещением от автономных гидроцилиндров. Для герметизации шахтной печи со стороны выгрузки используется тамбурный шлюз. Утилизация тепла отходящих газов обеспечивается применением выносного рекуперативного теплотата-обменника, в котором подогревается воздух, подаваемый в центральную горелку и фурмы. Для очистки газов используется рукавный фильтр. Управление печной установкой осуществляется в автоматическом режиме.

Производительность печей, работающих на природном газе, 15–200 т/сутки. Удельный съем извести 500–900 кг/м³ в сутки. Расход условного топлива 13–18%, или 3,8–5,3 МДж/кг извести.

Главные особенности новых шахтных печей:

- однородное качество продукта;
- широкий диапазон размера исходного сырья;
- низкие удельные капитальные затраты благодаря простоте конструкции и применению отечественных огнеупорных материалов и оборудования;
- простое управление, не требующее высокой квалификации персонала.
- низкие удельные эксплуатационные затраты.

Технические характеристики типового ряда шахтных газовых противоточных печей представлены в таблице.

Таблица – Типы печей

Типы печей:	ШГП-1	ШГП-2	ШГП-3	ШГП-4	ШГП-5
Суточная производительность, т	от 40 до 70	от 80 до 120	от 130 до 170	от 180 до 220	от 230 до 260
Размер исходного материала, мм	от 30 до 100 (при соотношении фракции min/max – 1/2)				
Вид топлива	природный газ				
Удельный расход топлива (в зависимости от свойств сырья и требуемого качества продукта), к.у.т/т извести	от 130 до 145				
Удельный расход электроэнергии на обжиг, кВт/т	от 23 до 26			от 20 до 23	
Массовая доля CO ₂ в извести, %	до 5				
Время гашения, мин: - мягкообожженной - среднеобожженной	до 2 от 4 до 12				

В печах, работающих на мазуте, шахта в поясе зоны имеет специальные форномеры, предназначенные для предварительной газификации мазута. Продукты газификации содержат 20 – 25% горючих газов и имеют высокую температуру. Полное сжигание осуществляется среди кусков материала с большим теплотатавым эффектом. Кроме того, применяют печи, в которых известняк обжигается за счет сжигания короткопламенного топлива, вводимого в шахту вместе с сырьем, и одновременно длиннопламенного топлива, сжигаемого в выносных топках.

На рис. представлена шахтная печь конструкции ГИПРОСТРОМ (г. Москва) производительностью 30 т/сут., предназначенная для работы на многосернистом мазуте марок 40, 100, теплотворностью $Q_n^p = 9000$ ккал/кг. Шахта печи в зоне обжига имеет квадратное сечение в поперечнике размером 2x2 м (разрез *Б — Б*), которое в зоне охлаждения плавно переходит на размеры 1,6x1,6 м (на уровне выгрузочной решетки). Зона подогрева печи имеет круглое сечение диаметром 2 м и в нижней части переходит в квадратное.

Мазут сжигают в печи при помощи шести ротационных форсунок 3, из которых две вводят мазут в пространство под водоохлаждаемой балкой 4 (центральная подача мазута), а четыре остальные с противоположных сторон шахты периферийно (разрез *Б-Б*).

Печь имеет следующие показатели: средний плоскостной съём извести — $8,4$ т/м² сут; объёмный — $0,46$ м³ сут; удельный расход условного топлива — 183 кг/т извести.

Разработаны и опробованы в работе противоточно-прямоточные печи производительностью 80...100 т/сут. Они имеют квадратное сечение шахты и более простую конструкцию футеровки. Особенность конструкции печи заключается в том, что завершающая стадия обжига известняка в печи осуществляется в прямоточном режиме при умеренных температурах. Данный принцип работы может быть использован при модернизации действующих одношахтных печей с внутренним диаметром до 4,2 м. Удельный расход топлива при работе в номинальном режиме составляет около 165 к.у.т/т извести, удельный съём по извести — 20 т м²/сутки, остаточный СО₂ — менее 3%.

Таблица – Сравнительная характеристика одношахтных печей с различным сечением шахты

Типы печей	Ш-1	Ш-2
Суточная производительность, т	от 80 до 120	от 130 до 180
Сечение шахты	прямоугольное	круглое
Размер исходного материала, мм	40...80 (50...100)	40...80 (50...100)
Вид топлива	природный газ	
Удельный расход топлива (в зависимости от свойств сырья и требуемого качества продукта), кг усл. топлива/т извести	от 150 до 170	
Удельный расход электроэнергии на обжиг, кВт/т извести	от 20 до 26	
Массовая доля СО ₂ в извести, %	до 3	
Время гашения, мин - мягкообожженной	до 2	
Запыленность газов после газоочистки, мг/м ³	до 30	

В середине 70-х годов XX столетия появились двухшахтные печи, которые стремительно стали вытеснять одношахтные.

В последнее время получили распространение обжиговые печи D.S.S. (рис.), представляющее собой тип печей с двойной шахтой, квадратным сечением и циркуляцией отходящего газа в равнопотоке.

Вдувание топлива осуществляется через две фурмы, которые погружаются из исходного положения в верхней части обжиговой печи внутрь известняка. Сгорание осуществляется попеременными циклами в двух шахтах.

Особенно благоприятные условия термического обмена между отходящими газообразными продуктами сгорания и известняком при обезуглероживании внутри шахты позволяют добиться очень низкого уровня потребления топлива и произвести известь с высокой реакционной способностью.

Обжиговые печи D.S.R. относятся к типу печей с двойной шахтой и круглым сечением. Этот тип печей аналогичен печам D.S.S. с точки зрения термодинамики и технологического аспекта. Их основная особенность заключается в системе распределения тепла между одной и другой шахтой. В этих печах переход горячих отходящих газов из одной шахты в другую не происходит только через один канал, а осуществляется через круглый канал с большим количеством доступов. Эта особенность позволяет оптимизировать распределение тепла в целой секции, избегая образования зон охлаждения или перегрева. Благодаря этому особому профилю возможно значительно повысить производительность печи или получить возможность обжигать известь с небольшим размером частиц без ухудшения качества извести или увеличения расходов.

Наиболее производительны и экономичны пересыпные печи, но в них продукт обжига загрязнен золой и остатками несгоревшего топлива. Печи с выносными топками имеют то преимущество, что способны работать на низкокачественном, менее дефицитном топливе, но их теплотатавой КПД ниже по сравнению с пересыпными печами. Наиболее высокое качество имеет продукт при обжиге в газовых печах.

3. *Печи кипящего слоя* позволяют обжигать мелкую фракцию сырья (3–15 мм). При обжиге в кипящем слое горячие газы просыпываются через слой материала со скоростью, обеспечивающей нахождение отдельных зерен материала во взвешенном состоянии.

Обжигают известь в кипящем слое в реакторе (рис.), представляющим собой металлическую шахту, разделенную по высоте на 3 – 5 зон. По периферии реактора расположены горелки для газа или мазута. Многозонность реактора позволяет получать известь высокого качества при небольшом расходе топлива. Обжиг материала в условиях кипящего слоя высотой до 1–1,2 м длится 10–15 мин.

Щебень подается в верхнюю камеру печи 8 (зона I – зона подсушки), где псевдооживается восходящим потоком дымовых газов с температурой 600–650 °С. Подогретый материал по переточному устройству 12 поступает в камеру 7, где температура обжига составляет 700–750 °С (II зона – зона подогрева). В этой зоне начинается процесс декарбонизации материала. В камере 3 в зоне обжига температура достигает 900–950 °С и происходит завершение процесса разложения материала.

При уменьшении размеров кусков обжигаемого материала увеличивается его удельная поверхность в единице объема и количество передаваемого материалу тепла, а также сокращается время, необходимое для нагрева, сушки и декарбонизации сырья. Это обуславливает высокую интенсивность теплотатаобмена и диффузии, равномерность распределения температур во взвешенном слое, а, следовательно, равномерность обжига.

При теплотатаовой обработке материалов в кипящем слое основной способ теплотатаобмена – конвективный. Горячие газы, поступающие в слой через газораспределительную решетку, нагревают частицы на некотором участке высоты слоя, называемом активным участком. На этом участке интенсивность теплотатаобмена лимитируется кинетическими факторами, т.е. коэффициентом теплотатаотдачи.

Печи кипящего слоя характеризуются высоким съемом продукта с 1 м³ печи и относительно низким расходом топлива (4600–5480 кДж/кг извести). Однако, применение в известковой промышленности установок для обжига карбонатных пород в «кипящем слое» не получило широкого распространения из-за значительных энергозатрат при подготовке больших количеств мелкой фракции сырья, а также на очистку дымовых газов.

Таблица – Теплотатаэнергетические показатели работы печей

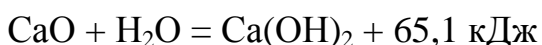
Вид печи	Расход		Производительность, т/сут	Съем извести, кг/сут, с 1 м ³ объема печи	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т
	тепла, кДж/кг извести	условного топлива, в % от массы извести			
Шахтные:					
– пересыпные	3530–5030	12–17	50–300	700–1300	5–10
– с газовым топливом	5300–6200	18–21	20–50	600–800	–
– с топками полного сгорания	5900–7400	20–25	10–20	200–400	–
– с полугазовыми топками	5060–5900	17–20	7–100	500–800	8–12
Вращающиеся	5300–8900	18–30	100–500	400–600	14–20
Кипящего слоя	5300–5900	18–20	100–200	1800–2000	50–60

Выбор типа печи для обжига извести определяется производительностью завода, физико–механическими свойствами и химическим составом известняка, видом топлива и требуемым качеством извести.

1.3 Физико–химические основы процесса гашения воздушной строительной извести.

Гашение – взаимодействие негашеной извести с водой.

Процесс гашения извести происходит по реакции:



Реакция гашения извести протекает бурно, с большим выделением тепла. Вода, проникая в глубину известковых зерен, вступает в химическое взаимодействие с CaO , и выделяющееся при этом теплотата превращает воду в пар. Так как переход воды в пар сопровождается увеличением объема, создаются внутренние растягивающие напряжения в зернах извести, приводящие к их измельчению в тонкий порошок.

Выделяющаяся теплотата вызывает кипение воды, поэтому негашеную известь называют «кипелкой». Процесс гашения замедляется вследствие образования на поверхности известковых частиц тестообразного слоя продуктов гидратации, который препятствует доступу воды к внутренним слоям исходного зерна. Для ускорения реакции гашения рекомендуется предварительно измельчать известь, энергично перемешивать гасящуюся массу, а также использовать подогретую воду. При перемешивании с поверхности зерен как бы «сдирается» гидратная пленка и открывается доступ к внутренним непрогасившимся слоям.

Характер процесса гашения зависит также от наличия примесей. При гашении в пушонку зерна силикатов и алюминатов кальция, образовавшихся при обжиге, не гасятся и не превращаются в порошок, поэтому их необходимо отделять, отдельно доизмельчать, а затем смешивать с «пушонкой» для улучшения ее гидравлических свойств. К негасящейся части извести относятся также неразложившийся при обжиге известняк, пережженные частицы оксидов кальция и магния, остеклованные новообразования, получающиеся в пересыпных печах при взаимодействии извести с золой топлива.

Гидратацию негашеной извести можно ускорить введением некоторых хлоридов (0,2–1% CaCl_2 , NaCl и др.) или замедлить с помощью сульфатов (CaSO_4 , Na_2SO_4 и др.), ПАВ (ССБ, мылонафт и др.).

Чем продолжительнее протекает процесс гашения, тем более качественным получается продукт. В промышленных масштабах гашение производится механизированным способом.

Выбор схемы зависит от того, какой продукт необходимо получить – «известь–пушонку» или известковое тесто. Гашение в пушонку производят в гидрататорах периодического или непрерывного действия. К периодически действующим гидрататорам относятся гасильные барабаны цилиндрической или бочкообразной формы емкостью около 15 м. Барабаны со скоростью вращения от 3 до 5 об/мин. устанавливают горизонтально на катках. В барабаны загружают предварительно измельченную в молотковых или конусных дробилках известь с размером кусков 3–5 мм. Известь гасится паром, поступающим через пароподводящее устройство. Продолжительность гашения, включая загрузку и выгрузку продукта, составляет 30–40 мин. После отсева непрогасившихся частиц известь направляется в бункера или силоса для вылеживания (силосования), где процесс гашения продолжается, что ведет к повышению качества материала.

Процесс гашения в тесто более длителен и сложен. Он применяется, если известь предназначена к использованию на месте производства или на объектах, находящихся поблизости (например, в виде строительных растворов).

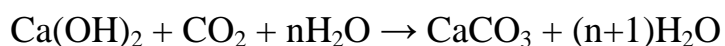
При механизированном гашении извести в тесто, кипелку предварительно измельчают в щековой дробилке до кусков с размером не более 5 см и орошают на виброгрохоте горячей водой. Затем материал поступает в гасильный бункер, где выдерживается 2 часа. Окончательное гашение происходит в гасителе, куда поступает вода, подогретая до 40–50°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 4 вертикальных фильтра – оцинкованных трубы с отверстиями по всей высоте, заполненных крупным песком и проходящих через днище чана. За время пребывания в чанах (примерно 15 – 16 часов) избыточная вода уходит через фильтры, а материал приобретает сметанообразную консистенцию с влажностью 75%. Отстоявшаяся вода возвращается в технологию и вновь применяется для гашения извести.

Гашеная известь твердеет в результате испарения воды и кристаллизации гидроксида кальция. Вследствие потери влаги мельчайшие частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сближаясь между собой, образуют кристаллы, которые постепенно превращаются в прочный кристаллический сросток.

Различают три типа твердения: карбонатное, гидратное и гидросиликатное.

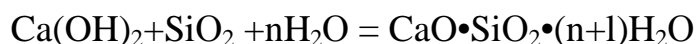
Гидратное твердение происходит в результате взаимодействия извести с водой и образования гидроксида кальция.

Карбонатное твердение происходит вследствие карбонизации гашеной извести во влажной среде. Твердение при этом обусловлено одновременным протеканием двух процессов: кристаллизацией гидроксида кальция из насыщенного водного раствора и карбонизацией гидроксида кальция по реакции



Наряду с карбонатом кальция возможно также образование соединений типа $\text{CaCO}_3 \cdot n \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$. Процесс протекает в основном в поверхностном слое, поскольку карбонизация глубинных слоев достаточно длительна из-за низкой проницаемости образующегося слоя CaCO_3 . Карбонизация невозможна в сухой среде: при избытке влаги скорость процесса снижается, так как в соответствии с принципом Ле-Шателье карбонизация происходит в случае удаления воды из системы.

Гидросиликатное твердение обусловлено твердением известково-песчаного вяжущего в результате образования гидросиликатов кальция при теплотавлажностной обработке в автоклавах насыщенным паром под давлением 0,8–1,6 МПа и температуре 175–200 °С по схеме:



При обычных условиях этот процесс требует сотен лет. При автоклавной обработке резко ускоряется химическое взаимодействие между гидроксидом кальция и кремнеземистым компонентом (кварцевый песок, трепел, зола, шлак и т.д.). Образующиеся гидросиликаты кальция обеспечивают высокую прочность и долговечность получаемых изделий. Такой тип твердения используется при получении силикатного кирпича, ячеистого бетона.

В Республике Беларусь освоено производство гидратной извести. Универсальная известегасильная установка работающая в автоматическом режиме позволяет получать высокодисперсную гидратную известь активностью 67–71 %, остаток на сите 0,09 не более 2 % и влажностью не более 0,05 %.

1.4 Пути снижения энергозатрат при получении воздушной строительной извести.

В последние годы известь находит все более широкое применение в различных отраслях промышленности (строительное производство, металлургическая промышленность, химическая, пищевая и т.д.).

На сегодняшний день в стране затрачивается 280–320 к.у.т. на производство 1 т извести 2–3–го сорта. Это примерно в два раза больше, чем при обжиге кускового известняка в современных шахтных печах. Для отечественного сырья с влажностью от 25 до 30 % технически достижимый удельный расход условного топлива составляет 180–200 кг на 1 т извести второго сорта, поэтому весьма актуальной является проблема снижения расхода топлива при производстве извести из влажного мела во вращающихся печах, которыми оборудованы действующие известковые заводы.

1.4.1 Повышение энергоэффективности теплотатавых агрегатов.

Производство кальциевой извести – одна из наиболее энергоемких отраслей промышленности строительных материалов. Доля топливно-энергетических затрат в себестоимости извести достигает 60–70%.

Для уменьшения расхода топлива на обжиг извести во вращающихся печах и для утилизации теплотататы газов, выходящих из печи с температурой 750 – 800°С, применяют различные способы.

Для улучшения теплотатаобмена между газовым потоком и материалом в холодной части длинных вращающихся печей размещают внутренние теплотатаобменные устройства. Для известеобжигательных печей применяют цепные, экранирующие и ячеиковые теплотатаобменники.

Применение внутрпечных теплотатаобменных устройств повышает теплотатаовой КПД вращающихся печей до 25 %, но более значительное увеличение теплотатаового КПД (до 60 %) достигается при использовании запечных теплотатаобменников, в которых осуществляются процессы сушки и подогрева сырья. Вращающаяся печь в этом случае имеет длину 30–60 м.

Использование конвейерных кальцинаторов. Печь с конвейерным кальцинатором (печь «Леполь») изобретена в 1928 г. Термин «Леполь» представляет

соединение начальных букв фамилии изобретателя Отто Леллепа и названия фирмы «Полизиус», которая приобрела патент и изготовила установку.

Печь «Леполь» состоит из укороченной вращающейся печи и конвейерного кальцинатора. Конвейерный кальцинатор состоит из колосниковой решетки 6, заключенной в металлический кожух 7, который внутри теплоатаизолирован. Под решеткой установлен цепной конвейер 8, служащий для удаления падающего с решетки материала. Перегородка 9 делит пространство над решеткой и между верхней и нижней ее частями на два отсека – горячий 5 и холодный 4. Перегородка снабжена управляемым шибером для регулирования толщины слоя материала на решетке. Камера имеет розжиговую трубу 12, служащую для выброса отходящих газов во время розжига печи. Печные газы выходят из теплоатаобменника через патрубок 11. Для более полного использования тепла печных газов в нижней части камеры дополнительно установлена уплотнительная перегородка 2. Выходящие из печи 1 газы с температурой 950 °С просасываются в горячем отсеке 5 через слой материала, нагревают его до температуры 700–750 °С и, охлаждаясь до температуры 700–720 °С, по обводной трубе 3 поступают под разрежением в холодный отсек 4 (двойное просасывание газов). Пройдя слой материала, газы охлаждаются до температуры 300–350 °С, подогревая материал в отсеке 4 до температуры 600 °С.

Использование конвейерных решеток с двойным просасыванием газов (рис.) позволяет более полно использовать теплоата печных газов.

Достоинством приведенной схемы является сокращение капитальных затрат за счет уменьшения длины печи. Для печей 2,7×50 м применяют конвейерные решетки шириной 3 м и длиной 12,5 м, для печей 3,6×50 м – шириной 3 м и длиной 20 м. Расход топлива при этом снижается с 280–300 (у длинной вращающейся печи) до 230–240 к.у.т./т извести.

К недостаткам относится значительное сопротивление слоя материала на решетке из-за забивания его пылью при вторичном просасывании газов в холодном отсеке, а также использование брикетированного либо плотного сырья.

Использование шахтных теплоатаобменников. Шахтный теплоатаобменник состоит из футерованного огнеупорным кирпичом цилиндрического стального кожуха 14, наружной 6 и внутренней 7 цилиндрических решеток, загрузочной коробки 11 и выгрузочной воронки 15 с кареточным питателем 4. В верхней части загрузочной коробки установлены датчики 12 уровня. Для обслуживания теплоатаобменника в его корпусе установлены контрольные отверстия 5 и 8.

Известняк фракции 20–50 мм загружается в загрузочную коробку 11. Из нижней части 10 загрузочной коробки под действием собственного веса известняк опускается в кольцевое пространство между решетками 6 и 7 и из него в выгрузочную воронку 15. Установленный под воронкой питатель 4 равномерно выгружает из теплоатаобменника подогретый до температуры 600–520 °С известняк и направляет его в питательную течку 3 вращающейся печи 2. Выходящие из печи газы проходят пылесадительную камеру 1 и поступают в кольцевую камеру 16 с температурой 700–750 °С. Из камеры 16 газы проходят в ка-

меру 17, отдавая часть своего тепла материалу, и охлаждаются до температуры 430–450 °С. Дымовые газы удаляются из теплотатаобменника через патрубок 9.

Использование циклонных теплотатаобменников. Принцип действия циклонных теплотатаобменников основан на подогреве и частичной декарбонизации сырья во взвешенном состоянии.

Известняк фракции 0–1 мм пневмонасосом подается по трубе 8 в приемный бункер 7 сырья (рис.). Шнековый питатель 9 подает сырье в газоход 10, где оно подхватывается газовым потоком и транспортируется в циклон 13. В циклоне сырье подогревается до температуры газового потока, отделяется и оседает в его бункере. Затем через уплотнительный клапан 15 известняк поступает в газоход 14, где подхватывается потоком газов и выносится в циклон 11. В циклоне 11 материал подогревается до температуры газов, отделяется и через уплотнительный клапан 16 и течку 17 поступает в газоход 18, где подхватывается выходящими из вращающейся печи отходящими газами с температурой 850–900 °С и поступает в циклон 4. Здесь материал подогревается во взвешенном состоянии до температуры 800–850 °С, отделяется и через уплотнительный клапан 2 по течке 20 направляется в печь на обжиг. При этом температура отходящих газов снижается до 350–380 °С.

Достоинством циклонных теплотатаобменников является возможность использования пылеобразного сырья, не поддающегося грануляции, отсутствие движущихся частей, простота конструкции, высокая теплотатавая экономичность.

Недостатком приведенной схемы является значительный пылеунос материала, что предопределяет большую нагрузку на аспирационную систему, а следовательно, повышенный расход электроэнергии.

Использование других конструкций. Для интенсификации процесса декарбонизации и уменьшения расхода топлива известно применение конструкции, представляющей собой сочетание шахтной печи диаметром до 6–8 м с вращающейся печью диаметром около 2,5 м. При этом мелкокусковой фракционированный материал обжигается на 80% в шахте и окончательно – во вращающейся печи. Суточная производительность подобной установки достигает 400–500 т при затрате теплотаты около 4200 кДж/кг извести.

В последние годы ведется интенсивная разработка способов и установок, предназначенных преимущественно для получения извести из мелкокусковых и даже пылевидных материалов. Такие способы позволяют не только использовать мелкую фракцию, но и значительно интенсифицировать процесс обжига и увеличить удельную производительность установок.

ГП «Институт НИИСМ» разработана энергосберегающая безотходная технология производства строительной кальциевой извести, сущность которой заключается в осуществлении стадий сушки и обжига тонкомолотого мела во взвешенном состоянии (в газовой суспензии), благодаря чему повышается интенсивность теплотатаобмена между материалом и газовой средой. Тонкодисперсный мел подается в скоростной обжиговой агрегат, где под действием температуры 950–1000 °С подвергается термическому разложению с получением порошковой извести. Минимальное количество испаряемой влаги, низкая

температура отходящих газов, хорошая теплоизоляция высокотемпературных узлов позволяют достичь удельного расхода топлива 185–200 к.у.т./т извести. Кроме того, минимальный перепад температуры между теплоносителем и материалом исключает пережог извести и обеспечивает высокую степень декарбонизации (более 95 %).

Согласно расчетам, расход условного топлива составит от 177,7 до 188,9 кг на тонну извести, электроэнергии около 40 кВт/ч на одну тонну. Это на 40% меньше в сравнении с традиционной технологией.

Также разработана энергоэффективная технология скоростного обжига молотого доломита во взвешенном состоянии. Основные принципы, заложенные в технологию получения доломитовой извести, аналогичны описанным выше для производства порошковой кальциевой извести.

С целью снижения энергопотребления известкового производства на ПРУП «Белорусский цементный завод» (цех извести, г. Кимовичи) планируется модернизация производства комовой извести с установкой сушильного барабана в цехе производства извести. Это позволит использовать теплоту отходящих газов от печи обжига извести для сушки сырья в сушильном барабане на дополнительно устанавливаемой линии по производству кормового мела. Температура дымовых газов на входе в сушильный барабан – 40–470 °С, на выходе – 140–150 °С. Расход печных газов – около 52 тыс. м³/ч.

Увеличить производительность вращающихся печей и снизить расход топлива можно и другими эффективными способами. Например, стабилизацией питания вращающихся печей шламом или сырьевой мукой путем установки современных шламопитателей и дозаторов, что позволяет снизить расход топлива на 0,9–1%.

Регулирование числа оборотов печи приводит к изменению времени пребывания в ней материала и производительности печи. Современные печи оборудованы приводом, позволяющим ступенчато изменять скорость вращения корпуса печи от 0,5 до 1,2 об/мин. Увеличение числа оборотов печи способствует интенсификации теплотыобмена между газовым потоком и материалом. Повышение числа оборотов печи с одновременным увеличением подачи в нее топлива и сырья является эффективным средством интенсификации процесса обжига.

1.4.2 Использование продуктов химической промышленности

Разжижители сырьевого шлама. Уменьшение энергозатрат в производстве извести по мокрому способу возможно путем введения добавок, снижающих влажность сырьевого шлама. Известно, что при снижении влажности на 1 % экономия топлива составит около 1,5 %.

В настоящее время влажность шлама колеблется от 39–40 % на ОАО «Красносельскстройматериалы» до 44–47 % на ОАО «Кричевцементношифер». Влажность сырьевого шлама можно снизить до 35 %, дальнейшее уменьшение влажности нецелесообразно, поскольку в зоне декарбонизации вращающейся печи имеется количество тепла, способное испарить 35 % влаги и более. Исходя

из вышесказанного, возможно снижение влажности сырьевого шлама на 6–10% с экономией топлива на 9–15 %, поэтому введение ПАВ, способных понизить влажность сырьевого шлама, является на сегодняшний день весьма актуальной задачей.

Снижение влажности сырьевого шлама может быть достигнуто путем использования разжижителей, органических ПАВ и электролитов.

В качестве ПАВ используют ССБ (сульфитно–спиртовая барда), СДБ (сульфитно–дрожжевая бражка), ЛСТ (лигносульфанат технический) и т.д. Введение в шлам электролитов (KCl, Na₂CO₃, CaCl₂ и др.) может существенно изменить его текучесть. Использование разжижителей позволяет готовить шлам с меньшей влажностью при сохранении прежней текучести.

