



Уральский
федеральный
университет

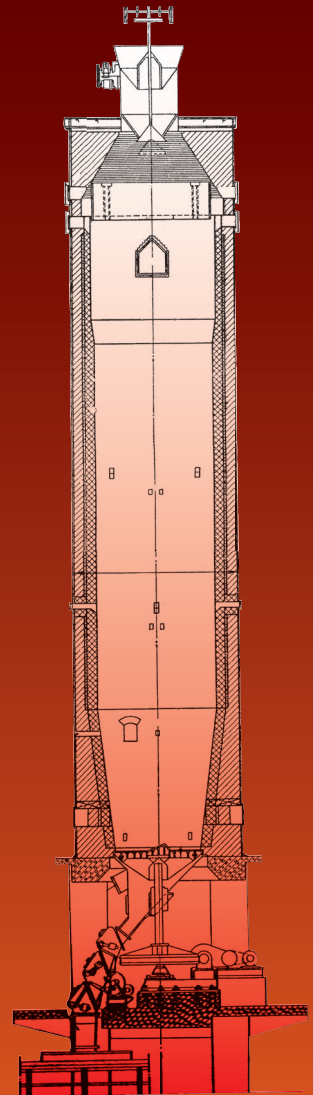
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт новых материалов
и технологий

Н. Н. БАШКАТОВ

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Н. Н. Башкатов

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлению подготовки
08.03.01 «Строительство»

Екатеринбург
Уральский федеральный университет
2018

УДК 691.5(075.8)

ББК 38.32я73

Б33

Рецензенты:

кафедра «Строительные материалы» ЮУрГУ (завкафедрой д-р техн. наук,
проф. *Б. Я. Трофимов*);

зам. гл. инженера, проф., д-р техн. наук *М. С. Гаркави* (ЗАО «Урал-Омега»)

Научный редактор проф., д-р техн. наук *Ф. Л. Капустин*

Башкатов, Н. Н.

Б33 Минеральные воздушные вяжущие вещества : учеб. пособие / Н. Н. Башкатов. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 148 с.

ISBN 978-5-7996-2271-8

В пособии рассмотрены способы получения основных воздушных вяжущих веществ, их свойства и основные закономерности, проявляющиеся в технологии. Приведены характеристики природного и техногенного сырья для производства вяжущих, дано основное оборудование. Предназначено для изучения курса «Вяжущие вещества».

Пособие предназначено для студентов всех форм обучения, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 08.03.01 «Строительство».

Библиогр.: 18 назв. Табл. 20. Рис. 41.

УДК 691.5(075.8)

ББК 38.32я73

ISBN 978-5-7996-2271-8

© Уральский федеральный
университет, 2018

*Посвящается
светлой памяти профессора,
доктора технических наук
Семерикова Ивана Савельевича*

ВВЕДЕНИЕ

Воздушными вяжущими материалами называются вещества, способные, после затворения водой, твердеть и набирать прочность только в воздушно-сухих условиях. При систематическом увлажнении изделия из таких материалов быстро теряют прочность и разрушаются. К этим веществам относятся гипсовые и магнезиальные вяжущие, воздушная известь и растворимое стекло. Последнее можно отнести к полимеризационным вяжущим, поэтому в данном пособии оно не рассматривается.

Гипс и известь относятся к первым обжиговым вяжущим, которые человечество научилось применять в строительстве. Наблюдая за изменениями, происходящими в естественных материалах, на которых сооружались очаги, люди пришли к первым выводам о процессах, происходящих в глине, песке, известняке или природном гипсовом камне при их термической обработке, а при воздействии на обожженные и измельченные гипсовые и известняковые камни водой была обнаружена способность этих материалов загустевать и затвердевать, впоследствии образуя более прочный, нежели из засохшей глины, камень. Несомненно, первыми были гипсовые вяжущие, которые образуются при нагревании природного гипсового камня всего до температуры 150–200 °С, тогда как известь получают при обжиге природных карбонатов кальция до температуры более 900 °С, хотя и такие температуры вполне достижимы даже в примитивных очагах, отапливаемых дровами. С применением этих вяжущих построены такие сооружения древнейших цивилизаций, как египетские пирамиды, Великая Китайская стена и др.

Столь раннее появление гипсовых и известковых вяжущих объясняется довольно широким распространением гипсового камня и карбонатов кальция в природе, а также их легкой разработкой: гипс, мел, известняк, ракушечник — очень мягкие материалы, а плотные известняки часто залегают в виде легко разделяемых плит. При этом во многих случаях залежи выходят на поверхность, а комовая известь при гашении водой переходит в тонкодисперсное состояние, не требуя механического измельчения.

Первые гидравлические вяжущие появились так же благодаря извести в Индии около 2,5 тыс. лет назад. При использовании в качестве

песка в известковых растворах золы от сжигания топлива и слабообожженных керамических остатков было замечено увеличение водостойкости и прочности растворов. Впоследствии к известке стали добавлять искусственную добавку — «сурки», представляющую собой толченые гончарные остатки, а также слабообожженный кирпич.

Расцвет городов в Римской империи потребовал более прочных и водостойких сооружений — дорог, портов, каналов, высоких зданий большого объема и т. п. Для повышения водостойкости и прочности известковых растворов римляне вначале также применяли добавку толченого кирпича, а с I—II веков до н. э. широкое применение получила природная порошкообразная порода — вулканический пепел, что способствовало получению более прочных и водостойких вяжущих [1–3]. На основе известково-пуццолановых цементов построили все значительные сооружения в Индии, Риме, Китае в I веке нашей эры, такие как Колизей, форум и термы Траяна, Триумфальная арка Тита, Базилика Максенция.

В нашей стране при возведении городов, в основном церквей, применялась известь со специальной добавкой — «цемянкой» в виде толченого кирпича. Это повышало прочность и водостойкость строительных растворов. Подобное вяжущее широко применялось как при строительстве Софийского собора в Киеве в XI веке, так и Петербурга во времена Петра I.

Сегодня воздушные вяжущие широко используются во внутренней отделке помещений, в производстве сухих строительных смесей и смешанных гидравлических вяжущих, а также изделий на их основе. Так, например, изделия на основе гипса не токсичны, легкие, архитектурно выразительные, декоративные, обладают малой тепло- и звукоизоляцией, имеют высокие показатели по био-, огне- и пожаростойкости. Они способны создавать благоприятный микроклимат в помещениях, так как могут поглощать и отдавать избыточную влагу в помещении при перемене влажности.

Пособие предназначено для студентов, изучающих курс «Вяжущие вещества». Понимание данной дисциплины основано на тех знаниях, которые студенты приобретают в результате освоения таких дисциплин, как «Неорганическая химия», «Физическая химия строительных материалов», «Кристаллография и минералогия» и «Строительные материалы. Материаловедение».

1. ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Гипсовыми вяжущими называют материалы, состоящие из двухводного, полуводного или безводного сульфата кальция. Последние две формы гипса получают обычно тепловой обработкой исходного сырья и его помолом. Существует несколько видов классификации этих веществ, наиболее полной является разделение в зависимости от способа производства и особенностей твердения. Согласно ей вяжущие делят на три группы:

- **обжиговые** (I группа) — получаемые в результате термической обработки двухводного сульфата кальция. Они подразделяется на две подгруппы:
 - *низкообжиговые* — строительный, формовочный, медицинский и высокопрочный гипс, а также гипсовые вяжущие из гипсосодержащих материалов. Они образуются в результате обжига при температурах порядка 110–180 °С. Состоят из полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, характеризуются быстрым твердением;
 - *высокообжиговые* — ангидритовый цемент (ангидритовое вяжущее), ангидритовый отделочный цемент, высокообжиговый гипс (эстрих-гипс). Их получают путем обжига при температурах 600–1000 °С. Они медленно схватываются и твердеют, состоят из ангидрита CaSO_4 и активатора твердения;
- **безобжиговые** (II группа), получаемые без термической обработки исходного сырья. Это материалы на основе природного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или природного ангидрита CaSO_4 , для активации которых к ним добавляются на стадии помола специальные добавки — активизаторы. В группу входят ангидритовый и гипсовый цементы;
- **смешанные** (III группа), получаемые смешиванием обжиговых гипсовых вяжущих с различными компонентами природного или искусственного происхождения: известью, портландцементом

или его разновидностями, активными минеральными либо химическими добавками. К ним относят гипсоцементно-пуццолановые (ГЦПВ), гипсоцементно-шлакопуццолановые, композиционные гипсовые вяжущие (КГВ), композиционные ангидритовые вяжущие, гипсоизвестковошлаковые (ГИШВ), гипсоизвестковые и гипсошлаковые вяжущие.

При этом вяжущие I и II группы являются воздушными, а III — гидравлическими, за исключением двух последних веществ.

1.1. Сырье для производства вяжущих

Основным источником сырья являются природные месторождения гипса, ангидрита и гипсосодержащих пород. Перспективными для получения вяжущих считаются отходы химических производств: фосфогипс, фторогипс, борогипс, титаногипс.

1.1.1. Природные материалы

Природный гипс — минерал состава $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в химическом отношении является сернокислым кальцием, связанным с двумя молекулами воды, поэтому его часто называют двухводным гипсом или двугидратом. Слагает горную осадочную породу, того же названия, образующуюся при отмирании озерных и соленосных морских бассейнов или изолированных морских лагун, насыщенных сульфатами [1–5]. При испарении и ограниченном притоке пресной воды из раствора первым начинает выкристаллизовываться сернокислый кальций, имеющий меньшую растворимость в сравнении с хлоридами натрия, калия, магния и их сульфатами. Природный гипс может появиться в результате реакции сернокислых вод с известняком:



Источником серной кислоты в данном случае будет колчедан и пирит, залегающие совместно с известняком.

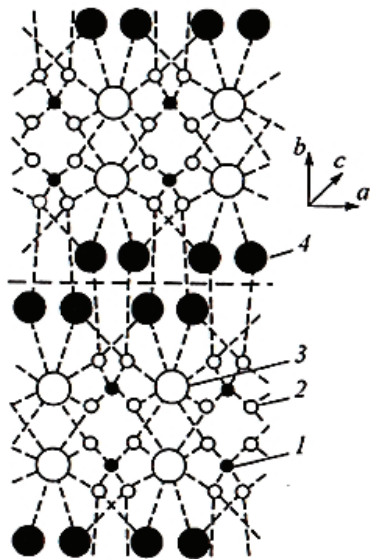


Рис. 1. Кристаллическая структура гипса:

1 — S^{6+} ; 2 — O^{2-} ; 3 — Ca^{2+} ;
4 — H_2O (рисунок из монографии:
Гипс в малоэтажном строительстве
/ А. В. Ферронская [и др.] — М. :
Изд-во АСВ, 2008)

Химический состав чистого гипса, мас. %: 32,6 CaO; 46,5 SO_3 ; 20,9 H_2O . Кроме кристаллизационной, он имеет еще и гигроскопическую влагу, находящуюся как на поверхности камня, так и в его порах. Ее количество может варьироваться от нескольких долей до 10–15%. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллы могут быть пластинчатые, столбчатые, игольчатые и волокнистые. Они обладают весьма совершенной спайностью по плоскостям симметрии, по другим направлениям менее совершенны. Кристаллическая решетка имеет слоистое строение и характеризуется строго закономерным расположением атомов. Две анионные группы SO_4^{2-} связаны с ионами кальция Ca^{2+} [1–5]. Они образуют двойные слои, между которыми располагаются молекулы воды. Ионы кальция окружены шестью ионами кислорода группы SO_4^{2-} и двумя молекулами

H_2O . Каждая молекула последней связывает ион кальция с одним ионом кислорода того же двойного слоя и с одним ионом O^{2-} соседнего (рис. 1).

Чистый гипс должен быть бесцветным и прозрачным, но наличие примесей может придавать ему серую, желтую, розовую, бурую или черную окраску. Представляет собой мягкий вязкий минерал, твердость по шкале Мооса 1,5–2,0, плотность чистого гипса 2320, гипсового камня в пределах 2200–2400 кг/м³. Растворяется в соляной кислоте. При 18 °С его растворимость в воде 2,0 г/л, с повышением температуры до 40 °С она увеличивается до 2,1 и в дальнейшем снижается до 1,7 г/л.

В зависимости от структуры различают следующие виды гипса:

- зернистый плотный гипс с сахаровидным изломом, называемый алебастром;
- пластинчатый гипс, залегающий в виде плоских прозрачных кристаллов, называемый гипсовым шпатом;

- тонковолокнистый гипс с шелковистым блеском, сложенный из правильно расположенных нитевидных кристаллов — селенит (рис. 2).

