Ю. М. БУТТ, М. М. СЫЧЕВ, В. В. ТИМАШЕВ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

ПОД РЕД. ЧЛ.-КОР. АН СССР,
ДОКТ. ТЕХН. НАУК, ПРОФ. ТИМАШЕВА В. В.

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология вяжущих материалов»



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1980

ББК 38.32
Б 93
УДК 666.96

Рецензенты:
кафедра технологии цемента Уральского политехнического института им. С. М. Кирова (зав. кафедрой — доц., канд. техн. наук В. А. Пьячев); проф., докт. техн. наук В. С. Горшков.

Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В.
Б 93 Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов/ Под ред. Тимашева В. В. — М.: Высш. школа, 1980. — 472 с., ил.

В пер.: 1 р. 40 к.

В книге рассмотрены технологические схемы производства основных вяжущих материалов и изделий из них. Даются теоретическое обоснование соответствующих химико-технологических процессов, их катализ и интенсификация. Рассматриваются вопросы оптимизации и автоматизации производственных процессов, контроля и управления производством. Приведены основные сведения по составу и свойствам изделий из вяжущих материалов.

Предназначается для студентов химико-технологических, строительных и политехнических вузов, обучающихся по специальности «Химическая технология вяжущих материалов».

Б $\frac{30209-077}{001(01)-80}$ 116—79 3203000000 ББК 38.32
6П7.3

© Издательство «Высшая школа», 1980

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Химическая технология вяжущих материалов» представляет собой коллективный труд научных работников и преподавателей соответствующих кафедр Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева и Ленинградского технологического института им. Ленсовета, рассчитанный на студентов химико-технологических вузов и факультетов, специализирующихся по химической технологии вяжущих материалов.

В книге проанализированы технологические процессы производства основных строительных вяжущих веществ: портландцемента и его разновидностей, гипсовых и известковых вяжущих веществ, глиноземистого, расширяющихся, напрягающих цементов и др. Дано теоретическое обоснование и практическое построение производственных процессов. Рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при измельчении материалов и термическом превращении сырьевых смесей, кинетика, механизм и термохимия высокотемпературных реакций в твердом состоянии и в присутствии расплава, процессы спекания порошка обжигаемого материала в зерна клинкера. Подробно рассмотрены также физико-химические основы процессов гидратации и твердения вяжущих веществ, коррозии цементного камня и бетона. В учебнике описаны основные строительно-технические свойства портландцемента, шлакопортландцемента, алюмофосфатных и других вяжущих веществ.

Много внимания уделено характеристике новых производственных агрегатов, новых отечественных и зарубежных технологических схем транспортирования, хранения и упаковки цементов, контролю технологических процессов. Рассмотрены различные мероприятия по интенсификации производственных процессов, модернизации действующего оборудования и улучшению качества продукции. Освещаются также вопросы автоматизации контроля и управления производственными процессами. Кратко рассмотрена технология изделий из известковых, гипсовых и магнезиальных вяжущих материалов, производство которых тесно связано с изготовлением самих вяжущих веществ.

Поскольку наряду с курсом «Химическая технология вяжущих материалов» студенты изучают дисциплины по оборудованию заводов вяжущих материалов, в данном учебнике не рассматриваются подробно оборудование заводов вяжущих материалов, конструктивные детали и механические расчеты специального оборудования.

Гл. I—IV, XIV, XVII книги написаны Ю. М. Буттом (при доработке этой части большое участие приняли В. В. Тимашев, Н. С. Никонова и Л. И. Сычева); гл. V, VI, VIII—X, XII—XIII — М. М. Сычевым, гл. VII, XI, XV, XVI, XVIII — В. В. Тимашевым.

Авторы выражают большую благодарность рецензентам книги — преподавателям кафедры технологии цемента Уральского политехнического института им. С. М. Кирова (зав. кафедрой — доц., канд. техн. наук В. А. Пьячев) и проф., докт. техн. наук В. С. Горшкову за ценные замечания, высказанные при рецензировании книги.

# ГЛАВА I

# ВВЕДЕНИЕ

## §1. Краткий исторический очерк развития производства вяжущих веществ

Строительные материалы сыграли большую роль в развитии культуры и техники. Без них невозможно было бы возведение жилых и общественных зданий, промышленных сооружений, мостов, туннелей, дорог, плотин и многих других сооружений. Одно из первых мест среди строительных материалов занимают вяжущие вещества, которые являются основой современного строительства и применяются для соединения в одну монолитную массу отдельных составных частей здания, для штукатурных и отделочных работ, а также для изготовления строительных конструкций и деталей непосредственно на объекте или заводе.

Примерно за 4—3 тыс. лет до н. э. появились вяжущие вещества, получаемые искусственно — путем обжига. Первым из них был, повидимому, строительный гипс, получаемый обжигом гипсового камня при сравнительно невысокой температуре — 413—463 К. Вслед за гипсом появилась воздушная известь, изготовляемая путем обжига известняка при более высокой температуре. При возведении пирамид и других монументальных сооружений египтяне применяли гипс, а также растворы из смеси гипса с известью. При сооружении некоторых пирамид использовали известковый раствор. В Китае при возведении ряда участков Великой китайской стены применяли известь еще за 200 лет до н. э.

В начале нашей эры римлян не удовлетворяли известные в то время воздушные вяжущие вещества, какими являлись строительный гипс и известь. Развивающиеся городское хозяйство и дорожное строительство требовали водостойких вяжущих веществ с более высокой прочностью. Поэтому римляне строили водоводы, каналы и аналогичные сооружения на известковых растворах, к которым примешивали толченый бой кирпича или гончарных изделий, а также измельченную пуццолану.

В Италии, стране с большим числом действующих и потухших вулканов, имелись громадные запасы трассов, туфов и других продуктов вулканических извержений, известных под общим названием «пуццоланы», по месту их залежей вблизи итальянского г. Поццуолли.

В 1756 г. англичанин Д. Смит применил при строительстве Эдисонского маяка продукт, полученный обжигом известняка, содержащего глинистые примеси. Это вяжущее обладало гидравлическими свойствами и поэтому впоследствии было названо гидравлической известью.

В 1796 г. англичанин Д. Паркер предъявил патент на производство из мергеля негасящегося вяжущего материала, требующего после обжига помола и твердеющего под водой. Этот продукт напоминал цветом древние римские смеси из извести и пуццоланы и поэтому был назван романцементом (римским цементом).

В России вяжущие материалы стали применять в X—XI вв. при возведении городских стен, башен, церквей и т. п. Развитие производства вяжущих материалов было вызвано строительством древних русских городов — Киева, Новгорода, Пскова, Ростова, Суздаля, Владимира, Москвы и др.

После Отечественной войны 1812 г. в Москве развернулись большие строительные работы, прежде всего по восстановлению разрушенного Наполеоном Кремля. Челиев, начальник Московской военно-рабочей бригады мастерских команд, производивших строительные работы в Москве, обобщил накопленный русскими строителями опыт и описал способ производства гидравлического вяжущего в книге «Полное наставление, как приготовлять дешевый и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов и штукатурки каменных и деревянных строений».

В этой книге Е. Челиев описывает производство вяжущего вещества из искусственной сырьевой смеси, состоящей из одной части извести, обожженной из известняка, и одной части глины. Эти материалы смешивали друг с другом в присутствии воды и формовали в кирпичи, которые обжигались в горне на сухих дровах добела (примерно при температуре 1373—1473 К). Продукт обжига Челиев предлагал измельчать на жерновах и просеивать через решета и грохоты, а затем упаковывать в бочки. Он считал необходимым брать гашеную известь, а не молотый известняк, так как последний нельзя было измолоть на существовавших в то время аппаратах до такой тонкости, которую имеет гашеная известь. Уже тогда Челиев предлагал добавлять гипс к получаемому им цементу для повышения прочности и атмосфероустойчивости, а также для активизации лежавшего без употребления в течение длительного времени продукта.

В 1824 г. англичанином Д. Аспдином был заявлен патент на производство вяжущего вещества, названного им портландцементом, так как оно в затвердевшем виде по цвету и прочности сильно походило на портландский камень, добываемый вблизи г. Портленда. Получали портландцемент путем обжига искусственной смеси известняка с глиной до полного удаления углекислоты при температуре 1173—1273 К и последующего измельчения обожженного материала в порошок. Хотя название «портландцемент» и сохранилось, однако полученный Аспдином цемент не был портландцементом в современном смысле этого слова, а представлял собой разновидность искусственного романцемента вследствие недостаточной температуры обжига (не доведенного до спекания).

Заводское производство романцемента в России было организовано в Петербурге в 1839 г., затем были построены заводы по про-

изводству романцемента в Усть-Ижоре в 1848 г., в Подольске в 1849 г. и в ряде других мест.

Первый в нашей стране завод по производству товарного портландцемента был построен, по данным Н. А. Белелюбского, в 1856 г. в г. Гродзеце Петроковской губернии производительностью около 4000 т в год. Затем были построены портландцементные заводы в Риге (1866), Щурове (1870), Пунане-Кунда (1871), Подольске (1874), Новороссийске (1882), Глухозерске, близ Петербурга, (1887), Амвросиевке (1896), Вольске (1897) и т. д.

В 1881 г. А. Р. Шуляченко и И. Г. Малюга разработали первые русские нормы на портландцемент, а в 1885 г. в России был созван первый съезд по цементному производству. А. Р. Шуляченко (1841—1903) разработал научные основы испытания цемента. Н. А. Белелюбский (1845—1922), проведя в 1892 г. сравнительные испытания цементов десяти заводов в России и ряда иностранных, показал, что русские цементы не уступают по качеству заграничным. Много работал по изучению свойств портландцемента также Н. Н. Лямин (1870—1912).

Несмотря на развитие и совершенствование производства портландцемента, увеличение количества заводов, повышение его качества, до Великой Октябрьской социалистической революции уровень технического развития цементной промышленности был невысок и роль цемента в строительстве была сравнительно невелика. Производство цемента концентрировалось в нескольких районах нашей страны, где имелись месторождения высококачественного сырья. Цемент перевозился на далекие расстояния. В 1910 г. в России работало примерно 30 полумеханизированных портландцементных заводов общей мощностью около 1 млн. т цемента в год. Самый большой выпуск портландцемента в дореволюционной России (в современных границах) был в 1913 г. и составлял 1,78 млн. т. Некоторое количество цемента ввозилось из-за границы.

В годы первой мировой войны и последующей гражданской войны производство цемента в нашей стране резко снизилось. Многие цементные заводы были разрушены, и Советскому государству пришлось практически заново создавать цементную промышленность, но в 1927 г. производство цемента уже превысило довоенный уровень (1913).

В последующие годы строилось много новых механизированных цементных заводов, снабженных более совершенным оборудованием; кроме того, было реконструировано большинство старых заводов. Выпуск цемента в 1940 г. в несколько раз превысил довоенный уровень (1913) и составил 5,68 млн. т. Качество выпускаемого цемента значительно улучшилось.

Цементные заводы стали оборудовать вращающимися и механизированными шахтными печами и более совершенными помольными аппаратами. Значительно улучшились условия труда, механизировались производственные процессы — энерговооруженность, т. е. мощность двигателей, приходящихся в среднем на одного рабочего, увеличилась во много раз.

Во время Великой Отечественной войны немецкими оккупантами были уничтожены многие цементные заводы, находившиеся во временно оккупированных ими районах, и выпуск цемента в 1945 г. составил 1,85 млн. т. После победоносного окончания войны быстро восстанавливались разрушенные и строились новые цементные заводы и уже к концу четвертой (первой послевоенной) пятилетки в 1950 г. было выпущено 10,19 млн. т. цемента, т. е. значительно больше, чем в довоенном 1940 г. В 1955 г. (к концу пятой пятилетки) количество выпущенного цемента (млн. т) составило 22,48, в 1960 г. — 45,52, в 1965 г. — 72,39, в 1970 г. — 95,25, в 1971 г. — 100,33, а в 1977 г. — 127.

Для сравнения приведем данные о мировом производстве цемента, которое составляло (млн. т): в 1913 г. — 39,4, в 1927 г. — 67,6, в 1940 г. — 75,2, в 1945 г. — 49,9, в 1950 г. — 133,2, в 1955 г. — 216,5, в 1960 г. — 316, в 1965 г. — 425, в 1970 г. — 578, в 1975 г. — 692. В 1962 г. Советский Союз обогнал по выпуску цемента США и вышел на первое место в мире. Показателен и рост производства цемента на душу населения в нашей стране (кг): в 1940 г. — 30,0, в 1950 г. — 56,6, в 1955 г. — 114,6, в 1960 г. — 212,0, в 1965 г. — 314,0, в 1970 г. — 392,0, в 1975 г. — 480.

Наряду с увеличением выпуска цемента в нашей стране проводятся мероприятия по улучшению ассортимента цементной продукции и повышению ее качества.

Производится в нашей стране и большое количество извести, строительного гипса и ряда других вяжущих материалов. Выпуск строительной извести (млн. т) в 1940 г. составил 3,01, в 1950 г. — 4,15, в 1960 г. — 9,56, в 1970 г. — 9,10 и в 1973 г. — 9,67. Производство строительного гипса (млн. т) в 1940 г. составило 0,89, в 1950 г. — 1,72, в 1960 г. — 4,62, в 1970 г. — 4,75 и в 1975 г. — 4,86.

В последние годы особенно широкое развитие получило производство изделий из вяжущих веществ: железобетонных, асбестоцементных, силикатных, гипсовых и т. д. Построены крупные заводы по производству этих материалов, оснащенные современными агрегатами, полностью механизированные и частично автоматизированные. Производство сборных железобетонных конструкций и деталей (млн. м$^3$) в 1950 г. составило 1,3, в 1960 г. — 32,3, в 1970 г. — 83, в 1974 г. — 108. Все больше увеличивается выпуск экономичных тонкостенных крупноразмерных сборных конструкций из предварительно-напряженного железобетона, а также изделий из легкого бетона.

Производство щифера — асбестоцементных кровельных материалов (млрд. условных плиток) — в 1940 г. составило 0,206, в 1950 г. — 0,546, в 1960 г. — 2,991, в 1970 г. — 5,8, в 1974 г. — 7,4. Во много раз увеличилось производство асбестоцементных труб.

В настоящее время советские ученые, инженеры и передовые рабочие в соответствии с решениями XXV съезда КПСС работают над созданием новых видов вяжущих веществ, улучшением свойств известных цементов, усовершенствованием технологического процесса их производства, разработкой еще более производительно

действующих на заводах агрегатов. Успешно решается задача дальнейшего повышения качества вяжущих материалов и выпуска их во все возрастающем количестве для полного обеспечения потребностей развивающегося в нашей стране грандиозного строительства.

## §2. Классификация вяжущих веществ

Строительными вяжущими веществами являются порошкообразные материалы, образующие при смешивании с водой пластичную удобообрабатываемую массу, со временем затвердевающую в прочное камневидное тело. Это определение относится к неорганическим (минеральным) вяжущим веществам, которые рассматриваются в настоящей книге.

Вяжущие вещества в зависимости от состава, основных свойств и областей применения делятся на группы.

Наиболее обширную группу составляют **гидравлические вяжущие вещества,** которые, будучи затворены водой, способны твердеть на воздухе и после предварительного затвердевания на воздухе продолжают сохранять и наращивать свою прочность в воде. В соответствии с этим гидравлические вяжущие вещества можно применять как в надземных, так и в подземных и гидротехнических сооружениях, подвергающихся воздействию воды.

Другой распространенной группой являются **воздушные вяжущие вещества,** которые после смешивания с водой могут твердеть и длительно сохранять свою прочность только на воздухе. Поэтому эти вяжущие вещества применяют лишь в надземных сооружениях, не подвергающихся действию воды.

Различают **вяжущие вещества автоклавного твердения,** которые наиболее эффективно твердеют при автоклавной (гидротермальной) обработке в течение 6—10 ч при давлении насыщенного пара 0,9—1,3 МПа (9—13 атм), а также **кислотоупорные вяжущие вещества,** которые после затвердевания на воздухе могут продолжительное время сохранять свою прочность при воздействии кислот.

К гидравлическим вяжущим веществам относят портландцемент, глиноземистый цемент, пуццолановые цементы, шлаковые цементы, цементы с микронаполнителями, расширяющиеся цементы, гидравлическую известь, романцемент. Существует ряд разновидностей этих вяжущих. Так, в зависимости от состава различают портландцементы: обыкновенный, алитовый, белитовый, алюминатный, алюмоферритный, ферритный, магнезиальный; в соответствии со свойствами и областями применения — обыкновенный, быстротвердеющий, особо быстротвердеющий, высокопрочный, пластифицированный, гидрофобный, сульфатостойкий, с умеренной экзотермией, тампонажный, белый и цветные, для асбестоцементных изделий, для бетонных покрытий автомобильных дорог (дорожный). Наряду с этим по заданиям крупных потребителей выпускают портландцементы, обладающие специальными свойствами и отличающиеся своим химическим, минералогическим и вещественным составом.

Разновидностями глиноземистого цемента являются обыкновенный, ангидритоглиноземистый и гипсоглиноземистый цементы.

Пуццолановые цементы изготовляют на основе портландцемента и активных минеральных добавок (пуццолановый портландцемент) и на основе извести и гидравлических добавок (известково-пуццолановый, известково-зольный, известково-глинитный). Различают известково-пуццолановые цементы в зависимости от вида применяемых для их изготовления активных минеральных добавок — вулканического, осадочного происхождения или обожженных глинистых веществ. Разновидностью пуццоланового портландцемента является сульфатостойкий пуццолановый портландцемент.

Шлаковые цементы делят на шлакопортландцемент, известково-шлаковый и сульфатно-шлаковый цементы. Разновидностями шлакопортландцемента являются обыкновенный и быстротвердеющий шлакопортландцементы, а разновидностями сульфатно-шлакового цемента: гипсошлаковый, состоящий из шлака, гипса или ангидрита, портландцемента или извести; шлаковый бесклинкерный, состоящий из шлака, ангидрита или гипса, обожженного доломита.

К цементам с микронаполнителями относят карбонатный портландцемент, песчанистый портландцемент, песчанисто-тампонажный цемент и некоторые другие двухкомпонентные цементы на основе портландцемента и добавок, не активных в условиях твердения при обычных температурах.

К расширяющимся цементам относят ряд цементов, изготовляемых на основе глиноземистого или портландского цемента с различными расширяющими добавками. К этой подгруппе относят и безусадочные цементы.

В группу воздушных вяжущих входят воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие вещества. Воздушную известь изготовляют следующих видов: негашеная комовая, негашеная молотая, гидратная (пушонка). К гипсовым вяжущим веществам относят: строительный гипс, формовочный гипс, технический (высокопрочный) гипс, ангидритовое вяжущее, высокообжиговый гипс. К магнезиальным — каустический магнезит и каустический доломит.

В группу вяжущих веществ автоклавного твердения входят известково-кремнеземистые вяжущие, состоящие из извести и кварцевого песка или других кремнеземистых материалов, а также известково-нефелиновые вяжущие, состоящие из извести и нефелинового шлама. К этой же группе относят приведенные выше песчанистые портландцементы и другие вяжущие (на основе извести и малоактивных шлаков, например отвальных или зол), для которых эффективен гидротермальный режим твердения.

К кислотоупорным вяжущим относят кварцевый кремнефтористый цемент и некоторые др.

В последние годы в дискуссионном плане обсуждаются различные варианты классификации вяжущих веществ, основанные на объединении вяжущих веществ в группы по сходству механизма их отвердевания. Такой подход к классификации вяжущих материалов интересен и перспективен и требует дальнейшего развития.

# ГЛАВА II

# ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

## §1. Виды гипсовых вяжущих веществ

Гипсовыми вяжущими веществами называют материалы, состоящие из полуводного гипса или ангидрита. Получение их основано на способности двуводного гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) в процессе нагревания частично или полностью дегидратироваться.

Гипсовые вяжущие являются воздушными вяжущими материалами, которые по условиям тепловой обработки, а также скорости схватывания и твердения делят на две группы: низкообжиговые и высокообжиговые. **Низкообжиговые вяжущие** быстро схватываются и твердеют; состоят они главным образом из полуводного гипса, полученного тепловой обработкой гипсового камня при температуре 383—453 К. К ним относятся строительный (алебастр), формовочный, высокопрочный (технический) и медицинский гипс, а также гипсовые вяжущие из гипсосодержащих материалов. **Высокообжиговые вяжущие** медленно схватываются и твердеют; состоят преимущественно из безводного сульфата кальция, полученного обжигом при температуре 873—1173 К. К ним относятся ангидритовое вяжущее (ангидритовый цемент), высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) и отделочный гипсовый цемент.

## §2. Сырье для производства гипсовых вяжущих веществ

Сырьем для производства гипсовых вяжущих веществ служит природный гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), реже природный ангидрит ($CaSO_4$), а также гипсосодержащие отходы химической промышленности (фосфогипс, борогипс и др.).

**Природный гипс.** Гипс кристаллизуется в форме призм, вытянутых вдоль оси [*001*] и пластинок с совершенной спайностью по (*010*) и спайностью по (*100*) и (*011*), а также двойников в форме ласточкина хвоста (рис. 1, *а*). Пространственная решетка гипса относится к моноклинной сингонии.

Кристаллическая структура двуводного гипса слоистого типа и состоит из двойных слоев тетраэдрических групп $SO_4^{2-}$, прочно соединенных ионами кальция (рис. 2, *а*); слои параллельны плоскости (*010*). Молекулы воды размещаются между этими двойными слоями. Каждый ион кальция окружен шестью атомами кислорода, принадлежащими сульфатным группам, и двумя атомами кислорода, относящимися к двум молекулам воды. Таким образом, каждая молекула воды связывает ион кальция как с кислородом из этого же двойного слоя, так и с кислородом соседнего слоя (рис. 2, *а*). Тот факт, что кристаллизационная вода сконцентрирована в слои, параллельные (*010*), является интересной особенностью структуры гипса. Связи, идущие от молекул воды, являются наибо-

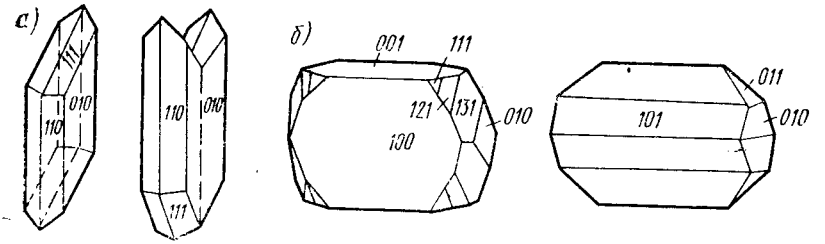



Рис. 1. Морфология кристаллов природных гипса (*а*) и ангидрида (*б*)

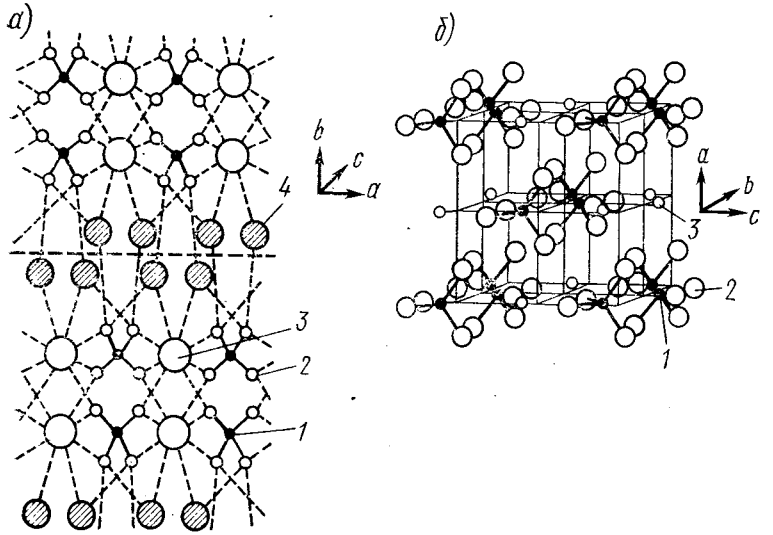



Рис. 2. Кристаллическая структура гипса (*а*) и ангидрида (*б*):
*1* — $S^{6+}$; *2* — $O^{2-}$; *3* — $Ca^{2+}$; *4* — $H_2O$

лее слабыми, поэтому гипс характеризуется совершенной спайностью в этом направлении и вода сравнительно легко удаляется при нагревании. При выделении воды кристаллы расщепляются на тонкие пластинки. Светопреломление кристаллов: $N_g = 1{,}5305$, $N_p = 1{,}5207$.

Природный гипс (гипсовый камень) имеет осадочное происхождение. Состав химически чистого двуводного гипса: 32,56% CaO, 46,51% $SO_3$ и 20,93% $H_2O$. Это минерал белого цвета, обычно содержащий некоторое количество примесей глины, кремнезема, известняка, органических веществ и др. Двуводный гипс является мягким минералом — твердость его по шкале Мооса равна 2. Плотность двуводного гипса составляет 2200—2400 кг/м$^3$. Одна из чистых разновидностей гипса в виде мелкозернистой плотной массы белого цвета называется в минералогии алебастром; этот материал напоминает по внешнему виду мрамор и применяется для скульптурных работ.

Для производства гипсовых вяжущих веществ важное значение имеет характер кристаллизации двуводного гипса — мелко- или крупнокристаллический. Мелкокристаллический гипс дегидратируется быстрее и при более низкой температуре.

Примеси известняка являются балластом в производстве строительного гипса, так как последний обжигается при температуре ниже температуры диссоциации углекислого кальция. При производстве высокообжигового гипса известняк разлагается при обжиге, что повышает содержание свободной окиси кальция в готовом продукте. При оценке качества сырья необходимо знать не только его химический состав, но и физическую структуру, количество и вид примесей, характер их распределения среди всей массы материала. Содержание примесей по ГОСТ 4013—74 в гипсовом камне для производства вяжущих веществ должно быть не более 5, 10, 20 и 30% соответственно для гипса 1, 2, 3 и 4-го сортов.

Известны месторождения глиногипса, представляющего собой смесь двуводного гипса, глины, лесса и небольшого количества кремнезема и известняка. Эти породы носят местные названия: гажа, ганч и арзык.

По запасам природного гипса СССР занимает одно из первых мест в мире. Крупные его месторождения есть на Урале (Ергачинское), в Восточной Сибири (Заларинское, Дубиновское), в Средней Азии (Джамбульское, Исфаринское), в центре европейской части страны (Новомосковское, Камско-Устьинское), на севере (Зворское), на Украине (Артемовское, Деконское) и др.

**Природный ангидрит.** Ангидрит встречается в виде сплошных зернистых агрегатов и значительно реже — хорошо образованных призматических кристаллов (см. рис. 1, *б*). Для ангидрита характерно развитие полисинтетических двойников по (*101*). Кристаллизуется он в ромбической сингонии. Кристаллическая структура ангидрита типично островная, в ней выделяются тетраэдрические группы $SO_4^{2-}$. Каждый ион кальция окружен восемью соседними ионами кислорода, причем каждый ион кислорода в свою очередь связан с одним ионом серы и двумя ионами кальция (рис. 2, *б*). Кристаллическая решетка ангидрита обладает плотной упаковкой и является наиболее устойчивой по сравнению с кристаллическими решетками других сульфатов. В отличие от гипса ангидрит обладает совершенной спайностью по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Твердость ангидрита 3—3,5, плотность 2900—3100 кг/м$^3$. Показатели светопреломления кристаллов: $N_g = 1{,}614$, $N_p = 1{,}570$.

Ангидрит — порода осадочного происхождения, состоящая в основном из безводного $CaSO_4$. Состав химически чистого ангидрита (по массе): 41,19% CaO и 55,81% $SO_3$. В природе ангидрит встречается реже гипса, но, как правило, вместе с ним, являясь как бы подстилающим слоем этой породы. Под действием подземных вод ангидрит медленно гидратируется и переходит в двуводный гипс, поэтому в природном ангидрите содержится до 10% и более двуводного гипса. Чистый ангидрит белого цвета, но примеси придают

ему различные оттенки. В СССР месторождения ангидрита встречаются в Башкирии, Средней Азии, на Украине.

**Отходы химической промышленности.** Дополнительным сырьем для производства гипсовых вяжущих материалов могут служить такие гипсосодержащие отходы химической промышленности, как фосфогипс, борогипс, фторогипс, титаногипс и др.

*Фосфогипс* в значительных количествах получают при сернокислотной переработке фосфатов в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. В качестве отхода производства экстракционной фосфорной кислоты на 1 т $P_2O_5$ получается около 4 т фосфогипса. Схематически процесс образования фосфогипса можно представить реакцией

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightarrow 5CaSO_4 \downarrow + HF + 3H_3PO_4$$

В зависимости от условий производства различают три режима экстракции фосфорной кислоты: дигидратный, полугидратный и ангидритовый и, как следствие этого, в осадке образуется двуводный, полуводный гипс или ангидрит.

Получают фосфогипс в виде шлама, содержащего значительное количество воды (до 55%). Твердая фаза шлама тонкодисперсна и имеет более 50% частиц размером менее 0,1 мкм. Фосфогипс (табл. 1) состоит в основном (до 96%) из двуводного гипса с примесью фосфатов $H_3PO_4$, $Ca_5(PO_4)_3F$, фторидов кремнезема $Na_2SiF_6$ и некоторых других соединений ($Na_2SO_4$, $CaF_2$). Водорастворимая $P_2O_5$ замедляет схватывание и снижает прочность готового продукта, поэтому фосфогипс целесообразно предварительно отмывать от водорастворимой фосфорной кислоты или в процессе производства гипсового вяжущего связывать ее в труднорастворимые соединения.

Таблица 1

**Средний химический состав сульфатосодержащих отходов химических производств (% по массе)**

| Наименование отхода | CaO | $SO_3$ | $H_2O$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ + $Fe_2O_3$ | $Na_2O$ + $K_2O$ | $P_2O_5$ | | Редкоземельные элементы | $CaSO_4$ расчетное |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | общий | растворимый | | |
| Фосфогипс | 31,7 | 45,1 | 20,0 | 0,9 | 0,8+0,08 | 0,1+0,08 | 1,27 | 0,6 | 0,73 | 95,6 |
| Фторогипс | 38,6 | 52,5 | 3,7 | 2,0 | 0,3+0,2 | 0,2 | 0,02 | — | — | 97,4 |
| Борогипс | 25,4 | 35,2 | 16,0 | 20,8 | 0,4+1,3 | 1,1 | — | — | — | 76,7 |

*Фторогипс* является отходом производства фтористоводородной кислоты из плавикового шпата; состоит он в основном из сульфата кальция (80—85%) и содержит некоторое количество фтористого кальция (2,0—2,5%). Схематически процесс получения фторогипса

можно представить следующим образом:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \downarrow + 2HF$$

Фторогипс представляет собой плотную, способную слеживаться массу влажностью 15—20%.

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

*Титаногипс* — отход, получаемый из нерастворимого ангидрита и двуводного гипса с примесью $TiO_2$ и редких элементов.

В настоящее время отходы химической промышленности еще не нашли достаточно широкого применения в производстве строительных материалов. Однако, в связи с тем что их количество возрастает из года в год как в СССР, так и за рубежом, ведутся научные работы по дальнейшему совершенствованию технологии переработки этих отходов в гипсовые вяжущие вещества.

## §3. Дегидратация двуводного гипса

Основой производства гипсовых вяжущих материалов является тепловая обработка двугидрата, при которой происходит обезвоживание (дегидратация) $CaSO_2 \cdot 2H_2O$ до полуводного $CaSO_4 \times \times 0{,}5\,H_2O$ и безводного $CaSO_4$. В связи с тем что вода в кристаллической решетке природного гипса связана относительно слабо, она начинает выделяться уже при температуре порядка 333 К. Дегидратация может иметь место и при более низких температурах, если парциальное давление водяных паров в окружающей среде меньше упругости диссоциации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ при данной температуре.

Первоначально были выделены восемь модификаций сульфата кальция, в том числе три водных и пять безводных. Результаты исследований последних лет показали, что к самостоятельным модификациям следует относить четыре: двуводный гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), полуводный гипс (полугидрат) ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), растворимый ангидрит ($\gamma$-$CaSO_4$) и нерастворимый ангидрит ($\beta$-$CaSO_4$), идентичный природному минералу. Первая и последняя модификации стабильны, вторая и третья — метастабильны.

Схема 1 термических превращений всех описанных в литературе стабильных и метастабильных модификаций двуводного гипса приведена ниже.

Реакции дегидратации гипса являются эндотермическими и протекают с поглощением тепла:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \alpha\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \text{ (жидкость)} - 17\,179 \text{ Дж/моль};$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \alpha\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \text{ (пар)} - 83\,171 \text{ Дж/моль};$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \text{ (жидкость)} - 19\,274 \text{ Дж/моль};$$

$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$ (пар) — 85 266 Дж/моль;

$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \alpha\text{-}CaSO_4$ (растворимый ангидрит) $+ 2H_2O$ (жидкость) — — 25 768 Дж/моль;

$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \beta\text{-}CaSO_4$ (растворимый ангидрит) $+ 2H_2O$ (жидкость) — — 30 209 Дж/моль;

$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4$ (нерастворимый ангидрит) $+ 2H_2O$ (жидкость) — — 16 885 Дж/моль;

$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4$ (нерастворимый ангидрит) $+ 2H_2O$ (пар) — — 104 875 Дж/моль.

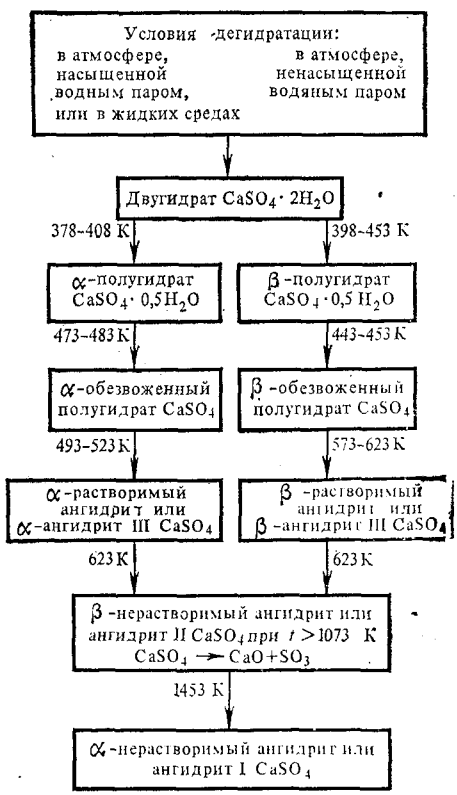
Образование полугидрата, а также нерастворимого ангидрита из $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в водной среде объясняется разной растворимостью этих модификаций сульфата кальция при различных температурах. При температуре 315 К и выше создаются необходимые условия для перехода двуводного гипса в ангидрит и его стабильного существования (рис. 3). Однако практически такой переход наблюдается лишь в присутствии в водной среде кристаллов ангидрита. При 370 К и выше $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в водной среде переходит в α-полугидрат, который в указанной температурной области менее растворим, чем двугидрат, что обусловливает его стабильность. Характерно, что образование при этом наименее растворимого и поэтому наиболее стабильного ангидрита в отсутствие кристаллических затравок практически не наблюдается.

Для термодинамических расчетов процесса дегидратации гипса используют формулы для вычисления значений теплоемкости, составленные Келли, Суттардом и Андерсеном:

$$C_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = 91,51 + 0,3187T^*;$$

$$C_{\alpha\text{-}CaSO_4 \cdot 0,5H_2O} = 71,02 + 0,1637T;$$

Схема 1




* Теплоемкости молярные в Дж/(моль·К).

$$C_{\beta\text{-}CaSO_4\cdot 0{,}5H_2O} = 48{,}10 + 0{,}256T;$$

$$C_{CaSO_4} = 59{,}08 + 0{,}138T;$$

$$C_{H_2O(пар)} = 31{,}22 + 0{,}008T;$$

$$C_{H_2O(жидк.)} = 75{,}50.$$

Изменение теплосодержания системы определяют по уравнению

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT, \qquad (1)$$

где $\Delta H^\circ_{298}$ — изменение энтальпии (теплосодержания) системы при 298 К, Дж/моль; $\Delta H_T^\circ$ — изменение энтальпии системы при заданной температуре К, Дж/моль; $\Delta C_p$ — изменение теплоемкости системы, Дж/(моль·К); $T$ — абсолютная температура, К.

Изменение изобарно-изотермического потенциала рассчитывают по уравнению

$$\Delta Z_T^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta aT \lg T - \frac{1}{2}\Delta bT^2 + IT, \qquad (2)$$

где $\Delta Z_T^\circ$ — изменение изобарно-изотермического потенциала системы при $T$, Дж/моль;

$$\Delta a = \sum a_{прод} - \sum a_{исходн};$$

$$\Delta b = \sum b_{прод} - \sum b_{исходн},$$

где $a$ и $b$ — табулированные коэффициенты приближенного уравнения зависимости теплоемкости от температуры исходных веществ и продуктов реакции; $I$ — вторая константа интегрирования уравнения Гиббса — Гельмгольца, связывающего изобарно-изотермический потенциал и энтальпию.

Изменение энтропии $\Delta S_T^\circ$ рассчитывают по уравнению

$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta Z^\circ}{T}. \qquad (3)$$

Для реакции

$$CaSO_4\cdot 2H_2O = \alpha\text{-}CaSO_4\cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \text{ (жидк.)}$$

$$\Delta C = \sum C_{прод} - \sum C_{исх.вещ} = 71{,}02 + 0{,}163T + 1{,}5\cdot 75{,}50 -$$

$$- 91{,}51 - 0{,}318T = 92{,}76 - 0{,}155T,$$

где $C_{прод}$ — теплоемкость продуктов реакции, Дж/(моль·К); $C_{исх.вещ}$ — теплоемкость исходных веществ, Дж/(моль·К);

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 = \Delta H_0 + 92{,}76T - 0{,}0775T^2. \qquad (4)$$

При $\Delta H^\circ_{298} = 17\,179$ Дж/моль изменение энтальпии $\Delta H_0$ составит 3581 Дж/моль;

$$\Delta Z^\circ_T = -3581 - 213{,}65T \lg T + 0{,}0775T^2 + IT, \quad (5)$$

$$\Delta S^\circ_T = 92{,}77 + 213{,}65 \lg T - 0{,}155T - I. \quad (6)$$

Так как $\Delta S^\circ_{298} = 130{,}73 + 1{,}5 \times 70{,}39 - 194{,}42 = 41{,}89$ Дж/моль, то постоянная интегрирования $I = 533{,}30$. Тогда $\Delta Z_T^\circ = -3581 - 213{,}65\ T \lg T + 0{,}0775\ T^2 + 533{,}3\ T$. При $T = 298$ К $\Delta Z_T^\circ = 4{,}688$ Дж/моль. Так как $\Delta Z_T^\circ = -RT \lg K_p$, а приближенно $K_p = P_{H_2O}$, следовательно,

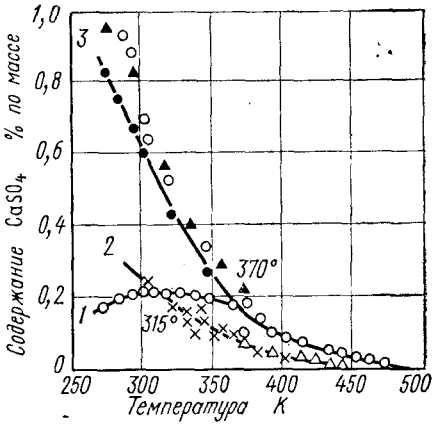



Рис. 3. Кривые растворимости различных модификаций сульфата кальция в воде: *1* — дигидрат сульфата кальция; *2* — ангидрит; *3* — полугидрат сульфата кальция

$$\Delta Z^\circ_T = -1{,}5RT \lg 133{,}2P_{H_2O}, \quad (7)$$

где $K_p$ — константа равновесия реакции; $P_{H_2O}$ — равновесное давление водяного пара, образующегося в результате протекания реакции, Па; $R$ — универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К).

Используя соотношение (7), можно вычислить температуру, при которой $P_{H_2O}$ равно 0,1 МПа, т. е устанавливается равновесие. Абсолютная температура равна 370 К.

Для реакции

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \text{ (пар)}$$

при аналогичных расчетах получаем:

$$\Delta H = 86{,}48 + 3{,}43T - 0{,}025T^2; \quad (8)$$

$$\Delta Z^\circ_T = 86{,}48 - 12{,}11T \lg T + 0{,}025T^2 - 215{,}70T; \quad (9)$$

$$\Delta S^\circ_T = 3{,}43 + 7{,}92 \lg T - 0{,}050T - I; \quad (10)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = 8526{,}65 \text{ Дж/моль}; \qquad \Delta S^\circ_T = 18{,}574 \text{ Дж/моль}.$$

Равновесие достигается при абсолютной температуре 382 К. Данные термодинамических вычислений совпадают с экспериментальными.

**Полугидраты сульфата кальция.** В результате превращения двуводного гипса в полугидрат перестраивается кристаллическая решетка. При обезвоживании кристаллов двугидрата происходит удаление молекул воды, что вызывает разрыв связей ионов $Ca^{2+}$ и $SO^{2-}_4$ с молекулами $H_2O$ и смещение цепочек (—Ca—$SO_4$—Ca—$SO_4$—Ca—) на величину $3{,}17 \cdot 10^{-4}$ мкм, равную расстоянию Ca—S в направлении [*010*]. Полугидрат можно представить как дефор-

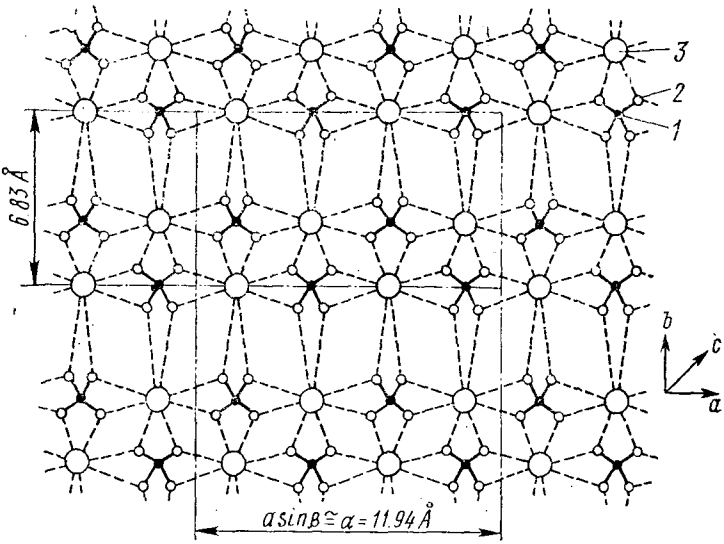



Рис. 4. Кристаллическая структура полугидрата сульфата кальция:
$1 - S^{6+}$; $2 - O^{2-}$; $3 - Ca^{2+}$

мированную моноклинную кристаллическую решетку двуводного гипса (рис. 4). Между цепочками Ca—$SO_4$—Ca в направлении оси *C* расположены полые каналы, в которых находятся молекулы воды. Связь молекул воды с ионами кальция очень слабая из-за большого межатомного расстояния $(3,06—3,75) \cdot 10^{-4}$ мкм, тогда как у кристаллов двуводного гипса это расстояние составляет $2,44 \cdot 10^{-4}$ мкм.

Механизм и кинетика процесса дегидратации двуводного сульфата кальция изменяются в зависимости от технологических условий его проведения. При обжиге в открытых аппаратах окружающей средой являются воздух со сравнительно низкой относительной влажностью и вода, которая выделяется из гипса в виде водяных паров. При дегидратации гипса в закрытых аппаратах при повышенном давлении, когда среда насыщена водяными парами, вода выделяется из гипса в капельно-жидком состоянии.

При удалении воды из частиц двуводного сульфата кальция в виде пара (в открытых аппаратах) происходит их диспергирование, порошкообразный двугидрат под воздействием выделяющихся паров воды приобретает подвижность и начинает как бы кипеть. В результате такой термической обработки двуводного гипса в ненасыщенной водяными парами атмосфере происходит разрыхление его кристаллической решетки и образуется полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в виде β-модификации. β-Полугидрат имеет вид тонких волокон, ориентированных под углом 60° к оси *C* кристалла гипса. Образование новой фазы начинается с поверхности кристалла гипса и постепенно распространяется вглубь с сохранением

объема исходного кристалла. В результате удаления воды образуются поры как между отдельными волокнами, так и внутри волокнистых кристаллов β-полугидрата. Поэтому β-полугидрат отличается высокой дисперсностью, удельная поверхность его частичек в 2,5—5 раз больше, чем у α-полугидрата, что обусловливает его относительно высокую водопотребность. Кристаллы β-полугидрата мелкие и плохо выражены. Примеси в гипсе ускоряют процесс его дегидратации.

Из β-полугидрата состоят гипсовые вяжущие (строительный и формовочный гипс), получаемые обжигом гипсового камня во вращающихся печах или варкой гипсового порошка в варочных котлах при температуре 423—443 К.

Если вода из кристаллов двуводного гипса удаляется в капельно-жидком состоянии, т. е. процесс происходит в замкнутом пространстве (автоклаве) или при кипячении в растворах некоторых солей и кислот (NaCl, $MgSO_4$, $HNO_3$), образуется α-полугидрат. При этом разрыхления решетки и разрушения кристаллов двуводного гипса не происходит и последние замещаются плотно упакованными призматическими кристаллами полугидрата α-модификации. В результате этого наблюдается усадка исходных кристаллов дигидрата и на их поверхности образуются трещины. Игольчатые кристаллы α-полугидрата возникают лишь на плоскости (*001*) кристаллов гипса и рост их происходит только по оси *С*. В дальнейшем наблюдается перекристаллизация α-полугидрата, сопровождающаяся увеличением толщины кристаллов и уменьшением их длины. Кристаллы α-полугидрата крупны и имеют четкий призматический габитус. Рост кристаллов и изменение их габитуса стимулируют добавки некоторых солей и органических поверхностно-активных веществ.

Для получения α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ применяют способ запаривания дигидрата в автоклаве при температуре 397 К и давлении насыщенного водяного пара 130 кПа или способ кипячения дигидрата в растворах некоторых солей (хлоридов, сульфатов, нитритов) при температуре 373—383 К и атмосферном давлении. По такой технологии получают высокопрочный технический и медицинский гипс.

Обе модификации полугидрата весьма близки по строению кристаллов (табл. 2), но заметно различаются по свойствам. Кристаллы α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ — обычно большие, четко призматические, плотные, а β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ — мелкие, плохо окристаллизованные, менее плотные. Это предопределяет высокую водопотребность β-полугидрата и невысокую прочность изделий на его основе.

Обе модификации содержат одинаковое стехиометрическое количество кристаллохимически связанной воды, равное 6,21%. Вместе с тем в зависимости от внешних условий количество связанной воды может возрасти до 8—12%, причем больше у β-ПГ (до 12%), чем у α-ПГ (до 8%). Это обстоятельство свидетельствует о большей доле цеолитной воды, которая может находиться в решетке β-ПГ. Возрастание доли цеолитной воды также влияет на общий рост водопотребности этой модификации полугидрата.

Таблица 2

## Свойства различных модификаций сульфата кальция

| Наименование | Дигидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | Полугидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ | | Обезвоженный полугидрат $CaSO_4$ | | Растворимый ангидрит $CaSO_4$ | | Нерастворимый ангидрит $CaSO_4$ | Высокотемпературный ангидрит |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ДГ | α-ПГ | β-ПГ | α-ОПГ | β-ОПГ | α-РА или AIII | β-РА или AIII | β-НА или *AII* | *β-А или AI* |
| | Сингония | | | | | | | | |
| | моноклинная | | | | | ромбическая | | | |
| Параметры элементарной ячейки, $10^{-4}$ мкм: | | | | | | | | | |
| *a* | 5,67 | 11,94 | | — | | — | | 6,22 | — |
| *b* | 15,15 | 6,83 | | — | | — | | 6,96 | — |
| *c* | 6,28 | 12,70 | | — | | — | | 6,97 | — |
| β | 113°50′ | 90°36′ | | — | | — | | — | — |
| Содержание кристаллизационной воды, % | 20,92 | 6,21—8,00 | 6,21—12,0 | — | | 0,02—0,05 | 0,6—0,9 | 0,00 | 0,00 |
| 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 | 2,9—3,1 |
| Растворимость в воде, г/л: | | | | | | | | | |
| при 293 К | 2,05 | 6,3—6,8 | 7,0—7,4 | — | | — | — | — | — |
| при 323 К | 2,03 | 4,26 | 4,26 | — | | 4,8 | 4,8 | 1,84 | 1,84 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Температура дегидратации, К | 373—423 | 473—483 | 443—453 | 493—523 | 573—623 | 723 | 823 | 1453 | — |
| Тепло, выделяющееся при гидратации, Дж/моль | — | 17 200 | 19 300 | — | — | 25 800 | 30 140 | 16 900 | — |
| Удельная теплоемкость, Дж/(моль·К) | 91,6 | 71,0 | 49,6 | — | — | 59,1 | 59,1 | 59 1 | — |
| Показатели светопреломления: | | | | | | | | | |
| $N_g$ | 1,530 | 1,583 | 1,556 | 1,548 | 1,555 | 1,579 | 1,570 | 1,614 | 1,614 |
| $N_p$ | 1,520 | 1,559 | 1,550 | 1,505 | 1,544 | 1,554 | 1,560 | 1,570 | 1,570 |
| Водогипсовое отношение при затворении водой, % | — | 40—45 | 60—65 | — | — | — | — | — | — |
| Расширение при твердении, $10^{-3}$ мм/м | — | 3,7 | 1,7 | — | — | — | — | — | — |

В связи с бóльшей плотностью кристаллов α-ПГ они медленнее гидратируются, о чем можно судить по несколько меньшей их растворимости в воде и пониженному тепловыделению при гидратации. Затвердевший после затворения водой α-полугидрат вследствие меньшей водопотребности и пониженной пористости обладает более высокой прочностью. При одинаковых же водогипсовых отношениях обе модификации полугидрата по прочности приближаются друг к другу. α-Полугидрат схватывается медленнее β-полугидрата.

**Обезвоженный полугидрат.** При дальнейшем нагревании β-полугидрат в интервале температур 443—453 К, а α-полугидрат — 473—483 К теряют гидратную воду и переходят соответственно в β- и α-обезвоженные полугидраты (α- и β-ОПГ). Превращение α- и β-полугидратов в обезвоженные полугидраты не сопровождается изменением кристаллической решетки. Рентгенограммы этих продуктов идентичны. В результате удаления молекул воды упорядоченность и стабильность решетки резко снижаются, пористость значительно возрастает. Обезвоженные полугидраты обладают высокой гигроскопичностью и вновь легко превращаются в водные полугидраты при воздушном хранении. Обе модификации существуют в узком интервале температур и практического значения не имеют.

**Растворимый ангидрит.** В процессе нагревания α- и β-обезвоженных полугидратов соответственно до температур 493 и 573 К и более высоких они переходят в α- и β-растворимые ангидриты. При этом происходит перестройка моноклинной кристаллической решетки полугидрата в ромбическую решетку ангидрита. Этой перестройке кристаллической решетки соответствует экзотермический эффект на термограмме, причем более сильный у β-полугидрата (см. табл. 2). α- и β-растворимые ангидриты (ангидрит III) имеют высокие удельную поверхность и пористость, следствием чего являются их повышенная водопотребность при изготовлении изделий (на 25—30% выше, чем у полугидратов), ускоренное схватывание и пониженная прочность затвердевшего гипсового камня. Поэтому при обжиге строительного гипса необходимо избегать нагрева до температур, при которых возможно образование растворимого ангидрита. Растворимость в воде α-РА и β-РА одинаковая, но β-РА, судя по тепловыделению, гидратируется быстрее.

**Нерастворимый ангидрит.** При нагревании выше 673 К α- и β-растворимые ангидриты переходят в нерастворимый ангидрит, который иногда называют β-нерастворимым ангидритом, или ангидритом II. Это соединение образуется без изменения кристаллической решетки растворимого ангидрита и аналогично по структуре природному ангидриту. Перекристаллизация сопровождается быстрым уменьшением удельной поверхности вяжущего, что сопровождается снижением его водопотребности, удлинением сроков схватывания и продолжительности твердения. Нерастворимый ангидрит практически самостоятельно не гидратируется и не твердеет, поэтому его еще называют намертво обожженным.

При температуре выше 1023 К свойства ангидрита снова начинают изменяться и продукт обжига приобретает способность схватываться и твердеть. В интервале температур 1173—1273 К начинается частичная диссоциация сернокислого кальция и в составе продукта обжига появляется свободная окись кальция (2—3%). β-Нерастворимый ангидрит — основное составляющее высокообжигового гипса (эстрих-гипса), который приобретает способность схватываться и твердеть благодаря наличию некоторого количества окиси кальция.

При дальнейшем повышении температуры и времени обжига содержание свободной окиси кальция возрастает, а при температуре около 1453 К β-форма переходит в α-нерастворимый ангидрит, который при 1768 К плавится и полностью разлагается на CaO, $SO_2$ и $O_2$.

Общим структурным элементом для всех модификаций сульфата кальция являются цепочки Ca—$SO_4$—Ca—$SO_4$, имеющие расстояние между ионами $(3{,}1—3{,}2)\cdot 10^{-4}$ мкм, которые при обезвоживании двугидрата преимущественно сохраняют свою ориентацию, смещаясь в то же время перпендикулярно и параллельно направлению цепочек. При обезвоживании двугидрата до полугидрата и растворимого ангидрита расстояние между соседними ионами $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ несколько увеличивается, а при образовании нерастворимого ангидрита уменьшается, что повышает его инертность при взаимодействии с водой.

Таким образом, все известные модификации сульфата кальция имеют три типа кристаллических решеток: *решетки двуводного гипса, полугидрата и ангидрита.* Обезвоженные полугидраты имеют ту же решетку, что и полугидрат, а решетка растворимых ангидритов аналогична той, что свойственна нерастворимому ангидриту.

Приведенные данные о продуктах дегидратации гипса, образующихся при различных температурах обжига, относятся к исследованиям, полученным в строго контролируемых температурных условиях. При использовании их в производстве необходимо вносить определенные поправки, так как обычно в производственных условиях для интенсификации технологических процессов применяют более высокие температуры, устанавливаемые в зависимости от свойств сырья, способов его подготовки, конструкции обжигательных установок и ряда других факторов.

На заводах температура обжига строительного гипса в варочных котлах обычно составляет 413—463 К. В производственных условиях из-за быстрого выделения паров воды в котлах наблюдается «кипение» порошка. Первое кипение порошка происходит при температуре 413—423 К и характеризуется в основном образованием полугидрата. Во время второго кипения, наблюдаемого при температуре 443—463 К, образуется обезвоженный полугидрат. Выделяющийся пар обволакивает отдельные зерна материала и вызывает резкое увеличение их подвижности. При совмещенном помоле и обжиге гипса применяют высокие температуры печного

пространства, так как продолжительность пребывания частиц в зоне температурного воздействия незначительна.

По сравнению с другими вяжущими веществами строительный гипс требует при обжиге относительно небольшой затраты тепла. Для перевода 1 кг двуводного гипса в полугидрат теоретически необходимо затратить 580 кДж тепла. Практически расход тепла с учетом потерь последнего будет большим, но все же он значительно меньше расхода топлива при производстве других вяжущих веществ.

Заводской строительный гипс, обжигаемый при температурах более высоких, чем теоретически необходимые для образования полугидрата, содержит кроме полуводного гипса также и растворимый ангидрит. При некоторых способах производства (высокие температуры обжига в течение очень небольшого промежутка времени) в продукте обжига может оказаться нерастворимый ангидрит. В отдельных случаях в готовом продукте вследствие недожога возможно присутствие двуводного гипса, в этом случае сроки схватывания сокращаются, так как при затворении водой кристаллы дигидрата становятся центрами кристаллизации.

В зависимости от вида исходных материалов, присутствия примесей, режима обжига и ряда других факторов кристаллы каждой модификации сульфата кальция могут в известных пределах отличаться друг от друга формой и размерами.

Быстрый обжиг при повышенных температурах окружающей среды приводит к значительной дисперсности возникающих новообразований, большое количество которых отличается дефектной структурой. Медленный обжиг при пониженных температурах вызывает образование более крупных четко оформленных кристаллов с минимальным количеством частиц с дефектной структурой.

## §4. Производство строительного гипса

Процесс производства строительного гипса состоит в основном из дробления, помола и тепловой обработки (дегидратации) гипсового камня. В одних технологических схемах помол предшествует обжигу, в других производится после обжига, а в третьих помол и обжиг совмещаются в одном аппарате.

Тепловая обработка гипсового камня может производиться в варочных котлах, вращающихся печах, аппаратах для совмещенного помола и обжига гипса, запарочных аппаратах, а также в некоторых других установках. Во вращающиеся печи материал подают в виде кусков размером 0,01—0,035 м; варочные котлы питают материалом, измельченным до установленной для готового продукта тонкости помола; в запарочные аппараты подают куски гипсового камня размером до 0,4 м. В связи с этим в одних случаях требуется лишь предварительное до обжига дробление материала, а в других — дробление и тонкое измельчение.

**Дробление и помол гипсового камня.** Гипсовый камень подвергают дроблению в щековых, конусных и молотковых дробилках,

а затем размалывают в шахтных, аэробильных, ролико-маятниковых или шаровых мельницах. Обожженный материал измельчают большей частью в шаровых или ударных мельницах. В случае недостаточно тонкого помола материал сепарируют, причем крупную фракцию направляют на повторный помол.

Процесс помола гипсового камня затрудняется при наличии в нем влаги. Высушенный, а тем более дегидратированный гипс измельчается легче и с меньшим расходом электроэнергии. При тонком измельчении гипсового камня в шаровых мельницах необходима предварительная его сушка до содержания влаги не более 1%, что может производиться, например, в сушильных барабанах. Весьма целесообразно совместить процесс сушки и помола в одном аппарате, например в шахтной, аэробильной или роликомаятниковой мельницах.

Шахтная мельница получила наибольшее распространение. Она состоит из молотковой мельницы и расположенной над ней прямоугольной металлической шахты. Высота шахты 12—15 м. В нижней части шахты расположены подводящие каналы для теплоносителя — горячих газов, поступающих из топок варочных котлов. Температура поступающих в мельницу газов составляет 573—773 К, а выходящих из мельницы газов — 358—378 К. Ниже выхода теплоносителя из подводящих каналов расположена молотковая мельница, вал которой несет ряд дисков с шарнирно укрепленными на них молотками — билами. На высоте около 1 м от верхнего края помольной камеры имеется входная течка для подачи дробленого гипсового камня от тарельчатого питателя.

Встречая при своем падении быстро вращающиеся молотки, дробленный до кусков не более 0,04 м гипсовый камень измельчается в тонкий порошок. Вследствие непрерывного поступления в мельницу горячих газов процесс помола идет одновременно с сушкой материала, а также с некоторой его дегидратацией. Устремляющийся вверх по шахте поток газов является одновременно сушильным, сепарирующим и транспортным агентом для измельченного порошка. Этот поток газов уносит в пылеосадительную систему те фракции материала, которые способны удерживаться во взвешенном состоянии при данных скоростях потока. Более крупные частицы оседают в шахте и возвращаются на дополнительный помол. Пылеосадительная система состоит из циклонов, батарейных циклонов и электрофильтров, в которых гипсовый порошок отделяется от газов.

Шахтные мельницы выпускают различных размеров и производительности. Диаметр ротора колеблется в пределах от 0,8 до 1,5 м, а длина — от 0,391 до 2,564 м. Вал вращается со скоростью 730—960 об/мин, количество бил 21—100. Производительность шахтных мельниц 5—25 т/ч.

**Дегидратация гипсового камня в гипсоварочных котлах.** Наиболее распространенными аппаратами для термической обработки строительного гипса являются гипсоварочные жаротрубные котлы. Они бывают в основном двух типов: малой емкости — 3 м$^3$ и боль-

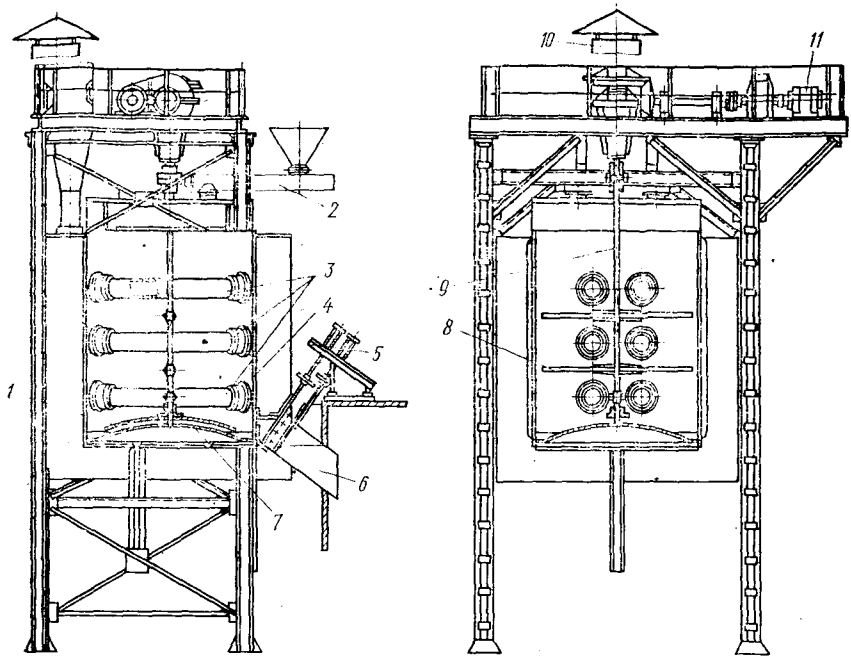



Рис. 5. Гипсоварочный котел:

*1* — нижняя лопасть мешалки; *2* — шнековый питатель; *3* — жаровые трубы; *4* — цилиндрический корпус; *5* — шибер; *6* — люк для разгрузки; *7* — днище; *8* — лопасть мешалки; *9* — вал; *10* — дымовая труба; *11* — привод

шой емкости — 15—25 м³. При установке больших котлов уменьшается необходимый на единицу продукции объем здания; выпускаемая продукция однородна и имеет более высокое качество; осуществляется и автоматизация процесса ведения варки, обеспечивающая строгое соблюдение заданного режима варки и облегчающая обслуживание установки.

Гипсоварочный котел емкостью 25 м³ (рис. 5) представляет собой вертикальный стальной цилиндр *4* со сферическим днищем *7*, обращенным своей выпуклой стороной внутрь цилиндра. Котел имеет шесть внутренних жаровых труб *3*, расположенных в три ряда друг над другом. Эти трубы служат газоходами для топочных газов, увеличивая поверхность теплопередачи от горячих газов к гипсу. Котел обмуровывается кирпичной кладкой, нижняя часть которой образует камеру-топку, а верхняя — систему газоходов. Топочные газы обогревают сначала днище котла, которое является одновременно и сводом топки, затем направляются через пламенные влеты в кольцевой канал, образуемый обечайкой котла и обмуровкой, и проходят через жаровые трубы. Отработанные газы удаляются через дымовую трубу *10*.

Котел снабжен перемешивающим устройством, состоящим из вертикального вала *9* с прикрепленными к нему верхними и нижними лопастями *8* и *1*. Нижние лопасти выгнуты по профилю днища и отстоят от него на расстоянии 0,05—0,06 м. К ним прикреплены цепи (волокуши), которые перемешивают материал и очищают днище. Верхняя мешалка прикреплена к валу таким образом, что при вращении проходит между верхними и нижними жаровыми трубами. Мешалка вращается с частотой 18—20 об/мин. Котел снабжен шнековым питателем *2*, крышкой с патрубком для водяных паров и люками для загрузки молотым гипсом. Сырой гипс подается шнековым питателем *2* с приводом *11*. Готовый гипс через люк *6* с шибером *5* выгружают в бункер остывания гипса. Продолжительность варки гипса в котле 90—120 мин.

В топке можно сжигать твердое, жидкое и газообразное топливо. Известны конструкции котлов с наружным обогревом дна и стенок перегретым паром. Топочные газы сначала обогревают днище котла, затем поступают в обмурованное пространство, нагревают боковую поверхность котла, после чего направляются в боров и дымовую трубу.

Измельченный в порошок гипсовый камень загружают в предварительно разогретый котел при непрерывной работе мешалки. Загрузив первую порцию материала, ожидают появления признаков «кипения», после чего продолжают засыпку гипсового порошка постепенно, чтобы гипс был все время в кипящем состоянии, при котором он сохраняет хорошую подвижность. Сырой гипсовый порошок не обладает достаточной подвижностью, что затрудняет работу мешалки. Вся масса материала выдерживается в котле до прекращения «кипения» и появления «осадки», под которой понимают уменьшение в котле уровня материала после энергичного выделения химически связанной воды.

На некоторых заводах материал доводят до второго «кипения» и осадки, которые отличаются меньшей интенсивностью. При выгрузке оставляют на дне котла слой гипса 0,05—0,06 м, после чего начинают очередную загрузку.

Первое «кипение» гипсового порошка наблюдается при температуре 413—423 К и характеризуется в основном образованием полугидрата. Второе «кипение» происходит при температуре 443—463 К, при этом полугидрат полностью обезвоживается. Образующийся при дегидратации гипса пар направляется из котла в пылеосадительные устройства для улавливания имеющейся в нем пыли, а затем в очищенном виде вместе с отходящими газами удаляется в атмосферу. Гипсовый порошок возвращается в бункер сырого молотого гипса.

Полугидрат из гипсоварочного котла выгружается в бункер томления. Томление (горячее магазинирование) улучшает качество строительного гипса, уменьшая водопотребность и увеличивая его прочность. Это объясняется главным образом тем, что оставшийся в небольшом количестве двугидрат за счет тепла материала, выгруженного из котла, переходит в полугидрат. Кроме того, в слу-

чае присутствия обезвоженного гипса он может гидратироваться в процессе томления в полугидрат. Строительный гипс из бункера томления направляется в силосы готового гипса.

На некоторых предприятиях применяют вторичный помол гипса после варочных котлов в шаровых или стержневых мельницах при ограниченном доступе воздуха, в которых под влиянием развивающегося от трения и удара шаров тепла ускоряются процессы дозревания гипса. В камере томления процесс обезвоживания двугидрата, остающегося в центральной части зерна, затруднен, требует длительного времени, так как влаге нужно проникнуть через поверхностные слои других модификаций гипса. При помоле двугидрат обнажается и процесс его обезвоживания значительно ускоряется. Растворимые формы ангидрита связывают выделяющиеся водяные пары и превращаются в полугидрат. Перемешивание материала в процессе вторичного помола в шаровой мельнице также положительно влияет на эти процессы. В мельницу для вторичного помола гипс загружают с температурой не выше 355 К, при помоле она поднимается вплоть до 393 К. Вторичный помол придает частицам гипса чешуйчатую форму, что улучшает пластичность, формовочные свойства готового продукта и повышает его активность.

Для ускорения процесса варки гипса в него вводят поваренную соль в количестве 0,1% от массы гипсового порошка. Соль вводится в виде водного раствора концентрации в среднем 380 г/л воды, что соответствует плотности 1200 кг/м$^3$. Такой раствор подается путем распыления форсункой в гипсоварочный котел. Расход условного топлива 40—50 кг на 1 т обожженного продукта.

В процессе обезвоживания предварительно измельченного гипса в варочных котлах он не соприкасается с топочными газами и непрерывно перемешивается, что предохраняет его от загрязнения и обеспечивает получение сравнительно однородного продукта. Тепло от топочных газов к материалу передается через разобщающие их металлические стенки внешнего цилиндра и жаровых труб. Варочные котлы отличаются простотой обслуживания, удобством регулирования и контроля режима обжига.

В первый период варки в котлах создаются условия, при которых все промежутки между частицами гипса заполнены насыщенным водяным паром, в результате образуется некоторое количество α-полугидрата. Создание такой среды объясняется давлением верхнележащих слоев загруженного материала и большим сопротивлением этих слоев выходу водяных паров. В последующие периоды варки все большее значение приобретают подъем температуры материала и перегрев водяных паров. Снижается относительная влажность среды в котлах. В этих условиях образуется β-полугидрат. Увеличение емкости котлов и соответственно высоты слоя материала способствует повышению содержания α-полугидрата в готовом продукте.

Однако варочным котлам присущ и ряд недостатков: они являются периодически работающими аппаратами, днище и обечайки котлов быстро изнашиваются, сложно улавливать гипсовую пыль,

увлекаемую паром, выделяющимся при дегидратации двугидрата. Кроме того, при получении строительного гипса в варочных котлах необходим предварительный помол необожженного гипсового камня, который протекает с достаточной скоростью лишь в том случае, когда влажность гипса не превышает 1%. В противном случае требуется предварительная сушка, что усложняет производственный процесс.

При такой двойной термической обработке (сушке и варке гипсового камня) целесообразно процесс сушки и помола производить одновременно в одном аппарате. Для сушки используется тепло отходящих от варочных котлов газов, а сами топочные газы выполняют роль транспортирующего агента при помоле гипсового камня.

При производстве гипса по технологической схеме с шахтной мельницей и варочным котлом гипсовый камень со склада или карьера поступает в приемный бункер и пластинчатым питателем подается в щековую, а затем и в молотковую дробилки. Дробленый гипсовый щебень транспортируется элеватором в бункер, откуда дисковым тарельчатым питателем подается в шахтную мельницу, где материал одновременно подвергается помолу и сушке. Полученный в мельнице молотый гипс увлекается газовым потоком в систему газоочистки, состоящую из спаренного циклона, батарейного циклона, электрофильтра. Очищенные газы удаляются в атмосферу, а молотый гипс из всех пылеосадительных аппаратов подается в бункер, откуда периодически загружается в варочный котел.

**Обжиг гипса во вращающихся печах.** Вращающиеся печи, 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 при печах. Наибольшее распространение получили печи типа сушильных барабанов, в которых обогрев производится газами, проходящими внутри барабана. Могут применяться печи и с обогревом топочными газами наружной поверхности барабана, а также печи, в которых топочные газы сначала омывают барабан снаружи, а затем проходят через его внутреннюю полость. В печах с непосредственным обогревом материала между топкой и рабочей полостью барабана часто помещают смесительную 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 печи замедляется движение как газового потока, так и материала, обладающего большой подвижностью, особенно в период «кипения». Для замедления движения материала по барабану устанавливают специальные диафрагмы. В рабочей полости барабана укреплены

приспособления для перемешивания гипса в процессе обжига, что обеспечивает равномерную его дегидратацию. Перемешивающие устройства создают также большую поверхность соприкосновения обжигаемого материала с горячим газовым потоком. Отсутствие перемешивающих устройств ухудшает условия дегидратации.

Обжиг гипса во вращающихся печах 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 1223—1273 К, а при противотоке — 1023—1073 К. Температура выходящих из печи газов при прямотоке 443—493 К, а при противотоке — 373—383 К. 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 печи, 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 минерального состава конечного продукта за счет дегидратации оставшегося двугидрата 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 двугидрата. 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 все же полностью дегидратироваться. Желательно обжигать раздельно 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 печей 8—14 м, диаметр 1,6 и 2,2 м; производительность их соответственно 5—15 т/ч; угол наклона барабанов 3—5°; число оборотов 2—5 об/мин; расход условного топлива 45—60 кг на 1 т готового продукта.

Вращающиеся печи являются непрерывно действующими установками, обусловливающими компактную технологическую схему. Во вращающихся печах обжигается дробленый гипсовый камень

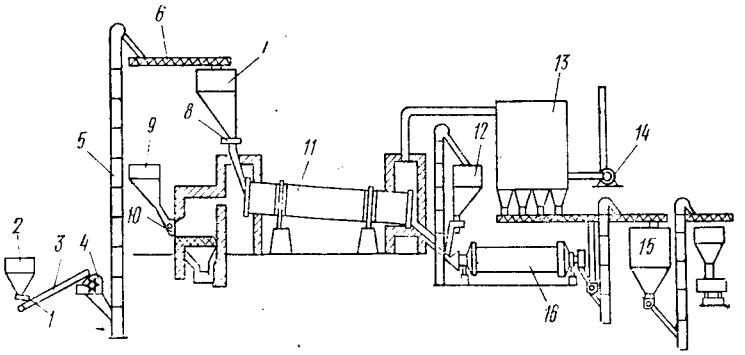



Рис. 6. Схема производства строительного гипса с применением вращающихся печей:

*1* — лотковый питатель; *2* — бункер гипсового камня; *3* — ленточный транспортер; *4* — молотковая дробилка; *5* — элеватор; *6* — шнек; *7* — бункер гипсового щебня; *8* — тарельчатый питатель; *9* — бункер угля; *10* — топка; *11* — вращающаяся печь; *12* — бункер обожженного щебня; *13* — пылеосадительное устройство; *14* — вентилятор; *15* — бункер строительного гипса; *16* — шаровая мельница

более крупных размеров, чем в варочных котлах, где он хуже перемешивается. Тем не менее во вращающихся печах при тщательной подготовке материала, правильно подобранных оптимальных условиях обжига и последующего помола обожженного продукта практически можно получить строительный гипс высокого качества. На рис. 6 представлена технологическая схема производства строительного гипса с обжигом во вращающихся печах.

**Совмещенный помол и обжиг гипса.** 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 — 873—1073 К, чем просто при совместной сушке и помоле. Температура же отходящих из установки газов 383—423 К. Расход условного топлива 40—50 кг на 1 т строительного гипса. Установки для обжига гипса в процессе помола отличаются компактностью.

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 теплоносителя, а в других — с возвратом в мельницу части газов после пылеосадительных аппаратов. Применение рециркуляции газов повышает расход электроэнергии, но уменьшает расход топлива.

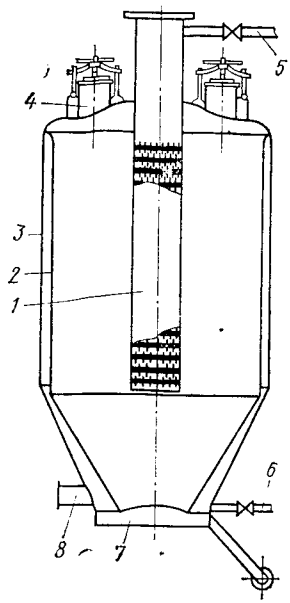



Рис. 7. Запарочный аппарат:
*1* — труба; *2* — дырчатый кожух; *3* — корпус; *4* — люк, *5*, *6*, *8* — трубы; *7* — отверстие для выгрузки

В установках 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 двуводный гипс остается недегидратированным. Конечный продукт быстро схватывается, в результате чего требуется вводить замедлители.

**Получение строительного гипса обработкой паром под давлением.** Во всех аппаратах, работающих при нормальном давлении и свободно сообщающихся с наружной атмосферой, в которых выделяющиеся при дегидратации двуводного гипса водяные пары свободно удаляются в атмосферу, получающийся продукт состоит преимущественно из β-модификации полугидрата. Для получения же высокопрочного строительного гипса, состоящего в основном из α-модификации полугидрата, служат установки, в которых гипс обрабатывают паром под давлением, а затем подвергают сушке.

Получить гипс путем обработки паром под давлением можно в различных аппаратах. В запарочном аппарате последовательно протекают процессы обработки материала паром под давлением и удаления выделившейся воды путем сушки. В аппарат подают дробленый гипсовый камень с размером кусков 0,015—0,04 м, обрабатывают его насыщенным паром под давлением 0,23 МПа и при температуре 397 К в течение 5—8 ч. После этой обработки материал в аппарате немедленно продувают (сушат) горячими топочными газами с температурой 393—433 К в течение 3—5 ч до тех пор, пока из выхлопной трубы не будет выходить относительно сухой воздух. Полученный материал подвергают помолу.

Запарочный аппарат (рис. 7) представляет собой замкнутый вертикальный металлический резервуар *3* с люками и затворами для загрузки *4* и выгрузки *7* материала. Пар поступает по трубе *5* в горизонтальные кольцевые паропроводы и из них через штуцера в резервуар; отводится он по трубе *6*. Внутри аппарата на расстоянии 0,05 м от стенок имеется дырчатый кожух *2*, а в центре по оси — не доходящая до дна перфорированная труба *1*. В нижней части запарника установлено обезвоживающее сито, через которое стекает конденсат и при продувании отводятся топочные газы. Аппарат и подводящая система покрываются теплоизоляционным слоем. Запарочные аппараты объединяются в батареи из четырех, шести штук и более.

Недостатками описанного метода производства являются неравномерность сушки и резкий температурный перепад при сбросе давления. Это частично вызывает обратный процесс гидратации с образованием вторичного двугидрата, что делает гипс быстро схватывающимся. Кроме того, при этом способе производства образуется большое количество отходов мелочи гипсового камня, увеличиваются затраты топлива и электроэнергии, возникает необходимость устройства котельной для получения пара.

Получают высокопрочный гипс и в горизонтальных автоклавах, в которых гипсовый камень с размером кусков 0,15—0,4 м загружают на полочных вагонетках. Гипс подвергают обработке паром под давлением 0,7 МПа в течение 5—6 ч и затем сушат в течение 17 ч, пропуская пар через калориферы, установленные внутри автоклава.

Б. Г. Скрамтаев и Г. Г. Булычев предложили изготовлять полуводный гипс по методу «самозапаривания». Гипсовый щебень помещают в герметически закрытый аппарат и нагревают до 373 К и выше. Нагрев осуществляется дымовыми газами, проходящими по трубам внутри аппарата. В результате нагрева двуводный гипс разлагается и выделяющаяся вода создает в аппарате избыточное давление. Дальнейший процесс дегидрации гипса протекает в паровой среде при повышенном давлении. Для этого способа производства высокопрочного гипса разработаны два типа аппаратов: горизонтальный и вертикальный.

Самозапарочный горизонтальный металлический вращающийся аппарат представляет собой сварной барабан длиной 3,6 м и диаметром 2 м, в торцовые крышки которого вварены огневые трубы, по которым проходят горячие дымовые газы. Барабан вращается с частотой 0,6 об/мин. Он снабжен двумя люками с крышками с откидными болтами. Через люки загружается и выгружается гипсовый щебень с размером кусков не более 0,025 м. Горячие газы с температурой около 873 К подводятся к огневым трубам через одну коробку, а отработанные газы отводятся через другую коробку. Эти огневые коробки крепятся к торцам барабана. В центре барабана помещается паросборник, через который пар отводится из внутренней полости барабана. Вначале материал прогревают в открытом аппарате, затем запарник герметизируют и поднимают давление до 0,23 МПа, выдерживают при этом давлении 5—5,5 ч, сбрасывая при этом излишки пара. После этого снижают давление до атмосферного и материал сушат в самом аппарате в течение 6—7 ч при температуре 423—433 К. Длительность цикла самозапаривания 12—14 ч.

Гипс, получаемый путем обработки паром под давлением, отличается от обычного строительного гипса большей мономинеральностью структуры, более крупными размерами кристаллов, неволокнистым их строением, меньшей водопотребностью для получения теста нормальной густоты и повышенной прочностью затвердевшего камня. Эти показатели и дали основание тому, что гипс, получаемый обработкой паром под давлением, стали называть **высокопроч-**

ным. Следует отметить, что уменьшение нормальной густоты гипсового теста и вызываемое этим повышение прочности материала относятся в значительной степени только к литым изделиям из гипса. При изготовлении же изделий из массы жесткой консистенции количество воды, необходимое для различных видов гипса, во всех случаях почти одинаковое, а это обусловливает примерно одну и ту же прочность изделий. Недостатком высокопрочного гипса является повышенная ползучесть, т. е. появление неупругих деформаций при длительном выдерживании под нагрузкой. Высокопрочный гипс используют для изготовления различных форм и ряда других целей.

**Получение строительного гипса варкой в жидких средах.** Вследствие низкого коэффициента теплопередачи от газа к твердому телу при обжиге гипса требуется сравнительно повышенная температура и длительное нагревание, что приводит к неоднородности продукта обжига, который наряду с полугидратом содержит некоторое количество двугидрата (из-за недожога) и ангидрита (из-за пережога). В жидких средах температура распределяется равномерно, теплопередача осуществляется более интенсивно, химические реакции и связанные с ними структурно-кристаллические изменения веществ протекают быстрее и более полно. Многие растворы кипят под атмосферным давлением при температурах выше температуры дегидратации гипса. Это устраняет необходимость применения повышенного давления и дает возможность получать строительный гипс в жидких средах варкой в открытых сосудах, где происходит перекристаллизация двуводного гипса в полуводный с выделением воды в жидком состоянии. Готовый продукт отличается большей однородностью (мономинеральностью), не содержит двугидрата и ангидрита и состоит преимущественно из α-полугидрата.

В качестве жидких сред могут применяться водные растворы ряда солей. Положительные результаты дает варка при температуре 378—403 К в растворах хлористого кальция, хлористого магния, сернокислого магния и т. д. После варки в этих растворах осевший материал отфильтровывается и промывается до удаления следов солей. Затем материал сушится и размалывается.

А. В. Волженский с сотрудниками получил высокопрочный гипс путем варки при температуре 379—381 К порошка двугидрата в 20—25%-ном растворе $CaCl_2$ с добавкой 0,1—5% СДБ, $FeCl_3$ или KCl с последующей фильтрацией, промывкой, сушкой и помолом полученного материала. С целью ускорения дегидратации двугидрата и получения более крупных кристаллов α-полугидрата авторы рекомендуют вводить затравки в виде кристаллов α-полугидрата в количестве 3—5%.

П. И. Боженов рекомендует варить гипс в растворах соды и поваренной соли. Для этой цели также пригодны растворы ряда других солей, температура кипения которых выше 378 К (желательно 383—403 К). Гипсовый камень в крупных кусках варится в этих растворах 5—7 ч, после чего его промывают пресной водой, сушат,

а затем измельчают в порошок. Чем выше температура кипения раствора, тем гипс быстрее перекристаллизовывается. Вода после промывки гипса, содержащая некоторое количество растворенных солей, используется для пополнения испарившейся при кипячении воды; расход соли снижается.

Высокопрочный гипс можно получить путем варки молотого гипсового камня в воде при 401—405 К в присутствии 1,5—3% поверхностно-активных веществ (сульфитно-дрожжевой бражки, мылонафта, асидол-мылонафта) в течение 70—90 мин. При этом способе не применяют фильтрацию и промывание водой.

По данным П. Ф. Гордашевского, при получении высокопрочного гипса в жидких средах весьма эффективны сульфанолы, а также бытовые и промышленные моющие средства, получаемые на их основе. Варка гипса в жидких средах позволяет получить продукт высокой прочности и сократить длительность производственного процесса. Недостатком его является необходимость быстрого использования суспензии или сушки ее с удалением большого количества воды.

## §5. Твердение строительного гипса

Схватывание и твердение вяжущего вещества заключается в том, что при смешивании с водой оно образует пластичную массу, превращающуюся впоследствии в твердое камневидное тело с определенной прочностью. Это превращение происходит не сразу, а постепенно и обусловливается рядом химических и физических процессов.

Способность вяжущего вещества давать в смеси с водой пластичную массу является весьма ценным свойством. Это свойство сообщает строительным растворам удобообрабатываемость, позволяющую заполнить все детали формы или опалубки и придать еще не схватившейся массе ровную поверхность.

Процесс схватывания выражается в том, что пластичная масса, обладающая большой подвижностью, начинает густеть и уплотняться, что отвечает началу схватывания. В дальнейшем эта масса все больше уплотняется, окончательно теряет пластичность и постепенно превращается в твердое тело, не обладающее сначала существенной прочностью. Этот момент соответствует концу схватывания. После этого происходят дальнейшие химические и физические преобразования, сопровождающиеся нарастанием прочности. Последнее характеризует собой твердение вяжущих веществ. Схватывание рассматривают как начальную стадию процесса твердения, при которой происходит превращение пластичной массы в твердое тело.

При схватывании и твердении гипса полугидрат переходит в кристаллический двуводный гипс.

Большинство исследователей объясняет твердение вяжущего возникновением кристаллического сростка гидратных новообразований, выпадающих из раствора. При затворении вяжущего водой оно начинает растворяться с образованием насыщенного по отно-

шению к вяжущему раствора. В результате реакции в растворе между компонентами вяжущего и водой возникают новообразования, менее растворимые, чем исходное вещество. По отношению к этим соединениям раствор оказывается пересыщенным, вследствие чего и происходит кристаллизация этих новообразований.

Растворимость полуводного гипса примерно в 3,5 раза выше растворимости двуводного. Поэтому раствор, насыщенный по отношению к полуводному гипсу, является пересыщенным по отношению к образующемуся двуводному, вследствие чего последний будет выделяться из раствора в виде кристаллов. В результате этого в растворе становится меньше сернокислого кальция. Это дает возможность раствориться в нем новой порции полуводного гипса до образования насыщенного раствора, из которого снова будут выделяться кристаллы двуводного гипса. Этот процесс продолжается до полной гидратации и кристаллизации всего полуводного гипса.

Процесс твердения строительного гипса делится, по А. А. Байкову, на 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 получаются 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 зерен гипса начинают появляться коллоидальные массы, а превращение этих масс в кристаллы начинается ранее окончания процесса коллоидации по всей массе затворенного водой материала.

Общим в рассмотренных теориях является то, что после соприкосновения вяжущих веществ с водой образуются гидраты в виде мельчайших частиц, обладающих свойствами коллоидов и находящихся в равновесии с окружающей средой. Если размер образовавшихся гидратных частиц $a$ подсчитать по формуле Томсона (Кельвина), то получим

$$a=\frac{2\varphi\delta_0}{KT}\ln\frac{C}{C_\infty}, \qquad (11)$$

где $\delta_0$ — межмолекулярное расстояние двуводного гипса, м; $K$ — постоянная Больцмана, Дж/К; $T$ — температура среды, К; $\varphi$ — энергия отрыва молекулы гипса, Дж; $C/C_\infty$ — степень пересыщения полуводного гипса.

Подставляя в выражение (11) степень пересыщения полуводного гипса $C/C_\infty=3{,}3$, межмолекулярное расстояние двуводного гипса $\delta_0\approx5\cdot10^{-4}$ мкм, постоянную Больцмана $K=1{,}38\cdot10^{-23}$ Дж/К, температуру среды $T=300$ К и энергию отрыва молекулы гипса от поверхности $\varphi=7350$ Дж, получим, что $a=2{,}5\cdot10^{-3}$ мкм. Если частица зарождается на поверхности твердой фазы, то равновесный диаметр еще меньше и равен $a_1=0{,}5a=1{,}25\cdot10^{-3}$ мкм. Очевидно, что независимо от того, образуются ли частицы в результате выпадения из раствора (по Ле Шателье) или при реакции гидратации в твердой фазе (по А. А. Байкову), частицы такого размера обладают всеми свойствами коллоидных частиц.

Особенность роста зародышей гидрата, возникающих путем спонтанного выпадения из раствора в начале гидратации мономинеральных вяжущих веществ, заключается в том, что он происходит при условии, когда степень пересыщения непостоянна. В начале процесса степень пересыщения достигает весьма больших значений ($\alpha=3$—$4$ для гипса) и постепенно приближается к значению $\alpha=1$, оставаясь, однако, больше единицы до конца гидратации.

Таким образом, на разных этапах роста кристаллогидратов скорость его определяется различными физическими факторами и, следовательно, выражается разными математическими формулами. При низких пересыщениях раствора (для гипса при $\alpha<1{,}4$) скорость роста кристаллов $v_1$ [кг/(с·м$^2$)] определяется дислокационным механизмом, т. е. формулой

$$v_1=\frac{1}{S_y}\cdot\frac{dy}{d\tau}=Q_{y_1}\exp[-\varepsilon_y/KT](\alpha-1), \qquad (12)$$

где $S_y$ — поверхность растущих кристаллов, м$^2$; $dy/d\tau$ — прирост массы кристаллов, кг/с; $Q_{y_1}$ — множитель, имеющий размерность кг·с/м$^2$; $\varepsilon_y$ — энергия активации диффузии, Дж/моль; $\alpha$ — степень пересыщения раствора.

Весьма примечательно, что с увеличением концентрации раствора, но при одинаковом механизме роста кристаллов увеличивается множитель $Q_{y_1}$ до перехода в следующую стадию. При дальнейшем росте степени пересыщения процесс протекает в соответствии с механизмом зародышеобразования по Фольмеру в соответствии с формулой

$$v_2=\frac{1}{S_y}\cdot\frac{dy}{d\tau}=Q_{y_2}\frac{\exp\{-\psi/KT\}}{\ln^4\alpha}\exp\left\{\frac{(\varphi/KT)^2}{n\ln\alpha}\right\}, \qquad (13)$$

где $\exp\{-\psi/KT\}$ — величина, учитывающая число активных молекул, которые в состоянии перейти из жидкости на поверхность кристаллов; $\varphi$ — энергия одной молекулярной связи, Дж/моль; $\alpha=C/C_\infty$ — степень пересыщения раствора; $\psi$ — энергия активации формирования кристаллической решетки, Дж/моль.

Таким образом, в начале процесса гидратации рост кристаллов гидрата вяжущего вещества протекает при высокой степени пересыщения раствора в кинетической области, так как возникают двумерные зародыши (по Фольмеру). Экспериментально установлено, что энергия связи между молекулами гипса в своем растворе равна $\varphi=7350$ Дж/моль и что энергия активации формирования кристаллической решетки $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ равна $\psi=51\,408$ Дж/моль.

По мере уменьшения степени пересыщения раствора рост кристаллов в результате возникновения двумерных зародышей становится энергетически невыгодным и вступает в силу дислокационный механизм. В этом случае скорость роста кристаллов зависит от скорости объемной и двумерной диффузии растворенного вещества. Экспериментально установлено, что энергия активации сложной диффузии (объемной и двумерной) равна $\varepsilon_y=34\,440$ Дж/моль, т. е. в 1,65 раза больше, чем энергия активации объемной диффузии.

Области действия различных механизмов роста кристаллов гипса в зависимости от степени пересыщения и температуры (Полак А. Ф.) показаны в табл. 3.

Развитие структуры твердения при выкристаллизовывании новообразований протекает в два этапа. В течение первого формируется каркас кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между кристалликами новообразований. В течение второго этапа происходит обрастание ранее возникшего каркаса, т. е. рост составляющих его кристаллов. Такое обрастание приводит к повышению прочности, но при известных условиях может явиться и причиной появления внутренних напряжений, вызывающих понижение прочности. Наибольшая конечная прочность обусловливается возникновением кристаллов новообразований достаточной величины при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры.

Таблица 3

**Изменение механизма роста в зависимости от степени пересыщения и температуры**

| Температура, К | Механизм роста $\alpha=C/C\infty$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | по Фольмеру (отложение двумерных зародышей) | переходный | дислокационный | переходный | дислокационный |
| 313 | $>1{,}8$ | 1,8—1,7 | 1,7—1,5 | 1,5—1,35 | $<1{,}35$ |
| 303 | $>1{,}95$ | 1,95—1,85 | 1,85—1,7 | 1,7—1,55 | $<1{,}55$ |
| 293 | $>2{,}05$ | 2,05—1,95 | 1,95—1,85 | 1,85—1,65 | $<1{,}65$ |

Гидратация полуводного гипса в противоположность обезвоживанию двуводного гипса является экзотермическим процессом, т. е. сопровождается выделением тепла. Количество его составляет 133 кДж на 1 кг полуводного гипса. Подъем температуры твердеющего строительного гипса зависит от чистоты продукта, условий

обжига и тонкости помола, а также от теплоемкости раствора и условий теплоотдачи в окружающее пространство. Увеличивающаяся при этом температура сравнительно невысока и достигает 313—323 К только при крупных отливках гипса без песка.

При затворении строительного гипса всегда имеется излишек воды против количества, необходимого для образования двугидрата. Эта излишняя вода образует насыщенный раствор гипса, который после полного превращения полуводного гипса в двуводный смачивает и обволакивает кристаллы последнего, так что они отделяются друг от друга тончайшими прослойками жидкости. Для нарастания прочности необходимо, чтобы вслед за гидратацией получилось сращивание кристаллов двугидрата, на что требуется известный промежуток времени. Росту кристаллов и сращиванию их между собой способствуют испарение воды и высыхание твердеющей массы. При высыхании гипс, растворенный в испарившейся части воды, выпадает в виде кристаллов, которые сращивают ранее образовавшиеся игольчатые кристаллы двуводного гипса.

В обычных условиях твердеющий гипс высыхает медленно. При повышенной относительной влажности воздуха высушенное гипсовое изделие может поглощать влагу из него. После полного высушивания образцов твердение гипса заканчивается и прочность его более не нарастает. Поэтому твердение гипсовых изделий ускоряют путем сушки.

В этом процесс твердения строительного гипса коренным образом отличается от процесса твердения портландцемента и аналогичных ему вяжущих веществ, которые в первый сравнительно продолжительный период после затворения водой должны находиться во влажных условиях, чтобы избежать снижения прочности затвердевших растворов. При сушке гипса во избежание обратной дегидратации двугидрата температура материала не должна превышать 338 К.

Продолжительность процессов растворения, гидратации, коллоидации и кристаллизации строительного гипса при затворении водой зависит от степени обжига, тонкости помола, продолжительности вылеживания и других условий.

Строительный гипс является быстросхватывающимся вяжущим веществом. Обычно полуводный гипс схватывается через 5—15 мин. Для формовочного гипса имеет значение период текучести, т. е. тот период, в течение которого затворенная водой жидкая масса способна сохранять текучесть и заполнять все детали формы. Обычно он длится 4—6 мин.

Начавшие схватываться, а тем более схватившиеся растворы следует оставлять в покое, так как нельзя нарушать протекающие в твердеющем материале процессы, чтобы не понизить прочность изделий из гипса. При нарушении процесса схватывания образовавшиеся в строительном гипсе кристаллические сростки разрушаются, следствием этого и является значительное снижение прочности изделий. Эти обстоятельства вызывают необходимость замедления схватывания строительного гипса.

В некоторых случаях, например когда используют гипс зимой, а также при заводском изготовлении гипсовых строительных деталей, требуется, наоборот, ускорение схватывания. Введение в состав вяжущих веществ различных химических добавок является одним из эффективных технологических методов управления процессами схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ, а также регулирования свойств готовых материалов и изделий. В настоящее время известно большое количество продуктов, вводимых в минеральные вяжущие в качестве добавок, что вызвало необходимость разработать их классификацию.

В. Б. Ратинов и Т. И. Розенберг использовали для построения такой классификации изложенные ранее представления о кристаллизационном механизме гидратации и твердения вяжущих веществ. К первому классу добавок относятся электролиты, практически не реагирующие с вяжущими веществами и влияющие на скорость твердения и свойства благодаря изменению их растворимости. Если добавки этого класса снижают растворимость полуводного гипса в воде (аммиак, этиловый спирт и др.), то схватывание замедляется и, наоборот, при повышении растворимости — ускоряется ($NaCl$, $Na_2SO_4$, $KCl$ и т. д.). Некоторые добавки в зависимости от концентрации могут служить замедлителями или ускорителями схватывания.

Ко второму классу относятся добавки, химически взаимодействующие с вяжущими и продуктами их гидратации с образованием двойных солей. Эти добавки могут и ускорять и замедлять процесс твердения вяжущих. Например, хлористый кальций, добавляемый в количестве 1—2%, образует с трехкальциевым алюминатом портландцемента гидрохлоралюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \times \times 10\,H_2O$.

К третьему классу относятся добавки, которые имеют почти такие же кристаллографические характеристики, как и продукты гидратации вяжущих. Поэтому на них, как на готовых центрах кристаллизации, легче и быстрее выкристаллизовываются новообразования, выпадающие из пересыщенных растворов при взаимодействии вяжущих с водой, вследствие чего ускоряются процессы твердения. Примером такой добавки может служить природный гипс, добавляемый к полуводному сульфату кальция в количестве 0,5—2% от массы вяжущего.

К четвертому классу относятся поверхностно-активные органические вещества, которые за счет их функциональных групп гидроксильных, карбоксильных, амино-, нитро-, сульфогрупп и других адсорбируются на зернах вяжущих и продуктах их гидратации. Это приводит обычно к пластификации теста, к замедлению процессов схватывания и твердения, воздухововлечению и ряду других воздействий. Известны, например, добавки четвертого класса такого состава, которые делают вяжущее вещество водоотталкивающим (гидрофобным). К числу более известных пластифицирующих поверхностно-активных добавок относится сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ), вводимая обычно в количестве 0,1—0,2%, к

числу гидрофобизирующих воздухововлекающих — абиетат натрия, газообразующих — кремнийорганические соединения, такие, как ГКЖ-94, вводимые в количестве 0,01—0,2% от массы вяжущего. К этому классу относятся кератиновый и известково-клеевой замедлители схватывания строительного гипса. В последнее время стали применять комплексные добавки, состоящие из нескольких веществ, например смеси хлористого кальция с СДБ, что позволяет совместить достоинства, присущие каждой из них. При этом удается снизить расход вяжущих веществ и улучшить качество растворов и бетонов. При добавлении к гипсу со стандартными сроками схватывания 0,1% жидкого кератинового замедлителя в пересчете на сухое вещество или 0,3% порошкообразного кератинового замедлителя начало схватывания замедляется не менее чем на 30 мин. Снижение при этом прочности гипса обычно не превышает 10%.

Повышение до известного предела температуры ускоряет схватывание строительного гипса. При дальнейшем повышении температуры оно начинает замедляться и при температуре свыше 373 К, при которой упругость диссоциации паров воды двугидрата достигает или превышает упругость паров кипящей воды, схватывание практически прекращается, так как полуводный гипс уже не может переходить в двуводный.

## §6. Свойства строительного гипса

Для затворения строительного гипса приходится брать воду в значительно большем количестве, чем это необходимо для химических реакций. Чтобы получить гипсовое тесто нормальной консистенции при изготовлении литых изделий, требуется 60—80% воды от массы обычного строительного гипса и 35—45% воды от массы высокопрочного гипса. На химические же реакции нужно только 18,6% воды. Избыточное количество воды, оставшейся в порах затвердевшего материала, в дальнейшем испаряется и вызывает характерную для гипсовых изделий пористость, которая при использовании обычного строительного гипса составляет после высыхания 50—60% от общего объема затвердевшего гипса. Чем меньше воды было взято для затворения, тем плотнее и прочнее получается гипсовое изделие. Водопотребность гипса зависит от формы и размеров кристаллов и от плотности кристаллических сростков. Существует ряд добавок-разжижителей, снижающих количество воды, потребное для получения теста нормальной густоты, и вместе с тем повышающих прочность затвердевшего гипса: глюкоза, меласса, декстрин, сульфитно-спиртовая барда и ее термополимеры, двууглекислая сода, глауберова соль и ряд других. Первые три добавки вводятся в гипс в смеси с известью.

При затворении строительного гипса водой во избежание комкования следует всыпать гипс в воду, а не наоборот. Плотность строительного и формовочного гипса обычно составляет 2500—2800 кг/м$^3$, объемная масса в рыхлом состоянии 800—1100 кг/м$^3$, а в уплотненном — 1250—1450 кг/м$^3$. Согласно ГОСТ 125—70, тон-

кость помола характеризуется остатком гипса на сите № 02 (номинальный размер ячейки в свету 0,0002 м) *: для 1-го сорта — не более 15%, для 2-го — 20%, а для 3-го — 30%. Предел прочности при сжатии через 1,5 ч от начала затворения — соответственно не менее 5,5; 4,5 и 3,5 МПа. Начало схватывания для всех сортов строительного гипса должно наступать не ранее чем через 4 мин, а конец схватывания — не ранее чем через 6 мин и не позднее чем через 30 мин после начала затворения гипсового теста.

Учитывая, что строительный гипс испытывается в растворе 1 : 0 (без песка), можно сказать, что прочность гипса значительно меньше прочности цемента, но вполне достаточна для тех изделий, для которых гипс в основном применяется.

Требования в отношении тонкости помола строительного гипса по сравнению с другими вяжущими веществами сравнительно невысоки. Более тонкий помол повышает скорость гидратации гипса, но одновременно увеличивает и его водопотребность.

К формовочному гипсу МРТУ 21-31—67, применяемому в основном для изготовления моделей, капов и форм, предъявляются следующие требования. Тонкость помола должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 был не более 0,5 и 1,5%, а на сите № 008 — не более 2,5 и 7,5% соответственно для 1-го и 2-го сортов. Сроки схватывания формовочного гипса: начало — не ранее 8 и 6 мин, конец — не ранее 15 и 10 (1-й и 2-й сорта) и не позднее 25 мин (для обоих сортов). Предел прочности образцов из формовочного гипса при растяжении через 1 сут должен быть не менее 1,3 и 1,1 МПа, а высушенных до постоянной массы — не менее 2,3 и 2,1 МПа (соответственно для 1-го и 2-го сортов). Предел прочности формовочного гипса при сжатии через 1 сут — не менее 7,5 и 6,5 МПа, а высушенных до постоянного веса — не менее 16 и 14,5 МПа (соответственно для 1-го и 2-го сортов). Объемное растяжение отливок формовочного гипса — не более 0,15% для обоих сортов. Содержание нерастворимых в HCl примесей — не более 0,5 и 1% (1-й и 2-й сорта). Водопоглощение — не менее 30% для обоих сортов.

Высокопрочный гипс в соответствии с СНиП I-В.2—69 имеет семь марок: 20, 25, 30, 35, 40, 45 и 50. Марки характеризуются минимальным пределом прочности при сжатии через 1 сут твердения образцов, находящихся в воздушно-сухих условиях.

Медицинский гипс, применяемый для гипсовых повязок, ортопедических корсетов и в зубоврачебном деле, отличается от обычного строительного гипса более тонким помолом, быстрым схватыванием и большей прочностью. Остаток на сите № 02 не должен превышать 8% для 1-го и 15% для 2-го сортов. Начало схватывания должно наступать не ранее 4 мин, а конец — не позднее 10 мин. Предел прочности при растяжении через 1 сут должен быть не менее 0,7 МПа, а через 7 сут — не менее 1,4 МПа.

* Здесь и далее номера сеток сит приводятся в соответствии с ГОСТ 3584—73 «Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками контрольные и высокой точности».

Наблюдаемое при твердении строительного гипса небольшое увеличение объема (до 10%) еще не окончательно схватившейся массы не дает вредных последствий. При изготовлении строительных деталей гипс, несколько увеличиваясь при гидратации в объеме, заполняет все детали формы и дает точный отпечаток. Увеличение объема можно объяснить ростом кристаллов двуводного гипса, образующихся при гидратации исходного материала, а также некоторым увеличением объема пор.

На прочность строительного гипса благоприятно действует добавка извести, что можно объяснить каталитическим воздействием извести на содержащийся в строительном гипсе ангидрит. При этом возможно связывание сульфата кальция, окиси кальция и воды в комплексные новообразования. Оптимальная дозировка извести — 5%. Молотую негашеную известь можно добавлять в варочный котел, где она подвергается гидратации с выделением тепла, что ускоряет процесс варки.

Повысить прочность строительного гипса можно, добавив к нему 0,2—0,5% сульфитно-спиртовой барды, которая уменьшает водопотребность, а также повышает растворимость полугидрата и понижает растворимость двугидрата, увеличивая разницу между ними. При этом изменяется процесс кристаллизации, что выражается в улучшении гранулометрического состава образующихся при твердении кристаллов двугидрата, в результате чего упаковка двугидрата в единице объема получается более плотной. Для повышения твердости затвердевшего гипса добавляют сульфид калия или вводят в массу при затворении гипса водой углекислый газ.

При хранении строительного гипса на воздухе водопотребность его несколько снижается, что сопровождается при стандартных методах испытания повышением прочности гипса. Можно производить «искусственное старение» гипса путем увлажнения его паром. Величина водной добавки должна быть незначительной (около 5%). После такой обработки гипс отличается пониженной водопотребностью, повышенными пластичностью и прочностью, происходит гидратация поверхностных слоев зерен и изменение их смачиваемости. При длительном вылеживании на складах (3 месяца и более) необходимо предохранять строительный гипс от воздействия влаги воздуха во избежание значительной преждевременной гидратации и вызываемого ею снижения активности гипса.

Допускаемой гидратации можно достичь, добавляя во время или после обжига вещества, повышающие гигроскопичность гипса. При добавке, например, к гипсу в процессе варки 0,1% $CaCl_2$ снижается его водопотребность и ускоряются сроки схватывания, что имеет особое значение для заводского производства гипсовых строительных изделий. Кроме того, хлористый кальций ускоряет процесс варки гипса.

Строительный гипс характеризуется быстрым твердением и имеет белый цвет. Гипсовые растворы отличаются недостаточной пластичностью и водоудерживающей способностью, что вызывает необходимость введения пластифицирующих добавок, главным образом

извести и глины. Строительный гипс может применяться в чистом виде, без заполнителей, так как при его высыхании трещины не образуются.

Строительный гипс является воздушным вяжущим веществом: при погружении затвердевшего гипса в воду прочность его снижается вследствие растворения двугидрата в воде и вызываемого этим разрушения кристаллического сростка.

Наряду с этим при увлажнении затвердевшего гипса влага адсорбируется внутренними поверхностями микрощелей и микротрещин и возникающее при этом расклинивающее действие водных пленок разъединяет отдельные элементы кристаллической структуры. При работе гипсовых изделий во влажных условиях начинают протекать процессы перекристаллизации, состоящие в растворении термодинамически неравновесных кристаллизационных контактов и росте свободных кристаллов двуводного гипса, что приводит к снижению прочности. В проточной воде затвердевший гипс разрушается особенно быстро. При последующей сушке прочность гипса снова возрастает. Защищенные от действия атмосферных осадков и сырости гипсовые изделия долговечны.

Зависимость прочности затвердевшего строительного гипса от влагосодержания выражается коэффициентом размягчения, представляющим собой отношение прочности образцов, насыщенных водой, к прочности образцов того же состава и возраста, высушенных до постоянной массы. Этот коэффициент колеблется от 0,3 до 0,5.

Известен ряд способов повышения водостойкости гипса: 1) более сильное уплотнение при формовании гипсовых изделий; 2) введение в гипсовый порошок кремнийорганических соединений, синтетических смол или пропитка ими гипсовых изделий; 3) нанесение защитных покровных пленок из различных смол, гидрофобных веществ и ряда других материалов; 4) добавка портландцемента или доменных гранулированных шлаков совместно с активными минеральными добавками. Последний способ получил в настоящее время широкое распространение.

## §7. Применение строительного гипса

Строительный гипс широко применяется для производства различных строительных изделий: панелей и плит для перегородок, листов для обшивки стен и перекрытий (гипсовая сухая штукатурка), стеновых камней, архитектурно-декоративных изделий, вентиляционных коробов и т. д.

Изделия из строительного гипса изготовляются без заполнителей (гипсовые) или с применением их (гипсобетонные). В качестве заполнителей используют древесные опилки, котельные и доменные шлаки, кварцевый песок. Органические заполнители улучшают гвоздимость и уменьшают объемную массу изделий.

Для армирования гипсовых изделий применяют деревянные рейки, картон, камыш, растительные волокна, древесную фибру,

измельченную бумажную массу и другие волокнистые материалы. Обычная стальная арматура без защитного поверхностного слоя (цементно-битумных, цементно-полистирольных и других обмазок) не может применяться в гипсовых изделиях, так как она подвергается коррозии.

Из строительного гипса можно изготовлять ячеистые изделия (пено- и газогипс), представляющие собой термоизоляционный строительный материал с равномерно распределенными мелкими воздушными порами, образующимися вследствие введения в гипсовое тесто пено- или газообразующих веществ.

Гипсовые изделия обладают сравнительно небольшой объемной массой, несгораемостью и рядом других ценных свойств. Гипсовые изделия применяются в сборном строительстве, что позволяет индустриализовать процесс строительного производства. Недостатками гипсовых изделий являются значительное снижение прочности при увлажнении, а также ползучесть, т. е. пластические (остаточные) деформации под нагрузкой, увеличивающиеся со временем, особенно если изделие увлажняется, поэтому гипсовые изделия не рекомендуется применять в помещениях с повышенной влажностью.

Строительный гипс используют для изготовления известково-гипсовых штукатурных растворов внутренних стен зданий. В известково-гипсовых растворах на одну объемную часть гипса берут от одной до пяти объемных частей известкового теста, которое замедляет схватывание и увеличивает пластичность раствора. С целью уменьшения расхода вяжущего и во избежание появления трещин при твердении извести к смеси прибавляют до трех объемных частей песка или другого заполнителя: шлака, пемзы, древесных опилок и т. п. Строительный гипс можно применять для штукатурки и без добавки извести, однако тогда необходимо введение замедлителей схватывания.

Гипс используют для изготовления архитектурных и скульптурных изделий. Из гипса делают искусственный мрамор, в состав которого кроме гипса входят мраморная мука и красители (пигменты); затворяют эту смесь клеевой водой. В состав смеси иногда вводят сернокислый калий.

Из-за большой пористости затвердевший гипс обладает малой теплопроводностью, поэтому он вместе с асбестом и другими материалами входит в состав термоизоляционных композиций.

В стекольном производстве гипс применяют для фиксации стеклоизделий при полировке, в частности в производстве зеркального стекла.

Формовочный гипс используют для отливки моделей, капов и форм в фарфоро-фаянсовой и керамической промышленности, а технический (высокопрочный) гипс — для изготовления моделей и форм в машиностроении. Оба эти вида гипса могут также использоваться для изготовления архитектурных и скульптурных изделий.

Медицинский гипс применяют для гипсовых повязок, ортопедических корсетов и в зубоврачебном деле.

## §8. Гипсоизвестковые смеси

Процесс производства строительного гипса основан на реакции поглощения тепла и выделения воды; процесс же гашения извести, наоборот, характеризуется выделением тепла и связыванием воды. Совмещением этих процессов, по предложению А. В. Волженского, можно получить продукт, представляющий собой смесь строительного гипса и гашеной извести. При этом протекает экзотермическая реакция

$$2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 3CaO = 2(CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O) + 3Ca(OH)_2 + 162 \text{ кДж}.$$

Выделяющееся тепло теоретически может нагреть материалы вплоть до 573 К; целесообразно же поддерживать температуру от 413 до 433 К, что достигается выбором соотношения исходных материалов, которое должно быть в пределах от 1 : 0,5 до 1 : 1 (двугидрат : известь).

Гипсовый камень и комовую известь дробят и измельчают совместно в шаровой мельнице до остатка на сите № 02 не более 10% и затем направляют в теплоизолированный реактор, где и происходит процесс дегидратации двугидрата и гашения извести. Прочность при сжатии растворов из гипсоизвестковых смесей 2—3 МПа.

## §9. Ангидритовое вяжущее вещество

Как уже указывалось выше, при обжиге природного двуводного гипса выше 673 К получается нерастворимый ангидрит, который медленно или совсем не схватывается и не твердеет. Однако этому материалу можно придать вяжущие свойства добавкой катализаторов, увеличивающих растворимость безводного сернокислого кальция и создающих условия для гидратации и последующей кристаллизации. Такими катализаторами, превращающими мертвообожженный гипс в ангидритовое вяжущее, являются известь, различные сульфаты, обожженный доломит, основной гранулированный доменный шлак, топливные золы и ряд других материалов. Эти добавки вводятся в ангидритовое вяжущее при помоле в количестве 1—8%. Сульфаты могут вводиться в состав цемента также путем затворения растворами этих солей. Ангидритовое вяжущее было предложено П. П. Будниковым, который объясняет действие катализаторов тем, что $CaSO_4$ образует в присутствии воды и соли неустойчивый сложный гидрат (соль) $m CaSO_4 \cdot n H_2O$, распадающийся в дальнейшем на (соль) $p H_2O$ и $m(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$.

Процесс производства ангидритового вяжущего заключается в обжиге гипсового камня при температуре 873—973 К и в последующем измельчении продукта обжига совместно с соответствующими добавками или без них, если добавки вводятся с водой затворения. Тонкость помола вяжущего должна соответствовать остатку на сите № 008 не более 15%.

Пористость затвердевшего ангидритового вяжущего меньше пористости строительного гипса и колеблется от 30 до 35%. Количество воды, необходимое для получения цементного теста нормальной густоты, составляет 30—40%. Плотность ангидритового вяжущего 2800—2900 кг/м³, объемная масса в рыхлом состоянии 850—1100 кг/м³, а в уплотненном — 1200—1500 кг/м³.

Ангидритовое вяжущее в противоположность строительному гипсу не отличается быстрым схватыванием. Начало схватывания наступает не ранее чем через 30 мин, а конец — не позднее чем через 24 ч от начала затворения. Ангидритовое вяжущее обнаруживает равномерность изменения объема при горячей пробе (2 ч при 388—393 К). Неравномерность изменения объема имеет место только при наличии в ангидритовом цементе CaS. Поэтому при обжиге в печи следует избегать восстановительной среды, являющейся причиной образования этого соединения. При твердении ангидритовое вяжущее практически в объеме не увеличивается. Водостойкость ангидритового вяжущего повышается при добавке в качестве катализатора доменного шлака, золы некоторых углей в смеси с известью. Лучшие результаты ангидритовое вяжущее дает при следующем режиме твердения: сначала влажная среда, а затем сушка.

Марки ангидритового вяжущего: 5, 10, 15, 20 (МПа). Марка предусматривается только для вяжущего, изготовляемого измельчением природного ангидрита. Марки характеризуют предел прочности при сжатии образцов из раствора жесткой консистенции состава 1 : 3, высушенных до постоянной массы.

Ангидритовое вяжущее можно применять для изготовления кладочных и штукатурных строительных растворов, а также для бесшовных полов и подготовок под линолеум. Его используют для получения различных строительных деталей (полов, лестничных площадок, ступеней и др.), работающих в сухих условиях.

Ангидритовое вяжущее можно применять в виде цементного теста для скрепления в изоляторах металлических частей с фарфоровыми, а также для изготовления искусственного мрамора.

## §10. Высокообжиговый гипс

Обжиг природного двуводного гипса или природного ангидрита при температуре 1073—1273 К и последующий помол продукта обжига дают вяжущее вещество, называемое высокообжиговым гипсом (эстрих-гипсом). Затвердевший высокообжиговый гипс отличается значительной плотностью и меньшей по сравнению со строительным гипсом водопроницаемостью. Поэтому он более стоек к действию воды и различных атмосферных агентов. Тем не менее изделия из высокообжигового гипса не являются абсолютно водостойкими, поэтому он, так же как и другие гипсовые вяжущие вещества, относится к воздушным вяжущим веществам.

Высокообжиговый гипс получают при обжиге гипсового камня или ангидрита в шахтных или вращающихся печах с последующим

помолом до остатка на сите № 02 не более 5%. Практическая температура обжига и его продолжительность устанавливаются в зависимости от свойств сырья, конструкции печи и ряда других факторов.

При обжиге гипс полностью обезвоживается и образуется безводный сернокислый кальций. Кроме того, происходит и частичное разложение сернокислого кальция с образованием соединения типа $CaSO_4 \cdot nCaO$.

Наличие в гипсовом камне до 5—7% примесей известняка и доломита является полезным, так как выделяющиеся при их частичном разложении CaO и MgO действуют каталитически и повышают прочность высокообжигового гипса подобно добавке отдельно полученной извести.

Количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты, — 30—35%. Смешанный с водой порошок высокообжигового гипса образует пластичное тесто, которое очень медленно схватывается и твердеет.

Твердеющую массу необходимо уплотнять для сближения отдельных зерен и как бы склеивания их между собой. При уплотнении трамбованием или другим способом получают довольно плотную массу, которая после затвердения превращается в прочный материал.

При твердении высокообжигового гипса безводный сернокислый кальций переходит в двуводный; гидратация протекает медленно в течение нескольких месяцев. Окись кальция гидратируется, часть ее может взаимодействовать с $CaSO_4$, давая комплексные новообразования, а другая часть под действием углекислоты воздуха превращается в углекислый кальций.

По СНиП I-В.2—69 начало схватывания высокообжигового гипса должно наступать не ранее чем через 2 ч от начала затворения. Обычно процесс схватывания протекает в течение 12—36 ч. Его можно ускорить более тонким помолом или добавкой квасцов и некоторых других солей. Положительное влияние этих веществ, так же как и окиси кальция, выражается в повышении растворимости высокообжигового гипса.

В зависимости от предела прочности при сжатии (МПа) высушенных до постоянной массы образцов из теста нормальной густоты 1 : 0 (без песка) предусматриваются три марки высокообжигового гипса: 10, 15 и 20. При твердении высокообжиговый гипс в отличие от строительного гипса претерпевает небольшое уменьшение объема.

Затвердевший высокообжиговый гипс отличается высоким сопротивлением истиранию. Коэффициент истираемости составляет 0,04—0,06 кг/м$^2$ истираемой поверхности, т. е. гораздо выше, чем у керамической плитки для полов.

Цвет высокообжигового гипса белый. Введением в него различных красок можно получить цветные изделия, а отдельных кусков окрашенных пород — мозаичные изделия. Изделия из высокообжигового гипса мало тепло- и звукопроводны, но по сравнению с из-

делиями из строительного гипса отличаются высокой морозостойкостью, повышенной водостойкостью и меньшей склонностью к пластическим деформациям.

Высокообжиговый гипс можно применять для изготовления бесшовных полов и подготовок под линолеум. Его можно также применять для получения кладочных штукатурных растворов для внутренних стен зданий, искусственного мрамора и других строительных нужд.

## §11. Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество

Гипсоцементнопуццолановое вяжущее (ГЦПВ), предложенное А. В. Волженским, может использоваться для производства строительных изделий, стойких в условиях повышенной относительной влажности окружающей среды. Это вяжущее состоит из 50—75% строительного гипса, 15—25% портландцемента и 10—20% активной минеральной добавки. Оно отличается водостойкостью и быстрым твердением в начальные сроки за счет гидратации гипса и последующим гидравлическим твердением за счет новообразований, возникающих при гидратации цемента и взаимодействии друг с другом компонентов затворенного водой смешанного вяжущего. Положительной особенностью ГЦПВ является его способность к твердению во влажной и водной средах при такой же скорости схватывания и твердения, как и у строительного гипса.

При твердении смесей строительного гипса с портландцементом происходит быстрое твердение полугидрата, но затем наблюдается падение прочности и разрушение твердеющего материала вследствие образования эттрингита — гидросульфоалюмината кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$), что вызывает появление значительных напряжений.

По теории А. В. Волженского, особенности твердения ГЦПВ заключаются в следующем. Образование гидросульфоалюмината кальция в начальный период твердения не вызывает вредных последствий из-за пластичности твердеющей массы и относительно медленного течения реакции. Однако в дальнейшем, когда пластичность системы теряется и прочность ее возрастает, образование трехсульфатной формы гидросульфоалюмината и гидросульфоферрита кальция с 31 молекулами воды вызывает появление вредных напряжений, падение прочности и даже разрушение. Для того чтобы предотвратить это, необходимо создать в твердеющей гипсоцементной смеси условия, исключающие стабильность высокоосновных гидроалюминатов кальция. Этого можно достичь снижением концентрации $Ca(OH)_2$ в твердеющей системе до 0,2—0,3 г CaO на 1 л жидкой фазы. Такая концентрация вызывает переход высокоосновных гидроалюминатов кальция в низкоосновные, что предохраняет от образования гидросульфоалюмината кальция. Снижение концентрации $Ca(OH)_2$ достигается введением активных минераль-

ных добавок. При этом трехсульфатный гидросульфоалюминат (эттрингит) переходит в моносульфатный по реакции

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + \\ + 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 15H_2O$$

Это сопровождается уменьшением абсолютного объема твердой фазы в 1,55 раза и снятием тех вредных напряжений растяжения, которые могли возникнуть в системе при образовании трехсульфатного гидроалюмината в начальные сроки твердения. В объеме выделяющейся воды, а также в объеме исчезающего эттрингита размещаются без напряжений частицы вновь возникающих твердых фаз.

В зависимости от активности гидравлической добавки меняется содержание ее в смешанном вяжущем. Оптимальная дозировка добавки устанавливается специальными опытами, определяющими способность добавки связывать гидрат окиси кальция из смеси гипсоцементнопуццоланового вяжущего с водой. Концентрация $Ca(OH)_2$ в водной суспензии не должна превышать 1,1 г/л через 5 сут и 0,85 г/л через 7 сут от начала опыта.

Вместо портландцемента и гидравлической добавки можно применять готовый пуццолановый портландцемент с нужным количеством добавки. Портландцемент и гидравлические добавки можно вводить и непосредственно в варочные котлы при производстве строительного гипса. Получение водостойких материалов возможно и при замене в смешанном вяжущем портландцемента доменным гранулированным шлаком. Такое гипсошлакоцементное вяжущее (ГШЦВ) состоит из 40—65% строительного гипса или ангидрита, 30—50% гранулированного кислого доменного шлака и 5—8% портландцемента. Возможно применение комбинированных добавок с получением цементов, состоящих из 40—60% гипса, 25—40% гранулированного шлака, 15—20% гидравлической добавки и 1—2% извести.

Марки гипсоцементнопуццоланового вяжущего согласно МРТУ 21-8—65: 10 и 15. Они соответствуют минимальному пределу прочности при сжатии образцов, высушенных до постоянной массы с предварительным влажно-водным хранением (через 1,5—2 ч после изготовления 1 сут во влажных условиях, затем 1 ч в воде). В водонасыщенном состоянии предел прочности при сжатии 6 и 9 МПа соответственно для М10 и 15. Сроки схватывания гипсоцементнопуццоланового вяжущего: начало — не ранее 4 мин, конец — не позднее 20 мин. Тонкость помола — остаток на сите № 02 — не более 15% для М10 и не более 10% для М15.

Гипсоцементнопуццолановое вяжущее применяется для изготовления стеновых панелей санитарных кабин и ванных комнат, вентиляционных каналов и других строительных целей.

## §12. Производство строительного гипса из фосфогипса

Фосфогипс является отходом производства серной кислоты и может быть использован в качестве сырья для получения гипсовых вяжущих материалов. Процесс переработки фосфогипса в строительный гипс заключается в следующем. Фосфогипс влажностью до 55% из цеха по производству серной кислоты подают в приемный бункер цеха по переработке его в гипсовое вяжущее. Если фосфогипс в качестве примеси содержит более 0,5% водорастворимого $P_2O_5$, то он поступает на промывку. При меньшем содержании примеси $P_2O_5$ в фосфогипсе его подают ленточным транспортером *1* в репульпатор *2*, где готовится водная пульпа с отношением Ж : Т = 1 (рис. 8). В результате промывки водой и флотации, а также частично при репульпации с поверхности кристаллов фосфогипса удаляются растворимые в воде $H_3PO_4$, $Na_2SO_4$, $Na_2SiF_6$ и нерастворимые в воде фосфаты, $CaF_2$, $H_2SiO_3$ и органические вещества. Далее центробежным насосом *3* суспензию фосфогипса подают в накопительную емкость *4*, откуда через промежуточную емкость *5* дозируют в автоклав *7*.

Следующей стадией переработки фосфогипса является его гидротермальная обработка в автоклаве при температуре 423—448 К и давлении 0,4—0,7 МПа. При этом фосфогипс дегидратируется и в автоклаве образуется пересыщенный раствор сульфата кальция, из которого кристаллизуется полугидрат сульфата кальция. Так как процесс осуществляется в гидротермальных условиях и при дегидратации фосфогипса вода удаляется в капельно-жидком состоянии, то в результате этого образуется α-полугидрат сульфата кальция. Дегидратация фосфогипса и последующая кристаллизация

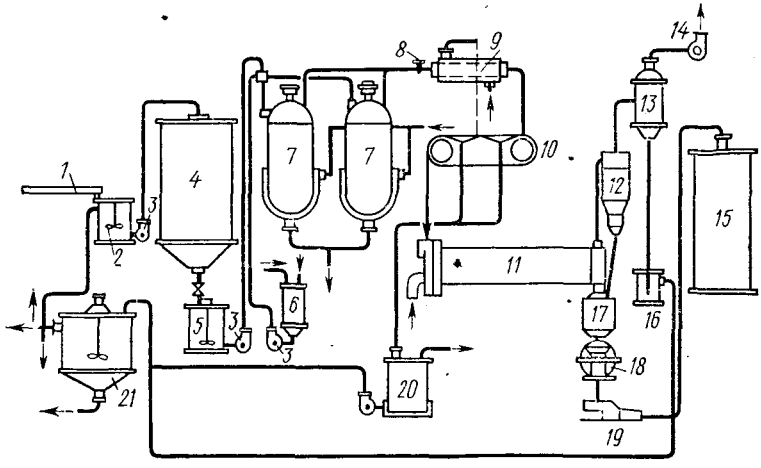



Рис. 8. Принципиальная технологическая схема переработки фосфогипса в α-полугидрат сульфата кальция

α-полугидрата сопровождаются удалением из продукта примесей, входивших в кристаллическую решетку $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Для регулирования процесса кристаллизации α-полугидрата в автоклав из специальной емкости *6* дозируют «регулятор» кристаллизации полугидрата (РКП) в количестве 0,1% от массы исходного фосфогипса. В качестве РКП используют жидкое стекло или малеиновую кислоту, нейтрализованную поташом.

Последняя стадия переработки фосфогипса включает отделение твердой фазы α-полугидрата от водного раствора. Суспензию α-полугидрата по трубопроводу *8*, теплообменник *9* подают на вакуум-фильтр *10*, где твердая фаза отделяется. Массу влажностью около 10% транспортируют на сушку в сушильный барабан *11*. Отходящие из сушильного барабана газы проходят две стадии очистки: сначала в циклоне *12*, затем в скруббере *13* и далее выбрасываются в атмосферу вентилятором *14*. Высушенный продукт из сушильного барабана и циклона поступает в приемный бункер *17*, а из него — на помол в мельницу *18*. Измельченный α-полугидрат пневмонасосом *19* подают на склад готовой продукции *15*.

Пульпа из скруббера *13* через промежуточную емкость *16* поступает в отстойник-нейтрализатор *21* и включается в основной производственный цикл. Фильтрат из фильтра *10* поступает в ресивер *20* и далее направляется в отстойник *21*.

Прочность гипсового вяжущего, полученного из фосфогипса, достигает 40—50 МПа; водопотребность составляет 30—36%.

## §13. Другие виды гипсовых вяжущих веществ

**Строительный глиногипс** (гажа) представляет собой продукт, получаемый обжигом гипсового мергеля при температуре 433—523 К с последующим измельчением его в порошок. Этот продукт кроме гипса и глины содержит в некотором количестве мелкодисперсные кремнезем и карбонат кальция. Строительный глиногипс является воздушным вяжущим веществом и применяется для получения кладочных и штукатурных растворов, а также для изготовления строительных деталей. Изготовление вяжущих веществ из глиногипса практиковалось с давних пор в Средней Азии и Закавказье, а также в других южных районах нашей страны, где находятся месторождения глиногипса.

**Отделочное ангидритовое вяжущее** изготовляют одно- или двукратным обжигом чистого гипсового камня, содержащего лишь небольшое количество окиси железа, при температуре выше 723 К с добавкой (до или после обжига) алюмокалиевых квасцов, буры, сульфатов щелочных металлов и некоторых других солей. Помол предшествует обжигу или производится после него. Коэффициент отражения (степень белизны) отделочного ангидритового вяжущего не менее 90%; тонкость помола должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 был не более 1%, а на сите № 008 — 10%; начало схватывания должно наступать не ранее чем через 1 ч, а конец — не позднее чем через 5 ч; предел прочности при растяжении образцов

1 : 0 (без песка) через 7 сут не менее 3 МПа, а через 28 сут — не менее 3,5 МПа. Изделия из отделочного ангидритового цемента отличаются повышенной плотностью и твердостью. Они являются хорошим декоративным материалом; им придают блестящую поверхность полировкой и последующим покрытием воском или парафином.

Процесс твердения этого цемента протекает аналогично твердению ангидритового вяжущего. Катализатором в данном случае являются квасцы, способствующие гидратации ангидрита в двугидрат и сообщающие затвердевшей массе повышенную плотность. Отделочное ангидритовое вяжущее применяется для изготовления отделочных растворов, искусственного мрамора, архитектурно-строительных деталей и изделий.

# ГЛАВА III

# МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

## §1. Сырье для производства магнезиальных вяжущих веществ

К магнезиальным вяжущим веществам относятся каустический магнезит и каустический доломит. Первый изготовляют из природного магнезита, а второй — из природного доломита.

**Магнезит** представляет собой углекислую соль магния ($MgCO_3$). Содержание MgO в химически чистом магнезите составляет 47,82%, а $CO_2$ — 52,18%. Природный магнезит всегда содержит различные примеси, главным образом кремнезем, глину, углекислый кальций.

Магнезит встречается в природе в кристаллическом и аморфном виде. Кристаллический магнезит представляет собой минерал, характеризующийся четким кристаллическим строением и напоминающий по виду доломит или крупнозернистый мрамор. Он имеет стеклянный блеск, цвет белый, серый, а иногда желтый и даже коричневый в зависимости от примесей. Аморфный магнезит имеет вид фарфоровой массы, цвет его обычно белый, но встречаются и другие цвета в зависимости от примесей. Твердость обоих видов магнезита по шкале Мооса колеблется в пределах от 3,5 до 4,5. Плотность кристаллического и аморфного магнезита 2900—3100 кг/м$^3$.

Магнезит кристаллизуется в виде ромбоэдрических кристаллов тригональной сингонии. Параметры кристаллической ячейки: $a = 1{,}58 \cdot 10^{-4}$, $c = 14{,}92 \cdot 10^{-4}$ мкм. Спайность совершенная по {1011}. Кристаллы магнезита оптически отрицательны, одноосны; показатели преломления: $n_0 = 1{,}700$, $n_e = 1{,}509$. Магнезит образует непрерывные твердые растворы с $FeCO_3$, $ZnCO_3$ и $CaCO_3$, но с $CaCO_3$ и $MnCO_3$ дает только ограниченную смешиваемость. Характерным отличием магнезита от кальцита является то, что он под действием соляной кислоты не вскипает на холоде, растворяется лишь при нагревании.

Магнезит является менее распространенной горной породой, чем известняк и доломит.

**Доломитом** называют минерал, представляющий собой двойную углекислую соль кальция и магния $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Теоретический состав доломита: 54,27% $CaCO_3$, 45,73% $MgCO_3$ или в окислах 30,41% CaO, 21,87% MgO и 47,72% $CO_2$. Твердость доломита по шкале Мооса 3,5—4,0. Плотность доломита 2850—2950 кг/м$^3$. Доломит чаще всего окрашен в желтые и буроватые цвета вследствие наличия примесей железистых соединений. Обычно в природном доломите имеется больший или меньший избыток углекислого кальция, а также глинистые и другие примеси.

Иногда доломит имеет вид желтоватой мучнистой рассыпающейся массы, называемой доломитовой мукой или доломитовым песком.

Для производства каустического доломита желательно применять сырье с возможно бо́льшим содержанием окиси магния.

Магнезиты и доломиты применяются как сырье и в огнеупорной и некоторых других отраслях промышленности.

## §2. Производство магнезиальных вяжущих веществ

Процесс производства каустического магнезита и каустического доломита состоит из обжига сырья и помола продуктов обжига. Магнезит при обжиге декарбонизируется и превращается в MgO. Разложение углекислого магния начинается при температуре около 673 К, но протекает с достаточной скоростью лишь при 873—923 К. Практическая температура обжига магнезита в шахтных печах 1023—1073 К, а во вращающихся — 1273 К. Количество тепла, необходимое для разложения магнезита, составляет 1440 кДж на 1 кг или 121 кДж на 1 г-моль $MgCO_3$. Давление углекислого газа при диссоциации $MgCO_3$ можно с достаточной точностью определить по формуле

$$\lg P_{CO_2} = \frac{5170}{T} + 1{,}75 \lg T - 1{,}03, \qquad (14)$$

где $P_{CO_2}$ — давление $CO_2$, Па; $T$ — абсолютная температура, К.

Реакция разложения углекислого магния на MgO и $CO_2$ является обратимой. Чтобы она шла в нужном направлении и с достаточной скоростью, один из продуктов реакции $CO_2$ удаляют посредством естественной или искусственной тяги и повышают температуру обжига выше теоретически необходимой. Однако при этом необходимо учитывать, что по мере повышения температуры обжига плотность обожженного продукта увеличивается, а его вяжущие свойства ухудшаются. Следует стремиться к полной декарбонизации углекислого магния, не допуская спекания образующейся окиси магния. При условии полного выделения углекислоты качество каустического магнезита тем выше, чем ниже температура обжига.

Качество каустического магнезита в значительной степени зависит от температуры и продолжительности обжига. По ГОСТ 1216—75, плотность каустического магнезита должна находиться в пределах от 3100 до 3400 кг/м³. Плотность необожженного магнезита составляет в среднем 3000, а намертво обожженного — 3700 кг/м³, поэтому при недожоге плотность каустического магнезита ниже 3100, а при пережоге — выше 3400 кг/м³. Объемная масса магнезита при обжиге вследствие декарбонизации сначала уменьшается, но при дальнейшем повышении температуры, когда материал начинает спекаться, увеличивается.

Каустический магнезит обжигают в шахтных и вращающихся печах. Шахтные печи применяют с выносными топками. Расход условного топлива в этих печах составляет 10—15%, производительность — до 15 т готового продукта в сутки и более. При обжиге во вращающихся печах повышается качество магнезита, но увеличива-

ется расход топлива (20—30% в случае обжига на мазуте). Производительность вращающихся печей 40—120 т в сутки. Длина обжигательного барабана этих печей составляет 35—50 м, диаметр 2—2,5 м.

После обжига магнезит размалывают в шаровых мельницах, причем если величина кусков обожженного материала значительна, то их перед помолом подвергают дроблению.

Разложение доломита происходит в интервале температур от 973 до 1173 К, причем термограмма доломита характеризуется двумя эффектами: первый эффект в интервале температур от 993 до 1053 К, а второй — от 1168 до 1183 К, т. е. процесс разложения доломита происходит в две стадии. На первой стадии образуются MgO и карбонат кальция:

$$CaMg(CO_3)_2 = CaCO_3 + MgO + CO_2$$

на второй — разложение $CaCO_3$:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

При парциальном давлении $CO_2$ в 0,1 МПа температура начала разложения $MgCO_3$ будет наименьшей (913 К), $CaCO_3$ — наивысшей (1179 К), а доломита — промежуточной (1003 К). Это объясняется тем, что ион $Mg^{2+}$ вследствие малого радиуса значительно сильнее деформирует ионы $CO_3^{2-}$, чем ионы $Ca^{2+}$. Поэтому ион $CO_3^{2-}$ ослабляется и разлагается на $CO_2$ и $O^{2-}$ в доломите легче, чем в $CaCO_3$. В кристаллической решетке доломита, где чередуются слои ионов $Mg^{2+}$, $CO_3^{2-}$ и $Ca^{2+}$, первыми распадаются ионы $CO_3^{2-}$, окруженные ионами $Mg^{2+}$, ионы же $CO_3^{2-}$, находящиеся в окружении ионов $Ca^{2+}$, более устойчивы.

Температура обжига каустического доломита составляет 923—1023 К. Она изменяется в зависимости от состава сырья и конструкции печи. В получающемся в результате обжига продукте наряду с MgO содержатся примесь $CaCO_3$ и небольшое количество извести. Если доломит обжигать при температуре 1073—1273 К, то можно получить доломитовую известь, содержащую в значительном количестве способную к гашению окись кальция. Обжиг при температуре 1773—1873 К дает спекшийся металлургический доломит, применяемый в огнеупорной промышленности.

Следует отметить рапной магнезит, представляющий собой техническую окись магния, получаемую из рапы соленых озер с обработкой известью и обжигом полученного осадка.

### §3. Затворители для магнезиальных вяжущих веществ

Магнезиальные вяжущие вещества в отличие от других вяжущих затворяют не водой, а растворами хлористых и сернокислых солей. Наиболее распространенным затворителем, дающим лучшие результаты, является раствор хлористого магния $MgCl_2$. При затво-

рении магнезиального вяжущего водой получается камень небольшой прочности, а при затворении раствором хлористого магния — высокопрочное изделие.

Хлористый магний $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ получают из рапы (сгущенной испарением озерной воды) или как отход при производстве хлористого калия из карналлита ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), а также растворением каустического магнезита в соляной кислоте.

Применяемая на практике концентрация хлористого магния колеблется в пределах от 12 до 30° Воме. Чем она больше, тем медленнее протекает схватывание и твердение и тем выше конечная прочность продукта. Средняя (по массе) дозировка двух компонентов магнезиального цемента — каустического магнезита и хлористого магния — 62—67% MgO и 33—38% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, причем расчет ведут на шестиводный хлористый магний в твердом виде и на активную магнезию, составляющую примерно 85% от общей массы каустического магнезита.

Строительные растворы на магнезиальном вяжущем с применением в качестве затворителя хлористого магния отличаются повышенной гигроскопичностью, что вынуждает в отдельных случаях применять другой вид затворителя, например сернокислый магний.

Сернокислый магний ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) получают так же, как и хлористый магний, из маточных растворов соляных озер, твердых отложений и путем растворения каустического магнезита в серной кислоте; можно получать его и из бисульфата натрия ($NaHSO_4$) путем нейтрализации каустическим магнезитом. Состав магнезиального цемента при использовании сернокислого магния составляет в среднем 80—84% MgO и 16—20% $MgSO_4$, считая на обезвоженный $MgSO_4$. Гигроскопичность магнезиального цемента на растворе сернокислого магния меньше, чем на хлористом магнии.

Для понижения гигроскопичности и повышения водостойкости затвердевшего магнезиального вяжущего вместе с хлористым магнием применяют железный купорос $FeSO_4$. Добавка его ускоряет схватывание цемента и уменьшает возможность образования выцветов на готовых изделиях.

В качестве затворителей для магнезиальных вяжущих могут также использоваться отходящая рапа (отходы при извлечении брома из морских озер) и искусственный карналлит.

### §4. Свойства магнезиальных вяжущих веществ

Каустический магнезит по ГОСТ 1216—75 в зависимости от его химического состава делят на четыре марки: ПМК-88, ПМК-87, ПМК-83, ПМК-75.

Каустический магнезит марки ПМК-88 применяют как химический продукт специального назначения. Каустический магнезит марок ПМК-87 и ПМК-83 предназначается для химической, энергетической и стекольной промышленности. Каустический магнезит первых трех марок размалывается до остатка на сите № 02 не более 5% и до прохождения не менее 75% через сито № 008.

Для марки ПМК-75 зерновой состав не нормируется, предельный размер комков не должен быть более 2 мм. Содержание MgO в каустическом магнезите не менее 88, 87, 83 и 75% соответственно для марок ПМК-88, ПМК-87, ПМК-83, ПМК-75.

Цвет каустического магнезита белый или желтоватый.

Каустический магнезит обладает свойством поглощать влагу и углекислоту из воздуха, в результате чего образуются $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$. Каустический магнезит необходимо упаковывать в плотную тару для предохранения его при перевозке от действия влаги и углекислоты воздуха.

Начало схватывания каустического магнезита марки ПМК-75 по ГОСТу должно быть не ранее 20 мин, а конец — не позднее 6 ч от момента затворения.

Предел прочности при растяжении через 24±2 ч с момента изготовления должен быть не менее 1,5 МПа. Предельная величина зерен вяжущего не должна превышать 2 мм.

Каустический магнезит является быстро твердеющим вяжущим веществом. Согласно СНиПу, марки каустического магнезита следующие: 400, 500 и 600. Марка определяется пределом прочности при сжатии образцов из жесткого трамбованного раствора состава 1 : 3 через 28 сут воздушного хранения.

По сравнению с каустическим магнезитом каустический доломит обладает меньшей прочностью (марки 100, 150, 200 и 300).

Каустический доломит должен содержать не менее 15% окиси магния и не более 2,5% свободной окиси кальция, а величина потерь при прокаливании должна быть в пределах 30—35%.

Магнезиальные вяжущие являются воздушными, слабо сопротивляющимися действию воды, которая вымывает из них растворимые соли ($MgCl_2$ и др.). Их можно использовать только при твердении на воздухе с относительной влажностью менее 60%.

Магнезиальные вяжущие вещества применяются главным образом в смеси с древесными заполнителями (опилками, древесной шерстью и др.), которые в отличие от портландцемента не оказывают на них вредного влияния. Это объясняется более нейтральным химическим характером этих вяжущих, а также минерализацией органических заполнителей образующимся при твердении оксихлоридом магния.

### §5. Твердение магнезиальных вяжущих веществ

При затворении каустического магнезита раствором хлористого магния часть окиси магния сначала растворяется до образования насыщенного по отношению к MgO и пересыщенного по отношению к $Mg(OH)_2$ раствора, из которого выделяется гидрат окиси магния. Образующиеся на поверхности зерен пленки новообразований затрудняют проникновение воды в глубь зерен и тем самым замедляют процесс гидратации. Растворимость окиси магния в воде весьма мала, чем и объясняется относительно невысокая прочность магнезиальных цементов, затворенных водой. Хлористый магний значительно повышает рас-

творимость окиси магния и, что особенно важно, увеличивает различие в растворимости MgO и $Mg(OH)_2$. В растворе хлористого магния растворимость MgO во много раз больше растворимости $Mg(OH)_2$, что и обусловливает быстрое твердение вяжущего.

$Mg(OH)_2$ может иметь две формы: стабильную и метастабильную. Метастабильная форма представляет собой гель, который с течением времени кристаллизуется. $Mg(OH)_2$ кристаллизуется в виде базальных пластинок в гексагональной системе — «брусит».

Параметры кристаллической решетки: $a=3{,}125\cdot10^{-4}$ и $c=4{,}75\cdot10^{-4}$ мкм. Спайность — совершенная по базису, твердость 2,5 по шкале Мооса, плотность 2390 кг/м$^3$, кристаллы $Mg(OH)_2$ одноосны, оптически положительны, показатели преломления $n_o=1{,}559$, $n_e=1{,}580$.

При затворении MgO водным раствором $MgCl_2$ образуется комплексный Mg-гидроксихлорид:

$$5MgO+MgCl_2+12H_2O\rightarrow MgCl_2\cdot5Mg(OH)_2\cdot7H_2O$$

Магниевый гидроксихлорид состава $MgCl_2\cdot5Mg(OH)_2\cdot7H_2O$ затем медленно превращается в $MgCl_2\cdot3Mg(OH)_2\cdot7H_2O$ и $Mg(OH)_2$. Поэтому в затвердевшем каустическом магнезите установлено наличие как гидроксихлоридов магния, так и гидрата окиси магния. Формула $MgCl_2\cdot3Mg(OH)_2\cdot7H_2O$ может быть записана $[Mg_2(OH)_3\cdot(H_2O)_3]_2Cl_2\cdot H_2O$. Это соединение кристаллизуется в виде игл или волокон и придает камню повышенную прочность при растяжении. При использовании для затворения магнезиального вяжущего раствора $MgSO_4$ образуется комплексный гидрат $MgSO_4\cdot5Mg(OH)_2\cdot3H_2O$; при температуре выше 320 К это соединение превращается в $MgSO_4\cdot3Mg(OH)_2\cdot8H_2O$.

На основе каустического магнезита можно получить так называемый гелевый цемент. Твердение его основано на том, что адсорбированная вода, содержащаяся в геле $Mg(OH)_2$, удаляется введением MgO. При этом гель уплотняется и кристаллизуется. Вместо MgO для химического связывания адсорбированной воды можно вводить обожженный доломит, прокаленные $Al_2O_3$, BaO, CaO. Затвердевшие гелевые цементы состоят из гидроксида магния и гидроксидов алюминия, бария или кальция. Они обладают значительной прочностью.

При твердении каустического доломита также происходят гидратация окиси магния и образование оксихлорида магния. Углекислый кальций повышает плотность твердеющей массы и, создавая центры кристаллизации, способствует карбонизации извести, которая может образоваться в небольшом количестве при обжиге доломита. Возможно взаимодействие между окисью магния, углекислым кальцием и водой с образованием комплексных соединений.

Магнезиальные вяжущие вещества применяют для изготовления ксилолита, фибролита, термоизоляционных материалов, штукатурных растворов, искусственного мрамора, оснований под «чистые» полы, искусственных жерновов, точильных и литографических камней, для производства строительных деталей и ряда других изделий.

# ГЛАВА IV

# СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТЬ

## §1. Состав и свойства воздушной извести

В зависимости от характера последующей обработки обожженного продукта воздушная известь делится на негашеную (комовую и молотую) и гашеную — гидратную (пушонку и тесто). Негашеная известь, иногда называемая кипелкой, состоит из $CaO$, а гашеная — из $Ca(OH)_2$, причем известковое тесто наряду с $Ca(OH)_2$ содержит значительное количество механически примешанной воды.

Комовая негашеная известь представляет собой кусковую обожженную известь, которая может содержать примеси мелких частиц извести и золы сгоревшего топлива. Молотая негашеная известь — порошкообразный продукт, полученный помолом комовой извести. Гашеная известь-пушонка представляет собой порошкообразный продукт гашения комовой извести. Известковое тесто — тестообразный продукт гашения комовой или молотой извести.

На свойства извести большое влияние оказывают содержащиеся в известняках примеси: глина, углекислый магний, кварц и др., в той или иной степени уменьшая ее способность к гашению. Известняк в чистом виде дает при надлежащем обжиге продукт, который при взаимодействии с водой полностью гасится, превращаясь в гидрат окиси кальция.

При производстве молотой извести некоторые примеси не только не ухудшают, но даже улучшают ее качество. Если глинистых примесей в известняке больше 6%, то продукт обжига приобретает четко выраженные гидравлические свойства и называется гидравлической известью; гидравлическая известь делится на слабо- и сильногидравлическую.

В зависимости от пластичности получаемого продукта, зависящей от содержания глинистых и песчаных примесей, различают жирную и тощую извести. Жирная известь быстро гасится, выделяя при этом много тепла, и дает после гашения пластичное жирное на ощупь тесто. Тощая известь гасится медленно и дает менее пластичное тесто, в котором прощупываются мелкие зерна. Чем больше глинистых и песчаных примесей содержит известняк, тем более тощей получается изготовленная из него известь. Жирная известь отличается большей пескоемкостью, т. е. позволяет получать удобообрабатываемые строительные растворы при введении большего количества песка.

В зависимости от содержания окиси магния различают следующие виды воздушной извести: кальциевую при содержании не более 5% $MgO$, магнезиальную при содержании 5—20% $MgO$ и доломи-

товую (высокомагнезиальную) при содержании 20—40% MgO. При значительном содержании MgO известь гасится медленнее и выделяет при гашении меньшее количество тепла, чем известь с малым содержанием MgO и, следовательно, с высоким содержанием CaO. Магнезиальная и доломитовая извести проявляют гидравлические свойства при меньшем содержании глинистых и песчаных примесей, чем маломагнезиальные, так как $Mg(OH)_2$ значительно менее растворим в воде, чем $Ca(OH)_2$.

В зависимости от температуры, развивающейся при гашении, различают низкоэкзотермичную (с температурой гашения ниже 343 К) и высокоэкзотермичную (с температурой гашения выше 343 К) извести.

По скорости гашения согласно ГОСТ 9179—70 различают известь быстрогасящуюся (скорость гашения не более 8 мин); среднегасящуюся (скорость гашения не более 25 мин) и медленногасящуюся (скорость гашения не менее 25 мин).

Таблица 4

**Свойства воздушной извести**

(по минимальным требованиям стандарта)

| Наименование | Негашеная известь | | | | | | | | | Гашеная известь | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | кальциевая | | | магнезиальная | | | доломитовая | | | | |
| | 1с | 2с | 3с | 1с | 2с | 3с | 1с | 2с | 3с | 1 с | 2 с |
| Содержание суммы активных CaO и MgO в пересчете на сухое вещество, %, не менее: | | | | | | | | | | | |
| негашеная известь без добавок | 90 | 80 | 70 | 85 | 75 | 65 | 85 | 75 | 65 | 67 | 60 |
| негашеная известь с добавками | 64 | 52 | — | 64 | 52 | — | 64 | 52 | — | 50 | 40 |
| Содержание активной MgO, %, не более | 5 | 5 | 5 | 20 | 20 | 20 | 40 | 40 | 40 | — | — |
| Содержание $CO_2$, %, не более | 3 | 5 | 8 | 5 | 8 | 11 | 5 | 8 | 11 | 3 | 5 |
| Содержание непогасившихся зерен в негашеной комовой извести, %, не более | 7 | 10 | 12 | 10 | 15 | 20 | 10 | 15 | 20 | — | — |
| Потери при прокаливании, %, не более | 5 | 7 | 10 | 7 | 10 | 13 | 7 | 10 | 13 | — | — |
| Влажность извести, %, не более | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5 | 5 |
| Дисперсность — остаток частиц на ситах, %, не более: | | | | | | | | | | | |
| № 063 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2 | 2 |
| № 008 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | 10 |

В молотую негашеную, а также гашеную известь можно вводить молотые минеральные добавки: доменные и топливные шлаки и золы, вулканические пемзы, туфы и пеплы, кварцевые пески, цемянки, трепелы и гипсовый камень. Отдельно выделяют молотую карбонатную известь, представляющую собой порошкообразную смесь совместно измельченных негашеной извести и карбонатных пород.

В зависимости от содержания активных CaO и MgO, содержания $CO_2$ и потерь при прокаливании, а также непогасившихся частиц негашеная известь делится на три, а гашеная — на два сорта. Требования ГОСТ 9179—70 к различным видам извести приведены в табл. 4.

Прочность воздушной извести не нормируется стандартом. Прочность гидратной извести-пушонки, а также известкового теста обычно невелика и через 28 сут составляет 0,5—1 МПа при испытании в образцах из раствора жесткой консистенции. Качество этих видов извести определяют главным образом их химическим составом и пластическими свойствами. Молотая негашеная известь отличается более высокой прочностью (1—5 МПа через 28 сут).

## §2. Сырье для производства воздушной извести

Для производства воздушной извести применяют все природные материалы, содержащие в основном углекислый кальций (известняк, мел, известковый туф и т. д.). Теоретический состав его: 56% CaO и 44% $CO_2$. Углекислый кальций встречается в природе в виде трех минералов: кальцита, арагонита и ватерита. Кальцит или известковый шпат кристаллизуется в гексагональной системе, плотность его 2600—2800 кг/м³, твердость 3 по шкале Мооса.

Элементарная ячейка кальцита содержит две молекулы $CaCO_3$ (рис. 9). Параметры элементарной ячейки: $a=6{,}63\cdot10^{-4}$ мкм, $\alpha=46°$. Кислородные атомы групп $CO_3$ в элементарной ячейке расположены в вершинах треугольника, плоскость которого перпендикулярна тройной оси. Расстояние C—O равно $\sim1{,}24\cdot10^{-4}$ мкм. Каждая группа $CO_3$ окружена шестью атомами Ca. Коэффициент термического расширения кристаллов кальцита вдоль главной оси $2{,}58\cdot10^{-5}$, перпендикулярно главной оси — $0{,}54\cdot10^{-5}$. Кристаллы кальцита имеют совершенную спайность по трем направлениям.

Кальцит — одноосный минерал, имеет два показателя преломления $n_o=1{,}658$ и $n_e=1{,}486$; очень высокое двупреломление $n_o-n_e=0{,}172$ имеет исландский шпат; его применяют для изготовления оптических приборов.

Кальцит хорошо растворяется, разлагаясь в слабой соляной кислоте. Арагонит кристаллизуется в ромбической сингонии, плотность его 1900—3000 кг/м³, твердость 3,5—4,0. Ватерит кристаллизуется в гексагональной сингонии, образует пластинчатые кристаллы. Растворимость кальцита в воде при 298 К равна 0,01433, арагонита — 0,01528, химически осажденного $CaCO_3$ — 0,0011 г/л.

Основными литологическими разновидностями известняков, выделяемыми по структурным признакам, являются известняки кристаллические, органогенные, обломочные и известняки смешанной структуры. Кристаллические известняки сложены кристаллами кальцита, которые могут быть различных размеров. Органогенные известняки — это скелетные остатки животных (зоогенных) или растительных (фитогенных) организмов, состоящие из кальцита или арагонита и цементирующей их массы — пелитоморфного (микрокристаллического) кальцита. Обломочные известняки представляют собой обломки ранее сформировавшихся известняков и кальцитового цемента. Известняки со смешанной структурой являются переходными разновидностями между кристаллическими, органогенными и обломочными известняками. Эти виды известняков широко распространены. Литологической разновидностью известняков является мел, который представляет собой рыхлую слабоцементированную тонкозернистую породу с землистым изломом, состоящую из тонкого органогенного и пелитоморфного кальцита. Существуют и другие литологические разновидности известняков: оолитовые известняки, известковые туфы.

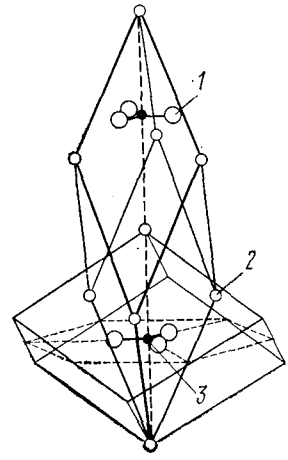


Рис. 9. Кристаллическая структура кальцита:
1 — $O^{2-}$; 2 — $Ca^{2+}$; 3 — $C^{4+}$

Известковые горные породы обычно содержат различные примеси, главным образом глинистых веществ, доломита, кварца, окиси железа. Количество примесей колеблется в довольно значительных пределах. Даже сравнительно чистые известняки содержат 2—3% примесей. Характер физической структуры известняков и наличие в них примесей отражаются на процессе производства извести, обусловливая изменение температуры обжига и производительности печи, а также оказывают влияние на свойства конечного продукта.

По химическому составу карбонатные породы для производства извести делят на пять классов. Предъявляемые к ним требования приведены в табл. 5.

Из карбонатных пород класса А получают практически маломагнезиальную жирную известь. Из пород классов Б и В производят маломагнезиальную известь, в первом случае более жирную, а во втором — более тощую. Породы класса Г применяют для производства доломитовой, а класса Д — гидравлической извести.

Наиболее широко применяют плотные известняки и мел. Плотные известняки часто имеют мелкокристаллическую структуру. Иногда приходится использовать известняки, пропитанные кремнеземом, — кремнистые известняки.

Мел представляет собой мягкую, легко растирающуюся известковую породу. Рыхлая структура мела облегчает его добычу, но

Таблица 5

**Требования к карбонатным породам для производства извести**

| Наименования | Классы | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | А | Б | В | Г | Д |
| $CaCO_3$, %, не менее | 93 | 90 | 85 | 47 | 72 |
| $MgCO_3$, %, не менее | 4 | 7 | 7 | 45 | 8 |
| Глинистые примеси $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, %, не более | 3 | 3 | 8 | 8 | 20 |

затрудняет обжиг в шахтных печах, так как куски мела легко крошатся, а образующаяся мелочь заполняет пространство между обжигаемыми кусками, ухудшая тягу. При обжиге мела во вращающихся печах затруднений не встречается. Объемная масса плотных известняков колеблется от 2400 до 2800, мела — от 1400 до 2400 кг/м$^3$. Влажность известняков составляет 3—10%, а мела — 15—25%.

Карбонатные породы, применяемые в производстве воздушной извести, делят на крупные — с размером кусков 0,2—0,4 м, средние — 0,08—0,2 м и мелкие — 0,015—0,08 м. Содержание кусков ниже предельного (наименьшего) размера допускается не более 3%.

Кристаллические зернистые и плотные известняки имеют предел прочности при сжатии 20—120 МПа при объемной массе 2400—2800 кг/м$^3$. Прочность некоторых сортов мрамора достигает 300 МПа. Оолитовые известняки, известковые туфы, мел и ракушечники имеют предел прочности при сжатии 0,5—50 МПа при объемной массе 100—1800 кг/м$^3$.

Известняки встречаются во многих районах, что способствует широкому распространению производства из них вяжущих материалов.

## §3. Обжиг воздушной извести

Процесс диссоциации углекислого кальция является обратимой реакцией, протекающей при определенных температурах и соответствующих (парциальных) давлениях углекислого газа с поглощением теплоты:

$$CaCO_{3(тв)} \rightarrow CaO_{(тв)} + CO_{2(г)} - 178 \text{ кДж}.$$

Температура разложения углекислого кальция зависит от парциального давления углекислоты в окружающем пространстве.

Для разложения карбоната кальция нужно большое количество тепла — 1780 кДж на 1 кг углекислого кальция или 178 кДж на 1 г-моль $CaCO_3$. Для ускорения процесса обжига температура печного пространства, в котором протекает диссоциация $CaCO_3$, должна быть выше температуры диссоциации, соответствующей давлению $CO_2$ в 0,1 МПа.

Зависимость между парциальным давлением $CO_2$ и температурой разложения углекислого газа можно вывести из закона действующих масс

$$K_p = \frac{a_{CaO} a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}}, \qquad (15)$$

где $K_p$ — константа равновесия; $a_{CaO}$, $a_{CO_2}$ и $a_{CaCO_3}$ — активности компонентов реакции.