Минерализующие и модифицирующие добавки. Использование минерализаторов позволяет снизить температуру разложения карбоната кальция на 100–120 °С и повысить скорость реакции диссоциации.

Максимальное ускорение процесса декарбонизации обеспечивают хлориды титана, марганца, хрома и меди. Наибольший эффект достигается при введении 0,5–1 % фторида, хлорида, карбоната натрия и хлорида кальция. При этом активность извести возрастает на 10–15 %. Однако при использовании хлоридов металлов может иметь место эффект декрепитации, т.е. снижения прочности гранул извести вследствие разрушения кристаллической решетки хлоридов в определенном интервале температур. Это приводит к сильному пылению в печи, что затрудняет теплотатаобмен в зоне обжига. Использование хлоридов металлов целесообразно при обжиге известняка в шахтных печах.

1.4.3 Интенсификация процесса помола извести.

Известь – один из самых трудноразмалываемых материалов.

Комовую негашеную известь (кипелку) обычно измельчают в две стадии. Крупные куски извести измельчают в щековых или валковых дробилках.

Валковые дробилки широко применяются для среднего и мелкого дробления материалов, они измельчают материал в основном раздавливанием, раскалыванием, частично истиранием между двумя вращающимися навстречу друг другу валками с гладкой, зубчатой или рифленой поверхностью.

Валковые дробилки обычно применяют для вторичного мелкого дробления. Валковые дробилки бывают с неподвижными подшипниками у обоих валков, с подвижными подшипниками у одного из валков и с подвижными подшипниками у обоих валков. Валковые дробилки с подвижными подшипниками у одного из валков получили наибольшее распространение. Валковая дробилка для тонкого дробления с гладкими валками отличается тем, что зазор между валками устанавливается в пределах 1–2 мм. Привод валков осуществляется через ременную передачу — шкивы. Валки установлены на раме. Стальные пружины (амортизаторы) являются предохранительным устройством. Для очистки поверхности валков предусмотрены скребки.

Домол извести, как правило, производят в шаровых мельницах.

Барабан мельницы изготавливают сварным из листовой стали. Его внутренняя поверхность футерована плитами из износостойких материалов со звукоизолирующими прокладками. Профиль и схема установки футеровочных плит существенно влияет на процесс измельчения материала и производительность барабанных мельниц. Опыт эксплуатации барабанных мельниц показал, что наиболее рациональным является избирательное измельчение материала, когда крупные частицы измельчаются ударом, а мелкие – истиранием. Следовательно, режим работы мельниц должен обеспечивать чередование ударного режима с истиранием. На практике это реализуется за счет использования для футеровки элементов, обеспечивающих переменный коэффициент сцепления мелющих тел со стенками барабана.

Технология производства молотой негашеной извести заключается в получении готового порошкообразного вяжущего материала, которым можно пользоваться как цементом. Кроме того, производство этого вида вяжущего должно обеспечивать возможность использования практически полного гашения всей кусковой негашеной извести, выгруженной из печи, включая недожог, пережог, размолотые в тонкий порошок. Технология изготовления молотой негашеной извести должна быть такой, чтобы сохранить до использования в деле (в растворах) всю энергию, присущую кусковой негашеной извести. Эта энергия способствует повышению в два–три раза прочности растворов и изделий на негашеной извести (считая на CaO) по сравнению с гидратной известью, получаемой гашением пусковой негашеной извести.

Однако следует иметь в виду, что негашеная молотая известь отмеченными преимуществами обладает только при надлежащей тонкости помола. Более грубый ее помол приводит к тому, что в твердеющем известковом растворе может находиться свободная известь (CaO) со всеми вытекающими отсюда отрицательными последствиями. Поэтому качество помола извести негашеной молотой должно контролироваться.

Для интенсификации процесса помола извести используют следующие методы:

1. Введение в состав извести при помоле активных минеральных добавок (шлак, пемза, трепел и т.д.), которые участвуют в твердении известкового раствора.
2. Введение при помоле в состав извести кварцевого песка, который обладает абразивными свойствами и облегчает размалывание частиц извести.
3. Введение ПАВ (до 1 % от массы извести). Молекулы ПАВ адсорбируются в трещинах, возникающих при помоле извести и оказывают расклинивающее и противослеживающее действие.

Влияние гранулометрического состава молотой извести на качество получаемых с ее использованием материалов прекрасно иллюстрирует следующий пример: в производстве ячеистых бетонов автоклавного твердения при использовании извести–кипелки высокой тонины помола при перемешивании в смесь в результате коагуляции мельчайших чешуек извести образуются комки диаметром 3–5 сантиметров не разрушающиеся при вымешивании. Такие комки, оставаясь в изделиях, снижают их прочность, морозостойкость, вызывая пе-

перасход вяжущих материалов. Даже при незначительных сроках хранения молотой негашеной извести очень мелкие частицы быстро гасятся влагой, содержащейся в воздухе, что значительно снижает активность материала. Крупные же частицы, имея малую поверхность фазового контакта, гасятся в смеси медленней и не в полном объеме, что также в свою очередь увеличивает расход извести.

Порошки, полученные с использованием шаровых, а особенно вибрационных мельниц, всегда характеризуются очень нестабильным гранулометрическим составом. Даже высококачественная молотая негашеная известь с удельной поверхностью в 3000–5000 см²/г обычно имеет остаток на сите № 008 около 15–20%. При затворении водой эти частицы превращаются в 10–15 процентный непогасившийся остаток или инертный балласт, часто бесполезный, а иногда и вредный. Таким образом, при широко используемом в настоящее время способе помола как минимум 10% высококачественной молотой негашеной извести не используется по своему прямому назначению и попросту теряется.

Но и сама потребность очень тонкого помола негашеной извести необходимого для придания ей определенных качеств, является всего лишь издержками известного и устаревшего способа помола шаровыми мельницами, имеющими высокую металлоемкость и низкий КПД. Ведь для того, чтобы только приблизиться к 50% содержанию в порошке частиц оптимального размера, шаровой мельнице необходимо переизмельчить 30% материала, только тогда содержание крупных зерен не превысит 20%. Но если энергорасход мельниц на получение частиц размерами минус 80 мкм обычно не превышает 20–30 кВт на тонну продукта, переизмельчение до размеров в 10 мкм требует уже 150–200 кВт энергии. Отсюда высокая стоимость и низкая эффективность помола в шаровых мельницах.

Ударное измельчение не имеет подобных недостатков. В ударно-центробежной мельнице реализуется принцип измельчения материала свободным ударом или «кинетического самоизмельчения», когда частицы разгоняются ротором–ускорителем, выбрасываются в пространство помольной камеры и разрушаются при ударе об отражательные плиты статора. То есть обрабатываемый материал измельчает сам себя, без шаровой загрузки. При такой модели измельчения мелющими телами выступают крупные зерна извести, которые разбивают собой более мелкие. В процессе работы мельницы исходный материал непрерывным потоком подается в центр ротора–ускорителя. После удара частицы, достигшие требуемых размеров, выносятся воздушным потоком из помольной камеры, поступают в циклоны и выводятся из агрегата через шлюзовую затвор. Быстрый удар на скоростях >50 м/с дает наивысший выход частиц требуемого размера – до 90% при полном отсутствии остатка на сите №008. Это значит, что мельницы быстрого удара в принципе более эффективны для помола такого материала как негашеная известь. Расход энергии в динамических измельчителях по сравнению с традиционно используемыми шаровыми мельницами в несколько раз меньше, а благодаря более равномерному зерновому составу технологические характеристики получаемого продукта выше.

ГЛАВА 2.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

2.1 Характеристика сырьевых материалов для производства магнезиальных вяжущих.

Магнезиальное вяжущее получают обжигом магнезиально–карбонатного сырья при температуре 700–850 °С с последующим помолом обожженного продукта и его затворением растворами солей магния. К ним относятся каустический доломит и каустический магнезит.

Каустический магнезит (MgO) – продукт обжига природного магнезита при температуре 700–750 °С.

Каустический доломит (MgO·CaCO₃) – продукт полуобжига природного доломита (CaCO₃·MgCO₃) при температуре 750–850 °С.

Сырьем для производства магнезиальных вяжущих служит природный магнезит, природный доломит и брусит.

Природный магнезит – горная порода, состоящая преимущественно из карбоната магния. Твердость магнезита – 4–4,5, плотность 2,9–3,1 г/см³.

Природный доломит – двойной карбонат кальция и магния. Твердость доломита составляет 3,5–4,0, плотность 2,8–2,9 г/см³. Цвет – серовато–белый, иногда с различными оттенками. В Республике Беларусь насчитывают 30 месторождений доломита, но в настоящее время разрабатывается только месторождение «Руба» (г.п. Руба, Витебск. обл.) на базе которого работает ОАО «Доломит».

Брусит – (MgOH)₂. Цвет белый, твердость – 2,5, плотность – 2,3–2,4 г/см³. Содержание MgO в нем составляет примерно 69,11%, H₂O – 30,89%. Основное применение – огнеупорная промышленность, сырье для получения металлического магния.

2.2 Физико-химические основы процесса обжига магнезиально-карбонатных пород

Химической реакцией обжига магнезита является диссоциация карбоната магния



Реакция разложения карбоната магния представляет собой топохимический процесс, происходящий в твердой фазе при высоких температурах. Разложение магнезита является эндотермическим процессом и требует затрат теплоты до 1113,69 кДж/моль. Для разложения 1 кг чистого карбоната магния требуется до 1256 кДж. На практике расход тепла на декарбонизацию значительно больше.

Температура начала диссоциации магнезита по данным различных исследователей изменяется в интервале от 402 до 480 °С при давлении CO_2 0,1 МПа (760 мм. рт. ст.), но с достаточной скоростью разложение магнезита протекает при температуре 600–650 °С. В промышленности обжиг карбоната магния ведут при температурах 750–850 °С.

Температура разложения карбоната магния зависит от парциального давления CO_2 (рис.).

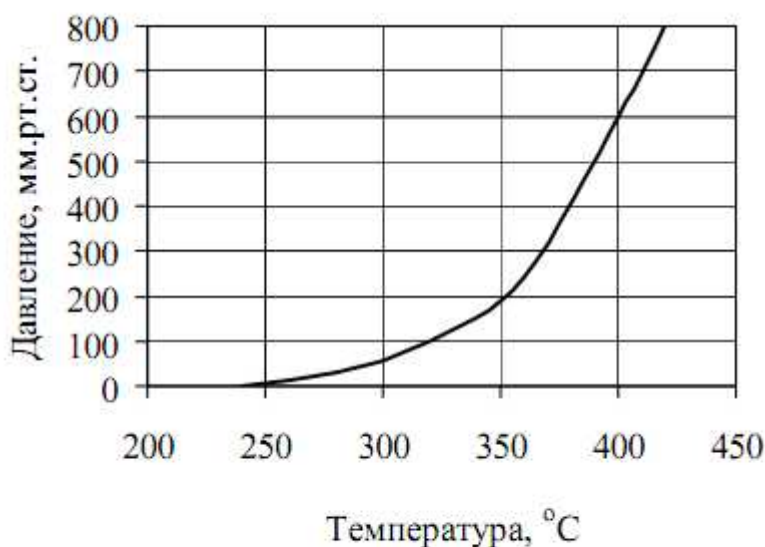


Рис. 3.2. Зависимость температуры диссоциации MgCO_3 от давления CO_2

Повышение температуры обжига до температуры 1600 °С вызывает спекание оксида магния в результате чего образуется «намертво обожженный» периклаз, который очень медленно взаимодействует с водой.

Давление углекислого газа при диссоциации магнезита можно определить по формуле

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 5170 / T + 1,75 \lg T - 1,03,$$

где P_{CO_2} – парциальное давление углекислого газа, Па,
 T – абсолютная температура, К.

Скорость декарбонизации в основном зависит от следующих факторов: скорости подвода тепла (температуры окружающей среды, коэффициента теплотатаотдачи от газов к поверхности куска, теплотатапроводности материала, площади зоны диссоциации и т.д.), размера кусков, диффузии углекислого газа в окружающую среду, структуры, закристаллизованности минерала, распределения примесей в породе и т.д.

Процесс разложения MgCO_3 имеет следующие стадии:

– разрушение частиц MgCO_3 с образованием пересыщенного раствора MgO в MgCO_3 ;

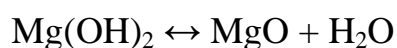
- распад пересыщенного раствора с образованием зародышей нового вещества MgO (периклаза);
- десорбция и последующая диффузия газа на поверхность диссоциирующего вещества.

Разрушение кристаллов MgCO₃ при нагревании сводится к отрыву ионов Mg²⁺ от аниона CO₃²⁻. Для осуществления этого процесса частицы должны накопить определенный запас энергии, необходимой для разрыва старых связей и образования новых. При протекании топохимических процессов кроме распада анионов существенную роль играет стадия разрушения кристаллической решетки, на что идет значительное количество энергии.

В качестве исходного материала для получения оксида магния также может использоваться природный брусит.

В основе кристаллической структуры брусита лежит двухслойная плотнейшая упаковка из ионов (OH)⁻, в которой катионы Mg²⁺ заполняют половину октаэдрических пустот послойно.

При термообработке брусита происходит его дегидратация по следующей схеме



Вода образуется при разрушении структурных (OH)⁻ групп на что тратится энергия до 925,53 кДж/моль. Полная дегидратация Mg(OH)₂ происходит при температуре 400–460 °С.

Основы процесса декарбонизации доломита. Имеется большое число экспериментальных данных по изучению процесса диссоциации доломитов, что связано с применением сырья различной химико–минералогической характеристики и структуры.

Доломит разлагается в интервале температур 700–850 °С, причем дериватограмма доломита характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Первый эндоэффект наблюдается в интервале температур 720–680 °С, второй при 840–920 °С. Таким образом, процесс диссоциации происходит в две стадии:



При разработке технологических параметров обжига каустического доломита следует определить тот узкий интервал температур, при котором происходило бы полное разложение только MgCO₃, без вовлечения в этот процесс CaCO₃. Для этого очень важным является выбор скорости процесса декарбонизации MgCO₃ и поддержание определенного парциального давления выделяющегося CO₂. На указанные процессы влияют, как было указано выше, такие характеристики доломита, как размеры кристаллов образующегося MgCO₃, наличие примесей в их структуре, вызывающих дефектность кристаллической ре-

шетки, гранулометрический состав, а также аэродинамика в печи и газовый состав в зоне декарбонизации.

Для получения качественного магнезиального вяжущего обжиг доломита рекомендуется вести в таком режиме, который обеспечивает наиболее полную термическую диссоциацию только MgCO_3 , а содержание CaO , образующегося при разложении CaCO_3 , не должно превышать 4 % (по ГОСТ 1216-87).

Таким образом? состав и свойства доломита зависят от температуры его обжига:

1) при температуре разложения карбоната магния в доломите (750–850 °С) образуется каустический доломит, состоящий главным образом из MgO и CaCO_3 ;

2) при температуре разложения карбоната кальция в доломите (850–1000 °С) образуется доломитовая известь, состоящая главным образом из MgO и CaO ;

3) при температуре 1400–1700 °С образуется так называемый спекшийся или намертво обожженный доломит, применяемый для металлургических целей.

При разработке параметров обжига доломита основной научно-технической проблемой является близость температур разложения карбонатов магния и кальция. По литературным данным этот диапазон температур лежит в пределах (760÷820)–(890÷910) °С. Следовательно, вытекает необходимость раздвинуть температурные границы разложения двойных карбонатов кальция и магния: MgCO_3 – в область более низких температур, CaCO_3 – в область более высоких температур.

2.3 Влияние примесей на процесс разложения доломита

На кинетику термической диссоциации магнезиальных пород будут оказывать влияние и минеральные примеси, содержащиеся в ней.

Влияние примесей на процесс спекания сводится к тому, что образующиеся из них легкоплавкие соединения заполняют межкристальные поры, способствуя или в некоторых случаях препятствуя спеканию и рекристаллизации.

Опытные данные показывают, что ряд легкоплавких добавок, например Na_2O , K_2O и др., значительно ухудшают спекание, несмотря на то, что содержание расплава в массе увеличивается.

Оксиды железа и алюминия, наоборот, способствуют спеканию в результате понижения температуры образования жидкой фазы.

Кремнезем – постоянная примесь карбонатных пород. Он находится в них в виде включений, либо равномерно распределен по всей массе. Содержание SiO_2 в карбонатной породе обычно не превышает 3–3,5 %.

Чистый кремнезем плавится при 1713 °С. В реакции с основными оксидами он вступает в твердом состоянии уже при 700–800 °С. Кремнезем может вступать во взаимодействие не только с MgO , но и с другими оксидами – Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др. Однако, осуществление этих реакций, вследствие незначительного

содержания указанных оксидов по сравнению с MgO, вряд ли возможно, поэтому их обычно не учитывают.

Оксиды железа и алюминия также являются примесями карбонатных пород. Окраска природных карбонатов часто обусловлена наличием оксида железа.

Огромное влияние оказывает оксид железа и на стойкость футеровки. Известно, что при высоких температурах шамот не обладает стойкостью к оксидам железа. Стойким огнеупором в этом случае оказывается магнезит (MgO). Оксид железа образует с MgO магнезиоферрит $MgO \cdot Fe_2O_3$, который, в свою очередь, входит в твердый раствор с MgO. Магнезиоферрит высокоогнеупорен. Плавление не начинается до тех пор, пока содержание Fe_2O_3 не превысит 70 %.

Некоторые авторы полагают, что оксид углерода, который всегда присутствует в дымовых газах, в зоне обжига может восстанавливать оксид железа (III) по реакции (1.1):



Оксид железа (III) способен образовывать чрезвычайно легкоплавкие соединения, как, например, фаялит $2FeO \cdot SiO_2$ ($t_{пл} = 1065 \text{ }^\circ\text{C}$). Это позволяет предположить, что в процессе обжига оксид железа (II) может иметь еще большее значение, чем оксид железа (III).

2.4 Пути интенсификации процесса декарбонизации доломита

Многочисленные исследования в этом направлении проведены для системы «карбонат кальция – неорганические соли, оксиды». Как правило, авторы отмечают ускорение разложения карбоната кальция в присутствии хлоридов, фторидов, сульфатов, карбонатов различных металлов или снижение температуры его диссоциации. Так, В.Ф. Журавлев пришел к выводу, что механизм действия фтористых солей заключается в изменении кристаллической решетки доломита под воздействием реагирующих компонентов. Было установлено, что добавки 1 и 5 % NaF к доломиту, снижая температуру минимума эндотермической реакции первой стадии его распада (разложение карбоната магния) соответственно на 32 и 156 $^\circ\text{C}$, в то же время мало сказываются на температуре начала термической диссоциации $CaCO_3$.

Механизм процесса ускоренной в присутствии некоторых минерализаторов диссоциации карбоната кальция можно, в частности, представить как появление активных центров искажения его кристаллической решетки под влиянием этих добавок и образование промежуточных соединений с $MgCO_3$, в результате чего ослабевают связи между частицами и увеличивается запас свободной энергии. Это по совокупности оказывает активизирующее воздействие на диссоциацию $MgCO_3$. В присутствии минерализаторов и, по-видимому, под их воздействием ускоряется перемещение внутри решетки ионов Mg^{2+} , O^{2-} и CO_3^{2-} .

, которые, по литературным данным, в большей степени лимитируют перестройку решетки $MgCO_3$, чем возникновение зародышей новых фаз.

Согласно данным П.П. Будникова и Д.П. Бобровника в присутствии 1 % $NaCl$ в доломите температура диссоциации $MgCO_3$ и $CaCO_3$ снижается на 50–60 °С, причем появление CaO отмечено при 550 °С.

Л.Г. Берг и С.Г. Ганелина установили, что начало диссоциации доломита в присутствии 1 % $NaCl$ начинается при 500–550 °С, распад доломита на MgO и $CaCO_3$ происходит при 650 °С, начало диссоциации $CaCO_3$ – при 550 °С.

Значительное снижение температуры на первой стадии диссоциации доломита в присутствии 1 % K_2CO_3 и Na_2CO_3 , а также $NaCl$ и NaF наблюдал Швоб. Он объяснил его каталитическим действием солей на образование устойчивых твердых растворов с кальцитом. Изменения температуры диссоциации $CaCO_3$ (вторая стадия диссоциации доломита) при этом автором не наблюдалось.

Активизирующее воздействие $NaCl$ и $CaCl_2$ на диссоциацию доломита в интервале 600–700 °С до получения магнезиальной извести показано в работе П.П. Будникова.

Исследованиями А.Я. Вайвада, Б.Э. Гофмана и К.П. Карлсона по диссоциации доломита в присутствии 1–5 % $NaCl$, NaF , $NaNO_3$, Na_2SO_4 , KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , $LiCl$, LiF , $Be(NO_3)_2$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , $BeCO_3$, $ZnCO_3$ и NH_4Cl установлено, что добавка этих солей снижает температуру на первой стадии диссоциации доломита и незначительно (за исключением LiF) влияет на температуру диссоциации $CaCO_3$. При этом анионы солей больше влияют на снижение температуры на первой стадии диссоциации доломита, чем катионы, и по своей активности могут быть расположены в следующем порядке: $NO_3^- > F^- = CO_3^{2-} > Cl^- > SO_4^{2-}$.

Таким образом, сложность и в какой-то мере противоречивость сведений, касающихся интенсифицирующего действия различных добавок, состоит в том, что методов идентификации продуктов обжига доломита фактически нет, так как небольшое количество минерализатора (менее 1 %) уже приводит к заметному снижению температуры его термической диссоциации.

2.5 Печи для обжига магнезиальных пород

В промышленности для обжига кусковых материалов используют в основном циклонные и вращающиеся печи, в меньшей степени – шахтные печи, печи кипящего слоя. В мировой практике в промышленном масштабе магнезиальные вяжущие производят только из магнезита и брусита.

Магнезиальные породы обжигают по сухому способу.

Для обжига магнезиальных вяжущих применяют *вращающиеся печи* средних размеров длиной 50–75 м и диаметром 2–2,5 м, производительность 40–120 т/сут, расход условного топлива составляет 20–30%.

Вращающиеся печи целесообразно применять при использовании мелкофракционного сырья и для получения продукта высшего качества.

Вращающаяся печь по длине условно можно разделить на три зоны, не имеющие четких границ.

Зона сушки. В начале зоны происходит испарение влаги из материала, который нагревается до 150–200 °С.

Зона подогрева и разложения. Длина этой зоны составляет около 16–20% от длины печи. Материал нагревается до температуры 800–900 °С. При этой температуре выгорают органические добавки, происходит декарбонизация карбоната магния и частично карбоната кальция.

Зона охлаждения. Готовый продукт охлаждается до температуры 400–500 °С.

Техническая характеристика вращающихся печей приведена в таблице.

Таблица – Техническая характеристика полых вращающихся печей

Таблица 11

Техническая характеристика полых вращающихся печей

Показатель	Печь		Показатель	Печь	
	3,0 × 51,3 м	3,5/3,0 × 60 м		3,0 × 51,3 м	3,5/3,0 × 60 м
Производительность, т/ч	10,0	12,0	Скорость вращения, об/мин	0,5–1,0	
Удельный расход тепла, ккал/кг	1600		Мощность двигателя, кВт	59,0	75,0
Расширенная часть, м:			Длина секции корпуса, м	7,2	
диаметр	—	3,5	Число переходных конусов	—	2
длина	—	9,6	Длина переходных конусов, м	—	2,15
Остальная часть, м:			Ширина бандажей, мм	350	
диаметр	3,0		Расстояние между опорами, м	14,4	17,7
длина	51,3	50,4	Диаметр сечения в обресе конца, м:		
Отношение длины к внутреннему диаметру	20	22	холодного	1,7	
			горячего	1,8	
Внутренняя поверхность, м ²	424	509	Тип холодильника	Барабанный	
Толщина корпуса, мм	20,0	22,0	Вес металлических частей, включая холодильник, т	303	325
Число опор	4				
Наклон, %	3				

Перспективными теплотатавыми установками для обжига являются *циклонные камеры* (рис.), где мелкодисперсный материал подается в закрученный вихревой поток горячих газов и обрабатывается в течение минимального времени (доли минут). Малые печные пространства при высоком их напряжении, короткие сроки обработки, непрерывность действия делают циклонные установки весьма экономичными.

Во время обжига материал находится во взвешенном состоянии, затем уносится к выходному отверстию. Отброшенный центробежной силой более крупный материал кратковременно находится на стенках, откуда спускается к выходу. Теплотата отходящих газов может быть использована для подогрева воздуха, идущего на горение, а также для иных целей (производство пара, сушка и т.д.). В настоящее время циклонные камеры не используются.

Печи кипящего слоя позволяют получать магнезиальные вяжущие при обжиге мелкодробленых и пылевидных пород фракций 0,2–0,6; 0,6–3; 3–12; 12–25 мм.

Печь кипящего слоя (рис.) представляет собой вертикально установленную футерованную цилиндрическую шахту, разделенную по высоте решетками на три зоны (две зоны подогрева сырья и зону обжига). Керамические решетки зон подогрева собраны из шамотного кирпича специальной конструкции.

При сжигании мазута топливо попадает на частицы материала и вместе с ними равномерно распределяется в кипящем слое. В процессе переноса частиц происходит выгорание топлива по всему объему слоя, поэтому мазут вводится в кипящий слой по периферии зоны обжига, а воздух – через отверстия решетки.

Если скорость потока газов меньше скорости начала псевдооживления, слой материала на решетке остается неподвижным. При равных скоростях частицы материала приобретают подвижность (кипящий слой). Во избежание сепарации кипящего слоя, сопровождающейся выносом из него потоками газов мелких частиц материала, полидисперсность материала нормируют пределом отношения размеров наименьших и наибольших частиц.

Характерной особенностью температурного режима печи кипящего слоя является ступеньчатое изменение температуры материала по камерам, в результате чего одновременно наблюдается поступление в камеру обжига материала с низкой температурой и выход из нее газов с температурой, значительно превышающей температуру его диссоциации. Это обуславливает увеличение расхода тепла на обжиг, поэтому температуру в зоне обжига необходимо поддерживать ближе к температуре диссоциации обжигаемого материала.