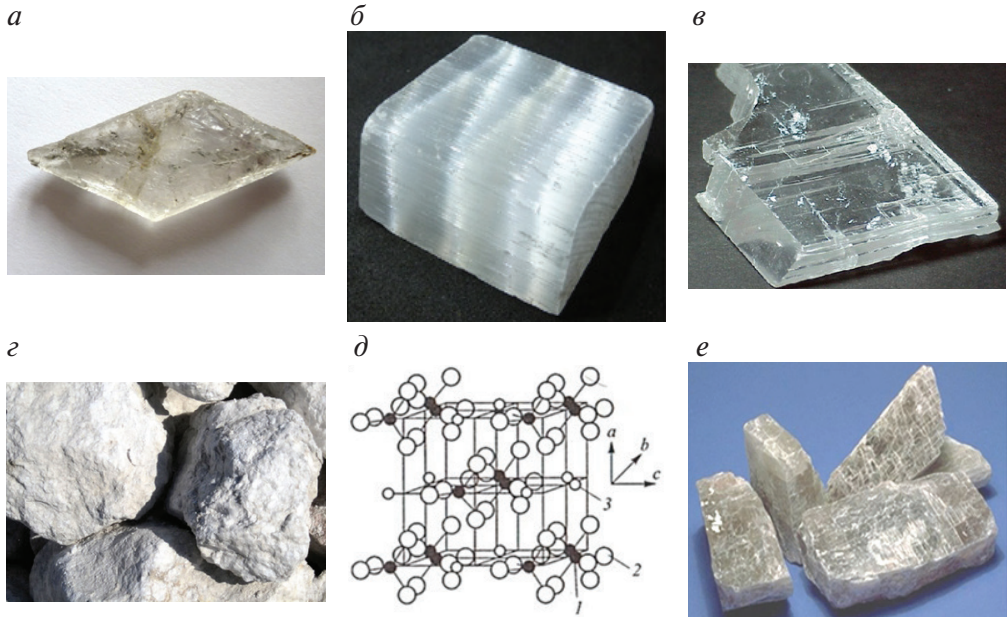


Рис. 2. Виды природного гипса и ангидрита:

a — кристалл; *б* — селенит; *в* — гипсовый шпат; *г* — алебастр; *д* — строение: 1 — S^{6+} ; 2 — O^{2-} ; 3 — Ca^{2+} ; *е* — внешний вид (рисунки *a* и *б* с сайта <http://mineralog.livejournal.com/24744.html>; *в* и *г* — с <http://rus-list.ru/3772-gips-opisanie-kamnya-i-ego-svoystva/>; *д* — из монографии: Гипс в малоэтажном строительстве / А. В. Ферронская [и др.]. — М.: Изд-во АСВ, 2008; *е* — с сайта <http://pro-kamni.ru/angidrit>)

Ангидрит — безводный сульфат кальция $CaSO_4$. Химический состав чистого материала, мас. %: 41,2 CaO; 58,8 SO_3 . Кристаллизуется в ромбической сингонии. Мелкие кристаллы имеют толстотаблитчатую, призматическую или кубическую форму. Совершенная спайность по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Встречается в виде землистых либо волокнистых агрегатов (рис. 2, *д*, *е*). Цвет белый, сероватый, темно-серый, редко голубой или розоватый. Ангидрит имеет стеклянный блеск и неровный излом. Способен растворяться в серной кислоте и частично в соляной. В воде растворяется слабо, но во влажных условиях способен поглощать ее, переходя в гипс. Плотность 2890 кг/м^3 , твердость по шкале Мооса 3,0–3,5.

Гипсосодержащие породы — смесь мельчайших кристаллов двуводного гипса с глинистопесчаным и карбонатным материалом. Они имеют разные названия: глиногипс, гипс землистый, гажа, ганч, арзик. По своей структуре — тонкодисперсная механическая смесь либо рыхлое, слабосцементированное образование серого, желтоватого или бурого цветов. Основные три компонента породы: глина, гипс и карбонаты — находятся в различных сочетаниях друг с другом, и содержание каждого может варьироваться в широких пределах.

Формы залегания пород разнообразны и носят характер пластов, прожилков, линз, гнезд и отдельных вкраплений. Мощность залежей колеблется в пределах от 0,2 до 8 м. Подстилающими породами чаще всего являются глины и суглинок, реже — известняки. Кровлю составляют слои почвы и суглинки, толщина вскрыши редко превышает метр. Значительную роль в генезисе этих пород играют процессы выветривания и разрушения горных пород, а также миграция продуктов разрушения и вторичное их отложение в низинах и котлованах земного рельефа [5].

Отличительной особенностью гипсосодержащих пород являются их высокая дисперсность. Свыше 80 % материала — частицы размером от 0,01 до 0,001 мм. Истинная плотность около 2000 кг/м³, твердость по шкале Мооса менее 1. Кристаллическая структура моноклинная, гексагональная и ромбическая. Химический состав разнообразен даже в пределах одного залегания.

1.1.2. Месторождения гипсового сырья

Гипс принадлежит к числу наиболее ранних геологических осадков, наряду с ангидритом, и располагается в нижних горизонтах залежей. Все его месторождения относятся к трем типам: осадочные, остаточные и метасоматические. Осадочные месторождения по условиям их образования делятся на сингенетические (породы и включенный в них гипс образовались одновременно) и эпигенетические (результат процесса гидратации ангидрита под действием подземных вод). В первых месторождениях залежи гипса принимают форму линз. Такие пласты имеют мощность до 20 м и более. В месторождениях второго типа — пласты, осложненные внутренней тектоникой, складчатостью, раздувами и пережимами. Месторождения гипса в России почти всегда

именно осадочного типа. Остаточный (накопление гипса при выщелачивании минералов в соляных залежах) и метасоматический (замещение гипсом карбонатных пород под воздействием сернокислых вод) тип месторождений в российской гипсовой промышленности практически не встречается.

Гипс чаще всего залегает пластами, горизонтальными или под небольшим углом. Мощность пластов составляет от 1–3 до 20–25 м и более, слои обычно чередуются со слоями других пород (рис. 3) [6]. В зависимости от условий залегания месторождения разрабатываются:

- открытым способом, если залежи выходят на поверхность или расположены на глубине не более 15–20 м;
- подземным, если покрыты толщами наносных пород мощностью до 100–130 м.

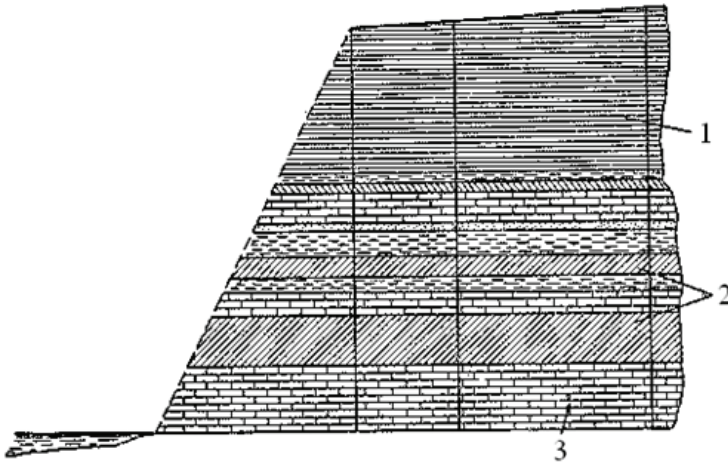


Рис. 3. Геологический разрез месторождения гипса:
1 — толща пород, покрывающих месторождение; 2 — пласты гипса;
3 — подстилающие породы [6]

Мощные гипсоносные толщи залегают по Западному Приуралью, Татарстану, Башкортостану, Северному Кавказу, Горьковской, Вологодской, Архангельской, Московской областям, в бассейнах Волги и Камы. Россия располагает практически не ограниченными запасами гипсового сырья, залегающего на относительно небольшой глубине. По данным портала <http://newchemistry.ru> на 2003 год в нашей стране существовало 86 месторождений (см. табл. 1). Из них разрабатывается только 24 месторождения, что составляет 28%. Самыми большими

ми запасами сырья обладает Центральный федеральный округ. Имеющиеся в его распоряжении 6 месторождений очень крупные, в них сосредоточено более половины гипсового камня. Значительными запасами располагают Приволжский и Южный федеральные округа (в сумме около 35 %). Большинство из имеющихся месторождений гипсового сырья имеют относительно небольшие запасы. К крупным месторождениям, с запасами более 25 млн т, можно отнести только 19, но зато на их долю приходится около 90 % всего гипса России. Более 75 % природного гипса сосредоточено в девяти крупнейших месторождениях с запасами более 100 млн т каждое — Павловское, Скуратовское, Плетневское, Баскунчакское, Лазинское, Новомосковское, Порецкое, Болоховское и Оболенское.

Таблица 1

Запасы гипсового сырья в России

| Федеральный округ | Количество месторождений | | Запасы | |
|-------------------|--------------------------|-----------------|--------|---------------------------------|
| | всего | эксплуатируемые | млн т | доля от общих запасов России, % |
| Центральный | 6 | 1 | 1850,7 | 56,5 |
| Северо-Западный | 3 | — | 47,1 | 1,4 |
| Южный | 20 | 6 | 308,6 | 9,4 |
| Приволжский | 38 | 12 | 851,8 | 26,0 |
| Уральский | 4 | 1 | 35,3 | 1,1 |
| Сибирский | 11 | 3 | 163,4 | 5,0 |
| Дальневосточный | 4 | 1 | 19,0 | 0,6 |
| Всего в России | 86 | 24 | 3275,9 | 100,0 |

Полезная толща 79 месторождений этих полезных ископаемых является смесью двуводного гипса и ангидрита, с преобладанием первого до 90 %. На долю ангидрита приходится менее 10 % от общего объема запасов. Мировые разведанные запасы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляют более 7500 млн т. Примерно половина из них приходится на Россию. Что касается гипсосодержащих пород, то их многочисленные месторождения находятся на территории Астраханской, Волгоградской, Ростовской областей и на Кавказе (см. табл. 2). В Свердловской области своих месторождений гипса нет, поэтому заводы вынуждены вести сырье с месторождений Пермского края и Башкортостана.

Таблица 2

Химический состав гипсовых пород, мас. %

| Месторождение | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | H ₂ O | Содержание CaSO ₄ ·2H ₂ O |
|-------------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|---|
| Гипсовый камень | | | | | | | | |
| Новомосковское (Тульская обл.) | 30,70 | 3,85 | 0,75 | 0,30 | 2,35 | 39,25 | 18,75 | 82,05 |
| Шедокское (Краснодарский край) | 31,50 | 0,88 | 0,32 | 0,11 | 0,32 | 45,10 | 20,90 | 86,50 |
| Камско-Устьинское (респ. Татарстан) | 33,00 | 0,50 | 0,66 | 0,10 | 0,70 | 42,25 | 18,95 | 85,70 |
| Ергачинское (Пермский край) | 29,23 | 4,74 | 1,29 | 0,76 | 4,45 | 36,82 | — | 79,17 |
| Ангидрит | | | | | | | | |
| Охлебинское (респ. Башкортостан) | 39,90 | 0,29 | 0,03 | 3,60 | 1,40 | 56,50 | 3,78 | — |
| Гипсосодержащие породы | | | | | | | | |
| Ленинское (респ. Калмыкия) | 30,40 | 4,30 | 1,32 | 0,30 | 0,47 | 37,95 | 16,10 | 78,50 |
| Илийское (Казахстан) | 23,35 | 20,21 | — | — | 1,88 | 31,55 | 1,62 | 91,19 |

Необходимо отметить, что двухводный гипс является сырьем не только для изготовления вяжущих, но используется и в других отраслях. Цементная промышленность применяет его как добавку, регулирующую сроки схватывания. В сельском хозяйстве гипсовая мука нужна для удобрения солонцовых почв, а в целлюлозно-бумажной промышленности он служит наполнителем при получении высокосортной белой бумаги. Химическая промышленность нуждается в нем при производстве серной кислоты, азотных удобрений, сульфата аммония и других веществ.

Требования к природному гипсу как к сырью определены ГОСТ 4013–82 «Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия» [7]. Согласно ему гипсовый камень по содержанию гипса и гипсоангидритовый камень по суммарному содержанию гипса и ангидрита в пересчете на гипс подразделяют на сорта, указанные в табл. 3, при этом содержание CaSO₄·2H₂O в первом определяют по кристаллизационной воде, а во втором — по серному ангидриту [7].

Таблица 3

Сорта гипсового и гипсоангидритового камня

| Сорт | Содержание в гипсовом камне, не менее, мас. % | | Содержание в гипсоангидритовом камне, не менее, мас. % | |
|------|---|-------------------------|---|-------------------|
| | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | кристаллизационной воды | гипса и гипсоангидрита в пересчете на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | серного ангидрита |
| 1 | 95 | 19,88 | 95 | 44,18 |
| 2 | 90 | 18,83 | 90 | 41,85 |
| 3 | 80 | 16,74 | 80 | 37,20 |
| 4 | 70 | 14,64 | — | — |

Для производства гипсовых вяжущих поставляют только гипсовый, а для производства цемента возможно использовать как гипсовый, так и гипсоангидритовый камень. В последнем должно быть не менее 30 % двухводного гипса. При производстве вяжущих, применяемых в фарфоро-фаянсовой, керамической и медицинской промышленности, должны поставлять только гипсовый камень 1-го сорта. Он же используется при изготовлении белого, декоративного и гипсоглиноземистого расширяющегося цемента. Гипсовый и гипсоангидритовый камень применяют в зависимости от размера фракции:

- 60–300 мм — для производства гипсовых вяжущих;
- 0–60 мм — для производства цемента.

По согласованию с потребителем допускается поставка камня других фракций с максимальным размером не более 300 мм. При этом у фракции 60–300 мм содержание камня размером менее 60 мм не должно превышать 5, а более 300 — 15 %. Максимальный размер камня не должен превышать 350 мм. Фракции размером 0–60 должны содержать не более 30 % камня 0–5 мм. В отдельных случаях по согласованию с потребителем доля содержания последней фракции допускается более 30, но не выше 40 %. Для производства эстрих-гипса желательное минимальное содержание примесей карбонатов и равномерное их распределение в сырье.