Активность твердых компонентов реакции при небольших давлениях и не очень высоких температурах принимают за единицу, а активность газа при низких давлениях (до нескольких атмосфер) — равной парциальному давлению газа. Поэтому $K_p = P_{CO_2} = \varphi(T)$.

Константа равновесия связана с изобарно-изотермическим потенциалом уравнением

$$-\frac{\Delta Z_T^\circ}{T} = 2{,}303R \lg K_p = 2{,}303R \lg 133{,}2 P_{CO_2}; \qquad (16)$$

отсюда

$$\lg 133{,}2 P_{CO_2} = \frac{-\Delta Z_T^\circ}{2{,}303TR}, \qquad (17)$$

где $P_{CO_2}$ — парциальное давление $CO_2$, Па; $T$ — температура, К; $R$ — универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·град).

Для температур, имеющих практическое значение, обычно используют приближенное выражение

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{9300}{T} + 6{,}3. \qquad (18)$$

Пользуясь этой формулой, можно определить, что при разложении $CaCO_3$ парциальное давление $CO_2$, равное 0,1 МПа, достигается при температуре 1171 К.

На рис. 10 приведен график изменения величины парциального давления $CO_2$ над обжигаемым углекислым кальцием при разных температурах. Практически при обжиге парциальное давление углекислого газа в печном пространстве намного меньше, чем 0,1 МПа (содержание углекислоты колеблется в пределах 30—40%), вследствие чего температура диссоциации $CaCO_3$ не превышает 1097—1117 К. Однако при обжиге кускового известняка, как только поверхностная оболочка на кусках, состоящая из окиси кальция, приобретает видимую толщину, содержание углекислого газа вблизи зоны реакции повышается до 100% и температура диссоциации соответственно возрастает.

Степень и скорость завершения реакции разложения углекислого кальция зависят от величины перепада температур у поверхности куска и его центра, величины куска, упругости (парциального давления) углекислого газа, наличия в известняке примесей и др. Совершенно очевидно, что диссоциация карбоната кальция в центре куска намного отстает по времени от диссоциации на наружной поверхности. На практике важно знать необходимую длительность обжига различных по размеру и форме кусков карбоната кальция.

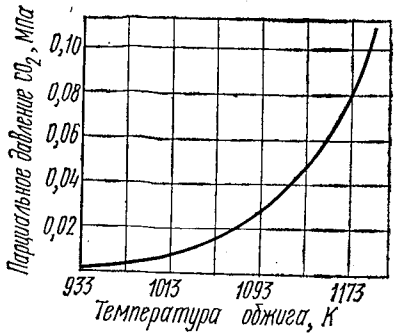



Рис. 10. Зависимость между температурой обжига углекислого кальция и парциальным давлением углекислого газа в окружающей среде

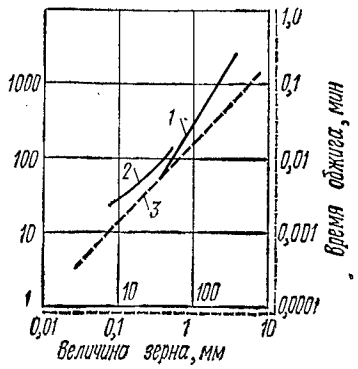



Рис. 11. Влияние величины зерен известняка на продолжительность декарбонизации при температуре 1373 К:

*1* — шахтная печь; *2* — вращающаяся печь; *3* — печь с «кипящим» слоем

Если принять, что температуры поверхности куска $t_0$ и реакционной зоны $t_1$ в процессе обжига остаются неизменными и в куске шаровой формы начального радиуса $R$ за время $\tau$ разложение пройдет в слое $R—r$ ($r$ — радиус неразложившегося ядра $CaCO_3$), то скорость продвижения зоны диссоциации составит

$$\omega = \frac{dr}{d\tau} = \alpha \frac{t_0 - t_1}{g} \left(\frac{R}{r}\right)^2 \frac{1}{1 + \frac{\alpha R}{\lambda}\left(\frac{R}{r} - 1\right)}, \qquad (19)$$

где $\alpha$ — коэффициент теплоотдачи, кДж/(м²·ч·К); $g$ — расход тепла на разложение 1 м³ карбоната кальция и на нагревание образовавшейся CaO до температуры обжига, кДж; $\lambda$ — коэффициент теплопроводности, кДж/(м·ч·К).

Для куска цилиндрической формы уравнение примет вид

$$\omega = \lambda \frac{t_0 - t_1}{gr} \cdot \frac{1}{\ln \frac{R}{r} + \frac{\lambda}{\alpha R}}. \qquad (20)$$

Необходимое время обжига известняка до полной его диссоциации

$$\tau = \frac{gR}{F(t_0 - t_1)}\left(\frac{R}{2\lambda} + \frac{1}{\alpha}\right), \qquad (21)$$

где $F$ — постоянная, зависящая от формы куска.

Теоретические и опытные данные по продолжительности декарбонизации известняка в различных печных агрегатах в зависимости от размера частиц и температуры обжига приведены на рис. 11. Из

приведенных данных следует, что с уменьшением величины обжигаемого зерна известняка от 0,1 до 0,0001 м время декарбонизации уменьшается с 700—1000 до 0,01—0,05 мин. С уменьшением же размера зерен с 0,1 до 0,01 мм и повышением температуры обжига до 1573—1673 К время, необходимое для полной декарбонизации частиц, уменьшается в еще большей степени. Следовательно, основными путями увеличения скорости обжига известняка в шахтных, вращающихся, печах «кипящего» слоя и особенно в печных агрегатах, работающих по принципу обжига во взвешенном состоянии, являются уменьшение размера обжигаемого зерна, отвод выделяющегося углекислого газа и повышение температуры обжига.

Однако с повышением температуры обжига известняка изменяются свойства получаемой извести, увеличиваются ее плотность и размер кристаллов окиси кальция, уменьшается скорость гашения.

Механизм процесса диссоциации углекислого кальция характеризуется следующими стадиями: а) разрушением частиц $CaCO_3$ с образованием пересыщенного раствора CaO в $CaCO_3$; б) распад пересыщенного раствора с образованием кристаллов CaO; в) десорбция, а затем диффузия газа.

Диссоциация карбоната кальция начинается с распада тех ионов, которые накопили запас кинетической энергии, достаточный для отрыва $O^{2-}$ от аниона по реакции $CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + O^{2-}$. Так как молекула $CO_2$ обладает сравнительно большими размерами, то удалить ее из глубинных слоев решетки достаточно трудно. Длительное пребывание $CO_2$ в ближайшем окружении с ионами $O^{2-}$ приводит к неизбежному образованию исходного $CO_3^{2-}$. Наиболее легко происходит удаление $CO_2$ с поверхности кристалла. Диффузия $O^{2-}$ внутрь твердого тела происходит тяжелее, чем удаление $CO_2$ в газовую фазу. По мере накопления ионов $O^{2-}$ в поверхностном слое карбоната образуется пересыщенный раствор CaO в $CaCO_3$. Появляются зародыши новой фазы. Скорость их образования тем меньше, чем крупнее и правильнее кристаллы исходного $CaCO_3$. На границе раздела CaO и $CaCO_3$ облегчается процесс распада $CO_3^{2-}$. Отпадает необходимость образования новых зародышей, и дальнейший процесс увеличения количества новой фазы происходит за счет роста ранее возникших зародышей, хотя наряду с этим образуются также новые зародыши. Таким образом, с появлением раздела фаз увеличивается скорость реакции. Но со временем отдельные поверхности раздела, возникшие вокруг начальных активных центров, сблизятся, общая поверхность уменьшится и скорость реакции, достигнув максимального значения, соответствующего наибольшей поверхности раздела, уменьшится. Замедлению процесса будет способствовать также и утолщение слоя продуктов реакции CaO, затрудняющего диффузию $CO_2$.

Чистая окись кальция кристаллизуется в кубической сингонии (рис. 12). Параметр кубической решетки $a = 4{,}797 \cdot 10^{-4}$ мкм. Число формульных единиц CaO в элементарной ячейке равно 4. Плотность окиси кальция 3340 кг/м$^3$. Показатель преломления чистой окиси

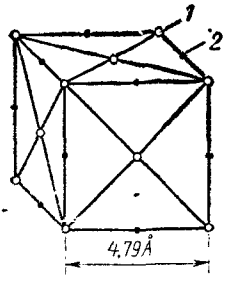



Рис. 12. Кристаллическая структура окиси кальция: *1* — $Ca^{2+}$; *2* — $O^{2-}$

кальция 1,836, твердость 3—4; температура плавления 2843 К, температура кипения 3123 К.

Таким образом, при обжиге извести происходит превращение гексагональной решетки $CaCO_3$ в кубическую CaO с уменьшением объема кристаллической решетки почти в 2,25 раза. В действительности же объем получаемой извести лишь немного меньше объема известняка, поэтому куски извести отличаются повышенной пористостью.

Степень пористости и плотность негашеной извести заводского производства колеблются в широких пределах в зависимости от структуры известняка, температуры и режима обжига. Объем пор колеблется от 18 до 48% и составляет в среднем около 35% от общего объема извести. Величины пористости, плотности и распределения пор по размерам оказывают большое влияние на такие свойства негашеной извести, как активность, распределение частиц по размерам и удельная поверхность гидратированной извести. С повышением температуры и увеличением длительности обжига объем пор в извести снижается, а плотность увеличивается. Так, плотность извести, прокаленной в течение 4,5 ч при температуре 1073 К, составляет 2750 кг/м$^3$, а при 1473 К — 3300 кг/м$^3$. Пористость извести, прокаленной при температуре 1283 К в течение 474 мин, составляет 46,6%, а в течение 230 мин — 47,8%.

Изменения плотности, пористости извести при повышении температуры и длительности обжига связаны с увеличением размеров кристаллов окиси кальция и их срастанием между собой в крупные агрегаты. В начале процесса диссоциации карбоната кальция при температуре 1173 К образуются кристаллы окиси кальция размером 1 мкм, а при 1273 К размер кристаллов увеличивается до 10 мкм. В намертво обожженной извести (выше 1923 К) размер кристаллов окиси кальция достигает 100 мкм.

Скорость гидратации или гашения извести при величине кристаллов CaO до 5 мкм составляет 2—3 мин, а при величине 40—50 мкм — 23—30 мин. Рядовая известь, обожженная в промышленных условиях, состоит из зерен размером 5—120 мкм. Наличие в извести зерен величиной 500—1000 мкм говорит о пережоге.

Для получения быстрогасящейся извести необходимо вести процесс обжига до полной декарбонизации углекислого кальция в условиях возможно более низкой температуры и минимального времени выдерживания материала при этой температуре (так называемый «мягкий» обжиг). При изготовлении силикатных изделий и в ряде других производств требуется высокоактивная, равномерно и «мягко» обожженная известь. При обжиге более плотных известняков удаление из обжигаемых кусков углекислоты затруднено и требует более высокой температуры. Плотные мрамороподобные известняки, не содержащие большого количества примесей, обжи-

гаются при температуре, доходящей до 1573 К, а иногда и превышающей ее. Низкая плотность и присутствие примесей позволяют снизить температуру обжига извести. Так, наличие глинистых и магнезиальных примесей в известняках способствует выделению при обжиге углекислого газа и снижению температуры обжига.

Процесс обжига извести можно интенсифицировать путем введения минерализаторов. По данным Б. Н. Виноградова, наиболее эффективно пропитывание перед обжигом пористого карбонатного сырья раствором хлористого кальция из расчета 0,5—1% $CaCl_2$ от массы обжигаемого материала. При этом не только понижается температура и ускоряется процесс диссоциации $CaCO_3$, но и увеличивается скорость гашения получаемой извести. Следует отметить, что хлористый кальций почти не влияет на процесс перекристаллизации CaO.

Наличие в извести неразложенного 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 кусков, которые затем отделяют от всей массы материала.

При очень высокой температуре обжига и в особенности при длительной выдержке при этой температуре возможен пережог извести, в результате чего появляется крупнокристаллическая окись кальция. Последняя не успевает погаситься, т. е. превратиться в гидрат окиси кальция к моменту затвердения изделий. Последующая гидратация такой пережженной извести в затвердевшем материале, например в силикатных изделиях, до, в процессе или даже после автоклавной обработки, сопровождается значительным увеличением объема, в результате чего возникают внутренние напряжения, вызывающие появление трещин и даже разрушение изделий. Допустимый размер кристаллов окиси кальция зависит от условий применения извести. В производстве силикатных изделий обычно с момента затворения смеси водой до начальной стадии затвердения проходит около 2 ч; в этих условиях величина кристаллов не должна превышать $10^{-6}$ м.

При значительном содержании в известняке примесей и повышенной температуре обжига происходит ошлакование поверхностей кусков известняка, соприкасающихся с топливом (при пересыпном способе обжига). Такие куски обожженного материала могут не рассыпаться при гашении, что вынуждает их отделять. Кроме того, появляющийся на поверхности кусков расплав способствует процессу перекристаллизации окиси кальция и увеличению размеров его кристаллов даже при сравнительно недлительном выдерживании при максимальных температурах обжига.

При получении молотой негашеной извести недожженные и пережженные частицы во время помола измельчаются и уже не являются отходами. Вредное влияние пережога уменьшается, особен-

но при более тонком помоле извести. Однако даже очень тонкий помол не может полностью устранить описанное выше вредное влияние укрупнения кристаллов окиси кальция. Некоторое количество недожженной извести при тонком ее помоле может даже оказывать положительное влияние, так как дисперсный карбонат кальция, будучи равномерно распределенным среди частиц гидрата окиси кальция, ускоряет твердение и повышает прочность. Поэтому целесообразно производство карбонатной извести (предложенное А. С. Пантелеевым), состоящей в основном из тонкомолотых окиси кальция и карбоната кальция.

Загружаемые в шахтную печь куски известняка имеют обычно размеры 0,06—0,2 м, а топлива — 0,04—0,06 м. При меньшем размере кусков известняка в обычных шахтных печах создается весьма большое сопротивление движению газов и ухудшается тяга. Поэтому при обжиге кусков меньших размеров следует создавать условия для ускорения движения газов. Оптимальное соотношение между размером кусков топлива и известняка 1 : 2 — 1 : 3.

При обжиге кусков известняка различных размеров режим процесса приходится рассчитывать, исходя из времени, потребного для обжига крупных кусков. При этом более мелкие куски обжигаются гораздо раньше и продолжительное время занимают объем печного пространства, будучи уже обожженными.

Чем однороднее размер кусков известняка и топлива, тем легче регулировать режим обжига. Это способствует повышению производительности печи. Поэтому при наличии на заводе двух печей и более целесообразно вести пофракционный обжиг, при котором куски известняка после дробления сортируются и в каждую печь загружаются однородные по размерам (размер наиболее крупных кусков не должен превышать размера самых мелких кусков более чем в 2 раза). Целесообразно, например, разделение дробленого известняка на три фракции с размером кусков 0,08—0,15; 0,04—0,08; 0,02—0,04 м.

Если при обжиге кусков известняка размером 0,08—0,15 мм в пересыпных и полугазовых печах съем извести составляет в среднем 500 кг с 1 м$^3$ полезного объема шахты в сутки, то для кусков размером 0,04—0,08 м съем извести составит 1000 кг/м$^3$, а для кусков 0,02—0,04 м — 2000 кг/м$^3$ в сутки. При обжиге крупных кусков известняка поверхностные слои дольше подвергаются воздействию высоких температур, чем внутренние, и, следовательно, они будут более уплотнены. Поэтому желательно до известных пределов уменьшать размеры обжигаемых кусков известняка, что позволит увеличить производительность известеобжигательных печей и уменьшить уплотнение поверхностных слоев кусков обжигаемой извести.

Состав продукта обжига* зависит от содержания примесей и

* В гл. V рассмотрены реакции, протекающие при обжиге в твердом состоянии между продуктом декарбонизации углекислого кальция — окисью кальция — и кремнеземом, глиноземом и окисью железа. Установлено, что при этом получаются силикаты, алюминаты и ферриты кальция различных видов.

температуры обжига. В условиях обжига воздушной извести, когда основные окислы в большой степени преобладают над кислотными, при температурах, недостаточных для образования заметного количества жидкой фазы, кроме преобладающего количества свободной окиси кальция, в продуктах обжига могут содержаться $2CaO \cdot SiO_2$ (как правило, в β-модификации), $CaO \cdot Al_2O_3$, а при более высоких температурах обжига — $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и $3CaO \cdot Al_2O_3$, алюмоферриты кальция переменного состава и $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Наряду с этим в обожженном продукте могут быть окись магния и различные примеси (кварц, полевой шпат и др.). Чем меньше в обожженном продукте окажется силикатов, алюминатов и ферритов кальция, тем быстрей и полней будет гаситься известь и сравнительно более пластичным будет получаемое тесто.

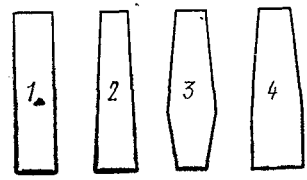



Рис. 13. Формы шахтных печей

Медленное гашение извести со значительным содержанием окиси магния объясняется тем, что температура разложения углекислого магния значительно ниже температуры разложения углекислого кальция. Гашение MgO, обожженной при температуре 873—923 К, протекает достаточно быстро. При гидратации MgO объем ее увеличивается, хотя и в несколько меньшей степени, чем при гидратации CaO. Обжиг при более высокой температуре замедляет гашение MgO. Поэтому при увеличении содержания в сырье углекислого магния необходимо стремиться к возможно более низкой температуре обжига, которая, однако, давала бы возможность завершить процесс разложения известняка.

При производстве доломитовой извести температура обжига должна быть ниже, чем при обжиге магнезиальной или маломагнезиальной извести, т. е. 1023—1273 К. Пониженные температуры обжига приводят к тому, что часть углекислого кальция останется неразложенной.

Обжиг извести можно вести в шахтных, вращающихся и некоторых других печах.

**Обжиг в шахтных печах.** Широкое распространение шахтных печей в производстве извести объясняется преимуществом их перед другими известеобжигательными агрегатами. Они надежны в эксплуатации, позволяют использовать местные виды топлива и требуют меньшего по сравнению с другими печами расхода топлива.

Шахтные печи представляют собой шахту чаще круглого или прямоугольного поперечного сечения с закругленными торцовыми сторонами. Шахта (рис. 13) может иметь цилиндрическую форму *1*, форму усеченного конуса *2* или двух усеченных конусов, сложенных широкими основаниями *3*. Иногда шахта в нижней своей части имеет форму цилиндра, а в верхней — усеченного конуса *4*.

Шахтные известеобжигательные печи работают непрерывно; че-

рез определенные, небольшие промежутки времени в верхнюю часть шахты загружают известняк, а из нижней части выгружают готовую известь. Обжигаемый известняк не лежит в шахтных печах неподвижно, а медленно опускается вниз по шахте, сначала подогревается, затем обжигается и, наконец, в нижней части шахты охлаждается. Необходимый для горения воздух поступает снизу, охлаждает известь и подается в зону обжига подогретым. Получающиеся в результате горения дымовые газы вследствие отсоса в верхней части шахты, или дутья в нижней ее части, или одновременно отсоса и дутья поднимаются вверх и поступают в дымовую трубу, отдавая по пути свое тепло загружаемому в печь известняку и испаряя содержащуюся в нем влагу. Таким образом, в шахтных печах различают три зоны: 1) сушки и подогрева, 2) обжига и 3) охлаждения.

Основными элементами шахтных печей являются: шахта или рабочая камера печи, загрузочное устройство, выгрузочное устройство, воздухоподводящие аппараты, газоотводящие аппараты, выносные топочные устройства при сжигании топлива вне шахты.

Изнутри шахтные печи защищены футеровкой из шамотного кирпича. Более длительным сроком службы отличаются многошамотные, хромомагнезитовые и высокоглиноземистые огнеупоры. За внутренним рабочим слоем футеровки в стенке печи выкладывают изоляционный слой из шамотных легковесных огнеупоров. Пространство между кладкой и металлическим кожухом печи для большей теплоизоляции заполняют молотым шамотом или трепелом. Кожух изготовляют из листовой стали толщиной 8—14 мм. Иногда за рабочим слоем футеровки стенку печи выкладывают красным кирпичом.

Рабочая высота шахты колеблется от 10 до 28 м, а диаметр — до 6 м.

Подготавливают известняк для обжига в шахтных печах на дробильно-сортировочной установке, снабженной щековыми дробилками и грохотами. На современных заводах дробилка должна иметь приемный зев не менее 0,6—0,9 м и ширину выгрузной щели от 0,1 до 0,2 м. Такая дробилка может принимать для дробления куски размером до 0,5 м, производительность ее 75 т/ч. В ряде случаев оказывается необходимым применять двухступенчатое дробление. На дробильно-сортировочных установках известняк дробят и разделяют на фракции определенных размеров.

В зависимости от рода топлива и способа его сжигания применяют шахтные пересыпные печи, шахтные печи на длиннопламенном топливе и шахтные газовые печи. В пересыпных шахтных печах топливо загружается в твердом виде вместе с известняком и движется с ним вниз по шахте, сгорая и выделяя тепло для обжига. В шахтных печах, работающих на длиннопламенном топливе, последнее предварительно сжигают в выносных топках, откуда газообразные продукты поступают через специальные отверстия в стенках шахты, расположенные примерно на $^1/_3$ высоты от ее основания. Газовые печи обычно работают на природном газе.

В пересыпных печах применяют топливо с малым содержанием летучих (антрацит, кокс и тощие сорта каменного угля), дающих при горении короткое пламя, а в печах, работающих на длиннопламенном топливе,— с большим содержанием летучих — длиннопламенные угли, торф, дрова и сланцы. Применяемое для обжига извести топливо должно сортироваться и подсушиваться.

Продолжительность горения загружаемого в пересыпные печи кускового топлива должна соответствовать потребной продолжительности обжига известняка. Если топливо сгорит прежде, чем куски известняка будут полностью обожжены, нижняя часть зоны обжига останется неиспользованной и часть извести будет недожженной; при слишком крупном топливе процесс горения может быть более продолжительным, чем обжиг, и часть топлива поступит в зону охлаждения печи несгоревшей. Скорость горения зависит и от рода применяемого топлива. Например, скорость сгорания антрацита (если скорость горения кокса принять за единицу) составляет 0,89.

*В зоне сушки и подогрева* влага испаряется из известняка, а в пересыпных печах — также и из топлива. Кроме того, известняк в этой зоне нагревается до температуры начала диссоциации, а топливо — до температуры воспламенения.

*В зоне обжига* происходит диссоциация $CaCO_3$, а также присутствующей в том или ином количестве $MgCO_3$. Основная масса топлива сгорает в среднем поясе зоны обжига, где условия для горения с точки зрения подачи воздуха и температуры нагрева его являются оптимальными и количество инертных газов относительно незначительным. Поэтому здесь имеет место максимальная теплоотдача от горящего топлива и газов материалу, тогда как в нижней части зоны обжига топливо отдает тепло и материалу, и воздуху, избыток которого весьма значителен.

*В зоне охлаждения* известь начинает отдавать содержащееся в ней тепло воздуху, поступающему снизу и омывающему куски извести.

При обжиге известняка на полугазе или газе воздух для горения поступает по направлению движения газов (прямотоком).

В шахтных печах тяга обычно создается дымососной установкой. Благодаря небольшому пылеуносу дымовая труба делается невысокой (10—15 м) и служит лишь для отвода газов, направляемых в нее дымососом. Дымосос, устанавливаемый на загрузочной площадке печи, создает значительное разрежение воздуха в шахте, отчего соответственно повышается скорость движения газов и воздуха и тем самым улучшаются условия теплопередачи от газов обжигаемому материалу; в результате производительность печи повышается. Разрежение, создаваемое дымососом, в зависимости от размеров шахты, размеров кусков известняка и наличия искусственного дутья составляет 0,5—1,8 МПа. При наличии дымососа верхняя часть печи должна быть закрыта и уплотнена во избежание засоса наружного воздуха.

При искусственном дутье, встречающемся сравнительно реже, чем отсос, воздух подается в нижнюю часть печи дутьевым вентилятором под давлением 2,5—6,0 МПа. Кроме того, иногда некоторое количество воздуха подводится в шахту на нижнем уровне зоны обжига.

Заполняющий шахту материал создает большое сопротивление движению воздуха вверх, вследствие чего один только дымосос не всегда обеспечивает подачу снизу в зону горения топлива необходимого количества воздуха. Не всегда достаточно и применение одного лишь искусственного дутья. При совместном отсосе и дутье скорость прохождения воздуха через материал значительно увеличивается, что ускоряет горение топлива, а также процесс обжига и охлаждения извести. При отсутствии искусственных побудителей тяги производительность печи резко уменьшается.

Воздух под давлением часто подается в нижнюю часть печи через чугунные с отверстиями гребни, которые располагаются над выгрузочным устройством. При дутье во избежание потери воздуха через выгрузочное устройство нижняя часть шахты герметизируется шлюзовыми или барабанными затворами.

Как уже говорилось, если тяга в печи создается дымососной установкой, то в печи возникает разрежение воздуха, а при подаче его при помощи вентилятора — давление. При наличии того и другого в нижней части будет давление, а в верхней — разрежение. Давление воздуха в нижней части полугазовой печи может препятствовать проникновению в шахтную печь полугаза, поэтому печи с полугазовыми топками работают под разрежением или при небольшом давлении воздуха, которое на уровне газовых влетов сходит на нет. Пересыпные печи могут работать как под сильным разрежением, так и под высоким давлением.

Сильное нижнее дутье значительно повышает производительность печи, но ухудшает качество извести — известь частично спекается, увеличивается ее плотность и замедляется скорость гашения. Сильное дутье влечет перерасход топлива; сильное разрежение не вызывает вредных последствий. Сильное дутье понижает стойкость футеровки до 6—8 месяцев против 2—3 лет на печах с отсосом дымовых газов.

Загрузка известняка и выгрузка обожженной извести в современных известеобжигательных печах механизированы. Для подачи известняка и топлива к загрузочному устройству печи служат большей частью скиповые подъемники с металлическими ковшами. При их эксплуатации применяют кнопочное управление электролебедкой и питателями для загрузки материала в ковши скиповых подъемников. Ковши должны загружаться из бункеров автоматическими дозаторами-питателями. При пересыпных печах применяют сдвоенные питатели для дозировки известняка и угля.

Правильная загрузка материала имеет большое значение для процесса обжига. В шахтных печах, особенно при полугазовом и газовом обжиге, пламя стремится пробиться сквозь материал у стен печи, так как воздух подается большей частью с ее перифе-

рии. Кроме того, в печах с выносными топками горючие газы поступают главным образом через отверстия в стене шахты и поднимаются, не распространяясь далеко внутрь. Целесообразно загружать к стенкам более мелкий материал, а к центру — более крупный. В пересыпных печах во избежание образования приваров и для более длительной службы футеровки топливо засыпается на расстоянии 200—300 мм от стен печи.

Расход условного топлива в пересыпных шахтных печах составляет 13—18% от массы обожженной извести или 3800—4970 кДж на 1 кг. Производительность этих печей зависит от их размеров, рода и размеров кусков обжигаемого материала и топлива, а также условий дутья и тяги и колеблется в пределах 30—200 т извести в сутки. Объемное напряжение шахты печи по извести, т. е. удельный съем извести с 1 м³ внутреннего полезного (рабочего) объема печи при обычном размере кусков известняка свыше 0,06 м, составляет 600—800 кг/м³ в сутки. Под внутренним полезным объемом принимается объем шахты на высоте от уровня ввода воздуха снизу шахты и до уровня отвода газообразных продуктов на верху ее.

На передовых заводах удельный съем извести доводят до 1200 кг/м³ в сутки и выше. Напряжение поперечного сечения шахты (плоскостное напряжение), т. е. производительность печи, отнесенная к 1 м² сечения, доходит в пересыпных печах до 15—20 т/м² в сутки. Приведенные данные относятся к обжигу маломагнезиального известняка средней плотности с получением извести, активность которой не менее 85%. При магнезиальных известняках эти показатели улучшаются, а при более плотных известняках ухудшаются.

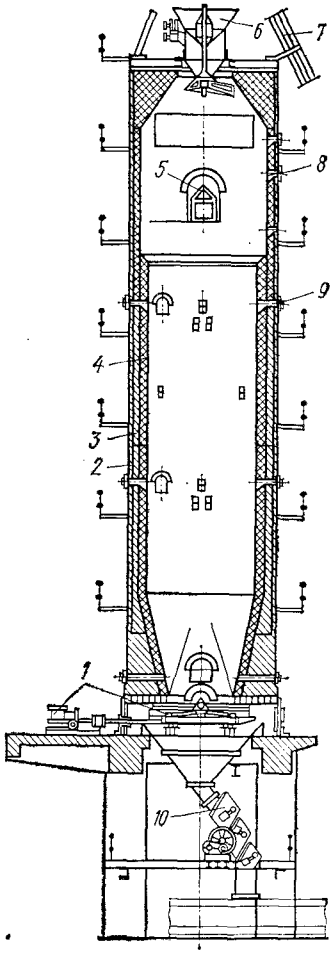



Рис. 14. Известеобжигательная печь Гипростроma производительностью 200 т извести в сутки

На рис. 14 представлена известеобжигательная печь Гипростроma производительностью 200 т извести в сутки. Эта печь имеет круглое поперечное сечение, постепенно уменьшающееся в нижней части. Внутреняя рабочая часть футеровки *4* выложена шамотным

кирпичом, затем идет слой шамотного легковеса *2*, засыпка трепелом *3* и кожух из листовой стали. Для контроля режима обжига печь имеет в зоне обжига два ряда отверстий-гляделок *9*, а в верхней части печи — отверстия *8* для установки термопар и датчиков разрежения. Известняк и топливо подаются на верх печи скиповым подъемником *7* и через весовой дозатор и загрузочный механизм *6* поступают в печь. Отходящие газы удаляются из печи при помощи дымососов через металлический короб *5* и очищаются от пыли в циклонах. Готовая известь выгружается посредством выгрузочной решетки *1* с возвратно-поступательным движением через трехшлюзовой затвор *10*, обеспечивающий герметичность нижней части печи.

Во всех шахтных печах на длиннопламенном топливе и в газовых печах газы подаются через устроенные в стенах печи газовые влеты и стремятся подняться вверх по шахте, главным образом вдоль ее стен. Материал по поперечному сечению печи обжигается неравномерно, причем известняк, расположенный в центре, обжигается слабее, чем находящийся у стен печи, в силу чего диаметр шахты не может быть очень большим. Поэтому газовые печи с круглым сечением должны иметь диаметр не более 1,8 м. Производительность печей с таким малым диаметром невелика. Чтобы увеличить площадь сечения, печи придают прямоугольную форму с закругленными торцовыми сторонами, а для подачи газообразного топлива устраивают отверстия в длинных сторонах шахтной печи, причем расстояние между длинными сторонами не должно быть более 1,8 м. Увеличивают также площадь сечения круглой шахты, устанавливая в центре печи шамотные столбы (керны) с большим диаметром и высотой, доходящей до газовых влетов. При этом диаметр поперечного сечения шахты может доходить до 4 м.

При обжиге в полугазовых печах в топки подается недостаточное количество воздуха и слой топлива держат сравнительно высоким, поэтому процесс горения в них протекает не полностью. Топочные газы имеют более низкую температуру (1073—1273 К), в них содержится существенное количество (не менее 15%) горючих газов (окись углерода, водорода). Такие топочные газы, называемые полугазом или полугенераторным газом, поступают непосредственно в печь или в коллектор, представляющий собой кольцевой канал, окружающий шахтную печь и соединенный с ней специальными окнами. В коллекторе состав полугаза усредняется и он распределяется по сечению печи более равномерно, чем при непосредственной подаче из топок в печь. Полугаз сжигается в печи с дополнительно подведенным воздухом, при этом развивается температура до 1373—1573 К. Количество полугазовых топок колеблется от 2 до 6; располагаются они симметрично вокруг шахты.

Полугазовые топки отличаются невысокой тепловой производительностью, обусловливают повышенный расход топлива и имеют ряд других недостатков. Более совершенными являются аэрофон-

танные топки. Они представляют собой круглую шахту с нижним коническим основанием. В топку снизу подается под большим давлением воздух, а сверху с помощью загрузочного устройства — мелкозернистое топливо с размером кусков до 5 мм. Более мелкие частицы топлива под влиянием теплоизлучения раскаленных стенок топки газифицируются и сгорают в топочном объеме. Более крупные частицы топлива отжимаются током воздуха к стенкам топки, где скорость воздуха меньше, и падают вниз в коническую часть топки, откуда вновь выбрасываются к стенкам топки, совершая такое движение до тех пор, пока под воздействием температуры они не разрушатся. Получившиеся при этом мелкие частицы увлекаются в топочное пространство, где они газифицируются и сгорают. Зола частично уносится вместе с газами в шахту печи, а частично оседает на стенках топки. В аэрофонтанных топках можно сжигать различные мелкозернистые виды топлива. Такие топки позволяют механизировать процесс сжигания и просты в эксплуатации. Их недостаток — наплавление на внутренние стенки золы, которую нужно периодически счищать.

Расход условного топлива в полугазовых печах составляет 16—20% от массы обожженной извести, или 4700—5850 кДж на 1 кг. Часть тепла (около 20—30%) теряется при сгорании топлива в топке. Производительность печей с полугазовыми топками колеблется в пределах 15—50 т/сут и зависит от их размеров. Средний удельный съем по извести 500—750 кг/(м$^3$·сут) при обычном размере кусков известняка (свыше 0,06 м). Удельный съем рассчитывается на просветный объем полугазовых печей, под которым понимается объем шахты на высоте от места ввода теплоносителя в шахту и до места отвода газообразных продуктов на верху шахты.

Природный газ отличается более высоким содержанием горючих составных частей, чем газ из полугазовых топок. При обжиге в шахтных печах на природном газе повышается качество извести, увеличивается производительность печи, улучшаются условия труда. Ряд действующих пересыпных и полугазовых шахтных печей переведен на газовое топливо. При этом особенно важно создать условия для равномерного распределения газа по поперечному сечению шахты.

В печах диаметром менее 1,8 м газ подается в печь при помощи горелок, введенных в специальные проемы в стенах печи. При большем диаметре осуществляется периферийная и центральная подача газа, а при щелевидном сечении шахты — только периферийная подача на двух уровнях и более. Центральную подачу газа можно осуществить при помощи вертикального керна или диаметрально расположенных металлических балок, охлаждаемых водой, с подбалочными горелками. Это позволяет ввести газообразное топливо в центр шахты наряду с тем газом, который вводится периферийными горелками. Водоохлаждаемые балки затрудняют эксплуатацию печи и вызывают потери тепла с охлаждающей водой. Для замены испортившейся балки нужно останавливать и

разгружать печь. Поэтому на ряде печей эти балки заменяются воздухоохлаждаемыми консольными фурменными горелками, которые можно заменить без остановки печи.

Первичный воздух для сжигания газа (примерно в количестве 25% от требуемого) подается выше газовых влетов по периферии и под балку по отдельному трубопроводу или засасывается через газовые влеты. Вторичный воздух подается через низ печи.

Производительность газовых печей 15—200 т извести в сутки. Удельный съем извести с 1 м$^3$ полезного (рабочего) объема шахты составляет 500—900 кг/м$^3$ в сутки, а с 1 м$^2$ поперечного сечения шахты — 9—16 т/м$^2$ в сутки. Расход условного топлива 14—20% от массы извести, или 4100—5900 кДж на 1 кг готового продукта.

Обжиг извести на нефти имеет свои особенности. Нефть быстро сгорает в смеси с воздухом, при этом развиваются чрезмерно высокие температуры, требующие использования специальных горелок. Для обжига на нефти можно использовать не чистый воздух, а смесь его с отходящими газами. При этом замедляется скорость горения, снижается температура и улучшается качество извести.

Поступающие в печь при опускании клапана загрузочного устройства куски известняка и топлива направляются к стенкам печи. При этом у стен концентрируются более мелкие куски камня и угля, а в центре — более крупные. Во избежание образования приваров к стенкам печи при наличии вблизи них мелких кусков топлива в печь помещают металлический отбойный цилиндр на расстоянии 0,3—0,5 м от футеровки. При такой конструкции поступающая в печь шихта после отклонения от конуса-рассекателя устремляется к периферии печи, ударяется об отбойный цилиндр и отлетает к центру печи. Самые большие куски при этом располагаются в центре печи, более мелкие отклоняются меньше и падают ближе к отбойному цилиндру, самые мелкие куски шихты ложатся прямо под стенкой цилиндра.

Распределение материала по поперечному сечению печи зависит от высоты опускания конуса загрузочного устройства, его диаметра и угла наклона, крупности шихты, высоты падения в шахте и диаметра шахты.

В современных шахтных печах устанавливают радиоактивные указатели уровня их загрузки. От импульса указателя уровня автоматически включается питание печи известняком и топливом. Подвижный металлический под шахты обеспечивает равномерную разгрузку печи по всему поперечному сечению шахты. При возвратно-поступательном движении каретки мелкие куски извести проваливаются в щели между колосниками, а крупные сползают по наклонным колосникам и попадают в бункер, откуда через течки и шлюзовой затвор направляются на транспортер.

Известно выгрузочное устройство с вращающейся плоской тарельчатой решеткой с зубьями и отверстиями для провала обожженного материала. Решетка занимает все сечение шахты и воспринимает всю массу загрузки печи. Другое выгрузочное устройство представляет собой подвижный металлический дырчатый под

шахты, совершающий возвратно-поступательное движение и разгружающий печь по всему сечению шахты.

При обжиге извести часть тепла используется на испарение влаги из известняка и на разложение карбонатов кальция и магния. Другая часть теряется с отходящими газами вследствие химической и механической неполноты сгорания, с выгружаемой из печи известью, через стенки шахты и т. д. Отношение полезно использованного тепла ко всему расходу тепла называют тепловым коэффициентом полезного действия, который указывает на эффективность работы печи в тепловом отношении. Обычно величина этого коэффициента колеблется в пределах 0,40—0,75 в зависимости от способа обжига и конструкции печи.

Много тепла уносят отходящие с высокой температурой газы. Однако если существенно снизить их температуру, то загружаемый в печь известняк нельзя быстро подогреть. Потери тепла от химической неполноты сгорания топлива вызываются в пересыпных печах тем, что при взаимодействии образующегося в зоне обжига углекислого газа с углеродом лежащих выше слоев топлива появляется некоторое количество окиси углерода, которое удаляется с отходящими газами в атмосферу. В газовых печах потери от химической неполноты сгорания получаются при недостатке воздуха или неравномерности смешения его с горючими газами. Потери же тепла вследствие механической неполноты сгорания топлива вызываются тем, что отдельные куски угля не успевают полностью сгореть в шахтной печи и выгружаются несгоревшими из печи вместе с известью. В полугазовых печах эти потери зависят от неполноты сгорания топлива в топочных устройствах.

Потери тепла с выгружаемой из печи известью вызываются тем, что температура последней колеблется обычно от 323 до 373 К. Снижать эту температуру за счет удлинения зоны охлаждения нецелесообразно, так как в этом случае ухудшается тяга. Потери тепла через стену шахты в окружающее пространство характерны главным образом для зоны обжига, где температура наружной поверхности стен печи сравнительно высокая и может доходить в отдельных случаях до 373 К. В газовых печах, кроме того, тепло теряется через стенки топочных устройств, а также с выгружаемыми из них шлаком и золой.

Режим обжига регулируется путем изменения скорости загрузки и выгрузки, а также работы дутьевого вентилятора и дымососа. При обжиге в печах с выносными топками контролируется также работа топок.

Сопоставление отдельных видов известеобжигательных печей показывает, что пересыпные шахтные печи наиболее просты по конструкции и требуют меньшего расхода топлива. Они удобнее в эксплуатации и не нуждаются в частых ремонтах. Однако вследствие того, что кусковое топливо сгорает в них среди обжигаемого материала, качество извести хуже, чем в газовых. Полученная в пересыпных печах известь неравномерно обожжена, в ней присут-

ствуют куски пережженной извести, значительно более медленно гидратирующейся. Зола топлива не только механически загрязняет известь, но и, вступая при обжиге во взаимодействие с ней, ухудшает качество готового продукта. Кроме того, пересыпные печи могут работать только на антраците или тощих углях.

Обжиг на природном газе или жидком топливе позволяет получить известь более высокого качества.

В отходящих из шахтных печей газах содержится большое количество углекислого газа, получающегося как от сгорания топлива, так и вследствие разложения известняка. На ряде заводов, обжигающих известь для технологических целей, углекислый газ улавливается и используется в производстве. Отходящие из известеобжигательных печей газы, имеющие сравнительно высокую температуру и примеси известковой и зольной пыли, поступают в газоочистители и затем направляются в производство.

**Обжиг во вращающихся печах.** Выходящая из вращающихся печей известь имеет высокую температуру и для охлаждения поступает в барабанные, рекуператорные и колосниковые холодильники, аналогичные применяемым в цементном производстве.

Обжиг во вращающихся печах имеет следующие преимущества: 1) большую производительность единичного агрегата, доходящую до 1000—1200 т/сут; 2) высокое качество извести вследствие равномерности обжига и высокой степени диссоциации известняка; 3) возможность обжига мелких фракций известняка; 4) мела и других рыхлых карбонатных пород; 5) сравнительно небольшую продолжительность процесса обжига, меньшие затраты рабочей силы на выпуск единицы продукции. Вместе с тем обжиг во вращающихся печах требует большего расхода топлива и электроэнергии и больших капиталовложений.

Для обжига можно применять твердое пылевидное, жидкое (мазут) и газообразное (природный газ) топливо. Во вращающихся печах наблюдается значительный унос пыли из печи (10—15%), что требует установки эффективных пылеулавливающих аппаратов. В шахтных печах пылеунос незначителен.

Длина известеобжигательных вращающихся печей 30—110 м, диаметр 2,0—3,6 м. Угол наклона печи 3—5°. Частота вращения 0,5—1,2 об/мин. Производительность вращающихся печей 500—900 кг/м³ извести в сутки. Расход условного топлива до 20—30% от массы обожженной извести.

Во вращающихся печах необходимо обжигать известняк с кусками возможно более однородных размеров так, чтобы не было значительной разницы в размере наименьших и наибольших кусков материала. На некоторых заводах во вращающихся печах обжигают мелкие фракции известняка, являющиеся отходами, полученными в результате дробления и сортировки известняка для обжига в шахтных печах. Во вращающихся печах можно обжигать и мелоподобный известняк низкой прочности, однако его необходимо загружать в печь в высушенном состоянии или в виде шлама, содержащего примерно 36—44% воды. В настоящее время

для производства извести применяют в основном сухой способ производства.

Применение вращающихся печей позволяет получить известь высокого качества, добиться полной механизации процесса производства и внедрить автоматизацию. Однако эти печи отличаются большим расходом топлива, вызываемым значительной потерей тепла с отходящими газами. Для устранения этого недостатка необходимо устанавливать внутри печи и за ней различные теплообменники для подогрева сырья. Наряду с этим необходимы более эффективные, чем барабаны, холодильные устройства для утилизации тепла выгружаемой извести.

**Обжиг в «кипящем» слое.** Ведутся разработки новых способов обжига извести в печах с «кипящим» (псевдосжиженным) слоем, в циклонно-вихревых печах и в обжиговых машинах с вращающейся (бесконечной) колосниковой решеткой. Эти способы обжига можно осуществлять в различных установках, отличающихся более высокой удельной производительностью.

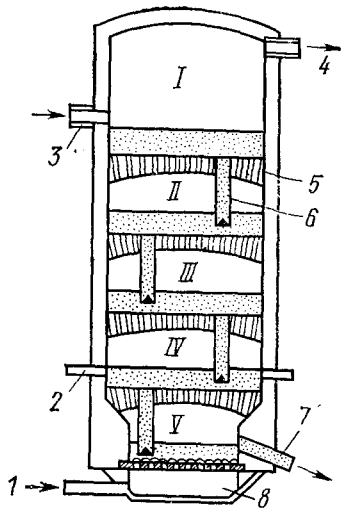



Рис. 15. Схема установки для обжига извести в кипящем слое:

*1* — подача сжатого воздуха; *2* — горелки; *3* — загрузка известняка; *4* — отвод отходящих газов; *5* — решетчатый свод; *6* — переливная труба; *7* — выгрузка обожженной извести; *8* — воздушная коробка с непровальной решеткой; *I—V* — зоны обжига

Весьма эффективным является обжиг в «кипящем» слое, обеспечивающий быструю передачу большого количества тепла от газа к обжигаемому материалу. Удельная производительность таких установок значительно выше производительности других агрегатов для обжига извести. Обжиг в «кипящем» слое (рис. 15) производится в реакторе, представляющем собой вертикальную металлическую отфутерованную изнутри шахту, разделенную по высоте огнеупорными решетчатыми сводами на 3—5 зон. Для передачи материала из одной зоны в другую к каждой решетке присоединена труба из легированной стали, имеющая на конце ограничитель. Высота «кипящего» слоя определяется расстоянием от обреза переливной трубы до решетки. По периферии реактора установлены горелки для газового или жидкого топлива. Воздух к горелкам и под нижнюю дутьевую решетку подается воздуходувкой.

Многозонность реактора обусловливает однородность обработки материала с получением извести повышенного качества при меньшем расходе топлива. Работа реактора может быть полностью механизирована и автоматизирована. Недостатком этой установки является более высокий унос пыли (20—25%). Мелкий известняк предварительно высушивается в установке, работающей также по принципу «кипящего» слоя. В настоящее время ведется

интенсивная работа по освоению и усовершенствованию обжига извести в «кипящем» слое на заводах.

Весьма совершенным является также обжиг извести во взвешенном состоянии и на агломерационных решетках в установках различной конструкции, которые в настоящее время разрабатываются.

## §4. Гашение воздушной извести

Воздушная известь отличается от других вяжущих веществ тем, что может превращаться в порошок не только при помоле, но и путем гашения водой. Этот процесс протекает по следующей реакции:

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2$$

Известна и большая степень связывания при гидратации воды с образованием, например $CaO \cdot 2H_2O$, который в дальнейшем разлагается и переходит в $Ca(OH)_2$.

При гашении извести выделяется значительное количество тепла, составляющее 65 кДж на 1 г-моль, или 1160 Дж на 1 г CaO, что вызывает такой подъем температуры, который может привести к воспламенению дерева. При хранении и транспортировании известь нужно защищать от влаги.

Гидратация окиси кальция является обратимой реакцией, направление которой зависит как от температуры, так и от давления водяных паров. Упругость пара при диссоциации $Ca(OH)_2$ на CaO и $H_2O$ достигает атмосферного давления (0,1 МПа) при 820 К (табл. 6), однако и в условиях более низкой температуры $Ca(OH)_2$ может частично разлагаться.

Таблица 6

**Зависимость давления водяного пара при диссоциации от температуры**

| Температура диссоциации, К | Равновесное давление водяных паров, МПа | Температура диссоциации, К | Равновесное давление водяных паров, МПа | Температура диссоциации, К | Равновесное давление водяных паров, МПа |
|---|---|---|---|---|---|
| 642 | 0,001 | 721 | 0,012 | 800 | 0,070 |
| 662 | 0,002 | 741 | 0,020 | 820 | 0,10 |
| 681 | 0,004 | 761 | 0,031 | | |
| 701 | 0,007 | 780 | 0,047 | | |

Чтобы процесс шел в нужном направлении, необходимо стремиться к повышению упругости водяных паров над $Ca(OH)_2$ и не допускать слишком высокой температуры. Вместе с тем следует избегать и переохлаждения гасящейся извести, так как это сильно замедлит гашение. Выделяющееся при гашении тепло вызывает интенсивное парообразование, причем образующийся пар разрыхляет известь и превращает ее в тонкий порошок — пушонку.

Более половины ее зерен имеют размер, не превышающий 0,01 мм. Парообразование защищает материал от чрезмерного повышения температуры. Негашеную известь называют кипелкой, так как она, бурно взаимодействуя с водой, выделяет большое количество тепла, вызывающее кипение воды. Объем пушонки, получающийся при гашении кипелки, в 2—3 раза превышает объем исходной негашеной извести, что вызывает уменьшение объемной массы и увеличение объема пустот (пор) между отдельными зернами образующегося гидрата по сравнению с объемом пустот исходного материала.

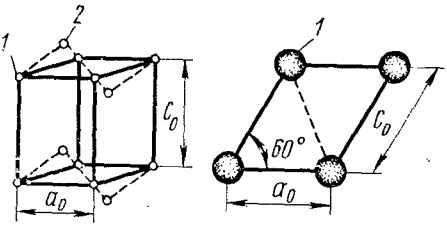



Рис. 16. Кристаллическая структура гидрата окиси кальция:
*1* — $Ca^{+}$; *2* — $OH^{-}$

Кристаллы гидроокиси кальция (портландита) имеют форму гексагональных пластин или призм с совершенной базальной спайностью; сингония гексагонально-ромбическая; параметры кристаллической решетки: $a=3{,}5844$, $c=4{,}8962$, $\alpha=60°$, число формульных единиц Z в элементарной ячейке 4 (рис. 16), плотность монокристаллов гидрата окиси кальция 2230 кг/м³, показатели преломления: $n_o=1{,}574$, $n_e=1{,}545$. Плотность аморфной гидроокиси кальция 2080 кг/м³, плотность высококальциевой извести заводского производства 2300—2400 кг/м³. Твердость гидратной извести 2—3, средняя твердость монокристаллов $Ca(OH)_2$ — 2,25.

Различают следующие стадии гашения CaO в пушонку: сначала впитывается вода, что сопровождается хорошо заметным уплотнением исходного порошка. Этот процесс связан с образованием промежуточного соединения типа оксигидрата $CaO\cdot 2H_2O$. Затем плотная гомогенная масса начинает бурно превращаться в «бурлящий» порошкообразный продукт. При этом выделяется большое количество тепла, ведущее к разогреву массы и парообразованию. Процесс соответствует самопроизвольному разложению оксигидрата по уравнению

$$CaO\cdot 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2O + 65 \text{ кДж}.$$

Оксигидрат кальция можно сохранить в устойчивом состоянии, если сильно охладить (заморозить) реагирующую смесь. Форма кристаллов этого соединения и его структура неизвестны.

Заключительным этапом является образование пушонки — появление хлопьев гидроокиси кальция. Установлено, что гексагональные кристаллиты $Ca(OH)_2$ симметрично заряжены двумя диполями с перекрещивающимися осями (квадруполь). Поэтому происходит взаимное притяжение разноименно заряженных участков отдельных кристаллитов, что приводит к образованию хлопьев. На этом этапе отдельные хлопья превращаются в более крупные и плотные.

Для гашения извести в пушонку теоретически необходимо добавлять 32,13% воды от массы кипелки. Практически в зависимости от состава извести, степени ее обжига и способа гашения, берут примерно в два, а иногда в три раза больше воды, так как под действием тепла, образующегося при гашении, происходит сильное парообразование и часть воды удаляется. Недостаток воды вызывает так называемое перегорание гашеной извести, заключающееся в образовании трудно проницаемых для воды и вследствие этого трудно гасящихся образований. Появление последних объясняется следующим: гидратация извести в первое время после добавки воды происходит наиболее энергично в поверхностных слоях зерен кипелки, на которых вследствие избытка воды образуется тестообразный слой гидрата. Этот гидрат при дальнейшем поглощении воды внутренними слоями будет высыхать, уплотняться и плохо пропускать воду, необходимую для гашения внутренних слоев извести.

Наличие в извести включений, способных к запоздалому, медленному гашению в изделии, кладке, штукатурке, может вызвать вследствие увеличения объема появление внутренних напряжений, приводящих к образованию трещин, а в некоторых случаях даже к разрушению затвердевшего камня.

При гашении извести в пушонку слишком большим количеством воды выделяющегося тепла недостаточно для превращения ее в пар и часть воды остается в извести, что может чрезмерно увлажнить сухой порошок и ухудшить качество пушонки. Поэтому содержание влаги в пушонке не должно превышать 5%. При изготовлении из пушонки строительного раствора необходимо добавлять в него воду для получения известкового теста, достаточно пластичного и удобообрабатываемого.

Масса 1 м$^3$ рыхло насыпанной пушонки составляет в среднем 400—450 кг, а уплотненной — 500—700 кг. Сухая пушонка представляет собой рыхлый порошок, в котором около $^3/_4$ объема занимают пустоты.

Гашение извести большим количеством воды приводит к образованию водной суспензии со специфическими свойствами коллоидных систем, в частности предельным напряжением сдвига известкового теста. Известковая суспензия — тесто — содержит положительно заряженные частицы. Эти частицы (мицеллы) представляют собой кристаллиты $Ca(OH)_2$, окруженные молекулами воды. Наиболее прочно на поверхности частиц удерживается сравнительно небольшое число молекул $H_2O$. По мере удаления от ядра мицеллы вода удерживается слабее, образуя диффузную оболочку. Кристаллиты $Ca(OH)_2$ могут присоединять к себе до 8 молекул воды.

Количество воды, требуемое для гашения извести в тесто, зависит от качества извести, способа гашения и некоторых других факторов. Чем жирнее известь, тем больше в известковом тесте воды. В среднем для гашения извести в тесто берут 2,5 л воды на 1 кг кипелки. Если добавляют больше воды, получают известко-

вое молоко. Масса 1 м³ теста составляет 1300—1400 кг, из 1 м³ кипелки получают 1,5—2,4 м³ теста. Известковое тесто обычно содержит около 50% воды.

Пластичность известкового теста зависит от размера частиц $Ca(OH)_2$, оводненности и наличия в воде затворения растворенных веществ. Диффузные оболочки, окружающие частицы $Ca(OH)_2$, уменьшают трение и увеличивают подвижность зерен, сообщая тесту пластичность. Чем крупнее частицы, тем меньше водопотребность и оводненность теста, тем тоньше диффузные гидратные слои, а следовательно менее пластично тесто. Электролиты с анионами $SiO_3^{2-}$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $OH^-$, $CO_3^{2-}$ ухудшают пластичность теста, разряжая коллоидные мицеллы, что приводит к отрыву диффузных слоев.

При гашении тощей извести получаются более крупные зерна, имеющие меньшую суммарную поверхность и связывающие небольшое количество воды. Это снижает выход теста и делает его менее пластичным.

Гидрат окиси кальция сравнительно мало растворим в воде (табл. 7). Однако его растворимость примерно в сто раз превышает растворимость карбоната кальция в отсутствие свободной $CO_2$. При нормальной температуре концентрация насыщенного раствора извести составляет около 0,13% в пересчете на CaO или около 0,17% в пересчете на $Ca(OH)_2$. С повышением температуры растворимость извести падает.

Таблица 7

**Растворимость $Ca(OH)_2$ в чистой воде при различных температурах**

| Температура, К | Концентрация насыщенного раствора CaO, г на 1000 г | Температура, К | Концентрация насыщенного раствора CaO, г на 1000 г | Температура, К | Концентрация насыщенного раствора CaO, г на 1000 г |
|---|---|---|---|---|---|
| 273 | 1,30 | 333,8 | 0,818 | 398 | 0,380 |
| 288 | 1,22 | 354,7 | 0,657 | 423 | 0,247 |
| 298 | 1,13 | 363 | 0,591 | 463 | 0,084 |
| 313 | 1,00 | 372 | 0,523 | 473 | 0,050 |
| 323 | 0,917 | 393 | 0,400 | 523 | 0,037 |

Растворимость гидратной извести промышленного производства в среднем примерно на 7% выше растворимости химически чистой $Ca(OH)_2$, приготовленной из исландского шпата. Растворимость свежегашеной извести, состоящей из частиц размером ~1 мкм, примерно на 10% выше растворимости гидроокиси кальция, состоящей из крупных кристаллов.

Процесс гашения извести при затворении водой протекает весьма медленно. Это объясняется образованием на поверхности известковых частиц тестообразного слоя, задерживающего доступ воды к непогасившимся внутренним слоям извести. Чтобы облегчить проникновение воды к этим слоям и тем самым ускорить гашение извести, рекомендуется энергичное перемешивание гася-

щейся массы. Хорошие результаты получаются при гашении извести паром повышенного давления в закрытых барабанах.

Большое влияние на скорость гашения оказывает размер кристаллов окиси кальция. Так, кристаллы CaO размером 0,3 мкм гасятся при обычной температуре примерно в 120 раз быстрее, чем кристаллы размером 10 мкм.

Взаимодействие окиси кальция с водой ускоряется при введении ряда добавок ($CaCl_2$, NaCl, NaOH и др.), которые при взаимодействии с известью дают соединения, более растворимые, чем $Ca(OH)_2$. Добавки, дающие менее растворимые соединения, замедляют гидратацию; это некоторые соли серной, фосфорной, щавелевой и угольной кислот. Замедляют взаимодействие с водой поверхностно-активные вещества, например ССБ, адсорбирующаяся на кристаллических зародышах $Ca(OH)_2$, что препятствует их росту, а следовательно, и растворению CaO.

Для процесса гашения большое значение имеют примеси, содержащиеся в извести и вызывающие во время обжига образование силикатов и алюминатов кальция. В более тощих известях эти соединения встречаются в больших количествах и значительно изменяют свойства гашеной извести. При гашении извести в тесто силикаты и алюминаты кальция со временем гидратируются, образуя гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, причем гидратация сопровождается набуханием, коллоидацией и переходом этих соединений в студнеобразное состояние. Однако такая гидратация происходит до применения извести в дело и частично превращает эти соединения в инертный материал. При гашении в пушонку зерна силикатов и алюминатов не превращаются в порошок, вследствие чего их необходимо отделять и измельчать.

Остеклованные образования, получающиеся при пересыпном способе обжига извести, гасятся настолько медленно, что практически остаются в пушонке или в тесте в виде балласта. Имеются и другие негасящиеся части — неразложенный известняк и трудногасящаяся известь в виде пережога. При гашении в гидраторах, где процесс этот занимает мало времени (около получаса), окись магния гасится только частично.

Большое влияние на скорость гашения оказывают структура и размер кусков кипелки: рыхлая известь гасится скорее и полнее, чем плотная, и чем меньше куски кипелки, тем быстрее и эффективнее протекает процесс. В заводских условиях, где скорость гашения имеет первостепенное значение, предусмотрено предварительное дробление кипелки; в производстве известково-песчаных изделий, где гашение должно протекать в очень короткие сроки, кипелка подвергается помолу.

**Гашение извести в пушонку** производится вручную и механизированным путем. Гасить известь в пушонку можно вручную путем опрыскивания водой слоя комовой извести высотой в 0,2 м. На этот слой помещают следующий и снова опрыскивают. Эти операции повторяют до получения слоя высотой 1—1,5 м, после чего гасящуюся массу засыпают слоем песка толщиной 0,1 м. Одна-

ко обычно гашение в пушонку производится механизированным путем.

Заводское производство пушонки по сравнению с выпуском комовой негашеной извести с последующим гашением потребителем имеет ряд преимуществ: 1) гидратная (гашеная) известь не содержит крупных непогасившихся примесей, так как они отделяются на заводе; 2) гашеная известь представляет собой готовый продукт, а комовая — полуфабрикат, который нужно гасить на стройке; 3) транспортировать упакованную гидратную известь удобнее, а дозировать ее удается точнее, чем комовую известь; 4) сухая упакованная гидратная известь сохраняется лучше, чем комовая (негашеная) известь. Применение гидратной извести имеет и недостатки, а именно: 1) пушонка обходится строительству несколько дороже; 2) отправка гидратной извести навалом невозможна вследствие большой подвижности пушонки; 3) транспортировать гидратную известь дороже, так как она содержит 32—35% воды.

Заводское производство гидратной извести состоит из следующих операций: 1) дробления кипелки, 2) ее гашения, 3) силосования продукта гашения, 4) отсева непогасившихся частиц, помола их и смешения с основной массой погашенной извести, 5) упаковки готового продукта. Все эти операции, кроме гашения, выполняются на аппаратах, применяемых обычно в производстве вяжущих веществ. Гасится известь в особых аппаратах — гидраторах периодического или непрерывного действия.

В гидраторах при соприкосновении извести с водой с одновременным энергичным перемешиванием всей массы начинается быстрая гидратация, происходящая сначала на поверхности кусков. В результате получается пластичное тесто, превращающееся в дальнейшем в горячий порошок, из которого испаряется избыток воды. На последней стадии осуществляются гидратация непогасившихся частиц и окончательное высыхание порошка.

Простейшим видом непрерывно действующего гидратора является гасильный шнек, представляющий собой закрытый желоб, внутри которого вращается лопастной винт. Известь поступает через разгрузочную воронку, а вода подается через боковые отверстия шнека или через полый вал. По мере гашения известь передвигается вдоль шнека и выгружается в конце его.

Многобарабанный лопастной гидратор Росстромпроекта состоит из семи цилиндрических барабанных лопастных гидраторов, установленных один за другим. Барабан гидратора имеет горизонтальный вал с лопастями, установленными по винтовой линии, а также приемную коробку и выходной патрубок. Негашеная известь поступает в приемную воронку верхнего барабана и транспортируется лопастями по направлению к выходному патрубку этого барабана. При этом происходит интенсивное перемешивание извести, гасящейся водой. Из верхнего барабана известь поступает в следующий и передвигается таким образом сверху вниз из одного барабана в другой. Во время движения по барабанам

известь полностью гасится. Полученная пушонка выгружается через патрубок нижнего барабана и направляется в сепаратор. Производительность гидратора 5 т/ч.

На некоторых заводах по производству силикатного кирпича для гашения извести применяют вращающиеся гасильные барабаны, в которых измельченная известь гасится в смеси с песком под давлением 0,3—0,5 МПа. Процесс гашения извести вместе с загрузкой и выгрузкой длится в этих барабанах 30—40 мин.

Известен комбинированный способ гашения и помола извести в шаровой мельнице. Как уже указывалось, обычно после гашения непогасившиеся частицы отсеиваются, измельчаются и смешиваются с погасившейся известью. При комбинированном способе все эти процессы протекают в одном аппарате, куда вместе с известью постепенно подается определенное количество воды.

**Гашение извести в тесто.** При гашении в тесто известь сначала гасят до известкового молока, которое затем сгущается в известковое тесто; при этом кипелка гасится в молоко в творильном ящике, после чего полученное известковое молоко спускается в творильную яму со стенками, через которые вода может просачиваться. В творильной яме, где известь выдерживают не менее 10 сут, известковое молоко обезвоживается до превращения в тесто, так как избыток воды впитывается землей. В творильной яме гасятся также частицы извести, которые не погасились в творильном ящике, и оседают зерна, которые совсем не гасятся.

При механизированном гашении извести с применением барабанного гасителя на заводах, изготовляющих строительные растворы, известь-кипелка подвергается предварительному дроблению в щековой дробилке до кусков размером не более 50 мм и подается на виброгрохот, где орошается горячей водой. Прошедшая через сито кипелка поступает в гасильный бункер, здесь она выдерживается в течение 2 ч и затем подается в барабанный гаситель, куда поступает также горячая вода с температурой 313—323 К. Из барабанного гасителя материал в виде известкового молока выливается на виброгрохот с отверстиями размером 0,75 мм, причем крупные частицы поступают в бункер отходов, а известковое молоко — в сборный чан, откуда перекачивается насосом в железобетонные чаны (для отстоя извести), например, высотой 6 м и диаметром 5,5 м. Каждый чан имеет четыре вертикальных фильтра, состоящих из металлической оцинкованной трубы длиной 6 м и диаметром около 0,6 м, снабженной отверстиями размером 0,005 м, расположенными по всей ее высоте. Труба заполнена крупным песком и выходит через днище чана, заканчиваясь конусообразным патрубком с краном для выпуска воды.

При пребывании в чанах в течение 16 ч лишняя вода уходит через фильтры и материал приобретает сметанообразную консистенцию, содержащую примерно 75% воды. Известковая масса поступает затем в железобетонные чаны для вызревания извести, а отстоявшаяся известковая вода подается в специальный чан.

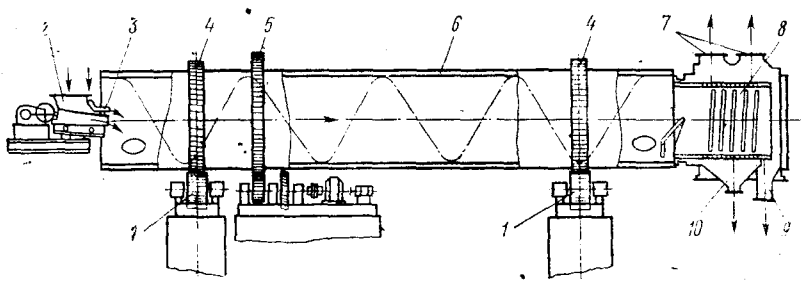



Рис. 17. Барабанный гаситель:
*1* — роликовая опора; *2* — воронка; *3* — труба; *4* — бандажи; *5* — привод; *6* — корпус; *7* — вытяжные трубы; *8* — сортировочный барабан; *9, 10* — воронки

Эту воду используют для гашения извести в барабанном гасителе. В чанах вызревания масса оседает и превращается в известковое тесто. В ряде случаев чаны вызревания исключаются из схемы производства и известь превращается в тесто в чанах отстаивания, где она выдерживается в течение более длительного времени.

Барабанный гаситель (рис. 17) представляет собой стальной вращающийся барабан *6*, установленный с небольшим уклоном. Барабан имеет бандажи *4*, опирающиеся на вращающиеся стальные ролики *1*. Он приводится во вращение от электродвигателя через шестерню *5*. На внутренних стенках барабана укреплены расположенные винтообразно пластины-лопасти, способствующие лучшему перемешиванию материала и более быстрому его передвижению. Известь поступает в гаситель через воронку *2*, а вода — через трубу *3*. Известковое молоко выгружают из противоположной части барабана. Изображенный на рисунке гаситель имеет сортировочный барабан *8* с отверстиями, через которые проходит известковое молоко, выходящее из воронки *10*, непогасившиеся же частицы выгружаются из воронки *9*. Образующиеся водяные пары удаляются через вытяжные трубы *7*. Производительность гасителя 1,0—2,5 т/ч по извести-кипелке.

В известегасительной машине Ю. С. Заячковского («ЮЗ») гашение извести совмещается с измельчением ее катками, что ускоряет гашение и устраняет отходы, количество которых в примитивных условиях гашения доходит до 30%. Недробленая комовая известь подается периодически скиповым подъемником или непрерывно действующим транспортером через загрузочный лоток в стальной резервуар, заполненный водой до уровня сливного отверстия. В резервуаре движутся катки, прижимаемые пружиной. Гасящаяся известь интенсивно перемешивается с водой, гидратируется и измельчается. Получаемое при этом известковое молоко с мелкими непогасившимися частицами извести сливается через сливной лоток, снабженный защитной сеткой с отверстиями в свету 0,6 мм. Крупные непогасившиеся частицы остаются в резервуаре до тех пор, пока не погасятся или не измельчатся.

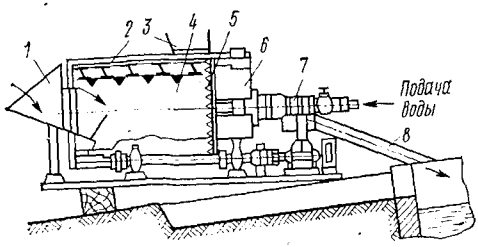



Рис. 18. Термомеханический гаситель

Выходящее из известегасителя известковое молоко может поступать в сепаратор-отстойник, состоящий из резервуара, разделенного на две половины вертикальной перегородкой, не доходящей до дна. Резервуар имеет два отверстия, причем нижнее отверстие перекрывается шибером, помещенным внутри резервуара, а верхнее открыто. Когда открывается нижнее отверстие, то все известковое молоко выходит через него, а когда оно закрыто, то через верхнее отверстие. Если же нижнее отверстие открыть не полностью, то часть известкового молока будет сливаться через него, а часть через верхнее, причем через нижнее отверстие будет сливаться обычное известковое молоко, а через верхнее — тонкодисперсное известковое молоко.

Сепаратор-отстойник применяют лишь в тех случаях, когда возникает потребность в получении тонкодисперсного молока особо высокого качества. Выходящее из известегасителя известковое молоко может применяться без дополнительной выдержки. Вследствие интенсивного перемешивания и измельчения извести в процессе гашения, а также благодаря ускоряющему процесс действию выделяющегося при этом тепла машина имеет сравнительно высокую производительность (2—3 т/ч по извести-кипелке). Наличие в извести тонкоизмельченных негасящихся частиц не ухудшает ее качества. Известегаситель «ЮЗ» может передвигаться на тележке с места на место.

Термомеханический гаситель (рис. 18) представляет собой два вставленных один в другой вращающихся цилиндра *2* с зазором между образующими цилиндров 12 мм. Внутренний барабан разделен решеткой *5* на две части: камеру гашения *4* и камеру измельчения *6*, загруженную шарами. В камере гашения установлены продольные уголки, способствующие интенсивному перемешиванию извести. Известь загружают через воронку *1*, а известковое молоко сливают через патрубок *7* и лоток *8*. В пространство между цилиндрами подается вода, она нагревается за счет выделяющегося при гашении извести тепла и далее поступает во внутренний цилиндр. Непогасившиеся частицы выгружаются через люк *3*. Производительность гасителя 2 т/ч.

## § 5. Помол воздушной извести

Способ применения молотой негашеной извести был предложен И. В. Смирновым и в дальнейшем детально исследован Б. В. Осиным. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с использованием извести в виде пушонки или теста.

При гашении в пушонку добавляется примерно 70% воды от массы кипелки. При этом развивается высокая температура и происходит выделение паров воды, которые разрыхляют гасящуюся массу и отделяют частички извести одну от другой. Никакого схватывания и твердения из-за недостатка воды не наблюдается. При гашении в тесто, когда добавляется примерно 250% воды, частицы извести также отделены друг от друга водными пленками из-за избытка воды. Для удаления избытка воды при затвердевании теста необходимо длительное время; прочность затвердевшего продукта невелика.

При добавлении к молотой негашеной извести примерно 100—150% воды и при определенной температуре среды гашение протекает спокойно, а получающаяся пластичная масса сравнительно быстро схватывается и твердеет, не обнаруживая явлений неравномерности изменения объема (появления трещин).

Строительные растворы на обычном известковом тесте схватываются в течение нескольких суток, а на молотой негашеной извести — в течение 30—60 мин. Молотая негашеная известь гидратируется не при максимальной температуре, а в условиях, когда тепло отводится в окружающее пространство. Перемешивание ее при затворении водой прекращается на определенной стадии, а не производится непрерывно на протяжении всего периода гидратации.

Растворы на молотой негашеной извести становятся удобоукладываемыми при значительно меньшем количестве воды, чем растворы на гашеной извести (пушонке) или на известковом тесте. Поэтому растворы на молотой кипелке более прочны, чем растворы на пушонке или тесте. Меньшая водопотребность молотой негашеной извести объясняется меньшей ее удельной поверхностью по сравнению с удельной поверхностью предварительно погашенной извести.

Молотая негашеная известь за короткие сроки после затворения водой выделяет много тепла. Если из твердеющего материала быстро не отвести это тепло, то возникающие в материале высокие температурные напряжения могут разрушить структуру изделия. Из молотой негашеной извести легче получить изделия высокой прочности при условии, когда окружающая обстановка способствует быстрому отводу тепла (например, на морозе).

Молотая негашеная известь химически связывает воду значительно быстрее и в большем количестве, чем другие вяжущие вещества. Независимо от времени года и состояния погоды изделия из негашеной извести быстро сохнут. Этим свойством иногда пользуются, чтобы снизить влажность смешиваемых с негашеной известью материалов.

Изделия из молотой негашеной извести отличаются высокой плотностью и поэтому более водостойки, чем изделия из предварительно погашенной извести, особенно если в качестве исходного сырья применялись мергелистые и доломитизированные известняки. Резкий подъем ее температуры при затворении молотой

негашеной извести водой соответствует началу схватывания, а максимальная температура — концу схватывания.

Выбор оптимального водоизвесткового отношения (отношения массы воды к массе негашеной извести) зависит от температуры окружающей среды. Зимой, когда выделяющееся при гашении извести тепло быстро отводится в окружающее пространство, выбирается минимальное водоизвестковое отношение, что повышает прочность затвердевшего материала. При использовании молотой извести не получается отходов непогасившихся частиц. Присутствие в этом случае в извести измельченных силикатов и алюминатов не только не ухудшает качества извести, но и придает ей некоторую водостойкость. Гашение же в тесто большим количеством воды вызывает преждевременную гидратацию силикатных составляющих извести.

При значительном содержании в извести MgO обычное гашение протекает медленно и отличается неполнотой; такую известь во всех случаях целесообразно превращать в порошок путем помола.

Применение молотой негашеной извести ускоряет сушку стен и штукатурки и дает возможность пользоваться известью при производстве работ в зимних условиях.

Следует, однако, учесть, что вследствие образования при помоле комовой извести едкой пыли, состоящей главным образом из окиси кальция, требуется, чтобы помольные агрегаты (шаровые мельницы) были оборудованы эффективными обеспыливающими устройствами.

Для ускорения сроков схватывания растворных и бетонных смесей на молотой негашеной извести в их состав вводят соляную кислоту, хлористый кальций или хлористый натрий, а также уменьшают водоизвестковое отношение. Для замедления сроков схватывания к извести добавляют гипс, серную кислоту, поверхностно-активные вещества и водные вытяжки из растений, а также увеличивают водоизвестковое отношение и удлиняют сроки перемешивания смесей. Добавки гипса, соляной кислоты и хлористого кальция повышают прочность растворов и бетонов на основе молотой извести-кипелки. Добавка замедлителей схватывания способствует устранению явлений неравномерности изменения объема молотой негашеной извести, встречающихся при отсутствии необходимых условий твердения.

При производстве изделий на молотой негашеной извести возможны следующие приемы перемешивания растворной смеси: обычное перемешивание, длительное перемешивание свыше 5 мин, перемешивание раствора в два приема с выдержкой после первого перемешивания. При правильно выбранном режиме перемешивания раствора неравномерность изменения его объема устраняется. Для изготовления молотой извести пригодны известняки, содержащие значительное количество глинистых и магнезиальных примесей, так как при этом не образуются отходы, неизбежные при производстве гидратной извести.

При производстве смешанных цементов на основе извести (известково-шлаковый, известково-глинитный, известково-зольный и т. д.) применение негашеной извести более эффективно, чем гашеной извести-пушонки. Тонкость помола негашеной извести оказывает большое влияние на ее свойства, особенно при наличии пережога. Однако даже весьма тонкий помол не может полностью устранить те отрицательные явления, которые влечет за собой «жесткий» и неравномерный обжиг извести.

Как указывалось выше, при тонком помоле возможно получение карбонатной извести, содержащей наряду с окисью кальция и некоторое количество углекислого кальция. Выпуск такой извести может быть осуществлен за счет неполного (частичного) обжига известняков. Карбонатную известь более целесообразно получать путем совместного помола полностью обожженной извести и необожженного известняка.

Комовую негашеную известь отгружают в крытых вагонах навалом или в контейнерах. Молотую негашеную известь всех видов можно отгружать в цементовозах, контейнерах или в бумажных битумированных мешках из крафт-целлюлозы. Гашеную известь отгружают в цементовозах, контейнерах или непропитанных мешках из крафт-целлюлозы. Срок хранения молотой негашеной извести в бумажных мешках с момента изготовления до применения в дело не должен превышать 15 сут. В герметической таре срок хранения молотой негашеной извести не ограничивается.

## § 6. Твердение изделий на основе воздушной извести при обычных температурах

При твердении строительных известковых растворов или известково-песчаных изделий на гашеной извести в условиях обычных температур мелкие частицы гидрата окиси кальция в присутствии воды перекристаллизовываются в более крупные. Растущие в растворе кристаллы $Ca(OH)_2$ срастаются друг с другом, образуя известковый каркас, окружающий частицы песка. Процесс кристаллизации гидрата окиси кальция протекает весьма медленно.

Наряду с этим при твердении извести происходит карбонизация гидрата окиси кальция за счет поглощения углекислоты из воздуха:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + nH_2O = CaCO_3 + (n+1)H_2O$$

Образование $CaCO_3$, обусловливающее так называемое карбонатное твердение, протекает достаточно интенсивно только в присутствии влаги, что видно из приведенной выше реакции. Пленка углекислого кальция, образующаяся на поверхности раствора в первый период твердения, затрудняет попадание углекислоты во внутренние его слои. Благодаря этому процесс карбонизации, который может идти сравнительно интенсивно в присутствии достаточного количества углекислоты, почти приостанавливается.

Раствор на гашеной извести твердеет весьма медленно. Стены, сложенные на известковом растворе, долгое время остаются сырыми, так как продолжается медленное выделение влаги. В толстых стенах зданий через много десятков и даже сотен лет после их возведения обнаруживают сухой, а иногда даже пластичный гидрат окиси кальция.

Д. И. Менделеев указывал, что камни скрепляются известью вначале в слабой степени, но в дальнейшем благодаря образованию углекислой, кремнекислой и других солей кальция прочность известкового раствора постепенно повышается.

Чистое известковое тесто из-за сильной усадки при высыхании растрескивается, вследствие чего к нему добавляют от двух до четырех объемных частей песка. Известь с песком образует весьма пластичный и удобообрабатываемый строительный раствор. При обычных условиях службы сооружений без подогрева и искусственного создания влажной среды химическое взаимодействие между песком и известью протекает весьма медленно и не имеет практического значения. Песок в известковом растворе служит скелетом, препятствующим изменению объема и растрескиванию раствора при высыхании. Кроме того, он удешевляет раствор и делает его более пористым, что облегчает удаление испаряющейся воды и доступ углекислоты внутрь. Сцепление между частицами песка и извести получается достаточно прочным.

В известковом растворе должно быть столько извести, чтобы ее было достаточно (с небольшим избытком) для заполнения всех пустот между песчинками и обмазывания каждой из них известковым тестом. При большом избытке извести, а также при неравномерном ее распределении среди песчинок в местах скопления извести при затвердевании могут появиться трещины. Для известкового раствора лучше применять горный песок, состоящий из угловатых зерен. Речной песок состоит из круглых и окатанных зерен, имеет сравнительно менее развитую поверхность, что обусловливает меньшую прочность его сцепления с известью. Однако речной песок чище, чем горный. Не меньшее значение имеет и зерновой состав песка, причем желательно, чтобы промежутки между крупными песчинками заполнялись не известью, а мелкими зернами песка.

При твердении молотой негашеной извести вначале происходит ее растворение в воде с образованием насыщенного раствора, который быстро становится пересыщенным, так как растворимость извести при наблюдаемом повышении температуры падает, а также из-за отсасывания воды внутрь зерна еще не погасившейся его частью. При медленном и слабом пересыщении, которое имеет место, когда применяется гашеная известь, создаются условия для образования кристаллов, слабо, однако, связанных друг с другом. При быстром и сильном перенасыщении раствора, при применении негашеной извести образуются коллоидные массы. Эти массы появляются также и вследствие того, что получающийся при затворении негашеной извести водой гидрат окиси кальция

состоит из частиц, приближающихся по своим размерам к коллоидным. Коллоидный гидрат окиси кальция быстро коагулирует в гидрогель, склеивающий зерна друг с другом.

По мере дальнейшего отсасывания воды внутренними слоями зерен, а также ее испарения гидрогель уплотняется, что вызывает рост прочности твердеющей извести. Образующийся при твердении гашеной извести гидрогель содержит очень много воды, и его клеющая способность ослаблена, чего не наблюдается при твердении негашеной извести. Кристаллизация гидрата окиси кальция в условиях схватывания гасящейся извести способствует дальнейшему росту ее прочности. Последующая карбонизация гидрата окиси кальция повышает прочность затвердевшего раствора.

Таким образом, при затворении молотой негашеной извести водой происходит гидратационное твердение, характерное и для других вяжущих веществ и выражающееся в гидратации окиси кальция, коллоидации и кристаллизации продукта гидратации. Наряду с этим для процесса твердения при обычных температурах имеют значение испарение свободной воды при высыхании и естественная карбонизация. При автоклавной обработке затвердевших продуктов основное значение приобретает процесс взаимодействия извести с кремнеземом песка в присутствии воды при повышенной температуре.

В обычных условиях гидратационному твердению препятствует то обстоятельство, что гидратация окиси кальция протекает весьма быстро и со значительным тепловыделением, что может вызвать переход части воды в пар, который разрушает возникающую в процессе кристаллизации структуру. Кроме того, при переходе окиси кальция в ее гидрат наблюдается увеличение объема, которое отрицательно сказывается в том случае, когда этот процесс происходит в пластически недеформируемой массе. Однако если создать условия, при которых перекристаллизация гидрата окиси кальция протекала бы в не разрушаемой тепловым или объемным эффектом структуре, то будет происходить гидратационное твердение извести с образованием плотного, а следовательно, и прочного материала.

Условиями, способствующими гидратационному твердению, являются: быстрый и равномерный отвод выделяющегося при твердении тепла, использование форм, не допускающих увеличения объема твердеющей массы, и введение некоторых добавок, замедляющих процесс гидратации извести. При этом возникающая в процессе гидратационного твердения коагуляционная структура сохраняется и в ней выкристаллизовываются гидраты новообразований. Если же коагуляционная структура разрушается из-за повышения температуры или увеличения объема затворенной водой смеси, то при большой скорости гидратации извести, имеющей место в обычных условиях твердения, новая структура не успевает возникнуть и процесс перекристаллизации заканчивается в отдельных несросшихся частицах извести. Эффективными добавками — замедлителями гидратации извести — являются поверхно-

стно-активные вещества (сульфитно-дрожжевая бражка и др.), вводимые одновременно с гипсом. Для улучшения условий гидратационного твердения известь необходимо равномерно обжигать и возможно тоньше ее измельчать.

При твердении молотой карбонатной извести, состоящей из окиси кальция и углекислого кальция, имеют значение и процессы образования комплексных гидратных соединений типа основного карбоната кальция, например $x CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$. Кроме того, углекислый кальций дает множество центров кристаллизации, способствующих образованию в твердеющей извести кристаллов углекислого кальция. Это способствует ускоренному твердению карбонатной извести и приобретению ею повышенной прочности.

## § 7. Твердение изделий на основе воздушной извести при повышенных температурах

При твердении известково-песчаного раствора на воздухе в условиях обычных температур скорость химического взаимодействия между известью и песком весьма невелика и практически не вызывает существенного нарастания прочности. Если же известково-песчаные изделия обрабатывать паром повышенного давления (0,9 МПа) в автоклаве при соответствующей ему температуре (447,5 К), то происходит химическое взаимодействие между известью и кремнеземом песка с образованием гидросиликатов кальция, которые и обусловливают в основном прочность, долговечность и другие свойства известково-песчаных изделий.

В настоящее время известно более 20 гидросиликатов кальция (табл. 8). Некоторые из них известны как природные минералы (ксонотлит, гиллебрандит, тоберморит), бо́льшая же их часть синтезирована в искусственных условиях. В основу классификации гидросиликатов кальция положен структурный принцип: все известные соединения разделены на пять групп, в четыре из которых входят гидросиликаты кальция со сходной кристаллической структурой.

Физико-химическое исследование затвердевших известково-песчаных изделий автоклавного твердения и исследование реакций в системе $CaO — SiO_2 — H_2O$, проведенное Ю. М. Буттом, А. В. Волженским, Г. Калоусеком и др., показало, что в процессе твердения могут возникать различные гидросиликаты кальция. В плотных известково-песчаных изделиях, твердеющих при наиболее распространенном режиме автоклавной обработки (давлении 0,9—1,3 МПа, температуре 447,5—563,7 К, времени 8 ч), вначале возникает гидросиликат $C_2SH(A)$ ($\alpha$-гидрат $C_2S$), который затем переходит в $CSH(B)[CSH(I)]$.

Увеличение длительности автоклавной обработки приводит к образованию тоберморита ($C_4S_5H_5$). В изделиях, твердеющих при более высокой температуре (давлении) или в течение более длительного времени, появляется ксонотлит ($C_6S_6H$). В ячеистых изде-

лиях превращения протекают быстрее и конечным продуктом кроме названных гидросиликатов может явиться и гиролит ($C_4S_6H_5$).

Большое значение имеет и соотношение между гелеобразной и кристаллической фазой в цементирующем веществе.

Большинство исследователей считают, что при автоклавном твердении известь и кремнезем взаимодействуют путем растворения компонентов в жидкой фазе и последующего химического взаимодействия их в растворе. При данной температуре гидротермальной обработки каждый гидросиликат может быть устойчив лишь в определенном интервале концентраций окружающего его раствора. Изменение состава жидкой фазы приводит к превращению ранее стабильного гидросиликата в другой, устойчивый в жидкой фазе изменившегося состава. Такое превращение происходит за счет растворения первоначального гидросиликата и кристаллизации нового, отличающегося от исходного либо химическим составом, либо кристаллической структурой, либо и тем и другим одновременно.

**Гидросиликат** $C_2SH(A)$, или α-гидрат $C_2S$, кристаллизуется в форме призматических пластинок, часто срастающихся в сноповидные сростки. В силикатных изделиях нередко встречаются кристаллы размером $3—5 \cdot 10^{-5}$ м. Этот гидросиликат четко идентифицируется по данным ДТА, обнаруживая два эндотермических эффекта при 773 и 823 К. Легко разлагается кислотами, содой и раствором сахара. Карбонизация протекает медленнее, чем у других гидросиликатов кальция. Влажным углекислым газом этот гидросиликат разлагается на кальцит и аморфный кремнезем, причем первоначальные кристаллы гидросиликата не меняют при этом своей формы, не рассыпаются в порошок, а лишь увеличиваются в объеме. Прочность при сжатии мономинеральных образцов с объемной массой около 1000 кг/м³ меньше, чем у других гидросиликатов, и составляет 1—2 МПа. Однако при карбонизации прочность образцов резко возрастает. Образцы из этого гидросиликата отличаются высокой морозостойкостью: они выдерживают 75—100 циклов и более попеременного замораживания и оттаивания, и после карбонизации их морозостойкость значительно возрастает.

**Гидросиликат** CSH (I) имеет переменный химический состав, выражающийся формулой $C_{0,8-1,5}SH_n$. Структура слоистая, кристаллизуется в форме весьма тонких пластинок. Пластинки CSH(I) почти двумерны, их толщина составляет несколько элементарных ячеек, при наблюдении под электронным микроскопом они свертываются в трубки (волокна); это позволило многим исследователям считать CSH(I) волокнистым гидросиликатом в отличие от пластинчатого тоберморита, что является необоснованным. Кристаллы тоберморита характеризуются четко выраженной трехмерной структурой, они возникают при длительной гидротермальной обработке CSH(I). В известково-песчаных изделиях кристаллы CSH (I) и тоберморита имеют размер не более 1 мкм, а часть их — не более 0,1 мкм. Рентгенограммы CSH (I) и тоберморита в основном аналогичны, с тем отличием, что CSH(I) обнаруживает лишь часть дифракционных отражений, характерных для тоберморита.

| Группы гидросиликатов кальция | Название гидросиликатов кальция | Приблизительное содержание $CaO$, $SiO_2$ и $H_2O$ | | | Вероятная химическая формула | Форма кристалла |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | S | H | | |
| А. Гидросиликаты кальция со структурой волластонита | Некоит | 3 | 6 | 8 | $Ca_3(Si_6O_{15})\cdot 8H_2O$ | Волокна |
| | Окенит | 3 | 6 | 6 | $Ca_3(Si_6O_{15})\cdot 6H_2O$ | Волокна, пластинки |
| | Ксонотлит | 6 | 6 | 1 | $Ca_6(Si_6O_{17})\cdot(OH)_2$ | Волокна |
| | Фошагит | 4 | 3 | 1 | $Ca_4(Si_3O_9)\cdot(OH)_2$ | » |
| | Гиллебрандит | 2 | 1 | 1 | $Ca_2(SiO_3)\cdot(OH)_2$ | » |
| Б. Гидросиликаты кальция тоберморитовой группы | Тоберморит 14Å | 5 | 6 | 9 | $Ca_5(Si_6O_{18}H_2)\cdot 8H_2O$ | Пластинки, волокна редко |
| | Тоберморит 11,3Å | 5 | 6 | 5 | $Ca_5(Si_6O_{18}H_2)\cdot 4H_2O$ | Тонкие удлиненные пластинки |
| | Тоберморит 9,3Å | 5 | 6 | 0—2 | $Ca_5(Si_6O_{18}H_2)\cdot xH_2O$ | Тонкие пластинки, волокна |
| | Тоберморит 12,6Å | — | — | — | — | Тонкие пластинки, планки |
| | Тоберморит 10Å | — | — | — | — | Пластинки |
| | Полузакристаллизованные тоберморитыː | | | | | |
| | CSH(I) | — | — | — | — | Скрученная фольга |
| | CSH(II) | — | — | — | — | Волокна |
| В. Гидросиликаты кальция группы гиролита | Гиролит | 2 | 3 | 3 | $Ca_8(Si_{12}O_{30})\cdot(OH)_4\times\times 6H_2O$ | Гексагональные чешуйки |
| | Трускотит | 6 | 10 | 3 | $Ca_2(Si_4O_9)\cdot(OH)_2$ | Волокна |
| | Z-фаза (Ассарсона) | 2 | 4 | 3 | — | Гранулы |

Таблица 8

гидросиликатов кальция

| Показатели преломления | | | Параметры кристаллической решетки | | | Область существования гидросиликатов кальция | Обозначение по Р. Боггу |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_p$ | $N_m$ | $N_g$ | $a$, $10^{-10}$ м | $b$, $10^{-10}$ м | $c$, $10^{-10}$ м | | |
| — | 1,532 | — | 14,78 | 3,66 | 9,5 | $T \leqslant 373$—433 К, давление насыщенного пара | — |
| 1,530 | — | 1,541 | — | 7,3 | — | $T \leqslant 373$—433 К, давление насыщенного пара | $CS_2H_2$ |
| 1,583 | 1,583 | 1,594 | 16,5 | 7,33 | 7,03 | $T = 473$—683 К, давление насыщенного пара | $C_5S_5H$ или $C_3S_3H_2$ |
| 1,597 | 1,603 | 1,605 | 10,32 | 7,36 | 7,94 | $T = 573$—873 К, давление насыщенного пара | $C_5S_3H_3$ |
| 1,605 | — | 1,612 | 16,60 | 7,26 | 11,85 | $T = 433$—623 К, давление насыщенного пара | $C_2SH$ |
| — | — | — | — | — | — | $T$ — нормальная — 523 К, давление нормальное — давление насыщенного пара | Гидрат 14Å |
| 1,570 | 1,575 | 1,571 | 11,24 | 7,30 | 2,26 | $T \sim 523$ К, давление насыщенного пара | Гидрат 11,3Å |
| — | — | — | — | — | — | — | Гидрат 9Å |
| — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | Гидрат 10Å |
| 1,594 | 1,530 | — | 11,2 | 7,30 | 9,14 | $T = 448$ К, давление насыщенного пара | CSH (B) |
| — | 1,53—1,54 | — | — | 7,3 | — | $T \leqslant 448$ К, давление насыщенного пара, в том числе и нормальные условия | $C_2SH_2$ |
| 1,535 | — | 1,545 | 9,72 | — | 22,1 | $T = 433$—473 К, давление насыщенного пара | — |
| 1,528 | 1,549 | 1,529 | 9,72 | — | 18,71 | $T = 473$—623 К, давление насыщенного пара | — |
| — | — | — | — | — | — | $T = 403$—423 К, давление насыщенного пара | — |

| Группы гидросиликатов кальция | Название гидросиликатов кальция | Приблизительное содержание CaO, $SiO_2$ и $H_2O$ | | | Вероятная химическая формула | Форма кристалла |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | S | H | | |
| Г. Гидросиликаты кальция группы $\gamma$-$C_2S$ | Кальциевый хондродит | 5 | 2 | 1 | $Ca_5(SiO_4)_2 \cdot (OH)_2$ | Призмы |
| | Килхоанит (фаза Z-Рой) | 3 | 2 | 0,3 | — | Гранулы |
| | Гидрат $\gamma$-$C_2S$ | 2 | 1 | 1 | — | » |
| Д. Другие гидросиликаты | Афвиллит | 3 | 2 | 3 | $Ca_3(HSiO_4)_2 \cdot 2H_2O$ | Призмы |
| | Гидрат $\alpha$-$C_2S$ | 2 | 1 | 1 | $Ca_2(HSiO_4) \cdot (OH)$ | Призматические пластинки |
| | Фаза *Y* | 6 | 3 | 1 | $Ca_6(SiO_4) \cdot (Si_2O_7) \times \times (OH)_2$ | Призмы |
| | Гидрат трехкальциевого силиката | 6 | 2 | 3 | $Ca_6(Si_2O_7) \cdot (OH)_6$ | Иглы |

Кривая ДТА тоберморита показывает эндотермический эффект при 433 К, а CSH(I) — экзотермический эффект для CSH(I) с основностью 0,8—1,0 при 1108 К, с основностью 1,25 при 1138 К и с основностью 1,33 при 1173 К. При нагревании CSH(I) теряет воду в несколько стадий, что сопровождается сжатием слоев, подобно тому как это имеет место у минералов набухающих глин. Часть воды теряется, но может вновь поглощаться, в результате чего решетка CSH(I) вновь разбухает. В результате изделия, сцементированные CSH(I), обладают существенной усадкой при сушке и могут оказаться нестойкими в условиях попеременного увлажения и высушивания.

**Тоберморит** этими отрицательными свойствами не обладает. CSH(I) и тоберморит разлагаются кислотами и содой. Во влажном углекислом газе кристаллы разрушаются с образованием мелкодисперсного кальцита и аморфного $SiO_2$. Прочность при сжатии мономинеральных образцов CSH (I) с объемной массой около 1000 кг/м$^3$ превышает 30 МПа, а прочность тоберморита составляет 15—20 МПа. При испытании на морозостойкость CSH(I) выдерживает примерно 10 циклов попеременного замораживания и оттаивания, а тоберморит — 15. CSH(I) карбонизируется быстрее

*Продолжение табл. 8*

| Показатели преломления | | | Параметры кристаллической решетки | | | Область существования гидросиликатов кальция | Обозначение по Р. Боггу |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_p$ | $N_m$ | $N_g$ | $a$, $10^{-10}$ м | $b$, $10^{-10}$ м | $c$, $10^{-10}$ м | | |
| — | 1,530 | — | 11,42 | 5,05 | 8,94 | $T$=423—1223 К, давление насыщенного пара | — |
| 1,649 | — | 1,654 | 5,07 | 11,3 | 23 | $T$=623—1113 К, давление насыщенного пара | — |
| — | — | — | — | — | — | $T$=433—573 К, давление насыщенного пара | $C_2SH$ (C) |
| 1,617 | 1,620 | 1,633 | 16,27 | 5,63 | 13,23 | $T$=383—523 К, давление насыщенного пара | $C_3S_2H_3$ |
| 1,614 | 1,620 | 1,633 | 9,34 | 9,22 | 10,61 | $T$=373—723 К, давление нормальное — давление насыщенного пара | $C_2SH$ (A) |
| 1,650 | 1,661 | 1,664 | 6,82 | 6,94 | 12,88 | $T$=423—1073 К, давление насыщенного пара | — |
| 1,589 | — | 1,597 | 10 | — | 7,84 | Нормальные температура и давление; $T$=773 К и давление насыщенного пара | — |

других гидросиликатов, карбонизация тоберморита происходит несколько медленнее. При карбонизации прочность CSH (I) понижается, а тоберморита — возрастает.

**Ксонотлит** $C_6S_6H$ или $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$, кристаллизуется в форме игл размером до $10^{-5}$ м, на кривых ДТА дает небольшой эндотермический эффект при температуре около 1073 К, четко идентифицируется рентгенографически. Разлагается кислотами, содой и влажным углекислым газом. Прочность при сжатии мономинеральных образцов с объемной массой около 1000 кг/м$^3$ составляет 10—20 МПа. Морозостойкость — 15 циклов. При карбонизации свойства ксонотлита изменяются сравнительно в небольшой степени, при этом прочность несколько растет, а морозостойкость немного падает.

**Гиролит** $C_4S_6H_5$, или $4CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$, кристаллизуется в форме мелких чешуек. Кривая ДТА характеризуется экзотермическим эффектом при температуре около 1073 К. Разлагается кислотами, содой и влажным углекислым газом.

Таким образом, прочность низкоосновных гидросиликатов намного выше прочности двухосновных, а морозостойкость, наоборот, значительно ниже. Оптимальный фазовый состав изделий дол-

жен определяться условиями их службы. Если требуются изделия высокой прочности, не подвергающиеся усиленной карбонизации и частым попеременным замораживаниям и оттаиваниям, то нужно стремиться к цементации изделий гидросиликатом CSH(I). Если нужна высокая прочность и устойчивость к карбонизации, желателен ксонотлит. При необходимости высокой морозостойкости изделий и устойчивости к интенсивной карбонизации наряду с CSH(I) или тоберморитом желательно присутствие в цементирующем веществе α-гидрата $C_2S$.

При обычных температурах растворимость извести значительно выше растворимости кремнезема. При повышении температуры растворимость извести падает, а растворимость кремнезема возрастает. Растворимость аморфной кремнекислоты уже при температуре выше 403 К становится больше растворимости $Ca(OH)_2$, а при 473 К превышает ее более чем в 15 раз. Растворимость крупнокристаллического кварца сравнивается с растворимостью $Ca(OH)_2$ при температуре 443—453 К, а при 473 К превышает ее в 4,5 раза.

Разный характер изменения растворимости $Ca(OH)_2$ и кремнезема при повышении температуры приводит к тому, что взаимодействие начинается в насыщенном относительно извести растворе, в котором устойчива богатая известью кремнеземистая фаза, например α-гидрата $C_2S$, которая и образуется на первой стадии обработки в образцах любого исходного состава и существует, пока $Ca(OH)_2$ не свяжется полностью, т. е. пока раствор насыщен известью. После связывания свободной извести в гидросиликат концентрация $SiO_2$ в жидкой фазе начинает расти в результате растворения свободного кремнезема. Рост концентрации $SiO_2$ продолжается до тех пор, пока богатая известью фаза остается устойчивой. При определенной концентрации $SiO_2$ в растворе начинается переход богатой известью фазы в менее основный гидросиликат, устойчивый в новых условиях. Аналогичный процесс повторяется вплоть до образования твердой фазы, устойчивой в насыщенном растворе $SiO_2$ или в растворе, концентрация которого обусловлена собственной растворимостью новообразований (в случае полного связывания исходных компонентов).

Выпадающие из раствора новообразования высокодисперсны и вследствие этого склонны к образованию коллоидной структуры. Последняя может препятствовать растворению исходных компонентов и возникающих на ранних стадиях реакции гидросиликатов. В соответствующих условиях это приводит к значительному замедлению реакции и стабилизирует первоначально возникшие богатые известью метастабильные фазы, которые к тому же неблагоприятны с технологической точки зрения, так как сообщают изделию меньшую прочность, чем низкоосновные гидросиликаты.

Возникающие при автоклавной обработке известково-песчаных смесей гидросиликаты кальция первоначально выпадают из раствора в микрокристаллическом состоянии, так как раствор сильно пересыщен (по крайней мере по отношению к известковому ком-

понеиту). Пока присутствуют свободные исходные компоненты, перекристаллизация мелких частиц гидросиликата в крупные невозможна, поскольку растворимость даже самых мелких частиц новой фазы меньше растворимости исходных фаз (иначе новая фаза вообще не возникала бы). Происходит рост как мелких, так и крупных кристаллов (наличие кристаллов новообразований, различающихся по размерам, вызывается колебаниями в концентрации раствора на различных участках) за счет растворения новых порций извести и кварца. Рост кристаллов приводит к появлению контактов между ними, к срастанию отдельных кристаллов в общий каркас. Кристаллы новообразований заполняют промежутки между частицами кремнезема. По мере увеличения числа кристаллов и их размера упрочняется кристаллический сросток, причем он постепенно связывает непрореагировавшие частицы исходных компонентов. Поэтому чем длительнее гидротермальная обработка (до известного предела), тем выше прочность изделий.

По мере увеличения длительности гидротермальной обработки образуется жидкая фаза такого состава, в которой первоначально возникший гидросиликат становится нестабильным. Происходит перекристаллизация этого гидросиликата в другой (обычно менее основной), устойчивый в жидкой фазе изменившегося состава. Растворение гидросиликата начинается с термодинамически наименее устойчивых участков кристаллического сростка. Такими участками являются места контактов отдельных кристаллов. Растворение этих контактов приводит к некоторому падению прочности сростка и изделия.

Перекристаллизация первоначально возникшего сростка гидросиликата в другой происходит в уже затвердевшем материале и потому приводит к понижению прочности. Последнее постепенно перекрывается формированием сростка из нового гидросиликата, и прочность вновь начинает расти. Аналогичный процесс повторяется вплоть до образования стабильной фазы. Результирующий кристаллический сросток может состоять из кристаллов различных фаз, так как метастабильные фазы могут длительное время существовать, если их растворение по каким-либо причинам затруднено.

Следует различать два этапа образования кристаллического сростка: формирование сростка и его обрастание. По мере перехода исходных компонентов в новообразования пересыщение раствора падает и наступает момент, когда образование новых зародышей кристаллизации становится невозможным; затруднено и срастание еще не сросшихся кристаллов. Происходит лишь рост возникших кристаллов, в том числе составляющих сросток, обрастает кристаллический сросток (каркас), он уплотняется и упрочняется. Однако чрезмерно затянувшееся обрастание сростка может привести к развитию в нем внутренних напряжений, к его разбуханию и разрушению. Должно существовать оптимальное соотношение между количествами веществ, которые расходуются на формирование и обрастание сростка. В этом случае прочность сростка

будет максимальной. Надо отметить, что если формирование сростка идет при чрезмерно высоком пересыщении, то он будет состоять из очень мелких кристаллов и прочность его будет понижена. Кроме того, если сросток формируется слишком долго (медленно уменьшается пересыщение), то на обрастание сростка остается мало исходного вещества и он получается чрезмерно пористым и недостаточно прочным.

Следовательно, процесс твердения (образование сростка) определяется величиной пересыщения раствора и скоростью ее изменения. Максимально возможная величина пересыщения определяется растворимостью исходных компонентов (активностью и дисперсностью кремнезема и извести), а скорость падения пересыщения определяется скоростью перехода в раствор исходных компонентов (зависящей главным образом от величины их поверхности) и скоростью связывания компонентов в новообразовании, выкристаллизовывающемся из раствора.

Таким образом, в процессе создания кристаллизационной структуры, иначе говоря, в процессе твердения изделий, можно различать три стадии: 1) образование кристаллических зародышей гидросиликатов, некоторый рост кристаллов и увеличение их числа без срастания; 2) формирование кристаллического сростка; 3) разрушение (ослабление) сростка вследствие перекристаллизации контактов между кристаллами.

Протекание этих физических процессов непосредственно связано с химическими процессами взаимодействия извести и кремнезема. Твердеют именно новообразования, количество и состав которых непрерывно меняются в течение гидротермальной обработки изделия.

На процесс автоклавного твердения известково-песчаных изделий существенное влияние оказывают различные факторы. Увеличение дисперсности извести и кремнезема повышает растворимость реагирующих компонентов и скорость их растворения. Это приводит к ускорению взаимодействия извести, песка и воды. Однако для получения максимально прочного сростка новообразований нельзя беспредельно увеличивать дисперсность: существует некоторая оптимальная ее величина, при которой достигается оптимальное пересыщение раствора, необходимое для получения прочного кристаллического сростка. Увеличение дисперсности одного из двух компонентов приводит к увеличению его концентрации в жидкой фазе и сказывается на фазовом составе новообразований. Так, увеличение концентрации в жидкой фазе ионов кальция стабилизирует богатые известью фазы, замедляя их переход в низкоосновные гидросиликаты.

Измельчение до той или иной степени дисперсности части или всего количества песка, применяемого для производства известково-песчаных изделий, стало одним из основных способов повышения прочности этих изделий до прочности бетонных деталей. Добиться этого можно как помолом всего количества песка в дезинтеграторе, шаровой мельнице или других помольных аппаратах, так и

смешением немолотого песка с определенным количеством молотого.

При обычной температуре автоклавной обработки известково-песчаных изделий (447,5 К) растворимость кварца уже превышает растворимость $Ca(OH)_2$, а при более высоких температурах это различие сильно возрастает. Повышение растворимости извести путем увеличения ее дисперсности в ряде случаев имеет не меньшее значение, чем измельчение песка. Опыты показывают, что увеличение дисперсности $Ca(OH)_2$ путем гашения извести при 373 К или путем варки смеси CaO и песка позволяет повысить прочность автоклавных силикатных изделий примерно на 50%.

При производстве автоклавных известково-песчаных материалов необходимо стремиться к тому, чтобы в кратчайший срок связать с песком в новообразования возможно больше извести. Так как прочность этих материалов определяется главным образом образованием гидросиликатов, то более полное связывание извести в эти новообразования вызовет уменьшение того ее количества, которое необходимо для получения материала нужной прочности. При малой степени связывания извести в процессе гидротермальной обработки приходится увеличивать ее расход. Наличие в изделиях свободной извести снижает их прочность, так как в присутствии свободной извести обычно образуется малопрочный $\alpha$-гидрат $C_2S$; прочность кристаллического сростка $Ca(OH)_2$ ниже, чем прочность гидросиликатов. Степень связывания извести зависит от ряда факторов: вида исходных материалов, степени их дисперсности, режима автоклавной обработки, введения различных интенсификаторов процесса твердения, тщательности смешения исходных материалов и т. д.

Увеличение температуры гидротермальной обработки ускоряет взаимодействие извести и кремнезема. Это объясняется тем, что ускоряется растворение кварца и увеличивается его растворимость, что приводит к большей концентрации $SiO_2$ в жидкой фазе. Увеличивается также подвижность растворенных компонентов и ускоряется процесс их диффузии через коллоидную структуру и кристаллический сросток новообразований. Наряду с этим ускоряется химическая реакция вследствие увеличения числа активных соударений растворенных компонентов. Следует отметить, что, хотя скорость растворения извести и увеличивается с повышением температуры, растворимость ее падает, и это должно замедлять процесс. Однако факторы, ускоряющие процесс образования гидросиликатов кальция, значительно превышают эффект этого замедления.

Повышать давление пара, а следовательно, и температуру в автоклавах целесообразно лишь до определенной величины (примерно до 1,1—1,7 МПа). Для каждого состава шихты имеется своя оптимальная величина давления (и соответственно время выдержки) в автоклаве, что обеспечивает полноту реакции образования гидросиликата кальция и его кристаллизацию. Дальнейшее повышение давления (а также увеличение времени выдержки при этом давлении) сверх оптимальных значений может вызвать чрезмерный

рост кристаллов, что, по-видимому, повлечет за собой возникновение менее желательной структуры цементирующего вещества. Эта структура характеризуется меньшим количеством и большими размерами кристаллов, значительно слабее переплетающихся и связанных друг с другом, чем структура, представленная значительно большим количеством меньших по размерам кристаллов, как это наблюдается при оптимальном режиме гидротермальной обработки.

Процесс автоклавного твердения известково-песчаных изделий можно интенсифицировать, вводя в состав известково-песчаной массы добавки, ускоряющие процесс образования цементирующего вещества, увеличивающие общее содержание его в изделии или содействующие кристаллизации возникающих новообразований.

*Первая группа* добавок включает большое количество хорошо растворимых в воде соединений, которые, находясь в растворе, ускоряют реакцию взаимодействия извести с кремнеземом. К этой группе относятся гидраты окисей калия и натрия, сернокислые, углекислые и хлористые их соединения, образующие при взаимодействии с $Ca(OH)_2$ те же гидраты, а также силикат натрия и ряд других веществ. Химические ускорители процесса образования гидросиликата кальция вводятся в силикатную массу в небольших количествах (обычно до 0,5%). Введение повышенных количеств этих добавок может вызвать отрицательные явления, например появление выцветов.

*Вторая группа* интенсификаторов твердения представляет собой активные тонкодисперсные добавки—кремнезем, глинозем или окись железа, а также их соединения. Эти вещества в процессе гидротермальной обработки изделий вступают в химическое взаимодействие с гидратом окиси кальция, вследствие чего общее содержание цементирующего вещества в изделии увеличивается. Кроме того, активные тонкодисперсные добавки в силу своей высокой дисперсности заполняют пустоты между зернами песка. В результате повышается плотность (масса) изделий. Вводится этих добавок больше, чем ускорителей твердения (3—30%).

К активным тонкодисперсным добавкам, не способным твердеть самостоятельно, относятся: а) тонкодисперсные добавки, активные при обычной температуре и при автоклавном твердении; кислые активные минеральные добавки всех видов — осадочные породы (трепелы, диатомиты, опоки, горелые породы, глиеж); вулканические породы (трассы, пеплы, туфы, пемза); искусственные добавки (кислые золы, глиниты, цемянка и т. п.); б) тонкодисперсные добавки, которые, не будучи активными при обычных условиях твердения, становятся ими при автоклавной обработке, т. е. быстро вступают во взаимодействие с известью при гидротермальной обработке (молотые пески, песчаники, суглинки, колчеданные огарки, руды, пылевидный кварц и т. п.).

К активным тонкодисперсным добавкам, способным к самостоятельному медленному твердению, которое ускоряется при взаимодействии этих добавок с известью, относятся доменные гранулированные и отвальные шлаки, шлаки некоторых переделов ме-

таллургических производств, сланцевые и другие основные золы, обожженные мергели и т. п. Эти добавки могут частично, а в отдельных случаях и полностью, заменить известь.

Входящие в *третью группу* добавок кристаллические затравки служат центрами кристаллизации и способствуют ускорению процесса кристаллизации возникающих при автоклавном твердении новообразований, что повышает прочность и долговечность изделий. Кристаллические затравки вводятся в количестве до 3%. К этим добавкам относятся молотый бой силикатных изделий, искусственно приготовленные кристаллические гидросиликаты и т. п.

Кроме добавок, интенсифицирующих процесс автоклавного твердения, в состав силикатной массы можно вводить уплотняющие тонкодисперсные добавки, которые заполняют пустоты между зернами песка. Это содействует улучшению зернового состава смеси и повышению плотности (уменьшению пористости) изделий, а также позволяет рациональнее использовать известь и в результате уменьшить ее расход. Уплотняющие добавки вводятся обычно в количестве до 10—15%. К таким добавкам относятся, например, молотый известняк и доломит.

Эффективность добавок различных видов зависит от характера применяемых сырьевых материалов и режима технологического процесса. Предпочтение следует отдавать местным добавкам: залегающим вблизи завода горным породам (пески, пылевидный кварц и т. п.), отходам производства данного или близлежащих заводов (бой силикатного кирпича и т. п.). Могут быть использованы и комплексные добавки, состоящие из различных веществ, которые в сочетании друг с другом наиболее эффективно ускоряют процесс автоклавного твердения известково-песчаных материалов.

Воздушная известь — распространенное вяжущее вещество. Растворы из нее употребляют для каменной кладки. Для этой же цели можно пользоваться и смешанными растворами, состоящими из извести, портландцемента и песка. Они прочнее известковых и пластичнее цементных. Известковые растворы применяют также для штукатурных работ как в смеси со строительным гипсом, так и без него. Известково-гипсовые растворы твердеют быстрее известковых, а схватываются медленнее гипсовых. Для штукатурных работ употребляют также известково-цементные растворы.

Воздушную известь используют в смеси с активными минеральными добавками для приготовления известково-пуццолановых, известково-шлаковых и ряда других цементов. Известь применяют в качестве вяжущего при производстве известково-песчаных изделий и ряда других бесцементных строительных деталей. В чистом виде или в смеси с мелом и красителями эта известь служит материалом для побелок, окрасок и декоративных целей.

В настоящее время для строительных целей применяют лишь около половины всей выпускаемой извести. Остальное количество используется в химической, сахарной, металлургической, целлюлозно-бумажной и некоторых других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве.

## § 8. Гидравлическая известь

Сырьем для производства гидравлической извести служат мергелистые известняки, т. е. известняки, содержащие 6—20% глинистых примесей.

Состав сырья, пригодного для производства гидравлической извести, иногда колеблется в широких пределах, причем получаемая из этого сырья известь может значительно отличаться по своим свойствам. Для характеристики химического состава сырья, содержащего известняк и глину, а также готового вяжущего вещества обычно пользуются гидравлическим, или основным, модулем

$$m = \frac{\%\,CaO}{\%\,SiO_2 + \%\,Al_2O_3 + \%\,Fe_2O_3}. \qquad (22)$$

Этот модуль для гидравлических известей колеблется в пределах от 1,7 до 9,0.

По ГОСТ 9179—70 различают два вида гидравлической извести: слабогидравлическую ($m$=4,5—9,0) и сильногидравлическую ($m$=1,7—4,5). Если продукт обжига имеет гидравлический модуль менее 1,7, то его относят к романцементу (1,1—1,7), если же более 9,0, то к воздушной извести.

По мере уменьшения гидравлического модуля, т. е. с увеличением количества глинистых и кремнеземистых примесей, в продукте обжига будет меньше свободной извести и больше силикатов, алюминатов и ферритов кальция. В связи с тем что способностью к гашению обладает свободная окись кальция, а гидравлическими свойствами — силикаты, алюминаты и ферриты кальция, по мере понижения содержания CaO гидравлическая известь будет менее способна к гашению и более способна к гидравлическому твердению.

Производственный процесс заключается в обжиге сырья и превращении обожженного продукта в порошок путем помола или гашения. В некоторых производствах гидравлическую известь после обжига подвергают гашению, отделению непогасившихся частиц и их помолу, смешению измельченных зерен с погасившимся материалом. В ряде случаев смешение измельченной и погасившейся части материала не производится, а выпускаются раздельно два продукта — слабая и сильная гидравлическая известь.

Температура и режим обжига гидравлической извести зависят от состава и структуры обжигаемого сырья. Чем больше в нем глинистых и магнезиальных примесей, тем ниже может быть температура обжига. Практически гидравлическая известь обжигается в пределах от 1173 до 1373 К.

Установление и соблюдение оптимального режима обжига имеют большое значение: недожог или пережог снижают качество гидравлической извести. Известь, обожженная до спекания, почти не гасится, а в размолотом виде может дать вяжущее, не обладающее равномерностью изменения объема.

Обжиг гидравлической извести может производиться в тех же печах, что и обжиг воздушной извести. Главным образом применяются шахтные печи, снабженные полугазовыми топками или топками полного сгорания. Расход условного топлива на обжиг гидравлической извести несколько меньший, чем при обжиге воздушной, и составляет 12—14% от массы обожженной извести. После дробления сырьевые материалы поступают в шахтную печь в виде кусков размером 0,06—0,15 м. Обожженный материал для ускорения гашения дополнительно подвергается более тонкому дроблению.

Обожженая гидравлическая известь состоит из образующихся преимущественно путем реакций в твердом состоянии $2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и оставшейся, не вошедшей в реакцию с кислотными окислами CaO, а также MgO и непрореагировавших зерен кварца.

В той части извести, которая при гашении не рассыпается в порошок, содержится большое количество силикатов, алюминатов и ферритов кальция, обусловливающих гидравлическое твердение, а также могут быть зерна известняка, непогасившейся извести, комья загашенной, скомковавшейся извести и ошлакованная часть золы топлива. Зерна гидравлически активной части извести, не рассыпавшейся при гашении, имеют темный цвет и отличаются большей твердостью.

В связи с этим гашение гидравлической извести надлежит производить на соответственно оборудованных заводах. В зависимости от состава извести количество воды, теоретически необходимое для гашения, будет составлять 7—17%. Практически нужен некоторый избыток воды, так как при повышении температуры в процессе гашения часть ее испаряется. Обычно берут воду в количестве, в 1,5 раза превышающем теоретически нужное.

В зависимости от количества глинистых примесей и равномерности распределения их по всей массе сырья могут применяться различные схемы производства гашеной гидравлической извести с выпуском одного или нескольких продуктов. Производство ее при выпуске одного продукта заключается в следующем. Обожженный продукт гасят и выдерживают в силосе (до 15 сут), после чего погасившиеся частицы отделяют в сепараторе от непогасившихся. Последние измельчают в мельнице и затем возвращают в гасильный аппарат для догашивания, откуда они поступают в общий поток. Отделенный в сепараторе порошок погасившейся и частично измельченной извести направляют в силос и после выдерживания в нем подвергают упаковке.

Получаемый по такой схеме продукт представляет собой смесь компонентов, различных по гидравлической активности. Если в сырье содержится много глинистых примесей, то производственный процесс строится с расчетом получения двух продуктов, отличающихся друг от друга по степени гидравлической активности. В этом случае измельченная непогасившаяся часть не направляется в общий поток и не смешивается с погасившейся частью гидравли-

ческой извести, а выпускается в виде отдельного продукта, представляющего собой сильногидравлическую известь. Отделенная в сепараторе погасившаяся фракция содержит меньшее количество гидравлических составляющих и представляет собой слабогидравлическую известь.

Может применяться также схема производства с получением трех продуктов, при которой сильногидравлическая известь разделяется на два продукта, отличающиеся друг от друга по активности. В этом случае выходящая из сепаратора крупная фракция извести подвергается вторичному гашению, причем погасившаяся часть представляет собой один продукт, а размолотая непогасившаяся часть — другой.

Эти способы производства с гашением продукта обжига, выдерживанием загашенного продукта в течение длительного времени в силосах, отделением непогасившихся частиц от погасившихся и последующим домалыванием первых сравнительно сложны. Поэтому более целесообразно превращать гидравлическую известь в порошок только путем помола без предварительного гашения. Однако у такой молотой гидравлической извести в некоторых случаях наблюдается неравномерное изменение объема.

При твердении гидравлической извести протекают процессы, характерные как для воздушного, так и для гидравлического твердения. Первые обусловливаются твердением гидрата окиси кальция или окиси кальция аналогично воздушной извести. Вторые процессы вызываются твердением силикатов, алюминатов и ферритов кальция; в результате их взаимодействия с водой появляются гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция. Сочетание воздушного и гидравлического твердения и многообразие возникающих при этом химических и физических явлений значительно усложняют изучение процессов, протекающих при твердении гидравлической извести.

По мере повышения содержания силикатов, алюминатов и ферритов кальция условия твердения гидравлической извести приближаются к условиям твердения романцемента, а с увеличением количества гидрата окиси кальция — к условиям твердения воздушной извести.

Гидравлическая известь прочнее воздушной, но отстает в этом отношении от многих вяжущих веществ. По ГОСТ 9179—70 остаток на сите № 008 (размер частиц более 0,08 мм) не должен превышать 10%, а на сите № 02 (0,2 мм) — 1%; предел прочности при сжатии через 28 сут комбинированного хранения (7 сут во влажном воздухе и 21 сут в воде) — не менее 2 МПа для слабогидравлической извести и не менее 5 МПа для сильногидравлической при испытании в стандартных образцах-кубах из раствора 1 : 3 пластичной консистенции с уплотнением раствора путем вибрирования или штыкования; кроме того, для сильногидравлической извести предел прочности при сжатии в возрасте 7 сут должен быть не ниже 1,0 МПа.

Гидравлическую известь выпускают сейчас в небольшом количестве. Ее можно использовать для изготовления строительных растворов, применяемых для кладки и штукатурки в сухой и влажной среде.

## § 9. Романцемент

Сырьем для производства романцемента служат мергели, в которых отношение между известковой и глинистой частями таково, что в результате обжига, не доводящего эти материалы до спекания, получают продукт, где вся или почти вся известь связана в силикаты, алюминаты и ферриты кальция.

Романцемент состоит главным образом из $2CaO \cdot SiO_2$; $CaO \times \times Al_2O_3$; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$; $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и $MgO$. Ввиду отсутствия свободной извести или наличия ее в небольшом количестве, обожженный продукт при смачивании водой не гасится и, следовательно, не рассыпается в порошок. Романцемент превращается в порошок исключительно путем помола. Для замедления схватывания и улучшения свойств романцемента допускается введение в его состав при помоле до 5% гипса. Разрешается также вводить до 15% гидравлических добавок.

Производство романцемента заключается в обжиге мергеля или искусственно составленной смеси известняка и глины и последующем помоле обожженного продукта. Выбор температуры обжига зависит от состава и структуры сырья. При отсутствии или малом количестве углекислого магния температура обжига должна составлять 1273—1373 К. Для обжига магнезиальных мергелей такая температура высока, так как окись магния при этом будет пережжена и окажется мало способной к гидратации. Поэтому при обжиге таких мергелей желательно снижать температуру обжига до 1073—1173 К. При этом необходимо стремиться к возможно более полной декарбонизации углекислого кальция, образованию силикатов и алюминатов кальция, а также к получению активной, способной к гидратации магнезии. Равномерный обжиг магнезиальных мергелей при правильно выбранной температуре может дать продукт удовлетворительного качества.

Для обжига применяются исключительно шахтные печи, хотя для этой цели могут быть использованы и другие виды печей. Обжиг производится в шахтных пересыпных и с выносными топками печах.

Ввиду небольшого содержания свободной окиси кальция (по сравнению с гидравлической известью) гидравлические свойства в романцементе ярко выражены. Схватывание и твердение романцемента основано на гидратации силикатных составляющих (а также окиси магния, если она в нем содержится). По техническим условиям начало схватывания романцемента должно наступать не ранее чем через 15 мин, а конец — не позднее чем через 25 ч от начала затворения. Следовательно, романцемент имеет большой интервал схватывания (промежуток времени от начала до конца схваты-

вания) и отличается быстро наступающим началом схватывания и замедленным его концом. У различных видов романцемента разная скорость схватывания, что объясняется нестабильностью его состава.

Количество воды, потребной для получения из романцемента теста нормальной густоты, колеблется от 30 до 50%. Тонкость помола романцемента должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 был не более 5%, а на сите № 008 — не более 25% просеиваемой пробы. В производстве необходимо стремиться к возможно более тонкому помолу романцемента.

В XIX в. романцемент сравнительно широко применялся в строительстве, в частности в жилищном строительстве дореволюционной Москвы. В настоящее время он, так же как и гидравлическая известь, используется в незначительном количестве. Его можно применять в растворах для каменной кладки наземных и подземных частей сооружений, а также для изготовления бетона низких марок.

# ГЛАВА V

# ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## § 1. Состав портландцементного клинкера

Особенностью портландцементного клинкера является непостоянство минералогического состава.

При обжиге сырьевой смеси при температурах 1273—1523 К вначале образуются ферриты и алюминаты кальция. При повышении температуры эти соединения плавятся (минералы-плавни), образуя жидкую фазу клинкера, в результате чего синтез переходит в расплав — раствор. Образовавшийся к этому времени ортосиликат кальция — двухкальциевый силикат $Ca_2SiO_4(2CaO\cdot SiO_2)$ и часть CaO, образовавшаяся за счет термической диссоциации $CaCO_3$, растворяются в клинкерной жидкости (жидкой фазе) и из расплава кристаллизуется более основный оксиортосиликат $Ca_3SiO_5$ — трехкальциевый силикат $(3CaO\cdot SiO_2)$. Соотношение между двухкальциевым и трехкальциевым силикатами в клинкере может меняться. Могут изменяться также соотношения между минералами-силикатами и минералами-плавнями. Последнее в значительной степени (хотя и неоднозначно) определяется соотношением $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$, называемым силикатным модулем $n$, значения которого колеблются от 1,7 до 4, причем чем выше значение силикатного модуля, тем меньше алюминатов и алюмоферритов в клинкере (минералов-плавней) и тем меньше при спекании сырьевой смеси образуется расплава — жидкой фазы.

Соотношение между двухкальциевым и трехкальциевым силикатами определяется концентрацией в клинкере окиси кальция (концентрацией карбоната в сырьевой смеси). Поскольку первоначально образуются ферриты и алюминаты, то часть CaO расходуется на насыщение $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$. Оставшаяся CaO расходуется на образование двухкальциевого ($C_2S$) и трехкальциевого ($C_3S$) силикатов. Вначале вся $SiO_2$ свяжется в $C_2S$, и если имеется ее избыточное количество, то образуется из $C_2S$ и CaO трехкальциевый силикат ($C_3S$).

**Модули.** Для оценки возможного содержания в клинкере $C_3S$ при заданной концентрации CaO служит предложенный В. А. Киндом коэффициент насыщения

$$KH=\frac{CaO_{общ}-(CaO_{св}+1{,}65Al_2O_3+0{,}35Fe_2O_3+0{,}7SO_3)}{2{,}8\,(SiO_{2(общ)}-SiO_{2(св)})}, \qquad (23)$$

где CaO, $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $SO_3$ — концентрация окислов в клинкере. При $KH=1$ в клинкере достаточно извести, чтобы весь $SiO_2$ превратился в $C_3S$. При значениях $KH<1$ в клинкере будет обра-

зовываться как $C_3S$, так и $C_2S$, причем чем меньше $KH$, тем больше в клинкере $C_2S$. При $KH=0{,}67$ силикаты представлены только $C_2S$. Коэффициенты при $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $SO_3$, $SiO_2$ — мольные отношения CaO к кислотному окислу в клинкерных соединениях — алюминате, силикате, алюмоферрите (твердом растворе алюмината в феррите). Алюмоферриты имеют переменный состав, и молекулярная формула $C_4AF$ выражает только более распространенное соотношение в алюмоферрите. Поэтому для характеристики клинкера вводят глиноземистый или алюминатный модуль $p=Al_2O_3/Fe_2O_3$, характеризующий состав алюмоферритной фазы в клинкере. Значения глиноземистого модуля колеблются в интервале от 0,9 до 3,0. Если молекулярное отношение в алюмоферрите $Al_2O_3/Fe_2O_3$ равно 1 ($p=0{,}64$), то считают, что в клинкере образуется только $C_4AF$. Если $p>0{,}64$, то кроме $C_4AF$ в клинкере присутствуют и алюминаты. 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). В этом случае $KH$ определяется (если $p<0{,}64$) по формуле

$$KH=\frac{C-(1{,}1A+0{,}7F+0{,}7SO_3)}{2{,}8S}. \qquad (24)$$

Итак, клинкер имеет переменный фазовый состав — переменное соотношение между минералами, образующими клинкер. Однако и состав фаз в клинкере непостоянен. Это связано со способностью отдельных соединений (минералов) растворяться друг в друге, образуя твердые растворы. Кроме того, сырье часто содержит примесные окислы (компоненты $R_2O$, $P_2O_5$, $SO_3$, $TiO_2$, $Cr_2O_3$, $Mn_2O_3$). Эти примесные окислы могут растворяться в клинкерных минералах в виде окислов или соединений с CaO — фосфатов, сульфатов, манганатов и т. д.

**Фазовый состав клинкера.** Фазы портландцементного клинкера можно рассматривать как фазы и соединения переменного состава по Н. С. Курнакову. Бертоллидной фазой (соединением переменного состава) является алюмоферритная фаза клинкера, переменный состав которой был установлен Н. А. Тороповым. Состав алита и белита следует рассматривать с позиций образования твердых растворов и представлений о фазах переменного состава. Так, по данным Н. А. Торопова и А. И. Бойкова, при кристаллизации трехкальциевого силиката в системе $CaO—SiO_2—V_2O_3$ мольное соотношение $CaO/SiO_2$ достигает 3,13. При кристаллизации фазы двухкальциевого силиката в системе $CaO—SiO_2—TiO_2$ мольное соотношение $CaO/SiO_2>2{,}4$. Следовательно, алит и белит — это дальтонидные фазы, переменный состав которых лежит в области гомогенности фазы и характеризуется сингулярной точкой на диаграммах состояния.

На основании работ В. И. Корнеева и М. М. Сычева установлено, что двухкальциевый силикат может содержать в твердом растворе избыточную окись кальция и в отсутствие примесных компо-

нентов («нестехиометрическая» форма), причем область гомогенности двухкальциевого силиката простирается в системе $CaO—SiO_2$ вправо от точки состава $Ca_2SiO_4$ в пределах $CaO/SiO_2=2{,}00—2{,}35$ (максимальное насыщение — 10% избыточной окиси кальция).

Из изложенного вытекает важное положение — переменный состав фаз не может не сказаться на свойствах этих фаз, в том числе химических, определяющих последующие вяжущие свойства цементных паст. Следовательно, учение о фазах переменного состава играет важную роль в химии портландцемента. Переменный состав фаз клинкера позволяет регулировать свойства цемента (цементных паст), что позволяет выпускать цементы различных назначений и различной активности (марочности).

Поскольку при обжиге сырьевой смеси могут образовываться твердые растворы, в клинкере нет собственно $C_2S$ или $C_3S$, а присутствуют их твердые растворы. Условились называть твердые растворы на основе $C_2S$ — фазой белита (белитом), а на основе $C_3S$ — фазой алита (алитом).

*Алит* $C_3S$ (фаза трехкальциевого силиката) устойчив между 1523 и 2343 К и при 2343 К плавится инкогруэнтно, образуя расплав и CaO. Ниже 1523 К «чистый» $C_3S$ не разлагается или разлагается с очень малой скоростью. $C_3S$ при комнатной температуре имеет тригональную структуру (гексагональная решетка) и сложен из тетраэдров $SiO_4^{4-}$. Ионы кальция связывают тетраэдры и находятся в октаэдрической координации по отношению к кислородным ионам, не связанным с $SiO_4^{4-}$. При этом образуются искаженные атомные октаэдры вокруг ионов кальция и создаются пустоты в структуре, способные вмещать другие атомы. Это приводит к возможности легко образовывать твердые растворы на основе $C_3S$. Трехкальциевый силикат до температуры 1373 К имеет шесть аллотропных форм. Каждая из них образует твердые растворы, и все они близки к тригональной решетке. При высокой температуре решетка $C_3S$ ромбоэдрическая ($R$), а при охлаждении происходит понижение симметрии. Для полиморфизма $C_3S$ характерно незначительное преобразование атомного мотива типа смещений атомов без заметного нарушения химических связей.

При кристаллизации из расплава $C_3S$ образуются твердые растворы, захватывая в свою структуру MgO, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, CaO. Ионы $Ca^{2+}$ могут входить сверх стехиометрии, располагаясь в октаэдрических пустотах, хотя некоторые считают, что твердые растворы CaO в $C_3S$ — это явление, связанное с текстурой и сорбцией CaO на поверхности границ отдельных кристаллических образований.

Магний изоморфно может замещать в решетке $Ca^{2+}$, причем предел растворимости MgO зависит от температуры. Образование твердого раствора обычно стабилизирует высокотемпературные формы $C_3S$. При концентрациях MgO выше 2% в клинкере появляется самостоятельная фаза — периклаз.

Алюминий способен замещать в тетраэдрах $SiO_4^{4-}$ — $Si^{4+}$ при концентрации $Al_2O_3$ до 0,45%, одновременно располагаясь в октаэдрических пустотах структуры и обеспечивая тем самым электронейт-

ральность. При увеличении концентрации $Al_2O_3$ до 1% Al замещает в тетраэдрах Si и одновременно Ca (гетеровалентный изоморфизм).

Окись железа растворяется в $C_3S$ до 1,1%. В этих растворах $3Ca^{2+}$ замещаются на $3Fe^{3+}$, $6Si^{4+}$ — на $6Fe^{3+}$, а различие в зарядах компенсируется одним ионом $Fe^{3+}$, расположенным в пустотах решетки.

Алитом называют форму, представляющую твердый раствор MgO и $Al_2O_3$ (в виде алюмината). Иногда фаза алита может содержать ионы $Fe^{2+}$. При спекании сырьевой смеси примеси растворяются в устойчивой при высоких температурах триклинной форме — собственно алитовой фазе клинкера, однако при охлаждении эта фаза может переходить в низкосимметричную. Поэтому алиты могут быть в виде триклинной, моноклинной или тригональной модификации, что определяется концентрацией и набором примесей. Так, при низких концентрациях MgO фиксируется триклинная форма, а при больших — моноклинная. 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 случае, если сырье загрязнено фосфоритом, в алите может находиться до 2% $P_2O_5$. В алитах были обнаружены также Sr (до 0,5% SrO), Mn, Co (следы).

Для *белита* (фазы двухкальциевого силиката) характерен полиморфизм, и различают пять структурных форм $C_2S$:

$$\alpha\text{-}C_2S \xrightleftharpoons{1698K} \alpha'_H \xrightleftharpoons{1433K} \alpha'_L \xrightleftharpoons{948K} \beta\text{-}C_2S \xrightleftharpoons{803K} \gamma\text{-}C_2S$$

$\alpha$-$C_2S$ устойчив до температуры плавления (2403 K) и имеет тригональную решетку. В $\alpha$-форме растворяются $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Na_2O$, BaO, MgO, $Mn_2O_3$, $PO_4$. Стабилизируется $\alpha$-$C_2S$ при растворении довольно значительных количеств примесей, поэтому в промышленных клинкерах встречается редко. Структура $\alpha'$-$C_2S$ неизвестна, предполагают, что она идентична структуре $\beta$-$K_2SO_4$. Решетка $\beta$-формы $C_2S$ моноклинная, построена из тетраэдров $SiO_4$, атомов $Ca_I$, образующих колонки, связанные между собой атомами $Ca_{II}$, расположенными в пустотах структуры между тетраэдрами $SiO_4$. Координация $Ca_I$ и $Ca_{II}$ нерегулярная. Незначительные смещения атомов преобразуют структуру в орторомбическую типа $\beta$-$K_2SO_4$, характерную для $\alpha'$-формы, а большие изменения дают тригональную структуру тригонального $\alpha$-$C_2S$. Н. А. Торопов, Ф. И. Васенин и Б. В. Волконский наблюдали $\beta$-форму $C_2S$, устойчивую в интервале от 1173 до 1503 K. Известна также кубическая форма $C_2S$, устойчивая при 1873 K. При переходе $\beta$-формы в более низкотемпературную $\gamma$-форму происходит пульверизация (саморассыпание образца), связанная с существенной перестройкой структуры. Делались попытки использовать частичный распад $\beta$-формы при переходе в $\gamma$-$C_2S$ для получения клинкеров, не требующих измельчения, однако пока задача не решена. $\gamma$-$C_2S$ 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.

Белит клинкера является β-формой $C_2S$, решетка которого слегка искажена присутствием примесных ионов. $Ca^{2+}$ может быть замещен в решетке β-$C_2S$ на $Mg^{2+}$, $K^+$, $Ba^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, а группа $SiO_4^{4-}$ — на $SO_4^{2-}$ или $PO_4^{3-}$. В восстановительной атмосфере образующийся $Fe^{2+}$ (из $Fe_2O_3$) замещает $Ca^{2+}$, причем такой клинкер рассыпается. Устойчивость β-формы определяется не только примесями (стабилизируют MgO, $K_2O$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ и др.), но и размером кристаллов: чем мельче кристаллы, тем она устойчивее.

Кроме алита и белита клинкер содержит так называемую промежуточную фазу, которая состоит из кристаллов $C_3A$ (правильнее — твердых растворов на основе $C_3A$), и алюмоферритную фазу, представляющую твердые растворы феррита и алюмината.

*Трехкальциевый алюминат* $C_3A$ не проявляет полиморфизма, плавится с разложением при температуре 1815 К с образованием CaO и расплава. $C_3A$ имеет кубическую решетку, но структура алюмината неизвестна. Видимо, $C_3A$ растворяет MgO (до 2,5% по массе), которая замещает CaO; $C_3A$ также растворяет до 9% $Na_2O$, причем при достижении концентрации до 3% $Na_2O$ происходит изменение симметрии кристалла из кубической в орторомбическую. В промышленных клинкерах $C_3A$ содержит MgO. $C_3A$ способен растворять также $SiO_2$ (4Al замещаются 3Si).

*Алюмоферриты кальция.* В 1937 г. Н. А. Торопов показал, что минерал браунмиллерит ($C_4AF$) — это один из составов серии твердых растворов алюминатов в ферритах. Твердые растворы в системе $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3$ имеют предельный состав в области, богатой железом, совпадающий с $C_2F$. Область, богатая алюминием, простирается за состав $C_4AF$ и в присутствии MgO характеризуется составом $CA_2F$. 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 $Al_2O_3/Fe_2O_3$ колеблется в пределах от 2,2 до 2,3 и имеет состав, находящийся в пределах $C_6AF_2—C_6A_2F$. Алюмоферритная фаза промышленных клинкеров может содержать до 3% $K_2O$, 4% MgO и 7% $SiO_2$.

Итак, портландцементный клинкер содержит кроме алита и белита твердые растворы $C_3A$ и алюмоферритов, причем можно говорить о твердых растворах $C_3A$, $C_4AF$ и примесных компонентах как о самостоятельных фазах, подобных алиту или белиту.

Расчеты минералогического состава портландцементного клинкера проводят по формулам Р. Богга, В. А. Кинда и В. Н. Юнга, которые ввели коэффициент насыщения кремнезема известью (*КН*). При расчете используют силикатный *n* и глиноземный *p* модули; *КН*, *n* и *p* однозначно связаны друг с другом. Для клинкеров с глиноземным модулем $p>1{,}7$ при расчете вводят поправки, учитывающие растворение в алите и белите части MgO, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, щелочей, а также переменную основность алюмоферритов кальция.

При определении расчетного состава исходят из предположения достижения фазовых равновесий в системе $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$ и строгой стехиометрии клинкерных минералов; он отличается от фактического, определенного петрографическим, рентгенофазовым или рациональным химическим анализом. Это связано с тем, что в присутствии примесей состав фаз клинкера в результате образования твердых растворов отличается от теоретических $C_3S$, $C_2S$, $C_3A$, $C_4AF$, а также с неравновесностью системы. Например, состав белита может быть представлен формулой $C_{2,0-2,7}SA_{0,06-0,07}\times$ $\times F_{0,03-0,06}P_{0,01-0,07}$. Степень неравновесности связана с технологическими факторами: тонкостью помола, гранулометрией и минералогической природой сырьевых компонентов, присадкой золы топлива, режимом спекания и охлаждения.

**Структура клинкера.** Выделяют три типа петрографических микроструктур клинкера. Неравномерно зернистая (гломеробластическая) структура — чередование групповых скоплений алита и белита, различных по размерам,— характерна для клинкеров с низким коэффициентом насыщения и в случае использования в качестве сырья окремнелых известняков или если в сырье присутствует кварц (в глинах). При равномерно зернистой микроструктуре (монадобластической) алит и белит распределены равномерно поодиночке, не образуя скоплений и агрегатов. Такие клинкеры образуются при использовании жирных незапесоченных глин, при относительно низком силикатном модуле (достаточном количестве расплава при спекании). Аналогичные клинкеры образуются и при спекании шихт с высоким *КН* при условии повышенной температуры спекания. Неправильная (зональная) микроструктура клинкера с послойным распределением алита и белита в заводских клинкерах встречается очень редко.

В результате различий в условиях минералообразования (скорость охлаждения, количество и свойства расплава, микропримеси) возникают кристаллы игольчатой, кубической, пластинчатой, дендритной формы. Температура появления клинкерного расплава определяется в сырьевых смесях в присутствии примесных компонентов. Расплав появляется в интервале от 1423 до 1573 К. Чем раньше появляется расплав, тем более хорошо оформленными (закристаллизованными) и более крупными должны быть кристаллы алита. Удлиненные кристаллы обычно образуются при быстром охлаждении клинкера. В этих условиях могут образовываться и пластинчатой формы кристаллы, так как при большой поверхности и малой толщине легче отдавать тепло. Если же клинкер охлаждается медленно, то кристаллизация неотчетливая и образуются сростки кристаллов с включениями. Быстрое охлаждение способствует фиксации более активной структуры алита и белита. На участке охлаждения за счет рекристаллизации кристаллы могут расти, изменять форму и даже распадаться.

Режим охлаждения влияет на размеры кристаллов — при быстром охлаждении клинкер сложен из более мелких кристаллов четкой правильной формы с гладкой поверхностью и ровными краями.

Слишком долгое пребывание клинкера в зоне высоких температур или медленное охлаждение могут привести к рекристаллизации, в результате чего образуются круглые, неправильной формы сростки кристаллов алита. Размеры и форма кристаллов влияют на их реакционную способность и таким образом проявляются в активности цемента (скорости набора прочности и марочной прочности). Однако активность клинкерных минералов связана не только с режимом спекания, но в значительной степени определяется наличием в них примесных компонентов.

На форму, размеры и свойства поверхности кристаллов влияют микропримеси, поскольку ряд примесных компонентов проявляет поверхностно-активные свойства. Так, пластинчатые, призматические и другие неравновесные формы кристаллов возникают в результате модифицирующего действия примесных компонентов. Примесные компоненты могут приводить к появлению и игольчатых кристаллов.

Реакционная способность твердого тела не одинакова по кристаллографическим граням кристалла, поскольку на различных гранях меняется концентрация поверхностных ионов (поверхностная плотность), а кроме того, поверхностные ионы на различных гранях имеют разную координацию. Следовательно, управляя формой и габитусом образующихся кристаллов, можно регулировать реакционную способность твердого тела и, в частности, активность клинкерных минералов по отношению к воде. Искусственное воздействие на форму и размер кристаллов называют модифицированием.

Модифицирование как способ управления гидравлической активностью был предложен Е. Гржимеком и развит в работах В. Н. Юнга, Ю. М. Бутта, В. В. Тимашева, М. М. Сычева, Б. В. Волконского и других исследователей.

На реакционную способность клинкерных минералов влияют концентрация и вид дефектов структуры и дислокации, являющиеся результатом смещений в решетке, приводящих к ее деформации, сжатию или уменьшению плотности вещества, появлению механических напряжений. Немалую роль в формировании реакционной способности твердого тела играет текстура. Поликристаллическое тело (каким является частица цемента) состоит из ансамблей монокристаллов, связанных между собой более или менее прочными мостиками из монокристаллического, но деформированного вещества, или с помощью химических связей между атомами, находящимися по обе стороны от поверхности раздела между зернами. Кроме того, свойства твердого тела определяются особенностями поверхностных слоев. Эти свойства чувствительны к примесям даже при очень малых их концентрациях. Поэтому примесные компоненты часто вводят в сырьевую смесь как способ регулирования свойств клинкерных минералов.

Для технолога важно уметь управлять как тонкой структурой клинкерных соединений, так и морфологией клинкерных минералов (форма и размер кристаллов). Микро- и макроструктура клинкер-

ных гранул (их размер, пористость, равномерность распределения фаз) также важны, поскольку определяют такие параметры, как размалываемость клинкера.

## § 2. Сырьевые материалы и комплексное использование сырья

Состав сырьевой смеси должен обеспечить возможность синтеза смеси силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция с заданными соотношениями между этими минералами. Поскольку все три типа минералов — кальциевые соли, преобладающим компонентом сырьевой смеси должен быть CaO, что отражается на составе клинкера: 63—67% CaO; 21—24% $SiO_2$, 4—7% $Al_2O_3$, 2,5—4,0% $Fe_2O_3$. При этом следует учитывать, что производство портландцемента — многотоннажное производство (в СССР в год выпускается около 130 млн. т портландцемента) и сырьевыми компонентами могут быть только природные материалы.

Минералы портландцементного клинкера — это соли слабых кислот — кремниевой, алюминиевой, железной (Al и Fe обладают амфотерными свойствами). Поставщиком ионов Ca при синтезе кальциевых солей этих кислот являются карбонатные горные породы. Ранее нами отмечалась химическая пассивность кварца, широко распространенного в природе минерала. Поэтому в качестве «кислого» компонента сырьевой смеси используют глины, водные алюмосиликаты, при дегидратации которых при 773—873 К образуются активные $SiO_2$ и $Al_2O_3$. Состав глин таков, что он обеспечивает сырьевую смесь (шихту) $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$.

Модульные характеристики клинкера колеблются в основном в пределах: $p=0{,}9—2{,}5$; $n=1{,}8—2{,}6$. Если в качестве второго сырьевого компонента используют глины, являющиеся поставщиками $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, то модульные характеристики глин ($p$ и $n$) должны иметь те же значения, что и в клинкере. Однако часто у глин значения глиноземистого модуля выходят за допустимые рамки (высокие значения $p$), поэтому приходится вводить третий сырьевой компонент — корректирующую добавку. Обычно это компонент с высоким содержанием окислов железа — «железистая» добавка. В этом случае используют бедные железные руды, колошниковую пыль (унос из доменной печи), побочный продукт получения серной кислоты — пиритные огарки. Если отклонение $p$ в сторону меньших значений ($p<0{,}9$), то вводят в качестве третьего сырьевого компонента (корректирующей добавки) глины, богатые глиноземом, или боксит. Реже сталкиваются со случаем отклонения в глинах силикатного модуля от нужных значений. В этом случае вводят в качестве третьего компонента породы, содержащие $SiO_2$ в активной форме,— опоки, трепелы, диатомиты, маршалит.

В природе довольно часто встречаются известково-глинистые породы — природные смеси глин и карбонатов, называемые мергелями (в зависимости от соотношения глина: известняк их называ-

ют известковый мергель; известковая глина). Такие породы часто являются высококачественным сырьем.

Соотношение между минералами-плавнями и минералами-силикатами колеблется в пределах от $^1/_4$ до $^1/_5$. Соотношение в сырьевой смеси между глинистым компонентом и карбонатной составляющей также близко к $^1/_4$.

В металлургической и энергетической промышленности в качестве отходов накапливаются значительные количества шлаков (продукты кристаллизации и грануляции алюмосиликатных расплавов): доменные шлаки, мартеновские шлаки, шлаки цветной металлургии («никелевые», «медные»), топливные шлаки (с жидким шлакоудалением). В значительных количествах на ТЭЦ образуются также золы. Особенностью этих отходов является то, что в их состав входят как основные, так и кислые компоненты, причем часто такое сырье содержит полупродукты синтеза клинкера $C_2S$, CA, CS и др. На 1 т чугуна образуется 0,6—0,7 т шлака, на 1 т цветного металла — 10—20 т, на 1 т сожженного угля — 0,3—0,4 т шлака и золы. Ежегодный выход шлаков составляет около 70 млн. т. шлаков чёрной металлургии, 90 млн. т топливных зол и шлаков, 7 млн. т шлаков химической промышленности. Эти отходы являются хорошим сырьем для цементной промышленности, поскольку оно уже было подвергнуто тепловой обработке и карбонатный компонент разложен, на что затрачивается значительное количество тепла при синтезе клинкера. Шлаки находятся частично в стеклообразном состоянии, что повышает их реакционную способность. Часть минералов шлаков — минералы клинкера ($C_2S$), что также делает шлаки высококачественным сырьем. При использовании шлаков усвоение извести происходит несколько медленнее, чем в шихтах на основе глинистых компонентов. Однако другие преимущества (снижение доли тепла, идущего на декарбонизацию, наличие в шлаке полупродуктов $C_2S$, CA, CS) компенсируют эту особенность.

В результате изложенного при использовании шлаков в качестве сырья печи работают с большей производительностью, снижается расход топлива. Ранее в качестве сырья использовали только основные доменные шлаки $\left(\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} > 1{,}0\right)$. В настоящее время используют и кислые шлаки, причем как при сухом, так и мокром способах производства. Перспективно использование также кислых шлаков цветной металлургии.

Иногда доменные шлаки содержат повышенное количество MgO, концентрация которой ограничена в клинкере ГОСТом. Такое ограничение связано с тем, что часть MgO входит в состав силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция (твердые растворы), а часть присутствует в виде минерала периклаза. Периклаз, получаемый кристаллизацией из расплава, медленно гидратируется. При гидратации MgO, как и CaO, объем продуктов гидратации превышает объем исходных минералов. При твердении цемента в результате слишком медленной гидратации MgO может наблюдаться непостоянство объема и в изделии могут возникать внутрен-

ние напряжения и трещины. Поэтому использование магнезиальных шлаков в качестве сырьевого компонента вызывало опасения. Однако работы Гипроцемента показали, что при определенных условиях клинкеры, полученные на основе доменных магнезиальных шлаков, характеризуются кристаллизацией периклаза в виде равномерно распределенных зерен размером 1—7 мкм. В этом случае медленная гидратация MgO не опасна, хотя определенные ограничения по содержанию MgO в клинкере остаются в силе.

Комплексное использование сырья прогрессивно с точки зрения экономики и становится необходимостью с позиций экологии и охраны природы. Специфической чертой развития технологии на современном этапе развития производительных сил является ориентация на безотходную технологию — комплексное использование сырья и полупродуктов. Существенные успехи в области кооперации производства и создания безотходной технологии были заложены в цементной технологии еще в 50-е годы, когда было осуществлено комплексное использование сырья при получении глинозема из нефелиновых пород. Были построены на Волховском алюминиевом и Пикалевском глиноземном комбинатах цементные заводы, использовавшие в качестве сырья белито-нефелиновый шлам. При комплексной переработке нефелинов на глинозем, соду и портландцемент на 1 т глинозема получают 7—9 т побочного продукта белито-нефелинового шлама, который на 80% состоит из гидратов $\beta$-$C_2S$. Белито-нефелиновый шлам является высококачественным сырьем-полупродуктом и при дошихтовке известняком позволяет получить клинкер при меньших затратах тепла (снижение затрат на декарбонизацию) и при повышенной производительности печей. В настоящее время на основе белитового шлама выпускается 3,5 млн. т. цемента (Ачинским и Разданским цементными заводами, Пикалевским глиноземным комбинатом и Волховским алюминиевым заводом). В этом же плане ценен «монокальциевый шлам» — отход производства алюминия из зол ТЭЦ и «гамма-шлам» — отход производства алюминия из каолина. Перспективно также использование в качестве сырья топливных зол и шлаков, углей и сланцев, минеральная часть которых богата CaO (в золе прибалтийских сланцев 50% CaO, в золе углей Канско-Ачинского угольного бассейна 40—50% CaO). Топливные золы целесообразно использовать в качестве сырья при сухом способе производства. Топливные гранулированные шлаки (котлы с жидким шлакоудалением) возможно использовать как сырье и при сухом, и при мокром способах производства.

Несмотря на успехи в области комплексного использования сырья, в цементной промышленности имеются значительные неиспользованные возможности. Так, на заводах по производству суперфосфата и экстракционной фосфорной кислоты в отвалы ежегодно выбрасывается до 8 млн. т фосфогипса, причем предполагается увеличение этого отхода в 1980 г. до 30 млн. т в год. Разработаны технологические схемы использования фосфогипса как сырья при производстве цемента и серной кислоты.

Развиваются работы по использованию в качестве сырьевого компонента шлаков электрофосфорного производства. Определенный интерес для цементной промышленности представляют также отвалы некоторых горнодобывающих предприятий.

Для улучшения спекания в сырьевую смесь иногда вводят в количестве 1—3% добавки-минерализаторы. В качестве минерализаторов используют плавиковый шпат $CaF_2$, гипс, фторогипс, содержащий до 2,5% $CaF_2$ — отход криолитовых заводов, фосфогипс, кремнефториды натрия и магния, хлористый кальций.

Рассмотрим особенности и свойства основных видов сырья.

**Известняки.** Углекислый кальций в известняках представлен минералом кальцитом, реже минералом арагонитом. Кальцит имеет твердость 3, арагонит — 3,5—4,0. Известняки — осадочные породы. По происхождению различают известняки органогенные — продукты деятельности микроорганизмов, химические — полученные осаждением из растворов и обломочные — продукты переотложения разрушенных известковых пород. Известняки содержат примесные минералы — алюмосиликатные минералы глин, примеси кварца, халцедона, опала, окиси железа, пирита ($FeS_2$), гипса, фосфорита (апатита), барита ($BaSO_4$). Известняки обычно загрязнены карбонатом магния, который образует с карбонатом кальция двойную соль — доломит. Примеси в известняках находятся в виде самостоятельных соединений, и известняк представляет собою механическую смесь минералов (кроме $MgCO_3$). При содержании глинистых минералов до 30% известняк называют глинистым, при содержании более 30% — мергелем.

По физическим свойствам различают кристаллический известняк (мрамор), плотные известняки, землисто-рыхлые известняки или мелы. Кроме того, встречаются известковый туф, известняк-ракушечник. Мрамор — плотная порода (продукт перекристаллизации известняков) с объемной массой 2650—2900 кг/м³ и прочностью 50—200 МПа. Плотные известняки имеют объемную массу 2200—2600 кг/м³ и прочность 8—200 МПа. Мел сложен из частиц скрытокристаллической структуры с размером частиц менее 0,1 мкм.

**Глины** — это осадочные землистые породы, сложенные из тонких частиц. Основой глины являются водные алюмосиликатные минералы в виде тонких частиц (<2 мкм), причем встречаются мономинеральные и полиминеральные глины. К глинистым минералам относится каолинит — слоистый минерал состава $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, в глинах он присутствует в виде частиц размером 0,3—0,4 мкм; монтмориллонит — слоистый минерал состава $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, в котором в твердом растворе находится до 5% $Fe_2O_3$, 4—9% MgO, до 3,5% CaO. Бентонитовые глины состоят из очень тонких частиц ($\sim 2 \cdot 10^{-9}$ м) монтмориллонита. Гидрослюды — минералы, близкие по составу и структуре к монтмориллонитам, однако в состав последних входят щелочные ионы, содержание которых может достигнуть 4—10%. К глинистым породам относятся также аргиллиты, лесс, суглинки. Аргиллиты — твердые породы, продукт дегид-

ратации, спрессования и перекристаллизации глин. Сланцы — скальная порода, продукт перекристаллизации глин. Лесс — землистая порода, сложенная из слюд, каолинита, полевых шпатов, кальцита, кварца. Суглинки — глины, содержащие значительное количество кварца (до 40%). В глинах присутствуют также $SiO_2$ в различных формах (кварц, халцедон, опал), окислы железа или в виде твердых растворов в алюмосиликатах, или в виде самостоятельных минералов (пирит, магнетит, гематит, лимонит). Иногда глины содержат другие примеси — кальцит, плавиковый шпат, доломит, гипс, слюду. Все эти минералы присутствуют обычно в виде более крупных зерен, чем глинистые, однако встречаются глины (бентонитовая), в которых кристобалит представлен частицами $\sim 1$ мкм. Глины содержат органические соединения (продукты разложения растительности) и водорастворимые соли — хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных минералов алюминия и железа.

**Мергели** — природная смесь глинистых минералов и кальцита. Мергели могут быть как землистыми, так и скальными породами. Обычно они содержат некоторое количество тонкодисперсного кварца. Содержание глинистого вещества в мергелях 30—50%.

**Трепел** — осадочная пористая порода с малой объемной массой, сложенная из тонких частичек ($<2 \cdot 10^{-3}$ мкм) водного кремнезема, халцедона, опала.

**Диатомит** — кремнеземистая порода — составлен из скорлуп микроорганизмов (диатомей).

**Опока** — осадочная порода — состоит из аморфного водного кремнезема, содержит примесь глины. Более плотная порода, чем трепел. Содержание $SiO_2$ в этих породах 60—98%.

Как уже отмечалось, минералогическая природа и физические свойства оказывают существенное влияние на особенности технологии переработки сырья. Например, монтмориллонитовые глины часто нежелательны для мокрого способа производства, так как не позволяют получить сырьевой шлам низкой влажности. Для сухого способа пригодны плотные кристаллические известняки с малой влажностью, так как меловые породы и рыхлые известняки требуют предварительной сушки.

Высокая пластичность сырья приводит к высокой влажности сырьевого шлама. Так, на основе мергелей Амвросиевского месторождения удается получить сырьевой шлам нормальной текучести только при 50—52%-ной влажности, более же плотные мергели Новороссийского месторождения (содержат мелкозернистый кварцит с высокодисперсным кварцем) позволяют получить сырьевой шлам с влажностью $\sim 37\%$. Нежелательно присутствие в карбонатном компоненте трудноизмельчаемого крупнокристаллического кальцита, так как последний обладает низкой реакционной способностью при обжиге. Известняки могут быть загрязнены кремнеземом (окремнелые известняки). Пустоты, образовавшиеся в известняке вследствие выщелачивания кальцита, заполняются $SiO_2$, и в известняке возникают желваки кремня. Это затрудняет измельче-

ние таких пород, так как в мельнице накапливаются желваки, твердость которых намного превышает твердость известняка.

В глинистых породах труднее всего взаимодействует с CaO при обжиге крупнокристаллический кварц в виде кварцевого песка, полевые шпаты и слюды. Если кварца в глине много, но он сосредоточен в тонких фракциях (>0,1—0,2 мм), то такая глина достаточно реакционноспособна.

В состав клинкера входят «второстепенные» компоненты в количестве 1—5% ($MgO$, $SO_3$, $P_2O_5$) и примеси, концентрация которых 0,05—1,0%. Сырьевые материалы являются поставщиками как второстепенных, так и примесных компонентов.

Присутствие в сырье $MgO$ и $SO_3$ (в виде сульфатов — гипса, сульфатов щелочных металлов или сульфидов) регламентируется, а $TiO_2$, $P_2O_5$, $R_2O$, $Mn_2O_3$, $Cr_2O_3$ — не регламентируется. Если $R_2O$ вредно даже при малых концентрациях, то присутствие других примесей в малых концентрациях может быть в определенных случаях даже полезно с точки зрения облегчения спекания ($MgO$, $Mn_2O_3$) или повышения гидравлической активности цемента ($P_2O_5$, $Cr_2O_3$, $TiO_2$). Подробно роль примесей при спекании и формировании свойств цемента будет рассмотрена позднее, а сейчас укажем только на определенные допустимые концентрации примесей в клинкере. По ГОСТ 10178—76 допускается содержание $MgO$ в клинкере до 5%. В отношении $P_2O_5$, $TiO_2$, $Mn_2O_3$, $Cr_2O_3$ и $R_2O$ граничные значения допустимых концентраций в клинкере не гостированы, вместе с тем содержание щелочей в клинкере не должно превышать 0,75—1,0%; 1—2% $P_2O_5$; 4% $Mn_2O_3$. Допустимое количество $Cr_2O_3$ в клинкере определяется *КН* и не должно превышать 1,5%.