Печи кипящего слоя оборудованы внешними переточными устройствами, что вызывает увеличение потерь тепла в окружающую среду. Указанные факторы приводят к тому, что удельный расход тепла на обжиг карбонатных пород в печах кипящего слоя выше, чем в шахтных и вращающихся печах.

При обжиге в печах кипящего слоя значительно снижаются затраты на размол материала, т. к. в них обжигаются породы мелкой фракции. Кроме того в процессе обжига материал дополнительно измельчается. Однако при всех достоинствах печей данного типа распространения в промышленности строительных материалов они не получили.

2.6 Интенсификация процесса помола магнезиальных вяжущих.

Для тонкого измельчения материала после обжига можно использовать различные мельницы, начиная от жерновов и заканчивая трубными и центро-

бежными. Главное требование к помолу — получение достаточно тонкого и равномерного измельчения. При этом получаемый порошок должен быть защищен от свободного доступа влажного воздуха, т. к. свежееобожженное магнезиальное вяжущее достаточно легко поглощает влагу и теряет свою активность.

Для помола обожженного магнезита чаще используются шаровые мельницы. Основным элементом такой мельницы — цилиндрический или конический барабан, бронированный изнутри плитами. Цилиндрические шаровые мельницы выпускают различной длины, они могут быть одно-, двух- и многокамерными. Многокамерные мельницы называют трубными.

При помоле обожженных магнезиальных материалов происходит налипание значительной части вяжущего на мелющие тела, что снижает эффективность помола. Существует несколько путей устранения недостатков такого рода. Для интенсификации помола к размалываемому материалу (например, к цементному клинкеру) добавляют ПАВ. Однако обожженные магнезиальные породы в отличие от цементного клинкера имеют низкую твердость, и налипание таких пород на оборудование обусловлено их слоистой структурой и низкой прочностью. Например, при обжиге магнезита происходит разрыхление и разупрочнение кусков обожженного материала, поэтому введение ПАВ в этом случае нецелесообразно.

Комовая строительная известь, получаемая при обжиге родственных магнезиту пород кальцита и доломита, имеет сходную с обожженными магнезиальными породами слоистую структуру. При производстве строительной извести размол обожженного материала производят совместно с минеральным компонентом, обладающим более высокой твердостью и абразивностью, например кварцевым песком. Введение минерального компонента в состав вяжущего интенсифицирует процесс помола и снижает стоимость продукции за счет замены части обожженного компонента необожженным. При этом тонкомолотый кварцевый песок может выполнять роль активной минеральной добавки. Для размола среднеобожженного периклаза для активации размола вместо песка лучше вводить исходные породы — магнезит или брусит. Количество вводимой породы для активизации размола подбирается индивидуально.

2.7 Твердение магнезиального цемента

Каустический доломит может быть затворен рапой морской воды или рапой соляных озер, бромной рапой (отход бромных заводов), отходом по переработке карналлита, отработанной серной кислотой, отходом производства борной кислоты. Все это говорит о широкой возможности использования местных видов затворителей, создания комплексных безотходных производств.

В странах СНГ чаще всего в качестве затворителя каустического доломита используют водный раствор бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) по ГОСТ 7759-73, добываемого на предприятии «Каустик» (РФ, г. Волгоград) в виде природного солевого рассола. Раствор хлорида магния может быть получен и путем селективного подземного выщелачивания карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Такая технология реализована на ООО «Уралкалий» в России. К вредным примесям бишофи-

та относят CaCl_2 , FeCl_2 . Эти примеси ускоряют схватывание вяжущего, могут снижать прочностные характеристики формирующегося камня, а CaCl_2 повышает гигроскопичность изделий. Наличие KCl уменьшает содержание хлорида магния, частично связывая его в карналлит. Примеси NaCl и MgSO_4 могут быть полезны. Так, MgSO_4 связывает CaO как в затворителе, так и в вяжущем, снижая тем самым склонность камня к растрескиванию, а NaCl активизирует гидратацию пережога.

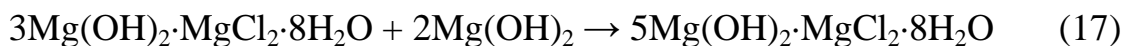
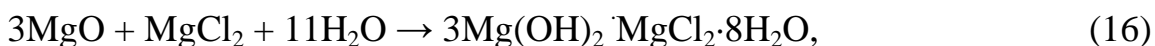
Кроме бишофита, в качестве затворителя каустического доломита применяют также сульфат магния, который входит в состав рапы очень многих соляных озер. Из растворов рапы соляных озер сульфат магния может быть получен вымораживанием. Его получают также растворением оксида магния в серной кислоте.

Для затворения каустического доломита может использоваться и железный купорос (FeSO_4). При этом уменьшается гигроскопичность и увеличивается водостойкость изделий, однако прочность такого цементного камня будет меньше, чем при затворении вяжущего раствором хлорида магния. Также следует отметить, что сульфат железа окрашивает цемент в коричневый цвет.

На процесс твердения магнезиального цемента оказывают влияние такие факторы, как плотность раствора затворителя, его температура, жидкотвердое отношение (Ж/Т), время твердения и т.д.

По теории А.А. Байкова при затворении MgO водой он начинает медленно гидратироваться с образованием плохо растворимого гидроксида магния. Этот процесс экзотермический и через 3–4 ч температура достигает максимума. Растворимость MgO и Mg(OH)_2 близка и мала, поэтому гидратация MgO затрудняется в связи с образованием на его поверхности пленок Mg(OH)_2 , препятствующих проникновению воды вглубь частиц. Прочность получаемых изделий невелика, поэтому магнезиальные вяжущие, затворенные водой, не получили широкого распространения.

Ускоряющее действие солей магния на гидратацию MgO объясняется тем, что в присутствии солей магния Mg(OH)_2 последовательно реагирует с ними с образованием гидроксихлоридов магния по реакциям:



В ходе этих процессов уменьшается содержание Mg(OH)_2 , что является движущей силой для растворения новых порций MgO . Реакция гидратации и образования октагидрата тригидроксихлорида магния (первый период твердения) начинается вскоре после затворения магнезиального вяжущего и продолжается очень долго.

Второй период твердения – схватывание. Новообразования образуют пересыщенный раствор и выделяются в виде геля. Схватывание начинается и заканчивается сравнительно быстро.

Третий период – кристаллизация. Октагидрат тригидроксихлорида магния $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде игл и волокон, которые, срастаясь между собой, придают жесткость каркасу в ранние сроки. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, выделяющийся в процессе гидратации, частично кристаллизуется в брусит. Кристаллы и гель $\text{Mg}(\text{OH})_2$ уплотняют кристаллическую решетку, образованную тригидроксихлоридом магния, придавая цементному камню повышенную прочность.

Следует отметить, что при затворении магниезальных вяжущих раствором как хлорида, так и сульфата магния, указанные процессы протекают не строго последовательно, а накладываются друг на друга. Это приводит к тому, что в затвердевшем камне присутствуют продукты реакций, протекающих и на первой стадии и на второй.

2.7 Нормы и требования к магниезальным вяжущим

По ГОСТ 1216-87 каустический магнезит марок ПМК, т.е. представляющих собой пыль-унос производства спеченного магнезита, используемого для изготовления огнеупоров, в зависимости от его химического состава делится на 4 марки: ПМК-88, ПМК-87, ПМК-83, ПМК-75, где цифры представляют собой процентное содержание оксида магния в магниезальном вяжущем веществе.

ПМК-88 – ПМК-83 используются как химический продукт в энергетической, химической, стекольной и других отраслях промышленности. Марка ПМК-75 применяется в качестве вяжущего.

Насыпная плотность при вибрировании должна находиться в пределах 1150–1350 кг/м³. Определение насыпной плотности проводится согласно EN 14016-2-2004. Этот показатель косвенно характеризует степень закристаллизованности (активность) оксида магния и позволяет экспрессно определять пригодность вяжущего для применения в строительстве.

Тонкость помола магниезального вяжущего выражается количеством остатка просеиваемой пробы на стандартных ситах № 02 и 008. Согласно нормативов тонкость помола вяжущего должна соответствовать количеству остатка на ситах № 02 – не более 5 %, №008 – не более 15%.

Нормальная густота определяется в соответствии с ГОСТ 1216-87 и характеризуется минимальным количеством водного раствора затворителя, необходимым для получения теста нормальной консистенции, при которой пестик прибора Вика погружается в тесто на 4–10 мм.

Сроки схватывания магниезального теста нормальной густоты при затворении вяжущего водным раствором хлорида магния плотностью 1200 ± 20 кг/м³ по EN 14016-2-2004 должны быть: начало схватывания – не ранее 30 мин, конец схватывания – не позднее 6 ч; по ГОСТ 1216-87: начало схватывания – не ранее 20 мин, конец схватывания – не позднее 6 ч; по ТУ 5745-004-70828456-2005 (РФ): начало схватывания – не ранее 40 мин, конец схватывания – не позднее 6 ч; по ТУ ВУ 100354659.074-2010 : начало схватывания – не ранее 20 мин, конец схватывания – не позднее 6 ч. При затворении магниезального теста

водным раствором сульфата магния по ТУ ВУ 100354659.074-2010 конец схватывания составляет не более 3 ч.

Равномерность изменения объема определяется на образцах-лепешках, если они после 1 сут твердения на воздухе и 1 сут выдержки в воде не разрушились и не имеют радиальных или сетчатых трещин. В действующем ГОСТ 1216-87 это требование к магнезиальным вяжущим отсутствует.

Прочность при сжатии образцов магнезиального камня, изготовленных из теста нормальной густоты, должна быть по ТУ ВУ 100354659.074-2010: через 1 сут твердения – не менее 20 МПа, через 14 сут твердения (в тесте) – не менее 60 МПа; по ТУ 5745-004-70828456-2005: через 1 сут твердения – 35–45 МПа, через 28 сут твердения (в растворе) – не менее 60 МПа.

Водостойкость магнезиального камня оценивается по коэффициенту размягчения, который определяют по отношению прочности на сжатие половинок-балочек размерами 40×40×160 мм, выдержанных 4 сут в воде, и в воздушно-сухих условиях. Величина коэффициента размягчения зависит от вида затворителя, его плотности, количества вводимых добавок и колеблется в пределах 0,4–0,95.

Гигроскопичность – способность поглощать воду из воздуха магнезиальным камнем и изделиями на его основе. Зависит от вида используемого затворителя. Так, гигроскопичность магнезиального камня, получаемого на основе хлорида магния составляет 7–9 %, на сульфате магния – 1–3 %.

Истираемость магнезиального камня в сухих условиях очень низкая (не более 1,5 %).

Огнестойкость изделий на основе магнезиальных вяжущих высокая. Это обусловлено тем, что гидратные составляющие магнезиального камня (гидрооксихлориды(сульфаты) магния) теряют воду при температуре 450–550 °С. При этом на испарение кристаллизационной воды затрачивается значительное количество энергии.

2.8 Малоэнергоемкая безотходная технология переработки доломита на минеральные вяжущие и технические продукты

Большие запасы доломита, имеющиеся в Витебском районе, можно использовать не только для производства доломитовой муки, применяемой в основном в сельском хозяйстве, но и для производства малоэнергоемких минеральных вяжущих – магнезиального цемента, гипсовых вяжущих, доломитовой извести, а также ряда других технических материалов, предназначенных для иных целей. Например, сульфата магния, используемого в качестве компонента для сложносмешанных удобрений, в том числе для тепличных хозяйств, импортируемых в настоящее время из-за рубежа; металлургического магнезита, импортируемого для Белорусского металлургического завода.

Таким образом, организация комплексной переработки доломита позволит:

– организовать производство доломитовой извести, стоимость которой по сравнению с нынепроизводимой строительной известью из переувлажненных мелов будет на 15–30 % ниже;

– проводить разложение доломитовой муки серной кислотой (имеющейся в достаточном количестве в Беларуси), что позволит получить двуводный сульфат кальция для организации производства из него высококачественного строительного гипса и увеличить масштабы производства гипсокартонных листов и ликвидировать их импорт. Образующийся при этом сульфат магния будет использоваться в качестве затворителя каустического доломита при получении магнезиального цемента, а также в качестве компонента в составе сложносмешанных минеральных удобрений, в том числе для тепличных хозяйств;

– производить металлургический доломит.

2.8 Получение строительных изделий на основе магнезиальных вяжущих

Магнезиальное вяжущее находит применение в строительстве благодаря особым свойствам и более низким энергетическим затратам на его производство по сравнению с портландцементом. Цемент Сореля, включающий магнезиальное вяжущее (MgO) и магниевые соли сильных кислот ($MgCl_2$, $MgSO_4$), обладает уникальными свойствами. Это — экологически чистый материал. Изделия из цемента Сореля гигиеничны, стойки к гниению, подавляют размножение микробов и бактерий, появление насекомых и грызунов, а также не пылят, не искрят, не горят и выдерживают температуру нагрева до $400\text{ }^{\circ}C$, защищают от действия радиации, имеют прекрасный декоративный вид и т. д.

Благодаря своим высоким строительно–техническим и эксплуатационным свойствам магнезиальные вяжущие позволяют изготавливать на своей основе широкую гамму строительных материалов тепло- и звукоизоляционного и декоративного назначения: стеновые перегородки, наливные полы, фибролит, ксилолит, пеномагнезит, подоконные доски, лестничные ступени, абразивные круги и т.д.

Материалы на цементе Сореля в зависимости от используемых заполнителей и применяемых добавок могут значительно изменять свои свойства. Так, прочностные характеристики магнезиальных изделий могут изменяться от 70 МПа для тяжелых бетонов и до 1 МПа для легких и специальных материалов. Для магнезиальных материалов характерны повышенная прочность на растяжение при изгибе, высокая адгезия к различным материалам, в том числе и к органическим, стойкость к ударным воздействиям, к агрессивным растворам щелочей, солей и других минерализованных вод.

На основе цемента Сореля с использованием минеральных заполнителей производят:

– высокопрочные полы и разного рода покрытия изготовленные из тяжелых бетонов, в которых заполнителями являются щебень и песок из магматических, метаморфических и осадочных горных пород. Их устраивают в современных торговых центрах, общественных зданиях разного назначения, про-

мышленных цехах, на бензозаправках, автомобильных мойках, в ангарах для стоянки самолетов и т. д.;

- штучные изделия, изготавливаемые из тяжелых высокопрочных бетонов и растворов: жернова, точильные камни, ступени для лестниц, плитки для пола, кровельные плиты и др.;

- сухие строительные смеси для внутренней и внешней отделки зданий и сооружений: искусственный мрамор, штукатурные, шпатлевочные, цементно-песчаные составы для малых скульптурных форм, минеральные краски и т. д.;

- материалы специального назначения: составы для огнезащиты и защиты от биологической коррозии строительных сооружений, изделия для огнеупорной промышленности, абразивы и др.

Для производства теплоизоляционных и отделочных материалов используют ксилолит (от греч. — дерево-камень). Из него производят:

- бесшовные наливные теплоизоляционные полы, в которых основным наполнителем служат древесные опилки. Эти полы характеризуются гигиеничностью, негорючестью, устраиваются сплошной поверхностью без швов на больших площадях, обладают большой адгезией, как к нижележащему основанию, так и к различным лакам и краскам, теплопроводностью на уровне древесины, низкой истираемостью и долговечностью. Ксилолитовые полы могут применяться в местах общего пользования: торговых комплексах, зданиях вокзалов, кинотеатрах и т. д., а также в промышленных зданиях, особенно там, где не должно быть пыли и статического электричества;

- прессованные плитки с использованием в качестве наполнителя древесной мелочи, которые могут заменить паркет;

- стекломагнезитовые плиты для внутренней и наружной отделки, представляющие собой ксилолитовую

- плиту, снизу и сверху армированную стеклотканью. Плиты хорошо поддаются окраске, их отделывают минеральной крошкой и используют для оформления фасадов и внутренней отделки. Такие плиты поступают на российский рынок из Китая, но в 2008 г. их начали выпускать и в России — в Екатеринбурге;

- сухие строительные смеси, представляющие собой штукатурные, шпатлевочные составы.

Возможно изготовление на основе каустического доломита пенобетонов с широким диапазоном плотностей и прочностных характеристик.

Показана возможность изготовления на основе магнезального цемента черепицы, глазурованного шифера, прессованного экологического бруса на основе отходов древесины.

Прессованный брус является абсолютно экологически чистым материалом, не токсичен, не горюч, не подвергается гниению и воздействию насекомых. Достоинства материала определяются свойствами его компонентов. Наполнитель (древесная масса) обеспечивает низкую теплопроводность, морозостойчивость и легкость обработки; каустический магнезит (доломит) — высокую прочность. Кроме того, присутствие магнезита (доломита) делает брус практически негорючим, а затворитель (раствор хлорида либо сульфата магния)

выполняет функции основного связующего и придает материалу антисептические свойства, препятствуя развитию грибка, бактерий, плесени.

ГЛАВА 3.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

3.1 Классификация гипсовых вяжущих веществ и сырье для их производства.

Гипсовыми вяжущими веществами называют тонкоизмельченные продукты термической обработки дигидрата сульфата кальция, состоящие преимущественно из полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, способные после затворения водой схватываться, твердеть и превращаться в камень на воздухе.

Гипсовые вяжущие вещества в зависимости от температуры теплотатавой обработки разделяют на две группы: низкообжиговые и высокообжиговые.

Низкообжиговые гипсовые вяжущие получают теплотатавой обработкой при температурах $107\text{--}180^\circ\text{C}$. Они состоят главным образом из полуводного гипса и характеризуются быстрым темпом твердения.

Высокообжиговые гипсовые вяжущие обжигают при высоких температурах ($600\text{--}1000^\circ\text{C}$). Они состоят преимущественно из CaSO_4 (ангидрит) и отличаются довольно медленным твердением.

К низкообжиговым гипсовым вяжущим веществам относятся:

а) *строительный гипс* ($\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) получают при термической обработке гипсового камня с предварительным или последующим его измельчением в аппаратах, сообщающихся с атмосферой (гипсоварочный котел, барабанный дегидратор и др.). Это наиболее быстро схватывающееся вяжущее. Строительный гипс применяют как раствор для штукатурных работ, для изготовления плит, перегородок, искусственного мрамора, декоративных изделий;

б) *формовочный гипс* отличается от строительного более мелким помолом, однородностью химического и минералогического состава, большей прочностью. Его используют для получения форм, моделей в строительной, керамической, машиностроительной и других отраслях промышленности;

в) *высокопрочный гипс* ($\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) получают при термической обработке гипсового камня с предварительным или последующим его измельчением в аппаратах, не сообщающихся с атмосферой (автоклав) или в жидких средах (хлориды, сульфаты, нитраты). Высокопрочный гипс характеризуется прочностью при сжатии не менее $250\text{--}300\text{ кгс/см}^2$ благодаря особой кристаллической модификации α – формы;

г) гипсовые вяжущие из гипсосодержащих материалов (глиногипс, гажа и др.).

Высокообжиговыми гипсовыми вяжущими являются:

а) *ангидритовое вяжущее* (ангидритовый цемент) получают при температуре $450\text{--}800^\circ\text{C}$ обжигом природного гипса. Это низкоактивное вяжущее. Активизатором для ангидритового цемента может быть известь, гранулированный

шлак, полуводный гипс и др. Иногда ангидритовое вяжущее получают только помолом природного ангидрита с активизаторами твердения (без обжига);

б) *высокообжиговый гипс* (эстрих–гипс) получают обжигом природного гипсового камня при 800–1000°С. Эстрих–гипс состоит главным образом из CaSO_4 и CaO .

Сырьем для производства гипсовых вяжущих веществ служит природный ангидрит (CaSO_4), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), синтетический гипс, а также гипсосо-держающие отходы химической промышленности (фосфогипс, борогипс и т.д.).

Мировые разведанные запасы гипса составляют свыше 7500 млн.т. В Украине запасы гипсового сырья оцениваются в 450 млн.т., Казахстане – 250 млн.т., США – свыше 1000 млн. т., Канаде – около 500 млн. т.

В настоящее время в Республике Беларусь гипсовый камень не добывается. Запасы месторождения «Бриневское» (Петриковский р-н Гомельской обл.) составляют около 200-270 млн.т., однако большая глубина залегания (250–300 м) требует привлечения больших инвестиций. Гипсовый камень импортируется в республику в объемах более 300 тыс. т/год. В связи с вводом новых мощностей на цементных заводах потребность предприятий республики в гипсовом вяжущем в 2013 г составит около 0,8 млн. т/год, а к 2015 г – около 1 млн. т.

Природный двухводный гипс – горная порода осадочного происхождения, сложенная в основном из крупных или мелких кристаллов дигидрата сульфата кальция. Это минерал белого цвета, обычно содержащий некоторое количество примесей глины, песка, известняка, битуминозных веществ и др. Примеси известняка являются балластом в производстве строительного гипса, так как последний обжигается при температуре ниже температуры диссоциации углекислого кальция. Небольшое количество примесей, равномерно распределенных в гипсе, заметно не ухудшает качество вяжущих. Вредное влияние оказывают крупные включения. По стандарту (ГОСТ 4013—68) гипсовый камень для производства вяжущих веществ должен содержать не менее 90% двухводного гипса в сырье первого сорта, не менее 75% в сырье второго сорта и не менее 65% в сырье третьего сорта. Химически чистый двухводный гипс имеет следующий состав: 32,56% CaO , 46,51% SO_3 и 20,93% H_2O . Влажность гипсового камня составляет 3–5% и более.

Природный ангидрит – горная порода осадочного происхождения, состоящая преимущественно из CaSO_4 . Под действием грунтовых пород вод ангидрит медленно гидратируется и переходит в двухводный гипс, поэтому обычно содержит 5–10% и более двухводного гипса. Ангидрит порода более плотная и прочная, чем двухводный гипс. Его истинная плотность 2,9–3,1 г/см³. Чистый ангидрит белого цвета, но в зависимости от содержания в ней примесей имеет различные оттенки. В природе ангидрит встречается более редко, чем двухводный гипс.

Отходы химических производств – это дополнительный источник сырья для производства гипсовых вяжущих (фосфогипс, борогипс, фторогипс и др.).

Фосфогипс – отход производства экстракционной фосфорной кислоты с содержанием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не менее 96%. В фосфогипсе кроме основного вещества присутствуют различные примеси, которые попадают в него на стадии

разложения апатитового концентрата смесью серной и фосфорной кислот (свободные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF), кислые соли $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , фосфаты алюминия и железа различной степени замещения, а также фторсоли). В частности, при высоком содержании в фосфогипсе P_2O_5 после теплотатавой обработки получается либо вообще нетвердеющий материал, либо низкопрочное вяжущее. Поэтому такой фосфогипс перед применением необходимо отмывать от примесей.

Фторогипс является отходом производства фтористоводородной кислоты из плавленого шпата. Состоит он в основном из сульфата кальция (80–85%) и содержит некоторое количество фтористого кальция (2,0–2,5%).

Борогипс – отход при производстве бора сернокислотным методом; состоит он в основном из двухводного гипса (до 76%) и кремнезема (до 21%). Это пастообразная масса влажностью 43–45%.

Сульфогипс – продукт, образующийся при очистке известковым молоком дымовых газов ТЭЦ, работающих на каменном угле.

Титаногипс – отход, получаемый из нерастворимого ангидрита и двухводного гипса с примесью TiO_2 и редких элементов.

Синтетический гипс специально получается из серной кислоты и карбонатного сырья – мела, известняка или доломита. Достоинством такого сырья является возможность получения на стадии синтеза требуемой формы и размера кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.2 Свойства гипсовых вяжущих и области применения.

Важнейшими технологическими свойствами гипсовых вяжущих являются: прочностные показатели, нормальная густота гипсового вяжущего, сроки схватывания, тонкость помола.

По ГОСТ 125–79 марку низкообжиговых гипсовых вяжущих определяют по пределу прочности при сжатии образцов–балочек размером 40x40x160 мм, сформованных из теста нормальной густоты в возрасте 2 ч после затворения водой. В зависимости от предела прочности при сжатии различают следующие марки гипсовых вяжущих (табл. 1).

Таблица – Марки гипсового вяжущего

Марка вяжущего	Предел прочности образцов–балочек размером 40×40×160 мм в возрасте 2 ч, МПа (кгс/см ²), не менее	
	при сжатии	при изгибе
Г–2	2,0 (20)	1,2 (12)
Г–3	3,0 (30)	1,8 (18)
Г–4	4,0 (40)	2,0 (20)
Г–5	5,0 (50)	2,5 (25)
Г–6	6,0 (60)	3,0 (30)

Г-7	7,0 (70)	3,5 (35)
Г-10	10,0 (100)	4,5 (45)
Г-13	13,0 (130)	5,5 (55)
Г-16	16,0 (160)	6,0 (60)
Г-19	19,0 (190)	6,5 (65)
Г-22	22,0 (220)	7,0 (70)
Г-25	25,0 (250)	8,0 (80)

Цифрой обозначены минимальные значения предела прочности при сжатии вяжущего вещества, например, для марки Г-2 это 2 МПа и т.д.

Строительный гипс соответствует маркам Г-2–Г-7. Высокопрочный гипс – Г-10 и более.

Прочность затвердевшего гипса в большей мере зависит от того количества воды, которое было взято при затворении.

Теоретически для гидратации полуводного гипса с образованием двуводного необходимо 18,6% воды по массе вяжущего вещества. Практически для получения теста нормальной густоты из β – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ необходимо 50–70% воды, а из α – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и ангидритового вяжущего вследствие более крупных кристаллов и поэтому меньшей удельной поверхности вяжущего – 30–40%. Затвердевший гипс представляет собой твердое тело с высокой пористостью, достигающей 40–60% и более. С увеличением количества воды затворения пористость гипсового вяжущего возрастает, а прочность уменьшается. Избыточная вода остается в затвердевшем материале и в дальнейшем испаряется, обуславливая высокую пористость гипсового камня. Чем ниже водопотребность вяжущего, тем плотнее и прочнее изделия на его основе, и именно поэтому α -модификация полуводного гипса дает более качественный и высокопрочный строительный материал.

Водопотребность гипса значительно снижается при введении с водой затворения замедлителей схватывания в количестве до 0,1–0,3% массы вяжущего (жидкий или порошкообразный кератиновый замедлитель, растворы столярного клея, клеизвестковый замедлитель). С помощью этих веществ удастся снизить нормальную густоту гипса на 10–15%, что способствует увеличению прочности гипсовых изделий.