1.1.3. Сырье из отходов промышленности

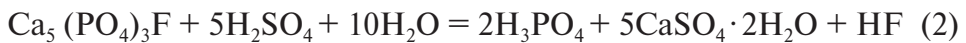
Попутные продукты промышленности, которые возможно рассматривать в качестве сырья для получения гипсовых вяжущих, образуются в результате производства минеральных или органических ве-

ществ и материалов на различных предприятиях. На сегодняшний день насчитывается примерно 50 видов отходов, содержащих гипс. Удобнее всего их распределить по происхождению, как было предложено Ю. Г. Мещеряковым [8–9]. В соответствии с его классификацией отходы, содержащие сульфат кальция, образуются:

- в результате производства минеральных кислот: фосфогипс и фосфополугидрат при производстве ортофосфорной, борогипс — отход получения ортоборной, фторангидрит — попутный продукт получения плавиковой кислоты; органических кислот: цитрогипс и тартратогипс — побочные продукты производств лимонной и виннокаменной кислот соответственно;
- при химической переработке древесины — гидролизный гипс;
- при производстве комплексных удобрений из минералов и горных пород, входящих в группу сложных сульфатов;
- в результате обработки водных растворов солей, в процессе травления — кремнегипс FeSO_4 ;
- в процессе очистки промышленных газов, содержащих SO_3 , — сульфогипс;
- при обработке водных растворов кислот, получающихся в результате производства TiO_2 , — титаногипс;
- при получении солей из озерной рапы, морской и океанической воды — рапной гипс;
- при синтезе витаминов — витаминный гипс.

Наиболее перспективными для производства гипсовых вяжущих считаются крупнотоннажные отходы химической и металлургической промышленности — фосфогипс, борогипс, фторгипс, титаногипс.

Фосфогипс — отход производства минеральных удобрений, в зависимости от состава различают апатитовый и фосфоритовый фосфогипс. Так же может быть отходом при получении фосфорной кислоты при разложении фосфатов серной кислотой. В этом случае в раствор переходит фосфорная кислота и образуется сульфат кальция (фосфогипс):

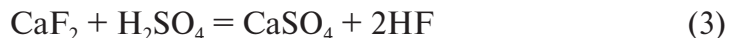


При этом в зависимости от принятой технологии вместо двуводного сульфата кальция в осадок может выпадать полуводный, или ангидрит. По содержанию двуводного сульфата кальция 80–98 % он может быть отнесен к гипсовому сырью. Высокая дисперсность материала

$S_{уд} = 350\text{--}380 \text{ м}^2/\text{кг}$ позволяет исключить из технологического процесса такие операции, как дробление и грубый помол. Влажность до 40 % усложняет транспортирование, его подготовку и требует значительных расходов топлива на сушку. Наличие примесей фосфатов отрицательно сказывается на качестве гипсового вяжущего. Они могут замедлять схватывание и снижать прочность готового продукта.

Борогипс — отход производства борной кислоты и буры. Получают разложением природных боратов с использованием серной кислоты и дальнейшим разделением жидкой и твердой фазы. Содержание гипса в отвальном материале составляет 77–83 %. Является сырьем третьего или четвертого сорта, а полученный разложением боратов с высоким содержанием оксида бора может содержать до 94 % двухводного гипса. В среднем содержит $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ около 76 и SiO_2 до 21 %. Шлам имеет влажность до 45 %. Основные примеси — аморфный кремнезем и борная кислота. Первый снижает качество гипсовых вяжущих веществ вследствие повышения их водопотребности. Вторая замедляет гидратацию полуводного гипса и снижает его водопотребность, что приводит к росту прочности искусственного камня при сжатии и снижению при изгибе.

Фторогипс — отход сернокислотного производства плавиковой (фтористоводородной) кислоты и ее солей, фторидов из плавикового шпата, что примерно можно описать уравнением



В состав входят ангидрит — до 70, двугидрат и полугидрат сульфата кальция — 20, плавиковый шпат (флюорит) CaF_2 —2 %. Сырье имеет показатель кислотности рН не более 2, поэтому его переработка в гипсовое вяжущее затруднена из-за необходимости нейтрализации продукта, который в дальнейшем может адсорбировать пары воды в изделиях, снижая их прочность и морозостойкость. Металлическое оборудование, используемое для переработки отхода, может подвергаться коррозии под влиянием следов фтористоводородной кислоты (см. табл. 4).

Хлорогипс является отходом сернокислотной обработки рассолов бишофита. Его иногда называют еще магнегипс или рапной гипс. Содержание хлор-иона в таком отходе не менее 2,0–3,8 %. При получении MgO из озерной рапы получается попутный продукт, состоящий из кристаллов двухводного гипса. Содержание примесей в подобном

гипсе не превышает 7%. По своему фазовому и химическому составу он является сырьем первого либо второго сортов.

Таблица 4

Химический состав сульфатосодержащих отходов, мас. %

| Отход | CaO | SO ₃ | H ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ + +Fe ₂ O ₃ | R ₂ O | P ₂ O ₅ | | CaSO ₄ расчетное |
|-----------|-------|-----------------|------------------|------------------|---|------------------|-------------------------------|-------------|--------------------------------|
| | | | | | | | об- щий | растворимый | |
| Фосфогипс | 31,70 | 45,10 | 20,00 | 0,90 | 0,90 | 0,20 | 1,30 | 0,60 | 95,60 |
| Фторогипс | 38,60 | 52,50 | 3,70 | 2,00 | 0,50 | 0,20 | 0,02 | — | 97,40 |
| Борогипс | 25,40 | 35,20 | 16,00 | 20,80 | 1,80 | 1,10 | — | — | 76,70 |

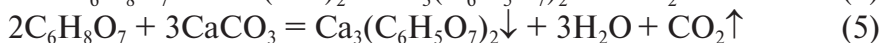
Феррогипс получают из раствора железного купороса при обработке его известковым тестом. В результате обработки растворов травления электротехнической стали образуется шлам, состав которого 35–40 CaSO₄·2H₂O; 6–7 SiO₂ и до 50% жидкой фазы, содержащей FeSO₄. После обработки известковым молоком содержание дигидрата увеличивается до 68–70 и 6–7% SiO₂. Благодаря наличию оксида кремния его иногда называют кремнегипсом. Является сырьем низкого качества из-за содержания большого количества примесей.

Титаногипс — отход сернокислотной переработки титанового сырья, как правило, ильменита. Диоксид титана получают разложением руд серной кислотой. При этом на 1 т TiO₂ приходится 7–8 т жидкой фазы, содержащей серную кислоту. Очистка последней происходит нейтрализацией с использованием известкового молока, что приводит к образованию шлама, состоящего из малорастворимых в воде кристаллов гипса, примесей и жидкой фазы. Титаногипс может содержать до 88 CaSO₄·2H₂O; 5–6 CaCO₃; 1–2% Al₂O₃ и др. В качестве примесей — титановые минералы, соли сульфата аммония и железа.

Сульфогипс — продукт очистки промышленных газов теплоэлектростанций, работающих на твердом топливе от SO₃²⁻. Очистка происходит с применением извести и приводит к образованию CaSO₄. Его окисляют кислородом в реакторах и получают продукт, состоящий в основном из кристаллов гипса — светлосерый материал с удельной поверхностью 280–300 м²/кг и влагосодержанием 28–30%. Содержание дигидрата сульфата кальция 93–95%, что соответствует требованиям, предъявляемым к сырью I сорта. Примеси представлены карбонатами кальция 1,6–1,7, флюоритом 0,03, инертной частью в виде

пыли или золы до 3% и др. рН водной среды сульфогипса — 4,5–9. Насыпная плотность в сухом состоянии 520–530 кг/м³, истинная — 2350–2370 кг/м³.

Цитрогипс — отход производства лимонной кислоты. Выделение кристаллической лимонной кислоты основано на низкой растворимости в воде ее кальциевых солей. В результате кислота превращается в плохорастворимый трехкальциевый цитрат



Промытый цитрат кальция разлагается серной кислотой



Раствор лимонной кислоты отделяют от гипса, оксалата кальция и берлинской лазури на ленточных вакуум-фильтрах. Раствор упаривают и кристаллизуют, а подсушенный отход с влажностью порядка 60% отправляется в отвал. Химический состав цитрогипса включает, мас. %: CaO 29,7–32,6; SO₃ 38,3–45,5; SiO₂ 0,2–1,7; R₂O₃ 0,3–1,2; MgO 0,1–0,4; $\Delta m_{\text{прк}} = 22,0\text{--}28,4$. Плотность 2030–2470 кг/м³; удельная поверхность 490–780 м²/кг, содержание двухводного гипса 83–97%. В зависимости от способа производства этот отход может быть 1–4 сорта.

Тартратогипс — отход производства винной кислоты, содержит 62–64% дигидрата кальция.

Витаминный гипс получается в результате производства витамина А. В его составе могут содержаться примеси метанола, ацетона. По данным кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций Белгородского государственного технологического университета, получаемый в результате шлам на 95–98% представлен двухводным сульфатом кальция. По их же данным порошок витаминного гипса состоит из мелких, тонких пластинчатых кристаллов CaSO₄·2H₂O длиной 5–15 мм и агрегатов длиной 50–120 мкм.

Гидролизный гипс — отход обработки целлюлозы. В ходе гидролиза растительной ткани, разбавленной серной кислотой, получают такие технические продукты, как спирт, скипидар, фурфурол, дрожжи, углекислоту и ряд других. Для нейтрализации серной кислоты добавляют известковое молоко. Это приводит к выпадению осадка, состоя-

щего преимущественно из полуводного гипса. При температуре 85 °С последний переходит в стабильный двугидрат, однако в его составе содержатся соли лигнина, декстрина, остатки фурфурола, ксилана, соли сернистой кислоты и другие технические примеси. Органические примеси адсорбируются на поверхности кристаллов двухводного гипса, что оказывает влияние на технические свойства гипсовых вяжущих, в частности, замедляют гидратацию и снижают прочность искусственного камня.

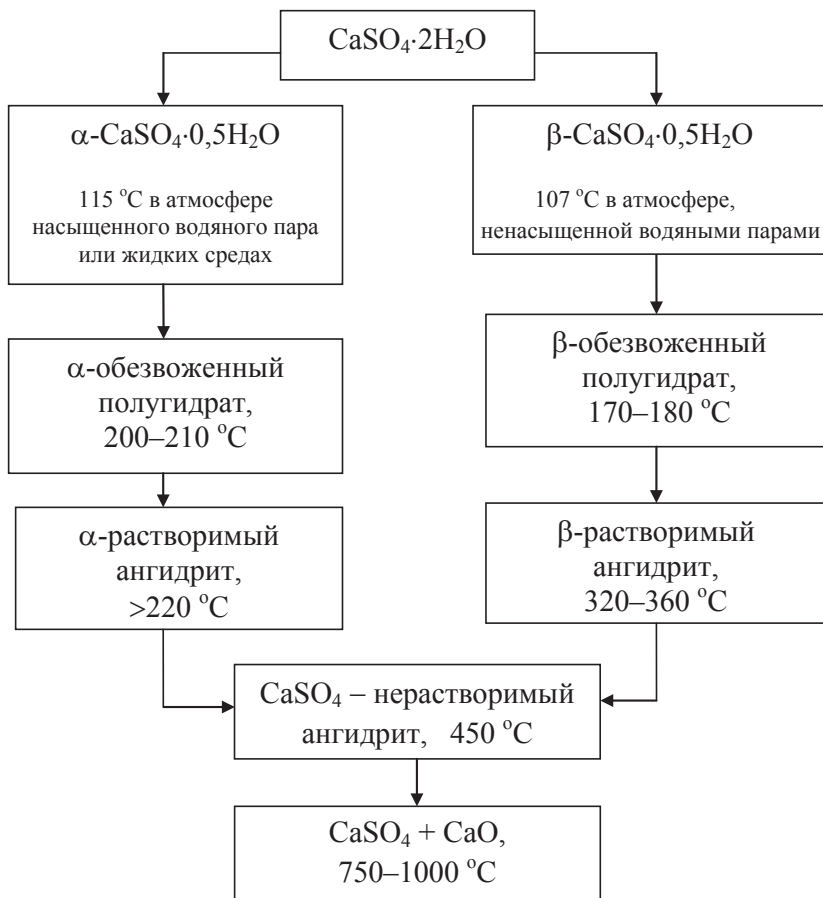
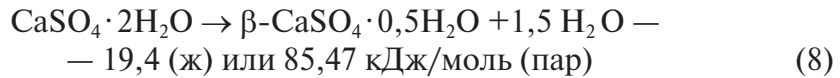
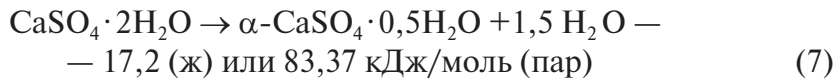
1.2. Фазы системы CaSO₄ — H₂O

В системе CaSO₄ — H₂O установлено наличие следующих фаз:

- двугидрат сульфата кальция CaSO₄ · 2H₂O;
- полугидрат сульфата кальция CaSO₄ · 0,5H₂O;
- растворимый ангидрит или ангидрит III — CaSO₄;
- нерастворимый ангидрит, он же ангидрит II — CaSO₄. Этот ангидрит аналогичен природному;
- ангидрит I, образующийся при температуре свыше 1180 °С.