## § 3. Методы оптимизации состава сырьевых смесей

Состав смеси для каждого завода и минералогическая специфика сырья определяют технологические свойства сырьевых смесей: водопотребность, фильтруемость шлама, гранулируемость сырьевой муки, спекаемость, способность образовывать обмазку. Кроме того, состав и минералогические особенности сырья влияют на требования к готовой сырьевой смеси — тонкость помола, требования к гранулометрическому составу сырьевой смеси. Состав сырьевой смеси влияет также на свойства клинкера — гранулометрический состав клинкера, его размалываемость. Связь между составом клинкера сырьевых смесей и свойствами цемента и технологическими свойствами смесей не однозначна. Так, при увеличении *КН* возрастает активность (марочность) цемента, но затрудняется спекание. Повышение глиноземистого модуля повышает скорость набора прочности при твердении цемента, но затрудняет спекание. Понижение глиноземистого модуля облегчает спекание, но может отрицательно сказаться на образовании обмазки. В результате возникает необходимость в оптимизации сырьевой смеси.

Реакционная способность сырьевых смесей зависит от: а) хими-

ческого состава клинкера, определяющего при спекании количество извести, подлежащей усвоению ($KH$), и условий, в которых ведется синтез,— количества образующегося расплава $n$ и его свойств $p$; б) минералогической природы сырьевых компонентов — удельной поверхности, вредных примесей, реакционности; в) тонкости измельчения сырьевой смеси. Оценивают реакционную способность расчетными методами, но учитывается в этом случае только влияние химического состава. При экспериментальной оценке появляется возможность учесть суммарное влияние всех факторов. С позиций оптимизации состава клинкера и смесей необходимы оба метода. При оценке спекаемости по химическому составу оптимизация ведется с учетом свойств цемента и технологичности шихты. При экспериментальной оценке можно учитывать возмущения, вносимые в процесс спекания технологическими факторами (тонкость помола) или спецификой изменения минералогических свойств сырья на различных участках карьера.

Для оценки влияния химического состава на спекаемость И. Ирку предложил использовать величину двойного модуля $np$, поскольку величина $n$ характеризует количество образующейся жидкой фазы, а $p$ — ее вязкость. Если $np<4$, то такие смеси при спекании образуют свары (комья) в печи и затруднительны в переработке; если значение $np$ лежит в интервале от 4 до 6, то смеси спекаются нормально; если $np>6$, то обжиг смеси затруднен. Значение нижнего предела $np$, видимо, должно быть принято 2,5—3,0, так как практика показывает, что сырьевые смеси с $np>2{,}5$ спекаются нормально. Более точную информацию о спекаемости можно получить, используя отношение количества расплава ($L$) к его вязкости ($\eta$): $\lambda=L/\eta$. Для оценки вязкости И. Ирку предлагает расчетный метод, по которому $\eta_{1637\,К}=1{,}58p+0{,}4$, а $\eta_{1723\,К}=1{,}10p+0{,}2$. Значения $\eta$ для расплавов, образующихся у шихт с различным $p$ при различных температурах, получены и экспериментально. Если $\lambda<10$, то такие шихты будут трудно обжигаться, при $\lambda=10$—13 смеси обжигаются удовлетворительно, при $\lambda>13$ наблюдается тенденция к образованию колец и сваров.

При экспериментальной оценке спекаемости определяют содержание $CaO_{св}$ при помещении образца в разогретую печь и постоянной выдержке в печи (20 мин) при различных температурах (начиная с 1273 К). Затем строят кривую в координатах содержание $CaO_{св}$ (%) — температура опыта. Реакционная поверхность оценивается как отношение площади прямоугольника $CaO_{св\,max}x\Delta t$ к площади, ограниченной кривой $CaO_{св}$ и осью температур (метод Блеза). Польский ученый Е. Суликовский предлагает оценивать спекаемость по трем показателям: отношению $CaO_{общ}/CaO_{св}$, температуре, при которой $CaO_{св}>10\%$, и температуре, при которой начинается деформация образца из смеси под нагрузкой (связанная с температурой появления расплава). Гипроцементом предложено оценивать спекаемость, используя термографию, а Ленинградским технологическим институтом — количественный рентгенофазовый анализ.

Сочетание экспериментальных методов с регрессионным анализом позволяет получать математическую модель спекаемости.

Рассмотрим связь спекаемости с составом сырьевой смеси. При увеличении *КН* спекаемость ухудшается (линейная зависимость); аналогичная картина наблюдается и при увеличении глиноземистого модуля, поскольку симбатно изменяется вязкость клинкерного расплава. При увеличении силикатного модуля уменьшается количество образующегося при спекании расплава, в результате чего спекаемость падает. При оценке процесса в целом (1623—1673 К) переменные располагаются в следующем порядке: $n>p>KH$. К сожалению, достаточно часто при изменении состава сырья меняется и его минералогическая природа. Влияние минералогической природы сырьевых компонентов связано как с различием в реакционной способности самих компонентов, так и с различием в характере превращений, происходящих в сырьевых компонентах при нагревании (различие в температурах диссоциации карбонатной составляющей или дегидратации глинистого компонента). Обычно часть $SiO_2$ (иногда до 30—40%) в шихте представлена кварцем, халцедоном или опалом. Такой $SiO_2$ усваивается в шихте хуже, чем $SiO_2$ из алюмосиликатов. Связано это с тем, что водные алюмосиликаты глин при нагревании дегидратируются, в результате образуются кристаллы минералов с аморфизированной структурой, высокой удельной поверхностью и химической активностью. В глинистых минералах вода связана различным образом и удаление ее происходит ступенчато: для различных минералов существует свой температурный диапазон потери связанной воды и аморфизации.

Минералы глин различаются также исходной удельной поверхностью. Наиболее тонкодисперсны монтмориллонитовые глины ($\sim$300 м$^2$/г), менее дисперсны каолинитовые глины ($\sim$50 м$^2$/г). В результате совместного действия различий в температуре дегидратации и удельной поверхности реакционная способность глинистых минералов в сырьевых смесях может сильно различаться. Реакционная способность карбонатной составляющей определяется текстурой, плотностью, характером кристаллов кальцита. Так, диссоциация мраморизованных и крупнокристаллических хорошо закристаллизованных известняков протекает при более высоких температурах, чем известняков или мела, сложенных из тонкого органогенного и пелитоморфного кальцита. Таким образом, сырьевые шихты с одинаковыми *КН*, *n* и *p* могут различаться по спекаемости, причем пониженную реакционную способность будут иметь шихты с повышенным содержанием кварца или халцедона, полевых шпатов и слюд, крупнокристаллического кальцита.

Рассмотрим влияние *КН* и модулей шихты на работу печи. При работе на относительно низких значениях $p<1{,}5$ и $n<2{,}5$ колебания титра будут слабо сказываться на работе печи. Чем выше *p* и *n*, тем более низкие значения для обеспечения спокойной работы печи должен приобретать *КН*. При низких значениях *КН* менее значительно влияние колебаний в величинах *p* и *n*. Таким образом, при пестрых по составу глинистых компонентах печь работает

спокойнее при низких значениях *КН*. При однородном по составу глинистом компоненте легко поддерживать нормальный режим работы печи и при более высоком значении *КН*. При достаточно высоком значении $KH > 0{,}90$ область «спокойных» составов (равноспекающихся смесей) сужается и устойчивая работа печи возможна только при выдержанном по составу и минералогической природе сырье.

При оптимизации состава смесей М. М. Сычев предложил использовать диаграмму «состав — свойства». Если сумму $C_3S + C_2S$ принять за компонент, то состав клинкера (смеси) для данного значения *КН* (постоянство отношения $C_3S/C_2S$) можно выразить путем плоскостной тройной диаграммы $\sum C_2S + C_3S — C_3A — C_4AF$. Если на такую диаграмму нанести изолинии $CaO_{св}$ при спекании при 1623 К, то легко выделить области составов трудно и хорошо спекающихся. Если нанести на такую диаграмму изолинии *КН*, то такой диаграммой удобно пользоваться для оптимизации состава сырьевой смеси — клинкера. Поскольку минералогическая природа сырья — часто (но не всегда) для данного завода величина маломеняющаяся (выдержанное по минералогической природе сырье), построение такой диаграммы позволяет достаточно надежно вести технологический процесс.

Заводская лаборатория должна накапливать данные о спекаемости шихт различного состава, отклонения в составе которых связаны с колебаниями состава на различных участках карьера. Путем регрессионного анализа статистического материала можно получить четкие данные об оптимальном составе сырьевой смеси для различных случаев работы завода. В случае наличия на заводе рентгеновского квантометра и управляющей ЭВМ такой материал необходим для разработки алгоритма автоматического управления.

Сырьевая шихта не должна содержать крупных частиц, наличие которых резко ухудшает спекание. Необходимо также, чтобы шихта имела некоторый минимум высокодисперсных частиц известняка, так как сырьевая смесь полидисперсного состава спекается лучше.

## § 4. Расчет сырьевых смесей

При расчете сырьевых смесей исходят из минералогического состава клинкера, обеспечивающего для данного завода оптимизацию технологических параметров получения клинкера и заданные свойства цемента. Более наглядны технологические особенности сырьевой смеси, если состав ее характеризуется *КН* и модулями получаемого при спекании клинкера. Поэтому обычно задают вначале оптимальный минералогический состав клинкера, который затем пересчитывают на химический состав по формулам С. Д. Окорокова, а затем состав клинкера выражают в виде *КН*, *n* и *p*, которые берут за основу расчета сырьевой шихты.

Химический состав кринкера, исходя из минералогического, определяют по формулам:

$$\begin{gathered} CaO = 0{,}7369C_3S + 0{,}651C_2S + 0{,}6227C_3A + 0{,}4616C_4AF \\ SiO_2 = 0{,}2631C_3S + 0{,}3488C_2S \\ Al_2O_3 = 0{,}3773C_3A + 0{,}2098C_4AF \\ Fe_2O_3 = 0{,}3286C_4AF \end{gathered} \qquad (25)$$

В этих формулах численные коэффициенты показывают долю окисла в соответствующих минералах.

Следует учитывать, что в условиях обжига из-за безвозвратного уноса, неполного связывания извести, присадки золы, возгонки второстепенных компонентов ($K_2O$, $Na_2O$, $SO_3$) состав клинкера отличается от состава сырьевой смеси в пересчете на прокаленное вещество. Различие в значениях *КН*, *n* и *p* устанавливают на заводе на основе статистического анализа и учитывают при расчете смеси.

Расчет шихты ведут с точностью до 0,01%, однако при расчете многокомпонентной шихты точность вычислений следует довести до 0,001%. Состав сырьевых компонентов приводят к 100%: если сумма меньше 100%, то добавляют «прочие»; если сумма окислов более 100%, то состав смеси пересчитывают на 100%. При сумме составляющих исходных данных о сырье, отличающихся от 100% более чем на 1%, необходимо провести дополнительный химический анализ.

Если сырьевые материалы постоянны по составу или на заводе используется многозольное топливо (сланцы, подмосковные угли), состав золы которых недостаточно выдержан, шихтовку ведут по величине *КН*. В первом случае этого достаточно, чтобы поддерживать не только значение *КН* (соотношение между минералами-силикатами), но и другие модули *n* и *p*. Чаще приходится вести шихтовку по величине *КН* и одному из модулей. Так как число сырьевых компонентов должно быть на единицу больше, чем число заданных характеристик, уже в этом случае должно быть три сырьевых компонента — известковый, «кислый» (глины, шлак) и корректирующий. В этом случае все же не удается обеспечить постоянство минералогического состава. Если расчет ведут по *КН* и силикатному модулю *n*, то обеспечивается нужное соотношение между силикатами $C_3S/C_2S$ и силикатами и плавнями $\frac{C_3S + C_2S}{C_3A + C_4AF}$, однако при этом соотношение между минералами-плавнями может колебаться. При шихтовке по *КН* и глиноземному модулю *p* поддерживается постоянное соотношение между $C_3S/C_2S$ и соотношение между $C_3A/C_4AF$, но может колебаться соотношение между количеством плавней и силикатов. В зависимости от сырьевых возможностей и технологических свойств сырьевых шихт на каждом конкретном заводе в качестве второй заданной характеристики выбирают либо *n*, либо *p*. При расчете по *КН*

и $n$ обеспечивается постоянство количества расплава, при расчете по $KH$ и $p$ — постоянство свойств расплава. Выбор в качестве второй заданной характеристики $n$ и $p$ сказывается и на постоянстве свойств цементов. В зависимости от требований к цементу и с учетом технологичности шихты выбирается тот или иной модуль.

Постоянство клинкера по составу (расчетному) обеспечивается, если расчет шихты ведут по $KH$ и двум модулям $n$ и $p$. Однако в этом случае приходится иметь дело с четырьмя сырьевыми компонентами и использовать две корректирующие добавки, что не всегда возможно из-за сырьевой специфики. Кроме того, работа на четырехкомпонентной шихте усложняет технологическую схему и удорожает строительство завода, хотя это может и окупиться при эксплуатации. Расчет сырьевой шихты при любом из вариантов расчета начинают с расчета двухкомпонентной шихты по заданному значению $KH$.

Содержание одного из сырьевых компонентов (меньшего по количеству) принимают за единицу. Тогда количество второго компонента $x$ (вес. ч.) составляет

$$x = \frac{2{,}8KH \cdot S_2 + 1{,}65A_2 + 0{,}35F_2 - C_2}{C_1 - 2{,}8KH S_1 - 1{,}65A_1 - 0{,}35F_1}, \qquad (26)$$

где $S_1$, $S_2$, $A_1$, $A_2$, $C_1$, $C_2$, $F_1$, $F_2$ — содержание $SiO_2$, $Al_2O_3$, $CaO$, $Fe_2O_3$ в первом и втором сырьевых компонентах, %.

После определения компонентного состава сырьевой смеси и ее химического состава определяют $n$ и $p$ и оценивают их значения. При расчете шихты по $KH$ и $n$ возможен ряд случаев. Если значения силикатного и глиноземистого модулей больше заданных, то следует в качестве корректирующих добавок использовать «железосодержащие» добавки (огарки, колошниковую пыль, железную руду), так как введение дополнительного количества $Fe_2O_3$ снизит как значение $n\left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}\right)$, так и значение $p\left(\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}\right)$. Следует учитывать, что введение $Fe_2O_3$ снижает значения $n$ и $p$ на разную величину (резче понижается величина глиноземного модуля), поэтому следует задаваться таким значением силикатного модуля, чтобы величина глиноземного оказалась не очень низкой. Таким образом, шихта из двух компонентов не всегда позволяет получить заданное значение по второму расчетному параметру (соотношению $\frac{C_3S + C_2S}{C_3A + C_4AF}$), а только позволяет приблизиться к нему в такой степени, чтобы глиноземный модуль лежал в допустимых пределах. Таким образом, сам расчет шихты из трех сырьевых компонентов в известной степени оптимизирует состав, исходя из учета сырьевых возможностей (но без полного учета технологических требований или необходимых свойств цементов).

Если силикатный модуль у двухкомпонентной шихты оказывается выше заданного значения, а глиноземный — ниже, то необходимо шихту рассчитывать по $KH$ и $p$ и вводить глиноземсодержащую корректирующую добавку, причем задаваться таким значени-

ем $p$, при котором величина $n$ была бы тоже в приемлемых границах. Данный случай близок к варианту корректирования по $КН$ и $n$ при введении железосодержащих добавок. Поскольку глиноземсодержащие добавки (обычно бокситы) дефицитны и дороги, такой вариант используется редко. Однако при использовании нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента такой вариант реализуется и шихта составляется из известняка, нефелинового шлама и боксита.

Рассмотрим вариант, когда из двухкомпонентной шихты получается клинкер, в котором оба модуля ниже заданных значений. В практике такие случаи встречаются при использовании или низкокремнеземистого высокожелезистого, или низкоглиноземистого сырья. Для получения шихты заданного состава необходимо уже введение двух корректирующих добавок — кремнеземистой и глиноземсодержащей, и в этом случае расчет уже ведут по $КН$ и двум модулям. Если силикатный или глиноземный модуль при расчете двухкомпонентной шихты оказывается выше заданных значений (что иногда имеет место при использовании в качестве сырья доменного шлака), приходится применять две корректирующие добавки — кремнеземистую и железосодержащую и вести расчет по $КН$, $n$ и $p$.

Расчет трехкомпонентной или четырехкомпонентной шихты ведут по методу Кинда — Окорокова [6] или по методу Когана, по которому два из трех сырьевых компонентов корректируются вначале третьим до получения заданных значений $p$ и $n$. Затем оценка соотношения между двумя откорректированными компонентами ведется по специальной форме. Разработаны графические методы расчета портландцементных сырьевых шихт.

Использование управляющих вычислительных машин (УВМ) для автоматизации передела приготовления сырьевых смесей потребовало разработки программ для расчета шихт с помощью ЭВМ. Гипроцементом составлены программы для расчета шихт из трех сырьевых компонентов по $КН$ и $n$, по $КН$ и $p$, по $КН$, $n$ с учетом присадки золы топлива, а также программ расчета шихты из четырех компонентов по $КН$, $n$ и $p$. Машина выдает данные о: а) соотношении сырьевых компонентов; б) химическом составе шихты, клинкера; в) $КН$ и модулях клинкера; г) расходе сухих материалов на тонну клинкера. Расчет занимает 0,5—1 мин.

Итак, составление шихты из четырех компонентов усложняет технологический процесс и несколько удорожает строительство, хотя и окупается при эксплуатации. Поэтому при геологических изысканиях часто отдают предпочтение месторождениям, сырье которых позволяет работать на трехкомпонентной шихте.

# ГЛАВА VI

# ПРИГОТОВЛЕНИЕ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЛИНКЕРА

## § 1. Способы производства клинкера

Для получения клинкера необходимо подготовить из сырьевых материалов шихту заданного химического состава. Допуск колебания в составе довольно жесткий (±0,1% по CaO), что накладывает на технологический процесс определенный отпечаток. Поскольку часто имеет место неоднородность по составу сырьевых материалов, дозирующие весовые аппараты не могут обеспечить точность и шихта готовится как бы в два этапа — сначала готовится смесь приближенного состава, а затем состав ее корректируют до точного на основе данных химического анализа.

Как уже отмечалось, синтез клинкерных минералов протекает вначале путем реакций в твердой фазе. Скорость образования минералов ($C_2S$, $C_3A$, $C_4AF$) в этих условиях определяется скоростью диффузии реагирующих компонентов. Процесс можно ускорить, если сырьевые компоненты превратить в тонкодисперсный материал с большой удельной поверхностью (500—600 м²/кг). Тонкий размол также облегчает перемешивание и усреднение сырьевой смеси.

Завод по производству портландцемента — многотоннажное производство, выпускающее массовую продукцию. Современный завод выпускает 1—2 млн. т цемента в год и перерабатывает в сутки несколько железнодорожных составов сырья. При таких массовых потоках сырья серьезной проблемой является гомогенизация — усреднение шихты. В общем виде технология приготовления сырьевой шихты включает: измельчение сырья, шихтовку, корректировку и усреднение сырьевой смеси, обжиг сырьевой смеси — получение клинкера.

Перемешивание и усреднение порошков — трудная технологическая операция. Проще и легче перемешивание и усреднение осуществлять, если размолотые сырьевые материалы будут находиться в виде водных суспензий. Последнее обстоятельство является одной из причин наличия двух способов производства портландцементного клинкера: 1) сухого, когда шихту размалывают в тонкодисперсный порошок, а смешение, усреднение и корректирование производят со смесью порошкообразных материалов; затем шихта направляется на спекание в печь; 2) мокрого, при котором сырьевые материалы размалываются в воде, а усреднение и корректирование производят с сырьевыми шламами (водными суспензиями тонкодиспергированного сырья) с влажностью 30—50% (Т : Ж = = 2 : 1—1 : 1), шламы далее направляют для термической обработки в печь.

Промежуточное положение занимает комбинированный способ производства, при котором используют для обжига печи, работающие на гранулах (шахтные, с конвейерными кальцинаторами, спекательные решетки). Комбинированный способ может основываться как на мокром, так и на сухом способе приготовления шихты. В первом случае шлам обезвоживают в вакуум-фильтрах или фильтр-прессах до остаточной влажности 16—18%, после чего производят переработку сухаря (коржа) в гранулы в грануляторах. Если сырьевая смесь готовится по сухому способу, то необходимость ее увлажнения до 12—15% при грануляции и обжиг в виде гранул позволяют такой способ приготовления шихты и обжига также отнести к комбинированному.

Каждый из способов имеет свои преимущества и недостатки. При мокром способе ниже расход электроэнергии на измельчение, так как размол материалов в водной среде протекает легче, причем часть сырьевых материалов способна размучиваться (распускаться) в воде — глина, мел, мягкие мергели. Если оба сырьевых компонента мягкие (мел+глина), то экономия энергии при измельчении может достигать 10 кВт·ч/т сырья. Проще и надежнее осуществляют усреднение шихты в виде шлама, чем усреднение шихты в порошкообразном состоянии. Правда, внедрение техники усреднения сырьевых компонентов путем штабелирования дробленного сырья значительно упрощает технологию усреднения самой шихты, что снижает значимость преимущества мокрого способа производства перед сухим.

При сухом способе сушка сырья производится в процессе приготовления шихты: перед измельчением или в процессе измельчения в дробилках или мельницах с одновременной сушкой. При мокром способе производства шлам перемещается гидротранспортом — самотеком или с помощью центробежных насосов, при сухом же способе применяют пневмотранспорт, шнеки и элеваторы, что повышает загрязнение пылью воздуха в цехах и на территории завода и требует установки дополнительного оборудования для обеспыливания аспирационного воздуха. Текучесть шлама, обеспечивающая его гидротранспорт, достигается при влажности 34—42%. Глина (20% в шихте) имеет влажность 20—25%, известняк (80% в шихте) имеет влажность 5—8%, мел содержит до 20—25% воды. Сырьевая смесь будет иметь влажность при использовании известняка и глины 10—12% и при использовании мела и глины — 20—25%. Следовательно, при приготовлении сырьевого шлама необходимо дополнительно вводить от 50 до 30% воды. В результате удельный расход тепла на обжиг при сухом способе составляет 2900—3750 кДж/кг клинкера, а при мокром — в 2—3 раза больше. В целом при сухом способе необходимо затратить 3100—4400 кДж на 1 кг клинкера против 5440 кДж при мокром способе. Экономия тепла при сухом способе производства составляет 1650—2900 кДж/кг клинкера.

Объем печных газов при сухом способе на 35—40% меньше, чем при мокром способе при одинаковой производительности печей.

В результате при сухом способе производства снижается стоимость обеспыливания печных газов, имеются большие возможности использования тепла отходящих газов для сушки сырья, что позволяет дополнительно снизить общий расход топлива на производство клинкера, но вызывает усложнение технологических схем.

Наиболее широко при сухом способе используются короткие печи с запечными циклонными теплообменниками, в которых во взвешенном состоянии происходит подогрев шихты до 1073—1123 К и частичная декарбонизация до 25%. Если в сырье или золе топлива содержится повышенное количество щелочей и одновременно присутствуют хлорсодержащие соединения, то в печи возникают летучие соединения, осаждающиеся в циклонных теплообменниках, газоходах между печью и теплообменниками первой ступени или в газоходах между первой и второй ступенями теплообменников. Это существенно затрудняет работу и накладывает ограничения на состав сырьевых материалов, пригодных для сухого способа производства. Приготовление сырьевой смеси в виде порошка усложняет технологическую схему и увеличивает количество устанавливаемого оборудования, причем часто более сложного по устройству. При сухом способе сложнее обеспечить необходимые санитарные условия и охрану окружающей среды, ниже коэффициент использования оборудования во времени, выше трудовые затраты.

Наличие у каждого способа преимуществ и недостатков привело к тому, что оба способа развивались параллельно. Преобладание того или иного способа определялось технико-экономическими особенностями развития промышленности в разных странах.

Долгие годы выбор способа производства у нас в стране определялся свойствами сырья — его однородностью и влажностью. При неоднородном сырье и в случае «мягких» сырьевых компонентов с высокой влажностью (мел и глина) предпочитали применять мокрый способ. Обычно граничным условием, определяющим выбор способа, при выдержанном по составу сырье являлась влажность. Применительно к условиям нашей страны считалось, что сухой способ предпочтителен при влажности сырьевых материалов менее 8%. Улучшение техники сухого способа производства привело к тому, что оказалось экономичным перерабатывать сырье с влажностью до 15%. Имеются тенденции к применению сухого способа и в случае использования высоковлажного сырья — мела и глины.

При выборе способа производства в настоящее время следует учитывать еще одну важную особенность — различные возможности создания высокопроизводительных печей. Дело в том, что выбор способа производства тесно связан с требуемой мощностью завода и стремлением к снижению себестоимости конечного продукта. По мере увеличения производительности предприятия эксплуатационные расходы уменьшаются, а амортизационные отчисления увеличиваются вследствие роста капитальных затрат. Таким образом, существует **оптимальная производительность предприя-**

тия. Для цементных заводов оптимальная производительность предприятия связана с учетом дальности перевозки цемента, стоимость которой растет с увеличением дальности расстояния транспорта цемента. С учетом последнего оптимальная мощность цементного завода определяется исходя из стоимости цемента на месте потребления. При определении оптимальной мощности предприятия учитываются общие народнохозяйственные задачи и, в частности, фактор планомерного и пропорционального развития народного хозяйства. По концентрации производства цементная промышленность СССР занимает первое место в мире и средняя мощность цементных заводов в СССР в 1972 г. составляла 1050 тыс. т. (в Японии — 883 тыс. т, в США — 432 тыс. т). В настоящее время оптимальная мощность цементного завода в СССР оценивается в 2000 тыс. т в год.

Таблица 9

**Динамика изменения производительности печей и мельниц**

| Период | Производительность печей, т/ч | Производительность мельниц, т/ч |
|---|---|---|
| 1950—1960 | 25 | 25 |
| 1960—1970 | 50 | 50 |
| 1970—1975 | 70—200 | 80—250 |
| 1975—1980 (план) | 300—400 | 300—400 |

Увеличение производительности предприятия снижает эксплуатационные расходы и повышает производительность труда. Наибольший экономический эффект увеличения мощности предприятия наблюдается в случае, когда число технологических линий минимально (две-три), т. е. в случае установки оборудования высокой единичной мощности. Это приводит к непрерывному росту производительности применяемого оборудования (табл. 9).

Сухой способ в этом отношении более перспективен. Важнейшим преимуществом сухого способа производства является не только снижение расхода тепла на обжиг, но и более высокие удельные съемы клинкера в печах сухого способа. Это обстоятельство позволяет строить печи с производительностью до 6000—10 000 т/сут. Учитывая экономические преимущества мощных технологических линий, преимущества сухого способа становятся весьма весомыми и следует ожидать заметного сдвига в сторону распространения его во всем мире. Этому также должен способствовать развивающийся за рубежом энергетический кризис. В СССР принят ряд важных решений по преобладающему развитию сухого способа.

В зависимости от влажности и физических свойств сырья (твердое — мягкое) при мокром способе возможны различные варианты построения технологических схем сырьевых отделений. Мягким в технологии называют сырье, относительно легко переходящее в суспензию при его размучивании в воде. К таким видам сырья относятся глины и мел, иногда мягкие мергели. Поскольку основные сырьевые компоненты сырьевой смеси — это глины + известняковые

породы, то в зависимости от их свойств возможны следующие сочетания твердого (Т) и мягкого (М) сырья: 1) $Т_{из}+Т_{гл}$ (известняк+глинистый сланец); 2) $Т_{из}+М_{гл}$ (известняк+глина); 3) $М_{из}+М_{гл}$ (известняк+глина).

Различия в сырьевых сочетаниях приводят к особенностям их переработки в сырьевую смесь (табл. 10).

Таблица 10

**Различные варианты технологических схем приготовления сырьевых смесей**

| Сырьевые компоненты | | |
|---|---|---|
| $Т+Т_1$ | Т+М | $М+М_1$ |
| Способ производства | | |
| сухой | сухой или мокрый | мокрый |
| Сушка сырья в барабанных сушилках, сушка при дроблении, совмещение сушки и размола в мельнице | При сухом то же, что и при системе $Т+Т_1$; при мокром — размол сырья в мельницах в водной среде | Размучивание в воде мела и глины с домолом в мельницах |

## § 2. Добыча и транспорт сырья на завод

Современный цементный завод перерабатывает 5—10 тыс. т сырья в сутки. Поэтому его обычно строят вблизи месторождения сырья и в состав завода как самостоятельный цех входит карьер, на котором осуществляется добыча сырьевых материалов. Планирование добычи сырья и оперативное управление работой карьера является важным элементом технологии в целом, а инженер-технолог должен быть хорошо информирован о принципах ведения добычных работ.

Месторождения цементного сырья разрабатывают открытым способом непосредственно с земной поверхности. Слой полезной горной массы обычно закрыт пустой породой и в комплекс добычных работ входит удаление слоя пустой породы — вскрыши. Вскрышные работы при рыхлых породах ведут в теплое время года, чтобы не производить буровзрывных работ для рыхления замерзшего грунта, и с опережением добычи сырья на 6—10 месяцев. Вскрышные породы удаляют прямой экскавацией с перемещением в отвал автотранспортом. Применяют также шагающие экскаваторы с длинной стрелой, причем экскаватор, используя большой вылет стрелы, добывает породу и перемещает ее в отвал. На вскрышных работах используют также роторные экскаваторы, что снижает стоимость вскрышных работ.

Пласт полезного ископаемого в зависимости от мощности разрабатывают или одним уступом, или разделяют на несколько гори-

зонтальных слоев — уступов. Высоту уступа определяют физические свойства породы и тип добычного оборудования.

Добычу мягких нескальных пород типа мела, мергеля или глины проводят прямой экскавацией, экскаватор проводит отделение породы от пласта и погрузку добытого сырья. Эффективно применение для добычи мела или глины роторных экскаваторов, работающих в паре с передвижным промежуточным транспортером на гусеничном ходу, передающим сырье на стационарный транспортер, идущий параллельно фронту добычи. Для добычи мела и глины используют также самоходный комбайн, производящий добычу и получение шлама — водной суспензии глины или мела с влажностью 50—60%. Комбайн включает роторный экскаватор на гусеничном ходу, на котором смонтированы быстроходные смесители для приготовления шлама и насосная установка для гидротранспорта шлама.

Скальные породы вначале разрыхляют взрывом, а затем экскаваторами погружают на транспорт. Вначале в скальном пласте проходят скважины, в которые помещают взрывчатку. Диаметр скважины 100—300 мм, глубина превышает высоту забоя, причем скважины располагают в один или несколько рядов в шахматном порядке. Проходку скважин ведут с помощью канатно-ударных станков, которые, однако, малопроизводительны. Более производительны пневматические ударные и бурильные станки. В последнее время при добыче известняков используют мощные шарошечные буровые станки, оснащенные индивидуальными компрессорами. Такие станки обеспечивают производительность до 30 м/ч. В результате использования такого типа буровых станков стало также возможным использование больших зарядов и увеличение высоты добычного уступа. Расположение скважин и масса зарядов выбираются таким образом, чтобы взорванная порода содержала куски размером, доступным для захвата погрузочным механизмом с учетом величины приемного устройства дробилки (куски до 1—3 $м^3$). После взрыва материал все же содержит негабарит, размер которого превышает возможности погрузочного оборудования. Разделку негабарита ведут взрывным методом (накладные заряды или мелкие шпуры) или используют электротермический способ. При большой мощности слоя полезного ископаемого эффективным является метод массового обрушения породы с применением станков глубокого бурения. Этот метод успешно используется, например, на Новороссийском цементном комбинате. В ряде случаев для удешевления добычи отказываются от взрывных работ и добычу ведут с помощью рыхлительного инструмента, устанавливаемого на тяжелые тракторные тягачи, работающие в паре с бульдозерами. Погрузку взорванной скальной породы осуществляют экскаваторами.

Лаборатория завода должна работать в тесном контакте с карьером, обеспечивая выдачу карьером постоянного и заданного по составу сырья. Через каждые 3—5 лет составляют опережающую карьерную сетку, на которую наносят данные о составе сырья по

глубине и простиранию. Рациональному ведению добычи сырья способствует составление «изолинейных карт», например с линиями одинакового содержания CaO. Полезно использовать не только карьерную сетку, но вести оперативный контроль состава сырья, проводя анализ проб материала из буровых скважин. При невыдержанном и пестром неоднородном сырье оперативный контроль позволяет улучшить работу завода. При селективной добыче сырья в процессе бурения скважин через каждые 1,5 м шпура также отбирают пробы, подвергаемые полному химическому анализу.

Для транспортировки сырья используют железнодорожный транспорт, автотранспорт, воздушно-канатные дороги, конвейерный и гидротранспорт. Эксплуатационные расходы минимальны при применении воздушно-канатных дорог и ленточных конвейеров, дорога́ доставка материала автотранспортом. Капитальные вложения на транспорт минимальны при автотранспорте, велики для железнодорожного транспорта и для воздушно-канатных дорог. Поэтому воздушно-канатные дороги применяют только при сильно пересеченной местности. Автотранспорт используют при удалении карьера от завода на расстояние до 8 км, при расположении карьера не на равнине или при разработке карьера в несколько уступов. При расстоянии карьера от завода более 8—10 км и ровном рельефе применяют железнодорожный транспорт; при расстоянии карьера от завода 1—6 км — ленточные конвейеры, которые при установке в укрытие (галерею) для защиты от дождя и ветра являются наиболее экономичным видом транспорта. При мягком высоковлажном сырье и твердом с примесью мажущих включений ленточные транспортеры и канатные дороги не применяют из-за налипания материала и замазывания вагонеток. При использовании подвесных дорог или ленточных конвейеров дробильные отделения переносятся на карьер.

По данным Южгипроцемента, при использовании мягкого пластичного сырья (мела, глины, суглинка, мягких мергелей) при мокром способе производства экономичен гидротранспорт сырья, причем в практике известны случаи перекачки сырья на расстояние до 40 км. Более эффективен транспорт смешанного мело-глиняного шлама, чем раздельного, поскольку текучесть смешанного шлама достигается при меньшей влажности и предотвращается отрицательное влияние структурирования.

Для перекачки устанавливают поршневые или центробежные насосы высокого давления. При проектировании шламопроводов расчет потерь давления ведут по уравнению Шведова — Бингама, потери давления составляют 0,05—0,1 МПа на 100 м трубопровода и величина их зависит от влажности шлама и скорости перекачки. Удельный расход энергии на перекачку 0,6 кВт·ч/м$^3$ шлама.

Для предотвращения расслоения шлама в трубах его скорость должна быть больше 0,9 м/с, причем оптимальна скорость в 1—1,2 м/с. После каждой рабочей недели шламопровод промывается чистой водой.

При необходимости транспортирования глиняного шлама высокой вязкости разработана система подачи в шламопровод сжатого воздуха (фирма «Смит»). Сжатый воздух в шламопровод поступает под давлением 0,9 МПа. Подача воздуха снижает оседание шлама и случаи закупорки шламопроводов. Расход энергии на транспорт (по схеме 1) 1—1,5 кВт·ч на 1 м³ шлама. При небольшом расстоянии до карьера и при ровной трассе транспорт сырьевых шламов можно осуществлять с помощью резиновых желобчатых транспортеров, лента которых, армированная проволокой, опирается на наклонные роликовые опоры (наклон 30°), изгибается посередине, приобретая корытообразную форму. При таком виде транспорта расход энергии 0,3—0,1 кВт·ч на 1 т шлама.

## § 3. Теоретические основы измельчения

При приготовлении сырьевых смесей важную роль играют энергоемкие операции измельчения — дробление, тонкое измельчение. Поэтому, прежде чем излагать технологию приготовления сырьевых смесей, следует рассмотреть теоретические основы измельчения.

**Характеристики процессов измельчения.** Горная масса, поступающая с карьера, характеризуется размерами кусков: длиной $L$, шириной $B$ и толщиной $H$. Форма кусков описывается отношением $\frac{L}{B} : 1 : \frac{H}{B}$ и в среднем для горной массы различных месторождений составляет 1,5 : 1 : 0,65. Материал также характеризуется размером круглого отверстия, через которое куски проходят: $D$ — для загружаемого на переработку материала и $d$ — для продукта дробления или измельчения.

Процесс измельчения характеризуется степенью измельчения, приростом удельной поверхности, величиной удельных затрат энергии на измельчение, гранулометрией материала, прошедшего измельчение. Степенью измельчения называют отношение средневзвешенного диаметра $D_{св}$ к средневзвешенному $d_{св}$; $i = \frac{D_{св}}{d_{св}}$. Степень измельчения ориентировочно можно оценить по $i = \frac{D_{max}}{d_{max}}$ или $\frac{D_{50}}{d_{50}}$.

Дисперсность порошка, получаемого в результате измельчения, выражают функцией распределения (по диаметру, поверхности, объему) или удельной поверхностью. Для оценки дисперсности порошка используют ситовой анализ, оптическую (частицы с $d > 0{,}5$—1 Å) и электронную микроскопию ($10^{-3}$—$10^{-2}$ Å), седиментационный анализ (2—3 мкм). Используемые при ситовом анализе тканые сетки изготовляют с ячейкой до 40 мкм (ГОСТ 3584—73). Возможности ситового анализа расширены, так как путем травления электроннолучевым способом получают сита с размером ячейки до 5 мкм.

Как исходная горная масса, так и продукт измельчения состоят из зерен различной крупности — от $d_{min}$ до $d_{max}$. Минимальный диаметр принимают 0,1—1 мкм, а максимальный — равным размеру ячейки сита, на котором не осталось при рассеве материала. Часто вместо $d_{max}$ используют $d_5$ — размер ячейки сита, на котором суммарный остаток равен 5%. В технологических расчетах используют $d_{50}$ — размер ячейки сита, на котором остается 50% рассеиваемого материала. Суммарный остаток на сите с размером $d$ обозначают $R_d$.

При тонком измельчении удельную поверхность определяют инструментальными методами. Так, для определения удельной поверхности используют метод воздухопроницаемости, имеющий два варианта: 1) фильтрация через слой порошка воздуха при атмосферном давлении (метод Козени — Кормона, приборное оформление Товарова) — предел измерения 40—500 м²/кг; 2) фильтрация воздуха при разрежении (метод Дерягина) — предел измерения 250—5000 м²/кг. Используют также метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Перспективен электрический метод — по величине поверхностного заряда, пропорционального поверхности (метод ЛТИ).

Распределение частиц по размерам представляет наиболее полную характеристику дисперсности порошка. Функция распределения частиц порошка по размерам обычно имеет асимметричный максимум с крутым спадом в сторону мелких частиц и пологим — в сторону крупных. Разнообразие гранулометрического состава, таким образом, описывается двухпараметрическими кривыми: один параметр определяет средний размер частиц, другой — дисперсию распределения. Если дисперсия мала и распределение узкое, степень измельчения можно характеризовать одним параметром, в частности удельной поверхностью.

Асимметричный вид кривых распределения определяется особенностями измельчения. Если вероятность, или скорость, разрушения частиц заданного размера пропорциональна их содержанию в измельчаемом материале, то функция распределения, как показал А. Н. Колмогоров, выражается логарифмически нормальным законом. Кривые распределения описываются часто смешанными законами, в частности уравнением Розина — Раммлера

$$P(x)=A\exp(-\alpha x^p). \qquad (27)$$

Уравнение Розина — Раммлера в координатах $\lg x$—$\ln\ln(1/p)$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен $p$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — $\ln\alpha$. Параметр $p$ в уравнении Розина — Раммлера характеризует дисперсию распределения (ширину максимума на кривой распределения). При $p>1{,}5$ кривая распределения имеет узкий максимум; при $p$, стремящемся к 1, кривая расширяется.

Твердые тела бывают хрупкие и пластичные (металлы). Хрупкими считают тела, разрушение которых происходит в результате увеличения упругих деформаций и роста напряжений до разруша-

ющих. Однако разрушение хрупких тел также сопровождается небольшой пластической деформацией. Чаще всего измельчение хрупких тел, в том числе горных пород, производят механическим воздействием — ударным, сжимающим, изгибающим (дробилки, шаровые, молотковые, валковые, вибро- и струйные мельницы). Измельчение может быть осуществлено также воздействием окружающей среды — жидкости или газа (электрогидравлические дробилки и кавитационные мельницы). При воздействии окружающей среды материал вначале всесторонне сжимается, а затем давление резко сбрасывается (давление создается либо генерацией в жидкости упругих волн, либо кавитацией). Однако такие установки еще не перешли в стадию промышленной эксплуатации. При измельчении в результате последовательных механических воздействий происходит целый комплекс явлений: пластическая и упругая деформация разрушаемого тела, деформация дробящихся тел, взаимодействие между средой (газом, жидкостью) и измельчаемым материалом, между образующимися тонкими частицами (агрегатация частиц), между частицами материала и мелющими телами (налипание на мелющие тела).

Кратко рассмотрим принцип действия вибро- и струйных мельниц, а шаровые мельницы, как наиболее распространенные машины, подробно будут описаны ниже.

**Механизм разрушения твердых тел.** При механическом разрушении каменных материалов происходит образование и развитие трещин; этот процесс сопровождается комплексом явлений — тепловых, химических (разрыв связей), электрических.

Теоретическая прочность кристалла равна

$$\sigma_т = (E\sigma_s a)^{1/2},$$

где $E$ — модуль Юнга, Па; $\sigma_s$ — поверхностная энергия, Дж/м$^2$; $a$ — межатомное расстояние, см.

Приняв $\sigma_s \cong 10^3$ эрг/см$^2$ (Дж/м$^2$) (для NaCl) и $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, получим

$$\sigma_т \approx 10^5 \sqrt{E} \approx 0{,}2E_{NaCl}.$$

Теоретическую прочность кристаллов можно вычислить на основе взаимодействия противоположно заряженных ионов: сила притяжения ионов в кристалле $f = l^2/a^2$, а число ионов на единицу площади $n = 1/a^2$, откуда $\sigma_т = l^2/a^4 \approx 0{,}17\ E_{NaCl}$. Фактически наблюдаемая прочность оказывается в 10—1000 раз меньше.

При накоплении внутренней энергии и упругих деформаций напряжения концентрируются в месте какого-либо дефекта и могут достигнуть местного превышения предела прочности. Образуется и развивается трещина, происходит перераспределение энергии упругих деформаций, причем лишь часть энергии превращается в поверхностную энергию новых поверхностей. Только эта часть затрачиваемой энергии является полезной, остальная энергия рассеивается в виде тепла и расходуется на упругие деформации сжатия.

В уравнении Журкова

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma_\sigma}{K_0 T}\right)$$

$\tau_0$ и $\tau_p$ — время сохранения материалом прочности в исходном и нагруженном состояниях; $U_0$ — энергия активации разрыва связи в ненагруженном состоянии; $K_0$ — константа; $T$ — температура; $\gamma_\sigma$ — отражает работу (Дж), которую выполняет внешняя сила — напряжение $\sigma$ (Па), остальную часть работы выполняют тепловые флуктуации $U_0 - \gamma\sigma$ ($U_0 = \text{const}$, $\gamma$ — переменная).

Из уравнения следует, что при разрушении меняется не атомное строение тела, а надатомное (субатомное) — наличие субатомной структуры или дефектов определяют локальные перенапряжения. По Журкову, внешняя нагрузка вызывает напряжения межатомных связей и снижение величины энергии активации разрыва связей, причем в результате неоднородности строения на субатомном уровне нагрузка распределяется по связям неравномерно и возникают локальные перенапряжения. В этих местах энергия активации разрыва межатомных связей снижается наиболее сильно и происходит интенсивный термофлуктуационный разрыв напряженных связей — формируются очаги разрушения, развитие которых приводит к разрушению.

Существует два подхода для объяснения механизма разрушения твердых тел. В твердом теле происходят непрерывный разрыв и восстановление связей вследствие теплового движения атомов. По кинетической теории прочности, при наложении напряжений вследствие передачи телу избыточной энергии число разорванных связей начинает преобладать и при достаточно больших напряжениях число разорванных связей становится достаточным для разрушения. С позиций этой теории «прочность» связана со временем действия нагрузок, поэтому вводится понятие о «долговечности» тела под нагрузкой. Так как при нормальных температурах разрушающая нагрузка слабо зависит от времени, а действие разрушающих нагрузок при измельчении твердых тел кратковременно, то эта теория не применяется при анализе явлений измельчения.

Для анализа разрушения хрупких тел обычно используют представления Гриффитса о зародышевых трещинах. Прочность тела в условиях наличия в нем «опасной» трещины длиной $l_m$ равна

$$P_p = (2E\sigma\pi l_m)^{1/2}, \qquad (28)$$

где $E$ — модуль упругости Юнга; $\sigma$ — свободная поверхностная энергия.

При $P > P_p$ трещина растет и происходит разрушение, при $P < P_p$ трещина смыкается и исчезает. Интересно сравнить формулу (28) с уравнением для оценочного расчета теоретической прочности твердых тел

$$P_т \approx (2E\sigma\delta)^{1/2}, \qquad (29)$$

где $\delta$ — трансляционная постоянная решетки кристалла.

В дробилках материал подвергается всем видам деформаций, однако преобладают деформации сжатия. В дробилках статических (щековых) в отличие от ударных (молотковых) происходит

медленное нарастание напряжения. При ударе рабочего органа в материале возникает волна, распространяющаяся со скоростью 5000 м/с, а возникающие в точке удара и локального разрушения материала радиальные трещины распространяются со скоростью 1500 м/с. При достаточно сильном ударе со стороны, противоположной удару, в куске образуются также трещины, распространяющиеся со скоростью до 2000 м/с.

Зарождение трещин в кристалле происходит в результате сдвига при наличии дислокаций или даже дефектов атомного размера. Если принять различие в прочности теоретической и экспериментальной равным $10^m$, то из сравнения уравнений (28) и (29) имеем

$$l_m \delta \approx (P_т P_р)^m, \qquad (30)$$

отсюда при $m=2$ $l_m=1{,}6$, при $m=3$ $l_m=150$—$600$ мкм. При измельчении удается получить порошки с размером частиц в 1—2 мкм. Таким образом, размеры частиц могут быть в десятки и сотни раз меньше величины «опасных» трещин. Это показывает трудности, возникающие при анализе механизма разрушения на основе теории трещин, поэтому ведутся поиски и других теорий разрушения.

При механическом воздействии энергия деформации связи превращается в тепловую и перераспределяется между другими связями. Этой перераспределенной избыточной энергии может быть достаточно для разрыва связей в неравновесных состояниях. С этих позиции величина механической энергии, необходимой для разрыва связей, может быть существенно меньше энергии связи и оценивается в 42 кДж/моль (при 420—4200 кДж/моль для энергии связи). Таким образом, реальная прочность твердых тел может, с одной стороны, в сотни и тысячи раз отличаться от прочности, рассчитанной исходя из энергии связей в кристалле, а с другой стороны, пропорциональна теоретической прочности.

Исходя из аналогичных физических позиций, вытекает теория о фононном разрушении хрупких тел. Развитие дефектов (выделяющаяся при разрыве энергия) приводит к повышению плотности неравновесных фононов. Подкачка энергии сказывается как на самом процессе развития дефекта (генерирующего фонона), так и на развитии соседних. Следовательно, имеется существенное различие при разрыве связей в молекуле и связей в твердом теле. В результате открывается возможность использования в теории разрушения хрупких материалов квантовой теории строения твердого тела.

Работы Г. С. Ходакова показали, что в процессе разрушения хрупких твердых тел существенную роль играют также пластические деформации. Роль пластических деформаций в процессах измельчения растет при переходе к тонкому измельчению. Эксперименты оценивают долю работы пластической деформации как 50—80% от всей работы разрушения, причем затраты энергии на пластическую деформацию в 20 раз выше затрат энергии на создание новых поверхностей. Пластическая деформация приводит к тому, что поверхность частиц оказывается аморфизованной на глубину 0,02—0,1 мкм. Однако такое явление наблюдается не всегда, и для ряда материалов аморфизации поверхности при измельчении

не происходит. Это связано с тем, что, например, у кальцита наблюдается релаксация остаточных деформаций кристаллитов. В частности, при измельчении портландцементной сырьевой смеси происходит механическая активация кварцевой составляющей, но не активируется основной компонент — кальцит. При измельчении возможно трибохимическое разложение соединений. Так происходит частично с кальцитом. При измельчении наблюдался переход кальцита в арагонит. Пластические остаточные деформации, аморфизируя поверхность, изменяют физико-химические свойства порошков, повышая их реакционную способность. Таким образом, при измельчении происходят два параллельных процесса — увеличение реакционной поверхности твердого тела и изменение поверхностных слоев твердого тела, приводящие к увеличению его реакционной способности.

Существует прямая связь между энергией химической связи в кристалле и прочностью кристаллов, упругими и пластическими свойствами кристаллов, их поверхностной энергией. Поэтому должна существовать связь между энергией кристаллической решетки соединений и размалываемостью кристаллов. Эксперименты показали, что такая связь имеется. По размалываемости горный хрусталь $SiO_2$, флюорит $CaF_2$ и барит $BaSO_4$ располагаются в ряд, обратный ряду по величине энергии решетки: горный хрусталь (12 500 кДж/моль) < флюорит (2670 кДж/моль) < барит (2180 кДж/моль). Величину удельной работы $A$ (кВт·ч/см$^2$) по Майеру, которую необходимо затратить для разрушения связей в кристалле при образовании 1 см$^2$ новой поверхности, рассчитывают по формуле

$$A = 4{,}3 \cdot 10^{-9} \sqrt[3]{1 V_4^2 l f}, \qquad (31)$$

где $V$ — молярный объем, см$^3$; $l$ — теплота сублимаций в расчете на 1 моль, кВт·ч; $f$ — коэффициент, учитывающий эффект отталкивания у сложных кристаллов.

Эта формула строго справедлива для кристаллов с кубической гранецентрированной решеткой, однако при применении ее для кристаллов с другими типами решеток погрешность незначительна. Следует учитывать, что такого типа расчеты применимы для монокристаллов. Обычно же имеют дело с поликристаллическими сростками. С учетом этих допущений и оценим коэффициент полезного действия при измельчении $\eta$. Расчет, проведенный для флюорита, дает значение $A = 5{,}27 \cdot 10^{-11}$ кВт·ч/см$^2$ (при $f = 0{,}14$). Если эту величину разделить на величину удельной работы измельчения, полученную экспериментально и равную для флюорита $3{,}4 \times \times 10^{-9}$ кВт·ч/см$^2$, то для случая измельчения флюорита

$$\eta = \frac{5{,}27 \cdot 10^{-11}}{3{,}4 \cdot 10^{-9}} \cdot 100 = 1{,}55\%.$$

Значение $\eta$ при размоле горного хрусталя равно 1,53%, при измельчении полевого шпата — 1,52%. Таким образом, менее двух

процентов энергии, затрачиваемой на измельчение, тратится на разрыв связей в теле, остальная энергия превращается в тепло или тратится на аморфизацию (механическую активацию) измельчаемого материала.

При измельчении со временем наблюдается прекращение прироста удельной поверхности. Причины этому две — налипание тонких частиц на мелющие тела (в результате образования статического электричества) и агрегация наиболее тонких частиц в достаточно плотные и прочные образования. Это явление характерно для «сухого» помола и не наблюдается в процессе измельчения в среде воды. Последнее показывает важность в процессе измельчения взаимодействия среды с измельчаемым материалом. Эффективность измельчения в водной среде при достижении высокой тонкости частиц может быть в несколько раз эффективнее, чем при «сухом» измельчении. Наличие небольших следов влаги (влажность материала 0,1—0,2%) уже снижает интенсивность агрегирования.

Механизм агрегирования связан не только с коагуляцией, но, возможно, и с пластической деформацией поверхностных слоев измельчаемых частиц, в результате чего точечные контакты превращаются в поверхностные контакты. Материалы по способности к агрегированию располагаются в ряд по степени их твердости — чем тверже минерал, тем выше его агрегативная способность. Это также дает основание считать, что агрегирование связано с проявлением сил связи в кристалле, а не только с проявлением молекулярных сил в виде коагуляционных контактов. Способность воды предотвращать агрегацию или деагрегировать порошки связана с ее высокой поверхностной энергией и энергией смачивания (разрушение коагуляционных контактов), а также способностью гидроксилировать поверхностные атомы и тем самым разрывать связи Me—O, участвующие в контактообразовании при агрегировании.

По Ребиндеру, адсорбция поверхностно-активных веществ при отсутствии химического взаимодействия понижает предел упругости, прочность, твердость. Связано это с тем, что при деформации в поверхностном слое твердого тела возникают микротрещины. Адсорбционные слои блокируют устье щелей и препятствуют их смыканию («залечиванию»). Дефекты твердого тела обладают избыточной свободной энергией и служат активными центрами адсорбции. По дефектам структуры происходит поступление сорбционных молекул с поверхности к местам зарождения трещин в объеме. Кроме того, адсорбция, понижая поверхностную энергию, приводит к увеличению размеров и числа микротрещин, поэтому адсорбционное понижение прочности особенно проявляется в телах с высокой степенью дефективности структуры. Среда способствует образованию трещин потому, что минимальное число дислокаций, необходимое для возникновения щели, пропорционально величине межфазной поверхностной энергии, поэтому снижение поверхностной энергии в результате взаимодействия поверхности со средой (адсорбционного или химического) приводит к облегчению разрушения твердого тела. При разрушении развитие уже существующей трещины связано с работой создания свободной поверхности, слагающейся из величины межфазной свободной поверхностной энер-

гии и удельной работы пластической деформации. Последняя в 10—1000 раз больше межфазной свободной поверхностной энергии. При сорбции или взаимодействии со средой блокируются дислокации, что уменьшает затраты энергии на пластическую деформацию.

Явление понижения прочности твердых тел при сорбции ПАВ и воздействии со средой достаточно сложное и многоплановое.

Воздействие адсорбционных сил на свойства твердого тела носит кинетический характер (П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин), и понижение прочности определяется облегчением выхода дислокаций на поверхность в результате снижения поверхностной энергии твердого тела. В зависимости от условий действие среды приводит или к повышению пластических свойств (снижению поверхностной энергии на сотые доли Дж/м$^2$), или к снижению пластичности и увеличению хрупкости (снижению поверхностной энергии на тысячные доли Дж/м$^2$), или к самопроизвольному диспергированию (снижению поверхностной энергии до десятых — тысячных долей Дж/м$^2$). На действие среды существенное влияние оказывает соотношение числа и размера внутренних и поверхностных дефектов. Поэтому та же среда может оказывать различное действие.

**Закономерности измельчения.** Теории измельчения рассматривают количественные зависимости энергетических затрат на измельчение с характеристиками процесса, а также кинетику измельчения. Связь затрат энергии с параметрами измельчаемого материала выражается эмпирическим соотношением, предложенным Чарльзом:

$$d\varepsilon = -b' \frac{dx}{x^m} = b \frac{ds}{s^{2m}}, \qquad (32)$$

где $\varepsilon$ — энергия, передаваемая единице измельчаемого материала; $x$ — средний размер зерен; $s$ — удельная поверхность; $b'$, $b$, $m$ — эмпирические коэффициенты.

Поскольку по теории упругости работа сил упругости пропорциональна объемам подобных тел, по Кирпичеву — Кику при разрушении идеально хрупкого тела затрачивается энергия, пропорциональная его объему. При этом работа дробления зависит только от степени измельчения. Теория Кирпичева — Кика описывает процессы дробления с достаточной точностью. Риттингер предположил, что энергия, затрачиваемая на разрушение, пропорциональна вновь полученной поверхности. При тонком измельчении часто действительно наблюдается пропорциональность между затратой энергии и приростом поверхности, хотя подсчеты показывают, что на создание новой поверхности затрачивается только 1—2% энергии. Наличие пропорциональности между затратой энергии и образованной поверхностью может быть объяснено с позиций эмпирического правила Ребиндера, по которому работа разрушения для примерно одинаковой категории тел, но различающихся по прочности, пропорциональна поверхностной энергии тел в данной среде. Соотношение Риттингера более применимо для описания тонкого измельчения.

По Бонду, работа измельчения зависит не только от степени измельчения, но и от крупности кусков исходного материала. Характеристикой разрушения материала по гипотезе Риттингера является величина $(i-1)/D_{св}$; по гипотезе Бонда — $(\sqrt{i}-1)/\sqrt{D_{св}}$; по

гипотезе Кирпичева — Кика — $\lg i$ (где $i$ — степень дробления). При $m=1$ интегрирование формулы (32) дает закон Кирпичева — Кика $\varepsilon = b \ln \frac{s}{s_0}$; при $m=2$ из формулы (32) вытекает соотношение Риттингера; при $m=1{,}5$ — соотношение Бонда.

Работа $A$ измельчения одного куска при данной системе измельчения по Кирпичеву — Кику равна $A=k_К D^3$, Риттингеру — $A=k_Р D^2$; Бонду — $A=k_Б D^{2,5}$. Е. С. Андреев предложил обобщенную формулу $A=kD^m$, где $m$ — степень измельчения. Отсюда для измельчения количества материала $Q_m$ при данной степени измельчения требуется произвести работу измельчения

$$A_р = k\gamma D_{ср}^{m-3} Q, \tag{33}$$

где $\gamma$ — объемная масса материала; $D_{ср}$ — средний диаметр кусков измельчаемого материала.

П. А. Ребиндер обобщил рассмотренные выше зависимости и предложил обобщенное уравнение

$$A_р = 2\sigma_{раз}^2 V (2E + k\Delta F), \tag{34}$$

где $\sigma_{раз}$ — предел прочности; $V$ — объем разрушаемого тела; $\Delta F$ — прирост поверхности при измельчении; $E$ — модуль упругости.

В теории Бонда предполагается, что энергия, передаваемая телу при сжатии, распределяется вначале по его массе и поэтому пропорциональна $D^3$. После образования в измельчаемом куске на поверхности трещины энергия концентрируется у краев трещины и тогда пропорциональна $D^2$.

В этом случае работа $A$, затрачиваемая на измельчение, пропорциональна среднегеометрическому значению из величин объема $V$ и поверхности $F$ разрушаемого тела:

$$A = k\sqrt{VF}. \tag{35}$$

Поскольку $V=k_1 D^3$, а $F=k_2 D^2$ (где $k_1$ и $k_2$ — коэффициенты, а $D$ — размер измельчаемых кусков), то

$$A = k\sqrt{k_1 k_2} \cdot \sqrt{D^3 D^2} = k_0 D^{2,5}. \tag{36}$$

При дальнейших преобразованиях удельная работа измельчения составит

$$A_{уд} = k_3 \left( \frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{D}} \right), \tag{37}$$

где $D$ и $d$ — размеры кусков материала до и после измельчения.

Если ввести степень измельчения $i$, то

$$A_{уд} = k_3 \sqrt{(i-1)D}. \tag{38}$$

Экспериментальная проверка, проведенная ВНИИСтройдормашем на различных роторных дробилках, показала, что в координатах удельный расход энергии (кВт·ч/м³) — характеристика разрушения $[(i-1)/D_{св}$; $(\sqrt{i}-1)\sqrt{D_{св}}$, $\lg i]$, наблюдается линейная

зависимость для всех трех случаев. Поскольку коэффициент вариации при использовании параметра Риттингера был наименьшим ($k_{Р}^{вар} < k_{Б}^{вар} \ll k_{К}^{вар}$), рекомендуют при расчете мощности привода дробилок пользоваться параметром $(i-1)/D_{св}$:

$$N = \frac{Q(i-1)}{D_{св}\eta_{др}\eta_{пр}} q_{др}, \qquad (39)$$

где $q_{др}$ — характеристика дробимости материала образованной поверхности, рассчитываемая по эмпирическим формулам (кВт·ч/м$^2$); $q_{др}=0{,}0002\sigma_р$ ($\sigma_р$ — предел прочности при растяжении, кгс/см$^2$, или 0,1 МПа).

Приведенный пример показывает, что закон Риттингера применим и для описания процессов дробления, что, видимо, связано с выявленной Ребиндером взаимосвязью между работой разрушения и удельной поверхностной энергией твердых тел. Соотношение Бонда часто используют при анализе процессов среднего дробления ($d \approx 0{,}05$—$0{,}025$ м).

Во всех приведенных теориях не учитывалось, что разрушение твердых тел сопровождается пластической деформацией, на что затрачивается значительная часть энергии. Г. С. Ходаков получил уравнение с учетом объемного деформирования твердого тела, второй член которого учитывает упругие деформации и работу создания новых поверхностей, третий — работу, затрачиваемую на пластические деформации.

Анализ этого уравнения показывает, что при грубом измельчении можно пренебречь вторым и третьим членами, и уравнение принимает форму закона Кирпичева $\left(d_s \approx f\dfrac{ds}{s}\right)$. При тонком измельчении первый член становится мал и уравнение отражает зависимость Риттингера. Анализ показал, что область применимости закона Кирпичева лежит в интервале удельных поверхностей 15—100 м$^2$/кг.

Из уравнения следует, что достигаемая в данном аппарате тонкость измельчения есть функция создаваемой там энергонапряженности (максимальная плотность энергии, которая может быть передана измельчаемой частице в единичном акте разрушения — ударе, сжатии). Повышать энергонапряженность можно, увеличивая диаметр барабана шаровой мельницы, у вибрационных — частоту и амплитуду колебания, у струйных — скорости встречных потоков. С уменьшением диаметра шара объем материала, зажимаемого между шарами, уменьшается, что приводит к увеличению плотности энергии и повышению эффективности тонкого измельчения. Это является одной из причин необходимости уменьшения диаметра шаров по длине мельницы. Предельные давления, создаваемые в шаровых мельницах, только в 2—3 раза превосходят прочность измельчаемого материала. Для достижения предельно тонкого измельчения эти давления должны быть на порядок выше. Последним следует руководствоваться при разработке новых типов измельчителей.

Кинетика измельчения в барабанных мельницах исследована В. В. Товаровым. При измельчении в барабанных мельницах происходит увеличение во времени тонкости материала, выраженное в увеличении поверхности или снижении остатка на контрольном сите. Характерным при этом является вначале быстрый рост удельной поверхности и затем затухание прироста новой поверхности. Это частично связано с тем, что вначале более легко откалываются выступающие части измельчаемых кусков. Но дело не только в этом. При измельчении в шаровых мельницах существенным является элемент вероятности — отдельные частицы, находясь определенное время в мельнице, могут и не попадать под удар. Учитывая это обстоятельство, В. В. Товаров показал, что скорость измельчения крупных частиц, содержащихся в продукте, пропорциональна количеству частиц этого класса в размалываемом материале. Поскольку со временем концентрация крупных частиц снижается, уменьшается и скорость измельчения.




Рис. 19. Изменение скорости измельчения материала в зависимости от времени пребывания в мельнице (от длины мельницы)

На скорость измельчения определенное влияние оказывают количество материала в мельнице и оптимальное соотношение масс материала и шаров ($G_м/G_ш$). При небольшом количестве материала в мельнице вероятность попадания частицы под удар мала, поэтому до определенного значения количества материала в мельнице скорость измельчения (количество крупных частиц, измельчаемых до заданного размера в единицу времени) будет прямо пропорциональна количеству материала. При этом относительная скорость измельчения остается постоянной.

Рассмотренные зависимости не учитывают ряд обстоятельств, в частности то, что на скорость измельчения существенное влияние оказывают крупность измельчаемого материала и изменение свойств материала в зависимости от крупности частиц. При уменьшении размера частиц вначале происходит увеличение скорости измельчения, связанное с тем, что процесс их измельчения до нужного размера происходит за один удар шара, а крупных — за несколько ударов шаров. Однако следует учитывать, что физико-механические свойства материала, а следовательно, и его размалываемость изменяются в процессе измельчения. В крупных частицах содержатся поры, неоднородности, трещины, по которым и идет преимущественно разрушение, поэтому частицы, лишенные этих «дефектов», будут размалываться труднее. С уменьшением размера частиц концентрация дефектов в них и скорость их дальнейшего разрушения понижаются. Уменьшение скорости измельчения во времени связано также с тем, что при уменьшении крупности частиц объем зоны ударов уменьшается (рис. 19).

Изменение свойств материала в процессе измельчения выражается в уравнении кинетики параметром $m$. По Товарову, основное уравнение кинетики измельчения записывается как

$$R_\tau = R_0 (1 - v_{отн})^{\tau^m} \tag{40}$$

или

$$R_\tau = R_0 e^{-k\tau^m}, \tag{41}$$

где $R_\tau$ — содержание крупного класса (остаток на контрольном сите) через время $\tau$, %; $R_0$ — содержание крупного класса в материале до измельчения, %; $v_{отн}$ — относительная скорость измельчения (отношение количества частиц крупного класса, измельчаемых в единицу времени, к общему количеству частиц этого класса, находящихся в данный момент в мельнице); $\tau$ — время измельчения; $m$ — параметр, учитывающий изменение свойств материала при измельчении.

В координатах $\lg\left(\lg \frac{R_0}{R}\right) - \lg \tau$ уравнение (41) выражается прямой, причем угол наклона прямой характеризует параметр $m$. Это позволяет использовать уравнение кинетики для анализа работы мельниц. У хорошо работающей мельницы наблюдаются линейный характер снижения величин остатков на контрольных ситах по длине камеры мельницы и изменение содержания частиц крупного класса в продукте размола от удельного расхода энергии. Линейный характер этих кривых указывает, что мельница работает в нормальном режиме. Несоответствие между крупностью питания и размерами шаров, перегруженность мельницы материалом, налипание на мелющие тела приводят к отклонению от линейности и изменению перечисленных параметров.

Обобщенное уравнение кинетики измельчения, по В. В. Товарову, имеет вид

$$R = R_0 k \left(\frac{N\tau\eta}{P}\right)^m, \tag{42}$$

где $R_0$, $R$ — содержание частиц крупного класса до и после измельчения; $k$ — сопротивление размолу; $N$ — полезная мощность, затрачиваемая на измельчение; $\tau$ — время измельчения; $\eta$ — коэффициент эффективности размола; $P$ — количество измельчаемого материала в мельнице; $m$ — параметр, учитывающий изменение свойств материала в процессе измельчения.

Уравнение (42) позволяет оценить содержание частиц крупного класса от продолжительности измельчения в мельницах периодического действия ($N$, $P$ и $\eta$ — постоянные) или содержание частиц крупного класса в различных участках мельницы непрерывного действия.

Из анализа кинетики измельчения вытекает, что для поддержания допустимой для данного сечения мельницы скорости измельчения из мельницы следует сразу же выводить готовый продукт. Если этого не делать, то накопление в мельнице тонкого продукта снижает концентрацию крупных частиц и скорость измельчения, которая пропорциональна концентрации зерен крупного класса.

Частичный вывод из мельницы готового продукта возможен при ее работе в замкнутом цикле с сепараторами, однако даже при ее работе в замкнутом цикле скорость измельчения уменьшается по длине мельницы (камеры). Наиболее рациональными с позиций сохранения скорости измельчения по длине мельницы являются установки с короткой мельницей и удалением из мельницы продукта на классификацию воздушным (газовоздушным) потоком, т. е. мельницы, работающие в замкнутом цикле с проходным сепаратором. Однако другие технологические или технико-экономические соображения часто приводят к использованию схем полузамкнутого цикла (выгрузка материала на сепарацию после первой камеры и работа второй камеры в открытом цикле) или замкнутого цикла с механическим транспортом материала к центробежным сепараторам, которые менее удачны с позиций кинетики измельчения.

**Механохимическая активация при измельчении.** В процессе измельчения в результате механического воздействия мелющих тел происходит активация сырьевых компонентов и частично даже начинают осуществляться реакции, обычно реализуемые при повышенных температурах, например декарбонизация. Механохимическая активация сырьевых компонентов затем проявляется в период спекания. Активация сырьевых компонентов за счет механических воздействий столь значительна, что в мельнице возможно, хотя и в очень незначительных размерах, взаимодействие кальцита с кварцем. В результате механических воздействий и аккумулирования материалом энергии, образования дефектов в кристаллах происходит снижение как теплоты (от 170 до 92 кДж/моль), так и температуры диссоциации и декарбонизации, достигаемое при длительном помоле нескольких процентов.

Роль механической активации можно проиллюстрировать опытами Г. С. Ходакова по спеканию смесей карбоната с кварцем. Скорость связывания извести в смесях одинаковой дисперсности при механохимической активации (длительное и очень тонкое измельчение) была при 1173 К в 5—6 раз, а при 1373 К в 2—3 раза выше. Следует учесть, что такое заметное ускорение возможно только при очень длительной механической активации сырьевых компонентов, что в условиях технологии не реализуется, однако эти данные указывают и на то, что механическая активация при измельчении играет определенную роль и ее следует учитывать.

Рассмотрим механизм и природу механохимических процессов. В самом общем определении механохимию рассматривают как науку об ускорении и инициировании химических реакций под воздействием упругой энергии (ультразвук, ударные волны, высокое давление, механические удары). Ниже мы рассмотрим основные положения механохимии на примере активации, происходящей при измельчении.

В результате механического воздействия при измельчении происходит разрыв и деформирование межмолекулярных связей в твердых телах. В результате поверхностный слой вследствие активации оказывается менее плотным и аморфизованным. Поверхностные разупорядоченные слои содержат значительный избыток энер-

гии. Образование дефектов приводит к избыточной энергии, причем максимальная величина энергии дефектов кальцита при измельчении может достигать величины, близкой к теплоте декарбонизации, и приводить к декарбонизации материала уже при температурах 473—573 К. Суммарная энергия аморфизации и дефектов, образующихся при измельчении кварца, оценивается в 25—38 кДж/моль, энергия только новых поверхностных дефектов — в 12,5—21 кДж/моль. Следовательно, вклад энергии аморфизации и дефектов структуры в поверхностную энергию активированных механическим путем твердых тел может достигать 25—30% от суммарной поверхностной энергии (для кварца ~105 кДж/моль).

Кроме того, активированные механическим воздействием поверхности характеризуются изменением в строении кристаллических решеток. В момент разрушения появляется заметное число атомов с нескомпенсированными связями, насыщение которых происходит или за счет соседних атомов, или в результате перестройки атомных оболочек.

Первоначально предполагали, что причиной механохимических процессов является локальный разогрев, поскольку при измельчении температура в местах ударов (контактов) кратковременно может повышаться. При измельчении перед фронтом излома распространяется пластическая деформация, энергия образования которой переходит в тепловую. Расчеты показывают, что этой энергии достаточно, чтобы оплавить поверхностный слой толщиной от 10 до 100 Å. Время локального нагрева до 1273 К (на участках размером $10^{-3}$—$10^{-5}$ см) составляет около $10^{-4}$ с. Однако только тепловыми явлениями объяснить все механохимические явления нельзя.

В результате этого возникли дополнения к тепловой гипотезе механохимических явлений. Вследствие слабой теплопроводности выделяющееся при измельчении тепло приводит не только к локальному нагреву, но и к состоянию, когда вещество находится в виде ионов и электронов, — «магма — плазма». Так, было замечено, что при измельчении наблюдается эмиссия электронов. Благодаря образованию при измельчении поверхностных дефектов твердые диэлектрики имеют на поверхности заряд. Электрический заряд возникает и при деформации ионных кристаллов. При разрушении между частицами происходит электрический разряд и наблюдается вызванная им люминесценция. Механоэмиссия электронов вызывается их разгоном в поле микроконденсатора разъединяемых поверхностей раскола. Эти явления, если измельчение проводится в жидкой среде, создают условия для гидротермальных реакций. Механизм эмиссии электронов при деструкции твердого тела связан с переходом электронов на более высокие энергетические уровни. Переход таких электронов на стабильные уровни приводит к высвобождению энергии, расходуемой на излучение. Эмиссия возможна также из-за локальных нагревов (термоэмиссия), поскольку в момент разрушения возможно возникновение плазменных температур. Однако и модель «магма — плазма» не охватывает всех явлений. В частности, имеются наблюдения, которые указывают на развитие в местах контакта не только высоких температур, но и локальных кратковременных давлений, достигающих 150 МПа.

В процессе измельчения накапливается число частиц, поверхностные слои которых в результате многократных ударов становятся менее плотными и аморфизованными. Однако способ измельчения и специфика измельчения в различных агрегатах существенно ска-

зываются на степени активации. При релаксации напряжений и конфигурационных искажениях поверхностных атомов активация происходит за счет многочисленных малых механических и тепловых воздействий. Наибольшую же активацию материал получает при небольшом числе воздействий. Следовательно, сам механизм разрушения, тип мельницы и способ разрушения могут оказывать влияние на степень активации поверхности твердого тела. Так, при равной дисперсности цемент, полученный размолом клинкера в струйной мельнице, оказывается более активным, чем при размоле клинкера в вибромельнице.

Подводя итог, можно отметить, что передаваемая твердому телу упругая энергия вызывает разрыв (деформацию) межмолекулярных связей. Конфигурационные искажения ионов в поверхностных слоях являются причиной повышенной активности поверхностных слоев. Существенную роль в повышении химической активности играют также возникающие при разрушении кратковременные плазменные температуры, а также высокие локальные давления в местах ударов.

## § 4. Приготовление сырьевых смесей

Приготовление сырьевых смесей включает операции усреднения дозирования и измельчения сырья, усреднения смесей и их корректирования, компенсирующего отклонение состава смеси во времени. Рассмотрим ключевой вопрос этого раздела технологии — методы обеспечения заданного химического состава сырьевой смеси. Следует учитывать, что из карьера поступают меняющиеся по составу сырьевые компоненты и технология должна предусматривать компенсацию этих отклонений.

**Методы обеспечения получения шихты заданного химического состава.** До недавнего времени промышленность не располагала точными весовыми дозаторами и экспресс-методами анализа химического состава сырья и шихты. Поэтому важным элементом приготовления шихты заданного состава была операция корректирования, при которой накапливался достаточно большой объем шлама или муки, усреднявшийся пневматическим и механическим путем. Затем проводился химический анализ накопленной шихты и на основе анализа шихта порционно корректировалась путем добавления заранее приготовленных шлама или муки с известным составом. Корректировка велась в основном по титру (содержание $CaCO_3$ в шихте) и тогда обеспечивались нужные параметры шихт по содержанию CaO. При составлении шихты более чем из двух компонентов корректирование по титру не обеспечивает нужных результатов — необходимо корректировать содержание еще одного или нескольких окислов. Подконтрольных величин должно быть на одну меньше, чем число сырьевых компонентов, и необходимо иметь уже не два шлама известного состава, а три или четыре — равное числу сырьевых компонентов. Для случая неоднородного (пестрого) по составу сырья сотрудниками Гипроцемента разра-

ботан метод, при котором используют вспомогательную таблицу для определения целесообразной величины *КН* по величине одного или обоих модулей. Метод сводится к работе на «скользящем» *КН*.

В результате появления экспресс-методов анализа сырья и шихты (рентгеновский флюоресцентный анализ), внедрения весовых дозаторов, технологии усреднения сырья в кусках на усреднительных складах, использования ЭВМ для управления процессом приготовления сырьевых смесей техника обеспечения заданного состава сырья существенно изменилась.

Кроме порционных систем корректирования существуют следующие схемы обеспечения постоянства состава смеси.

При однородном по составу сырье: а) точное дозирование при измельчении — усреднение шихты в силосах или шламбассейнах большой емкости; при этом небольшие отклонения в составе сырья или неточности дозирования компенсируются во времени в результате наличия большой емкости для муки или шлама; б) усреднение сырья в грядах на усреднительных складах — точное дозирование при измельчении (иногда возможна работа без дополнительного усреднения готовой шихты в силосах или бассейнах); в) точное регулируемое дозирование сырья при измельчении (управление дозированием на основе данных экспрессного анализа об отклонении в составе сырьевой смеси) — усреднение шихты в силосах или бассейнах.

При неоднородном по составу сырье или многокомпонентной шихте: а) усреднительные склады сырья — точное, периодически регулируемое дозирование, осуществляемое ЭВМ, интегрирующей отклонения в составе смеси (отбор проб за мельницей); на основании данных о составе сырьевой муки, введенной в силос за определенный период, ЭВМ рассчитывает и меняет подачу сырьевых материалов в мельницу, которая сохраняется на такой отрезок времени, чтобы суммарный результат отвечал заданным значениям, и б) усреднение сырья — на складах — точное, периодически регулируемое дозирование с перенастройкой дозаторов по результатам анализа шихты после усреднения в силосах или бассейнах.

При использовании ЭВМ составляется математическая модель процесса приготовления сырьевой смеси, учитывающая колебания химического состава сырья, допустимые отклонения *КН* и модулей, диапазон регулирования частот перенастройки дозаторов, запаздывание системы. Данные рентгеновского анализатора о составе шихты просчитываются ЭВМ по модульным характеристикам и *КН*, так как в этом случае может быть учтена присадка золы топлива. Если значения $n$ и $p$ выходят за определенные пределы, то можно получить отрицательные значения по дозированию какого-либо компонента. В этом случае корректирование производится по «скользящему» *КН* и необходимо последующее тщательное усреднение.

Существуют разные варианты рассмотренных схем. Так, при однородной по составу глине применяют схему раздельного хранения крупки известняка (после мельницы «Аэрофол») в зависимости от

его титра. Автоматический титратор выдает данные вычислительной машине, которая через исполнительные механические устройства регулирует поток сырья из мельницы «Аэрофол» в три силоса. В зависимости от титра изменяется дозировка поступающей на домол в трубную мельницу крупки.

Для обеспечения быстрого анализа проб сырья или шихты выпускается комплекс механизмов и приборов для автоматизированного отбора и подготовки проб: пробоотборники, пневмопочта, лабораторная мельница, таблеточный пресс. Автоматизированная лаборатория включает рентгеновский анализатор, малогабаритную вычислительную машину и панель визуального считывания данных. При мокром способе шламопровод от мельниц к усреднительным бассейнам прокладывают над помещением лаборатории и делают отвод для отбора проб из рабочего потока.

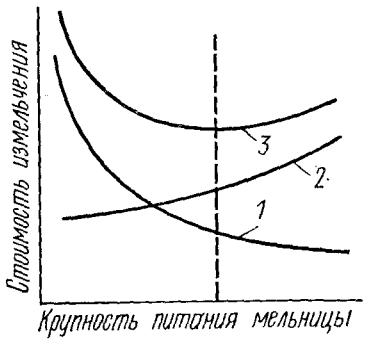



Рис. 20. Изменение стоимости измельчения в зависимости от крупности питания:
*1* — тонкое измельчение; *2* — дробление; *3* — суммарная стоимость измельчения и дробления

Применение экспрессных методов анализа, использование ЭВМ для управления приготовлением сырьевой смеси и использование весовых дозаторов привели к тому, что шире стали использовать многокомпонентные шихты. Так, на многих заводах в США шихту готовят из четырех, пяти и даже семи компонентов.

**Методы дробления сырья.** Поскольку сырье усредняется после стадии дробления, рассмотрим методы дробления сырья. Технологическая схема дробильной установки определяется размером камня, выдаваемого карьером, и необходимой крупностью сырья после дробления. Чем крупнее выдают карьеры камень, тем ниже стоимость добычи. Допустимый размер камня определяется возможностями дробилки первой стадии. Дробилки для первой стадии дробления способны перерабатывать камень с размерами до 1200—1500 мм, а отдельные виды дробилок — до 2000—3000 мм.

Оптимальная крупность питания мельниц выбирается с учетом технологической специфики и технико-экономической оценки. При уменьшении крупности питания увеличивается производительность мельниц. Увеличение производительности мельниц, по Олевскому, пропорционально коэффициенту $k=\sqrt[4]{a/25}$ ($a$ — крупность питания). Однако одновременно удорожается стоимость дробления, поэтому оптимальную степень дробления выбирают, исходя из минимума суммарной стоимости дробления и тонкого измельчения (рис. 20).

Для обогатительных фабрик оптимальная крупность питания связана с мощностью предприятия:

| Производительность фабрики, т/сут | 500 | 2500 | 10 000 |
|---|---|---|---|
| Тонкость дробления, мм | 10—15 | 6—12 | 5—10 |

Аналогичная зависимость имеет значение и для цементной технологии.

На современных цементных заводах тонкое измельчение (помол) производится по двухстадийной схеме, на первой стадии которой осуществляется тонкое дробление в мельницах самоизмельчения или в стержневых мельницах дробления. Поэтому дробильные установки теперь включают одну стадию. Если в схеме тонкого измельчения установлена мельница самоизмельчения, то дробилка должна выдавать продукт размером в 300—500 мм (щековая, конусная). Если на первой стадии тонкого измельчения используют стержневые мельницы, которые питаются щебнем крупность 20—30 мм, то дробилка должна иметь высокую степень измельчения (~40—100) и в этом случае используют молотковые и ударно-отражательные дробилки. Выбор типа дробилки связан также со свойствами сырья и особенностями гранулометрии раздробленного материала. Конусные и щековые дробилки для первой стадии имеют степень измельчения 3—4, молотковые же и ударно-отражательные — 20—40. Конусные и щековые дробилки выдают продукт, в котором часть материала имеет размеры бо́льшие, чем выходная щель (плоская лещадка, у которой один из размеров — размер выходной щели). В результате дробилку следует настраивать с учетом этого обстоятельства. На рис. 21 приведена кривая крупности материала после выхода из щековой дробилки. Это приводит к необходимости введения поверочного грохочения. Однако операция поверочного грохочения усложняет схему и удорожает эксплуатацию, поэтому поверочное грохочение осуществляют редко. Молотковые дробилки оборудованы выходными колосниковыми решетками и выдают материал крупностью меньше ширины выходной щели, что позволяет обойтись без поверочного грохочения.

Наиболее энергично развивается конструирование молотковых ударно-отражательных дробилок: увеличивается их производительность (до 1000—2000 т/ч), дробилки приспосабливаются для переработки влажных и вязких материалов (подвижная плита, обогрев дробящих поверхностей). Для увеличения производительности молотковых и ударно-отражательных дробилок их выпускают с двумя роторами и двумя питателями (сдвоенные дробилки). Для обеспечения высокой степени дробления дробилки оборудованы колосниковыми решетками, которые для облегчения обслуживания и ремонта устанавливают на передвижную раму. С этой же целью дробилки оборудуют гидравлическими подъемниками. Для увеличения срока службы ударных элементов и молотков на них уста-

навливают съемные ребра из твердых сплавов. Используют также реверсивное движение ротора. Выпускают передвижные молотковые дробилки (гусеничные и шагающие) без колосниковой решетки для первичного дробления. Скорость вращения ротора в молотковых дробилках иногда регулируется, что позволяет менять степень дробления.

Характеристиками разрушения материала, по Риттингеру, является показатель удельной, вновь образованной поверхности — $(i-1)/D$, по Бонду — показатель $(\sqrt{i}-1)/D$ и по Кирпичеву — Кику — $\lg i$. Для роторных дробилок экспериментальные данные лучше согласуются с показателем $(i-1)/D$ (удельный расход энергии).

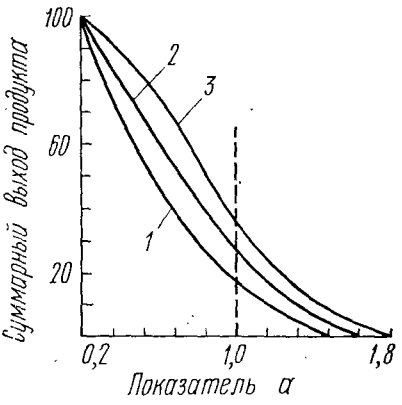



Рис. 21. Кривые распределения кусков материала после щековой дробилки: *a* — размер кусков материала в долях ширины выходной щели в дробилке; *1* — мягкий известняк; *2*—известняк средней твердости; *3* — твердый известняк

**Усреднительные склады.** Основной тенденцией в технике обеспечения заданного состава сырьевой смеси является введение усреднительных складов сырья. На складах производится усреднение кусковых материалов. ЭВМ, экспресс-методы и усреднительные склады позволяют проводить селективную разработку сырья на карьере и повышают качество приготовления стабильной по составу сырьевой смеси. Применение усреднительных складов снижает также капитальные и эксплуатационные затраты. В зависимости от климата усреднительные склады могут быть открытыми или закрытыми.

Для автоматического управления приготовлением шихты создают несколько штабелей: два для известняка с высоким и низким титрами, и если второй компонент — твердый материал, то еще штабель глинистого сланца или мергеля. После дробления в молотковой дробилке стбирают пробы и делают анализ на $CaCO_3$. По данным анализа, известняк подают в один из двух усреднительных штабелей известняка — с низким или высоким содержанием $CaCO_3$. Наибольшую степень усреднения обеспечивают вытянутые в длину штабеля. Существует ряд способов формирования усреднительного штабеля кусковых материалов (известняк, мергель и сланец), причем загрузочное устройство совершает возвратно-поступательное движение вдоль штабеля. Укладку материала в штабель ведут узкими полосами, тонкими слоями, покрывающими всю площадь штабелирования, длинными наклонными слоями, конусами, сливающимися в штабель (рис. 22).

При разгрузке штабеля иногда наблюдается сепарация материала по высоте штабеля, поэтому разгрузку ведут по всей площади

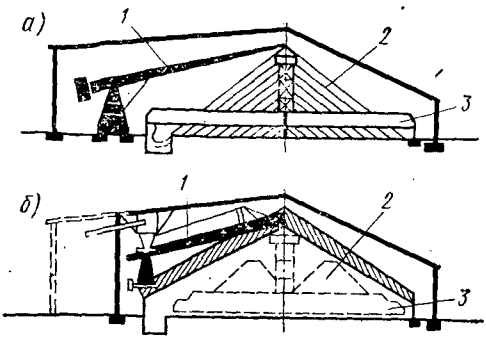



Рис. 22. Схемы усреднительных складов сырьевых материалов:

*а* — склад с одноштабельной укладкой; *б* — склад с двухштабельной укладкой (системы «Шеврон»); *1* — кран; *2* — штабель; *3* — выгрузка материала

торца, что обеспечивает высокую степень усреднения. Для разгрузки с торца созданы специальные машины. Такая машина передвигается вдоль штабеля и соскребает материал с торца штабеля по всей высоте, разрыхляя его системой скребков или борон, охватывающих всю поверхность торца штабеля. Бороны колеблются, разрыхляя материал под углом, равным углу естественного откоса. Материал собирается лопастным питанием и далее подается на ленточный транспортер. Другой тип колесной разгрузочной машины, также передвигающейся вдоль штабеля, представляет сочетание разрыхлительных борон, роторного экскаватора и реверсивного ленточного транспортера. Применение колесных машин позволяет не только улучшить усреднение, но и увеличить емкость и размер усреднительных складов. Степень усреднения сырьевых материалов на складах достаточно высока. Так, при доставке с карьера известняка с колебанием по $CaCO_3 \pm 10\%$ после усреднения величина колебания содержания $CaCO_3$ уменьшается и составляет $\pm 1\%$. Так как при помоле шихты происходит усреднение всех компонентов шихты, то после мельницы в этом случае колебания по $CaCO_3$ не превышают $\pm 0{,}3\%$. В этом случае возможно использование шихты без дополнительного усреднения и корректирования. Для завода производительностью 1,5 млн. т в год усреднительный склад сырья включает два штабеля емкостью по 30 тыс. т каждый. Один из штабелей обеспечивает недельную работу завода, формирование же штабеля производится за меньшее время. Установка по формированию штабеля работает периодически. Выдача — непрерывная.

При использовании неоднородных глин ее предварительно дробят в валковой дробилке и укладывают в усреднительные гряды мостовым отвалообразователем. Выдачу глины производят многоковшовым экскаватором. Далее глина проходит вторичное дробление в вальцовой дробилке и дозируется в помольно-сушильную установку, куда дозируется и известняк.

Иногда процессы усреднения сырья и шихтовки смеси совмещают. В этом случае сырьевые компоненты дозируют питателями, управляемыми ЭВМ, в дробилку, измельчающую сырье до кусков с размером в 50 мм. Дробленый материал укладывают в штабель, причем по пути к укладке отбирается проба, анализируемая рентгеновским анализатором. Результат анализа сообщается ЭВМ, ко-

торая хранит данные о составе сырьевой смеси по слоям и управляет питателями, регулируя соотношение между компонентами, подаваемыми в дробилку. После такого усреднения шихты можно устанавливать для усреднения муки более простые по конструкции силосы непрерывного действия, в которых снижен расход сжатого воздуха и, поэтому уменьшен расход электроэнергии.

При мокром способе приготовления сырьевой смеси *гомогенизация* сырьевого шлама осуществляется перемешиванием при помощи барботирования сжатым воздухом и механическим перемешиванием. Для усреднения шлама при порционном методе корректирования применяют вертикальные шламбассейны из железобетона или металла диаметром 5—8 м и высотой 12—15 м, установленные на колонны. По последней подается сжатый воздух, который, барботируя через шлам, интенсивно его перемешивает. При непрерывном методе корректирование производят в горизонтальных шламбассейнах большой емкости (до 5000—15 000 м$^3$) с крановой мешалкой, движущейся на рельсах по периферии бассейна и опирающейся вторым концом на центральный столб. В таких бассейнах осуществляется механическое перемешивание как мешалками, так и сжатым воздухом (расход сжатого воздуха 0,003—0,0045 м$^3$/мин на 1 м$^3$ шлама). При установке двух бассейнов большого диаметра ($D$=45 м) емкостью до 15 000 м$^3$ обеспечивается запас шлама на 5 сут (на технологическую линию в 1 200 000 т в год). Корректирование ведут в потоке за счет использования большой емкости бассейна. Для предотвращения оседания и расслоения шлама кроме крановой мешалки и пневматического перемешивания используют мембранные шламовые насосы, всасывающие его со дна и подающие шлам в распределительный желоб над бассейном. Далее распределение шлама производится равномерно по всему поперечному сечению бассейна.

При сухом способе гомогенизацию сырьевой муки проводят в аэрируемых воздухом силосах различной конструкции. Дно силоса выкладывают кассетами с пористыми плитками (керамическими или из металла). Кассеты обтягивают также пористой тканью и защитными сетками. Под плитки или ткань подают сжатый воздух (до 0,15 МПа), насыщающий муку и придающий ей подвижно-текучее состояние. Кассеты собраны в группы. Площадь кассет — до 80% площади днища силоса. Каждая группа кассет имеет индивидуальный подвод воздуха. Кассеты блокируют в группы по разным схемам: днище делится на четыре квадрата (квадрантная схема), на пять концентрических колец (гейзерная схема), на полоски разного размера и расположения (полосные схемы). При любой из названных схем одна из групп кассет работает на интенсивную аэрацию, а другие только обеспечивают подвижное состояние муки. Периодически подача воздуха по группам меняется (через 15—20 мин). Вследствие разной объемной массы аэрированной муки над активными и пассивными группами происходит «всплывание» муки над активной зоной и стекание ее на площадь вначале пассивного, а затем вновь активного сектора, т. е. имеет место круго-

вое движение муки в вертикальной плоскости, сопровождающееся перемешиванием материала и в горизонтальной плоскости.

Техника усреднения сырьевой муки претерпевает существенные изменения, связанные с отказом от порционной схемы корректирования и усовершенствованием самой системы непрерывного усреднения и усреднительных силосов. В силосе, оборудованном той или иной системой аэрации, подача, выдача и перемешивание материала осуществляются одновременно. Муку подают через отверстие, расположенное против квадрата с повышенным расходом воздуха (в три раза большим, чем в неактивном квадрате). При такой схеме расход воздуха снижается до 15 м³/т муки (0,4—0,6 м³ на 1 м² днища).

Применяют силосы, в которых совмещается одновременно хранение и усреднение муки. В этом случае силосы оборудованы аэраторами с кольцевыми зонами, причем зоны продуваются повышенным расходом воздуха последовательно в направлении от центра к периферии. Непрерывная гомогенизация достигается загрузкой муки в семь верхних последовательно заполняемых ячеек и разгрузкой ее через конусную камеру. В зоне разгрузочного отверстия устанавливают двойной конус, верхняя часть которого имеет угол, равный 60°, а нижняя — цилиндрическая. Материал, загружаемый в силос, ссыпается по поверхности конуса, причем предотвращается образование сводов или газовых пузырей.

Силосы для непрерывного усреднения усовершенствуют, и ряд новых систем находится в промышленной проверке. В одной из систем силосы оборудованы смесительной камерой. Перемешивание и усреднение происходят только в момент разгрузки в относительно небольшом объеме внизу силоса — в смесительной камере. Материал в силос подается системой радиально размещенных пневможелобов, что обеспечивает частичное усреднение материала в поперечном сечении силоса в момент его подачи. Внизу силоса встроена смесительная камера в виде цилиндра меньшего диаметра, установленная по центру, в которую подается аэрированный материал из кольцеобразного участка днища, которое оборудовано аэраторами. При небольшом количестве аэрирующего воздуха материал приобретает достаточную подвижность для стекания в смесительную камеру. Верхняя часть смесительной камеры соединена с верхом силоса вытяжной трубой, что обеспечивает сброс давления. Смесительная камера оборудована квадрантной системой аэрации, которая в условиях отсутствия противодавления обеспечивает высокую степень гомогенизации муки. Применение силосов со смесительной камерой позволяет иногда отказаться от усреднения в грядах.

Испытывается непрерывный способ усреднения муки при пониженном расходе энергии. В этом случае конструкция днища силоса приводит к неравномерной скорости оседания столба сырьевой муки — в центре быстрее, по периферии медленнее (рис. 23). В результате в процессе выгрузки горизонтальные слои материала интенсивно перемешиваются. Силос имеет профильное волнистое

днище (седла). В седла встроены воздуховоды, подающие небольшое количество сжатого воздуха, что обеспечивает стекание материала к питателям. Питатели встроены по радиусам от центра к стенке. В таких силосах обеспечено равномерное непрерывное усреднение муки при пониженном расходе воздуха.

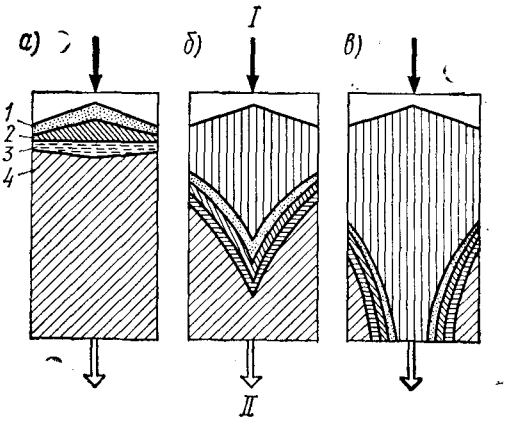



Рис. 23. Схема непрерывного усреднения сырьевой муки в силосе:

*I* — загрузка материала; *II* — выгрузка материала; *а, б, в* — последовательные стадии перемешивания материала; *1, 2, 3, 4* — слои сырьевой муки, загруженные в силос в разное время

**Свойства сырьевых шламов.** Сырьевой шлам представляет водную суспензию смеси карбонатных и алюмосиликатных твердых частиц с концентрацией твердой фазы 50—70%. Определение ζ-потенциала, pH и реологических свойств сырьевых шламов показало, что сырьевые шламы представляют структурированные тиксотропные системы, текучесть и устойчивость которых определяются концентрацией твердой фазы, ее удельной поверхностью энергетическим состоянием поверхности твердых частиц и образованием на их поверхности сольватных оболочек. Так как для последующих переделов вода является не просто балластом, а компонентом, требующим для своего удаления тепловых затрат, стремятся получить сырьевой шлам с минимальной влажностью. Величина минимума влажности определяется необходимой текучестью шлама, при которой можно применять гидротранспорт (самотеком или с помощью центробежных насосов). Соотношение текучесть/влажность при минимуме влаги связано с тонкостью твердых частиц. Чем больше удельная поверхность сырьевых материалов, тем требуется больше воды, чтобы обеспечить необходимую текучесть. На соотношение текучесть/влажность оказывают также влияние минералогическая природа сырьевых материалов, количество водорастворимых солей и гумусовых кислот, присутствующих в глинистых составляющих. Структурно-механические и реологические свойства шламов характеризуются предельным напряжением сдвига $P_m$, бингамовской вязкостью $\eta_m^x$, динамическим пределом текучести $P_k$ и текучестью. Эти характеристики для одного из сырьевых шламов приведены в табл. 11.

При увеличении влажности расстояние между структурными элементами в шламе увеличивается, ослабевает действие ван-дерваальсовых сил и шлам приобретает большую подвижность. Упругопластичновязкие свойства сырьевых шламов характеризуются преобладанием развития пластических деформаций.

Таблица 11

**Реологические характеристики сырьевого шлама**

| Влажность шлама, % | Предельное напряжение сдвига $P_m$, $10^{-4}$ Па | Вязкость $\eta_m^x$ | Динамический предел текучести $P_k$, $10^{-1}$ Па | Текучесть, мм |
|---|---|---|---|---|
| 41,5 | 1,80 | 2,22 | 772 | 45,5 |
| 46,0 | 1,43 | 10,9 | 396 | 58,0 |

Водопотребность сырьевых шламов определяется преимущественно дисперсностью глины (и мела у глино-меловых смесей), а также плотностью (пористостью) известнякового компонента, так как связана с удельной поверхностью, включающей внутренние поры.

Сырьевые шламы можно разделить на три группы:

а) шламы, полученные измельчением камневидного кускового сырья (известняка, твердого мергеля или твердого глинистого сланца). Дисперсная фаза шламов представлена в этом случае не очень тонкими частицами с удельной поверхностью ~500—600 м²/кг ($w \approx 36$—$38\%$);

б) глино-меловые или глиняные шламы, полученные размучиванием (диспергированием в воде до природного состояния) природных тонкодисперсных землистых материалов — мелов и глин. В этом случае тонкость дисперсной фазы более высокая и для обеспечения текучести требуется большая влажность (для глино-меловых 40—50% и вследствие высокой тонкости глинистых частиц для глиняных шламов — до 60%);

в) среднее значение занимают сырьевые шламы, полученные из твердых известняковых пород и глин. В этом случае глиняный шлам получают размучиванием (роспуском) глины, а сырьевой шлам готовят измельчением известняка в мельнице в водной среде, направляя в мельницу глиняный шлам.

Свойства шламов на основе твердых известняков определяются глиняной составляющей, так как глины — более дисперсный материал, чем измельченный известняк. Глины довольно пестры по составу и часто содержат много кварцевого песка. Поэтому шламы на основе «жирных» (незапесоченных) глин всегда имеют более высокую влажность (на основе известняка — до 44%, на основе мела — до 50%). Рабочая влажность и мело-глиняных шламов также часто определяется глинистой составляющей (мел и суглинки — 37%, мел и глина — 40—42%). Пестрота состава глин приводит к широким колебаниям рабочей влажности шламов.

Дисперсность глин связана с их минералогической природой и, как уже отмечалось, по удельной поверхности колеблется от 10 до 870 м²/г, так как в пластичных («жирных») глинах содержится от 4 до 13% частиц коллоидных размеров.

Для снижения влажности шлама (повышение влажности шлама на 1% снижает производительность печи на ~1,5% и увеличи-

вает расход топлива на ~1%) используют ПАВ, в качестве которых применяют сульфитно-спиртовую бражку, торфяную вытяжку, соду или триполифосфат натрия. В результате применения химических реагентов для снижения влажности шлама (при введении их в оптимальных концентрациях) происходит уменьшение упругих деформаций системы, ухудшается устойчивость образующейся структуры, понижается энергия связи между частицами шлама, уменьшаются структурно-механические константы и система становится более пластичной. Если ПАВ вводятся в концентрациях, бо́льших оптимальной, происходит, наоборот, упрочнение коагуляционной структуры шлама в результате полимолекулярности сорбции ПАВ. При введении ПАВ удается снизить влажность сырьевых шламов на 2—4%, сохранив исходную текучесть.

Экономически выгодно применять разжижители, если влажность шлама более 38%. При умелом использовании разжижителей удается повысить производительность печи на 5—8% и снизить расход тепла на 3—4%.

**Измельчение сырьевых материалов при мокром способе.** В зависимости от физических свойств сырья используют три схемы измельчения: М+М — мягкое+мягкое (мел+глина); Т+М — твердое+мягкое (известняк+глина); Т+Т — твердое+твердое (известняк+мергель, мергель+мергель). Мягкое сырье (землистые породы) способно диспергироваться, размучиваться (распускаться) в воде, поскольку состоит из тонкодисперсных природных частиц, спрессованных горным давлением в конгломераты. Это свойство используют в технологии, которая включает размучивание и последующее тонкое измельчение материалов. При использовании мягких пород схема включает размучивание (совместное или раздельное) обоих сырьевых компонентов и домол их в коротких трубных мельницах, куда подают и другие сырьевые компоненты (огарки, опока, песок). При варианте Т+М мягкий сырьевой компонент размучивают и в виде шлама подают в трубную мельницу, куда дозируют твердый компонент (известняк, мергель) и корректирующие добавки. При варианте Т+Т кусковой материал дозируют в трубную мельницу, куда подают корректирующие добавки и воду.

При размучивании порода подвергается перемешиванию с водой, сопровождающемуся дробящим воздействием перемешивающих устройств. Диспергации глины, мела или мягкого мергеля в воде способствует расклинивающее действие пленок воды, проникающей в поры, так как в результате поверхностного натяжения вода в тонких капиллярах находится под значительным давлением. Процесс размучивания сопровождается частичным обогащением сырья, так как при этом из сырья выделяются каменистые включения (гипса, кремния, известняков, грубого песка). Размучивание глины и мела ведут в болтушках (горизонтальных тихоходных молотковых дробилках) производительностью до 40 т/ч или роторных мельницах (горизонтальных молотковых быстроходных мельницах с ротором в виде корзинки из стержней) производитель-

ностью до 100 т/ч. Известно предварительное замачивание глины в открытых бассейнах в течение 4—5 сут и выдача ее из бассейна скрепером в болтушку. Домол мело-глиняного шлама ведут в укороченных трубных мельницах размером 3,2×8 м, пропуская через них довольно большие объемы шлама, так как основная часть материала уже доведена до нужной тонкости. Домалываются включения песка и нераспустившиеся частицы. Более рационально перед домолом материал сепарировать на грохотах или гидроциклонах (производительность гидроциклона $D=350$ мм — 100 м$^3$/ч мелового шлама), причем на домол следует направлять только грубую фракцию. В этом случае повышается производительность мельниц домола и снижается удельный расход энергии, однако при этом возникают и затруднения, так как слишком вязкие шламы не удается перерабатывать в гидроциклонах, а сетки грохотов не очень долговечны.

Недостатки болтушек — низкая производительность при больших габаритах агрегата и высокой металлоемкости; необходимость периодической остановки для очистки; относительно высокий удельный расход на размучивание. Роторные мельницы имеют более высокую производительность при малых габаритах, меньшую металлоемкость, более низкие удельные расходы энергии на размучивание и низкие эксплуатационные расходы, однако они имеют быстро изнашивающиеся детали. Поэтому оказалось эффективным применение мельниц самоизмельчения «Гидрофол» для размола и размучивания мягких сырьевых материалов, например смеси мела, глины и опоки (Ульяновский цементный завод). Такие мельницы эффективнее болтушек, проще в обслуживании и не имеют быстро изнашивающихся деталей, что характерно для роторных мельниц, но имеют одинаковые технические показатели с роторными мельницами. Мельницы типа «Гидрофол» выпускают в СССР серийно на заводе СЗТМ (имеет $D=7$ м и $L=2{,}3$ м, рис. 24). Частота вращения мельницы 13 об/мин. В мельницу можно загружать материал в виде кусков размером до 500 мм. Производительность при измельчении мягкого сырья 400—500 т/ч, удельный расход энергии при замене болтушек мельницей «Гидрофол» снизился с 13,3 до 4,7 МДж/т (3,7—1,3 кВт·ч/т). Уменьшились также трудовые затраты на 20%.

При приготовлении сырьевых шламов из одного твердого сырьевого компонента и другого мягкого или двух твердых измельчение сырья ведут по одностадийной схеме в мельницах больших диаметров. Выпуск промышленностью мельниц больших диаметров позволяет при мокром способе производства устанавливать в технологическую линию по одному агрегату: печь $D=7{,}6\times6{,}4\times6{,}9$ м и $L=232$ м, $Q=150$ т/ч, сырьевую мельницу $D=4{,}6$ м и $L=16{,}5$ м, $Q=255$ т/ч. При применении одностадийных схем наблюдается тенденция к переводу мельниц от открытого цикла на замкнутый с грохотами или гидроциклонами. В зависимости от свойств шлама производительность мельниц может быть при этом увеличена от 10 до 40%. Соответственно усовершенствуют конструкцию грохо-

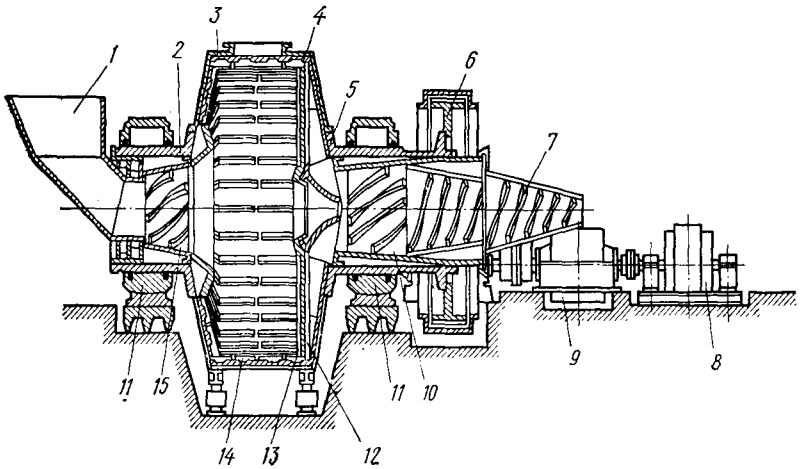



Рис. 24. Мельница «Гидрофол» МБ-70-23:

*1* — приемная воронка; *2, 5* — пустотелая цапфа; *3* — неподвижный кожух; *4* — корпус мельницы; *6* — венцовая шестерня привода; *7* — конический грохот; *8* — электродвигатель главного привода, *9* — редуктор; *10* — трубошнек скольжения; *11* — подшипник; *12* — торцовая крышка; *13* — бронефутеровка корпуса; *14* — крепление бронефутеровки; *15* — загрузочная воронка с лопастями

тов: увеличивают размер ячеек, что делает их более износоустойчивыми, осуществляют подачу на грохот шлама с двух сторон, что повышает их производительность.

При двухстадийной схеме на первой стадии осуществляют тонкое дробление, а на второй — тонкое измельчение в коротких трубных мельницах $L=6—8$ м. На первой стадии устанавливают стержневую мельницу и подают в нее глиняный шлам, кусковой известняк и воду. Мельница выдает продукт размером 0,5—1,5 мм, не содержащий мелких фракций. Стержневые мельницы выдают шлам хорошей текучести, поэтому они работают как переливные. Они имеют высокую производительность и способны работать в паре с трубными высокопроизводительными мельницами большого диаметра. Выпускают стержневые мельницы $D$ до 4 м, загружаемые стержнями $d$ до 120 мм. В последнее время для тонкого дробления стали применять мельницы самоизмельчения, приспособленные для мокрого способа производства. Такие мельницы работают либо в открытом цикле с последующим доизмельчением в мельнице тонкого помола, либо в замкнутом цикле с грохотом. Выбор схемы определяется свойствами сырья.

Использование двух твердых сырьевых компонентов позволяет часто работать на шламе с низкой влажностью (30—32%). В случае использования в качестве сырьевого компонента кварцевого песка его иногда предварительно размалывают в отдельной мельнице с последующим домолом при размоле всей шихты.

**Измельчение сырьевых материалов при сухом способе.** Сухой и тонкий размол сырья возможен, если влажность его составляет не более 1—2%. Поэтому техника измельчения сырья при сухом спо-

собе тесно связана с его сушкой. Возможны раздельная сушка и размол и совмещение измельчения с сушкой. Раздельную сушку используют, если сырье имеет влажность более 20%. Для сушки применяют барабанные сушилки, в которые подают дробленое сырье. После сушки сырье размалывают в трубных мельницах.

Важной тенденцией в развитии техники сушки является использование в качестве сушильного агента относительно низкотемпературных отходящих газов печей, а также стремление к интенсификации сушки в результате совмещения с измельчением (увеличение тонкости подвергаемого сушке сырья, интенсивное смешение сырья и сушильных газов).

При совмещении сушки и размола используют два варианта схем: совмещение сушки с дроблением и совмещение сушки с размолом. Совмещение сушки с дроблением осуществляют: 1) подсушиванием сырья в дробилках; 2) сушкой сырья в мельницах для тонкого дробления.

Рассмотрим вначале схемы сушки сырья в дробилках. При включении в технологическую схему дробилки-сушилки можно отказаться от более сложных мельниц для одновременной сушки и измельчения. Если в дробилке с одновременной сушкой осуществляется подсушка сырья и мельница с одновременной сушкой в схеме сохраняется, то повышается производительность мельниц за счет снижения начальной влажности (с 8—10 до 2,5—3% абсолютных). При использовании молотковых дробилок для подсушки и применении высокотемпературных газов из топки можно снизить влажность сырья на 3%, если же используются отходящие газы печей — на 1%. В специальных дробильно-сушильных установках с ударными дробилками влажность может быть снижена на 10% в первом случае и на 4% при использовании печных газов. При использовании современных дробилок-сушилок в измельчительной схеме устанавливают более короткую мельницу (короче на 20%).

Применяют дробилки ударно-отражательного действия с одновременной сушилкой, оборудованные воздушным сепаратором и способные принимать материал в кусках до 750 мм. Материал подают в дробилку через двойной маятниковый или шиберный затвор, предотвращающий подсос воздуха. Горячие газы выносят из дробилки тонкую фракцию (концентрация материала в газах 300—600 г/м$^3$), которую отделяют в сепараторе и пылеуловителе.

Для вязких, пластичных материалов (мергеля, мела, глины и т. п.) с влажностью до 30% фирма «Смидт» разработала специальную ударно-отражательную дробилку без выходной решетки со смесительной камерой, куда для подсушки материал подается специальным пластинчатым питателем.

При этом особый ролик распределяет и уплотняет материал, что обеспечивает воздушный затвор. Далее установлен измельчительный зубчатый валик, который дробит крупные куски и обеспечивает хорошую сушку в смесительной камере. При выходе с транспортера осуществляется дальнейшее дробление вращающимся забрасывателем. В дробильно-сушильных установках при высокой влажности сырья (до 35%) используют ящичные питатели.

Одной из тенденций в технике тонкого измельчения в цементной промышленности является использование двухстадийного измельчения, включающего мельницу грубого измельчения (тонкого дробления) и трубную мельницу тонкого измельчения. Такая схема позволяет существенно повысить производительность установки в целом. В случае совмещения сушки с тонким дроблением в качестве мельницы-дробилки используют или короткие шаровые мельницы большого диаметра, или мельницы самоизмельчения типа «Аэрофол».

Последние годы в цементной промышленности стали широко использовать мельницы самоизмельчения «Аэрофол», называемые иногда мельницами без мелющих тел, хотя это и неточно. На сырьевом переделе их используют в двухстадийных схемах на первой стадии совмещенной сушки и грубого помола. Такие мельницы представляют короткий барабан большого диаметра $D=3{,}6—11$ м при $D/L=2{,}5—4$, торцовые днища которого имеют концентрические выступы треугольного профиля, причем барабан отфутерован плитами с подъемными ребрами и вращается с частотой, равной 60—95% критической. При скоростях менее 80% критической преобладает каскадный режим и мельница выдает более тонкий продукт; при частотах 85—90% от критических преобладает водопадный режим и мельница выдает более грубый продукт. В мельницу подают сырьевой материал после первой стадии дробления с крупностью до 300—500 мм, причем мельница выдает продукт с тонкостью, характеризуемой 50—70% остатка на сите № 008, который выносится из мельницы газовоздушным потоком.

При помоле твердого известняка мельница «Аэрофол» выдает продукт, зерновой состав которого характеризуется 8—10% фракции более 500 мкм и 17—20% фракции менее 50 мкм готового продукта, поэтому целесообразно при сепарации после мельницы выделять крупку и готовый продукт. При работе мельницы «Аэрофол» с сепаратором частицы крупнее 1 мм возвращаются на доизмельчение в мельницу.

Введение в мельницу шаров существенно повышает производительность мельницы, так как в мельнице образуется тонкая фракция, которая уже не измельчается кусками материала. В мельницу добавляют шары размером 75—140 мм. При увеличении доли шаров возрастают потребляемая мощность и производительность мельницы, причем потребляемая мощность возрастает в большей степени. При некоторой определенной загрузке имеет место максимум производительности при минимуме удельного расхода энергии на измельчение. Этому отвечает коэффициент заполнения мельницы шарами, равный 4—8%. При оптимальной загрузке шарами в 5% объема мельницы (15—20% от объема общей загрузки) производительность повышается на 70—100%.

В схемах совмещения сушки с помолом возможны варианты: 1) сушка материала в сепараторе, в который подаются горячие газы (совмещение сушки и сепарации); такие схемы применяют, если влажность сырья невысока, причем удается снизить влажность

на 7—8% при использовании высокотемпературных газов из топки и на 3—4% при использовании тепла отходящих газов печей; 2) сушка непосредственно в мельнице; в последнем варианте есть два подварианта: а) транспорт продукта к проходному сепаратору осуществляется пневмоспособом — сушильным агентом, просасываемым через мельницу; б) материал к центробежному сепаратору транспортируется элеватором. Схемы с проходным сепаратором более просты и включают мельницы с соотношением $L/D=1{,}5—2$. Через мельницу для осуществления пневмотранспорта необходимо пропускать большие потоки сушильного агента с невысокой температурой (573—723 К).

В схемах с проходным сепаратором повышен расход энергии из-за применения пневмотранспорта муки из мельницы 68—79 МДж/т (19—22 кВт·ч/т сырьевой муки), у мельниц с механическим транспортом муки расход ниже на 14—18 МДж/т (4—5 кВт·ч/т). Однако мельницы с проходными сепараторами применяют довольно широко, поскольку позволяют использовать отходящие газы печей. В мельницах с центробежными сепараторами не нужна высокая скорость газового потока, и через них направляются небольшие объемы сушильного агента с температурой 873—923 К. Такие мельницы имеют две камеры с разгрузкой материала на стыке первой и второй камер. Сырье и горячие газы подают в первую камеру. Крупка поступает в элеватор, где смешивается с материалом из второй камеры, и подается к сепаратору, который выделяет готовую муку, а крупка подается через правую цапфу мельницы во вторую камеру. Вторая камера аспирируется, а поток отработанного сушильного агента и аспирационного воздуха направляется на обеспыливание. На мельницах большой производительности устанавливают два сепаратора, а крупку направляют в первую и во вторую камеры. Установки строят производительностью до 340 т/ч ($D=5{,}5$ м; $L=15{,}6$ м). При использовании высокотемпературных газов в таких мельницах можно перерабатывать сырье с влажностью до 14%, при использовании отходящих газов печей — с влажностью до 6—7%.

В мельницах-сушилках питание производят или с помощью виброжелобов ($w$ до 8%), или ленточными питателями со сбрасывателями ($w=8—15\%$), или ящичными питателями ($w$ до 35%). Важным компонентом установки является шлюзовой затвор, предотвращающий подсос наружного воздуха. Шлюзовой затвор позволяет питать мельницу кусками материала повышенной влажности. Сушильная производительность мельниц-сушилок достигает 5000 кг воды в час, проектируются на 10 000 кг/ч.

Для совмещения помола и сушки сырья средней и небольшой твердости с влажностью до 18% используют среднеходовые валковые мельницы, в которых встроен сепаратор. Сушку производят газами, причем можно использовать большие объемы отходящих газов печей. В этом случае в мельнице можно перерабатывать сырье с влажностью до 8%, при использовании топки — до 15%. Крупность питания может достигать 60 мм. Гидравлическое сопро-

тивление установки соответствует 450—600 Па. Выпускают валковые мельницы производительностью до 300—350 т/ч. Недостаток валковых мельниц — износ чаши и валков, выпуск продукта с повышенным содержанием грубых частиц — содержание фракции более 0,2 мм достигает 10% (после шаровых мельниц — 5%). Преимуществом валковых мельниц является их относительная бесшумность в работе, компактность и легкость автоматизации процесса измельчения.

Валковые мельницы-сушилки более экономичны, обеспечивают снижение расхода энергии на размоле и позволяют перерабатывать более влажное сырье. Усовершенствованная валковая мельница оборудована чашей и валками, вращающимися в разные стороны, причем блок валков состоит из двух спаренных узких валков, установленных рядом со смещением к центру. В результате снижается износ валков и повышается тонкость измельчения, так как наружный валок обеспечивает грубое измельчение, а внутренний — более тонкое. Применение пневматических прижимных устройств для валковых мельниц (сжатый газ в напорном резервуаре действует как пружина) позволяет быстро переналаживать систему на новое прижимное усилие и осуществлять постоянство давления валков независимо от высоты слоя материала.

Применяют также следующие технологические схемы: дробилка→сушилка→и короткая мельница для одновременного размола и сушки (установка типа «Тандем»). Установка оборудована проходным сепаратором, который обслуживает и мельницу, и дробилку. Если влажность сырья невелика, дробилка работает только как сушилка. При повышенной влажности через мельницу просасываются газы.

В связи с тенденцией использования сухого способа и в случае высоковлажного сырья вновь возвращаются к схеме с использованием барабанных сушилок. Известна установка сушильного барабана ($D=5{,}2$ м и $L=17$ м) для сушки известняка и мергеля с влажностью 15—17% и производительностью 500 т/ч. Кроме того, при повышенной влажности сырья иногда устанавливают параллельно сушильный барабан для предварительной подсушки глины, который подключают во влажное время года. Для сушки сырья используют также сушилки взвешенного слоя непрерывного действия — конусную трубу с колосниковой решеткой в узкой части, под которую подают горячие газы. Одновременно в сушилке происходит сепарация по крупности. Конусность снижает в верхней части скорость газов и уменьшает пылеунос. Если влажность сырья выше, чем это допустимо для переработки в мельнице-сушилке, то подсушку осуществляют в трубе сушилки, устанавливаемой перед мельницей. В ФРГ при влажности сырья до 20% используют бегуны-сушилки производительностью до 250—500 т/ч. Разработана установка (ФРГ) из двух дробилок, в которые подается и известняк и глина (дробление и перемешивание). Далее материал поступает в вертикальную распылительную сушилку с рассеивающими дисками. После подсушки материал подается в сепараторную мельницу,

где осуществляются грубый помол и сушка в сепараторе. Затем материал поступает в мельницу тонкого помола. Общая производительность установки 340 т/ч.

**Обезвоживание шламов при комбинированном способе.** Основой комбинированного способа является переработка сырья по мокрому способу с последующим обезвоживанием шлама с помощью центрифугирования, сгущения в циклонах, фильтрации и электроосмоса. Далее обезвоженный шлам-кек просушивается, гранулируется и спекается в печах при пониженном расходе топлива по сравнению с обжигом сырьевого шлама.

До недавнего времени наиболее распространенным способом обезвоживания была фильтрация. Фильтрацию шлама осуществляют: а) в фильтр-прессах; б) в вакуум-фильтрах (применяют при легкофильтруемых шламах). В результате получают коржи влажностью 18—20%. Минералогическая природа и структура известняковых пород не сказываются на производительности фильтров, но заметно влияют на влажность сухаря. Влажность коржей из шламов на основе плотных известняков колеблется от 17 до 22%, а на основе мелов — от 21 до 30%. Мономинеральные каолиновые и монтмориллонитовые глины дают труднофильтруемые шламы, из которых трудно получить сухарь с низкой влажностью. Влажность сухаря на основе мономинеральных глин и известняка достигает 26—27% и для мелово-глиняных шламов — 40%. Однако гидрослюдистая глина образует шламы высокой фильтруемости и сухарь с влажностью 17—18%. Шламы на основе полиминеральных глин и лессов фильтруются тем хуже, чем тоньше глина.

Однако при использовании фильтров встречается ряд трудностей. Часто наблюдается неустойчивый режим фильтрации из-за меняющегося состава сырья и тонкости помола. Вакуум-фильтры более дороги, поэтому в настоящее время стали использовать фильтр-прессы, но установка таких фильтров требует частых остановок для замены фильтрационных рам. В этом случае или надо останавливать печь, или подавать в нее шлам, не фильтруя его. Это усложняет ход печи. Эксплуатация фильтров требует больших затрат рабочей силы и больших расходов фильтрующей ткани. Представляет интерес попытка применить для обезвоживания шлама распылительные сушилки.

# ГЛАВА VII

# ОБЖИГ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ И ПОЛУЧЕНИЕ КЛИНКЕРА

Тонкоизмельченные и тщательно перемешанные сырьевые смеси подвергают обжигу при 1673—1773 К в цементообжигательных печах. Образующийся в результате обжига спекшийся камнеподобный продукт — клинкер — характеризуется сложным минералогическим составом и столь же сложной микрокристаллической структурой.

## § 1. Термические превращения сырьевых компонентов шихт

Сырьевые смеси в процессе их нагревания до высоких температур претерпевают сложные превращения, сопровождающиеся изменением минералогического состава и физических свойств. Характер изменения физических свойств сырьевых смесей, приготовленных по сухому или мокрому способу, по мере их нагревания оказывается до определенного интервала температур различным, однако химические превращения компонентов и основные химические реакции в обоих видах сырьевых смесей протекают, естественно, в одном и том же направлении.

При нагревании сырьевых смесей до 373 К из них испаряется капельно-жидкая вода, в интервале от 373 до 573 К удаляется адсорбционная и частично кристаллизационная вода, при 673—973 К — основная масса кристаллизационной и кристаллохимически связанной воды, а остаточные небольшие количества воды (2—3%) выходят из состава кристаллических решеток алюмосиликатов при температуре материала 1173—1273 К.

**Высыхание шлама и сырьевых гранул.** Сырьевой шлам, поступающий во вращающуюся печь, подвергается воздействию горячих дымовых газов, в связи с чем температура его быстро поднимается до 343—353 К. Вязкость нагревающегося шлама не остается постоянной: величина ее до температур 308—323 К несколько уменьшается, а с последующим повышением температуры неуклонно возрастает.

Снижение вязкости шлама по мере повышения температуры обусловливается уменьшением вязкости воды и увеличением подвижности частиц суспензии, вследствие чего ослабляется или даже нарушается связь между ними. Диффузионные структурированные оболочки (рис. 25) на поверхности твердых частиц сжимаются и освобождают часть заключавшейся в них воды. Избыточная сво-

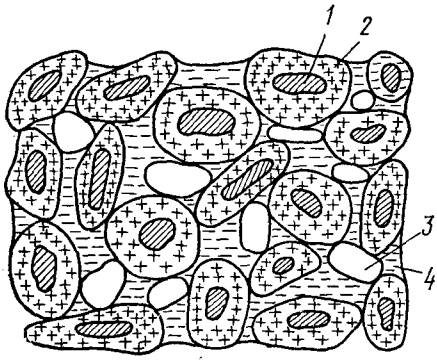



Рис. 25. Схематическое изображение структуры известняково-глиняного шлама влажностью 32—40%:

*1* — ядро частицы (известняка, кварца и т. п.); *2* — диффузная оболочка, содержащая ионы, молекулы воды и мелкие твердые частицы; *3* — воздушные поры; *4* — вода

бодная вода и пониженная вязкость ее при повышенной температуре заметно увеличивают текучесть сырьевого шлама. Однако по мере возрастания интенсивности теплового движения частиц шлама, происходящего под влиянием повышения температуры, учащаются соударения между ними, ведущие к агрегированию. В этих условиях в структуре шлама образуются крупные и рыхлые агрегаты, которые вбирают в себя большое количество свободной воды и повышают вязкость системы. Температура, начиная с которой наступает упрочнение пространственной структуры шлама, изменяется в зависимости от химического и минералогического составов компонентов смеси, а также от характера кристаллизации в них минералов.

Осаждающаяся на поверхности пленок шлама из газового потока печи пыль в значительной мере ускоряет его загустевание. Такие показатели пыли, как наличие в ней свободной окиси кальция (ионы $Ca^{2+}$) и повышенная дисперсность, вызывают коагуляцию глинистого компонента в шламе, что приводит к упрочнению коагуляционной структуры системы. Некоторое разжижающее влияние могут оказывать щелочные окислы $Na_2O$ и $K_2O$, также являющиеся компонентами пыли. Механизм декоагулирующего действия одновалентных ионов $Na^+$ и $K^+$ состоит в замещении ими двухвалентных ионов $Ca^{2+}$ (рис. 26).

По мере прогрессирующего испарения воды шлам становится все более вязким, а затем комкуется в гранулы разного размера. Испарившаяся вода с поверхностного слоя образующейся гранулы восполняется перемещением ее из середины зерна. Скорость процесса перемещения воды в сохнущей грануле зависит от формы ее связи в материале, а также физической структуры последнего. Во влажной, содержащей еще много капельно-жидкой воды грануле вода переносится в виде жидкости (влагопроводность) под воздействием капиллярных и диффузионно-осмотических сил. При влажности гранул ниже гигроскопической вода перемещается в виде пара (паропроводность) по капиллярам, освобожденным от жидкости. При наличии температурного градиента в грануле вода из мест с высокой температурой перемещается к местам с более низкой температурой (термовлагопроводность). Скорость перемещения воды в грануле различна, что обусловливает и разную скорость ее сушки при изменении влажности. Величина скорости испарения воды из

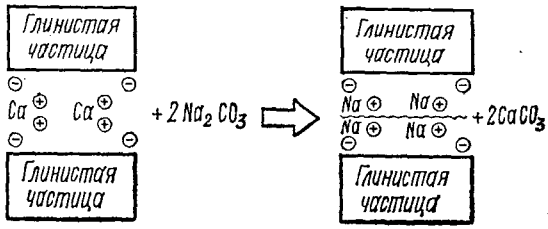



Рис. 26. Схема декоагулирующего действия одновалентных ионов в сырьевом шламе

шламов при температурах до 333—353 К колеблется от 1,5 до 4,5 г/мин.

**Изменение отдельных сырьевых компонентов при нагревании.** Свободный *кремнезем,* присутствующий в составе сырьевых смесей преимущественно в форме β-кварца, испытывает при нагревании характерные для него полиморфные превращения. Наиболее вероятная схема превращений $SiO_2$ в составе сырьевых смесей и термические температурные границы полиморфных переходов следующие:

С разрывом связей С разрывом связей

$$\beta\text{-кварц} \underset{846K}{\rightleftarrows} \alpha\text{-кварц} \underset{1140-1143K}{\rightleftarrows} \alpha\text{-тридимит} \underset{1743K}{\overset{\sim 1323K}{\rightleftarrows}} \alpha\text{-кристобалит}$$

Эти превращения энергоемки и протекают медленно. Работа, затраченная на разрыв связей —Si—O—Si—O— и перестройку решеток, становится потенциальной энергией высокотемпературной модификации, повышающей ее химическую активность. Превращение кварца в тридимит и кристобалит ускоряется в присутствии $Na^+$, $K^+$, $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $F^-$ и других катионов и анионов. При наличии фтористых соединений ($CaF_2$, NaF и др.) отмечается переход кварца непосредственно в кристобалит при 1073—1373 К. Свободные CaO, MgO, $Al_2O_3$ оказывают слабое кристобалитизирующее действие.

Водные *гидраты глинозема* — гиббсит, байерит, диаспор, семит, являющиеся компонентами глин, бокситов и других природных материалов и отходов промышленности, при нагревании изменяются по следующей схеме:

$$\underset{\text{гиббсит}}{\alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot 3H_2O} \xrightarrow{423-523\,K} \underset{\text{бемит}}{\alpha\text{-}AlO \cdot OH} \xrightarrow{573-673K} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1073-1273\,K} (\varkappa\text{-}Al_2O_3,$$

$$\theta\text{-}Al_2O_3) \xrightarrow{1473K} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Вид и количество полиморфных переходов $Al_2O_3$ зависят от температуры и длительности обжига, характера газовой среды и наличия модифицирующих примесей. Происходящие при полиморфных превращениях структурные изменения в решетке окисла (воз-

растание числа точечных дефектов) сопровождаются изменением его химической активности. Удельная поверхность порошка гиббсита при нагревании возрастает, достигая максимума при 673—723 К, когда в системе существует рентгеноаморфный окисел $Al_2O_3$, а затем уменьшается вследствие развития процессов рекристаллизации и спекания.

*Гидраты окиси железа* — гетит, лепидокрокит, входящие в состав железных руд, при нагревании испытывают следующие превращения:

$$\underset{\text{гетит}}{\alpha\text{-}Fe_2O_3\cdot H_2O} \xrightarrow{423-523\,K} \underset{\substack{\text{гематит}\\ \text{маггемит}}}{\gamma\text{-},\ \alpha\text{-}Fe_2O_3} \xrightarrow{873-1073\,K} \underset{\text{гематит}}{\alpha\text{-}Fe_2O_3} \xrightarrow{\geq 1073\,K} \underset{\text{магнетит}}{Fe_3O_4}$$

Переход гетита в гематит происходит через структурно неупорядоченную фазу — $\gamma$-$Fe_2O_3$. Природная закись железа FeO (вюстит) при 567 К окисляется в гематит. При температурах выше 773 К все окислы железа независимо от хода полиморфных превращений подвергаются термической диссоциации, сопровождающейся потерей кислорода. В результате в кристаллах соответствующих окислов возникает большое число точечных дефектов и их состав отклоняется от стехиометрического.

*В пиритных огарках,* железистая часть которых состоит из смеси $\alpha$-$Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ и $FeS_2$ (пирита), окислы железа испытывают вышеописанные термические превращения. Соединение $FeS_2$ при 848—953 К переходит в магнитный колчедан FeS с выделением элементарной серы, сразу же окисляющейся в $SO_2$. FeS разлагается при взаимодействии с CaO.

*Глинистые минералы* (каолинит, галлуазит, монтмориллонит) при нагревании в интервале температур от 323 до 373 К теряют всю механически примешанную влагу, а от 373 до 573 К — адсорбционную. В этом же интервале температур частично разрушаются и кристаллы водных алюмосиликатов вследствие выделения из их кристаллических решеток некоторого количества кристаллизационной воды. Основная же часть воды выделяется из кристаллических решеток глинистых минералов в интервале температур от 673 до 873 К, удаление оставшихся 2—3% связанной воды наблюдается лишь при 1173—1273 К. Удаление первых молекул воды из кристаллической решетки глинистого минерала сопровождается ее расширением, в связи с чем уже при 673—723 К глинистые минералы активизируются и приобретают способность активно взаимодействовать с окружающей средой. Потеряв всю воду, глинистые минералы претерпевают с повышением температуры и дальнейшие изменения в строении кристаллической решетки. Оставшийся безводным твердый остаток состава $Al_2O_3\cdot nSiO_2$ распадается в конечном итоге полностью или частично до окислов, каждый из которых при повышении температуры претерпевает собственные полиморфные превращения.

Мусковит и биотит при нагревании до 1073 К постепенно и медленно теряют воду. Распад кристаллов слюд наблюдается в интервале температур от 1173 до 1373 К.

Затраты и выделение тепловой энергии при протекании реакций разложения и синтеза некоторых соединений приведены (по данным О. Хенника и др.) в табл. 12.

Таблица 12

**Энтальпия реакций образования и разложения соединений**

| Соединения | Реакции | $\Delta H_{25}$ кДж/кг | $\Delta H_{25}$ ккал/кг |
|---|---|---|---|
| Каолинит | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightleftarrows Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$ | +780 | +186 |
| Монтмориллонит | Обезвоживание | +245 | +58,5 |
| Иллит | Обезвоживание | +180 | +43,2 |
| $MgCO_3$ | $MgCO_3 \rightleftarrows MgO + CO_2$ | +1395 | +333 |
| $CaCO_3$ | $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ | +1780 | +425 |
| Метакаолинит | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightleftarrows Al_2O_3 + 2SiO_2$ | −785 | −187 |
| $\alpha = CS$ | $CaO + SiO_2 \rightleftarrows \alpha\text{-}CaO \cdot SiO_2$ | −725 | −173 |
| $\beta = CS$ | $CaO + SiO_2 \rightleftarrows \beta\text{-}CaO \cdot SiO_2$ | −765 | −183 |
| $C_3S_2$ | $3CaO + 2SiO_2 \rightleftarrows 3CaO \cdot 2SiO_2$ | −685 | −164 |
| $\beta \cdot C_2S$ | $2CaO + SiO_2 \rightleftarrows \beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ | −732 | −175 |
| $C_3S$ | $3CaO + SiO_2 \rightleftarrows 3CaO \cdot SiO_2$ | −495 | −118 |
| $C_3S$ | $2CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightleftarrows 3CaO \cdot SiO_2$ | +35 | +8 |
| $CA$ | $CaO + \alpha\text{-}Al_2O_3 \rightleftarrows CaO \cdot Al_2O_3$ | −100 | −24 |
| $C_{12}A_7$ | $12CaO + 7\alpha\text{-}Al_2O_3 \rightleftarrows 12CaO \cdot 7Al_2O_3$ | −42 | −10 |
| $C_3A$ | $3CaO + \alpha\text{-}Al_2O_3 \rightleftarrows 3CaO \cdot Al_2O_3$ | +75 | +18 |
| $CA_2$ | $CaO + 2\alpha\text{-}Al_2O_3 \rightleftarrows CaO \cdot 2Al_2O_3$ | −68 | −16 |
| $C_2F$ | $2CaO + \alpha\text{-}Fe_2O_3 \rightleftarrows 2CaO \cdot Fe_2O_3$ | −114 | −27 |
| $C_4AF$ | $4CaO + \alpha\text{-}Al_2O_3 + \alpha\text{-}Fe_2O_3 \rightleftarrows 4CaO \cdot Al_2O_3 \times \times Fe_2O_3$ | −69 | −16 |
| Расплав | 54,8% CaO, 22,7% $Al_2O_3$, 16,5% $Fe_2O_3$, 6,0% $SiO_2$ | +406 | +97 |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + 1\frac{1}{2} H_2O$ | +496 | +118 |
| $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ | $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O \rightleftarrows CaSO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ | +205 | +49 |
| $CaSO_4$ | $CaSO_4 \rightleftarrows CaO + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$ | +3600 | +862 |

Механизм термического разложения водных алюмосиликатов продолжает исследоваться. На примере каолинита предложено (Вернадский В., Белянкин Д. С.) несколько гипотетических схем их распада:

$$\underset{\text{каолинит}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} \xrightarrow{723-973\,K} \gamma\text{-}Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow[\text{метакаолинит}]{723-973\,K} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \quad \text{(I стадия)}$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \xrightarrow{1173-1273K} \gamma\text{-}Al_2O_3 + 2SiO_2 \quad \text{(II стадия)}$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow \underset{\text{силлиманит}}{Al_2O_3 \cdot SiO_2} + SiO_2 + 2H_2O$$

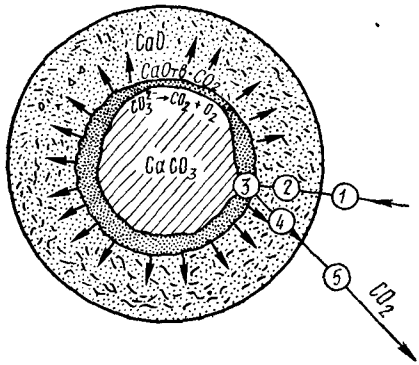



Рис. 27. Схема диссоциации зерна $CaCO_3$:

*1* — подвод тепла; *2* — передача тепла через слой CaO; *3* — химическая реакция на поверхности (тепло расходуется на разложение $CaCO_3$, $CO_3^{2-}$, $CaO \cdot CO_2$ и рекристаллизацию CaO); *4* — диффузия $CO_2$ через слой CaO; *5* — переход $CO_2$ в межзерновое пространство

Возможность протекания первой реакции обосновывается легкой экстракцией в растворах щелочей $Al_2O_3$ и $SiO_2$ из обожженного при 873—973 К каолинита. Снижение степени экстракции окислов с повышением температуры обусловлено их связыванием в новые соединения. Более вероятна, однако, вторая схема, подтверждающаяся данными рентгеноструктурной диагностики. Легкость экстракции $Al_2O_3$ и $SiO_2$ из обожженного каолинита может быть вызвана тем, что метакаолинит характеризуется неупорядоченной, близкой к аморфной структурой. Величина энергии активации процесса диссоциации глинистых минералов при температурах ниже 873 К составляет 125—250 кДж/моль.

Кристаллы водных алюмосиликатов при нагревании претерпевают объемные изменения. Так, их кристаллические решетки расширяются в интервале температур от 453 до 773 К, а затем сжимаются. Эта деформация кристаллов вызвана выходом из их структуры молекул $H_2O$. Удельная поверхность порошков минералов достигает максимальной величины также при 673—873 К, когда кристаллы соответствующих минералов характеризуются наиболее деформированной структурой.

При нагревании *мела* и *известняка* в интервале температур от 673 до 873 К происходит необратимая эндотермическая реакция превращения арагонита в кальцит. Диссоциация кальцита, начинающаяся около 873 К, является комплексной реакцией, конечная стадия которой описывается уравнением $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - Q$ ($Q \approx$ $\approx 1800$ Дж/г). Начальная стадия процесса характеризуется распадом ионов $CO_3^{2-}$ в кристалле по схеме $CO_3^{-2} \rightleftarrows CO_2 + O^{2-}$. Вначале молекулы $CO_2$ адсорбируются остающейся твердой фазой, в результате чего образуются комплексы $(CaCO_3)_{тв} \rightleftarrows (CaO_{тв}CO_2)_{адс}$. В дальнейшем при медленном обжиге молекулы $CO_2$ сравнительно легко десорбируются и покидают решетку кристалла $CaCO_3$ (рис. 27). Коэффициент диффузии $CO_2$ в кристаллах $CaCO_3$ при 973—1123 К равен $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ см/с. Ионы $O^{2-}$ энергично сорбируются ионами $Ca^{2+}$, что затрудняет их выход из решетки. Кинетика процесса диссоциации $CaCO_3$ определяется скоростью протекания двух его стадий, образования зародышей кристаллов CaO и их диффу-

зионного роста. По истечении некоторого времени от начала реакции диссоциации (индукционный период) в кристаллической решетке исходного кристалла $CaCO_3$ образуются трехмерные зародыши кристаллов CaO. С появлением CaO фактором, лимитирующим процесс распада, становится диффузия ионов $Ca^{2+}$ и $O^{2-}$ к граням зародышей кристаллов. В случае крупных и реакционноспособных кристаллов $CaCO_3$, когда процесс диссоциации протекает во всем объеме зерна, возможно торможение реакции разложения и за счет медленной диффузии молекул $CO_2$ из внутренних слоев частицы на ее поверхность. Температурная зависимость константы $K$ скорости реакции разложения $CaCO_3$ описывается уравнением Аррениуса

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (43)$$

где $A$ — постоянная; $E$ — энергия активации диссоциации, кДж/моль; $R$ — универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); $T$ — абсолютная температура, К.

Величина отношения энергии активации процесса диссоциации $CaCO_3$ к тепловому эффекту реакции находится в пределах 165—176 кДж/моль.

В координатах $\lg K - f\left(\frac{1}{T}\right)$ энергию активации $E$ процесса вычисляют по углу наклона прямых:

$$\lg K = \lg A - \frac{E}{2{,}303RT}, \qquad (44)$$

$$E = 19{,}16\,\frac{\Delta(\lg K)}{\Delta(1/T)}. \qquad (45)$$

При быстром нагревании тонкодисперсного порошка $CaCO_3$ (353 К в минуту) возникающие на поверхности мельчайших кристаллов CaO адсорбционные комплексы $CaO \cdot CO_{2\ адс}$ могут сохраняться длительное время. Для разрушения их в таких условиях протекания реакции требуется дополнительное количество тепла. Тепловой эффект реакции диссоциации $CaCO_3$ в таком случае становится наибольшим (176 кДж/кг). В присутствии ионов $Fe^{2+}$ адсорбционный комплекс разрушался из-за протекания реакции между $Fe^{2+}$ и $CO_2$ и процесс декарбонизации интенсифицировался. Поэтому соединения, содержащие двухвалентное железо, — вюстит, магнетит и др. — являются катализаторами процесса декарбонизации.

Температура диссоциации $CaCO_3$ при парциальном давлении $CO_2$, равном 0,1 МПа, по данным различных исследователей, колеблется от 1085 до 1201 К. Причинами этого являются различная дисперсность порошка карбонатной породы и неодинаковые примеси в природных материалах. С уменьшением размера частиц $CaCO_3$ скорость их разложения возрастает. Фтористые соли вызывают значительное ускорение реакции диссоциации и понижение температуры ее начала на 30—120°. Взятые в больших количествах $Al_2O_3$,

$SiO_2$, $Fe_2O_3$, а также их смеси ускоряют реакцию разложения $CaCO_3$. Соли $Na_2CO_3$, $K_2CO_3$, NaCl, а также триполифосфат натрия $Na_5P_3O_{10}$ интенсифицируют реакцию разложения $CaCO_3$. Предполагают, что ион $Na^+$ может замещать ион $Ca^{2+}$ в решетке кальцита, что искажает строение поверхностного слоя кристаллов, приводит к ослаблению связей между ионами в решетке и ускоряет протекание электронных и ионных перемещений, из которых складывается процесс термического разложения $CaCO_3$. Фтористые и хромистые соли образуют с $CaCO_3$ промежуточные соединения, твердые растворы, а также низкотемпературные эвтектические расплавы, возникновение которых также облегчает диссоциацию карбоната и сопровождается снижением температуры начала реакции. Сульфаты и фосфаты также катализируют реакцию разложения $CaCO_3$, но эффективность влияния их невелика. Ускоряют диссоциацию $CaCO_3$ также MnO, $B_2O_3$, FeS, $NaNO_3$ и многие другие соединения. $MgCO_3$ и $FeCO_3$ образуют с $CaCO_3$ твердые растворы, разлагающиеся, наоборот, при повышении температуры.

Удельная масса первичных низкотемпературных кристаллов CaO почти равна теоретической удельной массе плотной окиси кальция ($\gamma_т$=3440 кг/м$^3$), однако образующиеся в начальной стадии распада известняка агрегаты из кристаллов CaO характеризуются высокой пористостью. При повышении температуры зерна CaO в значительной степени уплотняются, в результате чего повышается их объемная масса. С уплотнением зерен снижается их активность при взаимодействии как с газообразным $CO_2$, ведущим к декарбонизации, так и с другими соединениями сырьевой смеси. Примеси в известняке могут и ускорять и тормозить процесс образования и развития зародышей CaO. Процесс разложения $CaCO_3$ в шихте практически заканчивается при 1273—1473 К.

В кристаллической решетке $MgCO_3$ анион $CO_3^{2-}$ связан слабее, чем в $CaCO_3$, поэтому углекислый магний диссоциирует ($Q$= =1150 Дж/г) при 773—973 К (парциальное давление $CO_2$ равно 0,1 МПа при 913 К). Энергия активации процесса разложения $MgCO_3$ составляет 110—136 кДж/моль. В начальной стадии реакции выделяются частицы MgO, которые рентгеноаморфны (размер их не превышает 30Å), а затем периклаз.

Диссоциация *доломита* $CaMg(CO_3)_2$ протекает в две стадии: 1) при 1003 К идет реакция $CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2$; 2) при 1183 К происходит диссоциация $CaCO_3$. Механизм разложения карбонатов в доломите такой же, как и свободных $CaCO_3$ и $MgCO_3$, но скорость реакции меньше из-за более сложных химических превращений комплексной соли. Температура начала реакции диссоциации доломита может снижаться в присутствии каталитических примесей до 873 К. Выделяющиеся кристаллы CaO и MgO вначале рентгеноаморфны, а затем их размеры увеличиваются и структура совершенствуется.

*Полевошпатные минералы* (ортоклаз, микроклин, альбит, плагиоклаз), являющиеся примесями в глинах, песках, известняках, ис-

пытывают полиморфные превращения при 873—1173 К, а выше 1173 К происходит их термический распад и инконгруэнтное плавление. Последовательность стадий при распаде полевого шпата Н. А. Торопов и А. И. Борисенко изображают следующим образом: кремнезем выделяется в виде кристобалита; лейцит и калиофит плавятся при повышенных температурах; калий-натриевые полевые шпаты инконгруэнтно плавятся при 1373—1443 К, а натрий-известковые (плагиоклазы) — при 1373—1773 К; в зоне основных реакций распада кристаллы шпатов расширяются на 1,2—6%, а затем сжимаются на 6—17%.

*Двуводный гипс* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, присутствующий в составе глин, при нагревании дегидратируется и распадается, проходя последовательно стадии образования при 380—388 К полугидрата $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, при 443—483 К — ангидрита $CaSO_4$ и выше 1023 К — комплексной соли $xCaSO_4 \cdot yCaO$. Термическая диссоциация $CaSO_4$, протекающая при температуре выше 1023 К и сопровождающаяся высвобождением из решетки части $SO_2$, приводит к образованию метастабильных твердых растворов в системе $CaO—CaSO_4$. В присутствии примесей скорость разложения $CaSO_4$ возрастает. Температурой полного плавления $CaSO_4$ считают 1733 К.

Органические примеси в сырьевой смеси выгорают в интервале температур от 473 до 573 К.

## § 2. Реакции в твердом состоянии

По мере повышения температуры структурные элементы кристаллических решеток твердых тел (ионы, атомы, молекулы) начинают совершать все более значительные по частоте и амплитуде колебания вокруг своих центров. При некоторой определенной для каждой данной кристаллической решетки температуре амплитуда колебаний частиц достигает такой большой величины, что появляется возможность для «отрыва» элементарных частиц от положения равновесия в данном узле решетки и для перехода их в новые положения как внутри решетки, так и вне ее.

Перемещение (диффузия) ионов в решетке кристалла происходит в основном по следующим направлениям: а) из узла решетки в междуузлие; б) из междуузлия в узел решетки с вытеснением из него в междуузлие находящегося там иона; в) из междуузлия в междуузлие; г) из узла или междуузлия в вакантные пустоты. Разупорядоченность кристаллической решетки, наличие в ней точечных дефектов и дислокаций способствуют протеканию реакций в твердой фазе.

Кристаллические решетки почти всех компонентов цементного сырья характеризуются в этих условиях особо повышенной активностью вследствие появления в них уже при относительно низких температурах вакантных мест, которые ранее были заняты $H_2O$, $OH$, $CO_2$. Интенсивное тепловое движение структурных элементов таких решеток, сопровождающееся «обменом мест», вначале приводит к некоторому исправлению дефектности строения монокри-

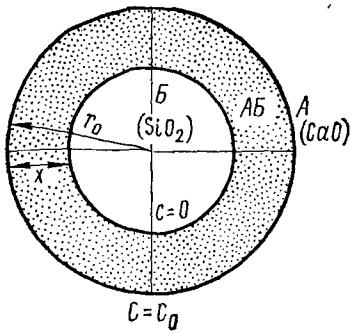



Рис. 28. Схематическое изображение процесса взаимодействия веществ *А* и *Б* в твердом состоянии:

*А* — CaO; *Б* — $SiO_2$; *АБ* — образующееся соединение (CS, $C_3S_2$, $C_2S$, $C_3S$)

сталлов, а затем к взаимодействию кристаллов различных компонентов друг с другом. Результатом этого взаимодействия являются укрупнение кристаллов существующих фаз («собирательная рекристаллизация») и образование кристаллов новых химических соединений.

Диффузионные процессы перемещения структурных элементов в твердых телах отличаются большим разнообразием. Различают самодиффузию — перемещение в кристаллической решетке ее же элементов и гетеродиффузию — перемещение чужеродных ионов, атомов или молекул. В зависимости от направленности процесса перемещения частиц различают объемную диффузию (в глубине решетки), поверхностную (по внешней поверхности зерен) и диффузию вдоль граней и дефектов кристаллов (по «внутренним поверхностям» тела).

Различные ионы перемещаются в пределах одной и той же решетки с разной скоростью, что обусловлено различием их по размерам, величине заряда и другим свойствам. В большинстве случаев анионы перемещаются значительно медленнее, чем катионы. Величины коэффициента диффузии $Ca^{2+}$ в ряде кристаллических тел при 1473—2273 К составляли $10^{-9}$—$10^{-12}$ $см^2/с$. С повышением температуры величины коэффициентов диффузии катионов возрастают.

Кинетика реакций в твердом состоянии определяется скоростью диффузии наиболее активного «покрывающего» компонента смеси сквозь слой продукта реакции.

Реакции в твердом состоянии большей частью являются многоступенчатыми. Так, в системе $CaO—SiO_2$ процесс синтеза минералов осуществляется последовательно в ряду $C_2S \rightarrow CS \rightarrow C_3S_2 \rightarrow C_3S$. Это обстоятельство затрудняет описание всего многоступенчатого процесса одним кинетическим уравнением. Естественно, что механизм и, как следствие этого, кинетика реакции будут изменяться на отдельных стадиях процесса. По этой причине исследователями разрабатываются пока что кинетические уравнения процессов взаимодействия твердых тел лишь для очень простых систем, а в сложных — для отдельных стадий. В основе большинства эмпирических уравнений лежит уравнение Яндера, выведенное из диффузионного закона Фука для реакций, кинетика протекания которых в изотермических условиях лимитируется только скоростью диффузий ионов через плоский слой продуктов реакции.

Взаимодействие двух веществ *А* и *Б* в твердом состоянии приводит к образованию между ними слоя продукта реакции *АБ*

(рис. 28). Дальнейшее увеличение слоя продукта реакции $АБ(x)$ в изотермических условиях, по Яндеру, описывается уравнением

$$\frac{dx}{d\tau}=D\frac{c_0}{x}=\frac{k}{x}, \qquad (46)$$

где $x$ — толщина слоя продукта реакции, м; $\tau$ — время протекания реакции, ч; $D$ — коэффициент диффузии, см$^2$/с; $c_0$ — концентрация покрывающего компонента на границе раздела фаз $А$—$АБ$.

После интегрирования при условии, что $x\to 0$ и $\tau\to 0$ получаем

$$x^2=2Dc_0\tau=2k\tau. \qquad (47)$$

Зависимость $x\approx\sqrt{\tau}$ является типичной для процессов, лимитируемых диффузией веществ.

Поскольку экспериментальное определение $x$ является трудной и не всегда точной операцией, то ее выражают обычно степенью (долей) превращения $y$ одного из реагирующих веществ:

$$y=\frac{V_x}{V_{r_0}}=\frac{4/3\pi r_0^3-4/3\pi(r_0-x)^3}{4/3\pi r_0^3}, \qquad (48)$$

отсюда

$$x=r_0(1-\sqrt[3]{1-y}), \qquad (49)$$

где $V_x$ — объем прореагировавшего вещества $Б$; $V_{r_0}$ — объем исходного вещества $Б$; $r_0$ — начальный радиус зерна.

Из уравнений (48) и (49) следует известное уравнение Яндера

$$(1-\sqrt[3]{1-y})^2=\frac{2Dc_0}{r_0^2}=k'\tau, \qquad (50)$$

где $y$ — степень превращения одного из компонентов реакции (обычно «покрываемого»), %; $k'$ — константа, включающая в себя коэффициент диффузии, свойства компонентов и условия проведения процесса; $\tau$ — время протекания реакции, ч.

Константу скорости реакции $k'$ определяют по величине наклона прямых в координатах $(1-\sqrt[3]{1-y})^2-\tau$.

Величину $y$ при получении минералов и клинкера определяют по содержанию свободной и связанной CaO:

$$y=\frac{\mathrm{CaO_{общ}}-\mathrm{CaO_{св}}}{\mathrm{CaO_{общ}}}.$$

Указанное уравнение справедливо, как уже указывалось, для плоского диффузионного слоя или для сферического, но при малой степени превращения вещества ($y<0{,}8$), т. е. при малой толщине слоя продукта реакции на частице. Более точно описывает зависимость твердофазового взаимодействия сферических частиц уравнение Будникова — Гистлинга — Броунштейна

$$1-\frac{2}{3}y-(1-y)^{2/3}=k\tau. \qquad (51)$$

В практических условиях обжига превращение вещества весьма сложно и на разных этапах кинетика процесса может лимитироваться различными факторами: скоростью собственно химического взаимодействия компонентов, скоростью образования зародышей кристаллов новых фаз, скоростью встречной диффузии ионов. Кинетика превращения веществ в такого рода переходных областях со смешанным механизмом реакций может быть с удовлетворительной точностью вычислена по приближенному уравнению Таммана — Фишбека:

$$1-\sqrt[3]{1-y}=K\ln\tau+e, \qquad (52)$$

где $K$ — константа.

Скорость взаимодействия отдельных компонентов (окиси кальция с кислотными окислами) по реакциям в твердой фазе зависит от целого ряда факторов. В частности, реакции протекают тем быстрее, чем: а) выше температура; б) более разрыхлены кристаллические решетки реагирующих веществ при температуре реакции (за счет разложения, присутствия примесей, полиморфизма); в) более тонко измельчены компоненты; г) в газовой атмосфере больше содержится веществ, катализирующих процесс (например, пары воды).

**Система $CaO—SiO_2$.** Реакции образования силикатов кальция начинаются на поверхности контакта кристаллов CaO и $SiO_2$. Скорость диффузии $Ca^{2+}$ в $SiO_2$ на несколько порядков больше, чем $Si^{4+}$ в CaO. В начальный момент реакции при избытке ионов $Ca^{2+}$ происходит разрыв связей $\begin{array}{c}|\quad|\\ —Si—O—Si—\\ |\quad|\end{array}$ в поверхностном слое кристаллов $SiO_2$ и образование силикатов кальция с неупорядоченной аморфной структурой. Состав образующихся силикатов кальция зависит от соотношения CaO и $SiO_2$ в смеси, их природы и дисперсности, вида и количества каталитических примесей. Первичным продуктом реакции, по данным П. П. Будникова и многих других исследователей, является ортосиликат кальция $Ca_2[SiO_4]$, характеризующийся островным строением. В последующем в качестве промежуточных продуктов реакции возникают ранкинит $Ca_3[Si_2O_7]$ и волластонит $Ca[SiO_3]$, характеризующиеся соответственно анионными группировками $[Si_2O_7]^{6-}$ и цепями $[SiO_3]^{2-}$. Предельно насыщенным CaO минералом, образующимся в последнюю очередь, является островной $Ca_2[SiO_4]\cdot CaO$. Температурные границы образования различных силикатов кальция при неравномерном обжиге весьма широки, что связано с одновременным выделением, хотя и в разном количестве, нескольких силикатных фаз. Примерные температурные границы ступенчатого процесса синтеза силикатов кальция следующие:

$$3CaO+SiO_2 \xrightarrow{773-1373K} \underset{\text{островной ортосиликат кальция}}{2CaO\cdot SiO_2} \xrightarrow{1273-1473K} \underset{\text{ранкинит (группы } Si_2O_7)}{3CaO\cdot 2SiO_2} \xrightarrow{1373-1573K}$$

полимер

$$CaO \cdot SiO_2 \xrightarrow{\geq 1523\,K} 2CaO \cdot SiO_2 \cdot CaO\ (C_3S)$$

волластонит; полимерный метасиликат — островной силикат; основной ортосиликат кальция

Направление протекания химической реакции при различных по составу сырьевых смесях можно установить из величины свободной энтальпии реакции $\Delta\sigma$, расчет которой проводят по уравнению Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta\sigma_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta c_p dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p dT}{T},$$

где $\Delta\sigma_T^\circ$ — свободная энтальпия реакции при данной температуре; $\Delta H_{298}^\circ$ — энтальпия образования исходных и конечных продуктов из элементов; $\Delta S_{298}^\circ$ — энтропия исходных веществ и продуктов при стандартных условиях: $c_P$ — удельная теплоемкость; $T$ — абсолютная температура.

Термодинамический анализ процесса минералообразования в системе $CaO—SiO_2$, выполненный В. И. Бабушкиным, Г. М. Матвеевым, О. П. Мчедлов-Петросяном, показал (рис. 29), что первично образующимся в системе соединением (570 К) является CS, затем образуются $C_2S$ (700 К) и $C_3S_2$ (760 К).

При длительном (до 500 ч) изотермическом обжиге удавалось получить 100% $C_2S$ при 973—1073 К. Образующиеся в процессе низкотемпературного твердофазового синтеза кристаллы силикатов кальция чрезвычайно малы (менее 0,5 мкм), их структура не всегда совершенна, и это усложняет точную идентификацию фаз. Кинетика связывания CaO в стехиометрической смеси $2CaO+SiO_2$ с удовлетворительной точностью описывается уравнениями (50) и (51), а в стехиометрической смеси $3CaO+SiO_2$ — уравнением (52). Трехкальциевый силикат образуется по реакции в твердом состоянии очень медленно.