По срокам схватывания различают следующие виды гипсовых вяжущих: быстротвердеющие (индекс сроков схватывания А) — с началом схватывания не ранее 2 мин и концом схватывания — не позднее 13 мин; нормальнотвердеющие (Б) — 6 – 30 мин; медленнотвердеющие (В) — с началом схватывания не ранее 20 мин и ненормированным концом схватывания.

Быстрое схватывание полуводного гипса является в большинстве случаев положительным его свойством, позволяющим быстро извлекать изделия из форм. В качестве ускорителей схватывания используются: измельченный гипсовый камень, растворы хлорида натрия, хлорида калия, сульфата натрия и др.

Однако в ряде случаев быстрое схватывание нежелательно. Для регулирования сроков схватывания в гипс при затворении вводят различные добавки.

По механизму действия добавки разделяют на 4 класса:

1. Добавки, изменяющие растворимость вяжущих и не вступающих с ними в химические реакции.

2. Добавки, реагирующие с вяжущими веществами с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений.

3. Добавки, являющиеся готовыми центрами кристаллизации.

4. Поверхностно–активные добавки.

Для регулирования сроков схватывания применяются иногда комплексные добавки, состоящие из веществ, принадлежащих разным классам. Они открывают более широкие возможности в регулировании процесса схватывания и создания оптимальных условий для формирования изделий

В зависимости от степени измельчения различают гипсовые вяжущие грубого (индекс степени помола I), среднего (II) и тонкого (III) помола с максимальным остатком на сите с размером ячеек в свету 0,2 мм не более 23, 14 и 2%, соответственно.

Изделия из гипса характеризуются большой долговечностью при службе их в воздушной сухой среде. При длительном воздействии воды, особенно при низких температурах, когда изделия в водонасыщенном состоянии систематически то замерзают, то оттаивают, они разрушаются.

Водостойкость изделий можно несколько повысить применением интенсивных способов уплотнения гипсобетонных смесей при формовании; введением в гипс и изделия из него небольшого количества смол; нанесением покровных пленок и др.

Условное обозначение гипсового вяжущего включает характеристику его основных свойств, например Г-5 А II, что обозначает гипсовое вяжущее с пределом прочности при сжатии 5 МПа, быстротвердеющее, среднего помола.

Гипсовые изделия огнестойки, их часто рекомендуют в качестве огнезащитных покрытий.

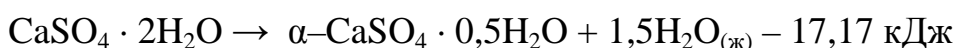
Гипсовые вяжущие применяют главным образом для производства гипсовой сухой штукатурки, перегородочных плит и панелей, вентиляционных коробов и других деталей, используемых в конструкциях зданий и сооружений при относительной влажности воздуха не более 60%.

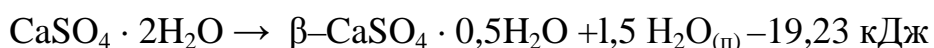
Из гипса изготавливают разнообразные архитектурные, огнезащитные, звукопоглощающие и т.п. изделия.

3.2 Физико–химические основы дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Схема термохимических превращений природного гипсового камня.

В основе процесса дегидратации и получения гипсовых вяжущих лежит реакция обезвоживания дигидрата сульфата кальция, которая энергично идет при температуре 107°C. Гипс превращается в полугидрат (α или β).

Эндотермические реакции ступенчатой дегидратации протекают следующим образом (при условной температуре 25°C):





Элементарная ячейка гипса состоит из четырех или восьми молекул. Ионы Ca^{2+} и группы SO_4^{2-} расположены слоями и разделены прослойками из молекул воды, занимающими определенное положение в кристаллической решетке гипса. Поэтому удаление даже части воды приводит к нарушению кристаллической решетки. С другой стороны, размещение молекул воды между слоями ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} обуславливает их способность сравнительно легко полностью или частично выделяться из кристаллов гипса.

В ряде случаев нагревание до 75–80 °С достаточно для медленного обезвоживания гипса, которое протекает наиболее интенсивно при температурах, когда давление водяных паров, выделяющихся из нагреваемого гипса, значительно превышает атмосферное. Вместе с тем, по ряду опытов переход двугидрата в полугидрат отмечается даже при комнатной температуре и относительной влажности воздуха ниже 20%. При влажности же около 5% и меньше начинается медленное обезвоживание полугидрата.

α –полугидрат образуется при обработке гипса в среде насыщенного пара и в растворах некоторых солей и кислот (например, NaCl , MgSO_4 , HNO_3), т. е. в условиях, при которых вода из гипса выделяется в жидком состоянии и не вызывает разрыхления или разрушения зерен. Получаются плотные кристаллы полугидрата с гладкой поверхностью. На практике для этой цели применяют теплотатавную обработку при температурах 107—125° С и более.

β –модификация полуводного гипса получается при обычном нагревании гипса в открытых аппаратах, сообщаящихся с атмосферой. Вода при дегидратации выходит в виде пара, что приводит к сильному механическому диспергированию зерен, образованию шероховатого «изъеденного» рельефа поверхности с большим количеством трещин и капилляров.

Структурные отличия определяют особенности свойств различных модификаций полугидрата сульфата кальция.

$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ состоит из крупных кристаллов в виде игл или призм с плотностью 2,72–2,73 г/см³ и обладает пониженной водопотребностью (30—45%) и повышенной прочностью. Кристаллы $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ обладают меньшим запасом энергии и поэтому менее реакционноспособны.

β – модификация состоит из мелких кристаллов с нечетко выраженными гранями и плотностью 2,67–2,68 г/см³, обладает повышенной водопроницаемостью. β – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при низких температурах растворяется лучше, чем α –форма, обладают большей скоростью гидратации, но для получения подвижного гипсового теста требует большего количества воды (50—70% от массы гипса).

С повышением температуры свойства гипса изменяются (рис.): α – форма обезвоживается при 200–210°С, β – форма обезвоживается при 170–180°С, но структура не изменяется. Полученные продукты неустойчивы и на воздухе превращаются в исходные вещества. При нагревании гипса выше

450°C образуется нерастворимый ангидрит CaSO_4 , который при 750–1000°C разлагается на CaO и SO_3 .

Обезвоженные полугидраты по структуре близки к полугидратам, но отличаются несколько большей (на 5—6%) водопотребностью. Растворимые ангидриты требуют воды на 25—30% больше, чем полугидраты, и дают камень меньшей прочности. Поэтому следует избегать образования растворимого ангидрита при теплотатовой обработке гипсового камня. Нерастворимый «намертво обожженный» ангидрит практически не взаимодействует с водой и не твердеет.

Химический состав разновидностей гипса приведен в [таблице](#).

Таблица – Химический состав разновидностей гипса

Разновидность гипса	Массовая доля, %		
	CaO	SO ₃	H ₂ O
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32,56	46,51	20,93
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	38,63	55,16	6,21
CaSO_4	41,12	58,88	-

В настоящее время наиболее изучены 8 модификаций сульфата кальция. Исследованиями установлено, что самостоятельными фазами являются: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, растворимый ангидрит $\alpha\text{-CaSO}_4$, нерастворимый ангидрит $\beta\text{-CaSO}_4$ (встречается в природе).

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и нерастворимый ангидрит $\beta\text{-CaSO}_4$ относятся к стабильным, а $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и растворимый ангидрит $\alpha\text{-CaSO}_4$ – к метастабильным соединениям. Свойства модификаций CaSO_4 приведены в таблице.

Таблица – Свойства модификаций сульфата кальция

Наименование свойств	Двугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Полугидраты $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		Растворимый ангидрит CaSO_4		Нерастворимый ангидрит $\beta\text{-CaSO}_4$
		$\alpha\text{-ПГ}$	$\beta\text{-ПГ}$	$\alpha\text{-РА}$	$\beta\text{-РА}$	
Содержание кристаллизационной воды, %	20,92	6,2...8,0	6,2...12	0,02...0,05	0,6...0,9	0
Плотность, 10^3 кг/м^3	2,2...2,4	2,72...2,76	2,62...2,68	2,58...2,59	2,48	2,9...3,1
Температура дегидратации, °С	100...150	200...210	170... 210	450	550	1180
Удельная теплоемкость, Дж/моль·К	91,6	71,0	49,6	59,1	59,1	59,1
Водогипсовое отношение, %	-	40...45	60...65	-	-	-
Тепло, выделяющееся при гидратации, Дж/моль	-	17 200	19 300	25 800	30 140	16 900
Расширение при твердении, 10^{-3} мм/м	-	3,7	1,7	-	-	-

Качественную оценку влияния технологических параметров на равновесие обратимой эндотермической реакции дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно дать исходя из фундаментальных законов. Поскольку целевым продуктом в этом процессе является полугидрат сульфата кальция, то и действие технологических параметров – концентрации, температуры и давления – должно быть направлено на сдвиг равновесия в правую сторону. Исходя из этого, температуру следует повышать (принцип Ле-Шателье), концентрацию исходного реагента, т. е. содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в гипсе необходимо повышать, например, путем обогащения сырья, а давление в связи с тем, что реакция идет с увеличением числа молей, необходимо понижать.

Для количественной характеристики равновесия данной реакции используют термодинамические расчеты, выполняемые согласно уравнению, отражающему зависимость теплотатаемкости от температуры.

Теоретический расход теплотатаемы составляет от 118210 Дж/моль для дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием β – CaSO_4 и $2\text{H}_2\text{O}$ (г) до 16750 Дж/моль для реакции обезвоживания с получением CaSO_4 и $2\text{H}_2\text{O}$ (ж).

Термодинамическая вероятность осуществления реакций дегидратации (когда $\Delta G_{\text{T}}^0 < 0$) появляется только при нагревании до температуры выше 373 К, но ниже 423 К.

3.3 Общая характеристика основного технологического оборудования для производства гипсовых вяжущих.

В Республике Беларусь гипсовые вяжущие производятся на ОАО «Бел-гипс» и ОАО «Забудова».

Технологический процесс производства гипсовых вяжущих включает следующие стадии:

- дробление гипсового камня;
- помол гипсового щебня с одновременной сушкой;
- дегидратация дигидрата сульфата кальция;
- усреднение минералогического состава целевого продукта;
- помол готового продукта;
- складирование и упаковка готового продукта.

Строительный гипс получают с применением варочных котлов, барабанных дегидраторов (иногда именуемые вращающимися печами) и установок совмещенного помола и обжига. Наиболее распространено производство строительного гипса с применением гипсоварочных котлов.

Гипсоварочные котлы. Для варки гипсового порошка применяют гипсоварочные котлы периодического и непрерывного действия. Недостатком гипсоварочных котлов периодического действия является периодичность работы, что ограничивает их производительность, поэтому предпочтение отдается котлам непрерывного действия.

Сущность технологии производства строительного гипса с использованием гипсоварочных котлов заключается в следующем.

Гипсовый камень фракции до 500 мм поступает с помощью погрузчика и транспортной системы, состоящей из питателей и ленточного конвейера в щековую дробилку, где он дробится до фракции 20–60 мм. В щековой дробилке рабочими элементами являются две щеки: неподвижная и качающаяся, которая циклично приближается и ударяется от неподвижной щеки. При сближении щек кусок гипсового камня разрушается в результате приложения к нему концентрированных силовых воздействий в точках соприкосновения с вершиной волны на броневых облицовочных плитах, установленных как на подвижной, так и на неподвижной щеках. Размер фракции регулируется размером выходной щели дробилки. Для регулирования производительности питателя используется шиберная заслонка, регулируемая приводом. Размеры ленточного конвейера подбираются исходя из габаритов участка дробления исходного материала, а также его производительности.

Измельченный материал до фракции 20 – 60 мм, пройдя железоотделитель, подаётся в мельницы тонкого помола. Тонкий помол гипсового камня может осуществляться в аэробильных, шахтовых, роликово–маятниковых, шаровых, молотковых и других мельницах.

Основной помольной установкой для измельчения гипса является шахтная мельница, представляющая собой молотковую мельницу с гравитационным сепаратором. Эта мельница служит не только для помола, но и для сушки гипса. В отдельных случаях – и для обжига сыромолотой муки (например, при получении медицинского гипса). Можно применять серийно выпускаемые для

угольной промышленности помольные установки, включающие молотковую мельницу и центробежный сепаратор. В таких установках материал измельчается, нагревается и подсушивается. Молотковые сепарируемые мельницы относятся к группе быстроходных молотковых размольных машин и состоят из корпуса, ротора с билами, привода и встроенного сепаратора. Подача материала в мельницу осуществляется по направлению вращения ротора. В результате ударов бил щебень измельчается в порошок. Тонкость помола материала и производительность мельниц зависят от скорости газового потока. В качестве теплоносителя используются отходящие дымовые газы из гипсоварочных котлов. Температура дымовых газов при входе в мельницу в зависимости от выбранного теплотатавого режима обжига гипса в котлах находится в пределах от 300 до 500 °С. Измельченный, высушенный и отсепарированный до остатка не более 2 – 5% на сите №02 гипсовый порошок выносится в пылевоздушном потоке в систему пылеосаждения. Газопылевая смесь после выхода из мельниц проходит через систему пылеулавливающих устройств (циклоны, батареи циклонов, рукавные фильтры и электрофильтры). Движение газов в системе принудительное и осуществляется за счет работы центробежных вентиляторов. Осажденный в системе пылеочистки гипсовый порошок поступает в расходные бункера над варочными котлами. В зависимости от температуры газов при выходе из мельниц 85–105°С температура порошка может колебаться от 70 до 95–100°С.

В последние годы вместо шахтных мельниц применяются более эффективные среднеходовые кольцевые мельницы немецкой фирмы «Claudius Peters», отличительной особенностью которых являются требования по крупности сырья в пределах 30–40 мм.

Варка гипсового порошка происходит в гипсоварочном котле (рис.) топочными газами с температурой 800–900 °С, подаваемыми по наружным каналам, созданным футеровкой котла и жаровым трубам. Теплоносителем в этих проходах служат продукты сгорания природного газа в специальной топке. Варка гипса производится при постоянном перемешивании и длится 1-3 ч. Гипс в варочном котле непосредственно не соприкасается с дымовыми газами.

Различают три периода варки гипса.

Первый период соответствует нагреву порошка от температуры при загрузке до температуры начала интенсивной дегидратации гипса (110–120°С). Далее наступает процесс обезвоживания и испарения кристаллизационной (гидратной) воды. Этот период внешне характеризуется «кипением массы» (125–130 °С, иногда и выше). Третий период характеризуется быстрым подъемом температуры и резким снижением интенсивности реакций дегидратации. По мере прекращения парообразования и увеличения плотности полученных продуктов дегидратации гипса масса уплотняется и снижается ее уровень в котле (первая «осадка» порошка). Вторая «осадка» порошка наблюдается в последний период варки и соответствует обезвоживанию полугидрата сульфата кальция до растворимого безводного сульфата кальция (ангидрита). Готовый продукт выгружается из котла в приемный бункер, откуда механическим или пневматическим транспортом передается в силосные склады для хранения и отгрузки потребителям.

В гипсоварочном котле получают вязущее довольно однородного состава и качества, которое отвечает марке Г4-Г6. Тем не менее, недостатком этой технологии остается большая продолжительность теплотатавой обработки, которая в котлах периодического действия составляет 1-3 ч. Кроме того, в бункерах томления материал вылеживается еще 3-5 ч. Большая продолжительность теплотатавой обработки в гипсоварочном котле ведет к значительной затрате топлива (45-50 кут/т гипса). К недостаткам следует отнести и быструю изнашиваемость днища, обечаек котлов, а также сложность улавливания гипсовой пыли.

Барабанные дегидраторы. Барабанные дегидраторы, применяемые для обжига гипса, представляют собой наклонный металлический барабан, по которому медленно передвигается предварительно раздробленный гипсовый камень. Гипс обжигается топочными газами, образующимися при сжигании различных видов топлива (твердого, жидкого и газообразного) в топочных устройствах.

Наибольшее распространение получили барабанные дегидраторы, в которых обогрев производится газами, проходящими внутри барабана. Может быть применен и обогрев топочными газами наружной поверхности барабана, а также топочные газы сначала могут омывать барабан снаружи, а затем проходить через его внутреннюю полость. В дегидраторах с непосредственным обогревом материала между топкой и рабочей полостью барабана часто помещают смешительную камеру, в которой температура выходящих из топки газов понижается за счет смешения с холодным воздухом. Скорость движения газов в барабане составляет 1-2 м/с, при большей скорости значительно увеличивается унос мелких частиц гипса. За барабаном устанавливаются обеспыливающие устройства и дымосос. Ту часть барабана, в которой наиболее интенсивно протекает дегидратация, иногда расширяют, вследствие чего в этой зоне замедляется движение, как газового потока, так и материала, обладающего большой подвижностью, особенно в период «кипения». В рабочей полости барабана укреплены приспособления для перемещения гипса в процессе обжига, что обеспечивает равномерную его дегидратацию.

Обжиг гипса во вращающихся барабанах может производиться по методу прямотока и противотока. По первому методу гипсовый камень подвергают воздействию высоких температур в начале обжига, а по второму – в конце обжига. Температура входящих в печь газов при прямотоке составляет **950–1000°C**, а при противотоке – **750–800°C**. Температура выходящих из печи газов при прямотоке составляет **170–220°C**, а при противотоке – **100–110°C**. При прямоточном методе материал не пережигается, но повышается расход топлива, так как в зоне максимальных температур протекают лишь подготовительные процессы – подогрев и сушка материала, дегидратация же происходит в зоне более низких температур.

Предпочтительнее применять вращающиеся барабаны, работающие по принципу противотока. Выходящий из печи горячий материал целесообразно направлять в бункера томления или подвергать горячему помолу. Последний особенно эффективно улучшает свойства гипса, так как быстрее происходит выравнивание минералогического состава конечного продукта за счет дегидра-

тации оставшегося дигидрата и связывания освобождающейся воды растворимым ангидритом.

Для получения строительного гипса высокого качества во вращающихся барабанах следует обжигать дробленый гипсовый камень с однородным размером частиц. В противном случае происходит неравномерный обжиг материала: мелкие зерна пережигаются вплоть до образования нерастворимого ангидрита, а внутренняя часть крупных зерен остается в виде неразложившегося дигидрата. В практических условиях загружают в печь материал с размером зерен до 0,035 м, а зерна размером менее 0,01 м отсеивают. Пылевидные частицы образуются в печах вследствие истирания материала при движении в процессе дегидратации, особенно при обжиге более мягких пород гипсового камня. Эти частицы уносятся потоком газов и быстрее проходят через печь, однако часть из них успевает полностью дегидратироваться. Желательно обжигать отдельно фракции 0,01–0,2 и 0,02–0,035 м. Отсеянную фракцию с размером зерен менее 0,01 м можно использовать после дополнительного помола для производства строительного гипса в варочных котлах или для получения сыромолотого гипса, применяемого для гипсования солонцовых почв.

Длина применяемых для обжига гипса вращающихся барабанов составляет 8–14 м, диаметр 1,6 и 2,2 м. Производительность их соответственно 5–15 т/ч; угол наклона барабанов 3–50; число оборотов 2–5 об/мин; расход условного топлива 45–60 кг/т готового продукта.

Вращающиеся барабаны являются непрерывно действующими установками, обуславливающими компактную технологическую схему. Во вращающихся печах обжигается дробленый гипсовый камень более крупных размеров, чем в варочных котлах, где он хуже перемешивается. Тем не менее, во вращающихся барабанах при тщательной подготовке материала, правильно подобранных оптимальных условиях обжига и последующего помола обожженного продукта практически можно получить строительный гипс высокого качества.

Совмещенный помол и обжиг гипса. Технологические схемы производства при совмещенном помоле и обжиге отличаются друг от друга главным образом помольными аппаратами (шахтные, шаровые, аэробильные мельницы), а также тем, что в одних случаях мельницы работают с однократным использованием теплотрансферта, а в других – с возвратом в мельницу части газов после пылеосадительных аппаратов. Применение рециркуляции газов повышает расход электроэнергии, но уменьшает расход топлива.

Двойная термическая обработка (сушка и варка) даже при совмещении процесса сушки и помола усложняет производственный процесс. В мельнице наряду с помолом и сушкой гипс в некоторой степени дегидратируется. Однако содержание гидратной воды остается еще высоким, вследствие чего требуется доваривать гипс в варочном котле для полного превращения его в полугидрат. Известны схемы производства строительного гипса, при которых окончательная дегидратация гипса до полугидрата производится в самом помольном аппарате. В этом случае температура поступающих в мельницу дымовых газов должна быть более высокой (600–800 °С), чем просто при совместной сушке и помоле. Температура же отходящих из установки газов составляет 120–160 °С.

Расход условного топлива – 40–50 кг/т строительного гипса. Расход электроэнергии – 20–30 кВт·ч/т.

В установке по совмещенному помолу и обжигу (где обжиг, по существу, происходит во взвешенном состоянии) вследствие повышенной температуры и быстрого обжига наблюдается появление в тонких фракциях и поверхностных слоях крупных частиц растворимого ангидрита, а в центральных слоях этих частиц двухводный гипс остается недегидратированным. Конечный продукт быстро схватывается, в результате чего требуется вводить замедлители.

3.4 Способы производства высокопрочного гипса.

Если теплотатавая обработка гипсового камня в варочных котлах и мельницах производится при атмосферном давлении и получаемый продукт состоит преимущественно из β – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то для получения гипса повышенной прочности, состоящего в основном из α – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимо создать такие условия, чтобы кристаллизационная вода удалялась из двухводного гипса в капельно–жидком состоянии.

В зависимости от характера теплотатавой обработки все известные способы производства высокопрочного гипса разделяют на автоклавные, основанные на обезвоживании гипса в среде насыщенного пара под давлением выше атмосферного в герметических аппаратах, и на термообработку в жидких средах, когда гипс обезвоживается в процессе кипячения в водных растворах некоторых солей при атмосферном давлении.

Автоклавные способы в свою очередь разделяют на такие, при которых обезвоживание осуществляют в автоклаве, а сушку продукта — в специальном аппарате или обезвоживание и сушку проводят в одном аппарате.

Кроме того, при одних способах в аппараты для обезвоживания гипса пар подают извне, а при других пар образуется в аппарате при испарении воды, содержащейся в самом гипсовом щебне в свободном состоянии (гигроскопическая) и воды связанной (кристаллизационная), во время его нагревания («самозапаривание» гипса).

Сущность технологии состоит в следующем.

Дробленный гипсовый камень (до 25 мм) загружают в герметически закрываемый вращающийся «самозапарник» (демпфер), куда подают топочные газы с температурой около 600 °С. При нагревании гипсового щебня вначале (при 100°С) образуется пар из свободной воды, а затем при нагревании выше 107—110°С начинается дегидратация гипса и перевод отщепленной воды также в состояние пара. Таким образом, при методе самозапаривания не требуется устройства специальной котельной для процесса пропаривания гипсового щебня; наоборот, образующийся при запаривании избыточный пар может быть использован для подогрева сырья и для отопления помещений.

Проходя по находящимся внутри аппарата трубам, газы нагревают материал. Дегидратация гипса протекает в паровой среде при повышенном давлении порядка 0,23 МПа в течение 5–5,5 ч. 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. Для этого открывается люк трубы, через которую подаются горячие топочные газы для сушки полученного полугидрата при 120—140° С. Общая продолжительность цикла составляет 12–24 ч.

При выпуске пара по окончании пропаривания в запарнике сразу же снижается температура: в первый момент до 90—95 °С, а через час до 40—45 °С (температурный провал). Поэтому впускаемые в пропарник горячие газы в верхних слоях насыщаются влагой, а опускаясь ниже, они охлаждаются и вследствие этого начинается их перенасыщение влагой. Последняя конденсируется на нижележащих слоях щебня, скапливается на дне, откуда отводится через специальное устройство.

Первый период сушки в демпфере представляет собой процесс, где верхние слои высушиваются, нижележащие — увлажняются до полного насыщения гипсового щебня водой. Последний же период сушки представляет собой процесс, при котором полуводный гипс в верхних слоях щебня пересушивается, переходя в ангидрит. Средние слои гипсового щебня высушиваются до полугидрата, а нижние слои остаются не просушенными, так как невозможно при температуре 90–95 °С влажный дигидрат дегидратировать до состояния полугидрата в столь короткий срок (1–2 ч).

Полученный материал тонко измельчают в мельницах.

Невысокая производительность и длительность технологического цикла обуславливают достаточно высокую стоимость высокопрочного гипса. Кроме того, гипсовый щебень, попадая самотеком в самозапарник, укладывается неравномерно, так как в одних местах он распределяется более плотным слоем, а в других, наоборот, с образованием пустот, поэтому горячий газ, при проходе через щебень, естественно устремляется туда, где он встречает наименьшее сопротивление, т. е. в более рыхлые слои, минуя слои уплотненные. Это приводит к тому, что в некоторых (уплотненных) местах гипс, получая недостаточно тепла, остается непросушенным, а, следовательно, в этих местах остается неразложившимся. Получаемая смесь различных модификаций гипса не может обеспечить высокие качества продукции.

Сушка дегидратированного гипса может проводиться в сушильном барабане. Раздельное осуществление дегидратации и сушки позволяет увеличить производительность, снизить расход электроэнергии до 25 кВт/ч и условного топлива до 67 кг/т вяжущего.

Относительно низкая температура дегидратации двуводного гипса позволяет получать высокопрочный гипс и при атмосферном давлении – кипячением дробленого 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 в зависимости от вида раствора и его концентрации — 45–90 мин. Полученный таким образом полуводный гипс, состоящий в основном из $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отфильтровывают или отделяют от жидкой среды центрифугированием, промывают до полного удаления солей, сушат при 70—80°С и размалывают в порошок. Такая технология позволяет получить продукт высокого качества и сократить длительность производственного цикла, однако

необходимость отделения гипса от солевого раствора и сушки усложняет производственный процесс.

3.5 Твердение гипсовых вяжущих веществ

Гипсовые вяжущие при смешении с водой образуют пластичное тесто, которое превращается со временем в камневидное тело вследствие ряда физико-химических процессов.

Твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих происходит в результате гидратации полугидрата с образованием двугидрата сульфата кальция по реакции



С термодинамической точки зрения процесс гидратационного твердения связан с уменьшением свободной энергии и поэтому идет самопроизвольно. Об этом свидетельствуют термодинамические характеристики этой реакции, полученные В.И. Бабушкиным и О.П. Мчедловым-Петросяном: энтальпия - $\Delta H^0_{298} = -19,4$ кДж/моль, свободная энергия - $\Delta S^0_{298} = -5,54$ кДж/моль

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 воздействий;

– конец схватывания, т.е. момент, соответствующий превращению массы в камневидное тело, после которого деформативное воздействие на материал приводит к необратимой потере прочности.