Из данных соединений стабильными являются CaSO₄ · 2H₂O и ангидрит II. Кроме перечисленных выше, есть промежуточные продукты, такие как обезвоженные α- и β-полугидраты (см. рис. 4). Методами рентгенофазового анализа установлено наличие 3 типов кристаллических решеток: двугидрата, полугидрата и ангидрита. Решетка обезвоженного полугидрата аналогична решетке полугидрата, а ангидрита III — ангидритам I и II. Кривые растворимости CaSO₄ · 2H₂O и продуктов его дегидратации свидетельствуют о том, что ниже 42 °С стабильным является двухводный сульфат кальция выше CaSO₄. При 97 °С первый переходит в CaSO₄ · 0,5H₂O, который при такой температуре менее растворим, что и обуславливает его стабильность.

В зависимости от вида термообработки изначального сырья возможно получить α- или β-модификацию CaSO₄ · 2H₂O. Если процесс проходит в среде, насыщенной паром, либо растворах солей, образуется α-CaSO₄ · 2H₂O, если в аппаратах, сообщающихся с атмосферой, — β-модификация. Процесс дегидратации сырьевого материала эндотермический:

Рис. 4. Схема превращений $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Термодинамические исследования этих процессов показали, что равновесие для реакции (7) наступает при 97°C , (8) — 109°C , что совпадает с экспериментальными данными.

Полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в природе встречается очень редко в виде минерала бассанита, кристаллизующегося в моноклинной сингонии. Его решетка состоит из цепей ионов Ca^{2+} и групп SiO_4^{2-} , расположенных параллельно оси c , вследствие чего образуются пространственные каналы, в которых находится гидратная вода. Связь ее молекул с ионами кальция значительно слабее, чем в дигидрате. В каналах могут располагаться и дополнительные молекулы H_2O , количество которых переменное.

α -полугидрат отличается от β -модификации степенью упорядоченности кристаллической решетки. У первого она состоит из хорошо оформленных призматических кристаллов, у второго характеризуется волокнистым строением и скрытокристаллической структурой с сильно нарушенной решеткой (рис. 5). Удельная поверхность β -модификации примерно в 2,5–5 раз больше. Это связано с тем, что при нагревании полугидрата в теплотехнических аппаратах, связанных с атмосферой, удаление воды сопровождается диспергированием. В результате образуются поры как между отдельными волокнами, так и внутри них. В случае дегидратации в автоклавах или растворах солей разрушения исходных кристаллов не происходит и последние замещаются плотно упакованными призматическими кристаллами. Разная степень упорядоченности полугидратов обуславливает различие их физико-механических свойств. β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ обладает более высокой водопотребностью, быстрее схватывается, но его прочность ниже. При одинаковом водогипсовом отношении прочность образцов из разных полугидратов примерно одинаковая.



Рис. 5. Виды кристаллов полуводного сульфата кальция под электронным микроскопом:

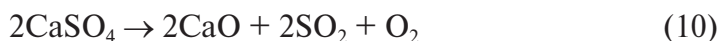
a — β -модификация; *б* — α -модификация; *в* — супергипс
(рисунок с сайта dental-revue.ru)

В процессе дальнейшего нагревания испаряется оставшаяся вода и полугидраты переходят в обезвоженные полугидраты. Температуры перехода β -модификации 170–180, для α -модификации 200–210 °С [2]. При этом их кристаллическая решетка не претерпевает изменений, за что вещества и получили свое название. Обезвоженные полугидраты обладают высокой гигроскопичностью и легко переходят в обычные даже на воздухе. Поэтому в природе они не встречаются, а некоторыми учеными их существование вовсе оспаривается.

При дальнейшем увеличении температур свыше 220 и 300 °С обезвоженные полугидраты переходят в растворимые α - и β -ангидриты с перестройкой кристаллической решетки. Это сопровождается небольшим экзотермическим эффектом. Ангидриты отличаются повышенной водопотребностью, малой прочностью и короткими сроками схватывания. Из-за этого при промышленном получении гипс избегают нагревать до температур свыше 170–180 °С.

При нагревании до температур > 450 °С растворимые CaSO_4 переходят в нерастворимый ангидрит II, аналогичный природному. Кристаллическая решетка при этом не перестраивается. Он не может самостоятельно гидратироваться и твердеть, поэтому его часто называют намертво обожженным.

При температурах выше 750 °С гипс частично разлагается с выделением CaO . Продукт опять приобретает способность схватываться и твердеть, однако процессы происходят медленно. При 1180 °С ангидрит II переходит в ангидрит I, который не удается сохранить при низких температурах, поскольку при охлаждении начинает происходить обратное превращение [2]. Ангидрит I плавится и полностью разлагается на CaO и SO_2 при 14950 °С:



В каждом отдельном диапазоне температур одновременно существуют продукты различной степени обезвоживания, поэтому можно говорить только о преобладании того или иного вещества при данной температуре. Разновидности гипса с хорошо выраженными крупными кристаллами теряют кристаллизационную воду при более высокой температуре. При очень длительном нагреве можно получить одновременно α - и β -модификацию полугидратов в одном куске, причем в центре будет первая, а по периферии вторая.

Температура, при которой наступает равновесие между двугидратом и полугидратом, неодинакова для гипсового камня различных месторождений. Она зависит от различных факторов, в основном от чистоты сырья, размеров и удельной поверхности кусков, толщины слоя, подвергаемого дегидратации, скорости нагрева.

1.3. Производство строительного гипса

Строительным гипсом называется вяжущее вещество, состоящее из β -полуводного гипса и получаемое обжигом природного с последующим или предшествующим этой обработке измельчением в тонкий порошок. Тепловая обработка идет в соответствии с реакцией (8). Теоретически для получения 1 кг продукта необходимо затратить 580 кДж тепла, двухводный гипс при этом теряет воду в количестве 15,76 % своей массы. Получается, что теоретический коэффициент выхода полуводного гипса $1 - (15,76/100) \approx 0,842$, а соответствующий коэффициент расхода сырья на единицу массы продукции $1/0,842 = 1,188$.

В действительности при использовании сырья, содержащего гигроскопическую влагу, характеризующегося пониженным, по сравнению с теоретическим, содержанием гидратной H_2O и наличием некоторого количества примесей, практический коэффициент выхода продукта $V_{пр}$ будет отличаться от теоретического и рассчитывается по формуле:

$$V_{пр} = \frac{(1 - 0,01 \cdot б)}{(1 + 0,01 \cdot а) \cdot (1 - 0,01 \cdot в)}, \quad (11)$$

где $а$ — содержание в сырье гигроскопической влаги, % от массы высушенного материала; $б$ — гидратная влага, % от массы сухого исходного сырья; $в$ — гидратная влага, % от массы обожженного материала [2].

Содержание гигроскопической влаги в сырье определяется высушиванием его при 50–55 °С, гидратной воды в сырье и продукте — прокаливанием их в виде порошка при 400 °С в течение часа. При этом величины $б$ и $в$ рассчитывают по формуле

$$б = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100, \quad (12)$$

где m — масса порошка до прокаливания, г; m_1 — масса прокаленного материала, г.

Практический коэффициент расхода сырья на единицу массы продукта:

$$P_{\text{сыр}} = \frac{1}{B_{\text{пр}}}. \quad (13)$$

Гипсовые заводы размещают как вблизи месторождений сырья, так и на значительных расстояниях, что в каждом отдельном случае определяют на основе технико-экономических данных с учетом местных условий. Производство строительного гипса состоит из трех основных технологических переделов:

- предварительной подготовки сырья, заключающейся в его дроблении, сушке и тонком измельчении;
- непосредственно тепловой обработке — дегидратации;
- доведения до окончательной тонкости помола, если его не осуществили в начале производственного процесса или если дополнительным (вторичным) помолом преследуются специальные цели.

Основные способы производства, применяемые в настоящее время, делятся на следующие группы.

I группа. Предварительная сушка и измельчение в порошок с последующей дегидратацией. Обжиг происходит в гипсоварочных котлах. Подразделяется на подгруппы:

- с использованием котлов периодического действия. К достоинствам относят возможность установки одного оборудования для предварительной сушки и помола гипса — шахтной мельницы, производительность которой и тонкость помола зависят от скорости газового потока. Недостатки — сложность автоматизации подобной технологической линии, периодичность работы обжигового оборудования и в некоторых случаях необходимость вторичного помола продукта для значительного увеличения его технических свойств;
- с использованием котлов непрерывного действия. Преимущества — более совершенная схема, максимальная автоматизация процесса. Вследствие непрерывной подачи свежего сырья в котлы в них поддерживается высокая степень насыщения водяными парами, что улучшает модификационный состав и свойства

продукта. Общим достоинством производства гипса по технологическим схемам этой группы является получение чистого вяжущего, не загрязненного дымовыми газами.

II группа. Совмещение операций сушки, помола и обжига в одном аппарате, как правило, в мельнице. Преимущества — упрощение технологической схемы производства. Недостатки — свойства готового продукта зависят от типа и используемого оборудования. На одних установках получают гипс высокого качества, но, как правило, агрегаты характеризуются небольшой производительностью, на других — неоднородным по модификационному составу, со значительным количеством недожога или пережога, но аппараты имеют большую производительность.

III группа. Обжиг гипса в виде кусков различных размеров с последующим измельчением в порошок готового продукта. В данной технологии можно использовать разные виды печей: шахтные, камерные, вращающиеся либо, с учетом низкой температуры обжига гипса, различные виды сушильных установок. Учитывая, что наибольшее распространение в промышленности строительных материалов получила барабанная сушилка, то именно она и используется как вращающаяся печь. В этом случае технологию производства можно разделить на шесть подгрупп:

- с одной вращающейся печью;
- с двумя;
- с двумя печами и холодильником;
- с вращающейся двухбарабанной печью высоко- и низкотемпературным обжигом;
- с двухзонной вращающейся печью;
- с двухзонной вращающейся печью и сушкой во взвешенном состоянии.

Общие преимущества — при помоле готового продукта происходит выравнивание модификационного состава вяжущего, а следовательно, улучшение его свойств, возможность автоматизации процесса, пониженный расход топлива и электроэнергии, возможность применения любого вида топлива. К недостаткам относят непосредственное соприкосновение материала с горячими газами, образующимися после сжигания топлива, а значит, загрязнение его.

IV группа. Обжиг гипса во взвешенном состоянии. Можно подразделить на следующие подгруппы:

- в кипящем слое. Преимущества по сравнению с предыдущими — более интенсивный способ обжига и более низкие показатели по недожогу и пережогу. Недостатки — изменение параметров дымовых газов можно проводить в узких пределах, большой пылеунос, требующий установки хороших систем очистки;
- в трубе сушилки. Преимущество — скоростной обжиг в течение нескольких секунд. Недостатки — готовый продукт, как правило, имеет несколько модификаций, что требует усреднения его состава после обжига или использование однородного сырья. Последнее требует обустройства очень хороших усреднительных складов. Данная технология более всего подходит для производства специальных видов гипса.

1.3.1. Производство с использованием гипсоварочных котлов периодического действия

Гипсовый камень доставляют из карьеров в кусках размером 300–500 мм либо в виде щебня фракций 10–15 мм, однако это вызывает необходимость его дробления, которое осуществляют в одну или две стадии, используя щековые, молотковые или роторные дробилки (см. рис. 6). Первые применяют обычно при двухстадийном дроблении для получения кусков размером 30–50, вторые — для вторичного дробления в мелкий щебень размером до 10–15 мм. Экономичным считается дробление в одну стадию в крупных молотковых или роторных дробилках до фракции 0–25 мм. На сегодняшний день наиболее эффективным считается использование самоходных роторных дробилок, которые ходят в карьере вслед за экскаватором и сразу размалывают добываемое сырье (см. рис. 7, *а*). Тонкое измельчение осуществляют в шахтных, ролико-маятниковых и других мельницах, с учетом получения порошка, частицы которого имели бы кубическую форму, при которой обеспечивается наиболее быстрое и равномерное удаление гидратной воды из кристаллов. Этого удастся добиться при использовании мельниц ударного воздействия.

Помол влажного гипса затруднителен, поэтому на заводах эту операцию совмещают с сушкой (см. рис. 7, *б*). Для подсушки из топков варочных котлов в мельницу подают горячие газы с температурой 300–400 °С. В мельнице удаляется и часть кристаллизационной воды.