В присутствии хлористых, фтористых и сульфатных соединений Na, K, Ca и других катионов реакции силикатообразования интенсифицируются, особенно при температуре ниже 373—1373 К. Каталитическое влияние указанных примесей или добавок выражается в снижении температуры образования соответствующих силикатов кальция на 50—200 К или в повышении степени завершения реакции синтеза в изотермических условиях. Явление катализа твердофазовой реакции сложно, и одним из его механизмов может быть синтез метастабильных промежуточных соединений в присутствии примесных соединений. Так, в присутствии фтористых и хлористых солей Li, Na, K, Mg в системе $CaCO_3—SiO_2$ интенсифицируется образование минерала кальциевого спуррита $2(2CaO \cdot SiO_2)CaCO_3$. Этот минерал образуется в интервале температур от 680 до 920 К, а при более высоких температурах распадается с выделением мелкокристаллических и высокореакционноспособных $C_2S$ и CaO. Спуррит образует тонкозернистые скопления, в которых просматриваются кристаллы игольчатой формы ($N_{ср}=1{,}674$).

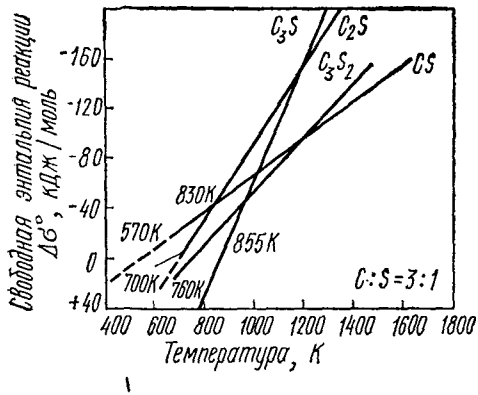



Рис. 29. Зависимость свободной энтальпии реакции от температуры в системе $CaO—SiO_2$

В смесях с $CaF_2$ при 1223—1443 К установлено образование промежуточных фторсиликатных соединений: $2CaO \cdot SiO_2 \cdot CaF_2$; $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$; $3CaO \times \times 2SiO_2$ (куспидин); $3(3CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$, этому соединению приписывают и другой состав: $11CaO \times \times 4SiO_2 \cdot CaF_2$. Фторсиликатные соединения с повышением температуры распадаются. В частности, соединение $C_{11}S_4 \cdot CaF_2$ при 1458 К инконгруэнтно плавится с разложением на $C_3S$, $C_2S$ и жидкую фазу. Появление жидкой фазы нарушает чисто твердофазовый характер течения реакции и сильно ускоряет ее. Возможно образование при ~1273 К и соединения $2CaO \cdot SiO_2 \cdot NaF$.

В присутствии $CaCl_2$, LiCl, NaCl, KCl интенсифицируется образование силикатов кальция и образуется метастабильное соединение $2CaO \cdot SiO_2 \cdot CaCl_2$ (хлорсиликат кальция), разлагающееся выше 1373 К на $\alpha' = C_2S$ и жидкую фазу состава $CaCl_2$. Серосодержащие соединения катализируют образование при 1273—1573 К метастабильных фаз состава $2(2CaO \cdot SiO_2)\,CaSO_4$ (сульфатный спуррит) и $3(2CaO \cdot SiO_2)\,CaSO_4$, разлагающихся при достижении температуры порядка 1673 К.

В присутствии хрома образуется хроматовый спуррит $2(2CaO \cdot SiO_2)\,CaCrO_4$.

**Система $CaO—Al_2O_3$.** Взаимодействие CaO и $Al_2O_3$ начинается при 773—873 К. Большинство исследователей первичным продуктом реакции в высокоосновных смесях называют моноалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$. Ионы $Ca^{2+}$ диффундируют в решетку $Al_2O_3$, вызывая разрыв связей —Al′—O—Al′—. Образующиеся алюминаты кальция характеризуются пространственной связью октаэдров $[AlO_6]^{9-}$ и тетраэдров $[AlO_4]^{5-}$ с помощью катионов $Ca^{2+}$. Примерные температурные границы ступенчатой реакции образования минералов в системе $CaO—Al_2O_3$ следующие:

$$3CaO + Al_2O_3 \xrightarrow{773—1173К} CaO \cdot Al_2O_3 \xrightarrow{1173—1473К} 5CaO \cdot 3Al_2O_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow{>1473К} 3CaO \cdot Al_2O_3$$

Кинетика усвоения извести в системе $CaO—Al_2O_3$ с удовлетворительной точностью описывается уравнениями (51) и (52).

В присутствии фтористых и хлористых соединений K, Na, Ca, Mg температура завершения реакций синтеза CA и $C_5A_3$ понижается на 100—150°. При этом фтористые соединения, по данным Н. А. Торопова, Б. В. Волконского, С. Д. Окорокова, замедляют усвоение из-

вести выше 1523 К при взаимодействии ее с $C_5A_3$, поскольку в их присутствии возникающий $C_3A$ является метастабильным и склонен к разложению.

В присутствии хлористых солей К, Na, Ca, Mg температура образования всех алюминатов кальция понижается на 100—150°. Фтористые соли $CaF_2$, $Na_2SiF_6$ и другие интенсифицируют образование только CA и $C_5A_3$. Синтез же $C_3A$ в присутствии фторсодержащих соединений, по данным Н. А. Торопова, Б. В. Волконского, С. Д. Окорокова, затруднен, поскольку трехкальциевый алюминат в присутствии иона $F^-$ является метастабильной, склонной к распаду фазой. В присутствии $CaF_2$ установлено образование соединения $3(CaO \cdot Al_2O_3)CaF_2$, конгруэнтно плавящегося при 1778 К. Фтористый кальций образует стабильный твердый раствор и с $C_5A_3$ (или $C_{12}A_7$) состава $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$. Вследствие образования этих соединений реакция усвоения извести в стехиометрической смеси $3CaO + Al_2O_3$ в присутствии фтора не доходит до конца.

В шихтах, содержащих $CaSO_4$, интенсифицируется образование CA и $C_5A_3$, замедляется синтез $C_3A$ и практически всегда в интервале температур от 1273 до 1673 К образуется метастабильное соединение $3(CaO \cdot Al_2O_3)CaSO_4$ (или $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$). Выше 1643 К сульфоалюминат кальция разлагается с выделением алюминатов кальция, CaO и $CaSO_4$. Возможно сохранение некоторого его количества в перекристаллизованном виде и при более высоких температурах. Следовательно, в присутствии серы в шихте состава $3CaO + Al_2O_3$ реакция усвоения извести также не доходит до конца.

В присутствии каталитических примесей образуется также комплексное промежуточное соединение состава $12CaO \cdot 7Al_2O_3 \times \times 2{,}5CaCO_3$.

**Система $CaO - Fe_2O_3$.** Взаимодействие CaO с $Fe_2O_3$ начинается при 523—698 К, но интенсивно реакции протекают при 873—1073 К. Покрывающим компонентом в системе является CaO, но велика и скорость встречной диффузии катионов $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$. Первично образующимся соединением в системе большинство исследователей считают $CaO \cdot Fe_2O_3$ и указывают следующие примерные температуры ступенчатого процесса образования минералов:

$$(2CaO + Fe_2O_3) \xrightarrow{923-1273K} CaO \cdot Fe_2O_3 \xrightarrow{1273-1523K} 2CaO \cdot Fe_2O_3$$

В присутствии $CaSO_4$ синтезируется при 1273—1573 К сульфоферрит кальция $3CaO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot CaSO_4$.

**Система $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$.** В этой трехкомпонентной смеси образуются твердые растворы алюмоферритов кальция с общей формулой $6CaO \cdot xAl_2O_3 \cdot yFe_2O_3$. Их синтез осуществляется ступенчато через промежуточные стадии: вначале образуются $C_5A_3$ и $C_2F$, а затем в интервале температур от 1373 до 1573 К при реакции между $C_5A_3$, $C_2F$ и CaO кристаллизуются алюмоферриты кальция составов $C_6A_2F$, $C_6A_{1,5}F_{1,5}$ (или $C_4AF$), $C_6AF_2$ и др. В присутствии небольших количеств фторидов и сульфатов Na, K, Ca образование $C_6A_xF_y$ ускоряется.

**Многокомпонентные системы (сырьевые смеси).** При нагревании сырьевых смесей, отвечающих по составу портландцементному клинкеру, отдельные компоненты испытывают описанные выше термические превращения, но одновременно они и продукты их распада вступают во взаимодействие друг с другом в точках контакта.

Взаимодействие CaO с глинистыми минералами (водными алюмосиликатами) сопровождается образованием кальциевых соединений уже при температуре около 673 К. Примерная последовательность минералообразования, например, в смеси CaO с каолинитом следующая:

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{CaO}\\ +\\ \text{каолинит}\end{array}\xrightarrow{\sim 673-973\,\mathrm{K}}\begin{array}{l}\mathrm{Al_2O_3},\ \mathrm{SiO_2}\\ \mathrm{Al_2O_3},\ 2\mathrm{SiO_2}\\ \mathrm{CA},\ \mathrm{C_{12}A_7},\ \mathrm{CS}\end{array}\right\}\xrightarrow{973-1473\,\mathrm{K}}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_2S},\ \mathrm{C_{12}A_7},\ \mathrm{C_3A}\\ \underset{\text{геленит}}{2\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{Al_2O_3}\cdot\mathrm{SiO_2}}\\ \underset{\text{анортит}}{\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{Al_2O_3}\cdot 2\mathrm{SiO_2}}\end{array}\right\}\xrightarrow{>1473\,\mathrm{K}}\begin{array}{l}\mathrm{C_3A}\\ \mathrm{C_2S}\\ \mathrm{C_3S}\end{array}$$

Промежуточные соединения геленита ($C_2AS$) и анортита ($CAS_2$) образуются при 1073—1273 К и существуют в обжигаемой смеси примерно до 1473 К. Количество их зависит от содержания CaO в смеси: чем больше CaO, тем меньше выделяется геленита и анортита и больше $C_2S$, $C_5A_3$ и $C_3A$. Анортит и геленит образуются и при взаимодействии CaO с другими глинистыми минералами. До 1475 К реакция взаимодействия является топохимической и описывается уравнениями (51) и (52).

Присутствие в смесях CaO с алюмосиликатами окиси магния не сказывается существенно на последовательности минералообразования; лишь при недостатке CaO в зоне реакции в интервале температур от 1473 до 1573 К могут образоваться окерманит ($2CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$) и твердые растворы окерманита и геленита — мелилиты. Полевые шпаты при реакции с CaO разлагаются, начиная примерно с 1173 К, с выделением соединений типа лейцита и кислого расплава. Выше 1473 К в этих системах синтезируются $2CaO\cdot SiO_2$, $3CaO\cdot Al_2O_3$ и твердый раствор $K_2O\cdot 23CaO\cdot 12SiO_2$.

В сырьевых смесях, составленных из чистых окислов CaO, $SiO_2$, $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$, а также и из природных карбонатных и глинистых компонентов, твердофазовые реакции образования различных минералов накладываются друг на друга и протекают несколько быстрее, чем в случае искусственно составленных бинарных или тройных систем. Последовательность образования отдельных минералов при обжиге (К) сырьевых смесей, не содержащих в большом количестве примесей, приведена ниже:

| | |
|---|---|
| $CaCO_3$, $MgCO_3$, алюмосиликаты, $Al_2O_3$, $SiO_2$, $Fe_2O_3$, CaO, $C_2S$ . . . . . | 873 |
| $CaCO_3$, $MgCO_3$, $AS_2$, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $SiO_2$, CaO, $C_2S$, MgO, CA, $C_2AS$ . . | 973 |
| $CaCO_3$, $Al_2O_3$, $SiO_2$, CaO, $C_2S$, MgO, $C_2AS$, CF, CS . . . . . | 1073 |
| $CaCO_3$, $SiO_2$, CaO, $C_2S$, MgO, $C_2AS$, CF, CA, $C_2F$, $C_3A$, CS, спуррит . . | 1173 |
| $CaCO_3$, $SiO_2$, CaO, $C_2S$, MgO, $C_2AS$, CA, $C_2F$, $C_3A$, CS, $C_{12}A_7$ . . . . . | 1273 |
| $CaCO_3$, $SiO_2$, CaO, $C_2S$, MgO, $C_2AS$, $C_2F$, $C_3A$, $C_{12}A_7$, $NC_8A_3$, $C_3S$ . . . | 1373 |
| CaO, $SiO_2$-кристобалит, $C_2S$, MgO, $C_2AS$, $C_2F$, $C_3A$, $C_{12}A_7$, $NC_8A_3$, $C_3S$, $C_4AF$ . . . . . | 1473 |
| CaO, $SiO_2$-кристобалит, $C_2S$, MgO, $C_3A$, $C_{12}A_7$, $NC_8A_3$, $C_3S$, $C_4AF$, $KC_8A_3$, $KC_{23}S_{12}$ . . . . . | 1573 |

Неравновесное образование $C_3S$ при температуре 1373 К обусловлено влиянием каталитических примесей. При обжиге шихт, содержащих $CaSO_4$ и $CaF_2$, В. Н. Юнг отмечал образование $C_3S$ и при более низкой температуре —1073 К. В шихтах, содержащих более 5% MgO, П. П. Будников и Х. С. Воробьев обнаружили образование при 1073—1473 К магнийсодержащих соединений CMS (монтичеллит), $C_2FM$, $C_4M_2AF$ и др., а И. Г. Лугинина — щелочных магнезиальных силикатов $R_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$. Минерал геленит стабильно существует до 1473 К, но часть его постепенно превращается в $C_3A$ и $C_2S$.

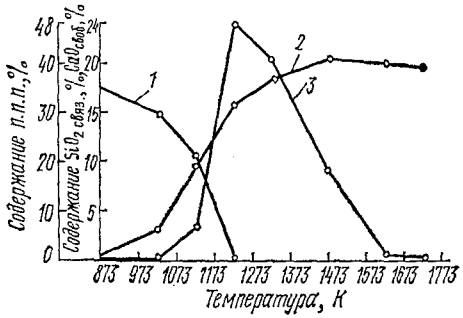



Рис. 30. Изменение содержания свободной CaO, связанной $SiO_2$ и потерь при прокаливании в обжигаемой сырьевой смеси в зависимости от температуры:

*1* — потери при прокаливании, %; *2* — количество связанной $SiO_2$, %; *3* — количество свободного CaO, %

При наличии каталитических примесей ($Na_2O$, $K_2O$, $CaSO_4$, $CaF_2$ и др.) изменяются температурные границы начала и конца отдельных реакций, но последовательность их сохраняется. В присутствии примесей возможно также образование промежуточных комплексных соединений (типа $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$, $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \times \times CaSO_4$, $2CaO \cdot Si_2O \cdot CaF_2$ и др.), большая часть из которых разлагается до 1573 К.

Характер изменения содержания свободной CaO, связанной $SiO_2$ и потерь при прокаливании ($CO_2+H_2O$) в обжигаемой сырьевой смеси ($KH=0{,}90$; $n=1{,}9$; $p=2{,}3$) приведен на рис. 30. Изотермическая выдержка материала при каждой температуре составляла 15 мин. В смеси указанного состава, приготовленной из кальцита и глины, содержавшей аллофан, каолинит, полевой шпат, процесс связывания CaO с кислотными окислами завершился при 1623 К с выделением расчетного количества $C_3S$ (~54%). При обжиге смесей, отличающихся от приведенной по химическому составу, природе сырьевых компонентов, их дисперсности, а также нагревавшихся по другому температурному режиму, ход кривых связывания CaO и $Si_2O$ остается таким же, но могут измениться температуры завершения отдельных реакций.

**Участие жидкой и газовой фаз в реакциях в твердой фазе.** Обстоятельное исследование кинетики массопередачи при твердофазовых процессах, проведенное П. П. Будниковым и А. М. Гистлингом, позволило установить, что уже при сравнительно низких температурах в реакциях взаимодействия частиц компонентов друг с другом начинают принимать участие жидкая и газовая фазы.

В реальных сырьевых смесях всегда содержатся в большем или меньшем количестве примеси (натрий, калий, сера, фосфор, мар-

ганец, медь, свинец, бор, ванадий и другие элементы), которые приводят к образованию в обжигаемых смесях при 673—773 К «неустойчивых» псевдоэвтектических жидких фаз в виде отдельных микрокапелек расплава или тонких пленок на поверхностях зерен. Эти первичные жидкие фазы различного состава, образующиеся в очень небольшом количестве, способствуют существенному ускорению протекания твердофазовых реакций. Опытами по введению в состав сырьевых смесей легкоплавких борного ангидрита, хлористого кальция, шлаков цветных металлов и других веществ положительная роль низкотемпературных расплавов в реакциях минералообразования убедительно подтверждена.

Роль газовой фазы при низких температурах невелика, так как процессы испарения твердых тел и взаимодействие их частиц с газом протекают в небольшом объеме. Однако при 1673—1773 К роль газовой фазы резко возрастает, поскольку она усиливает массопередачу между зернами реагирующих компонентов.

Таким образом, портландцементные сырьевые смеси, нагретые до 1523—1573 К, состоят из ряда минералов, образовавшихся путем реакций в твердом состоянии ($C_5A_3$, $C_3A$, $C_4AF$, $C_2S$, $C_3S$ и некоторых комплексных соединений), и непрореагировавшей свободной CaO. Превышение температуры 1573 К приводит к появлению в системе расплава.

**Микроструктура минералов и твердофазовое спекание.** Различная плотность модификаций $SiO_2$ вызывает значительные изменения объема зерен в результате термического расширения: переходы β-кварц ($\gamma=2650$ кг/м$^3$)→α-кристобалит ($\gamma=2220$—$2300$ кг/м$^3$) и β-кварц→α-тридимит ($\gamma=2230$—$2260$ кг/м$^3$) сопровождаются увеличением объема частиц соответственно на 15,7 и 16,1%. Форма кристаллов гидратов алюминия до 1373 К не изменяется, несмотря на протекающие полиморфные превращения. Кристаллические решетки водных алюмосиликатов при дегидратации расширяются, а начиная с 875 К сжимаются, т. е. объем кристаллов испытывает деформативный цикл «расширение — сжатие».

Кристаллы кальцита претерпевают при нагревании анизотропное термическое расширение: коэффициент термического расширения их вдоль главной кристаллографической оси равен $2{,}58\cdot10^{-5}$, а перпендикулярно ей — $0{,}54\cdot10^{-5}$, т. е. почти в пять раз меньше. Это вызывает растрескивание кристаллов $CaCO_3$ в процессе обжига. Максимальное расширение кристаллов кальцита, равное 5,5—8,0%, наблюдалось до 1073 К; в интервале температур от 1073 до 1373 К кристаллы сжимались на 3,0—3,5% из-за потери $CO_2$. Следовательно, кристаллы остаются расширенными; их первоначальный объем восстанавливается при 1373—1623 К в результате кристаллизации CaO. Первичные кристаллы CaO образуют псевдоморфозы по кристаллам $CaCO_3$. Их размер при 1173—1373 К составляет 0,05—1 мкм.

Кристаллизация новых фаз, возникающих в области температур 673—1373 К, происходит через следующие условные стадии: псевдоморфозы по распадающемуся матричному кристаллу→аморфное

или скрытокристаллическое состояние → субмикрокристаллы <0,5 мкм → кристаллы размером более 0,5 мкм.

Превращения мелких кристаллов глинистых минералов до температуры 1473 К оптически не поддаются контролю. Продукты реакции CaO с кислотными окислами в зоне тонкодисперсных алюмосиликатов до 1473 К являются субмикрокристаллическими. На зернах кварца образуются оболочки из субмикрокристаллических новообразований, в пределах которых при температуре ~1473 К возрастают видимые кристаллы $C_2S$. Слои из $C_2S$ на зернах кварца затрудняют дальнейшую диффузию $Ca^{2+}$ к ядру $SiO_2$. Ряд исследователей отмечал образование кислого известкового расплава ($CaO : SiO_2 \approx 1$) под оболочкой из $C_2S$, что приводило к постепенному разрушению оболочки и изменению характера кристаллизации белита. Тормозящее влияние оболочки $C_2S$ на крупных зернах $SiO_2$ на процесс усвоения извести служит причиной, по мнению ряда исследователей, развития многостадийной кристаллизации $C_2S$ и $C_3S$, сопровождающейся периодическим разрушением оболочек.

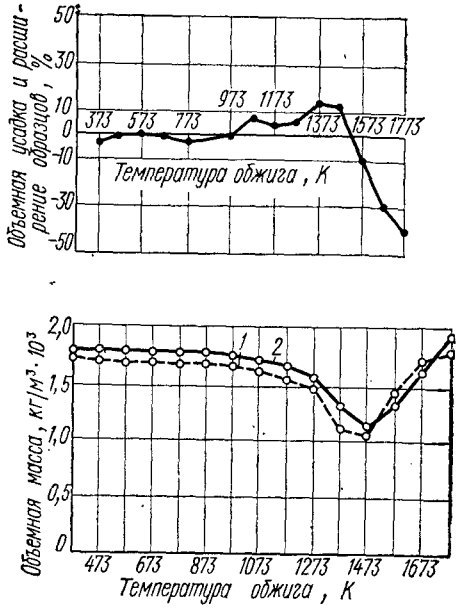



Рис. 31. Изменение объема гранулы из смеси глины с известняком, опрессованной в процессе нагревания (давление прессования: *1* — 1 МПа; *2*—5 МПа)

В результате протекания различных процессов взаимодействия между реагирующими частицами образуются контакты, что приводит к агломерации порошкообразной сырьевой смеси и уплотнению (спеканию) образовавшихся агломератов и сырьевых гранул. Первичные гранулы обжигаемого материала имеют пористость порядка 50—70%. Основной вид пор в них — пустоты сложной формы размером до 500 мкм. В процессе твердофазового спекания поры гранулы заполняются материалом, который перемещается в поры путем поверхностной диффузии и диффузии по дефектам, пластическим течением, испарением — конденсацией. Движущие силы всех этих процессов — изменение в сторону уменьшения свободной поверхностной энергии частиц в процессе их укрупнения и концентрационный градиент.

Диффузия ионов ($Ca^{2+}$, $SiO_4^{4-}$, $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ и т. п.) в спекающейся грануле, происходящая под влиянием градиента концентраций, ускоряет процесс заполнения межчастичных пор материалом, но при

этом из-за непрерывно идущих процессов структурных и объемных изменений формирующиеся контактные участки могут деформироваться, а в системе в целом могут образовываться новые поры в результате исчезновения зерен исходных компонентов и появления кристаллов новых фаз. Так, явления термического расширения кристаллов $SiO_2$, $CaCO_3$, выделения газообразных $CO_2$, $SO_2$, $Cl_2$, $F_2$, образования и кристаллизации промежуточных соединений $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, $(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaCO_3$ и другие вызывают расширение спекающихся гранул в интервале температур от 973 до 1473 К с увеличением их пористости, хотя процесс твердофазового спекания при этом протекает непрерывно (рис. 31). При 1173—1523 К размягчаются кристаллы кварца, полевых шпатов, железосодержащих соединений и это усиливает пластическое течение в спекающейся массе, что приводит к интенсификации заполнения пор и ее усадке. Выше 1523 К, когда образуется расплав, спекающаяся гранула испытывает резкое сжатие объема (усадку).

## § 3. Реакции, протекающие с участием жидкой фазы

Минералы, образовавшиеся в обжигаемой сырьевой смеси в результате реакций в твердом состоянии, с появлением расплава претерпевают значительные изменения. Одни из них перекристаллизовываются при посредстве жидкой фазы, а другие вступают в новые реакции и образуют новые соединения. Направление и механизм этих превращений мало зависят от состава расплава, но скорость их определяется в основном свойствами жидкой фазы.

**Образование и свойства жидкой фазы.** Расплав возникает в грануле в виде капель и пленок различного диаметра и толщины. Гранулы к этому периоду представляют собой конгломерат несовершенных кристаллов CaO, MgO, $C_2S$, $C_3A$, $C_{12}A_7$, $C_4AF$ и ряда неравновесных минералов. Появившийся расплав смачивает кристаллы конгломерата и дополнительно сближает их за счет сил поверхностного натяжения жидкости. Одновременно с этим происходит взаимодействие между расплавом и кристаллами, приводящее к их растворению в жидкой фазе и кристаллизации из нее новых более термодинамически устойчивых минералов.

**Предплавление и плавление.** Процесс плавления кристалла можно рассматривать как накопление в нем вакансий. С повышением температуры возрастает амплитуда колебаний ионов в решетке вокруг положения равновесия и, когда величина ее превысит среднее межатомное расстояние, начинается переход тела в новое агрегатное состояние — жидкость, пар. В стадии предплавления кристалл испытывает сильное термическое расширение, обусловленное большими амплитудами колебания ионов и разрывом части химических связей. Возникающие в кристалле вакансии склонны к флуктуационному слиянию и при их скоплении образуются линии и поверхности разрыва, которые обособляют друг от друга группировки ионов различного, но небольшого размера. Если с повышением температуры химические связи в решетке разрываются посте-

пенно и равномерно, то кристалл тоже постепенно размягчается и превращается вначале в очень вязкую жидкость, структура которой близка к структуре исходного твердого тела. Так размягчаются кварц, полевые шпаты, шлаки. Если же с повышением температуры решетка резко расширяется и химические связи в ней разрываются быстро и неравномерно, то в кристалле вблизи точки плавления возникают хаотически расположенные микроучастки (капли) метастабильной жидкой фазы, после чего он сразу же полностью (конгруэнтно) или частично (инконгруэнтно) переходит в легкоподвижную жидкость. Так плавится большинство кристаллов кальциевых соединений, ранее образовавшихся в обжигаемом материале по реакциям в твердой фазе. Сопутствующие плавящемуся кристаллу различного рода примеси стимулируют процесс плавления, но не влияют заметно на изменение его механизма и скорости.

**Состав и количество жидкой фазы.** Наиболее важное значение для практики обжига портландцементного клинкера имеет эвтектический расплав четырехкомпонентной системы $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$, так как указанные окислы составляют не менее 95—98% валового состава клинкера. Эта эвтектика имеет состав: 54,8% CaO, 22,7% $Al_2O_3$, 16,5% $Fe_2O_3$, 6,0% $SiO_2$; температура плавления ее 1611 К. Вследствие постоянного присутствия в природных материалах таких окислов, как MgO, $Na_2O$, $K_2O$, температура (К) появления эвтектического расплава при обжиге клинкера оказывается практически более низкой, что показано ниже:

| | |
|---|---|
| $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ | 1728 |
| $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$ | 1611 |
| $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—Na_2O$ | 1855 |
| $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—MgO$ | 1573 |
| $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—MgO—Na_2O$ | 1553 |

Как показывают опыты, дальнейшее понижение температуры образования эвтектического расплава происходит лишь в незначительной степени (1523—1553 К) независимо от вида примесей в сырье. Поэтому при обжиге сырьевых смесей различного состава образование минералов в них с участием жидкой фазы начинается примерно при одинаковых температурах. Однако количество жидкости, образующейся при соизмеримой для разных шихт температуре, и ее состав изменяются от смеси к смеси.

Количество эвтектической жидкой фазы, образующейся при обжиге клинкера, может быть приближенно подсчитано по формулам, которые выведены на основе данных анализа четырехкомпонентной системы $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$. При проведении расчета количества жидкой фазы следует различать два случая: 1) составы с глиноземным модулем $(Al_2O_3 : Fe_2O_3) p > 1{,}38$ и 2) составы с глиноземным модулем $p < 1{,}38$. В первом случае $Fe_2O_3$ уже при температуре эвтектики (1611 К) полностью переходит в расплав, т. е. весь $C_4AF$ будет находиться в расплавленном состоянии. Тогда процентное содержание жидкости будет равно

$$p = 6{,}1y + a + b \text{ (для } p > 1{,}38 \text{ и } T = 1611\text{K}), \qquad (53)$$

где $y$ — содержание $Fe_2O_3$, %; $b$ — содержание $(Na_2O+K_2O)$, %; $a$ — содержание MgO (не должно превышать 2%), %.

В случае клинкеров с $p<1{,}38$ подсчет количества жидкой фазы, образующейся при 1611 К, можно произвести по формуле

$$p=8{,}5x-5{,}22y+a+b \text{ (для } p<1{,}38 \text{ и } T=1611K), \quad (54)$$

где $x$ — содержание окиси глинозема, %.

Повышение температуры обжига материала до 1673—1723 К сопровождается изменением состава и количества эвтектического расплава. В эвтектическом расплаве при этом дополнительно растворяются CaO и $SiO_2$, а концентрации $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ понижаются. Расплав, существующий в клинкере при 1723 К и насыщенный по отношению к CaO, в одном из опытов имел состав: 57% CaO; 7,5% $SiO_2$; 22,6% $Al_2O_3$; 12,9% $Fe_2O_3$. Этот равновесный состав насыщенного при 1723 К четырехкомпонентного расплава, как показали работы М. М. Сычева, П. В. Зозули и других исследователей, может несколько отличаться от фактического состава расплава, образующегося при обжиге реальных многокомпонентных систем и содержащего такие окислы, как MgO, $Na_2O$, $K_2O$ и др. Эти отличия состава заключаются в следующем: в реальной жидкой фазе содержится больше $SiO_2$ (8—12%) и $Fe_2O_3$, но меньше CaO и $Al_2O_3$, растворимость MgO в нем достигает 8%.

Окислы $Na_2O$, $K_2O$, $SO_3$ при температурах 1673—1723 К концентрируются в основном в расплаве. Количество расплава, образующегося в клинкерах при 1673 и 1723 К, может быть приближенно подсчитано по следующим уравнениям:

$$p=2{,}95x+2{,}2y+a+b \text{ (при } T=1673\ K), \quad (55)$$

$$p=3{,}00x+2{,}25y+a+b \text{ (при } T=1723\ K). \quad (56)$$

Если в клинкере содержатся щелочные сульфаты хлорида и фторида кальция, то они также могут войти в состав расплава.

Результаты подсчета по формулам (55) и (56) количества жидкой фазы, образующейся при 1673—1723 К в смеси из чистых извести, кремнезема, глинозема и окиси железа при постоянной сумме $Al_2O_3+Fe_2O_3=9\%$, показывают, что в пределах изменения глиноземного модуля от 0,64 до 2,0 количество жидкой фазы в нормальном по составу клинкере изменяется от 22,4 до 24,8%, т. е. незначительно.

В отдельных случаях, связанных с особенностями состава сырьевых смесей и технологического процесса производства, содержание расплава в клинкере может достигать 30—35% или быть ниже 15%. Обычно количество жидкой фазы в портландцементных клинкерах, обжигаемых при 1723 К, составляет 20—30%.

**Строение расплава.** Жидкая фаза портландцементного клинкера в интервале температур от 1673 до 1723 К не является истинным раствором. Она представляет собой структурированную жидкость, поскольку содержит некоторое количество агрегатов (кристаллов,

сиботаксических групп и т. п.), присутствие которых обусловлено химической природой расплава, неустановившимся равновесием или пересыщенным состоянием расплава. Структурными элементами расплава являются простые и сложные ионы, т. е. расплав — это ионная жидкость. Катионы в расплаве по характеру их связи с кислородом можно разделить на две группы: катионы-модификаторы и катионы-комплексообразователи. Катионы-модификаторы, к которым относятся главным образом ионы щелочных и щелочноземельных металлов ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Na^{+}$, $K^{+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$) образуют с кислородом преимущественно ионную связь. Они не способны к полимеризации и существуют в расплаве в виде изолированных групп $[MeO_x]^{y-}$ (например, $CaO_6^{10-}$). Катионы-комплексообразователи ($Si^{4+}$, $Al^{3+}$, $P^{5+}$, $B^{3+}$) образуют с кислородом преимущественно жесткую ковалентную связь и прочно удерживают его около себя, вследствие чего образуются комплексные ионы типа $[SiO_4]^{4-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[AlO_4]^{5-}$ и др. Названные комплексные ионы склонны к полимеризации и образуют сложный анионный каркас клинкерного расплава. Комплексные анионы могут взаимодействовать свободными связями ионов кислорода как с ионами-модификаторами, так и друг с другом. В результате такого взаимодействия происходит непрерывный процесс усложнения и разукрупнения комплексных анионов, причем возникающие более или менее сложные группы ионов, называемые сиботаксисами (агрегатами, ассоциатами) или роями, по своей структуре приближаются к строению соответствующих кристаллических тел. Следовательно, в алюмосиликатных расплавах могут присутствовать анионы различной степени сложности состава и строения.

Полимерные цепи $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$ в расплаве под воздействием катионов-модификаторов последовательно разрываются с образованием более слабых гетероцепей $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-Me-$ (где Me — это Na, Ca, Fe, B, P и др.). Так как в клинкерном расплаве содержится много катионов-модификаторов, то степень деполимеризации кремнийкислородных цепей оказывается большой и они разрываются на цепочки меньшей протяженности $[SiO_3^{2-}]_n$ и на изолированные радикалы $[Si_2O_5]^{2-}$ и $[SiO_4]^{4-}$. Эти анионы устойчивы в присутствии $Ca^{2+}$ и образуют с ними комплексы. Ион $Al^{3+}$ в расплаве может существовать в следующих видах: катиона-модификатора $Al^{3+}$, анионных комплексов $[AlO_2]^{-}$ и $[Al_3O_7]^{5-}$, соответствующих соединениям CA и $C_5A_3$, и в виде анионных комплексов алюмосиликатного типа $[Al_2SiO_7]^{4-}$, отвечающего соединению $C_2SA$ (геленит).

Размер гомоцепных и гетероцепных анионных комплексов уменьшается с повышением температуры расплава вследствие разрывов цепей из-за возрастающей амплитуды тепловых колебаний отдельных ионов.

При определенных условиях в клинкерной жидкой фазе может установиться кислотно-основное равновесие. Сильно выраженными основными свойствами обладают $K_2O$, $Na_2O$, CaO, MgO, FeO, а сильно выраженными кислотными свойствами — $Cl^-$, $F^-$, $O^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $SiO_4^{4-}$. Окислы $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ могут вести себя и как слабые кислоты, и как слабые основания в зависимости от характера кислотно-основных отношений других элементов в расплаве. При недостатке в расплаве оснований алюминий и железо образуют группировки $[MeO_6]^{9-}$ и выступают как основания. В случае же недостатка кислотных компонентов $Al^{3+}$ и $Fe^{3+}$ образуют группировки $[MeO_4]^{5-}$ и выступают как кислоты. Устанавливается кислотно-основное равновесие: $[MeO_4]^{5-} \rightleftarrows Me^{3+} + 4O^{2-}$. Нарушение кислотно-основного равновесия системы в любую из двух сторон сопровождается изменением концентрации в расплаве группировок $[MeO_4]^{5-}$ и $[MeO_6]^{9-}$, что сопровождается заметным изменением его свойств. Например, при избытке ионов $Na^+$ и $K^+$ увеличивается доля группировок $[MeO_4]^{5-}$, что вызывает упрочнение каркасной структуры расплава и, как следствие этого, повышение его вязкости. В присутствии же избытка, например, ионов $SO_4^{2-}$ эти группировки разрушаются и расплав становится более подвижным.

**Свойства расплава.** *Вязкость* $\eta$ клинкерного расплава в истинно жидком его состоянии определяется подвижностью наиболее крупных его структурных элементов: чем крупнее анионные комплексы, тем они менее подвижны и тем выше вязкость. Повышение температуры вызывает диссоциацию сложных ионов на более простые, что сопровождается значительным понижением вязкости расплавов. При 1723—1773 К абсолютные значения вязкости эвтектического и насыщенного при 1723 К расплавов составляли 0,03—0,4 Н·с/м² (0,3—4П). Дальнейшее повышение температуры перегрева расплава (по отношению к $T_{пл}$) сопровождается небольшим изменением вязкости, что свидетельствует о разрушении в нем большей части комплексных анионов. Так, величины вязкости расплавов при 1773—2073 К равнялись 0,02—0,1 Н·с/м². Зависимость вязкости расплавов от температуры подчиняется экспоненциальному уравнению Френкеля:

$$\eta = Ae^{U/RT}, \qquad (57)$$

где $A$ — константа; $U$ — энергия активации вязкого течения; $R$ — универсальная газовая постоянная; $T$ — абсолютная температура, К.

Вязкость расплавов уменьшается в присутствии некоторых катионов-модификаторов ($Mg^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ba^{2+}$), так как они вызывают разрушение комплексных анионов. Вместе с тем, как уже отмечалось, повышение концентрации $Na_2O$ и $K_2O$ в расплаве вызывает возрастание его вязкости вследствие роста в жидкой фазе группировок $[AlO_4]^{5-}$ и $[FeO_4]^{5-}$, выполняющих кислотные функции и структурирующих систему (рис. 32). Наоборот, распад этих анионов, происходящий в присутствии $SO_4^{2-}$, вызывает сильное снижение вяз-

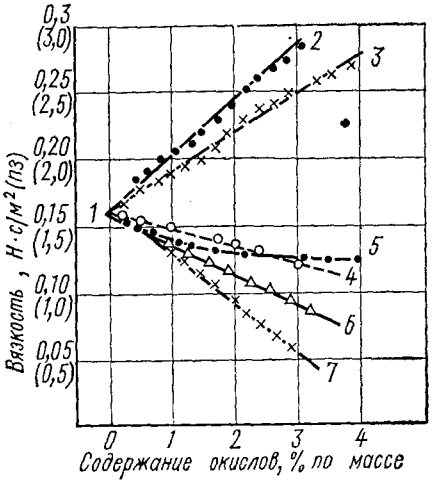



Рис. 32. Изменение вязкости насыщенного при 1723 К клинкерного расплава при растворении в нем некоторых соединений:

*1* — вязкость исходного расплава; *2* — вязкость расплава с растворенным $K_2O$; *3* — то же, $Na_2O$; *4* — то же, MnO; *5* — то же, $K_2SO_4$; *6* — то же, $Na_2SO_4$; *7* — то же, $SO_3$

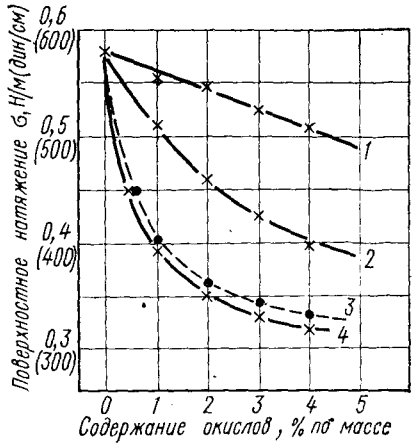



Рис. 33. Изменение поверхностного натяжения расплава в зависимости от вида и количества растворенных модифицирующих веществ:

Окислы: *1* — MgO; *2* — $Na_2O$; *3* — $SO_3$; *4* — $K_2O$

кости системы. В присутствии щелочных сульфатов $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$, а также $CaSO_4$ вязкость расплава понижается, но менее сильно, чем в присутствии только $SO^{2-}$. Энергия активации вязкого течения расплава в присутствии названных соединений изменялась от 210 до 410 кДж. Вязкость расплава снижается в присутствии 2—3% $Cr_2O_3$ и $TiO_2$, а также 1—2% $CaF_2$ и $CaCl_2$. Пятиокись фосфора ($P_2O_5$) вызывает повышение вязкости расплава. Превышение оптимальных количеств содержания окислов приводит к увеличению вязкости расплавов и их кристаллизации.

*Поверхностное натяжение* $\sigma$ расплавов уменьшается с ростом их температуры и увеличением в них концентрации соединений, которые сами характеризуются поверхностным натяжением. Если у водорастворимого в расплаве металла связь Me—O слабая, то он не удерживается в объеме жидкой фазы и вытесняется в ее поверхностный слой, понижая тем самым поверхностное натяжение системы. Также и анионы $[SO_4]^{2-}$, $[CrO_4]^{3-}$ и др., слабо взаимодействующие с внешними ионами кислорода в расплаве, могут вытесняться в поверхностный слой и понижать вязкость жидкой фазы.

Растворение в насыщенном при температуре 1723 К клинкерном расплаве окислов MgO, $Na_2O$, $K_2O$, $SO_3$ сопровождалось понижением его поверхностного натяжения от 0,58 до 0,35 Н/м (рис. 33), т. е. для ионов $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $[SO_4]^{2-}$ характерна высокая поверхностная активность. Окислы $P_2O_5$ и $Cr_2O_3$ также способствуют по-

нижению $\sigma$, а $TiO_2$ проявляет слабую поверхностную активность в клинкерном расплаве. Слабо связанные в объеме расплава поверхностно-активные ионы или их комплексы могут не только вытесняться в поверхностный слой, но и образовывать зоны пересыщения в матрице, приводящие к микрорасслоению (ликвации) жидкой фазы. Явления микрорасслоения в клинкерном расплаве обнаруживаются при растворении в нем повышенных количеств $Na_2SO_4$ и $K_2SO_4$.

*Плотность* $\rho$ насыщенного при 1723 К клинкерного расплава при повышении температуры снижается. Так, при увеличении температуры от 1723 до 1823 К величина $\rho$ снизилась с 3020 до 2840 кг/м$^3$, что связано с увеличением числа вакансий и их размера в жидкости, т. е. с возрастанием свободного объема в расплаве.

*Диффузия D* разных ионов в расплаве неодинакова, но каждый из них перемещается в жидкости значительно быстрее, чем в твердой фазе. Скорость диффузии ионов в расплаве зависит в основном от двух факторов: 1) прочности связи диффундирующего катиона с кислородом — чем прочнее катион связан с кислородом, тем менее он подвижен; 2) плотности расплава — чем плотнее структура расплава, тем меньше скорость диффузии иона, поскольку движущемуся иону в этом случае необходимо преодолеть большее число сил отталкивания при соприкосновении с электронными оболочками других ионов. При этом важную роль играет размер иона: чем больше радиус иона, тем с меньшей скоростью перемещается он в плотном расплаве.

По данным сотрудников МХТИ им. Д. И. Менделеева, абсолютные значения коэффициентов диффузии $D$ (см$^2$/с) некоторых ионов в клинкерном расплаве в интервале температур 1723 до 1798 К составили: $Ca^{2+}$ — $(5{,}31—8{,}55)\cdot10^{-5}$; $Fe^{3+}$ в виде $FeO_4^{5-}$ — $(5{,}7—14{,}2)\cdot10^{-6}$; $Al^{3+}$ в виде $AlO_4^{5-}$ $(2{,}35—7{,}10)\cdot10^{-6}$ и $Si^{4+}$ в виде $Si_xO_y$ $(4{,}73—15{,}8)\cdot10^{-7}$ см$^2$/с. С повышением температуры в указанных пределах значения $D$ возрастали. Энергия активации процесса диффузии ионов составила: $E_{Ca}$ — 39 (163); $E_{Fe}$ — 69,5 (290); $E_{Al}$ — 80 (336) и $E_{Si}$ — 88 (370) ккал/моль (кДж/моль). Как видно из приведенных данных, скорость диффузии в расплаве $Ca^{2+}$ примерно в 10 раз больше $D$ анионов алюминия и железа и в 100 раз больше $D$ аниона кремния. Катионы $Ca^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Na^+$ и некоторые другие имеют вакансионный механизм перемещения, а кремнийкислородные, алюмокислородные и железокислородные группировки диффундируют путем вращения их относительно друг друга.

В присутствии ионов $Na^+$ и $K^+$ в расплаве подвижность ионов кальция, алюминия, железа и кремния понижается, а в присутствии ионов $Mg^{2+}$ и $[SO_4]^{2-}$ — возрастает, что согласуется с соответствующим повышением и понижением вязкости расплавов (см. рис. 32).

Коэффициент диффузии $Ca^{2+}$ в клинкерном расплаве на 3—4 порядка выше, чем в твердом кристаллическом теле. Так, если в рас-

плаве при температуре 1723 К $D_{Ca^{2+}}$ был равен $5{,}31 \cdot 10^{-5}$ см$^2$/с, то $D_{Ca^{2+}}$ в кристаллическом $Ca_2SO_4$ составил $\sim 1{,}4 \cdot 10^{-9}$ см$^2$/с.

Большое значение в переносе растворяющегося вещества в жидкости имеет не только диффузия ионов, но и конвективное перемещение слоев расплава, а также случайное механическое перемещение расплава (например, движущимися пузырьками газообразного компонента). Под влиянием указанных факторов скорость перемещения ионов может быть во много раз больше, чем это следует из скорости их диффузии.

**Процессы растворения и кристаллизации.** Изучение процессов растворения мелких кристаллов CaO, $2CaO \cdot SiO_2$ и других минералов в жидкой фазе, распределенной в зерне клинкера в виде тонких пленок и небольших капель, а также процессов кристаллизации новых соединений в стесненном геометрическом объеме представляет собой весьма сложную в методическом отношении задачу.

*Растворение кристаллов в расплаве.* При растворении кристалла в эвтектическом расплаве на его поверхности образуется адсорбционный (пограничный) слой жидкости, насыщенный по отношению к растворяющимся окислам. Состав и толщина этих адсорбционных слоев на кристаллах (в частицах) разного состава неодинаковы. Скорость дальнейшего растворения кристалла зависит от скорости отвода из адсорбционного слоя расплава ионов, поступающих в него из кристалла, т. е. скорость растворения кристалла в расплаве определяется двумя компонентами: 1) кинетикой химического взаимодействия расплава с кристаллом на поверхности раздела этих фаз с переходом структурных элементов кристалла в пограничный слой и 2) кинетикой диффузии перешедших в расплав ионов в пограничном слое — скоростью отвода ионов от растворяющегося кристалла.

По данным ряда исследователей, скорость растворения плотных частиц CaO и $C_2S$ в клинкерном расплаве лимитируется скоростью диффузии перешедших в раствор ионов через адсорбционный слой жидкости и удовлетворительно описывается уравнением Нернста для гетерогенных процессов:

$$\frac{\partial m}{d\tau} = \frac{D}{S} A (C - C_0), \qquad (58)$$

где $m$ — масса кристалла, переходящая в расплав за время $\tau$; $D$ — коэффициент диффузии; $S$ — толщина пограничного слоя расплава; $A$ — площадь поверхности кристалла; $C_0$ и $C$ — концентрации компонента в основном и насыщенном расплавах.

Скорость растворения плотных спекающихся частиц CaO в клинкерном расплаве составила $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ см/с, а частиц $C_2S$ — $2{,}36 \cdot 10^{-6}$ см/с, т. е. скорость растворения CaO в 3—4 раза превышает скорость растворения $C_2S$. Энергия активации процессов растворения CaO и $C_2S$ составила $E_{CaO} = 264$ и $E_{C_2S} = 418{,}7$ кДж и лишь незначительно отличались от энергий активации процессов диффузии $Ca^{2+}$ и $Si_xO_y^{2-}$, что свидетельствует о преобладающем влиянии подвижности указанных ионов на скорость растворения минералов.



Рис. 34. Микроструктура ликвированного стекла (электронная микроскопия × 10 000):
*1* — матрица стекла; *2* — ликвационные капли (зоны)

При снижении вязкости расплава скорость растворения возрастает вследствие уменьшения толщины пограничного слоя жидкости на частицах [компонент $S$ в уравнении (58)].

В присутствии $Na^+$ и $K^+$ в расплаве скорость растворения возрастала в несколько раз и значительно превышала скорость растворения CaO. Подобная специфика растворения $C_2S$ в щелочесодержащих расплавах обусловлена их микроликвацией (рис. 34), в результате чего на поверхности частиц появляется обогащенный щелочами легкоплавкий и высокоподвижный пограничный слой расплава, интенсивно взаимодействующий с двухкальциевым силикатом. В расплавах, содержащих $K_2SO_4$ или $Na_2SO_4$, скорость растворения $C_2S$ в 3—5 раз превышала скорость растворения CaO. Более интенсивное растворение $C_2S$ по сравнению с CaO наблюдалось также и в расплавах, одновременно содержащих MgO, $Na_2O$ или $K_2O$.

При невысокой плотности растворяющихся частиц (пористостью 15—30% и более) расплав мигрирует в них, проникая в поры и капилляры (рис. 35) и оказывая определенное «расклинивающее» действие. Следствием развития такого процесса может стать переход в раствор не только ионов, но и групп ионов («блоков»), что интенсифицирует растворение частиц и кристаллов (Н. А. Торопов, Н. Ф. Румянцев). Скорость растворения частиц снижается с уменьшением их размеров.

*Кристаллизация трехкальциевого силиката.* Процесс кристаллизации расплава с выделением новой фазы (например, $C_3S$) проходит последовательно три основные стадии: 1) пересыщение жидкой фазы соответствующими окислами, 2) образование центров кристаллизации, 3) рост кристаллов. Пересыщение расплава в клинкере достигается растворением в нем несовершенных кристаллов $C_2S$, CaO и других фаз или переохлаждением насыщенной жидкой фазы. Процесс образования центров кристаллизации $C_3S$ может быть самопроизвольным (гомогенным) или принудительным (гетерогенным). В первом случае в расплаве возникают скопления ионов $Ca^{2+}$ и $SiO_4^{4-}$ (силикатаксические группы, ассоциаты) в результате их соударений друг с другом. Размер этих группировок ионов является функцией температуры: при понижении температуры величина скоплений возрастает. При достижении ими определенной для каждого данного случая величины и устойчивости в расплаве

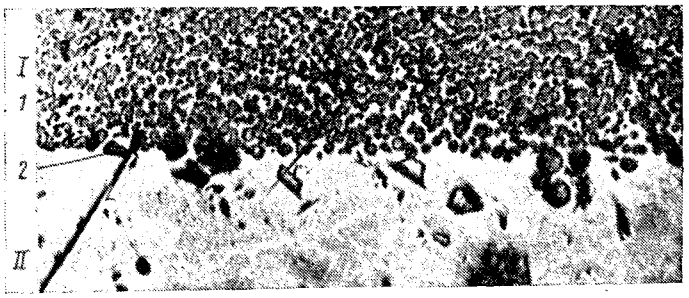



Рис. 35. Микроструктура спека $C_2S$, находившегося в расплаве при 1723 К (проходящий свет, × 400):

*I* — растворяющийся образец $C_2S$; *II* — застывший расплав; *1* — кристаллы $C_2S$ в спеке; *2* — отрывающиеся кристаллы $C_2S$

начинается самопроизвольная кристаллизация $C_3S$. Ионы в жидкости, обладая значительной по сравнению с ионами кристаллов кинетической энергией, не могут долгое время образовать сколько-нибудь устойчивый агрегат, и всякое случайное скопление молекул быстро распадается. Лишь при благоприятных условиях становится возможным появление устойчивых кристаллических зародышей $C_3S$. Во втором случае процесс зарождения кристаллов $C_3S$ облегчается из-за наличия в расплаве твердой фазы ($C_2S$ и CaO), так как возникновение зародышей происходит на поверхности уже имеющихся кристалликов.

Устойчивые зародыши кристаллов $C_3S$ постепенно растут. Между поверхностью растущего кристалла и расплавом образуется адсорбционный слой («дворик кристаллизации») из жидкости, содержащей в большом количестве ионы кристаллизующегося вещества, который служит источником питания растущего кристалла. В пределах этого слоя диффузия частиц из-за их повышенной концентрации оказывается замедленной. Следовательно, рост кристаллов, так же как и их растворение, складывается из двух процессов: 1) диффузии ионов из расплава к граням кристалла через пограничный слой жидкости и 2) реакции присоединения ионов к грани и их ориентации на ней в соответствии со строением данной кристаллической решетки. Скорость этих процессов удовлетворительно выражается одним и тем же диффузионным уравнением Нернста( 58).

Между частицами в адсорбционном слое возможны неупругие столкновения, в результате которых могут образовываться мельчайшие кристаллики $C_3S$, присоединяющиеся в дальнейшем к основному кристаллу. Следовательно, рост кристаллов в расплаве с повышенной концентрацией растворенного вещества может происходить не только благодаря последовательному отложению молекул на поверхности кристалла, но и вследствие прилипания к ней уже сформировавшихся мельчайших кристаллов, образовавшихся вблизи основного кристалла.

При получении клинкера в интервале температур от 1723 до 1773 К основной фазой, кристаллизующейся в расплаве, является трехкальциевый силикат. Преимущественное выделение $C_3S$ происходит до тех пор, пока расплав остается пересыщенным по отношению к CaO. По мере убыли свободной CaO в системе и появления локальных объемов насыщенного и не насыщенного кальцием расплава начинается перекристаллизация через жидкую фазу остаточного количества несовершенных кристаллов $C_2S$, а также кристаллов MgO. Кристаллизация $C_3A$ и $C_6A_xF_y$ начинается ниже 1623 К и продолжается ниже температуры эвтектики в переохлажденном расплаве. В этот период в зависимости от скорости охлаждения зерна клинкера и наличия в нем примесей возможно выделение небольших количеств неравновесных фаз: $C_5A_3$, $C_2AS$, $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, $NC_8A_3$. Кристаллизация эвтектики при низких температурах сопровождается обычно выделением 3—5% мелкокристаллических $C_3S$ и $C_2S$. Остаточное количество (весьма небольшое) не успевшей закристаллизоваться жидкой фазы может образовать стекло.

Помимо температурного режима на кинетику кристаллизации заметное влияние оказывают и такие факторы, как состав расплава, его вязкость, поверхностное натяжение, наличие примесей. Оценка влияния каждого из них производится в зависимости от конкретных условий процесса обжига.

Примеси, включенные в кристалл, могут влиять и на его рост и облик. Адсорбируясь как на дефектных местах кристалла, так и по всей его поверхности, примеси образуют неустойчивые смешанные кристаллы, способные к интенсивному растворению. В результате одновременно на одном и том же кристалле наблюдаются рост и растворение кристалла, в результате чего снижается скорость роста кристалла и искажается его форма. В том случае, когда сродство атомов примеси и основного вещества велико, примесь может включиться в процесс построения основного кристалла и образовать в массе последнего свой собственный кристалл. Такого рода параллельный рост двух кристаллов приводит к тому, что возникают кристаллы алита с включениями, состоящими из мельчайших кристалликов примеси. Растущий кристалл может захватить и просто механические примеси. Такие тонкодисперсные примеси, не дающие с основным веществом ни твердых растворов, ни химического соединения, очень часто наблюдаются в составе кристаллов алита и белита.

При кристаллизации минералов в стесненных условиях спекающейся гранулы возможны различные отклонения от рассмотренного общего процесса зарождения и роста кристаллов. Так, исследованиями Н. Ф. Васильевой, М. Т. Власовой, С. Хроми обнаружено явление цикличности процессов кристаллизации белита и алита: образование кристаллических пленок из этих минералов на поверхности растворяющихся частиц и последующее их разрушение с ускорением процесса кристаллизации. Микроструктура образующихся на разных этапах процесса кристаллов $C_2S$ и $C_3S$ неодинакова.

**Кинетика минералообразования при участии жидкой фазы.** В зависимости от химического состава сырьевых смесей, природы и дисперсности сырьевых компонентов, режима обжига и других технологических факторов скорость связывания CaO и температура завершения этого процесса изменяются в довольно широких пределах.

*Кинетика минералообразования.* По данным ряда исследователей, температура полного завершения процесса связывания CaO при участии жидкой фазы составляет 1623—1773 К. Содержание свободной CaO в обжигаемых смесях закономерно уменьшается с увеличением температуры и времени обжига.

Скорость связывания CaO на жидкофазовой стадии процесса минералообразования зависит от кинетики протекания следующих отдельных его этапов: 1) растворения CaO и $C_2S$ в расплаве; 2) переноса $Ca^{2+}$ и $SiO_4^{4-}$ от растворяющихся частиц к зародышам кристаллов; 3) кристаллизации $C_3S$. Поскольку все указанные процессы, как уже говорилось, контролируются диффузией, то для описания кинетики связывания CaO при температуре выше 1573 К вполне пригодно диффузионное уравнение Яндера (50). Действительно, зависимость $\lg(1-\sqrt[3]{1-y})-\lg\tau$ при высоких температурах является линейной, а константа скорости реакций — постоянной. Диффузионный механизм реакции на жидкофазовой стадии процесса не зависит от природы сырьевых материалов и состава сырьевых смесей. Н. А. Торопов и П. Ф. Румянцев получили данные, показывающие, что время полного растворения зерен CaO в расплаве соизмеримо со временем завершения процесса образования $C_3S$, и предложили соответствующую математическую зависимость.

Применение диффузионных уравнений (50), (51) и других для описания процесса связывания CaO на жидкофазовой стадии требует, чтобы реакции в твердой фазе дошли до конца с образованием расчетного количества $C_2S$. Однако если к моменту образования расплава синтезировалась лишь часть $C_2S$, то при участии расплава возможно протекание двух реакций: $2CaO+SiO_2\rightarrow 2CaO\times SiO_2$ и $2CaO\cdot SiO_2+CaO\rightarrow 3CaO\cdot SiO_2$. В этом случае расчет константы скорости реакции по уравнениям (50) и (51) будет неточным. Такой двухстадийный процесс связывания CaO обычно имеет место при температурах ниже 1573 К, а именно в этой низкотемпературной области указанные уравнения менее точны.

Для общего описания кинетики процесса связывания CaO при обжиге сырьевых смесей нормального состава в интервале температур от 1273 до 1773 К с удовлетворительной точностью может быть применено уравнение Таммана — Фишбека (52), пригодное для характеристики процессов с изменяющимся механизмом реакций.

Вычислить константу скорости общего процесса минералообразования можно и по уравнению Кондо (59), представляющему собой видоизмененное уравнение Яндера (50):

$$(1-\sqrt[3]{1-y})^N=k\tau, \qquad (59)$$

где $y$ — степень превращения вещества; $(1-\sqrt[3]{1-y})$ — толщина слоя продукта реакции на зернах обжигаемой смеси; $\tau$ — время протекания реакции, мин; $k$ — условная константа скорости реакции; $N$ — константа ($N=\operatorname{tg}\theta$), характеризующая влияние изменения механизма реакции, природы сырья, режима обжига и т. п. и изменяющаяся в широких пределах (0,6—11,7); $\theta$ — угол между прямой линией и осью ординат на графике $\lg(1-\sqrt[3]{1-y})-\lg\tau$.

*Жидкофазовое спекание гранул.* Пористая гранула обжигаемого материала, образовавшаяся в результате твердофазового спекания, при появлении жидкой фазы испытывает сильную усадку. В процессе уплотнения гранул в присутствии расплава различают три стадии: 1) перегруппировка мелких частиц в результате их пластического течения совместно с жидкостью; 2) заполнение пор в результате протекания реакций минералообразования по механизму «растворение — осаждение»; 3) процессы рекристаллизации, которые могут протекать и без участия расплава. Основной вклад в усадку гранул вносит процесс пластической перегруппировки частиц. Он протекает в результате смачивания частиц жидкой фазой, приводящего к развитию капиллярных сил, оттягивающих частицы, и под воздействием сил, обусловленных поверхностным натяжением расплава. Скорость роста контакта между срастающимися частицами, реагирующими с жидкой фазой (и соответственно скорость усадки), по данным ряда исследователей, прямо пропорциональна поверхностному натяжению расплава, коэффициентам диффузии ионов в расплаве и времени обжига и обратно пропорциональна радиусу частиц и температуре. С увеличением размера частиц их спекание замедляется.

В результате усадки при жидкофазном спекании формируются гранулы клинкера, имеющие пористость 17—32%. Примерное распределение пор по размерам следующее: более 10 мкм — 30—55%; 1—10 мкм — 15—30%; 0,1—1 мкм — 6—18%; 0,004—0,1 мкм — 15—35%. Кристаллы минерала $C_3S$ размером 10—60 мкм в разрезе имеют форму гексагональных пластин, а кристаллы $C_2S$ размером 10—100 мкм — округлую форму.

**Процессы, протекающие при охлаждении клинкера.** При понижении температуры (охлаждении) спекающихся гранул в них протекают процессы, оказывающие значительное влияние на свойства клинкера и цемента.

*Клинкер — неравновесная система.* Исследование процессов кристаллизации расплавов в системах $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ и $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$ позволило показать, что изменение состава жидкой и твердой фаз в процессе охлаждения расплавов, отвечающих по составу портландцементу, имеет очень сложный характер. Сложность обусловлена тем, что алит может выделяться из расплава при его быстром охлаждении от разных температур вначале в большем или в меньшем количестве, чем это соответствует фактическому равновесному состоянию продукта. При очень медленном охлаждении, которое используется при исследовании

диаграмм состояния, эти аномалии состава расплава и твердой фазы устраняются: в определенных температурных точках системы в одних случаях избыточный $C_3S$ разлагается, а в других недостающий $C_3S$ образуется. Система постепенно приходит к равновесному составу. Если же расплав охлаждать очень быстро, то в клинкере можно зафиксировать избыточное или пониженное количество алита. Так, при быстром охлаждении клинкера белого портландцемента (система $CaO—SiO_2—Al_2O_3$), начиная с 1725 К в продукте содержалось на 10% больше $C_3S$, чем при медленном равновесном его охлаждении. Наоборот, при быстром охлаждении клинкера, характеризующегося высоким содержанием железа (0,64), от той же температуры 1725 К в продукте содержалось на 12% меньше алита, чем при равновесном охлаждении.

При обжиге портландцементного клинкера истинного равновесия между жидкой и твердой фазами не наступает, поскольку скорость охлаждения материала в реальных условиях производства оказывается значительно более высокой, чем этого требуют условия достижения равновесия. Это обстоятельство вносит определенные изменения в расчетный состав клинкера.

*Влияние условий охлаждения на минералогический состав.* Практически возможны следующие различные варианты кристаллизации расплава в клинкерах: 1) расплав в клинкере в результате медленного охлаждения полностью закристаллизовывается (равновесный процесс); 2) расплав в клинкере в результате очень быстрого охлаждения полностью затвердевает в виде стекла; 3) расплав в клинкере закристаллизовывается в большей или меньшей степени в зависимости от конкретных условий охлаждения, при этом кристаллизация расплава происходит независимо от ранее образовавшихся твердых фаз.

Различная степень закристаллизованности расплава приводит к отклонению расчетного минералогического состава клинкера от его фактического минералогического состава и особенно в части содержания минералов $C_3S$, $C_3A$ и $C_4AF$. Исследования Ф. Ли, Т. Паркера, Н. А. Торопова, В. Н. Юнга, Р. Богга и других ученых позволили установить границы изменения минералогического состава клинкера в зависимости от условий охлаждения (табл. 13).

При независимой кристаллизации расплава и при затвердевании его в стекло степень несоответствия расчетного и фактического минералогического состава клинкера определяется величиной его глиноземного модуля. Действительно, согласно данным названных авторов, образцы одного и того же клинкера с $p=2$, охлажденные по различным режимам, характеризуются довольно близким содержанием $C_3S$, равным 57,5—59,6% (табл. 13). Увеличение глиноземного модуля приводит к все более возрастающему различию минералогического состава по содержанию $C_3S$ образцов клинкера, охлажденных с различной скоростью. Так, если различие в содержании $C_3S$ в быстро и медленно охлажденном клинкере с $p=2$ составляет всего лишь 2,1%, то в аналогичных образцах клинкера с $p=3$ это различие составляет уже 6,1%, а клинкера с $p=3,5—7,2$%.

Таблица 1

**Влияние режима охлаждения на изменение минералогического состава портландцементного клинкера ***

| Наименование материалов | Полная кристаллизация | Полное затвердевание расплава от 1723 К в стекло | Самостоятельная кристаллизация расплава от 1723 К | Наименование материалов | Полная кристаллизация | Полное затвердевание расплава от 1723 К в стекло | Самостоятельная кристаллизация расплава от 1723 К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3CaO—SiO_2$ | 57,5 | 59,6 | 59,6 | Свободная CaO | 0 | 0 | 0 |
| $2CaO—SiO_2$ | 22,6 | 15,6 | 21,0 | | | | |
| $3CaO—Al_2O_3$ | 10,8 | 0 | 9,8 | $5CaO—3Al_2O_3$ | 0 | 0 | 0,5 |
| $4CaO—Al_2O_3—$ $—Fe_2O_3$ | 9,1 | 0 | 9,1 | Стекло | 0 | 24,8 | 0 |

* Состав клинкера: 68% CaO, 23% $SiO_2$, 6% $Al_2O_3$, 3% $Fe_2O_3$, $p=2$, $KH=0{,}89$.

Уменьшение глиноземного модуля ($p<2$) сопровождается приближением фактического содержания в клинкере $C_3S$ к его расчетному количеству. Интервалом величин глиноземного модуля, в пределах которого наблюдаются близкие значения расчетного и фактического содержания в клинкерах $C_3S$, является 0,9—1,8. Дальнейшее понижение значений глиноземного модуля приводит, наоборот, к уменьшению фактического содержания в клинкере $C_3S$ по сравнению с его расчетным количеством. Так, различие в содержании $C_3S$ в пробах клинкера с $p=0{,}66$, охлажденных быстро и медленно, составляло 7,6%, причем в быстроохлажденном клинкере наблюдалось пониженное содержание минерала.

Таким образом, при полной равновесной кристаллизации расплава фактический минералогический состав клинкера соответствует расчетному. При быстром же охлаждении клинкера, когда весь расплав затвердевает в виде стекла, фактический минералогический состав продукта отличается от расчетного. Во-первых, в быстроохлажденных клинкерах отсутствуют кристаллические $C_3A$ и $C_4AF$ (вместо них присутствует соответствующее количество стекла); во-вторых, в быстроохлажденных клинкерах в зависимости от величины их глиноземного модуля содержатся избыточные или недостающие по сравнению с расчетным количества минералов $C_3S$ и $C_2S$.

При значениях $p>1{,}8$ в расчетах минералогического состава клинкера по принятым формулам необходимо пользоваться следующими поправками: $C_3S+(1{,}8\,Al_2O_3—2{,}8\,Fe_2O_3)$; $C_2S+(2{,}1\,Fe_2O_3—1{,}4\,Al_2O_3)$; $C_3A+(2{,}5\,Fe_2O_3—1{,}6\,Al_2O_3)$.

При охлаждении клинкера со скоростью, недостаточной для затвердевания всего расплава в стекло и не обеспечивающей полной как равновесной, так и самостоятельной кристаллизации жидкой фазы, в продукте будет содержаться некоторое количество стекла и будут иметь место некоторые расхождения данных по фактическому и расчетному минералогическим составам.

*Разложение соединений при охлаждении.* В связи с неравновесными условиями получения клинкера составляющие его минералы могут находиться в метастабильных состояниях и при медленном охлаждении испытывать превращение в стабильные формы.

Основной минерал портландцементного клинкера — алит ($3CaO \cdot SiO_2$) — стабильно существует лишь в интервале температур от 1523 до 2173 К. Ниже и выше этих температур алит в бинарной системе разлагается на $C_2S$ и CaO. В тройной системе $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ алит стабилен до 2346 К. Наиболее интенсивно процесс разложения протекает при медленном охлаждении клинкера в пределах температур от 1273 до 1473 К. На степень распада трехкальциевого силиката помимо скорости охлаждения существенное влияние оказывает состояние его структуры: количество и тип примесей, растворенных в его решетке, наличие инородных крупнозернистых включений, характер газовой атмосферы и т. п. Так, твердые растворы $C_3S$ с $Fe_2O_3$, $P_2O_5$, $Na_2O$, $K_2O$, $Al_2O_3$, MgO, MnO, $Cr_2O_3$, $B_2O_3$, BaO, $CaF_2$, $CaSO_4$ распадаются быстрее, чем чистый $C_3S$. Интенсифицируется распад твердых растворов $C_3S$ при обжиге клинкера в слабовосстановительных условиях, так как при этом происходит выделение из них закисного железа и сульфида кальция, которые катализируют процесс разложения. Явление разложения $C_3S$ при медленном охлаждении приводит к уменьшению его количества в клинкере и к появлению в составе последнего свободной CaO. Кроме того, распад $C_3S$ приводит к появлению в клинкере кристаллов этого минерала с сильно дефектной структурой: трещиноватых, распавшихся по периферии и содержащих включения по всей массе кристаллов алита.

Двухкальциевый силикат стабилен во всем интервале температур, который необходим для получения клинкера. В клинкере он обычно стабилизирован в виде $\beta$-$Ca_2SiO_4$ ионами $Mg^{2+}$, $K^+$, $Na^+$, $Cr^{3+}$, $SO_4^{2-}$ и др. Указанные твердые растворы весьма надежно стабилизируют $\beta$-$C_2S$. Лишь при очень медленном охлаждении клинкера становится возможным некоторый распад белитовых твердых растворов и частичное превращение $\beta$-$C_2S \rightarrow \gamma$-$C_2S$. Возможен также и переход $\alpha_н' \rightarrow \alpha_l' \rightarrow \beta$-$C_2S$. Указанные полиморфные переходы сопровождаются образованием в кристаллах $\beta$-$C_2S$ различных дефектов: штриховки, расщепления зерен и т. п.

Чистый $C_3A$ при медленном охлаждении от температуры обжига клинкера не распадается как в окислительной, так и в восстановительной средах. Твердые же растворы $C_3A$ с Fe, Cr, Mn, S могут распадаться в слабовосстановительных условиях при температуре ниже 1573 К. Каталитически ускоряют распад $C_3A$ соединения $CaF_2$, NaF, KF, $3CaO \cdot P_2O_5$, $CaSO_4$, FeO. Продуктами распада минерала являются $C_5A_3$ и CaO.

Термическая диссоциация $Fe_2O_3$ в алюмоферритах кальция при температуре ниже 1673 К в окислительной и нейтральной средах малозаметна, и минералы состава $C_6A_xF_y$ при охлаждении в этих условиях не распадаются. В восстановительных условиях алюмо-

ферриты кальция разлагаются с выделением FeO, $C_3A$, $C_5A_3$, CaO и даже Fe. Катализируют распад $C_6A_xF_y$ фториды, хлориды, нитраты, сульфаты Ca, Al, Na. При распаде в присутствии $CaSO_4$ отмечалось образование комплексного соединения $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$. В процессе охлаждения возможно получение твердого раствора алюмоферритов кальция с $C_2S$ и MgO, причем количество $C_2S$ в алюмоферрите может изменяться в зависимости от режима охлаждения.

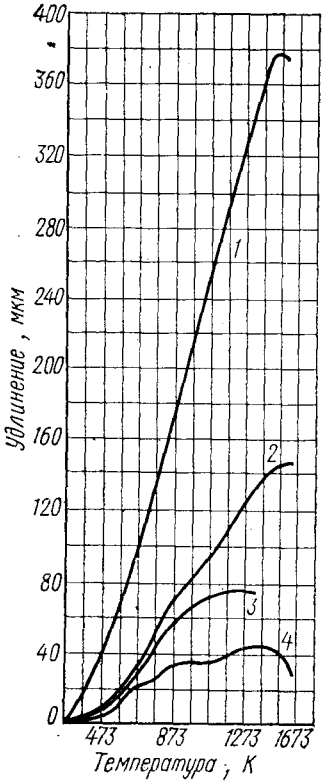
*Деформативные процессы, протекающие в гранулах клинкера при охлаждении.* При охлаждении в спекшихся гранулах развиваются объемные изменения фаз, приводящие к деформации физической структуры клинкера.

Остывающий эвтектический расплав при переходе в стекло уменьшается в объеме. Присутствие в расплаве в растворенном виде MgO, $CaF_2$, $Na_2O$, $K_2O$, $SO_3$ приводит к большему или меньшему увеличению объема охлажденной твердой фазы. Максимальное увеличение объема ($\sim 10\%$) наблюдается в присутствии фторидов. Увеличение удельного объема системы связано с быстрой катализированной кристаллизацией минералов и выделением газов, сопровождающихся образованием в твердой фазе пор.

Кристаллы минералов клинкера неодинаково расширяются при нагревании и охлаждении: их коэффициенты линейного термического расширения при температуре ниже 873 К равны ($\cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$) для $C_3S$ — 13; $C_2S$ — 19,5; $C_4AF$ — 10, стекла — 10,8. По этой причине при нагревании клинкера в сильно расширяющихся кристаллах $C_2S$ и в меньшей степени в кристаллах $C_3S$ возникают растягивающие напряжения, что сопровождается расширением (удлинением) спеков (рис. 36). Противоположные деформации испытывают кристаллы при охлаждении.

Распад твердых растворов при медленном охлаждении, нарушающий кристаллохимическую стабилизацию $\beta$-$C_2S$, может привести к переходу $\beta$-$C_2S \rightarrow \gamma$-$C_2S$, происходящему с увеличением объема фазы на 12% из-за более низкой плотности $\gamma$-$C_2S$ по сравнению с $\beta$-$C_2S$ (плотность разных модификаций $C_2S$: $\gamma$ — 2,97; $\beta$ — 3,28; $\alpha'$ — 3,40; $\alpha$ — 3,27 г/см$^3$). Превращения других модификаций $C_2S$ ($\alpha' \rightarrow \alpha$; $\alpha' \rightarrow \beta$; $\alpha_H' \rightarrow \alpha_L'$) сопровождаются увеличением объема кристаллов в пределах от 0,2 до 1%. Испытывают небольшую деформацию расширения и кристаллы твердых растворов $C_3S$ при переходе от высокотемпературной к низкотемпературной модификации.

Наличие указанных напряжений в поликристаллической структуре спекшегося зерна (гранулы) клинкера может приводить к возникновению трещин как в кристаллах, так и на межфазных границах, т. е. приводить к снижению прочности материала при охлаждении. Если процесс превращения $\beta$-$C_2S$ и $\gamma$-$C_2S$ захватывает значительную часть кристаллов белита, то развивающиеся при этом деформации расширения способны привести к рассыпанию гранулы клинкера в тонкий порошок (явление саморассыпания).



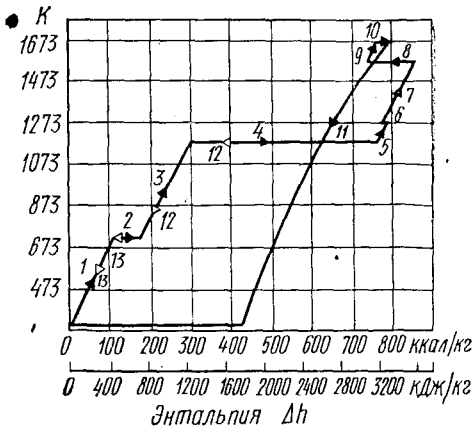




Рис. 37. Схема идеального процесса обжига в координатах $\Delta h - t$

Рис. 36. Кривые изменения линейного термического расширения образцов минералов и стекловидной фазы клинкера: *1* — $C_2S$; *2* — $C_3S$; *3* — стекловидная фаза; *4* — $C_4AF$

**Термохимия процесса образования клинкера.** Образование клинкерных минералов и вообще цементного клинкера происходит при затрате определенного количества тепла. Теоретическая теплота клинкерообразования — это количество тепла, необходимое для того, чтобы из соответствующего количества сухого сырья с температурой 293 К получить 1 кг клинкера с той же температурой.

Это количество теплоты определяется как энтальпия реакций превращения, протекающих в сухой сырьевой смеси при 293 К (практически чаще пользуются температурой 298 К, или 25° С). В идеальном случае процесс обжига сырьевой смеси схематично может быть представлен диаграммой, представленной на рис. 37. На схеме следует выделить следующие температурные этапы: нагревание обжигаемого материала *1, 3, 5, 7, 9,* при этом $\Delta h = \Sigma m_i c_i \Delta t$; расход тепла *2* на дегидратацию водных алюмосиликатов (глинистых минералов) $+\Delta h$; расход тепла *4* на разложение $CaCO_3$ $+\Delta h$; экзотермическая реакция *6* превращения метакаолинита $-\Delta h$; экзотермическая реакция *8* образования минералов клинкера $-\Delta h$; расход тепла *10* на образование расплава $+\Delta h$; отдача тепла *11, 12, 13* охлаждающимися до 298 К клинкером и дымовыми газами $-\Delta h$.

По данным диаграммы можно вычислить количество тепла, расходуемое или выделяемое при протекании соответствующей стадии процесса. Так, отчетливо выделяется участок с большим расходом тепла, обусловленным эндотермической реакцией разложения $CaCO_3$. На последующие же процессы не расходуется внешнее тепло, так как необходимое его количество (460 кДж/кг, или 110 ккал/кг) выделяется в материале в результате протекания экзотермических реакций минералообразования.

Расчет теоретического теплового эффекта $q$ процесса клинкерообразования проводился многими исследователями, и полученные данные хорошо согласуются между собой: величина $q$ составляет 1600—1800 кДж/кг (400—440 ккал/кг) в зависимости от вида сырьевых компонентов в шихте. Необходимые для проведения расчетов теплоты разложения и образования соединений приведены в табл. 12.

Предложено уравнение для расчета теоретической теплоты клинкерообразования:

$$q_{\text{теор}} = 4,187\,(5,3Al_2O_3^{к} + 3,12Al_2O_3^{м} + 3,92Al_2O_3^{и} + 6,48MgO + \\ + 7,646CaO - 5,116SiO_2 - 0,59Fe_2O_3),$$

где $Al_2O_3^{к,м,и}$ — содержание $Al_2O_3$ в клинкере соответственно из каолинита, монтмориллонита и иллита, %; $MgO$, $CaO$ — содержания окислов в клинкере (из соответствующих карбонатов), %.

Практически вследствие сложного химического состава сырьевых смесей и различной структуры глинистых минералов, а также в результате различной степени закристаллизованности расплава и сильно развитого у клинкерных минералов явления полиморфизма величина теплового эффекта клинкерообразования колеблется в более широких пределах.

## § 4. Влияние различных технологических факторов на процессы образования минералов при обжиге клинкера

Процессы, протекающие при обжиге сырьевых смесей, были рассмотрены без учета влияния таких факторов, как структура и дисперсность сырья, наличие в составе сырьевых минералов различных второстепенных компонентов режима обжига; присутствия минерализаторов и т. д. Степень влияния некоторых из перечисленных факторов на кинетику процесса клинкерообразования и характер усвоения извести коротко рассматривается ниже.

**Влияние химического состава сырьевых смесей.** Исследованию влияния химического состава сырьевых смесей на кинетику усвоения в них извести посвящено много работ. Экспериментальные данные, полученные различными исследователями, являются хорошо согласующимися, хотя условия опытов часто сильно различались.

Увеличение содержания в клинкерах окиси кальция, т. е. повышение значений коэффициента насыщения, приводит к повышению содержания алита и к необходимости более длительного обжига материала. При прочих постоянных условиях наблюдается почти прямолинейная зависимость между степенью насыщения клинкера известью и содержанием в нем неусвоенной извести: с увеличением *КН* до единицы количество неусвоенной CaO возрастает. В практических условиях производства значения *КН* клинкеров часто составляют 0,88—0,96.

Повышение содержания в клинкерах $SiO_2$ при постоянном *КН*, т. е. увеличение значения силикатного модуля *n*, сопровождающееся возрастанием в продукте $C_3S$ и $C_2S$ и уменьшением $C_3A$ и $C_4AF$, делает сырьевые смеси более трудно спекающимися. Чем выше *n*, тем медленнее протекает процесс связывания CaO в соединения. Уже при значениях *n*, равных 3—4, получить при нормальных условиях обжига клинкер, не содержащий свободной извести, представляется трудной технологической задачей, поскольку в реакциях минералообразования участвует все меньшее и меньшее количество расплава. Наиболее распространенными в практике значениями *n* являются 2,0—2,5.

С повышением значений глиноземного модуля до 1,4—1,8 реакции усвоения извести в смесях протекают достаточно интенсивно. Однако по мере дальнейшего роста значений *p* наблюдается снижение реакционной способности смесей вследствие возрастания вязкости расплава из-за обогащения его $Al_2O_3$. Кроме того, инконгруэнтное плавление $C_3A$ по реакции $C_3A \rightarrow C_5A_3 + CaO +$ расплав приводит к появлению в клинкере неравновесной свободной CaO, последующее связывание которой в соединения требует дополнительного времени.

Исследованиями М. М. Сычева показано, что наиболее значительное влияние на скорость связывания CaO оказывает величина силикатного модуля.

**Влияние природы сырьевых компонентов.** *Природные материалы.* Кинетика связывания извести зависит не только от химического состава сырьевой смеси, но и от природы и дисперсности входящих в ее состав отдельных сырьевых компонентов.

Зависимость реакционной способности сырьевых смесей от структуры известняков можно выразить следующим образом: интенсивно разлагающиеся при низких температурах мел и мелкокристаллические известняки способствуют ускорению процесса связывания CaO. Крупнокристаллические известняки оказываются менее реакционноспособными. Весьма реакционноспособны известняки-ракушечники. В том случае, когда в известняке в качестве примесей находится кремнекислота или глина, реакционная способность его повышается. Более активно, чем известняки, взаимодействует при обжиге с кислотными компонентами гидрат окиси кальция. Предварительный обжиг известняков при температуре 1473—1672 К до CaO с последующим использованием окиси кальция в качестве сырьевого компонента приводит к снижению активности известко-

вого компонента. Следовательно, известковые компоненты в порядке убывания их реакционной способности можно расположить в такой последовательности: $Ca(OH)_2$> мелкокристаллический известняк> крупнокристаллический известняк>CaO.

Ускорение реакций образования минералов в смесях с $Ca(OH)_2$ по сравнению со смесями на основе $CaCO_3$ обусловливается более высокой дисперсностью гидроокиси кальция и разложением последней при более низкой температуре, чем дисперсность углекислого кальция. Кристаллы CaO, полученной предварительным обжигом известняка, обычно более крупны и плотны по сравнению с кристаллами окиси кальция, возникающими в момент разложения $CaCO_3$, что делает их менее реакционноспособными.

В интервале температур от 1673 до 1873 К, когда скорость реакций образования минералов в присутствии расплава велика, реакционная способность отдельных видов известкового компонента выравнивается.

Отмечалось также замедленное связывание CaO в смесях с известняком-ракушечником и с окремнелыми известняками, содержащими 15—17% $SiO_2$ в виде зерен размером до 70 мкм.

Влияние природы глинистого компонента на скорость реакций образования минералов проявляется в более сложной форме, чем известнякового, поскольку все глинистые минералы высокодисперсны и уже поэтому весьма активны. Различие их реакционной способности обусловливается скоростью и характером распада кристаллов при нагревании, температурным интервалом развития этого процесса, видом и количеством примесей. Чем интенсивнее и при более низкой температуре разлагается кристаллическая решетка глинистого минерала, тем выше скорость взаимодействия его с CaO. В интервале температур от 673 до 1473 К более высокой реакционной способностью отличается обычно субмикрокристаллический монтмориллонит, весьма активны галлуазит, гидрослюды, каолинит и относительно менее активны слюды, хлорит, вермикулит. При температуре выше 1473 К различие глинистых минералов по реакционной способности становится менее значительным. Наличие щелочесодержащих минералов приводит к образованию промежуточных трудноразлагающихся соединений, что тормозит процесс связывания CaO.

Различие в скорости усвоения извести различными глинистыми минералами оказывается наиболее значительным в том случае, когда известняковый компонент сам характеризуется невысокой реакционной способностью. В частности, в случае использования крупнокристаллического известняка различие в реакционной способности глин оказывается значительным. С увеличением активности известнякового компонента, т. е. с переходом к более интенсивно и при более низкой температуре разлагающемуся мелкокристаллическому известняку и $Ca(OH)_2$, глины сближаются по своей реакционной способности. Еще более сближаются различные глины по количеству усвоенной извести при применении в качестве известнякового компонента тонкодисперсного мела.

Из глинистых пород высокую реакционную способность показывают мергель, глинистый сланец, бентонит и менее активно взаимодействуют с CaO лесс, сланец, биотитовая глина.

Природные разновидности кремнезема по убыванию интенсивности связывания ими CaO можно расположить в следующем порядке: яшма>кварц, опал, халцедон, кремень>горный хрусталь. Полиморфные модификации $SiO_2$ по убыванию активности располагаются в следующем порядке: кристобалит>тридимит>кварц. При этом чем крупнее зерна $SiO_2$, тем отчетливее проявляется в реакциях их природа. Реакционная способность $SiO_2$, входящего в состав соединений, выше, чем кварца. Так, применение в качестве кремнеземистого компонента волластонитовых пород (минерала $CaO \cdot SiO_2$) или нефелиновых отходов (гидратированный минерал $2CaO \cdot SiO_2$) позволяет достигать полного связывания CaO при пониженных температурах. Высокую реакционную способность в составе сырьевой смеси показывают базальты, некоторые виды высокоалюминатных зол.

Присутствие в составе сырьевых компонентов сложных по составу соединений типа полевых шпатов, разлагающихся на окислы медленно и при высоких температурах, приводит к замедлению усвоения извести в интервале температур от 1173 до 1573 К.

*Шлакосодержащие смеси.* Структурные изменения в стекловидной фазе гранулированных шлаков начинают протекать при 673—873 К и выше. Это процессы деполимеризации сложных анионов, ведущие к образованию ликвационных микрозон, предшествующих кристаллизации. При 973—1073 К в шлаковых стеклах появляются кристаллические продукты, количество которых вначале невелико, но оно возрастает с увеличением времени и температуры. Наиболее бурно процесс кристаллизации шлакового стекла протекает при 1273—1373 К. Состав минералов, выделяющихся при кристаллизации шлаковых стекол, определяется их составом и соответствующей диаграммой состояния, основными же фазами обычно являются $\beta$-$C_2S$, $C_3S_2$, $C_2AS$ (геленит), CS (в основных шлаках) и CS, $CAS_2$ (окерманит), $C_2AS$, $SiO_2$ (тридимит, в кислых шлаках).

Начало связывания шлаком добавленной к нему CaO наблюдается при 1073 К ($\sim$1—3%). При этой температуре начинается окисление сульфидной серы (CaS, FeS, MnS) в сульфатную ($CaSO_4$). К температуре 1273 К связывается 7—8% CaO, и этот процесс в дальнейшем интенсифицируется. Из магнийсодержащих соединений $Mg^{2+}$ вытесняется $Ca^{2+}$ медленно, вследствие чего соединения могут существовать в стекле до высоких температур. Связывание CaO соединениями $C_2SA$, $CAS_2$, $C_2MS_2$, CMS происходит медленнее, чем глинистыми минералами, поскольку реакции взаимодействия в этом случае предшествует процесс распада сложных соединений. В интервале температур от 1273 до 1473 К образуются $C_2S$, $C_5A_3$, $C_3A$, $C_4AF$, FeO, $Mn_2O_3$, MgO. Возможно образование соединения $4CaO \cdot Al_2O_3(Fe, Mn)_2O_3$.

При использовании доменных шлаков вместо глинистого компонента портландцементных сырьевых смесей указанные выше осо-

бенности минералообразования до 1473 К проявляются и в многокомпонентных шихтах. Наличие в доменных шлаках трудноразлагающихся геленита, окерманита, монтичеллита, шпинели приводит к замедленному связыванию CaO в шлакосодержащих сырьевых смесях при 1073—1623 К. При появлении эвтектического расплава реакция связывания CaO в таких смесях ускоряется и к 1573—1773 К количество свободной окиси кальция в шлакосодержащих шихтах оказывается таким же, как и в глиноизвестковых смесях. Полное усвоение извести в шлаковых шихтах наступает при температурах на 30—50° больше, чем температура шихт на основе глины и известняка. Основные доменные шлаки оказываются более реакционноспособными, чем кислые, вследствие наличия в их составе в значительном количестве минералов CS, $C_3S_2$, $C_2S$ и даже $C_3S$. Однако если доменные шлаки вводят взамен только части глины, то отрицательное их влияние практически не проявляется, а при содержании шлаков в шихте в количестве 3—5% реакции минералообразования в их присутствии могут даже ускориться. Шлаки, содержащие в своем составе фосфор, фтор, барий, марганец, при добавлении к шихте в оптимальном количестве могут катализировать процесс минералообразования, ускорить его.

В практических условиях установлено, что при дополнительном питании вращающихся печей крупнозернистым (1—7 мм) гранулированным шлаком производительность печей возрастает.

Реакционная способность известняково-шлаковых смесей повышается при введении в их состав кварцевого песка. Следовательно, кремнезем в виде кварца активнее взаимодействует с CaO, чем кремнезем, входящий в состав шлака. В присутствии $CaF_2$, $CaSO_4$, $CaCl_2$ реакции минералообразования ускоряются.

*Смеси на основе нефелиновых шламов.* При нагревании нефелинового шлама в интервале температур от 423 до 1173 К протекают обычные процессы дегидратации составляющих его кристаллов гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, гипса и декарбонизации $CaCO_3$. В белитовых шламах при температуре выше 1073 К образующийся $\beta$-$C_2S$ (а также и CaO) интенсивно рекристаллизуется — к 1473—1573 К величина его кристаллов увеличивается в 2—5 раз. В монокальциевом шламе при температуре 1093—1133 К кристаллизуется волластонит ($\beta$-CS), который при 1373—1433 К переходит в псевдоволластонит ($\alpha$-CS). При 1473—1573 К монокальциевый шлам начинает плавиться.

При взаимодействии с известняком в белитовом шламе протекает, по существу, одна основная реакция: $C_2S$ взаимодействует с CaO, образуя $C_3S$. Начинается она при 1073—1173 К, но до 1473—1523 К слой продукта реакции на зернах $C_2S$ представляет собой лишь тонкие полоски (3—10% $C_3S$), т. е. в смеси известняк + + нефелиновый шлам $CaCO_3$ разлагается при температуре 1173 К, а синтез $C_3S$ начинается лишь при температуре выше 1523 К, что приводит к рекристаллизации CaO и $C_2S$ и снижению их реакционной способности. При появлении расплава (выше 1523 К) реакция образования $C_3S$ резко интенсифицируется. При этом реакционная

способность монокальциевого шлама выше, чем двухкальциевого (белитового) шлама. Это обусловлено меньшими размерами кристаллов однокальциевого гидросиликата ($CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$) по сравнению с кристаллами $2CaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ и, следовательно, большей площадью их контакта с частицами CaO. Кроме того, энергия активации реакции образования $C_2S$ меньше, чем $C_3S$, поэтому до насыщения CS до $C_2S$ окись кальция в смеси усваивается весьма интенсивно. По достижении этого предела скорость связывания CaO также снижается.

Параллельно с синтезом $C_3S$ в обжигаемой шихте продолжает идти рекристаллизация не вступивших еще в реакцию $C_2S$ и CaO, что приводит в дальнейшем к увеличению времени их растворения в расплаве. Крупные и достаточно плотные кристаллы $C_2S$, повышенное содержание $Na_2O$ и $K_2O$, а также образование жидкой фазы при повышенной температуре приводят к тому, что на стадии высокотемпературного связывания CaO шихты с нефелиновыми шламами могут уступать по реакционной способности сырьевым смесям на основе глин, известняков, мела, мергеля. Отрицательное влияние рекристаллизации $C_2S$ и CaO особенно заметно, если обжиг шихты производится при пониженных температурах и кратковременных выдержках. Для уменьшения влияния процессов рекристаллизации шихты с нефелиновым шламом целесообразно обжигать быстро и при повышенной температуре.

Несмотря на некоторое замедление реакции образования $C_3S$ в шихтах на основе нефелинового шлама, обжиг их сопровождается большим ростом производительности печи вследствие следующих причин: 1) значительная часть CaO вводится в смесь с $C_2S$, а не с $CaCO_3$, который требует больших затрат тепла на декарбонизацию; 2) в шихте уже присутствует ряд минералов ($C_2S$, $C_3A$, $C_5A_3$, $C_4AF$), что также не требует затрат тепла на их синтез.

Сырьевые смеси с использованием нефелиновых шламов можно готовить из двух компонентов — шлама и известняка (мела). При необходимости же изменить величины модулей шихты двухкомпонентные смеси можно корректировать бокситом, пиритными огарками и другими материалами. Экономически эффективнее и технически проще применять двухкомпонентные сырьевые смеси. Катализаторами процессов образования минералов и улетучивания щелочей в шихтах с нефелиновыми шламами являются фториды и хлориды, вводимые в количестве 0,3—1%.

**Влияние дисперсности сырьевых компонентов.** Тонкость измельчения сырьевых компонентов является одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на скорость связывания извести кислотными окислами. Особенно большое влияние дисперсности смеси на скорость реакций проявляется в том случае, когда исходные сырьевые компоненты неоднородны по своему составу и крупнозернисты. При грубом помоле компонентов некоторая часть больших по размеру зерен не успевает полностью прореагировать в процессе обжига и остается в клинкере в свободном состоянии. Достаточно реакционноспособными оказываются лишь зерна компонентов, име-

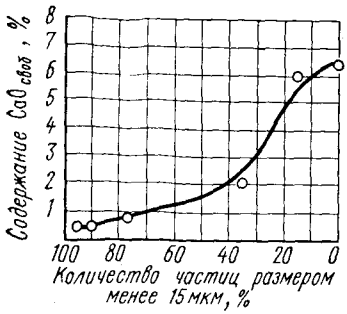



Рис. 38. Изменение содержания свободной CaO в клинкере в зависимости от содержания частиц размером менее 15 мкм в сырьевой смеси (1723 К, длительность обжига 20 м)

ющие размер менее 100—120 мкм. Практически же 3—10% сырьевой смеси заводского изготовления (производственные шламы) состоит из частиц таких или более значительных размеров, что в ряде случаев и служит одной из причин замедленного усвоения извести.

Особое внимание должно обращаться на тонкость измельчения кварца и известняка, так как именно эти два компонента, будучи трудноизмельчаемыми, составляют основу грубых фракций сырьевых смесей. Глинистые компоненты высокодисперсны от природы, их удельная поверхность составляет 1—300 м²/г, и образование ими крупнозернистых агрегатов практически исключено. Лишь при применении в качестве глинистого компонента плотных сланцев отдельные сильно окремнелые частички последних могут оказаться недостаточно тонкоизмельченными.

При большом количестве мелких частиц в сырьевой шихте скорость связывания CaO увеличивается (рис. 38).

Положительное влияние повышенной тонкости измельчения сырьевых компонентов на реакционную способность смеси можно объяснить следующими факторами: 1) увеличением поверхностной энергии частиц за счет разрыва химических связей и возрастания доли слабосвязанных ионов; 2) возрастанием количества дефектов в кристаллах; 3) увеличением суммарной площади контакта между частицами; 4) уменьшением толщины слоя продуктов реакции на зернах кислых компонентов; 5) ускорением растворения частиц в расплаве; 6) повышением степени однородности состава сырьевой смеси и, возможно, увеличением плотности укладки частиц.

Увеличение содержания в сырьевой смеси зерен кварца размером 90—300 мкм до 1—6% сопровождалось возрастанием продолжительности их обжига и снижением количества алита. При этом реакция образования $C_3S$ замедляется тем значительнее, чем грубее был измельчен и известняк. В присутствии крупных зерен $SiO_2$ в клинкере образуются зоны, обогащенные $C_2S$, что предопределяет неполноту связывания извести в других зонах. Кристаллы белита в таких случаях располагаются вокруг реагирующего зерна $SiO_2$ в виде колец, а зерна свободной извести образуют скопления — «гнезда». Содержание крупных зерен $SiO_2$ (>90 мкм) в сырьевых смесях следует ограничивать до 0,5—1%.

Крупные зерна известняка (>90 мкм) меньше влияют на скорость связывания CaO, чем зерна кварца соответствующего размера, поэтому их содержание может допускаться до 5%. Менее отрицательное влияние зерен кальцита может быть связано с их деформацией и растрескиванием при декарбонизации, а также с вы-

сокой пористостью и мелкокристалличностью образующихся частиц CaO.

Причиной замедленного усвоения извести при обжиге клинкера могут служить также и крупные зерна золы твердого топлива и шлака, используемого в качестве сырьевого компонента. Зола, не успевая за время обжига равномерно распределяться по всей массе спекающегося клинкера, образует скопления, в пределах которых из-за недостатка извести образуются лишь кристаллы белита. Другие участки массы, наоборот, оказываются обогащенными известью. Аналогично кварцу и золе, в числе частично непрореагировавших компонентов могут оказаться шлак и в небольшом количестве глинистая составляющая и огарки.

Установить оптимальный и технически достижимый гранулометрический состав всех компонентов сырьевой смеси, который обеспечивал бы наибольшую скорость связывания CaO, является трудной задачей. Разные исследователи показывают, что при увеличении в сырьевых смесях доли частиц кислотных компонентов (в частности, кварца) размером 15—20 мкм реакционная способность шихт возрастает. Количество таких частиц в разных шихтах может изменяться от 35 до 80%, что вполне достаточно для нормального их спекания. Увеличение в шихте содержания самой тонкой фракции (0—2 мкм) ускоряет процесс связывания CaO, но не настолько эффективно, как можно было ожидать. Это связано, по-видимому, с ростом пористости гранул и ухудшением перемешивания компонентов из-за склонности тонких фракций к флокуляции и агрегированию. Частицы размером 15—60 мкм реагируют друг с другом достаточно быстро, 60—90 мкм — замедленно, а более 90 мкм, как уже указывалось, чрезвычайно медленно. Установлено также, что шихта должна быть полидисперсной и отсутствие в ней, например, весьма тонких фракций отрицательно сказывается на общей ее реакционной способности. Избирательное измельчение одного компонента до высокой дисперсности при сохранении других компонентов достаточно крупнозернистыми не способствует сокращению общего времени связывания CaO. При обычно принятых удельных поверхностях сырьевых шихт, равных 3000—4000 $см^2/г$, оптимальное соотношение удельных поверхностей глины и известняка должно составлять 1,3—1,6. Обжиг оптимальных по гранулометрическому составу и однородных сырьевых смесей требует меньше тепловых затрат и может быть завершен при более низкой (на 30—50°) температуре.

И. В. Кравченко, М. Т. Власовой и Б. Э. Юдовичем установлен двухстадийный процесс образования белита в шихтах, содержащих крупные (60 мкм) зерна кварца: вначале на зернах $SiO_2$ образуются оболочки из мелких кристаллов $C_2S$, которые замедляют дальнейшее течение реакции между CaO и $SiO_2$, а затем после перекристаллизации $C_2S$ в оболочке и повышения ее диффузионной проницаемости наступает второй период синтеза двухкальциевого силиката. В тонкодисперсных смесях синтез $C_2S$ осуществляется в один этап.

Практика работы больших вращающихся печей на отдельных заводах показала, что в некоторых случаях реакции образования минералов в материале, обжигаемом в таких печах, доходит до конца при содержании в шихте 3—5% частиц размером более 200 мкм (преимущественно известняка). Это явление может быть объяснено особенностями теплового режима работы вращающихся печей большого диаметра (>4,5 м) и, в частности, высоким тепловым напряжением зоны горения топлива (зоны спекания). Из-за повышенного теплового напряжения зоны горения обжигаемый материал нагревается в больших печах на 50—100° выше, чем в печах диаметром менее 4 м, что и позволяет даже грубомолотым шихтам полностью превратиться в готовый продукт. Следовательно, согласование температурного режима работы печей большого диаметра и дисперсности шихты — один из путей интенсификации их работы.

С увеличением дисперсности сырьевых материалов возрастает степень дефектности кристаллов (разрыв валентных связей, двойникование, аморфизация и т. п.), что активизирует реакцию. Повышение реакционной способности сырьевых материалов путем наведения в составляющих их кристаллах дефектов при измельчении стали называть способом «механической активации» материалов.

**Влияние режима обжига.** Важнейшим фактором, влияющим на скорость связывания CaO, является температура обжига шихты. Константа скорости химической реакции, согласно уравнению Аррениуса (43), экспоненциально зависит от температуры. Поскольку, как уже рассматривалось, скорость связывания CaO ($v$) определяется кинетикой диффузионных процессов, то зависимость ее от температуры также может носить экспоненциальный характер:

$$v = v_0 e^{-E/RT}. \qquad (60)$$

Скорость реакции возрастает с ростом температуры и уменьшением энергии ее активации. Скорость реакции, контролируемой диффузией, с повышением температуры на 10° возрастает на 10—40% (при сохранении их механизма одинаковым), тогда как скорость реакций, не зависящих от диффузии ионов, с повышением температуры на 10° возрастает в еще большей мере — в 2—4 раза и более. Причинами ускорения реакций образования минералов при повышении температуры являются увеличение коэффициентов диффузии ионов в твердой фазе и расплаве, снижение вязкости жидкой фазы и возрастание ее количества.

Обжиг образцов ($d$=1,5—2 мм) из сырьевых смесей с $KH$= =0,90—0,97 в интервале температур от 1673 до 2273 К до содержания в них постоянного количества остаточной свободной CaO, равного 2%, показал, что время завершения реакций с повышением температуры уменьшается. Хотя исследователи Ю. М. Бутт, Д. А. Высоцкий, И. Г. Лугинина, В. В. Тимашев, Н. А. Торопов, И. Штарк и др.) использовали различающиеся по составу шихты, не одинаковые по свойствам образцы и разную скорость их нагрева, общий характер зависимости $\tau$—$T$ оказался одинаковым: при 1723 К для завершения реакции потребовалось 5—

15 мин, при 1823 К — 3—8 мин, при 1923 К — 1,5—3 мин; при 2023 К — 20—60 с. С увеличением диаметра образцов сверх 1—2 мм время их полного обжига возрастает, причем наиболее сильно при диаметре гранулы более 10 мм. Снижение скорости процесса связывания CaO в этом случае связано с замедлением передачи тепла от поверхностных слоев гранул к глубинным слоям. Кроме того, чем тоньше измельчены сырьевые компоненты и плотнее гранулы, тем при более низкой температуре и за более короткое время завершаются в них реакции связывания CaO.

При повышении температуры обжига до 1723—2023 К в клинкерах образуется на 5—10% больше алита, чем это соответствует расчету. Неравновесное повышение содержания алита может быть объяснено внедрением в решетку $C_3S$ ионов $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Na^{+}$, т. е. образованием твердых растворов, а также термическим распадом $C_3A$, $C_4AF$ и вступлением выделяющейся при этом CaO в реакцию с $C_2S$ с образованием дополнительного количества $C_3S$. Соответственно этому в клинкерах снижается содержание $C_2S$, $C_3A$, $C_4AF$.

При обжиге сырьевых смесей во вращающихся печах время их жидкофазного спекания, т. е. время пребывания в зоне спекания печи, составляет примерно 15—30 мин. За этот период времени при 1573—1723 К в обжигаемом материале осуществляется синтез основного количества $C_3S$. Сокращение времени пребывания материала в зоне спекания до нескольких минут приводит к появлению в клинкере неусвоенной окиси кальция. Следовательно, при 1673—1723 К для завершения реакции образования $C_3S$ в гранулах клинкера $d=10$—50 мм и более требуется определенное время, исчисляемое несколькими или десятками минут. Увеличение длительности пребывания материала в зоне спекания до определенного момента (2—4 мин) способствует весьма интенсивному протеканию реакции минералообразования, но при превышении этого оптимального времени обжига скорость усвоения извести в клинкере замедляется. При этом увеличение продолжительности обжига более эффективно при низких температурах, чем при высоких, поскольку в последнем случае степень завершения реакций быстро достигает высоких значений.

Явление замедления скорости усвоения CaO по мере увеличения длительности изометрической выдержки вызвано рядом причин: 1) уменьшением концентрации реагирующих CaO и $C_2S$ в обжигаемом материале; 2) неравномерностью распределения остаточных количеств этих минералов в массе спекающегося клинкера, что увеличивает время перемещения составляющих их ионов к зонам активного роста кристаллов $C_3S$ (неравномерность распределения $C_2S$ и CaO наиболее сильно проявляется при содержании в шихте крупных зерен и $CaCO_3$); 3) возможным частичным распадом некоторых соединений ($C_3A$, $C_3S$) при плавлении и температурных перепадах. На практике достичь полного связывания CaO трудно, поэтому в клинкерах с высоким значением *КН* допускается до 1% свободной CaO.

С увеличением длительности выдержки клинкера при 1723—1773 К до 4 ч в нем на 3—7% (абс.) возрастает содержание алита, на 1—3% увеличивается количество алюмоферритовой фазы и на 4—5% снижается содержание $C_3A$. Общее количество $C_2S$ также несколько уменьшается, а содержание $\alpha'$-$C_2S$ и $\beta$-$C_2S$ сокращается более заметно. Уменьшение количества $C_3A$ связано с частичным его термическим разложением, а увеличение $C_6A_xF_y$ — с внедрением $Fe^{3+}$ в решетку $C_3A$ и замещением в ней $Al^{3+}$. Вторичная CaO реагирует с $C_2S$ до образования $C_3S$, кроме того, количество алита возрастает и за счет образования твердых растворов $C_3S$ с $Al_2O_3$ и MgO.

При внесении холодной сырьевой смеси непосредственно в зону максимальных температур (кипящий, взвешенный слой) наблюдается сокращение времени, в течение которого образуется нормальный клинкер. Ускорение процессов взаимодействия сырьевых компонентов при резком нагреве шихты (по данным М. Ф. Чебукова) обусловливается совпадением периодов диссоциации углекислого кальция и разложения глинистых минералов с периодом интенсивного протекания реакций в твердом состоянии. Образующиеся в свободном состоянии мелкие с дефектной структурой кристаллики окислов при посредстве газовой и жидкой фаз, а также в местах контакта весьма интенсивно реагируют друг с другом, приводя к образованию основных клинкерных минералов. При таком обжиге исключается период собирательной рекристаллизации $C_2S$ и CaO, протекающей при обычном режиме медленного обжига и снижающей реакционную способность сырьевых смесей. Установлено, что чем быстрее нагревается сырьевая смесь и до более высокой температуры (термический удар), тем выше скорость последующего связывания CaO при изотермической выдержке.

Быстрый нагрев сырьевой шихты стал использоваться сейчас как способ так называемой «термической активации» материалов перед завершающим высокотемпературным обжигом.

С повышением температуры получения клинкера кристаллы алита до 1273 К растут медленно, в интервале от 1273 до 1823 К — значительно быстрее, а при температурах выше 1873 К они вырастают до размеров в 1—3 мм за несколько секунд. По мере увеличения времени пребывания материала в зоне максимальных температур в печи (1673—1723 К) структура кристаллов алита становится более однородной, но размеры их возрастают в весьма небольшой степени, так как в результате установления динамического равновесия между твердой и жидкой фазами в последней имеется лишь очень небольшое количество структурных элементов для роста кристаллов. Незначительный рост кристаллов алита происходит за счет растворения отдельных нестабильных его частиц и переотложения их на более стабильных кристаллах этого минерала.

**Влияние каталитических и модифицирующих веществ.** В составе сырьевых смесей содержатся в качестве примесей соединения различных элементов — фосфора, хрома, серы, марганца, натрия, ка-

лия, бария, фтора, титана и др. Соединения указанных элементов в зависимости от их вида и количества, а также от условий обжига материала могут оказывать многостороннее влияние на процесс связывания CaO: 1) ускорять распад сырьевых компонентов и снижать температуру протекания этих процессов; 2) изменять температуру образования и свойства жидкой фазы клинкера; 3) влиять на процесс кристаллизации расплава; 4) модифицировать состав минералов клинкера и структуру их кристаллов; 5) усиливать неравновесие в системе. Если положительное влияние того или иного соединения значительно, то это соединение специально вводят в состав шихты в качестве самостоятельного компонента. Характер и механизм каталитического и модифицирующего влияния элементов, содержащихся в небольшом количестве (менее 1—2%), сложен и в большой степени зависит от их концентрации. Лишь при введении оптимального количества элемента для данных условий производства клинкера эффективно проявляются его положительные действия. Вместе с тем одновременное присутствие нескольких элементов отражается на эффективности влияния каждого из них, и это еще более усложняет анализ механизма их действия. Введение в состав сырьевых смесей каталитических и модифицирующих добавок (часто их называют «минерализаторы») широко распространено в цементной промышленности.

**Влияние фторидов.** Соли фтористоводородной кислоты ($CaF_2$, $MgF_2$, NaF, KF, $AlF_3$, $BaF_2$) и соли кремнефтористоводородной кислоты ($Na_2SiF_6$, $CaSiF_6$, $MgSiF_6$), а также многие другие фторсодержащие соединения, по обширным литературным данным, являются эффективными катализаторами процессов клинкерообразования.

Минерализующее действие фтористых соединений определяется протеканием следующего ряда процессов.

Во-первых, в присутствии фтористых солей ускоряется протекание реакций в твердой фазе. Повышение активности смеси обусловливается разрушающим влиянием иона фтора на кристаллические решетки отдельных сырьевых компонентов. Так, в присутствии $F'$ снижается температура превращения кварца в кристобалит, вследствие чего к моменту интенсивного развития процесса клинкерообразования один из компонентов смеси оказывается в очень активной форме. Начало процесса кристобалитизации кварца наблюдается уже при 1173—1373 K, а в интервале от 1373 до 1473 K он практически завершается. Наряду с этим в шихте в присутствии $F'$ более интенсивно и при пониженной температуре (973—1173 K) протекает процесс диссоциации $CaCO_3$. Выделяющаяся активная CaO взаимодействует с фтористой солью, образуя промежуточные соединения. Так, NaF образует с CaO соединение состава $3CaO \cdot NaF$, которое дает с оставшимся несвязанным NaF эвтектическую смесь, плавящуюся при температуре 923 K. Возможно образование соединения в системе $CaO—CaCO_3—CaF_2$. Следовательно, образование при низких температурах легкоплавких промежуточных соединений между CaO и фтористыми солями приводит

к появлению в спекающейся массе точечных капелек расплава, способствующих протеканию реакций минералообразования.

Эффективность разрушающего воздействия фтористых солей на кристаллические решетки реагирующих веществ возрастает при наличии в газовой фазе паров воды, вызывающих гидролиз фторидов. Гидрофториды и пары фтористоводородной кислоты воздействуют на кристаллические тела, способствуя их разрыхлению и образуя в пределах их поверхностных слоев промежуточные соединения. В частности, при реакции фторидов с $SiO_2$ образуется соединение $SiF_4$, которое под воздействием паров воды гидролизуется и образует рыхлый по структуре очень активный α-кристобалит.

При гидролизе $CaF_2$ положительным является и тот факт, что выделяющаяся CaO оказывается весьма активной и незамедлительно реагирует с кислотными окислами с образованием соответствующих минералов. Поскольку $CaF_2$ совершает непрерывный кругооборот в реакционной зоне печи и высвободившаяся HF вновь реагирует с $CaCO_3$, образуя $CaF_2$, то окись кальция, выделяющаяся при распаде $CaF_2$, образуется в значительном количестве и оказывает заметное влияние на общее количество CaO, усваиваемой при температуре 973—1473 К.

Во-вторых, в присутствии фторидов при температуре 923—1473 К изменяется ход процесса образования минералов: возникает ряд фторсодержащих промежуточных соединений — $2CaO \cdot SiO_2 \times \times CaF_2$, $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2$, $3(CaO \cdot SiO_2)CaF_2$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot NaF_2$, $3(CaO \cdot Al_2O_3)CaF_2$, $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$. По данным В. Гатта, примерная последовательность реакции в системе $CaO—SiO_2$ в присутствии фтора такова:

$$CaO + SiO_2CaF_2 \xrightarrow{1223\,K} 2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2 + CaO \rightarrow$$

$$\alpha'\text{-}2CaO \cdot SiO_2 + CaO + CaF_2 \xrightarrow{1403\,K} 3(3CaO \cdot SiO_2) \cdot CaF_2 \xrightarrow{\sim 1443\,K},$$

$$\rightarrow \text{твердый раствор } C_3S \text{ с } F^- + \text{жидкость}.$$

В системе $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3$, по данным С. Д. Окорокова, Б. В. Волконского и др., в присутствии $CaF_2$ затормаживается образование $C_3A$ и $C_4AF$ и вместо них синтезируется соединение $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$, которое менее насыщено известью, чем равновесные фазы. Высвободившаяся CaO вступает в реакцию с $C_2S$, вследствие чего в последующем образуется дополнительное количество $C_3S$.

При распаде фторсодержащих промежуточных соединений выделяется $\alpha'\text{-}C_2S$, $C_5A_3$ и CaO в высокодисперсном химически активном состоянии, что обеспечивает быстрое вступление их в реакции при последующем повышении температуры. Действительно, уже при низких температурах ($\sim$1273—1443 К) возможен синтез фторсодержащего алита $11CaO \cdot 4SiO_2 \cdot CaF_2$. Это соединение плавится при 1443—1458 К с разложением на фторсодержащий твердый раствор, $C_3S$ и жидкость.

Образование промежуточных фторсодержащих соединений ускоряет разрушение анионного каркаса расплава, уменьшает его вязкость, способствует повышению подвижности ионов и, следовательно, ускоряет диффузионные процессы, являющиеся лимитирующими моментами при росте кристаллов.

Положительное влияние иона $F^-$ на рост кристаллов связано также и со способностью фтора замещать кислород при построении кристаллической решетки. Близость размеров этих двух ионов позволяет фтору при недостатке в зоне роста кристалла кислорода занимать место последнего в строящейся решетке и предотвращать тем самым торможение процесса роста кристаллов.

Кремнефтористые соединения при нагревании до 773—973 К распадаются с образованием фторида соответствующего металла ($CaF_2$, NaF и т. п.) и четырехфтористого кремния ($SiF_4$), а в присутствии $CaCO_3$ — с образованием двух фторидов. Так, при разложении $Na_2SiF_6$ в присутствии $CaCO_3$ образуются NaF и $CaF_2$ и минерализующее действие кремнефтористого натрия сводится к действию двух названных фторидов. Эта реакция начинается при температуре около 573 К и заканчивается при 953—973 К. Образующиеся в результате реакционного синтеза фториды характеризуются высокой дисперсностью и оказываются более активными, чем крупнозернистые материалы того же химического состава, искусственно вводимые в шихту. Кроме того, NaF и $CaF_2$ образуют при температуре около 1073 К эвтектический расплав, что еще более интенсифицирует минералообразование. Эти факторы обеспечивают кремнефтористым соединениям более эффективное минерализующее действие, чем отдельным фторидам щелочных и щелочноземельных металлов.

Применение фтористых минерализаторов оказывается особенно эффективным при обжиге трудноспекающихся клинкеров с высоким *КН*, содержащих небольшое количество расплава и характеризующихся наличием повышенного количества соединений натрия и калия. В зависимости от состава смеси и характера сырья оптимальная величина добавки фтористых солей изменяется от 0,5 до 1% от массы клинкера. Введение $CaF_2$ в количестве 1% в смесь, содержащую 14—16% плавней, позволяет повысить количество усваиваемой к температуре 1673 К извести на 10—11%, т. е. позволяет завершить процесс спекания этой труднообжигаемой смеси при обычных температурах спекания. При обжиге сырьевых смесей, содержащих 24—33% минералов-плавней, эффективность действия $CaF_2$ оказывалась менее эффективной. При этом положительное влияние $CaF_2$ на спекаемость клинкеров более заметно проявляется при повышенном содержании в них алюминатов. В присутствии $CaF_2$ в клинкере образуется повышенное по сравнению с расчетным количество алита и кристаллы последнего характеризуются более значительными размерами. В присутствии фтора происходит весьма интенсивное улетучивание окисей калия и натрия, что также ускоряет процесс связывания CaO.

Увеличение количества $CaF_2$ в смеси (как и других фторидов) сверх 1% приводит к повышению вязкости жидкой фазы вследствие начала выкристаллизации из нее избыточного фторида, что может снизить каталитическую эффективность его действия.

Ион $F^-$ внедряется в кристаллические решетки минералов клинкера, образуя твердые растворы различной концентрации. Фторсодержащие твердые растворы минералов термодинамических недостаточно устойчивы и при медленном охлаждении клинкера частично распадаются. Так, твердый раствор состава $C_3S$—0,74% $CaF_2$ распадается при охлаждении от 1473 К на $\alpha$-$C_2S$ и CaO; при избытке фторидов разложение $C_3S$ интенсифицируется. Твердый раствор фтора с $C_3A$ распадается при охлаждении на $C_5A_3$ и CaO, а фторсодержащие алюмоферриты кальция разлагаются по следующей примерной схеме: $2(6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)F^- \rightarrow 5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3 + CaO$, т. е. с выделением $C_5A_3$, CaO и обогащенного железом алюмоферрита кальция. В присутствии $F^-$ твердые растворы $\beta$-$C_2S$ полнее переходят в $\gamma$-$C_2S$. Указанные процессы распада фторсодержащих твердых растворов протекают при 1273—1323 К как при охлаждении клинкера, так и при повторном его нагревании. Для предотвращения распада твердых растворов требуется быстрое охлаждение клинкера, содержащего в своем составе фтористые соединения. Вместе с тем увеличение количества фторидов в сырьевой смеси отрицательно сказывается на стойкости футеровки в зоне спекания вращающихся печей. Вследствие улетучивания фторидов при высоких температурах эффективность их действия при обжиге выше 1673 К понижается. Применение плавикового шпата (содержащего 65% $CaF_2$), вводимого в количестве 0,6% от массы сухой сырьевой смеси, позволяет снизить удельный расход топлива на 4%, повысить производительность вращающихся печей примерно на 4% и прочностные показатели цемента — на 2,5 МПа. Близкие результаты к указанным достигаются также при введении в шихты 0,2% $Na_2SiF_6$. Процесс получения клинкера интенсифицируется при введении в шихты 1—3% фторапатита, около 10% фосфорфтористого шлака, фтористогипсовых и других фторсодержащих отходов.

**Влияние хлоридов.** Хлористые соли LiCl, KCl, NaCl, $CaCl_2$ интенсифицируют процессы разложения исходных сырьевых компонентов, и механизм их влияния подобен действию фторидов: снижаются температуры диссоциации $CaCO_3$ и синтеза низкоосновных силикатов и алюминатов кальция. При 873—923 К возможно образование комплекса $CaCO_3 \cdot CaCl_2$. В присутствии хлоридов отмечалось образование при 973—1273 К $C_2S$, $C_3A$, $C_4AF$, а при 1373—1473 К — $C_3S$. Ниже 1273 К в хлорсодержащих шихтах интенсифицируется хлорортосиликат кальция $2CaO \cdot SiO_2 \cdot CaCl_2$, разлагающийся при температуре около 1373 К по реакции

$$Ca_2SiO_4 \cdot CaCl_2 \xrightarrow{1357-1373K} \alpha'\text{-}Ca_2SiO_4 + CaCl_2 \text{ (жидкость)}.$$

При более высоких температурах Б. И. Нудельманом с сотрудниками идентифицировано хлорсодержащее соединение $6Ca_3SiO_5 \times$

×4 $CaO \cdot 2\,AlOCl$, близкое по составу к алиту. Хлористый кальций плавится и вновь вступает в реакции. Рядом исследователей отмечалось, что в присутствии $Cl^-$ интенсифицируется образование промежуточного минерала спуррита $2(2\,CaO \cdot SiO_2) \cdot CaCO_3$, разлагающегося в этой системе выше 1073 К. Полагают вероятной и реакцию $C_5A_3$ и $C_3A$ с хлоридами, завершающуюся образованием соединений типа $C_5A_3$.

Таким образом, в присутствии хлоридов, так же как и в присутствии фторидов, ускоряются реакции в твердом состоянии, синтезируются и распадаются промежуточные соединения, понижаются температура образования и вязкость расплава, что в целом ускоряет процесс клинкерообразования. При 973—1073 К эффективность действия хлоридов весьма высока, но выше 1073 К более сильное влияние оказывают фториды. Из хлоридов наиболее эффективное влияние на процесс связывания CaO оказывают $CaCl_2$ и NaCl. При введении их в сырьевые смеси в количестве 0,7—1% на сухое вещество производительность печей возрастает на 3—7%. Хлор испытывает кругооборот в пределах объема вращающейся печи или печной системы (рис. 39): при 1173—1373 К хлорсодержащие соединения возгоняются, а при температурах ниже 1173 К конденсируются на обжигаемом материале и вновь поступают в зону высоких температур. Отчетливо видны накопление $Cl_2$ в системе циклонных теплообменников (внутренний кругооборот) и небольшое остаточное его количество в клинкере. Наличие ионов $Cl^-$ в газовой атмосфере отрицательно сказывается на стойкости футеровки вращающейся печи и на работе циклонных теплообменников (налипание материала, сужение газоходов и т. п.).

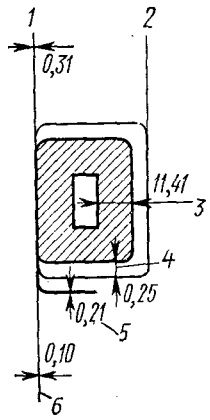



Рис. 39. Кругооборот хлора во вращающейся печи с циклонными теплообменниками (г/кг клинкера): *1* — с сырьевой мукой; *2* — в пыли отходящих газов; *3* — внутренний кругооборот; *4* — внешний кругооборот; *5* — остаток; *6* — в клинкере

Введение в шихту 10—12% $CaCl_2$ сопровождается образованием хлоркальциевого расплава при чрезвычайно низких температурах (873—1073 К), что смещает все основные реакции образования минералов в область температур 1273—1373 К и позволяет получать клинкер при пониженных температурах с участием солевого расплава (Б. И. Нудельман). При такой технологии производства клинкера трудной задачей являются удаление из него $CaCl_2$ и регенерация этой соли.

**Влияние $Na_2O$ и $K_2O$.** Щелочные окислы $Na_2O$ и $K_2O$ вносятся в состав портландцементной сырьевой смеси слюдами, гидрослюдами, полевыми шпатами, являющимися примесью глин и известняков, топливом и пылью из электрофильтров, возвращаемой в печь. Таким образом, щелочные соединения в сырьевой шихте могут быть представлены природными минералами, а также сульфатами, хлоридами, фторидами, карбонатами и гидратами Na и K. Такое

разнообразие щелочных соединений усложняет анализ характера и механизм влияния только катионов $Na^+$ и $K^+$.

В присутствии NaCl, NaF, $Na_2CO_3$, $Na_2SiF_6$, $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$ и других солей Н. А. Торопов, И. Г. Лугинина, В. Гатт, С. Е. Лагдзиня и другие исследователи наблюдали образование в интервале температур от 673 до 1073 К в контактных зонах между кристаллами соли и $CaCO_3$ двойных солей различного состава: $Na_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Ca(CO_3)_2$, $(K, Na)_2 \cdot Ca(CO_3)_2$, $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$, $CaSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$, $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$. Эти двойные соединения плавятся при 1053—1103 К с выделением CaO, $CO_2$, $SO_2$ и высокощелочной жидкой фазы. Образовавшийся расплав катализирует основную реакцию диссоциации $CaCO_3$, которая протекает в таких условиях при пониженной на 30—80° температуре. При 1073—1173 К образуется кальциевый спуррит $2(2CaO \times SiO_2) \cdot CaCO_3$, разлагающийся выше 1093 К с выделением $C_2S$. Образуются в этом интервале температур и другие комплексные соли типа спуррита — сульфитный спуррит $2(2CaO \times SiO_2) \cdot CaSO_4$ и т. п., разлагающиеся при температурах до 1573 К. В результате образования указанных выше промежуточных соединений процесс связывания CaO при 1173—1473 К, т. е. на низкотемпературной стадии обжига, в присутствии щелочных соединений ускоряется. Однако при последующем повышении температуры и образовании эвтектического расплава процесс связывания CaO замедляется вследствие понижения вязкости расплава в присутствии $Na^+$ и $K^+$ (см. рис. 32), снижения скорости растворения в нем $C_2S$ и CaO и, как следствие этого, уменьшения скорости образования и кристаллизации $C_3S$.

Наиболее эффективно катализируют процесс при низких температурах щелочные фториды, а затем щелочные сульфаты и хлориды.

Процесс усвоения CaO замедляется и в том случае, если натрий и калий попадают в сырьевую смесь в виде природных щелочных алюмосиликатов. Последние при взаимодействии с $CaCO_3$ и CaO разлагаются в интервале температур от 973 до 1473 К с выделением $Na_2O$ и $K_2O$. Свободные окиси натрия и калия частично испаряются, а часть их остается в обжигаемом материале и сразу входит в состав различных клинкерных минералов в виде твердых растворов. При испарении щелочные окислы диссоциируют на ионы и в качестве таковых вступают в газовой фазе во взаимодействие с $CO_2$, $SO_2$ и $H_2O$, образуя карбонаты, сульфаты и сульфиды, а также и гидроокиси соответствующих металлов. Образовавшиеся соединения уносятся газовым потоком в холодную часть вращающейся печи и при температуре ниже 1173 К часть их конденсируется на обжигаемом материале и на футеровке печи. Оставшаяся в газовом потоке часть щелочных соединений входит в состав пыли, бо́льшая часть которой осаждается в пылеосадительных устройствах, а небольшая часть выносится с отходящими газами и образует безвозвратный пылеунос в атмосферу. Сконденсировавшиеся на обжигаемом материале в холодной части печи щелочные соединения, как и щелочные фазы, вошедшие в состав осажденной в пыльной

камере и электрофильтре пыли, возвращаемой в печь, при попадании в зону высоких температур вновь разлагаются и испаряются. Следовательно, часть щелочных окислов совершает во вращающейся печи непрерывный кругооборот, приводящий к сохранению в клинкере значительного количества щелочесодержащих фаз.

Пример баланса окиси калия применительно к длинной вращающейся печи, работающей по мокрому способу, приведен на рис. 40. Окись калия вносится в печь с сырьем и топливом в количестве 11,94 г на 1 кг клинкера. Из этого количества лишь 1,23 г $K_2O$ удаляется из печной системы и материала с газами и неуловленной пылью; бóльшая же часть щелочи (10,71) остается в клинкере. В кругообороте в печной системе участвует еще 12,57 г $K_2O$, вносимой пылью, осаждаемой в электрофильтрах (4,45 г) и конденсирующейся на материале в холодном конце печи (8,12 г). Уменьшить количество $K_2O$ в клинкере в данном случае можно путем ограничения количества пыли, осажденной в электрофильтрах и вновь вводимой в печь.

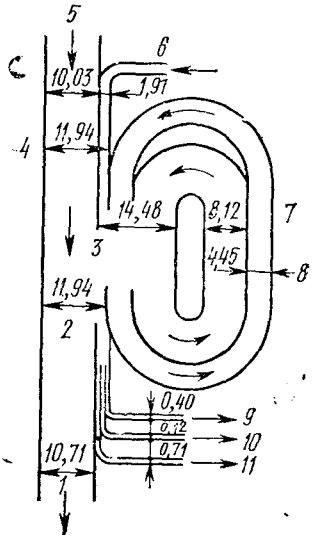



Рис. 40. Баланс окиси калия в длинной вращающейся печи, работающей по мокрому способу (г/кг клинкера):
*1* — клинкер; *2* — расход окиси калия; *3* — пылегазовая смесь в зонах спекания и кальцинирования; *4* — приход окиси калия; *5* — сырьевая мука; *6* — зола топлива; *7* — внутренний кругооборот; *8* — пыль, возвращаемая из электрофильтра; *9* — отходящие газы; *10* — пылеунос; *11* — остаток (неучтенные потери)

Более 30 г $K_2O$ и 6 г $Na_2O$ на 1 кг клинкера участвуют во внутреннем кругообороте и в печах с циклонными теплообменниками. При этом особенно много накапливается KCl.

Щелочные соединения, не участвующие в кругообороте, при температуре выше 1473 К образуют стабильные фазы. Они вступают во взаимодействие с серосодержащими соединениями с образованием $K_2SO_4$ и $Na_2SO_4$. Названные соединения являются стабильными в присутствии всех основных клинкерных минералов и могут существовать как в виде самостоятельных фаз, так и в виде натрий-калиевых твердых растворов (афтиталит). Так как в большинстве цементов $K_2O$ присутствует в большем количестве, чем $Na_2O$, то твердый раствор имеет преимущественно следующий состав: $0{,}75K_2O \cdot 0{,}25Na_2SO_4$. Вместе с тем некоторая часть серы может быть связана с кальцием в виде $CaSO_4$ и CaS.

Если серы недостаточно для связывания $Na_2O$ и $K_2O$ в сульфаты, то они образуют твердые растворы с $C_2S$, $C_3S$, $C_3A$ и $C_6A_xF_y$, а также входят в состав стекловидной фазы.

Окись калия образует твердый раствор с $C_2S$ по реакции $12(2CaO \cdot SiO_2) + K_2O = K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2 + CaO$. Структура соединения $KC_{23}S_{12}$ отвечает соединению $\alpha'$-$C_2S$. Соединение $KC_{23}S_{12}$ при

низких температурах образуется в виде зерен неправильной формы, а при высоких температурах его кристаллы имеют правильную округлую форму и показывают сложное полисинтетическое двойникование. В результате образования $KC_{23}S_{12}$ в клинкере высвобождается некоторое количество CaO, что приводит к образованию повышенного по сравнению с расчетным количества $C_3S$. Соединение $KC_{23}S_{12}$ замедленно реагирует с CaO до образования $C_3S$, вследствие чего при наличии в клинкере большого количества $K_2O$ скорость процесса связывания извести оказывается небольшой, несмотря на то что в этом случае расплав появляется при несколько более низкой температуре. Растворимость $Na_2O$ в $\beta$-$C_2S$ составляет 0,6%.

В $C_3S$ растворяется менее 1% $Na_2O$, при этом трехкальциевый силикат стабилизируется преимущественно в тригональной модификации. При концентрации $Na_2O$ более 0,7% возможен распад $C_3S$ на $C_2S$, NCS, CaO. Кристаллы алита в клинкерах, содержащих повышенное количество щелочей, характеризуются сильно деформированной структурой, в частности зазубренными или даже расщепленными краями. Кристаллы белита в этом случае отличаются желтоватой окраской и сильной штрихованностью.

Окись натрия образует твердый раствор с $C_3A$ по реакции $3(3CaO \cdot Al_2O_3) + Na_2O = Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3 + CaO$. Соединение $NC_8A_3$ наблюдается под микроскопом в виде хорошо оформленных многогранников. В отраженном свете оно классифицируется как темное призматическое промежуточное вещество. Окись кальция, остающаяся в свободном состоянии в результате образования натриевого алюмината кальция, взаимодействует с $C_2S$ с образованием дополнительного по сравнению с расчетным количества $C_3S$. Возможно образование соединения $K_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$, а также твердого раствора состава $(Na, K)_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$. Щелочные алюминаты кальция кристаллизуются в клинкере в виде изотропных призматических кристаллов; они могут образовывать твердые растворы с $C_4AF$.

Щелочи являются летучими компонентами и их количество в процессе обжига уменьшается. Степень улетучиваемости щелочей во вращающейся печи обусловливается рядом факторов: типом печи, видом сырьевых материалов, характером газовой фазы и некоторыми другими. Более полно при пониженной температуре происходит улетучивание щелочей из слюдистых глинистых минералов; полевошпатные минералы разлагаются значительно труднее. При этом калий оказывается более летучим элементом, чем натрий. Причиной повышенной летучести калия является более слабая связь его в кристаллической решетке основного минерала. Обладая ионным радиусом, близким по величине к ионному радиусу кальция (1,06 Å), натрий (0,99 Å) при замещении последнего не вызывает значительных нарушений в строении кристаллической решетки основного минерала ($C_3S$, $C_2S$ или $C_3A$) и вследствие этого оказывается более прочно связанным, чем калий, имеющий больший ионный радиус (1,33 Å) и вызывающий при развитии ионного обмена

$Ca^{2+} \rightleftarrows 2K^+$ некоторую деформацию решетки и искажение направленности сил связи. С повышением температуры обжига и продолжительности выдержки при ней степень улетучиваемости щелочей возрастает. Способствуют улетучиваемости $Na_2O$ и $K_2O$ уменьшение размера гранул обжигаемого материала и наличие в газовой фазе паров воды. В первом случае облегчается диффузия окислов калия и натрия на поверхность гранул, а во втором образуются соответствующие гидроокиси металлов, характеризующиеся легкой испаряемостью. Улетучивание $K_2O$ возрастает при введении в сырьевую смесь $CaCl_2$, $CaF_2$, $Na_2SiF_6$ в количестве 0,2—2,5%, повышении силикатного модуля шихты. Наоборот, увеличение содержания $Fe_2O_3$ в шихте, сопровождающееся образованием повышенного количества подвижного расплава и, как следствие этого, повышением плотности зерен клинкера, затрудняет улетучивание щелочных окислов. Снижается степень их улетучивания и при быстром обжиге клинкера.

Отрицательное влияние повышенных количеств $Na_2O$, $K_2O$ (и $Li_2O$) можно существенно уменьшить путем добавления к шихте $CaSO_4$ или MgO. С повышением содержания серы в обжигаемом материале улетучиваемость щелочей уменьшается вследствие образования труднолетучих $Na_2SO_4$ и $K_2SO_4$. Однако одновременное возрастание количества $SO_4^{2-}$ катализирует процесс связывания CaO и ослабляет тормозящее действие на него ионов $K^+$ и $Na^+$. Аналогично сере действуют ионы $Mg^{2+}$. В их присутствии понижается вязкость расплава, ускоряются процессы растворения и кристаллизации, что также противодействует противоположному по характеру влиянию ионов щелочных металлов. Кроме того, в присутствии MgO возможно образование промежуточных соединений $K_2MgSiO_4$ и $Na_2MgSiO_4$, которые на некоторое время выводят часть щелочных окислов из сферы реакций минералообразования.

Установлено, что при прочих равных условиях степень улетучивания щелочных элементов при мокром способе производства больше, чем при сухом способе. Так, по литературным данным, из вращающихся печей мокрого способа производства выносится в пылеосадительную систему 25—50% щелочных окислов от общего их количества, а из печных систем сухого способа производства — 3—30%. При этом лишь 10—17% щелочей от общего их количества покидает печные системы с дымовыми газами и безвозвратным пылеуносом, остальное же их количество вновь возвращается в печи с пылью электрофильтров. Примерное количество $R_2O$, остающееся в конечном итоге в клинкере при получении его в печах различной конструкции, следующее: во вращающейся печи при мокром способе производства, оснащенной только пыльной камерой (практически без возврата пыли),—43% от общего их количества, во вращающихся печах с полным возвратом уловленной пыли — 90%, в печах с конвейерным кальцинатором — 81—88%, в печах с циклонными теплообменниками — 96%. Причинами ускорения возгонки щелочей при мокром способе производства является катализ этого процесса парами воды и меньшая поверхность контакта

испарившихся щелочей с материалом по сравнению с поверхностью контакта их в печах со взвешенным, или «кипящим», слоем. Активный теплообмен между материалом и дымовыми газами в циклонных теплообменниках предопределяет практически полную конденсацию щелочных окислов на холодных частичках шихты.

При повышенном содержании окислы $Na_2O$, $K_2O$ и $Li_2O$ не только замедляют процессы связывания CaO и образования $C_3S$, но и вызывают образование сваров клинкера и колец во вращающейся печи, понижают стойкость футеровки, а также вызывают опасное расширение бетона на аморфном кремнеземнистом заполнителе. По этим причинам в ряде стран содержание $R_2O$ в разных цементах ограничивается пределами 0,6—1,2%. Содержание $R_2O$ в клинкерах, производимых основной массой отечественных заводов, колеблется в среднем в пределах 0,49—1,88.

**Влияние серы.** Источниками серы в клинкере являются пиритные огарки, серосодержащие примеси в глинах и топливе, шлаки, фосфогипс и другие отходы химической промышленности.

Пирит в окислительной атмосфере печи разлагается с образованием серного ангидрида, который переходит в газовую фазу, а затем адсорбируется обжигаемым материалом с образованием $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$ или $CaSO_4$. Сульфаты калия и натрия являются очень устойчивыми соединениями и присутствуют в составе клинкера, получаемого при температурах до 1773 К. Сульфат кальция при высоких температурах (973—1773 К) разлагается с образованием в окислительной среде CaO и $SO_3$, а в восстановительной среде еще и CaS. Степень разложения $CaSO_4$ зависит от ряда факторов и достигает при 1300—1450 К 26—60%. Оставшаяся часть сернокислого кальция или входит в состав сложного сульфоалюминатного комплекса $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$ или находится в составе клинкера в виде самостоятельной фазы. Диссоциация фосфогипса протекает интенсивнее, чем чистого $CaSO_4$.

Вследствие того что $SO_3$ газов поглощается обжигаемым материалом, количество серы в последнем возрастает по мере продвижения его по печи и достигает максимума при температуре около 1473—1573 К. При температурах выше 1573 К интенсифицируется процесс улетучивания серы из различных ее соединений и количество $S^{2-}_4$ в клинкере понижается. Следовательно, часть серы, как и часть $Na_2O$ и $K_2O$, совершает кругооборот во вращающейся печи (рис. 41). Значительная часть серы выносится из печи с пылью. Остаточное количество $SO_3$ в клинкерах колеблется в пределах от 0,1 до 0,5%, а в пыли достигает 5%. Интенсивность улетучивания серы из обжигаемого материала сильно зависит от типа печного агрегата и характера изменения температуры газов и материала по длине печи.

В присутствии серы ход процесса минералообразования изменяется следующим образом. Присутствующие в составе сырьевых компонентов и образовавшиеся при низких температурах как вторичные продукты $CaSO_4$, $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$, CaS, FeS катализируют процесс диссоциации $CaCO_3$, понижая температуру его интенсив-

ного протекания на 10—80°. В результате обменной реакции $2CaSO_4+SiO_2=2CaO\times\times SiO_2+2\ SO_3$ сильно ускоряется диссоциация сульфата кальция и при низких температурах образуется $C_2S$. При температуре 1073—1373 К образуются двойные соли $2\ CaSO_4\cdot K_2SO_4$; $CaSO_4\cdot 3\ Na_2SO_4$, при разложении которых выделяется, в частности, тонкодисперсная и химически активная CaO. Начиная от температуры 1273 К в системах с $CaSO_4$ идентифицируются следующие сульфатсодержащие соединения: $3(CaO\times\times Al_2O_3)\cdot CaSO_4$ (сульфоалюминат кальция), $3(CaO\cdot Fe_2O_3)\cdot CaSO_4$ (сульфоферрит кальция), $2\ CaO\cdot SiO_2\cdot CaSO_4$ и $2(2\ CaO\cdot SiO_2)\times\times CaSO_4$ (сульфосиликаты кальция). Эти соединения стабильны до 1573—1673 К, а выше 1673 К распадаются с выделением CA, $C_5A_3$, $\alpha'$-$C_2S$ и $CaSO_4$. При ~1473—1523 К возможно образование соединения $3(3CaO\times\times SiO_2)\cdot CaSO_4$. Образование сульфоалюмината кальция сопровождается значительным расширением (~ на 30%) объема гранул обжигаемого материала. Таким образом, на стадии низкотемпературного обжига $CaSO_4$ интенсифицирует процесс минералообразования.

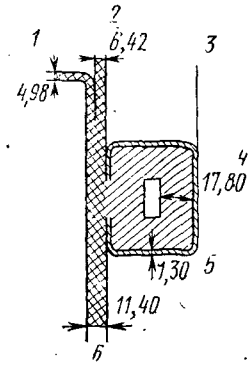



Рис. 41. Кругооборот серы ($SO_3$) во вращающейся печи с циклонными теплообменниками (г/кг клинкера):

*1* — с мазутом; *2* — с сырьевой мукой; *3* — в пыли отходящих газов; *4* — внутренний кругооборот; *5* — внешний кругооборот; *6* — в клинкере

В присутствии $CaSO_4$ эвтектический расплав появляется при пониженной температуре и его свойства под влиянием ионов $SO_4^{2-}$ улучшаются: понижаются вязкость (см. рис. 31) и поверхностное натяжение, увеличивается скорость диффузии ионов. В соответствии с этим должны интенсифицироваться процессы растворения $C_2S$ и CaO в расплаве и кристаллизация из последнего $C_3S$. Действительно, как отмечают многие исследователи, в присутствии оптимального количества серы скорость связывания CaO увеличивается и процесс спекания клинкера может быть завершен при пониженных на 30—50° температурах. Но растворимость серы в расплаве невелика, поэтому при избытке ее свойства расплава могут не оказать решающего влияния на процесс высокотемпературного связывания CaO. Меньшую степень связывания CaO в шихтах, содержащих повышенное количество серы, можно объяснить следующим: 1) образованием соединения $3(CaO\cdot Al_2O_3)\cdot CaSO_4$ вместо $C_3A$ и части $C_4AF$, вследствие чего остается значительное количество свободной CaO; 2) затруднением синтеза $C_3S$ в насыщенном серой расплаве (или распадом возникших кристаллов алита). В реальных заводских шихтах, содержащих окислы $Na_2O$ и $K_2O$, оптимальное количество $SO_3$ может быть выше (0,5—1%), поскольку часть ее связывается в щелочные сульфаты и только избыточное количество $SO_3$ оказывает самостоятельное влияние. Ослабляет отрицательное влияние $SO_3$ на процесс синтеза $C_3S$ и MgO. Однако

все-таки при концентрациях $SO_3$ порядка 1,5—3% в клинкерах с высоким коэффициентом насыщения (0,90—1,0) не удается достичь полного усвоения извести даже при длительном (1—4 ч) обжиге при 1723 К. Только после улетучивания избыточной серы реакция синтеза $C_3S$ доходит до конца.

В присутствии серы кристаллизация минералов в клинкере крупнокристаллическая и весьма отчетливая, в кристаллах алита наблюдаются поры, заполненные газообразным $SO_2$. Сера в кристаллах минералов клинкера распределяется следующим образом.

В кристаллах β-$C_2S$ может растворяться до 6,2%, в кристаллах α′-$C_2S$—5,8%, в кристаллах $C_3S$ — до 5,2% и в промежуточной фазе ($C_3A+C_4AF$) — до 11,5% $SO_3$. Из самостоятельных серосодержащих фаз возможно присутствие небольшого количества метастабильного $3(CaO\cdot Al_2O_3)\cdot CaSO_4$. В присутствии серы в $C_2S$ и $C_3S$ может раствориться и некоторое количество избыточной CaO.

Повышение содержания серы в шихте приводит к опасности образования комьев клинкера и колец в печи, а также сернистощелочных отложений на участке соединения вращающейся печи с циклонным теплообменником.

**Влияние фосфора.** Соединения фосфора (фторапатит, фосфат кальция и др.) входят в состав глин и известняков в качестве примесей; они вносятся в сырьевые смеси также со шлаком, фосфогипсом и другими отходами химических производств. Состав фосфорсодержащих соединений в шихте различен, и они вступают во взаимодействие с компонентами шихты в разных температурных интервалах, но в пределах 973—1273 К.

При 1223—1373 К реакции связывания CaO в присутствии 0,1—3% $P_2O_5$ протекают несколько интенсивнее, чем без него, вследствие образования фосфатов кальция. В присутствии $P^{5+}$ снижается энергия активации процессов разложения природных минералов и синтеза первичных соединений. Однако уже выше 1423 К наблюдается замедление реакций минералообразования, что следует связать с образованием трудноразлагающихся фосфорсодержащих промежуточных соединений. В реакциях с участием жидкой фазы (>1553 К) анион $PO_4^{3-}$, содержащийся в количестве 0,1—0,7%, проявляет каталитические свойства, в результате чего относительное содержание свободной CaO в фосфорсодержащем клинкере при 1623 К несколько снижается. Это ускорение реакций обусловлено некоторым понижением вязкости и поверхностного натяжения расплава. Но с увеличением содержания $P_2O_5$ сверх 0,7—1% скорость связывания CaO в клинкерах нормальной степени насыщения известью ($KH\geqslant 0{,}9$) понижается и практически не удается получить продукт без свободной окиси кальция. Замедление реакции синтеза $C_3S$ может быть связано с пересыщением расплава фосфором и развитием ликвационных явлений в фосфорсодержащей жидкости. Расслоение расплава отрицательно сказывается на процессах растворения $C_2S$ и CaO в жидкости и кристаллизации $C_3S$. Кроме того, образующиеся кристаллы $C_3S$ при контакте с фосфатами распадаются на $C_2S$ и CaO. В присутствии 1—2%

$P_2O_5$·некоторое количество $C_3S$ не образовывалось, а CaO оставалась в свободном состоянии. При концентрации $P_2O_5$ более 2% количество $C_3S$ в клинкере продолжает убывать, но свободная CaO реагирует с $C_2S$ и фосфатом с образованием сложного комплексного соединения $n(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaO \cdot P_2O_5$. В результате образования этого соединения количество CaO в клинкере при увеличении содержания $P_2O_5$ в пределах 2—6% снижалось, при этом, однако, также уменьшалось и количество $C_3S$ в продукте. Некоторые исследователи (Н. А. Гатт, Н. А. Торопов) считают, что с возрастанием количества $P_2O_5$ на 1% содержание $C_3S$ в клинкере уменьшается на 10—13%. С увеличением продолжительности и температуры обжига клинкера отрицательное влияние $P_2O_5$ ослабляется и в системе синтезируется такое количество алита, которое соответствует изменившемуся содержанию фосфора.

Распад алита в присутствии $P_2O_5$ приводит к необходимости получать на основе фосфорсодержащего сырья клинкеры с невысоким коэффициентом насыщения. При этом расчетное содержание алита в клинкере должно быть тем меньше, чем больше в нем содержится $P_2O_5$.

Отрицательное влияние больших количеств $P_2O_5$ на стабильность минералов и кинетику клинкерообразования снижается в присутствии иона фтора. Так, если $P_2O_5$ присутствует в сырьевой смеси в составе фторапатита, то распад $C_3S$ не наблюдается вследствие связывания $P^{5+}$ в тугоплавком соединении. Вместе с тем в присутствии фторапатита на 40—50° снижается температура образования расплава, что способствует ускорению завершения реакций. В еще большей степени уменьшает отрицательное влияние $P_2O_5$ плавиковый шпат (в количестве 2—3%) при условии, однако, если в клинкере при высоких температурах остаются ионы фтора. При полном улетучивании фтора, в присутствии которого на первых стадиях обжига образовывалось расчетное количество алита, под воздействием $P^{5+}$ начинается процесс распада этого минерала. Поэтому при использовании фторсодержащего сырья целесообразнее осуществлять быстрый обжиг с быстрым охлаждением. Практика обжига фосфорсодержащей шихты на многих отечественных заводах показала, что оптимальная концентрация $P_2O_5$ в шихтах составляет 0,2—0,5%.

Фосфор входит в состав всех минералов клинкера в виде твердых растворов. В $C_2S$ может раствориться от 0,1 до 21,7% $P_2O_5$ с образованием твердых растворов, конечным членом которых является фаза $7CaO \cdot 2SiO_2 \cdot P_2O_5$ (нагельшмидтит), аналогичная по структуре $\alpha$-$C_2S$. При меньших концентрациях фосфора в клинкере стабилизируются $\beta$- и $\alpha'$-$C_2S$. Растворимость $P_2O_5$ в $C_3S$ невелика — 0,1—0,5%. В большом количестве растворяется $P_2O_5$ в стекловидной фазе и алюмоферритах кальция. Количество $C_3A$ в присутствии фосфора снижается, а состав $C_6A_xF_y$ становится более алюминатным. Ион $P^{3+}$ может замещать ионы $Al^{3+}$ и $Fe^{3+}$ в их соединениях.

На цементных заводах в качестве каталитических фосфорсодержащих добавок нашли применение фосфогипс, фторапатит, фосфорит, фосфорсодержащие шлаки.

**Влияние хрома.** Хром в небольших количествах содержится в некоторых глинах и песках, в пиритных огарках и шлаках. Он может быть введен в шихту с хромпиковым шламом (отходы химической промышленности) и попасть в материал в результате износа мелющих тел в шаровых мельницах и хромомагнезитовой футеровки в печи.

В присутствии 0,1—0,6% $Cr_2O_3$ в сырьевой смеси скорость связывания CaO в интервале температур от 773 до 1723 К возрастает, а при дальнейшем увеличении концентрации хрома снижается. При этом количество алита в клинкере по мере возрастания содержания $Cr_2O_3$ снижается, а при содержании 2—5% $Cr_2O_3$ он вообще не образуется. В клинкере в этом случае присутствуют $C_2S$, CaO и $CaO \cdot Cr_2O_3$.

Хромсодержащие соединения кальция типа $CaO \cdot Cr_2O_3$ (хромит), $CaO \cdot CrO_3$ (хромат), $2CaO \cdot Cr_2O_3$ (оксихромит), $9CaO \times \times 4CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ (хроматохромит), $2(2CaO \cdot SiO_2)CaCrO_4$ (хроматовый спуррит) образуются в интервале температур от 873 до 1373 К. Эти соединения распадаются при температуре выше 1473 К, а при более низких температурах они могут реагировать с другими компонентами шихты с образованием более сложных по составу соединений $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$; $7CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 2SiO_2$; $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$, в свою очередь распадающихся при температуре выше 1673 К. В клинкере при высоких температурах при благоприятных условиях может остаться нерасплавившимся лишь хромит кальция. Образование промежуточных соединений ускоряет связывание CaO на низкотемпературной стадии, но их достаточно высокая термическая стабильность замедляет процесс образования основных минералов клинкера при высоких температурах.

При оптимальной концентрации хрома снижается вязкость расплава и улучшается кристаллизация $C_3S$, что ускоряет реакцию образования $C_3S$. Оптимальное количество хрома в шихте большинство исследователей считают 0,1—0,6% $Cr_2O_3$, однако отдельными учеными отмечалось благоприятное влияние и 1—2% $Cr_2O_3$. Это расхождение может быть связано с тем, что скорость распада промежуточных хромкальциевых соединений зависит от режима обжига, характера газовой атмосферы и продолжительности обжига. Так, с увеличением продолжительности изотермической выдержки при температуре обжига сверх 14 ч степень усвоения CaO повышается при любом содержании $Cr_2O_3$. Отмечается также, что связывание CaO протекает более медленно в присутствии $Cr^{6+}$, чем в присутствии $Cr^{3+}$. В присутствии $Cr^{6+}$ в расплаве образуются более прочные хромкислородные группировки, вследствие чего в нем развивается явление ликвации.

Хром образует твердые растворы со всеми минералами клинкера. В $C_2S$ растворяется 0,4—0,6% $Cr_2O_3$, возможно образование соединения состава $7CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В $C_3S$ растворяется до 1,4—

2% $Cr_2O_3$, при этом характер процессов замещения может быть следующим: $3Si^{4+} \rightleftarrows 2Cr^{6+} + \square$ (вакансия); $3Ca^{2+} \rightleftarrows 2Cr^{3+} + \square$ и т. п. В присутствии разных количеств хрома стабилизируются $\alpha'$- и $\beta$-$C_2S$ и различные модификации $C_3S$. Пересыщенный твердый раствор хрома в $C_3S$ термодинамически нестабилен и легко распадается при охлаждении. Совместное растворение в $C_3S$ хрома, магния, алюминия и железа позволяет получать более стабильные состояния минерала. В $C_3A$ растворяется около 2—3% $Cr_2O_3$, а в $C_4AF$ — до 5,4% $Cr_2O_3$. Избыточное количество $Cr_2O_3$ в клинкере образует самостоятельное соединение — $CaO \cdot Cr_2O_3$. В присутствии хрома усиливается склонность $C_2S$ и $C_3S$ к образованию твердых растворов с CaO, т. е. создаются условия для отклонения состава этих минералов от стехиометрического.

Характер кристаллизации минералов в клинкере в присутствии оптимальных количеств хрома изменяется незначительно.

В связи с тем что $Cr^{6+}$ активно воздействует на кожу человека (вызывает экзему), содержание его в клинкере и цементе должно быть минимальным.

**Влияние MgO.** Окись магния является постоянной примесью известняков и глин, входя в их состав в виде доломита, магнезита, аносерита, сидерита; она присутствует в шлаках в виде диопсида, монтичеллита, окерманита и может попадать в клинкер из хромомагнезитового огнеупора. Термическая устойчивость названных магнезиальных соединений различна, что оказывает влияние на процесс усвоения CaO. Некоторое количество MgO, следовательно, до 1473—1623 К будет находиться в обжигаемом материале в виде промежуточных соединений $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ и некоторых других, но преобладающее количество окиси магния выделяется в свободном состоянии.

При появлении расплава в нем растворяется до 2,3% MgO. При этом вязкость расплава снижается (см. рис. 32), но одновременно несколько уменьшается и электропроводность, что может быть связано с понижением подвижности ионов в жидкой фазе. Пониженная вязкость расплава, насыщенного $Mg^{2+}$, способствует ускоренному протеканию реакций связывания CaO. Однако при увеличении содержания в обжигаемом материале MgO сверх 2—3% степень усвоения извести при обычных режимах обжига понижается и в магнийсодержащем клинкере остается повышенное количество несвязанной CaO. Количество несвязанной CaO оказывается тем больше, чем выше значения *KH*, *n* и *p* клинкера. С увеличением количества MgO возрастает основность расплава, что снижает скорость растворения в нем CaO и замедляет весь процесс минералообразования. Если с MgO одновременно вводить кислотный компонент, например $SO_4^{2-}$, то отрицательное влияние окиси магния не проявляется даже при содержании ее в количестве до 6%. В присутствии повышенного количества свободной MgO возможен также распад некоторой части образующихся кристаллов $C_3S$ вновь на $C_2S$ и CaO.

Распределение MgO в фазах клинкера зависит от скорости его охлаждения. До 2% MgO в клинкере остается в свободном состоянии в виде минерала периклаза. Растворимость MgO в других фазах следующая (в % к количеству минерала): в $C_2S$ — 0,5—0,7%; в $C_3S$ — 2—2,5%; в $C_3A$ — до 2,5%; в $C_6A_xF_y$ — до 5,7% и в стекловидной составляющей — до 5%. При образовании твердых растворов с минералами $Mg^{2+}$ замещает $Ca^{2+}$ с образованием соединений типа $(Ca_{1-x} \cdot Mg_x)_3 \cdot SiO_5$ (магнезиальный алит). В алюмоферритах кальция $Mg^{2+}$ может замещать еще и $Fe^{3+}$, что приводит к образованию магнезиальных алюмоферритов кальция переменного состава и сложной структуры. Ионы $Mg^{2+}$ могут внедряться в $C_3S$ совместно с ионами $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, что приводит к образованию сложных по составу твердых растворов. Наиболее часто образующимся твердым раствором является $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot MgO \cdot Al_2O_3$ (алюмомагниевый алит).

С увеличением количества MgO несколько возрастает (на 1—10%) содержание алита, алюмоферритной фазы и снижается содержание $C_2S$ и $C_3A$. Чем больше в клинкере расплава, чем ниже его глиноземный модуль и чем интенсивнее охлаждается материал, тем больше MgO будет связано в алюмоферритной фазе и растворено в стекле. При медленном охлаждении клинкера практически вся окись магния может выкристаллизоваться в виде крупнокристаллического периклаза. Кристаллизация $C_3S$ и $C_2S$ в клинкерах, содержащих до 3% MgO, более отчетливая, чем в отсутствие окиси магния: кристаллы имеют правильную форму, большую величину, содержат мало включений. При содержании более 3% MgO в кристаллах $C_3S$ наблюдаются включения и следы начинающегося распада.

Содержание MgO в клинкере стандартами ряда стран ограничено 4—6%, согласно требованию ГОСТ 10178—76 количество окиси магния в портландцементе не должно превышать 5%.

**Влияние $TiO_2$, BaO, $Mn_2O_3$ и окислов других элементов.** *Двуокись титана* постоянно присутствует в сырьевых смесях в количестве 0,2—0,5%, входя в их состав в виде минералов рутила ($TiO_2$), ильменита ($FeO \cdot TiO_2$), перовскита ($CaO \cdot TiO_2$), анатаза, брукита, титаномагнетита; она входит в состав титанистых шлаков. В присутствии $TiO_2$ интенсифицируется и протекает при пониженной температуре процесс разложения $CaCO_3$, при этом возможно образование $CaO \cdot TiO_2$. Расплав в титансодержащих шихтах характеризуется пониженной вязкостью, что способствует ускорению реакций связывания CaO. Каталитическое влияние титана на процесс образования минералов отмечается при содержании 0,1—4% $TiO_2$ и даже более высоком количестве окисла.

В клинкере титан содержится в составе всех фаз, но в преобладающем количестве — в алюмоферритах кальция. Растворимость $TiO_2$ в минералах-силикатах следующая (в % к количеству минерала): $C_2S \sim 0{,}75\%$ и $C_3S$—2—3%. Возможно образование соединения $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nFe_2O_3 \cdot mTiO_2$ (где $n+m=1$). Ион $Ti^{4+}$ замещает в силикатах кальция ион $Si^{4+}$, а в алюмоферритах кальция ион $Fe^{3+}$

и оба этих замещения сопровождаются деформацией кристаллических решеток минералов. В присутствии избыточного количества $TiO_2$ возможен распад $C_3S$. Клинкеры, содержащие $TiO_2$, характеризуются отчетливой кристаллизацией минералов.

*Окислы марганца.* Марганец в виде $MnCO_3$ (родохрозит) и других соединений присутствует в виде примеси в глинах, а в виде MnS (алабандин), $MnO_2 \cdot SiO_2$ (тефроит) и т. п.— в ферромарганцевых шлаках. В количестве до 3—4% $Mn_2O_3$ интенсифицирует процесс связывания CaO во всем температурном интервале обжига клинкера. В присутствии марганца расплав образуется при пониженной температуре, и он характеризуется низкой вязкостью, что ускоряет процесс растворения CaO и $C_2S$. Действие $Mn_2O_3$ близко к поведению $Fe_2O_3$ в шихте, поэтому эти два окисла должны взаимозаменяться. Одновременное увеличение содержания $Fe_2O_3$ и $Mn_2O_3$ делает обжигаемый материал легкоплавким, склонным к образованию комьев и колец на футеровке печи.