Далее развивается процесс нарастания прочности в материале. Особенности отдельных этапов твердения должны учитываться при изготовлении изделий, так как приготовление массы, формование, транспортировка сырца и т.д. могут осуществляться только в течение определенного времени.

С кинетической точки зрения гидратация - это сложный физико-химический процесс, связанный с адсорбцией влаги частицами полугидрата сульфата кальция, растворением этих частиц, возникновением и ростом центров кристаллизации двугидрата.

Существует несколько теорий, объясняющих механизм твердения вяжущих веществ.

Кристаллохимическая теория была предложена Ле-Шателье в 1882 г. Она объясняла твердение вяжущего возникновением кристаллического сростка гидратных новообразований, выпадающих из раствора. Вяжущее растворяется с образованием раствора, который быстро достигает концентрации насыщения по отношению к соединениям его составляющим. Возникающие в результате гидратации новообразования менее растворимы, чем исходные вещества, следова-

тельно, по отношению к ним раствор оказывается пересыщенным, что и влечет за собой их кристаллизацию.

При твердении строительного гипса в связи с тем, что растворимость двухводного сернокислого кальция составляет около 2 г/л, а растворимость исходного полугидрата — около 8 г/л, раствор оказывается пересыщенным по отношению к двуводному гидрату, в результате чего из него выпадают мелкие кристаллы. При этом раствор обедняется сульфатом кальция, что обеспечивает растворение новых количеств полугидрата и кристаллизацию двуводного гидрата. По этой схеме процесс продолжается до полной перекристаллизации всего исходного полугидрата сульфата кальция. При высокой концентрации вяжущего в воде возникающие при твердении кристаллогидраты тесно соприкасаются друг с другом и срастаются, образуя прочные структуры твердения.

В 1892 г. появилась коллоидно-химическая теория В. Михаэлиса, которая объясняла твердение вяжущих образованием коллоидного «студня» новообразований (гелей), склеивающего частицы вяжущего и заполнителя. Согласно этой теории при твердении полуводного гипса гидратация полугидрата сульфата кальция идет не в растворе, а на поверхности частиц вяжущего. Двухводный гипс, образующийся таким образом, не может перейти в пересыщенный раствор и образует коллоидную массу. Упрочнение камня происходит вследствие отсоса воды из геля внутренними частями зерен вяжущего, сопровождаемого появлением дополнительных количеств двуводного гидрата, и обусловленного этим повышением плотности. Таким образом, процесс протекает в основном топомеханически, т.е. на поверхности зерна и без перехода минералов вяжущего в жидкую фазу. На более поздних сроках твердения коллоидная масса превращается в кристаллический сросток.

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

Первый период – растворение и образование раствора – сопровождается небольшим повышением температуры, так как положительный эффект химической реакции компенсируется отрицательным эффектом растворения.

Второй период – образование коллоидальной массы, или схватывание, – характеризуется тем, что образующиеся в результате реакции гипса с водой продукты не могут растворяться в окружающей жидкой среде, а получают в коллоидальном состоянии в виде геля, минуя растворение. В течение этого периода наблюдается быстрое повышение температуры (из-за отсутствия процесса растворения), в результате чего скорость реакции увеличивается. Затворенная водой масса теряет свою пластичность, но не приобретает механической прочности, так как между частицами материала еще нет сцепления.

Третий период – кристаллизация и твердение – характеризуется превращением геля в кристаллический сросток. В течение этого продолжительного периода, сопровождающегося ничтожным выделением тепла, нарастает механическая прочность массы.

Эти периоды твердения наступают не в строгой последовательности один за другим. Так, еще до образования насыщенного раствора на поверхности зе-

рен гипса начинают появляться коллоидальные массы, а превращение этих масс в кристаллы начинается ранее окончания процесса коллоидации по всей массе затворенного водой материала.

3.6 Основные направления снижения материалоемкости и энергоемкости технологий производства гипсовых вяжущих.

В настоящее время используется лишь небольшая часть гипсосодержащих отходов и основного из них – фосфогипса.

Гипсосодержащие отходы, как показано результатами многочисленных исследований и практики, могут использоваться в сельском хозяйстве для химической мелиорации кислых и солонцовых почв и компостирования с органическими удобрениями; в цементной промышленности в качестве минерализатора – добавки к сырьевой смеси и как регулятор скорости схватывания – вместо природного гипса; для производства гипсовых вяжущих и изделий, наполнителя в производстве пластмасс, стекла; в строительстве автомобильных дорог, для производства серной кислоты и др.

К наиболее перспективным направлениям утилизации фосфогипса относится использование его в производстве гипсовых вяжущих материалов.

Фосфогипс содержит от 80 до 98% гипса и может быть отнесен к гипсовому сырью. Высокая дисперсность фосфогипса позволяет исключить из технологического процесса дробление и грубый помол. Вместе с тем высокая влажность фосфогипса (до 40%) усложняет его транспортирование и подготовку и приводит к значительным расходам топлива на сушку. Наличие в фосфогипсе водорастворимых в особенности фосфор- и фторсодержащих примесей усложняет переработку отходов по сравнению с переработкой природного гипсового камня, вызывает необходимость промывки, нейтрализации и др. и обуславливает соответственно более высокие теплотатавые затраты. При обычной технологии гипсовые вяжущие на основе фосфогипса низкокачественны, что объясняется высокой водопотребностью фосфогипса, обусловленной большой пористостью образуемого полугидрата. Если водопотребность обычного строительного гипса составляет 50—70%, то для получения теста нормальной густоты из фосфогипсового вяжущего без дополнительной обработки требуется воды 120–130%.

Исследования показали, что основной причиной ухудшения вяжущих свойств непромытого фосфогипса является образование значительного количества ангидрита т. е. безводного сульфата кальция при обжиге под влиянием кислых фосфатных и фтористых соединений. С ростом содержания нерастворимого ангидрита выше 30% прочность вяжущих приближается к нулю.

Примеси в фосфогипсе свободных фосфорной и серной кислот, растворимых солей замедляют твердение гипсовых вяжущих. Осложняет технологию также выделение фтористых газов при теплотатавой обработке, из-за повышенной кислотности происходит коррозия оборудования.

Основные методы подготовки фосфогипса в производстве гипсовых вяжущих можно разделить на 4 группы:

- промывка фосфогипса водой;
- промывка в сочетании с нейтрализацией и осаждением примесей в водной суспензии;
- метод термического разложения примесей;
- введение нейтрализующих, минерализующих и регулирующих кристаллизацию добавок перед обжигом и после него.

Первые два метода связаны с образованием значительного количества загрязненной воды (2—5 м³ на 1 т фосфогипса), большими затратами на их удаление и очистку. Большинство методов термического распада примесей основано на обжиге фосфогипса до образования растворимого ангидрита с дальнейшей его гидратацией и повторным обжигом до полугидрата. Широкого применения они пока не имеют. Для реализации последних необходимы дефицитные добавки и они не обеспечивают постоянные свойства вяжущего.

Ведущее место в разработке и практическом применении технологии гипсовых вяжущих из фосфогипса принадлежит Японии, Франции, ФРГ.

Фирма Knauf предлагает три варианта производства вяжущих из фосфогипса в зависимости от области его дальнейшего использования.

По I варианту загрязненный фосфогипс промывают и флотируют для удаления водорастворимых и твердых примесей, затем дегидратируют в котлах периодического или непрерывного действия. Полученный чистый продукт не оказывает разрушающего действия на картон, покрывающий поверхность панелей или плит.

По II варианту состав фосфогипса соответствует отношению ангидрита к полугидрату, равному 1/3 : 2/3. Стадия очистки от примесей может быть той же, что и по I варианту. Степень очистки можно снизить за счет уменьшения дозировки химических реагентов на стадии флотации. В процессе грануляции к дегидратированному фосфогипсу добавляют воду и вещества, осаждающие нерастворимые соединения фосфора. Затем продукт выдерживают в специальных реакторах, где происходит образование фосфатов, которое заканчивается в процессе обжига и рассеивания.

III вариант разработан для получения полугидратного фосфогипса непосредственно в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Так как полугидрат содержит намного меньше примесей по сравнению с дигидратом, то необходимость первых четырех стадий его очистки отпадает.

Одна из технологий получения высокопрочного фосфогипсового вяжущего реализована на Воскресенском химическом заводе (Московская обл.).

В соответствии с технологией фосфогипс от фильтров линии фосфорной кислоты подает в мешалку, разбавляется до получения суспензии с концентрацией 400 г/л и транспортируется по трубопроводу к установке по его переработке. Суспензию принимают в емкости и центробежными насосами подают в барабанные вакуумные фильтры, предназначенные для промывки и фильтрации фосфогипса. Промытый кек вновь разбавляют водой до концентрации около 700 г/л и полученную суспензию перекачивают в автоклавы. Образовавшуюся в автоклавах суспензию α -полугидрата охлаждают и нагнетают в вакуум-фильтры. Отфильтрованный и промытый горячей водой кек с влажностью око-

ло 12—15% высушивают в прямоточных трубах-сушилках до 4,5% содержания кристаллизационной воды. Высушенный α -полугидрат измельчают в шаровых мельницах и транспортируют в силосы для хранения готового продукта.

Технология получения высокопрочного гипса из фосфогипса, разработанная институтом ВНИИСТРОМ, предусматривает доведение соотношения в фосфогипсовом шламе жидкой и твердой фаз до единицы, введение в полученную суспензию добавки ПАВ — регулятора кристаллизации полугидрата — и гидротермальную обработку усредненной суспензии в автоклаве, где происходят дегидратация фосфогипса и кристаллизация полугидрата кальция α -модификации. На вакуум-фильтре твердая фаза суспензии отделяется и поступает последовательно на сушку, помол и склад готовой продукции. На подобной технологической линии получение высокопрочного гипса из фосфогипса может быть непрерывным и полностью автоматизированным. Цикл теплотавлажностной обработки составляет 45 мин. Схватывание фосфогипсового вяжущего начинается через 8—10 мин, конец — через 10—15 мин, предел прочности на сжатие составляет 30—50 МПа, т. е. в 3—4 раза выше прочности на сжатие обычного строительного гипса.

Высокая влажность и дисперсность фосфогипса обуславливают перспективность применения автоклавных способов для получения высокопрочных гипсовых вяжущих. При автоклавных технологиях испаряется не вся свободная и выделяющаяся при дегидратации вода, а лишь вода, остающаяся после фильтрации продукта автоклавной обработки. При нагревании фосфогипсовой пульпы в автоклаве при 114—125 °С гипс растворяется и жидкая фаза становится пересыщенной по отношению к полугидрату, что и приводит к кристаллизации игольчатых кристаллов α -полугидрата. В отличие от кристаллов β -полугидрата, образующихся в варильных котлах и других аппаратах, сообщающихся с атмосферой, относительно крупные кристаллы α -полугидрата имеют существенно меньшую водопотребность и формируют искусственный камень с более высокими физико-механическими свойствами.

На созданной во ВНИИСтроме опытной установке организовано экспериментальное изготовление стеновых камней с использованием продукта автоклавной обработки сырьевой смеси фосфогипса и гидравлических компонентов.

Предложена технология получения высокопрочных гипсовых вяжущих обработкой исходного фосфогипса в растворах кислот или солей, имеющих температуру кипения 105—120 °С, с промывкой и высушиванием готового продукта.

Важным резервом значительного повышения экономичности автоклавного способа переработки фосфогипса является ликвидация процесса сушки, помола, а в перспективе и фильтрации продукта автоклавной обработки. На эти стадии расходуется около 45% капитальных, около 50% текущих, более 60% теплотатавых и энергетических затрат. Процесс получения вяжущего заключается в дегидратации гипса, содержащегося в фосфогипсе, до полугидрата, а процесс изготовления изделий — в обратном: гидратации полугидрата до гипса в большом избытке воды. Таким образом, при влажном исходном сырье (фос-

фогипс) и влажном готовом продукте (гипсовые изделия) на промежуточной стадии технологического процесса посредством сушки получают порошкообразный продукт (гипсовое вяжущее), который при изготовлении изделий на этом же предприятии уже через короткое время вновь смешивают с водой.

Разработана также технология производства высокопрочного гипса на основе фосфополугидрата — отхода производства экстракционной фосфорной кислоты по полугидратной схеме. Она состоит из следующих этапов обработки: измельчения и активирования фосфополугидрата на вальцах тонкого помола, разбавления его, перевода «пассивирующих» пленок с помощью специальных добавок в жидкую фазу, последующего фильтрования суспензии на ленточных вакуум-фильтрах; промывания твердой фазы, сушки ее до полного удаления гигроскопической влаги и помола. Отличительными особенностями вяжущего из фосфополугидрата являются: рост прочности при хранении в нормальных условиях через 20—30 сут. на 10—30%; сравнительно небольшое объемное расширение.

Перспективными являются работы по получению безобжиговых фосфогипсовых дигидратных вяжущих. При механохимической активизации фосфогипса за счет повышения его удельной поверхности путем доизмельчения и введения некоторых добавок он приобретает способность твердеть без перевода в полугидрат. Этот эффект объясняется повышенной растворимостью высокодисперсного дигидрата, способностью его к образованию пересыщенных растворов и формированию коагуляционно-кристаллизационных структур. Наиболее значительную прочность (до 30 МПа и выше) фосфогипсовое дигидратное вяжущее проявляет в условиях прессования при давлении 20—25 МПа.

ГЛАВА 4.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

4.1 Общая характеристика портландцемента и его разновидностей. Свойства портландцемента.

Портландцемент – гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем тонкого измельчения клинкера с гипсом или со специальными добавками, и твердеющий в воде и на воздухе.

Клинкер – продукт обжига до спекания сырьевой смеси определенного состава.

Качество клинкера зависит от его химического и минералогического состава.

Химический состав клинкера характеризуется содержанием в клинкере различных оксидов и колеблется в сравнительно широких пределах. Портландцементный клинкер состоит в основном из (мас. %): CaO – 64–67, SiO₂ – 21–25, Al₂O₃ – 4–8, Fe₂O₃ – 2–4. Кроме того, в виде примесей могут присутствовать оксиды щелочных металлов, магния, титана и др.

Повышенное содержание оксида кальция (при условии его связывания в химические соединения с кислотными оксидами) обычно обуславливает высокую конечную прочность портландцемента, но несколько пониженную водостойкость. Вредное действие свободного оксида кальция объясняется тем, что гашение CaO, т. е. взаимодействие с водой, сопровождается увеличением в объеме. При температуре обжига клинкера (около 1450 °С) получается медленно гасящаяся известь гашение которой не успевает закончиться до схватывания (начала твердения) цемента и продолжается в отвердевшем цементном камне, что приводит к его деформации.

Цементы с повышенным содержанием кремнезема в составе клинкерной части характеризуются пониженной скоростью твердения в начальные сроки при достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки, обладают повышенными водо- и сульфатостойкостью.

При повышенном содержании Al₂O₃ цементы характеризуются ускоренным твердением в начальные сроки, меньшими водо-, сульфато- и морозостойкостью.

Наличие Fe₂O₃ способствует снижению температуры спекания клинкера. Цементы с высоким содержанием оксида железа характеризуются относительно медленным схватыванием и твердением в начальные сроки, отличаются высокой стойкостью по отношению к действию сульфатных вод.

Повышенное содержание в клинкере оксида магния вызывает неравномерность изменения объема цемента при твердении. По стандарту содержание MgO в клинкере должно быть не более 5%.

Ангидрит серной кислоты SO₃ в виде гипса необходим для регулирования сроков схватывания цемента. По ГОСТ 10178-85 его содержание нормируют в

пересчете на SO_3 . В рядовых портландцементе содержание SO_3 составляет 1–3,5 %, в высокомарочных и быстротвердеющих портландцементе – 1,5–4 %, в шлакопортландцементе – 1–4 %. Возможно использование, как природного гипсового камня, так и промышленных отходов, например фосфогипса. Более высокое содержание SO_3 может вызвать неравномерное изменение объема вследствие образования гидросульфата алюмината кальция.

TiO_2 входит в клинкер с глинистым компонентом сырьевой смеси в количестве 0,1–0,5%. Он способствует лучшей кристаллизации клинкерных минералов. При более высоком содержании TiO_2 снижает прочность цемента.

Mn_2O_3 в цементном клинкере обычно не превышает 1–2 % и существенно не влияет на физико-механические свойства портландцемента.

P_2O_5 и Cr_2O_3 в количестве 0,1–0,3 % оказывают легирующее действие на клинкер, увеличивая интенсивность твердения цемента в ранние сроки и повышая его конечную прочность. При содержании 1–2 % скорость твердения цемента замедляется.

Щелочные оксиды K_2O и Na_2O обычно присутствуют в клинкерах в количестве до 0,5–1 %, причем содержание K_2O , как правило, в несколько раз больше, чем Na_2O . Если содержание щелочных оксидов превышает 1%, то они вызывают непостоянство сроков схватывания и образование выцветов на поверхности растворов или бетонов. Щелочные соединения могут явиться причиной опасных деформаций в гидротехнических бетонах, изготовляемых на заполнителях, содержащих кремнистые сланцы, опаловидные и другие аморфные модификации кремнезема.

Минералогический состав клинкера. Основные минералы клинкера: алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (сокращенная запись - C_3S); белит - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S); трехкальциевый алюминат - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) и алюмоферрит кальция переменного состава от $8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ до $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (сокращенная запись – $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ - C_2F). При расчетах, как правило, пользуются формулой усредненного состава алюмоферритов - $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (сокращенная запись C_4AF).

Клинкерные минералы не являются чистыми соединениями, а представляют собой твердые растворы того или иного минерала, в котором растворены примесные оксиды. В клинкере нет собственно C_3S или C_2S , а присутствуют их твердые растворы. Поэтому, чтобы четко отличать чистые соединения от клинкерных минералов Тернебом в 1897г. дал основным минералам клинкера C_3S и C_2S названия "алит" и "белит".

Алит является основным клинкерным минералом, обеспечивающим прочность цемента. В клинкере он содержится в количестве 45–60%. Алит рассматривают как твердый раствор трехкальциевого силиката и небольшого количества MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 и др. Содержание Al_2O_3 в алитах колеблется от 0,9 до 1,7% , Fe_2O_3 – от 0,4 до 1,6 % . В алитах промышленных клинкеров может содержаться также до 0,3 % Na_2O , 0,1 % K_2O , 0,6% TiO_2 . В случаях, если сырье загрязнено фосфоритом, в алите может находиться до 2% P_2O_5 . В алитах были обнаружены также (до 0,5%) SrO , Mn , Co (следы).

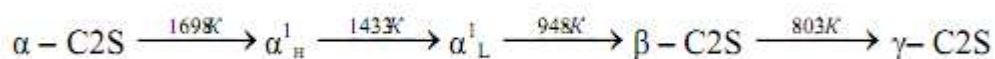
Алит обладает способностью быстро твердеть и набирать высокую прочность, поэтому повышенное содержание трехкальциевого силиката обеспечивает получение из данного клинкера высокомарочного портландцемента.

На прочность и другие свойства портландцемента влияет форма кристаллов алита в клинкере, их размеры, распределение по величине, степень закристаллизованности и др.

Белит – второй основной минерал портландцементного клинкера. Он отличается медленным твердением в начальные сроки, но обеспечивает достижение высокой прочности при длительном твердении.

Белит, как и алит, представляет собой твердый раствор β -двухкальциевого силиката (β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и небольшого количества (1—3%) таких примесей, как Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др. Он содержится в клинкерах обычных портландцементов в количестве 15—30% и обозначается формулой β - C_2S .

Для белита характерен полиморфизм. Различают пять структурных форм:



$\alpha - \text{C}_2\text{S}$ устойчив до температуры плавления (1770°C) и имеет тригональную решетку. В $\alpha - \text{C}_2\text{S}$ растворяются Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , BaO , MgO , Mn_2O_3 , PO_4 . Стабилизируется α -форма при растворении довольно значительных количеств примесей, поэтому в промышленных клинкерах встречается редко. Структура $\alpha^1 - \text{C}_2\text{S}$ неизвестна. $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ имеет структуру типа оливина (Mg_2SiO_4) и в обычных условиях гидравлически пассивна. Присутствие примесных компонентов сырья приводит к фиксации в клинкере активной β -формы.

Переход $\beta - \text{C}_2\text{S}$ в $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ сопровождается увеличением абсолютного объема примерно на 10%; в результате зерна материала растрескиваются и он рассыпается в порошок. $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ при температурах до 100°C практически не взаимодействует с водой и, следовательно, не обладает вяжущими свойствами. Лишь при теплотатавлажностной обработке при $150—200^\circ\text{C}$ в автоклавах он проявляет вяжущие свойства.

Гидравлическая активность белита зависит от строения кристаллов (их величины, плотности, наличия трещин и включений). Цементы, в которых белит представлен округлыми плотными кристаллами с зазубренными краями со средним размером 20—50 мкм, характеризуются повышенной прочностью.

Промежуточное вещество, расположенное между кристаллами алита и белита, включает алюмоферритную и алюминатную фазы, а также второстепенные минералы в кристаллическом виде и стекловидную фазу. Все эти фазы при высоких температурах обжига находятся в расплавленном состоянии.

Трехкальциевый алюминат C_3A . Характеризуется высокой химической активностью, в первые сутки твердения он выделяет наибольшее количество теплотататы гидратации и быстро твердеет. Однако продукт его твердения имеет

низкую долговечность и малую стойкость против воздействия сернокислых соединений.

Алюмоферриты кальция. В 1937 г. Н.А.Торопов показал, что минерал браунмиллерит (C_4AF) – один из составов серии твердых растворов алюминатов в ферритах. Состав алюмоферритной фазы в клинкере определяется режимом охлаждения клинкера и отношением Al_2O_3 / Fe_2O_3 в сырье. В промышленных клинкерах у алюмоферритной фазы соотношение оксидов алюминия и железа колеблется в пределах от 2,2 до 2,3. Состав этой фазы находится в пределах $C_6AF_2-C_6A_2F$, она может содержать до 3% K_2O , 4% MgO и 7% SiO_2 .

Четырехкальциевый алюмоферрит характеризуется умеренным теплотавыделением, твердеет он значительно медленнее, чем алит, но быстрее, чем белит. Прочность продуктов его гидратации несколько ниже, чем у алита.

Клинкерное стекло обычно присутствует в промежуточном веществе в количестве 5—15%. Такие значительные пределы колебаний определяются условиями охлаждения клинкера после выхода его из зоны спекания в печи. Стекло состоит преимущественно из CaO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . В нем присутствуют обычно MgO и щелочи.

Таким образом, реальные минералы портландцементного клинкера представляют собой модифицированные минералы (мономинерал, содержащий различные модифицированные оксиды). Минералы цементного клинкера образуются в результате твердофазных реакций, а также кристаллизацией из расплава.

Соотношение между клинкерными минералами определяется в основном химическим составом сырьевой шихты, условиями обжига и охлаждения клинкера. Соотношение между двухкальциевым и трёхкальциевым силикатом определяется концентрацией в клинкере оксида кальция. В процессе обжига первоначально образуются ферриты и алюминаты кальция и поэтому часть CaO расходуется на насыщение Al_2O_3 до трехкальциевого алюмината $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) и Fe_2O_3 до двухкальциевого феррита $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (C_2F) и четырехкальциевого алюмоферрита $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_4AF). Оставшийся CaO расходуется на образование двухкальциевого (C_2S) и трехкальциевого силиката C_3S . Причем вначале весь CaO свяжется в C_2S , и если имеется его избыточное количество, то из C_2S и CaO образуется трехкальциевый силикат.

Минералогический состав клинкера положен в основу разделения портландцементов на следующие виды:

- высокоалитовый портландцемент, содержание трехкальциевого силиката в котором превышает 60%;
- алитовый портландцемент, с содержанием трехкальциевого силиката 50–60%;
- белитовый портландцемент, содержащий двухкальциевого силиката более 35%.

В зависимости от содержания алюминатов цементы разделяют на низкоалюминатные (C_3A до 5 %), среднеалюминатные (C_3A от 5 до 9%) и высокоалюминатные (C_3A более 9%).

Алюмоферритный портландцемент содержит четырехкальциевого алюмоферрита (C_4AF) больше 18% или $C_3A < 2\%$.

В клинкере иногда может присутствовать в повышенном количестве одновременно два минерала. Такой портландцемент приобретает двойное название: алито-алюминатный, белито-алюминатный и т. д.

Модули портландцементного клинкера и коэффициент насыщения

Качество цементного клинкера может быть охарактеризовано:

- содержанием отдельных оксидов (химическим составом);
- численными значениями модулей, выражающих соотношения между количествами главных окислов, взятыми в процентах;
- микроструктурой клинкера, размерами и конфигурацией кристаллов минералов;
- содержанием основных клинкерных минералов.

Для характеристики состава клинкера и портландцемента чаще пользуются не процентным содержанием оксидов и клинкерных минералов, а соотношениями между оксидами в виде коэффициента насыщения (КН) и модулей (силикатного и глиноземного).

Коэффициент насыщения — основная характеристика состава портландцементного клинкера — представляет собой отношение количества оксида кальция, оставшегося после полного насыщения им глинозема до C_3A , оксида железа до C_4AF , к количеству оксида кальция, которое необходимо для полного насыщения кремнезема до C_3S . КН вычисляется по формуле:

$$КН = [CaO - 1,65Al_2O_3 - 0,35Fe_2O_3] / 2,8SiO_2,$$

Практически величина КН составляет 0,88–0,92. Он характеризует соотношение между количеством алита и белита в цементе. Чем больше КН, тем больше доля C_3S в клинкере.

При $КН = 1$ в клинкере достаточно извести, чтобы весь SiO_2 превратился в C_3S . При значениях $КН < 1$ в клинкере будет образовываться как C_3S , так и C_2S , причем чем меньше КН, тем больше в клинкере будет содержаться C_2S . При $КН = 0,67$ минералы-силикаты в клинкере будут представлены только C_2S .