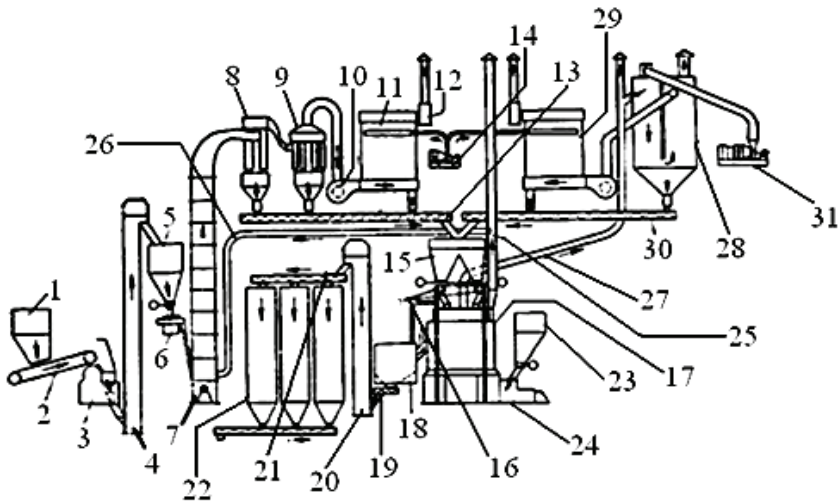


Рис. 6. Схема производства строительного гипса с использованием гипсоварочных котлов:

1 — сырьевой бункер; 2 — пластинчатый питатель; 3 — щековая дробилка; 4 — элеватор; 5 — бункер гипсового щебня; 6 — дисковый тарельчатый питатель; 7 — шахтная мельница; 8 — двойной циклон; 9 — батарейный циклон; 10 — вентилятор; 11 — рукавный фильтр; 12 — вентилятор; 13 — собирающий шнек; 14 — калориферная установка; 15 — бункер сырого молотого гипса; 16 — шнек-питатель; 17 — гипсоварочный котел; 18 — бункер томления; 19 — разгрузочный шнек; 20 — элеватор; 21 — шнек; 22 — силосы готового продукта; 23 — бункер угля; 24 — топка котла; 25 — газоход топочных газов; 26 — труба подачи топочных газов в мельницу; 27 — труба отвода водяного пара из котла; 28 — камера осаждения; 29 — рукавный фильтр; 30 — собирающий шнек; 31 — калориферная установка (рисунок с сайта <http://www.chem21.info>)

Поток газов увлекает измельченный и подсушенный материал из камеры измельчения в верх шахты, откуда тонкие частицы вместе с газами попадают в пылеосадительные устройства, а грубые выпадают из потока и возвращаются в мельницу. Обычно в 1 м^3 газа содержится около 1 кг гипсовой пыли. Изменяя скорость потока газа с помощью вентилятора высокого давления, установленного за циклонами, можно регулировать тонкость помола гипса. В зависимости от желаемого размола их скорость поддерживается в пределах 3,5–6 м/с.

Производительность шахтных мельниц 3–25 т/ч. При измельчении до остатка 10 % на сите № 02 требуемый расход электроэнергии — 8–10 кВт · ч/т без учета расхода энергии на работу вентилятора и питателей.

После мельницы газопылевая смесь направляется в систему пылеочистительных устройств. Здесь из потока осажается гипсовый по-

рошок. От их эффективной работы зависят санитарные условия на заводе, прилегающей территории, а также производственные потери, поэтому системы очистки многоступенчатые. На первой стадии применяют циклоны и иногда пылеосадительные камеры. Они улавливают крупные частицы. На второй — циклоны и батарейные циклоны, которые осаждают тонкие фракции. На последней ступени газы очищаются от мельчайших частиц с помощью электрофильтров.

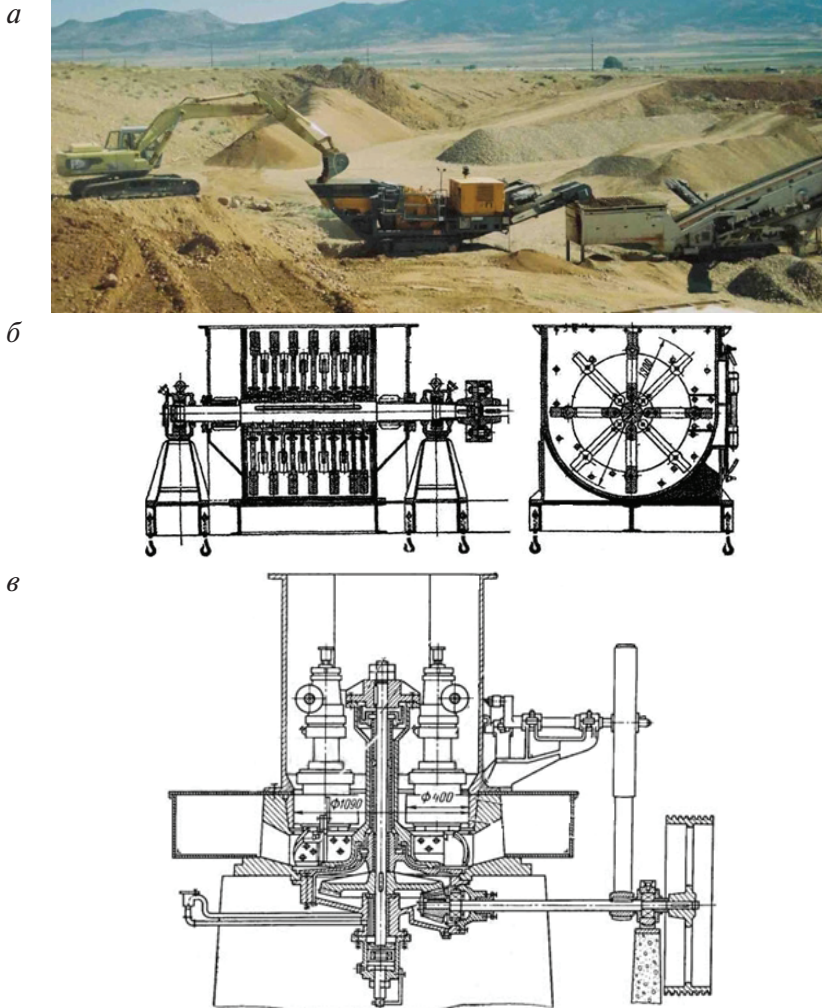


Рис. 7. Виды оборудования для измельчения гипса:

a — самоходная роторная дробилка в карьере; *б* — шахтная; *в* — роликово-мятниковая мельница (рисунок *a* с сайта <http://www.evorock.ru>; *б* — www.drobilki.com; *в* — <http://sotetech.ru/info>)

Пылеосадительные камеры являются металлическими или железобетонными емкостями прямоугольного сечения. К их нижней части примыкает бункер для улавливаемой пыли. Принцип работы — резкое уменьшение скорости газового потока в камере, сечение которой в несколько раз больше сечения газоподводящего трубопровода.

Циклоны — эффективные пылеосадительные устройства. Состоят из верхней цилиндрической и нижней конической части. Запыленные газы входят по касательной в верхнюю часть, внутри приобретают вращательное движение и за счет центробежной силы взвешенные частицы отбрасываются к внутренней поверхности цилиндра, по которой оседают в коническую часть. Имеют самую простую конструкцию, надежны в работе, могут очищать газы с температурой до 400 °С.

Батарейные циклоны применяют для очистки больших объемов газов. Конструктивно состоят из 2, 4, 6 и 8 циклонов, диаметр которых варьируется в пределах 200–1100 мм. Поскольку величина центробежной силы пропорциональна радиусу, объединение циклонов малого диаметра в секции позволяет довести степень очистки до 80–98 %.

Электрофильтры — наиболее совершенные аппараты обеспыливания. Различают трубчатые и пластинчатые, вертикальные и горизонтальные. В гипсовой промышленности применяют в основном односекционные двухпольные с горизонтальным ходом газов. Степень очистки 98–99 %. Наилучшие показатели работы достигаются при влажности газов 20–30 % и температуре до 200 °С.

Осажденный в системе пылеочистки гипсовый порошок попадает в расходные бункера и из них в гипсоварочные котлы. Продукт, полученный в процессе обжига, состоит из полуводного гипса с примесями других модификаций водного и безводного сульфата кальция, что способствует значительному увеличению его водопотребности, а следовательно, снижению прочности.

Варочный котел — вертикальный стальной барабан. Днище сферическое, может разбираться, состоит из чугунных сегментов (см. рис. 8). Благодаря сферообразной форме оно лучше выдерживает напряжения, возникающие при местном перегреве, а при износе отдельные части легко заменяются новыми. Для перемешивания гипса в процессе варки у котла есть мешалка, состоящая из вертикального вала, лопастей и привода [2].

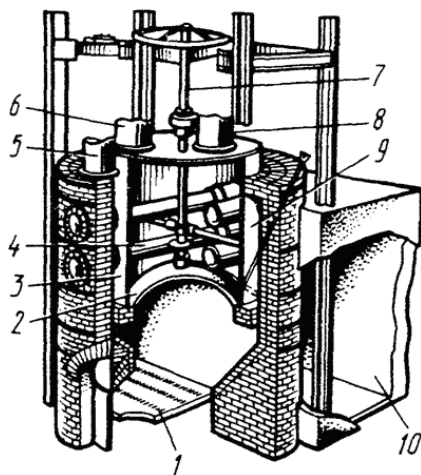


Рис. 8. Гипсоварочный котел:

1 — топка; 2 — днище; 3 — корпус; 4 — жаровые трубы; 5 — дымовая труба; 6 — труба для отвода пара; 7 — мешалка; 8 — крышка с загрузочным люком; 9 — выгрузочное устройство; 10 — камера томления (рисунок с сайта <http://www.refdt.ru>)

Закрывают котел крышкой с патрубком и специальной пароотводной трубой, через которую удаляют водяные пары. Устанавливают агрегат вертикально, обмуровывают кирпичной кладкой. Для обеспечения равномерного прогрева гипса и увеличения поверхности нагрева в котлах большой емкости устанавливают варочные трубы. Тогда топочные газы в первую очередь обогревают днище, затем боковые поверхности в кольцевых каналах, далее проходят по трубам и удаляются в дымовую трубу. Как уже говорилось выше, после удаления часть из них направляют в установки совместного помола и сушки, что способствует экономии топлива. Загружается котел при помощи питателя.

Обжиг гипса проходит по следующим этапам. Сначала прогревают котел. Потом включают мешалку и загружают его порошком. Продолжительность варки зависит от размера теплового агрегата, температуры и частичной дегидратации поступающего материала, а также степени его влажности (см. рис. 9). Обычно варят в пределах 1–3 ч. Первые 20–30 мин гипс нагревается от 60–70 °С, которую он имеет за счет сушки и размола, до начала его интенсивной дегидратации 130–150 °С (участок А — В на рис. 10). Далее температура материала почти не меняется вследствие интенсивного выделения и испарения кристаллизационной воды (участок В — С). В это время наблюдается «кипение» гипсового порошка. После окончания дегидратации начинается даль-

нейший подъем температуры и по мере прекращения парообразования материал оседает (участок С–D). Нагревание до 170–200 °С иногда приводит к обезвоживанию полуводного гипса с получением растворимого ангидрита, что ухудшает качество вяжущего [3]. Выдержка в течение 3–4 ч при 140–150 °С способствует уменьшению водопотребности и повышению прочности. Емкость котлов обычно от 3 до 25 м³. Расход условного топлива 40–45 кг, электроэнергии — 20–25 кВт·ч/т.

Полученный полуводный гипс из котла выпускают в бункер выдерживания, называемый камерой томления. Здесь в процессе охлаждения его качество улучшается.

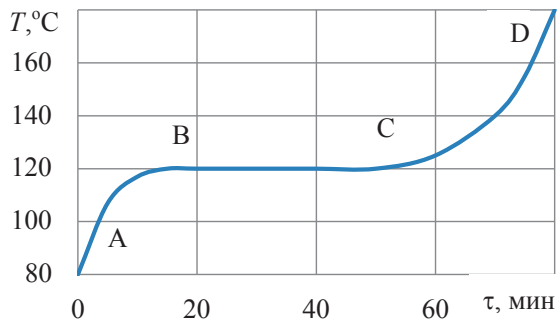


Рис. 9. Кривая варки гипса [4]

Некоторое количество оставшегося $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ постепенно, используя физическое тепло, содержащееся в выгружаемом продукте, переходит в полуводную форму, а обезвоженный полугидрат и растворимый CaSO_4 гидратируются и тоже превращаются в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Из камеры томления охлажденный гипс попадает на склад готовой продукции. Здесь его длительное вылеживание так же влияет на строительные свойства, в частности, при этом уменьшается водопотребность.

1.3.2. Производство с использованием гипсоварочных котлов непрерывного действия

Процесс подготовки сырья (дробление, помол и сушка) осуществляется так же, как и в предыдущей технологии [10]. Для обжига используют котлы непрерывного действия — прямоточные трубчатые или с интенсивной циркуляцией материала (см. рис. 10). Непрерыв-

ный отбор готового вяжущего в прямоточных трубах первого производится винтовым транспортером, вмонтированным в нижней сборнике, а в котлах с интенсивной внутренней циркуляцией — из сливного патрубка в верхней части обечайки.