В присутствии марганца несколько изменяются соотношения фаз в клинкере. Растворимость $Mn_2O_3$ в $\beta$-$C_2S$ составляет 4%, а в $\alpha$-$C_2S$ ~8%, в $C_3S$ — от 0,5 до 2% (от количества минерала). При этом ионы $Mn^{4+}$, $Mn^{3+}$ и $Mn^{2+}$ замещают ионы $Si^{4+}$ и $Ca^{2+}$ и внедряются в пустоты решеток, стабилизируя различные полиморфные модификации минералов. В $C_3A$ предельная растворимость $Mn_2O_3$ не превышает 1%, а в системе $C_4AF$—$C_4AMn$ установлена неограниченная смешиваемость с образованием твердых растворов составов $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nFe_2O_3 \cdot mMn_2O_3$ (где $n+m=1$).

*Окислы бария и стронция.* Барий и стронций могут присутствовать в сырьевых смесях в виде соответствующих карбонатов (витерит, стронцианит) и сульфатов (барит и целестин). Названные соединения разлагаются при несколько более высоких температурах, чем их кальциевые аналоги, и затем окиси бария и стронция весьма интенсивно взаимодействуют с кислотными компонентами сырьевой смеси, образуя практически все те минералы, которые известны для кальция. Поскольку, однако, количество BaO и SrO в составе реальных смесей невелико, то они не образуют самостоятельных соединений, а входят в состав других фаз в виде твердых растворов.

Окиси бария и стронция в количестве до 2—3% понижают температуру образования клинкерного расплава и его вязкость, вследствие чего ускоряют процесс клинкерообразования. Наиболее эффективно влияют они в количестве 0,3—1% и при 1613—1673 К.

Небольшие отличия геометрических размеров и электрических свойств катионов $Ca^{2+}$ от $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$ и $Cd^{2+}$ обусловливают возможность изоморфного замещения ими кальция в силикатах алюминатах и алюмоферритах. Минерал $C_2S$ в присутствии 0,1—5% BaO (SrO, CdO) устойчив, усваивает указанные окислы с образованием твердых растворов типа $nCaO \cdot mBaO \cdot SiO_2$ (где $n+m=2$). Структура твердых растворов с увеличением количества окисла RO соответствует последовательно $\beta \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha$-модификациям $C_2S$. Предельная растворимость RO в решетке $C_2S$ равна 2%. В присутствии из-

бытка RO минерал $C_3S$ распадается на твердый раствор типа $(Ca, Ba)_2 \cdot SiO_3$ и CaO. Алюминаты и алюмоферриты кальция способны растворить до 5% RO без значительного химического распада.

Клинкеры, содержащие 0,5—3% RO, характеризуются отчетливой кристаллизацией минералов.

*Влияние окиси цинка.* Цинк в виде хлоридов, сульфатов и карбонатов является катализатором процесса образования минералов при получении клинкера. Ионы $Zn^{2+}$ замещают $Ca^{2+}$ в кристаллических решетках минералов с образованием твердых растворов. Предельная растворимость ZnO в $C_3S$ несколько более 2%.

*Влияние других элементов.* Соединения кобальта, никеля и меди в небольших количествах (до 1%) ускоряли связывание CaO, тогда как бор и ванадий замедляли процесс образования трехкальциевого силиката.

**Соединения-плавни.** Некоторые из минерализаторов, будучи легкоплавкими веществами, способствуют увеличению количества клинкерного расплава, в связи с чем их можно считать и просто плавнями. Основным же веществом-плавнем, используемым для регулирования вязкости и в меньшей степени количества жидкой фазы в клинкере, является окись железа. В результате понижения вязкости жидкой фазы, увеличения ее количества и более широкого температурного интервала существования скорость реакции минералообразования и степень их завершения в клинкере в присутствии избыточного количества $Fe_2O_3$ возрастают. Свойства плавней проявляют, в частности, шлаки никелевой, титановой и медеплавильной промышленности, повышенные количества (5—10%) $CaCl_2$, $CaF_2$, $Mn_2O_3$, буры и ряда других соединений.

**Совместное влияние нескольких элементов.** В составе сырьевых смесей, как правило, одновременно присутствует несколько каталитических и модифицирующих элементов, что изменяет характер и эффективность действия каждого из них. Установление характера комплексного влияния различных элементов на процесс клинкерообразования представляет собой сложную задачу, однако исследователи постепенно ее решают. Так, установлено эффективное совместное влияние $MgO+SO_3$, $CaF_2+NaF$, $MgO+Na_2O+K_2O+SO_3$ и других смесей. Нахождение оптимальных количественных соотношений отдельных окислов и соединений проводится в настоящее время статистическими методами планирования экстремальных экспериментов с получением для данных конкретных условий уравнений регрессии. Ниже приводится одно из таких уравнений, полученное для случая обжига сырьевой смеси ($KH=0{,}94$; $n=3{,}3$; $p=1{,}2$) при 1723 К с изотермической выдержкой, равной 3,5 мин, в присутствии 0,2—2% $SO_3$, $Na_2O$, $K_2O$, MgO. Уравнение характеризует степень влияния отдельных окислов на усвоение CaO:

$$CaO_{своб}\ (\%) = -0{,}254 + 2{,}083Cr_2O_3 + 2{,}442P_2O_5 + 2{,}543SO_3 - \\ - 1{,}503MgO - 0{,}569Cr_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot SO_3$$

Действие окислов $SO_3$, $P_2O_5$ и $Cr_2O_3$ на усвоение CaO до $C_3S$ примерно одинаково по величине (близкие коэффициенты) и в данных условиях опыта отрицательно (положительные знаки). Эффект же суммарного присутствия окислов положителен, как и присутствия MgO, что ослабляет отрицательное влияние серы, хрома и фосфора.

## § 5. Микроструктура портландцементного клинкера

Кристаллическая структура клинкеров зависит от большого числа факторов, среди которых следует особо выделить химический состав сырьевой смеси и режим обжига. Вследствие различия условий производства клинкеров на различных заводах характер кристаллизации минералов в них весьма разнообразен. Это обстоятельство достаточно наглядно иллюстрируется микрофотографиями различных клинкеров, приведенными на рис. 42.

Изменение размеров и формы кристаллов алита и белита в первую очередь связано с количеством и вязкостью жидкой фазы. При низком глиноземном модуле расплава (<0,64) и присутствии MgO кристаллы алита характеризуются большими размерами и правильной формой, а при высоком глиноземном модуле алит выделяется в виде зерен неправильной формы.

Быстрое охлаждение клинкера позволяет получить кристаллы алита и белита достаточно однородного строения; промежуточная фаза при этом выделяется или в виде мелких кристаллов, или затвердевает в виде стекла. При медленном охлаждении клинкера из кристаллов алита и белита вытесняются примеси, вследствие чего они подвергаются расщеплению. Алит при этом может распадаться на $C_2S$ и CaO, зерна которых располагаются в виде каемок по поверхности его кристаллов.

Существенное влияние на состав и структуру отдельных участков клинкера оказывает однородность сырьевой смеси. Следствием неравномерности перемешивания компонентов является зональное распределение кристаллов алита и белита в клинкере, а также наличие неусвоенной извести. Часто неравномерность смешения приводит к возникновению в клинкере минералов, которые не образуются в нем при обжиге однородной по составу шихты ($C_5A_3$, геленит и др.). Образование в клинкере больших белитовых участков, располагающихся вокруг пор, обусловлено наличием в сырьевой смеси крупных зерен кварца или золы. Свободная окись кальция при наличии крупных зерен известняка образует зональные скопления («гнезда»). Крупные частички огарков приводят к появлению больших зон кристаллических или стекловидных алюмоферритов кальция.

При быстром формировании кристаллов как по реакциям в твердом состоянии, так и при кристаллизации из расплава в их состав могут механически включаться частички других веществ. Весьма распространены включения белита и окиси магния в кристаллах алита и промежуточной фазы в кристаллах белита. В процессе распада твердых растворов в алите и белите примеси могут

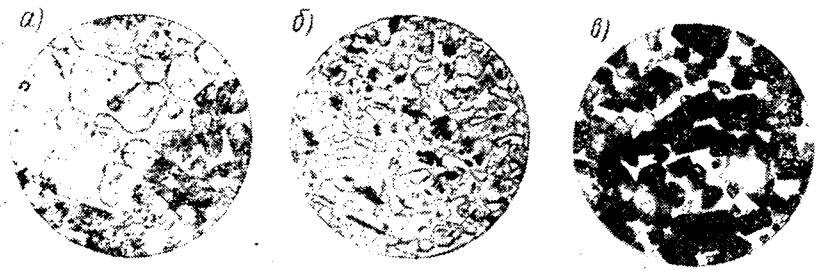



Рис. 42. Микроструктура портландцементных клинкеров (отраженный свет, ×400)
Кристаллы в клинкере; *а* — белита; *б*, *в* — алита

образовывать в теле основных кристаллов самостоятельные тонкозернистые фазы, которые также идентифицируются как включения.

Наиболее неоднородной структурой характеризуются клинкеры, полученные с применением твердого топлива, вследствие недостаточно хорошего перемешивания золы с обжигаемым материалом. При обжиге на газе и мазуте структура клинкера получается более однородной. Химический недожог топлива, вызывающий возникновение восстановительных условий в печи, сопровождается распадом алюмоферритов кальция вследствие восстановления железа до металлического. В этом случае наблюдается частичное разрушение кристаллов алита, содержащих в своем составе в виде твердого раствора $Fe_2O_3$, и появление в клинкере минерала CaS. Цвет клинкера при этом изменяется от зеленовато-черного до коричневого. Правда, поверхностные слои зерен клинкера успевают вновь окислиться и стать черными, но середина зерен так и остается темно-коричневой.

В мелких зернах клинкера кристаллы алита оказываются несколько более значительными по размерам, чем в крупных, вследствие быстрого их прогрева. Вместе с тем в одном и том же зерне клинкера величина кристаллов минерала оказывается неодинаковой: в поверхностных слоях часто образуются более крупные кристаллы алита, чем в середине зерен. Объясняется это тем, что поверхностные слои зерен испытывают в зоне спекания острое воздействие пламени, получают много тепла и перегреваются с образованием повышенного количества расплава, способствующего росту кристаллов; наоборот, средняя часть зерен получает за короткое время обжига несколько меньше тепла и процессы перекристаллизации в ней проходят с меньшей полнотой.

При коротком пламени факела (и короткой зоне спекания) клинкер характеризуется относительно мелкими кристаллами алита, содержащими большое количество включений. При длинном пламени факела (и длинной зоне спекания) клинкер состоит из более крупных кристаллов алита, которые содержат редкие включения.

Обобщая многочисленные опытные данные по влиянию на микроструктуру клинкеров, видимую в оптическом микроскопе, различных физико-химических и технологических факторов, можно следующим образом классифицировать условия, способствующие формированию габитуса кристаллов и типа преобладающих в них дефектов:

| *Вид кристалла* | *Условия образования* |
|---|---|
| Штрихованные кристаллы белита | Неустойчивые твердые растворы с $Na_2O$ и в меньшей степени с $P_2O_5$ и $Cr_2O_3$, распадающиеся в той или иной степени при любом режиме охлаждения |
| Частично или полностью расщепившиеся кристаллы белита и алита | Термические напряжения, возникающие при быстром охлаждении клинкера (закалке); кристаллизационное давление роста кристаллов включений (продукта распада твердых растворов), образующихся в результате медленного охлаждения клинкера и при наличии восстановительных условий |
| Кристаллы алита, распавшиеся на $C_2S$ и CaO в пределах 0—10 мкм поверхностного слоя (кайма, периферийный распад) | Химический распад, обусловленный термодинамической нестабильностью $C_3S$ ниже температуры 1523 К; его развитию способствуют медленное охлаждение клинкера в интервале температуры 1473 до 1373 К, присутствие в материале большого количества MgO (>3%) и FeO, коррозия (резорбция) нестабильных кристаллов расплавов в изменяющихся температурных условиях |
| Кристаллы алита с включениями частиц других минералов | Захват примесей в процессе быстрого роста кристалла (при неоднородном распределении расплава в массе зерна клинкера) и при срастании кристаллов (при длительном пребывании материала в зоне спекания и др.); выделение кристаллов новых фаз в массе кристаллов алита в результате распада твердых растворов с $Na_2O$, $K_2O$, $Al_2O_3$, MgO, $TiO_2$, $P_2O_5$, $Cr_2O_3$, $SO_3$ и т. п., вызываемого медленным охлаждением клинкера с восстановительными условиями при обжиге и охлаждении |
| Многогранные кристаллы алита неправильной формы, их сростки, неокруглые кристаллы белита | Недостаточное количество расплава в зоне роста кристаллов или в клинкере в целом, стесненные условия роста кристаллов, длительное пребывание клинкера в зоне спекания, присутствие в сырьевой смеси более 1,5% $SO_3$ |
| Кристаллы алита правильной призматической и гексагональной формы с соотношением осей 1/3 и округлые плотные с гладкой поверхностью кристаллы белита (оптимальная структура) | Оптимальный для данных условий химический состав клинкера; быстрый обжиг на короткой зоне и при повышенной температуре, а также присутствие 1% $SO_3$, 3% MgO; отсутствие восстановительной среды и резкое охлаждение клинкера |

Применение метода электронной микроскопии позволило рассмотреть еще более мелкие детали строения кристаллов — выявлена блочность кристаллов. Блоки в кристаллах алита размером 0,1—0,3 мкм, а в кристаллах белита — 0,2—0,5 мкм обычно разориентированы, несимметричны. У кристаллов алюмоферритов кальция и CaO наблюдаются фигуры спирального роста.

Установлено, что микрокристаллическая структура клинкера поддается регулированию в определенных пределах при существующей технологии производства цемента. При всех прочих равных условиях однородность кристаллической структуры клинкера возрастает, если обжигаемый материал быстро проходит в зону экзотермических реакций вращающейся печи, выдерживается оптимальное время в зоне спекания и охлаждается быстро. Реализации двух последних факторов способствует работа на короткой и близкой зоне спекания.

## § 6. Технологический процесс получения клинкера во вращающихся печах по мокрому способу производства

Вращающиеся печи, используемые для получения портландцементного клинкера, работают по принципу противотока. Сырьевая смесь подается в печь со стороны ее верхнего (холодного) конца, а топливно-воздушная смесь, сгорающая на протяжении 20—30 м длины печи, вдувается со стороны нижнего (горячего) конца. Горячие газы движутся навстречу материалу и нагревают последний до требуемой температуры.

**Устройство и работа вращающихся печей с внутрипечными теплообменниками.** Вращающаяся печь представляет собой полый стальной барабан, сваренный из отдельных обечаек. Основными конструктивными характеристиками вращающейся печи являются ее диаметр и длина. Печи могут иметь строго цилиндрический профиль или сложный с расширенными зонами (рис. 43). Размеры вращающихся печей выражают в виде множителей, показывающих длину и диаметр, например 4,5×170 м. Если печь имеет расширенные зоны, то диаметр их выражают дробью, в числителе которой указывается диаметр расширенных зон, а в знаменателе — диаметр остальной части печи (например, 5/4, 5×135 м). На отечественных заводах работают печи следующих размеров: при мокром способе производства — 3,6×150; 4,5×170; 5×185; 5/4,5×135 м; при сухом способе производства — 4×60; 5,4×85; 5×75; 7/6,4×95 м.

К конструктивным элементам вращающихся печей относятся корпус, опоры, привод, головка, уплотнительные устройства, теплообменные устройства, футеровка и узел питания печи. Печи с теплообменниками, устанавливаемыми внутри корпуса печи, применяются в основном при мокром способе производства. В качестве теплообменных устройств используются фильтр-подогреватели шлама, цепные завесы, металлические и керамические теплообменники.

*Корпус* вращающейся печи изготовляют из стальных листов толщиной 22—24 мм, а в зоне спекания — толщиной 40—46 мм. Для установки печи на опорах на ее корпусе закреплены стальные кольца — *бандажи,* каждый из которых опирается на два ролика. Количество бандажей зависит от диаметра и длины печи и у больших агрегатов составляет 6—8. В зоне спекания бандажи не устанавливаются, так как происходящая от них небольшая вибрация корпуса

печи отрицательно сказывается на стойкости футеровки на этом высокотемпературном участке. Тангенс угла наклона вращающейся печи к горизонтальной плоскости равен 2—6%. Печь приводится во вращение от двух зубчатых шестерен, редуктора и электродвигателя (*привод печи*). Частота вращения печи 0,5—1,5 об/мин. Приводной электродвигатель печи имеет мощность 180—250 кВт, частота его вращения — 1000 об/мин. Для снижения частоты в приводе печи предусмотрен редуктор со средним передаточным числом, равным 180. Передаточное число открытой пары шестерен (венцевой и подвенцовой) составляет 7,5. Привод больших печей обычно выполняют в виде двух нитей, расположенных справа и слева от корпуса печи (два электродвигателя мощностью по 250 кВт, два редуктора, две подвенцовых шестерни, одна венцовая шестерня). Венцовая шестерня укрепляется на корпусе печи примерно на одинаковом расстоянии от холодного и горячего концов. Крепление ее должно быть прочным и вместе с тем обеспечивать эластичное восприятие окружного усилия, передаваемого ведущей (подвенцовой) шестерней. Соотношение между диаметром венцовой шестерни и корпуса печи составляет 1,4—1,7. Большой диаметр шестерни вызывается необходимостью снижения усилия, испытываемого зубом шестерни при передаче вращения.

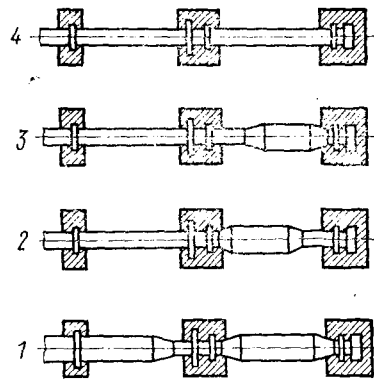



Рис. 43. Вращающиеся печи разного профиля:

*1* — с расширенными зонами подогрева и спекания; *2* — с расширенной зоной декарбонизации; *3* — с расширенной зоной спекания; *4* — без расширенных зон (цилиндрическая)

Большие вращающиеся печи, характеризующиеся значительной инерцией вращения, для проворачивания при ремонте или проведении футеровочных работ на небольшой угол имеют вспомогательный привод. Последний используют также для медленного проворачивания печи при ее внезапной остановке с целью предохранения корпуса от провисания. Частота вращения печи от вспомогательного привода 1—4 об/ч. Привод оборудован электрогенератором с двигателем внутреннего сгорания на случай аварийного отключения электроэнергии на центральной подстанции в сети.

Горячий конец печи закрыт *откатной головкой,* через которую проходят форсунки для питания печи топливно-воздушной смесью. Холодный конец печи входит в пылевую камеру. Для правильного ведения процесса обжига в печи необходимо как в разгрузочном, так и в загрузочном ее концах устранять подсос холодного воздуха. Для предотвращения подсоса воздуха в названных участках печи применяют специальные *уплотняющие устройства.* Конструкции уплотняющих устройств весьма разнообразны. Известны уплотнения с подвешенным кольцом, лабиринтовое уплотнение, уплотне-

ние со свободно скользящим по поверхности корпуса кольцом, с прорезиненной лентой и др. Например, сущность уплотнения с подвешенным кольцом заключается в том, что два кольца, одно из которых установлено на головке печи, а другое подвешено с помощью грузов вокруг корпуса печи, прижимаются друг к другу пружинами и препятствуют прохождению воздуха. При лабиринтовом уплотнении имеется два ряда концентрически расположенных колец, из которых один ряд неподвижно укреплен на головке, а другой также жестко связан с корпусом печи. Выступы одного ряда колец, входя во впадины другого, образуют достаточно хорошее уплотнение. Все из названных уплотнений нашли применение в промышленности и показывают хорошие эксплуатационные параметры. Выбор того или иного устройства должен решаться с учетом сложности его изготовления и надежности работы в условиях смещения печи вверх и вниз и повышенной температуры корпуса печи.

Весьма эффективно аэродинамическое уплотнение, представляющее собой кольцевой канал с кольцевой щелью, расположенный вокруг разгрузочного конца печи, в котором создается разрежение, благодаря которому наружный воздух не протекает в печь, а засасывается в канал.

Внутрипечные *теплообменные устройства* увеличивают поверхность соприкосновения материала с газами и сами способствуют теплообмену, воспринимая тепло от газов и передавая затем его материалу. Благодаря их применению возрастает коэффициент заполнения печи материалом, так как скорость продвижения материала по печи несколько замедляется. Теплообменные устройства улучшают перемешивание материала, способствуют более интенсивному его прогреву в слое. Увеличивая поверхность теплообмена в холодной части печи за счет установки теплообменных устройств, можно сократить длину печи, сохранив удельный расход тепла при обжиге клинкера на прежнем уровне, или повысить производительность печи при сохранении ее первоначальной длины.

*Фильтр-подогреватель.* Первым теплообменным устройством, начиная от холодного конца печи, является фильтр-подогреватель. Он расположен у холодного конца на расстоянии, равном диаметру (3—5 м) печи. Основное назначение фильтр-подогревателя заключается в очистке дымовых газов от крупных фракций пыли, однако наряду с этим имеет место и подогрев шлама до температуры 333—343 К.

Фильтр-подогреватель с движением газов поперек оси печи (крестообразный) имеет четыре камеры (рис. 44, *а*), соединяющиеся в центре в виде креста. Камеры имеют наружные карманы *2* с решетчатым дном, которые в нижнем положении печи заполняются шламом. Стенки камер также выполнены в виде решеток *3* для обеспечения прохода газов и материала. Камеры на 50—70% заполнены металлическими кольцами ($h=110$ мм; $d=110$ мм; $\delta=10$ мм). Число секций, размещаемых по длине печи, может быть различным в зависимости от размеров печи, влажности шлама и температуры отходящих газов; общая длина фильтр-подогревателя составляет

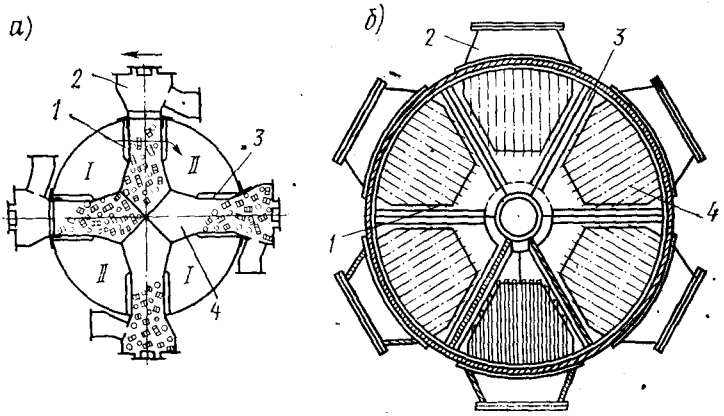



Рис. 44. Схемы установки фильтр-подогревателя шлама во вращающейся печи: *а* — с движением газов поперек оси печи (крестообразный); *б* — с движением газов вдоль оси печи (мембранный); *1* — колосниковые решетки; *2* — карманы; *3* — радиальные перегородки; *4* — камеры

0,45—0,7 м. Пространство между камерами остается свободным для прохождения газов. При этом секторы *I* открыты со стороны горячего конца печи и закрыты с холодного, а секторы *II* — наоборот. Следовательно, газы, ударяясь о стенку секторов *I*, изменяют направление, проходят через камеры и уходят в секторы *II*. Далее, входя в следующую секцию, они вновь меняют направление. Шлам выливается из карманов в верхнем положении печи, дополнительно смачивая тела наполнения. В фильтр-подогревателе создается завеса из шлама, через которую профильтровываются и обеспыливаются дымовые газы.

Фильтр-подогреватель с движением газов вдоль оси печи (мембранный) состоит из шести камер, занимающих все сечение печи (рис. 44, *б*). Камеры отделены одна от другой радиальными перегородками, а верхние и нижние карманы камеры — колосниковыми решетками. Стенки камер также выполнены в виде колосниковых решеток. Степень заполнения камер телами 50—70%. Длина камер 0,5—0,8 м. По длине печи установлены 2—3 секции мембранного фильтр-подогревателя.

Функции фильтра для газов могут выполнять устройства, состоящие из цепей (цепной фильтр-подогреватель). Они представляют собой плотный слой цепей, навешенный в виде свободных концов, или полотна из цепей, перекрывающих все сечение печи.

При применении фильтр-подогревателей значительно снижается пылеунос из печи (до 2—3%) и примерно на 210 кДж/кг уменьшается удельный расход тепла при обжиге клинкера. Однако фильтр-подогреватели для своей эффективной работы требуют стабильного режима работы печи. Увеличение температуры отходящих газов и их запыленности может привести к загустеванию шлама в фильтр-подогревателях, что резко нарушает работу печи. Опыт работы показывает, что фильтр-подогреватели достаточно

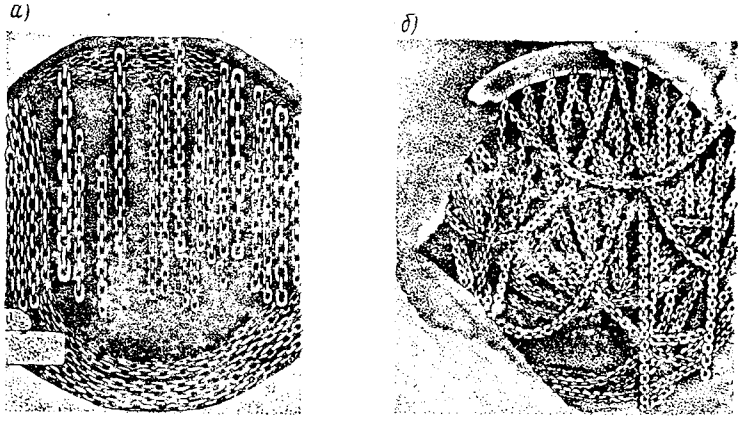



Рис. 45. Различные типы навески цепей во вращающейся печи:
*а* — навеска свободновисящими концами; *б* — навеска гирляндами

эффективно могут работать лишь на длинных печах с температурой отходящих газов не выше 573 К. Влажность выходящего из подогревателя шлама должна быть не ниже 33—35%. Цепные фильтр-подогреватели замазываются в гораздо меньшей степени, чем с телами наполнения.

*Цепные завесы.* Цепные завесы устанавливают на длинных печах, в которых температура отходящих газов невелика и обеспечивает длительность их службы. Длина цепной завесы обусловливается размерами печи и изменяется в зависимости от этого фактора от 20 до 35 мм. Цепи устанавливаются на расстоянии 0,5—1 м от фильтр-подогревателя. Выходящий из подогревателя шлам равномерно покрывает цепи и высушивается горячими дымовыми газами. Из цепной зоны материал выходит в виде гранул, влажность которых должна быть не ниже 8—10%. Уменьшение влажности материала приводит к истиранию гранул цепями, что способствует повышению пылеуноса. Кроме того, повышение температуры газов на этом участке зоны сверх 973—1073 К может привести к выгоранию цепей.

При жидкотекучем состоянии шлама цепи работают подобно регенераторам: они получают тепло от газового потока в верхнем положении и отдают его шламу при погружении в него. После загустевания высыхающего шлама, когда он образует на цепях устойчивые пленки различной толщины, основное назначение цепей заключается в увеличении поверхности теплообмена. Когда высохший шлам спадает с цепей (в зоне сыпучего состояния материала), они снова выполняют функции регенератора тепла. В соответствии со скоростью сушки шлама и температурным режимом печи изменяются такие характеристики цепей, как способ их навески, плотность и общая длина цепной зоны.

Навеска цепей осуществляется двумя способами: «свободно висящими концами» и «гирляндами» (рис. 45). При навеске свободно

висящими концами к корпусу печи крепится лишь один конец цепи, а другой остается свободным. Чтобы не мешать продвижению материала, длина цепи делается равной 0,6—7 диаметра печи в свету. По окружности подвешивается до 40 цепей, шаг подвески 250 мм. При навеске гирляндами концы цепи подвешиваются к разным кольцам на корпусе печи. Расстояние между точками подвески цепи 0,5—0,6 $D$, т. е. цепи подвешиваются не к двум соседним кольцам, а все время через одно кольцо, чтобы устранить появление зон, в которых продвижение материала является замедленным. Точки подвеса цепи смещены по окружности, в результате чего один конец цепи поднимается раньше, чем другой. Это обстоятельство способствует продвижению материала, поэтому направление подвески цепей следует согласовывать с направлением вращения печи и направлением движения материала. Угол между направлением подвески цепей и осью печи не должен превышать 60°, в противном случае цепи начинают замедлять продвижение материала. Длина каждой гирлянды цепи равна 1,2—1,3 $D$ печи.

Известно несколько видов гирляндных завес, отличающихся различными углами смещения точек подвески (многозаходная гирляндно-винтовая, с перекрещивающимися гирляндами и др.). Получили распространение комбинированные цепные завесы, когда на одном участке зоны (обычно в начале и в конце) цепи подвешены свободными концами, а на другом — в виде гирлянд (обычно в области вязкого состояния высыхающего шлама).

Плотность навески цепей по длине цепной зоны неодинакова: по мере увеличения вязкости высыхающего шлама навеску цепей делают более разреженной. В печах 5×185 м устанавливают цепи со следующими характеристиками: длина цепной завесы 40—50 м, масса цепей 170—225 т, поверхность цепей 3500—4500 м². Обычно отношение поверхности цепей к поверхности футеровки в цепной зоне равно 2,5—4 и более.

Достоинством гирляндной цепной завесы является высокий (на 30—35% больше) коэффициент теплоотдачи от единицы поверхности цепи материалу [125—210 кДж/(м²·град·ч)], чем цепей со свободно висящими концами, что позволяет уменьшить массу цепей. Гирляндные завесы лучше транспортируют материал, меньше истирают футеровку и образовавшиеся сухие гранулы. Цепные завесы со свободно висящими цепями просты в монтаже и эксплуатации, у них меньше газодинамическое сопротивление 5,89—19,62 Н/м² (0,6—2 мм вод. ст.), но они интенсивно истирают сухие гранулы. Такие завесы хорошо служат при высокой влажности и пластичности шлама.

В большинстве мощных вращающихся печей (5×185 м и др.) установлены гирляндные винтовые завесы или комбинированные цепные завесы.

**Теплообменники.** Интенсификация теплообмена и массообмена в зоне подогрева осуществляется путем установки различных теплообменников: ячейковых металлических и керамических, цепных и т. д. Назначение теплообменных устройств заключается в следу-

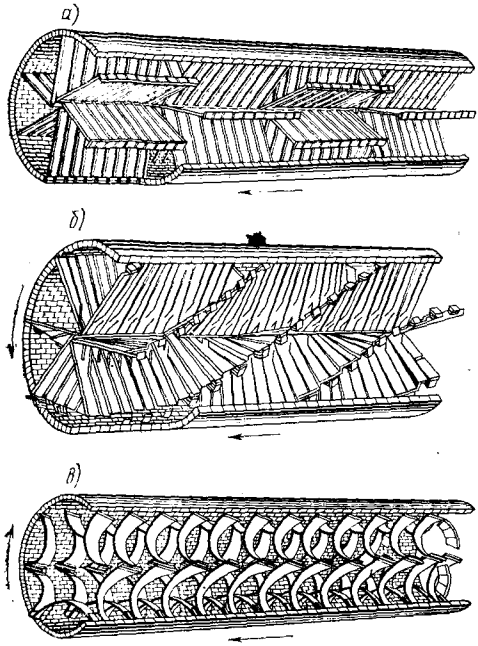



Рис. 46. Общий вид металлических теплообменников различной конструкции:
*а* — ячейковый; *б* — шарнирно-винтовой; *в* — циклоидный; ←——— направление движения материала; ←–·–·– направление вращения печи

ющем: они увеличивают поверхность теплообмена газов с материалом, разделяя поток материала на несколько более мелких потоков, воспринимают тепло газов и регенеративно передают его материалу, турбулизируют газовый поток, интенсифицируют конвективный теплообмен, способствуют перемешиванию материала, защищают цепную завесу от перегрева за счет понижения температуры газов. В области температур выше 1273 К теплообменники выполняют роль экранов, препятствующих излучению тепла из высокотемпературных зон печи, что способствует повышению температуры в зоне спекания.

Поскольку на участке теплообменников обжигаемый материал представляет собой порошок, то увеличение поверхности соприкосновения его с газами, обладающими к тому же высокой скоростью, приводит к существенному возрастанию пылеуноса. Для уменьшения последнего рекомендуется поддерживать влажность материала, выходящего из теплообменников, не менее 2—3%.

*Металлические теплообменники* бывают ячейковые, шарнирно-винтовые, гирляндные, циклоидные (рис. 46).

Ячейковые теплообменники в печи 4,5×170 и 5×185 м устанавливают на расстоянии 3—5 м от цепной завесы в зоне температур газов 1373—1473 К. Они состоят обычно из трех секций длиной ~3,6 м каждая при расстоянии между секциями ~0,4 м. Теплообменник делит сечение печи на шесть ячеек, по каждой из которых движется материал. Материал поступает в теплообменник с влажностью 8—10%, а выходит с влажностью 2—3%. Ячейковый теплообменник конструкции Южгипроцемента состоит из четырех секций длиной 4,4 м, смещенных одна относительно другой на некоторый угол (рис. 46, *а*). Полки каждой секции набраны из теплообменных элементов-пластин. Общая поверхность такого теплообменника равна 490 м², а полная длина — 15,6 м.

Шарнирно-винтовой теплообменник конструкции Гипроцемента также собирают из отдельных теплообменных элементов, но он не-

прерывен на длине 9,5 м и имеет форму многозаходного винта (рис. 46, *в*). Материал движется по винтообразным каналам теплообменника навстречу газам. Общая поверхность теплообменника 545 м².

Получили распространение цепные (периферийные) теплообменники, представляющие собою цепные гирлянды с малой стрелой прогиба, прикрепленные к корпусу печи по окружности (рис. 47), т. е. перпендикулярно оси печи. Цепи могут быть натянуты без провисания, тогда они практически не разрушают сухие гранулы материала. Газы, поступающие в теплообменник, имеют температуру 1473—1523 К, а выходящий из него материал — 573—593 К. Длина теплообменника 6—10 м, поверхность 170—800 м².

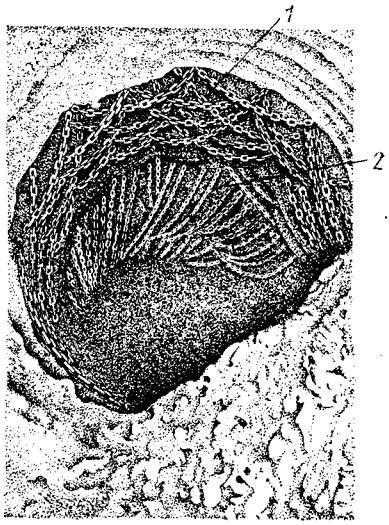



Рис. 47. Цепной теплообменник:
*1* — короткие гирлянды теплообменника; *2* — гирлянды цепной завесы

НИИЦементом предложена конструкция теплообменника, теплообменные элементы которого — изогнутые стальные пластины — также расположены вблизи поверхности футеровки (по периферии) и прикреплены к корпусу печи обоими концами (см. рис. 46, *б*). Лопасти, имеющие длину 2,4 м, обращены выпуклой стороной к оси печи и устанавливаются по шести на одной окружности. Теплообменник работает по пересыпному принципу, имеет площадь 170—200 м² и устанавливается на длине 12—18 м. Несколько изогнутые трапециевидные лопасти его легко входят в материал и не разрушают гранул.

В звеньевом конусно-втулочном теплообменнике конструкции НИИЦемента теплообменным элементом являются не пластины, а полые конусы, соединенные в короткие гирлянды, подвешиваемые в печи так же, как и пластины по периферии. Полый конус (*D*-450 мм, *L*-450 мм) нагревается быстро и отдает тепло попадающему внутрь его материалу.

Подобная же идея заложена в звеньевой конусно-втулочный теплообменник НИИЦемента, но теплообменный элемент в последнем представляет собой не пластину, а гирлянду из пяти звеньев, имеющих форму усеченного конуса.

Применяются и теплообменники в виде пересыпающих лопастей, прикрепляемых в определенном порядке к корпусу печи. В регенеративно-пересыпном теплообменнике Южгипроцемента лопасти заменены ковшами, которые обеспечивают пересыпание материала из ковша в ковш, а не в середину газового потока. Пересыпание материала приводит к его взвешиванию в газовом по-

токе и интенсивному теплообмену, но при этом сильно возрастает пылевынос материала. Применение пересыпных лопастей должно сочетаться с эффективной плотной цепной завесой.

При температуре газов 1473—1673 К теплообменники изготовляют из керамического материала. Керамический теплообменник состоит из трех секций длиной 2—3 м каждая, удаленных друг от друга на расстояние 5 м. В секциях имеется три канала для прохождения газов и материала. Каналы в последующей секции смещены по отношению к каналам предыдущей секции на угол 60° во избежание сквозного прохода газов. Керамические теплообменники сложны в изготовлении и быстро выходят из строя, что ставит под сомнение целесообразность их применения.

Для улучшения теплоотдачи в зоне кальцинирования устанавливают *экранирующие теплообменники,* представляющие собой специальной формы металлические жароупорные изделия следующих размеров: длина пластинки, встраиваемой в футеровку, 120 мм, размеры выступающей над футеровкой части в плане 130×117 мм, а высота выступающей части 65 мм. Масса каждого теплообменника 3,3 кг. Экранирующие теплообменники, воспринимая тепло от газов, нагреваются и передают тепло материалу. При их применении возрастает теплопередающая поверхность футеровки, что интенсифицирует теплопередачу.

На отдельных заводах для увеличения теплопередающей поверхности в зоне кальцинирования кирпичи укладывают так, что они образуют выступы и впадины (рифленая футеровка). Однако рифленая футеровка часто замазывается пластичным материалом и не выполняет своего назначения.

В результате применения теплообменников производительность печи повышается на 10—15% и уменьшается расход тепла на обжиг клинкера на 10—14%. Однако для уменьшения пылеуноса, который возрастает при применении теплообменников, в печи необходимо встраивать фильтр-подогреватели. Высокоэффективная работа теплообменников возможна лишь при стабильном температурном режиме в печи; нарушение режима обжига приводит к выходу их из строя (выгорание) или замазыванию их влажным материалом.

Вращающиеся печи для мокрого способа производства в настоящее время изготовляют только с применением комплекса теплообменных устройств. В частности, печи 4×150, 4,5×170, 5×185 м оборудуют фильтр-подогревателями, гирляндными цепными завесами и металлическими теплообменниками.

**Движение газов и материала в печи.** Скорость движения газов по длине печи различна на отдельных ее участках и изменяется от 6 до 13 м/с. Напор, затрачиваемый на перемещение газов через печь, расходуется на преодоление гидравлического сопротивления, слагающегося из сопротивления трения, местных сопротивлений в различных зонах печи, сопротивления подъема газов и на создание скорости газов при выходе их из печи. С наиболее высокой скоростью газы движутся вблизи оси печи, а с наименьшей — в слоях,

прилегающих к футеровке. В печах с расширенными зонами в начале этих зон появляются обратные токи газов вдоль стенок. На характер распределения скоростей газов в начале печи существенное влияние оказывают конструкция головки печи и тип холодильника, а в конце печи — размер и конфигурация пыльной камеры. Навеска цепей способствует выравниванию скорости движения газов по вертикальному сечению печи.

Порошкообразная, частично или полностью гранулированная сырьевая смесь, удерживаемая силами трения на поверхности футеровки, поднимается при вращении печи до тех пор, пока частички ее не достигнут плоскости, образующей с горизонталью угол, приближающийся к углу естественного откоса. Достигнув этого уровня, частички материала скатываются под действием силы тяжести по плоскости, образованной материалом. Тот отрезок времени, в течение которого частичка, начав движение из какой-то определенной точки, вновь придет в точно такое же положение, но продвинувшись при этом на определенное расстояние вперед, условно называют полным циклом движения. В течение одного цикла движения каждая частичка обжигаемой сырьевой смеси один раз находится на поверхности слоя материала и, следовательно, непосредственно соприкасается с дымовыми газами лишь на протяжении очень небольшого отрезка времени. Все остальное время частичка находится в толще слоя материала. Продолжительность полного цикла движения частиц и период их пребывания на поверхности слоя и в контакте с футеровкой зависят от коэффициента заполнения печи материалом, числа оборотов печи, а также от диаметра печи и размеров самих частиц.

При неполной загрузке печи материалом условия обжига каждой отдельной частички улучшаются, но в целом использование тепла газов будет недостаточно эффективным вследствие небольшой поверхности соприкосновения обеих сред. При чрезмерно большой загрузке печи условия получения хорошо прогретого продукта сильно усложняются. Поэтому необходимо вести обжиг при оптимальной степени наполнения печи материалом, при которой теплообмен между газами и твердым материалом достигает максимума. В практических условиях работы печей коэффициент заполнения их материалом обычно равен 10—20%.

Характер движения порошкообразного материала по длине печи усложняется явлением скольжения материала по поверхности футеровки, фракционированием материала и различной скоростью движения частиц различных размеров. Средняя скорость движения частиц разного размера, определенная методом радиоактивных индикаторов («меченых атомов» — $^{140}La$), на различных участках вращающейся печи 5×185 м составляла 0,5—3 м/мин, однако в отдельных случаях на узких участках исследователи отмечали скорости движения порядка 5—17 м/мин. Наиболее быстро перемещается материал в зоне декарбонизации, поскольку выделяющийся в большом количестве $CO_2$ аэрирует порошкообразную шихту, придавая ей способность течь. Достаточно быстро движется он

также и в конце зоны цепей, если влажность его при этом мала (3—10%). В зоне спекания скорость движения материала наиболее низкая вследствие агрегирования (слипания) мелких частиц материала в крупные и связующего действия жидкой фазы, содержащейся в поверхностных слоях гранул. Время пребывания материала в больших печах в зависимости от различных факторов составляет 2,5—3 ч. Отдельные же гранулы материала (в основном очень мелкие) могут находиться в печи и более длительное время.

Различная скорость движения материала в печи приводит к неравномерному распределению его по длине агрегата, и, следовательно, степень заполнения объема печи в разных зонах оказывается неодинаковой. В подготовительных зонах продвижение материала тормозится также теплообменными устройствами. В результате действия указанных факторов обжигаемый материал во вращающейся печи движется, как правило, волнообразно.

**Температура газов и материала.** Определение температуры газов и материала по длине вращающейся печи представляет большие трудности и до сих пор еще не осуществлено с достаточной точностью. Наиболее согласующиеся результаты были получены различными исследователями при определении температур с помощью термопар, вмонтированных через корпус и футеровку внутри печи и погружаемых поочередно при вращении печи то в материал, то в газовый поток.

На протяжении ~40 м длины от ее холодного конца температура материала изменяется незначительно, оставаясь равной 373—423 К, а температура газов снижается от 1073 до 523 К. Тепло на этом участке расходуется на удаление воды из сырьевого шлама. После удаления значительного количества воды из материала наблюдается весьма интенсивное повышение его температуры. При достижении 1173 К начинается быстрая декарбонизация углекислого кальция, в результате чего температура материала возрастает очень незначительно. Далее, за счет развития экзотермических реакций температура материала весьма быстро повышается до 1473—1573 К и затем несколько медленнее до 1673—1773 К. Наименьший перепад температур между газами и материалом имеет место в зоне спекания. Во всех остальных зонах различие между температурами газа и материала может достигать 673—873 К.

Максимальная температура газов в печах, работающих как по мокрому, так и по сухому способам производства, находится в пределах от 1973 до 2173 К. При этом наиболее высокие значения температуры газов присущи сухому способу производства.

**Теплообмен.** Передача тепла от газового потока материалу и футеровке печи осуществляется лучеиспусканием и конвекцией. Тепло, получаемое футеровкой, передается открытой поверхности материала также лучеиспусканием, а слоям материала, прилегающим к футеровке,— теплопроводностью. Поэтому частички материала подвергаются интенсивному нагреву лишь при попадании на поверхность слоя или футеровку. При оптимальных значениях степени заполнения печи материалом и скорости ее вращения пересы-

пание частиц смеси осуществляется настолько интенсивно, что обеспечивается практически равномерное распределение температур по толщине слоя. Дальнейшее увеличение скорости вращения печи при этом уже не влияет на распределение температур в массе обжигаемого материала. Характер теплопередачи и количество передаваемого тепла являются неодинаковыми для различных зон вращающейся печи. Передача тепла от газов к материалу в зоне спекания осуществляется весьма интенсивно и в основном (на 80—90%) путем излучения. В зонах декарбонизации, подсушки и подогрева в передаче тепла преобладает доля конвекции, в связи с чем для поддержания теплообмена на высоком уровне на названных участках печи должна увеличиваться эффективно действующая теплообменная поверхность (теплообменники, цепи).

**Превращения материала по длине печи при мокром способе производства.** Рассмотренные ранее химические реакции образования основных минералов клинкера протекают в практических условиях во вращающейся печи за сравнительно короткий период времени и сопровождаются непрерывным изменением физических свойств обжигаемого материала. В соответствии с теорией обжига, разработанной советским ученым В. Н. Юнгом, вращающуюся печь в зависимости от характера процессов, протекающих в обжигаемом материале на различных ее участках, условно можно разделить на следующие шесть температурных зон: зону испарения (или сушки), зоны подогрева и декарбонизации, экзотермическую зону, зоны спекания и охлаждения. Более половины длины всей печи составляют подготовительные зоны (испарения и подогрева) — 50—60%; зона кальцинирования — 20—23%, зона экзотермических реакций — 5—7%; зона спекания — 10—15% и зона охлаждения — 2—4% длины печи.

Изучение процессов превращения сырьевого шлама по мере продвижения его от холодного до горячего конца вращающейся печи осуществлялось в заводских условиях на агрегате размером 4,5×135 м. В печи имелись следующие теплообменные устройства: цепная завеса (20 м), цепной теплообменник (10 м), керамический теплообменник (6 м) и рифленая футеровка (16 м). Результаты исследования приведены на рис. 48.

При мокром способе производства во вращающуюся печь подается сырьевая смесь влажностью порядка 29—53% (шлам). Шлам поступает в *зону испарения* (цепей), налипает на цепи и достаточно интенсивно высушивается. По мере удаления из шлама свободной и адсорбционной воды вязкость его возрастает, что приводит к комкованию материала. Подсушенный шлам отстает от цепей при их соударениях и в виде кусков (гранул) различной величины и пыли (частицы менее 1 мм) выходит из цепной завесы. Влажность выходящего из цепной зоны материала должна быть не ниже 8—10%, так как при более низкой влажности возникает опасность выгорания цепей, пересушки материала и его сильного измельчения цепями, что приводит к резкому возрастанию пылеуноса. В зоне испарения материал длительное время имеет температуру 343—

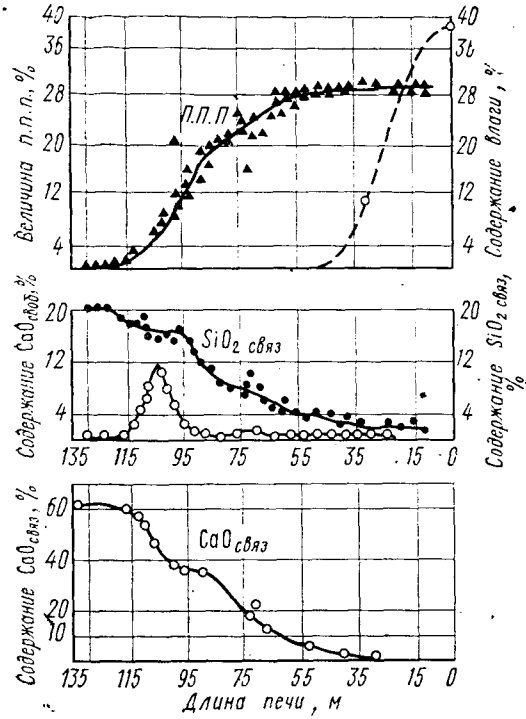



Рис. 48. Изменение содержания в обжигаемом материале по длине вращающейся печи свободной и связанной CaO, связанной $SiO_2$ и воды

353 К, лишь в конце этой зоны температура материала повышается до 423—473 К. При повышении температуры до 423—473 К частично нарушаются пластические свойства глины и крупные комья материала при перекатывании распадаются на более мелкие гранулы. Количество частиц размером менее 1 мм в материале достигает 12—40%.

В конце зоны цепей на поверхности гранул материала конденсируются пары щелочных и сульфатных соединений, выносимых дымовыми газами из высокотемпературных зон печи с образованием $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$, $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$ и их твердых растворов.

В *зоне подогрева*, ограниченной температурой 423—1123 К, в сырьевой смеси начинают протекать химические реакции распада одних и синтеза других минералов. При 723—773 К из глинистых минералов удаляется большая часть кристаллохимической воды, а к концу зоны образуется метакаолинит и появляются свободные окислы. Количество связанной CaO на протяжении зоны возрастает от 0 до 30%, а связанной $SiO_2$ — от 2 до 15%. Свободная CaO практически отсутствует, так как она сразу же вступает во взаимодействие с кислотными окислами, в результате чего образуются различные промежуточные соединения. Уже при ~ 573 К поверхность кристаллов кальцита покрывается чешуйками промежуточных соединений, средние показатели преломления которых по мере повышения температуры возрастают от 1,600 до 1,646. На зернах кварца также образуется кайма новообразований, показатели светопреломления такой величины характерны для CS, CA, $C_3S_2$, $\alpha$-$C_5A_3$, $C_2MS_2$ и ряда других минералов. В составе этой группы новообразований перемежающихся с непрореагировавшим бурым глинистым веществом, присутствуют и более сложные соединения [3 $CaO \cdot 3\ Al_2O_4 \cdot CaSO_4$; $2(2\ CaO \cdot SiO_2) \cdot CaCO_3$; $2\ CaO \cdot SiO_2 \cdot CaSO_4$; $2\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и др.], идентификация которых затруднена. Отчетливо наблюдают-

ся остаточные зерна кальцита, α-кварца, α-тридимита, аморфизованное глинистое вещество и идентифицируются сульфаты и карбонаты натрия и калия, $CaSO_4$. Интервал температур от 873 до 1123 К весьма благоприятен для протекания различного рода топохимических реакций, так как в этот период все сырьевые компоненты претерпевают радикальные изменения. Кроме того, вследствие наличия в шихте щелочей и сульфатов уже при 773—873 К появляются в небольшом количестве (в виде капель) неустойчивые эвтектические расплавы, катализирующие процесс образования минералов.

При температуре 423—573 К из сырьевых гранул удаляется практически вся свободная и адсорбционная вода, что сопровождается уплотнением их структуры и сцеплением частиц друг с другом. В результате прочность гранул возрастает, причем особенно сильно у зерен размером менее 5 мм. На участке печи 45—60 м (623—773 К) прочность гранул понижается из-за деформации расширение — усадка кристаллов глинистых минералов при их дегидратации. После выхода из решеток алюмосиликатов практически всей воды и активных термических превращений других компонентов шихты при 873—973 К (65—70 м) развиваются топохимические реакции взаимодействия окислов, сопровождающиеся новым упрочнением гранул. Хотя прочность гранул материала на этом участке печи в среднем достаточно высокая (0,8—4,0 МПа), происходит истирание их при трении о футеровку и друг о друга и в материале постепенно увеличивается количество пылевидной фракции. Часть этой пыли поднимается и уносится газовым потоком.

В *зоне кальцинирования,* ограниченной температурой 1123—1373 К, практически завершается процесс диссоциации углекислых солей магния и кальция, в результате чего в материале появляется значительное количество свободной окиси кальция, т. е. при этих температурах скорость диссоциации $CaCO_3$ превышает скорость связывания CaO в соединения. Количество связываемых CaO и $SiO_2$ в пределах этой зоны возрастает, но менее интенсивно, чем в зоне подогрева, поскольку к 1173—1273 К скорость реакций образования минералов начинает определяться скоростью диффузии ионов $Ca^{2+}$ через слой новообразований на частицах кислотных окислов. Толщина реакционных каемок (оболочек) на крупных зернах кварца составляет, например, 4—16 мкм. Новообразования представлены мельчайшими волокнами, чешуйками, зернами в основном с $N_{ср}=1{,}636—1{,}693$ и реже с $N_{ср}=1{,}709—1{,}714$ и выше. В соответствии с указанными пределами изменения показателей преломления в составе обжигаемого материала наряду с промежуточными минералами, образовавшимися в зоне подогрева, присутствуют в большем или меньшем количестве также $\beta$-$C_2S$, $\alpha$-$C_2S$, $C_3A$, $C_6A_xF_y$.

Степень наложения процессов разложения известняка и связывания окиси кальция в соединения зависит от типа сырьевых компонентов шлама и тонкости их помола. При обжиге, например, натурального мергеля, в котором карбонат кальция и глинистая со-

ставляющая тонкодисперсны и тесно перемешаны друг с другом, связывание значительного количества CaO наблюдается уже при относительно низких температурах. Если же обжигается смесь из крупнокристаллического плотного известняка, а также плотного глинистого сланца, то связывание окиси кальция начинается при высоких температурах — при температуре интенсивной диссоциации карбоната (1173—1273 К). В зависимости от указанных факторов в печах разной конструкции максимальное количество свободной CaO в обжигаемом материале может составлять 12—35%. Правда, при этом может еще сохраняться некоторое количество $CaCO_3$ (рис. 48).

Максимум содержания свободной CaO в материале обычно приходится на конец зоны декарбонизации.

В зоне кальцинирования в результате развивающегося процесса твердофазового синтеза начинается процесс постепенного укрупнения пылевидных частичек смеси, приводящий при дальнейшем повышении температуры к превращению всего порошкообразного материала в зерна клинкера. Вместе с тем в результате декарбонизации $CaCO_3$ в гранулах материала развивается пористость, что замедляет процессы синтеза минералов и рекристаллизации структуры их кристаллов, а также приводит к понижению прочности гранул. Лишь при начальном интенсивном выделении $CO_2$ прочность гранул снижается резко (70—105 м длины печи), в последующем величина их прочности остается примерно на одном уровне из-за параллельно протекающего процесса твердофазового спекания, усиливающего степень сцепления частиц в зерне.

В *зоне экзотермических реакций* (1373—1573 К), в пределах которой осуществляется образование основных количеств таких минералов, как $C_3A$, $C_6A_xF_y$ ($C_4AF$) и $C_2S$, завершается процесс твердофазового спекания материала. Количество свободной извести в материале в пределах этой зоны уменьшается; практически равной нулю становится и величина потерь при прокаливании. Количество связанной $SiO_2$ приближается к своему максимуму. Связывание CaO осуществляется минералами низкой степени насыщения известью (CA, CS, $C_5A_3$ и т. п.) с образованием соединений высокой основности ($C_2S$, $C_3A$, $C_4AF$) и равновесного состава. Все образовавшиеся ранее промежуточные соединения в пределах данной зоны распадаются. Образуются твердые растворы $NC_8A_3$, $KC_8A_3$, $KC_{23}S_{12}$; $C_3S$ образуется в количестве 5—15%. Окись магния представлена крупными кристаллами периклаза. В конце зоны в материале образуется эвтектический расплав.

Материал в этой зоне в значительной степени уже агрегирован в гранулы размером 2—10 мм. Изменяется и окраска материала из светло-коричневой в светло-серую вследствие связывания $Fe_2O_3$ в соединения. Все новообразования достаточно отчетливо можно наблюдать под микроскопом в виде кристалликов размером 0,5—10 мкм. В конце зоны, когда в системе появляется расплав, гранулы обжигаемого материала теряют жесткость и становятся пластичными.

Расположение зоны экзотермических реакций в печи можно установить по световому эффекту, наблюдаемому на границе между зоной кальцинирования и зоной экзотермических реакций. В зоне кальцинирования температура материала изменяется незначительно вследствие непрерывного расхода тепла на разложение $CaCO_3$, а в зоне экзотермических реакций на расстоянии 3—4 м длины печи происходит быстрое повышение температуры материала на 100—200°. С повышением температуры также весьма значительно повышается светоизлучение материала и в результате на границе двух зон возникает пограничный световой контраст, условно разделяющий материал на «черный» и «светлый». Способствует усилению контраста и тот факт, что температура газов в зоне экзотермических реакций остается практически неизменной, а в зоне кальцинирования значительно понижается. Если погасить факел, то световой контраст ослабляется и весь материал представляется раскаленным с постепенно убывающей по мере удаления от зоны спекания интенсивностью излучения.

В *зоне спекания* (1573—1723—1573 К) происходит частичное плавление материала. В состав жидкой фазы переходят минералы $C_3A$, $C_5A_3$, $C_2F$, $C_4AF$, все легкоплавкие примеси сырьевой смеси и MgO; в твердом состоянии остаются в основном $C_2S$, CaO и образовавшиеся на низкотемпературной стадии кристаллы $C_3S$. Реакция образования $C_3S$ и кристаллизация последнего из расплава протекают быстро. В этой зоне CaO связывается практически полностью (остаток до 1%), но 1—2% $SiO_2$ часто остаются в клинкере в несвязанном состоянии. Усвоение остаточных 0,5—2% CaO в клинкере протекает медленно из-за неоднородности состава материала и практически не доходит до конца.

Количество жидкой фазы, образующейся в клинкере разного состава при 1673—1773 К, составляет 15—35%. Плавление легкоплавких минералов начинается в поверхностных слоях зерен, а затем постепенно распространяется по направлению к их середине. Так как при этом материал находится в непрерывном движении (перекатывается), то создаются весьма благоприятные условия для слипания мелких зерен в более крупные гранулы.

В последней зоне — зоне охлаждения — температура клинкера сравнительно медленно понижается от 1573 до 1373—1273 К. При этом часть жидкой фазы клинкера кристаллизуется, выделяя такие минералы, как $C_3A$, $C_4AF$, $C_2S$, MgO и в небольшом количестве $C_3S$, а часть ее затвердевает в виде стекловидной фазы. Возможен распад твердых растворов минералов клинкера. Так, в случае очень медленного охлаждения преимущественно высокобелитовых клинкеров может наблюдаться явление рассыпания их в порошок в результате превращения $\beta$-$C_2S$ в $\gamma$-$C_2S$. Предотвращают этот распад термической закалкой клинкеров, т. е. быстрым их охлаждением путем опрыскивания водой непосредственно на ковшовом транспорте.

Слабо спекшиеся зерна клинкера в процессе их движения по холодильнику частично истираются, вследствие чего образуется так

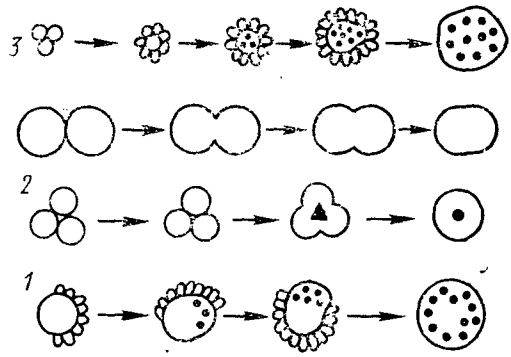



Рис. 49. Схематическое изображение возможных путей агрегирования обжигаемого материала в интервале температур от 1573 до 1723 К

называемая «клинкерная пыль», попадающая вновь в печь с вторичным воздухом, подаваемым для горения топлива.

**Механизм образования зерен клинкера.** Агломерирование (агрегирование) пылевидной фракции обжигаемого материала начинается при ~ 873—1173 К в результате протекания реакций в твердом состоянии. Процесс агломерирования по механизму близок к процессу рекристаллизации, и движущей силой его является различие между величинами свободной поверхностной энергии порошкообразной сырьевой смеси и более крупнозернистого продукта ее агрегирования.

В зону спекания поступает материал, основная масса гранул которого имеет размеры 0,5—30 мм, причем эти гранулы характеризуются разной плотностью, в связи с чем процесс их агломерирования сопровождается непрерывным протеканием процесса усадки каждого зерна. В зернах также еще не завершились реакции образования минералов. Все это сильно усложняет механизм процесса образования конгломератов в зоне спекания.

В зоне спекания процесс агломерирования частиц интенсифицируется под воздействием жидкой фазы. Можно предположить следующие пути образования крупных зерен клинкера (рис. 49). В локальном объеме материала, случайно обогащенном легкоплавкими компонентами, слипается какое-то количество мелких частиц (схема *3*). Расплав стягивает частицы и удерживает их в небольшом конгломерате. При перекатывании этого конгломерата в массе материала в результате соударений он уплотняется и упрочняется. За счет прилипания к нему пылевидных частиц уплотнившееся ядро конгломерата растет в размерах. Возможно также слипание и более крупных зерен материала (схема *2*). Площадь контакта таких зерен в начальный момент невелика, но под воздействием вышележащих слоев материала и соударений при перекатывании контактные участки расширяются, а поры между частицами заполняются материалом за счет его пластического течения. Способствуют заполнению пор непрерывно идущие в материале реакции образования минералов и процесс усадки. Образование крупных зерен клинкера может происходить и путем непрерывного налипания мелких частиц на поверхность уже достаточно больших гранул (схема *1*). Сцепление частиц также осуществляется силами по-

верхностного натяжения расплава. Практически в обжигаемом материале, движущемся во вращающейся печи, одновременно реализуются все названные схемы агрегирования, но в отдельных зонах печи может превалировать какой-либо один процесс образования конгломератов. Так, в начале зоны спекания агрегируются преимущественно мелкие частицы по первой схеме, а в середине и конце зоны спекания преобладает механизм роста крупных зерен за счет налипания на них более мелких частиц. Изучение изменения зернового состава обжигаемого материала по длине вращающейся печи, проведенное на разных заводах, показало, что действительно вначале в материале убывает количество зерен размером 0,1—3 мм и увеличивается размером 5—10 мм, а в дальнейшем возрастает количество зерен размером более 10 мм.

Скорость процесса агломерирования возрастает с увеличением количества расплава. Шихты с низким силикатным модулем (много плавней) интенсивно агломерируются при низких температурах ($\sim$1573 К), вследствие чего в зону спекания поступают крупные зерна клинкера, прогрев которых затруднен. Это обстоятельство неблагоприятно сказывается на процессе связывания CaO. Такое же положение возникает и в том случае, если при нормальном силикатном модуле ($n \simeq 2$—3) величина глиноземного модуля сильно понижена ($p<1$). Шихты с высокими значениями $n=2$—3 и $p=1{,}5$—2 и более при $KH>0{,}85$ интенсивно агломерируются в середине зоны спекания, т. е. при 1673—1773 К, образуя при этом зерна клинкера среднего размера (10—20 мм) и весьма однородной гранулометрии. В этом случае реакции минералообразования успевают дойти практически до конца еще до начала процесса образования конгломератов, поэтому процесс агломерирования не влияет на скорость связывания CaO.

Процесс формирования зерен клинкера во вращающейся печи регулировать очень трудно. Исследователями отмечено, что скорость процесса агрегирования при всех прочих равных условиях может изменяться с изменением вязкости расплава, возрастая с уменьшением $\eta$. Зерновой состав клинкера существенно изменяется и при изменении положения зоны спекания (формы и длины факела) во вращающейся печи.

В том случае, когда в результате чрезмерно высокой температуры обжига или повышенного содержания минералов-плавней в спекающейся массе образуется большое количество расплава (более 40%), может наблюдаться явление «сваривания» клинкера, т. е. образование «сваров» крупных комьев из спекающейся массы. Прогрев такого рода крупных комьев затруднен, вследствие чего в их середине может остаться непрореагировавшая масса, хотя поверхностный слой будет представлять собой высококачественный, а частично «пережженный» клинкер. В практике это явление называют иногда «пережогом» клинкера и стараются его избегать.

**Кольцеобразование в печи.** В результате высыхания шлама и при появлении расплава спекающийся материал комкуется (агломерируется). Комкование шлама и клинкера часто происходит не-

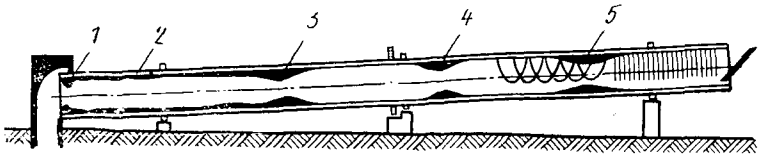



Рис. 50. Зоны образования колец во вращающейся печи при мокром способе производства:

*1* — клинкерное кольцо; *2* — обмазка на футеровке в зоне спекания; *3* — кольцо перед зоной спекания; *4* — кольцо в зоне декарбонизации; *5* — шламовое кольцо

равномерно, вследствие чего в отдельных зернах печи возникают участки с налипшим на футеровку материалом (рис. 50). Налипший материал постепенно приобретает форму кольца, размеры которого непрерывно возрастают за счет прилипания все новых и новых слоев массы. Шламовые и клинкерные кольца уменьшают поперечное сечение печи, что затрудняет продвижение обжигаемого материала и газов и приводит к увеличению теплового и аэродинамического напряжения печи, нарушающего ее нормальную работу.

Шламовые кольца, образующиеся возле самого обреза печи, задерживают шлам и приводят к переливанию последнего в пылеосадительную камеру. Причиной их возникновения является быстрое загустевание шлама, обусловливаемое интенсивным его обезвоживанием при высокой температуре отходящих газов и связыванием свободной воды частицами материала, выносимыми из высокотемпературных зон печи дымовыми газами. Чем выше температура отходящих газов и больше количество выносимой из печи пыли, тем вероятнее образование в печи шламового кольца. Способствует образованию шламового кольца замедление движения материала в начале печи (например, при наличии фильтр-подогревателей), а также высокая пластичность высыхающего шлама. Следовательно, шламовые кольца образуются лишь тогда, когда имеют место указанные особенности процесса обжига. Причины образования колец в зоне высоких температур весьма многочисленны. Их образованию способствуют все те факторы, которые повышают способность обжигаемого материала налипать на футеровку. Механизм образования приваров связан с образованием в обжигаемом материале легкоплавких участков, переходящих при 1473—1573 К в расплав. Расплав взаимодействует с футеровкой и образует на ее поверхности вязкий слой, на который налипает обжигаемый материал. В дальнейшем кольцо получает несколько больше тепла за счет своей экранирующей способности (получает дополнительное количество тепла излучением из зоны спекания) и вследствие этого сохраняет повышенное количество расплава, за счет которого и увеличивается в размере.

Образованию колец способствуют колебания в химическом составе сырьевой смеси, неравномерное питание печи сырьевой смесью и топливом, непостоянство зернового состава шихты и твердого

топлива, наличие в составе сырья повышенного количества щелочных окислов, сульфатов, окиси железа, а также присадка золы топлива. Все указанные факторы приводят к появлению в обжигаемом материале при 1373—1473 К неравновесной жидкой фазы, способствующей агломерированию порошка и прилипанию его к футеровке. Низкотемпературный расплав образуется не во всем объеме материала, а в зонах, обогащенных железом, серой, щелочами. Легкоплавкие частички золы топлива также способствуют налипанию материала на футеровку. При неравномерном питании печи материалом в результате его волнообразного движения в тот период, когда загрузка печи на данном ее участке минимальна, материал нагревается до 1573—1623 К, т. е. перегревается, и в нем образуется эвтектическая жидкая фаза, что также способствует формированию колец.

Химический состав материала в кольцах отличен от химического состава клинкера. Принято в зависимости от преобладания в нем того или иного элемента различать кольца щелочные, сульфатные и т. п. Способствует развитию колец и небольшой диаметр печи; в печах большого диаметра образование колец наблюдается редко.

Удаление колец из печи сопряжено с большими трудностями. Чаще всего изменяют химический состав сырьевой смеси, увеличивая кремнеземный модуль ее до 4, и, интенсифицируя процесс обжига, стремятся к тому, чтобы трудноспекающаяся шихта прореагировала с материалом кольца с образованием мелких пористых гранул клинкера. В результате такого процесса кольцо постепенно разрушается и восстанавливается нормальный режим работы печи. В отечественной и зарубежной практике проводятся опыты по разрушению колец путем их расстреливания со стороны горячего конца печи разрывными пулями. В ряде случаев для удаления колец приходится останавливать печь и разбивать их механическим путем.

**Образование пыли и расслоение материала.** Основным источником *пылевидной фракции* (частицы размером менее 1 мм) в подготовительных зонах вращающейся печи является механическое разрушение цепями высохших сырьевых гранул, раздавливание их слоем лежащего выше материала и истирание о футеровку. По различным данным, материал влажностью 0—5% в конце зоны цепей содержит до 30—40% пылевидной фракции. Сырьевые гранулы продолжают истираться, а частично и разрушаться на протяжении зон подогрева и декарбонизации, вследствие чего количество пылевидной фракции в материале в начале зоны появления расплава может достигать 50—70%. Значительная часть этой пыли выносится дымовыми газами из вращающейся печи и осаждается в пылеулавливающих устройствах. Методом радиоактивных индикаторов ($^{140}La$) установлено, что наибольшее количество пыли дымовые газы выносят из материала в конце зоны цепей, в зоне теплообменников и в конце зоны кальцинирования. В некоторых случаях заметное количество пыли образуется и в зоне охлаждения.

На величину пылеуноса из вращающейся печи оказывают влияние многие факторы: вид сырьевых материалов, скорость газового

потока в печи, конструкция теплообменных устройств и самого печного агрегата. Пылеунос возрастает при использовании непластичного сырья, высокой скорости газового потока в конце печи (более 6 м/с), увеличении поверхности встроенных теплообменных устройств. В большем количестве из материала уносится карбонатный компонент, в меньшем — глинистый и железосодержащий компоненты.

Уменьшается пылеунос при обогащении воздуха кислородом (так как уменьшаются общий объем и скорость движения газов), замене свободно висящих цепей на гирляндные, установке улавливающих пыль фильтр-подогревателей и т. д. Величина пылеуноса в печах различной конструкции неодинакова: при мокром способе производства в длинных печах она составляет 10—20% (по отношению к сухой сырьевой смеси), в коротких печах и печах с концентраторами шлама — 10—25%, при сухом способе производства в печах с циклонными теплообменниками — 25—30% и в печах с конвейерными кальцинаторами — 1,5—9%.

Поскольку наибольшее количество пыли выделяется из зон подсушки, кальцинирования и экзотермических реакций, то основная ее масса состоит из смеси обожженной глины и неразложенного известняка. В составе пыли может содержаться 10—20% клинкерных минералов: β- и γ-$C_2S$ (8—10%), $C_2F$ и $C_4AF$ (10—12%); присутствия $C_3S$ в ней не наблюдалось. С повышением содержания в пыли клинкерных минералов возрастает и содержание свободной извести с 2 до 14%. В повышенном количестве (по сравнению со шламом) в пыли содержатся щелочи и сульфаты. Щелочные соединения представлены сульфатами, карбонатами и бикарбонатами натрия и калия, а также щелочными силикатами переменного состава с $N=$ $=1{,}530$—$1{,}540$. Количество $K_2O$ и $Na_2O$ в пыли, улавливаемой электрофильтрами, изменяется от 0,3 до 45% при преобладании окиси калия. Количество $K_2O$ в пыли возрастает при использовании для приготовления шлама морской воды. При этом в тонких фракциях пыли (III поле электрофильтра) содержание щелочей в 3—4 раза выше, чем в бункерах I и II полей. При смешении всех проб пыли, осажденной в пыльной камере и электрофильтре, суммарное количество щелочей в усредненном продукте колеблется от 1 до 8%. Содержание сульфата кальция в пыли составляет 0,5—7,0%.

Пыль из осадительных камер имеет удельную поверхность 2500—3200 см²/г, а пыль из электрофильтров — 5300—6300 см²/г. Пыль характеризуется повышенной дисперсностью, если сырьевая смесь приготовлена из мела и тонкодисперсной набухающей глины; она содержит более крупные частицы при использовании плотных известняков и малопластичных лессов, сланцев, шлаков, зол и т. п.

Пыль, вынесенная из вращающейся печи и осажденная в пылеосадительных устройствах, вновь возвращается в производственный цикл следующими путями: 1) примешивается к шламу или сырьевой муке, поступающим в печь; 2) подается в печь с горячего ее конца способом вдувания; 3) поступает в печь за цепную завесу

в пылевидном или гранулированном состоянии; 4) обжигается после корректировки состава в отдельной вращающейся печи; 5) подвергается выщелачиванию перед возвратом в печь.

Пыль, примешиваемая к шламу или сырьевой смеси, перед входом в печь хорошо перемешивается с основной массой шихты, что весьма благоприятно для получения качественного клинкера. При сухом способе производства пыль и сырьевая смесь характеризуются близкими физическими свойствами и это облегчает ее возврат в технологический цикл. Пыль дозируется питателями и по трубе-течке поступает в печь, на некоторых заводах ее пневмотранспортом подают в силосы сырьевой муки или даже в сырьевые мельницы, где происходит усреднение шихты.

Замедления процессов минералообразования при спекании клинкера при таком способе возврата пыли не наблюдалось даже в том случае, когда количество щелочей в сырьевой смеси достигало 2,0—3,6%. Если же в составе щелочных соединений преобладают сульфаты, являющиеся минерализаторами при обжиге клинкера, то процессы клинкерообразования даже несколько ускоряются. Способствуют более быстрому протеканию процессов связывания извести также высокая дисперсность пыли и появление расплава при пониженной температуре вследствие присутствия щелочей. Эти факторы позволяют снизить или даже устранить отрицательное влияние щелочей на кинетику клинкерообразования сырьевых смесей, содержащих добавку пыли. В случае повышенного содержания сульфатов щелочей в клинкере кристаллическая структура его является отчетливой, а при значительном количестве щелочных силикатов кристаллизация клинкерных минералов ухудшается и появляются сильно дефектные кристаллы неправильной формы.

Однако введение сухой пыли по течке во вращающуюся печь сопровождается значительными техническими трудностями; высокая гигроскопичность пыли приводит к налипанию ее на поверхность трубопровода и постепенному замазыванию течки, шлам при соприкосновении с сухой высокодисперсной пылью быстро загустевает, что часто сопровождается замазыванием цепей, а иногда и образованием шламовых колец. Более работоспособна система предварительного смешивания пыли с водой и введения образующегося шлама из пыли в печь по течке. Но и в этом случае трубопроводы часто замазываются, что приводит к усложнению эксплуатации обжигового агрегата. Поэтому данный способ возврата пыли в печь по указанным причинам имеет ограниченное распространение. При его реализации принимают меры для предотвращения загустевания шлама путем добавления к нему поверхностно-активных веществ (ССБ, меласса и др.) или связыванием ионов $Ca^{2+}$, коагулирующих глинистый компонент, в $CaCO_3$ путем барботажа в нем газообразного $CO_2$.

Более эффективны и поэтому шире распространены способы возврата сухой пыли путем вдувания ее с горячего конца вращающейся печи и подачи в цепную завесу и за нее.

При возврате пыли в печь путем вдувания ее с горячего конца («двустороннее питание» печи) важное значение имеют реакционная способность пыли и ее количество, а также вид топлива и тепловое напряжение зоны горения. При значительном охлаждении зоны спекания за счет вдувания пыли наблюдалось неполное усвоение извести в клинкере. Отрицательно влияет на качество цемента и та часть пыли, которая оседает на готовый клинкер в зоне охлаждения. Эта пыль не успевает обжечься в клинкер и остается в продукте в виде сильно прокаленных зерен, содержащих повышенное количество свободной извести. Оптимальное количество вдуваемой с горячего конца печи пыли составляет 8—10% от количества сырьевой смеси. При возврате такого количества пыли увеличивается производительность печи, возрастает стойкость футеровки за счет снижения температуры в зоне спекания, уменьшается удельный расход тепла на обжиг клинкера. Недостатками данного способа возврата пыли являются некоторое увеличение общего пылеуноса и ухудшение видимости в печи.

Вдувание пыли с холодного конца печи в цепную завесу и за нее осуществляется по трубопроводу, проходящему в печи или по ее корпусу. При таком способе возврата пыли процесс теплопередачи в печи не интенсифицируется, но производительность печи несколько возрастает. Недостатком этого способа может стать сильное возрастание пылеуноса из печи, если вдуваемый порошкообразный материал попадает в зону высохшего шлама и не будет налипать на его комья и гранулы. Поэтому целесообразен возврат пыли в зону печи, где материал имеет влажность порядка 19—20% и более высокую. Здесь пыль участвует в процессе формирования сырьевых гранул и ее вторичный вынос из печи происходит в ограниченном количестве. Содержание вдуваемой с холодного конца печи пыли составляет обычно 3—5%. Поскольку при вдувании пыли в печь вводится холодный воздух, что приводит к некоторым потерям тепла, на ряде заводов возврат пыли за цепную завесу осуществляется механическим путем через кольцевые питатели в корпусе печи. Однако монтаж, эксплуатация и обеспыливание этого сложного узла, также требующие дополнительных затрат средств, ограничили распространение способа возврата пыли за цепную зону через кольцевые питатели.

Уменьшает пылеунос из печи возврат пыли в гранулированном виде. Гранулы из пыли, получаемые в тарельчатых грануляторах, весьма прочны и термостойки, они могут загружаться в печь как вместе со шламом с холодного конца печи, так и за цепную завесу через кольцевые питатели. Недостатками данного способа, ограничившими его применение, являются повышение расхода тепла из-за необходимости испарения дополнительного количества воды, введенной при грануляции, и значительные капитальные затраты на сооружение и эксплуатацию грануляционного отделения.

Поскольку возврат пыли в печь любым способом усложняет управление работой обжигового агрегата и может приводить к понижению качества цемента из-за возрастания содержания в нем

щелочных окислов и усиления неоднородности химического состава и микроструктуры клинкера, на некоторых заводах пыль не возвращают в печи, а обжигают ее в отдельном обжиговом агрегате. Например, на Чимкентском цементном заводе из пыли готовят шлам влажностью 45—48%; для корректировки приготовляют также лессовый шлам. Смесью этих шламов и питается вращающаяся печь размером 3,6×150 м. Обжиг высокощелочной сырьевой смеси по мокрому способу сопровождается слабой возгонкой $Na_2O$ и $K_2O$ (менее 30%), вследствие чего в готовом клинкере содержится 2—5% щелочных окислов. В клинкере остается также значительное количество $SO_3$. Из-за повышенного содержания в клинкере $Na_2O$, $K_2O$, $SO_3$ получаемый на его основе цемент характеризуется пониженной активностью и быстрым схватыванием, т. е. уступает по качеству основной продукции завода. Лишь при использовании такого цемента для производства шлакопортландцемента указанные особенности его состава играют положительную роль, активизируя твердение шлака, что позволяет применять «пыльный» цемент наравне с обычным портландцементом. Если пыль обжигается в отдельной полой вращающейся печи по сухому способу, то возгонка щелочей оказывается весьма полной, а качество клинкера и цемента — хорошим. Пыль, уловленная в такой печи электрофильтрами, настолько высокощелочная, что ее уже не возвращают в производство, а используют как удобрение в сельском хозяйстве.

Некоторое усложнение технологии производства при подаче пыли в одну печь компенсируется улучшением работы всех других печей и повышением качества основной продукции.

Тот факт, что в печах с циклонными теплообменниками основная масса щелочных соединений конденсируется и осаждается на материале, т. е. возвращается в печь, участвует во внутреннем кругообороте и входит в состав клинкера, приводит к необходимости изыскания эффективных технических решений вывода $Na_2O$ и $K_2O$ из технологического цикла перед циклонными теплообменниками. Наиболее распространенным способом является отвод части газов, выходящих из вращающейся печи, по второму газовому каналу минуя теплообменники (так называемая система байпаса). Таким способом можно на 15—30% уменьшить содержание щелочей, участвующих в кругообороте. Вместо выведенного газа с температурой около 1273 К в систему попадает горячий ($\sim$773 К) воздух из холодильника, что в тепловом отношении неравноценно. Эффективность способа повышается, если отводимый из печи газ использовать для сушки сырьевых материалов. Интересно предложение, заключающееся во введении в поток дымовых газов после вращающейся печи водоохлаждаемой системы металлических труб, на холодной поверхности которых конденсируются пары щелочных соединений. Наросты щелочных соединений и мелких частиц пыли на трубах периодически снимаются специальными скребками.

Поскольку основная масса (до 80%) щелочных соединений в пыли является водорастворимой, то возможно их удаление методом экстракции водой. В этом случае готовят суспензию из 1 вес. ч.

пыли и 10 вес. ч. воды (Ж : Т = 10), перемешивают ее в смесителе при 343 К и затем фильтруют на специальной фильтровальной установке. Отфильтрованная масса подается во вращающуюся печь на обжиг, а промывные щелочесодержащие воды используются в различных целях. Фильтрацию можно заменить обычными коническими отстойниками — сгустителями: в этом случае осадок поступает на обжиг, а осветленная вода из сгустителя направляется в канализацию.

Неизбежные колебания количества и химико-минералогического состава пыли, загружаемой в печь с холодного или горячего ее конца, приводят к непостоянству тепловой нагрузки зоны спекания. Для регулирования последней приходится изменять расход топлива и воздуха, необходимого для его горения, что приводит к изменению скорости отходящих газов и их температуры, нарушению стабильности температурных режимов во всех зонах печи и в конечном итоге к изменению количества выносимой пыли и ее химического состава. Поэтому наряду с введением пыли в печь разрабатываются и другие способы ее утилизации.

Высокощелочная пыль может быть использована как компонент ряда строительных материалов: 1) в смеси с доменными шлаками для получения низкомарочных строительных растворов (пылешлаковое вяжущее); 2) до 20% пыли может быть введено в состав шихты для получения силикатного кирпича (взамен части песка и извести); 3) пыль вводится в состав асфальтобетона (до 17%) в качестве заполнителя взамен молотого известняка; 4) как источник натрия и калия пыль может входить в состав шихты для получения минеральной ваты и некоторых керамических изделий. Изучается возможность использования пыли как регулятора сроков схватывания строительных растворов.

В конце зоны спекания и в зоне охлаждения образуется так называемая *клинкерная пыль*. Причины появления такой пыли следующие. Во-первых, плохое агломерирование в зоне спекания обжигаемого материала (при высоких значениях *КН*, *n* и *p*), что сопровождается появлением в нем небольших остаточных количеств не вступивших в процесс агрегирования мелких частичек. Эти частицы не успели налипнуть на более крупные гранулы и остаются в готовом клинкере в виде хорошо обожженной тонкозернистой (<1 мм) фракции. Количество клинкерной пыли, образующейся по указанной причине, невелико (1—3% и более). Химический состав такой пыли близок к химическому составу клинкера. Устранению образования пыли в зоне спекания в этом случае способствует увеличение длительности пребывания обжигаемого материала в зоне высоких температур. Увеличить время пребывания материала в печи при 1573—1723 К можно путем удлинения зоны спекания, что достигается регулировкой скорости подачи топлива и воздуха. Во-вторых, источником клинкерной пыли может быть истирание поверхностных слоев зерен клинкера в зоне охлаждения печи и в холодильнике. Действительно, в поверхностных слоях зерен клинкера, охлаждающихся от 1450 К, при 1300—1250 К

есть еще достаточное количество жидкой фазы для того, чтобы процессы агломерирования протекали, хотя и с меньшей скоростью. Однако налипшие в этой зоне на крупные зерна материала мелкие частички не успевают образовать плотные и прочные контактные зоны с основным зерном, поскольку в этот период сильно повышается вязкость расплава, уменьшается его количество, конгломерат весьма малое время испытывает уплотняющее воздействие вышележащих слоев материала. В результате у отдельных зерен клинкера поверхностный слой оказывается сильнопористым и легко разрушаемым под воздействием механических сил (истирание о футеровку и другие зерна клинкера) и термических напряжений. Способствует понижению прочности поверхностного слоя зерен клинкера явление обогащения его алитом, поскольку кристаллы этого минерала отличаются менее высокой твердостью, чем кристаллы $C_2S$. Причиной обогащения поверхностного слоя зерен клинкера алитом некоторые исследователи считают миграцию расплава при охлаждении от периферии зерен к их середине, вследствие чего в пределах этого слоя выкристаллизовывается меньшее количество $C_3A$ и $C_6A_xF_y$, возрастает его пористость и увеличивается относительное количество $C_3S$. Под воздействием термических напряжений и истирания этот слой в большей или меньшей степени разрушается и образуется клинкерная пыль, обогащенная алитом. В пыли обнаруживали часто на 5—15% больше алита, чем в производимом клинкере.

Термические напряжения в зернах клинкера возникают как в результате разности температур между их поверхностью и ядром, так и из-за различия коэффициентов термического расширения кристаллов $C_3S$, $C_2S$ и других минералов. Когда величина напряжений превышает прочность сцепления кристаллов в зерне клинкера, в последнем появляются трещины, причем наибольшая концентрация их приходится на поверхностный слой, характеризующийся пониженной прочностью. В результате совместного развития процессов трещинообразования и истирания от поверхностного слоя зерен клинкера отщепляются частицы разной величины.

В-третьих, в ряде работ образование клинкерной пыли связывают с содержанием в материале щелочных сульфатов. Соединения $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$ и их твердые растворы улетучиваются в окислительной газовой среде за время обжига клинкера на 20—30%, а в случае восстановительной среды — практически полностью. Поскольку интенсивная возгонка щелочных сульфатов приходится на интервал температур от 1573 до 1723 К, когда процесс агломерирования протекает с наибольшей скоростью, то наложение этих процессов затрудняет усадку зерен и заполнение пор материалом. В результате зерна клинкера, образовавшиеся при обжиге высокощелочных шихт в восстановительных условиях, могут характеризоваться повышенной общей пористостью и, как следствие этого, небольшой прочностью, что вызывает их истирание при продвижении по зоне охлаждения вращающейся печи и холодильнику.

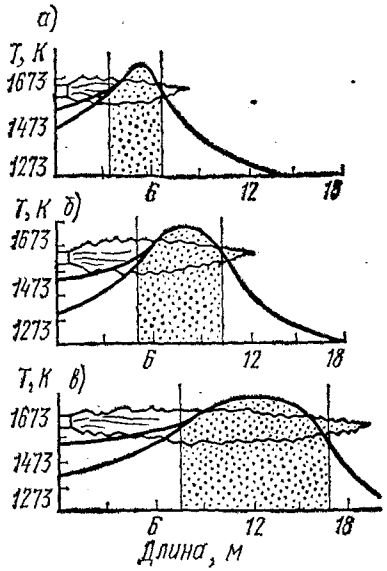



Рис. 51. Схематическое изображение изменения положения зоны спекания в зависимости от длины факела:

*а* — близкая и короткая зона; *б* — близкая и растянутая зона; *в* — средняя зона

В-четвертых, некоторые исследователи отмечают важную роль в процессе образования пылевидных частиц клинкера процесса полиморфного превращения $\beta$-$C_2S \rightarrow \gamma$-$C_2S$, происходящего, как известно, с увеличением объема фазы примерно на 10%. Этот переход наиболее вероятен при плохой кристаллохимической стабилизации $\beta$-$C_2S$ в процессе получения клинкера. Отмечалось возрастание клинкерного пыления при излишне длительном пребывании и высоких температурах (в зоне спекания) зерен клинкера, в которых завершились реакции минералообразования.

Образование в клинкере пылевидной фракции является недостатком организации процесса обжига, потому что пылевидные частицы, вносимые в печь вторичным воздухом, ухудшают видимость в зоне спекания. Качество же цемента, получаемого из пылевидной фракции клинкера, получается хорошее.

Избирательный пылевынос материала из вращающейся печи, а также разная скорость перемещения в ней зерен разного размера, могут вызвать колебания химического состава шихты в разных ее микрообъемах. Это явление, называемое *расслоением* материала в печи, проявляется также и в том, что зерна клинкера разного размера могут иметь хотя и близкий, но неодинаковый химический и минералогический составы, что обусловлено несовпадением некоторых условий, сопровождавших их агрегирование. Наиболее значительное различие в составе зерен наблюдается при работе печи на твердом топливе, когда происходит нерегулируемая присадка золы топлива к обжигаемому материалу. В работающих на газе и мазуте печах расхождение химического состава зерен клинкера разного размера при правильном ведении процесса обжига небольшое.

**Регулирование протекания процесса клинкерообразования и его интенсификация.** Режим работы вращающейся печи сильно влияет на ее производительность, качество клинкера и цемента.

*Изменение положения зоны спекания* отражается на зерновом составе и структуре клинкера (рис. 51). При короткой и близкой зоне спекания обжигаемый материал агломерируется быстро и часто образует плохо уплотнившиеся конгломераты; при растяну-

той и дальней зоне, наоборот, зерна клинкера крупные и плотные. Длительное пребывание материала в зоне высоких температур (длинная зона) способствует завершению реакций, однако если эти реакции завершаются за более короткий период, то увеличение времени их нахождения при 1673—1723 К может привести к распаду метастабильных фаз, что неблагоприятно отражается на структуре клинкера и качестве цемента. Быстрое прохождение материалом зоны высоких температур (короткая зона) сопровождается формированием мелкокристаллической структуры клинкера, при работе же на растянутых зонах кристаллы алита в зернах успевают вырасти до больших размеров. Именно из-за весьма длительного обжига клинкер, полученный в печах большого размера (5××185 м), характеризуется, как правило, крупнокристаллической структурой.

Работа вращающейся печи с частыми *кратковременными остановками* или при замедленном вращении («тихий ход»), вызываемая технологическими обстоятельствами (плохое спекание материала и т. п.), нарушает процесс роста кристаллов алита и формирования зерен клинкера. Следствием этого является появление дефектных кристаллов, клинкерной пыли, волнообразного движения материала и т. п.

При *восстановительном характере газовой атмосферы* в печи происходит восстановление железа ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$), а также частично серы, хрома, марганца и других примесных элементов с образованием ионов низшей валентности ($Fe^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{3+}$, $Co^{2+}$, $S^{2+}$ и др.). Этот процесс восстановления, а также сопутствующие ему явления приводят к тому, что при обжиге шихт разного состава в восстановительных условиях реакции образования минералов ускоряются. Так, в ряде работ отмечалось понижение температуры декарбонизации $CaCO_3$ в восстановительных условиях на 20—30°, снижение температур появления расплава на 30—60° и наступления периода интенсивной кристаллизации новых соединений — на 20—40°. Подобное каталитическое влияние восстановительных условий объясняется повышенной химической активностью иона $Fe^{2+}$, способного образовывать твердые растворы с различными компонентами, содержащими $Ca^{2+}$, и низкотемпературный расплав в контактных зонах с $SiO_2$. В присутствии $Fe^{2+}$ снижается вязкость и эвтектического расплава, что вообще ускоряет реакцию образования $C_3S$ и процесс агломерации порошка обжигаемого материала в зерна клинкера. В восстановительных условиях возможно обжигать клинкер с повышенным содержанием хрома, поскольку ион $Cr^{3+}$ оказывает меньшее отрицательное влияние на процесс связывания CaO, чем ион $Cr^{6+}$.

Однако в восстановительной среде не образуются алюмоферриты кальция, а кристаллы твердых растворов минералов клинкера при окислительно-восстановительных реакциях элементов переменной валентности в большей или меньшей степени деформируются. В восстановительных условиях в клинкере выделяется больше алюминатов кальция ($C_3A$ и $C_5A_3$), образуются ферриты кальция и

остается несвязанная CaO. Все это приводит к снижению активности взаимодействия цемента с водой. Быстрое же охлаждение таких клинкеров, например, в воде, предотвращающее кристаллизацию свободных ферритов кальция и фиксирующее в них стекловидную фазу, позволяет цементам, полученным на их основе, сохранять высокую гидратационную активность.

Количество FeO в клинкере зависит прежде всего от концентрации в дымовых газах CO, $H_2$, $CH_4$ и других восстанавливающих соединений, но значительное влияние на изменение его содержания оказывают также температура в зоне спекания, длительность пребывания обжигаемого материала в зоне высоких температур (степень термической диссоциации $Fe_2O_3$) и скорость охлаждения клинкера (определяет реакцию обратного окисления FeO в $F_2O_3$). Анализ работы печи 4,6×170 м Себряковского цементного завода показал, что чем дольше находится материал в зоне высоких температур (дальняя и растянутая зона спекания), тем выше содержание FeO в клинкере. В присутствии повышенного количества FeO клинкер характеризовался более высокой плотностью, он труднее измельчался в цемент.

*Комплексная интенсификация процесса обжига* клинкера во вращающихся печах включает совершенствование подготовки сырьевой смеси, применение каталитических добавок, интенсификацию теплообмена в печи (комплекс теплообменных устройств), изменение скорости вращения печи и ряд других мероприятий. В практике работы цементных заводов отдельные методы интенсификации процесса обжига показали высокую эффективность.

Ускорение процессов превращения обжигаемого материала достигается *увеличением числа оборотов вращающейся печи* с обычных 0,9—1,1 до 1,5—2,0 об/мин. При этом уменьшается слой материала в печи и улучшается его перемешивание, что интенсифицирует теплообмен. Производительность печи с повышением скорости вращения ее возрастает. В условиях скоростного обжига материала повышается эффективность действия каталитических веществ ($CaF_2$, $Na_2SiF_6$ и др.). В связи с тем, что разложение $CaCO_3$ является энергоемким процессом, лимитирующим превращение материала в других зонах печи, производительность печи повышает питание ее *частично или полностью декарбонизированным известковым компонентом*. Декарбонизация $CaCO_3$ может осуществляться в первичном обжиговом агрегате (шахтная, вращающаяся печи и др.), а затем, после охлаждения, окись кальция подается в мельницу для приготовления сухой сырьевой смеси или шламов; в этом случае CaO гидратируется до $Ca(OH)_2$. Еще более эффективна интенсификация процесса декарбонизации $CaCO_3$ непосредственно во вращающейся печи, достигаемая за счет сжигания в этой зоне части топлива (второй факел). Однако промышленная реализация способа сжигания части топлива в зоне декарбонизации вращающейся печи пока еще не осуществлена из-за технических трудностей.

Производительность печей возрастала при дополнительной механической обработке — *механической активации* сырьевых смесей

в вибромельницах в течение 1—60 мин, что объясняется ускорением процесса связывания CaO из-за вступления в реакцию более деформированных и дефектных кристаллов минералов.

**Тепловой баланс вращающейся печи.** Теоретически для образования 1 кг клинкера достаточно 1800 кДж, практически же тепла расходуется в 3—4 раза больше вследствие различного рода его потерь. Тепловые балансы печных установок, работающих на сырьевом шламе, сухой сырьевой муке и гранулированном сырье (полусухой способ), приведены в табл. 14.

Таблица 14

**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.

Удельный расход тепла не является величиной постоянной, а изменяется в значительных пределах даже для однотипных вращающихся печей в зависимости от реакционной способности сырья, режима обжига и ряда других условий. В частности, при производстве клинкера мокрым способом в печах длиной 100—185 м удельный расход тепла колеблется от 5000 до 6700 кДж/кг (1200—1600 ккал/кг). Удельный расход тепла в значительной степени понижается при использовании тепла отходящих газов в запечных теплообменных устройствах.

**Производительность печи** (кг/ч) определяется по формуле

$$\sigma = Fk\Delta t/q,$$

где $F$ — поверхность теплопередачи в печи, слагающаяся из рабочей поверхности футеровки, цепей и встроенных теплообменников, м$^2$; $k$ — средний коэффициент теплопередачи, равный 125—138 кДж/(м$^2$·К); $\Delta t$ — средняя разность температур газов и обжигаемого материала, К; $q$ — удельный расход тепла на обжиг клинкера, кДж/кг.

Следовательно, на производительность печи оказывает влияние целый ряд факторов. Во-первых, все те факторы, которые приводят

к изменению удельного расхода тепла на обжиг клинкера, — состав и структура сырья, его влажность и реакционная способность, условия обжига и др.; во-вторых, производительность печи повышается, если увеличивается поверхность соприкосновения газов с материалом, возрастает скорость движения газового потока, сжигание топлива производится с минимальным избытком воздуха, т. е. создаются условия для повышения значений $k$ и $\Delta t$.

Производительность вращающихся печей колеблется в очень широких пределах и достигает у наиболее мощных из них при мокром способе производства 1800—2000, а при сухом способе — 3000—5000 т/сут и более.

Эффективность работы печи характеризуется ее удельной производительностью, представляющей собой часовой выход клинкера с 1 м² внутренней поверхности футеровки [кг/(м²·ч)]. В зависимости от перечисленных выше факторов удельная производительность вращающихся печей при мокром способе производства составляет 16—24 кг/(м²·ч), а при сухом способе — 50 кг/(м²·ч) и более.

К другим важным показателям работы вращающейся печи относятся ее тепловая мощность и тепловое напряжение зоны горения. Тепловой мощностью печи $Q_0$ (кДж/ч) называется количество тепла, которое выделяется при горении топлива в единицу времени:

$$Q_0 = 1000\sigma q,$$

где $\sigma$ — производительность печи, т/ч; $q$ — удельный расход тепла на обжиг клинкера, кДж/кг.

Тепловым напряжением зоны горения $Q_г$ [кДж/(м³·ч)] называется количество тепла, выделяемое в единицу времени в единице объема этой зоны. Величина теплового напряжения определяется по формуле

$$Q_г = 5{,}351 Q_0/(D_г^2 l_г),$$

где $D_г$ — внутренний диаметр зоны горения, м; $l_г$ — длина зоны горения, м.

Тепловое напряжение зоны горения вращающейся печи при нормальных условиях работы составляет примерно 1 257 000 кДж/(м³·ч), а тепловая мощность — более 419 млн. кДж/ч.

**Устройство и работа вращающихся печей с запечными теплообменниками при мокром способе производства.** Из запечных теплообменных устройств при мокром способе производства получили распространение концентраторы шлама и распылительные сушилки, устанавливаемые на коротких печах.

*Печь с концентратором шлама.* Запечные концентраторы шлама устанавливаются обычно за короткими печами без теплообменных устройств, температура отходящих газов в которых достигает 673—1023 К. В концентраторах шлам подогревается и подсушивается до определенной влажности. На цементных заводах нашей страны барабанные концентраторы шлама установлены на коротких малопроизводительных печах длиной от 60 до 80 м с целью

повышения их производительности и уменьшения расхода тепла на обжиг клинкера.

Концентратор шлама производительностью 20 т/ч состоит из вращающегося цилиндрического барабана диаметром 4,5 м и длиной 3,8 м. Торцовые части цилиндра представляют собой монолитные стальные днища, отлитые вместе с полыми цапфами, на которых барабан вращается с частотой 1,0—1,6 об/мин. Днища соединены стальными балками, к которым по образующим боковой поверхности цилиндра прикреплены колосники из жароупорной стали. Ширина щелей между колосниками составляет 60—70 мм. Барабан на 50—60% своего объема заполнен телами наполнения (высотой 125 мм; диаметром 150 мм; толщиной 15 мм; массой 4,6 кг; поверхностью 0,112 м$^2$) из расчета 420 см$^2$ поверхности последних на 1 кг клинкера, вырабатываемого в час. Общее количество колец — 7500, а их поверхность — 840 м$^2$. Кожух барабана концентратора герметически соединен металлической течкой с загрузочным концом вращающейся печи и батарейным циклоном. Нижняя половина кожуха и вся течка футерованы огнеупорным кирпичом.

Шлам поступает в концентратор через специальное распределительное устройство, состоящее из целого ряда сопл, равномерно расположенных по длине барабана. Диаметр выходных отверстий сопл 5—6 мм. Для равномерной подачи шлама, которая обусловливает эффективную работу концентратора необходимо, чтобы все сопла работали бесперебойно. Поэтому шлам перед подачей в распределитель проходит гидроциклон, в котором отделяются крупные частички, способные засорить сопла.

Дымовые газы из печи просасываются дымососом через колосники барабана и смывают покрытую шламом поверхность тел наполнения. В результате в концентраторе достигается интенсивный теплообмен между шламом и газами: температура газов после прохождения барабана снижается с 1023 до 673 К, а влажность шлама — с 36 до 8—12%. Из концентратора гранулы материала выходят с температурой 373 К.

Применение концентратора позволяет повысить производительность печей на 20—25% при снижении удельного расхода тепла на 15—20%. Недостатком этого агрегата является увеличение пылеуноса, так как некоторая часть шлама неизбежно пересушивается и истирается. Унос сырьевой смеси из концентратора достигает 20%, в связи с чем в установках такого рода принимают двухстадийную очистку газов, состоящую из батарейных циклонов и электрофильта. Уловленная пыль возвращается во вращающуюся печь.

Удельная производительность печей размерами 3,6×(60—78) м с концентратором составляет 22—29 кг/(м$^2$·ч), а печей того же диаметра, но с внутренними теплообменными устройствами — лишь 17—20 кг/(м$^2$·ч).

*Печь с распылительной сушилкой.* В последние годы начинают находить применение для внепечной сушки шламов распылительные башенные сушилки. Принцип их действия состоит в следующем. Шлам влажностью 40% поступает под напором или самотеком на

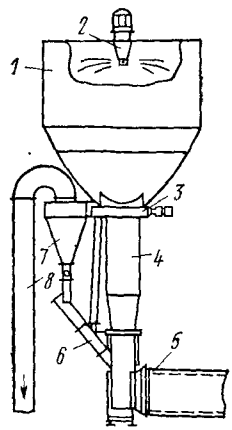



Рис. 52. Принципиальная схема соединения барабанной распылительной сушилки с вращающейся печью:

*1* — распылительная сушилка; *2* — распылительный диск; *3* — шнек; *4* — газоход; *5* — вращающаяся печь; *6* — течка для сухого материала, *7* — циклон; *8* — обеспыленный газовый поток

вращающийся с частотой до 8000 об/мин износостойкий распылительный диск и за счет центробежных сил диспергируется на капли размером 50—150 мкм или более. Капли попадают в поток горячих дымовых газов с температурой 873—1173 К и практически мгновено высушиваются до остаточной влажности около 0,1%. Сухие крупинки материала оседают в конической части башенной сушилки и непрерывно выгружаются, имея температуру около 403 К. Влажные дымовые газы, отдавшие тепло и имеющие температуру 423 К, выводятся из сушилки и обеспыливаются. Процесс сушки непрерывен и продолжается несколько секунд. Производительность сушилок может достигать 200 т шлама в час.

Принципиальная схема соединения распылительной сушилки с вращающейся печью приведена на рис. 52. Сухие частицы материала, осевшие в сушилке, по течке вместе с материалом из циклона поступают во вращающуюся печь, в которой нет цепной завесы. Дымовые газы, пройдя циклон и электрофильтр или скрубберную гидроочистку, выбрасываются в атмосферу.

Применение распылительных сушилок по опыту цементной промышленности Дании позволяет повысить производительность печей на величину до 30% и снизить удельный расход тепла при обжиге клинкера на 12—15%.

## § 7. Технологический процесс получения клинкера во вращающихся печах по сухому способу производства

Для производства цемента по сухому способу применяют короткие полые вращающиеся печи в комбинации с эффективными запечными теплообменными устройствами, а также длинные вращающиеся печи. Широкое промышленное распространение получили печи с циклонными теплообменниками и конвейерным кальцинатором. Выбор того или иного агрегата обусловливается физико-химическими свойствами сырьевых материалов.

**Печи с циклонными теплообменниками.** Установки такого типа состоят из вращающихся печей размером 4×60, 5×75, 6,4×95 м и системы запечных циклонных теплообменников. Принципиальная схема работы печного агрегата приведена на рис. 53. Циклоны установлены последовательными ступенями друг под другом в виде двух ветвей по четыре циклона в каждой и соединены между собою патрубками для пересыпания сырьевой смеси и газоходами. Высота циклонной башни более 40 м. Циклоны и газоходы первых трех

ступеней отфутерованы огнеупором и снабжены тепловой изоляцией. Вся установка работает под разрежением, создаваемым дымосом, и должна быть герметична.

Сырьевая смесь из бункера подается элеватором на цепной транспортер и затем питающим шнеком в газоход между III и IV ступенями циклонов. В газоходе тонкодисперсная сырьевая смесь увлекается газовым потоком и попадает в циклон IV ступени, в котором под действием центробежных сил смесь 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 1021—1123 К, а температура выходящих из печи газов — 1273—1323 К. Материал после прохождения циклонов полностью высушивается и обычно на 15—20% декарбонизируется. В теплообменниках наиболее совершенной конструкции удается достичь 35—40% декарбонизации. Тот факт, что за 20—30 с пребывания в циклонах сырьевая смесь успевает нагреться до температуры более 1073 К, свидетельствует о большой интенсивности теплообмена во взвешенном слое. После прохождения каждого циклона температура газов понижается в среднем на 473° и конечная их температура составляет 473—553 К. Скорость газов в трубопроводах 15—20 м/с.

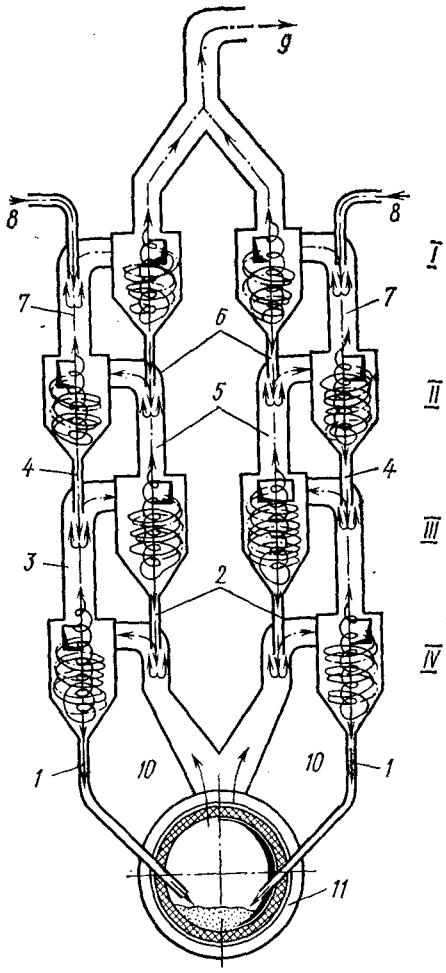



Рис. 53. Принципиальная схема работы двухветвевого циклонного теплообменника (системы «Гумбольд»):

*1* — течки для подачи материала в печь; *2, 4, 6* — течки для материала, через которые он пересыпается из одной ступени в другую; *3, 5, 7* — газоходы между *I, II, III* и *IV* ступенями; *8* — сырьевая смесь; *9* — охлажденные дымовые газы, поступающие на очистку от пыли; *10* — горячие дымовые газы; *11* — вращающаяся печь

Вследствие повышенного пылеуноса установки с циклонными теплообменниками должны быть снабжены надежными пылеосадительными устройствами. Так как обычные циклоны и электрофильтры имеют низкий к. п. д. при работе с сухими газами, содержащими

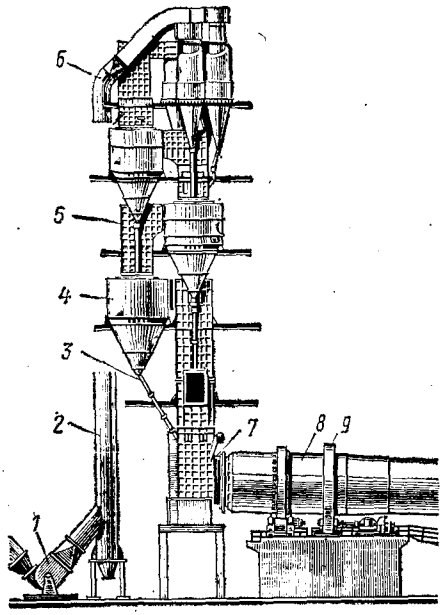



Рис. 54. Вращающаяся печь 6,4/7×95 м с циклонными теплообменниками и использованием тепла отходящих газов для сушки сырьевой смеси:

*1* — дымосос; *2* — газоход; *3* — течки; *4* — циклоны; *5* — газоходы; *6* — подача сырьевой муки; *7* — соединительное уплотнение; *8* — вращающаяся печь; *9* — привод печи

тонкодисперсную пыль, то применяют электрофильтры со специальными электродами, имеющими повышенную поверхность осаждения, рукавные фильтры из стекловолокна, а газы, идущие на очистку, увлажняют.

На новых технологических линиях с печами 5×75 и 6,4/7×95 м предусмотрено использование тепла отходящих газов для сушки сырьевой муки. Технологическая схема, включающая вращающуюся печь 6,4/7×95 м с двухветвевой системой четырехступенчатых теплообменников производительностью 3000 т/сут клинкера, приведена на рис. 54. Отходящие газы по газоходу направляются в мельницу предварительного измельчения «Аэрофол», а затем через сепаратор, циклон и электрофильтр попадают в трубу. Когда дымовые газы минуют мельницу, то они проходят специальный охладитель, в котором распыляется вода, и также через электрофильтр выходят в атмосферу. Часть газов от одной ветви циклонных теплообменников подается в сушильное отделение и вводится в сушильную установку. Температура выходящих из печи газов составляет 1323—1423 К, а газов, подаваемых в сырьевое отделение, — 523—553 К. Температура поступающего в печь материала равна 1023—1073 К, а удельный расход тепла на обжиг клинкера — около 3400 кДж/кг.

Наряду с рассмотренной системой циклонных теплообменников получили распространение также шахтно-циклонные теплообменники «Дополь»; на Катав-Ивановском цементном заводе установлен шахтный многокамерный теплообменник конструкции Гипроцемента (рис. 55, *а*).

Шахтно-циклонный теплообменник «Дополь» (рис. 55, *б*) состоит из четырех ступеней циклонов, причем I и III его ступени являются шахтными противоточными теплообменниками, а II и IV — сдвоенными циклонами. Установка двух циклонов на II и IV ступенях позволяет уменьшить их размеры и, следовательно, увеличить степень выделения в циклонах сырьевой муки из газового потока, т. е. уменьшить рециркуляцию материала. В противоточ-

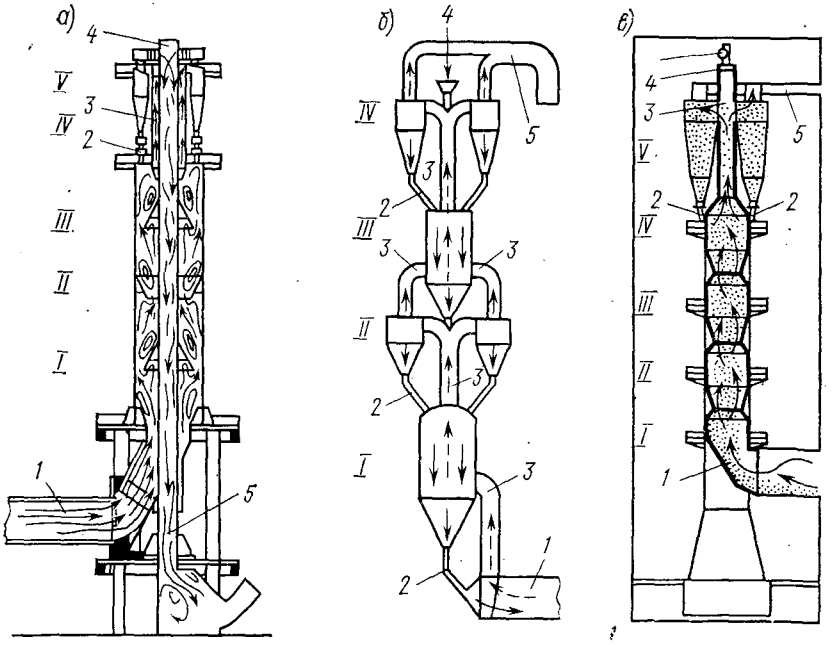



Рис. 55. Схемы шахтно-циклонных и шахтных запечных теплообменников конструкции Гипроцемента (*а*), Дополь (*б*), Цементанлагенбау и Круппа (*в*):
*I, II, III, IV, V* — ступени теплообменника; *1* — вращающаяся печь; *2* — течки для подачи материала; *3* — газоходы; *4* — подача сырьевой муки; *5* — отходящие газы, направляемые на очистку от пыли; ←——— поток материала; ←- - - - - — газовый поток

ных шахтных теплообменниках на I и III ступенях обеспечивается эффективный теплообмен между материалом и газами. Производительность одной из работающих печей (5,4×85 м) с теплообменником Дополь составила 2000 т/сут при удельном расходе тепла 3300 кДж/кг и удельном расходе электроэнергии 25 кВт·ч/кг клинкера.

В шахтных теплообменниках, представляющих собой одинарную или двойную вертикальную шахту, создаются условия для интенсивного теплообмена между материалом и газами. В одном случае это сужение типа циклонов (рис. 55, *в*), а в теплообменнике Гипроцемента — воронкообразные камеры, укрепляемые поочередно на внутренней и наружной трубах шахты. Сырьевая смесь вводится в газовый поток и вместе с ним попадает в циклоны V ступени, имеющие малый диаметр и устанавливаемые в количестве до 10 шт. Уловленный и несколько подогретый материал из циклонов по течке поступает в расширенную часть IV ступени, где скорость газов невысокая и материал может спускаться вниз. На переходах между ступенями, где созданы сужения и скорость газов высокая, появляется взвешенный слой и материал быстро нагревается до температуры, близкой к температуре газов. Поскольку материал

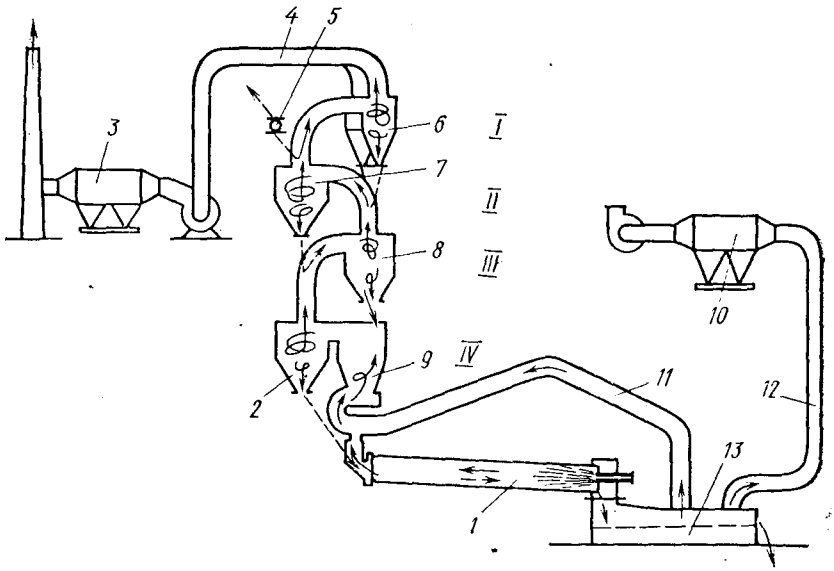



Рис. 56. Схема печного агрегата для обжига клинкера с циклонным теплообменником и кальцинатором:

*1* — вращающаяся печь; *2, 6, 7, 8* — циклоны теплообменника *I—IV* ступеней; *3* — электрофильтр; *4* — отходящие газы; *5* — подача сырьевой смеси; *9* — кальцинатор; *10* — электрофильтр; *11* — вторичный воздух из холодильника; *12* — воздух из холодильника; *13* — холодильник клинкера; ←—— — поток материала; ←····· — газовый поток

поступает в соответствующую ступень непрерывно, то быстро создается такое положение, когда сила газового потока оказывается недостаточной для поддержания всей его массы во взвешенном состоянии, поэтому часть смеси оседает и пересыпается в следующую ступень.

В шахтных теплообменниках теплообмен между газами и материалом во всех ступенях осуществляется во взвешенном состоянии, поэтому они в тепловом отношении очень эффективны. По этой причине они имеют относительно небольшие габариты, низкое гидравлическое сопротивление и характеризуются пониженным расходом электроэнергии.

Известно большое число других запечных теплообменников, разработанных машиностроительными фирмами «Смидт», «Ведаг», «Полизиус», «Миаг», «Пржеров», «Вив — Лилль», «Виккерс — Армстронг», «Мицубиси», НИИЦементом, ВНИИЦеммашем и др. Однако принцип действия теплообменников различных фирм не отличается от рассмотренных выше. Различия между ними состоят в порядке расположения и числа циклонов, введением в системы шахтных камер и в некоторых других конструктивных изменениях. Большинство таких конструкций запечных теплообменников не нашло широкого промышленного применения.

Печи с циклонными теплообменниками весьма чувствительны к изменению режима работы печи. Так, неравномерная подача ма-

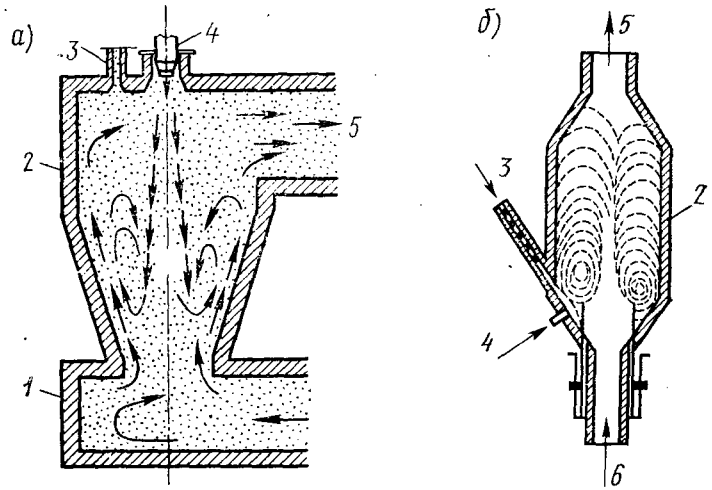



Рис. 57. Схема камер для полной декарбонизации сырьевой муки и сжигания топлива (кальцинаторов):

*а* — кальцинатор типа конической камеры (Япония); *б* — кальцинатор типа цилиндрической камеры с коническими корпусами (Дания); *1* — смесительная камера; *2* — камера кальцинатора; *3* — ввод сырьевой смеси; *4* — форсунки для топлива; *5* — газоход к *IV* ступени; *6* — ввод вторичного воздуха из холодильника или воздуха и дымовых газов

териала может привести к нарушению режима их работы. Увеличение расхода топлива, сопровождающееся повышением температуры выходящих из печи газов, вызывает размягчение материала и налипание его на стенки циклона I ступени. Способствуют налипанию материала на стенки циклона и течки легкоплавкие примеси в шихте (сера, щелочи), а также зола твердого топлива.

Достоинствами печей с циклонными теплообменниками являются применение порошкообразной сухой сырьевой смеси, низкий удельный расход тепла (3050—3750 кДж/кг), высокая удельная производительность [45—50 кг/(м$^2$·ч)], возможность достижения высокой единичной мощности установки, равной 5000 кг/сут клинкера и более, отсутствие движущихся частей и относительно простая конструкция. Недостатками их являются весьма высокий расход электроэнергии (65—90 МДж/т клинкера) и относительно низкая стойкость футеровки.

**Печи с циклонными теплообменниками и декарбонизатором.** Наряду с совершенствованием конструкции обычной системы циклонных теплообменников разрабатываются новые их системы, обеспечивающие полную декарбонизацию в них сырьевой смеси. Повышение степени декарбонизации сырьевой смеси в запечных теплообменниках достигается путем сжигания в них необходимого количества топлива. Это осуществляется в специальных камерах-кальцинаторах, встраиваемых в действующую четырехциклонную систему теплообменников. Известно несколько конструкций печей с циклонным теплообменником и кальцинатором.

В одной из конструкций, показанной на рис. 56, сырьевая смесь подается, как обычно, в газоход между ступенями *III* и *IV* теплообменника и затем перемещается вниз. После ступени *III* материал направляется в кальцинатор, где он декарбонизируется, а из него с потоком газов поступает в циклон *IV*. Осажденный в циклоне материал направляется в печь, а горячие газы поднимаются в верхние циклоны. Кальцинатор *2* (рис. 57) представляет собой коническую камеру, в которую через отверстие *3* в крышке из ступени *III* подается нагретая сырьевая мука, а через несколько вихревых форсунок *4* — топливо (мазут). Нагретый до 1073—1123 К воздух из холодильника и дымовые газы из печи с температурой 1373—1423 К поступают по газоходу в камеру смешения *1* кальцинатора. Смесь воздуха с газом вводится в кальцинатор тангенциально, подхватывает снизу опускающийся поток материала и топлива, поднимает материал вдоль стенок вверх, вынося в газоход *5*. Распыленный мазут сгорает в пространстве кальцинатора беспламенно, так как выделяющееся тепло сразу же расходуется на разложение $CaCO_3$ шихты. Беспламенное горение топлива по всему объему кальцинатора предотвращает локальные перегревы массы, что позволяет избежать налипания материала на стенки. Температура материала на выходе из кальцинатора составляет 1153—1175 К.

На реконструированном заводе с вращающейся печью 5,5×$\times$100 м установка такого кальцинатора позволила довести степень декарбонизации шихты до 90%, снизить расход тепла до 3000 кДж/кг клинкера, в два раза повысить удельный съем продукции с 1 м$^2$ установки и поднять общую производительность печной установки до 7200 т/сут клинкера. Готовятся к вводу печи производительностью клинкера 8—10 тыс. т/сут.

Для эффективной работы установок с кальцинатором необходима полная синхронизация процессов сжигания топлива в кальцинаторе и во вращающейся печи, что возможно при оснащении их совершенными системами контроля и автоматизации. При отклонении температурного режима работы кальцинатора от оптимального возможно налипание на его стенки перегретого материала.

В конструкции печной установки, разработанной датской фирмой «Смидт», кальцинатор устанавливается также между ступенями *III* и *IV* циклонов и обеспечивает 90—95%-ную декарбонизацию шихты. Кальцинатор в этой установке представляет собой цилиндр, суживающийся вверху и внизу на конце (рис. 57, *б*). Топливо и сырьевая мука подаются по одной течке и смешиваются в «кипящем» слое до соприкосновения с воздухом для горения. Воздух подается в кальцинатор снизу и смешивается с топливом и материалом во взвешенном состоянии. Кальцинатор работает по принципу прямотока, но в его объеме создаются постоянные кольцевые завихрения. Максимальная температура материала на выходе из кальцинатора 1173—1223 К.

Известны и другие конструкции печных агрегатов с запечными декарбонизаторами сырьевой муки, но они находятся в стадии со-

вершенствования и не получили еще широкого промышленного применения.

**Печь с конвейерным кальцинатором («Леполь»).** Конвейерный кальцинатор представляет собой бесконечную колосниковую решетку, заключенную в неподвижный отфутерованный огнеупорным кирпичом кожух (рис. 58). Размеры колосниковой решетки в зависимости от требуемой производительности изменяются в следующих пределах: ширина 3—6 м и длина 12—100 м, скорость движения 25—50 м/ч. Живое сечение решетки около 12%, размер щелей 8 мм. Внутреннюю полость кальцинатора делит огнеупорная перегородка на две или три камеры.

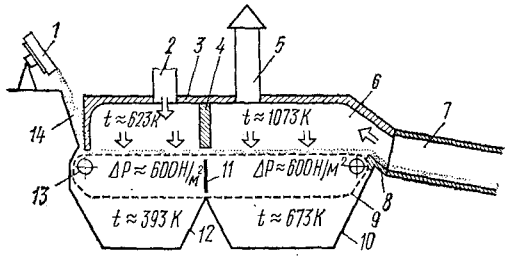



Рис. 58. Схема соединения конвейерного кальцинатора с двукратным просасыванием газов с вращающейся печью:

*1* — тарельчатый гранулятор; *2* — вход газов; *3* — холодная камера; *4* — межкамерная перегородка; *5* — труба для вспомогательной тяги; *6* — горячая камера; *7* — вращающаяся печь; *8* — переходная зона с уплотнением; *9* — бесконечная колосниковая решетка; *10, 12* — бункера для просыпи материала; *11* — перегородка; *13* — приводной вал; *14* — гранулы

На конвейерную решетку материал поступает в виде гранул размером 5—20 мм с влажностью 12—20% с тарелочного, барабанного и других типов гранулятора. Горячие газы из вращающейся печи с температурой около 1273 К просасываются дымососом сквозь слой гранул в первой (горячей) камере, а затем, пройдя очистку в циклонах, вторично просасываются через слой гранул во второй (сушильной) камере. В результате двойного прососа газов происходит постепенный нагрев гранул вначале до 573 К, а затем до 1073—1173 К, что способствует сохранению гранулами формы. Быстрый нагрев приводит к интенсивному испарению воды и растрескиванию гранул. Высушенный и на 20—30% декарбонизированный материал поступает во вращающуюся печь. Мелкие гранулы и пыль просыпаются через отверстия в решетке и попадают в подрешеточные бункера, а затем направляются транспортером вновь на грануляцию. Окончательный обжиг гранул осуществляется в коротких полых вращающихся печах размерами 3,8×60; 4×60,6/5,6×90 м и др.

Важным фактором эффективной работы кальцинатора является обеспечение высокой газопроницаемости слоя гранул на решетке. Гидравлическое сопротивление слоя гранул обусловливается их размерами и при равноразмерных гранулах относительно невелико. Основная трудность возникает тогда, когда гранулы оказываются нетермостойкими, т. е. рассыпаются и сильно уплотняют слой материала.

Гранулированную сырьевую смесь получают двумя способами: 1) увлажнением сухой сырьевой смеси до влажности 12—14% с последующей ее грануляцией в тарельчатых грануляторах;

2) фильтрацией сырьевого шлама на вакуум-фильтрах или фильтр-прессах с получением массы влажностью 19—22%, пропускаемой далее через дырчатые вальцы для получения цилиндрических брикетов. Естественно, что в зависимости от способа приготовления гранул теплотехнические показатели работы печи «Леполь» несколько отличаются.

Одна из самых больших технологических линий с печами «Леполь» состоит из вращающейся печи 6/5,6×90 м и трехкамерной конвейерной решетки шириной 5,6 и длиной 61,7 м. Брикеты готовятся по полумокрому методу: шлам фильтруют в фильтр-прессах до влажности 21,7%, а затем корж формуют в цилиндры размером 17×20 мм на дырчатых вальцах. Высота слоя гранул на решетке 240—280 мм. Для уменьшения количества щелочей в материале около 7 % газов с температурой 1373 К отводится из кальцинатора (система байпаса), смешивается с воздухом для охлаждения, обеспыливается в специальном фильтре и с температурой порядка 693 К вновь подается в III камеру кальцинатора для сушки сырых цилиндров. Производительность печи составляет 3300 т/сут при удельном расходе тепла 3750—3800 кДж/кг и расходе электроэнергии 83 МДж/т клинкера. Если гранулы готовятся по полусухому способу с влажностью 12%, то удельный расход тепла составляет 3000—3350 кДж/кг при весьма низком расходе электроэнергии.

Таким образом, печи системы «Леполь» характеризуются весьма низкими удельными расходами тепла и электроэнергии на обжиг клинкера. Велика и их удельная производительность, составляющая 50—60 кг/(м²·ч). Отходящие из этих печных установок газы имеют низкую температуру 363—373 К, а пылеунос с ними не превышает 1,0—1,5%. У установок «Леполь» высоки стойкость футеровки и коэффициент использования. Недостатком печей «Леполь» является сложность конструкции кальцинатора, работающего к тому же в условиях высокой температуры, и необходимость работы на хорошо гранулирующемся сырье. И хотя печи «Леполь» несколько уступают по ряду показателей печам с циклонными теплообменниками, указанные их достоинства заставляют специалистов продолжать изучать и совершенствовать работу этих агрегатов. В настоящее время фирма «Полизиус» проектирует печь «Леполь» с конвейерной решеткой размером 6,6×100 м.

**Длинные вращающиеся печи.** Для получения клинкера по сухому способу могут быть применены длинные вращающиеся печи без запечных теплообменных устройств. Наиболее крупная действующая печь 4,4/5,1×165 м имеет производительность 1450 т/сут при удельном расходе тепла 5500 кДж/кг (США). В печи установлена цепная завеса длиной 38 м с подвеской цепей свободно висящими концами. Хотя такие печи уступают по производственным технико-экономическим показателям печам с циклонными теплообменниками, их продолжают эксплуатировать и даже строить (новая печь 4,8/5,3×170 м) из-за простоты и надежности в работе и возможности удалять с дымовыми газами большое количество щелочных окислов ($Na_2O$ и $K_2O$).

В **шахтных печах**, так же как и в печах «Леполь», обжигают гранулированные сырьевые смеси. Однако при высокотемпературном обжиге материала в плотном слое в состав гранул вводят технологическое топливо — измельченный уголь.

В шахтных печах могут обжигаться сырьевые смеси, составленные из самых различных сырьевых компонентов: мергелей, известняков, глин, сланцев. При расчете состава сырьевых смесей необходимо более тщательно, чем в случае сырьевых смесей для вращающихся печей, контролировать их глиноземный модуль, величина которого у шихт для шахтных печей должна быть равна примерно 1,5—1,7. Повышенное содержание в спекшейся массе расплава может привести к свариванию последней в крупные комья и привариванию отдельных кусков к стенкам шахты, что отрицательно сказывается на производительности печи и качестве клинкера. По этой причине ограничивается применение при производстве клинкера в шахтных печах легкоплавкого цементного сырья. Наиболее благоприятны для обжига в шахтных печах сырьевые смеси с высоким кремнеземным модулем и пониженным коэффициентом насыщения (0,86—0,88). Поскольку обжиг таких смесей протекает довольно трудно, в условиях шахтной печи повышается роль минерализаторов обжига.

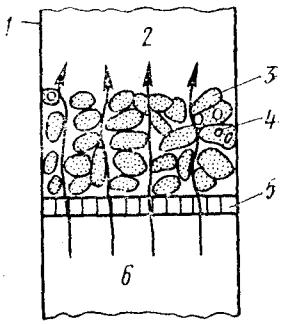



Рис. 59. Схема обжига сырьевых гранул в шахтной печи:

*1* — корпус реактора (шахты); *2* — отходящие дымовые газы; *3* — слой гранул; *4* — зерна топлива в гранулах; *5* — колосниковая решетка; *6* — дутьевой воздух

Оптимальный размер сырьевых гранул для обжига в шахтных печах составляет 10—20 мм, максимальная величина частиц угля — 0,1—0,3 диаметра гранул. В качестве топлива используют кокс и антрацит, поскольку они содержат мало золы и летучих веществ. В шахтной печи осуществляется беспламенное горение топлива, распространяющееся от периферии гранулы к ее центру и сверху вниз по высоте столба материала в шахте навстречу потоку воздуха (рис. 59). Температура в зоне спекания печи составляет 1673—1723 К, время пребывания материала в ней 10—25 мин (высота зоны 0,2—0,5 м), общее время пребывания материала в печи 6—8 ч.

Вследствие горения топлива в сырьевых гранулах в последних газовая атмосфера длительное время является восстановительной, что приводит к появлению в клинкере FeO, $C_5A_3$, частичному распаду $C_6A_xF_y$ и железосодержащих твердых растворов $C_3S$ и $C_2S$. Контактирование горячих дымовых газов с холодным материалом в верхней части шахты приводит к конденсации паров щелочных соединений и задержанию их в материале. Медленное охлаждение клинкера в шахтной печи сопровождается расщеплением части крупных кристаллов алита и превращением $\beta$-$C_2S$ в $\gamma$-$C_2S$, вызывающим иногда даже рассыпание клинкера. Клинкер шахтных

печей отличается высокой пористостью и относительно более легкой размалываемостью.

Удельный расход тепла при обжиге клинкера в шахтной печи составляет 4200—5000 кДж/кг при производительности агрегата 140—300 т/сут. Интенсификация процесса обжига клинкера в шахтных печах может быть осуществлена путем обогащения дутьевого воздуха кислородом.

Шахтные печи используют в настоящее время для производства цементного клинкера в весьма ограниченном количестве. Основными их недостатками по сравнению с вращающимися печами являются невысокая производительность и трудность получения клинкера высокого качества. Однако по сравнению с вращающимися печами современные автоматизированные шахтные печи значительно дешевле, более просты в изготовлении и расходуют меньше тепла и энергии, что имеет большое положительное значение при строительстве заводов местного значения. Кроме того, шахтные печи характеризуются пониженным пылеуносом (1,5—2,0%) и произведенный на них клинкер легче размалывается.

**Переход от мокрого к сухому способу производства.** Достаточно изученными путями перевода печей, работающих по мокрому способу производства, на обжиг сухой сырьевой смеси являются сушка шлама в распылительной сушилке и фильтрация шлама.

Процесс сушки шлама в распылительной сушилке рассмотрен в § 6 этой главы, а схема его приведена на рис. 52. Дальнейшим прогрессивным развитием этого способа является введение в запечную систему специального подогревателя с топкой для нагревания и декарбонизации мелкогранулированного (в распылительной сушилке) материала. Распылительная сушилка может быть смонтирована и вместе с любой системой циклонных теплообменников, питая их сухой шихтой.

Способ обезвоживания сырьевых шламов методом фильтрации через водопроницаемые ткани в напорных и всасывающих (вакуумных) фильтрах довольно хорошо разработан для дисковых и барабанных вакуум-фильтров. Вакуум-фильтры работают по принципу механического обезвоживания суспензии: фильтрация воды осуществляется в результате разности давления снаружи и внутри пустотелых дисков или барабана. Диски и барабан обтягиваются фильтровальной тканью (бязью, миткалью, синтетической тканью) и в них создается разрежение до 5886 Н/м$^2$ (600 мм рт. ст.). Ткань не препятствует проходу в разреженное пространство воды, но задерживает твердые частички шлама. Образующийся на ткани слой частично обезвоженного шлама («сухарь») имеет толщину до 7—8 мм и влажность от 15 до 24%. Влажность «сухаря» повышается с ухудшением фильтруемости шламов. Для повышения фильтруемости шламов целесообразно их подогревать до температуры 323—333 К, вводить в их состав коагулирующие добавки (окиси кальция и магния, сульфат алюминия, алюмокалиевые квасцы), а также стремиться к использованию в качестве сырьевых материалов плотных кристаллических известняков и тощих глин. Влажность «су-

харя» можно уменьшить также путем повышения разрежения в дисках или барабане и обогревом его непосредственно на фильтрах горячим воздухом.

На ряде зарубежных заводов фильтрацию шлама осуществляют под давлением в фильтр-прессах. Автоматический камерный фильтр-пресс состоит из 100 камер с общей поверхностью фильтрации 400 м$^2$. Шлам поступает в пресс под давлением 2,5 МПа и фильтруется через фильтровальную ткань в течение 30—35 мин, образуя коржи толщиной до 7 см и влажностью 19—22%. Общий объем получаемого коржа за один цикл 11—12 м$^3$. Для обеспечения работы печи производительностью 3300 т/сут потребовалась установка 11 фильтр-прессов. Фильтр-прессы показывают себя в работе надежным агрегатом. Получаемый корж транспортируется на брикетирование, которое осуществляется на дырчатых вальцах. Брикеты размером 17×20 мм и пористостью 40%, характеризующиеся высокой термостойкостью, обычно обжигают в печах с конвейерными кальцинаторами — в печах «Леполь». Однако возможен обжиг коржа и в печах другой конструкции: длинных вращающихся печах, оборудованных короткой цепной завесой и теплообменниками; а также в печах с циклонными теплообменниками, но в последнем случае корж должен быть высушен и раздроблен до частиц небольших размеров.

Перевод технологических линий с мокрого способа производства на полумокрый с печами «Леполь», опыт которого имеется в зарубежной практике, позволяет повысить производительность печей и снизить удельный расход тепла на обжиг клинкера от 5750—6250 до 3000—3750 кДж/кг.

**Другие способы производства клинкера.** С целью интенсификации процессов обжига портландцементных сырьевых смесей непрерывно ведутся работы по созданию новых высокоэффективных печных агрегатов.

Много работ было посвящено исследованию высокоэффективных процессов обжига клинкера в *«кипящем» слое* и во *взвешенном состоянии*, но до сих пор не создано высокопроизводительного и надежного в эксплуатации агрегата. «Кипящий» и взвешенный слои создавали в конических однокамерных реакторах, в цилиндрических шахтах, в циклонных топках, в многокаскадных кипяще-фонтанирующих установках, на горизонтальных колосниковых решетках. На опытных установках удавалось получать клинкер при 1723—1773 К при длительности обжига, измеряемой десятками секунд или минутами. Однако сложность конструкции установок и трудность эффективного решения некоторых технологических проблем затрудняют создание промышленного агрегата. В частности, сложными проблемами являются получение однородных по составу зерен клинкера из порошкообразной сырьевой массы, обжигаемой во взвешенном состоянии (из-за неуправляемости процесса агломерирования частиц); отделение обожженных мелких зерен клинкера от высокотемпературных дымовых газов; использование тепла клинкера; надежное предотвращение замазывания высокотем-

пературных камер частично расплавленным обжигаемым материалом.

Получение клинкера *методом полного плавления* в конвертерах и других агрегатах технически осуществимо, но экономически не эффективно из-за чрезвычайно высокой температуры плавления шихты (2173—2273 К). В настоящее время подобраны такие составы сырьевых шихт, которые позволяют получать клинкеры методом плавления при 1823—1873 К (шихты с фторидами, хлоридами, сульфатами и другими плавнями), однако аппаратурного решения способа еще не имеется.

Создается новая технология получения портландцементного клинкера из сырьевой смеси, содержащей около 10% $CaCl_2$. Низкотемпературный (~1273—1373 К) расплав, возникающий в обжигаемом материале, обеспечивает завершение реакций образования минералов клинкера (и в том числе алита) при температуре не выше 1373—1473 К. Хлор, возгоняющийся при высоких температурах, улавливается и вновь возвращается в производство. *Низкотемпературная технология* получения портландцементного клинкера проходит полупромышленную проверку в Ташкентском НИИСтромпроекте.

Продолжаются исследования по усовершенствованию технологии обжига сырьевых смесей, гранулированных совместно с твердым топливом, в слое по методу просасывания (агломерации), длительное время проводимые на кафедре вяжущих материалов Уральского политехнического института им. С. И. Кирова. Характерными особенностями способа являются высокая эффективность теплообмена при просасывании теплоносителя через неподвижный слой гранул и сгорание топлива непосредственно в гранулах, что обусловливает развитие высоких температур (более 2073 К) и высоких скоростей процесса термообработки, а следовательно, большие съемы с решетки [0,5—1 т/(м²·ч)] и малую материалоемкость печного аппарата. Это наиболее реальный и перспективный способ осуществления быстрого обжига клинкера. В металлургической промышленности работают агломашины производительностью до 500 т/ч, проектируются установки производительностью до 1000 т/ч, однако в цементной промышленности такие машины еще не опробованы.

## § 8. Холодильники вращающихся печей

Наиболее распространенными холодильниками клинкера являются рекуператорные (планетарные), колосниковые и барабанные (трубные). Известны и другие виды холодильников, но масштабы их применения в промышленности менее значительны.

**Рекуператорный (планетарный) холодильник** состоит из нескольких коротких цилиндров, укрепленных на корпусе печи и вращающихся вместе с ней (рис. 60). В зависимости от производительности печи размеры одного цилиндра (барабана) изменяются в пределах: диаметр — от 1,3 до 2,2 м, а длина — от 6 до 24 м. Ко-

личество барабанов также изменяется от 9 до 11. Длина барабана подбирается так, чтобы термический к.п.д. холодильника был максимальным, а потери тепла через его корпус — минимальными. Барабаны небольшой длины крепятся к корпусу печи при помощи опорных устройств и наружных накладных стальных поясов, а рекуператоры длиной более 10 м закрепляются к корпусу в двух точках и более. При этом, если производительность холодильника превышает 1500 т/сут, устанавливается дополнительная роликовая опора из-за большой механической нагрузки на горячий конец вращающейся печи. Соединение барабанов с печью (течкой) осуществляется с помощью сменных загрузочных патрубков различной конструкции, отлитых из жаростойкого чугуна.

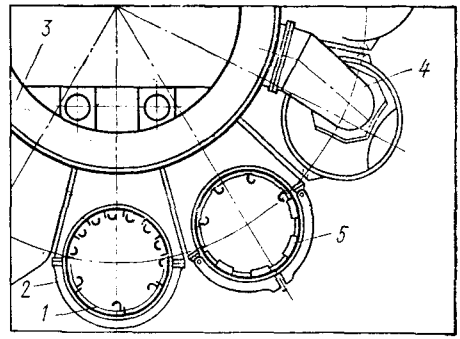



Рис. 60. Схема рекуператорного (планетарного) холодильника:

*1* — пересыпные полки; *2* — барабаны (рекуператоры) холодильника; *3* — вращающаяся печь; *4* — соединительный патрубок; *5* — пересыпные лопасти

Распространенные в отечественной промышленности рекуператорные холодильники с барабанами 1,3×6 м на $^1/_3$ своей длины со стороны загрузочного конца футеруются жаростойкими чугунными плитами, имеющими направляющие лопасти. В остальной части к корпусу барабана прикреплены пересыпные лопасти и подвешены цепи, способствующие интенсификации теплообмена между воздухом и клинкером. Разгрузка клинкера осуществляется через решетку; крупные куски клинкера извлекаются из холодильников вручную со стороны торцового отверстия, служащего для подвода воздуха.

В холодильниках с барабанами большого размера («Унакс») течка футерована износостойким керамическим материалом, затем уложен шамот и на участке пересыпающих лопастей — теплоизоляционный кирпич или бетонная футеровка. Футеровка защищает металл от перегрева, т. е. выполняет роль теплоизоляции. Для интенсификации теплообмена между воздухом и клинкером в барабанах установлено много подъемно-пересыпающих лопастей и полок из жароупорных сталей и чугуна.

Рекуператорный теплообменник работает без выброса охлаждающего воздуха в атмосферу: весь нагретый воздух поступает в печь в качестве вторичного воздуха для горения топлива. Температура подогрева воздуха — до 873 К (мокрый способ) и до 1173 К (сухой способ). Клинкер охлаждается от 1473 до 338—453 К. Суммарная потеря тепла в холодильнике с клинкером и через его корпус составляет 355—420 кДж/кг клинкера, следовательно, его термический к. п. д. равен 65—70%.

Имеется несколько разновидностей рекуператорного холодильника: с движением клинкера в холодильнике в обратном направлении, чем в печи; в виде концентрического (по отношению к корпусу печи) кожуха и др.

Достоинствами рекуператорного холодильника являются отсутствие избытка воздуха и исключение в связи с этим пылеосадительной системы, достижение глубокой степени охлаждения без дополнительных затрат электроэнергии на работу дутьевых вентиляторов, отсутствие дополнительных приводов и разных механизмов, простота конструкции и надежность в эксплуатации. К недостаткам относятся трудность регулирования количества поступающего в печь воздуха, усложнение работы горячего конца вращающейся печи с необходимостью упрочнения ее корпуса в этой зоне (большая консольная часть печи), возможность неравномерной загрузки барабанов и их перегрев. Для предотвращения перегрева рекуператоров применяют, в частности, охлаждение их с поверхности водой или воздухом, охлаждение клинкера впрыскиванием воды внутрь рекуператора.

**Колосниковые холодильники** различных конструкций работают по одному и тому же принципу — охлаждение клинкера осуществляется просасыванием воздуха сквозь его слой. Колосниковые холодильники имеют колосниковую решетку, состоящую из отдельных колосников — палет, на которой слоем толщиной 150—300 мм распределяется горячий клинкер. Холодный воздух подается под решетку и проходит слой клинкера, охлаждая последний до 333—353 К.

В промышленности применяют колосниковые холодильники некоторых марок, отличающиеся один от другого некоторыми конструктивными особенностями.

В холодильниках «Волга» и «Фуллер» горизонтальные колосниковые решетки изготовлены из одинакового количества чередующихся подвижных и неподвижных колосников (рис. 61). Решетка *5* заключена в металлический кожух *4,* верхняя часть которого отфутерована шамотным огнеупором. Неподвижные колосники решетки прочно закреплены в кожухе, а подвижные смонтированы на общей раме и совершают возвратно-поступательное движение с помощью кривошипно-шатунного механизма, благодаря чему осуществляется продвижение клинкера, лежащего на решетке слоем толщиной 150—300 мм. Рамы совершают 8—16 движений в минуту при величине хода до 100 мм. Зазор между плитами достигает 5—8 мм, а живое сечение всей решетки — 10%. Подрешеточное пространство разделено на две, три зоны и более в зависимости от габаритов холодильника. В секции камеры подается холодный воздух, наиболее горячая часть которого (из 1-й секции) используется в качестве вторичного воздуха, а остальная часть (из двух секций )отводится наружу. Для резкого охлаждения клинкера и равномерного распределения его на решетке применяют острое дутье воздуха высокого давления или ступенчатую наклонную решетку. В разгрузочном конце

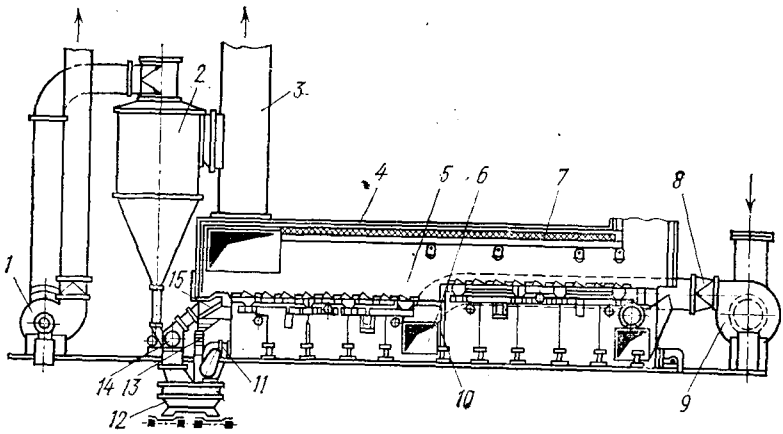



Рис. 61. Схема колосникового двухступенчатого холодильника переталкивающего типа «Волга»:

*1* — вентилятор; *2* — циклон; *3* — труба; *4* — кожух холодильника; *5* — первая (горячая) и вторая (холодная) колосниковые решетки; *6* — воздуховоды; *7* — футеровка; *8* — трубопровод для подачи воздуха; *9* — вентилятор; *10* — межкамерная воздухонепроницаемая перегородка; *11* — выход цепного транспортера; *12* — бункер; *13* — течка для клинкера; *14* — дробилка; *15* — грохот

холодильника установлены решетка или грохот, отсеивающие нормальные зерна клинкера и направляющие крупные зерна в дробилку *14*. Под колосниковой решеткой установлен скребковый транспортер *11* для удаления мелких фракций клинкера, просыпавшихся через зазоры между колосниками.

В холодильниках «Волга» производительностью 25, 35, 50, 75, 125 т/ч достигается эффективное охлаждение клинкера от 1373—1473 до 323—353 К за 0,25—0,5 ч. Холодильник «Волга-125 СУ» производительностью 3000 т/сут является двухкамерным с острым дутьем. Разработаны конструкции двухкамерных холодильников «Волга» с двойным прососом газов и ступенчатого с промежуточным дроблением клинкера. При двойном прососе газов холодный воздух сначала охлаждает клинкер и нагревается до 573—673 К в холодной камере, а затем после очистки от пыли подается в горячую камеру, где нагревается до 873—973 К и поступает во вращающуюся печь. Это позволяет уменьшить количество избыточного воздуха и повысить температуру вторичного воздуха. В двухкамерном ступенчатом холодильнике на первой (горячей) колосниковой решетке клинкер охлаждается примерно до 773 К и затем подвергается дроблению. Дробленый клинкер попадает на вторую колосниковую решетку (холодную), расположенную ниже первой, где он охлаждается до 323—353 К и дополнительно дробится. Промежуточное дробление клинкера позволяет более интенсивно охлаждать его на второй решетке и использовать для этого меньше воздуха.

Холодильник «Фуллер» производительностью около 4500 т/сут имеет три индивидуально приводимые горизонтальные колоснико-

вые решетки. Холодильник производительностью 7000 т/сут имеет размеры 5,3×42 м при удельной производительности 31 т/(сут·м$^2$). Современные холодильники проектируются из расчета на нагрузку решетки порядка 26—34 т/(сут·м$^2$) при расходе воздуха около 3 нм$^3$/кг клинкера, охлаждаемого от 1645 до 338 К. Подрешеточное пространство больших холодильников делится на 5—10 секций для более равномерной подачи воздуха. При двойном прососе воздуха расход его снижается до 1,3—1,8 нм$^3$/кг клинкера, однако повышается тепловая напряженность колосниковой решетки и вентиляторов.

В промышленности применяют и другие виды колосниковых холодильников: с неподвижной колосниковой решеткой («Фоллакс»), с вибрационной колосниковой решеткой («Аллис-Чалмерс»), с бесконечной колосниковой решеткой («Рекуполь») и др. В холодильниках «Фоллакс» выходящий из печи клинкер попадает на короткую неподвижную колосниковую решетку, под которую подается холодный воздух высокого давления, переводящий клинкер во взвешенное состояние. Благодаря созданию «кипящего» слоя осуществляется резкое охлаждение клинкера сразу на 300—400° и обеспечивается равномерное его распределение (растекание) по подвижной колосниковой решетке. В остальном конструкция холодильника «Фоллакс» похожа на конструкцию холодильников «Фуллер» и «Волга». Холодильник системы «Аллис-Чалмерс» оборудован вибрационной колосниковой решеткой, совершающей 260—325 кол/мин. Вместе с решеткой колебательные движения совершает и прикрепленный к ней снизу воздушный металлический короб. Клинкер на решетке и мелкие фракции его в коробе продвигаются к разгрузочному концу вследствие вибрации. Охлаждающий воздух вдувается в короб под низким давлением. Недостатками холодильника являются неполное использование тепла клинкера и большие габариты.

Холодильник «Рекуполь» по конструкции весьма близок к конвейерному кальцинатору печи «Леполь». Он имеет бесконечную колосниковую решетку, подрешеточную воздушную камеру, разделенную на несколько секций, и наклонную загрузочную течку, выполненную в виде колосниковой решетки переталкивающего типа. В пределах первой секции клинкер охлаждается в «кипящем» слое, а в остальных — просасыванием воздуха через спокойно лежащий слой. В первую секцию подается подогретый воздух (за счет двукратного прососа), а в две остальные — холодный. Движение колосников в загрузочной части и поток холодного воздуха высокого давления обеспечивают быстрое охлаждение клинкера до 1073—1173 К и равномерное распределение его на решетке. При производительности 3300 т/сут клинкера решетка холодильника имеет размеры 3,3×31,3 м. Подрешеточное пространство его разделено на 12 секций: из двух последних секций воздух с температурой 443 К поступает в I и II камеры для более сильного подогрева. В камеры III—X подается холодный воздух, причем количество его уменьшается по мере понижения температуры клинкера. Термический к. п. д.

холодильника равен ~70%. Часть нагретого до 583—623 К воздуха отводится из холодильника. Температура клинкера, выходящего из холодильника,— около 338 К. Проектируется холодильник «Рекуполь» с размером решетки 5,4×55 м и производительностью 10 000 т/сут клинкера.

Основной недостаток колосниковых холодильников: общее количество воздуха, продуваемого через слой клинкера, гораздо больше, чем его нужно для горения топлива в печи (как вторичного воздуха). Поэтому значительную часть (порядка 60—70%) нагретого воздуха необходимо или использовать в других целях, или выбрасывать в атмосферу, снижая термический к. п. д. агрегата и создавая системы пылеочистки. Существующие системы очистки нагретого запыленного воздуха после холодильников (циклон→→электрофильтр→атмосфера) позволяют выделить лишь 65—70% пыли, что не отвечает требованиям защиты окружающей среды. В связи с изложенным идет непрерывный поиск путей снижения степени запыленности воздуха в холодильниках. Высокую степень очистки горячего воздуха от пыли можно получить в новых слоевых фильтрах с гравийной засыпкой, однако это решение является дорогостоящим.

Одной из наиболее изученных в настоящее время схем является совмещение колосникового холодильника с шахтно-секционным холодильником (*g*-холодильником). Клинкер охлаждается от 1623 до ~673 К в колосниковом холодильнике, при этом весь охлаждающий воздух поступает в печь. Затем клинкер проходит дробилку предварительного дробления и подается во второй холодильник, представляющий собой систему шахтных секций, в которые горячий клинкер загружается сверху с помощью элеватора, скребкового конвейера и поворотных заслонок. Клинкер движется по шахтам вниз со скоростью 2,5—3 см/мин и проходит их за 2—3 ч. Выгрузка клинкера с температурой 343—353 К синхронизирована с загрузкой. Холодный воздух низкого давления по специальным трубопроводам, проходящим в шахтах-секциях, подается сверху вниз и нагревается до 333—373 К, после чего направляется в колосниковый холодильник. Так как воздух не контактирует с клинкером, то он не содержит пыли и не нуждается в очистке.

Экономичен также, как уже отмечалось, двойной просос охлаждающего воздуха через слой клинкера в разных камерах. В этом случае температура подогрева вторичного воздуха может достигать 1073—1173 К.

Колосниковые холодильники имеют также сложную конструкцию и много движущихся частей, часто выходящих из строя. При охлаждении мелкого клинкера значительная часть его просеивается через отверстия между колосниками и перегружает скребковый транспортер, что вызывает остановку агрегата. Однако они характеризуются высокой удельной производительностью [800—900 кг/(м$^2$·ч)] и глубоким (до 323—353 К) охлаждением клинкера. В связи с тем что найдены способы уменьшения степени влияния отмеченных недостатков, в последнее время стали проектироваться

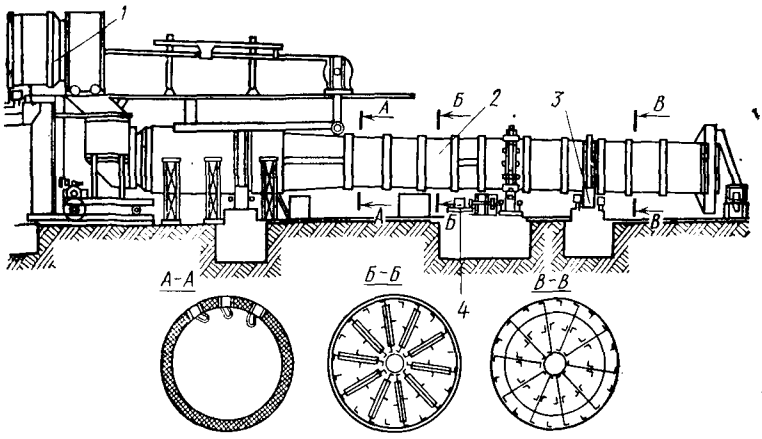



Рис. 62. Барабанный (трубный) холодильник:
*1* — вращающаяся печь; *2* — холодильник; *3* — роликовые опоры; *4* — привод барабана

новые колосниковые холодильники как средней, так и большой (3000—10 000 т/сут) производительности.

**Барабанный (трубный) холодильник** представляет собой металлический барабан диаметром 2,5—6,0 м и длиной 20—100 м, вращающийся на бандажах и опорных роликах с частотой 3—6 об/мин (рис. 62). Кожух холодильника обычно имеет такой же диаметр, что и кожух печи. Привод барабана, так же как и привод вращающейся печи, состоит из электродвигателя, редуктора, венцовой и подвенцовой шестерен. Угол наклона барабана к горизонту равен 4—6°. Горячая часть барабана отфутерована шамотным кирпичом или чугунными плитами. На остальной части корпуса барабана в шахматном порядке установлены лопасти (швеллеры), которые пересыпают клинкер и способствуют увеличению поверхности теплообмена. Мелкий клинкер после выхода из печи просыпается через решетку, а крупные его куски направляются в дробилку. Загрузочное устройство холодильника выполнено в виде керамической шахты с наклонным дном. Места соединения шахты с головкой печи и барабаном холодильника уплотняются. В барабанном холодильнике клинкер охлаждается с 1273—1373 до 373—573 К. Охлаждающий воздух, нагреваемый до температуры 773—873 К, используется в качестве вторичного воздуха.

Барабанный холодильник у печи с циклонными теплообменниками производительностью 1800 т/сут имеет диаметр 4,6 м и длину 50 м, угол его наклона 4,5°, а частота вращения 2,4 об/мин. Он эффективно работает, если футерован огнеупорной массой на 70—80% своей длины, а на участке между 16 и 28 м в нем установлены литые лопатки и далее до конца холодильника — лопатки из стального листа. Вместо лопаток можно устанавливать ковши из жаростойкого литья. Для понижения температуры клинкера до 423—473 К необходимо впрыскивание воды внутрь барабана при расхо-

де ее около 3 м³/ч. Барабанный холодильник не оборудуется дробилкой, так как крупные зерна клинкера разбиваются при пересыпании. Преимуществами барабанных холодильников являются простота конструкции и надежность в эксплуатации, отсутствие избыточного воздуха, относительно низкий расход электроэнергии. К недостаткам холодильника относится недостаточно строго регулируемое количество вторичного воздуха, большая его запыленность, что ухудшает видимость в печи, необходимость установки вращающихся печей на высоких фундаментах, недостаточно высокая стойкость пересыпающих лопаток и полок. Возможный перегрев нефутерованного корпуса холодильника до 523—673 К частично устраняется путем орошения его водой. Барабанные холодильники распространены недостаточно широко.