Первоначально для характеристики состава клинкера пользовались одним гидравлическим модулем (основным). Он выражает отношение количества связанного оксида кальция к количеству кислотных оксидов:

$$OM (m) = \frac{(CaO_{общ} - CaO_{своб}) \%}{[(SiO_{2общ} - SiO_{2своб}) + Al_2O_3 + Fe_2O_3] \%}$$

Однако характеристика качества клинкера только по показателю гидравлического модуля оказалась недостаточной, что потребовало введения еще двух модулей – силикатного и глиноземного.

Силикатный или кремнеземный модуль CM (или n) показывает отношение между количеством кремнезема, вступившего в реакцию с другими оксидами, и суммарным содержанием в клинкере глинозема и оксида железа:

$$CM (n) = \frac{(SiO_2_{\text{общ}} - SiO_2_{\text{своб}}) \%}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3) \%} .$$

Для рядового портландцемента величина силикатного модуля составляет 1,9–2,6. Силикатный модуль характеризует отношение в клинкере силикатов к сумме алюмината и алюмоферрита кальция.

Цементы с высоким силикатным модулем медленно схватываются и твердеют, но со временем их прочность нарастает и через длительное время оказывается весьма высокой. Высокий силикатный модуль обеспечивает также повышенную стойкость цементов при службе в минерализованных водах. Однако сырьевые смеси с высоким модулем n трудно спекаются и процесс обжига клинкера затруднен. Низкий силикатный модуль, в свою очередь, вызывает затруднения при обжиге из-за повышенной легкоплавкости сырьевой смеси, что ведет к свариванию ее в крупные куски и образования на футеровке печи «колец» (приваров).

Глиноземный или алюминатный модуль $ГМ$ (или p) представляет собой отношение содержания глинозема к оксиду железа:

$$p = Al_2O_3 / Fe_2O_3$$

Величина глиноземного модуля для рядовых портландцементов составляет 0,9–1,6. Она характеризует соотношение в клинкере алюминатной и алюмоферритной фазы. При высоком модуле p клинкер характеризуется повышенным содержанием C_3A и относительно малым количеством C_4AF .

Если молекулярное отношение в алюмоферрите Al_2O_3 / Fe_2O_3 равно 0,64 то считают, что в клинкере образуется только C_4AF . Если $p > 0,64$, то кроме C_4AF в клинкере присутствуют и алюминаты кальция. Если $p < 0,64$, то в клинкере образуется алюмоферрит переменного состава от C_4AF (через C_6AF_2) до C_2F , причем состав алюмоферрита может быть выражен формулой $C_2(A, F)$.

Цементы с высоким глиноземным модулем быстрее схватываются и твердеют, но достигнутая в начальные сроки прочность в дальнейшем нарастает незначительно. Такие цементы менее коррозионноустойчивы к действию агрессивных минерализованных вод. Обжиг их затруднен вследствие повышенной вязкости жидкой фазы, что замедляет процесс образования алита. При малой величине модуля, то есть при значительном содержании оксида железа, цементы медленно схватываются и твердеют, но дают достаточно высокую прочность на поздних этапах твердения. Клинкер в этом случае более легкоплавок, что

может вызывать образование сваров на футеровке печи и крупных комьев в обжигаемой массе.

Структура клинкера оказывает существенное влияние на процессы гидратации и твердения цемента, его строительно-технические свойства. Выделяют три типа петрографических микроструктур клинкера: гломеробластическую, монадобластическую и зональную.

Неравномерно-зернистая (гломеробластическая) структура характеризуется чередованием групповых скоплений алита и белита различных по размерам. Такие клинкера образуются при низких КН и использовании низкокачественного сырья (окремненные известняки, кварцсодержащие глины).

При равномерно – зернистой (монадобластическая) микроструктуре алит и белит распределены равномерно поодиночке, не образуя скоплений и агрегатов. Такая структура образуется при оптимальных условиях обжига клинкера, использовании жирных незапесоченных глин, высоком КН и относительно низком силикатном модуле (достаточном количестве расплава при спекании).

Неправильная (зональная) микроструктура клинкера с послойным распределением алита и белита в заводских условиях образуется крайне редко.

Сырьевые материалы для производства портландцемента.

Основным сырьем для получения цементного клинкера являются карбонатные (известняк, мел, известняк-ракушечник и др.) и глинистые (глина, глинистый сланец, лесс и др.) породы.

Состав сырьевой смеси для производства портландцемента должен обеспечить возможность синтеза силикатов, алюминатов и алюмоферритов с заданными соотношениями между минералами. Содержание карбонатных и глинистых пород в сырьевой смеси, как правило, составляет 75-80% и 20-25% соответственно. Однако заданное соотношение оксидов в двухкомпонентной сырьевой смеси удастся получить только при определенном составе сырьевых материалов. В большинстве случаев применяют корректирующие добавки, содержащие значительное количество одного из недостающих оксидов.

Перспективно использование в составе сырьевых смесей техногенного сырья (доменные шлаки, нефелиновый шлам и др.). Это позволяет не только утилизировать отходы других производств, но и снизить расход топлива на обжиг, так как техногенное сырье частично уже прошло теплотатавную обработку.

Карбонатные породы. Эти породы состоят в основном из карбоната кальция (известняк, мел, мергель). Качество карбонатных пород зависит от структуры, количества примесей, равномерности распределения их в массе сырья. Особым видом карбонатного сырья является мергель – переходная горная порода от известняков к глинам. Мергель представляет собой природную тонкодисперсную, равномерную смесь глинисто-песчаных веществ (20–50 %) и мельчайших частиц карбоната кальция (50–80 %). В зависимости от содержания CaCO_3 и глинисто-песчаного вещества мергели подразделяют на песчаные,

глинистые и известковые. Наиболее ценное сырье – известковый мергель, содержащий 75–80 % CaCO_3 и 20–25 % глины. По химическому составу он близок к готовой портландцементной сырьевой смеси.

Глинистые породы – второй основной компонент портландцементных сырьевых смесей – представляют собой осадочные землистые породы, сложенные из тонких частиц (менее 0,001 мм). Основой глин являются водные алюмосиликатные минералы. Глинистые породы подразделяют на группу каолинитов с преобладанием минерала каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; группу монтмориллонитов, включающую минералы: монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, бейделит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нонтронит $(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; группу глинистых гидрослюдов – минералов; близких по составу и структуре к монтмориллонитам, однако в состав этой группы входят до 4–10 % щелочных ионов.

Характерный признак кристаллических решеток всех глинистых минералов – слоистое строение. Внутри слоев между ионами существует прочная ионная и ковалентная связь, а между ионами пакетов – слабая связь за счет остаточных сил. Это обуславливает способность глин расщепляться на тонкие частицы, самопроизвольно диспергироваться в воде, набухать, поглощая между пакетами молекулы воды.

Глинистое сырье имеет разнообразный минералогический и granulометрический состав даже в пределах одного месторождения.

При выборе глин для производства портландцемента желательно, чтобы она не имела включений гравия и песка, карбоната кальция, пирита. Мелкий песок в глине или запесоченные глины также нежелательны, поскольку кремнезем трудноспекаем.

Корректирующие добавки. Химический состав карбонатного и глинистого сырья не всегда позволяет получать сырьевую смесь необходимого состава только из двух компонентов, поэтому возникает необходимость вводить в сырьевую смесь третий сырьевой компонент – корректирующие добавки. Корректирующие добавки вводятся в сырьевую смесь для повышения содержания одного из недостающих оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3).

В качестве железосодержащей добавки обычно используют пиритные огарки – отходы сернокислотного производства, реже – колошниковую пыль доменных печей, глины с большим содержанием железа.

В качестве глиноземистой добавки применяют богатые глиноземом маложелезистые глины или бокситы.

Кремнеземистые добавки служат для повышения силикатного модуля. Для этой цели применяются глины с высоким содержанием кремнезема, кварцевые пески, диатомит, трепел, опока, туф, отходы промышленности и т.д.

Ряд побочных продуктов других отраслей промышленности достаточно близок по химическому составу цементной сырьевой смеси. Они могут заменять в ее составе глинистый и частично карбонатный компоненты. Как правило, такие побочные продукты проходят теплотатавую обработку в основном производстве, не содержат CaCO_3 и могут даже включать ряд клинкерных минералов. Поэтому введение их в состав сырьевых смесей позволяет снизить температуру обжига и повысить производительность печей. Наибольшее при-

менение в цементной промышленности нашли доменные шлаки, топливные золы, нефелиновый (белитовый) шлам.

Доменные шлаки образуются при полном расплавлении в домне исходных компонентов шихты: руды и флюса в восстановительной среде. Выход доменных шлаков составляет 40–60 % массы чугуна. Минералогический состав доменных шлаков представлен в основном силикатами и алюмосиликатами кальция.

Топливные золы образуются при сжигании топлива. Термическое воздействие на неорганическую (минеральную) часть топлива приводит к образованию твердых зерен различных соединений. Мелкие и легкие частицы с удельной поверхностью 150–300 м²/кг уносятся из топки газами. По химическому составу 85–90 % золы состоит из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и магния.

Нефелиновый (белитовый) шлам – отход комплексной переработки апатито-нефелиновых пород в глинозем, соду, поташ. Химический состав шлама, мас. %: SiO₂ 26–30; Al₂O₃ 2,2–6,5; Fe₂O₃ 2,1–5,5; CaO 52–59; MgO 2–2,5; NaO 1–2,5. Поскольку этот шлам прошел термообработку, он состоит в основном из двухкальциевого силиката – минерала, входящего в состав цементного клинкера. Выход нефелинового шлама на 1 т глинозема – около 6 т. В сырьевой смеси нефелиновый шлам полностью заменяет глинистый компонент и примерно на 50% - карбонатный компонент. Для получения клинкера нефелиновый шлам корректируется глинозёмистой и железистой добавкой, добавляется молотый известняк. Процесс очень экономичен. Расход топлива при мокром способе составляет примерно 4600 кДж/кг клинкера, производительность печи на 25-30% выше чем у печей на традиционном сырье.

Содержание оксидов в корректирующих добавках должно быть: для железистых — Fe₂O₃ не менее 40%, для кремнеземистых — SiO₂ не менее 70%, для глиноземистых — Al₂O₃ не менее 30%.

Пригодность промышленных отходов как компонента сырьевой смеси в каждом конкретном случае определяется на основании специальных исследований. Их использование связано с рядом сложностей. Молотые шлаки и нефелиновый шлам вызывают загустевание сырьевых цементных шламов, оседание крупных частиц. Повышенное содержание щелочей в нефелиновом шламе может вызывать снижение качества цемента.

Требования к качеству сырьевых материалов. При оценке пригодности сырьевых компонентов необходимо исходить из требований к химическому составу клинкеров, которые обеспечивают нормальное протекание процесса клинкерообразования и наилучшие условия эксплуатации печного агрегата.

Необходимо учитывать, что по реакционной способности компоненты сырьевой шихты различны. Известковые компоненты располагаются в следующий ряд в порядке понижения активности: мергели, мел, мелкокристаллические известняки, крупнокристаллические мраморовидные известняки. Наиболее активные глинистые компоненты — тонкодисперсные монтмориллонитовые и каолинитовые глины с минимальными примесями песка, слюд и полевых шпатов, а также породы, содержащие аморфную кремнекислоту.

Кроме необходимости обеспечения химического и минералогического состава клинкера в некоторых заданных пределах, к сырьевым смесям предъявляются также требования по содержанию ряда оксидов, превышение которого сверх определенной нормы отрицательно влияет на процесс обжига и качество клинкера. Требования по ограничению их содержания в сырьевой смеси должны строго соблюдаться.

Содержание P_2O_5 в сырьевой смеси не должно превышать 03 %, TiO_2 – 13 %. Содержание MgO , SO_3 и щелочей ограничивается с учетом вида используемого топлива. Суммарное содержание трехкальциевого и двухкальциевого силикатов в клинкере должно быть не менее 67 % массы клинкера, а массовое отношение оксида кальция к оксиду кремния (CaO/SiO_2) – не менее 2. Содержание оксида магния в клинкере не должно быть более 5 % массы клинкера.

Рациональнее и экономичнее использовать легкоспекаемые материалы, которые позволяют получать при пониженных температурах более высокоактивные и легче размалываемые клинкера.

В конечном счете, выбор компонентов сырьевой смеси и их соотношения определяется заданным составом портландцементного клинкера и содержанием в исходном сырье вредных примесей.

Высокая степень измельчения сырьевых смесей и хорошая гомогенизация, с одной стороны, ускоряют процесс клинкерообразования, повышают производительность печей и снижают удельный расход топлива; с другой, тонкое измельчение ведет к снижению производительности мельниц, увеличивает удельный расход электроэнергии и водопотребность шлама, что снижает производительность печей и повышает

Основные физико-механические свойства портландцемента

Истинная плотность портландцемента без добавок в зависимости от его химико-минералогического состава составляет 3000–3200 кг/м³.

Насыпная плотность в рыхлонасыпном состоянии колеблется от 900 до 1000 кг/м³, в уплотненном – от 1400 до 1700 кг/м³.

Цементы и другие вяжущие вещества, используемые при изготовлении бетонов обычно дозируют по массе, например кг/м³. При этом частички вяжущего размещаются в промежутках между частичками мелкого и крупного заполнителя бетона.

Цементы с пониженной плотностью оказываются более экономичными по сравнению с цементами с повышенной плотностью, так как при одинаковом расходе по массе дают более пластичные бетонные смеси с меньшей пористостью. Например, портландцемент с плотностью 3150 кг/м³ при его расходе в бетоне 300 кг/м³ займет в нем пустоты объемом $300/3,15 \approx 95$ л. Если же используется шлакопортландцемент с плотностью 2800 кг/м³, то при том же расходе он займет пустоты объемом $300/2,3 \approx 107$ л. Таким образом, шлакопортландцемент по данному свойству окажется эффективнее портландцемента на $(107-95) 100/95 = 12,7\%$.

Цементы с повышенной плотностью используют при возведении защитных устройств от ядерных излучений. Их применяют также при тампонировании нефтяных и газовых скважин. Такие цементы получают за счет увеличения в их составе железистых фаз C_4AF и C_2F .

Шлаковые и пуццолановые портландцементы характеризуются более низкой плотностью ($2700\text{--}2900\text{ кг/м}^3$), чем обычный портландцемент.

К технологическим свойствам цемента следует отнести *тонкость помола* цемента и его гранулометрический состав. Тонкость помола цемента должна быть такой, чтобы при просеивании пробы цемента сквозь сито с сеткой № 008 проходило не менее 85 % массы просеиваемой пробы. Рядовой портландцемент имеет тонкость помола, характеризующуюся удельной поверхностью $300\text{--}350\text{ м}^2/\text{кг}$. Увеличение тонкости помола до $400\text{--}450\text{ м}^2/\text{кг}$ приводит к ускорению набора прочности, однако при увеличении тонкости помола возрастает водопотребность.

Желателен полидисперсный состав портландцемента, когда в нем присутствуют мелкие (до 40 мкм) и крупные (более 80 мкм) частицы. Это обеспечивает плотную упаковку частиц и более высокую прочность камня. Мелкие частицы интенсивно гидратируются в начальный период твердения, а крупные — способствуют нарастанию прочностных характеристик в более поздние сроки.

Роль отдельных фракций цемента в формировании прочности цементного камня следующая: фракция 0-5 мкм способствует росту прочности в первые 24 ч твердения; фракция 7-30 мкм — основная фракция, определяющая качество цемента в целом; фракция 30-60 мкм способствует росту прочности после 28 суток твердения; фракция 60-200 мкм и более медленно гидратируется в течение длительного времени, уплотняя цементный камень.

Водопотребность портландцемента (минимальное количество воды, вводимое в вяжущее для придания смеси необходимой текучести и подвижности) по сравнению с другими вяжущими веществами невелика. Она зависит от тонкости помола, минералогического состава цемента, количества и вида активных минеральных добавок.

Для полной гидратации минералов портландцемента необходимо около 22% воды от массы цемента. Нормальная густота цементного теста обычно превышает эту величину на 2-4% для бездобавочного цемента и на 5—10% — для цементов с активными минеральными добавками. Количество воды, необходимое для приготовления удобоукладываемой бетонной смеси, обычно составляет более 40% от массы цемента. Избыток химически несвязанной воды приводит к снижению прочности, морозостойкости и т.д. Все технологические приемы, которые снижают водопотребность цемента, приводят к заметному улучшению его качества.

Скорость схватывания. По ГОСТ 10178-85 начало схватывания портландцемента не ранее 45 мин, а конец не позднее 10 ч после затворения водой.

Скорость схватывания зависит от целого ряда факторов. Так, повышение температуры ускоряет, а понижение — замедляет схватывание. Схватывание ускоряется также с повышением тонкости помола и уменьшением воды в цементном тесте.

Стандартные сроки схватывания рядового цемента обеспечиваются введением в него оптимального количества гипса. Наряду с гипсом для этих целей можно использовать фосфаты, силикаты, сульфаты и органические соединения. Механизм действия этих замедлителей одинаков — они создают вокруг гидратирующегося зерна защитную оболочку, которая препятствует быстрому взаимодействию минералов вяжущего с водой.

Равномерность изменения объема при твердении – признак, обуславливающий целостность изделия из цементной пасты, поскольку цементы с неравномерным расширением объема приводят к снижению или полному разрушению изделия. Причина неравномерного расширения объема – присутствие в цементе свободного (пережженного) оксида кальция более 1,5–2 %; оксида магния (в виде высокотемпературной медленно гасящейся формы – периклаза) более 5 % (по ГОСТ 10178-85), т. е. соединений, реакции гидратации которых начинаются позднее гидратации основных клинкерных минералов и идут медленнее, кроме того, образованием в твердеющем цементе этtringита при повышенном содержании в клинкере C_3A и при избыточном введении гипса в портландцемент.

Прочность цементного камня. Механическая прочность цементного камня является важнейшей характеристикой и оценивается пределом прочности при сжатии, изгибе, растяжении и скалывании образцов различной формы.

Предел прочности при сжатии цементных образцов в возрасте 28 сут называют активностью цемента. Активность портландцемента положена в основу разделения его на марки. Цифровое значение марки характеризует минимальный предел прочности при сжатии половинок образцов-балочек размером 40 x 40 x 160 мм, приготовленных из раствора 1:3 по массе с песком при водоцементном отношении равном 0,4 и испытанных через 28 сут после изготовления при условии хранения образцов в воздушно-влажных условиях (по ГОСТ 10178-85). При этом предел прочности при изгибе для образцов-балочек цемента М 400, 500, 550 и 600 должен быть через 28 сут не менее, соответственно 5,5; 6,0; 6,2; 6,5 МПа, а прочности при сжатии — не менее 40, 50, 55 и 60 МПа соответственно. Нужно учитывать, что марка нормирована по прочности при сжатии, выраженной в единицах кгс/см², а фактически при испытании получают величину, выраженную в системе СИ, т.е. в МПа.

Стандартами ряда европейских стран до сих пор устанавливалась различная классификация цементов по вещественному составу, прочности, скорости твердения и регламентировались существенно различающиеся технические требования к ним, что затрудняло сопоставление качества цементов, выпускаемых по данным стандартам. В связи с этим Европейским комитетом по стандартизации (СЕН) принят стандарт EN 197-1-2000, устанавливающий единые для всех стран ЕС классификацию, технические требования и методы установления соответствия качества цементов требованиям стандарта.

В связи с необходимостью повышения конкурентоспособности отечественных цементов и выхода на мировой рынок возникла необходимость в унификации ГОСТ 10178-85 и европейского стандарта EN 197-1-2000 (2007).

В 2004 г. Госстроем России введен в действие в качестве государственного стандарта Российской Федерации ГОСТ 31108-2003, который гармонизирован с европейским стандартом EN 197-1. ГОСТ 31108-2003 не отменяет действующий в настоящее время ГОСТ 10178-85. В Республике Беларусь взамен EN 197-1-2000 введен СТБ EN 197-1-2007.

Основные отличия ГОСТ 31108-2003 от действующего ГОСТ 10178-85:

- вместо марок введены классы прочности на сжатие, аналогичные установленным EN 197-1;

- для цементов всех классов прочности, кроме требований к прочности в возрасте 28 сут, дополнительно установлены нормативы по прочности в возрасте 2 суток, за исключением классов 22,5Н и 32,5Н, а для цементов классов 22,5Н и 32,5Н - в возрасте 7 суток;

- для всех классов прочности, кроме класса 22,5, введено разделение цементов по скорости твердения на нормальноотвердеющие (Н) и быстротвердеющие (Б), что позволит минимизировать расход цемента в строительстве за счет его оптимального подбора по скорости твердения.

Таблица 2 – Механические и физические требования, заданные как значения параметров

Класс прочности	Прочность сжатия, МПа			Время начала схватывания мин	Постоянство объема (расширение) мм
	7.1.3 Прочность при быстром твердении		7.1.4 Стандартная прочность		
	2 дня	7 дней	28 дней		
32,5 N	-	≥16,0	≥32,5	≤52,5	≤10
32,5 R	≥10,0	-		≥75	
42,5 N	≥10,0	-	≥42,5	≤62,5	
42,5 R	≥20,0	-		≥60	
52,5 N	≥20,0	-	≥52,5	-	
52,5 R	≥30,0	-		≥45	

По ГОСТ 31108-2003 и EN 197-1 изменятся обозначения цементов.

Условное обозначение цемента будет состоять из:

- наименования цемента (ЦЕМ I - портландцемент, ЦЕМ II - портландцемент с минеральными добавками). Портландцемент с минеральными добавками подразделяют на подтипы А и В - для подтипа А количество минеральных добавок ограничивается от 6% до 20%, для типа В - от 21% до 35%;

- сокращенного обозначения цемента, включающего обозначение типа и подтипа цемента и вида добавки (гранулированный шлак обозначается буквой Ш; пуццолана - П; композиция шлака и пуццоланы (трепел, опока) - К (Ш-П));

- класса прочности (22,5; 32,5; 42,5 и 52,5, что означает минимальную прочность на сжатие на 28 сут, МПа);

- обозначения подкласса (прочность на сжатие в возрасте 2 (7) суток - Н (нормальноотвердеющий) и Б (быстротвердеющий), кроме класса 22,5);

- обозначения стандарта, которому соответствует цемент.

Например, шлакопортландцемент с содержанием доменного гранулированного шлака от 36 % до 65 %, класса прочности 32,5, нормально-твердеющий: шлакопортландцемент *ЦЕМ III/A 32,5Н*.

При производстве цемента по ГОСТ 31108-2003 можно добавлять вспомогательные компоненты в количестве 5% во все типы цементов (в том числе и в ЦЕМ I). Вспомогательные компоненты не должны существенно повышать водопотребность цемента, а также снижать долговечность бетона или защиту арматуры от коррозии.

4.2 Технология и оборудование для производства портландцемента

4.2.1 Технология производства портландцемента. Способы подготовки сырьевой смеси, обеспечивающие снижение энергозатрат при обжиге.

В зависимости от вида подготовки сырья к обжигу различают мокрый, сухой, полусухой и комбинированный способы производства портландцементного клинкера.

При мокром способе производства сырьевые материалы размалываются в шаровых мельницах в воде, а усреднение и корректирование смеси производят с сырьевыми шламами, представляющими водную суспензию тонкодиспергированного сырья с влажностью 32-50%.

Цементный сырьевой шлам является полидисперсной, полиминеральной системой, в которой твердая фаза представлена частицами известняка, кварца, глины и других материалов, а жидкая – водой. Грубодисперсная фаза представлена обычно кварцем, известняком, полевым шпатом, а тонкодисперсная - глинистыми минералами, гидратами диоксида кремния, оксидов алюминия, железа и другими.

Влажность шлама зависит от природы сырья и тонкости помола. Минимальная влажность шлама определяется текучестью, необходимой для транспортирования суспензии по наклонным желобам и трубам. Излишняя влага в шламе увеличивает расход тепла на обжиг клинкера. Так, при мокром способе производства 35-40% тепла затрачивается на нагрев и испарение влаги из шлама. Установлено, что каждый процент снижения влажности шлама при сохранении заданной текучести, уменьшает удельный расход топлива на 1-1,5% и увеличивает производительность печи примерно на 1,5 %.

Из-за колебаний химико-минералогических характеристик сырьевого шлама в сырьевой мельнице не удастся получить шлам с заданными параметрами. Поэтому необходима специальная технологическая операция по корректировке состава шлама. При корректировке устанавливают химический состав шлама (в основном определяют содержание карбоната кальция) и в соответствии с полученными данными добавляют к нему строго определенное количество шлама другого состава (обогащенного или обедненного карбонатным компонентом). Скорректированный таким образом шлам перекачивают в шламбас-

сейны для хранения. В этих бассейнах шлам постоянно перемешивают. Далее сырьевой шлам направляется на обжиг во вращающуюся печь.

Сухой способ производства применяют в том случае, когда сырьевые материалы имеют влажность не более 10 %. Сырьевые материалы после предварительного дробления и сушки измельчают, затем сырьевую муку с остаточной влажностью 1-2 % гранулируют или формуют, добавляя молотый на механических прессах уголь в брикеты. Гранулы обжигают во вращающихся печах, а брикеты – в шахтных.

При комбинированном способе сырьевую смесь приготавливают по мокрому, либо по сухому способу. В первом случае сырьевой шлам направляют на обезвоживание в вакуум - фильтры или фильтры - прессы, получают корж или сухарь с остаточной влажностью 16-18% и направляют его на обжиг. Если смесь приготовлена по сухому способу, то сырьевую муку увлажняют до 12-15%, гранулируют и полученные гранулы направляют на обжиг.

Каждый из способов имеет свои преимущества и недостатки.

Преимущества сухого способа:

1. Низкий удельный расход тепла на обжиг клинкера. При сухом способе расход тепла на обжиг составляет 2900-3750 кДж/кг клинкера, при мокром — 5400-6700 кДж/кг. В целом при сухом способе с учётом тепла на подсушку сырьевых материалов расходуется 3100-4400 кДж/кг клинкера.

2. Объем печных газов при сухом способе на 35-40% меньше, чем при мокром способе при одинаковой производительности печи. Вследствие этого затраты на обеспыливание печных газов ниже. При сухом способе имеется возможность использования горячих отходящих газов для сушки сырья при его помоле в шаровых мельницах. Это в свою очередь позволяет дополнительно снизить общий расход тепла на производство клинкера.

3. Печи сухого способа менее металлоемки и материалоемки, по сравнению с печами мокрого способа такой же производительности. При сухом способе используются короткие печи с циклонными теплообменниками (Ø 5x75 м; Ø 6,4 ; 7,0x95 м), а при мокром – длинные печи (Ø 5x185 м ; Ø 7x230 м).