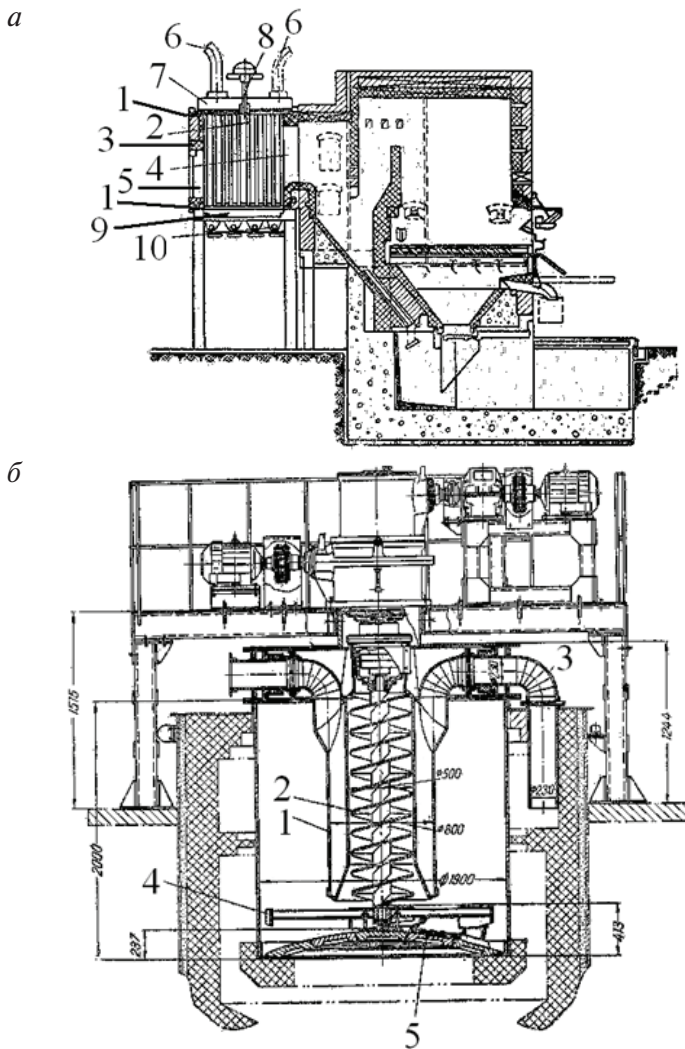


Рис. 10. Гипсоварочные котлы непрерывного действия:

а — прямоточный трубчатый: 1 — решетки; 2 — система вертикальных труб; 3 — обмуровка; 4 — горловина для прохождения топочных газов; 5 — дымоход; 6 — патрубок подачи гипсового порошка; 7 — приемный короб; 8 — мешалка; 9 — приемник готовой продукции; 10 — разгрузочные шнеки; *б* — с интенсивной циркуляцией материала: 1 — металлический цилиндр; 2 — вращающийся шнек; 3 — патрубки; 4 — скребки мешалки; 5 — цепь «волокуша» (рисунок с сайта <http://www.ngpedia.ru>)

Длительность пребывания материала регулируется режимом загрузки и выгрузки в зависимости от температуры гипса на выходе из котла. В разгрузочных патрубках прямооточных котлов предусмотрены автоматические клапаны, позволяющие направлять достигший заданной конечной температуры варки продукт на склад, а с более низкой (например, при запуске котла) — при помощи элеватора обратно на доварку.

Вследствие непрерывного поступления свежего гипсового порошка в котлы в течение всего процесса тепловой обработки воздух в них постоянно в высокой степени насыщен водяными парами, что улучшает модификационный состав и свойства получаемых вяжущих.

1.3.3. Производство на установках совмещенного помола и обжига

Изготовление по этому способу заключается в совмещенном обжиге и помоле гипсового камня в шахтных, шаровых и других мельницах (см. рис. 11). Процесс производства состоит из следующих технологических переделов:

- дробления гипсового камня в щебень до фракции 0–40 мм на щековых, конусных или валковых дробилках;
- совместного тонкого помола и обжига в мельницах при температуре входящих газов порядка 600–700 °С;
- осаждение измельченного и обожженного материала в газоочистительных аппаратах;
- транспортирование готового вяжущего на склад.

Теплоносителем для обжига являются дымовые газы, получаемые при сжигании топлива в специальных подтопках.

Отдельные технологические схемы могут отличаться применяемыми мельницами тонкого помола и дробильным оборудованием [2]. Кроме того, в одних случаях они могут работать с однократным использованием теплоносителя или по замкнутому циклу с рециркуляцией либо возвратом части газов после очистки. Последняя схема связана с дополнительными расходами электроэнергии, но по использованию тепла является эффективной, так как позволяет разбавлять топочные газы не наружным холодным воздухом, а возвращенными, имеющими температуру 120–130 °С.

Необходимо отметить, что дегидратация гипса, при выборе данной схемы, будет идти не только в мельнице, но и в газовом потоке, пока

они проходят по трубопроводам и пылеосадительным устройствам. При этом гипс будет обжигаться во взвешенном состоянии, а доля такого вещества зависит от типа мельниц.

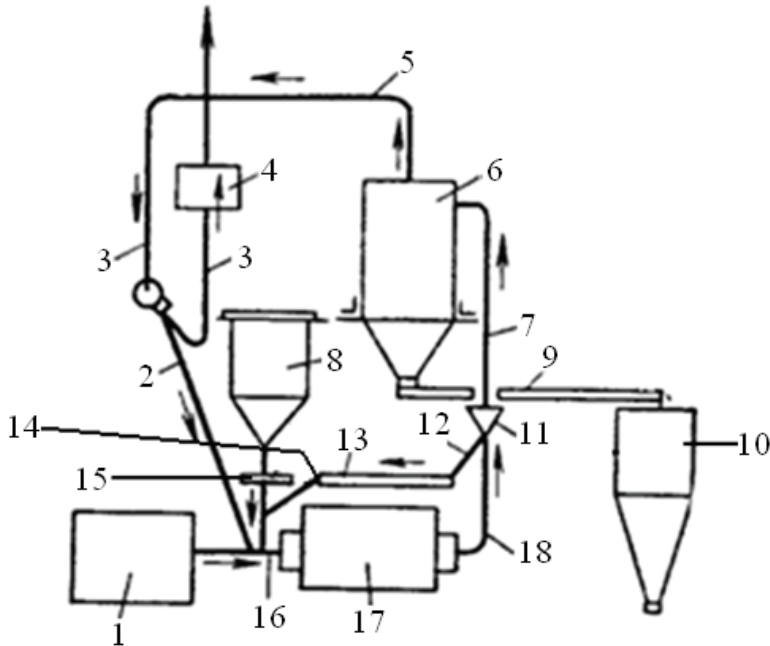


Рис. 11. Схема производства путем совместного помола и обжига в шаровой мельнице:

1 — смесительная камера топки; 2 — рециркуляционный трубопровод; 3 — трубопровод дымовых газов; 4 — пылеосадительная камера; 5 — трубопровод отбора газов с водяными парами; 6 — циклон; 7 — труба; 8 — бункер; 9 — шнек; 10 — бункер готовой продукции; 11 — проходной сепаратор; 12 — отбор крупных фракций; 13 — шнек; 14 — трубопровод; 15 — питатель; 16 — трубопровод; 17 — шаровая мельница (рисунок с сайта <http://chem21.info>)

В тихоходных мельницах материал находится значительное время. Обжиг протекает в их камерах. При использовании быстроходных мельниц материал быстро измельчается и выносятся в трубы и аппараты очистки, где и завершается удаление воды. Это приводит к неполной дегидратации. Кратковременное воздействие на такие частички газов с температурой 600–700 °С создает предпосылки к получению полугидрата рыхлой губчатой структуры. Кроме того, в нем будет присутствовать примесь растворимого ангидрита. Подобный продукт будет обладать повышенной активностью при взаимодействии с водой. Вследствие этого он будет характеризоваться повышенной водопо-

требностью, короткими сроками схватывания порядка 2–4 мин и пониженной прочностью.

На установках с тихоходными шаровыми мельницами при правильно подобранных параметрах обжига, таких как температура и скорость газов, поступающих в мельницу, получают гипс высокого качества с показателями, соответствующими требованиям стандарта. Расход условного топлива при обжиге по такой схеме в пределах 40–50 кг, электроэнергии — 30–35 кВт·ч/т.

1.3.4. Производство гипса во вращающихся печах

В этом случае дробление осуществляют так же в одну или две стадии до фракции 10–20 либо 25–35 мм. В качестве печей в основном применяют сушильные барабаны, используемые в других отраслях промышленности для сушки сыпучих материалов (рис. 12). Такие тепловые установки, как шахтные, камерные, кольцевые и другие печи, вследствие больших затрат труда и топлива используют редко. Кроме того, получаемое с их помощью вяжущее имеет низкое качество [2].

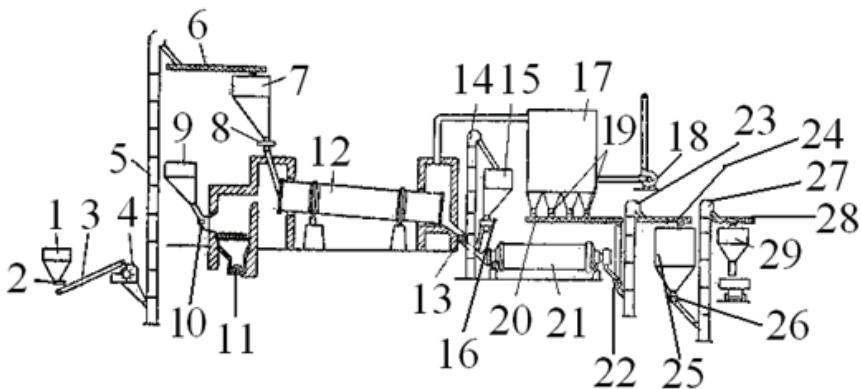


Рис. 12. Схема производства гипса во вращающихся печах:

1 — приемный бункер; 2 — питатель; 3 — ленточный транспортер; 4 — молотковая дробилка; 5 — элеватор; 6 — шнек; 7 — бункер щебня; 8 — тарельчатый питатель; 9 — бункер угля; 10 — погрузчик угля; 11 — скребковый транспортер; 12 — сушильный барабан; 13 — шнек; 14 — элеватор; 15 — бункер обожженного щебня; 16 — тарельчатый питатель; 17 — пылесадительная камера; 18 — вентилятор; 19, 20 — шнек; 21 — шаровая мельница; 22 — шнек; 23 — элеватор; 24 — шнек; 25 — бункер готового гипса; 26 — шнек; 27 — элеватор; 28 — шнек; 29 — бункер (рисунки с сайта <http://www.studfiles.ru/preview>)

Гипс для обжига в виде щебня с помощью питателя подают в приподнятый конец барабана. Материал через загрузочную воронку благодаря наклону перемещается в осевом направлении к разгрузочному отверстию. В зависимости от выбранного направления потока горячих газов к одному из отверстий печи пристраивают топку и обжиг проводят прямотоком, когда направление движения газов и материала совпадает, или противотоком. Последний вариант характеризуется пониженным расходом топлива, но повышенным пылеуносом.

Барабаны могут работать на любом виде топлива, удельный расход которого составляет около 5 % массы готового продукта. Для производства гипса применяют аппараты производительностью 5–15 т/ч. Вышеприведенные фракции щебня обжигаются отдельно.

Температура газов при входе в сушильный барабан около 900 °С — прямоток, 600–700 °С — противоток. До поступления в печь их могут разбавить воздухом до нужной температуры. Из печи они выходят с 160–180 °С при использовании первой схемы и около 100 °С — второй.

Обожженная гипсовая крупка поступает в расходный бункер шаровой мельницы либо направляется в камеру томления. Выдерживается продукт в течение 24–48 ч. Это способствует получению более однородного вяжущего, так как происходит дегидратация неразложившегося двуводрата и переход растворимого ангидрита в полуводный гипс. Размол материала ведется до остатка на сите 02 не более 10–12 %. Измельчают в одно- или двухкамерных шаровых мельницах.

Производство по этому способу непрерывное, легко поддается автоматизации. Как говорилось выше, существует несколько вариантов печей, позволяющих улучшить качество готового продукта. Получение вяжущего экономично, расход топлива в пределах 45–50 кг, электроэнергии 15–20 кВт·ч на 1 т. Гипс, произведенный таким способом, отличается пониженной водопотребностью 48–55 %. Это частично связано с использованием шаровых мельниц, придающих частичкам материала таблитчатую форму. Кроме того, при помоле при 120–130 °С происходит дегидратация остатков и выравнивается модификационный состав. Готовый продукт хранится в силосах круглого сечения диаметром 6–10 м.

1.3.5. Обжиг в кипящем слое

Подобный вид обжига обеспечивает большую поверхность контакта с теплоносителем, а следовательно, более высокую скорость дегидратации, исключаются перегревы материала. В качестве теплового агрегата используют аппараты кипящего (котел-дегидратор) либо виброкипящего слоя (рис. 13). В него подают гипсовую щебенку фракции 3–8 мм, размолотую в шахтной мельнице. Установки, кроме обжига, могут классифицировать материал по фракциям. К недостаткам относят повышенный расход электроэнергии для создания высокой скорости теплоносителя с целью образования кипящего слоя и несколько повышенный удельный расход теплоты.