**Другие виды холодильников.** Поскольку максимальный теплообмен достигается при противотоке, проводятся работы по конструированию *противоточных шахтных теплообменников,* по принципу действия напоминающих шахтные печи. Холодильник представляет собой цилиндрическую шахту с плоским днищем и суженной горловиной, соединяющейся через приемную шахту с головкой печи. Воздух в шахту подается в двух точках: снизу и в середине шахты. Горячий клинкер в суженной части шахты образует «кипящий» слой небольшой толщины, где он быстро охлаждается до 773—873 К. Из зоны «кипящего» слоя зерна вытесняются новыми порциями горячего клинкера в цилиндрическую часть шахты, где они образуют пористый столб материала, охлаждаемый движущимся снизу воздухом. Разгрузка охлажденного клинкера производится с помощью валковых решеток через выгрузочные шлюзы в приемные бункера. Для дополнительного охлаждения клинкера под валковые дробилки может подаваться распыленная вода в количестве 10—15 г на 1 кг клинкера. Нагретый в холодильнике воздух (1 нм³/кг клинкера) поступает в печь как вторичный воздух. Шахтные холодильники имеют высокий тепловой к. п. д. (78—85%), что соответствует экономии тепла порядка 210—420 кДж/кг клинкера. Однако из-за наличия большого числа движущихся частей (вентиляторов, валков и т. п.) они потребляют много электроэнергии.

*Колосниковый холодильник с инерционной беспровальной решеткой* состоит из двух решеток, закрепленных на рессорах и совершающих колебательные движения с частотой около 250 кол/мин. Клинкер движется по решеткам за счет сил инерции и трения. Колосники решеток сделаны так, что через них материал не просыпается, а воздух проходит. Преимуществом данного холодильника является отсутствие просыпания и повышение теплового к. п. д.

## § 9. Футеровка вращающихся печей

Металлический корпус вращающихся печей для защиты от действия высоких температур и истирания сырьевым материалом и абразивным клинкером футеруется изнутри огнеупорными материалами. Наряду с этим, футеровка осуществляет термическую изоля-

цию печи, уменьшая потери тепла корпусом печи за счет излучения и конвекции, и участвует в передаче тепла от газов клинкеру.

Температурные условия и физическая структура обжигаемого материала в различных зонах печи неодинаковы, в связи с чем неидентичны и условия службы футеровочных материалов по длине печи. Поэтому для футеровки зон применяются различные огнеупорные материалы.

В *зоне спекания* на футеровку разрушающе действуют: а) высокая температура, вызывающая изменение строения огнеупора, его размягчение и изменение объема; б) химическое взаимодействие между компонентами клинкера и огнеупора; в) отрыв обмазки при остановке или неправильном режиме работы печи.

При высоких температурах в поверхностном слое огнеупора может произойти плавление части наиболее легкоплавких компонентов, что отрицательно сказывается на механической и химической стойкости этих слоев. Появление в большом количестве жидкой фазы в огнеупоре и клинкере приводит к взаимной миграции расплавов. Высокоизвестковый клинкерный расплав, отличаясь химической агрессивностью по отношению к кислотным окислам и повышенной подвижностью, диффундирует в толщу огнеупора по капиллярам и трещинам и застывает в более холодных его участках. Наряду с чисто механическим проникновением жидкой фазы клинкера в огнеупор наблюдается и процесс ионной диффузии отдельных катионов, приводящий к нестехиометрическому обогащению отдельных участков огнеупора составляющими клинкерного расплава. В частности весьма интенсивно в ионный обмен вступают $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ и $Na^{+}$. Составляющие огнеупора ($Mg^{2+}$, $Cr^{3+}$) диффундируют в клинкер в значительно меньшем количестве. Летучие соединения натрия, калия, серы, хлора, фтора, проникающие в огнеупор, конденсируются и вступают во взаимодействие с составляющими его минералами MgO, $MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Cr_2O_3$ и др., образуя новые фазы и твердые растворы. Структура огнеупора изменяется и в нем появляются зоны низкой прочности, по которым он часто и скалывается под тяжестью обрывающейся обмазки.

В результате взаимодействия расплавов происходит припекание зерен клинкера к поверхности огнеупора. По данным В. И. Шубина, температура начала припекания зерен клинкера нормального состава ($KH = 0{,}89—0{,}90$, $n = 1{,}8—2{,}2$, $p = 1—1{,}4$) составляет 1573—1673 К. В этот момент поверхность огнеупора, контактирующая с газами, имеет более высокую температуру и покрыта соответствующим по составу расплавом. Прилипание к ней более холодных зерен клинкера приводит к охлаждению поверхности огнеупора в зонах контакта, что сопровождается охлаждением, кристаллизацией и в конечном итоге затвердеванием контактной жидкой фазы. Образующийся связывающий «мостик» между зерном материала и поверхностью огнеупора может упрочниться (но может и разрушаться) при погружении зерна в результате вращения печи под слой материала, где он охлаждается в еще большей мере. После выхода укрепившегося на футеровке первичного слоя зерен клинкера

из-под слоя материала начинают перегреваться от контакта с горячими газами уже зерна клинкера.

Когда они вступают в контакт с более холодными зернами материала, последние налипают на них по изложенному выше механизму. Так ряд за рядом по поверхности огнеупора нарастает слой припекшегося обжигаемого материала, называемый обмазкой или гарниссажем. Прочность сцепления частиц в обмазке невелика и составляет 0,04—0,36 МПа, уменьшаясь в направлении горячей поверхности. По мере дальнейшего роста толщины обмазки, сопровождающегося перегревом ее поверхностного слоя, прилипающие частицы оказываются не в состоянии охладить контактную зону и она не затвердевает. Поэтому прилипшие к ней частички под действием собственной силы тяжести в верхнем положении отрываются, что свидетельствует о наступлении динамического равновесия в процессе роста толщины обмазки. Образовавшийся слой обмазки предохраняет огнеупор от быстрого разрушения из-за химической коррозии со стороны клинкерного расплава.

Толщина слоя обмазки зависит от физико-химических свойств клинкерного расплава (вязкости, поверхностного натяжения), вида огнеупорного материала, размеров печи, температурного режима обжига, интенсивности охлаждения корпуса печи и других факторов и изменяется от 80 до 300 мм. Теоретически вид укладываемого в печь огнеупора должен выбираться в зависимости от химического состава и кинетики ее спекания.

Для футеровки зоны спекания применяют огнеупоры, обладающие высокой огнеупорностью, термической и химической стойкостью, прочностью и низкими теплопроводностью и термическим расширением. Наиболее широкое практическое применение нашли магнезиальные и хромистые огнеупоры (табл. 15).

Хромомагнезитовый кирпич удовлетворяет требованиям, предъявляемым к огнеупорам, идущим на футеровку зоны спекания, по огнеупорности и клинкероустойчивости, но имеет высокую теплопроводность и высокий коэффициент термического расширения при низкой термической стойкости, а также слабо сопротивляется истиранию. Поэтому для компенсации его большого теплового расширения укладка хромомагнезитовой футеровки осуществляется на специальном магнезиальном растворе или металлических пластинках. При высоких температурах пластинки окисляются и частично плавятся; расплав проникает в огнеупорные кирпичи и скрепляет их. Однако при этом наблюдается некоторое нарушение структуры огнеупора, что снижает его прочность. Поэтому футеровка, уложенная на магнезиальном растворе, оказывается в 1,5—2 раза более стойкой.

Продолжительность службы хромомагнезитового огнеупора определяется количеством и качеством обмазки на футеровке. При плотной устойчивой обмазке срок службы огнеупора приближается к одному году, а в отдельных случаях достигает 1,5—2 лет. Факторы, способствующие образованию хорошей обмазки, повышают и стойкость футеровки. В частности, применение искусственного (при-

Таблица 15

**Характеристика огнеупоров, применяемых для футерования печных агрегатов цементной промышленности**

| Наименование огнеупора | Содержание главных окислов, % | Пористость, % | Прочность, МПа | Огнеупорность, не менее, К | ЛКТР, $\alpha \cdot 10^6$ | Теплопроводность, кДж/(м·ч·К) | Термическая теплостойкость, число теплосмен |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Магнезиальные* | | | | | | | |
| Магнезитовый | 92—94% MgO | 25—27 | 60—110 | 2759 | 14,1 | 16—20 | 4—90 |
| Магнезитовый на шпинельной связке | 80—82% MgO; 5—12% $Al_2O_3$ | 16—21 | 35—75 | 2363 | 12,13 | 16—25 | 100—200 |
| Форстеритовый | 50—58% MgO; 28—33% $SiO_2$ | 16—26 | 25—65 | 2073 | 11 | 6,3 | 10—30 |
| Доломитовый | 36—40% MgO; 46% CaO | 10—14 | 108—133 | 2053 | — | — | — |
| Тальковый (цельнопиленный) | 35—37% MgO; 30—33% $SiO_2$ | 1,5 | 15—24 | 1913 | — | 2,7—5,0 | 8—17 |
| *Хромистые* | | | | | | | |
| Хромомагнезитовый | 42—56% MgO; 15—30% $Cr_2O_3$ | 20—25 | 20—56 | 2173 | 9,5 | 8,4 | 13—17 |
| Магнезитохромитовый | 68—70% MgO; 8—15% $Cr_2O_3$ | 20—24 | 25—51 | 2173 | 10—11 | 13,0 | 8—100 |
| Переклазошпинелидный | 68—73% MgO; 10—17% $Cr_2O_3$ | 14—20 | 30—61 | 2173 | 11—13 | 14,4 | 5—10 |
| *Алюмосиликатные* | | | | | | | |
| Высокоглиноземистый | 64—65% $Al_2O_2$; 24—32% $SiO_2$ | 15—19 | 25—76 | 2073 | 6,3 | 4,87 | 30 |
| Шамотный | 31—39% $Al_2O_3$; 30—45% $SiO_2$ | 24—27 | 17—25 | 1943 | 6,3 | 3,44—4,32 | 10—12 |

нудительного) охлаждения корпуса печи водой или воздухом повышает время службы огнеупора по сравнению со стойкостью последнего при обычных условиях вследствие благоприятного влияния на качество образующейся обмазки. При принудительном охлаждении зона затвердевшей устойчивой обмазки достигает 200—300 мм, тогда как при обычном воздушном — 80—100 мм. С увеличением диаметра печи стойкость футеровки снижается.

Обмазка по минералогическому составу близка к клинкеру; в ней содержатся алит, белит и промежуточная фаза, но в меньшем количестве. Кроме того, в состав обмазки входят MgO, хромит, в повышенном количестве щелочные соединения, мервинит и некоторые др. Обмазка имеет слоистую текстуру, пористость до 45%, прочность при сжатии 2—80 МПа, большой коэффициент термического расширения, равный $(14—16)\cdot10^6$, предопределяющий ее низкую термическую стойкость (3—5 теплосмен). При нарушении температурного режима печи она разрушается интенсивнее футеровочного материала, отслаиваясь от последнего, при этом она может увлекать отдельные кирпичи из футеровки. При обжиге трудноспекающихся материалов обмазка образуется с трудом и отличается небольшой толщиной. Для облегчения ее образования в такого рода сырьевые смеси необходимо вводить плавни и минерализаторы. Способствует образованию обмазки повышение температуры футеровки (или первых слоев обмазки) на входе ее под слой обжигаемого материала и понижение на выходе ее из-под слоя материала, достигаемое соответствующим возвратно-поступательным перемещением горелки параллельно горизонтальной оси печи.

Хорошо зарекомендовал себя при службе в зоне спекания безобжиговый хромомагнезитовый кирпич. Он имеет несколько улучшенный химический состав (пониженное содержание реакционноспособной окиси хрома) и характеризуется более высокой термической стойкостью. Безобжиговый хромомагнезитовый кирпич применяют в запрессованном в металлические кассеты виде. При взаимодействии с клинкерным расплавом в этом огнеупоре образуются магнезиоферрит и твердый раствор окиси железа в окиси магния, что не сказывается отрицательно на прочности футеровки. Положительным является тот факт, что на безобжиговом огнеупоре легко образуется обмазка. Эти свойства безобжигового хромомагнезита позволили повысить стойкость футеровки в 1,5—3 раза по сравнению со стойкостью футеровки на обычном хромомагнезите.

Высокой стойкостью отличается и футеровка из магнезитохромитового огнеупора. Этот огнеупор характеризуется высокой термической стойкостью и несколько меньшей теплопроводностью, чем хромомагнезитовый кирпич. Также весьма эффективным футеровочным материалом зарекомендовал себя периклазошпинелидный огнеупор, отличающийся очень высокой термической стойкостью и, как и все высокомагнезиальные керамические материалы, хорошей химической устойчивостью.

В зарубежной практике для футерования зоны спекания также

широко применяются различные марки магнезиальных огнеупоров (родекс, ловинит, магнекон, махромит и др.), содержащие 60—90% MgO, а также высокоглиноземистые и кальциевые огнеупоры. Высокоглиноземистые огнеупоры широко используют на зарубежных цементных заводах. Их отличают высокая огнеупорность (не менее 2073 К), хорошая термическая стойкость и способность легко воспринимать и удерживать обмазку. Однако эти огнеупоры недостаточно стойки к воздействию клинкера и его жидкой фазы и весьма чувствительны к восстановительной среде, разрушающей их структуру. Имеется положительный опыт футерования зоны спекания известковыми огнеупорами, содержащими более 90% CaO.

В *зонах кальцинирования, подсушки и подогрева* основными причинами разрушения футеровки являются истирающее действие движущейся сырьевой смеси и механическое воздействие случайных крупных комьев и цепей (в цепной зоне). Имеет место также и некоторое термическое напряжение огнеупоров, возникающее вследствие разности температур футеровки и обжигаемого материала. В трех названных зонах, как и в зоне охлаждения, стойкость футеровки оказывается значительно более высокой, чем в зоне спекания. Для футеровки зон охлаждения, кальцинирования и подготовительных применяют шамотные огнеупоры классов А и В 1-го и 2-го сортов. Эти огнеупоры характеризуются сравнительно высокой огнеупорностью (см. табл. 15), хорошей термической стойкостью, но низкой клинкероустойчивостью. Футеровку зон охлаждения и кальцинирования, в частности, производят шамотом класса А 1-го или 2-го сорта, а зон подсушки и подогрева — шамотным кирпичом класса В. Зону подсушки под цепную завесу часто футеруют бетоном или даже оставляют нефутерованной. Футеровка зоны спекания примыкает к футеровкам зон охлаждения и кальцинирования через промежуточные (контактные) участки, футеруемые обычно тальковым кирпичом.

*Конструкция футеровки* должна обеспечивать ей высокую строительную прочность в интервале температур от 293 до 1973 К. Удобным и экономичным методом крепления кирпичной футеровки к корпусу печи является их приклеивание с помощью специальных клеев — полиуретановых, полиэфирных и эпоксидных, обладающих высокой адгезионной способностью. Прочность таких клеев при изгибе и растяжении в 3—8 раз выше, чем соответствующих огнеупорных связок.

Для футерования, а также ремонта футеровки на сложных участках печных агрегатов (циклонных теплообменников, конвейерных кальцинаторов, патрубков барабанных холодильников, холодного и горячего концов печи и т. п.) все шире применяют пластичные самоотвердевающие огнеупорные массы (табл. 16). Связующим веществом в них являются глиноземистый цемент, фосфорная кислота или жидкое стекло, а наполнителем — корунд, шамот. Имеются примеры футерования тяжелыми (плотными) огнеупорными массами зон испарения, подсушки, кальцинирования и охлаждения вращающейся печи (всего около 75% ее поверхности).

Таблица 16

**Характеристика жароупорных бетонов, применяемых для футерования низкотемпературных зон вращающейся печи**

| Наименование бетона | Состав | | | Отношение цемент: добавка: наполнитель | Огнеупорность, К | Прочность при температуре наибольшего ее снижения, % от начальной $\sigma_{сж}$ | Термостойкость |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | вяжущее | молотая добавка | заполнитель | | | | |
| Клинкероцементный | ПЦ | — | Портландцементный клинкер | 1: (2—3) | 1973 | 30—50 | Очень низкая |
| Цементно-шамотный | ПЦ | Шамот | Шамот | От 3:1:12 до 1:1:4 | 1773—1873 | 26—50 | Удовлетворительная |
| Шамотный на жидком стекле | ЖС $\gamma$ = 1300 кг/см$^3$ | » | » | 1:1:3 | 1673—1943 | 100—300 | >30 |
| Магнезиальный на жидком стекле | ЖС $\gamma$ = 1300 кг/м$^3$ | Магнезит | Магнезит | 1:3:6 | — | — | Высокая |

Футеровочную массу наносят на поверхность корпуса печи или методом послойной заливки полос шириной 1—1,5 м, или укладкой формовочной массы жесткой консистенции с уплотнением ее вибрированием. В последнем случае бетон получается более плотным. Бетонную массу наносят на поверхность корпуса и методом набрызга (торкретирования). Крепление футеровки к корпусу осуществляют с помощью стальных анкерных стержней. Монолитная футеровка более устойчива в условиях овальности корпуса печи, менее теплопроводна (чем кирпич), меньше расширяется, ее можно быстро укладывать и ремонтировать. Не разрушается она обычно в течение 1—3 лет.

Сокращение сроков кладки и ремонта футеровки достигается при применении в качестве футеровочного материала крупногабаритных бетонных блоков, например размером 1000×500×200 мм и массой 200 кг. Блоки крепят к корпусу печи анкерными болтами. В низкотемпературных зонах успешно используют блоки, изготовленные из шамота и жидкого стекла, содержащие около 60% $Al_2O_3$. На заводе «Пунане Кунда» были успешно испытаны крупногабаритные блоки из магнезиального бетона (магнезит 90—96%) на жидком стекле и рекомендованы к применению для футеровки зон спекания вращающихся печей. Изготовление крупногабаритных блоков в заводских условиях является важным положительным фактором, так как позволяет повысить их качество и ускорить проведение футеровочных работ.

Для уменьшения потерь тепла через корпус печи используют теплоизоляционную подкладку из огнеупорных легковесов под ос-

новной футеровочный материал. Так, укладка магнезиальных огнеупоров по слою шамотной лещадки в зоне спекания приводила, как правило, к значительному повышению стойкости футеровки. Однако при этом происходит утолщение футеровки, повышение температуры на ее поверхности, возрастание интенсивности химической коррозии, вследствие чего данный способ более подходит для наиболее химически стойких и огнеупорных кирпичей.

В качестве футеровочного материала для зон спекания опробованы различные виды легковесных теплоизоляционных огнеупоров; они показали высокую стойкость. Это высокоглиноземистый легковес (84—85% $Al_2O_3$ и 14—15% $SiO_2$), а также легковес динасового типа (84—85% $SiO_2$ и 11—12% $Al_2O_3$), необходимым условием устойчивости работы которых при 1373—1873 К является образование на их поверхности защитного стекловидного слоя, а также обмазки. При применении легковесов примерно на 60% снижаются потери тепла через корпус печи в зоне спекания. Практикуется комбинированная укладка разных огнеупоров в одной зоне, учитывающая особенности их свойств.

В цементной промышленности в 1973 г. для футеровки печей было применено 49,3% хромомагнезита, 41% магнезитохромита и 8,5% периклазошпинелидного огнеупора. Средняя стойкость огнеупоров составила 240 сут при удельном расходе огнеупора 1,69 кг/т клинкера. Стойкость футеровки при работе печи на газе и мазуте была в 1,5—3,5 раза выше, чем при работе на угле. С увеличением диаметра печей продолжительность службы футеровки понижается, а удельный расход огнеупора возрастает, хотя и не линейно. В печах большого диаметра и высокой производительности снижается тепловое напряжение зоны спекания, что благоприятно сказывается на стойкости футеровки, но возрастает износ последней за счет истирания большим количеством проходящего материала. В печах, работающих ритмично, без остановок, на футеровке образуется устойчивая обмазка, которая обеспечивает длительную службу огнеупора. В случае изгиба корпуса печи (вибрации при вращении) и плохого качества кладки стойкость футеровки оказывается невысокой.

*Принудительное охлаждение* корпуса вращающихся печей осуществляют водой или воздухом. При этом создаются благоприятные условия не только для образования обмазки, но и для работы корпуса печи: температура металла не поднимается выше 473 К, когда начинается некоторое снижение его прочности и понижение вследствие этого жесткости всего корпуса печи. Температура корпуса печи в зоне спекания при интенсивном искусственном охлаждении составляет 353—373 К. Использование для охлаждения корпуса печи воды не приводит к возрастанию теплопотерь, так как происходящее в результате этого утолщение обмазки повышает теплоизоляционные свойства футеровки и уменьшает количество тепла, поступающего за счет теплопроводности к корпусу печи. Вместе с тем наличие теплоизолирующей обмазки позволяет повысить тепловое напряжение зоны спекания печи, не увеличивая одноя-

ременно износа футеровки, и таким образом несколько повысить производительность агрегата. Принудительное охлаждение корпуса печи в зоне спекания дает наибольший эффект при обжиге трудноспекающегося сырья: в этом случае стойкость футеровки возрастает в 1,5—2 раза.

Наибольшее распространение на заводах получила охладительная водная установка конструкции Гипроцемента. Она состоит из системы трубопроводов, подводящих холодную воду, и оросительных открытых желобов или труб, снабженных форсунками для разбрызгивания воды. Установка длиной около 20 м разделена на семь секций с отдельными оросительными системами. Температура стекающей с корпуса печи воды регулируется автоматически. Установка имеет общее сборное корыто стекающей воды и вытяжную систему. Водяное охлаждение применяют при абсолютной герметичности корпуса вращающейся печи. Проникновение воды внутрь печи вызывает интенсивное парообразование, сопровождающееся постепенным разрушением футеровки. На некоторых заводах охлаждение корпуса печи в зоне спекания осуществляют обдувкой его холодным воздухом, направляемым из двух вентиляторов высокого давления.

Установка теплообменников вокруг корпуса вращающейся печи в зоне спекания позволяет полезно использовать излучаемое им тепло и повысить тепловой к. п. д. агрегата.

## § 10. Топливо и режим работы вращающихся печей

Производительность вращающихся печей и удельный расход тепла в них зависят от целого ряда факторов и в том числе от режима работы (в первую очередь от разности температур газов и материала), расхода топлива и сырья в единицу времени.

Формирование клинкера происходит в зоне спекания вращающейся печи, поэтому тепловое напряжение этой зоны должно быть достаточно высоким. В высокотемпературных зонах печи основное количество тепла от газов к материалу передается излучением (рис. 63), поэтому необходимо стремиться к максимально возможной разности температур газов и обжигаемого клинкера. Подсчитано, что повышение температуры факела на 20—40° приводит к увеличению производительности печи на 2,5—4%. Способствует увеличению коэффициента теплоотдачи повышение содержания в газах излучающих компонентов ($CO_2$, $H_2O$ и твердых частиц), а также интенсивное перемешивание материала, определяемое частотой вращения печи и другими факторами.

Увеличения температуры газов в зоне спекания достигают полным сжиганием калорийного топлива с минимальным избытком воздуха ($\alpha = 1{,}05—1{,}15$) и высоким подогревом последнего. Установлено, что при повышении температуры вторичного воздуха на 100° теоретическая температура факела должна возрасти на 50—70°. Длина и форма факела, образующегося при горении топлива,

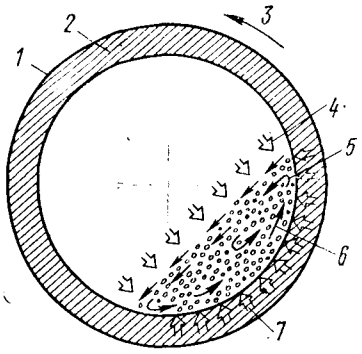



Рис. 63. Передача тепла обжигаемому материалу во вращающейся печи:

*1* — корпус; *2* — футеровка; *3* — направление вращения; *4* — передача тепла от газов лучеиспусканием и конвекцией; *5* — слой материала; *6* — направление перемещения зерен материала; *7* — передача тепла теплопроводностью от футеровки

определяются скоростью смешивания топлива с воздухом, а также свойствами самого топлива. Характер сгорания топлива, т. е. длина и форма факела, зависит от кинетики спекания сырьевой смеси и создания условий для его регулирования. Так как длина зоны спекания примерно равна длине зоны горения топлива, то длина факела определяет время пребывания материала в зоне максимальных температур. Изменяя длину факела и угол его наклона к поверхности материала, можно активно влиять на процессы образования минералов и их кристаллизацию в клинкере.

Практика работы печей показывает, что создание «длинной» и «дальней» зон горения стабилизирует процесс обжига вследствие снижения теплового напряжения единицы объема зоны спекания, повышения стойкости футеровки, снижения температуры клинкера, поступающего в холодильник. Пределы удлинения зоны горения ограничиваются минимально допустимой температурой материала в зоне спекания, поскольку при работе на длинной зоне она снижается, и величиной недожога топлива, возрастающей при таком режиме его сжигания. Работа печей на «короткой» зоне горения топлива приводит к повышению разности температур между газами и материалом и интенсификации теплообмена, однако технически ее создание несколько сложнее.

Сжигание большого количества топлива в печи, т. е. повышение ее тепловой мощности, ограничивается в основном предельно допустимым значением теплового напряжения зоны горения, так как при возрастании последнего температура поверхности футеровки может превысить предел ее огнеупорности. Кроме того, вследствие увеличения объема дымовых газов возрастает их скорость, что приводит к повышению пылеуноса из печи, а возрастающая температура отходящих газов снижает тепловой к. п. д. печного агрегата. Удельное тепловое напряжение зоны горения мощных вращающихся печей, работающих по мокрому способу, составляет: 1) количество тепла, выделяющееся на 1 м$^2$ рабочего сечения зоны в свету,— $(25{,}6—32{,}61)\times10^6$ кДж/(м$^2$·ч); 2) количество тепла, выделяющееся в 1 м$^3$ рабочего объема зоны,— $(1300—1802)\cdot10^3$ кДж/(м$^3$·ч). У печей, работающих по сухому способу производства

с циклонными теплообменниками, указанные величины значительно меньше, что говорит о больших резервах их тепловой мощности.

Увеличение расхода сырья при постоянном расходе тепла приводит к снижению производительности печи за счет уменьшения разности температур между газами и материалом и сокращения длины зоны спекания. Для получения нормального клинкера в этих условиях необходимо увеличить длительность пребывания материала в печи. Если же ускорить реакции минералообразования в сырьевой смеси, то можно получить качественный клинкер и при сокращенном времени обжига. Способствуют более интенсивному обжигу понижение влажности сырьевой смеси, замена $CaCO_3$ на $CaO$, $Ca(OH)_2$, а также различного рода каталитические вещества.

Для нормальной работы печи необходимо, чтобы в каждом конкретном случае были установлены оптимальные значения расходов сырья, топлива, первичного (25—35%) и вторичного воздуха, как и других теплотехнических параметров, и поддерживались постоянными. Максимальная температура в зоне горения соответствует горению 80% топлива в ней.

На цементных заводах для обжига клинкера и сушки сырья, угля и добавок применяют газообразное, твердое и жидкое топливо. В отечественной цементной промышленности наиболее распространено газообразное (60%), затем твердое (25%), и, наконец, жидкое (15%) топливо.

**Твердое топливо,** используемое в цементной промышленности, должно иметь теплотворную способность не ниже 2100 кДж/кг, зольность 10—25%, содержание летучих в пределах 10—30%, влажность не более 2%. На различных заводах применяют каменный уголь, полуантрацит, горючие сланцы, бурые угли, коксовую мелочь. При нагревании твердое топливо разлагается с образованием обогащенного углеродом твердого остатка (кокса) и газообразных летучих продуктов: $CO_2$, $H_2O$, $CO$, $H_2$, $CH_4$ и т. д. Выделяющиеся газы образуют оболочку вокруг твердой частицы и сгорают в первую очередь. Следовательно, процесс горения имеет две стадии: горение летучих и кокса. Выгорание летучих протекает весьма быстро, а сгорание твердых частиц кокса происходит на протяжении отрезка времени, длительность которого определяется тонкостью помола угольной пыли, видом угля, скоростью перемешивания угольного порошка с воздухом и другими факторами. Чем более тонко помолот уголь и чем интенсивнее осуществляется смешивание его с воздухом, тем быстрее он сгорает. Общее время сгорания угля во вращающейся печи составляет 0,1—0,3 с.

Сгорание топлива по сечению факела осуществляется неравномерно. Горение начинается с наружной поверхности факела и распространяется к его центру. Поэтому одна и та же степень сгорания топлива достигается по оси факела на более значительном расстоянии от форсунки, чем по его периферии. Угли с большим содержанием летучих воспламеняются на очень близком расстоянии от форсунки и образуют длинный факел и растянутую зону спекания с пониженным тепловым напряжением. Тощие же угли, наоборот,

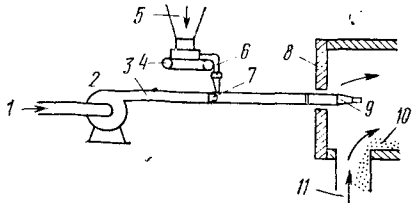



Рис. 64. Схема подачи порошка угля (угольной пыли) во вращающуюся печь:

*1* — первичный воздух; *2* — вентилятор; *3* — воздухопровод; *4* — дозатор; *5* — бункер угольной пыли; *6* — течка; *7* — инжектор; *8* — вращающаяся печь; *9* — форсунка; *10* — материал; *11* — вторичный воздух из холодильника

воспламеняются не так быстро, но горят интенсивно, образуя «короткие» зоны горения и спекания с высоким тепловым напряжением. В связи с этим на заводах для обеспечения нужной длины и температуры зоны спекания используют в качестве твердого топлива смеси длиннопламенного (газового) и короткопламенного (тощего) углей в соотношении, обеспечивающем содержание летучих веществ 10—30%. Коэффициент избытка воздуха при сжигании твердого топлива равен около 1,1 (при теоретическом значении 1). При этом количество первичного воздуха должно соответствовать содержанию летучих веществ.

Технология приготовления топливной смеси следующая. Топливо со склада подается на дробление в быстроходные молотковые дробилки, а затем в виде зерен размером 8—10 мм в шаровые мельницы. Тонкость помола угля характеризуется остатком на сите № 008 в количестве 8—12% и регулируется воздушно-проходным сепаратором. Из сепаратора угольно-воздушная смесь направляется в циклон для осаждения угольной пыли; угольный порошок подается в расходный бункер над печью, из которого он дозируется шнековым питателем в нагнетательный трубопровод дутьевого вентилятора и поступает в форсунку (рис. 64).

В том случае, когда топливо имеет влажность более 10—12%, помол его в шаровых мельницах затруднен, что вызывает необходимость предварительной подсушки угля в сушильных барабанах. На большинстве заводов осуществляется одновременный помол и сушка угля с использованием избыточного горячего воздуха колосниковых клинкерных холодильников.

Тонкость помола угля обуславливается содержанием в нем летучих веществ и зольностью: богатые летучими угли измельчаются до остатка на сите № 008 порядка 16%, а тощие — 8—12%. Нижний предел количества первичного воздуха, вводимого в печь непосредственно с пылью тощего угля, равен 15% от общего количества воздуха, а скорость его — около 50 м/с. При сжигании длиннопламенных углей количество первичного воздуха увеличивается до 30%, а скорость — до 120 м/с (для отдаления зоны горения).

Для сжигания во вращающихся печах угольной пыли применяют одно- и двухканальные форсунки. Одноканальная форсунка представляет собой металлическую цилиндрическую трубу, по которой в печь подается топливно-воздушная смесь. Остальное количество воздуха поступает в печь через холодильник (вторичный воздух) за счет разрежения, создаваемого дымососом и трубой,

и смешивается с топливом в зоне горения. Недостатком таких форсунок является ограниченная возможность регулирования положения и длины факела. Изготовление выдвижных одноканальных форсунок и форсунок с конической частью позволяет более эффективно регулировать и скорость газового потока, и форму факела.

В двухканальных форсунках, представляющих собой две цилиндрические трубы, вставленные одна в другую, по центральному каналу в печь вдувается топливно-воздушная смесь с первичным воздухом, а по периферийному каналу — часть вторичного воздуха. Изменяя общее количество воздуха, проходящего через форсунку, и соотношение между первичным и вторичным воздухом, можно довольно эффективно регулировать положение и длину факела. Для предохранения форсунок от сгорания необходимо, чтобы факел находился от нее не ближе чем на 0,25 м, а скорость вдувания топливно-воздушной смеси превышала скорость обратного воспламенения, равную примерно 20—25 м/с.

**Жидкое топливо.** В качестве жидкого топлива на цементных заводах, расположенных вблизи нефтеперерабатывающих предприятий, применяют высокопарафинистый, высокосернистый мазут. Мазут представляет собой смесь углеводородов, которые при повышении температуры легко испаряются и разлагаются. В результате термического распада из сложных углеводородов образуются более простые, а также водород, окись углерода и некоторое количество твердого углерода (сажи). Скорость горения газовоздушной смеси, образующейся при испарении капелек мазута, велика, в связи с чем создание необходимого факела в печи возможно и при сравнительно грубом распылении мазута. Теплотворная способность мазута составляет 35 000—42 000 кДж/кг.

Мазут поступает на заводы по трубопроводам, в нефтеналивных баржах или в цистернах и хранится в металлических резервуарах емкостью 1000—5000 м$^3$, обеспечивающих месячный запас топлива. Из резервуаров мазут подается в расходные резервуары, расположенные рядом с печью и снабженные пароподогревателями для подогрева мазута до температуры 333—343 К, обеспечивающей хороший распыл последнего в печи.

Подача мазута в печь осуществляется через специальные распыляющие одно- или двухканальные механические форсунки. К форсункам мазут подается под давлением 2—2,5 МПа, а закручивание струи достигается с помощью тангенциального ввода его с первичным воздухом. Распылители, устанавливаемые в конце мазутного канала, регулируют степень закручивания струи. Степень закручивания струи, определяющая тонкость распыла мазута и дальность распространения топливно-воздушного потока, обусловливается соотношением сечений отверстий для ввода и вывода мазута. Скорость вылета мазута из форсунок составляет около 60 м/с. Первичный воздух подается вокруг мазутной форсунки в количестве около 35% от общего его количества со скоростью 15—20 м/с. Коэффициент избытка воздуха при сжигании мазута $\alpha = 1{,}10—1{,}15$. При тонком распылении мазута, малой скорости его

вылета и большом избытке воздуха получают короткий высокотемпературный факел, а при грубом распылении, большой скорости вылета, небольшом избытке воздуха и малоинтенсивном его перемешивании с мазутом — длинный светящийся факел и длинную зону спекания.

Скорость сгорания мазута и интенсивность излучения его факела несколько ниже, чем факела от сгорания угольного порошка, в связи с чем удельный расход тепла при работе на мазуте повышается на величину до 10%.

**Газообразное топливо.** На цементных заводах используют природные газы многих месторождений и искусственные горючие газы. Природные газы имеют следующий состав: метан $CH_4$ — 81—99%, этан $C_2H_6$ — 0,2—6%; пропан $C_3H_8$ — 0,1—8%; бутан $C_4H_{10}$ — 0,1—4%, небольшое количество пентана, сероводорода, $CO_2$, азота. Теплотворная способность газа 33 500—42 000 кДж/нм$^3$.

Температура воспламенения газов выше, чем температура воспламенения углей, а расход воздуха больше, вследствие чего пространство печи, необходимое для загорания газа, и сама зона горения оказываются при работе на газообразном топливе весьма значительными. Если же газ и воздух смешивать до поступления в печь, то зону горения можно сделать весьма короткой. Газовое пламя обладает меньшей светимостью, чем пламя от сжигания угля, что вызывает повышение удельного расхода топлива. Однако карбюрирование газа, т. е. добавление к нему в небольшом количестве угля или каменноугольной смолы, повышают светимость газового факела и температуру последнего.

Естественный и искусственный газы поступают на завод через распределительную станцию под давлением 0,2—0,25 МПа. От этой общей распределительной станции газ подается в распределительный газопровод печного цеха, от которого по ответвлениям — к каждой печи.

Для сжигания газа применяют одно- и двухканальные газовые форсунки. Одноканальные форсунки имеют диаметр 40—70 мм, газ подается в них под давлением 0,04—0,1 МПа и выходит со скоростью 200—300 м/с. В печах большого размера ($l$=150 м) обычно устанавливают две такие форсунки. Форсунки могут вдвигаться в печь и менять угол наклона, что позволяет менять положение зон горения и спекания. Двухканальная газовая форсунка состоит из двух концентрических металлических труб, обрезы которых расположены в одной вертикальной плоскости. По центральному каналу подается газ, а по кольцевому — первичный воздух. Для завихрения газовой и воздушной струй применяют соответственно винтовой завихритель и тангенциальный подвод воздуха (регулируемые газовые вихревые горелки ВРГ, ГВП, «Смидт» и др.). Перемещая завихритель вдоль оси газовой трубы, можно в широких пределах изменять степень завихрения и смешение газовоздушной смеси. Скорость выхода газа и воздуха из форсунки составляет 40—60 м/с. Количество первичного воздуха 30%, но может быть и значительно больше.

Конструкции газо-горелочных устройств в настоящее время весьма разнообразны. Помимо названных известны двухканальные горелки для газа, подаваемого под давлением до 0,6 МПа, а также горелки для смешанных топлив: жидкогазообразного и жидкотвердого (угля).

Использование газообразного топлива позволяет снизить удельный расход тепла и электроэнергии на 1 т клинкера по сравнению с другими видами топлива за счет снижения расходов на подготовку топлива к обжигу, т. е. на его помол, сушку или подогрев и хранение. Вместе с тем при использовании беззольного газового топлива улучшаются условия регулирования структуры клинкера.

**Интенсификация процесса горения топлива.** Процесс горения различных видов топлива в печах можно интенсифицировать путем использования для *дутья воздуха, обогащенного кислородом.* При повышенной концентрации кислорода увеличивается пиротехнический эффект сжигания топлива, что приводит к возрастанию температуры газового потока во вращающейся печи, интенсификации процесса теплопередачи и вследствие этого к повышению производительности печи и снижению удельного расхода тепла. Оптимальная концентрация кислорода в воздухе, по данным Гипроцемента, составляет 30%; при этом производительность вращающейся печи увеличивается на 15%, а удельный расход тепла на обжиг клинкера уменьшается на 10%. Наряду с этим вследствие уменьшения количества и скорости газов в печи снижается и пылеунос. Однако при применении кислорода возрастает расход электроэнергии на его получение, что пока ограничивает распространение этого способа интенсификации процесса обжига клинкера.

Повышения температуры газов в зоне горения печи на 100—150° по сравнению со средними, принятыми сейчас ее значениями можно достичь и без обогащения воздуха кислородом, а лишь путем *оптимизации процесса горения* топлива в направлении более быстрого перемешивания топлива с воздухом с получением однородной топливно-воздушной смеси, повышения температуры вторичного воздуха и уменьшения его избытка.

Как уже указывалось, процесс передачи тепла от сгорающего топлива обжигаемому материалу интенсифицируется при беспламенном *сжигании части топлива* в массе сырьевой шихты. Этот путь реализуется отделением от основного топливного факела менее мощного (или равного) факела с размещением его в зоне кальцинирования вращающейся печи мокрого способа производства или в специальном декарбонизаторе печей сухого способа производства.

Интенсифицирует теплообмен *увеличение поверхности контакта между газами и материалом*, достигаемое как с помощью теплообменников, так и за счет увеличения частоты вращения печи (1—1,45 об/мин), сопровождающееся некоторым уменьшением толщины слоя материала.

**Двустороннее питание вращающейся печи.** При использовании высококалорийного беззольного или малозольного топлива, обеспе-

чивающего высокое тепловое напряжение в зоне горения, интенсифицировать процесс обжига клинкера можно путем вдувания вместе с топливом некоторого количества сырьевых материалов. Интенсификация процессов обжига при двустороннем питании печи происходит вследствие ускорения процессов минералообразования в частичках, имеющих в газовой среде факел с температурой 1873—1973 К и более, а также за счет повышения теплоизлучающей способности факела при увеличении концентрации в нем твердых частиц.

Для того чтобы предотвратить значительное понижение температуры в зоне горения, происходящее вследствие отдачи тепла холодному материалу, желательно вдувать в печь не сырьевую смесь, а один из ее компонентов, подвергшийся ранее тепловой обработке и не содержащий $CO_2$ и $H_2O$, например шлак, пыль или высушенную глину. При использовании части глинистого компонента для вдувания можно на 3—8% уменьшить влажность основного шлама при сохранении его текучести в требуемых пределах, поскольку в составе последнего уменьшается количество структурирующей фазы.

Количество материала, подаваемого в печь с горячего конца, ограничивается необходимостью сохранения в зоне спекания требуемой температуры, а также условиями выравнивания химического состава смеси, т. е. эффективностью перемешивания материала после осаждения на нем нагретых частичек глины, шлака и пыли. Поэтому эффективность двустороннего питания зависит от конструкции печи, химического состава сырья, подаваемого с холодного и горячего концов, и вида топлива. При оптимальных условиях оно позволяет на 8—10% повысить производительность печи, на 5—6% снизить расход топлива, повысить стойкость футеровки в зоне спекания и уменьшить потери тепла в окружающую среду через корпус печи.

## ГЛАВА VIII

# РАЗМОЛ КЛИНКЕРА И ДОБАВОК. УПАКОВКА И ОТГРУЗКА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

### § 1. Измельчение в барабанных мельницах

Существенным элементом технологии портландцемента является процесс тонкого измельчения клинкера в барабанных мельницах. Рассмотрим теоретические и технологические основы работы барабанных мельниц.

Работа измельчения в барабанных мельницах производится шаровой загрузкой — мелющей (дробящей) средой. При вращении барабана мелющая загрузка за счет сил трения смещается вместе с корпусом барабана вверх. Высота подъема определяется величиной силы трения между загрузкой и барабаном. При данном значении коэффициента заполнения $\varphi$ сила трения $P$ зависит от положения шаров в разных квадрантах (рис. 65). Массу шара можно разложить на две составляющие — нормальную $N$ и тангенциальную $\tau$. Сила трения равна $P=f(S+N)$ (где $S$ — центробежная сила, действующая на шар). Так как скорость вращения постоянна, то сила $S$ постоянна в I, II и III квадрантах для данного радиуса окружности и, следовательно, $S$ меняется только в зависимости от положения шара в загрузке — у стенки барабана она максимальна. Иное положение с силой $N$ — она меняется в зависимости от положения шара в том или ином квадранте; при перемещении шара в пределах I квадранта $N$ растет и достигает максимума в положении *2* ($G=N$). При перемещении в пределах II квадранта $N$ уменьшается по сравнению с максимальным значением в положении *2*. Так как $P$ имеет максимальное значение в положении *2*, то создается подпор, обеспечивающий подъем загрузки на некоторую высоту. При переходе в III квадрант меняется величина нормальной составляющей $N$ силы тяжести $G$, причем $N$ в точке *4* становится равной $S$ и шар переходит в свободный полет по инерции. Траектория полета — парабола.

Различают каскадный и водопадный (катарактный) режимы движения шаровой загрузки. При каскадном центр тяжести шаровой загрузки смещается на 35—40° и шары, поднимаясь с барабаном на некоторую высоту, скатываются по «зеркалу» загрузки. В загрузке можно выделить три зоны — шары, движущиеся с барабаном, сыпучую среду — скатывающиеся шары и «мертвую» зону (в центре дробящей загрузки имеется область, в которой мелющие тела практически не перемещаются и в измельчении практически не участвуют). В слоях шаров, поднимающихся вместе с барабаном, из-за слабого их смещения относительно друг друга измельчение протекает малоинтенсивно. Наиболее интенсивно из-

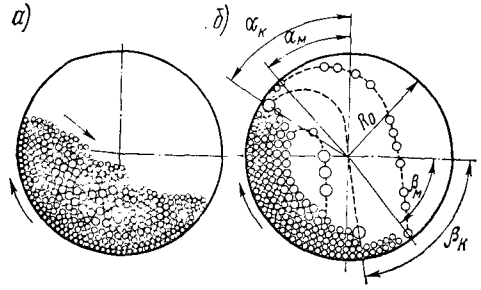



Рис. 65. Изменение высоты подъема шаров при вращении мельницы (механика мелющей среды):

*а* — при каскадном режиме; *б* — при водопадном режиме; $\alpha_к$ — угол отрыва крупных шаров; $\alpha_м$ — угол отрыва мелких шаров; $\beta_к$ — угол падения крупных шаров; $\beta_м$ — угол падения мелких шаров

мельчается материал в зоне скатывающихся шаров (в зоне сыпучей среды). Измельчение при каскадном режиме осуществляется главным образом за счет истирания и частично раздавливания.

При водопадном режиме шары поднимаются на большую высоту, а затем переходят в свободный полет и измельчение происходит главным образом за счет ударов падающих шаров. Кроме того, при водопадном режиме материал измельчается также раздавливанием и истиранием поднимающихся шаров. Однако почти половина шаровой загрузки в центре контура дробящей среды неподвижна и эффективно не используется.

Угол подъема шаров зависит от величины коэффициента заполнения мельницы шарами $\varphi$, так как при большом $\varphi$ растет давление слоя на шары, соприкасающиеся с барабаном, и увеличивается сила трения. Таким образом, изменение величины $\varphi$ в разных камерах мельницы позволяет получить в первой водопадный режим, а во второй — каскадный. Обычно в камерах осуществляются смешанные режимы: водопадно-каскадный или каскадно-водопадный.

Радиус внутреннего слоя шаровой загрузки $R_1$ при водопадном режиме определяют из соотношения $R_1 = kD_0$, где $k$ — коэффициент, зависящий от $\varphi$ и $n_{раб}$ (табл. 17), а $D_0$ — диаметр барабана. Чем больше $R$, тем выше $n_{раб}/n_{кр}$. Для каждого значения $n_{раб}/n_{кр}$ существует разграничитель — значение $k$ между каскадным и водопадным режимами. В области, близкой к разграничительным значениям $n_{раб}/n_{кр}$ и $k$, существует смешанный режим: часть загрузки работает в каскадном, а часть — в водопадном режиме. Если $n_{раб}/n_{кр} = 0{,}7$, то переход из одного режима в другой лежит при $\varphi < 0{,}3$, а если $n_{раб}/n_{кр} = 0{,}8$ — при $\varphi > 0{,}45$. Таким образом, в цементных мельницах, работающих с $n_{раб}/n_{кр} \simeq 0{,}7$—$0{,}8$, порог перехода из одного режима в другой лежит между значениями $\varphi = 0{,}25$—$0{,}30$.

Таблица 17

**Изменение величины $k$ в зависимости от степени заполнения мельницы шарами и скорости ее вращения**

| $\varphi$ | Величина $k$ при $n_{раб}/n_{кр}$, % | | |
|---|---|---|---|
| | 70 | 75 | 80 |
| 30 | 0,63 | 0,70 | 0,75 |
| 35 | 0,51 | 0,62 | 0,68 |

Рабочая скорость вращения мельницы $n$ является не только функцией диаметра мельницы, но и коэффициента заполнения $\varphi$:

$$n = 8\sqrt{2D_0}(5\varphi + 2).$$

Если $D_0 = 4$ м, а $\varphi = 0{,}3$ (тонкое измельчение), то $n = 14$ об/мин, а если $\varphi = 0{,}4$ (грубое измельчение), то $n = 16$ об/мин.

При ударе измельчение осуществляется только за счет нормальной составляющей силы к поверхности барабана или к зеркалу шаров. Касательная составляющая в точке удара способствует смещению шаровой загрузки, в результате которой материал раздавливается или истирается. При некотором угле отрыва (переходе в свободное падение) вектор скорости оказывается нормальным к поверхности барабана в точке падения шара. В этом случае мелющие тела (для слоя, соприкасающегося с барабаном) имеют максимальную кинетическую энергию. Это соответствует углу $\alpha \cong 54°$, $n_{раб} = 0{,}75, n_{кр} = 32/\sqrt{D}$. Если в оптимальные условия поставить всю мелющую загрузку («редуцированный слой»), то $n_{раб} = 0{,}88$ и $n_{кр} = 37/\sqrt{D}$. Обычно если в конструкции мельниц не имеется устройств, повышающих зацепление между шарами и барабаном (волнистых плит, полочной или кулачковой футеровки), то для $n_{раб}$ принимают скорость вращения, лежащую в интервале от 0,75 до 0,88 $n_{кр}$. Если такие устройства имеются, то принимают $n_{раб} < 0{,}75\ n_{кр}$.

Для случая наивыгоднейшего угла отрыва (при водопадном режиме) шары наружного слоя за один оборот мельницы совершают 1,4 цикла, а внутренний слой (у «зеркала» загрузки) — 2,8 цикла. Приведенный (редуцированный) слой шаров, характеризующий всю массу загрузки, $\sim 1{,}8$ цикла, поэтому число ударов шара в единицу времени больше числа оборотов мельницы. Мелющие тела при обычных скоростях вращения мельницы движутся по водопадному режиму около 55% времени цикла по окружности и 45% времени цикла находятся в полете по параболической траектории.

В результате проскальзывания слоя шаровой загрузки по поверхности барабана и по другим слоям шаров полная сепарация всей загрузки наступает при скоростях вращения больших, чем $n_{кр}$. При $n_{кр}$ сепарируется только внешний слой. Полное сепарирование всей загрузки происходит при числе оборотов $n$, превышающих $n_{кр}$: при значениях $\varphi$ 30, 40, 50% число оборотов равно соответственно 110, 114, 119% от $n_{кр}$.

Производительность мельницы практически пропорциональна потребляемой полезной мощности $N_п$. Поэтому число оборотов, при которых $N_п$ максимальна, должно соответствовать максимально возможной производительности. Однако $n_{раб}$ выбирают, исходя из учета достижения минимума расхода мощности на единицу производительности $N_{уд}$, причем минимум на кривой $N_{уд}$—$n_{раб}/n_{кр}$ лежит при меньших значениях $n_{раб}/n_{кр}$, чем максимум на кривой $N_п$—$n_{раб}/n_{кр}$. Следует учитывать, что оценку оптимального значения скорости $n_{опт}$ обычно делали без учета скольжения между дробящей средой и футеровкой. Потребляемая мельницей мощность воз-

растает с увеличением коэффициента заполнения мельницы шарами $\varphi$ по сложному степенному закону, причем крутизна отклонения от линейной зависимости заметно возрастает после значения $\varphi > 30\%$.

Анализ, проведенный в горной промышленности, где ведут более грубый, чем в цементной промышленности, помол, показал, что максимальная эффективность измельчения ($\varphi \cong 0{,}45$) достигается при $n_{раб}/n_{кр} = 0{,}5$, а не при их отношении, равном 0,75. При этом снижаются затраты на измельчение по сравнению с работой на оптимальных значениях. Для сохранения заданной производительности приходится увеличивать объем мельницы, в результате чего увеличивается стоимость установки. Поэтому выбор отношения $n_{раб}/n_{кр}$ должен быть сделан с учетом технико-экономического анализа. К сожалению, такой анализ для случая более тонкого измельчения не произведен. Ряд фирм выпускают мельницы для цементной промышленности с $\varphi < 0{,}75$, но не меньше 0,65.

Обычно технолог получает в эксплуатацию мельничный агрегат с фиксируемой и нерегулируемой частотой вращения и имеет возможность влиять на процесс, меняя коэффициент заполнения, ассортимент мелющих тел, профиль футеровки.

Величина коэффициента заполнения связана с тонкостью помола. При увеличении коэффициента заполнения возрастает давление шаровой загрузки (больше высота слоя) на барабан, что приводит к увеличению коэффициента трения между загрузкой и барабаном и снижает проскальзывание загрузки по отношению к барабану. Если значение $\varphi$ низкое (0,25—0,30), то сила трения между загрузкой и барабаном невелика и шаровая загрузка проскальзывает. В результате проскальзывания шары при движении всей нагрузки вверх вращаются, что способствует тонкому помолу. При $\varphi > 0{,}45$ проскальзывание шаровой загрузки отсутствует, шары при движении не вращаются и измельчения за счет истирания не происходит, при этом материал будет содержать мало тонких фракций.

Достигаемая в мельницах тонкость измельчения связана также с соотношением $G_ш/G_м$. Чем выше это соотношение, тем более тонкий продукт выдает мельница. При этом производительность падает. Достигаемая тонкость измельчения связана также с величиной «плотности» передаваемой материалу энергии, которая растет с увеличением диаметра мельницы и массы шара. Однако параллельно усиливаются агрегация частиц и налипание материала на шары, в связи с чем начиная с диаметра более 2,8—3,0 м мельницы должны работать в замкнутом цикле, при котором тонкие фракции материала отсеваются в сепараторе.

Производительность мельницы выше, если в нее загружены шары разных размеров. В первой камере предпочтительно измельчение ударом, в последующих — истиранием и раздавливанием. Для более эффективного использования мелющей загрузки первая камера должна работать в водопадном режиме, наиболее отвечающем ударному измельчению, вторая — в каскадном режиме, отве-

чающем измельчению истиранием. Первая камера должна быть загружена смесью более крупных шаров, вторая — смесью более мелких шаров, или цильбепсами. Каким же образом в мельнице одинакового диаметра обеспечить в разных камерах различные режимы? Это возможно за счет подбора коэффициентов заполнения камер шарами и профиля футеровки. При более высоком коэффициенте заполнения сцепление загрузки с барабаном и слоев шаров между собой увеличивается, что способствует работе мельницы в водопадном режиме. При меньшем $\varphi$ больше условий для возникновения каскадного режима.

Потребляемая мельницей мощность расходуется на приведение в движение шаровой загрузки, поэтому важно подобрать рациональный состав загрузки по гранулометрии и оптимальные значения коэффициента заполнения шарами отдельных камер. Мелющая загрузка состоит из шаров $d=120$—30 мм и цилиндрических тел $d=18$, 25, 30 мм и $l=25$—40 мм. В зависимости от диаметра в 1 т содержится от 240 шаров ($d=100$ мм) до 9000 ($d=30$ мм). При укладке шаров по системе плотной тетраэдрической упаковке объем пустот между шарами соответствует 30%, при укладке по плотной кубической упаковке — 48%, при случайной укладке — 38%. Таким образом, для шаровой загрузки характерна пустотность, оцениваемая в 38—40%. Объемную массу шаров принимают равной 4800 кг/м$^3$, а цильбепса — 4400—4500 кг/м$^3$.

Максимальный диаметр шара $d_{max}$ в шаровой смеси связан с крупностью питания (табл. 18). По формуле К. А. Разумова,

$$d_{max}=28\sqrt[3]{d_{пит}},$$

где $d_{пит}$ — крупность питания (максимальный размер кусков), мм.

Оптимальный диаметр шара $d_{опт}$ связан со свойствами измельченного материала. Для случая измельчения материала ($k_р$ — коэффициент размалываемости) со средним размером зерен, равным 10 мм, зависимость $d_{опт}$ от свойств материала приведена в табл. 19.

При тонком помоле смесь мелющих тел разных диаметров на 20—25% работает эффективнее, чем загрузка из шаров одинакового диаметра.

Таблица 18

**Значения $d_{пит}$ и $d_{max}$ шаровых мельниц**

| $d_{пит}$ | $d_{max}$ |
|---|---|
| 1,2—1,7 | 31 |
| 2,4—3,3 | 40 |
| 4,7—6,7 | 49 |
| 6,7—9,5 | 57 |
| 13,0—19,0 | 70 |
| 27,0—38,0 | 90 |
| 40,0—50,0 | 100 |

Таблица 19

**Изменение значений $d_{опт}$ в зависимости от вида измельчаемого материала**

| Материал | $k_р$, см$^2$/Дж | $d_{опт}$, мм |
|---|---|---|
| Гранулированный доменный шлак | 40 | 45 |
| Плотный клинкер | 50 | 42 |
| Клинкер средней плотности | 70 | 38 |
| Известняк | 150 | 29 |
| Гипс | 250 | 25 |

Разработаны методы расчета диаметра шара для различных участков мельницы. Расчет основан на положении о необходимости поддержания постоянства отношения общей поверхности шаровой загрузки $S_ш$ к общей поверхности измельчаемого материала $S_м$ по длине мельницы. Соотношение $S_ш/S_м$ в зависимости от конечной тонкости измельчения колеблется от 1/100 до 1/500. Для соотношения 1/300 расчет диаметра шара ведут по формуле $d_ш = 234 \times \times G_ш/G_м$, где $G_ш$ — масса шаровой загрузки, $G_м$ — масса материала.

Диаметр шара рассчитывают по формуле $d_ш = k\sqrt{d_r}$, где $d_r$ — средний размер частиц данного класса, мм; $k$ — коэффициент, зависящий от свойств материала.

С. М. Рояк показал, что укрупнение шаров и замена цильбепса шарами малых диаметров приводит при открытом цикле к получению цемента «широкого» состава по гранулометрии. Уменьшение размера шаров до минимальных величин позволяет получить цемент более узкого по гранулометрии состава. Таким образом, технолог, подбирая состав мелющей загрузки и величины $\varphi$ в различных камерах, может влиять на строительно-технические свойства цемента.

При пуске новой установки или изменении технологических параметров действующей установки (по питанию или по готовому продукту) необходимо определить оптимальный состав шаровой загрузки. Для этого снимают «диаграмму помола».

Диаграмма помола — график, характеризующий изменение гранулометрии материала по длине мельницы. Он составляется на основе ситового анализа материала, отбираемого по длине мельницы. У хорошо работающей мельницы не должно быть разрывов на стыке кривых, характеризующих остатки на ситах, у перегородок. Кривая остатка на сите с ячейкой в 0,2 мм должна быть круче в первой камере, а кривая остатков на сите с ячейкой в 0,08 мм — круче во второй камере. На кривых не должно быть горизонтальных участков. Если имеется разрыв в кривых на стыке первой и второй камер, то следует или увеличить диаметр наиболее крупных шаров в первой камере, или уменьшить крупность питания. Наличие на кривых горизонтальных участков указывает на замедление процесса измельчения на этом участке, что связано с недостаточным количеством в камере шаров малых размеров.

Состав мелющей загрузки для мельниц, работающих в замкнутом цикле, должен отличаться от состава шаровой загрузки мельниц, работающих в открытом цикле, так как при замкнутом цикле количество измельченного материала, проходящего через мельницу, больше, чем в мельницах открытого цикла (из-за рециркуляции). Мелющая загрузка в этом случае должна обеспечивать повышенную пропускную способность мельницы и широкий зерновой состав полупродукта, поступающего на сепарацию. Для этого в первой камере повышают крупность шаров, а во второй заменяют цильбепс на мелкие шары. Эти рекомендации применимы для мельниц средних размеров ($D = 3$—$4$ м).

Для оптимальных условий работы мельниц необходимо, чтобы количество находящегося в мельнице материала было достаточно для заполнения всех пустот в мелющей загрузке и образования

слоя материала над «зеркалом» загрузки в 2—3 см. Это достигается при $\varphi_ш = 0{,}3$ и доле пустот между шарами, равной $\sim 0{,}4$ ($\varphi_м = \varphi_ш \cdot 0{,}4 = 0{,}3 \cdot 0{,}4 = 0{,}12$).

Производительность мельницы ($Q$) пропорциональна потребляемой мощности, причем учитывают коэффициент использования мощности $\eta$, связанный с приближением ассортимента мелющих тел к оптимальному и режимам измельчения (замкнутый — открытый). Производительность также связана со свойствами размалываемого материала — оценивается по удельной производительности и той тонкости, до которой материал должен быть размолот [учитывается по величине остатка на контрольном сите $R_{0,09}$—$Q = f(N, \eta, b, R_{0,09})$]. Величина полезной мощности зависит от режима движения шаровой загрузки. Для каскадного режима необходимая мощность оценивается по формуле, учитывающей массу дробящей загрузки, расстояние центра тяжести загрузки от оси барабана и частоты вращения. При водопадном режиме полезная мощность зависит также от коэффициентов $f$ и $\varphi$ и может быть рассчитана по формулам, предложенным Л. Б. Левенсоном, Е. С. Андреевым и др., учитывающим значения $\varphi$ и $f$. Для оценки необходимой мощности в цементной промышленности использовали уравнение Ромадина

$$N = 8{,}33 k \varphi V \sqrt{D},$$

где $\varphi$ — коэффициент заполнения; $V$ — объем мельницы; $D$ — диаметр мельницы.

Считая, что в мельницах, используемых в цементной промышленности, $\varphi$ меняется в довольно узких пределах (0,25—0,35), В. В. Товаров несколько изменил уравнение Ромадина и получил выражение для мощности, не содержащее $\varphi$, но учитывающее частоту вращения мельницы:

$$N = 0{,}2 V D n (G/V)^{0{,}8},$$

где $n$ — число оборотов мельницы; $G$ — масса мелющих тел.

Величина удельной производительности $b$ оценивается экспериментальными методами и выражается в т/(кВт·ч) [для известняка $b = 0{,}04$—$0{,}08$, для клинкера — 0,04—0,06 т/(кВт·ч)]. По Товарову, производительность $Q$ связана с необходимой тонкостью помола соотношением

$$Q = \frac{R}{\sqrt[m]{\lg \frac{100}{R}}} Q_0,$$

из которого вычислен поправочный коэффициент $k_{R_{90}}$:

| Остаток на сите № 008, % . . . | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $k_{R_{90}}$ . . . . . | 0,59 | 0,71 | 0,82 | 0,91 | 1,00 | 1,09 | 1,17 | 1,25 |

Таким образом, производительность барабанных мельниц в цементной промышленности оценивается по формуле

$$Q = 6{,}45V\sqrt{D}\,(G/V)^{0,8}\,bk_{R_{90}}\eta, \qquad (61)$$

где $G$ — масса мелющих тел, т.

При открытом цикле $\eta = 1$, при замкнутом $\eta = 1{,}2—1{,}25$. Формула дает значения $Q$ при питании мельницы материалом с $d_м = 25$ мм. Для учета крупности питания необходимо ввести поправочный коэффициент.

В процессе работы мелющие тела изнашиваются за счет абразивного действия материала. Скорость износа шаров оценивается по формуле К. А. Разумова

$$\frac{dG_ш}{d\tau} = kd_ш^n, \qquad (62)$$

где $G_ш$ — масса шара, кг; $n$ — показатель, величина которого определяется режимом работы шаров; при чисто каскадном режиме (измельчение истиранием) $n = 2$, при водопадном режиме (ударное измельчение) $n = 3$.

Если мельницу загрузить шарами одинакового диаметра и затем догружать такими же шарами, то через определенное время в мельнице образуется установившаяся и сохраняющаяся по составу смесь шаров разных диаметров. Но такая смесь не работает достаточно эффективно из-за недостатка мелких и средних шаров. Кроме того, износ шаров ухудшает работу мельниц — по мере износа уменьшается сцепление дробящей среды с футеровкой, в результате чего уменьшается доля шаров, работающих в водопадном режиме. Поэтому однокамерные мельницы догружаются смесью шаров разных диаметров. В многокамерных мельницах приходится периодически производить перегрузку шаров, а догрузка шарами первой камеры (где шары работают в водопадном режиме) должна вестись непрерывно.

Поскольку производительность мельницы пропорциональна ее диаметру в степени 2,5—2,6 и длине в степени 1, а прирост удельной поверхности с длиной мельницы связан линейно, длина мельницы должна быть минимальной и определяться необходимым временем пребывания в ней материала, обеспечивающим нужную тонкость помола. При замкнутом цикле измельчения время пребывания материала в мельнице связано также со степенью циркуляции. Поэтому для открытого цикла проектируют мельницы $L = 10—15$ м, для закрытого — более короткие. Время пребывания измельчаемого материала в трубной мельнице можно оценить по его скорости продвижения по мельнице, обычно близкой к 0,5—0,8 м/мин. Так, в мельнице $D = 3{,}0$ м и $L = 14$ м при измельчении клинкера эта скорость равна 0,8 м/мин. Таким образом, измельченный материал при открытом цикле находится в мельнице 15—20 мин.

При работе мельницы наблюдается сепарация мелющих тел по длине мельницы (камеры). Сепарация мелющих тел происходит как по сечению мелющей среды, так и по длине мельницы. В пер-

вом случае сепарация связана с режимом движения мелющих тел.

Если не учитывать скольжения дробящей среды по стенке барабана мельницы, то зависимость между углом отрыва шаров данного слоя, радиусом этого слоя и числом оборотов мельницы такова:

$$\cos\alpha \geqslant n^2R/900, \qquad (63)$$

где $\alpha$ — угол отрыва шаров, град; $n$ — частота вращения мельницы, об/мин (см. рис. 65); $R$ — радиус слоя шаров, м.

На рис. 65 угол отрыва крупных шаров обозначен через $\alpha_{кр}$, угол отрыва мелких — через $\alpha_м$. Если учесть размер шара, то выражение (63) для угла отрыва шаров наружного слоя с учетом размера шара $r_м$ запишется так:

$$\cos\alpha = n^2(R - r_м)/900. \qquad (64)$$

Из формулы (64) и рис. 65 следует, что чем крупнее шар, тем больше угол отрыва $\alpha_{кр}$, а следовательно больше и угол падения $\beta_{кр}$ ($\beta = 3\alpha - 90$). В результате крупные шары будут падать ближе к центральным областям контура дробящей среды — будет иметь место поперечная сепарация мелющих тел. Чем крупнее шар, тем больше угол его отрыва и больше угол падения. Из-за этого крупные шары будут падать ближе к центральной части барабана, а мелкие скапливаться у периферии дробящей среды. В результате при каскадном режиме крупные шары сосредотачиваются в мертвой зоне, а при водопадном — ближе к «веркалу» загрузки. При каскадном режиме крупные шары практически не будут участвовать в работе, но создают статическую нагрузку на слой мелких шаров. При водопадном, если не предотвратить сепарацию, крупные шары движутся по траекториям (в полете) с малыми радиусами, а мелкие шары имеют наибольшую высоту падения. В результате сепарации мелющих тел энергия, затрачиваемая на вращение мельницы, будет использоваться недостаточно эффективно.

Сепарация наблюдается и по длине мельницы, поскольку высота слоя материала в начале мельницы (камеры) выше, чем при выходе из мельницы (камеры). Это приводит к скатыванию шаров по откосу. При скатывании мелкие шары проваливаются между крупными и скапливаются в начале мельницы (камеры), а крупные шары — в конце мельницы. Это также приводит к снижению эффективности использования затрачиваемой энергии на движение мелющей загрузки, так как крупные шары должны быть сосредоточены в начале мельницы (камеры) для измельчения крупного материала. Кроме того, скапливание мелких шаров в начале камеры снижает эффективность работы шаровой загрузки, так как более тонкое измельчение осуществляется истиранием за счет движения мелких шаров, которые должны находиться в конце камеры. Концентрация крупных шаров вследствие сепарации на участках тонкого измельчения приводит к агломерированию тонких частичек, образованию в материале пластинок и чешуек.

Разработаны меры борьбы с сепарацией мелющих тел. У трубных мельниц с классифицирующей бронефутеровкой мельница разбивается на кольца, профиль которых имеет уклон в 5—10° в сторону загрузки. Применение таких плит позволило отказаться от установки перегородки между второй и третьей камерами и мельница превратилась в двухкамерную, причем в первую камеру устанавливают обычную цилиндрическую футеровку, а во вторую — классифицирующую футеровку, обеспечивающую уменьшение диаметра шаров по ходу движения материала. Сортирующие броневые плиты повышают производительность мельницы на 5—7%.

С формой и типом бронефутеровки связана рабочая частота вращения барабана. В зависимости от $\varphi$, $n_{раб}/n_{кр}$ и профиля футеровки происходит в той или иной степени проскальзывание загрузки по отношению к футеровке и внутренних слоев шаров по отношению к внутренним. Расчеты показали, что при гладкой футеровке даже при $n_{раб}=0{,}9\,n_{кр}$ будет иметь место проскальзывание загрузки. Для предотвращения скольжения используют футеровки специального профиля.

Экспериментальная оценка связей между профилем футеровки и скольжением шаровой загрузки показала, что для гладкой футеровки и при $\varphi=0{,}25$—$0{,}35$ из-за значительного скольжения максимум полезной мощности достигается только при $n_{раб}/n_{кр}\cong 2$. При переходе на двухугловую футеровку при правильной ее установке (вращение по острому углу) проскальзывание отсутствует уже при $n_{раб}/n_{кр}<1$. Таким образом, правильно подобранный профиль футеровки позволяет предотвратить скольжение, что важно для первых камер с водопадным режимом. Для каскадного режима проскальзывание слоев шаров относительно друг друга увеличивает измельчение истиранием и раздавливанием. Следовательно, специальные профили нужны в первой камере, во второй же (где каскадный режим) приемлема и гладкая футеровка. Установка броневплиты с двухволновым профилем в первой камере позволяет снизить коэффициент заполнения $\varphi$ до 0,20—0,22 и уменьшить энергозатраты на 5—10%.

С целью увеличения сцепления мелющей загрузки с корпусом, что позволяет снизить скорость вращения мельницы, устанавливают полочную футеровку, причем высота полок в первой камере делается выше. Полочная футеровка конструкции НИИЦемента за счет изменения высоты полок и расстояния между ними предотвращает и сепарацию мелющих тел. Поскольку основной износ падает на полки, их изготовляют из износоустойчивых сталей. «Балочные» броневплиты (плиты с выступами) используют для футеровки камер грубого помола. Они обеспечивают оптимальную траекторию движения шаров, увеличивают рабочий объем мельницы, что повышает производительность при незначительном расходе энергии.

Новым видом футеровки мельниц является стержневая футеровка из стержней круглого или квадратного сечения разного диаметра из марганцовистой или марганцовисто-хромистой стали. Стержни монтируются вдоль барабана и крепятся торцовыми и промежуточными кольцевыми плитами на болтах. Их применяют в камерах среднего и тонкого измельчения. Стержневая футеровка позволяет осуществлять и классификацию мелющих тел путем создания специального профиля в осевом и поперечном сечениях за счет набора стержней разного диаметра и в разном порядке.

Ведутся опыты по замене цилиндрического барабана квадратным с закругленными углами. В таком корпусе бронефутеровка устанавливается так, что получается своеобразная четырехзаходная винтовая труба. Такая футеровка выполняет функции сортирующей и обеспечивает в результате повышение количества движения, передаваемого шарам, повышение производительности и снижение расхода энергии.

Использование мельниц больших диаметров повысило энергию удара. Одновременно повышена твердость металла шаров. Это требует применения более износоустойчивых футеровок. В результате износа футеровок снижается часовая производительность мельниц. Через $(9—11)\cdot 10^3$ ч работы футеровки ее износ достигает 30—40%, что приводит к потере производительности на 10—18%. Стойкость бронеплит характеризуют износом на тонну выработанного цемента (20—45 г/т) или величину израсходованной энергии (0,7 г на 1 кВт·ч).

Скольжение шаровой загрузки будет больше там, где шаровая загрузка состоит из шаров крупных размеров. Этим объясняется неравномерность износа футеровки по длине мельницы. Профиль бронеплит существенно сказывается на ее износоустойчивости. Разработаны методы построения износоустойчивых профилей. Применение специальных сталей для снижения износа бронеплит, несмотря на их высокую стоимость, оказывается экономически выгодным.

Использование износоустойчивых сталей повысило хрупкость плит. Кромс того, наибольший износ бронеплит наблюдается в области установки болтов. С целью повышения ударной прочности бронеплит уменьшают их размеры и количество крепящих болтов, для чего применяют крепление плит через одну (боковые грани плит скошены). Используют плиты размером 250×250 мм с одним болтом и 500×500 мм с двумя. Известны схемы с двумя крепящимися плитами во всем кольце или даже с одной плитой. В таких случаях при монтаже применяют гидравлические распорки. В отдельных случаях используют безболтовое крепление — используют плиты с замковым креплением, а последнее кольцо бронеплит закрепляют клином.

Уменьшение размеров плит и уменьшение числа болтов не решает полностью проблему хрупкости броневых плит, поэтому стали использовать маленькие плиты с упругой подкладкой, одна из плоскостей которых покрыта резиной. Такая технология монтажа обеспечивает надежность крепления, упругие свойства футеровки, значительно уменьшает шум. Уменьшение шума от работающей мельницы на 10—20% достигается при установке резиновой бронефутеровки. Долговечность резиновой футеровки при размоле кварцевого песка 10 000 ч. Применяют также установку резиновых прокладок под стальные плиты.

Наблюдается стремление уменьшить число болтов, закрепляющих броневые плиты, что ослабляет корпус и позволяет сократить затраты времени на перефутеровку.

Важным элементом размольной установки является привод. Используют три типа привода. Периферийный привод с зубчатым венцом дешев, что часто перекрывает его недостатки. Он требует консистентной смазки. Недостаток его — реакция на отклонения оси мельницы от нормы. Предельная при периферийном приводе

мощность 5000—6000 кВт при двух подвенцовых шестернях и 3000 кВт при одной, поэтому более перспективны центральные приводы с одним или двумя двигателями, позволяющими передавать мощность до 6000—10 000 кВт.

Центральный привод более дорог, но надежен, позволяет размещать все элементы привода в одном компактном закрытом корпусе. Возможен ввод или вывод материала со стороны привода. Для привода используют один или два электромотора, как тихоходные, так и серийные, которые более дешевы, чем тихоходные. Электромоторы соединяют с ведомым валом редуктора эластичной муфтой.

Применение тиристорной техники для питания электродвигателей позволило использовать тихоходные синхронные двигатели с регулируемым малым числом оборотов (снижение частоты питающего тока до величины, отвечающей частоте вращения мельницы). Безредукторный привод в виде кольцевого электродвигателя устанавливается на корпусе и питается через тиристорный преобразователь тока переменной частоты (0—10 Гц). Такой редуктор обеспечивает плавный пуск, низкие капитальные затраты, экономию площади в связи с отсутствием редуктора. Возможность регулирования числа оборотов позволяет оптимизировать процесс или регулировать тонкость измельчения. Возникают трудности, связанные с необходимостью постоянства зазора между мотором и корпусом, иначе могут возрасти нагрузки на подшипники. Применение полупроводниковых сопротивлений позволило уменьшить размеры привода и его стоимость. Уже установлены на мельницах безредукторные приводы с мощностью до 6500 кВт.

## § 2. Размол клинкера и добавок

В мельницу можно подавать клинкер, температура которого не превышает 323 К. Температура же клинкера после холодильника колеблется от 323 до 423 К. При работе на горячем клинкере падает производительность мельниц, увеличивается износ брони и мелющих тел. Цемент же имеет слишком высокую температуру, затрудняющую отгрузку. Помол горячего клинкера может привести к дегидратации двуводного гипса, и мельница при этом выдаст «ложный быстряк». Поэтому клинкер выдерживают на складе, что обеспечивает гашение свободной извести, улучшающее качество цемента, частичный переход $\beta$-$C_2S$ в $\gamma$-$C_2S$ и кристаллизацию (зарухание) клинкерного стекла. Оба эти процесса делают клинкерные гранулы менее прочными и вылежавшийся клинкер легче размалывается. Вылеживание клинкера замедляет сроки схватывания цемента. Клинкерный склад необходим также для создания резервного запаса, обеспечивающего работу цементных мельниц в период ремонтных работ на печах. Горячий клинкер магазинируют в крытых складах, оборудованных мостовыми грейферными кранами. Колосниковые холодильники позволяют получать клин-

кер с температурой 323—343 К. Учитывая это, а также ужесточение требований к охране окружающей среды, хранение производят в силосах, под которыми расположены весовые питатели, дозирующие на сборный или ленточный транспортер в нужных пропорциях клинкер, гипс и добавки.

Для получения цемента клинкер размалывают в тонкий порошок. Для регулирования сроков схватывания и интенсивности твердения в шихту вводят 2—5% гипса, количество которого определяется минералогическим составом клинкера. Стандартом допускается добавление к клинкеру активных минеральных добавок (гидравлических добавок, шлаков, зол), содержание которых может достигать 15% без изменения названия «портландцемент». Готовят шихту дозированием весовыми питателями клинкера, гипса и добавок на сборный транспортер. Питатели-дозаторы обеспечивают также оптимальные условия работы мельниц. Схема автоматизации работы мельниц предусматривает изменение питания мельницы при нарушении режима ее работы и сохранении постоянного процентного соотношения компонентов шихты. Автоматическая оптимизация режима работы мельницы обеспечивает постоянство гранулометрического состава цемента, от которого зависит его активность.

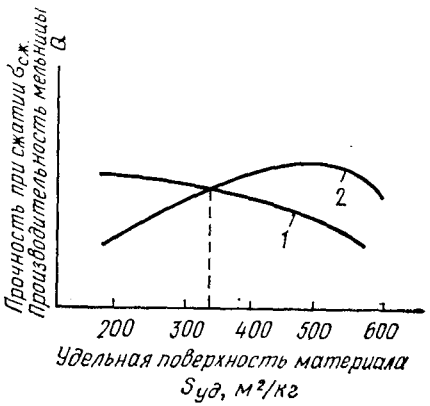



Рис. 66. Изменение производительности мельницы и активности цемента в зависимости от дисперсности материала:

*1* — производительность мельницы; *2* — прочность цементного камня при сжатии

Размол клинкера с добавками в цемент — энергоемкая операция. При общем расходе энергии 325—550 МДж на 1 т цемента на размол клинкера расходуется 125—180 МДж. Поэтому важно знать, каким образом можно получить максимальную производительность при минимальном удельном расходе энергии. При обжиге различных по составу шихт образуется переменное количество расплава (15—20%) неодинаковой вязкости. В результате в печи образуются гранулы клинкера, различные по размерам — от 5 до 80 мм, что сказывается как на загрузке мельницы мелющими телами, так и в целом на ее работе. Размалываемость клинкера зависит от его минералогического состава и режима охлаждения. Трудно размалываются клинкеры с высоким содержанием белита и алюмоферрита, что связано с высокой твердостью кристаллов этих минералов. Плохая размалываемость белита связана также с повышенным налипанием материала на мелющие тела (С. М. Рояк и В. З. Пироцкий). По данным М. М. Сычева, гранулы клинкера тем прочнее, чем больше при спекании образуется

расплава, поэтому хорошо размалывается клинкер с повышенными значениями кремнеземного модуля. При увеличении глиноземного модуля прочность гранул клинкера падает. Резкое охлаждение клинкера дает хорошие результаты для клинкеров с $n=1{,}9$ и 2,5 и большими значениями глиноземного модуля. При очень больших значениях глиноземного модуля резкое охлаждение положительно сказывается и при более высоких значениях силикатного модуля. Алитовый клинкер до 1523К следует охлаждать медленно, а затем быстро; белитовый нужно быстро охлаждать сразу от температуры спекания.

Резкое охлаждение клинкера осуществляют в колосниковых холодильниках, создавая на участке перехода клинкера из печи в холодильник «острое» дутье.

Рядовой цемент характеризуется удельной поверхностью 250—300 м$^2$/кг. Увеличение удельной поверхности с 260 до 300 м$^2$/кг вызывает заметное падение производительности мельницы (рис. 66). Еще большее падение производительности наблюдается при переходе к удельной поверхности 400—500 м$^2$/кг при получении быстротвердеющего цемента (БТЦ). Поэтому технологические схемы и размольные установки должны проектироваться исходя из возможности получения высокой производительности при обеспечении высокой тонкости продукта.

Для нормальной работы мельницы необходима аспирация — вентиляция мельничного пространства пососом воздуха. При аспирации из мельницы удаляются наиболее тонкие частицы, чем предотвращается налипание материала на мелющие тела и падение производительности мельниц. С аспирационным воздухом удаляется до 100—300 г готового продукта на 1 м$^3$ воздуха. Так, если скорость измельчения материала в мельницах прямо пропорциональна количеству крупного материала, находящегося в единице объема в зоне разрушения, то аспирация способствует сохранению относительно высокой скорости измельчения, тем самым повышая производительность мельницы. Аспирация понижает температуру цемента и уменьшает нагревание корпуса мельницы. При недостаточной аспирации температура в мельнице может повыситься до 433—450 К, а температура цемента — до 393—413 К, что приводит к дегидратации гипса, нарушению сроков схватывания цемента и получению «ложного быстряка». Высокая температура повышает также износ брони и мелющих тел. Содержащаяся в материале влага превращается в пар за счет тепла, выделяющегося при помоле. Если мельница плохо аспирируется и водяные пары конденсируются на более холодных выходных перегородках, уменьшая их живое сечение, то это снижает производительность мельниц. Хорошая аспирация мельниц важна и для создания нормальных санитарных условий. Необходимое количество аспирационного воздуха определяют по опытному коэффициенту (из расчета 0,5 нм$^3$/ч на 1 кг продукции) или по коэффициенту $i$, показывающему кратность объема аспирационного воздуха, просасываемого через мельницу за 1 мин, по отношению к объему мельницы (обыч-

но $i \cong 3$—4). Гидравлическое сопротивление мельницы рассчитывают по формуле

$$\Delta P = aq^h, \quad (65)$$

где $q$ — расход воздуха, т/ч; $a$ и $h$ — коэффициенты, зависящие от конструкции мельницы и междукамерных перегородок (обычно $\Delta P = 1000$—1400 Па/м²).

При выборе схем измельчения клинкера следует учитывать, как активность цемента связана с его тонкостью и гранулометрией. Портландцементы с размерами частиц 0—30 мкм наиболее активны. Так, если активность цемента (в 28 сут) при тонкости 3—25 мкм — 100%, то у цементов из того же клинкера, но с размерами частиц 25—50 мкм — 80%. Увеличение доли тонких фракций повышает активность в ранние сроки твердения, причем увеличение доли крупных частиц может повысить активность в 28 сут.

Характерной чертой развития техники измельчения является увеличение размеров и мощности агрегатов схемы — дробилок, мельниц. В результате снижаются удельные затраты на капитальное строительство и в меньшей степени — эксплуатационные расходы. Применительно к мельницам это связано с тем, что производительность мельниц пропорциональна ее диаметру в степени 2,5.

В настоящее время в цементной промышленности используют барабанные мельницы производительностью 100—250 т/ч. Применение крупных мельниц позволяет снизить металлоемкость установок на 20—30%. Повышение «плотности» передаваемой измельчаемому материалу энергии приводит к отрицательным явлениям — повышению агрегирования частиц, налипанию на мелющие тела и, как следствие, снижению эффективности измельчения.

Избежать этого можно при работе мельниц большого диаметра в замкнутом цикле измельчения. Для таких мельниц характерно снижение удельных энергозатрат (на 10—20%), снижение износа бронефутеровки и мелющих тел, понижение температуры измельчаемого материала на 30—50°, возможность регулирования дисперсности от 2000 до 5000 см²/г, возможность регулирования гранулометрии. Переход на замкнутый цикл позволяет повысить производительность установки.

Мельницы могут работать в частично замкнутом цикле при возвращении части крупки после промежуточной классификации в первую, а части крупки — во вторую камеру (рис. 67, *а*) и в полностью замкнутом цикле (рис. 67, *б*). При работе в полностью замкнутом цикле обеспечивается как контроль тонкости готового продукта, так и повышение производительности мельницы. При частично замкнутом цикле нагрузка первой камеры регулируется настройкой сепаратора, а нагрузка второй камеры — изменением производительности питателя, причем увеличение питания может вызвать перегрузку только второй камеры мельницы, а не первой, так как масса материала, передаваемого из сепаратора во вторую камеру, зависит главным образом от количества питания и в мень-

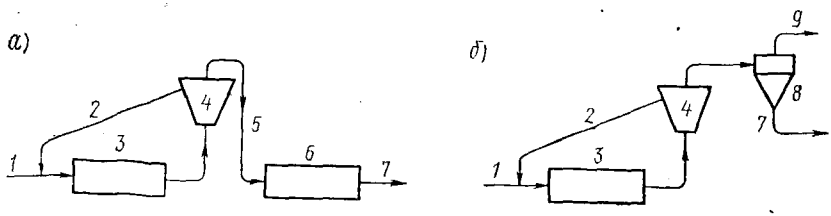



Рис. 67. Схемы работы помольных установок в частично замкнутом (*а*) и полностью замкнутом (*б*) циклах:

*1* — материал; *2* — возврат крупки; *3, 6* — мельницы; *4* — сепаратор; *5* — материал, поступающий на домол; *7* — готовый продукт; *8* — циклон; *9* — газовый поток на очистку

шей степени от количества крупки, возвращаемой в первую камеру. Последнее позволяет легко регулировать работу установки.

Схемы измельчения клинкера в цемент по замкнутому циклу можно разделить на две группы: *а* и *б*. Более экономичной является схема *б*, приводящая к снижению энергозатрат на 5—10% по сравнению со схемой *а*, но она более сложна в настройке, автоматизации, эксплуатации. Существенным преимуществом схемы *б* является возможность более простого регулирования гранулометрии цемента с целью получения цемента полидисперсного состава (перенастройкой сепараторов). Схема *а* подкупает простотой, надежностью. Дисперсность регулируется изменением величины циркулирующей нагрузки. Схема эффективна как при получении обычных цементов, так и цементов с повышенной удельной поверхностью. Стремление к надежности и простоте привело к тому, что несмотря на меньший расход энергии при схеме *б*, она вытесняется схемой *а*. Современные мельничные установки с мельницами большого диаметра строятся преимущественно по схеме *а*. Развитие схем типа *а* в значительной степени связано с успехами в проектировании крупных сепараторов. Созданы новые циклонные сепараторы, обеспечивающие производительность установки 250 т цемента в час.

Циркуляционной нагрузкой называют отношение поступающей в мельницу крупки к количеству питания или ее производительности по готовому продукту:

$$C=\frac{Q_к}{Q_{пит}}=\frac{Q_к}{Q_{г.пр}} \text{ или } C=\frac{Q_к}{Q_{г.пр}}\cdot 100\%, \qquad (66)$$

где $Q_к$, $Q_{пит}$, $Q_{г.пр}$ — количество соответственно крупки, питания, готовой продукции.

Между величиной циркуляционной загрузки $C$ и производительностью мельницы существует определенная зависимость. Если при $C=0$ (открытый цикл) производительность мельницы принять за основу сравнения, то увеличение значения $C$ до 100% дает заметный прирост производительности (в 1,5 раза), дальнейшее увеличение до 200% — только в 1,65 раза (рис. 68). Поэтому обычно

циркуляционная загрузка колеблется от 100 до 150%. Циркуляционную нагрузку можно определить по формуле

$$C = \frac{c_{г.пр} - a_c}{a_c - b_к} \cdot 100\%, \qquad (67)$$

где $a$, $b$, $c$ — количество тонкой фракции, проходящей через контрольное сито при просеве материала, подаваемого к сепаратору ($a_c$), в крупке ($b_к$), в готовом продукте ($c_{г.пр}$).

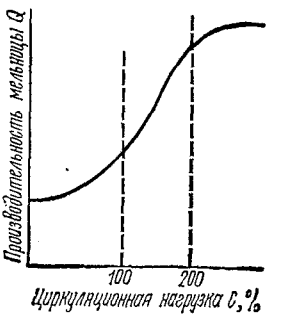



Рис. 68. Влияние величины циркуляционной нагрузки на производительность сепараторной мельницы

Степень разделения материала в сепараторе и величина циркуляционной нагрузки взаимосвязаны. При степени разделения материала в сепараторе, равной 100%, циркуляционная нагрузка содержит только крупные фракции. С увеличением циркуляционной нагрузки степень разделения ухудшается. При подаче в сепаратор материала, в котором содержание мелких фракций несколько меньше, чем в готовом продукте, и высока циркуляционная нагрузка, степень разделения будет низкой. Для поддержания высокой циркуляционной нагрузки и сохранения высокой степени разделения не следует стремиться к очень тонкому измельчению материала, подвергаемого затем сепарации.

Величина циркуляционной нагрузки связана с необходимой тонкостью. Так, при выпуске цемента с $s_{уд}$=300 м²/кг циркуляционная нагрузка снижается до 75%, а при выпуске цемента с $s_{уд}$= =400 м²/кг возрастает до 200%. Необходимая тонкость цемента по схеме *а* достигается при циркуляционной нагрузке в 150—200% и подаче на сепарацию материала с $s_{уд}$=150—200 м²/кг. Увеличение циркуляционной нагрузки повышает производительность при одновременном снижении удельной поверхности готового продукта. Повышение дисперсности достигается перенастройкой сепаратора, но при этом падает соответственно производительность установки.

Важным параметром мельниц, работающих в установках замкнутого цикла, является отношение длины мельницы к ее диаметру: $L/D$. Величина $L/D$ связана с циркуляционной нагрузкой и, следовательно, компоновкой установки в целом. При $L/D$=2—2,5 для обеспечения заданной тонкости приходится использовать высокую циркуляционную нагрузку — 300—600%. При получении повышенной тонкости помола применяют мельницы с $L/D$=3—3,5, что позволяет заметно уменьшить циркуляционную нагрузку до 150—200% и снизить нагрузку на транспортные устройства. По данным НИИЦемента, по эффективности измельчения ($Э/s_{уд}$, кВт·ч/см²) в схемах замкнутого цикла наиболее экономичным при размоле до $s_{уд}$=350 м²/кг является использование мельниц с соотношением $L/D$=4.

Мелющая загрузка в мельницах, работающих в установках замкнутого цикла измельчения, должна обеспечивать более высокую пропускную способность через мельницу измельчаемого материала и повышение «плотности» энергии единичного удара. И то

и другое достигается увеличением диаметра шаров в первой камере, увеличенным коэффициентом заполнения φ в первой камере и понижением φ во второй, заменой цильпебса во второй камере шарами $d=40—30$ мм.

Установка оборудуется двумя аспирационными системами — мельницы и сепаратора. Количество аспирационного воздуха для мельницы принимается 0,6—0,65 т·м³/ч на 1 т производительности и 0,65—0,7 т·м³/ч для сепаратора. Общий расход воздуха 1100—1400 м³/ч на 1 т производительности.

Применение мельниц большого диаметра приводит часто к явлению ложного схватывания в связи с «перегревом» материала и дегидратацией гипса. Орошение клинкера, поступающего на размол, распыленными ПАВ, усиление аспирации, охлаждение крупки в сепараторе часто не решают проблемы, поэтому иногда устанавливают дополнительно холодильник кипящего слоя между мельницей и сепаратором. Охлаждение осуществляется проточной водой, а спускающийся по межтрубному пространству материал взвешивается проходящим в межтрубном пространстве снизу вверх воздухом, продуваемым через днище, покрытое тканью. В результате охлаждения крупки, возвращаемой в мельницу удается предотвратить «перегрев» материала выше 373 К и ложное схватывание.

Создание мельниц больших размеров вызывает ряд трудностей в их конструировании в связи с: а) увеличением статических и ударных нагрузок; б) усложнением разгрузки материала через полую цапфу; в) ухудшением работы подшипниковых узлов. Увеличение статических и ударных нагрузок приводит к значительному росту толщины листа, из которого изготовлена мельница. При циркуляционной нагрузке 150—300% и производительности мельницы в 200 т/ч разгрузка должна обеспечивать 500—800 т/ч, что невозможно при центральной выгрузке. Трудности с подшипниковыми узлами решаются переходом от подшипников скольжения к подшипникам качения с гидродинамической смазкой (диаметром 400—540 мм).

Производительность барабанных мельниц в значительной степени определяется крупностью питания. Оценка показала, что рационально питание мельниц крупкой клинкера с максимальной крупностью 3—5 мм. Подача в мельницу материала такой крупности позволяет повысить производительность установки на 20—40% или тонкость готового продукта на 100—120 м²/кг при сохранении производительности мельницы. Получать материал нужной крупности можно, используя скоростные молотковые дробилки, короткие шаровые мельницы больших диаметров, стержневые мельницы, мельницы без мелющих тел.

Применение высокоскоростных дробилок (с окружной скоростью 35—45 м/с) ударного действия при измельчении клинкера до удельной поверхности в 40—60 м²/кг дает ощутимую экономию энергии. Однако их использование затруднено быстрым износом измельчающих элементов. Создан ряд типов дробилок с высокой абразивной устойчивостью рабочих органов и легкой заменой изнашивающихся деталей. В ближайшие годы трудно ожидать ши-

рокого использования ударных дробилок для тонкого измельчения. При питании мельниц материалом размером в 10—15 мм могут быть использованы конусные и валковые дробилки. Однако в результате невысокой производительности приходится в технологическую линию для обеспечения одной мельницы устанавливать две конусные или валковые дробилки, что усложняет транспортные коммуникации, усложняет компоновочные решения, удорожает строительство, повышает расход энергии на транспортные операции.

Поэтому развитие получили схемы с применением для тонкого дробления шаровых или стержневых мельниц и мельниц без мелющих тел (самоизмельчение). При использовании короткой шаровой мельницы большого диаметра ($D$=6 м) в качестве дробилки в схемах короткая шаровая мельница — трубная мельница первую мельницу нерационально замыкать на классификатор, поскольку тонкой фракции после первой мельницы мало, а установка классификатора усложняет и удорожает установку. Мельницу-дробилку заполняют шарами диаметром от 100 до 60 мм при низком $\varphi$=0,2 (шары 95—100 мм составляют 75—80%). Вторая мельница ($D$=5 м и $L$=13—15 м) заполняется шарами диаметром 30—40 мм и работает в цикле с сепаратором. Производительность установки из двух мельниц при измельчении клинкера достигает 250 т/ч. Известно использование схем из двух мельниц без установки классификаторов.

Проводятся опыты по использованию для дробления клинкера мельниц без мелющих тел типа «Аэрофол». Оценка показывает, что схема с мельницей «Аэрофол» по энергозатратам аналогичны схеме *а* (на рис. 67) и более высокие, чем у схемы *б*, в которых не используют тонкое дробление клинкера. Все это говорит о том, что использование «Аэрофола» в двухступенчатых схемах вряд ли будет развиваться.

Определенное распространение получили в качестве аппарата для тонкого дробления клинкера стержневые мельницы. Стержневые мельницы обеспечивают выпуск равномерного по крупности продукта, практически не содержащего тонкого продукта, что позволяет исключить классификацию после первой ступени. При установке стержневых мельниц их питают материалом крупностью 25—30 мм. Стержневые мельницы относительно производительны (мельница $D$=2,8 м имеет $Q$=50т/ч). Стержневые мельницы работают с невысоким коэффициентом заполнения мелющими телами, что позволяет работать при низких удельных расходах энергии. При расходе энергии на дробление в стержневой мельнице 14—18 кВт·ч/т ее применение позволяет сэкономить до 20—30% энергии в мельнице второй ступени (при открытом цикле с применением двухкамерной мельницы с шарами $d$=30—40 мм), что снижает энергозатраты по установке в целом. Делаются попытки объединить стержневую мельницу с трубной в один агрегат. Однако полной ясности о целесообразности создания такого комбинированного агрегата пока нет.

При двухстадийной схеме максимальная производительность возможна только при правильном выборе крупности продукта, выдаваемого первой мельницей. При выдаче первой мельницей (стержневой или короткой шаровой большого диаметра) слишком мелкого материала мельница, устанавливаемая на второй стадии измельчения, окажется как бы частично недогруженной и общая производительность установки будет ниже возможной. Если первая мельница будет выдавать слишком крупный материал, то вторая будет перегружена и придется уменьшить питание первой мельницы.

Интересным новшеством является применение на второй ступени мельницы с мелкими шарами «Minipebs» (фирма «Смидт»). Установка включает мельницу грубого измельчения $D=4{,}2$ м и $L=13$ м и тонкого измельчения $D=3{,}5$ м и $L=12{,}5$ м, загружаемую шарами массой в 1 г каждый. Для этого мельница оборудована специальным разгрузочным устройством — вместо разгрузочной решетки установлена сплошная плита с центральным отверстием. Между плитой и цапфой имеется камера, оборудованная устройством для возврата попавшего в нее цильпебса вновь в мельницу и подачи цемента к цапфе. Во вторую мельницу подается продукт тонкостью 250—300 м$^2$/кг, интенсификатор измельчения, причем мельница оборудована внутренним охлаждением с разбрызгиванием воды, что предотвращает агрегацию частиц и налипание на мелющие тела. Установка предназначена для получения цемента повышенной тонкости (до 500 м$^2$/кг). Хотя мельница работает в открытом цикле, она имеет производительность в 120 т/ч при меньшей стоимости, чем установка с замкнутым циклом, и снижении энергозатрат до 10%. Проектируется многокамерная мельница, последняя камера которой будет загружаться минипебсом.

Необходимым условием развития схем с замкнутыми циклами является (учитывая величину циркуляционной нагрузки в 150—300%) наличие надежных транспортных устройств вертикального или горизонтального механического транспорта, а также создание воздушных сепараторов большой мощности. Для охлаждения цемента устанавливают специальные холодильники. Иногда для этой цели внешний конус воздушного сепаратора охлаждают водой, что позволяет снизить температуру цемента до 298 К.

Развитие техники измельчения потребовало усовершенствования сепараторов. Развиваются два типа: а) с совмещенной системой разделения и осаждения; б) с выносной системой осаждения готового продукта в циклонах и выносным вентилятором. Сепараторы с совмещенными процессами более компактны, циклонные более надежны в эксплуатации. В случае установки к мельнице двух сепараторов схема сильно усложняется, удорожается ее стоимость, возрастает расход энергии на транспорт. Поэтому применяют мощные сепараторы. Удачным инженерным решением является создание циклонных циркуляционных сепараторов, работающих с нагрузкой в 2—2,5 раза большей, чем это было ранее.

Несомненна их высокая производительность и механическая надежность. В таких сепараторах осаждение тонкой фракции происходит в вынесенных за пределы сепараторной камеры циклонах и вынесенном за сепаратор вентиляторе. Значительно усовершенствованы также циклоны с совмещенной схемой разделения и осаждения.

При размоле материалов выделяется большое количество тепла, причем разогрев мельницы и цемента нежелателен. Тепловой режим в мельнице регулируют аспирацией и вдуванием в мельницу тонкоразбрызганной воды. На испарение введенной воды затрачивается заметное количество тепла, вследствие чего предотвращается чрезмерный разогрев цемента. Введение тонкораспыленной воды не только снижает температуру в мельнице, но и улучшает условия размола. Образующаяся смесь водяного пара и воздуха удаляется из мельницы через аспирационную систему. В зависимости от размеров мельницы и режима ее работы количество вдуваемой воды составляет 0,5—1,5% от количества вырабатываемого цемента. Если распыляется воды 2—3% от массы измельчаемого материала, то можно уменьшить объем аспирационного воздуха на 25—50%. Форсунка устанавливается в камере тонкого измельчения (против движения материала) и сблокирована с питателем мельницы. Количество подаваемой воды оптимизируется по влагосодержанию аспирационного воздуха.

При тонком измельчении клинкера начиная с некоторой тонкости материала нарушается пропорциональность между затрачиваемой энергией и приростом новой поверхности вследствие агрегации мельчайших частиц. Считают, что одной из причин агрегирования частиц является их электризация. Агломерацию тонких частиц можно уменьшить, увеличив электропроводность воздушной среды в мельнице. Для этого в мельницу вводят с распыляющей водой электролиты или органические кислоты.

Значительную роль в интенсификации измельчения играют ПАВ, применение которых предотвращает агрегацию образующихся тонких частиц в процессе помола, в явлениях адсорбционного понижения прочности, а также предотвращает налипание тонких частиц на мелющие тела. Кроме того, введение ПАВ в мельницу повышает подвижность (текучесть) материала при продвижении его по мельнице. В этом случае улучшаются и свойства цемента: повышается аэрируемость (пневмотранспорт, пневморазгрузка), уменьшается слеживаемость, предотвращается снижение активности при хранении. Однако при этом увеличивается пыление при помоле и транспортировке и возникают затруднения при упаковке цемента в тару (замедляется темп работы упаковочных машин). Так, пропиленгликоль увеличивает подвижность цемента, одновременно повышая пылеобразование. В результате ПАВ часто используют в концентрации меньшей, чем необходимо для обеспечения максимума эффекта при помоле. Применение ПАВ позволяет часто повысить производительность мельницы на 15—20%, повысить тонкость измельчения, снизить расход энергии.

В качестве ПАВ при измельчении клинкера используют препараты на основе: а) аминов — триэтаноламин, ацетилированный этаноламинацетат; иногда эти вещества смешивают в определенной пропорции с растворимой кальциевой солью лигносульфоновой кислоты; б) гликолей — этиленгликоля, пропиленгликоля, полигликолей. Необходимая концентрация ПАВ составляет 0,01—0,04% для аминов и 0,03—0,1% для гликолей от массы цемента. ПАВ вводят непосредственно в мельницу в тонкораспыленном виде. Ряд специалистов считают целесообразным подавать ПАВ в камеру тонкого измельчения с целью предотвращения агрегации и налипания. Однако при подаче в первую камеру ПАВ работает и как понизитель прочности клинкера. Введение ПАВ путем обрызгивания клинкера на линии дозатора или вспрыскивание ПАВ в первую камеру цементной мельницы оказалось равноценным. За рубежом ПАВ выпускают в виде концентрированных растворов, разбавляемых на заводе водой.

Применение ПАВ сказывается на оптимальном составе мелющей загрузки. При введении ПАВ в результате повышения подвижности материала для сохранения оптимального отношения масс шаров и материала уменьшают размер мелющих тел или живое сечение перегородок. При использовании ПАВ в установках замкнутого цикла необходима специальная настройка сепаратора, так как введение ПАВ повышает эффективность сепарации, что сказывается на величине циркуляционной нагрузки, которая может быть снижена. Введение ПАВ при размоле клинкера влияет и на свойства цемента. В частности, цемент оказывается с менее широким гранулометрическим составом (уменьшается содержание частиц крупного класса — более 60 мкм).

С аспирационным воздухом захватывается 50—200 г цемента на 1 м$^3$ просасываемого воздуха (2—6% по производительности). Для очистки аспирационного воздуха устанавливают электро- или рукавные фильтры, позволяющие очищать воздух на 98—99%. Гидравлическое сопротивление у рукавных фильтров выше, чем у электрофильтров (600—2000 Па), что является их недостатком, но рукавные фильтры занимают меньше места и дешевле при установке и эксплуатации. Использование синтетических тканей повысило температуру надежной работы их до 423 К, повысило износоустойчивость и сделало рукавные фильтры конкурентноспособными электрофильтрам. Электрофильтры более экономичны по расходу энергии, но в результате высокой температуры и малой влажности аспирационного воздуха требуют кондиционирования воздуха. Однако применение впрыскивания воды в мельницу частично решает проблему. Для того чтобы электрофильтр работал успешно, воздух не должен содержать более 50 г пыли в 1 м$^3$. Для снижения концентрации пыли перед электрофильтром или рукавным фильтром устанавливают циклон или жалюзийный сепаратор. Для снижения запыленности воздуха, отсасываемого из мельниц, используют установку перед пылеосадителями шахт, сечение которых должно обеспечивать скорость газа не больше 1—1,2 м/мин. В этом случае концентрация пыли в аспирационном воздухе снижается и составляет 30 г/м$^3$. Высота шахты достигает 5—10 м.

## § 3. Отгрузка цемента потребителю

После мельниц цемент направляют в силосы, являющиеся буферным складом, обеспечивающим хранение готовой продукции при условии периодичности отгрузки. Время хранения цемента в силосах используют для определения его физико-механических характеристик и марки цемента. При выпуске заводом цемента «гарантированной марки» достаточна емкость силосов, обеспечивающая хранение 10—11-суточной выработки завода. В процессе хранения гасится свободная CaO, что улучшает свойства цемента. Хранение вызывает также некоторое замедление сроков схватывания цемента.

В мельницах цемент нагревается до 353—373 К, а охлаждение его в силосах протекает медленно. Поэтому к цементным мельницам устанавливают вертикальные холодильники диаметром 2 м и высотой до 7 м (иногда два на одну мельницу), охлаждение которых проводится проточной водой. Удельный расход воды 0,6—0,7 м$^3$/т цемента. Цемент транспортируется в силосы пневматическим транспортом, который предотвращает пыление, прост и надежен. При транспорте цемента на короткие расстояния по горизонтали (10—50 м) применяют пневможелоба. Камерные питатели пневмотранспорта устанавливают под каждой мельницей, что позволяет вести учет выработки по мельницам. От питателей цемент направляется по трубопроводу в осадительный циклон над силосами, откуда пневможелобами распределяется по силосам.

Силосы представляют собой железобетонные банки на колоннах $D=10$—18 м и $H=25$—30 м и вмещают 2500—10 000 т цемента. Силосы $D=8$—12 м устанавливают в два ряда блоками по 4—8 силосов, а силосы большего диаметра — в один ряд блоками по 3—4 силоса. Для хранения цемента при расположении силосов в два ряда иногда используют пространство между соседними четырьмя силосами — «звездочку». Разгрузку силосов ведут или из боковых отверстий (железнодорожные пути проходят рядом с силосами), или из отверстий в днищах (железнодорожные пути проходят между колонн) с установкой донных или боковых разгружателей. Если разгрузка производится сбоку, то возникают несимметричные нагрузки и изгибающие напряжения, приводящие к деформации стенки силоса. Поэтому желательно на $^2/_3$ производить разгрузку через центральные отверстия большого диаметра. Для отгрузки цемента автоцементовозами строятся выносные бункера, но имеются системы, обеспечивающие отгрузку цемента в машину прямо из силоса.

Днища силосов выкладывают керамическими, бетонными или металлическими пористыми плитками (15—20% площади днища). Под плитки подают обезвоженный и очищенный от масла сжатый воздух (0,25 м$^3$/мин на 1 м$^2$ плиток). Сжатый воздух вводят также через перфорированные трубы, обтянутые специальной тканью. Сжатый воздух аэрирует цемент и делает его способным вытекать

через донные или боковые пневморазгружатели или через аэрожелоба, вводимые в силос через стенку. С помощью резиновых рукавов-течек цемент погружается в цементовозы или автоцементовозы.

Через стены силосов могут проходить дождевая вода и водяные пары, при этом могут образовываться наросты, поэтому для гидроизоляции силосов стали использовать эластичное нерастрескивающееся покрытие из поливинилхлорида. Наносится покрытие распылением при толщине пленки 0,75—1,25 мм. Стенки и усадочные волосяные трещины предварительно покрываются липкой клеящей лентой из стекловолокна.

В СССР основная часть цемента отправляется потребителю навалом в специальных железнодорожных вагонах или автоцементовозах и 10% — упакованной в мешках, изготовляемых из нескольких слоев непромокаемой и выдерживающей нагрев до 423 К крафт-бумаги. Мешок вмещает 50 кг. Упаковка уменьшает потери от распыла и защищает цемент от атмосферных воздействий, но удорожает цемент.

Цемент на упаковку подается в бункер карусельной упаковочной машины или в камеру для дезаэрации цемента, разделенную вертикальными стенками на ячейки — соты. Соты вибрируются в направлении, перпендикулярном движению цемента, и из цемента удаляется воздух. Уплотнение цемента позволяет плотно заполнять мешки цементом, что предотвращает разрывы мешков при погрузке и транспортировке. Перед подачей в упаковочную машину цемент просеивается в шнеке, отделяющем посторонние предметы. Мешки с цементом от упаковочной машины транспортером направляются на погрузочную платформу к распределительному транспортеру. Для штабелирования мешков в вагоне используют короткие транспортеры со штабелирующей головкой в виде поворачивающего ленточного транспортера, способного менять угол наклона по вертикали. Учет отгруженного цемента ведут с помощью вагонных или автомобильных весов. Иногда под силосами устанавливают тензометрические весовые установки. Показания весов передаются на диспетчерский пункт.

При установке на заводе управляющей вычислительной машины (УВМ) последняя используется для автоматизации отгрузки цемента. Название сбытовой организации, грузополучателя, транспортной организации, вид и марка цемента хранятся во внешнем запоминающем устройстве машины. На все пункты поставки заведена картотека. Кодовый номер вводится в машину через клавишное устройство. Оператор вводит карту в считывающее устройство. Отключение питания производится автоматически УВМ, она же выдает водителю накладную и счет. Применение УВМ позволяет довести время погрузки автоцементовоза до 2—3 мин. Система рассчитана на 3000 потребителей, 500 сбытовых организаций, 120 транспортных организаций, 5000 пунктов доставки. Разработанная автоматизированная система «Цемент-1» может управлять отгрузкой по железной дороге и в цементовозах.

За рубежом распространены механизированные распределительные установки — цементные элеваторы, которые располагаются в местах крупного потребления цемента. Установки состоят из силосов и оборудования для разгрузки и погрузки цемента, прибывающего по железной дороге или водным путем. Особенно экономически целесообразны такие элеваторы при доставке цемента водным путем. Доставка цемента от таких элеваторов производится потребителю автоцементовозами. Строятся также помольные установки, включающие цех размола клинкера и силосы. Помольные установки целесообразно устраивать при металлургических заводах для выпуска шлакопортландцемента.

## ГЛАВА IX

# ЭКОЛОГИЯ, ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОХРАНА ТРУДА

Вопросы экологии уже рассматривались в разделе о комплексном использовании сырья. Учет экологических проблем повысил требования по защите окружающей среды и ужесточил нормы по выбросам газов и запыленного воздуха в атмосферу, по уровню шума. В результате возросли капитальные затраты на строительство и расходы на обеспыливание и противошумовую защиту (до 20% от стоимости строительства завода). В настоящее время пытаются усовершенствовать обеспыливающие устройства, сделать их более надежными в работе. С другой стороны, наблюдается стремление более полно использовать в технологии отбросные газы и избыточный воздух из холодильника. Так, шире стали использовать отходящие газы печей для сушки сырья, разработаны решения, повысившие долю использования воздуха колосниковых холодильников и методы, снижающие его запыление в самом холодильнике. Например, сконструирован холодильник, сочетающий колосниковый (охлаждение клинкера до 673 К) с рекуператорным, в котором воздух не соприкасается с клинкером (охлаждение через стенку), что снижает запыленность воздуха; разрабатываются замкнутые системы с охлаждением воздуха воздухом через стенку, что позволяет отказаться от узла очистки воздуха из холодильников печей. Усовершенствуются сами холодильники. Применение шахтного холодильника, в котором имеются участки с «кипящим» слоем (в суженной горловине шахты), позволяет уменьшить объем воздуха для охлаждения и большую часть охлаждающего воздуха использовать в печи.

С целью уменьшения пылеобразования сокращают число перевалок на транспортных коммуникациях; при перевозке пылящих материалов транспортные устройства устанавливают в плотных кожухах; с этой же целью отказываются от открытых складов для хранения клинкеров, гипса и добавок и переходят на силосные.

Для повышения эффективности очистки печных газов переходят от вертикальных на четырехпольные горизонтальные электрофильтры с установкой также инерционных пылеуловителей.

С целью повышения очистки печных газов в электрофильтрах и обеспечения надежности их работы устанавливают испарительные холодильники (испарение капель разбрызгиваемой воды). Таким путем стабилизируется температура отходящих газов и снижается омическое сопротивление пыли, что обеспечивает устойчивую работу фильтров.

Используют, где это возможно, более дешевые пылеуловители. Так, зернистые фильтры устанавливают для очистки воздуха из колосникового холодильника после сушильных установок. Используют на первой стадии вместо циклонов жалюзийные сепараторы.

За цементными мельницами устанавливают более экономичные электрофильтры (малое гидравлическое сопротивление). Однако после крупных мельниц из-за высокой температуры аспирационного воздуха и его малой влажности приходится монтировать кондиционеры, что удорожает установку. В этом случае предпочтение отдают рукавным фильтрам. Однако для применения впрыскивания охлаждающей воды в мельницу можно обойтись без кондиционирования аспирационного воздуха.

Для снижения уровня производственного шума цехи проектируют в виде отдельных закрытых зданий. Однако это удорожает стоимость строительства, тем более что наблюдается тенденция к установке вне здания не только печей и шламбассейнов, но и мельничных установок. Звукоизоляцию стен применяют, используя как ограждающие элементы специальные плиты с объемной массой 200—400 кг/м$^3$.

Снижению уровня шума способствуют: усиление вентиляции цеха размола клинкера; применение глушителей в системах продува рукавных фильтров, в газоходах циклонных теплообменников, в дымовой трубе; установка дымососов, компрессоров на фундаментах на уровне нулевой отметки; использование для привода тихоходных электродвигателей (до 500 об/мин).

Требования экологии и производственной санитарии допускают концентрацию пыли в воздухе производственных помещений в зависимости от состава пыли 5—10 мг/м$^3$ (в ФРГ допускается концентрация до 75 мг/м$^3$). Для обеспечения защиты окружающей среды и санитарных норм в производственных помещениях предусматривают отсос воздуха из бункеров, течек, от мест перегрузки транспортного и дробильного оборудования. Кроме того, в дробильных отделениях применяют перед дроблением обрызгивание породы водой, содержащей ПАВ, которые увеличивают смачиваемость измельченного материала водой. Аспирационный воздух из мельниц, сушилок, сепараторов, колосниковых холодильников, воздух, используемый для пневмотранспорта цемента, очищают в циклонах, зернистых, рукавных или электрофильтрах. Для повышения степени и надежности очистки часто используют двухстадийную очистку (циклон-электрофильтр, жалюзийный сепаратор — рукавный фильтр). Газы после печей или после их использования в сушильно-размольных установках подвергают очистке в электрофильтрах, наиболее приспособленных аппаратах для очистки больших объемов газов. Для повышения степени и надежности очистки применяют установку перед фильтрами испарительных холодильников-кондиционеров, отказываются от вертикальных фильтров, используют трех- и четырехпольные фильтры.

Работой по охране труда на заводе руководит отдел охраны труда, контроль за работой которого осуществляют непосредствен-

но директор и главный инженер завода. Начальник цеха отвечает за состояние техники безопасности в цехе. Мастер обеспечивает выполнение правил охраны труда, инструктирует рабочих и обучает их безопасным методам работы, проводит повторный инструктаж, обеспечивает выполнение рабочими правил по охране труда, следит за исправностью механизмов и ограждений. Новые рабочие допускаются к работе после обучения на рабочем месте безопасным методам работы и прохождения инструктажа по охране труда. Раз в три месяца повторяют инструктаж и один раз в год проводят обучение безопасным методам работы на рабочем месте. Регулярно проверяют знания охраны труда инженерно-технического персонала. Разработаны правила техники безопасности и производственной санитарии на предприятиях цементной промышленности, которыми необходимо руководствоваться в практической работе.

# ГЛАВА X

# ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ И ПАСПОРТИЗАЦИЯ ПРОДУКЦИИ

Контроль на цементных заводах включает контроль качества и паспортизацию продукции и контроль технологических процессов для обеспечения оптимальных режимов работы и получения максимальной производительности оборудования. Контроль технологического процесса бывает оперативный и учетный и тесно связан с оптимизацией процесса с помощью автоматических систем, включающих получение информации, ее переработку и принятие решений с помощью управляющей вычислительной машины (УВМ), автоматическое регулирование параметров процесса, обеспечивающее его оптимизацию. В СССР разработана система «Цемент-1». В этом разделе мы рассмотрим методы контроля качества продукции и способы получения информации о параметрах процессов.

До недавнего времени заводская лаборатория выполняла функции ОТК (оперативный контроль полуфабрикатов и паспортизации готовой продукции) и руководила процессом получения сырьевой смеси заданных параметров. Однако на современных заводах управление приготовлением смеси передано автоматическим системам управления технологическими процессами (АСУТП). Но за лабораторией остались функции разработки составов сырьевой смеси, шихты для получения цементов (доля клинкера, гипса, добавок) и определения параметров технологических характеристик сырьевой смеси и готового цемента (тонкости помола, влажности и т. д.).

Автоматическое управление процессом приготовления сырьевой смеси осуществляется на основе данных о химическом составе сырья, поступаемого с карьера, на основе которого ведется процесс формирования штабелей усреднительного склада сырья. Интегральная схема обеспечения постоянства состава сырьевой смеси (оперативное автоматическое управление дозаторами — непрерывное усреднение) основаны также на данных об отклонениях в составе сырья. Поэтому одним из основных компонентов оперативной информации являются данные о составе сырьевой смеси.

В процессе разведки месторождения и его разработки ведут буровые работы, которые используют для составления опережающей карьерной сетки о составе сырья, используемой для селективной разработки карьера и фиксируемой в памяти УВМ. Экспрессное определение состава сырья и сырьевой смеси ведут или с помощью рентгеновских анализаторов (квантометров), или автоматических титраторов. Для обеспечения экспресс-определения состава разработаны автоматические системы отбора и усреднения проб, систе-

мы транспорта проб, автоматические комплексные пробоподготовительные устройства. Отбор проб сырьевой муки производят шнеком, расположенным в трубе с продольной щелью. Трубу вводят в поток материала и медленно поворачивают вокруг оси при быстром вращении внутреннего шнека. Объем и частоту отбора пробы определяют шириной щели и скоростью вращения трубы со щелью. Единичные пробы накапливаются в смесителе емкостью 40—90 л.

Другим типом пробоотборника для порошков является заборник в виде трубы, оборудованной входным и выходным отверстиями и шпинделем с пневмоприводом, который периодически перекрывает входной или выходной клапан. Для автоматических систем управления приготовлением сырьевой смеси важно предельно сократить сроки доставки пробы, чтобы оно занимало меньше времени, чем длительность самого анализа. Поэтому проба муки попадает в автоматическое устройство, помещающее пробу в герметичный патрон пневмопочты. Устройство представляет дисковую кассету с 24 патронами. Применение такого устройства и пневмопочты сокращает время доставки пробы до 10 мин.

Пробоотборники для кусковых материалов компонуют с пробоприготовительными автоматами. С помощью ковша отбирают до 30 проб в час массой до 40 кг (в зависимости от крупности материала). Проба автоматически измельчается до зерен менее 5 мм, высушивается и усредняется последовательным сокращением вначале 1 : 10, а затем 1 : 1000. Автомат упаковывает пробу (100 г) в пластмассовый мешочек, и она пневмопочтой направляется в лабораторию. Время приготовления и транспорта пробы 14—15 мин.

Для экспресс-анализа сырья и сырьевой смеси клинкера, цемента используют рентгеновские анализаторы — спектрографы (квантометры), работающие в сочетании с ЭВМ. Возможен анализ таблетированной пробы и порошкообразной, автоматически непрерывно подаваемой к анализатору. При анализе суспензии шлама анализ элементов с низкими порядковыми номерами не дает удовлетворительных результатов, и в этом случае ведут анализ высушенной дискретной пробы. Разработан флюоресцентный анализатор, в котором источником излучения является Fe-55, в котором анализ ведут по интенсивности рентгеновского излучения (кальция), возбужденного $\gamma$-лучами радиоизотопного источника. Такой прибор позволяет сократить время на приготовление проб и вести при сухом и мокром способе определение $CaCO_3$ в потоке (среднее квадратичное отклонение при анализе муки $\pm 0{,}25\%$, при анализе шлама $\pm 0{,}32\%$ по CaO). При анализе шлама вводят поправку на концентрацию твердого вещества. Анализ таблетированных проб дает более точные результаты, но при таблетировании возникают структурные эффекты.

Точность данных рентгеновского анализатора связана с влиянием также минералогической природы составляющих компонентов пробы и ее гранулометрией. При проведении контрольных анализов для исключения структурных и минералогических факторов проводят сплавление пробы со специальными присадками-плавнями

(тетраборат лантана, окись лития). Время приготовления пробы 15—20 мин. Стандартное отклонение при использовании рентгеновских спектрометров составляет 0,1% по $SiO_2$, 0,03—0,05% по $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ и 0,3% по CaO, что не выше отклонений при химическом анализе. Анализатор необходимо каждую смену автоматически юстировать по стандартной пробе. При более упрощенной схеме подготовки проб время анализа составляет 15 мин, что позволяет УВМ управлять дозаторами со сдвигом по времени в 30 мин (15 мин отбор, усреднение и доставка пробы).

Для автоматических систем управления технологическими процессами важно получать с минимумом времени запаздывания информацию о тонкости материала после измельчения в мельницах. ВИАСМ разработал установку УТЦБ-2, используемую при автоматическом управлении мельничными агрегатами. В приборе разделение цемента на фракции производится в центробежном пневматическом сепараторе. Прибор выдает данные о процентном содержании крупного класса, являющегося показателем тонкости помола.

В Ленинградском технологическом институте разработан поверхностемер, определяющий удельную поверхность по величине поверхностного заряда, сообщаемого порошку. Прибор прост и перспективен.

Во Франции разработан оптический экспресс-метод оценки гранулометрического состава порошка. При скольжении светового пучка лазера по поверхности частиц происходит отклонение на угол, обратно пропорциональный диаметру частицы. Если установить один датчик, улавливающий фотоны, отклоненные мелкими частицами, и датчик, регистрирующий отклонение луча от крупных частиц, то разность показаний дает возможность рассчитать соотношение грубых и тонких фракций.

Интересен автоматический метод оценки тонкости порошков в потоке. Часть потока порошка отклоняется на измерение и через дезаэрационный канал подается к дозировочному шнеку на конвейер с измерительным устройством. Зонд измерительной головки погружается в поток порошка на глубину в 1,5 мм, физические воздействия на зонд преобразуются пневмодатчиком в сигнал переменного тока. Усилитель преобразует сигнал в выходной, пропорциональный мгновенному значению тонкости.

Определенную информацию о работе печи можно получить, фиксируя температуру в зоне спекания, массу 1 л клинкера, содержание свободной CaO в клинкере. Последнее определяют петрографическим методом, причем этому обучены операторы печи. Для установления массы клинкера можно использовать прибор направленного действия на основе радиоактивных изотопов; величину показателя получают, исходя из интенсивности поглощения рентгеновского излучения при прохождении через слой клинкера заданной толщины, содержащий зерна клинкера размером 5—10 мм.

Температуру в зоне спекания устанавливают с помощью цветового пирометра, позволяющего свести до минимума влияние запыленности в зоне, поскольку температура измеряется отношением

двух сигналов излучателя. Отечественный пирометр «Спектропир 4-01» имеет унифицированный выход для работы с УВМ. Для оперативного контроля работы зоны сушки (влажности материала на различных участках зоны) вращающихся печей, работающих на шламе, используют метод, разработанный Гипроцементом и основанный на оценке интенсивности поглощения нейтронов. За состоянием обмазки в зоне спекания следят, контролируя температуру корпуса печи с помощью пирометра, перемещаемого на тележке вдоль корпуса печи. Для наблюдения хода технологических процессов широко используют телеконтроль. Осуществляют телеконтроль загрузочных устройств дробилок, складов сырья и клинкера, зоны спекания, загрузочного конца печи, работы ленточных транспортеров.

Отгрузку цемента ведут на основе «гарантированной марки». Оценку марки цемента проводят по данным суточной или трехсуточной прочности из проб, ежечасно отбираемых от мельниц на основе переходных коэффициентов, полученных статистическими методами. Иногда «гарантийную марку» оценивают по прочности образцов, подвергшихся пропарке в специальных закрытых формах, в которых при пропарке за счет теплового расширения происходит уплотнение образцов. После пропарки ($\approx$4 ч) получают данные, соответствующие 28-суточной прочности образцов, твердеющих в обычных условиях. Для пропарки образцы готовят из раствора 1 : 1 и пропаривают по режиму, обеспечивающему прочность, соответствующую 28-суточной. По ГОСТ 22237—76 для отгружаемой партии цемента выдается паспорт, в котором сообщается гарантийная марка. При отгрузке цемента отбирают пробы для контрольных испытаний, которые хранят в центральной лаборатории в течение трех месяцев.

# ГЛАВА XI

# ГИДРАТАЦИЯ И ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Порошок портландцемента, состоящий из мономинеральных и полиминеральных частиц, активно взаимодействует с водой сразу после приведения их в соприкосновение. Основными стадиями общего сложного процесса гидратационного твердения портландцемента являются: растворение кристаллов минералов клинкера в воде с образованием пересыщенных водных растворов, кристаллизация из растворов новых соединений, содержащих воду (кристаллогидратов), перекристаллизация кристаллогидратов во времени с образованием стабильных в данных температурно-влажностных условиях соединений и формирование физической структуры цементного камня.

Механизм и скорость химических реакций гидратации минералов, состав кристаллогидратов, а также кинетика формирования физической структуры твердеющего цементного камня изменяются в зависимости от многих факторов: температуры, давления, химического состава твердеющей системы, соотношения между твердой и жидкой фазами и др. В свою очередь физико-технические свойства затвердевшего цементного камня зависят от вида и количества различных составляющих его кристаллогидратов, размера и формы кристаллов, размера и количества пор, степени гидратации цемента и других факторов.

Взаимосвязь указанных выше различных процессов и факторов чрезвычайно сложна и обусловливает необходимость рассмотрения их по отдельных этапам.

## § 1. Механизм взаимодействия кристаллов минералов с водой

Поверхностные слои кристаллов минералов $C_3S$, $C_2S$, $C_3A$, $C_4AF$, а также различных их твердых растворов содержат различные типы дефектов (точечные, линейные, поверхностные, объемные), которые обусловливают разную химическую активность соответствующих локальных точек или зон кристалла. По данным А. А. Байкова, С. Д. Окорокова, Ю. М. Бутта, Р. Кондо, С. Брунауэра и других исследователей, при соприкосновении с молекулами $H_2O$ на поверхности кристаллов и вблизи нее могут происходить следующие явления и процессы: 1) адсорбция молекул $H_2O$ на поверхности кристаллов, при этом возможно электролитическое разложение части молекул воды на $H^+$ и $OH^-$; 2) взаимодействие ионов $H^+$,

$OH^-$ и диполей $H_2O$ с активными центрами в поверхностном слое кристалла с образованием вначале слабых, а затем все более сильных хемосорбционных связей; 3) развитие ионного обмена типа $Ca^{2+} \rightleftarrows 2H^+$, приводящего к переходу части структурных единиц кристаллов ($Ca^{2+}$, $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Na^+$, $K^+$, $SiO_4^{2-}$ и т. п.) в водный раствор и к присоединению $H^+$, $OH^-$ и диполей $H_2O$ к другим структурным единицам кристалла с образованием первичных зародышей гидратированных соединений — $Ca(OH)_2$, $CAH_x$, $C_xS_yH_2$ и др.; 4) интенсивный переход в раствор наряду с обмениваемыми ионами также и гидратированных ионов $Ca(OH)^+$, $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$ и т. п., приводящего к насыщению и перенасыщению водного раствора соответствующими ионами; 5) кристаллизация пересыщенных водных растворов.

## § 2. Химические реакции гидратации минералов и их кинетика

Состав продуктов реакции одного и того же минерала изменяется в зависимости от количества воды в системе суспензия — тесто (поскольку от этого зависит степень пересыщения водного раствора), вида и количества водорастворимых посторонних примесей, продолжительности процесса гидратации и др. Соответственно изменяется и запись химических реакций гидратации.

**Гидратация трехкальциевого силиката и алитов.** При различных способах гидратации $C_3S$ и алитов в системе образуются гидросиликаты кальция и гидрат окиси кальция, т. е. реакцию растворения (гидратации) этих минералов условно можно называть инконгруэнтной. При гидратации $C_3S$ в тесте (водоминеральное отношение $B:M=0{,}4—0{,}7$) в нормальных условиях реакция практически полностью завершалась за 1—1,5 года; конечный состав продуктов реакции по данным различных исследователей был следующим:

$$2(3CaO \cdot SiO_2) + 5H_2O = 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 3Ca(OH)_2 + Q$$

$$(Q \approx 320 — 335 \text{ кДж/кг})$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + 3H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2 + Q$$

Абсолютное количество выделяющегося тепла зависит от вида образующего гидросиликата кальция и изменяется по данным различных исследователей (С. Брунауэр, О. П. Мчедлов-Петросян и др.) в пределах от 320 до 500 кДж/кг (табл. 20).

*Механизм реакции* гидратации $C_3S$ и скорость ее протекания изменяются во времени, о чем можно судить по кинетике тепловыделения при гидратации минерала (рис. 69) и по результатам определения количества непрореагировавшего $C_3S$ в процессе гидратации рентгеновским методом. Частицы $C_3S$ и алита сразу же вступают во взаимодействие с водой и реагируют весьма энергично, о чем можно судить по первому пику на кривой тепловыделения (I стадия). На этой стадии быстрой гидратации поверхностных час-

тиц минерала последние покрываются тонкой пленкой (обсолочкой) из гелей гидратированных соединений, которая затрудняет доступ молекул $H_2O$ к негидратированной поверхности частиц и выход продуктов реакции в межзерновое пространство. Реакция гидратации затормаживается и наступает ее вторая условная стадия — индукционный период. Происходит изменение и механизма реакции: мгновенная поверхностная реакция, лимитируемая лишь скоростью химического взаимодействия $H_2O$ и $C_3S$, сменяется гетерогенно-диффузионным процессом массообмена через образовавшуюся на частице оболочку из гидратов. На протяжении индукционного периода (в результате взаимной встречной диффузии ионов в объеме пленки-оболочки) происходят процессы зарождения и довольно медленного роста кристаллов гидросиликатов кальция и $Ca(OH)_2$. При достижении этими кристаллами определенных размеров энергия поверхностного натяжения тонкого слоя пленки падает до минимума, она разрушается и

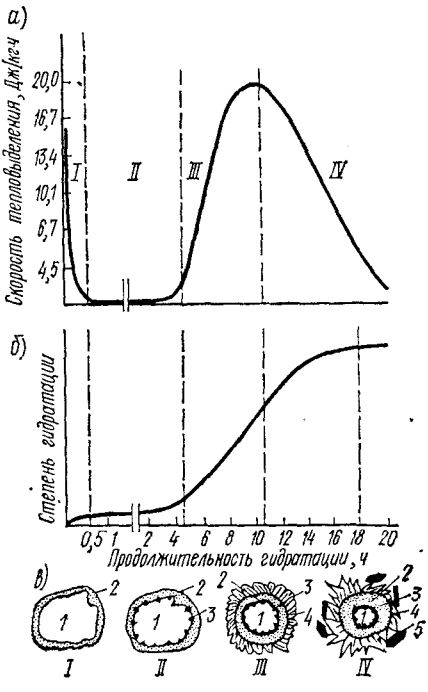



Рис. 69. Изменение скорости и степени гидратации тонкоизмельченных (3—5 мкм) монокристаллов $3CaO \cdot SiO_2$:

*а* — кривые скорости выделения тепла при гидратации: *I, II, III, IV* — стадии процесса тепловыделения (и гидратации); *б* — ход кривой, характеризующий степень гидратации; *в* — схема структурообразования при гидратации: *1* — частица $C_3S$; *2* — первичная оболочка на частице из гидратных фаз; *3* — зародыши крупных кристаллов под оболочкой; *4* — тонкозернистые гидратные фазы; *5* — крупные кристаллы во внешней оболочке

Таблица 20

**Теплота полной гидратации отдельных минералов**

| Безводный минерал | Конечный продукт гидратации | Теплота гидратации, КДж, исходного состояния |
|---|---|---|
| $3CaO \cdot SiO_2$ | $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$ | 500 |
| $2CaO \cdot SiO_2$ | $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ | 260 |
| $3CaO \cdot Al_2O_3$ | $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ | 865—895 |
| $3CaO \cdot Al_2O_3$ | $3CaO \cdot Al_2O_3\,(8—11,6)\,H_2O$ | 985—1090 |
| $3CaO \cdot Al_2O_3$ | $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ | 1450 |
| $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ | $(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O + 4CaO \times \times Fe_2O_3 \cdot 13H_2O)$* | 419 |
| $CaO$ | $Ca(OH)_2$ | 1170 |

* Приближенная схема реакции.

открывает доступ воды к негидратированной поверхности частиц. С этого момента наступает III условный период процесса — ускоренный период гидратации, когда скорость реакции вновь лимитируется лишь скоростью химического взаимодействия воды и минерала. Образующиеся в этот период продукты гидратации поглощаются быстро растущими кристаллами и не успевают сформировать новую оболочку. Лишь в результате массового образования кристаллогидратов на поверхности негидратированных ядер формируется и постепенно уплотняется такая оболочка, и следствием ее образования является постепенное снижение скорости реакции (IV стадия).

Скорость химической реакции гидратации $C_3S$ в условиях, когда оболочка из гидратов, образующаяся на его зернах, непрерывно срывается (гидратация в процессе измельчения в шаровой мельнице), зависит от интенсивности удаления оболочки (С. Брунауэр, Д. Кантро):

$$-\frac{d(\text{оболочка})}{d\tau} = cA, \qquad (68)$$

где $c$ — постоянная, зависящая от условий измельчения; $A$ — площадь, подвергающаяся действию стальных шаров.

Считают, что эта переменная по величине площади пропорциональна $V^{2/3}$, где $V$ — объем $C_3S$, тогда скорость гидратации будет равна скорости удаления гидратной оболочки с поверхности его зерен:

$$-\frac{d(C_3S)}{d\tau} = K(C_3S)^{2/3}, \qquad (69)$$

где $(C_3S)$ — количество непрореагировавшего $C_3S$; $K$ — постоянная, включающая значение $c$.

Интегральная форма этого уравнения

$$K = \frac{3[1-(C_3S)^{1/3}]}{\tau}. \qquad (70)$$

Полученные по формуле (70) значения $K$ в условиях проведенных опытов были постоянны. При среднем значении $K$, равном 0,095 $ч^{-1}$, рассчитанное время полной гидратации $C_3S$ составило 31,5 ч.

*Состав гидросиликатов кальция*, образующихся при гидратации $C_3S$ и алитов, изменяется в зависимости от условий твердения. По данным ряда исследователей, первичным продуктом гидратации $C_3S$ является фаза, молекулярное отношение CaO: $SiO_2$ в которой приближается к 3, т. е. фаза $3CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$. Возможно, что образование этой фазы является одной из причин возникновения первичной пленки на частицах $C_3S$ и появления индукционного периода. По истечении 2—6 ч $C_3SH_x$ распадается с выделением $Ca(OH)_2$ вторичного гидросиликата кальция меньшей основности по схеме

$$C_3SH_x \rightarrow (0{,}8-1{,}5)\cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + CH$$

И наконец, вторичный гидрат взаимодействует с гидратом окиси кальция в водном растворе, контактирующем с кристаллами, с образованием третичного гидросиликата кальция по схеме

$$(0{,}8-1{,}5)\,CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow (1{,}5-2)\,CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$$

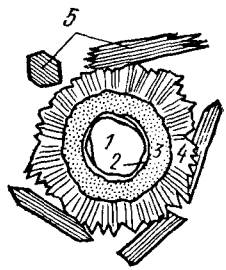



Рис. 70. Схематическое изображение реагирующего с водой зерна $C_3S$:

*1* — негидратированное ядро; *2* — первичный гидрат $C_3SH_x$; *3* — вторичные мелкокристаллические гидросиликаты кальция (внутренний продукт); *4* — третичные отчетливо кристаллические гидросиликаты кальция (внешний продукт); *5* — отдельные крупные кристаллы, дендриты

Высокоосно́вный третичный гидросиликат кальция кристаллизуется в виде волокнистых (нитевидных) кристаллов. Последние образуют внешнюю сферу гидратных оболочек и поэтому чаще всего наблюдаются при микроскопических исследованиях. Видна отчетливая граница раздела между негидратированным ядром и первичным гидратом, а между первичным и вторичным («внутренним») гидратом и третичным («внешним») гидратом межфазовой границы практически не наблюдается (рис. 70). Степень гидратации $C_3S$ при температуре 298 К в разные сроки составляет: 1 сут — 25—35%, 10 сут — 55—65%, 28 сут — 78—80%. Размеры кристаллов гидросиликатов кальция менее 1 мкм, а их общая удельная поверхность 350—450 м²/г. Таким образом, при нормальных температуре и давлении и невысоких значениях В/Ц = 0,4—0,7 равновесные гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации $C_3S$, имеют отношение $CaO : SiO_2 = 1{,}5—3$. В отдельных случаях отмечается образование также и афвиллита $C_3S_2H_3$.

Морфология, состав и дисперсность кристаллов гидросиликатов кальция изменяются в присутствии посторонних ионов в водном растворе и в кристаллах алита. Так, гидратация $C_3S$ замедляется в присутствии $Ca(OH)_2$, $C_3A$ и значительно ускоряется в присутствии $CaCl_2$ и других хлоридов, бромидов, нитритов, щелочных сульфатов и карбонатов, гипса. Ускорение реакции обусловливается уменьшением длительности индукционного периода гидратации за счет интенсификации процесса образования зародышей кристаллов новых гидратных фаз, а замедление реакции, наоборот, торможением процесса зародышеобразования. С другой стороны, деформация кристаллической решетки $C_3S$ при растворении в ней $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Ti^{4+}$ и т. п. в оптимальных количествах (алиты разного состава) сопровождается, как правило, ростом гидратационной активности системы. Скорости гидратации триклинного и моноклинного $C_3S$ весьма близки.

Скорость гидратации $C_3S$ изменяется под влиянием температуры. Так, при нормальном В/Т степень гидратации $C_3S$ через 12 ч составляет: при 278 К — 0%, при 298 К — 30% и при 325 К — 60%.

При высоких температурах устойчивы следующие продукты реакции $C_3S$:

$$\xrightarrow{353-393K} \{C_2SH(B);\ CH\} \xrightarrow{393-448K} \{C_2SH(A);\ CH\} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{448-473K} \{C_2SH_2;\ C_2SH(A);\ C_3SH(C);\ CH\} \xrightarrow{473K} C_3SH_2$$

**Гидратация двухкальциевого силиката и белитов.** Реакция гидратации $C_2S$ и его твердых растворов протекает с образованием различных по составу гидросиликатов кальция и некоторого количества $Ca(OH)_2$, т. е. сопровождается инконгруэнтным растворением минерала в воде. По данным С. Брунауэра и Д. Кантро, при гидратации $C_3S$ в тесте с $B/T=0{,}7$ реакция даже по истечении нескольких лет прошла лишь на 85% и имела на этой стадии следующую стехиометрию:

$$2(2CaO\cdot SiO_2)+3H_2O=3{,}3CaO\cdot 2SiO_2\cdot 2{,}3H_2O+0{,}7Ca(OH)_2$$

Реакция протекает с выделением тепла — 250—290 кДж/кг силиката.

Химический состав гидросиликата кальция, образующегося при гидратации $C_2S$, изменяется по мере увеличения времени гидратации. При избытке воды ($B:T\approx 50:1$) первичный гидросиликат кальция имеет состав, близкий к $CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$. По мере увеличения степени гидратации $C_2S$ от 0 до 25% состав гидросиликата кальция изменяется от CSH до $C_{1,65}SH_x$, т. е. основность его возрастает от 1 до 1,65. При гидратации $C_2S$ в тесте нормальной густоты основность первичного гидросиликата кальция несколько больше 1 ($\sim$1,15—1,20), а через 1,5 ч она возрастает до 1,65—1,70. Степень гидратации $C_2S$ в этот период составляет 25—30%. С увеличением степени гидратации сверх 30% основность ГСК практически не изменяется. Повышение температуры интенсифицирует протекание реакции гидратации и приводит к образованию (353—423 К) гидросиликатов кальция с более высокой основностью, равной 1,85—2,0.

Первичные кристаллы CSH имеют игольчатую форму и концентрируются вокруг гидратирующихся зерен $C_2S$. В последующем образуются и пластинчатые кристаллы гидросиликатов кальция. Удельная поверхность гидратных новообразований, образующихся в процессе гидратации $C_2S$ при 298 К, составляет в разные сроки 250—350 м$^2$/г, что на 100—200 м$^2$/г меньше, чем в случае гидратов $C_3S$ при одной и той же степени гидратации.

Скорость гидратации $C_2S$ меньше, чем $C_3S$, и величина ее сильно изменяется в зависимости от строения кристаллов минерала, состава водного раствора и условий протекания реакции. В зависимости от указанных факторов степень гидратации $C_2S$ через 1 сут может составить 5—10%, через 10 сут — 10—20%, через 28 сут — 30—50%, полная же гидратация минерала при нормальных условиях наступает через 5—6 лет.

Отдельными исследователями показано, что синтетический $\beta$-$C_2S$ гидратируется медленнее, чем белит в составе портландце-

мента. Способствует повышению гидратационной активности минерала растворение в нем оптимальных количеств BaO, $P_2O_5$, $Cr_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Na_2O$ и некоторых других элементов. Вместе с тем многие твердые растворы, содержащие в своем составе $SO_3$, $Al_2O_3$, $B_2O_3$, FeO и другие окислы и соединения, не показывали существенных различий в гидратационной активности. Так, минерал $K_2O \cdot 23CaO \times \times 12SiO_2$ в одних опытах показывал высокую гидратационную активность, а в других условиях его активность была такой же, как и обычного $\beta$-$C_2S$. Причиной столь сложного характера гидратации твердых растворов $C_2S$ является стабилизация их в различном структурном состоянии — в $\alpha$-, $\alpha'$-, $\beta$- или $\gamma$-модификациях. Бо́льшая часть исследователей считает, что гидратационная активность $\alpha$-, $\alpha'$- и $\beta$-$C_2S$ высокая, но неодинаковая, а $\gamma$-$C_2S$ гидратируется менее активно. Скорость гидратации $C_2S$ возрастает в водных растворах, содержащих растворенные $CaSO_4$ и $CaCl_2$.

**Гидратация алюминатов кальция.** В процессе гидратации $C_3A$ выделяются различные гидроалюминаты кальция, но в начальный период преобладают $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ и $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$. При температурах ниже 298 К реакция протекает по схеме

$$2(3CaO \cdot Al_2O_3) + 27H_2O = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O + 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$$

Тепловой эффект реакции в зависимости от состава конечного гидроалюмината кальция изменяется в пределах от 865 до 1100 кДж/кг.

На поверхности зерен $C_3A$ сразу же после соприкосновения их с водой образуется рыхлая оболочка из пластинчатых кристаллов гидроалюминатов кальция, которая не препятствует прохождению молекул $H_2O$ к негидратированной части зерна. Поэтому реакция гидратации $C_3A$ протекает быстро и завершается на 70—80% уже через 1 сут.

Состав продуктов реакции $C_3A$ с водой весьма чувствителен к изменению условий ее протекания: температуры, вида и концентрации солей, растворенных в воде затворения, и др. Поэтому помимо приведенного выше уравнения возможны и другие уравнения реакции гидратации

$$4(3CaO \cdot Al_2O_3) + 60H_2O = 3(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O) + Al_2O_3 \cdot 3H_2O$$

По этой реакции наряду с пластинчатыми кристаллами $C_4AH_{19}$ выделяется в субмикрокристаллическом состоянии минерал гиббсит ($AH_3$), который в последующем перекристаллизовывается также в пластинчатые кристаллы. В ряде исследований наблюдалось образование при гидратации $C_3A$ в качестве первичного продукта минерала $C_3AH_6$:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

Минерал $C_3AH_6$ выделяется в виде кристаллов кубической формы, которые также образуют рыхлую водопроницаемую оболочку

на зернах $C_3A$. Реакция протекает часто при температуре ниже 298 К, а выше этой температуры процесс гидратации $C_3A$ протекает только по этому уравнению. Обусловлено это тем, что все пластинчатые гидроалюминаты кальция нестабильны при температурах выше 298 К и поэтому распадаются, а на основе продуктов их распада образуются стабильные при повышенных температурах $C_3AH_6$ и $AH_3$. Возможно совместное образование при гидратации $C_3A$ гидратов $C_3AH_6$ и $AH_3$, $C_4AH_{19}$ и $C_3AH_6$.

В присутствии в воде затворения ионов $SO_4^{2-}$ продуктом гидратации $C_3A$ является минерал $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ — гидросульфоалюминат кальция, или эттрингит:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 + 32H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

В случае если количества ионов $SO_4^{2-}$ в растворе недостаточно для связывания всех гидроалюминатов кальция в эттрингит, то кристаллы эттрингита и гидроалюминатов кальция взаимодействуют друг с другом с образованием низкоосновного гидросульфоалюмината кальция:

$$2(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O) + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 10H_2O = \\ = 3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2O)$$

Кристаллы эттрингита имеют игольчатую или призматическую форму и образуются как вблизи поверхности зерен $C_3A$, так и в межзерновом пространстве. Кристаллы же низкоосно́вного гидросульфоалюмината кальция имеют пластинчатую форму. В присутствии ионов $SO_4^{2-}$ скорость гидратации $C_3A$ уменьшается.

Ионы $Cl^-$, вводимые в воду затворения с $CaCl_2$, катализируют процесс гидратации как чистого $C_3A$, так и смеси $C_3A$ с $CaSO_4$. Вообще на кинетику гидратации $C_3A$ оказывают большое влияние многие растворимые в воде соли (сульфаты, хлориды, нитраты и т. п.), и по этому вопросу имеются обширные экспериментальные данные. Установлено, что с помощью растворимых в воде веществ можно в нужном направлении изменять скорость гидратации $C_3A$, морфологию и состав образующихся кристаллогидратов.

Твердый раствор $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ гидратируется медленнее, чем $C_3A$, вследствие некоторого торможения реакции при насыщении водного раствора ионами $Na^+$.

Минералы $C_{12}A_7$ и $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ гидратируются в тесте при температурах ниже 298 К с образованием тех же продуктов, что и в случае $C_3A$: вначале гексагональные $C_4AH_{13}$ и $C_3AH_6$, которые с течением времени перекристаллизовываются в кубический $C_3AH_6$. В обоих системах выделяется также много гидроокиси алюминия. Соединение $3(CaO \cdot Al_2O_3)CaSO_4$ гидратируется с большой скоростью, причем среди продуктов его гидратации преобладают гидросульфоалюминаты кальция.

**Гидратация алюмоферритов кальция.** Реакция гидратации $C_4AF$ также протекает по сложным схемам с образованием разных кристаллогидратов:

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 13H_2O = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 10H_2O = 3CaO(Al,\ Fe)_2O_3 \cdot 6H_2O + Ca(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$$

Среди продуктов гидратации алюмоферритов кальция идентифицированы также $C_2AH_8$, высокожелезистый твердый раствор $C_4(A_{1-x} \cdot F_x) \cdot H_{19}$, гель $Fe(OH)_3$. При температурах выше 303—308 К образуются твердые растворы кубических $C_3AH_6$ и $C_3FH_6$, а ниже 288 К — гексагональные твердые растворы. В интервале температур от 288 до 308 К одновременно существуют гексагональные и кубические твердые растворы.

Скорость гидратации $C_4AF$ в начальный период большая: через 3 сут степень гидратации минерала составляла 50—70%. Зерна $C_4AF$ через несколько минут покрываются оболочкой из мелких кристаллогидратов и геля гидроокиси железа, которая тормозит последующее протекание реакций. При смешивании $C_4AF$ с водным раствором, содержащим растворенные $Ca(OH)_2$ и $CaSO_4$, в начальный период образуются высоко- и низкосульфатный гидросульфоалюминаты кальция, содержащие в своем составе в виде твердого раствора $Fe_2O_3$.

Гидратация $C_6A_2F$ и $C_6AF_2$ протекает так же, как и $C_4AF$, но скорость реакции убывает от высокоалюминатных к высокожелезистым составам.

**Гидратация остальных фаз клинкера.** Свободные CaO и MgO гидратируются с образованием $Ca(OH)_2$ (портландит) и $Mg(OH)_2$ (брусит). В связи с большой плотностью кристаллов CaO и MgO в клинкере взаимодействие их с водой происходит медленно и может стать причиной неравномерности изменения объема цементного камня в дальние (10 лет и более) сроки твердения.

Стекловидная фаза цемента гидратируется активно с образованием твердых растворов алюмоферритов кальция состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ и гидрогранатов с общей формулой $3CaO(Al, Fe)_2O_3 \cdot xSiO_2(6-2)H_2O$. Оба вида соединений образуются при обычных условиях, но отчетливая их кристаллизация имеет место при повышенных температурах 373—473 К и давлениях.

## § 3. Продукты гидратации минералов клинкера

При гидратации минералов клинкера образуются различные по составу и структуре кристаллы гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция, их твердых растворов комплексных соединений, при этом часть названных соединений выделяется в скрытокристаллическом (гелевидном) состоянии. Большое разнообразие кристаллогидратов в цементном камне сильно усложняет его изучение.

**Гидросиликаты кальция.** Образующиеся при гидратации $C_3S$ и и $C_2S$ в обычных условиях гидросиликаты кальция (ГСК) характеризуются изменяющимся в широких пределах составом и степенью закристаллизованности. Обычно это слабо закристаллизованные, т. е. мелкокристаллические ($d<1$ мкм), продукты, идентификация которых затруднена. Большинство исследователей считает, что практически все ГСК цементного камня близки по структуре к природному минералу тоберморит, имеющему средний состав $C_5S_6H_5$ и параметр *c* элементарной ячейки, равный 11,3 Å. Однако поскольку состав и параметр *c* отличаются от таковых у природного тоберморита, то все ГСК цементного камня называют тоберморитоподобными минералами. Д. Джеффри, Х. Тейлор и другие исследователи разделяют ГСК цементного камня на плохо закристаллизованные тоберморит с отношениями CaO: $SiO_2<1,5$ [CSH (I)] и CaO: $SiO_2>1,5$ [CSH (II)] и тоберморитовый гель.

[CSH (I)] (обозначают также, как CSH-B) имеет отношение CaO: $SiO_2\approx0,8—1,5$ и содержит 0,5—2,5 молекулы $H_2O$. Кристаллизуется в виде тонких пластинок (фольга), часто деформированных (скрученных). Базальное межплоскостное расстояние *c* изменяется от 9 до 14 Å, уменьшаясь с уменьшением отношения CaO: $SiO_2$ от 1,5 до 0,8. Удельная поверхность кристаллов 130—380 м²/г. При нагревании CSH (I) превращается в волластонит. Одной из причин широкого изменения химического состава и структуры является прорастание ГСК с $Ca(OH)_2$, соединениями алюминия и др.

CSH (II). Отношение CaO: $SiO_2\approx1,5—2$ содержит 2—4 молекулы $H_2O$ ($C_2SH_2$, $C_3S_2H_3$ и др.). Кристаллизуется в виде отдельных волокон и пучков волокон. Редко образует волнистые (гофрированные) пластинки типа фольги. Базальное межплоскостное расстояние обычно 9,8—10,6 Å. При нагревании превращается в β-$C_2S$.

*Тоберморитовый гель* (иногда его обозначают как «фаза B» и гидрат III) имеет отношение CaO: $SiO_2\geqslant1,5$, т. е. гель является высокоизвестковым. Гель низкой основности возникает на первой стадии процесса гидратации, а с повышением степени гидратации $C_2S$ и $C_3S$ основность его повышается. Причинами изменения основности геля могут быть изменение структуры слагающих его частиц коллоидного размера, физическая адсорбция частицами $Ca^{2+}$ из раствора и переслоение аморфных частиц ГСК и аморфной гидроокиси кальция. По этой причине химический состав и физическая структура геля могут быть неоднородными по всей его массе. Гель образует хлопья или агрегированные массы, состоящие из округлых частиц, тонких чешуек неправильной формы, частиц трубчатого строения и иголок, волокнистых образований размером 1,0—0,1 мкм и менее (рис. 71).

*Гидросиликаты кальция, образующиеся при высоких температурах.* К наиболее часто образующимся при гидратации цементов в автоклаве гидросиликатам кальция относятся двухосновные ГСК: $C_8S_3H_3$ (фаза *X*), $C_6S_3H$ (фаза *Y*), $C_9S_6H$ (фаза *Z*), $C_5S_2H$ (кальциевый хондродит), гиллебрандит, минералы $C_2SH$-A (α-гидрат), $C_2SH$-B (β-гидрат), $C_2SH$-C (γ-гидрат), $C_3SH_2$ (трехкальциевый

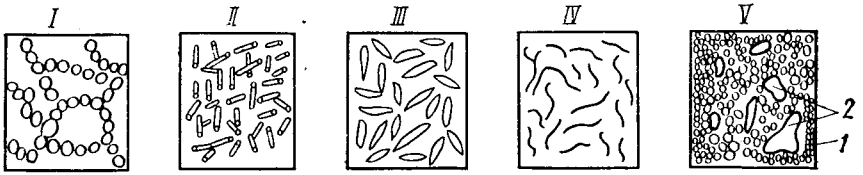



Рис. 71. Типы гелевой структуры в твердеющем цементном камне:
*I* — округлые частицы; *II, III, IV* — соответственно трубчатые, чешуйчатые и волокнистые частицы; *V* — скопление геля в цементном камне; *1* — частицы геля; *2* — поры в объеме геля

гидросиликат), а также низкоосновные ГСК: $C_6S_6H$ (ксонотлит), $C_4S_3H$ (фошагит), $C_3S_2H_3$ (афвиллит). Часть названных соединений образуется при твердении известково-песчанистых изделий и рассмотрена в гл. IV.

*Гиллебрандит* ($C_2SH$) образуется при перекристаллизации CSH (II) и других промежуточных ГСК в обычных условиях и при высоких температурах. Он кристаллизуется в виде призм и волокон.

*Фаза X* (γ-гидрат $C_2S$ или $C_2SH$-C) имеет переменный состав: $C_8S_3H_3$, $C_6S_3H_2$ и др. Соединение плохо кристаллизуется. Кристаллы имеют волокнистый и пластинчатый габитус. К фазе *X* по структуре близок кальциевый хондродит $C_5S_2H$.

*Фаза Y* (δ-гидрат $C_2S$ или $C_2SH$-D) имеет состав, близкий к $C_6S_3H$, кристаллизуется в виде коротких призм, часто образующих двойники.

Трехкальциевый гидросиликат ($C_6S_2H_3$, $C_3SH_2$) образуется в природных условиях и при гидротермальном твердении вяжущих веществ (473—623 К). Минерал кристаллизуется в виде длинных игл.

**Гидроалюминаты кальция.** Гидроалюминаты кальция разного состава образуются при твердении портландского и глиноземистого цементов (рис. 72). Наиболее важными из них являются $C_3AH_6$, $C_4AH_x$, $C_2AH_8$ и $C_4A_3H_3$.

*$C_3AH_6$* имеет стабильный состав; кристаллизуется в виде кубов или октаэдров.

*$C_4AH_x$* имеют постоянное содержание CaO и $Al_2O_3$, но количество молекул $H_2O$ в минерале изменяется от 7 до 19 ($C_4AH_7$, $C_4AH_{11}$, $C_4AH_{13}$, $C_4AH_{19}$). Указанные разновидности минерала имеют разное базальное межплоскостное расстояние и превращаются одна в другую в процессе сушки или, наоборот, обводнении. Кристаллизуются эти минералы в виде гексагональных пластин.

*$C_2AH_8$* кристаллизуются в виде тонких гексагональных пластин. Минерал имеет три полиморфные разновидности, отличающиеся величиной базального межплоскостного расстояния 10,4—10,7 Å. При потере воды последовательно переходит в $C_2AH_{7,5}$, $C_2AH_5$ и $C_2AH_4$.

*$C_4A_3H_3$* образуется при повышенных температурах и давлениях в виде гексагональных пластин.

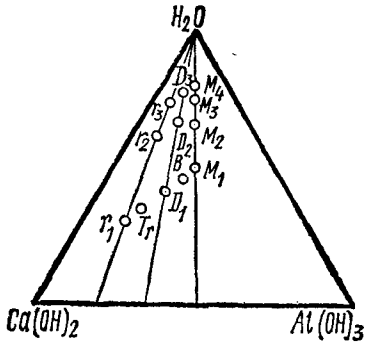



Рис. 72. Точки составов различных гидроалюминатов кальция в системе $CaO—Al_2O_3—H_2O$ (схематическое изображение):

$M_1$, $M_2$, $M_3$, $M_4$ — моноалюминаты кальция составов соответственно $CAH_4$, $CAH_6$, $CAH_8$, $CAH_{10}$; $B$ — высокотемпературный гидроалюминат кальция $C_4A_3H_3$; $D_1$, $D_2$, $D_3$ — двухкальциевые алюминаты составов соответственно $C_2AH_5$, $C_2AH_8$, $C_2AH_{13}$; $T$ — трехкальциевый алюминат $C_3AH_6$; $r_1$, $r_2$, $r_3$ — четырехкальциевые алюминаты составов соответственно $C_4AH_7$, $C_4AH_{12—13}$, $C_4AH_{19}$

*Другие гидроалюминаты кальция.* Исследователями приводятся также следующие составы гидроалюминатов кальция, кристаллизующихся в виде гексагональных таблиц: $C_3AH_{10—12}$, $C_3AH_{18—21}$, $C_5AH_{33}$ и др. Однако степень изученности этих соединений еще мала.

**Гидроалюмоферриты кальция.** При гидратации $C_2F$, $C_4AF$ и других алюмоферритов кальция образуются $C_4AH_{13}$, $C_3AH_6$, гидроферриты кальция $C_4FH_{13}$ и $C_3FH_6$, аналогичные по структуре соответствующим гидроалюминатам кальция, но в большем объеме выделяются их твердые растворы: гексагональные кристаллы $4CaO\times\times(Al_{1-x}, Fe_x)_2O_3\cdot 19H_2O$ и $3CaO(Al_{1-x}, Fe_x)_2O_3\cdot 6H_2O$, игольчатые кристаллы $3CaO\cdot Fe_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$.

**Соединения сложного состава.** Гидратация полиминеральных смесей сопровождается взаимодействием продуктов реакций друг с другом с образованием соединений переменного и сложного состава, играющих важную роль в формировании свойств цементного камня.