4. Печи сухого способа имеют высокую производительность до 3000-5000 т/сут, высокий удельный съём клинкера с 1 м³ печи. Вследствие этого технологические линии сухого способа в 2-3 раза мощнее линий мокрого способа, повышается производительность труда, снижаются эксплуатационные расходы, снижается себестоимость продукции.

Недостатки сухого способа производства:

1. При помоле сухих сырьевых материалов, транспортировке, усреднении и корректировке сырьевой муки происходит выделение значительного количества пыли. Вследствие этого большее пылевыделение при сухом способе требует установки большого числа пылеулавливающих устройств, что увеличивает капитальные затраты на установку фильтров и экс-

платационные – при их обслуживании. При сухом способе сложнее обеспечить необходимые санитарные условия и охрану окружающей среды.

2. Сложность эксплуатации печей сухого способа. Незначительные колебания в химическом составе сырья, изменение других параметров (дисперсность, влажность, температура) нарушают режим работы печных агрегатов. Печи сухого способа имеют довольно низкий коэффициент использования (КИ) во времени $КИ = 0,7-0,8$, в то время как печи мокрого способа работают с КИ равным $0,89-0,91$.

3. Для обеспечения стабильной работы печей на обжиг должна поступать сырьевая мука ровного состава. Вследствие этого химический состав известняка и глины не должен колебаться в больших пределах, сырьевые материалы должны усредняться на усреднительных складах. Это увеличивает затраты на их строительство и эксплуатацию дополнительного оборудования – штабелеукладчики, штабелеразборщики, роторные экскаваторы, транспортёры и т.п.

4. Затраты энергии и труда на помол сухих сырьевых материалов выше, чем при мокром измельчении.

Преимущества мокрого способа производства:

1. Затраты на размол сырья в присутствии воды значительно ниже. Ряд сырьевых материалов (мел, глина) обладают способностью легко размучиваться в воде. В процессе помола сырьевые пленки воды оказывают расклинивающее действие в микротрещинах диспергируемого материала.

2. Транспортировка, усреднение и корректировка сырьевого шлама осуществляются легче, чем сырьевой муки.

3. При мокром способе образуется меньшее количество пыли, меньшие затраты на пылеулавливание.

4. Печи мокрого способа просты и надежны в эксплуатации, имеют высокий коэффициент использования.

5. Возможность хорошей гомогенизации шлама, эксплуатационные свойства печей позволяют использовать сырье пестрого химического состава.

Недостатки мокрого способа производства:

1. Высокий удельный расход тепла на обжиг клинкера. Сырьевой шлам для обеспечения его гидротранспорта должен иметь влажность $34-42\%$. Для нагревания и испарения такого количества воды требуется $1800-2200$ кДж/кг клинкера тепла или $30-35\%$ теплотатавого баланса печи. Вследствие этого длинные вращающиеся печи мокрого способа на половину своей длины работают как сушильные агрегаты. Поэтому эффективность работы таких печей низкая.

2. Низкая производительность печей, их большая металло- и материалоемкость.

3. Низкая производительность труда, большие эксплуатационные затраты, высокая себестоимость продукции.

Комбинированный и полусухой способ по технико-экономическим показателям занимают промежуточное место между сухим и мокрым способом. В целом при этом способе топливные затраты на $20-30\%$ ниже (удельный расход

теплотататы в зависимости от реологических свойств сырья и используемого оборудования может быть обеспечен на уровне 3350-5000 кДж/кг клинкера), чем при мокром, но при этом выше трудоемкость производства и расход электроэнергии (на 15-20 %).

В ряде стран Западной Европы и Японии, ввиду большого расхода топлива мокрый способ полностью отсутствует, все 100% цемента выпускается по экономичному сухому способу. В США, Канаде, многих странах превалирует сухой способ, по которому работают 60-80% заводов. В странах СНГ только около 15% общего объема выпуска цемента осуществляется по сухому способу, а остальное – по мокрому. Во многом это было обусловлено сырьевой базой, где естественная влажность материалов достаточно высока, слабо развитой технической базой отрасли, консервативными взглядами проектировщиков, производителей и ученых, а также доступностью и дешевизной топливных ресурсов в стране.

Долгие годы выбор способа производства цемента определялся свойствами сырья - его однородностью и влажностью. Считалось, что при неоднородном химическом составе сырья и использования мягких высоковлажных пород (мел, глина) предпочтительнее применять мокрый способ. Сухой способ принимался только при общей влажности сырьевой смеси не более 8%, т.к. в противном случае возрастали расходы на сушку материалов. Дальнейшее развитие техники и технологии сухого способа показало, что этот способ эффективен и при общей естественной влажности сырьевой шихты 15% и более, и даже при использовании высоко влажных материалов – мела и глины.

Таблица 4. Удельный расход топлива на 1 т клинкера⁹

Удельное потребление топлива (тепловой энергии), кг/т клинкера	Процесс (способ)
102,4 – 136,5	Сухой способ, многостадийный (от трех до шести), циклонные теплообменники и печи декарбонизации
105,8 – 143,3	Роторные печи сухого способа с циклонными теплообменниками
112,6 – 184,3	Комбинированные полусухой – полумокрый способ (печи Lepol)
До 170,6	Сухой способ – длинные печи
170,6 – 210	Мокрый способ – длинные печи
105,8 – 221,8 и выше	Шахтные печи и производство особых видов цемента

4.2.3 Сравнительная характеристика теплотатавых агрегатов для получения цементного клинкера

Печи мокрого способа производства.

Вращающиеся печи, используемые для получения портландцементного клинкера, как и для производства извести, работают по принципу противотока.

Особенность работы вращающихся печей мокрого способа производства — значительный расход теплоты на испарение влаги, около 45— 50% общего расхода теплоты на обжиг клинкера.

Минимальный теоретический удельный расход топлива с точки зрения термодинамики и теплотехнического процесса обжига в печах мокрого способа производства при минимальной влажности шлама обычно принимают 4,1868 4200 кДж/кг клинкера. Практически расход теплоты на обжиг часто составляет 4,1868 (1500-1600) кДж/кг. В зарубежной практике в отдельных случаях при использовании эффективных разжижителей и снижении влажности шлама до 33—34% удельный расход теплоты обеспечивается на уровне 4,1868 · 1350 кДж/кг клинкера.

Вращающаяся печь представляет собой полый стальной барабан, сваренный из отдельных обечаек. В цементной промышленности вращающуюся печь впервые применил Фредерик Рэнсон.

Цилиндрический корпус вращающейся печи изготавливают из стальных листов толщиной 40-46 мм. При помощи стальных колец (бандажей) корпус устанавливается на опорные ролики под углом 3-4° и вращается со скоростью 0,5-1,2 об/мин от электродвигателя, соединенного с корпусом печи через редуктор, подвенцовую и венцовую шестерни. На больших печах устанавливают двойной привод. Кроме того их снабжают дополнительным вспомогательным приводом небольшой мощности, посредством которого при ремонтных работах, в период пуска и остановки осуществляют медленное вращение печей частотой около 1-4 об/ч. Привод оборудован электрогенератором с двигателем внутреннего сгорания на случай аварийного отключения электроэнергии.

Горячий конец печи закрыт откатной головкой, через которую проходят форсунки для питания печи топливо – воздушной смесью. Холодный конец печи входит в пылевую камеру. Для предотвращения подсоса холодного воздуха в загрузочном и разгрузочном концах печи применяют уплотняющие устройства различных конструкций.

Вращающиеся печи мокрого способа производства как правило имеют встроенные теплообменные устройства в подготовительных зонах. Поверхность теплообмена на единицу длины в зоне теплообменных устройств больше, чем в зонах высоких температур, но вследствие пониженной температуры газов и разности температур между газом и материалом, интенсивность теплообмена падает от горячего конца печи к холодному.

В таблице приведены технические характеристики вращающихся печей мокрого способа производства.

Таблица 4.5 Технические характеристики вращающихся печей

Показатель	Размер печи, м						
	3x127	4x150	5x135	4,5x170	5,4/5,5x170	5x185	7x230
Отношение длины к среднему диаметру (в свету)	39,7	41,5	29,3	41,5	38,8	40,2	35
Внутренняя поверхность футеровки, м ²	1276	1700	1950	2200	2339	2700	4710
Уклон печи, %	3,5	4	4	4	4	4	4
Частота вращения, об/мин	0,75-1,5	0,55-1,1	0,5-1	0,6-1,24	0,6-1,0	0,6-1,24	0,7-0,93
Число опор, шт	7	7	7	7	7	7	8
Тип холодильника	Рекуператорный или колосниковый		Колосниковый переталкивающий				
Мощность электродвигателя, кВт	155	320	340	250x2	250x2	320x2	630x2
Удельный расход теплоты при влажности шлама 36%, МДж/кг*кл	6,56-6,9	6,3	6,15	6,2-6,65	6,53	6,56	6,26
Производительность печи при влажности шлама 36%, т/сут	504-621	850	1344	1000-1260	1600	1800	3000
Удельная производительность печи, кг/(м ² *ч)	18,5-29,3	21	28,7	22,7-23,8	28,6	27,5	26,5

При производстве клинкера мокрым способом в печах длиной 100-185 м удельной расход тепла колеблется от 5000 до 6700 кДж/кг, и зависит от реакционной способности сырья, режима обжига и др.

Теплообменные устройства. Для улучшения передачи тепла от газов материалу и их первичного обеспыливания в хвостовой части печи мокрого способа производства как правило устанавливаются фильтры – подогреватели, цепная завеса и теплообменники.

Фильтр – подогреватель расположен на расстоянии 3-5 м (1-1,5 диаметра печи) от холодного конца печи. Он предназначен для очистки дымовых газов от крупных фракций пыли и подогрева шлама до 40-700 С, что улучшает утилизацию тепла газового потока. Функцию фильтра – подогревателя могут выполнять устройства из цепей (цепной фильтр-подогреватель). Он представляет собой плотный слой цепей, навешенный в виде свободных концов или полотна из цепей, перекрывающих все сечение печи.

Длина цепной завесы обуславливается размерами печи и составляет 25-35 м. Цепи устанавливаются на расстоянии 0,5-1 м от фильтра – подогревателя. Выходящий из подогревателя шлам равномерно покрывает цепи и высушивается дымовыми газами. Из цепной зоны выходит гранулированный материал влажностью не ниже 8-12%. Уменьшение влажности приводит к увеличению

пылеуноса. Повышение температуры газов на этом участке зоны до 700-800⁰С может привести к выгоранию цепей.

Навеска цепей осуществляется двумя способами: «свободно висящими концами» и «гирляндами» (рис.), имеющими свои преимущества и недостатки.

Гирляндная система навески цепей обеспечивает более интенсивный теплотатаобмен. Коэффициент теплотатаотдачи на 1 м² поверхности цепей гирляндной цепной завесы на 30-35% выше, чем у свободновисящей. Гирляндная навеска конструктивно имеет ограниченную возможность увеличения плотности навески. Например, для печей диаметром 4,5 м максимально возможная плотность трех-заходной гирляндной навески может быть 3,8 м²/м². В то время как при свободновисящих цепях конструктивная плотность навески мало ограничена и может быть доведена до 12 м²/м², что особенно важно при высокой влажности шлама (выше 42%). Однако при этом повышается гидравлическое сопротивление печи, требуется соответствующее повышение напорной характеристики дымососа и увеличение мощности его двигателя, что не всегда возможно и экономически выгодно.

В зоне вязкого шлама гирляндная цепная завеса перемешивает материал, разбивает комья на отдельные куски и измельчает их, лучше гранулирует материал. Содержание фракций мельче 1 мм в материале после цепной завесы обычно в 1,5-2 раза меньше, чем при свободной навеске цепей. Однако гирляндная система навески цепей при равной плотности навески имеет более высокое гидравлическое сопротивление, при малой текучести шлама в процессе сушки более склонна к замазыванию и образованию колец. Гирляндные цепные завесы более сложны в монтаже (в 3—4 раза больше затраты труда и в 1,5—3 раза дороже) и в эксплуатации.

Преимущества свободновисящих цепных завес — меньшая трудоемкость, быстрый монтаж, ремонт и навеска цепей, простота эксплуатации. При обрыве свободновисящих цепей они беспрепятственно выходят из зоны навески с материалом, тогда как при обрыве гирлянд образуются "клубки", которые при вращении печи разрушают футеровку и при ремонте их приходится вырезать автогенном. Свободновисящие цепи разрушают шламовые кольца, а в случае их образования хорошо очищаются.

От состояния материала после прохождения цепной завесы, от его гранулометрического состава существенно зависят его физические свойства (плотность, удельная поверхность, теплотатапроводность), от которых в свою очередь зависит эффективность теплотатаобмена, движение материала в печи и др. По данным Е.И. Ходорова, для эффективного теплотатаобмена размеры частиц материала после цепной завесы не должны быть менее 1,5-2 мм и крупнее 8-12 мм.

Оптимально выбранная цепная завеса (система и плотность навески цепей, место их расположения в печи, надежность крепления и т.д.) должна обеспечивать эффективную теплопередачу, улавливать возможно полно пыль из газового потока, предотвращать образование шламовых колец, быть устойчивой к действию высокой температуры; не должна препятствовать продвижению материала, разрушать гранулы, повреждать футеровку.

Интенсификация теплообмена и массообмена в зоне подогрева также осуществляется путем установки различных теплообменников: ячейковых, цепных и т.д. Теплотатаобменники увеличивают поверхность теплообмена газов с материалом, защищают цепную завесу от перегрева за счет понижения температуры газов. В области температуры выше 1000°C теплообменники выполняют роль экранов, препятствующих излучению тепла из высокотемпературных зон печи, что способствует повышению температуры в зоне спекания. Для уменьшения пылеуноса рекомендуется поддерживать влажность материала, выходящего из теплообменников, не менее 2-3%. Благодаря применению теплообменных устройств возрастет коэффициент заполнения печи материалом, улучшается перемешивание материала, что способствует его более интенсивному прогреву в слое.

Металлические теплообменники бывают ячейковые, шарнирно-винтовые, гирляндные, циклоидные.

Ячейковые теплообменники устанавливаются на небольшом участке по длине вращающихся печей, граничащем с горячим концом зоны навески печей, на расстоянии 3-5 м от нее. Ячейковые теплообменники делят поперечное сечение печи на секции (ячейки). В зоне подсушки диаметром 2-3 м теплообменник состоит обычно из пяти ячеек, при диаметре 4 м – из восьми и более ячеек. Общая длина участка 4-12 м.

Шарнирно винтовой теплообменник Гипроцемента собирают из отдельных теплообменных элементов непрерывным по длине 9,5 м. Он имеет форму многозаходного винта. Материал движется по винтообразным каналам теплообменника навстречу газам.

Экранирующие теплообменники устанавливаются в зоне кальцинирования. Назначение экранирующих теплообменников - интенсивно передавать теплота от газового потока к материалу за счет увеличения теплопередающей поверхности и повышения теплопроводности стенок печи, соприкасающихся с материалом. Они представляют собой мелкие литые детали пирамидальной формы с ножкой, выполненной в виде клина, находящегося в шве огнеупорной кладки. После их установки в печи получается ошипованная (экранированная металлом) поверхность футеровки.

Применение комплекса теплообменников: фильтр - подогревателей, цепных завес, металлических и керамических теплообменников позволяет повысить производительность печи на 10 – 15 % и уменьшить расход тепла на обжиг клинкера на 10 – 14 %.

Короткие вращающиеся печи мокрого способа производства оборудуются запечными теплообменниками – концентраторами шлама или распылительными сушилками.

Печь с концентратором шлама. Запечные концентраторы шлама устанавливаются обычно за короткими печами без теплообменных устройств с температурой отходящих газов $400 - 750^{\circ}\text{C}$. Концентратор шлама представляет собой установленный горизонтально вращающийся цилиндрический барабан, закрытый с торцов глухими стальными днищами. Боковая поверхность барабана образована стальными колосниковыми плитами. Через нижнее отверстие

неподвижного металлического кожуха поступают отходящие газы вращающейся печи и выгружается высушенная в концентраторе сырьевая смесь, а через верхнее отверстие кожуха отводятся из концентратора отходящие газы.

Барабан концентратора примерно до половины загружается металлическими кольцами, выполняющими роль фильтрующей насадки. Кожух барабана концентратора герметически соединен металлической течкой с загрузочным концом вращающейся печи и батарейным циклоном. Нижняя половина кожуха и вся течка футерованы огнеупорным кирпичом.

Дымовые газы из печи просасываются дымососом через колосники барабана и омывают покрытую шламом поверхность тел наполнения. Температура газов после прохождения барабана снижается с 750°C до 400°C , а влажность шлама с 36 до 8–12 %. Из концентратора гранулы материала выходят с температурой 100°C .

Концентратор шлама позволяет повысить производительность печей на 20-25% при снижении удельного расхода тепла на 15-20%. Увеличенный унос пыли вынуждает принять двухстадийную очистку газов, состоящую из батарейных циклонов и электрофильтра. Уловленная пыль возвращается во вращающуюся печь.

Печь с распылительной сушилкой. Распылительные сушилки применяются для сушки шлама. Принцип их действия состоит в следующем. Шлам влажностью 40% поступает под напором в форсунку или самотеком на вращающийся распылительный диск, диспергируется на капли и частицы мгновенно высушиваются в потоке горячих дымовых газов с температурой $600 - 900^{\circ}\text{C}$, оседают в виде крупинки в конической части башенной сушилки и непрерывно выгружаются в печь.

Влажные дымовые газы, отдавшие теплота и имеющие температуру 150°C , выводятся из сушилки и обеспыливаются. Применение распылительных сушилок позволяет повысить производительность печей до 30% и снизить удельный расход тепла при обжиге клинкера на 12-15%.

Движение газов и материала в печи. Скорость движения газов в печи различна на отдельных ее участках и изменяется от 6 до 13 м/с. С наиболее высокой скоростью газы движутся вблизи оси печи, а с наименьшей - в слоях, прилегающих к футеровке. Навеска цепей способствует выравниванию скорости газов. Высокая скорость движения газов ухудшает теплообмен, а также увеличивает пылеунос, поскольку концентрация пыли в печных газах растет пропорционально кубу их скорости. Средняя скорость движения частиц материала составляет 0,5 – 3 м/мин, на узких участках 5-17 м/мин. Наиболее быстро перемещается материал в зоне декарбонизации – этому способствует выделяющийся в большом количестве CO_2 , который аэрирует порошкообразную шихту, придавая ей способность течь. Достаточно быстро движется материал в зоне цепей, в зоне спекания скорость движения материала наиболее низкая. Время пребывания материала в больших печах составляет 2,5 – 3 ч.

Температура газов и материала. На протяжении 40 м длины от холодного конца печи температура материала составляет $100-150^{\circ}\text{C}$, а температура газов снижается от 800 до 250°C . Теплота на этом участке расходуется на удале-

ние воды из сырьевого шлама, после чего температура материала интенсивно повышается до 900°C , начинается процесс декарбонизации CaCO_3 и температура материала возрастает незначительно. В следующей зоне за счет развития экзотермических реакций температура материала быстро повышается до $1200\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ и затем несколько медленнее до $1400\text{-}1450^{\circ}\text{C}$. Наименьший перепад температур между газами и материалом имеет место в зоне спекания. Во всех остальных зонах различие между температурами газа и материала составляет $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$. Максимальная температура газов в зоне горения факела печи составляет $1700\text{-}1900^{\circ}\text{C}$.

Кольцеобразование в печи. По мере высыхания шлама и появления расплава материал комкуется и в отдельных зонах печи возникают участки с налипшим на футеровку материалом. Налипший материал приобретает форму кольца, размеры которого непрерывно возрастают за счет прилипания новых слоев массы.

В большинстве случаев материальные кольца и привары образуются на следующих участках: на выходе из зоны спекания и в шахте колосниковых холодильников; на границе зон спекания и кальцинирования; в загрузочном конце печи и в цепной зоне; в горячей зоне газоходов и циклонов вращающихся печей с циклонными теплотатаобменниками; в более холодных ступенях циклонных теплотатаобменников; на лопастях крылаток дымососов.

По своему составу и структуре материальные кольца и привары бывают: клинкерные и клинкерозольные, образующиеся при температурах 1250°C и выше; мучные - при $700\text{-}900^{\circ}\text{C}$; щелочные - при 650°C и выше; шламовые и пылешламовые - $50\text{-}80^{\circ}\text{C}$.

Образование колец может быть вызвано многими причинами: неудовлетворительным составом сырьевой смеси по КН и модулям или его непостоянством (колебаниями химического состава сырьевой смеси); неравномерной подачей в печь сырья и топлива; нестабильностью теплового режима; недостаточно высокой температурой и неудовлетворительной подготовкой материала, поступающего в зону спекания, в связи с плохой грануляцией; малой частотой вращения печи и большой степенью ее заполнения. Иногда это может быть связано с большим избирательным пылеуносом компонентов сырья, слишком высокой температурой в зоне при коротком факеле и подсосом холодного воздуха в головке печи (резким перепадом температур).

Существуют различные способы ликвидации колец. Для удаления колец из печи изменяют химический состав сырьевой смеси, увеличивая кремнеземистый модуль до 4, и интенсифицируют процесс обжига. В результате кольцо постепенно разрушается. Разрушают также кольца расстреливая их со стороны горячего конца разрывными пулями. В ряде случаев приходится останавливать печь и разбивать их механическим путем. Для печей большого диаметра образование колец не характерно.

Образование пыли и ее утилизация. Наибольшее количество пыли выделяется из зон подсушки, кальцинирования и экзотермических реакций. Основная масса её состоит из смеси обожженной глины и неразложенного известняка. В составе пыли может содержаться 10-20% клинкерных минералов: C_2S (8-

10%), C_2F и C_4AF (10-12%). Количество K_2O и Na_2O в пыли, улавливаемой электрофильтрами, изменяется от 0,3 до 45% при преобладании оксида калия. Содержание сульфата кальция в пыли составляет 0,5-7%, оксида кальция – 2-14%.

Пыль в печи образуется в результате разрушения материала цепями, раздавливания гранул вышележащими слоями материала и истиранием их о футеровку. Пылеунос в длинных печах мокрого способа производства составляет 10-20% (по отношению к сухой сырьевой смеси), в коротких печах с концентраторами шлама – 10-25%, в печах сухого способа – 10-30%.

На большинстве цементных заводов пыль возвращают во вращающуюся печь.

Печи сухого способа производства.

Важнейшим преимуществом сухого способа производства является не только снижение удельного расхода топлива, но и более высокие удельные съемы клинкера с объема печи.

Шахтные печи обладают низкой производительностью и поэтому на заводах большой мощности не применяются.

Выбор того или иного агрегата обуславливается физико-химическими свойствами сырьевых материалов.

Для производства цемента по сухому способу применяют короткие полые вращающиеся в комбинации с запечными теплообменниками, а также длинные вращающиеся печи. Широкое распространение получили печи с циклонными теплообменниками, декарбонизаторами и конвейерным кальцинатором, шахтные печи.

Печи с циклонными теплообменниками. Исследования процесса теплопередачи в системе циклонных теплообменников показывают, что основной теплообмен между газами и материалом протекает в газоходах (80%) и только на 20% в циклонах. Основные параметры газа в системе циклонных теплообменников: скорость в газоходах — 20-22 м/с; расход газа за циклонами 1,4—1,5 м³/кг клинкера; пылеунос из циклонов 6-9% расхода сырьевой муки.

Система циклонных теплообменников работает по принципу противотока горячих газов и материала в системе в целом и прямотока в каждом цикле. Высокая эффективность теплообмена в циклонных теплообменниках обеспечивается вследствие непосредственного контакта частиц материала и горячих газов. Установки такого типа состоят из вращающихся печей размером $\varnothing 4 \times 60$, $\varnothing 5 \times 75$, $\varnothing 7$; $6,4 \times 95$ м и системы запечных теплообменников (рис).

Сырьевая смесь подается в газоход между III и IV ступенями циклонов, откуда она, увлекаемая газовым потоком попадает в циклон IV ступени, в котором под действием центробежных сил оседает, после чего по патрубку направляется в газоход между II и III ступенями циклона. Далее сырьевая мука последовательно проходит все ступени циклонов и поступает в печь. После этого температура материала, поступающего в печь составляет 750-850⁰С, а температура выходящих из печи газов 1000-1050⁰С. После прохождения каждого циклона температура газов понижается в среднем на 200⁰С и конечная их температура составляет 200-300⁰С. Скорость газов в газоходах 15-20 м/с. Уста-

новлено, что большую часть тепла от дымовых газов (до 80%) сырьевая мука получает в газоходах, а циклоны больше играют роль пылеосадителей.

Время пребывания сырьевой муки в системе циклонных теплообменников очень непродолжительно - 25-30 с. За этот короткий промежуток времени газовый поток отдает теплоту и охлаждается примерно с 1050 до 300 °С, а сырьевая мука успевает получить теплоту и нагреться примерно от 50 до 780-800 °С.

Материал после прохождения циклонов полностью высушивается и на 15-20% декарбонизируется. Установки с циклонными теплообменниками, вследствие повышенного пылеуноса должны быть снабжены надежными пылеосадительными устройствами.

Затраты теплоты на декарбонизацию сырья составляют примерно 2500-2950 кДж/кг клинкера. В тепловом балансе вращающихся печей мокрого способа это составляет более 30—40%, а для печей сухого способа производства — более 50%.

Удельный расход теплоты определяется многими факторами и уменьшается с увеличением размеров и мощности печей. Так, печь с циклонными теплообменниками фирмы "Гумбольдт" при производительности 350 т/сут имеет удельный расход теплоты 3850, а при производительности 3500 т/сут — 3100 кДж/кг клинкера.

Эффективность работы системы циклонных теплообменников оценивается по степени декарбонизации сырья в системе. От декарбонизации сырья в теплообменнике зависит и производительность печного агрегата.

Относительную оценку эффективности теплообмена системы можно сделать исходя из следующего равенства:

$$\text{ЭТ} = (t_{\text{мп}} - t_{\text{мн}}) / (t_{\text{г}} - t_{\text{мн}}),$$

где $t_{\text{мп}}$ – температура материала, поступающего в печь после теплообменника, °С; $t_{\text{мн}}$ - начальная температура материала, поступающего в теплообменник, °С; $t_{\text{г}}$ - температура газов на выходе из печи, °С

Удовлетворительным можно считать теплообмен при $\text{ЭТ} = (0,75 - 0,8)$, хорошим – при $\text{ЭТ} = 0,8 - 0,85$.