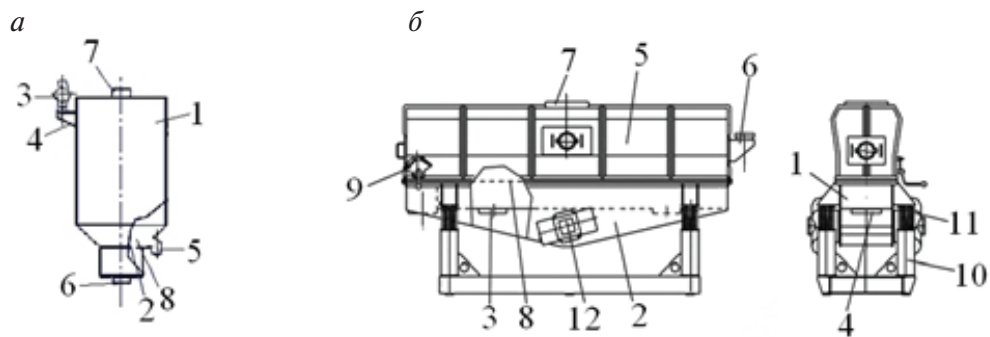


Рис. 13. Установки кипящего слоя:

a — аппарат стационарного кипящего слоя: 1 — обжиговая камера; 2 — газораспределительная решетка; 3 — загрузочный дозатор; 4 — загрузочный патрубок; 5 — разгрузочный патрубок; 6 — патрубок подачи теплоносителя; *б* — виброкипящего слоя: 1 — желоб; 2 — кронштейн; 3 — патрубок подвода теплоносителя; 4 — патрубок выгрузки продукта; 5 — крышка; 6 — загрузочный патрубок; 7 — патрубок отвода теплоносителя; 8 — перфорированный лист; 9 — заслонка; 10 — рама; 11 — пружины; 12 — вибропривод (рисунки с сайта http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/65/u_lectures.pdf)

Принцип работы установки следующий. Теплоноситель готовится в топке и смешивается с холодным воздухом в смесительной камере до ~ 950 °С. Это необходимо для прогрева слоя псевдооживленного материала до температуры дегидратации 140 °С. Он подается под газораспределительную решетку, на которую с помощью питателя загружается материал. Поток газа пронизывает слой со скоростью, выше первой скорости витания. Тем самым создается кипящий слой и происходит обжиг. Поддержание температуры в материале возможно ре-

гулировать только расходом сырья, так как изменять параметры работы теплоносителя не рекомендуется из-за достаточно жестких условий существования кипящего слоя. Производительность аппаратов, разработанных в нашей стране, порядка 50 тыс. т/год.

Основное отличие агрегатов с виброкипящим слоем — создание значительно меньшей скорости движения горячих газов. Кипящий слой создается за счет вибрации решетки, осуществляемой виброприводом. Таким образом, установка работает в обыкновенном режиме по теплоносителю. В аппаратах этого типа кипящий слой так же может образовываться в результате подачи теплоносителя под газораспределительную решетку. При их применении практически отсутствует комкование и истирание материала, кроме того, они могут работать как сепараторы, отделяя более мелкие, а следовательно, легкие частички полуводного гипса.

1.4. Производство высокопрочного технического гипса

Высокопрочный гипс — вяжущее, в составе которого преобладает α -модификация полуводного сульфата кальция. Получают термической обработкой двугидрата в герметических аппаратах под давлением водяного пара. Так же можно производить кипячением сырья в водных растворах некоторых солей с дальнейшей сушкой и размолом. Применяют для его производства только гипсовый камень 1 сорта. В результате тепловой обработки из сырья выделяется кристаллизационная вода в капельно-жидком состоянии и оно переходит в продукт, имеющий вид плотных крупных кристаллов. Затем полугидрат сушат в условиях, исключающих возможность его гидратации.

В зависимости от характера тепловой обработки способы производства подразделяются на:

- автоклавные. Они основаны на обезвоживании гипса под давлением в среде насыщенного пара. Подразделяются на такие, при которых:
 - обезвоживание осуществляется в автоклаве, а сушка в другом аппарате;
 - обезвоживание и сушку проводят в одном аппарате;
- термообработку в жидких средах. Обезвоживание идет в процессе кипячения при атмосферном давлении в водных растворах солей.

Кроме того, по источникам получения пара технологические схемы могут быть разделены с использованием:

- внешних источников пароснабжения;
- самозапарочных аппаратов.

1.4.1. Производство с отдельным пропариванием и сушкой (метод Ранделя и Дейлея)

Дробленый гипсовый камень с размером кусков 20–50 мм загружается в автоклавы. Процесс тепловой обработки состоит из первоначального прогрева до 50–55 °С, осуществляемого за счет вводимого в аппарат конденсата из двух сблокированных с ним, выпуска последнего после достижения материалом указанной температуры и пропаривания насыщенным водяным паром давлением 0,13–0,15 МПа в течение 5–6 ч [10].

После окончания термической обработки щебень выгружают и сушат в сушильном барабане. С целью предотвращения охлаждения пропаренный щебень выгружают на горячий, омываемый топочными газами транспортер, либо он изначально загружается в автоклав в специальных металлических корзинах, которые потом транспортируются на сушку. Такие предосторожности принимаются для исключения перехода полугидрата в дигидрат вследствие интенсивного испарения капельно-жидкой воды, заключенной в порах щебня.

1.4.2. Пропаривание и сушка в одном аппарате (демпферный способ)

Гипсовый камень в виде щебня фракции 10–40 мм пропаривается под давлением 0,13 МПа. Операции пропарки и сушки производят в автоклаве — запарнике (демпфере) (рис. 14). Dempfer представляет вертикально установленный стальной резервуар высотой 4 и диаметром 2,2 м. Он оборудован герметически закрывающимися люками: верхним для загрузки щебенки и нижним разгрузочным [3]. Внутри расположен дырчатый кожух — рубашка. Расстояние от нее до стенок 50 мм, а по центральной оси — не достигающая до дна перфорированная труба диаметром 500 мм. Устройство имеет аппаратуру контроля давления пара, который попадает внутрь по трубам 8.

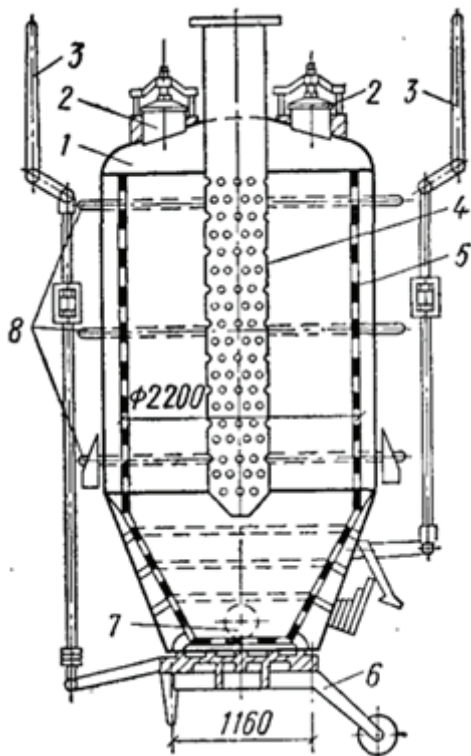


Рис. 14. Демпфер:

- 1 — резервуар; 2 — загрузочный люк;
 3 — механизм открытия разгрузочных люков;
 4 — перфорированная труба; 5 — рубашка;
 6 — затвор; 7 — разгрузочный люк;
 8 — паропровод

В загруженный запарник сначала подают насыщенный пар для тепловой обработки. Давление пара 0,13 МПа и температура 124 °С. Время подачи — 5 ч. За это время из гипсового сырья выделится вода в жидком состоянии. Полу-гидрат образуется в виде хорошо оформленных крупных кристаллов. По окончании прогрева давление пара снижается до атмосферного. Открывается люк трубы 4 и подают горячие топочные газы для сушки полученного продукта при 120–140 °С в течение 3–5 ч. Отработанные газы отводятся через люки внизу запарника. Весь цикл обработки занимает 10–12 ч. Высушенный материал размалывают в шаровых мельницах (рис. 15). К недостаткам способа относят значительную продолжительность тепловой обработки, повышенный расход топлива, малую возможность автоматизации процесса. Основной — резкое снижение

температуры материала, «температурный провал» при сбросе давления. Подобное охлаждение приводит к образованию «вторичного» двугидрата вследствие взаимодействия продукта с оставшейся в порах материала водой. Для преодоления этого были разработаны другие способы производства: в автоклавах, оборудованных патрубками для ввода «острого» пара и трубчатыми регистрами для перегретого (немецкий метод) или по методу С. С. Печуро.

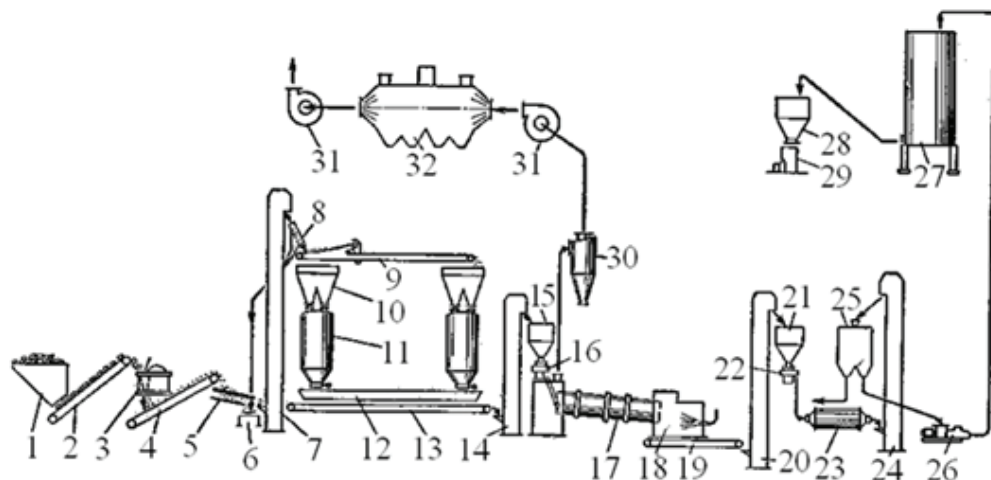


Рис. 15. Технологическая схема производства высокопрочного гипса:

1 — приемный бункер; 2 — пластинчатый питатель; 3 — щековая дробилка; 4 — ленточный транспортер; 5 — виброгрохот; 6, 9, 13, 19 — транспортеры; 7, 14, 20, 24 — элеваторы; 8 — грохот; 10, 15, 21, 28 — бункера; 11 — демпферы; 12 — разгрузочный бункер; 16, 22 — тарельчатые питатели; 17 — сушильный барабан; 18 — топка; 23 — шаровая двухкамерная мельница; 25 — сепаратор; 26 — пневмовинтовой насос; 27 — силос; 29 — упаковочная машина; 30 — циклон; 31 — вентилятор; 32 — электрофильтр (рисунок с сайта <http://helpiks.org/3-87444.html>)

1.4.3. Производство методом самозапаривания

При применении этого метода необходимый для процесса дегидратации водяной пар получается в начальный период тепловой обработки из испаренной гидратной воды гипсового камня. Внешний источник не используется. Конечным процессом изготовления является сушка и тонкий помол [10].

Скрамтаевым Б. Г. и Бульчевым Г. Г. предложены два типа самозапарников: вертикальный и вращающийся горизонтальный (см. рис. 16). Режимы работы аппаратов следующие.

Вертикальный самозапарник загружают щебнем фракции 10–50, оставляя над слоем материала зазор в 50–70 мм. Прогрев производится пропуском топочных газов с 600–700 °С через нагревательные трубы, расположенные внутри аппарата, в течение 2–4, либо паром, отобранном от соседних аппаратов, в течение 0,5–1 ч. Запаривание при поднятии давления до 0,13–6 и его сброс до 0,03 МПа с последующей выдержкой — 1,5 ч.

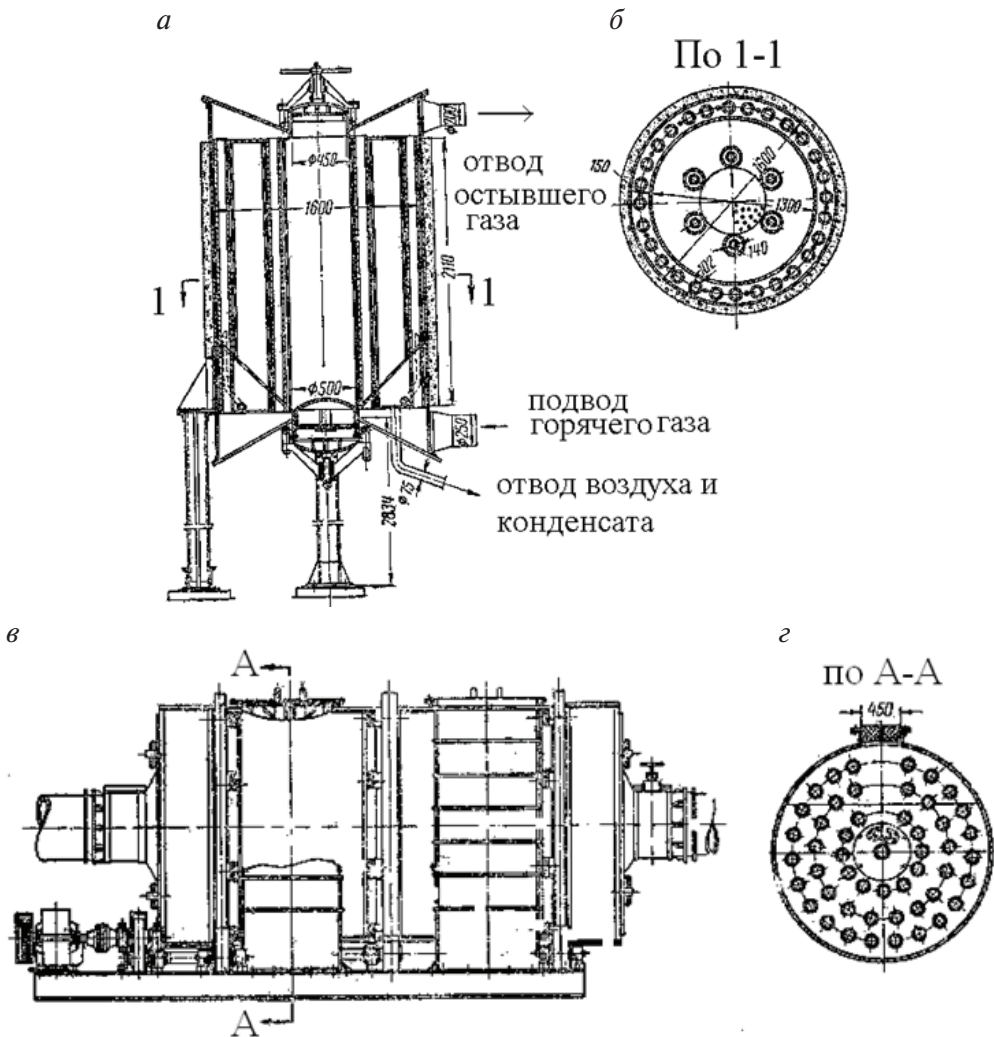


Рис. 16. Вертикальный и вращающийся самозапарники:

а — общий вид вертикального; *б* — разрез вертикального самозапарника; *в* — общий вид вращающегося; *г* — разрез (рисунки *а, б* — с сайта <http://www.ngpedia.ru>; *в, г* — с сайта [«http://www.ngpedia.ru»](http://www.ngpedia.ru))

После выдержки давление доводят до атмосферного, щебень сушат и аппарат разгружают. Затрачивают на эти операции соответственно 0,25, 3–4,5 и 0,5 ч. Общая длительность цикла составляет 14,5–18 ч.