*Высокосульфатный гидросульфоалюминат кальция* $[3CaO\times\times Al_2O_3\cdot 3CaSO_4(31—32)H_2O]$, называемый также эттрингитом, кристаллизуется в виде длинных игл или коротких призм. Соединение устойчиво, а состав его стабилен. Известен железосодержащий аналог этого соединения — высокосульфатный гидросульфоферрит кальция состава $3CaO\cdot Fe_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$.

*Низкосульфатный гидросульфоалюминат кальция* $[3CaO\times\times Al_2O_3\cdot CaSO_4(11—12)H_2O]$ также является стабильным соединением; он кристаллизуется в виде гексагональных пластин. Известен железосодержащий моносульфат кальция — низкосульфатный гидросульфоферрит кальция состава $3CaO\cdot Fe_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$.

Полный ряд твердых растворов сульфатсодержащих гидроалюминатов кальция, по данным Г. Калоусека, имеет следующий вид:

$$\begin{array}{ccccc} 3CaO\cdot 3Ca(OH)_2\cdot 32H_2O & \rightleftarrows & 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O & & \\ \uparrow\downarrow & & & & \\ 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 13H_2O & \rightleftarrows & 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot SO_3\cdot 12H_2O & & \\ & & \downarrow\uparrow & & \\ & & 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 12H_2O & & \end{array}$$

*Гидрохлоралюминаты кальция* составов $3CaO \cdot Al_2O_3 3CaCl_2 \times \times 30H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 (10—12) H_2O$ образуются в присутствии $CaCl_2$ и кристаллизуются соответственно в виде игл и пластинок.

*Гидрокарбоалюминат кальция* состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \times \times 11H_2O$ кристаллизуется в виде гексагональных пластин. Его состав записывается также формулой $4CaO \cdot Al_2O_3 CO_2 \cdot 11H_2O$. Он образуется при воздействии на твердеющую систему $CO_2$ или на поверхности частиц $CaCO_3$, введенных в цементное тесто.

*Другие комплексные гидроалюминаты кальция.* Помимо названных соединений известны многие другие гидроалюминаты кальция с общими формулами $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaX \cdot (31—32) H_2O$ и $3CaO \times \times Al_2O_3 \cdot CaX (10—12) H_2O$, где $CaX$ — $Ca(OH)_2$, $CaO \cdot SiO_2$, $CaBr_2$, $Ca(NO_3)_2$ и т. п. Однако эти соединения еще сравнительно слабо изучены.

*Твердые растворы гидрогранатов кальция* — это соединения переменного состава, но близкого строения, образующиеся на основе $C_3AH_6$ и $C_3FH_6$ при замещении в них части или всех шести молекул $H_2O$ на $SiO_2$. При полном замещении $6H_2O \rightarrow 3SiO_2$ образуются безводные гранаты: $C_3AS_3$ (гроссуляр) и $C_3FS_3$ (андрадит). Частичное замещение воды приводит к образованию твердых растворов гидрогранатов кальция с общей формулой $3CaO(Al, Fe)_2O_3 \cdot xSiO_2 \times \times (6—2x) H_2O$. Гидрогранаты кальция кристаллизуются в виде кубов, октаэдров, трапецоэдров. При образовании в нормальных условиях гидрогранаты содержат мало $SiO_2$ (0,5—0,7 молекулы), а в гидротермальных условиях кристаллизуются высококремнеземистые составы твердых растворов.

## § 4. Гидратация портландцемента

Кристаллы различных минералов, составляющие цемент, вступают с водой в типичные для них реакции взаимодействия. Поэтому механизм реакций гидратации отдельных минералов в составе цемента, по крайней мере в начальный период, остается таким же, как и в индивидуальных системах. Однако наличие в водном растворе гидратирующегося цемента наряду с ионами, входящими в состав данного минерала, других ионов приводит к наложению на первичные реакции гидратации минералов вторичных реакций взаимодействия их продуктов, что по истечении весьма короткого времени приводит к образованию в гидратирующемся цементном тесте комплексных соединений и к усложнению процесса гидратации индивидуальных минералов. Следовательно, механизм процесса гидратации цемента отражает все основные детали реакций гидратации индивидуальных минералов и, кроме того, имеет свои особенности.

При описании процесса гидратации цемента в 50—60 г весьма острые дискуссии развернулись по вопросу о механизме взаимодействия кристаллов с водой. Часть исследователей (А. Ле Шателье, П. А. Ребиндер, В. Б. Ратинов, А. В. Волженский, Ю. М. Бутт

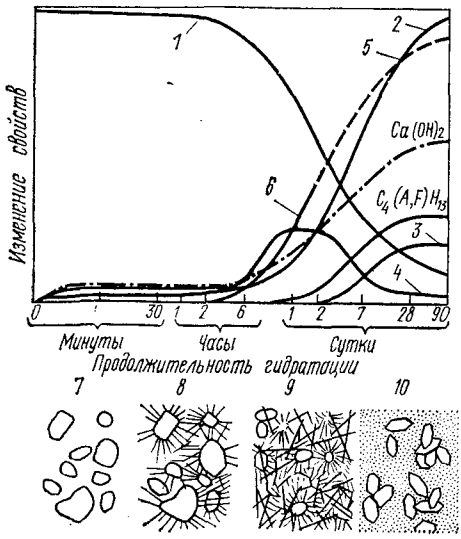



Рис. 73. Схема последовательности образования гидратных образований при взаимодействии цемента с водой:

*1* — пористость цементного камня; *2* — прочность цементного камня; *3* — моносульфат кальция; *4* — трисульфат кальция (эттрингит); *5* — коротковолокнистые гидроксиликаты кальция; *6* — длинноволокнистые гидросиликаты кальция; *7* — пластичное тесто; *8* — схватившаяся масса; *9* — кристаллическая структура прочного камня; *10* — кристаллическая структура камня, содержащего стабильные соединения

и др.) придерживались классической схемы растворения их в воде с образованием насыщенных и перенасыщенных растворов и последующей кристаллизации последних. В настоящее время большинство исследователей трактуют стадию взаимодействия кристаллов с водой как топохимическую, т. е. сопровождающуюся присоединением поверхностью кристаллов молекул воды или ионов $H^+$ и $OH^-$ с образованием гидратированного слоя небольшой толщины и последующим переходом частично или полностью гидратированных ионов в водный раствор. Значительный вклад в развитие топохимического механизма гидратации внесли А. А. Байков, Д. Джеффри, Х. Функ, О. П. Мчедлов-Петросян, В. В. Тимашев, И. П. Выродов, Р. Кондо и др.

Процесс гидратации портландцемента, так же как и процесс гидратации $C_3S$, может быть разделен на ряд последовательных стадий, хотя различия между отдельными стадиями в этом случае гораздо менее отчетливы. Можно выделить следующие стадии: 1-я — начальный (или ранний) период протяженностью 1—3 ч; 2-я — период завершения формирования эттрингита, продолжающийся примерно до 24 ч; 3-я — конечный (до полной гидратации) период твердения. Возможно выделение и большего числа стадий, но для обоснования каждой из них требуется еще накопление экспериментальных данных.

Идентификация гидратированных соединений, образующихся на разных стадиях процесса гидратации цемента, из-за сложности их состава и субмикрокристаллической структуры очень сложна, поэтому имеющиеся данные пока еще приближенны. Наиболее обстоятельные схемы минералообразования при гидратации цемента составлены О. П. Мчедловым-Петросяном и В. Рихартцем (рис. 73).

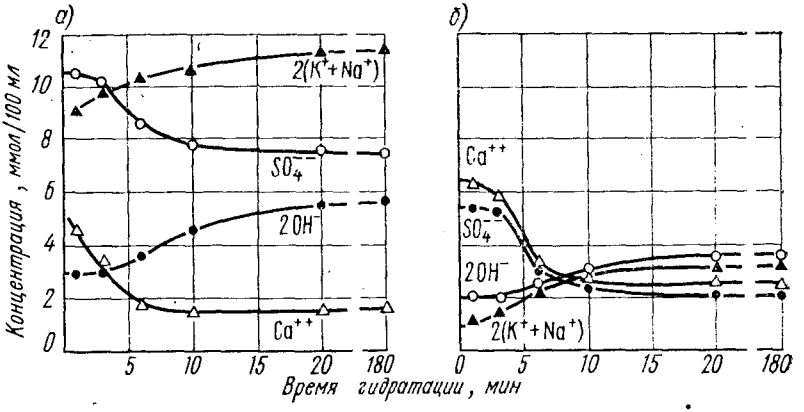



Рис. 74. Изменение ионного состава воды в порах твердеющего цементного теста (по данным Ф. Лохера и В. Рихартца):

*а* — цементы с повышенным содержанием щелочей; *б* — цементы с пониженным содержанием щелочей

В начальный период гидратации при соприкосновении частиц цемента с водой на контактной поверхности сразу же начинают идти реакции растворения кристаллов безводных минералов и результатом их протекания является насыщение воды затворения ионами $Ca^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $OH^-$, $K^+$, $Na^+$ и др. В течение первых нескольких минут вода, находящаяся в порах заформованного цементного теста, пересыщается ионами $Ca^{2+}$ и насыщается ионами $SO_4^{2-}$, $K^+$, $Na^+$, в раствор переходят и небольшие количества ионов алюминия, железа и кремния. Ионный состав воды, находящейся в порах твердеющего цементного теста, с увеличением времени (и повышением степени) гидратации цемента изменяется, причем характер этого изменения зависит от химико-минералогического состава вяжущего, его дисперсности и других факторов. Поэтому кривые изменения ионного состава жидкой фазы твердеющего цемента, получаемые различными исследователями, специфичны для данных конкретных условий (рис. 74), но вместе с тем они отражают общую тенденцию изменения содержания отдельных элементов. Увеличение содержания элементов в растворе во времени обусловлено растворением минералов, а снижение их содержания вызывается вступлением их в реакцию друг с другом или с исходным вяжущим с образованием новых водосодержащих соединений — кристаллогидратов. Поэтому кривая изменения содержания каждого элемента в растворе теоретически должна иметь экстремальный характер: восходящая ветвь — рост концентрации, нисходящая ветвь — снижение концентрации за счет реакций, точка экстремума — равенство процессов растворения исходного минерала и кристаллизации гидрата. Практически же в результате одновременного протекания многих реакций эта зависимость не всегда в опытах выявляется достаточно отчетливо.

Быстрое насыщение водного раствора ионами $Ca^{2+}$ обусловлено гидролизом $C_3S$, сопровождающимся выделением одной молекулы $Ca(OH)_2$. Высокое (экстремальное) пересыщение водного раствора гидратом окиси кальция, по данным различных исследователей, сохраняется в течение первых 10—180 мин и даже более. Однако большинство исследователей отмечают лишь весьма короткий период существования пересыщенного по отношению к $Ca(OH)_2$ водного раствора, после которого концентрация $Ca^{2+}$ в нем снижается до состояния насыщения или слабого пересыщения. Столь же быстрое насыщение раствора ионами $SO_4^{2-}$ вызвано растворением ангидрита и полугидрата сульфата кальция, образовавшихся из двугидрата при помоле клинкера. Концентрация ионов $SO_4^{2-}$ изменяется во времени практически одинаково с изменением содержания в водном растворе $Ca^{2+}$, что обусловлено, в первую очередь, вхождением этих ионов в состав одного и того же кристаллогидрата — гидросульфоалюмината кальция.

Ионы $Na^+$ и $K^+$ насыщают воду несколько позднее, чем $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$, но тоже очень быстро. По мере возрастания концентрации $Na^+$ и $K^+$ в водном растворе растворимость $Ca(OH)_2$ в нем понижается и тем в большей степени, чем выше содержание щелочей. Наоборот, растворимость $SiO_2$ в таких высокощелочных растворах возрастает. С повышением количества ионов $K^+$ и $Na^+$ в растворе возрастает концентрация в нем ионов $OH^-$, вследствие чего раствор приобретает щелочную реакцию и характеризуется величинами pH 11—12.

После достижения пересыщения из раствора кристаллизуются $Ca(OH)_2$ и эттрингит (см. рис. 73). Гидроокись кальция выделяется в виде тонких гексагональных пластин, способных быстро вырастать до больших размеров. Эттрингит из пересыщенного раствора кристаллизуется в виде коротких призм, а при снижении концентрации раствора до состояния насыщения — в виде удлиненных призматических и игольчатых кристаллов. Образующиеся в растворе кристаллы $Ca(OH)_2$ и эттрингита, а по данным некоторых исследователей, еще и кристаллы $C_4AH_{13}$ образуют осадки в виде плотной корки на частичках цемента, обогащенных $C_3A$ и $C_4AF$, которые затрудняют диффузию воды к негидратированной их части и замедляют тем самым процесс гидратации. По данным В. Лерча, А. Е. Шейкина, И. Заседателева, скорость процесса гидратации (выражаемая скоростью выделения теплоты) изменяется в зависимости от количества введенного сульфата кальция. При небольшом количестве $SO_3$ скорость тепловыделения вначале высока, но на зернах цемента сразу же образуется оболочка из кристаллов эттрингита, тормозящая дальнейшее протекание процесса гидратации (рис. 75). По мере возрастания количества $SO_3$ скорость тепловыделения понижается и растягивается во времени, что связано с образованием и циклическим разрушением (экстремумы на кривых) оболочек из кристаллов эттрингита на зернах цемента.

Первичные кристаллы гидросиликатов кальция наблюдаются по истечении примерно 1 ч гидратации цемента и достигают размера около 0,1 мкм. Волокнистые кристаллы гидросиликатов кальция участвуют вместе с призматическими кристаллами эттрингита и пластинками $Ca(OH)_2$ в формировании оболочек на зернах цемента. При этом если кристаллы гидросиликатов кальция являются трубчатыми, то они образуют рыхлые участки оболочки, через которые вода диффундирует интенсивнее.

На второй стадии процесса гидратации происходит выделение кристаллов большого числа гидратов.

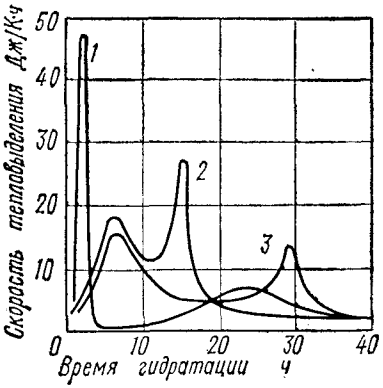



Рис. 75. Скорость тепловыделения гидратирующимся цементом в зависимости от количества сульфата кальция:
*1* — 1,25% $SO_3$; *2* — 2,40% $SO_3$; *3* — 3,0% $SO_3$

Период заторможенных реакций (близкий к индукционному) продолжается 1—3 ч или даже более, а затем в результате разрушения оболочек растущими под ними кристаллами эттрингита и портландита процесс образования гидратов и в том числе эттрингита вновь ускоряется.

По истечении 4—6 ч от начала процесса гидратации наступает стадия ускоренной реакции. По мере накопления новых продуктов реакции разрушенный участок оболочки залечивается и процесс гидратации вновь затормаживается до следующего разрыва оболочки кристаллами эттрингита. Лишь после снижения концентрации ионов $SO_4^{2-}$ в растворе до равновесной возможность дальнейшей кристаллизации эттрингита под оболочкой и ее разрыва устраняется. Полагают, что процесс связывания сульфат-ионов (переходящих в раствор) в эттрингит завершается примерно по истечении 1 сут гидратации. Если при этом весь $SO_4^{2-}$ вступил в реакцию, а $C_3AH_x$ еще остался в свободном состоянии, то возможно протекание в небольшом объеме реакции взаимодействия эттрингита с гидроалюминатом кальция с образованием гидросульфоалюмината кальция (моносульфата кальция):

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O + 2(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O) \rightarrow$$
$$\rightarrow 3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O) + 21H_2O$$

Количество трисульфата кальция в результате этой реакции снижается (см. рис. 73). Возрастает также количество твердого раствора $C_4(A, F)H_{13}$.

Кристаллы гидросиликатов кальция образуются на этой стадии преимущественно в виде длинных волокон, так как развитое пóро-

вое пространство позволяет им свободно расти. При этом наиболее отчетливая игольчатая форма кристаллов наблюдается во внешнем слое оболочки, а менее отчетливая — в нижнем слое оболочки, непосредственно прилегающем к негидратированному ядру частиц цемента. Одновременно с кристаллами образуется значительное количество и тоберморитового геля. В этот период формируется основной кристаллический каркас твердеющего цементного камня (см. рис. 73).

В период третьей стадии (до 28 сут) гидратации скорость процесса лимитируется скоростью диффузии молекул воды через все более уплотняющиеся оболочки на негидратированных ядрах цементных частиц. Состав продуктов гидратации определяется концентрацией различных ионов в воде, находящейся в порах твердеющего цементного камня, а также вторичными реакциями гидратов. Продолжает расти количество моносульфата кальция, портландита, тонкозернистых и гелевидных гидросиликатов кальция $C_4(A, F)H_{13}$ и уменьшаться количество эттрингита.

**Скорость гидратации** портландцемента определяется скоростью гидратации отдельных минералов. Бутт Ю. М., применив метод определения связанной воды, расположил индивидуальные минералы по убыванию степени их гидратации в следующие ряды: начальные сроки $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$ и поздние сроки $C_3S > C_3A > C_4AF > C_2S$, т. е. в начальные сроки интенсивнее гидратируется $C_3A$ и $C_4AF$, а в возрасте около 3 месяцев наибольшей степенью гидратации характеризуется $C_3S$.

Указанные отношения в скоростях гидратации индивидуальных минералов в основном сохраняются и в том случае, когда они гидратируются в составе портландцемента. Однако имеются и различия, обусловленные сложным взаимным влиянием минералов на гидратацию друг друга. В ранние сроки гидратации синтетических цементов, содержащих лишь CaO, $SiO_2$, $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$, соотношения степеней гидратации минералов остаются такими же, как это установлено для мономинеральных систем, т. е. $C_3A \geqslant C_4AF > C_3S > C_2S$. Если же в составе цемента присутствует сульфат кальция, то наблюдается замедление гидратации $C_3A$ и тогда распределение соединений по убыванию степени гидратации уже другое: $C_3S$ (алит) $> C_3A > C_4AF > C_2S$ (белит).

Кинетика реакции гидратации цемента лимитируется скоростью диффузии молекул воды и растворенных ионов через слой гидратированных продуктов, составляющих оболочку на негидратированных ядрах частиц. Для описания такой диффузионно-управляемой реакции предложены различные уравнения.

Многие исследователи применяли для определения скорости реакции гидратации полидисперсного порошка цемента уравнение Яндера, обычно используемое при описании реакций в твердом состоянии:

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = K\tau, \qquad (71)$$

где $\alpha$ — скорость реакции; $\tau$ — время.

Недостатком этого уравнения является допущение, что площадь, по которой осуществляется диффузия, постоянна, тогда как фактически она непрерывно уменьшается в связи с уменьшением величины гидратирующихся частиц.

Другой вариант указанной выше зависимости:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(1-\alpha)^n \text{ при } n=2, \tag{72}$$

$$K = \frac{1}{\tau}[(1-\alpha)^{-1}-1],$$

или

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}. \tag{73}$$

В уравнениях (71) и (73) не учитывается тот факт, что проницаемость оболочки на гидратирующихся частицах цемента изменяется во времени в соответствии с отдельными стадиями процесса гидратации (см. рис. 69), что делает их приближенными.

Р. Кондо, В. Б. Ратиновым, Ф. М. Ивановым и другими исследователями изучаются все управляемые диффузией этапы сложного процесса гидратации цемента и описывается их кинетика. Математическое описание отдельных этапов процесса опубликовано в ряде статей указанных авторов.

## § 5. Формирование физической структуры цементного камня

В начальный период гидратации (до 1 ч) доля прореагировавшего цемента не превышает 1%, поэтому особых изменений в физическом строении цементного теста не происходит — оно состоит из частиц цемента и межзернового пространства, заполненного водным раствором электролита и единичными кристаллами $Ca(OH)_2$ и эттрингита. На частицах цемента образуются оболочки, придающие им хлопьевидную форму. Разрыв оболочек сопровождается образованием большого количества геля гидросиликатного состава, постепенно заполняющего межзерновое пространство. Из крупнокристаллических продуктов гидратации длительное время наблюдается лишь $Ca(OH)_2$. Все остальные кристаллогидраты в тесте имеют коллоидные размеры и различимы лишь при больших увеличениях в электронном микроскопе. Оболочки на частицах цемента утолщаются и структура их дифференцируется: во внешней части оболочки, обращенной в межзерновое пространство, растут хорошо оформленные мелкие игольчатые кристаллы преимущественно гидросиликатов кальция, а в остальной части оболочки продукты гидратации выделяются в субмикрокристаллическом состоянии. Межзерновое пространство постепенно заполняется частицами гидратов, и пластичное тесно начинает терять подвижность (наступает явление схватывания массы). Между отдельными кристалла-

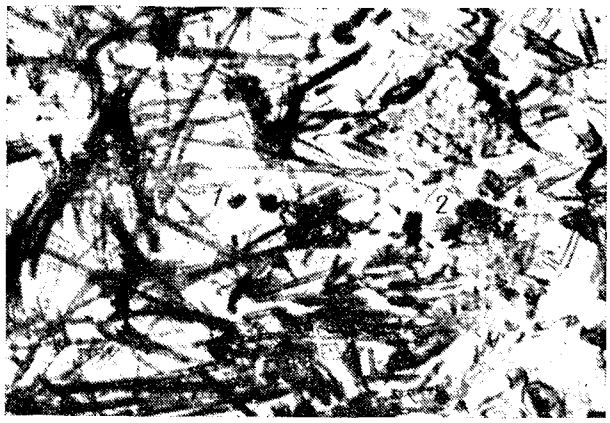



Рис. 76. Заполнение межзернового пространства в твердеющей цементной массе продуктами реакции гидратации:

*1* — игольчатые и волокнистые кристаллы гидросиликатов кальция; *2* — тонкозернистая масса «цементный гель» (электронно-микроскопический снимок, × 10 000)

ми гидратов возникают прочные (кристаллизационные) и непрочные (коагуляционные) контакты, количество которых в первый час гидратации еще невелико. Возрастание числа коагуляционных и кристаллизационных контактов приводит к прорастанию кристаллами межзернового пространства (рис. 76), вследствие чего остающаяся в системе в несвязанном виде вода разделяется на капли разного размера, заполняющие соответствующие поры.

Определенная часть молекул воды адсорбируется также на высокоразвитой поверхности образующихся кристаллогидратов. Указанные процессы структурообразования в твердеющем тесте приводят к прогрессирующей потере им подвижности и приобретению прочности, т. е. вызывают явление схватывания. Протекание начальных процессов гидратации вплоть до завершения схватывания сопровождается заметным уменьшением объема образцов (усадкой), происходящим вследствие химического связывания части межзерновой воды и уменьшения абсолютного объема твердеющей системы. Если бы не происходило уменьшения объема, то в твердеющей системе увеличился бы объем пор.

После окончания процесса схватывания сформировавшийся в твердеющей цементной массе кристаллический каркас препятствует уменьшению объема ставшего жестким цементного камня, хотя химические реакции в последнем продолжаются и капельно-жидкая вода поглощается, а объем продуктов реакций (кристаллогидратов) непрерывно растет. Образующийся при дальнейшем протекании реакции гидратации «цементный гель» заполняет поры в физической структуре затвердевшего камня, вызывая повышение его плотности. Действительно, безводные минералы при полной гидра-

тации образуют гидраты, абсолютный объем которых примерно на 30—120% превышает объем исходных фаз (табл. 21). Особенно значителен прирост объема твердой фазы при образовании гидросульфоалюмината кальция, гидратации CaO, $C_2S$ и $C_3S$.

Таблица 21

**Изменение объемов цементного камня и твердой фазы в цементном камне**

| Уравнение реакции | Уменьшение абсолютного объема цементного камня (усадка), % | Увеличение объема твердой фазы в цементном камне, % от начального объема минерала |
|---|---|---|
| $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 8,19 | 37,62 |
| $3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3Ca \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ | 24,25 | 66,63 |
| $3CaO \cdot SiO_2 + 4H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$ | 5,26 | 90,12 |
| $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ | 5,08 | 95,59 |
| $2CaO \cdot SiO_2 + 3H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$ | 3,50 | 95,85 |
| $3CaO \cdot Al_2O_3 + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 25H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ | 6,41 | 120,90 |

Если в начальный период гидратации в тесте содержится по объему около 30% твердой фазы и 70% воды, то при завершении процесса гидратации количество твердой фазы в системе возрастает до 70% и даже более, следовательно, физическая структура полностью прогидратированного и затвердевшего цементного камня представляет собой плотную массу гидратированной твердой фазы, содержащую поры различного, но небольшого размера. Твердая масса гидратов состоит из кристаллов, разных по составу, размерам и форме, и из аморфных зерен. Если гидратация частиц цемента не дошла до конца, то в цементном камне присутствуют также ядра негидратированных зерен клинкера. Отдельные кристаллы в массе цементного камня могут образовывать кристаллические сростки, но большая их часть связана друг с другом посредством адсорбционных сил (когезии), клеящей способности геля, механического (войлокообразного) переплетения и т. п.

Хотя кристаллы гидратов в цементном камне чрезвычайно малы (менее 1 мкм), при больших электронно-микроскопических увеличениях различают следующие их основные виды: 1) призматические или игольчатые; 2) гексагональные пластинки; 3) деформированные тонкие чешуйки; 4) изометрические типа зерен; 5) аморфную массу.

Игольчатые кристаллы гидросиликатов кальция (например, $C_2SH_n$) вырастают чаще всего перпендикулярно поверхности гидратирующегося зерна цемента (т. е. растут от него), иногда они ветвятся, образуя дендритоподобные прорастания. Пучки игл прорастают и внутрь пор цементного камня. Призматические кристаллы чаще всего имеют состав эттрингита и реже $Ca(OH)_2$. Кристал-

лы эттрингита также растут обычно от поверхности зерна, но они не образуют сростков (дендритов).

Гексагональные пластинки относятся преимущественно к гидроалюминатам, гидроферритам и моносульфоалюминату кальция, а также к гидрату окиси кальция. Эти кристаллы часто встречаются как единичные, но они склонны и к образованию сростков, агрегатов, сферолитов. Особенно часты их сростки по базальным плоскостям. Кристаллы кубической формы имеют состав $C_3AH_6$, $C_3FH_6$, гидрогранаты и гиббсит $AH_3$.

Преобладающая масса кристаллов в продуктах гидратации цемента имеет форму тонких листков, пластинок скрученных и вообще деформированных пластинок толщиной в несколько молекулярных слоев (их иногда называют фольгой), по составу являющихся гидросиликатами кальция с низким содержанием извести (тоберморитоподобный гель). Некоторая их часть имеет аморфную структуру. Аморфную фазу гидросиликатного состава дополняют гели гидрата глинозема, кремниевой кислоты и гидрата окиси железа.

Размер пор в массе цементного камня изменяется от нескольких ангстрем до нескольких микронов, поэтому введена их условная классификация по величине, приведенная в табл. 22.

Таблица 22

**Классификация пор цементного камня и причины их образования**

| Размер пор, Å | Наименование пор | Физико-химические причины образования |
|---|---|---|
| Менее 10 | Ультрамалые | Внутрикристаллитные поры геля |
| 10—100 | Малые поры или микропоры | Межкристаллитные поры геля, крупные внутрикристаллитные поры геля |
| 100—1000 | Микропоры и переходные микропоры | Поры мелкокристаллических скоплений, мелкие капилляры |
| 1000—10 000 | Капиллярные поры | Поры крупнокристаллических скоплений, микротрещины, макропоры, частично кальматированные гелем, поры между частицами цемента |
| Более 10 000 | Макропоры | Поры между частицами цемента, поры от испарения воды и недостаточного уплотнения массы, поры от вовлеченного воздуха и т. п. |

Основной объем пор (70—80%) в цементном камне через 24 ч твердения составляют микропоры радиусом менее 1000 Å. С увеличением времени твердения суммарная пористость цементного камня снижается, т. е. он становится плотнее. При этом объем мелких и ультрамелких пор растет вследствие возрастания в твердой фазе количества цементного геля. Крупные и капиллярные поры, наоборот, заполняются гелем, и их число и суммарный объем снижаются. Пóровая структура цементного камня изменяется также и в результате перекристаллизации метастабильных кристаллогидратов, носящей деструктивный характер. Средняя удельная поверхность

гидратированных цементов составляет 210—280 м²/г, что со своей стороны косвенно свидетельствует о высокой дисперсности продуктов реакции и микропористости их структуры. Поры в цементном камне могут быть заполнены воздухом или водой.

Вода в цементном камне находится во всех возможных видах ее связи: 1) химически связанная (кристаллизационная и кристаллохимическая); 2) адсорбционная (межслоевая, цеолитная, капиллярная, гигроскопическая, вода гелей), удерживаемая адсорбционными и капиллярными силами; 3) свободная вода в крупных порах. Точно определить количество воды, находящейся в той или иной форме ее связи с твердым телом, трудно, поскольку при нагревании происходит испарение всех ее видов, хотя и с разной скоростью. Поэтому на практике все чаще используют введенные Т. К. Пауэрсом понятия «испаряющаяся» и «неиспаряющаяся» вода. Испаряющаяся вода — это та, которая удаляется из цементного камня, находящегося в сосуде с перхлоратом магния $[Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ при температуре 296 К. Вся оставшаяся в цементном камне после этого вода условно относится к неиспаряющейся (определяется как потери при прокаливании). Испаряющуюся воду условно разделяют на капиллярную и воду геля.

По данным П. А. Ребиндера и О. П. Мчедлова-Петросяна, развитие кристаллической структуры цементного камня происходит в два этапа: на первом этапе формируется пространственный кристаллический каркас и возникают контакты срастания между кристаллами (возможно образование двух видов каркасов — гидросульфоалюминатного и гидросиликатного), а на втором этапе происходит обрастание уже имеющегося каркаса. Обрастание каркаса приводит к росту прочности цементного камня и одновременно к возникновению в нем напряжений, снижающих прочность.

А. В. Волженский, А. Е. Шейкин, Т. К. Пауэрс и другие исследователи считают, что решающее влияние на прочность цементного камня оказывает соотношение между кристаллической и гелевидной его составляющими. Старение геля, сопровождающееся укрупнением частиц, снижает прочность цементного камня, а продолжающееся возрастание количества продуктов реакции в результате непрерывно идущей гидратации цемента — к ее росту.

## § 6. Синтез прочности цементного камня

При твердении мономинеральных смесей наибольшую прочность в ранние сроки показывают образцы из $C_3S$, а наименьшую — из $C_2S$ (рис. 77). Мономинеральный камень, полученный из $C_3A$, показывает низкую абсолютную прочность в поздние сроки твердения. Образцы из $C_4AF$ имеют более высокую прочность, чем изделия из $C_3A$, но менее высокую, чем затвердевший камень из $C_3S$. В поздние сроки твердения (более 6 месяцев) достигает высокой прочности мономинеральный камень, полученный на основе $C_2S$.

Прочность затвердевших полиминеральных цементов не подчиняется закону аддитивности, поскольку на формирование физиче-

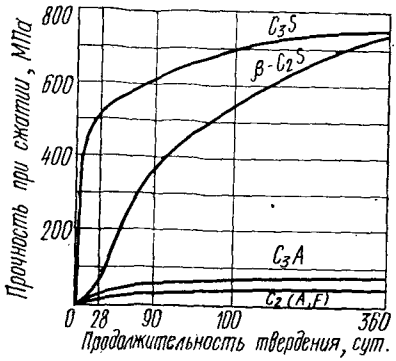



Рис. 77. Кинетика нарастания прочности мономинерального камня во времени

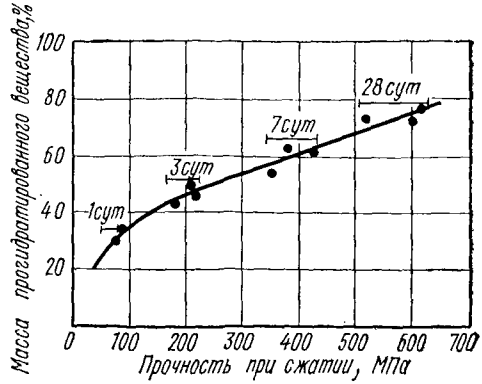



Рис. 78. Влияние степени гидратации цемента на прочность цементного камня (по Ритцману)

ской структуры цементного камня помимо минералогического состава цемента оказывают большое влияние много других факторов. Прочность цементного камня однозначно определяется его физической структурой, поэтому его прочностные характеристики функционально связывают или с концентрацией гидратированной твердой фазы (рис. 78), или с пористостью материала (рис. 79).

Многими исследователями показано, что при одинаковой степени гидратации близких по типу вяжущих веществ образуется практически равнопрочный цементный камень. Так, по данным Ф. Лоуренса, нарастание прочности при растяжении образцов, приготовленных из теста $C_3S$ и $C_2S$, при одинаковой степени гидратации в них соответственно $C_3S$ и $C_2S$ было практически идентично, т. е. в данном случае прочность не зависела от количества свободного $Ca(OH)_2$, который выполнял функции микронаполнителя, а определялась лишь количеством тоберморитового геля. Весьма близкую прочность показывали (по данным А. В. Волженского) и образцы цементного камня, полученные из вяжущих удельной поверхности 300—500 м²/кг и при В/Ц=0,25—0,35, если они характеризовались соизмеримой объемной концентрацией новообразований. Следовательно, одинаковая степень гидратации портландцемента является одним из важных условий достижения соизмеримых величин прочности образцами цементного камня разного состава и отличающихся режимом твердения.

Другой важный фактор, влияющий на прочность цементного камня,— его пористость. С увеличением общей пористости цементного камня от 10 до 60% прочность его весьма значительно снижается. Образцы цементного камня равной пористости, но содержащие разное количество гидратированной фазы, могут сильно отличаться по величине прочности. Это обусловливается как различием пор в сравниваемых образцах по форме и размерам, так и разным характером заполнения их «цементным гелем», влияющим на сте-

пень (или площадь) контактирования отдельных кристалликов друг с другом, т. е. зависимость прочности цементного камня от пористости является криволинейной. Полагают, что из всех видов пор наибольшее влияние на пористость оказывают капиллярные, а также поры, содержащие защемленный воздух. С увеличением количества таких пор прочность цементного камня понижается, хотя сравниваемые образцы могут характеризоваться одинаковой степенью гидратации.

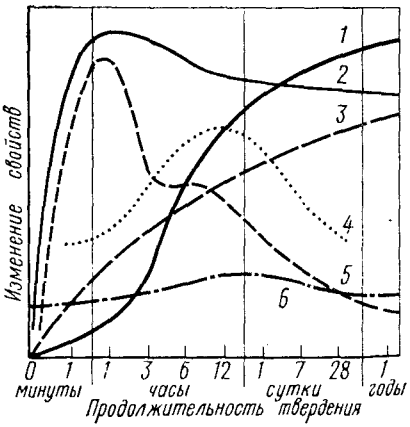



Рис. 79. Изменение свойств цементного теста и камня в процессе отвердевания:

*1* — прочность; *2* — значение pH; *3* — степень гидратации; *4* — температура (и тепловыделение); *5* — электропроводность; *6* — пористость

Наконец, при одинаковой степени гидратации и пористости прочность цементного камня зависит от характера кристаллизации гидратов в качестве заполнения (кальматации) ими крупных пор. Различными исследователями установлено, что с укрупнением частиц гидратов, с повышением степени их закристаллизованности прочность цементного камня понижается вследствие уменьшения числа и площади контактов между кристаллами. Наиболее плотная масса гидратов с большим числом контактов между частицами образуется при слабозакристаллизованном цементном геле. В этом случае прочность образцов значительна и особенно при большой их пористости. Наиболее высокая прочность плотного цементного камня достигается при оптимальном сочетании слабозакристаллизованной массы гидратов с плотными, хорошо закристаллизованными ее участками. Слабозакристаллизованная масса выполняет в цементном камне функции связующего (клеящего) вещества, цементирующего негидратированные ядра клинкера и крупные кристаллы гидратов (СН, эттрингит и т. п.). Наиболее сильными связующими свойствами обладает гидросиликатный (тоберморитоподобный) гель. Присутствие в нем кристаллических гидроалюминатов кальция снижает его вяжущую способность. Образование длинноволокнистых гидросиликатов благоприятно тогда, когда с их помощью перекрываются трещины или крупные поры. Особенно это эффективно в случае образования такими волокнами дендритообразных сростков.

Таким образом, прочность цементного камня, зависящая решающим образом от количества гидратов и пористости, изменяется заметным образом и от состава и степени закристаллизованности гидратов. Характер же кристаллизации гидратов изменяется в зависимости от многих факторов: температуры твердения, примесей, дисперсности цемента и т. п.

## § 7. Влияние некоторых технологических факторов на гидратацию цемента

Число факторов, влияющих на механизм и скорость процесса гидратации портландцемента и твердения цементного камня, велико. Важнейшие из них следующие: состав и структура клинкера, тонкость его измельчения, химические добавки и температура, среда, в которой происходит твердение.

**Влияние минералогического состава и кристаллической структуры клинкера.** Портландцемент гидратируется тем быстрее, чем больше он содержит $C_3S$. Однако цементный камень из высокоалитового цемента по истечении примерно одного года твердения уступает по прочности цементному камню из белитового цемента, поэтому обычно содержание алита в цементах не превышает 65—75%. При увеличении содержания $C_3A$ до 14—16% начальная прочность промышленных цементов возрастает, что является следствием быстрого образования эттрингита и гидросиликатов кальция, в которых часть $SiO_2$ замещена $Al_2O$. Алюмоферриты кальция не играют решающей роли в формировании начальной прочности, но в отдаленные сроки продукты их гидратации способствуют упрочнению цементного камня.

Щелочные фазы цемента $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$, $NC_8A_3$, $KC_8A_3$ и другие весьма быстро насыщают воду затворения ионами $Na^+$, $K^+$, $OH^-$, что приводит к понижению концентрации в нем $Ca^{2+}$ и, как следствие этого, к кристаллизации из жидкой фазы низкоосно́вных гидросиликатов кальция. Образование прочной структуры на основе низкоосно́вных CSH приводит к повышению начальной прочности цементного камня. В последующие сроки щелочи могут вызывать замедление скорости роста прочности камня вследствие некоторой деформации его физической структуры, например из-за перекристаллизации низкоосно́вных CSH в высокоосно́вные.

Сульфат кальция, введенный в систему в оптимальном для регулирования сроков схватывания количестве, способствует увеличению как начальной, так и конечной прочности цементного камня. Такое влияние $CaSO_4$ связывают с ускорением в его присутствии гидратации $C_3S$, образованием кристаллов эттрингита и вхождением части $Al_2O_3$ и $SO_4^{2-}$ в состав тоберморитоподобных гелей CSH.

Количество свободной CaO в клинкере не должно превышать 1—1,5%, поскольку большее ее содержание, по данным многих исследователей, вызывает сильное удлинение (расширение) образцов цементного камня, приводящее в конечном итоге к разрушению последнего (рис. 80). По ГОСТу, содержание свободной CaO ограничивается 1%.

Присутствие в портландцементе в виде твердых растворов в минералах оптимальных количеств (0,2—0,5%) $P_2O_5$, $Cr_2O_3$ и 0,5—2% BaO, $TiO_2$, $Mn_2O_3$ сопровождается ускоренной гидратацией цемента и повышенной начальной прочностью цементного камня.

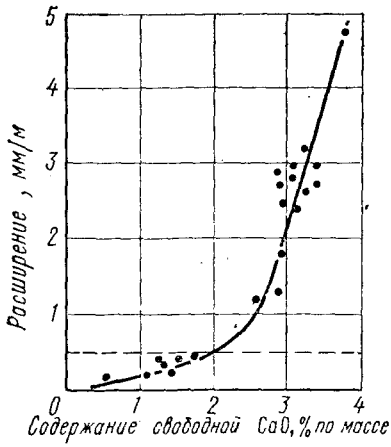



Рис. 80. Влияние содержания свободной окиси кальция на расширение цементного камня при твердении

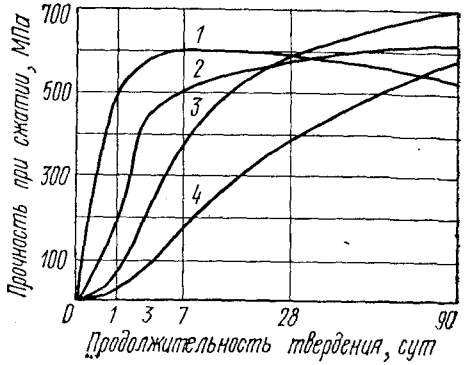



Рис. 81. Кинетика твердения цементного камня при применении цементов с различным размером зерен:
*1* — <3 мкм; *2* — 3—9 мкм; *3* — 9—25 мкм; *4* — 25—50 мкм

Портландцемент, полученный из клинкера, обжигавшегося при восстановительном характере газовой атмосферы во вращающейся печи, содержит сильно видоизмененные (частично разрушившиеся) кристаллы алита и $C_4AF$ и характеризуется обычно пониженной гидратационной активностью по сравнению с цементом того же состава, но полученным из клинкера окислительного обжига. Скорость гидратации цемента изменяется и в зависимости от скорости охлаждения соответствующего клинкера. Обычно наиболее эффективен следующий режим охлаждения клинкера: медленное охлаждение до 1473—1523 К, обеспечивающее кристаллизацию из расплава $C_3A$ и $C_4AF$, и затем быстрое охлаждение до нормальной температуры, предотвращающее распад твердых растворов минералов. Быстрое охлаждение клинкера от температуры 1623—1673 К, приводящее к застыванию расплава в стекло, вызывает замедленное начальное твердение системы из-за отсутствия в цементе быстрогидратирующегося кристаллического $C_3A$.

**Влияние гранулометрического состава цемента.** Чем тоньше измельчен цемент, тем интенсивнее он гидратируется и твердеет (рис. 81). Так, образцы из частиц цемента размером 0—5 мкм уже через 24 ч достигают прочности, составляющей 75—80% от максимальной. Однако абсолютная прочность цементного камня, полученного из такой тонкой фракции, не является относительно самой высокой. Цементный камень, получаемый из фракции соответственно 5—10, 10—20, 20—60 мкм (или других диапазонов), твердеет медленнее, чем из фракции 0—5 мкм, но достигает он в поздние сроки большей прочности. При этом чем грубее фракция, тем медленнее твердеет цементный камень и тем позднее он достигает высокой прочности. Приближенная роль отдельных фракций цемента

в формировании прочности цементного камня следующая: фракция 0—5 мкм способствует росту прочности в первые 0—24 ч твердения; фракция 7—30 мкм — основная фракция, определяющая качество цемента в целом; фракция — 30—60 мкм способствует росту прочности после 28 сут твердения; фракция 60—200 мкм и более медленно гидратируется в течение длительного времени, уплотняя цементный камень. Причинами высокой гидратационной активности тонких фракций цемента являются их большая удельная поверхность, механохимически активированный поверхностный слой (вплоть до изменения кристаллической структуры) и небольшая толщина защитных оболочек, возникающих на зернах в процессе гидратации. Тот факт, что прочность цементного камня, полученного на основе тонких фракций, относительно невысока, объясняется рыхлостью его физической структуры, слабой закристаллизованностью цементного геля и меньшей площадью контактов между частицами гидратов. В цементном камне на основе более грубых частиц цемента реакции гидратации протекают медленнее и при меньших пересыщениях жидкой фазы, что способствует образованию игольчатых и волокнистых кристаллов CSH, которые совместно с цементным гелем складывают плотную и прочную структуру твердения. Следовательно, не всегда быстрогидратирующийся цемент образует высокопрочный цементный камень, поэтому для получения быстротвердеющего и одновременно высокопрочного цементного камня необходимо подбирать оптимальный гранулометрический состав портландцемента с учетом, конечно, и минералогического состава клинкера.

Кривая зависимости марочной прочности портландцемента от его удельной поверхности имеет экстремум, чаще всего приходящийся на значения удельной поверхности в пределах 350—450 $м^2/кг$. При этом количество фракции 0—30 мкм в цементе составляет не ниже 70%.

**Влияние температуры.** С увеличением температуры твердеющей цементной массы в пределах от 298 до 373 К и более скорость гидратации цемента возрастает. При этом увеличивается и скорость выделения собственного тепла гидратации цемента. Следствием ускоренного процесса гидратации вяжущего является более интенсивный рост прочности цементного камня, чем в случае твердения его при нормальных условиях. Это обстоятельство широко используется на практике для интенсификации твердения бетонов при применении методов пропаривания и автоклавирования изделий.

При повышенных температурах механизм гидратации минералов остается таким же, как и при 298 К. Минералогический состав высокотемпературных гидратов также не претерпевает больших изменений: в большем объеме внедряются $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ и $SO_4^{2-}$ в структуру гидросиликатов кальция, возрастает доля моногидросульфоалюмината кальция за счет убыли эттрингита, увеличивается количество $CaCO_3$ в системе. Весьма значительно изменяется кристаллическая структура твердевшего при повышенной темпера-

туре цементного камня: с повышением температуры возрастает степень закристаллизованности продуктов реакции. Так, в интервале температур от 298 до 368 К тоберморитовый гель постепенно превращается в хорошо закристаллизованные соединения тоберморитоподобных фаз и образуются крупные кристаллы $Ca(OH)_2$. В кристаллической форме выделяются моногидросульфоалюминат и гидроалюминаты кальция. Укрупнение кристаллогидратов, а также процессы перекристаллизации метастабильных продуктов приводят к развитию различного рода деструктивных процессов в твердеющем цементном камне (кристаллизационное давление, напряжения, трещины и т. п.), что снижает абсолютные значения достигаемой им прочности по сравнению с цементным камнем, длительно твердевшим при нормальных условиях.

При низких положительных (283, 278, 274 К) и отрицательных (272, 253 К) температурах портландцемент гидратируется медленнее: на 18—26% при 271 К (по сравнению со степенью его гидратации при 298 К), на 5—8% при 268 К и всего лишь на 1—2% при 253 К. Минералогический состав гидратов, образующихся при низких температурах твердения, в основном такой же, как и при гидратации вяжущего в нормальных условиях.

**Влияния химических добавок.** Присутствие в воде затворения даже небольших количеств растворенных веществ может приводить к заметному изменению скорости гидратации цемента, состава кристаллогидратов и хода процесса порообразования в твердеющей системе. Работами В. Б. Ратинова, Ф. Вавржина и других исследователей установлены классы химических соединений, введение которых в твердеющее цементное тесто позволяет ускорять или замедлять процессы схватывания и твердения, изменять кристаллическую и пористую структуру цементного камня, регулировать важнейшие строительно-технические свойства изделий из цемента. Механизм действия различных добавок сложен и специфичен и рассматривается в соответствующих главах книги.

Скорость гидратации цемента зависит также и от структуры воды и водных растворов электролитов. В частности, изменения структуры воды, происходящие при нахождении ее в магнитном и электрическом полях (увеличение дипольного момента молекул $H_2O$, увеличение степени электролитической диссоциации и др.), приводят к ускорению процесса гидратации.

## ГЛАВА XII

# КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА

Изделия из цемента или бетона, как и из всякого другого материала, со временем в условиях своей службы подвергаются коррозии (разрушению). Проблема стойкости (неразрушаемости) бетонных сооружений важна в такой же степени, как и само их создание. Поэтому очень многие отечественные и зарубежные ученые на протяжении XIX—XX вв. занимаются исследованием этой проблемы.

Цель данного параграфа — дать общие представления о сути и причинах, ведущих к коррозии, понимая под ней разрушение цементного или бетонного изделия в результате действия физических или химических факторов как извне (внешние причины коррозии), так и изнутри бетонного изделия (внутренние причины коррозии).

В условиях службы на бетон действуют природные воды (речные и морские) под давлением и просто омывающие; промышленные и бытовые воды (стоки); периодически и многократно повторяющиеся теплосмены (сезонные и дневные колебания температур); процессы увлажнения и высыхания (колебания атмосферной влажности, специфические условия службы). Кроме того, на бетоны влияют механические воздействия — удары волн, выветривание, истирание и биологически вредные воздействия бактерий. Все названное составляет внешние причины коррозии и разрушения бетона.

К разрушению бетонного тела приводят и внутренние причины — высокая его водопроницаемость, взаимодействие щелочей цемента с кремнеземом заполнителя, изменение объема из-за различия температурного расширения цемента и заполнителя. Поскольку эти вопросы рассмотрены в главе, посвященной свойствам бетонов, остановимся на внешних причинах коррозии цементного камня и бетона, возникающих в результате физического и химического взаимодействий материала с окружающей средой.

Физические факторы коррозии охватывают температурные (попеременное замерзание и оттаивание, нагрев и охлаждение) и влажностные колебания среды, ведущие к появлению деформаций материала и его разрушению. Сюда же следует отнести и разрушение изделия за счет подсоса и кристаллизации солей в порах и капиллярах бетонного тела — солевая форма коррозии.

Химические факторы коррозии включают воздействие водной и газовой сред на бетонное тело (водные растворы кислот, солей, оснований), а также разнообразных органических веществ.

## § 1. Физическая коррозия

Влиянию пониженных температур — попеременному замораживанию и оттаиванию — подвергаются практически все открытые сооружения, служащие в условиях атмосферного воздействия. Особенно опасная ситуация возникает, когда воздействуют одновременно низкая температура и растворы солей, например при работе бетона в морских сооружениях. Суть действия пониженной температуры в бетоне заключается в возникновении деформаций расширения замерзающей воды в опасных порах, которая может привести к разрушению. Возникают по меньшей мере два источника разрушающих сил: первый — увеличение объема воды при замерзании (~9%), что ведет к возникновению большого гидравлического давления на стенки пор и капилляров, второй — осмотическое давление, возникающее благодаря локальному увеличению концентрации раствора из-за отделения замерзающей воды от раствора. По мнению некоторых исследователей, величина осмотического давления может достигать 1—2 МПа. Многократные теплосмены постепенно расшатывают структуру цементного камня и бетона, снижают его прочность и в момент, когда давление расширения превышает предел прочности при растяжении, бетон разрушается. Как показано Б. Г. Скрамтаевым, В. М. Москвиным, В. В. Стольниковым и С. Д. Мироновым, основную роль в разрушении при действии низких температур играют как общая пористость, так и характер капиллярно-пористой структуры материала — в искусственном камне имеются поры, наиболее опасные и ответственные за развитие разрушения материала. Практически не опасны, например, очень мелкие поры геля, поскольку вода в них замерзает только при температуре ниже 193 К. Поскольку морозостойкость искусственного камня зависит от характера и величины общей пористости, то ее снижением можно добиться существенного повышения морозостойкости. Общую пористость можно уменьшить снижением В/Ц, использованием цемента с пониженной водопотребностью, а также введением разных типов добавок — пластифицирующих, гидрофобизирующих, воздухововлекающих.

Условия работы бетонных и цементных конструкций могут быть таковыми, что они будут находиться в сфере воздействия повышенных температур, влияние которых изучали К. Д. Некрасов, В. М. Москвин и др. Вредное воздействие температуры на затвердевшие бетоны начинается при температуре 423—473 К, усиливается от 773 К и выше и состоит в разложении вначале гидратных образований, а затем и других составляющих цементного камня. Поэтому не рекомендуется применять бетоны на обычных цементах при температурах выше 523 К.

Для того чтобы повысить жаростойкость затвердевших бетонов, следует вводить добавки (шамот, туф, трепел и т. д.) в количестве 0,5—2 вес. ч. на 1 вес. ч. цемента, которые при температурах выше 1073 К взаимодействуют твердофазным путем с составляющими цемента [CaO из $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ и т. д.], образуя термически и

водоустойчивые соединения. Так, добавка хроммагнезита к цементу дает возможность получить жароупорные бетоны с огнеупорностью до 1973 К.

Попеременное увлажнение и высыхание цементного камня и бетона вследствие, например, климатических особенностей атмосферы или специфических условий работы конструкции вызывает соответственно деформации — набухание или усадку. Вопросы, связанные с набуханием и усадкой собственно цемента, рассмотрены в главе о строительно-технических свойствах цемента. Что касается бетонного тела, то при нарушении влажностных равновесий бетон — среда, например при неравномерном протекании диффузии влаги в объем бетона, в его толще возникают градиенты влажности, приводящие к возникновению деформаций набухания при насыщении водой или усадки — при высушивании. Деформации усадки и набухания можно характеризовать, по С. В. Александровскому, коэффициентами линейной усадки $\beta$ (мм/мм или г/г) и линейного набухания $\eta$ (мм/мм или г/г), которые представляют собой относительные деформации бетона (в мм/мм), происходящие при изменении его весовой относительной влажности (в г/г), на единицу при равномерном высыхании или увлажнении. Порядок коэффициентов в среднем таков: $\beta \approx 0{,}03$, $\eta \approx 0{,}005$ мм/мм на г/г. Величину деформации набухания, так же как и усадки, можно заметно нейтрализовать, меняя количество и качество заполнителя, вид и расход цемента, водоцементное отношение.

К физическим видам коррозии относится также разрушение бетона вследствие кристаллизации солей. Капиллярные подсосы воды в той части бетонной конструкции, которая работает в грунте, приводят к возникновению такого типа коррозии, если (по Минасу) в грунтовых водах большая концентрация водорастворимых солей ($Na_2SO_4$, $Na_2CO_3$, $MgSO_4$), высокий уровень минерализованных вод, при этом климат данного района сухой и жаркий. Солевые растворы в таком случае регулярно поступают в поры бетона, одновременно происходит и испарение воды. Выделяющиеся из раствора соединения при кристаллизации оказывают давление на стенки пор и капилляров, что может вызвать деформации бетона, а иногда и полное его разрушение. Особенно сильным оказывается давление кристаллизации, когда образующиеся соли вначале безводны, а затем переходят в кристаллогидраты. Такой вид коррозии можно предотвратить, используя бетоны с малой открытой пористостью или защищая их гидроизоляцией.

## § 2. Химическая коррозия

Действие (агрессия) воды и водных растворов (неорганических и органических веществ — кислот, солей, оснований) в условиях службы бетонных и железобетонных конструкций, а также кислых газов приводит к разрушению бетонного и цементного камня. Причины разрушения (коррозии) заключаются в химическом взаимодействии агрессивной среды и составляющих бетона. Проблемы

стойкости бетонных и железобетонных конструкций в условиях химической агрессии изучали В. А. Кинд, В. В. Кинд, В. Н. Юнг, Ф. Ли, В. М. Москвин, А. Ф. Полак, В. И. Бабушкин. Процессы, происходящие при взаимодействии водной среды и бетона, по их сути можно систематизировать, что и было сделано, например, В. М. Москвиным и В. В. Киндом. В. М. Москвин разделяет коррозию бетона на три вида: к первому виду коррозии им отнесены процессы, происходящие в бетоне под действием вод с малой временной жесткостью — мягких вод, в результате действия которых растворяются составные части цементного камня и уносятся сквозь толщу бетона при фильтрации; ко второму виду — реакции обмена между составляющими воды и бетона с образованием растворимых или не обладающих вяжущими свойствами продуктов, ослабляющих структуру камня; к третьему — накопление и кристаллизация в трещинах, порах и капиллярах бетона солей, которые также способны разрушить материал (солевая коррозия, рассмотренная ранее).

При изучении химических факторов коррозии бетона следует рассматривать как химический и минералогический составы бетона, его капиллярно-пористую структуру, так и состав агрессивной среды, в которой, как это следует из опыта работы бетонных сооружений, большую роль играют ионы магния, натрия, алюминия, аммония, меди, железа, водорода, гидроксила, сульфатные, карбонатные и бикарбонатные, хлористые анионы. Также опасны все виды кислых газов — углекислый, сернистый, сероводород. Определенную роль играют также и органические соединения. Рассмотрим некоторые виды коррозии.

**Коррозия выщелачивания** представляет собой постепенное растворение и вымывание извести из бетона. Наблюдается такой вид коррозии при службе бетона в условиях фильтрации воды под давлением или просто омывания водой. Это явление происходит потому, что основные компоненты цементного камня — гидросиликаты, алюминаты, ферриты, сульфоалюминаты и прежде всего гидрат окиси кальция — обладают некоторой растворимостью [растворимость $Ca(OH)_2$ составляет 1,3 г/л]. Пресная вода, проникая внутрь тела бетона по трещинам, порам, капиллярам, растворяет гидрат окиси кальция (выщелачивает) и выносит его. Поскольку при этом нарушается химическое равновесие между составляющими цементного камня и пóровой жидкостью, последние подвергаются ступенчатому гидролизу, что и ведет к постепенному ослаблению и разрушению бетона. На скорости разрушения бетона при выщелачивании сказываются: скорость растворения составляющих цемента, скорость движения воды, ее обновление у поверхности, химический и минералогический составы цементного камня и плотность бетона, характер конструкции, а также химически активный состав действующих вод. Например, при длительном воздействии мягких вод может произойти полное растворение и разрушение бетона, но может оказаться полезным присутствие некоторых солей в природных водах, с точки зрения ее разрушающего действия. Например, уве-

личение бикарбонатов кальция и магния — рост временной жесткости — полезно, поскольку это приводит к образованию карбонатов по реакции

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Карбонаты, оседая в порах и капиллярах, способствуют уплотнению бетона. Количественной характеристикой агрессивности воды при коррозии выщелачивания является величина гидрокарбонатной (временной) жесткости (мг-экв/л) воды. Воды могут содержать соли, не взаимодействующие с составными частями цементного камня, но повышающие ионную силу раствора; агрессивность такой среды увеличивается. В условиях действия агрессивных выщелачивающих вод следует выбирать цемент с гидравлическими добавками, с одной стороны, и стремиться к получению бетонов с наиболее плотной структурой — с другой. Так, отметим, что водонепроницаемость бетонов из пуццолановых цементов по сравнению с обычными связана с тем, что активный кремнезем связывает окись кальция в почти нерастворимый гидросиликат, препятствуя таким путем ее вымыванию.

**Сульфатная коррозия.** Если глины содержат сульфаты кальция, магния и щелочных металлов, то грунтовые воды представляют собой растворы сульфатов. Сульфаты вступают в реакцию с составляющими бетона — гидроокисью и гидроалюминатом кальция. Продукты взаимодействия имеют значительно больший объем, чем исходные, и поэтому вызывают разбухание и искривление конструктивных элементов и разрушение бетонов. Вода с сернокислыми солями Ca, Mg, Na проникает по порам внутрь бетона, взаимодействует с гидратом окиси кальция и алюминатными минералами, например

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaOH + 8H_2O$$

Сульфат натрия и сульфат кальция при взаимодействии с гидроалюминатом кальция образуют гидросульфоалюминат состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. Гидросульфоалюминаты кальция занимают больший объем (более чем в два раза), чем исходные алюминаты. Таким образом и возникают внутренние напряжения, превышающие предел прочности цемента при растяжении. Сульфат магния вступает в реакцию с гидратом окиси, гидросиликатом и гидроалюминатом кальция. Один из продуктов этой реакции — $Mg(OH)_2$ — очень мало растворим, и реакция идет до конца. Поэтому часто такой вид агрессии бывает более опасным.

Следует отметить, что процесс образования гидросульфоалюмината возможен, например, и в зоне контакта при нанесении гипсовой штукатурки, но чаще всего сульфатное разрушение бетона проявляется в сооружениях, работающих в условиях действия морской воды, так как концентрация сульфатов в морской воде составляет 2,7 г/л в расчете на ион $SO_4^{2-}$. При действии на бетон морской воды происходит реакция

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Образующийся гипс взаимодействует с алюминатами кальция с образованием гидросульфоалюминатов кальция; в результате кристаллизации происходит разрушение бетона. Следует отметить, что присутствие в морской воде хлористых солей уменьшает разрушающее действие сульфатов благодаря изменению условий их кристаллизации — гипс и гидросульфоалюминат кальция обладают большей растворимостью в растворах хлоридов, поэтому они вымываются, устраняя, таким образом, эффект расширения.

Существуют представления, что основной причиной разрушения при сульфатной коррозии являются не столько физические силы кристаллизации, сколько осмотические силы, связанные с усадкой и набуханием геля. Помимо уменьшения содержания в цементе алюминатов сульфатостойкость можно повысить снижением осмотического давления поровой жидкости путем связывания максимально большого количества извести в период ранней гидратации. Растворы сернокислого алюминия и аммония оказывают аналогичное рассмотренному действие. Количественной характеристикой агрессивности среды при сульфатной агрессии является содержание в воде иона $SO_4^{2-}$ с учетом иона $Cl^{1-}$.

**Магнезиальная коррозия.** Всякая растворимая соль магния, содержащаяся в воде, взаимодействует с гидроокисью кальция с образованием нерастворимой гидроокиси магния, не обладающей вяжущими свойствами, а также растворимой соли кальция. Исключение составляет уже рассмотренная соль $MgSO_4$, которая помимо малорастворимой $Mg(OH)_2$ образует и малорастворимую соль — сульфат кальция. Так, хлористый магний взаимодействует с гидроокисью кальция по реакции

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2$$

Это взаимодействие приводит к разрушению бетона, поскольку, как говорилось выше, в силу малой растворимости $Mg(OH)_2$ реакция идет до конца, т. е. до полного израсходования составляющих цементного камня. Агрессивность воды при магнезиальной агрессии определяет содержание иона $Mg^{2+}$ с учетом содержания ионов $SO_4^{2-}$.

Верный путь повышения стойкости бетона к сульфатной и магнезиальной агрессии состоит в уменьшении содержания в цементном камне составляющих, способных к взаимодействию с тем или иным компонентом разрушающей среды. Например, снижением содержания алюминийсодержащего минерала (трехкальциевый алюминат до 5%) удается получить сульфатостойкий цемент. Определенным должно быть также и количество трехкальциевого силиката, поставляющего при гидратации свободную гидроокись кальция. Важным фактором является повышение плотности бетона, его непроницаемости; хорошее уплотнение бетона, в том числе в конструкции стыков, имеет очень большое значение.

**Кислотная коррозия** бетонов обусловливается действием кислых неорганических и органических сред. Суть действия кислоты заключается в реакции с составляющими цементного камня, в ре-

зультате которого образуются легкорастворимые соли, которые вымываются — выносятся из бетона. Образующиеся же нерастворимые соединения, например гидроокись кремния или алюминия, остаются в виде рыхлых масс. Скорость разрушения бетонов при этом виде коррозии зависит во многом от растворимости продуктов реакции. Агрессивность фазы при кислотной коррозии оценивается водородным показателем; при pH$\approx$6 становится заметно отрицательное воздействие кислой воды на бетон. Следует отметить, что все виды портландцементов некислотостойки: 1%-ные растворы серной, соляной и азотной кислот сильно разъедают бетон в течение довольно небольшого периода времени, то же относится к 5%-ной фосфорной кислоте. Количественная теория кислотной коррозии дана А. Ф. Полаком.

К кислотному типу коррозии относится углекислотная коррозия бетона. Такой вид разрушения зависит от концентрации растворенной углекислоты в воде, а также содержания в воде ионов кальция, бикарбонатов и характера бетона. Проявляется углекислотная коррозия в растворении карбонатов кальция — пленки или образовавшегося вначале $CaCO_3$ на поверхности бетона, ускоряя тем самым выщелачивание. Механизм взаимодействия углекислых вод с бетоном зависит от скорости движения и особенностей соприкосновения вод с поверхностью бетонной конструкции. Наиболее стоек в углекислых водах глиноземистый цемент, пуццолановый; уменьшает углекислую агрессию также введение в бетон $\approx$25% тонкомолотого известняка.

Ю. М. Буттом и У. А. Аяповым установлено усиление углекислой коррозии в присутствии сульфатов натрия и калия, оказывающих каталическое влияние на реакцию карбонизации:

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{CO_2} CaCO_3 + H_2O$$

Действие органических кислот (по Ф. Ли) связано с их молекулярной массой; наиболее агрессивными оказываются молочная и уксусная кислоты.

Нефть, горючие масла не оказывают заметного воздействия на бетон, так как эти вещества химически не взаимодействуют с составляющими цементного камня. Растительные же и животные жиры вредны для бетона, поскольку содержат свободные органические кислоты.

Различные кислые газы разрушают бетоны. По данным В. И. Бабушкина, кислые газы делают термодинамически неустойчивыми все составляющие цементного камня и бетона. Поскольку карбонаты более стойки к действию кислых газов, их целесообразно применять в качестве заполнителей для бетона, работающего в таких средах.

В заключение следует отметить, что долговечность бетонных изделий в большой степени зависит от плотности, водонепроницаемости и вида применяемого цемента, а также специальных мер, связанных с изоляцией бетона от агрессивной среды (например,

окраски, оклейки, оштукатуривания, разных способов гидроизоляции). Защита от коррозии решается в каждом конкретном случае в зависимости от ее причины.

При проектировании следует руководствоваться «Указаниями по антикоррозионной защите строительных конструкций», которые учитывают условия взаимодействия внешней среды и бетона (СН 262—67). Природные воды различаются по агрессивности к бетонам по инструкции СН 249—63 «Признаки и нормы агрессивности воды — среды», где учитываются содержание вредных веществ и другие факторы.

## ГЛАВА XIII

# СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Цемент — это основа строительной индустрии. Портландцемент М300 и 400 применяют в основном для приготовления бетонных и железобетонных монолитных конструкций, изготовления сборного железобетона; портландцемент М500 и 600 — для гидротехнических сооружений, наружных частей монолитного бетона массивных сооружений, аэродромного строительства, производства асбестоцементных изделий.

Следует различать строительно-технические свойства: а) цементного теста; б) цементных растворов и бетонных смесей; в) изделий на их основе. Свойства цементов влияют как на свойства растворов и бетонных смесей, так и на свойства изделий. К ним относятся минералогический состав, тонкость и гранулометрия, равномерность изменения объема. Свойства, характеризующие строительные растворы и бетонные смеси, включают живучесть (сроки схватывания), реологические свойства (удобоукладываемость), нормальную густоту, водопотребность. Свойства изделий характеризуются прочностными свойствами, усадкой и набуханием, водонепроницаемостью, долговечностью, трещиностойкостью, ползучестью.

**Прочность цементного камня.** Механическая прочность цементного камня является важнейшей характеристикой и оценивается пределом прочности при сжатии, изгибе и растяжении. Существующие ГОСТ 10178—76 и 310—76 регламентируют испытание цементов и определение их свойств. По активности портландцементы делят на четыре марки — 400, 500, 550 и 600.

Величину показателя предела прочности при сжатии цемента через 28 сут стандартного твердения называют его *активностью*. В условиях производства требуется часто знать активность раньше чем через 28 сут. В связи с этим разработаны ускоренные методы определения активности, позволяющие получить результаты через 16—18 ч. Факторы, влияющие на прочность цемента, могут быть разделены на химико-минералогические, технологические, технические. Влияние химических факторов исследовано пока мало.

*Минералогический состав* портландцемента оказывает чрезвычайно большое влияние на его прочность. При этом следует отличать конечную, максимально достигаемую прочность (получение высокопрочных цементов) и скорость ее нарастания (быстротвердеющие цементы). На прочность к 28 сут и на скорость твердения наибольшее влияние оказывает трехкальциевый силикат. Двухкаль-

циевый силикат твердеет медленно, набирая высокую прочность примерно к году. Трехкальциевый алюминат в сочетании с другими составляющими клинкера способствует быстрому росту прочности в первые сутки твердения. Довольно активно при твердении ведет себя четырехкальциевый алюмоферрит. Если принять 28-суточную прочность за 1 для обычного портландцемента, то коэффициент набора прочности к 3 сут составит 0,36, к 7 сут — 0,65, к 1 году — 1,5, к 25 годам — 2,25 (данные С. Д. Миронова и Л. А. Малининой). Некоторые вопросы влияния минералогического состава портландцемента на его прочностные свойства рассмотрены в гл. XI и других разделах учебника.

Помимо химико-минералогических факторов на прочность влияют *технологические факторы.* Сюда в первую очередь следует отнести водоцементное отношение — чем меньше эта величина, тем интенсивнее рост прочности и выше ее конечная величина. Такой рост происходит потому, что избыточное по сравнению с нужным количество воды увеличивает пористость цементного камня или бетона, таким путем снижая их плотность и пористость. К технологическим факторам следует отнести тонкость помола цемента и его гранулометрический состав, что предопределяется ГОСТ 10178—76 (остаток на сите № 008 не более 15% для портландцемента). Рядовой портландцемент имеет тонкость, характеризующуюся удельной поверхностью 300—350 м²/кг. Увеличение тонкости до 400—450 м²/кг приводит к ускорению набора прочности, что используется в технологии изготовления быстротвердеющих цементов. Однако при увеличении тонкости возрастает водопотребность, поэтому на кривой активности цемента как функции его удельной поверхности имеется максимум. Чем выше тонкость помола цемента, тем быстрее он снижает свою активность при хранении на воздухе (более тонкий цемент имеет меньшее водоотделение). Увеличение тонкости цемента требует повышенного количества гипса как регулятора сроков схватывания. Технологические возможности размольного оборудования позволяют выпускать цементы с удельной поверхностью, не превышающей 400—450 м²/кг.

Активность цемента связана не только с его тонкостью, но и гранулометрией. Цемент полидисперсного гранулометрического состава позволяет получить более плотный цементный камень. Повышенное содержание тонких фракций в цементе обеспечивает быстрое нарастание прочности. Повышенное содержание частиц «средних» размеров 30—50 мкм положительно сказывается на прочностных показателях на 28-е сут. Температура оказывает на прочность цементного камня большое влияние. Ее роль показана в разделе о бетонах.

Химические добавки оказывают существенное влияние на процессы твердения (главным образом на интенсивность набора прочности). Существуют добавки, которые могут интенсифицировать процессы твердения при пониженных температурах (например, смесь хлористого натрия и хлористого кальция), или антикоррозионная и ускоряющая твердение комплексная добавка из нитрита

и нитрата кальция в отношении 1 : 1 в количестве 1—3% от массы цемента (В. Б. Ратинов, В. М. Колбасов и др.). В целом добавки — большая и важная область науки о бетоне, рассматриваемая в специальных руководствах и технической литературе.

К технологическим факторам, влияющим на активность цемента, можно отнести условия и продолжительность хранения на складе, поскольку на цемент воздействуют пары $H_2O$ и $CO_2$, образуя на поверхности частичек новообразования, которые значительно снижают активность цемента. Так, хранение в течение месяца быстротвердеющего тонкоизмельченного цемента переводит его в разряд обычных. Увеличивают устойчивость цементов при хранении гидрофобные вещества (добавки асидол-мылонафта, мылонафта, аминовой кислоты и других в количестве до 0,25%). К техническим параметрам относятся также и условия твердения, поскольку быстрее всего цемент твердеет в воде или атмосфере, насыщенной водяными парами. Если относительная влажность воздуха падает до 40% ,то твердение практически прекращается.

**Нормальная густота,** характеризующая реологические свойства цементной пасты, — это такая консистенция цементного теста, при которой пестик Тетмайера погружается в него на глубину, нормированную ГОСТ 310—76, и используется для определения рационального значения В/Ц.

**Водопотребность** цементного теста представляет собой количество воды, которое нужно для получения теста нормальной густоты. Водопотребность портландцементов колеблется в пределах от 24 до 28% (количество воды, рассчитанное в процентах от массы цемента). Водопотребность зависит от многих факторов — минералогического состава, тонкости помола, присутствия добавок. Водопотребность увеличивается с увеличением тонкости помола, содержания алюминатов, активных добавок осадочного происхождения. Отметим, что добавки поверхностно-активных веществ (например, сульфитно-спиртовой барды в количестве 0,1—0,3%), вводимые при помоле клинкера, оказывают разжижающее действие. Таким путем можно регулировать водопотребность.

**Схватывание цементного теста** —это загустевание, потеря цементной пастой подвижности. Одним из наиболее важных технических свойств цемента является быстрота схватывания. Из схватившегося теста формование изделия становится затруднительным (начало схватывания) или невозможным (конец). Сроки схватывания должны быть такими, чтобы приготовленный раствор или бетонную смесь можно было использовать по назначению, т. е. до того, как они потеряют подвижность. Суть процессов схватывания и твердения рассмотрена в соответствующей главе, здесь же мы отметим, что сроки схватывания можно регулировать введением различных добавок. Так, широко используют введение при помоле 3—6% по массе двуводного гипса, который при затворении цемента водой образует гидросульфоалюминат кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \times \times 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$), который обволакивает зерна цемента тонкой пленкой, препятствуя таким путем реакции гидратации. Замедляют

схватывание также бура, фосфат натрия, сахар, а также увеличение В/Ц и понижение температуры. Ускоряют схватывание (в количестве до 1,5%) соли кальция (хлористый, азотнокислый, сода, силикат натрия), а также повышение температуры, снижение В/Ц.

Ложное схватывание — практически мгновенное схватывание цемента, который, однако, после перемешивания дает тесто с нормальными сроками схватывания и без потерь прочности. Причина этого явления заключается в гидратации обезвоженных кристаллогидратов (например, полуводный гипс), которые образуются в мельнице в результате повышенной температуры помола. Определяют сроки схватывания (начало и конец) в тесте нормальной густоты по глубине погружения в него иглы Вика при температуре 20±2° С. По ГОСТу, начало схватывания для портландцемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец схватывания — не позднее 12 ч от момента смешения цемента с водой.

**Равномерность изменения объема** — признак, обусловливающий целостность изделия из цементной пасты, поскольку цементы с неравномерным расширением объема приводят к снижению или полному разрушению бетонного изделия. Причина неравномерного расширения объема — присутствие в цементе свободной (пережженной) окиси кальция >1,5—2%, окиси магния >5% (по ГОСТ 10178—76), периклаза, т. е. соединений, реакции гидратации которых начинаются после гидратации основных клинкерных минералов и идут медленнее. Равномерность изменения объема входит в контроль качества продукции и заключается в наблюдении поведения образцов (лепешек 7—8 см в диаметре, толщиной 1 см) при кипячении в течении 4 ч через 1 сут с момента их изготовления. Если на лепешках отсутствуют радиальные по всей поверхности трещины или сетка видимых мелких морщин, искривления и т. д., то это значит, что цемент изменяет объем равномерно. Содержание свободной CaO в цементе не гостируется; при повышенном содержании свободной CaO (в результате испытания на равномерность изменения объема) цемент должен быть выдержан в хранилищах до тех пор, пока новое испытание не покажет полную пригодность цемента.

**Тепловыделение при твердении.** Поскольку гидратация клинкерных минералов — экзотермический процесс, то при формировании цементного камня или бетона на его основе происходит выделение тепла. Тепловыделение приводит к разогреву всей массы бетона, что в зависимости от условий строительства может играть положительную и отрицательную роль. При зимнем бетонировании высокое тепловыделение замедляет охлаждение уложенного бетона, способствует развитию процессов гидратации и твердения и, таким образом, полезно. В других условиях тепловыделение приводит к появлению термонапряжений в массе бетона, в результате чего могут возникнуть и развиться трещины, приводящие к разрушению. Тепловыделение зависит в основном от минералогического состава цемента. Эта зависимость связана, во-первых, с суммарным термохимическим эффектом различных клинкерных минералов при гид-

ратации и, во-вторых, со скоростью взаимодействия этих минералов с водой. Установлено, что $C_3S$ и $C_3A$ отличаются не только большим суммарным, но и быстрым тепловыделением, в то время как $C_2S$ и $C_4AF$ низкотермичны и выделяют тепло медленно. Увеличивают тепловыделение повышение содержания в клинкере стеклофазы, увеличение тонкости помола, различные добавки, ускоряющие гидратацию и твердение.

**Плотность и объемная масса.** Плотность портландцемента в зависимости от его состава составляет 3000—3200 кг/м$^3$. Другой технической характеристикой цемента служит его насыпная объемная масса, которая в рыхлом состоянии колеблется от 900 до 1000 кг/м$^3$, в уплотненном — от 1400 до 1700 кг/м$^3$. В практике часто пользуются для расчета объема хранилищ средней цифрой — 1200 кг/м$^3$. Цементы с пониженной плотностью при прочих равных условиях более экономичны. Цементы с повышенной плотностью применяются для тампонирования нефтяных скважин, для сооружения защитных устройств от ядерных излучений. Повышения плотности добиваются увеличением железистых составляющих ($C_4AF$, $C_2F$), а также введением окиси бария. Пониженной плотностью обладают шлаковый и пуццолановый портландцементы.

**Усадка и набухание цементного камня.** Если цементный или бетонный образец поместить в среду, относительная влажность которой ниже равновесной влажности образца, то последний со временем уменьшит свои линейные размеры — дает усадку. Это явление происходит вследствие высыхания изделия — испарения свободной воды из пор и капилляров, адсорбционной и цеолитно-связанной воды. С высыханием воды связано проявление капиллярных сил — сил сжатия, которые могут быть столь значительными, что вызовут появление напряжений в материале и трещин. Существуют и другие представления о природе сил, ведущих к усадке. Если же влажность окружающей среды выше равновесной влажности образца, то его водосодержание начинает расти и сопровождается увеличением объема образца — его набуханием. Набухание тоже вызывает появление внутренних напряжений, но менее интенсивных, чем усадка.

Существуют представления, что суть процессов набухания заключается в проявлении осмотических сил в гелевых слоях образца, помещенного в воду. Деформации набухания и усадки относятся к физическим самопроизвольным деформациям. Усадка может происходить и за счет химических процессов — тогда она называется контракцией, например при уплотнении геля цементного камня вследствие гидратации клинкерных минералов. На величину усадки цементного камня влияет много факторов. Так, алитовые и более грубомолотые цементы меньше склонны к усадке. Снижение водоцементного отношения, при прочих равных условиях введение порошковидных заполнителей также приводят к снижению усадки. Повышают усадку добавка хлористого кальция, обработка цементного камня или бетона паром под давлением в автоклавах.

Если речь идет о бетоне, то усадку понижает введение крупного и мелкого заполнителей. Количественно величина деформации усадки составляет 3—5 мм/м и к двум годам практически угасает. Существует еще ряд факторов, влияющих в конечном итоге на стойкость цементного или бетонного изделия, которые можно было бы назвать внутренними причинами стойкости цементного камня (наряду с усадкой, набуханием, расширением объема).

**Трещиностойкость.** Трещины возникают в результате напряжений и деформаций в цементном камне или бетоне в результате механических нагрузок, температурных, влажностных и объемных перепадов. Трещиностойкость бетонов можно повысить, снижая усадку, ползучесть цементного камня, а также вводя добавки поверхностно-активных веществ.

Ползучесть цементного камня или изделия из него — способность необратимо деформироваться под действием механических и других факторов. Ползучесть зависит от достигнутой прочности цементного камня или бетона перед нагрузкой и тем меньше, чем выше прочность перед нагружением. Она практически затухает к двум годам после нагружения конструкции. Оказывает влияние на ползучесть также и минералогический состав. По мнению многих исследователей, суть этого явления заключается в поведении гелевой части цементного камня. А. В. Волженский считает, что линейная ползучесть является следствием упруговязкого течения цементного камня в результате длительно действующих напряжений и что она в первую очередь зависит от размеров частичек новообразований.

# ГЛАВА XIV

# РАЗНОВИДНОСТИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Описанные в этой главе разновидности отличаются от обычного портландцемента специальными свойствами, химическим составом, особенностями применяемого сырья или технологии производства.

## § 1. Быстротвердеющий и высокопрочный портландцементы

Для ряда строительных нужд и, в частности, для заводского изготовления сборных железобетонных строительных конструкций и деталей, а также для скоростного строительства необходим быстротвердеющий цемент, для которого характерно более интенсивное, чем для обычного портландцемента, нарастание прочности в начальный период твердения. В отдаленные сроки нарастание прочности в нем замедляется и через длительный период может достигнуть прочности обычного портландцемента.

Предел прочности при сжатии быстротвердеющего портландцемента (БТЦ) М400 и 500 через 3 сут должен быть согласно ГОСТ 10178—76 соответственно не менее 25 и 28 МПа, а через 28 сут — 40 и 50 МПа. Предел прочности при изгибе для этих марок цемента через 3 сут должен быть не менее 4 и 4,5 МПа.

В соответствии с ГОСТ 10178—76 государственный Знак качества присвоен быстротвердеющему цементу, предел прочности при изгибе которого через 3 сут должен быть не менее 4,5 МПа, предел прочности при сжатии через 3 сут — не менее 28, а через 28 сут — не менее 40 МПа. Через 1 сут предел прочности при сжатии образцов из этого цемента, подвергнутых пропариванию по режиму 3+2+2 (подъем температуры+выдержка при 358±5 К+остывание), должен быть не менее 26 МПа.

На заводах по производству сборных железобетонных конструкций и деталей применение быстротвердеющего цемента значительно ускоряет производственный процесс. Использование быстротвердеющего портландцемента для монолитного бетона сокращает сроки распалубки и снижает также массу сооружения, так как высокая прочность получаемого при этом бетона позволяет уменьшить сечение конструкции.

Для получения предварительно-напряженного бетона высоких марок необходим высокопрочный портландцемент (ВПЦ). Предел прочности при сжатии этого цемента в 28-суточном возрасте при испытании в растворах пластичной консистенции в соответствии

с ГОСТ 10178—76 должен быть не менее 60 МПа, а при изгибе — не менее 6,5 МПа. Этот цемент не должен обладать признаками «ложного схватывания». Высокопрочному портландцементу присвоен государственный Знак качества.

И. В. Кравченко, М. Т. Власовой и Б. Э. Юдовичем был предложен особо быстротвердеющий портландцемент (ОБТЦ), обладающий не только быстрым нарастанием прочности в начальные сроки твердения, но и высокой прочностью через 28 сут. Применение ОБТЦ позволяет отказаться от пропаривания изделий или уменьшить его длительность, а также сократить расход цемента.

Сырьевые материалы для производства быстротвердеющего и высокопрочного портландцементов должны быть возможно более однородными по химическому составу и содержать наименьшее количество нежелательных примесей. Большое значение имеет физическая структура сырьевых материалов. Предпочтительнее аморфная или мелкокристаллическая структура материала, при которой они легче вступают в химическое взаимодействие, чем материалы крупнокристаллической структуры. Желательно, чтобы в сырьевой смеси не было термически стойких щелочных алюмосиликатов кальция, полевого шпата, слюды, магнезиальных и кремнистых известняков. БТЦ и ВПЦ легче получить при использовании в качестве сырьевых материалов мергелей и монтмориллонитовых глин, легко размучивающихся и имеющих высокую удельную поверхность.

Помол сырьевых материалов должен быть более тонким (остаток на сите № 008 не более 3—5%), чем при получении обычного портландцемента, а сырьевая смесь — возможно более однородной, с тем чтобы пределы колебания химического состава шлама, поступающего в печь, были незначительными.

Сырьевую смесь для получения быстротвердеющего и высокопрочного портландцементов нужно быстро обжигать и быстро охлаждать. Быстрый обжиг достигается в длинных вращающихся печах при работе на короткой зоне спекания, приближенной к головке печи. Обжиг клинкера следует вести во вращающихся печах при несколько повышенной температуре и по возможности на беззольном топливе (газе или мазуте), стремясь к сильному и равномерному обжигу. В сырьевую смесь целесообразно вводить ускорители процесса клинкерообразования, например плавиковый шпат, и быстро охлаждать клинкер, выходящий из зоны спекания. При быстром охлаждении от температуры 1523—1573 К отдельные фазы клинкера, представляющие собой твердые пересыщенные растворы, не успевают превратиться в более стабильные формы, обладая вследствие этого большей активностью.

Содержание $C_3S$ должно быть в БТЦ не менее 50%, а в ВПЦ — не менее 60%. К быстротвердеющему портландцементу можно добавлять не более 10% (от массы цемента) активных минеральных добавок и не более 15% доменных гранулированных шлаков. Эти добавки связывают выделяющийся при гидролизе $C_3S$ гидрат окиси кальция, тем самым ускоряя взаимодействие $C_3S$ с водой. До-

бавка небольшого количества трепела, кроме того, способствует более равномерному нарастанию прочности без сбросов. Особо быстротвердеющий портландцемент должен содержать не менее 55% $C_3S$. В ВПЦ допускается вводить до 5% активной минеральной добавки. Несмотря на то что $C_3A$ является быстрогидратирующимся клинкерным минералом, чрезмерное повышение его содержания в БТЦ и ВПЦ является нежелательным из-за происходящего при этом увеличения вязкости жидкой фазы, затрудняющего протекание процесса клинкерообразования.

Лучшему качеству цемента способствуют четкая кристаллизация и правильная форма кристаллов основных минералов портландцементного клинкера, причем предпочтительнее кристаллы алита правильной гексагональной и призматической формы и округлые плотные кристаллы белита со слегка зазубренными краями.

При обычной тонкости помола в заводских мельницах степень использования активности цемента в растворах и бетонах через 28 сут твердения составляет лишь 55—60%, даже спустя много лет в затвердевшем цементном камне можно обнаружить непрореагировавшие зерна цемента. Для ускорения твердения цемента его нужно размалывать более тонко, по крайней мере до удельной поверхности не ниже 350 м²/кг вместо обычных 280—300 м²/кг. Особо быстротвердеющий портландцемент размалывают до удельной поверхности не менее 400 м²/кг. Положительное влияние более тонкого помола заключается в ускорении процессов гидратации и гидролиза зерен цемента за счет увеличения его удельной поверхности, а следовательно, и в повышении прочности в первые сроки после затворения водой. При более тонком помоле цемента необходимо вводить в его состав повышенное количество гипса. Нужно не допускать при помоле повышения температуры цемента во избежание ложного схватывания.

Большое значение имеет гранулометрический состав цементного порошка. Повышение содержания зерен мелких фракций ускоряет процесс нарастания прочности цемента в первые сроки после затворения водой и позволяет получать быстротвердеющие цементы. Увеличение количества зерен средних фракций обеспечивает более высокую прочность в последующие сроки (через 28 сут) и, следовательно, способствует получению высокопрочных цементов. Быстротвердеющие и высокопрочные портландцементы отличаются высоким содержанием частиц размером 0—30 мкм при обеспечении относительного преобладания частиц размером 0—5 мкм в БТЦ и 5—30 мкм в ВПЦ.

Бóльшую удельную поверхность цемента можно получить за счет более длительного помола в обычных трубных мельницах при соответствующем понижении их производительности. Более тонкому помолу способствуют предварительное дробление клинкера, водяное охлаждение корпусов цементных мельниц, оптимальная загрузка и своевременная догрузка мелющих тел и т. д. Целесообразно применять для этой цели сепараторные мельницы. В ряде случаев на заводах железобетонных изделий целесообразным может ока-

заться домол всего или части цемента, причем в последнем случае с последующим смешением более тонкоизмельченной части материала со всей массой цемента. Оптимальный гранулометрический состав достигается в основном за счет подбора ассортимента мелющих тел, положения перегородок и аспирационного режима. Быстротвердеющие и высокопрочные цементы вследствие тонкого измельчения и повышенного содержания $C_3S$ сравнительно быстро теряют свою активность при длительном хранении и дальних перевозках.

Скорость нарастания прочности можно увеличить также путем добавки хлористых кальция, натрия и магния, азотнокислого кальция, сульфатов и карбонатов натрия и калия или некоторых других солей — электролитов. Добавка наиболее часто применяемого хлористого кальция составляет обычно 1—2% от массы цемента, действие его сказывается главным образом в первые сроки твердения. Ускоряет процесс нарастания прочности введение кристаллических затравок из предварительно гидратированного цемента.

Мощным средством ускорения процесса твердения изделий из цемента в заводских условиях является водотепловая (тепловлажностная) их обработка, которая осуществляется обычно в пропарочных камерах паром атмосферного давления. При этом прочность БТЦ при сжатии после пропаривания через 1 сут достигает 70—90% от прочности цемента, твердевшего 28 сут при обычных температурах.

При получении быстротвердеющих бетонов наряду с использованием быстротвердеющего цемента на заводах по производству железобетонных изделий применяют: жесткие бетонные смеси с малым В/Ц; сильное уплотнение бетонной смеси; виброактивизационное воздействие на цементное тесто, растворную составляющую или бетонную смесь и т. д.

## § 2. Портландцементы с поверхностно-активными добавками

Для улучшения свойств портландцемента к нему добавляют органические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эти добавки в малых дозировках вводят в состав вяжущих при их помоле или при затворении водой в процессе приготовления растворных и бетонных смесей.

Портландцементы с ПАВ делят на две группы: 1) цементы с гидрофилизующими добавками, повышающими или не уменьшающими степень смачивания цементов водой, и 2) цементы с гидрофобизующими добавками, понижающими смачивание цементов водой. К первой группе относится пластифицированный портландцемент, представляющий собой продукт тонкого измельчения портландцементного клинкера и гипса совместно с сульфитно-дрожжевой бражкой. Во вторую группу входит гидрофобный портландцемент,

в состав которого при помоле вводят добавки, сильно гидрофобизующие цемент (мылонафт, асидол-мылонафт, олеиновая кислота или окисленный петролатум, а также ряд поликомпонентных добавок). К этой же группе относятся цементы с воздухововлекающими добавками, вводимыми при затворении водой в процессе приготовления растворных и бетонных смесей. К таким добавкам относятся, например, омыленный древесный пек и абиетат натрия.

**Пластифицированный портландцемент.** Пластифицирующей добавкой в таком цементе являются жидкие концентраты сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ). Дозировка бражки составляет обычно 0,15—0,25% от массы размалываемого материала, считая на сухое вещество.

Марки пластифицированного портландцемента такие же, как и у обычного портландцемента. Пластифицированный цемент должен выдерживать испытание на пластичность, заключающееся в том, что раствор с нормальным песком состава 1:3 с В/Ц=0,4 должен обладать такой пластичностью, при которой расплав стандартного конуса с диаметром основания 100 мм после 30 встряхиваний на встряхивающем столике был бы не менее 125 мм. Остальные требования к пластифицированному портландцементу такие же, как и к обычному портландцементу.

Пластифицирующие добавки вводят в цемент при помоле при помощи дозирующих устройств, причем очень важно, правильно ли установлена оптимальная дозировка СДБ и точно ли поддерживается она в процессе производства. Сульфитно-дрожжевая бражка, так же как и другие органические поверхностно-активные вещества, является адсорбционным понизителем твердости клинкера и интенсифицирует его помол. Введение СДБ ускоряет помол в большей степени за счет истирания мелющими телами, чем за счет ударного их действия.

Пластифицирующее действие СДБ объясняется (П. А. Ребиндером) тем, что частицы ее, адсорбируясь на цементных зернах, образуют на их поверхности защитные адсорбционные пленки гидрофильного характера. Эти пленки препятствуют сцеплению гидратирующихся зерен цемента и их агрегации с образованием хлопьев (флокул) и переводят, таким образом, структуру цементно-водяной суспензии из коагуляционной в пептизационную. При этом уменьшается сопротивление цементного теста сдвигу и повышается пластичность свежезатворенных растворных и бетонных смесей. С увеличением пластичности улучшается подвижность и удобообрабатываемость и снижается водопотребность этих смесей. Пластифицирующее действие зависит от минералогического состава цементов, наличия тонкомолотых добавок и вида СДБ.

Используя добавку СДБ, можно для получения растворных и бетонных смесей той же подвижности добавлять в них меньше воды, что повышает прочность, морозостойкость и водонепроницаемость бетона. Если же сохранить ту же подвижность бетонной смеси и стремиться к такой же прочности бетона, то можно снизить расход цемента на 1 м³ бетонной смеси.

Наряду с положительным пластифицирующим (снижающим водоцементное отношение) и пептизирующим (препятствующим агрегации цементных частиц) эффектом введение в состав цемента СДБ вызывает и нежелательные явления. Так, самообразование адсорбционных пленок инородного органического вещества на зернах цемента (адсорбционный эффект) замедляет гидратацию и твердение, а следовательно понижает прочность, особенно в первые сроки твердения. К понижению прочности приводит и воздухововлекающее действие добавок, вызывающее повышенную пористость изделий. В связи с этим для СДБ, а также для любой другой поверхностно-активной добавки существуют определенные (оптимальные) дозировки, при которых факторы, вызывающие повышение прочности (пластифицирующий, пептизирующий), преобладают над факторами, вызывающими понижение прочности (адсорбционный, воздухововлекающий). Замедление гидратации способствует образованию большего числа центров кристаллизации и уменьшению размеров возникающих кристаллов, что вызывает адсорбционное модифицирование кристаллов.

Повышение плотности цементного камня при введении СДБ с одновременным образованием мелких замкнутых пор, особенно при уменьшении водоцементного отношения, увеличивает водонепроницаемость и морозостойкость цемента. ПАВ можно добавлять и к ряду других разновидностей портландцемента, а также к некоторым другим вяжущим веществам.

Пластифицированный портландцемент используют наравне с обыкновенным портландцементом для бетонных и железобетонных наземных, подземных и подводных конструкций, в особенности подвергающихся многократному попеременному замораживанию и оттаиванию или увлажнению и высыханию. Его можно применять для производства обычных и предварительно-напряженных сборных бетонных и железобетонных конструкций, а также в строительных растворах на основе сложного вяжущего из цемента, извести и других молотых минеральных добавок.

**Гидрофобный портландцемент** (предложенный М. И. Хигеровичем и Б. Г. Скрамтаевым) изготовляют путем введения 0,06—0,30% гидрофобизующих добавок при помоле клинкера. Гидрофобизующие поверхностно-активные органические вещества образуют на зернах цемента тончайшие (мономолекулярные) адсорбционные пленки из ориентированных асимметрично-полярных молекул, обращенных углеводородными радикалами наружу. Эти радикалы гидрофобны, т. е. обладают водоотталкивающими свойствами.

Гидрофобизованный цементный порошок менее гигроскопичен, чем обычный цемент, и не смачивается водой. Поэтому гидрофобный портландцемент способен сохранять активность при длительном транспортировании и хранении даже во влажной среде и не превращается в комки при кратковременном воздействии воды. Однако несмачиваемость не препятствует изготовлению на гидрофобном цементе строительных растворов и бетонов обычным путем, так как пленки на цементных зернах не сплошные, кроме того, при

перемешивании цемента с водой в присутствии песка, щебня и других заполнителей адсорбционные пленки, обволакивающие цементные частицы, как бы частично сдираются и гидрофобный цемент образует однородную, нормально твердеющую растворную или бетонную смесь с повышенной пластичностью. Вследствие пенообразующей способности гидрофобизующих добавок в растворах или бетонах образуются эмульсии пузырьков воздуха. В результате воздухосодержание свежезатворенных строительных смесей, изготовленных на гидрофобном цементе, на 3—5% выше, чем на портландцементе. Гидрофобизующие добавки сохраняются и при твердении, влияя на этот процесс. Вследствие этого затвердевшие растворы и бетоны, изготовленные на гидрофобном цементе, характеризуются несколько меньшим капиллярным подсосом воды, повышенной водонепроницаемостью и морозостойкостью, а также пониженным водопоглощением.

Гидрофобизующие добавки, так же как и пластифицирующие, оказывают модифицирующее влияние на процессы кристаллизации образующихся при твердении новообразований, сопровождающееся возникновением более однородной мелкозернистой структуры затвердевшего цемента.

Гидрофобизующие добавки являются адсорбционными понизителями твердости материалов, препятствуют слипанию частиц цемента и налипанию их на мелющие тела и тем самым интенсифицируют процесс помола. Они более действенные интенсификаторы помола, чем гидрофилизующие добавки.

В растворных и бетонных смесях гидрофобные цементы повышают пластичность и позволяют при сохранении подвижности и удобоукладываемости соответственно снизить водоцементное отношение и расход цемента. Гидрофобные пленки на зернах цемента тормозят процессы гидратации и твердения. Однако практически за счет пониженной водопотребности, а также повышенной тонкости помола прочность гидрофобных цементов почти не уступает прочности обычных. В соответствии со стандартом требования к гидрофобному портландцементу по прочности и другим свойствам такие же, как и для обычных портландцементов. Дополнительно требуется лишь, чтобы гидрофобный портландцемент не впитывал в себя воду в течение 5 мин.

Гидрофобный портландцемент рекомендуется применять взамен обычного в тех случаях, когда необходимы длительное хранение и перевозки на дальние расстояния. Этот цемент можно применять для тех же целей, что и пластифицированный портландцемент.

Наряду с гидрофилизующими и гидрофобизующими добавками в состав изготовленных из цементов растворов и бетонов можно вводить 10—20% поливинилацетатных или латексных эмульсий. Получаемые при этом полимерцементные растворы и бетоны отличаются большей прочностью при изгибе, более высокой водонепроницаемостью, повышенными пластичностью и сопротивлением удару и истиранию.

## § 3. Сульфатостойкий портландцемент

Хотя пуццолановый портландцемент стоек в подводных частях бетонных сооружений, где они подвергаются преимущественно химической коррозии, однако в участках сооружений, находящихся на переменном уровне воды и подвергающихся наряду с воздействием сульфатов многократному попеременному замораживанию и оттаиванию зимой, а также увлажнению и высыханию летом, пуццолановый портландцемент оказывается менее долговечным, чем портландцемент. В связи с этим и возникла потребность в сульфатостойком портландцементе, содержащем меньше трехкальциевого алюмината и имеющем меньшее соотношение между трех- и двухкальциевым силикатами. Иначе говоря, сульфатостойкий портландцемент должен отличаться сравнительно невысокими глиноземным модулем и коэффициентом насыщения. Наряду с этим желательна повышенная величина силикатного модуля, соответствующая более высокому содержанию силикатов кальция и меньшему суммарному содержанию алюминатов и алюмоферритов. Объясняется это тем, что и алюмоферрит, несмотря на свою более высокую стойкость по сравнению с алюминатом, все же является чувствительным к воздействию сульфатов. Повышает сульфатостойкость и быстрое охлаждение портландцементного клинкера, так как при этом снижается содержание кристаллического $C_3A$ и повышается количество стекловидной фазы. Положительно на сульфатостойкость влияет также гидротермальная обработка изделий в автоклавах, которая способствует кристаллизации более высокоосно́вных гидросиликатов и образованию гидрогранатов, отличающихся высокой сульфатостойкостью.

Для повышения морозостойкости сооружений, служащих в суровых условиях попеременного замораживания и оттаивания в агрессивной среде, в состав цемента вводят пластифицирующие, воздухововлекающие и газообразующие добавки.

В клинкере, используемом для изготовления сульфатостойкого портландцемента, должно содержаться не более 5% $C_3A$, не более 50% $C_3S$, не более 22% суммы $C_3A$ и $C_4AF$ (ГОСТ 22266—76). Сульфатостойкий портландцемент не должен содержать активных или инертных минеральных добавок, поскольку они снижают морозостойкость бетона. Марки этого цемента — 300 и 400 (предел прочности при сжатии через 28 сут не менее 30 и 40 МПа).

К сульфатостойкому портландцементу (ГОСТ 22266—76), которому присвоен государственный Знак качества, предъявляется дополнительное требование в отношении щелочных окислов, содержание которых не должно превышать 1%.

Сульфатостойкий портландцемент предназначен для бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся действию сульфатных вод преимущественно в условиях переменного горизонта воды при систематическом замораживании и оттаивании или увлажнении и высыхании. Для подводных частей морских сооружений применяют сульфатостойкий пуццолановый портландцемент.

## § 4. Белый и цветные портландцементы

Белый портландцемент отличается от обычного тем, что содержит минимальное количество железистых и других окрашивающих соединений и имеет поэтому не зеленовато-серую, а белую окраску (ГОСТ 965—78).

Глиноземный модуль белого портландцемента очень высок, а коэффициент насыщения обычно невелик. Повышенным является силикатный модуль. Клинкер в основном состоит из трех- и двухкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината. Содержание алюмоферритов в нем незначительно.

Для производства белого цемента могут использоваться сырьевые материалы, не содержащие окрашивающих портландцемент веществ, главным образом окиси железа, а также окисей марганца, хрома и титана. В качестве известкового компонента можно использовать чистый известняк или мел, а в качестве глинистого — маложелезистые песчано-глинистые материалы, такие, как каолин-сырец, каолин обогащенный, отходы каолинового производства (шликер), полукислые глины. По содержанию красящих окислов известняки разделяются НИИЦементом на два класса: А и Б. Содержание $Fe_2O_3$ в известковом компоненте не должно превышать 0,15 и 0,25%, а содержание $MnO$ — 0,015 и 0,03% соответственно для классов А и Б. Содержание $Fe_2O_3$ в глинистом компоненте не должно быть выше 1—1,5% в зависимости от вида материала. Если количество $Fe_2O_3$ в глинистом компоненте значительно ниже указанного предела, то содержание $Fe_2O_3$ в известковом компоненте может быть выше.

Производство белого цемента имеет ряд особенностей. Так, чтобы устранить попадание железа и его окислов в цемент в процессе производства, сырье и клинкер размалывают в мельницах, в которых футеровка и мелющие тела изготовлены из особо износоустойчивых металлических или неметаллических материалов (уралита, кремнистого песчаника и др.). При помоле в мельницах с обычными мелющими телами и футеровкой присадка железа к сырьевой смеси доходит до 0,1%. Для интенсификации процесса помола добавляют поверхностно-активные вещества, например 0,1% соапстока. Сырьевую смесь следует молоть возможно тоньше.

Из-за отсутствия или малого содержания в сырьевой смеси окиси железа, понижающей температуру спекания, обжиг белого цемента затруднен и происходит при повышенной температуре. В сырьевую смесь целесообразно вводить интенсификаторы процесса обжига, не содержащие окрашивающих примесей, например кремнефтористый натрий. Печи для обжига белого клинкера футеруют талькомагнезитовым кирпичом. Так как зола также может окрашивать цемент, то применяют беззольное топливо — газ или мазут.

Содержание $Fe_2O_3$ в белом портландцементе не должно превышать 0,35—0,5%. При количестве окиси железа, приближающемся

к предельному или несколько превышающем его, клинкер приобретает зеленоватый оттенок.

Для повышения белизны клинкер обжигают в восстановительной атмосфере и отбеливают путем быстрого охлаждения водой. При этом клинкер с температурой 1523—1623 К выгружается из печи через специальные отверстия в водяной бассейн, откуда направляется в сушильный барабан, где подвергается сушке при температуре не более 573 К. По данным А. Н. Грачьяна, П. П. Гайджурова, А. П. Зубехина и др., повышение белизны при быстром охлаждении в воде происходит вследствие фиксации фазового состава клинкера, образующегося при высоких температурах и имеющего большую отражательную способность. При медленном охлаждении окислы железа распределяются в алюмоферрите кальция типа $C_6A_2F$, а при быстром охлаждении — в меньшем числе частиц алюмоферрита типа $C_6AF_2$ с выделением белых алюминатов кальция. При медленном охлаждении кристаллы белита способны растворить в себе соединения железа, что уменьшает белизну цемента. При быстром же охлаждении кристаллы белита получаются белыми, поэтому на белизну цемента влияет не только содержание красящих соединений, но и другие составляющие клинкера. С увеличением содержания трехкальциевых силиката и алюмината белизна цемента становится больше, а с увеличением содержания двухкальциевого силиката — меньше.

Отбеливающий эффект вызывается также отбеливанием клинкера в специальном аппарате — отбеливателе. В нем клинкер подвергают непродолжительному воздействию (в течение нескольких минут) слабо восстановительной бескислородной газовой среды при 1373—1473 К с последующим охлаждением (без допуска кислорода) примерно до 473 К. Отбеливание вызывает, по-видимому, восстановление окиси железа $Fe_2O_3$ до закись-окиси $Fe_3O_4$, что понижает красящую способность соединений железа. Путем отбеливания удается получить после помола чисто белый цемент без всяких оттенков.

Эффективно двухступенчатое отбеливание, при котором клинкер вначале охлаждают при 1673—1373 К в конвертированном газе в течение 0,5—2 мин, а затем подают в водяной бассейн. Конвертированный газ получают при взаимодействии природного газа с водяным паром при 1173—1273 К. Выделяющиеся при конверсии водород и окись углерода ($CH_4+H_2O=CO+3H_2$) являются очень активными восстановительными агентами.

Возможно также повышение степени белизны за счет добавки в сырьевую смесь хлористых солей NaCl, KCl, $NH_4Cl$, $CaCl_2$ и т. д. Соединяясь с находящейся в сырьевой смеси окисью железа, эти соли образуют летучее треххлорное железо, возгоняющееся при высокой температуре и удаляющееся с отходящими газами. Однако это мероприятие может дать эффект только при мокром способе производства. При сухом же способе вследствие высокой температуры отходящих газов хлористые соли улетучиваются до того, как они прореагируют с окисью железа.

Из белого цемента получают различные цветные цементы (желтый, розовый, красный, коричневый, зеленый, голубой, черный) путем совместного помола белого клинкера с красящими пигментами, которые должны обладать щелочестойкостью, светостойкостью и не содержать вредных для прочности и морозостойкости цементного камня примесей. Содержание в цветном портландцементе минеральных пигментов не должно превышать 15%, а органических — 0,3% (ГОСТ 15825—70).

П. И. Боженов предлагает получать цветные клинкеры из безжелезистой сырьевой смеси с добавкой небольшого количества (0,05—1%) соединений хрома, марганца, кобальта, никеля и др. Размалывая эти клинкеры, получают цветные цементы.

Для предупреждения появления выцветов на облицованных покрытиях в белый цемент вводят активные минеральные добавки, не содержащие окрашивающих примесей, например белый диатомит (не более 6%). Допускается введение до 10% белой инертной минеральной добавки и до 0,5% поверхностно-активных пластифицирующих или гидрофобизующих добавок.

Белые портландцементы в зависимости от степени белизны подразделяют в соответствии с ГОСТ 965—78 на три сорта: высший, БЦ-I и БЦ-II. Эталоном белизны является молочное стекло типа МС-14, имеющее коэффициент отражения не менее 95%. Степень белизны цемента по коэффициенту яркости определяют при помощи фотометра типа ФМ-58. Степень белизны цемента, выраженная в коэффициенте яркости по молочному стеклу типа МС-14, должна быть для высшего сорта не менее 80, для сорта БЦ-I — не менее 75 и для сорта БЦ-II — не менее 68. Для сравнения укажем, что коэффициент белизны обычного портландцемента составляет 20—40, а фарфора — 70—90.

Марки белого и цветных портландцементов — 300, 400 и 500; предел прочности при сжатии не менее 30, 40 и 50 МПа; предел прочности при изгибе не менее 4,5; 5,5 и 6,0 МПа. Начало схватывания не ранее 45 мин, а конец не позже 12 ч.

Содержание $SO_3$ в цементе должно составлять 1,5—3,5%. Количество свободной CaO не более 1,5%. Количество MgO в исходном клинкере не выше 4%. Тонкость помола характеризуется максимальным 12%-ным остатком на сите № 008.

Наряду с цветным портландцементом можно изготовлять и цветной шлакопортландцемент, производимый из белого портландцементного клинкера и содержащий 30—50% светлого гранулированного доменного шлака.

Белый и цветные портландцементы следует хранить и транспортировать в таре (четырех-, или шестислойных мешках). Для получения белых и цветных растворов и бетонов применяют соответствующего цвета инертные материалы — белую и цветную мраморную, гранитную и известняковую крошку, белый кварцевый песок и т. д.

Белые и цветные цементы — прочный и долговечный декоративный материал. Их применяют для архитектурно-отделочных работ

в виде растворов, бетонов и побелок; облицовочного слоя крупных панелей и блоков; скульптур, дорожных знаков и различных строительных изделий; цементных красок.

## § 5. Тампонажный портландцемент

Тампонажный портландцемент используют для изоляции пластов в нефтяных и газовых скважинах. При бурении скважины, прежде чем достигают намеченного к эксплуатации продуктивного горизонта, проходят целый ряд водоносных горизонтов. Для того чтобы предотвратить обрушение стенок скважины, в нее спускают колонну стальных обсадных труб. Обсадные трубы могут быть спущены в скважину лишь с некоторым зазором. Если этот зазор оставить незаполненным, то при добыче нефть будет поступать вместе с водой. Если вскрыты газоносные горизонты, то газ по зазору будет поступать на поверхность. При незакрытом зазоре более тяжелая вода из лежащих выше водоносных горизонтов может оттеснить нефть от забоя скважины, обводнить нефтяную залежь, затрудняя тем самым ее эксплуатацию.

Затрубное пространство сначала промывают глинистым раствором, чтобы закупорить трещины в грунте и удалить отвалившиеся куски породы, после чего закачивают цементный раствор. Цементный камень, образующийся после затвердения раствора, помимо разобщения нефтеносных, газоносных и водоносных горизонтов закрепляет обсадную колонну в стволе скважины и защищает ее от корродирующего действия пластовых вод и газов. Для того чтобы эксплуатировать нефтеносный или газоносный горизонт, после затвердевания цементного раствора обсадную колонну на соответствующей глубине перфорируют.

Цементный раствор должен обладать достаточной текучестью, чтобы легко перекачиваться насосом, поэтому его приготовляют без песка и при высоком водоцементном отношении (0,4—0,5). Иначе говоря, тампонажные цементы применяют в виде легкоподвижной водоцементной пульпы. Цементный раствор должен сохранять хорошую подвижность в течение всего времени, необходимого для цементирования скважины. Глубоко залегающие слои земли имеют высокую температуру; так, на глубине 7—8 км, которой достигли наиболее глубокие скважины, температура составляет около 473 К при давлении свыше 100 МПа. При повышенных температурах схватывание цементного раствора значительно ускоряется. Чтобы получить достаточные для цементирования сроки схватывания, соответствующим образом подбирают минералогический состав клинкера, тонкость помола цемента и вводят замедлители схватывания.

Помимо строго определенных сроков схватывания тампонажные цементы должны быстро твердеть, чтобы сократить простой скважины.

ГОСТ 1581—78 предусматривает выпуск двух видов тампонажных цементов: для «холодных» и «горячих» скважин. Цемент для

«холодных» скважин, в которых температура не превышает 313 К при затворении с 50% воды к массе цемента (В/Ц=0,5), должен образовывать пульпу, которая при испытании на стандартном приборе (конус АзНИИ) дает расплыв образца-конуса диаметром не менее 180 мм. Начало схватывания при температуре 295±2 К должно наступать не ранее чем через 2 ч, а конец — не позднее чем через 10 ч. Цементное тесто состава 1 : 0 при В/Ц=0,5 должно обладать такой растекаемостью, при которой расплыв образца в виде конуса из этого теста составлял бы не менее 180 мм. Предел прочности при изгибе образцов-призм 4×4×16 см, приготовленных из такого цементного раствора и твердевших 48 ч при 295±2 К, должен составлять не менее 2,7 МПа. Тампонажные цементы для горячих скважин применяют при температуре на забое скважины не выше 363 К. Испытания цементов проводят при 348±3 К, при этом начало схватывания должно наступать не ранее чем через 1 ч 45 мин, а конец — не позднее чем через 5 ч. Предел прочности при изгибе после 24 ч твердения при 348±3 К должен быть не менее 3,5 МПа. Тонкость помола тампонажного цемента должна быть такой, чтобы через сито № 008 проходило не менее 85% от взятой навески. Содержание $SO_3$ не должно превышать 3,5%.

При производстве тампонажных портландцементов для холодных скважин применяют преимущественно алитовые клинкеры, содержащие 50—60% $C_3S$. Портландцементы для горячих скважин отличаются меньшим содержанием $C_3S$ и особенно низким содержанием $C_3A$ (не выше 6%), в противном случае трудно получить тампонажный цемент, который при 348 К схватывался бы в нужные сроки. Тампонажные цементы для холодных скважин измельчаются тоньше, чем для горячих. Удельная поверхность цементов для холодных скважин 350 м²/кг, а для горячих — 300 м²/кг. Высокая тонкость помола требует введения в тампонажные цементы для холодных скважин повышенного количества гипса (6—7%), чтобы обеспечить необходимые сроки схватывания и высокую раннюю прочность.

Для цементирования нефтяных и газовых скважин с повышенными забойными температурами выпускается тампонажный портландцемент высшей категории для горячих скважин, который должен иметь предел прочности при изгибе образцов из цементного теста с В/Ц=0,5 через 1 сут твердения при температуре 348±3 К не менее 4,5 МПа, а при сжатии — 16 МПа. Расплыв образца конуса из этого цемента должен быть не менее 210 мм, а начало схватывания — не ранее 1 ч 45 мин и конец — не позднее 4 ч 30 мин от начала затворения (ГОСТ 1581—78). Этому цементу присвоен государственный Знак качества.

Разнообразные условия в скважинах в зависимости от их глубины и геологии вскрытых горизонтов делают невозможным в некоторых случаях применение обычных тампонажных цементов. В этих случаях используют специальные тампонажные цементы.

В сверхглубоких нефтяных и газовых скважинах, где температура превышает 373 К, прочность цементного камня снижается.

Чтобы устранить это, применяют цементы не только с пониженным содержанием $C_3S$ и $C_3A$ в клинкере, но и содержащие 30—50% кварцевого песка или других кремнеземистых материалов, вводимых при помоле. Высокие температуры и давления в глубоких скважинах создают там естественные гидротермальные условия. Вследствие этого появляется возможность использовать различные бесклинкерные вяжущие: шлакопесчаные, известково-песчаные, известково-зольные смеси, а также смеси из песка и нефелинового шлама — белито-кремнеземистый цемент НИИЦемента.

Если скважина пробурена в породах низкой прочности, то гидростатическое давление тяжелого столба цементного раствора (плотностью около 1850 кг/м$^3$) может разрушить породу и цементный раствор будет поглощен пластом. В этих случаях применяют облегченные тампонажные растворы с пониженной плотностью, которые имеют высокое водоцементное отношение (до 1—1,5). Чтобы получить цементные растворы с низкой плотностью, к цементу добавляют бентонитовую глину, опоку, диатомит, трепел или пемзу. Если же скважиной вскрыты горизонты, в которых наблюдается высокое давление нефти, газа или пластовой воды, то требуются утяжеленные тампонажные цементы, которые получают путем введения в состав цементов различных тяжелых добавок (барита, гематита, магнетита).

При тампонировании таких нефтяных скважин их предварительно промывают глинистым раствором с повышенной плотностью 2200—2300 кг/м$^3$. Для того чтобы глинистый раствор не проникал в цементный и не снижал его прочности, требуется применение цементного раствора с повышенной плотностью (на 250—300 кг/м$^3$ выше глинистого).

Перспективным является применение для цементирования газовых скважин расширяющихся цементов. В отличие от обычных цементов расширяющиеся тампонажные цементы должны обладать рядом специальных свойств, обеспечивающих возможность их прокачивания в скважину, повышающих долговечность и большую величину расширения.

Повышенной стойкостью в минеральных пластовых водах обладают тампонажные цементы, содержащие активные минеральные добавки и гранулированные шлаки. Для скважин, где имеются трещиноватые породы, применяют цементы, содержащие различные волокнистые материалы (например, отходы асбестовой, текстильной и целлюлозной промышленности). Из-за высокой активности клинкера и тонкого помола тампонажный портландцемент быстро теряет свои свойства при хранении, поэтому такой цемент нужно обязательно хранить и транспортировать в таре.

## § 6. Портландцемент для бетонных покрытий автомобильных дорог

Бетонные покрытия автомобильных дорог и аэродромов в процессе эксплуатации испытывают большие перегрузки. Цемент для их изготовления должен отличаться повышенной прочностью на из-

гиб, высокими деформативной способностью, плотностью и морозостойкостью, малой усадкой, большой прочностью на удар, малой истираемостью. Под деформативной способностью бетона понимают способность его в известной мере деформироваться, не разрушаясь, под влиянием внешней нагрузки, изменения температуры или усадки бетона.

Чтобы предотвратить возможность появления трещин, уменьшают длину плит, изменяют минералогический состав цемента и вводят в бетон специальные добавки. В дорожном строительстве лучшие результаты дает портландцемент с повышенным содержанием трехкальциевого силиката и алюмоферритной фазы. В клинкере не должно быть более 10% $C_3A$. Не разрешается вводить в этот цемент инертные и активные минеральные добавки, за исключением гранулированного доменного шлака, который можно вводить до 15%. Начало схватывания дорожного цемента должно наступать не ранее чем через 2 ч.

Чтобы уменьшить водопотребность бетонной смеси и расход цемента, а также улучшить основные свойства бетона, применяют добавки поверхностно-активных веществ (пластифицирующих и гидрофобных). Для ускорения твердения вводят хлористый кальций и некоторые другие добавки.

Дорожный цемент применяют в основном для однослойных и двухслойных дорожных бетонных покрытий, а также и для бетонных оснований усовершенствованных дорожных покрытий. Для первой цели используют портландцемент, пластифицированный и гидрофобный портландцементы М400 (40 МПа), а для второй цели — М300 (30 МПа).

## § 7. Портландцемент для производства асбестоцементных изделий

Особенности технологического процесса изготовления асбестоцементных изделий предъявляют к применяемому портландцементу ряд специальных требований.

Согласно ГОСТ 9835—77, содержание $C_3S$ в клинкере должно быть не менее 52%, $C_3A$ не должно превышать 8%, а свободной CaO — 1%. Повышенное содержание $C_3S$ необходимо для повышения прочности. Ограничение количества $C_3A$ принято потому, что более высокое содержание его ухудшает фильтрационные свойства асбестоцементной массы и уменьшает производительность формовочных машин. При повышенном содержании свободной CaO снижается прочность асбестоцементных изделий во времени.

Тонкость помола цемента должна быть такой, чтобы остаток на сите № 008 составлял 8—13%. При такой тонкости помола зерна цемента должны быть, с одной стороны, достаточно тонкими, чтобы прилипать и прочно удерживаться на волокнах асбеста, ускорять твердение цемента и предотвращать выпадение зерен из асбестоцементной массы, а с другой стороны, чрезмерная дисперсность це-

ментных зерен повышает водопотребность цемента, затрудняет обезвоживание и уплотнение изделий и увеличивает расход цемента в процессе производства. Цемент выпускают М400 и 500 (40 и 50 МПа). Предел его прочности при изгибе через 7 сут должен быть не менее 4 и 5 МПа, а через 28 сут — 5,5 и 6 МПа соответственно для М400 и 500.

Некоторые цементные заводы выпускают для производства асбестоцементных изделий портландцемент высшей категории качества М400 и 500. Этот цемент должен содержать не менее 55% $C_3S$, не более 0,75% свободной CaO, 4—8% $C_3A$. Остальные технические требования аналогичны тем, которые предъявляются ГОСТ 9835—77. Этому цементу присвоен государственный Знак качества.

В состав портландцемента для асбестоцементных изделий обычно не вводят какие-либо другие добавки, кроме гипса. Лишь по согласованию между заводом-поставщиком и потребителем допускается введение не более 3% добавок, улучшающих свойства цемента. Начало схватывания цемента должно наступать не ранее чем через 1 ч 30 мин, а конец схватывания — не позднее чем через 10 ч от начала его затворения.

## § 8. Другие виды портландцемента

К специальным видам портландцемента следует отнести:

цемент для защиты от радиационных излучений — содержит барий, стронций, бор, железо и другие элементы;

цемент для жаропрочных бетонов — содержит тонкомолотые добавки магнезита, хромита, талька, шамота, соединения бария;

магнезиальный портландцемент — содержит около 10% MgO;

сланцезольный портландцемент — содержит добавку 15—25% высокодисперсной золы от сжигания горючих сланцев;

белитопортландцемент — содержит добавку 30—60% высушенного тонкомолотого белитового шлама;

цементно-полимерное вяжущее — содержит портландцемент с введением при его применении поливинилацетатной эмульсии, естественного или синтетического латексов, эпоксидной смолы, фуриловой смолы и т. д. в количестве 1—20%;

портландцемент с микронаполнителями — содержит добавку тонкомолотых кварцевого песка, известняка и других пород с относительно невысокой адсорбционной способностью по отношению к $Ca(OH)_2$; наиболее известны следующие составы: песчанистый портландцемент — 40—50% тонкомолотого кварцевого песка; карбонатный портландцемент — 20—30% тонкомолотого карбонатного компонента. При твердении смешанного цемента такого состава образуются гидрокарбоалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ и обычные продукты гидратации портландцемента (цемент разработан и изучен В. Н. Юнгом, А. С. Пантелеевым, В. М. Колбасовым).

# ГЛАВА XV

# ГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Глиноземистый цемент представляет собой быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, являющееся продуктом тонкого измельчения обожженной до плавления или спекания сырьевой смеси, состоящей из бокситов и известняков и рассчитанной на преобладание в готовом продукте низкоосновных алюминатов кальция.

## § 1. Химический состав

В настоящее время глиноземистый цемент производится во многих странах разными методами и из различного сырья, вследствие чего химический состав его колеблется в очень широких пределах: 30—50% $Al_2O_3$; 35—45% $CaO$; 5—15% $SiO_2$; 5—15% $Fe_2O_3$; 1,5—2,5% $TiO_2$; 0,5—1,5% $MgO$; 0,1—1% $SO_3$; 0—1% $(Na_2O+K_2O)$. Главными окислами являются $Al_2O_3$, $CaO$, $SiO_2$ и $Fe_2O_3$; второстепенными, присутствующими в качестве примесей,— $TiO_2$, $MgO$ и др. Область глиноземистого цемента в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ располагается в поле кристаллизации однокальциевого алюмината (CA).

Влияние отдельных окислов на процесс спекания сырьевых смесей глиноземистого цемента может быть охарактеризовано следующим образом.

**Окись алюминия** обеспечивает легкоплавкость сырьевой смеси и образование в цементе алюминатов кальция. Количество $Al_2O_3$ в смеси не должно быть ниже 30—32%, так как в противном случае в цементе будут образовываться высокоосновные алюминаты кальция, ухудшающие его качество. Чрезмерное увеличение содержания $Al_2O_3$ (сверх 45—50%) также неблагоприятно вследствие образования в системе повышенного количества минералов $CA_2$ и $CA_6$, которые характеризуются меньшей активностью, чем CA.

**Окись кальция** является основным компонентом цемента, входящим в состав всех основных его минералов. В зависимости от содержания $CaO$ глиноземистые цементы разделяются на две группы: высокоизвестковые, в которых содержание окиси кальция превышает 40%, и малоизвестковые, содержащие менее 40% окиси кальция. В цементах с высоким содержанием $CaO$ наряду с основным минералом CA образуется в том или ином количестве минерал $C_5A_3$, а в цементах с низким содержанием $CaO$ — минерал $CA_2$.

**Окись железа** в количестве 5—10% оказывает благоприятное влияние и на процесс минералообразования, и на свойства цемента; при содержании же $Fe_2O_3$ в количествах, превышающих 10—15%, качество цемента снижается.

**Двуокись кремния** в количестве 4—5% способствует более равномерному плавлению шихты, что ускоряет завершение процессов минералообразования. Однако увеличение содержания $SiO_2$ сверх 5—10% отрицательно влияет на качество цемента вследствие образования медленно гидратирующихся низкоосновных силикатов кальция и геленита.

**Окись магния** в количестве 1—2% способствует ускорению протекания реакций минералообразования вследствие понижения температуры плавления и вязкости высокоглиноземистых расплавов. С увеличением содержания MgO сверх 2% возрастает количество $Al_2O_3$, связываемой в магнезиальную шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$), что отрицательно сказывается на активности цемента. Поэтому стремятся к тому, чтобы содержание окиси магния в глиноземистом цементе не превышало 2%.

**Двуокись титана $TiO_2$** содержится в глиноземистых цементах в количестве 1—3% в основном в виде минерала $CaO \cdot TiO_2$ (перовскита), не обладающего вяжущими свойствами. В небольших количествах $TiO_2$ можно считать нейтральной добавкой, но при увеличении содержания этого окисла сверх 3% активность глиноземистого цемента понижается.

**Окиси калия и натрия** снижают температуру плавления сырьевой смеси, но отрицательно влияют на качество цемента. Большая часть щелочных окислов входит в состав стекловидной фазы и образует твердые растворы с минералами цемента.

**Пятиокись фосфора** в небольшом количестве — до 1% — не оказывает существенного влияния на свойства цемента, а при содержании $P_2O_5$ более 1% прочность цемента снижается.

**Окись хрома** даже в небольшом количестве отрицательно влияет на активность цемента.

## § 2. Минералогический состав

В соответствии с диаграммой состояния преобладающей кристаллической фазой в глиноземистых цементах является однокальциевый алюминат (CA). Однако помимо CA в глиноземистых цементах присутствуют, и часто в значительных количествах, $C_2AS$, $C_5A_3$, $C_3A_5$, $C_2S$ и ряд других минералов.

**Однокальциевый алюминат** $CaO \cdot Al_2O_3$ в составе промышленных глиноземистых цементов редко наблюдается в чистом виде. Как правило, однокальциевый алюминат образует твердые растворы с однокальциевым ферритом (до 15%), окисью железа (до 10%), однокальциевым хромитом, окислами хрома, марганца и некоторых других элементов, в результате чего показатели светопреломления минерала сильно колеблются.

Однокальциевый алюминат может образовываться по реакциям в твердой фазе и путем кристаллизации из расплава. В зависимости от условий обжига и охлаждения, а также химического состава расплава форма кристаллов CA может быть различной. При равновесной кристаллизации из расплава кристаллы CA характеризуются призматической формой, быстрое же охлаждение расплава приводит к появлению дендритоподобных сростков. Кристаллам CA свойственны хорошая спайность, нередко с отчетливым двойникованием, и прямое погасание. Образование CA ускоряется при введении в сырьевую смесь фтористых соединений ($CaF_2$, $Na_2SiF_6$ и т. п.) и борного ангидрида в количестве 0,5—2,0%. Температура плавления минерала равна 1873 К.

Структура CA составлена тетраэдрами $[AlO_4]^{5-}$, имеющими общие кислороды, и катионами $Ca^{2+}$, располагающимися в октаэдрических пустотах. Координация атомов кальция по кислороду нерегулярна и равна 6 и 7. С нерегулярной координацией атомов $Ca^{2+}$ и $Al^{3+}$ связывают высокую гидратационную активность однокальциевого алюмината.

**Пятикальциевый трехалюминат** $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Состав этого минерала изображается также и формулой $C_{12}A_7$. В глиноземистом цементе минерал наблюдается в виде двух модификаций: устойчивой $\alpha$-$C_{12}A_7$ и неустойчивой $\alpha'$-$C_{12}A_7$. Кристаллы $\alpha$-$C_{12}A_7$ обычно характеризуются округлой формой, изотропны и содержат мало примесей. В восстановительных условиях могут растворять некоторое количество карбидов, в результате чего показатель светопреломления минерала может повышаться с $N=1{,}608$ до $N=1{,}620$.

Кристаллы $\alpha'$-$C_{12}A_7$ имеют вид табличек или игл и характеризуются плеохроизмом от голубовато-зеленых до оливково-зеленых тонов. В метастабильном $\alpha'$-$C_{12}A_7$ могут растворяться в различных количествах $SiO_2$, MgO, $Fe_2O_3$, FeO и некоторые другие окислы, в связи с чем окраска его и показатели преломления изменяются в значительных пределах. В частности, при растворении окиси марганца в $\alpha'$-$C_{12}A_7$ цвет минерала становится фиолетовым. Ряд исследователей, учитывая растворенные вещества, предлагает изображать метастабильный $\alpha'$-$C_{12}A_7$ формулой $6CaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot FeO \cdot SiO_2$. При этом часть $SiO_2$ в минерале может замещаться двуокисью титана, а FeO — окисью магния. Плавится $C_6A_4F''S$ при температуре 1653 К с разложением. В последнее время приведены и такие составы сложных соединений: $22CaO \cdot 17Al_2O_3 \cdot 3FeO \cdot 2SiO_2$ и $14CaO \times \times 9Al_2O_3 \cdot 1{,}8FeO \cdot SiO_2 \cdot 0{,}05F \cdot 0{,}2MgO$. Они кристаллизуются в виде волокон и игл.

Структура устойчивого $\alpha$-$C_{12}A_7$, относящегося к кубической системе, выполнена октаэдрами $[AlO_6]^{9-}$ и тетраэдрами $[AlO_4]^{5-}$. Кальций имеет координационное число 8. Структура $\alpha'$-$C_{12}A_7$ с достаточной определенностью еще не установлена. Минерал кристаллизуется в ромбической, триклинной или моноклинной системах.

В составе глиноземистых цементов обычно присутствует метастабильный $\alpha'$-$C_{12}A_7$, обладающий ярко выраженной гидратационной активностью.

**Однокальциевый двухалюминат** $CaO \cdot 2Al_2O_3$. Имеет распространение и другое выражение состава этой фазы глиноземистого цемента — $3CaO \cdot 5Al_2O_3$, которое, однако, считается менее точным. Минерал существует в двух модификациях: устойчивой и неустойчивой. Устойчивый $\alpha$-$CA_2$ кристаллизуется в цементе в виде крупных призматических кристаллов, длина которых достигает иногда нескольких сантиметров. Поляризационная окраска $\alpha$-$CA_2$ в зависимости от примесей ($Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$ и т. п.) может быть синей, зеленой или красной. Неустойчивый $\alpha'$-$CA_2$ в глиноземистом цементе обычно не образуется. При температуре 2043 К минерал инконгруэнтно плавится. Минерал $CA_2$ образуется в глиноземистых цементах с пониженным содержанием извести. С водой реагирует менее энергично, чем CA и $C_5A_3$.

**Геленит** $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. В глиноземистом цементе геленит содержит примеси MgO, $Fe_2O_3$, FeO, $TiO_2$, и щелочных окислов. В минерале могут растворяться также в повышенном количестве CaO, $Al_2O_3$ и $SiO_2$. С соединениями мелилитовой группы (окерманитом, анортитом и др.) геленит образует ряд ограниченных твердых растворов. Наличие примесей различных веществ обусловливает зональное строение кристаллов геленита, непостоянство его окраски и величины показателей светопреломления. Кристаллизуется геленит в виде таблиц или призм, но часто в глиноземистых цементах наблюдаются и крестообразные кристаллы этого минерала. С однокальциевым алюминатом геленит дает тонкоструктурные прорастания.

Структура геленита выполнена полиэдрами $[Si_2O_7]^{6-}$, $[AlO_4]^{5-}$ и $[CaO_8]^{10-}$. Координация в решетке весьма симметричная, вследствие чего минерал отличается невысокой гидратационной активностью.

**Другие минералы глиноземистого цемента.** В состав глиноземистого цемента входят также $\gamma$- и $\beta$-$C_2S$ и твердые растворы алюмоферритов кальция в пределах составов $C_6A_2F$—$C_2F$. Свойства этих минералов уже были рассмотрены при характеристике портландцемента (см. гл. XI).

При повышенном содержании железа в глиноземистом цементе возможно присутствие CF, $CF_3$, $Fe_2O_3$ и FeO. Однокальциевый феррит (CF) кристаллизуется в виде хорошо оформленных таблитчатых кристаллов темно-красного или черного цвета. При растворении в нем соответствующего количества $Fe_2O_3$ образуется минерал $CF_2$, кристаллы которого имеют коричнево-красную окраску. Магнетит $Fe_2O_3$ выделяется в виде непрозрачных кубических кристаллов черного цвета, а вюстит FeO — в виде зерен черного цвета.

В цементах с высоким содержанием окиси магния и глинозема образуется магнезиальная шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ в виде октаэдрических кристаллов. Окись магния может также входить в состав окерманита $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, сложного четверного соединения $6CaO \times \times 4Al_2O_3 \cdot MgO \cdot SiO_2$ и присутствовать в виде периклаза.

Двуокись титана образует в глиноземистом цементе минерал перовскит $CaO \cdot TiO_2$, который кристаллизуется в виде мелких ромбических зерен и реже дендритов. Перовскит часто оказывается

включенным в качестве механической примеси в состав других минералов.

При сильных восстановительных условиях в присутствии кокса в цементе образуются ольдгамит CaS в виде мелких бесцветных изотропных зерен и карбид кальция $CaC_2$:

| Минералы, образующиеся в окислительной среде | Минералы, образующиеся в восстановительной среде |
|---|---|
| $CaO \cdot Al_2O_3$ | $CaO \cdot Al_2O_3$ |
| α- и α′-$5CaO \cdot 3Al_2O_3$ | α- и α′-$5CaO \cdot 3Al_2O_3$ |
| $CaO \cdot 2Al_2O_3$ | $CaO \cdot 2Al_2O_3$ |
| γ-, β-$2CaO \cdot SiO_2$ | γ-, β-$2CaO \cdot SiO_2$ |
| $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ | $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ |
| Твердые растворы $C_6A_2F - C_2F$ | $6CaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot MgO \cdot SiO_2$ |
| $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | $6CaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot FeO \cdot SiO_2$ |
| $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ | $Fe_3O_4$ |
| MgO | FeO |
| $MgO \cdot Al_2O_3$ | MgO |
| $CaO \cdot TiO_2$ | $MgO \cdot Al_2O_3$ |
| $CaSO_4$, $K_2SO_4$ | $CaO \cdot TiO_2$ |
| | CaS |

Образование сульфидов отрицательно сказывается на гидратационной активности цементов.

В зависимости от минералогического состава глиноземистых цементов некоторые исследователи разделяют их на два типа: I — содержащие CA и $C_{12}A_7$ и обладающие высокой начальной прочностью; II — содержащие CA и $CA_2$ и характеризующиеся нарастанием прочности в более поздние сроки и большей огнеупорностью.

## § 3. Производство глиноземистого цемента

Глиноземистый цемент получается двумя способами: плавлением или спеканием соответствующих сырьевых смесей. Выбор того или другого способа зависит в основном от химического состава боксита и типа применяемого теплового агрегата. Например, при использовании богатого железом боксита не может быть применен метод спекания вследствие близости температур спекания и плавления шихты, что неизбежно приведет к расплавлению части материала в печи и расстройству ее работы.

Сырьем для производства глиноземистого цемента служат бокситы и известняки. Известны опыты по применению для производства глиноземистого цемента каолина, алунита, отходов глиноземистого производства и некоторых других веществ, однако невысокое содержание окиси алюминия, наличие большого количества $SiO_2$ и других окислов в этих веществах создают значительные технологические трудности, снижают качество цемента и повышают его стоимость, вследствие чего названные породы и отходы промышленности не нашли широкого практического применения.

Бокситами называются горные породы, состоящие в основном из гидратов окиси алюминия и содержащие в качестве примесей глинистые вещества, кварцсодержащие породы, гидроокиси железа и т. д. По химическому составу бокситы неоднородны. Содержание

в них отдельных окислов колеблется в следующих пределах: 30—75% $Al_2O_3$, 2—20% $SiO_2$, 2—40% $Fe_2O_3$, 0—5% $TiO_2$, 10—25% связанной воды.

Пригодность бокситов для производства глиноземистого цемента оценивается по величине его кремниевого модуля (коэффициента качества), представляющего отношение весовых содержаний $Al_2O_3$ к $SiO_2$. Коэффициент качества бокситов марок Б-2, Б-3, Б-7, идущих на производство цемента, равен соответственно 7,5 и 5,6. Величина коэффициента качества у бокситов, используемых для производства цемента, должна быть более 2.

К известняку, применяемому для производства глиноземистого цемента, не предъявляется каких-либо особых требований, кроме ограничения содержания до 1,5% $SiO_2$ и 2% MgO. При расчете состава шихты для производства глиноземистого цемента в настоящее время пользуются приближенной эмпирической формулой

$$\frac{\text{Известняк}}{\text{Боксит}} = \frac{1{,}857SiO_2(\text{бокс.}) + 0{,}55Al_2O_3(\text{бокс.}) + 0{,}5Fe_2O_3(\text{бокс.}) - CaO(\text{бокс.})}{CaO(\text{изв.}) - [1{,}857SiO_2(\text{изв.}) + 0{,}55Al_2O_3(\text{изв.}) + 0{,}5Fe_2O_3(\text{изв.})]}$$

Помимо этого, работники промышленности придерживаются требований технологических карт о допустимом содержании $SiO_2$, $TiO_2$, MgO и оптимальном коэффициенте качества боксита, равном 5—7, а также подбирают такие условия технологического процесса, которые обеспечивают высокое качество цемента.

Из одной и той же сырьевой смеси при разных способах производства получают глиноземистые цементы различного минералогического состава.

**Способ плавления.** Производство глиноземистого цемента способом плавления получило более широкое распространение, чем производство его по способу спекания. Обусловлено это присутствием в большинстве бокситов окиси железа и других легкоплавких примесей, приближающих температуру плавления шихты к температуре ее спекания и тем самым затрудняющих практическое осуществление процесса спекания. При производстве цемента способом плавления исключается необходимость в очень тонком помоле сырьевых компонентов и создаются условия для удаления из его состава части железа и кремнезема в виде чугуна и ферросилиция.

Плавление шихты осуществляется в восстановительных и окислительных условиях в вагранках, доменных печах, электрических дуговых печах, конвертерах и вращающихся печах. Вагранки, ванные печи, конвертеры и вращающиеся печи практически вытеснены в настоящее время доменными и электродуговыми печами.

При получении глиноземистого клинкера и чугуна в *доменной печи* сырьевая смесь составляется из следующих компонентов: железистого боксита, известняка, металлического лома и кокса. Материалы подаются на колошник печи и загружаются в шахту посредством специального устройства слоями: слой сырьевой смеси,

слой кокса и т. д. Шлак и чугун образуют в печи два слоя и удаляются из нее периодически через разные течки. Температура выходящего шлака составляет 1873—1973 К. Охлаждение шлака осуществляется в изложницах (специальных формах). Режим охлаждения расплава должен быть следующим: до 1673 К быстрое охлаждение, чтобы предотвратить кристаллизацию больших количеств геленита, а затем медленное охлаждение. Бокситы, применяемые при этом способе производства, могут содержать неограниченное количество окислов железа, так как железо восстанавливается углеродом и переходит в состав чугуна. Окись кремнезема восстанавливается в небольшой степени, поэтому и в этом случае требуется применение малокремнеземистого боксита.

Плавление сырьевых смесей в сильно восстановительных условиях применяют в тех случаях, когда в шихте присутствует большое количество $SiO_2$ (некондиционные бокситы). Плавление осуществляется в *электродуговых печах* по режиму, специально подобранному для интенсивного восстановления кремнекислоты. Шихта составляется из боксита, известняка, металлического лома и восстановителя в виде кокса. Реакция восстановления идет в две стадии:

$$SiO_2 + C \rightleftarrows SiO + CO$$

$$SiO + C \rightleftarrows Si + CO$$

Восстановление кремния начинается при 1423—1473 К и ускоряется с повышением температуры. Основными условиями полного восстановления кремния за короткое время обжига являются избыток углерода и температура порядка 2073—2273 К. Часть кремния (до 15%) при этом улетучивается, а остающееся количество растворяется в расплаве также восстановленного металлического железа и образует малокремнистый ферросилиций. Высокоглиноземистый шлак, имеющий плотность порядка 3000 кг/м$^3$, и ферросилиций, плотность которого достигает 6500 кг/м$^3$, расслаиваются в печи и выпускаются раздельно при 1823—1923 К.

В электродуговые печи сырье подается в виде кусков размером 20—40 мм, причем известняк предварительно обжигают до удаления $CO_2$, а боксит сушат, а иногда и обжигают для обезвоживания. Применение влажного боксита и неразложенного известняка ухудшает работу печи, так как эти материалы, попадая сразу в зону высоких температур, интенсивно разлагаются и выделяющиеся пары воды и $CO_2$ вызывают бурление расплава, взрывы и выбросы.

Электродуговые печи применяют и для получения глиноземистого цемента в окислительных условиях. В этом случае шихта должна содержать небольшое количество кремнезема и в ее составе отсутствует восстановитель (кокс). Температура обжига малокремнеземистой шихты составляет 1973—2073 К, вследствие чего несколько повышается срок службы футеровки и электродов и значительно уменьшается расход электроэнергии.

**Способ спекания.** Производство глиноземистого цемента способом спекания заключается в обжиге тонкоизмельченной однород-

ной смеси боксита и известняка при 1423—1523 К, при которых материал подвергается лишь частичному плавлению. При этом способе производства все нелетучие соединения, входящие в состав сырьевых компонентов, переходят в состав цемента, поэтому к сырью должны предъявляться повышенные требования в части содержания в нем нежелательных примесей. Непригодны для обжига методом спекания, как уже отмечалось, бокситы с высоким содержанием окислов железа и кремнекислоты. Повышенное требование к сырью и ряд технологических трудностей производства привели к тому, что способ спекания не получил широкого распространения, несмотря на такие его положительные качества, как невысокий удельный расход тепла, получение легкоразмалываемого клинкера, возможность применения большинства печей силикатной промышленности и любого вида топлива.

Производство глиноземистого цемента способом спекания осуществляется в камерных, кольцевых, туннельных, шахтных и вращающихся печах, а также на спекательной решетке.

**Комплексное производство.** Помимо основного производства в доменной печи глиноземистого шлака и чугуна известны комплексные производства глиноземистого цемента и таких продуктов, как фосфор и серная кислота. Для одновременного получения глиноземистого цемента и фосфора используются апатитовый концентрат, получаемый при обогащении природных апатитов, боксит и кокс. При плавлении шихты в электропечи происходят восстановление фосфора и его возгонка. Остающийся глиноземистый шлак содержит до 2% $P_2O_5$ и 0,7% F. Получающийся цемент по качеству не уступает нормальному глиноземистому цементу.

При замене известняка гипсом можно осуществить одновременное производство глиноземистого цемента и серной кислоты. Ангидрит ($CaSO_4$) под воздействием углерода кокса разлагается с выделением $SO_2$ и CaO. Сернистый газ улетучивается и поступает на переработку в серную кислоту, а окись кальция вступает в реакцию с $Al_2O_3$ и другими кислотными компонентами сырьевой смеси, образуя минералы глиноземистого цемента.

## § 4. Процессы, протекающие при обжиге шихт

В процессе нагревания сырьевой смеси в интервале температур от 523 до 1273 К удаляется вода из бокситов, а при температуре примерно 1173 К начинается разложение $CaCO_3$. Температура полного обезвоживания гидраргиллита составляет 603—643 К, бемита — 823—853 К, диаспора — 813—863 К, глинистых минералов — 1273—1373 К. Реакция между CaO и $Al_2O_3$ начинается при температуре 1073—1173 К с образованием в качестве первичной фазы однокальциевого алюмината. При 1273—1373 К образуется $CA_2$, а выше 1473 К — $C_5A_3$ и $C_3A$. Ферриты кальция CF и $C_2F$ образуются при 1173—1473 К, а алюмоферриты кальция состава $C_6A_2F$ — $C_2F$ и твердые растворы $C_6A_4FS$ (где $F^{2+}$) и $C_6A_4MS$ — выше 1473 К.

В восстановительных условиях наблюдается распад ферритов и алюмоферритов кальция и образование металлического железа. В небольшом количестве в этих условиях образуется и элементарный кремний.

Особенностью структуры спеченного клинкера являются чрезвычайно мелкие кристаллы алюминатов кальция и коричневая, почти непрозрачная масса, в состав которой входят окислы железа.

В плавленых глиноземистых клинкерах моноалюминат кальция образует крупные призматические и скелетные кристаллы, в промежутках между которыми кристаллизуются геленит, $\beta$-$C_2S$ и другие минералы.

Быстроохлажденные клинкеры содержат значительное количество не успевшей закристаллизоваться стекловидной фазы.

Плавленый глиноземистый клинкер отличается высокой твердостью (7,0—7,5 по шкале Мооса), вследствие чего измельчение его сопровождается более высоким расходом электроэнергии (290—400 МДж на 1 т цемента), чем при помоле портландцемента. Дробление и помол клинкера осуществляются в тех же агрегатах, что и при производстве портландцемента. По ГОСТ 969—77, тонкость помола глиноземистого цемента должна характеризоваться остатком не выше 10% на сите № 008. При помоле допускается введение в состав глиноземистого цемента до 2% специальных добавок, интенсифицирующих процесс его измельчения и не ухудшающих качество цемента. В качестве таких добавок могут применять угольную мелочь, кирпичный бой, лигнин.

Вследствие большого износа мелющих тел при помоле глиноземистого цемента необходимо чаще, чем при помоле портландцемента, снимать диаграммы помола и своевременно производить догрузку и перегрузку мельниц.

## § 5. Гидратация и твердение глиноземистого цемента

При твердении глиноземистого цемента наиболее важное значение имеют процессы гидратации алюминатов кальция и тип образующихся кристаллогидратов. Возможные реакции алюминатов кальция с водой, обобщенные И. Талабером, приведены в табл. 23. Как видно из таблицы, чистые алюминаты реагируют с водой по близким схемам и с образованием одинаковых продуктов. Однако вероятность протекания каждой из названных реакций у разных минералов неодинакова вследствие различия соединений по растворимости. Возникающие пересыщенные водные растворы характеризуются разной концентрацией окислов $Al_2O_3$ и CaO и, как следствие этого, из них выкристаллизовываются гидроалюминаты кальция разного состава. Например, реакции 4, 8, 12 идут только при температурах выше 303 К.

Однокальциевый алюминат в процессе гидратации образует пересыщенный раствор с молекулярным отношением $CaO : Al_2O_3$, близким к 1, из которого при 293—298 К выкристаллизовывается в

Таблица 23

**Возможные реакции взаимодействия с водой алюминатов кальция**

| № реакции | Минерал | Реакции |
|---|---|---|
| 1 | CA | $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$ |
| 2 | | $CA + 5{,}5H \rightarrow 0{,}5C_2AH_8 + 0{,}5AH_3$ |
| 3 | | $CA + 5{,}5H \rightarrow 0{,}25C_4AH_{13} + 0{,}75AH_3$ |
| 4 | | $CA + 4H \rightarrow 0{,}33C_3AH_6 + 0{,}66AH_3$ |
| 5 | $C_{12}A_7$ | $C_{12}A_7 + 60H \rightarrow 2CAH_{10} + 5C_2AH_8$ |
| 6 | | $C_{12}A_7 + 51H \rightarrow 6C_2AH_8 + AH_3$ |
| 7 | | $C_{12}A_7 + 51H \rightarrow 3C_4AH_{13} + AH_3$ |
| 8 | | $C_{12}A_7 + 33H \rightarrow 4C_3AH_6 + 3AH_3$ |
| 9 | $CA_2$ | $CA_2 + 13H \rightarrow CAH_{10} + AH_3$ |
| 10 | | $CA_2 + 9{,}5 \rightarrow 0{,}5C_2AH_8 + 1{,}5AH_3$ |
| 11 | | $CA_2 + 8{,}5H \rightarrow 0{,}25C_4AH_{13} + 1{,}75AH_3$ |
| 12 | | $CA_2 + 7H \rightarrow 0{,}33C_3AH_6 + 1{,}66AH_3$ |

виде мелких пластинчатых кристаллов гидроалюминат кальция состава $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$. С течением времени выделившаяся твердая фаза перекристаллизовывается с образованием пластинчатых кристаллов $C_2AH_8$ и геля гидрата окиси алюминия. Одновременно увеличивается отношение $CaO : Al_2O_3$ в растворе до 2—4 и из него кристаллизуются $C_2AH_8$ и $C_4AH_{13}$, а также $C_3AH_{12}$, являющееся твердым раствором двух- и четырехосно́вного гидроалюминатов кальция. В смесях CA с вольским песком состава 1 : 3 в начальные сроки твердения продукты гидратации представлены в основном $CAH_{10}$, $C_2AH_8$ и гидратом окиси алюминия в виде бемита и частично гиббсита. Однокальциевый алюминат схватывается медленно, но твердеет очень быстро.

Минерал $C_{12}A_7$ взаимодействует с водой очень активно и схватывается уже по истечении нескольких минут. Раствор при гидратации $C_{12}A_7$ уже в начальный период характеризуется высоким пересыщением и из него кристаллизуются высокоосно́вные гидроалюминаты кальция $C_4AH_{13}$ и $C_3AH_{12}$. Выделяющиеся кристаллы образуют пленки на негидратированных зернах $C_{12}A_7$, замедляя дальнейшее растворение последних. Количество CaO в растворе по этой причине уменьшается и создаются условия для кристаллизации $C_2AH_8$ и $CAH_{10}$. В процессе гидратации $C_{12}A_7$ выделяется гель гидроокиси алюминия, но в меньшем количестве, чем при твердении CA. В результате быстрого схватывания минерала снижается степень его гидратации в начальные сроки и оказывается относительно менее высокая прочность. Причинами пониженной прочности образцов из $C_{12}A_7$ (по сравнению с CA) являются также склонность высокоосно́вных гидроалюминатов кальция к перекристаллизации с образованием $C_2AH_8$ и кубического $C_3AH_6$ и невысо-

кое содержание гиббсита, который способствует упрочнению гелекристаллического каркаса цементного камня.

Метастабильный $\alpha'$-$C_{12}A_7$, имеющий состав $C_6A_4M$, взаимодействует с водой менее активно, чем стабильный $C_{12}A_7$ и CA. Начало схватывания этого минерала наступает через 7—16 ч после затворения ,и образцы из него характеризуются невысокой прочностью.

В результате гидратации $CA_2$ образуются те же продукты, что и при твердении CA, но процесс протекает со значительно меньшей скоростью. При гидратации $CA_2$ выделяется в большом количестве $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Геленит взаимодействует с водой настолько медленно, что его считают практически инертным минералом. Однако в присутствии 2—7% окиси кальция кристаллический и особенно стекловидный геленит затвердевает с образованием сравнительно прочных структур.

Другие минералы глиноземистого цемента $C_2S$, $C_4AF$, $C_3A$ и $C_2F$ гидратируются и гидролизуются по схемам, уже рассмотренным в разделе о портландцементе, с образованием гидроалюминатов, гидроферритов и гидросиликатов кальция. Шпинель, однокальциевый феррит, минералы мелилитовой группы, $Fe_3O_4$ и FeO оказываются практически инертными примесями в глиноземистом цементе.

Гидратация глиноземистого цемента в избытке воды сопровождается образованием метастабильного пересыщенного раствора с соотношением $CaO/Al_2O_3 = 1{,}1—1{,}2$. Из раствора выделяются $CAH_{10}$, $C_2AH_8$, $C_4AH_{13}$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ в виде мелких пластинчатых кристаллов. Часть продуктов реакции вначале имеет вид геля. С течением времени кристаллогидраты образуют сростки и цементный камень упрочняется. В дальние сроки прочность затвердевшего камня глиноземистого цемента достигает 70—80 МПа.

В присутствии $CO_2$ в твердеющей системе возможно образование промежуточного соединения $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$ (карбоалюмината кальция). При продолжающемся воздействии $CO_2$ в затвердевшем камне происходит распад гидроалюминатов кальция с образованием устойчивых соединений — $CaCO_3$ и $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (гиббсита):

$$3(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O) + 3CO_2 \rightarrow 3CaCO_3 + 3(Al_2O_3 \cdot 3H_2O) + 21H_2O$$

Подобного рода разложение гидроалюминатов кальция происходит и под воздействием щелочных карбонатов. В присутствии $CaSO_4$ образуется гидросульфоалюминат кальция, характеризующийся более высокой стабильностью, чем гидроалюминаты кальция.

## § 6. Строительно-технические свойства глиноземистого цемента

Глиноземистый цемент, полученный в восстановительных условиях, имеет светло-серый цвет, а полученный в окислительных условиях изменяет свою окраску от коричневой до черной.

Плотность глиноземистого цемента равна 3000—3200 кг/м³, объемная масса в рыхом состоянии 1000—1300 кг/м³ и в уплотненном — 1600—1800 кг/м³.

Количество воды, необходимое для получения из глиноземистого цемента теста нормальной густоты, несколько выше, чем у портландцемента, и составляет 23—28%. Глиноземистый цемент не является быстросхватывающимся продуктом: начало его схватывания, по ГОСТ 969—77, должно наступать не ранее 45 мин, а конец — не позднее 12 ч после затворения его водой. С увеличением тонкости помола цемента и повышением температуры воды сроки схватывания цемента сокращаются. Для регулирования сроков схватывания глиноземистого цемента применяются различные добавки. Ускоряют схватывание $Ca(OH)_2$, LiCl, $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$, $NaSO_4$, $K_2SO_4$, $CaSO_4$, $FeSO_4$, портландцемент и другие вещества, а замедляют — NaCl, KCl, $CaCl_2$, $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, бура, борная и винная кислоты, глицин, глицерин, сахар, уксуснокислый натрий. Эффективность действия добавок зависит от их количества, и отдельные из них ($MgCl_2$, $CaCl_2$, уксусная кислота) до определенного содержания замедляют схватывание, а при более высоком содержании, наоборот, ускоряют схватывание.

Отличительным свойством глиноземистого цемента является быстрое нарастание прочности при его твердении. Уже по истечении 10—15 ч твердения прочность изделий из глиноземистого цемента оказывается достаточной для введения их в эксплуатацию (15—20 МПа), а к суточному возрасту составляет 80—90% от марочной. Марка глиноземистого цемента соответствует минимальному пределу прочности при сжатии образцов-призм 40×40×160 мм, приготовленных из раствора состава 1 : 3 пластичной консистенции через 3 сут твердения. Образцы первые 6 ч твердеют на воздухе, далее — в воде. Согласно ГОСТ 969—77, глиноземистый цемент выпускают трех марок: 400, 500 и 600, причем в отличие от портландцемента марочная прочность глиноземистого цемента определяется через 3 сут со дня изготовления. В большинстве случаев максимум прочности достигается к 1—3 годам твердения, после чего прочность начинает снижаться. Максимальное значение прочности у глиноземистых цементов на 40—50% превышает их марочную прочность.

Получению изделий с высокой прочностью благоприятствуют влажная среда и температура твердения порядка 288—293 К. При твердении на воздухе начальная прочность изделий также является очень высокой, но в последующие сроки прирост прочности замедляется.

Причинами периодических спадов и увеличений прочности цементного камня из глиноземистого цемента являются:

1) превращение метастабильных пластинчатых гидроалюминатов кальция в стабильные $C_3AH_6$ и $AH_3$, сопровождающееся увеличением пористости системы на величину порядка 20—30% вследствие разной плотности гидратов; плотность индивидуальных

соединений, входящих в состав цементного камня на основе глиноземистого цемента, приводится ниже:

| Соединение | $CAH_{10}$ | $C_2AH_8$ | $C_3AH_6$ | $AH_3$ (гиббсит) | $AH_3$ (байерит) | $CaCO_3$ (кальцит) | $CaCO_3$ (ватерит) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Плотность кг/м³ | 1720 | 1950 | 2520 | 2420 | 2520 | 2710 | 2540 |

Так, при реакции $3CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 + 18H$ соединения $C_3AH_6$ и $2AH_3$, как более плотные, занимают только 47,3% того объема, который занимали кристаллы $3CAH_{10}$, а в образующихся порах располагается вода, которая может легко испаряться;

2) превращение пластинчатых гидроалюминатов кальция в более плотные $CaCO_3$ и $AH_3$ под воздействием $CA_2$;

3) увеличение размеров кристаллов гидроалюминатов кальция и пор, происходящее в результате различных процессов перекристаллизации в цементном камне (под влиянием температуры, влажности и т. п.).

Уменьшить спады прочности цементного камня можно путем подбора минимального («критического») водоцементного отношения и увеличения расхода цемента. Тогда выделяющаяся при переходе пластинчатых гидроалюминатов кальция в кубические свободная вода связывается избыточным количеством непрореагировавшего цемента.

Количество выделяющегося тепла уже за первые сутки твердения составляет 70—80% от общего его количества, которое может выделиться при полной гидратации цемента ($5 \cdot 10^5$ Дж/кг). Происходящее при этом повышение температуры твердеющей массы (до 303—333 К) изменяет кинетику гидратации отдельных минералов и отрицательно влияет на прочность.

Повышение температуры интенсифицирует процесс гидратации всех минералов, что приводит к быстрому образованию большого количества мелкокристаллических и гелеобразных продуктов реакций, которые за короткий период твердения не могут срастись с образованием прочного кристаллического каркаса. Препятствует упрочнению кристаллического каркаса и явление перекристаллизации первичных пластинчатых кристаллов $CAH_{10}$, $C_2AH_8$, $C_4AH_{14}$ и $C_3AH_{12}$, являющихся метастабильными при комнатной температуре, в устойчивый кристаллогидрат $C_3AH_6$. При обычной температуре этот процесс протекает медленно и не вызывает резких изменений прочности твердеющего цемента, а при температурах выше 303 К образование $C_3AH_6$ происходит интенсивно и сопровождается значительным понижением прочности. Кристаллы $C_3AH_6$ имеют кубическую форму и не могут образовывать с пластинчатыми гидроалюминатами кальция смешанных кристаллов, которые не уменьшали бы прочности кристаллического каркаса. Однако постепенно кубические кристаллы образуют самостоятельный кристаллический сросток и полностью или частично восстанавливают прочность цемента. Наибольшее снижение прочности цементного камня наблюдается в возрасте до 28 сут водного твердения; к одному году показатели прочности цементных образцов, твердевших при 288—

293 К и 308—318 К, несколько выравниваются. Чем выше температура твердеющего цемента и длительнее ее воздействие, тем значительнее снижается прочность. Ослабление структуры цементного камня под воздействием повышенной температуры происходит до некоторого предела и не сопровождается полным его разрушением.

Пропаривание и автоклавная обработка изделий на глиноземистом цементе приводят к снижению их прочности (укрупнение кристаллов, рост пористости и т. п.), в связи с чем эти способы интенсификации твердения вяжущих веществ для глиноземистого цемента не применяются.