Печи с циклонными теплообменниками. очень чувствительны к изменениям параметров процесса, неравномерности питания и нарушениям режима. В связи с этим качество сырьевой смеси и ее стабильность, синхронность подачи сырьевой муки и частоты вращения печи, обеспечение оптимального теплового и аэродинамического режима работы теплообменника, своевременное регулирование процесса горения топлива, а также режима работы холодильника, наличие подсосов для печей с циклонными теплообменниками имеют более важное значение по сравнению с другими печами. Поэтому необходимо более тщательно контролировать процесс, особенно такие его параметры, как температура и разрежение в обресе печи и по ступеням циклонов, температура «материала после теплообменников, температура вторичного воздуха, полнота Горения топлива и содержание O_2 .

Образование приваров и настылей в системе циклонных теплообменников. Производительность печных агрегатов с циклонными теплообменниками может ограничиваться вследствие большого сопротивления системы, которое возрастает по квадратичной зависимости от объема газов, максимально возможной температуры и теплового напряжения, работы холодильников и др. Но в большинстве случаев она ограничивается образованием приваров (настылей) за обрезом печи и в системе теплообменника.

Для уменьшения явлений образования приваров и настылей в связи с циркуляцией в системе щелочей и хлоридов в последние годы все более широко применяется сжигание части топлива в вертикальном газоходе (шахте) за обрезом печи и отвод до 30% печных газов (байпасирование) из системы.

Сжигание части топлива в газоходе перед циклонными теплообменниками не превышает обычно 15-20% общего расхода топлива. На это количество соответственно уменьшается количество топлива, подаваемого в печь, сжигание его ведется с избытком воздуха, достаточным для обеспеченна горения топлива в шахте за печью. При этом температура в высокотемпературных зонах печи несколько снижается, уменьшаются возгонка и вынос щелочей и серы из печи, что может обеспечить уменьшение явлений образования настылей в системе циклонных теплообменников. Однако этот метод, как правило, приводит к некоторому увеличению удельного расхода теплоты на обжиг в связи с неизбежными повышением температуры отходящих газов и неполнотой горения топлива. Повышение производительности печи отмечается в тех случаях, когда до этого низкая производительность была обусловлена образованием настылей.

Система байпасирования части печных газов осуществляется для удаления щелочей, хлора и серы, содержащихся в сырье и топливе, уменьшения зависания сырья в системе циклонных теплообменников, а также снижения содержания щелочей и серы в клинкере. Байпасирование 1% печных газов увеличивает расход теплоты на 20,9-25,1 кДж/кг клинкера, в печах с циклонными теплообменниками и на 5,4-7,1 кДж/кг в печах с декарбонизаторами. При удалении третьей части объема печных газов обеспечивается снижение содержание K_2O — на 65 и Na_2O — на 70%.

Непосредственный контакт между частицами сырьевой муки, обеспечивающий высокую эффективность использования теплоты в циклонных теплообменниках, в то же время приводит к конденсации испарившихся в зоне высоких температур солей. Если в длинных печах мокрого и сухого способа производства летучие щелочные соединения удаляются из печей с отходящими газами, то в печах с циклонными теплообменниками этому препятствует интенсивный контакт газов с частицами материала, происходит почти полная их конденсация. Только часть этих соединений уходит из печи с клинкером, остальная накапливается и циркулирует в печном агрегате.

Одна из причин настылеобразования в системе циклонных теплообменников - образование обычного и сульфатного спурритов ($2C_2S \cdot CaCO_3$ и $2C_2S \cdot CaSO_4$), способствующих налипанию материала на стенки газоходов ($2C_2S \cdot CaCO_3$ плавится при 912-930⁰С). Спуррит особенно интенсивно образуется в атмосфере CO_2 в присутствии более чем 0,05% хлоридов и 0,4% K_2O . В

связи с этим одним из способов снижения активности процесса настыеобразования является связывание хлоридов путем ввода в сырьевую муку небольшого количества фосфатов, примерно 0,3—1% P_2O_5 . Для уменьшения налипания материала в течках и циклонах на ряде предприятий выводят из производственного процесса уловленную в электрофильтрах пыль с высоким содержанием щелочей.

Печи с шахтно – циклонными теплообменниками. Шахтно – циклонный теплообменник системы «Дополь» состоит из трех ступеней циклонов I, III и IV, а II ступень заменена противоточным шахтным теплообменником, обеспечивающим интенсивный теплообмен между материалом и газами. На печах большой мощности устанавливаются 2 параллельные ветви теплообменников. Степень декарбонизации – 35 – 40%.

Производительность такой установки повышается на 10-15%. Достоинствами печей с циклонными теплообменниками являются применение порошкообразной сухой смеси, низкий удельный расход тепла (3050-3750 кДж/кг), высокая удельная производительность [45-50 кг/(м²*ч)], возможность достижения высокой производительности до 5000 т/сут и более, низкое аэродинамическое сопротивление запечной системы, отсутствие движущихся частей и простая конструкция. Недостатками их является высокий расход электроэнергии (65-90 МДж/т клинкера), остаточной пылеунос материала, относительно низкая стойкость футеровки, чувствительность к изменению режима работы печи.

Печи с циклонными теплообменниками и декарбонизатором. Основным путем совершенствования сухого способа производства без увеличения размера печей — введение в систему запечных теплообменников дополнительного теплообменного устройства — декарбонизатора, в котором сжигается около 40—60% топлива, расходуемого на обжиг клинкера. В декарбонизаторе за очень короткий промежуток времени (примерно 20 с) и почти полностью (80—95%) завершается процесс декарбонизации. Это позволяет значительно повысить производительность печных агрегатов.

В настоящее время имеется много различных конструкций декарбонизаторов, например фирм "Мицубиси", "Онода", "Кавасаки", "Ихи" (Япония), "Гумбольдт", "Фуллер", "Полизиус", "Ведаг", "Миаг", "Клаудиус-Петерс" (ФРГ); "Смидт" (Дания) и др.

Для всех конструкций декарбонизаторов общим является использование в качестве декарбонизационного узла реактора, встраиваемого в систему циклонных теплообменников в качестве дополнительной системы. Выделение стадии декарбонизации в отдельную стационарную ступень вне вращающейся печи позволяет стабилизировать трудно управляемые процессы подготовки материала в печах с запечными теплообменниками (рис.).

Декарбонизатор устанавливается между II и I ступенями циклонных теплообменников. Декарбонизатор представляет собой циклон, в котором сжигается около 50-60% топлива, расходуемого на обжиг клинкера. Топливо подают через специальные топливные форсунки и сжигают в потоке материала. Температура газового потока снижается до 950-1100⁰С, а температура материа-

ла на входе в печь составляет 800-840⁰С. Степень декарбонизации достигает 85-90%.

В реакторе конвективный теплообмен происходит почти мгновенно, поэтому в нем отсутствует высокотемпературная зона, горение идет в присутствии большого количества инертных газов при температуре 900—1000⁰С. Это обуславливает беспламенное горение топлива, что в свою очередь предотвращает локальный нагрев материала и позволяет избежать налипания его на стенки декарбонизатора и газоходов. При использовании многозольных углей во избежание образования настывлей, обусловленных плавлением золы топлива, рекомендуется применять только угли с температурой плавления золы выше 1100 ⁰С. При контакте топлива с нагретой до 700-800⁰С сырьевой мукой его воспламенение гарантировано. Температура горения топлива в декарбонизаторе невысокая, около 900-1000⁰С. Это обеспечивает возможность сжигания в них топлива с низкой теплотой сгорания, например, бурых углей с удельной теплотой сгорания 8000—15000 кДж/кг и даже горючих техногенных продуктов. Имеются сведения об использовании в Корее глинистых сланцев с удельной теплотой сгорания около 9300 кДж/кг, в ФРГ – горючих сланцев с теплотой сгорания примерно 3900 кДж/кг.

В связи с тем, что в декарбонизаторах осуществляется беспламенное горение топлива при относительно низкой температуре и незначительном избытке кислорода, оксиды азота не образуются. Кроме того, при прохождении через декарбонизатор печных газов содержащиеся в них оксиды азота восстанавливаются. Это снижает содержание оксидов азота в выбрасываемых в атмосферу газах.

В производственной практике декарбонизаторы работают на угольном, газообразном, но чаще на жидком топливе. По производительности и расходу топлива они различаются незначительно.

Из всего разнообразия конструктивных схем печных агрегатов с декарбонизаторами можно выделить три варианта. По одному из них вторичный воздух, необходимый для горения топлива в декарбонизаторе, подается через вращающуюся печь. В таких системах диаметр печи не может быть уменьшен и мощность их ограничена. По другому варианту печные газы также проходят через декарбонизатор, но вторичный воздух в него подается дополнительно из холодильника. Такие системы широко применяют в промышленности. Мощность их достигает 8500 т/сут. Недостаток таких систем - затруднение в управлении тяговыми режимами и процессами в печи и декарбонизаторе, так как тяга в них обеспечивается одним дымососом.

Третья схема предусматривает установку двух отдельных линий подогревателей: линии газов вращающейся печи и линии декарбонизатора с индивидуальными дымососами. Для сжигания топлива в декарбонизаторе используется чистый воздух из холодильника. Особенность данной схемы — возможность независимого управления режимом горения топлива в линии печи и линии декарбонизатора, процессом предварительной декарбонизации и процессом обжига во вращающейся печи.

На рис. показана принципиальная схема печной установки с отдельной линией теплообменников декарбонизатора. В системе использован декарбонизатор фирмы "Смидт" (Дания).

Топливо подается в декарбонизатор при низком давлении без первичного воздуха, сразу смешивается с горячим материалом, поступающим непосредственно над топливной форсункой (над местом ввода топлива). Воспламенение смеси происходит только в нижней части декарбонизатора при поступлении горячего воздуха из холодильника. Выделяемая при горении теплота сразу поглощается сырьевым материалом, который мгновенно нагревается и декарбонизируется. При этом температура не поднимается выше 890°C, что исключает образование приваров. Так как горение происходит в атмосфере чистого воздуха, а не в смеси обедненных кислородом газов, условия горения обеспечивают полноту сгорания топлива.

Производительность печи 4,5x80 м с декарбонизатором составляет 3000 т/сут, а печи 5,5x100 м – 7200 т/сут. металлоемкость печного агрегата на 20% ниже чем у печи без декарбонизатора, а съем клинкера с 1 м² вращающейся печи в 2,5 раза больше.

Печь с конвейерным кальцинатором («Леполь»). Основой теплообменных процессов, основой конструкции конвейерных кальцинаторов типа "Леполь" и всей печной установки является предварительная грануляция сырьевой смеси. Сухая сырьевая мука гранулируется в специальных грануляторах тарельчатого (чашевого) или барабанного типа при увлажнении водой до определенного влагосодержания. Гранулы загружаются ровным слоем на решетку конвейерного кальцинатора и подвергаются термической обработке отходящими из печи горячими газами с температурой 900-1000 °С, просасываемыми через слой гранул. Термическая обработка гранул производится в две стадии: прогрев гранул и сушка при температуре газов до 350 °С; подготовка и частичная декарбонизация - при температуре газов 900-1000 °С.

Таблица – Тепловой баланс печных установок (кДж/кг клинкера)

Наименование показателей	Мокрый способ	Полусухой способ	Сухой способ
Теоретическая теплота	1800	1800	1800
Испарение влаги *	2100	500	10
Потери тепла при охлаждении	200	250	300
Потери тепла излучением и конвекцией	500	430	430
Потери тепла с дымовыми газами	400	220	660
Общий расход тепла для печи	5000	3200	3200
Термический к.п.д. установки	0,36	0,56	0,56
Расход тепла на сушку сырья **	-	300-500	-
Общий расход тепла на обжиг и сушку (удельный расход тепла)	5000	3500-3700	3200

* Влажность сырьевого шлама 34%.

** Зависит от влажности сырья и степени использования воздуха из холодильника.

4.3 Пути снижения энергозатрат при производстве портландцемента.

Экономия энергоресурсов остается актуальной проблемой для цементной промышленности, основной объем продукции которой в нашей стране выпускается по мокрому способу производства. В связи с этим эффективным способом экономии ресурсов и повышения качества цемента является оптимизация состава и дисперсности— сырьевых материалов.

Цементная промышленность занимает ведущее место в потреблении энергетических и сырьевых ресурсов. Производство строительных материалов и, в том числе, цемента, представляет одну из основных составляющих энергетического и сырьевого баланса промышленности. В энергопотреблении цементного производства ведущими технологическими процессами выступают процессы дробления, измельчения, обжига, смешения, реализуемые путем использования электрической энергии и энергии топлива. Правильное решение выбора рациональных видов топлива и электроэнергии, а также решение проблемы интенсификации процессов теплотата— и массообмена является важной составной частью проблемы оптимизации топливно—энергетического баланса страны и повышения эффективности хозяйства энергетического и связанных с ним производств.

Влияние тонкости помола сырьевых смесей.

Высокая степень измельчения сырьевых смесей и хорошая гомогенизация, с одной стороны, ускоряют процесс клинкерообразования, повышают производительность печей и снижают удельный расход топлива; с другой, тонкое измельчение ведет к снижению производительности мельниц, увеличивает удельный расход электроэнергии и водопотребность шлама, что снижает производительность печей и повышает удельный расход топлива. Чрезмерно тонкий помол усиливает также флокуляционную способность (коагуляцию) частиц сырьевой смеси и затрудняет ее гомогенизацию.

Оптимальная тонкость измельчения для различных видов сырья неодинакова и определяется его минеральной природой и физическими свойствами. При этом имеет значение сам способ измельчения. Так, с увеличением времени измельчения сырьевой смеси спекаемость улучшается, если даже фракционный ее состав мало изменился. Это объясняется повышением реакционной способности смеси в связи с увеличением числа дефектов кристаллической решетки.

Труднее всего в процессе обжига усваивается крупнокристаллический кварцевый песок, крупные частицы полевых шпатов и слюд. Поэтому нормируется запесоченность глин и регламентируется степень измельчения. Например, кварц целесообразно измельчать до 1% остатка на сите 008, кристаллические кварциты — до 6%. Мергели можно измельчать более грубо, чем известняк и глину, мраморовидные крупнокристаллические известняки требуют более тонкого помола по сравнению с мелкокристаллическими известняками и т.д.

Однако во всех случаях помол должен быть не крупнее 50—100 мкм при содержании до 30% частиц мельче 15 мкм, так как более крупные зерна в клинкере не реагируют до конца.

Некоторые специалисты считают, что во вращающихся печах большого диаметра (свыше 4,5 м) в связи с более высоким теплотатавым напряжением зоны горения материал нагревается на 50-100⁰С выше, чем в малых печах, и это позволяет обжигать материал более грубомолотый.

Тонина помола должна быть оптимальной, а для снижения теплотатавого напряжения необходимо принимать меры по удлинению зоны горения топлива. Крупный помол может вызвать повышенное пылеобразование клинкера.

ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВОК ПЛАВНЕЙ И МИНЕРАЛИЗАТОРОВ.

Различные добавки (интенсификаторы обжига, минерализаторы, легирующие добавки, плавни), вводимые в сырьевую смесь в небольших количествах, интенсифицируют процесс обжига клинкера и улучшают свойства цемента.

Добавки понижают температуру декарбонизации, способствуют разрушению кристаллической структуры, снижают на 50— 100С температуру взаимодействия компонентов сырья (реакций клинкерообразования) , понижают температуру плавления и вязкость жидкойфазы, а также несколько увеличивают ее количество, ускоряют процесс образования алита и кристаллизации клинкерных минералов. Кроме того, добавки способствуют улетучиванию щелочей и образованию обмазки на футеровке, оказывают легирующее действие на клинкер (образуют твердые растворы в алите и белите) и повышают активность цемента. Добавки минерализаторов в сырьевую смесь особенно эффективны при трудноспекаемом сырье, высоких значениях коэффициента насыщения и модулей.

К таким добавкам относятся различные фторсодержащие вещества: плавиковый шпат, кремнефтористый натрий), фосфогипс и фосфорсодержащие вещества, гипс, добавки с примесями бора, стронция, бария и др. Часто эти вещества представляют собой отходы других производств и их использование вполне целесообразно и доступно.

В качестве интенсификаторов используются фосфогипс, фосфорные шлаки, кремнефтористый натрий, плавиковый шпат, фосфорная руда.

Фосфогипс вводится в состав шлама в количестве до 1% в пересчете на SO₃ по массе сухого сырья.

Плавиковый шпат (флюорит) — природный минерал с 30—95% CaF₂ вводится в количестве 0,2—1%.

Кремнефтористый натрий (один из продуктов переработки природных фосфатов, содержит 93—98% Na₂SiF₆) вводится в количестве 0,2—0,5%.

Содержание добавок интенсификаторов процесса обжига должно быть установлено опытным путем индивидуально для каждого вида сырья.

Влияние различных примесей. Фториды (CaF₂; MgF₂; NaF; Na₂SiF₆; CaSiF₆ и др.) — эффективные катализаторы: ускоряют твердофазовые реакции, уменьшают вязкость клинкерного расплава и ускоряют процесс образования C₃S. Фтор вклинивается в кристаллические решетки клинкерных минералов, образуя твердые растворы. Особенно эффективно использование фторидов при обжиге трудноспекаемых клинкеров с высоким коэффициентом насыщения.

Оптимальная дозировка 0,5—1%. Увеличение содержания фторидов более 1% снижает их каталитическое действие.

Добавка фторидов обеспечивает повышение производительности печей до 4%, снижение удельного расхода топлива примерно на 4% и повышение активности клинкера иногда на 25 МПа.

Механизм действия хлоридов (CaCl ; NaCl ; KCl и др.) подобен фторидам, оптимальная дозировка — 0,7—1%, прирост производительности печей — 3—7%.

При работе печей наблюдается циркуляция хлора в системе (особенно ярко выражена в печах с циклонными теплотатаобменниками), что вызывает налипание материала (замазываются газоходы и циклоны). Введение 4—5% CaCl обуславливает образование хлоркальциевого расплава уже при 600—800 С, и процесс клинкерообразования смещается в область более низких температур (1000—1100 С), что является основой разработки низкотемпературной солевой технологии. Образующийся при этом хлорсодержащий минерал по составу и свойствам близок к алиту.

Na_2O и K_2O снижают температуру диссоциации и ускоряют процесс связывания CaO на низкотемпературной стадии обжига (900—1200 С), однако на высокотемпературной стадии обжига замедляют процесс образования C_3S в связи с повышением вязкости расплава.

При повышении содержания щелочей не только замедляется связывание CaO и образование C_3S , но и создаются условия для образования сваров, колец в печах, понижается стойкость футеровки.

Щелочные оксиды циркулируют и накапливаются в печных установках и электрофильтрах, возгоняясь при 1200 С и конденсируясь при температурах ниже 900 С. В клинкере находятся в виде сульфатов или твердых растворов с клинкерными минералами. Отрицательное влияние повышенного содержания K_2O и Na_2O можно уменьшить добавкой к сырьевой смеси MgSO_4 или CaSO_4 , связывающих щелочи в сульфаты.

Практически при мокром способе производства в клинкере остается примерно 90% щелочей, при обжиге в печах с конвейерными кальцинаторами — 81—88%, в печах сухого способа с циклонными теплотатаобменниками примерно 96%. Повышенное содержание щелочей в цементе вызывает опасное расширение бетонов.

SO_3 действует каталитически, снижает температуру диссоциации CaCO_3 , на стадии низкотемпературного обжига интенсифицирует процесс минералообразования. При оптимальном содержании серы SO_3 снижает вязкость жидкой фазы и интенсифицирует образование C_3S , при содержании серы выше оптимального — замедляет процесс. При наличии более 1,5% SO_3 не усваивается полностью CaO . Оптимальное содержание SO_3 при наличии щелочей составляет 0,5—1%.

SO_3 , как и щелочи, циркулирует в печном агрегате и при повышении его содержания возникает опасность образования колец в печах и сернисто-щелочных отложений на переходных участках печей с циклонными теплотатаобменниками.

P_2O_5 входит в состав клинкерных минералов в виде твердых растворов. При содержании 0,1—0,3% интенсифицирует твердофазные реакции в интервале температур 900—1100 С, снижает вязкость клинкерного расплава и интенсифицирует усвоение СаО и образование C_3S . При содержании P_2O_5 более 0,7—1% усвоение СаО снижается, замедляется образование C_3S и даже наблюдается его распад. Отрицательное действие P_2O_5 можно снизить добавкой фторидов.

Cr_2O_3 благоприятно действует на низкотемпературные процессы усвоения СаО, снижает вязкость расплава и улучшает образование C_3S . Оптимальная дозировка Cr_2O_3 составляет 0,1-0,6%. При большем содержании ухудшается образование C_3S , а при содержании Cr_2O_3 2—3% C_3S совсем не образуется.

MgO играет особую роль: содержание в клинкере 0,1—2,5% MgO снижает вязкость расплава, улучшает усвоение СаО и образование C_3S . Одновременно присутствие MgO уменьшает отрицательное влияние на процесс минералообразования серы и щелочей. При содержании MgO более 2,5—3% усвоение СаО ухудшается, возможен распад C_3S . Отрицательное влияние повышенного содержания MgO уменьшается в присутствии ионов SO_3 .

TiO_2 при содержании 0,1—4% ускоряет разложение $CaCO_3$, снижает вязкость жидкой фазы, ускоряет усвоение СаО. При более высоком содержании TiO_2 возможен распад C_3S .

Mn_2O_3 при содержании до 3—4% интенсифицирует процесс обжига: снижает температуру образования расплава и его вязкость, улучшает усвоение СаО. По характеру действия близок к Fe_2O_3 .

BaO и SrO при содержании до 2—3% снижают температуру образования расплава и его вязкость, ускоряют процесс клинкерообразования. Более высокое содержание может вызвать распад C_3S .

В настоящее время ставится задача управления в процессе обжига размерами кристаллов и типом твердых растворов.

Применение добавок-разжижителей сырьевого шлама.

В качестве добавок-разжижителей сырьевого шлама чаще всего используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) и неорганические электролиты. К поверхностно - активным веществам относятся многие органические соединения: жирные кислоты и их соли, сульфокислоты и их соли, спирты, амины и др.

Молекулы ПАВ избирательно адсорбируются поверхностью жидкости или твёрдого тела и снижают поверхностное натяжение.

В покое большинство гидратированных частиц шлама имеют поверхности контакта, что делает систему структурированной и вязкой. Если на шлам воздействовать механическим путём, то диффузные оболочки на агрегатах сжимаются и отделяют часть воды, переходящей в прослойки между частицами. Эти прослойки позволяют агрегатами скользить по поверхностям подобных себе частиц, повышая текучесть. Максимальная текучесть достигается при разрыве всех контактов между агрегатами. Таким образом, для разрушения структуры шлама и увеличения его текучести требуется энергичная механическая его обработка. Для восстановления структуры после прекращения обработки необходимо определенное время, в

течение которого шлам сохраняет повышенную текучесть. Это позволяет транспортировать шлам гидротранспортом на значительное расстояние.

Наиболее эффективный метод снижения влажности шламов при сохранении их текучести – это химическая обработка добавками – понизителями вязкости - разжижителями.

По механизму действия их можно разбить на две разновидности: неорганические и органические добавки. П.А. Ребиндер разделил разжижители на 3 класса: органические ПАВ, неорганические электролиты и смесь добавок 1 и 2 классов.

Механизм разжижающего действия неорганических электролитов заключается в декоагулирующем действии одновалентных ионов в сырьевом шламе. При этом одновалентные ионы Na^+ , K^+ замещают двухвалентные ионы Ca^{2+} и образуется рыхлая коагуляционная структура с ослабленными связями в местах контактов. Подвижность, текучесть системы вследствие этого резко увеличивается.

ПАВ оказывают стабилизирующее действие на систему в целом, разрушают структурный каркас, обеспечивая разжижение.

При введении ПАВ, молекулы его адсорбируются полярными активными группами на поверхности частиц с вытеснением молекул воды с поверхности вещества. Такая адсорбция препятствует образованию прочной водной плёнки (адсорбционный слой). Диффузная оболочка вокруг частицы шлама становится тоньше. Освободившаяся вода переходит в пространство между частицами шлама, уменьшает трение и вследствие этого происходит повышение текучести системы.

Из неорганических разжижителей наибольшее применение нашёл триполифосфат натрия ТПФН ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), который при дозировке 0,1-0,3% снижает влажность шлама на 5-7%. Сильное разжижающее действие оказывают на некоторые шламы сода, жидкое стекло, поташ (K_2CO_3), углещелочной реагент (УЩР).

Из органических добавок наиболее перспективны лигносульфонаты. В цементной промышленности в качестве добавок - разжижителей сырьевого шлама используют лигносульфонаты технические (ЛСТ) –отход целлюлозно-бумажного производства. При получении целлюлозы древесную массу обрабатывают серной кислотой и варят в смеси с добавкой щелочей при повышенных температурах. При этом происходит сульфирование лигнина древесины и образование лигносульфоновых кислот и солей, переходящих в сульфитно-целлюлозный щёлок. Затем щёлок перерабатывают в спирт и дрожжи. Получившиеся отходы упаривают до концентрации ЛСТ не менее 50% и направляют потребителям.

Лигносульфонат технический используется также для получения пластифицированных цементов, пластификации цементных растворов и бетонов, интенсификации процесса помола сырья и цемента.

ЛСТ позволяет стабильно снижать влажность шламов на 3-4% при сохранении необходимой текучести, что даёт возможность снизить расход тепла на сушку на 212-356 кДж/кг клинкера (65-85 ккал/кг). Производи-

тельность печи повышается при этом на 3-5% и на столько же сокращается удельный расход топлива. Используются также добавки адипината натрия, отходы сахарной промышленности, торфяные вытяжки.

Специфической особенностью неорганических электролитов является их избирательное действие. Один и тот же разжижитель, например ТПФН, может снижать влажность шлама одного завода лишь на 1-2%, а другого на 15-20%. Недостатком электролитов является также узкий интервал концентрации их эффективного действия. В отличие от электролитов, ПАВ имеют хотя часто и меньшую эффективность, но широкий интервал концентрации эффективного действия и более стабильное действие на шламы различных заводов.