При использовании глиноземистого цемента в массивном бетоне во внутренней части последнего наблюдается повышение температуры до 333 К, что приводит к ослаблению кристаллической структуры цементного камня. Для предотвращения возможного понижения прочности бетона проводят следующие мероприятия: 1) повышают теплоемкость бетона путем применения холодных заполнителей и холодной воды затворения и увеличивают его теплопроводность за счет повышения разности температур между поверхностной и внутренней частями бетона в результате интенсивной поливки последнего водой, осуществления бетонирования в малом объеме и преимущественно в зимнее время; 2) в состав глиноземистого цемента вводят до 20—25% $CaSO_4$, который связывает гидроалюминаты кальция в сульфоалюминат кальция. Последний оказывается устойчивым при повышенных температурах и предотвращает понижение прочности бетона.

Глиноземистый цемент достаточно интенсивно твердеет и при пониженных положительных температурах. Так, при 278 К прочность камня из глиноземистого цемента в возрасте 3 сут составляет около 80—90%, а при температуре замерзания воды (273 К) — около 50% от его марочной прочности. Затвердевает глиноземистый цемент и при температурах ниже температуры замерзания воды (порядка 272—263 К). Способность глиноземистого цемента достаточно интенсивно твердеть при пониженных температурах объясняется его повышенной экзотермией в начальные сроки гидратации минералов, вследствие чего в массе бетона температура быстро поднимается до нормальной. Если же температура в массе бетона оказывается низкой, то твердение глиноземистого цемента, как и всех других вяжущих веществ, замедляется или прекращается совсем.

В возрасте до 1 сут тесто глиноземистого цемента уменьшает свой объем, а в последующие сроки наблюдается некоторое разбухание цементного камня. Затвердевший глиноземистый цемент отличается высокой стойкостью в минерализованных водах. Причинами этого являются повышенная плотность и водонепроницаемость бетона на глиноземистом цементе, отсутствие в составе цементного камня свободной гидроокиси кальция, незначительная растворимость в воде гидроалюминатов кальция и защитное действие пленок из гидроокиси алюминия, образующихся на гидратированных и негидратированых частичках цемента.

Огнеупорность бетонов на глиноземистом цементе зависит от состава цемента и типа заполнителей и изменяется от 1173 до 2073 К. При использовании в качестве заполнителя дробленого кирпича с содержанием $Al_2O_3$ более 40% получают бетон, устойчивый в интервале температур от 1573 до 1623 К, а с применением силлиманита, карборунда, хромомагнезита, корунда — до 1873 К. На основе безжелезистого глиноземистого цемента и корунда получают бетон с огнеупорностью до 2073 К. Огнеупорность глиноземистого цемента возрастает с увеличением содержания в нем окиси алюминия, но активность и прочность его при этом понижаются. Наиболее благоприятным с точки зрения и огнеупорности, и прочности является состав цемента, отвечающий образованию минерала $CA_2$ и несколько более высокоглиноземистый. Высокая термическая стойкость гидратированных глиноземистых цементов связана с преобладанием в них химически связанной воды.

Глиноземистый цемент стоит дороже портландцемента, поэтому применяется он лишь в тех случаях, когда экономически выгодно используются его специфические свойства. Быстрое твердение и высокая прочность делают глиноземистый цемент ценным материалом при проведении различных восстановительных работ: при прорывах плотин, труб и других аварийных работах, для ремонта дорог и мостов, при срочном возведении фундаментов и т. п.

Повышенная химическая стойкость позволяет применять глиноземистый цемент для тампонирования нефтяных и газовых скважин. Широкое применение получил он на предприятиях пищевой промышленности (сахарной, консервной и т. п.), на бумажных и фотофабриках, на травильных и красильных предприятиях для реакционных чанов и вытяжек, для футеровки шахтных колодцев, тоннелей и во многих других отраслях народного хозяйства.

На основе глиноземистого цемента производится огнеупорный бетон. Применяется он при зимнем бетонировании и для торкретирования.

## § 7. Разновидности глиноземистого цемента

Имеется целый ряд вяжущих веществ, в состав которых входит глиноземистый цемент. Таковы шлакоглиноземистый, песчано-глиноземистый, ангидрито-глиноземистый и расширяющиеся цементы. Названные цементы характеризуются или невысокой стоимостью вследствие использования песка и шлака, или обладают важными специфическими свойствами, как ангидрито-глиноземистый и расширяющиеся цементы.

**Высокоглиноземистый (ВГ) цемент** получают из технического глинозема и карбоната кальция, шихта из которых обжигается при ~1773 К. Химический состав цемента: 72—75% $Al_2O_3$ и 22—25% CaO, а минералогический состав: до 85—90% $CA_2$ и небольшое количество CA и $C_2AS$. Диалюминатный высокоглиноземистый цемент имеет высокую огнеупорность порядка 2023 К, прочность через 3 сут твердения 20—50 МПа и может быть применен как футеро-

вочный материал для различных печей, сушил и других тепловых агрегатов. Технология производства и применения этого цемента разрабатывается И. В. Кравченко, Ю. Ф. Кузнецовой и другими исследователями.

**Ангидрито-глиноземистый цемент** получают совместным помолом 70—75% высокоглиноземистого шлака с 25—30% природного или искусственно полученного ангидрита. Высокоглиноземистый шлак (или кринкер) на ~80% состоит из CA, а также $C_2AS$, $C_{12}A_7$. Ангидрит получают при 873—973 К из двуводного гипса, содержащего не менее 95% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Технология производства цемента разработана П. П. Будниковым.

Тесто из ангидрито-глиноземистого цемента с $S_{уд}=300$ м$^2$/кг при водопотребности порядка 20% начинает схватываться не ранее 20 мин и заканчивает не позднее 5 ч. Прочность камня из этого цемента ниже, чем камня из чистого глиноземистого цемента, но твердеет он более интенсивно и изделия из него не снижают прочности при температуре выше 298—303 К. Основным кристаллогидратом затвердевшего камня из ангидрито-глиноземистого цемента является гидросульфоалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, не разлагающийся интенсивно при температурах 298—313 К и стойкий в условиях воздействия агрессивных сред. При твердении выделяется меньше тепла, чем при твердении глиноземистого цемента, поэтому он применяется для возведения более массивных бетонных сооружений, долговечных как в наземных условиях, так и при воздействии минерализованных вод.

**Белито-глиноземистый (безалитовый) цемент** получают из некондиционных бокситов (более 10% $SiO_2$), известняка и гипса (20—25%). При 1373—1473 К в результате реакции между CaO и $Al_2O_3$ образуется CA и однокальциевый алюминат с сульфатом кальция образует комплексное соединение $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$, предотвращая возможное образование в клинкере гидравлически неактивных геленита $C_2AS$ и анортита $CAS_2$. Минералогический состав белито-глиноземистого цемента следующий: преобладающее количество CA и $3CA \cdot CaSO_4$, а также белит $C_2S$ и $C_{12}A_7$. Все названные соединения способны к гидратационному твердению. Состав белито-глиноземистого цемента разработан П. П. Будниковым, в последующие же годы технология его производства была усовершенствована Л. А. Захаровым и И. В. Кравченко. Для производства белито-глиноземистого цемента стали использоваться и другие кремнеземсодержащие высокоглиноземистые породы (анортозит, дистен и др.).

Белито-глиноземистый цемент быстро схватывается (начало — через 10—20 мин, а конец — 25—30 мин) и быстро твердеет — через 1 сут прочность при сжатии образцов составляет 20—25 МПа. Марка цемента 300. Цемент отличается повышенной сульфатостойкостью и может быть применен в гидротехническом строительстве и как отделочный декоративный материал.

# ГЛАВА XVI

# РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ЦЕМЕНТЫ

Цементный камень, приготовленный на основе практически всех гидравлических вяжущих веществ, испытывает усадочные деформации. Это обстоятельство приводит к появлению трещин (рис. 82) в местах соединения отдельных бетонных и железобетонных элементов сооружения, что нарушает монолитность конструкции и делает ее более проницаемой для воды. Плотная заливка стыков и примыкающих частей сооружений может быть осуществлена лишь цементами, объем пластичной массы которых после затвердевания или не изменяется, или несколько увеличивается вследствие расширения за счет внутренних сил. Цементы, изделия на основе которых характеризуются приращением объема, носят название расширяющихся. В настоящее время известно несколько видов расширяющихся цементов: а) расширяющиеся цементы на основе глиноземистого цемента — водонепроницаемый расширяющийся цемент, гипсоглиноземистый и гипсошлакоглиноземистый цементы и б) расширяющиеся цементы на основе портландцемента — обычный расширяющийся портландцемент, напрягающийся цемент и др. В последнее десятилетие производство расширяющихся и безусадочных цементов во всех странах мира неуклонно возрастает.

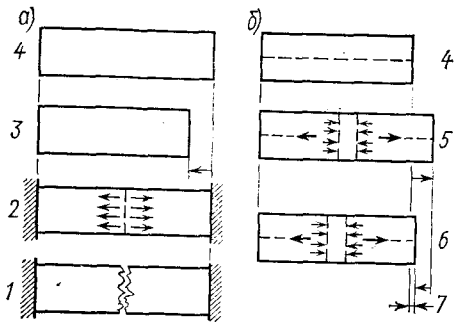



Рис. 82. Схемы образования усадочных трещин и получения безусадочного цементного камня:

*а* — портландцемент; *б* — расширяющийся цемент; *1* — величина растягивающих напряжений превысила сопротивление бетона разрыву и в нем образуются трещины; *2* — в закрепленном бетонном изделии отсутствует свободная усадка и в его массе возникают растягивающие напряжения; *3* — свободная усадка при высыхании; *4* — первоначальная длина образцов; *5* — расширение при твердении; *6* — свободная усадка при высыхании; *7* — остаточное расширение

## § 1. Механизм расширения цементного камня

Расширение объема твердеющего цементного камня вызывается химическими реакциями гидратации CaO, MgO и образования комплексных солей типа эттрингита $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$.

По мнению большинства исследователей, основной причиной увеличения объема цементного камня, приготовленного на основе

расширяющегося цемента, является образование гидросульфоалюмината кальция. Эффект расширения может наблюдаться при образовании этого соединения по следующим двум схемам: 1) при взаимодействии растворенного в воде гипса с кристаллами гидроалюминатов кальция; в этом случае крупные кристаллы сульфоалюмината кальция не умещаются в объеме, который занимали кристаллы гидроалюминатов кальция и вызывают расширение данного участка камня; 2) при образовании сульфоалюмината кальция кристаллизацией из раствора, но в такой период твердения цементного камня, когда возникший в последнем кристаллический каркас обладает достаточной жесткостью.

Процессы расширения протекают практически во всех твердеющих системах, но различаются по скорости. Если скорость роста кристаллов сульфоалюмината кальция достигает максимума в период, когда структура цементного камня обладает заметной жесткостью, то расширение системы оказывается значительным. В этом случае кристаллы сульфоалюмината кальция приходят в соприкосновение с элементами жесткого каркаса камня и силами, возникающими при их росте, расширяют сформировавшийся сросток. Если же кристаллы сульфоалюмината кальция завершают свой рост в еще слабо структурированном тесте, то они лишь сжимают гелеобразную массу и расширения системы может не произойти. Интенсивный рост кристаллов сульфоалюмината кальция в сильно упрочнившемся цементном камне сопровождается наиболее сильным расширением системы, однако очень часто расширение в этот период приводит к спадам прочности или даже разрушению изделий. Для различных видов расширяющихся цементов период наиболее интенсивного и безопасного расширения цементного камня, приготовленного на их основе, равен 1—7 сут. В этот период должны быть обеспечены требуемые интенсивности упрочнения цементного камня (матрицы) и кристаллизации расширяющего его компонента (эттрингита).

Изменение скорости и характера кристаллизации эттрингита достигается регулированием степени пересыщения водного раствора в твердеющем камне CaO, $SO_4^{2-}$, $Al_2O_3$, осуществляемым применением различных исходных компонентов: CaO, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ и др. Действительно, кристаллы эттрингита субмикрокристалличны при высоких концентрациях сульфата и CaO в жидкой фазе и имеют форму игл при меньших концентрациях $SO_4^{2-}$ и $Ca^{2+}$.

Рядом исследователей (П. Мехта, А. Е. Шейкиным, О. П. Мчедловым-Петросяном, В. И. Бабушкиным и др.) развиваются иные представления о механизме процесса расширения, основанном на учете сил осмотического давления. По их данным, эттрингит выпадает из пересыщенного водного раствора в виде частиц коллоидных размеров, которые образуют пленки (диффузные слои) на частичках исходных компонентов цемента. Высокая удельная поверхность коллоидного эттрингита и специфичность строения его частиц, со-

стоящая в наличии на поверхности последних заряженных ионов $OH^-$, способных притягивать и ориентировать диполи воды, приводит к развитию у таких оболочек из эттрингита явления набухания в воде. При поглощении воды происходит разбухание диффузных слоев коллоидного эттрингита (или других гидратов), их соприкосновение друг с другом и взаимное отталкивание, приводящее к раздвиганию частиц и расширению системы. В зависимости от заряда коллоидных частиц (отрицательный или положительный) наибольший расклинивающий электроосмотический эффект проявляется при разной концентрации $Ca^{2+}$ в водном растворе. Величина осмотического давления в твердеющем цементном камне может достигать больших значений.

Расширение твердеющего цементного камня может вызываться также химическими реакциями гидратации $CaO \rightarrow Ca(OH)_2$ и $MgO \rightarrow Mg(OH)_2$, поскольку гидроокиси кальция и магния занимают примерно в два раза больший объем, чем исходные окислы. Однако степень расширения в этом случае неаддитивно связана с количеством CaO и MgO в цементе. Эффект расширения увеличивается при совместном присутствии свободной CaO, $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \times \times CaSO_4$ и $CaSO_4$.

## § 2. Водонепроницаемый расширяющийся цемент

Водонепроницаемый расширяющийся цемент является быстросхватывающимся и быстротвердеющим гидравлическим вяжущим, получаемым путем совместного помола или тщательного смешения определенных количеств глиноземистого цемента, высокопрочного или строительного гипса и высокоосновного гидроалюмината кальция.

Этот вид расширяющегося цемента разработан В. В. Михайловым. Оптимальный состав его следующий: глиноземистый цемент — 70—76%, полуводный гипс — 20—22%, гидроалюминат кальция — 10—11%. Высокоосновный гидроалюминат кальция состава $4CaO \times \times Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ получают путем 5—6-часовой гидротермальной обработки при температуре 393—423 К смеси глиноземистого цемента с известью-пушонкой (1 : 1), затворенной 30% воды. Полученный в виде кусков продукт высушивают при 373—393 К и измельчают до 30% остатка на сите № 008. Смешивание всех трех компонентов цемента осуществляется в шаровой мельнице в течение 20—30 мин. Тонкость помола цемента характеризуется остатками на ситах № 02 и № 008 соответственно не более 12 и 25%.

При гидратации глиноземистого цемента образуются гидроалюминаты кальция, обеспечивающие рост прочности цементного камня. Расширяющее действие оказывает эттрингит, получающийся в результате реакции

$$C_4AH_{12} + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 13H_2O \rightarrow C_3A\overline{C}\overline{S}_3 \cdot H_{31} + CH$$

Молекулярные объемы соединений, образующихся после завершения указанной реакции, в $\sim 2{,}2$ раза больше, чем молекулярные объемы исходных твердых минералов.

Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 4 мин, а конец — не позднее 10 мин. Схватывание можно замедлить в 5—8 раз добавками ССБ (СДБ), уксусной и виннокаменной кислот, буры. Предел прочности при сжатии образцов из чистого теста (1 : 0) должен быть не ниже следующих величин: через 6 ч — 7,5; 3 сут — 30 и 28 сут — 50 МПа. Через 1 сут твердения образцы должны быть полностью водонепроницаемы при гидростатическом давлении 0,6 МПа. Период расширения образцов равен 1—3 сут, но основное расширение происходит в первые сутки. Относительное линейное расширение колеблется от 0,02 до 1,0% и регулируется изменением соотношения компонентов. Плотность цемента равна 2850—2870 кг/м$^3$, а объемная масса — 1400 кг/м$^3$. Недостатками цемента являются быстрое схватывание и высокая стоимость, а также пониженная морозостойкость изделий на его основе.

Водонепроницаемый расширяющийся цемент применяют при восстановлении разрушенных железобетонных и бетонных конструкций, создании водонепроницаемых швов между элементами сооружений, гидроизоляции тоннелей, стволов шахт, строительстве подземных и подводных сооружений, в качестве гидроизоляционного покрытия и при выполнении ряда других работ.

### § 3. Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент

Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент является быстротвердеющим гидравлическим вяжущим, получаемым путем совместного помола или смешения высокоглиноземистого клинкера и природного двуводного гипса (ГОСТ 11052—74).

Клинкер глиноземистого цемента должен содержать в основном $CA$ и мало $C_{12}A_7$. Количество гипса в смеси составляет примерно 30% (не более 17% $SO_3$), а клинкера — 70%. При таком составе клинкера и содержании гипса создаются условия для кристаллизации эттрингита в виде коротких и широких игл.

Измельченный цемент должен иметь остаток на сите № 008 не более 10%. Начало схватывания его должно наступать не ранее 10 мин, а конец — не позднее 4 ч после затворения. Гипсоглиноземистый цемент должен в растворе 1 : 3 с нормальным песком через 3 сут с момента изготовления иметь предел прочности не ниже 28,0 МПа. Скорость нарастания прочности в первые сроки твердения у глиноземистого и гипсоглиноземистого цементов примерно одинакова. Образцы из цементного раствора 1 : 2 с нормальным песком через 1 сут твердения должны быть водонепроницаемы при гидростатическом давлении в 1,0 МПа. Необходимым условием проявления эффекта расширения у образцов из гипсоглиноземистого цемента является хранение их в воде. При твердении в воздушных условиях развиваются усадочные деформации. Линейное расширение образцов размером 4×4×16 см, изготовленных из теста 1 : 0 нормальной густоты, через 3 сут с момента изготовления должно быть не ниже 0,1% и не выше 0,7%. При твердении в течение 28 сут в воде образцы этого цемента должны изменяться в объеме равномерно.

При пропаривании в интервале температур от 363 до 373 К прочность изделий возрастает, но уменьшается величина расширения. Повышение температуры гидротермальной обработки выше 373 К отрицательно влияет на качество изделий вследствие разложения гидросульфоалюмината кальция.

Гипсоглиноземистый цемент предназначен для получения безусадочных и расширяющихся водонепроницаемых растворов, бетонов и штукатурок, для гидроизоляции подвалов, шахт, зачеканки различных швов и т. п.

## § 4. Расширяющийся портландцемент

Расширяющийся портландцемент является гидравлическим вяжущим веществом, получаемым путем совместного помола портландцементного клинкера, высокоглиноземистого шлака, гипса и активной гидравлической добавки (МРТУ 21-14—66).

Содержание отдельных компонентов в смеси должно находиться в следующих пределах (%): портландцемент — 60—65, глиноземистый клинкер — 5—7, двуводный гипс — 7—10, гидравлическая добавка — 20—25. Портландцемент должен содержать не менее 7% алюминатов кальция и более 53% $C_3S$. Структура затвердевшего цементного камня сложена кристаллами гидросиликатов кальция (матрица), а расширение ее вызывается образованием кристаллов гидросульфоалюминатов кальция. Колебания в содержании отдельных компонентов связаны с изменениями их минералогического состава. Назначение гидравлической добавки (трепела, опоки, бентонита и т. п.) в цементе — поглощать из водного раствора CaO, выделяющуюся при гидратации $C_3S$, и обеспечивать высокую скорость перехода в раствор также и $Al_2O_3$, необходимой для образования гидросульфоалюмината кальция.

Активность гидравлической добавки должна быть не менее 200 мг CaO на 1 г добавки.

По прочности (МПа) расширяющийся портландцемент делится на три марки: 40, 50 и 60. Начало схватывания его должно наступать не ранее 30 мин, а конец — не позднее 12 ч после затворения. Линейное расширение образцов из чистого теста при водном твердении в возрасте 1—28 сут должно составлять 0,15—1,0%. Изделия на основе расширяющегося портландцемента характеризуются достаточно высокой водонепроницаемостью, морозостойкостью и стойкостью в агрессивных средах.

Расширяющийся портландцемент интенсивно твердеет при тепловлажностной обработке, однако в таких условиях цементный камень практически не расширяется.

Расширяющийся портландцемент, состав которого разработан в НИИЦементе, предназначен для получения безусадочных и расширяющихся водонепроницаемых растворов и бетонов, для заделки различных швов, изготовления железобетонных деталей и конструкций и ряда других целей.

## § 5. Напрягающийся цемент

Напрягающийся цемент предназначен для изготовления специальных железобетонных изделий, арматура которых напряжена сразу в нескольких направлениях. Силы, вызывающие напряжение арматуры, возникают при расширении цементного камня. Это явление получило название самонапряжения, а железобетон — самонапряженного. Осуществление подобного трехосного напряжения арматуры механическим путем связано с большими трудностями.

Напрягающийся цемент представляет собой тонкомолотую смесь, состоящую из 65—75% портландцементного клинкера, 13—20% глиноземистого цемента и 6—10% гипса. Начало схватывания его наблюдается через 2—5 мин, а конец — через 4—7 мин после затворения. Замедлителями схватывания могут быть сульфитно-спиртовая барда и винно-каменная кислота. Образцы, выдержанные 18—20 ч в формах при 293 К, должны показывать прочность не ниже 20 МПа, а дополнительное выдерживание их в воде при 343 К без форм в течение 6 ч должно привести к увеличению их прочности до 45 МПа.

Относительное линейное расширение бетона в условиях свободного расширения достигает 4%. В железобетоне имеет место ограничение расширения, вызываемое сопротивлением растягиваемой (или натягиваемой) стальной арматуры, поэтому величина его составляет 0,25—0,75%. Причиной расширения также считается образование трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция. Процесс расширения интенсифицируется при пропаривании изделий в интервале температур от 330 до 373 К в течение 5—6 ч. Для получения большей величины самонапряжений арматуры необходимо применять жесткие растворы.

На самонапряжение цементного камня, по данным Т. В. Кузнецовой, влияет большое число факторов, что обусловливает нестабильность свойств напрягающихся и расширяющихся цементов. Установлено, что самонапряжение возрастает с увеличением количества в напрягающемся цементе гипса, расширяющей добавки (глиноземистый цемент+гипс) и ростом содержания в затвердевшем камне эттрингита. Между самонапряжением и линейным расширением цементного камня существует почти пропорциональная связь. Увеличение количества $C_3S$ в портландцементной части НЦ приводит к росту прочности камня, но вызывает уменьшение величин его расширения, а частично и самонапряжения вследствие возросшей жесткости структуры. Продуктами гидратации напрягающегося цемента являются эттрингит, моногидросульфоалюминат кальция, $C_4AH_{13}$, гидросиликаты кальция. Изменение некоторых физико-механических свойств цементного камня из напрягающегося цемента показано на рис. 83. Самонапряжение камня до 2,0 МПа достигается при нормальных условиях путем подбора состава цемента, бо́льшие же величины самонапряжения (до 4,0 МПа и выше) наблюдаются при тепловлажностной обработке и при ограничении расширения изделия.

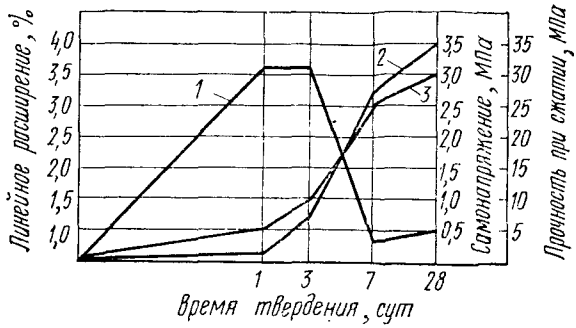



Рис. 83. Изменение некоторых физико-механических свойств твердеющего камня из напрягающегося цемента во времени (нормальные условия):
*1* — прочность при сжатии, МПа; *2* — линейное расширение, %; *3* — самонапряжение, МПа

Напрягающийся цемент был применен для изготовления железобетонных напорных труб с напряженной продольной и поперечной арматурами и при производстве тонкостенных железобетонных изделий. Изделия характеризуются высокой водонепроницаемостью.

## § 6. Другие виды расширяющихся цементов

Помимо описанных выше известно большое число других составов расширяющихся цементов. Отличие их состоит в составе расширяющейся добавки.

**Цементы с добавкой безводного сульфоалюмината кальция** производят в США и Японии. Расширяющую добавку состава $3CaO \times 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ получают в виде клинкера (8—50% $C_4A_3S$, а также $C_3S$, $C_2S$, $C_4AF$), обжигаемого при 1573 К до содержания свободной CaO порядка 1—3%. Расширяющийся цемент представляет собой продукт совместного помола до ~300 м²/кг клинкера обычного портландцемента, клинкера, содержащего минерал $C_4A_3S$, и гипса. Количество минерала $C_4A_3S$, достаточное для компенсации усадки портландцементного камня (матрицы), составляет 3—4%, а для получения самонапрягающего цемента — 6—8%. Гипс вводится в смесь в таком количестве, чтобы общее содержание $SO_3$ в безусадочном цементе составило 6—7%, а в самонапрягающемся — 12—13%.

В Японии товарной продукцией являются расширяющие добавки, состоящие из 15—20% $C_4A_3\overline{S}$, 45—50% $CaSO_4$, 20—30% CaO.

В СССР НИИЦементом и МХТИ им. Д. И. Менделеева также разработаны составы сульфоалюминатных и сульфоферритных (минерал $3CaO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot CaSO_4$) клинкеров при использовании в качестве сырьевых материалов высокоглиноземистых шлаков, зол, глин, а также железосодержащих компонентов.

Во Франции, например, получил распространение **цемент Лоссье**, имеющий следующий состав: портландцемент, гранулированный доменный шлак и расширяющая добавка. Расширяющую добавку получают путем обжига при 1573 К смеси из 50% гипса, 25% красного боксита и 25% мела. Состав продукта обжига следующий: около 38% сульфата кальция, 38% алюминатов кальция, а также ферриты и $\gamma$-$C_2S$. Причиной расширения изделий на таком цементе является образование трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция. Доменный шлак вводят в состав цемента в качестве регулятора расширения, связывающего избыточное количество сульфата кальция. Изменяя соотношение компонентов в цементе, можно получать как безусадочные, так и расширяющиеся изделия.

**Цементы с добавкой растворимых сульфатов металлов.** О. П. Мчедлов-Петросян с сотрудниками разработал расширяющиеся цементы, состоящие из нескольких компонентов: 95% портландцемента, 2% сульфата алюминия, 3% азотнокислого кальция, 0,15% ССБ и 0,015% алюминиевого порошка. Компоненты ССБ и $Ca(NO_3)_2$ вводят для согласования во времени процессов структурообразования в цементном камне и кристаллизации эттрингита, $Al_2(SO_4)_3$ является источником коллоидных частиц эттрингита с положительным зарядом, а порообразователь — алюминиевая пудра — служит компенсатором внутренних напряжений в массе камня. Причиной расширения камня является расклинивающее действие электроосмотических сил.

К. С. Кутателадзе с сотрудниками разработали состав расширяющегося цемента с использованием алунита, обожженного при 973 К. Продукт обжига состоял из сульфатов кальция и алюминия, квасцов, глинозема и неидентифицированной части. Состав расширяющегося цемента: 82% портландцементного клинкера, 10% двуводного гипса, 8% обожженного при 873 К алунита. Величина расширения изделий 0,14—0,84%.

Обожженный алунит в качестве расширяющей добавки рекомендуют применять и другие исследователи.

**Цементы с добавкой CaO и MgO.** Предпринимается много попыток использования в качестве расширяющих веществ свободных CaO и MgO, содержащихся в портландцементном клинкере. В последнее время синтезируются специальные клинкеры, состоящие из $C_3S$, $CaSO_4$, $C_4AF$ и свободной CaO, в которых окись кальция выполняет функции расширяющего компонента. Трудность применения такого клинкера состоит в чувствительности скорости гидратации CaO к размеру ее кристаллов, характеру прорастания кристаллов CaO и других фаз и т. п.

П. П. Будниковым с сотрудниками получено несколько видов расширяющихся цементов, имеющих следующие составы: 1) 93—94% продукта смешения портландцемента и 3—7% обожженного при 1073—1173 К доломита или магнезита; расширение изделий на таком цементе, вызываемое образованием в цементном камне гидрата окиси магния, составляет в тесте 0,13—0,40% и в растворе с песком (1 : 3) — 0,01—0,18%; 2) 85—95% продукта смешения порт-

ландцемента и 5—15% расширяющейся добавки, получаемой путем совместного помола прокаленного при 1073 К каолинита, извести и гипса; 3) гипсошлакоглиноземистый цемент, получаемый смешением 45% глиноземистого цемента, 25% основного гранулированного доменного шлака и 30% двуводного гипса; 4) продукт смешения глиноземистого цемента с эстрих-гипсом или ангидритовым цементом в присутствии обожженного при 1173 К доломита.

В качестве расширяющих добавок к портландцементу используют также глиногипс (гажа), сульфит алюминия, сернокислый алюминий и ряд других веществ.

# ГЛАВА XVII

# ПУЦЦОЛАНОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Вяжущие вещества, содержащие активные минеральные добавки, называют пуццолановыми. Их различают по виду исходного вяжущего и использованной добавки.

## § 1. Активные минеральные добавки

Активными минеральными или гидравлическими добавками называют природные и искусственные материалы, которые при смешении в тонкоизмельченном виде с воздушной известью придают ей свойства гидравлического вяжущего вещества, а в смеси с портландцементом повышают водо- и сульфатостойкость.

В большинстве случаев взаимодействие извести с активными минеральными добавками основано на том, что содержащийся в последних активный (аморфный, мелкодисперсный) водный кремнезем связывает известь в присутствии воды в гидросиликат кальция, который и обусловливает ее гидравлическое твердение, т. е. нарастание прочности под водой после предварительного затвердевания на воздухе. Кроме кремнезема в состав активных минеральных добавок может входить глинозем, который в присутствии влаги также может взаимодействовать с известью, образуя гидроалюминат кальция, обладающий гидравлическими свойствами.

В некоторых активных минеральных добавках содержатся и активное алюмосиликатное стекло, метакаолинит, активный глинозем. При их взаимодействии с известью и водой возникают гидрогеленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ и гидрогранат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2$.

Активные минеральные добавки бывают природные и искусственные. К первым относятся осадочные породы: диатомиты, трепелы, опоки, глиежи, а также вулканические породы — пеплы, туфы, пемзы, трассы, витрофиры, порфироиды, ко вторым — доменные и электротермофосфорные гранулированные шлаки, белитовый (нефелиновый) шлам, искусственно обожженные глинистые материалы, золы- унос некоторых видов твердого топлива. Все эти добавки в порошкообразном состоянии при затворении водой самостоятельно не затвердевают.

Согласно ОСТ 21—9—74, минеральная добавка считается активной, если конец схватывания смеси добавки с гидратной известью в соотношении 80 : 20 по массе наступает не позднее 7 сут после затворения водой, и если водостойкость образца после конца его схватывания такова, что в течение 3 сут нахождения в воде

не обнаруживается размывания образца и сохраняется четкость формы его краев. Активная добавка естественного происхождения (кроме глиежей и порфироидов) должна обеспечивать в жидкой фазе, находящейся в контакте с цементом на основе портландцементного клинкера, добавки и гипса, содержание гидрата окиси кальция ниже состояния насыщения не менее чем на 0,5 ммоль/л.

В диатомитах, трепелах, опоках и глиежах должно быть не более 3% $SO_3$; в глинах растворимого глинозема — не более 3%; в белитовом (нефелиновом) шламе общее содержание щелочных окислов не более 2,5%, а водорастворимых щелочных окислов — не более 0,5%; в кислых золах- унос общее содержание $SiO_2$ не менее 40%, $SO_3$ не более 2%, общее содержание щелочей не более 2%, потерь при прокаливании не более 5%. Дисперсность зол-унос должна быть такой, чтобы остаток на сите с сеткой № 008 был не более 15%. Количество посторонних пород от вскрышных, подстилающих слоев не должно быть более 3%.

## § 2. Пуццолановый портландцемент

Пуццолановым портландцементом называют гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного помола портландцементного клинкера с активной минеральной добавкой или тщательного смешения в сухом виде тех же раздельно измельченных материалов и твердеющее в воде или во влажных условиях.

Весовое содержание добавок зависит от их состава и свойств. Содержание добавок осадочного происхождения составляет 20—30%, добавок вулканического происхождения, обожженной глины, глиежа, топливной золы — 25—40%. Устанавливая оптимальное соотношение между портландцементным клинкером и активной минеральной добавкой, приходится также учитывать и минералогический состав клинкера. При помоле пуццоланового портландцемента добавляют гипс в количестве, необходимом для регулирования сроков схватывания, однако общее содержание $SO_3$ в пуццолановом портландцементе не должно превышать 3,5%.

**Производство** пуццоланового портландцемента по наиболее распространенному способу — совместному помолу — отличается от производства портландцемента тем, что клинкер, выходящий из печи, размалывается в трубной мельнице вместе с активной минеральной добавкой и гипсом. До помола добавку дробят и сушат в сушильном барабане, гипс же только дробят. Поскольку расходы по получению клинкера выше, чем расходы по добыче, доставке, дроблению и сушке добавки, себестоимость пуццоланового портландцемента ниже себестоимости портландцемента. С увеличением количества вводимой добавки себестоимость этого цемента уменьшается.

Требования стандарта к тонкости помола этого цемента такие же, что и для портландцемента, — остаток на сите № 008 не должен превышать 15%. Однако целесообразно размалывать пуццолановый портландцемент возможно более тонко, так как при этом

увеличивается поверхность взаимодействия между реагирующими компонентами, что ведет к ускорению твердения. Весьма эффективен, особенно при использовании мягких добавок, двухступенчатый помол, при котором вначале измельчают портландцементный клинкер с гипсом до обычной или несколько меньшей удельной поверхности, а затем в мельницу подают активную минеральную добавку и всю смесь измельчают до заданной тонкости помола. При совместном помоле, когда в мельницу одновременно загружают клинкер, добавку и гипс, добавка размалывается в первую очередь: она оказывается измельченной более тонко, чем портландцементный клинкер, что ухудшает свойства пуццоланового портландцемента.

При **твердении** пуццоланового портландцемента вначале взаимодействуют с водой портландцементные частицы, образуя гидрат окиси кальция, двухкальциевый гидросиликат $C_2SH_2$ и высокоосновные гидроалюминаты и гидроферриты кальция. Наличие активной минеральной добавки ускоряет гидратацию и гидролиз портландцементной части пуццоланового цемента. Вслед за этим активная составляющая добавок вступает во взаимодействие с продуктами гидратации портландцемента, в первую очередь с гидратом окиси кальция. Это вызывает постепенное уменьшение концентрации $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе твердеющей системы, в результате чего двухкальциевый гидросиликат переходит в однокальциевый CSH(B), а высокоосновные гидроалюминаты — в менее основные. При взаимодействии гидроалюминатов и активного $SiO_2$ возможно образование сульфатостойких гидрогранатов типа $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$, которые значительно быстрее возникают при автоклавном твердении.

Пуццолановые портландцементы, при твердении которых связывается гидрат окиси кальция и образуются менее основные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, чем при твердении портландцемента, значительно более стойки по отношению к выщелачиванию пресной водой и к воздействию минерализованных вод.

При взаимодействии с водой и с гидратом окиси кальция, образующимся при твердении портландцемента, отдельные зерна измельченной добавки увеличиваются в объеме (набухают). Это вызывает уплотнение раствора или бетона. Уплотнение увеличивает также водо- и солестойкость пуццоланового цемента, так как затрудняет проникновение агрессивных вод внутрь бетонного массива и препятствует разрушению бетона.

Пуццолановый портландцемент твердеет медленнее, чем портландцемент. В первые сроки он обладает существенно меньшей прочностью, чем портландцемент. Однако в дальнейшем прочность пуццоланового портландцемента нарастает, причем чем активнее добавка, тем быстрее это происходит. Объясняется это тем, что общее количество гидросиликата кальция, образующегося в пуццолановом портландцементе, в конечном счете больше, чем в портландцементе. Медленное нарастание прочности пуццоланового цемента в первые сроки вызывается тем, что вводимая добавка как

бы разбавляет цементный раствор, уменьшает количество чистого портландцемента. Но как только значительное количество активного кремнезема вступит во взаимодействие с выделяющимся гидратом окиси кальция, твердение этого цемента ускоряется и разница в прочности пуццоланового портландцемента и портландцемента уменьшается. Поэтому растворы и бетоны на пуццолановом портландцементе должны твердеть во влажной среде более продолжительное время, чем изделия из портландцемента.

Замедление твердения вызывается также большей водопотребностью пуццолановых портландцементов, особенно изготовляемых на основе добавок осадочного происхождения. Введение этих добавок увеличивает количество воды, необходимое для получения цементного теста нормальной густоты, примерно с 25 до 30—40% и выше. Соответственно повышается и водопотребность растворной и бетонной смеси. При использовании в качестве добавок трасса или туфа водопотребность пуццоланового портландцемента несколько меньше, но все же превышает водопотребность портландцемента.

Повышенный расход воды и ряд других причин вызывают необходимость увеличивать расход пуццоланового портландцемента на 1 м$^3$ бетона на 15—20% по сравнению с портландцементом той же марки.

Твердение пуццоланового портландцемента можно ускорить, применяя ряд мероприятий, в частности используя более активные добавки, клинкер с повышенным содержанием трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината, которые весьма быстро гидратируются. Ускоряют твердение также более тонкий помол пуццоланового цемента, увеличение в известных пределах дозировки гипса, а также добавка хлористого кальция или некоторых других солей — электролитов.

Марки пуццоланового портландцемента по ГОСТ 22266—76: 300, 400 (предел прочности при сжатии через 28 сут соответственно 30, 40 МПа), а предел прочности при изгибе должен быть не менее 4,5; 5,5 МПа.

При твердении пуццоланового портландцемента вследствие более медленного течения этого процесса выделяется меньше тепла, чем при твердении портландцемента. Однако снижение тепловыделения не пропорционально содержанию добавки (оно меньше), что объясняется ускорением гидратации портландцементных зерен.

Стандарт предусматривает сроки схватывания для пуццоланового портландцемента такие же, как и для портландцемента: начало схватывания — не ранее 45 мин, а конец — не позднее 10 ч. Пуццолановый портландцемент должен обнаруживать равномерность изменения объема при испытании кипячением образцов-лепешек в воде.

Водоотделение пуццолановых портландцементов меньше, чем у портландцемента; при твердых добавках (трасс, туф и др.) оно мало отличается от водоотделения портландцемента. Усадка и набухание пуццоланового портландцемента при твердении на возду-

хе и в воде более высокие, чем у портландцемента, причем наибольшую усадку и набухание дают пуццолановые портландцементы на основе добавок осадочного происхождения.

Пуццолановый цемент уступает портландцементу по воздухостойкости. При достаточно длительном твердении во влажных условиях цементный камень из ППЦ при дальнейшем твердении на воздухе обычно не обнаруживает снижения прочности. Однако прирост прочности в этом случае значительно меньше, чем при хранении в воде.

Применять пуццолановый цемент при пониженных температурах нецелесообразно, так как при этом сильно замедляется и без того медленное твердение этого цемента. Наоборот, повышенная температура в сочетании с влажной средой дает благоприятные результаты. Поэтому ускорение твердения пуццоланового портландцемента путем водотепловой обработки дает относительно больший эффект, чем для портландцемента. Пуццолановый портландцемент обнаруживает меньшую морозостойкость, чем портландцемент.

Прочность пуццоланового портландцемента при длительном хранении (на складах) понижается быстрее, чем прочность портландцемента, вследствие большей гигроскопичности активных минеральных добавок. Они поглощают влагу из воздуха, а это вызывает гидратацию некоторой части пуццоланового портландцемента.

Для повышения сульфатостойкости пуццолановый портландцемент изготовляют из клинкера с пониженным содержанием трехкальциевого алюмината (не более 8%).

Пуццолановый портландцемент применяют для подводных и подземных бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся действию мягких пресных и сульфатных вод. Его можно использовать и для конструкций, а также строительных растворов, находящихся в условиях повышенной влажности, для внутримассивного бетона гидротехнических сооружений. Вследствие пониженной морозо- и воздухостойкости этот цемент не рекомендуется использовать в наземных бетонных и железобетонных конструкциях в условиях воздушного твердения. Наблюдающееся при этом быстрое высыхание может приостановить твердение и вызвать значительную усадку цемента. Не рекомендуется также применять пуццолановый портландцемент для тех частей сооружений, которые находятся на уровне воды, в условиях попеременного увлажнения и высыхания, замораживания и оттаивания.

### § 3. Другие виды пуццолановых цементов

Известьсодержащие гидравлические вяжущие вещества изготовляют (ГОСТ 2544—76) путем измельчения негашеной кальциевой или гидравлической извести совместно с гранулированным шлаком или активными минеральными добавками.

Известьсодержащие вяжущие применяют для приготовления строительных растворов и бетонов марок не более 200.

**Известково-пуццолановым вяжущим** называют гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного помола высушенных активных минеральных добавок с известью (негашеной или гашеной — пушонкой) или тщательным смешением в сухом виде тех же раздельно измельченных материалов. Наряду с воздушной можно использовать и гидравлическую известь. Содержание извести в известково-пуццолановом вяжущем обычно составляет 15—30%, а гипса — не более 5%. Производство всех видов известково-пуццолановых вяжущих (известково-шлакового, известково-зольного и др.) в основном одинаково и сводится к следующим операциям: дроблению и сушке добавки, дроблению гипса, дроблению (или гашению в пушонку) извести и совместному помолу всех трех компонентов в шаровой мельнице.

Твердение известково-пуццолановых вяжущих при затворении водой основано на взаимодействии извести с аморфным кремнеземом добавки, в результате чего образуется гидросиликат кальция: $xCaO+SiO_2+nH_2O=xCaO\cdot SiO_2\cdot nH_2O$. Возникающий в гелеобразном состоянии гидросиликат с течением времени уплотняется, затвердевает и связывает отдельные зерна мелких и крупных заполнителей в растворе и бетоне.

В зависимости от механической прочности известково-пуццолановое вяжущее делят на четыре марки: 25, 50, 100 и 150 (2,5; 5; 10 и 15 МПа).

Известково-пуццолановые вяжущие целесообразно применять преимущественно для растворов и бетонов низких марок в подземных или подводных сооружениях и для изготовления изделий с применением тепловлажностной обработки. Использовать эти вяжущие в наземных сооружениях можно только при систематическом увлажнении в первые сроки твердения.

В **известково-глинитном вяжущем** активной минеральной добавкой является обожженная глина, которая должна содержать не менее 14% глинозема. Наряду с глиной можно использовать и глиежи.

При твердении известково-глинитного вяжущего возникают гидросиликаты и гидроалюминаты, так же как и у известково-пуццолановых вяжущих. Однако в этом случае возможно образование гидрогеленита $2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2\cdot 8H_2O$, а при повышенных температурах — и гидрогранатов. Взаимодействие гипса, извести и глинозема вызывает образование гидросульфоалюмината кальция.

Требования стандарта для известково-глинитного вяжущего не отличаются от требований для известково-пуццоланового вяжущего.

**Известково-зольным вяжущим** называют гидравлическое вяжущее, получаемое либо совместным помолом сухой топливной золы или шлака с известью (негашеной или гашеной), либо тщательным смешением в сухом виде тех же раздельно измельченных материалов.

В начальный период твердения известково-зольных вяжущих при обычных температурах (293 К) в случае добавки гипса образуется

гидросульфоалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, а при отсутствии гипса — гидроалюминат кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \times \times 13H_2O$. В процессе дальнейшего твердения возникают гидросиликаты кальция и карбонат кальция. Пропаривание (при 368 К) приводит к образованию гидроалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \times \times 6H_2O$ или (при наличии гипса) твердого раствора $4CaO \cdot Al_2O_3 \times \times 13H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Наряду с этими соединениями образуются также гидросиликаты кальция. При автоклавной обработке (448 К и выше) образуются водные гидроалюмосиликаты кальция — гидрогранаты типа $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2(6-2x)H_2O$, гидрогеленит и гидросиликаты тоберморитовой группы с частичным замещением $SiO_2$ на $Al_2O_3$. Количество связанного в гидрогранатах кремнезема увеличивается с повышением температуры и увеличением времени автоклавной обработки.

# ГЛАВА XVIII

# ШЛАКОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

## § 1. Виды и состав шлаков

Термин «шлак» применяют как название отходов, получаемых при плавке чугуна и различных металлов и при сжигании минерального топлива. В зависимости от происхождения шлаки делят на две большие группы: металлургические и топливные, различающиеся химическим и минералогическим составами, кристаллической структурой, вследствие чего их химические, физические и, следовательно, технические свойства оказываются весьма различными.

Металлургические шлаки делят на шлаки черной и цветной металлургии. К первым относят доменные, сталеплавильные, шлаки ферросплавов, а ко вторым — медеплавильные, никелевые шлаки, шлаки электротермофосфорного и других производств. Ежегодный выход металлургических шлаков составляет около 75 млн. т, в том числе доменных 50 млн. т, сталелитейных 20 млн. т, ферросплавных 4 млн. т, а ежегодный выход топливных шлаков и зол достигает 90 млн. т.

Различают топливные шлаки антрацитовые, каменных углей, бурых углей, торфа, горючих сланцев, а в зависимости от способа сжигания топлива — шлаки пылеугольных или решетчатых топок.

Для производства шлаковых цементов преимущественное применение получили основные и кислые доменные шлаки и шлаки электротермофосфорного производства по ГОСТ 3476—74. В качестве сырьевых материалов при производстве клинкера в ограниченном количестве используют также и некоторые другие виды металлургических и топливных шлаков.

**Доменные шлаки.** Гидравлические свойства шлаков определяются их минералогическим составом и соотношением кристаллической и стекловидной фаз, зависящим от условий охлаждения. Химический состав доменных шлаков может изменяться в широких пределах в зависимости от химического состава руды и флюсов, а также от вида получаемого чугуна. Основными окисными составляющими шлака являются CaO, $SiO_2$, $Al_2O_3$ и MgO (в сумме 90—95%), в значительно меньшем количестве присутствуют соединения марганца, железа, титана, серы и ряда других элементов. Пределы изменения химического состава доменных шлаков, выпускаемых заводами страны, следующие: 30—43% $SiO_2$; 30—52% CaO, 5—21% $Al_2O_3$; 1—16% MgO; 0,3—2,0% MnO; 0,2—3,0% ($FeO+Fe_2O_3$); 0,6—2,9% S (где $S^{2-}$).

В цементной промышленности стали использовать также доменные шлаки, содержащие в большом количестве и ряд других элементов: бариево-марганцовистые (8—21% MnO и 8—14% BaO), титанистые (8—10% $TiO_2$), высокомагнезиальные (15—18% MgO).

Стандартами на доменные шлаки в ряде стран ограничено содержание отдельных окислов: по ГОСТ 3476—74 в шлаках 1—3-го сортов не должно быть больше 2—4% MnO, 15% MgO, 4% $TiO_2$; в ГДР допускается до 3% MgO, в других странах ограничено содержание до 3—4% $SO_3$, CaS, CaO (свободное) и S.

В *медленноохлажденных* малоизвестковых доменных шлаках (кислых) основными минералами являются анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \times \times 2SiO_2$, диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, геденбертит $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$, в нейтральных и основных — геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, двухкальциевый силикат в виде α-, α′- и β-форм, твердые растворы окерманита и геленита — мелилиты, пятикальциевый трехалюминат $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, волластонит и псевдоволластонит $CaO \cdot SiO_2$, однокальциевый алюминат $CaO \cdot Al_2O_3$, ранкинит $3CaO \cdot 2SiO_2$; в разных по составу шлаках выкристаллизовываются также монтичеллит $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, форстерит $2MgO \cdot SiO_2$.

Второстепенные компоненты, такие, как окись железа и закись марганца, сера, присутствующие в количестве 0—2%, образуют твердые растворы с основными минералами шлака, а при более значительном содержании могут выделяться в виде следующих самостоятельных фаз: магнетита $Fe_3O_4$, вюстита FeO, сульфидных соединений FeS, MnS, CaS, тефроита $2MnO \cdot SiO_2$, родонита $MnO \times \times SiO_2$, шпинели $MnO \cdot Al_2O_3$ и т. п. В некоторых шлаках в довольно значительных количествах присутствуют титанаты (перовскит, ильменит), фториды (флюорит) и карбиды.

Мелилиты доменных шлаков кристаллизуются преимущественно в виде коротких призм и табличек. Вследствие образования твердых растворов (например, железистого окерманита $2CaO \times \times FeO \cdot 2SiO_2$, железистого геленита $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ и др.) показатели преломления минералов мелилитовой группы являются непостоянными, а структура отличается неоднородностью. Часто наблюдаются и скелетные формы кристаллов мелилита. Силикаты кальция образуют характерные для них округлые или призматические зерна, а сульфид кальция выделяется в виде мелких изотропных кристаллов.

Медленное охлаждение основных шлаков, характеризующееся полной выкристаллизацией $C_2S$, сопровождается их рассыпанием в тонкий порошок в результате перехода $\beta$-$C_2S$ в $\gamma$-$C_2S$ (так называемый силикатный распад). Рассыпание шлаков может происходить также в результате гидратации избыточной окиси кальция (известковый распад), свободной окиси магния (магнезиальный распад), сульфида железа (железный распад) и сульфида марганца (марганцовый распад). Продукты гидратации указанных соединений имеют бо́льший объем, чем негидратированные фазы, и это приводит к диспергированию шлака. Распад шлаков предот-

вращают направленным минералообразованием при охлаждении расплавов: скорость охлаждения расплава, вид и количество стабилизирующих добавок подбирают так, чтобы образовались стабильные минералы.

Склонность шлаков к силикатному распаду приближенно может быть оценена следующими качественными способами. При облучении шлака ультрафиолетовыми лучами $\gamma$-$C_2S$ приобретает желто-коричневое свечение. Поэтому если в ультрафиолетовых лучах на общем фиолетовом фоне поверхности шлакового зерна появляются коричневые полосы, то этот шлак оценивается как рассыпающийся. Однако возможны и исключения. Другой способ основан на микроскопическом исследовании полированного шлифа шлака, протравливаемого 10%-ным раствором сульфата магния при температуре 323 К в течение 1 мин. Сульфат магния избирательно воздействует на $C_2S$, и притом тем активнее, чем более склонен ортосиликат кальция к $\beta \rightarrow \gamma$-превращению. Склонный к распаду шлак характеризуется сильно штрихованными кристаллами $C_2S$.

В *быстроохлажденных* шлаках наряду с кристаллическими минералами присутствует значительное количество стекловидной фазы (до 90—95%). Расплав шлака, представляющий собой ионную жидкость, содержит анионы-стеклообразователи $Si_2O_5^{2-}$, $Si_2O_7^{6-}$, $AlO_6^{9-}$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$, $S^{2-}$, $O^{2-}$ и др., катионы-модификаторы $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Na^+$, $K^+$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Ba^{2+}$ и т. п., которые при охлаждении системы взаимодействуют друг с другом, образуя комплексные цепочки $[—Me—O—Si—]_n$ различной протяженности, а также группировки иной конфигурации. При быстром охлаждении расплава такие комплексные ионы не успевают расщепиться и образовать более простые и подвижные группировки ионов, которые легко могли бы диффундировать в расплаве и служить структурными элементами возникающих зародышей кристаллов. В результате жидкие шлаки при быстром их охлаждении переохлаждаются и затвердевают в стекло. Структура шлакового стекла аналогична структуре обычного стекла и представляет собой трехмерную сетку, выполненную комплексными анионами и ионами-модификаторами. Амфотерные алюминий и железо могут находиться в структуре стекла в виде группировок кислого $AlO_4^{5-}$ и $FeO_4^{5-}$ и основного $AlO_6^{9-}$ и $FeO_6^{9-}$ характера. В зависимости от соотношения группировок $MeO_6^{9-}/MeO_4^{5-}$ сильно изменяются свойства шлакового стекла. Некоторые шлаковые расплавы, особенно содержащие много $SiO_2$ и $Na_2O$, при охлаждении расслаиваются на две жидкости (ликвация), а наиболее часто одна жидкость выделяется в массе другой в виде мелких капель (микроликвация), что приводит к микрогетерогенной (неоднородной) структуре шлаковых стекол. Вместе с тем в шлаковом стекле наблюдаются и кристаллиты (центры кристаллизации, зародыши кристаллов) — группировки ионов с координацией и плотностью, приближающимися к соответствующим показателям у кристаллических тел. Наиболее устойчивыми группировками ионов являются $Ca_2SiO_4$, $CaSiO_3$, $Na_2Si_2O_5$, $Na_2SiO_3$ и др.

При очень быстром охлаждении (закалке) шлаковые расплавы можно полностью перевести в стекло, а при недостаточно интенсивном охлаждении в их составе могут наблюдаться точечные включения кристаллов первично кристаллизующихся фаз — ольдгамита CaS, мелилита, геленита, анортита, волластонита, тридимита. При этом богатые известью шлаки кристаллизуются весьма интенсивно, а бедные известью высококремнеземистые, наоборот, замедленно.

Шлаковые стекла вследствие особых условий их получения характеризуются значительной неоднородностью. Они содержат пузырьки газов и локальные зоны расплава иного состава, чем основная масса (свили), а также многочисленные включения.

Введение в расплавленный шлак добавок, представляющих собой кристаллические вещества, которые могут служить центрами кристаллизации, позволяет ускорить процесс кристаллизации нужной фазы. Так, при добавлении к расплавленному шлаку 0,2—0,3% тонкомолотого двухкальциевого силиката или портландцемента улучшалась кристаллизация $C_2S$ и уменьшалось количество геленита, хотя $C_2SA$ и являлся в рассматриваемом случае первично кристаллизующейся фазой.

*Классификация доменных шлаков.* Ввиду отсутствия количественной теории, выражающей зависимость гидравлической активности шлаков от их минералогического и фазового состава, созданы лишь эмпирические формулы для определения оптимального состава шлака, используемого для приготовления вяжущего, которые, естественно, являются недостаточно полными.

Оценка гидравлических свойств доменного гранулированного шлака по ГОСТ 3476—74 производится при помощи коэффициента качества ($k$), который определяется по формулам:

при содержании MgO до 10%

$$k = \frac{\%\,CaO + \%\,Al_2O_3 + \%\,MgO}{\%\,SiO_2 + \%\,TiO_2};$$

Таблица 24

**Изменение химического состава и коэффициента качества в зависимости от сорта шлака**

| Наименование показателей | Показатели для сортов | | |
|---|---|---|---|
| | 1-го | 2-го | 3-го |
| Коэффициент качества, не менее | 1,65 | 1,45 | 1,20 |
| Содержание окиси алюминия, %, не менее | 8,0 | 7,5 | Не нормируется |
| Содержание окиси магния, %, не более | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| Содержание двуокиси титана, %, не более | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Содержание закиси марганца, %, не более | 2,0 | 3,0 | 4,0 |

при содержании MgO более 10%

$$k = \frac{\%\,CaO + \%\,Al_2O_3 + 10}{\%\,SiO_2 + \%\,TiO_2 + \%\,(MgO - 10)}.$$

В зависимости от коэффициента качества и химического состава доменные гранулированные шлаки подразделяются на три сорта (табл. 24).

Электротермофосфорные гранулированные шлаки по химическому составу должны удовлетворять следующим требованиям:

| | |
|---|---|
| Содержание двуокиси кремния, %, не менее | 38 |
| Содержание суммы окисей кальция и магния, %, не менее | 43 |
| Содержание пятиокиси фосфора, %, не более | 2,5 |

В стандартах ряда стран пригодность шлаков для производства шлакопортландцемента определяют из следующих уравнений:

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geqslant 1{,}4 \text{ (Япония)}; \quad \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geqslant 1{,}6 \text{ (ФРГ)};$$

$$\frac{CaO + MgO + 1/3Al_2O_3}{SiO_2 + 2/3Al_2O_3} > 1 \text{ (США) и др.}$$

В некоторых странах введены ограничения на содержание отдельных окислов.

В зависимости от количественного содержания отдельных окислов гранулированные и закристаллизованные шлаки носят названия: кремнеземистых (более 40% $SiO_2$), глиноземистых (более 15% $Al_2O_3$), известковых (более 40% CaO), магнезиальных (более 10% MgO), железистых (более 5% FeO), марганцовистых (более 4% MnO), титанистых (более 5% $TiO_2$), сернистых (более 3% S), фосфористых (более 3% $P_2O_5$), бариево-марганцовистых и т. д.

По скорости охлаждения различают доменные шлаки медленноохлажденные (кристаллические) и быстроохлажденные (стекловидные или гранулированные); по минералогическому составу — шлаки, содержащие свободные алюминаты кальция, магнезиальную шпинель, мелилитовые, ортосиликатные, волластонитовые, родонитовые, тефронтовые и др.

Влажность шлаков не нормируется, а устанавливается по договоренности между поставщиком и потребителем. Количество камневидных пусков (не подвергшихся грануляции) в шлаке не должно превышать 5% по массе, а размер их должен быть не более 100 мм. Не допускается смешивание шлаков, получаемых при выплавке различных видов чугуна; они должны транспортироваться и храниться отдельно по сортам.

**Другие шлаки черной и цветной металлургии.** В цементной промышленности в последние годы наряду с доменными стали использовать и другие виды шлаков.

*Сталеплавильные шлаки* содержат повышенное количество железа и пониженное окиси кальция и алюминия по сравнению с доменными. В их составе в зависимости от сорта стали могут быть

в значительном количестве (до 10—20%) окиси марганца, магния, хрома, титана и т. п.

Минералогический состав основных мартеновских шлаков сложен — в них наблюдалось до 20 различных минералов. Главными минералами являются двухкальциевый силикат (α- и β-модификации), мервинит, ферриты и алюмоферриты кальция, монтичеллит, шпинель, CS, $C_3S_2$, соединения марганца и фосфора. В кислых мартеновских шлаках содержание CaO может снижаться до 12%, вследствие чего роль оснований в них выполняют закиси железа и марганца, образующие такие соединения, как фаялит, тефроит, кнебелит, родонит и т. п. В мартеновских шлаках содержится мало стекловидной фазы. Бессемеровские шлаки близки по составу к кислым мартеновским. Ваграночные шлаки отличаются от мартеновских более высоким содержанием $SiO_2$ и $Al_2O_3$ и пониженным CaO и MgO. Томасовские шлаки характеризуются повышенным содержанием фосфора (в виде минералов силикокарнотита $C_5P_2S$, нагельшмидтида $C_7PS_2$ и др.).

*Шлаки ферросплавов* имеют состав, зависящий от технологии выплавки соответствующего сплава. Шлаки феррохрома и феррованадия — высокоосновные, содержат мало $Al_2O_3$; основной минерал — γ-$C_2S$. Шлаки ферробора имеют в большом количестве CaO и $SiO_2$, образующие минерал CS. Шлаки ферромолибдена — кислые и имеют до 60% $SiO_2$; при охлаждении они затвердевают в стекловидном состоянии. Шлаки ферросплавов содержат остаточные количества соответствующего элемента (Cr, V, Mo, B и т. п.) в виде металла, окиси или соединения.

*Шлаки цветной металлургии* (от выплавки меди, титана, никеля и т. п.) — преимущественно кислые с повышенным содержанием кремнезема (30—45% и более) и железа (14—47%) и весьма небольшим — окиси кальция (5—23%). Содержание серы в шлаках не превышает 1—3%. Основными минералами таких шлаков являются фаялит $2FeO \cdot SiO_2$, магнетит и минералы группы пироксена. При грануляции такие шлаки застывают практически полностью в виде стекла, а в медленно охлажденных в отвалах шлаках содержится до 20—40% стекловидной фазы. Шлаки могут быть применены в качестве легкоплавких компонентов (плавней) при получении клинкера.

*Шлаки электротермического производства фосфора* по составу весьма близки к доменным шлакам; они характеризуются высоким содержанием CaO и $SiO_2$ (80—90%) и небольшим $Al_2O_3$ (2—3%), MgO (3—4%), фосфора и фтора. Медленноохлажденные отвальные шлаки состоят в основном из волластонита, но в них присутствуют также ранкинит, силикофосфаты и фторид кальция $CaF_2$. В гранулированном виде они состоят преимущественно из стекла с включениями мелких кристаллов псевдоволластонита. Стекловидная фаза имеет микронеоднородное строение, что свидетельствует о происходящих в расплаве процессах микроликвации.

*Топливные шлаки* имеют химический и минералогический составы, определяющиеся теми горными породами, в которых залегало

данное топливо, а также условиями сжигания последнего. Большинство каменноугольных и торфяных шлаков, полученных при сжигании топлива при низких температурах, представляет собой полуобожженные глины, а золы горючих сланцев содержат в значительном количестве еще и окись кальция. Минералогический состав топливных шлаков разнообразен: в них присутствуют стекловидная фаза (10—40%), окиси кальция и магния, сульфаты кальция и калия, кварц, муллит, мелилиты, минералы CA, CF, CS, несгоревший уголь и неразложившиеся минералы породы.

В высокотемпературных топках образуется шлаковый расплав, который в определенной точке топки охлаждается водой (гранулируется). Топливные гранулированные шлаки содержат обычно 40—60% $SiO_2$, 3—30% CaO, 9—30% $Al_2O_3$ и практически полностью стеклообразны. Гранулированные шлаки весьма постоянны по составу (в условиях конкретных ТЭС) и свойствам.

*Золы тепловых электростанций (ТЭС).* Тонкодисперсная зола, выделяемая из дымовых газов в циклонах и электрофильтрах, стандартизована в ряде стран как добавка к цементу. Она должна содержать не менее 40—45% $SiO_2$, не более 2,5—5% $SO_3$, не более 5—12% п. п. п. (преимущественно частицы несгоревшего угля); влажность не более 1—3%, удельная поверхность ее должна достигать 1250—4250 $см^2/г$ и более. В составе золы содержится обычно 40—65% $SiO_2$, 11—35% $Al_2O_3$, 2—30% $Fe_2O_3$, 1—40% CaO, 0—20% п. п. п. В зависимости от температурного режима в топке и химического состава золы в охлажденном продукте может быть 30—80% стекловидной фазы, а также кварц, гематит, магнетит, муллит ($A_3S_2$), уголь и т. п. Так, летучая зола ряда ТЭС содержит 70—80% стекловидных частиц (с $N_{ср}=1{,}52—1{,}54$), 10—25% муллита, 2—3% кварца, 2—3% магнетита, 20—30% непрозрачных частиц, идентифицированных как уголь и обожженное глинистое вещество; содержание частиц размером менее 80 мкм — 55—95%.

## § 2. Взаимодействие шлаков с водой

Способность тонкомолотых кристаллических и стекловидных шлаков взаимодействовать с водой и затвердевать в прочный камень называют их гидратационной активностью. Степень гидратационной активности шлаков зависит от их фазового состава, кристаллической структуры, дисперсности, вида и количества сопутствующих минералов и практически изменяется в широких пределах.

**Гидратация шлаков.** Полностью закристаллизованные основные и кислые доменные шлаки обладают весьма незначительными вяжущими свойствами или вовсе лишены их. Обусловливается это тем, что большинство входящих в состав шлака минералов очень медленно взаимодействует с водой с образованием лишь небольшого количества гелеобразных продуктов (преимущественно геля кремневой кислоты). Гидравлически активный $\beta$-$C_2S$, присутствующий в шлаках в небольшом количестве, также отличается медлен-

ным твердением и, следовательно, не может способствовать росту прочности изделий из шлака в начальные сроки.

По данным В. С. Горшкова, скорость взаимодействия кристаллических минералов шлака с водой увеличивается в присутствии избыточных ионов $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$. Так, если на зернах геленита $C_2SA$ при длительном пребывании их в чистой воде образуются лишь каемки из гелеобразной массы, то при гидратации в известковой воде в системе наблюдается образование уже мелких кристаллов кальциевых гидратов, а в известково-гипсовой — крупных призматических кристаллов гидросульфоалюмината кальция, возникающих в результате взаимодействия ионов $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ с новообразованиями в пленках, покрывающих исходные кристаллы. Происходящее при этом разрушение коллоидной пленки на кристаллах создает условия для дальнейшего течения реакции их взаимодействия с водой. При повышенных температурах (368—523 К) геленит в присутствии CaO гидратируется в гидрогеленит $C_2SA \cdot nH_2O$ и образует гидрогранаты в ряду $C_3AH_6$—$C_3AS_3$ (типа $C_3AS_{0,8}H_{4,4}$, $C_3AS_{1,2}H_{3,6}$ и др.).

Кристаллический окерманит $C_2MS_2$ при обычных температурах практически не взаимодействует с чистой водой, а в известковой и известково-гипсовой активизируется (хотя и в очень небольшой степени), образуя гелеобразные гидросиликаты кальция. При повышенных температурах в присутствии CaO окерманит распадается с образованием гиллебрандита $C_2SH(A)$ и гидросиликатов магния $M_3S_2H_2$.

Минералы монтичеллит CMS, волластонит, анортит $CAS_2$, диопсид $CMS_2$, перовскит при нормальных температурах слабо взаимодействуют с водой: кристаллы этих минералов после длительного пребывания в воде покрываются лишь тонкой (<1 мкм) пленкой гелеобразной массы. В присутствии $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ указанные минералы (за исключением $CaO \cdot TiO_2$) незначительно активизируются. Марганецсодержащие минералы — родонит, тефроит, марганцовистая шпинель — проявляют слабую гидравлическую активность, а $C_2F$ твердеет более активно. Минералы CA, $C_5A_3$ и $C_4AF$ твердеют в составе шлаков интенсивно, поэтому высокоглиноземистые кристаллические шлаки характеризуются высокой гидратационной активностью. С заметной скоростью взаимодействует с водой и кристаллический мервинит $C_3MS_2$, гидратируясь до афвиллита, $C_3S_2H_3$ и гидросиликатов магния.

Стекловидные шлаки реагируют с водой активнее, чем кристаллические. Обусловлено это тем, что при обычных температурах стекло является неустойчивой фазой и под воздействием внешних факторов (в данном случае воды) стремится перейти в стабильную кристаллическую фазу. Высокая внутренняя химическая энергия стекла обеспечивает ему повышенную растворимость, результатом чего являются образование в первый момент метастабильных пересыщенных растворов и их кристаллизация. Особенно активно растворяются микрогетерогенные по структуре стекла, содержащие ликвационные участки. Инконгруэнтная поверхностная реак-

ция растворения приводит одновременно и к образованию на поверхности частиц стекла пленки из коллоидных частиц преимущественно $Si(OH)_4$ и $Al(OH)_3$, которая затрудняет доступ молекул $H_2O$ к негидратированной поверхности зерен. Вместе с тем образующиеся гидраты вызывают медленное затвердевание образцов из гранулированного шлака.

Большинство минералов шлака в стекловидном состоянии проявляет вяжущие свойства, тогда как в кристаллическом состоянии, как показано выше, этим свойством обладают лишь некоторые из них. Так, стекловидные окерманит и геленит гидратируются даже в чистой воде с образованием соответственно гидросиликатов кальция типа CSH(B) и гидрогеленита. С повышением температуры интенсивность гидратации минералов в стекловидном состоянии возрастает, а среди продуктов твердения появляются гидрогранаты.

Скорость гидратации и твердения стекловидных шлаков, так же как и кристаллических, возрастает в присутствии извести и гипса. Стекловидные монтичеллит, диопсид, мервинит в присутствии $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ гидратируются с заметной скоростью; возрастает скорость гидратации в известково-сульфатных водах также и стекловидных геленита, окерманита и мелилитов. Продуктами их гидратации в интервале температур от 268 до 523 К являются CSH, $C_2SH$, $C_3S_2H$, гидрогеленит, гидрогранаты, отмечалось образование гидросульфогеленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mCaSO_4 \cdot pH_2O$.

Ускорение процесса гидратации стекловидных шлаков в присутствии в воде затворения ионов $Ca^{2+}$ обусловливается разрушением оболочки из $Al(OH)_3$ и $Si(OH)_4$ на гидратированных зернах стекла в результате взаимодействия гидроокисей с кальцием до образования кристаллов низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Кристаллизация оболочки сопровождается образованием в ней сети капилляров, по которым молекулы воды достигают негидратированной глубинной части частиц. До тех пор пока в водном растворе имеются свободные ионы $Ca^{2+}$, образования новых сплошных оболочек на частицах не происходит, что обеспечивает медленное, но непрерывное протекание реакции гидратации. В результате создания условий для постоянного контакта структурных частиц воды ($H^+$, $OH^-$, $H_2O$) возможен и ионный обмен катионов-модификаторов стекла ($Na^+$, $Mg^{2+}$ и др.) на $H^+$, сопровождающийся поступательной деформацией поверхностного слоя частиц на определенную глубину, что ускоряет процесс их последующего растворения. Вследствие повышенной растворимости стекла в воде важное значение имеют и реакции взаимодействия гидратированных ионов алюминия, кремния и кальция непосредственно в водном растворе, сопровождающиеся кристаллизацией соответствующих гидратов. Ускоряя гидратацию малоактивных минералов, ионы $Ca^{2+}$ могут, однако, затормаживать взаимодействие с водой реакционноспособных минералов $C_2S$, CA, $C_5A_3$, $C_4AF$, если они присутствуют в шлаке.

В присутствии ионов $SO_4^{2-}$ (и $Ca^{2+}$) в твердеющей системе стекловидный шлак — вода образуются кристаллы гидросульфоалю-

минатов кальция, которые затрудняют образование водонепроницаемых оболочек из гидроокисей алюминия и кремния на частичках стекла, а в случае раннего образования таких оболочек способствуют их разрушению. При этом интенсифицируется и ионный обмен $Me^{+} \rightleftarrows H^{+}$ в поверхностном слое частиц, вызывающий деформацию структуры стекла. В растворе в присутствии $SO_4^{2-}$ образуются игольчатые кристаллы гидросульфоалюмината кальция, которые способствуют упрочнению твердеющей массы.

При использовании в качестве интенсификаторов процесса твердения шлаков соединений натрия на поверхности их частиц образуются вначале гидросиликаты натрия, которые постепенно перекристаллизовываются в гидросиликаты кальция.

Основные и нейтральные шлаки в нормальных условиях твердения наиболее заметно активизируются в присутствии повышенного количества ионов $SO_4^{2-}$, а при термовлажностной обработке, наоборот, более полезно введение в систему преимущественно ионов $Ca^{2+}$. Кислые шлаки активнее взаимодействуют с водой во всех случаях в присутствии одновременно двух ионов: $SO_4^{2-}$ и $Ca^{2+}$. Шлаки феррохрома и феррованадия также активизируются в присутствии сульфатно-кальциевого возбудителя твердения.

В практических условиях в качестве щелочных ускорителей твердения шлака применяются $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ и портландцемент, при гидратации которого выделяются гидрат окиси кальция, сода, жидкое стекло и др., а в качестве сульфатных ускорителей — двуводный или полуводный гипс, ангидрит, сульфат натрия.

В самих шлаках источником извести и, следовательно, интенсификатором твердения является сульфид кальция. Гидрат окиси кальция образуется при взаимодействии CaS с водой, которое протекает по схеме $2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$.

По данным различных исследователей, гидратационная активность стекловидных шлаков повышается при введении в их состав MgO (не более 5%), BaO, $TiO_2$. Микропримеси в стекле (0,05—0,3%), как правило, также повышают его гидратационную способность. Эффективность их влияния зависит от характера происходящих изменений в энергии решетки стекла: чем меньше сила связи микроэлемента в структуре стекла и больше он способствует разукрупнению сложных комплексов, тем выше гидратационная активность последнего. Различные микроэлементы в порядке убывания эффективности их влияния на растворимость стекловидного шлака в воде расположены им в следующий ряд: $Li^{+} \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow W^{6+} \rightarrow Ni^{2+} \rightarrow Sn^{4+} \rightarrow In^{3+} \rightarrow V^{5+}$. Способствует росту гидратационной активности шлаков и эффективный режим их охлаждения, позволяющий получить, во-первых, оптимальное соотношение стекла (80—95%) и кристаллов (5—20%) и, во-вторых, активное состояние стекла и кристаллов. Отмечено, что активность стекла возрастает, если в нем начались процессы микроликвации или кристаллизации. В этот период стекловидная фаза испытывает перестройку структуры, решетка матрицы деформируется, новая фаза еще должным образом не сформировалась, т. е. материал находится

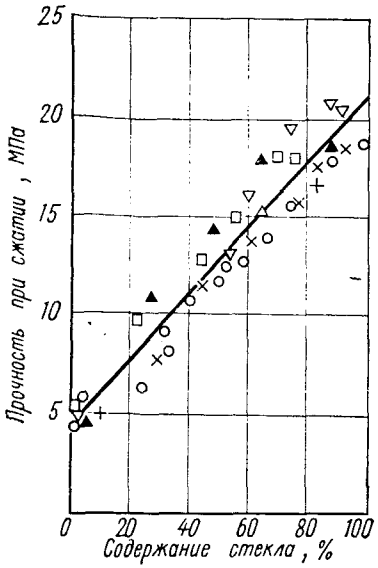



Рис. 84. Влияние содержания стекла в шлаке на прочность затвердевшего камня состава «шлак-клинкер» в возрасте 3 сут

в состоянии, которое условно можно назвать «бесструктурным». Стабилизация этого состояния в стекле положительно сказывается на гидратационной активности шлаков. В этой связи чрезвычайно важно подобрать наиболее точно температуру расплава перед его охлаждением (~1673—1733 К) и скорость охлаждения (решение этой задачи облегчается при придоменной грануляции шлаковых расплавов).

При содержании $TiO_2$ в шлаке до 4% ион $Ti^{4+}$ выступает как катион-модификатор и имеет шестерную координацию, а при бóльшем количестве титана в стекле образуются преимущественно анионные группировки $TiO_4^{4-}$. Отмечается повышенная гидратационная активность шлаков при 4% $TiO_2$, объясняемая изменением структуры стекла в результате указанного катионно-анионного превращения титана. С увеличением количества $TiO_2$ возрастает число сложных кремнетитанокислородных комплексов, что сопровождается снижением гидратационной активности шлака. Разукрупнение комплексов с помощью, например, 1—2% $Na_2O$, вводимых в состав стекла, повышает гидратационную способность последнего.

Влияние MgO на гидратационную активность стекловидных шлаков зависит от количества в них $Al_2O_3$: при содержании 5% $Al_2O_3$ и более 10% MgO снижается гидратационная активность системы, а при содержании 10—15% $Al_2O_3$ скорость взаимодействия стекол с водой не изменяется, если в них растворено даже до 20% MgO. Подобный переменный характер влияния MgO объясняется возможностью нахождения $Mg^{2+}$ в разных координационных состояниях: $MgO_4^{6-}$ и $MgO_6^{10-}$. Гидратационная активность шлаков остается высокой, когда магний образует группировки $MgO_4^{6-}$, и под его воздействием возрастает доля групп $AlO_6^{9-}$. С повышением количества Mg в стекле степень перехода $Al^{IV} \rightarrow Al^{VI}$ возрастает.

Окислы MnO, FeO и $SO_3$ при содержании их в шлаках в повышенном количестве отрицательно влияют на гидратационную активность системы.

**Гидратация смесей «шлак-клинкер».** Гидратационная активность шлаков в большинстве случаев испытывается в смеси с тем или иным количеством портландцементного клинкера, как возбудителя их твердения. Так, по данным ряда исследователей, прочность образцов из смесей «шлак-клинкер» (при постоянных коли-

честве шлака и тонкости измельчения компонентов) линейно возрастала при увеличении доли стекла в шлаке от 0 до 100% (рис. 84).

По данным, полученным сотрудниками Южгипроцемента, активность шлаковых стекол в смеси с портландцементом изменялась по весьма сложному закону в зависимости от соотношения в стекле группировок $AlO_6^{9-}$ и $MgO_6^{10-}$, с одной стороны, и $AlO_4^{5-}$ и $MgO_4^{6-}$ — с другой. Изменение отношения $MeO_6/MeO_4 = 0{,}2—0{,}35$ способствовало росту активности шлака, увеличение же этого отношения сверх 0,4 вызывало резкое падение активности системы. Подобное изменение активности системы связано с характером нарушения кислотно-основного равновесия в стекле, которое пока еще не удалось установить достаточно точно.

## § 3. Виды шлаковых цементов и технология их производства

Гранулированные доменные шлаки не используются в качестве самостоятельно твердеющих при обычных температурах вяжущих веществ. Для ускорения твердения шлаков в их состав вводят активизаторы — гидроокиси кальция или магния и сульфаты кальция или натрия — и производят смешанные вяжущие вещества. Из смешанных шлаковых цементов наиболее широкое распространение получил шлакопортландцемент, известны также известково-шлаковый, сульфатно-шлаковый и шлакощелочной цементы.

**Шлакопортландцементом** называют гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного помола портландцементного клинкера и гранулированного доменного или электротермофосфорного шлака или тщательным смешением в сухом виде тех же раздельно измельченных материалов с добавлением в обоих случаях гипса до 5% от массы всей сухой смеси. По ГОСТ 10178—76, содержание шлака в шлакопортландцементе должно находиться в пределах от 21 до 60% по массе. Допускается замена части шлака (не более 10% от массы цемента) гидравлическими добавками. Для производства шлакопортландцемента используют обычно клинкер, приготовленный из шлакосодержащего шлама, но широко применяют и обычный клинкер. Гипс вводят в цемент для регулирования сроков схватывания.

*Технология производства шлакопортландцемента.* Гранулированный шлак сушат в вихревой (или барабанной) сушилке при температуре не выше 873—973 К до остаточной влажности менее 1%. Сушка при более высокой температуре приводит к расстекловыванию шлака и снижению его качества. Высушенный материал подают в сырьевой цех, где он используется в качестве глинистого компонента сырьевой смеси, и в цех помола клинкера для приготовления шлакопортландцемента.

Шлакопортландцемент измельчают в одну или две стадии до остатка на сите № 008 менее 15%. При одностадийном помоле шлак, клинкер и гипс одновременно загружают в мельницу, а при

двухстадийном вначале измельчают до удельной поверхности порядка 2000—2500 см²/г клинкер с гипсом, а затем в мельницу вводят шлак. При одновременной загрузке компонентов происходит избирательное более интенсивное измельчение менее твердых кусков шлака, в результате чего доля активных клинкерных частичек в тонких фракциях цемента оказывается небольшой и цемент характеризуется невысокой активностью. При двухстадийном помоле создаются условия для более тонкого измельчения клинкерной части цемента, в результате чего качество его повышается. Однако двухстадийный помол несколько усложняет технологию производства и вызывает повышенный расход электроэнергии. Основные шлаки размалываются легче кислых, поэтому двухстадийный помол особенно целесообразен в первом случае.

*Гидратация и твердение.* Гидратация шлакопортландцемента представляет собой более сложный процесс, чем гидратация портландцемента, так как в реакции с водой одновременно участвуют оба компонента вяжущего. При гидратации клинкерной части шлакопортландцемента образуются те же кристаллогидраты, что и при твердении портландцемента: гидроалюминаты, гидросиликаты и гидроферриты кальция, комплексные соли и гидрат окиси кальция. Под воздействием образующегося при этом насыщенного раствора извести проявляется активность стекловидных частичек гранулированного шлака и на их поверхностях также развиваются процессы гидратации и гидролиза. Гидрат окиси кальция действует как щелочной возбудитель, нарушающий структуру кислых гидратных оболочек на зернах шлака и приводящий к образованию алюминатов и силикатов кальция на основе стекловидной фазы. Алюминаты и силикаты кальция образуются в пределах оболочек из новообразований, окружающих частички шлака, при взаимодействии гелей кремневой кислоты и гидрата глинозема с гидроокисью кальция и кристаллизуются из раствора при взаимодействии гидратированных ионов алюминия, кальция и кремния. Присутствующий в составе шлакопортландцемента в качестве регулятора сроков схватывания гипс вследствие своей относительно хорошей растворимости также быстро насыщает раствор и действует как сульфатный возбудитель твердения шлака, приводя к образованию гидросульфоалюмината кальция.

Таким образом, положительная роль $Ca(OH)_2$ и $CaSO_4$ состоит в том, что они переводят гелеобразные продукты гидратации на поверхности зерен шлака в кристаллические и тем самым обеспечивают непрерывный доступ воды к гидратирующейся фазе. Гидрат окиси кальция и гипс катализируют реакцию шлака с водой, но в дальнейшем на характер ее протекания оказывают мало влияния. Последующая гидратация шлака осуществляется непосредственным взаимодействием его с водой. При этом образуются в том или ионом количестве типичные для шлака новообразования: гидрогеленит $C_2ASH_8$, гидрогранаты $C_3AS_{3-n}\cdot H_n$, твердые растворы гидросульфоалюминатов кальция. В отличие от портландцемента при гидратации шлакопортландцемента образуется больше гидросили-

катов кальция в виде плотных субмикрокристаллических скоплений и меньше $Ca(OH)_2$. На начальной стадии твердения основными кристаллогидратами шлакопортландцементного камня являются эттрингит в виде призматических кристаллов и волокнистые гидросиликаты кальция.

Твердеет шлакопортландцемент в первые 1—60 сут медленнее, чем портландцемент. Однако в дальнейшем скорость твердения его повышается и к 6—12 месяцам прочность образцов шлакопортландцемента приближается к прочности образцов из портландцемента или даже превышает их. Повышение прочности вызывается постепенной гидратацией шлака, а также хорошим сцеплением образующихся кристаллогидратов с негидратированными зернами шлака и клинкера. Этому способствует распределение новообразований в цементном камне на основе шлакопортландцемента в виде весьма тонких прослоек между неполностью гидратированными твердыми зернами компонентов вяжущего.

Скорость твердения шлакопортландцемента зависит от многих факторов: соотношения шлака и клинкера, минералогического состава клинкера, структуры шлака, дисперсности компонентов и др.

Содержание шлака до 30% повышает прочность затвердевшего шлакопортландцементного камня, особенно в ранний период твердения, а при содержании шлака более 30% цемент твердеет медленнее, чем портландцемент. Оптимальная дозировка шлака в шлакопортландцементе — 30—40%. При одной и той же дозировке шлака скорость твердения возрастает с увеличением содержания в клинкере минерала $C_3S$ и с ростом гидратационной активности шлака. Поскольку получение высокоалитового клинкера затруднено, то для каждого шлака устанавливают наиболее благоприятное сочетание минералов в нормальном клинкере. Для основных шлаков наиболее благоприятен клинкер, содержащий 55—65% $C_3S$ и 10—12% $C_3A$, а для кислых шлаков — 60—70% $C_3S$ и до 8% $C_3A$. Сумма минералов $C_3S$ и $C_3A$ в цементах, идущих на приготовление шлакопортландцемента как из кислых, так и из основных шлаков, должна составлять 65—75%. Южгипроцемент предлагает применять для производства шлакопортландцемента специальный портландцементный клинкер низкотемпературного обжига, содержащий 2—5% свободной CaO, активизирующей гидратацию шлаковой составляющей. Высокоактивные состояния шлака, рассмотренные ранее, в полной мере проявляют себя и в составе шлакопортландцемента.

Как и для обычных цементов, увеличение тонкости измельчения шлакопортландцемента способствует повышению прочности цементного камня. В зависимости от свойств и дисперсности компонентов прочность шлакопортландцементного камня увеличивается как в начальные сроки, так и в отдаленный период твердения. Тонкость измельчения клинкера должна быть высокой, но при дозировках шлака порядка 60—70% роль удельной поверхности портландцемента сказывается заметно лишь в начальные сроки твердения. В последующие же сроки твердения прочность шлакопортландце-

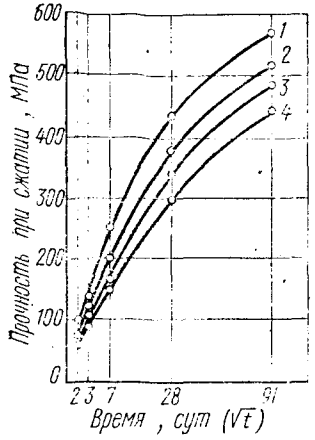



Рис. 85. Кинетика нарастания прочности шлакопортландцементного камня в зависимости от дисперсности шлака

Удельная поверхность клинкерной части постоянная и равна 300 м²/кг; удельная поверхность шлака (м²/кг): *1* — 450; *2* — 400; *3* — 350; *4* — 300

ментного камня существенно зависит от дисперсности шлака, поэтому его измельчение должно быть по возможности также тонким. Кинетика нарастания прочности твердеющего шлакопортландцементного камня в зависимости от дисперсности шлака показана на рис. 85. Наиболее интенсивно твердеет шлакопортландцемент, содержащий повышенное количество частиц размером 3—30 мкм. В заводских шлакопортландцементах крупные фракции обычно состоят из шлака, что неблагоприятно сказывается на качестве цемента.

При доведении тонкости помола шлакопортландцемента (при работе по двухступенчатому способу) до 350—450 м²/кг и ограничении содержания в нем шлака до 50—55% (основного) и 30—40% (кислого) можно получить вяжущее М400 и 500 с ускоренным нарастанием прочности в начальные сроки твердения. Увеличение удельной поверхности до 500—600 м²/кг настолько интенсифицирует твердение шлакопортландцемента, что при оптимальном составе он не уступает по прочности портландцементу.

Интенсифицирует твердение шлакопортландцемента и сульфат кальция, если он введен в оптимальном количестве (4—6%), зависящем от вида его соединения (двугидрат, ангидрит и т. п.), количества и состава шлака и цемента и т. д.

Повышение температуры, не сопровождающееся испарением воды из твердеющего цементного камня, также ускоряет гидратацию и твердение шлакопортландцемента, поэтому изделия на основе этого вяжущего целесообразно подвергать термовлажностной обработке в пропарочных камерах и автоклавах. Интенсифицируют процесс твердения шлакопортландцемента и некоторые добавки: хлористые соли натрия, кальция, железа и алюминия и др. Весьма благоприятны добавки свежеобожженной окиси кальция и известняка, добавляемые при помоле в количестве 2—5%. В пропаренном шлакопортландцементном камне состав новообразований такой же, что и при твердении в нормальных условиях. В автоклавированном шлакопортландцементном камне в большем количестве содержатся гидросиликаты состава $C_2SH_x$ и гидрогранаты.

В условиях автоклавной обработки тонкоизмельченные шлаковые стекла гидратируются и твердеют в чистом виде без активизатора. Продуктами их гидратации при температуре 423—523 К являются CSH(B), тоберморит, ксонотлит, $C_2SH$(A), гиролит, гидро-

гранат, анортит и монтифиллонит. Наибольшую активность в гидротермальных условиях показывают стекла, состав которых находится в поле псевдоволластонита и частично анортита диаграммы состояния $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$.

*Свойства.* Шлакопортландцемент несколько светлее портландцемента. Удельная масса равна 2800—3000 кг/м³, объемная масса в рыхлом состоянии — 900—1200 кг/м³, а в уплотненном состоянии — 1400—1800 кг/м³. Количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты, несколько меньше, чем у портландцемента, и составляет 20—25%. Начало схватывания шлакопортландцемента, по ГОСТ 10178—76, должно быть не ранее 45 мин, а конец — не позднее 10 ч. Регулирование сроков схватывания осуществляется гипсом, однако для этой цели можно применять все те добавки, которые используют для изменения сроков схватывания портландцемента.

Согласно стандарту шлакопортландцемент выпускают трех марок: 300, 400 и 500. Рядовой шлакопортландцемент характеризуется меньшей активностью, чем портландцемент, но в возрасте около 1 года изделия из него и из портландцемента имеют практически одинаковую прочность. При низких положительных температурах (273—283 К) шлакопортландцемент твердеет значительно медленнее, чем портландцемент, а при пропаривании, наоборот, быстрее. Пропаренные бетоны на основе шлакопортландцемента показывают более высокие прочности, чем бетоны на портландцементе. Объяснить это можно большим количеством субмикрокристаллических гидросиликатов кальция, образующихся при гидратации шлакопортландцемента, которые заполняют поры и микротрещины, возникающие при пропаривании, т. е. «залечивают» их.

Тепловыделение при твердении шлакопортландцемента зависит от его состава, но во всех случаях в течение первых 1—3 сут значительно меньше (на 15—30%) величины тепловыделения при твердении портландцемента. Это свойство позволяет применять шлакопортландцемент в массивных бетонных сооружениях.

Объемные деформации (усадка и набухание) цементного камня на шлакопортландцементе меньше, чем цементного камня на портландцементе, а водоудерживающая способность примерно одинакова. Воздухостойкость и морозостойкость шлакопортландцемента высокие, но несколько меньше, чем портландцемента. Для шлакопортландцемента неблагоприятны раннее высыхание и служба в зоне переменного уровня вод.

Шлакопортландцемент более устойчив, чем портландцемент, в пресных и сульфатных водах вследствие пониженного содержания в цементном камне на его основе свободного гидрата окиси кальция. Стойкость против агрессивного воздействия углекислых вод у него примерно такая же, как и у портландцемента. Шлакопортландцемент отличают повышенная жаростойкость, также обусловливаемая невысоким содержанием в цементном камне гидрата окиси кальция, и хорошая сцепляемость с арматурой в бетоне.

В ряде случаев с целью устранения нерациональных перевозок влажного гранулированного шлака и исключения операции сушки последнего производство шлакопортландцемента осуществляется непосредственно на железобетонных заводах путем перемешивания в бетоносмесителе тонкомолотого шлакового шлама, портландцемента, заполнителей и воды. Для предотвращения схватывания шлакового шлама необходимо работать с повышенным водошлаковым отношением, поддерживать температуру массы до 313 К и применять разжижители типа едкого натра и сульфитно-спиртовой барды.

*Применение.* Производство шлакопортландцемента является экономически выгодным, так как в состав цемента вводится большое количество шлака. При этом осуществляется экономия в топливе, электроэнергии, уменьшается расход рабочей силы, снижаются затраты при строительстве и ремонте заводов и т. п. Стоимость шлакопортландцемента, содержащего 50—70% шлака, на 30—40% ниже стоимости портландцемента.

Области применения шлакопортландцемента весьма разнообразны. Его используют для изготовления бетонных и железобетонных изделий, при каменной кладке и в качестве штукатурного материала. Из бетонов на его основе возводят массивные наземные и подводные сооружения, подвергающиеся воздействию агрессивных водных сред. Он отличается повышенной стойкостью в горячих цехах предприятий. Не рекомендуется применять шлакопортландцемент в конструкциях и сооружениях, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию.

• **Быстротвердеющий шлакопортландцемент** обладает более интенсивным, чем обычный шлакопортландцемент, нарастанием прочности в начальный период твердения: через 3 сут прочность стандартных образцов, по ГОСТ 10178—76, при изгибе должна быть не менее 3,5 МПа и при сжатии — не менее 20 МПа; через 28 сут прочность при изгибе 5,5 МПа, при сжатии — не менее 40 МПа.

Повышению активности шлакопортландцемента посвящено большое число исследований. На основании полученных при этом многочисленных экспериментальных данных можно рекомендовать следующие мероприятия, выполнение которых позволяет получить шлакопортландцементы, имеющие практически такой же режим твердения, как и портландцемент М400 и даже 500: 1) применение портландцементного клинкера, содержащего 55—65% $C_3S$ и 8—12% $C_3A$ и отличающегося хорошим качеством; 2) содержание основного шлака в шлакопортландцементе 30—50%; 3) помол шлакопортландцемента двухступенчатым способом с доведением удельной поверхности до 400—500 м²/кг (при этом должно обеспечиваться значительно более тонкое измельчение клинкера по сравнению со шлаком); 4) доведение количества частиц размером менее 30 мкм в цементе до 65—80%; 5) введение гипса в оптимальном количестве (4—5%), так как уменьшение или увеличение сульфата

кальция замедляет твердение шлакопортландцемента; 6) применение добавок — ускорителей твердения, главным образом хлористых солей натрия, алюминия и железа, вводимых с водой затворения в количестве 0,5—1,5% от массы цемента, окиси кальция в количестве 2—5%; 7) повышение температуры твердения.

Быстротвердеющий и высокопрочный портландцементы из-за высокой удельной поверхности вызывают повышенные усадочные деформации бетона, что ограничивает их применение в дорожном строительстве и в условиях сухого климата. Высокая удельная поверхность быстротвердеющего шлакопортландцемента приводит к интенсивной потере им активности при хранении, поэтому такой цемент рекомендуется использовать не позднее 2—3 недель после приготовления.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент применяют для приготовления сборных бетонных и железобетонных конструкций и деталей с повышенной начальной прочностью, а также для производства монолитных изделий.

**Сульфатостойкий шлакопортландцемент.** Быстротвердеющий шлакопортландцемент, по данным Южгипроцемента, характеризуется повышенной сульфатостойкостью при следующих параметрах: 1) содержании в клинкере $C_3S$ не более 55% и $C_3A$ не более 8%, а $Al_2O_3$ в шлаках должно быть не менее 6%; 2) содержание шлака в шлакопортландцементе не более 45%; 3) удельная поверхность цемента около 400 м²/кг при содержании фракции размером 3—30 мкм в пределах 65—70%. Указанные параметры позволяют получать шлакопортландцементный камень повышенной плотности, что является основной причиной повышенной его стойкости в условиях сульфатной агрессии.

**Другие виды шлакопортландцементов.** На основе *электротермофосфорных шлаков,* состоящих на 95—98% из стекла псевдоволластонитового состава, в Южгипроцементе получен шлакопортландцемент М300 и 400 следующих оптимальных параметров: 30—50% шлака, 1—2,5% $SO_3$, не менее 68—70% $C_3S$ и $C_3A$, удельная поверхность 400—460 м²/кг. Активность цемента возрастает при увеличении содержания в шлаке фтора до 0—3% и снижается в сроки до 3 месяцев с возрастанием количества $P_2O_5$. В процессе твердения фосфаты связываются в нерастворимые в воде соединения типа фторгидросилапатита.

На основе *бариево-марганцовистых доменных шлаков* ($MnO \cong 7$—13%) и рядовых портландцементов, взятых в количестве 30—40% шлака и 60—70% клинкера, получен шлакопортландцемент, который при удельной поверхности 300—400 м²/кг затвердевал в цементный камень такой же прочности, что и образцы из обычного шлакопортландцемента.

А. В. Волженским, С. Д. Окороковым и другими исследователями получены шлакопортландцементы на основе *топливных гранулированных шлаков,* состоящих из сверхкислого и кислого стекла алюмосиликатного состава. При содержании 30—45% шлаков и 55—70% рядового портландцементного клинкера шлакопортланд-

цементы с удельной поверхностью 300—500 м²/кг позволяли получать затвердевший цементный камень прочностью 25—40 МПа, характеризующийся пониженным тепловыделением при твердении. Такие цементы применимы для приготовления гидротехнического бетона.

*Цветной шлакопортландцемент* получают при совместном помоле 30—50% гранулированного шлака, 3—15% минеральных красителей (охры, сурика, окиси хрома, редоксайда и др.), 35—60% клинкера и до 5% гипса. Возможно введение в состав цемента для связывания $Ca(OH)_2$ небольшого количества гидравлической добавки. После твердения в нормальных условиях и при пропаривании изделия из такого цемента приобретают соответствующий цвет (красный, зеленый и др.), яркость которого возрастает с увеличением количества красителя. Марочная прочность цементов 35—50 МПа.

**Энергошлакопортландцемент** получают путем обогащения угля известняком и сжиганием такой шихты в энерготопках с жидким шлакоудалением. Наибольшую гидравлическую активность показывают гранулированные шлаки, содержащие 46—48% CaO, 16—20% $Al_2O_3$, 27—32% $SiO_2$. Шлакопортландцемент, состоящий из 70% таких шлаков и 30% рядового портландцементного клинкера, показывает прочность, равную 85—94% прочности исходного портландцемента.

**Известково-шлаковый цемент** является гидравлическим вяжущим веществом, получаемым путем совместного помола сухого гранулированного доменного шлака (10—30%) и гидратной извести или тщательным смешением в сухом виде раздельно измельченных в тонкий порошок тех же материалов. Для регулирования сроков схватывания и твердения в состав цемента вводят до 5% гипса.

При смешивании цемента с водой в первый момент протекают реакции гидратации извести и гипса. Насыщенный известково-гипсовый раствор действует как щелочносульфатный возбудитель твердения шлака и способствует образованию вначале гидроалюминатов и гидросульфоалюминатов кальция, а впоследствии и гидросиликатов кальция. С течением времени шлак начинает гидратироваться самостоятельно с образованием гидрогеленита, а также силикатов и алюминатов кальция.

Схватывание цемента наступает по истечении 1,5—4,0 ч, т. е. значительно медленнее, чем шлакопортландцемента. Для ускорения схватывания в цемент вводят гипс или сульфат натрия. Тепловыделение при твердении небольшое. Известково-шлаковый цемент согласно ГОСТ 2544—76 выпускают М50, 100, 150 и 200. Однако во многих случаях в результате использования высококачественного шлака, извести-кипелки и более тонкого помола выпускают цементы М250 и даже 300.

Известково-шлаковый цемент применяют для получения строительных растворов и бетонов низких марок (50—150), используемых в подземных и подводных конструкциях: в некоторых частях

гидротехнических сооружений, фундаментах под здания и машины и т. п.

**Сульфатно-шлаковые цементы.** Основным компонентом сульфатно-шлаковых цементов является гранулированный доменный шлак. Для активизации твердения шлака в состав цементов вводят сульфат кальция в виде ангидрита, двуводного или полуводного гипса и гидраты окиси кальция и магния в виде обожженного доломита, извести или портландцемента.

Известно несколько разновидностей сульфатно-шлакового цемента, но наиболее широкое распространение получили гипсошлаковый и шлаковый бесклинкерный.

*Гипсошлаковый цемент* является гидравлическим вяжущим веществом, получаемым путем совместного помола гранулированного доменного шлака, гипса и портландцементного клинкера. Содержание отдельных компонентов в составе цемента следующее: 75—85% шлака, 15—20% двуводного гипса или ангидрита и до 5% портландцементного клинкера. Вместо портландцемента можно вводить до 2% окиси кальция. Для изготовления гипсошлакового цемента используют шлаки с повышенным (до 15—20%) содержанием глинозема. По остальным показателям шлаки должны удовлетворять тем же требованиям, что и при производстве шлакопортландцемента.

При твердении сульфатно-шлакового цемента в первую очередь реагируют с водой гипс и портландцемент. Раствор насыщается ионами $SO_4^{2-}$ и $Ca^{2+}$ и активизирует гидратацию зерен шлака. При этом вследствие небольшого содержания в сульфатно-шлаковом цементе клинкера решающую роль в возбуждении шлаков играет сульфат кальция.

Сульфатно-шлаковый цемент является медленнотвердеющим вяжущим веществом; выпускают его М150, 200 и 300.

Области применения гипсо-шлакового цемента различны. Его используют для бетонных и железобетонных сооружений и конструкций как подземных, так и наземных, а также для строительных растворов наравне с другими гидравлическими вяжущими веществами. Целесообразно применять его в условиях выщелачивания и сульфатной агрессии.

*Шлаковый бесклинкерный цемент* является гидравлическим вяжущим веществом, получаемым путем совместного помола гранулированного доменного шлака, сульфата кальция и обожженного доломита. Содержание отдельных компонентов в цементе следующее: 85—90% шлака, 5—8% ангидрита и 5—8% доломита. Ангидрит и обожженный доломит оказывают соответственно сульфатное и щелочное возбуждение твердения шлака.

**Шлакощелочные вяжущие материалы.** Исследования В. Д. Глуховского с сотрудниками показали сильное активирующее влияние водных растворов едкой щелочи на шлаки, приводящее к интенсивному их затвердеванию. Ю. М. Бутт, М. А. Матвеев с сотрудниками установили столь же благоприятное влияние жидкого натриевого стекла на твердение гранулированных доменных шлаков.

Гранулированные основные и кислые доменные шлаки применяют в виде порошков с удельной поверхностью порядка 300 м²/кг. Соду и содощелочной плав (отход при производстве капролактама) используют в виде 15%-ных водных растворов плотностью 1140—1160 кг/м³, а жидкое стекло — в виде водного раствора плотностью 1200—1250 кг/м³. Смешивание соответствующих компонентов производят в бетоносмесителе.

Стеклошлаковое вяжущее в соотношении шлак: растворимое стекло, равном 0,3—0,4, показывает высокую прочность. Под действием $Na^+$, выделяющегося из стекла, происходит коррозия шлакового стекла в результате ионного обмена типа $2Na^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$. Это приводит к разрыву части связей —Si—O—Si— в шлаковом стекле, к гидратации поверхностного слоя его частиц с образованием на них оболочек из геля кремневой кислоты и силикатов натрия. Раствор при этом обогащается $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ и из него выкристаллизовываются $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$. Гелевидная оболочка на частичках шлака адсорбирует ионы $Ca^{2+}$ из раствора и постепенно перекристаллизовывается в низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH с выделением NaOH в раствор. Выделившийся NaOH вновь вступает во взаимодействие со шлаком, разрушая его структуру. Одновременно с описанным процессом протекает и реакция $nNa_2O \cdot mSiO_2 \cdot pH_2O + xCa^{2+}aq + yOH^-aq \rightarrow xCaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O +$ $+NaOH$, приводящая к выкристаллизовыванию гидросиликатов кальция из раствора. Среди продуктов взаимодействия шлака с растворимым стеклом присутствуют также гидрогранаты и гидроалюмосиликаты натрия. Избыточная $Na_2O$ в затвердевшем камне карбонизуется. Активность стеклошлакового вяжущего составляет 50—100 МПа, а бетона на его основе — до 70 МПа и более.

Прочность шлакощелочных вяжущих (с использованием соды) в растворах с песком состава 1 : 3 пластичной консистенции равна 20—50 МПа при естественном твердении и до 60—80 МПа при термовлажностной обработке.

Растворы и бетоны на основе шлакощелочных вяжущих веществ весьма плотны, вследствие чего характеризуются высокой водонепроницаемостью (до 2,0 МПа), морозостойкостью (200—500 циклов) и коррозионной стойкостью в пресных и сульфатно-магнезиальных водах. Они могут применяться для изготовления сборных бетонных и железобетонных конструкций, в гидротехническом, мелиоративном и дорожном строительствах.

**Зольные цементы.** Золы-унос тепловых электростанций, состоящие на 90—96% из стекловидных частиц размером в основном 1—60 мкм, обладают заметной гидратационной активностью, зависящей от химического состава стекла и его структуры. Кристаллическая фаза золы практически инертна. Активность по поглощению извести некоторых зол составляет 16—50 мг/г.

Стандартами ряда стран на зольные цементы, состоящие из смеси портландцемента, золы и гипса, регламентировано содержание золы величиной 7,5 мкм до 40%. При этом зола должна содержать не более 4,5—5% MgO, 2,8—4% $SO_3$, 8—19% нерастворимого остат-

ка, 4—6,5% п. п. п. Удельная поверхность зольного цемента должна быть не менее 240—325 м²/кг, начало схватывания — не ранее 30—90 мин и конец — не позднее 7—12 ч. Марки зольных цементов: 200, 250, 300, 400, 450. Зольные цементы с содержанием до 10% золы показывают почти такую же прочность на ранних стадиях, что и нормальный портландцемент. При содержании 20—30% золы прочность камня зольного цемента в ранний период твердения несколько ниже, чем камня на основе портландцемента. Однако по истечении 2—3 месяцев прочность зольного и портландцементного камней выравнивается.

Продуктами гидратации малоизвестковых зол являются гидраты окиси алюминия, кремния и железа, образующиеся на поверхности зерен. В смесях зол с минералами клинкера и портландцементом уже на ранней стадии взаимодействия на поверхности зольных частиц образуется пленка из кристаллов $Ca(OH)_2$, выпавших из водного раствора. Установлено, что между этой пленкой и поверхностью частицы золы остается прослойка воды, которая существует длительное время (десятки суток). Постепенно эта прослойка воды заполняется продуктами реакции $Ca^{2+}$, диффундирующими через этот слой воды, и растворимыми компонентами стекловидной части золы. Первичными продуктами реакции являются гидросульфоалюминаты кальция, затем образуются гидроалюминаты и еще позднее — гидросиликаты кальция. Наличие водных слоев на зернах золы не способствует росту прочности зольноцементного камня, но по мере их «зарастания» прочность камня увеличивается и часто превосходит прочность камня на основе портландцемента. При увеличении количества золы в смешанном зольном цементе в продуктах его гидратации убывает содержание $Ca(OH)_2$. Следовательно, с течением времени в золоцементном камне возрастает содержание низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(B), что положительно сказывается на его прочности. В присутствии золы ускоряется гидратация минералов клинкера и особенно $C_3S$. Шаровидные зерна золы корродируют с поверхности вначале медленно, но затем зона реакции распространяется в их среднюю часть.

Наиболее часто рекомендуемой дозировкой золы в зольных цементах является 25—30%. При этом зола обычно уже достаточно тонкодисперсна и может не подвергаться измельчению. Однако во многих случаях для повышения гидратационной активности стекловидных шаровых частиц требуется деформация их поверхностных слоев (трещины, сколы, раскалывание), что достигается при совместном измельчении клинкера и золы. Установлено, что наиболее активны частички золы размером 5—30 мкм.

Пластичные растворы зольного цемента с песком состава 1 : 3 характеризуются пониженной водопотребностью, а в затвердевшем состоянии (более 2—3 месяцев) — повышенной плотностью и прочностью. Зольные цементы могут превышать по конечной прочности портландцемент, использованный для приготовления соответствующих смешанных цементов, если правильно подобраны соотношения размеров частиц золы и клинкера. Зольно-цементный камень отли-

чается также пониженной усадкой и повышенной сульфатостойкостью.

В. Х. Кикасом с сотрудниками разработаны состав и технология производства сланцезольного цемента, получаемого совместным помолом 20—30% золы-уноса горючих сланцев ($CaO \leqslant 13\%$) и рядового портландцементного клинкера. Удельная поверхность золы — более 280 м²/кг, а удельная поверхность цемента — около 300 м²/кг. При равном расходе цемента бетоны на сланцезольном портландцементе при твердении в нормальных условиях показали в возрасте 28 сут на 20—40% большую прочность, чем бетоны на портландцементе из клинкера, использованного для приготовления смешанного цемента. Причинами повышенной прочности сланцезольного цементного камня в бетоне являются его повышенная плотность и однородная микрокристаллическая структура, обусловленные меньшей водопотребностью смешанного цемента и лучшей удобоукладываемостью пластичной бетонной массы.

Зола может быть введена в состав бетона непосредственно при его приготовлении в бетоносмесителе. Если в золе содержится некоторое количество несгоревшего угля, то он, практически не влияя на прочность бетона, может адсорбировать пузырьки воздуха и снижать эффект от введения воздухововлекающих добавок. Поэтому в присутствии угля расход таких добавок следует увеличивать.

# ГЛАВА XIX

# НОВЫЕ ТИПЫ ЦЕМЕНТОВ

Развитие строительной техники настоятельно требовало создания цементов с новыми свойствами: жаростойких (для строительства металлургических печей), защитных (защиты от γ- и нейтронного излучения в ядерной энергетике), особо высокопрочных. Создания новых цементов требовало и развитие других разделов техники: для окомкования руд цветной и черной металлургии, литейных форм в машиностроении, цементов для энергетики, цементов для токопроводящих изделий (резисторы) и, наоборот, с электрозащитными свойствами, для склеивания металлов и керамики, керамики и стекла и др.

Специалисты уже с середины 40-х годов задумывались о природе проявления вяжущих свойств (В. А. Кинд, В. Ф. Журавлев) и создания на основе раскрытия этой природы методов поиска новых цементов. В 60-е годы на кафедре вяжущих веществ ЛТИ им. Ленсовета были высказаны и подтверждены многочисленными экспериментами представления (М. М. Сычев, Н. Ф. Федоров) о том, что отвердевание характерно для очень большого числа дисперсных твердожидких систем с различной природой как порошковой составляющей, так и жидкости затворения. Позже С. Д. Окороков показал, что вяжущими свойствами обладают хроматы и фосфаты кальция, стронция и бария. Установлено, что в вяжущей дисперсной системе химическое взаимодействие между порошком и жидкостью практически может идти почти по всем типам реакций, предлагаемым классической неорганической химией (Н. Ф. Федоров, Д. И. Чемоданов). Однако дисперсная химически взаимодействующая система типа твердое — жидкость становится твердеющей при нормальных температуре и давлении только благодаря особой специфичности условий, выполнение которых и приводит к синтезу прочного камня.

В табл. 25 приведены данные, иллюстрирующие возможность получения цементов путем сочетания порошков солей, окислов, гидроокисей или металлов (включая хорошо растворимые соли) с водой, водными растворами солей, кислот, щелочей или другими жидкостями полярной природы.

Для вяжущих различной природы характерны адгезия (клеящее свойство) и превращение из пластичного (цементные пасты, строительные растворы) или вязкого (клеи-связки, которые рассмотрены ниже) в твердое состояние — отвердевание. Пасты вяжущих веществ представляют собой дисперсные системы — в этом их

Таблица 25

**Условия проявления способности к отвердеванию систем «твердое — жидкое» разного состава**

| Жидкий компонент системы | Элементы группы периодической системы | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I группа | | II группа | | III группа | | IV группа | | VI группа | VII группа | VIII группа |
| | А | Б | А | Б | А | Б | А | Б | А | А | А |
| Фториды | Li(с,к)<br>Na(с, к)<br>K(к, в) | Cu(в) | Mg (щ)<br>Ba(к, с) | Zn(к,в,щ)<br>Cd(в) | | Al(в,к) | Zr(к, в) | Sn, Pb(с) | | Mn(с) | Fe(в)<br>Ni(в, к)<br>Co(в, к) |
| Хлориды<br>Бромиды<br>Иодиты | Li (в)<br>Na(в) | Mg (в)<br>Ca (в, щ)<br>Sr(в)<br>Ba(в,щ) | | | | | | | | Mn(с) | Ni(в)<br>Co(в) |
| Нитраты | Li(в) | Cu(в) | Mg(в, щ)<br>Ca(—)<br>Sr(щ)<br>Ba(щ) | Zn(в)<br>Cd(в) | | | | | | | Ni(в) |
| Карбонаты | Li(с)<br>Na(в)<br>K(в) | Cu(с) | Ca(щ, с)<br>Ba(с) | Cd(с) | | | | | Cr(с) | Mn(щ, с) | |
| Сульфаты | Li(в)<br>Na(в) | | Mg(в, щ) | Zn(в,щ)<br>Cd(в) | | Al(в, щ) | | | | Mn(в,с,щ) | Fe(в, щ)<br>Ni(в)<br>Co(в, щ) |
| Фосфаты | Na(в) | Cu(к, щ) | Mg(к, с)<br>Ca(к, с)<br>Sr(к, с)<br>Ba(в) | Zn(к, щ) | | Al(к, щ) | | | Cr(щ) | Mn(щ) | Ni(к, с)<br>Co(щ) |

Примечания: 1 — А — главная подгруппа; Б — побочная; 2 — в — вода, к — кислота, щ — щелочь, с — растворы солей.

специфика, поэтому явления, связанные с адгезией и отвердеванием,— это явления, протекающие в дисперсных системах. Следует подчеркнуть, что наиболее характерной их чертой является то, что адгезия и отвердевание связаны с физическими и химическими явлениями, в которых одновременно участвуют и дисперсионная среда и дисперсная фаза. Отличительной особенностью дисперсных вяжущих систем, твердеющих в нормальных условиях, является отношение Т : Ж, лежащее в пределах 1 : 1—3 : 1. Эти системы не следует смешивать с системами, которые способны превратиться в прочное изделие путем технического синтеза и для которых характерно высокое значение Т : Ж = 10 : 1. Для систем с небольшим количеством жидкости формование изделий возможно только путем прессования, что обеспечивает необходимую для твердения стесненность условий. Так, например, смесь песка и извести после увлажнения, прессования, обработки при повышенной температуре и давлении (автоклавная обработка) превращается в прочное изделие — силикатный кирпич.

Дисперсная система с большим количеством жидкости (Т : Ж = = 1 : 1—3 : 1) обладает вяжущими свойствами, если она способна в процессе химического взаимодействия между дисперсной фазой и средой повышать концентрацию твердой фазы, самопроизвольно переходя в стесненное состояние. При практическом применении порошок смешивают с жидкостью, при этом образуется концентрированная паста — дисперсная система, в которой происходит взаимодействие между жидкой и твердой фазами. В результате взаимодействия образуются новообразования, для которых характерны наличие в структуре полярных групп (молекул воды или гидроксильных групп в гидратах) и высокая удельная поверхность. С некоторого момента времени система начинает загустевать и превращается в капиллярно-пористую структуру — в искусственный камень. Следовательно, происходит конденсация дисперсной системы, причем межзерновая конденсация — на макроуровне. Образование прочной структуры (камня), по образному выражению П. А. Ребиндера, связано с «синтезом прочности» и определяется (по данным различных исследователей) проявлением большого числа сил и взаимодействий: водородных связей, межзерновых поляризационных взаимодействий частиц с дипольной структурой, поверхностной межзерновой сшивкой за счет молекул воды, встраивающихся в структуру, проявлением координационной связи, развитием поликонденсационной поверхностной межзерновой сшивки. Для того чтобы произошла конденсация дисперсной вяжущей системы, необходимы определенные условия. Только при определенных минимальных начальных значениях Т : Ж начинается отвердевание системы. Развитие высокой прочности возможно только с момента самопроизвольного достижения системой другого граничного (более высокого) значения Т : Ж, названного стесненным состоянием. Это связано с тем, что перечисленные выше силы — короткодействующие, и взаимодействия в системе реализуются, если расстояния между частицами существенно сокращаются. Генерирование в вяжущей

системе новообразований и переводит систему в стесненное состояние, так как химическое взаимодействие приводит к увеличению концентрации твердой фазы в результате связывания жидкости затворения. Следовательно, отвердевание дисперсной системы возможно только в случае, если начальное значение Т : Ж больше некоторой величины и в системе протекает образование комплексного соединения, включающего в свой состав молекулы жидкости затворения.

Взаимодействия в дисперсной системе протекают энергичнее, если частицы дисперсной фазы приобретают постоянную или наведенную дипольную структуру, что происходит, если в структуру новообразований включаются полярные молекулы жидкости затворения. Дисперсная система проявляет адгезионные свойства, если жидкость затворения полярна. Следовательно, дисперсные системы проявляют вяжущие свойства, если жидкостью затворения (дисперсионной средой) является вода или водные растворы солей, кислот, щелочей или другие полярные жидкости.

Далее следует отметить что отвердевание системы возможно, если гидратообразование протекает с заметной скоростью, но не слишком большой. Разработаны оценочные методы выяснения влияния скоростей и интенсивности химического взаимодействия на образование структуры: по величине ионного потенциала; по отношению электроотрицательностей по Сандерсену; по тепловому эффекту реакции. Следовательно, имеется возможность прогнозировать оценку процесса по соответствию скоростей.

Химический аспект условий — реализация химической связи при образовании в системе комплексного соединения сложного состава (гидратов) включающего полярные молекулы жидкости затворения,— играет многообразную роль. Полярные молекулы жидкости, так же как и полярные группы в структуре кристаллов, не только обеспечивают адгезию цементной пасты, но и придают специфические свойства кристаллам — они приобретают активность. В результате связывания (химического и физического) растворителя и появления в системе стесненных условий эта активность проявляется во взаимодействиях на агрегативном уровне и отвердевании клея. Кроме того, наличие в солях протона (кислые соли) усиливает проявление клеящих (вяжущих) свойств. Поскольку ОН-группы также усиливают поляризующее действие поля катиона или аниона на воду, то удается получить более активную клеящую систему.

Остановимся на важном положении об обязательной реализации химической связи при твердении в образовании комплекса. Оно дает возможность перехода от микро- к макроструктуре, от свойств молекул и кристаллов к свойствам камня. Работами М. М. Сычева, Л. Б. Сватовской и Н. В. Архинчеевой показано, что прочность связи, термическая устойчивость, магнитные и электрические характеристики комплексов сказываются на свойствах структуры твердения, которую они формируют. Энергия химической связи в комплексном соединении, исходя из поляризационных представлений, тем больше, чем больше поляризующее действие катио-

на и поляризуемость аниона. Поляризующее действие катиона растет с увеличением заряда катиона и уменьшением его радиуса, а поляризуемость анионов падает в ряду

$$SiO_4^{-4} > PO_4^{-3} > SO_4^{-2} > CO_3^{-2} > NO_3^{-1} > Cl^{-1}$$

В такой же последовательности при одном и том же катионе понижается прочность композиций на основе соответствующих комплексных солей, а при разных катионах величиной $\sigma_{сж}$ увеличивается в сторону более сильного катиона. Эксперимент показывает, что чем прочнее связь в комплексе, тем выше прочность камня на его основе при прочих равных условиях. Примером тому может служить сравнение связующих на основе гидросиликатов кальция и гидросульфата кальция (гипс). Сила связи в комплексном гидросиликате выше, чем в кристаллах гипса, и соответственно выше прочностные свойства камня на основе цементов, в которых образуется гидросиликат. Свойства связующих на основе гидрофосфатов натрия и магния отличны между собой, как и свойства самих комплексов: первые водорастворимы и разрушаются со временем, вторые водостойки и прочны. Следовательно, сила связи в новообразованиях системы (в аквакомплексах) влияет на физико-механические, термические, электрические и многие другие свойства затвердевшего камня, хотя, конечно, эти свойства не являются однозначной функцией только химического состава и строения фаз. Полученные экспериментальные данные подтверждают, что путем направленного выбора связующего можно существенно влиять на свойства камня и подбирать их с учетом требуемых свойств изделия, например прочности.

Итак, гидратообразование (сольватообразование) в гетерогенной взаимодействующей и твердеющей системе является принципиальным, так как: а) за счет связывания жидкости приводит систему в «стесненные» условия, повышая концентрацию дисперсной фазы за счет новообразований с высокой удельной поверхностью в условиях увеличивающегося дефицита жидкости; б) обеспечивает взаимодействие частиц дисперсной фазы, содержащих полярные группы, в том числе и взаимодействие на макроуровне; в) в зависимости от положения воды в структуре гидрата (степени ее поляризуемости при различной силе поля катиона и аниона) меняется прочность самого комплекса, а это сказывается на физико-механических и других свойствах камня.

Таким образом, ориентируясь на роль образования в регламентированных условиях продуктов специфического состава и силу химической связи в комплексе, можно прогнозировать проявление вяжущих свойств, оценивать свойства камня и намечать пути получения новых материалов. Эти представления явились базой для разработки научных основ прогнозирования вяжущих свойств и перспектив расширения неорганических связующих.

Исходя из изложенного, можно сказать, что существует огромное множество соединений из группы комплексных, представляющих интерес для химии и технологии минеральных связующих. Так,

на основе развития идей В. Ф. Журавлева об аналогах кальциевых клинкерных соединений были созданы промышленные цементы на основе бариевых и кальциевых силикатов и алюминатов, используемые в качестве защитных в ядерной энергетике (защитные бетоны от γ- и нейтронного излучения) и огнеупорных цементов. Значительны успехи в плане модифицирования клинкерных минералов и усложнения состава клинкера за счет комплексных сульфоалюминатов и сульфофторидов ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4$; $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot \times CaSO_4$; $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaF_2$; $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$). В результате удалось получить вяжущие с ценными свойствами — быстротвердеющие, расширяющиеся цементы.

Представляет интерес новый тип цемента, клинкер которого является сочетанием сульфоалюминатов и сульфосиликата с белитом. Такой клинкер синтезируется при относительно низких температурах (1623 К), а цемент быстро набирает прочность.

Интересной модификацией портландцемента является цемент, в состав которого введен обезвоженный (обожженный) сульфат алюминия. Такой цемент способен твердеть при пониженных температурах и позволяет получать изделия повышенной прочности. К этому же типу новых цементов относится белито-глиноземистый цемент, предложенный Л. А. Захаровым. Широкие возможности открываются при переходе от водных затворителей к кислотным, щелочным или солевым. Уже широко используются в технике фосфатные цементы и связки, как огнеупорные и строительные вяжущие. Интересны строительные материалы, полученные В. Д. Глуховским на основе щелочных затворителей. Хорошо растворимые соединения также могут быть основой цементов (М. М. Сычев, Л. Б. Сватовская). Водорастворимые цементы можно использовать для «водорастворимых» бетонов (техника дренажных работ), грануляции, агломерации или при работе бетона в органических средах. В табл. 26 представлены вяжущие свойства водосолевых систем некоторых элементов I, II и III групп и *d*-элементов периодической системы элементов. Данные таблицы наглядно показывают, насколько характерно для хорошо растворимых солей, образующих гидраты, явление отвердевания.

Таблица 26

**Вяжущие свойства водосолевых систем**

| Формула соли | Предел прочности при сжатии, МПа | Формула соли | Предел прочности при сжатии, МПа |
|---|---|---|---|
| $LiCl \cdot 2H_2O$ | 25 | $Al(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ | 75 |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 22,5 | $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ | 34 |
| $KF \cdot nH_2O$ | 37,5 | $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ | 75 |
| $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ | 45 | $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ | 84 |
| $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 33 | $CoSO_4 \cdot H_2O$ | 48 |
| $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ | 36 | $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ | 30 |
| | | $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | 20 |
| $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 19 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 45 |
| | | $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 27 |

Порошковая составляющая цементов — безводная соль — может быть получена разными способами: 1) дегидратацией, поскольку соли часто бывают в гидратной форме (гипс, соляные залежи озер и морей); 2) высокотемпературным синтезом гидравлически активных минералов. В настоящее время высокотемпературным синтезом изготовляют гидравлически активные силикаты, алюминаты, станнаты, германаты, манганаты, хроматы, фосфаты. Такой метод синтеза гидравлически активных минералов возможен, вероятно, для весьма разнообразного круга соединений, что позволит получать высокопрочные цементы на новой химической основе; 3) использование окислов, солей, природных пород и минералов или отходов производства, для которых требуется подобрать химически активный реагент.

Следует ожидать, что наибольшей активностью (вяжущей) обладают системы, в которых образуются сложные комплексные соединения со следующими особенностями: а) гидраты солей со значительной силой поля катиона (многозарядные катионы с малым ионным радиусом) — $Mg^{+2}$, $Al^{+3}$, $Fe^{+3}$, $Zr^{+4}$ и другие с высокой поляризуемостью аниона — $SiO_4^{4-}$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$ и их аналоги; б) с большей долей ковалентной связи, что возможно, если анион образуется атомом с высокой электроотрицательностью (Si, P) или если катион представлен переходными элементами; в) когда в соединении появляются резонансные структуры — кислые и основные соли.

Одной из первых групп новых цементов были **фосфатные цементы,** получаемые затворением порошков окислов, гидроокислов, солей сильных кислот или порошков стекол фосфорной кислотой. В настоящее время применение их находит многочисленные сферы, поскольку получаемый таким путем камень обладает рядом ценных свойств — высокими прочностями, жаростойкостью, специфическими тепловыми и электрическими свойствами, а цементная паста — высокой адгезией к металлам, керамике, стеклу. В основе физико-химических процессов, приводящих к твердению такого типа цементов, лежат реакции получения разных по составу гидрофосфатов — кислых, основных, средних. Взаимодействие фосфорной кислоты с порошком цемента может протекать иногда очень бурно, что мешает формированию камня. Поэтому подбирают тип реакции, обеспечивающей спокойный характер взаимодействия Me, MeO, Me(OH) и солей с кислотой.

Первым весомым применением фосфатных цементов было их использование в медицине —в зубоврачебной практике. Для этой цели при температуре до 1623 К спекают шихту, состоящую из окиси цинка, карбоната магния, небольших количеств кварца и добавок. Примерный состав порошковой составляющей должен быть следующим: 75—85% ZnO, 8—18% MgO, 2,5% $SiO_2$. Жидкость затворения представляет собой фосфорную кислоту, частично нейтрализованную $Al(OH)_3$ и ZnO. В результате взаимодействия порошка и жидкости в такой системе образуются соли состава $Zn_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$, а также гидрофосфаты магния. К зубным цементам предъявляются жесткие требования по ряду свойств — сро-

кам схватывания (начало — 4 мин и конец — 10 мин), необходимости высоких значений прочности, адгезии, истираемости и оптимальной пластичности. В зубоврачебной практике используют также и два других типа зубных цементов: силикатный, порошковая составляющая которого состоит из измельченного алюмосиликатного стекла, содержащего до 10% CaO, до 15—10% $R_2O$, до 5—10% F; силикофосфатный, получаемый смешением в различных соотношениях силикатного и цинкофосфатного цементов. Жидкость для затворения таких цементов аналогична по составу применяемой при затворении цинкофосфатного цемента.

К числу ценных свойств фосфатных цементов относится их высокая устойчивость к действию повышенных и высоких температур. Это свойство нашло применение в использовании фосфатных цементов для огнеупорных бетонов, огнеупоров и теплозащитных покрытий по металлам. Условием использования данной фосфатной композиции в качестве покрытий является высокая адгезия. Хорошей адгезией обладают цементы, включающие в свой состав окислы меди, магния, хрома и кобальта в сочетании с фосфорной кислотой. Если ввести в качестве наполнителя не смачиваемый расплавом порошок (например, диборид титана), то таким покрытием можно защищать чугун от расплавленного цинка и алюминия. Фосфатные цементы используют также для крепления тензодатчиков, в литейном производстве (для отвердения форм), керамической и многих других специальных отраслях техники.

**Связки.** К связующим веществам могут быть отнесены также и связки, получившие в последнее время большое распространение в промышленности, например: 1) растворимое стекло — водные растворы силикатов натрия или калия, которые активно используются при получении форм в литейном производстве как клеящая основа силикатных красок и т. д.; 2) алюмофосфатные связки, применяемые при создании огнеупорных материалов и футеровок.

Связки представляют собой вязкие метастабильные молекулярные водные растворы неорганических полимеров или солей, склонных давать в растворах ассоциаты по катиону или аниону. Связка в процессе «работы» превращается в дисперсную систему с выделением твердой фазы. Последнее связано с конденсацией (на молекулярном уровне), вызываемой нагреванием или изменением pH среды. Связка может работать с порошком отвердителя, тогда ее можно рассматривать как своеобразный цемент. Анализ «работы» клеев-связок показывает, что, когда связка превращается в дисперсную систему, возникающая твердая фаза также имеет специфический состав, обеспечивающий ей связующие свойства — содержит полярные группы воды $H^+$, $OH^-$. Таким образом, положение об обязательном содержании полярных групп в составе новообразований является необходимым и общим как для цементов, так и для связок и носит принципиальный характер.

Различие в механизме отвердевания связок состоит в следующем. Если при твердении происходит гетерогенное химическое взаимодействие, в результате которого образуется новая активная фаза,

то связка, по существу, представляет собой раствор соединения, обладающего вяжущими свойствами. Выделение же гидратов из раствора происходит за счет гомогенной реакции анионной или катионной конденсации. Для отвердевания связки необходимо нарушить равновесие, чтобы началось выделение дисперсной фазы. Таким образом, отвердевание связки зависит от обязательного ее превращения в дисперсную систему. Выпадающая при этом дисперсная фаза в момент образования обладает вяжущими свойствами. Следовательно, возможность усложнения анионного или катионного состава лежит в основе получения новых неорганических связок.

Кроме пересыщенных водных растворов солей, склонных к ассоциации (к конденсации), в качестве своеобразных связок могут быть использованы (по М. М. Сычеву): 1) насыщенные растворы гидратов солей в воде или летучих полярных растворителях, например смешанных водных; 2) растворы двух взаимодействующих веществ с замедленным выделением образующейся малорастворимой фазы — гидрата; 3) «твердые» связки — расплавы порошков неорганических полимеров или кристаллогидратов, плавящихся в кристаллизационной воде и работающих по принципу плавление — кристаллизация.

Рассмотрим наиболее распространенные связки. Фосфатные связки представляют собой растворы фосфатов (чаще всего кислых), получаемые или нейтрализацией кислоты (окисями или гидроокисями), или растворением фосфатов в воде. В состав связки можно вводить инертный наполнитель, с помощью которого регулируются электрофизические, теплофизические, механические и другие свойства. В промышленности используют алюмофосфатную, хромфосфатную, алюмохромфосфатную, магнийфосфатную, кальцийфосфатную и цинкфосфатную связки. На основе алюмофосфатной связки (АФС), полученной растворением $Al(OH)_3$ в $H_3PO_4$, разработаны клеи для склеивания металлов, керамики с металлами, стекла с керамикой и металлами. АФС используют для получения защитных тепло- и электропокрытий по металлам, для высокоогнеупорных масс и изделий. Покрытия, клеи, массы и изделия представляют собой композиционные материалы: АФС+наполнитель (активный или инертный). Алюмохромфосфатную (растворы кислых алюмохромфосфатов) связку применяют для производства жаростойких бетонов и огнеупоров. Магнийфосфатную связку получают растворением MgO, $Mg(OH)_2$ в растворе $H_3PO_4$, при этом образуется соединение $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Применяют ее при производстве огнеупорных бетонов, а также при получении электроизолирующей обмазки. Связки на основе оксихлорида и оксинитратов алюминия (растворов или золей основных солей алюминия) используют в качестве носителей катализаторов, для грануляции, сорбентов, при получении литейных форм из электрокорунда. Известно применение оксихлорида алюминия для склеивания стеклянных пластин. Растворы нитратов алюминия используют в качестве связки при получении стекловидных покрытий.

Уже упоминалось о многостороннем использовании растворов силиката натрия или калия — жидкого стекла. Отвердевание связки на основе растворимого стекла обусловлено ее превращением в дисперсную систему, твердая фаза которой — гель кремниевой кислоты — в момент выделения обладает вяжущим свойством. Используют жидкое стекло для получения кислотоупорных цементов, в формовочных смесях, при силикатизации грунтов, для получения огнестойких и жаростойких материалов, как коррозионноустойчивое средство во многих областях промышленности и пр. В ЛТИ им. Ленсовета разработаны смешанные алюмосиликатные связки (растворы алюминатов и силикатов натрия и калия), которые нашли применение в литейном деле. Связки получают также и на основе концентрированных растворов (золей) кремневой кислоты, на основе гетерополисоединений, насыщенных солей кристаллогидратов.

Таким образом, работы ленинградской школы ученых о природе вяжущих свойств позволяют значительно расширить круг вяжущих систем, что важно для развития новых областей материаловедения, и, кроме того, решить ряд технологических проблем на принципиально новой основе (окомковывание руд, жаростойкие покрытия по металлам и т. д.).

**Кислотоупорные цементы.** Если тонкоизмельченную смесь кварцевого песка и кремнефтористого натрия затворить водным раствором силикаты натрия или калия, то такая смесь превращается в прочный камень, не разрушаемый под действием органических и минеральных кислот. Смесь порошка кварцевого песка и кремнефтористого натрия (10 : 1) и представляет собой кислотоупорный цемент. В качестве жидкости затворения используют жидкое стекло. Суть химических процессов, идущих при взаимодействии компонентов, сводится в основном к реакции кремнефтористого натрия и растворимого стекла в водном растворе:

$$Na_2SiF_6 + 6H_2O + 2Na_2SiO_3 \rightarrow 6NaF + 3Si(OH)_4$$

Процесс может идти вначале через гидролиз исходных компонентов.

Образующийся гель кремнекислоты является клеящим продуктом. Для кислотоупорного цемента применяют водный раствор силиката натрия плотностью 1,3—1,4 в количестве 25—30% от массы песка.

По ГОСТ 5050—69, кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент в зависимости от назначения может быть двух типов: 1) для изготовления кислотоупорных замазок; 2) для растворов и бетонов. В цементе для изготовления замазок количество кремнефтористого натрия типа 1 должно быть $4 \pm 0{,}5\%$, а в цементе типа 2 — $8 \pm 0{,}5\%$. Тонкость помола цементов обоих типов на сите № 008 — 10%, № 006 — 30%; начало и конец схватывания для этих цементов соответственно 40 мин и 8 ч — для 1-го типа и 20 мин и 8 ч — для 2-го. Предел прочности при сжатии кислотоупорного цемента составляет 30—40 МПа.

Изделия из кислотоупорного цемента устойчивы в большинстве органических и минеральных кислот, за исключением фтористоводородной и кремнефтористоводородной. Кислотостойкость цемента повышается с ростом концентрации действующей агрессивной кислоты, поскольку при разбавлении фторид натрия и свободный силикат натрия вымываются (выщелачиваются) водой. Кислотоупорность бетонов можно повысить, обрабатывая их поверхность разбавленной соляной или серной кислотой или растворами хлоридов солей — кальция и магния. При этом поверхностные поры закупориваются продуктами реакций, происходящих между применяемым для обработки веществом и натриевыми солями цементного камня.

## ЛИТЕРАТУРА


*Аяпов У. А., Бутт Ю. М.* Твердение вяжущих с добавками-интенсификаторами. — Алма-Ата: Наука, 1978.

*Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.* Термодинамика силикатов. — М.: Стройиздат, 1973.

Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов/*Волженский А. В., Буров Ю. С., Виноградов Б. Н., Гладких К. В.* — М.: Стройиздат, 1969.

*Боженов П. И.* Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов. — М.: Госстройиздат, 1963.

*Боженов П. И., Холопова Л. И.* Цветные цементы и их применение в строительстве. — Л.: Стройиздат, 1968.

*Бойнтон Р. С.* Химия и технология извести. — М.: Стройиздат, 1972.

*Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н.* Твердение вяжущих при повышенных температурах. — М.: Стройиздат, 1965.

*Бутт Ю. М., Тимашев В. В.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов. — М.: Высшая школа, 1973.

*Бутт Ю. М., Тимашев В. В.* Портландцементный клинкер. — М.: Стройиздат, 1967.

*Вавржин Ф., Крчма Р.* Химические добавки в строительстве. — М.: Госстройиздат, 1962.

*Вихтер А. И.* Производство гипса. М.: Профтехиздат, 1962.

*Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С.* Минеральные вяжущие вещества. — М.: Стройиздат, 1973.

*Волженский А. В., Ферронская А. В.* Гипсовые вяжущие изделия. — М.: Стройиздат, 1974.

*Волконский Б. В., Макашев С. Д., Штейерт Н. П.* Технологические, физико-технологические и физико-химические исследования цементных материалов. — Л.: Стройиздат, 1972.

*Воробьев Х. С.* Вяжущие материалы для автоклавных изделий. — М.: Стройиздат, 1972.

*Воробьев Х. С., Мазуров Д. Я.* Теплотехнические расчеты цементных печей и аппаратов. — М.: Высшая школа, 1962.

*Дешко Ю. И., Креймер М. П., Крыхтин Г. С.* Измельчение материалов в цементной промышленности. — М.: Стройиздат, 1964.

*Коновалов П. Ф., Волконский Б. В., Хашковская А. П.* Атлас структур цементных клинкеров, огнеупоров и шлаков. — М. — Л.: Госстройиздат, 1962.

*Кравченко И. В.* Глиноземистый цемент. — М.: Госстройиздат, 1961.

*Кравченко И. В., Власова М. Т., Юдович Б. Э.* Высокопрочный и особобыстротвердеющие портландцементы. — М.: Стройиздат, 1971.

*Кравченко И. В.* Расширяющиеся цементы. — М.: Госстройиздат, 1962.

*Ли Ф. М.* Химия цемента и бетона. — М.: Госстройиздат, 1961.

*Миронов С. А., Малинина Л. А.* Ускорение твердения бетона. — М.: Стройиздат, 1964.

Основы приготовления портландцементных сырьевых смесей/*Данюшевский С. П., Егоров Г. Б., Белов Л. В., Никифоров Ю. В.* — М.: Стройиздат, 1971.

*Пащенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А.* Вяжущие материалы. — Киев. Высшая школа, 1975.

Технология белого портландцемента/*Грачьян А. Н., Гайджуров П. П., Зубехин А. Н., Ротыч Н. В.* — М.: Стройиздат, 1970.

Технология вяжущих веществ/*Бутт Ю. М., Окороков С. Д., Сычев М. М., Тимашев В. В.* — М.: Высшая школа, 1965.

Проектирование цементных и асбестоцементных заводов/Под ред. *А. Ф. Семендяева.* — М. — Л.: Стройиздат, 1966.

Производство цемента по сухому способу/*Волконский Б. В., Лойко Л. М., Лингузов К. Б., Морозов М. П.* — М.: Стройиздат, 1971.

Пятый международный конгресс по химии цемента/Под ред. *Болдырева А. С.* — М.: Стройиздат, 1973.

*Ратинов В. Б., Розенберг Т. И.* Добавки к бетону. — М.: Стройиздат, 1973.
*Ратинов В. Б., Иванов Ф. М.* Химия в строительстве. — М.: Стройиздат, 1969.
*Ратинов В. Б., Иванов Ф. М.* Химия в строительстве. — М.: Стройиздат, 1977.
*Рояк С. М., Рояк Г. С.* Специальные цементы. — М.: Стройиздат, 1969.
*Соломатов В. И.* Полимерцементные бетоны, пластбетоны. — М.: Стройиздат, 1967.
*Субботкин М. И., Курицына Ю. С.* Кислотоупорные бетоны и растворы. — М.: Стройиздат, 1967.
*Сыркин Я. М., Френкель М. Б.* Химия и технология шлакопортландцемента. — М.: Госстройиздат, 1962.
*Сычев М. М., Корнеев В. И., Федоров Н. Ф.* Алит и белит в портландцементном клинкере. — Л.: Стройиздат, 1965.
*Сычев М. М.* Технологические свойства сырьевых цементных шихт. — М.: Госстройиздат, 1962.
*Тейлор Х. Ф. У.* Химия цементов. — М.: Стройиздат, 1969.
Химические основы технологии применения фосфатных связок и покрытий/*Голынко-Вольфсон С. Л., Сычев М. М., Судакас Л. Г., Скобло Л. И.* — М. — Л.: Химия, 1968.
*Ходаков Г. С.* Тонкое измельчение строительных материалов. — М.: Стройиздат, 1972.
*Шейкин А. Е.* Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. — М.: Стройиздат, 1974.
Шестой международный конгресс по химии цемента/Под ред. *Болдырева А. С.* и др. — М.: Стройиздат, 1976.
*Эйтель В.* Физическая химия силикатов. — М.: Иностранная литература, 1962.
*Юнг В. Н.* Основы технологии вяжущих веществ. — М.: Промстройиздат, 1961.
*Бабачев Г. Н.* Химия в строительстве. София, 1976.
*Teoreanu I., Ciocea N.* Lianti, mese si Betoane refractare. Bucuresti, 1977.
*Hennig O., Kühl A., Oelschläger A., Philipp O.* Technologie der Bindebaustoffe. Band I. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1976.
*Seidel G., Huckauf H., Stark I.* Technologie der Bindebaufstoffe. Band 3. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1978.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ


Агломерация 256
Агломашина 284
Агрегация частиц 145, 327
Агрессивность воды 372
Активация механохимическая 151, 153, 268
Активность цемента 118, 125, 373, 376
Алит 115, 116, 118
Алунит 421
Алюминат
— однокальциевый 399
— трехкальциевый 117, 185
Алюминаты кальция 113, 114, 117, 380
Алюмоферриты кальция 114, 117, 118, 132, 380
Аморфизация 143
Ангидрит 10, 12
— α-ангидрит нерастворимый 15, 22
— β-ангидрит нерастворимый 15, 22
— α-ангидрит растворимый 15, 22
— β-ангидрит растворимый 15, 22
Аппарат запарочный 32
Арагонит 62, 123
Аспирация 328
Аэрофол 167, 325

Белизна цемента 392
Белит 116, 118, 132
Бетон
— монолитный 382
— огнеупорный 296
Бокситы 402
Болтушка 163
Борогипс 10, 14

Вакуум-фильтры 170
Ватерит 62
Водопотребность 41, 378
Водостойкость 44
Волластонит 182
Вяжущее
— гипсоцементопуццолановое 49
— известково-кремнеземистое 9
— известково-нефелиновое 9
— стеклошлаковое 450
— цементополимерное 397
— шлакощелочное 450
Вяжущие вещества автоклавного твердения 8
Вяжущие вещества
— гипсовые 9, 10
— гипс высокопрочный 9
— — высокообжиговый 9, 47
— — медицинский 45
— — строительный 9, 24, 45
— — технический 9
— — формовочный 9, 45
— вяжущее ангидритовое 9, 46
— смеси гипсоизвестковые 46
— цемент гипсоглиноземистый 9
— магнезиальные 9, 54
Вязкость 194

Гажа 12, 422
Газогипс 45
Газы отходящие 76
Ганч 12
Гаситель барабанный 88
Гаситель термомеханический 90
Гашение 71, 82, 86
Геленит 401
Гидратор 87
Гидраты
— глинозема 173
— окиси железа 174
Гидроалюминаты кальция 349
Гидроалюмоферриты кальция 350
Гидрогель 95
Гидрогранаты 347, 351, 389, 425
Гидрокарбоалюминат кальция 351, 397
Гидроксихлорид магниевый 59
Гидросиликаты кальция 96, 342, 348
— гель тоберморитовый 348
— гидросиликат трехкальциевый 349
— гиллебрандит 349
— гиролит 97, 101
— ксонотлит 96, 101
— тоберморит 96, 100
— фаза X 349
— фаза Y 349
Гидросульфоалюминат кальция 50, 350
Гидротранспорт 133
Гидрофол 164
Гипс 4, 125
Гипсобетон 44
Глина 12, 123, 127, 133, 136, 157
Глиногипс 12, 52
Гомогенизация 159
Грануляция 125
Густота нормальная 378

Двустороннее питание печи 262, 305
Двуалюминат однокальциевый 401
Декарбонизатор 277
Деформация пластическая 143
Диатомит 124, 423
Диспергирование 163
Диссоциация 64, 176
Диффузия 179, 196, 216
Добавки активные минеральные 423
— корректирующие 120, 130
Доломит 54, 178
— каустический 9, 58

Дробилка молотковая 156
— ударно-отражательная 156

Завесы цепные 244
Зола 77, 450

Известь 4
Известь
— воздушная 9
— гидравлическая 4, 8, 108
— гидратная 9, 82, 86
— доломитовая 61
— жирная 60
— магнезиальная 61
— негашеная комовая 9, 60
— молотая 9, 60, 90
— пушонка 9
— строительная воздушная 60
— тощая 60
Изделия ячеистые 96
Измельчение 163, 307

Кальцинатор 277, 279
Кальцит 62, 127
Камень цементный 357
Каолинит 123, 127
Карбонат кальция основной 96
Кипящий слой 81
Клинкер 114, 202
Кольцеобразование 257
Концентратор шлама 270
Корректирование состава 153, 159
Коррозия бетона 368
Котел гипсоварочный 25
Коэффициент линейной усадки 370
— насыщения 114, 117, 125, 128, 131, 154
— размягчения 44
Кремнезем 173
Кристаллизация 198
Кристаллиты 84
Кругооборот щелочных окислов 225
— хлора 223
Ксилолит 59
Куспидин 184

Лёсс 10
Ликвация 230

Магнезит 54
— каустический 9, 55, 57
Марка 42, 47, 50, 409, 426
Масса футеровочная 296
Машина известегасильная 89
— карусельная упаковочная 330
Мел 63, 123, 176
Мельница
— барабанная 307
— валковая 169
— стержневая 156, 325
— шахтная 25
Мергель 111, 124, 157
Механохимия 151, 268
Микроструктура 118, 188, 237
Минерализатор 69, 123
Минералообразование 201
Минералы глинистые 174
Мицеллы 84
Модифицирование 119
Модули 113, 120, 125, 129, 131, 320
Молоко известковое 90
Моносульфат кальция 50
Монтмориллонит 123, 124, 127
Морфология 343
Мрамор 123

Набухание 380, 411, 414
Натяжение поверхностное 195
Недожог 69
Нефелин 122, 212
Новообразования 106

Обмазка 293
Обработка
— автоклавная 96, 104
— тепловлажностная 385
Огарки пиритные 292
Огнеупор 292
— хромомагнезитовый 293
Окислы щелочные 223, 364
Окись кальция 67
Оксигидрат кальция 83
Оксихлорид магния 59
Опока 124, 423
Отношение водоцементное 377
Охладительная установка корпуса печи 299

Пеногипс 45
Периклаз 115, 121, 122
Перекристаллизация 95
Перенасыщение раствора 104, 352, 415
Печь
— вращающаяся 29, 240
— шахтная 55, 71, 281
— электродуговая 404
Плотность 41, 47, 380, 409
Поверхность удельная 140, 377
Полевые шпаты 178
Ползучесть 381
Полиморфизм 115
α-полугидрат гипса 15, 17
β-полугидрат гипса 15, 17
α-полугидрат обезвоженный 15, 22
β-полугидрат обезвоженный 15, 22
Пористость 47
Портландит 83
Портландцемент 6, 113, 382
— белый 8, 390
— быстротвердеющий 8, 382

— гидрофобный 387
— для асбестоцементных изделий 8, 396
— дорожный 8, 396
— карбонатный 9
— магнезиальный 397
— особо быстротвердеющий 9, 383
— песчанистый 9
— пластифицированный 8, 386
— расширяющийся 418
— сланцезольный 397
— с микронаполнителями 8, 397
— сульфатостойкий 8, 389
— с умеренной экзотермией 8
— тампонажный 8, 393
— цветные 8, 390
Поры цементного камня 360
Предплавление 190
Пространство межзерновое 357
Прочность теоретическая 141, 142
Пуццолана 4, 424
Пушонка 83
Пылеунос 259
Пыль клинкерная 264

Равномерность изменения объема 379
Разложение термическое 175
Размучивание 133
Ранкинит 182
Рапа 57
Распад твердых растворов 205
Расплав эвтектический 191
Расслоение материала 266
Растворение 197
Расширение цементного камня 414
Романцемент 5, 111

Самонапряжение 419
Связки 460
Сепаратор 168, 322
Сера 228
Силикат
— двухкальциевый 113, 116, 121
— трехкальциевый 113, 115, 118, 380
Силос 159, 329
Синтез прочности 361
Скважина 393
Склад усреднительный 157
Слеживание цемента 327
Соединения кремнефтористые 221
Спад прочности 409
Спекание 126, 202
Спуррит 183
Сросток кристаллический 105
Структура
— коагуляционная 95
— кристаллизационная 104
Сопротивление истиранию 48
Сульфосиликаты кальция 229
Сульфоферрит кальция 185, 420
Суспензия известковая 84
Сушилка барабанная 169
— распылительная 169, 271
Сушка 166, 282
Схватывание вяжущего 35, 40, 48, 378, 409, 445

Тампонирование скважин 395
Твердение гидратационное 95, 340
Тепловыделение при гидратации 354, 379
Теплообменник шахтно-циклонный 274
Теплообменники 245
— — циклонные 263, 272
— — экранирующие 248
Тесто известковое 84, 88
Титаногипс 14
Титр 153
Твердые растворы 115
Топливо условное 75
Трепел 124, 423
Трехалюминат пятикальциевый 400
Трещиностойкость бетона 381

Усадка 380
Устройства теплообменные 242

Фаза промежуточная 117
Факел 238, 301
Фибролит 59
Фильтр-пресс камерный 283
Фильтрация 170, 263, 282
Фильтр-подогреватель 242
Форсунка 302, 303, 304
Фосфаты 230
Фосфогипс 10, 13, 51
Фторогипс 13
Фторалюминат кальция 185
Фториды 219
Футеровка 258, 291, 316

Хлориды 222
Хлорсиликат кальция 184
Холодильник
— барабанный 290
— колосниковый 286
— планетарный 284
— рекуператорный 284
— — трубный 290

Цемент
— ангидрито-глиноземистый 9, 413
— белито-глиноземистый 413
— водонепроницаемый расширяющийся 416
— высокоглиноземистый 412
— гелевый 59

— глиноземистый
— напрягающий 414, 419
— песчанистый тампонажный 9
— сланцезольный 452
— зольный 451
— зубной 459
Цемент пуццолановый 8, 9, 423
— известково-глинитный: 9, 93, 428
— известково-зольный 9, 93, 428
— известково-пуццолановый 9, 428
— портландцемент пуццолановый 9, 424
— портландцемент сульфатостойкий пуццолановый 9
Цементы
— расширяющиеся 8, 414
— фосфатные 459
— шлаковые 8, 430
— — быстротвердеющий шлакопортландцемент 9, 448
— — известково-шлаковый 9, 93, 446
— — сульфатно-шлаковый 9, 447
— — сульфатостойкий шлакопортландцемент 449
— — шлаковый бесклинкерный 9, 449
— — шлакопортландцемент 9, 441
Шлак 121, 211, 430
Шлам
— сырьевой 124, 138, 161
— белито-нефелиновый 122, 131
— монокальциевый 122
— нефелиновый 122, 212
Шламбассейн 159
Шпинель 401
Штабелирование 133
Штабель 157
Штукатурка гипсовая сухая 44
Шум 333
Электрофильтры 260, 333
Энергошлакопортландцемент 446
Эттрингит 354, 414

# ОГЛАВЛЕНИЕ


Стр.

Предисловие . . . . . 3

*Глава I.* Введение . . . . . 4

§ 1. Краткий исторический очерк развития производства вяжущих веществ . . . . . 4
§ 2. Классификация вяжущих веществ . . . . . 8

*Глава II.* Гипсовые вяжущие вещества . . . . . 10
§ 1. Виды гипсовых вяжущих веществ . . . . . 10
§ 2. Сырье для производства гипсовых вяжущих веществ . . . . . 10
§ 3. Дегидратация двуводного гипса . . . . . 14
§ 4. Производство строительного гипса . . . . . 24
§ 5. Твердение строительного гипса . . . . . 35
§ 6. Свойства строительного гипса . . . . . 41
§ 7. Применение строительного гипса . . . . . 44
§ 8. Гипсоизвестковые смеси . . . . . 46
§ 9. Ангидритовое вяжущее вещество . . . . . 46
§ 10. Высокообжиговый гипс . . . . . 47
§ 11. Гипсоцементнопуццолановое вяжущее вещество . . . . . 49
§ 12. Производство строительного гипса из фосфогипса . . . . . 51
§ 13. Другие виды гипсовых вяжущих веществ . . . . . 52

*Глава III.* Магнезиальные вяжущие вещества . . . . . 54
§ 1. Сырье для производства магнезиальных вяжущих веществ . . . . 54
§ 2. Производство магнезиальных вяжущих веществ . . . . . 55
§ 3. Затворители для магнезиальных вяжущих веществ . . . . . 56
§ 4. Свойства магнезиальных вяжущих веществ . . . . . 57
§ 5. Твердение магнезиальных вяжущих веществ . . . . . 58

*Глава IV.* Строительная воздушная известь . . . . . 60

§ 1. Состав и свойства воздушной извести . . . . . 60
§ 2. Сырье для производства воздушной извести . . . . . 62
§ 3. Обжиг воздушной извести . . . . . 64
§ 4. Гашение воздушной извести . . . . . 82
§ 5. Помол воздушной извести . . . . . 90
§ 6. Твердение изделий на основе воздушной извести при обычных температурах . . . . . 93
§ 7. Твердение изделий на основе воздушной извести при повышенных температурах . . . . . 96
§ 8. Гидравлическая известь . . . . . 108
§ 9. Романцемент . . . . . 111

*Глава V.* Портландцемент. Сырьевые материалы . . . . . 113

§ 1. Состав портландцементного клинкера . . . . . 113
§ 2. Сырьевые материалы и комплексное использование сырья . . . . 120
§ 3. Методы оптимизации состава сырьевых смесей . . . . . 125
§ 4. Расчет сырьевых смесей . . . . . 128

*Глава VI.* Приготовление сырьевых смесей для производства клинкера . . 132

§ 1. Способы производства клинкера . . . . . 132
§ 2. Добыча и транспорт сырья на завод . . . . . 136
§ 3. Теоретические основы измельчения . . . . . 139
§ 4. Приготовление сырьевых смесей . . . . . 153

*Глава VII.* Обжиг сырьевых смесей и получение клинкера . . . . . 171

§ 1. Термические превращения сырьевых компонентов шихт . . . . . 171

Стр.

§ 2. Реакции в твердом состоянии . . . . . 179
§ 3. Реакции, протекающие с участием жидкой фазы . . . . . 190

§ 4. Влияние различных технологических факторов на процессы образования минералов при обжиге клинкера . . . . . 208
§ 5. Микроструктура портландцементного клинкера . . . . . 237
§ 6. Технологический процесс получения клинкера во вращающихся печах по мокрому способу производства . . . . . 240
§ 7. Технологический процесс получения клинкера во вращающихся печах по сухому способу производства . . . . . 272
§ 8. Холодильники вращающихся печей . . . . . 284
§ 9. Футеровка вращающихся печей . . . . . 291
§ 10. Топливо и режим работы вращающихся печей . . . . . 299

*Глава VIII.* Размол клинкера и добавок. Упаковка и отгрузка портландцемента . . . . . 307

§ 1. Измельчение в барабанных мельницах . . . . . 307
§ 2. Размол клинкера и добавок . . . . . 318
§ 3. Отгрузка цемента потребителю . . . . . 329

*Глава IX.* Экология, защита окружающей среды и охрана труда . . . . . 332

*Глава X.* Оперативный контроль и паспортизация продукции . . . . . 335

*Глава XI.* Гидратация и твердение портландцемента . . . . . 339

§ 1. Механизм взаимодействия кристаллов минералов с водой . . . . 339
§ 2. Химические реакции гидратации минералов и их кинетика . . . . 340
§ 3. Продукты гидратации минералов клинкера . . . . . 347
§ 4. Гидратация портландцемента . . . . . 351
§ 5. Формирование физической структуры цементного камня . . . . . 357
§ 6. Синтез прочности цементного камня . . . . . 361
§ 7. Влияние некоторых технологических факторов на гидратацию цемента . . . . . 364

*Глава XII.* Коррозия цементного камня и бетона . . . . . 368

§ 1. Физическая коррозия . . . . . 369
§ 2. Химическая коррозия . . . . . 370

*Глава XIII.* Строительно-технические свойства портландцементов . . . . . 376

*Глава XIV.* Разновидности портландцемента . . . . . 382

§ 1. Быстротвердеющий и высокопрочный портландцементы . . . . . 382
§ 2. Портландцементы с поверхностно-активными добавками . . . . . 385
§ 3. Сульфатостойкий портландцемент . . . . . 389
§ 4. Белый и цветные портландцементы . . . . . 390
§ 5. Тампонажный портландцемент . . . . . 393
§ 6. Портландцемент для бетонных покрытий автомобильных работ . . 395
§ 7. Портландцемент для производства асбестоцементных изделий . . . 396
§ 8. Другие виды портландцемента . . . . . 397

*Глава XV.* Глиноземистые цементы . . . . . 398

§ 1. Химический состав . . . . . 398
§ 2. Минералогический состав . . . . . 399
§ 3. Производство глиноземистого цемента . . . . . 402
§ 4. Процессы, протекающие при обжиге шихт . . . . . 405
§ 5. Гидратация и твердение глиноземистого цемента . . . . . 406
§ 6. Строительно-технические свойства глиноземистого цемента . . . . 408
§ 7. Разновидности глиноземистого цемента . . . . . 412

*Глава XVI.* Расширяющиеся цементы . . . . . 414

§ 1. Механизм расширения цементного камня . . . . . 414

Стр.

§ 2. Водонепроницаемый расширяющийся цемент . . . . . 416
§ 3. Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент . . . . . 417
§ 4. Расширяющийся портландцемент . . . . . 418
§ 5. Напрягающийся цемент . . . . . 419
§ 6. Другие виды расширяющихся цементов . . . . . 420

*Глава XVII.* Пуццолановые цементы . . . . . 423
§ 1. Активные минеральные добавки . . . . . 423
§ 2. Пуццолановый портландцемент . . . . . 424
§ 3. Другие виды пуццолановых цементов . . . . . 427

*Глава XVIII.* Шлаковые цементы . . . . . 430

§ 1. Виды и состав шлаков . . . . . 430
§ 2. Взаимодействие шлаков с водой . . . . . 436
§ 3. Виды шлаковых цементов и технология их производства . . . . . 441

*Глава XIX.* Новые типы цементов . . . . . 453

Литература . . . . . 465

Предметный указатель . . . . . 466

**Юрий Михайлович Бутт,**
**Максим Максимович Сычев,**
**Владимир Васильевич Тимашев**

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ
ВЯЖУЩИХ
МАТЕРИАЛОВ

Редактор Н. Н. Попова. Младший редактор Г. К. Ионова. Художественный редактор Т. А. Дурасова. Художник В. М. Боровков. Технический редактор З. А. Муслимова. Корректор Г. И. Кострикова

ИБ № 1563

Изд. № СТР-323. Сдано в набор 20.03.79. Подп. в печать 11.01.80. Т-03820. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 29,5 усл. печ. л.+форзац 0,25 усл. печ. л., 33,81 уч.-изд. л.+форзац 0,29 уч.-изд. л. Тираж 10 000 экз. Зак. № 2027 Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Высшая школа»,
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14
Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Хохловский пер., 7.