Горизонтальный самозапарник наполняют щебнем фракции 0–25 мм в два приема, поворачивая его после каждой загрузки 3–4 раза. Степень заполнения ~ 0,9. Прогревают систему без герметизации ап-

парата в течение 0,5–0,75 ч, затем поднимают давление до 0,13 МПа и запаривают, затрачивая на это 5–5,5 ч. Давление регулируется сбросом излишка пара.

Сушка происходит в течение 6–7 ч и делится на два этапа:

- снижение давления с 0,13 до 0,03 МПа — 1,5 ч;
- после достижения атмосферного давления повышают температуру до 150–160 °С и выдерживают без доступа горячих газов в течение остального времени.

Общая длительность цикла, включая разгрузку, 12–14 ч.

Кроме вышеописанных способов, существуют и другие, например самозапаривание в автоклаве с внешним обогревом.

1.4.4. Производство гипса в жидких средах

Дегидратация двуводного сульфата кальция в жидкостях производится при температурах, исключающих возможность образования неоднородного по составу вяжущего. В качестве жидкой фазы могут применяться водные растворы солей или кислот, точка кипения которых 105–115 °С либо просто вода, нагретая до 97 °С. Хорошие результаты получаются при применении растворов хлористого магния, сернокислого магния или хлористого кальция. К последнему иногда добавляют хлористый калий (см. рис. 17) [10].

Жидкость, как известно, является идеальной средой для протекания химических реакций и перекристаллизаций, кроме того, теплопередача в такой среде значительно лучше. Если при обработке в автоклаве практически можно менять только один параметр — давление или температуру, то в данном случае на процессы можно влиять, изменяя не только эти параметры, но еще подбирая реагенты и их концентрацию, к тому же сам процесс дегидратации длится несколько минут в отличие от нескольких часов при использовании всех вышеописанных способов.

Основным недостатком считается получение конечного продукта в виде жидкой массы. Если ее нельзя сразу использовать в производстве конструкций, то необходимо включить в технологическую схему сушку вяжущего, что удорожает его стоимость. Если варке подвергают щебенку, то перед последней операцией необходимы процессы ее отмывки от солей.

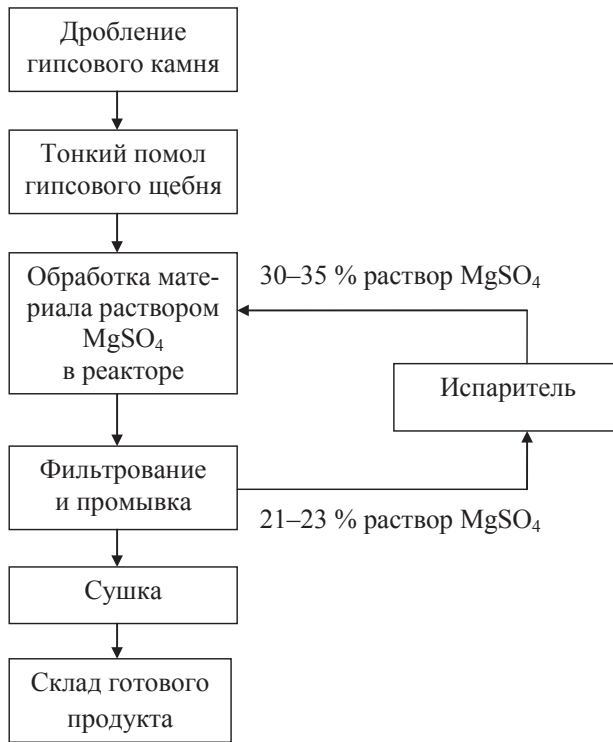


Рис. 17. Технологическая схема получения высокопрочного гипса варкой в растворе сернокислого магния (метод Шоха и Конингхейма)

1.5. Производство высокообжиговых вяжущих

Как отмечалось выше, к ним относятся ангидритовое вяжущее и высокообжиговый гипс (эстрих-гипс). Первое получают тонким помолом нерастворимого ангидрита со специальными добавками-катализаторами (активаторы твердения). В качестве последних используют различные сульфаты: Na_2SO_4 ; $NaHSO_4$; K_2SO_4 ; $FeSO_4$, либо материалы, содержащие некоторое количество свободной извести: доменный шлак, известь, доломит. Соли вводятся в состав в количестве 0,5–2, известь 2–3, доменный шлак 10–15, обожженный доломит 5–8%.

1.5.1. Производство ангидритового вяжущего

Основными технологическими операциями получения являются дробление, обжиг и помол ангидрита с активизаторами. Обжиг ведут при температуре 600–750 °С во вращающихся или шахтных печах с выносными топками (рис. 18) [2]. При использовании первых двухводный гипс предварительно измельчают до фракции 30–40, а вторых 50–100 мм. При более высокой температуре в обожженном продукте появляется свободная известь, которая снижает прочность вяжущего.

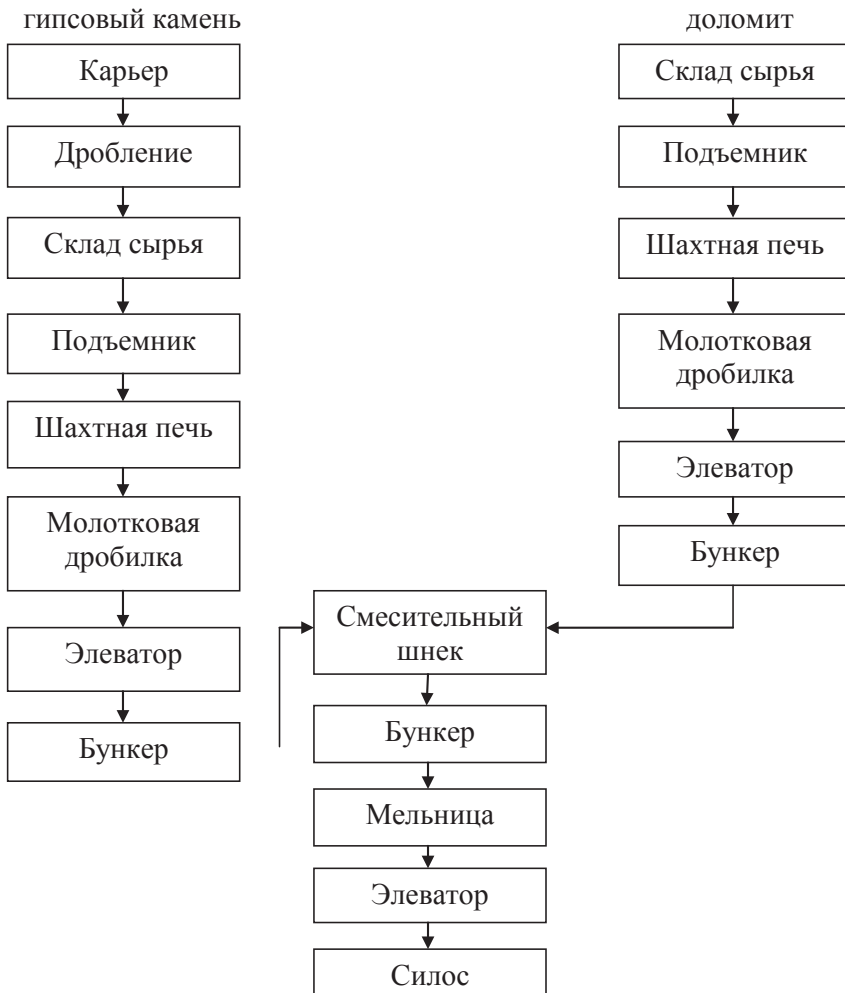


Рис. 18. Схема производства ангидритового вяжущего с применением в качестве катализатора обожженного доломита

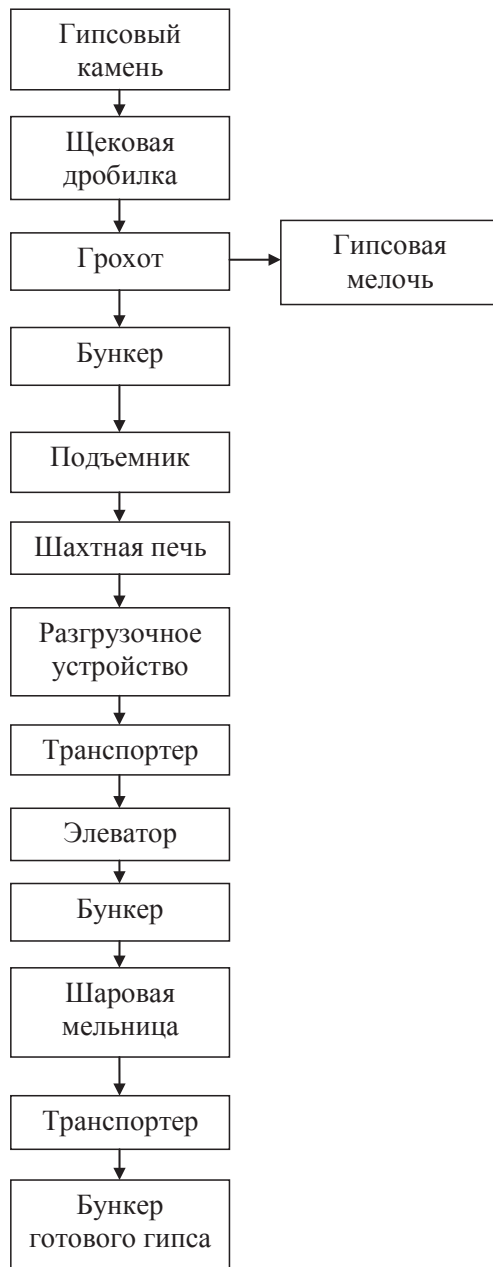


Рис. 19. Схема производства эстрих-гипса

Для предотвращения восстановления CaSO_4 в CaS в печь подают вторичный воздух, создающий окислительную атмосферу. В восстановительной среде некоторая часть сульфата кальция переходит в сульфид, который при гидратации приводит к неравномерности изменения объема. Длительность обжига 3–4 ч. Перед последующим помолом ангидрит дробят в молотковых дробилках, а катализаторы — соли — подсушивают. Совместный помол осуществляют в коротких шаровых мельницах.

При применении природного ангидрита технологический процесс упрощается: сначала сушка при 170–180 °С, потом дробление и размол с катализаторами.

1.5.2. Производство высокообжигового гипса

Получают обжигом двухводного гипса при температуре 800–1000 °С с последующим измельчением (см. рис. 19). Исследованиями А. В. Волженского установлено, что эстрих-гипс лучшего качества получается из сырья, в котором равномерно распределено 3–4% доломитов или известняков и 5–7% глинистых примесей [2]. Первые образуют дополнительное количество свободного оксида кальция, вторые — снижают температуру разложе-

свободного оксида кальция, вторые — снижают температуру разложе-

ния ангидрита, которая зависит от чистоты, физических свойств сырья и состава примесей. Однако при значительном количестве карбонатов CaO образуется больше, чем требуется.

Состав полученного вяжущего — безводный сернокислый кальций и небольшое количество ускорителя твердения — оксида кальция, образующегося при частичном разложении CaSO_4 :



Получаемый таким образом оксид кальция отличается от того, который образуется при разложении карбонатов. Он не карбонизируется и не гидратируется водяными парами, поэтому часть исследователей считает, что образуется не свободный CaO, а основной сульфат типа $n\text{CaO} \cdot m\text{CaSO}_4$.

Оптимальный состав вяжущего, мас. %:

- нерастворимый ангидрит 75–85;
- свободный оксид кальция или в составе водоразлагаемых основных сульфатов, силикатов, алюминатов и ферритов 2–4;
- полуводного гипса 8–15;
- примесей глинистых веществ не более 7–10;
- CaS не более 0,1.

1.6. Производство безобжигового вяжущего

Гипсовый цемент изготавливают путем тонкого помола гипсового камня в шаровой мельнице по сухому или мокрому способу с введением активизирующих добавок [10]. Твердение такого вяжущего происходит благодаря тому, что тонкоизмельченный гипс обладает способностью перекристаллизовываться вследствие образования пересыщенных растворов. Чем тоньше измельчено сырье, тем полнее протекает процесс. Однако такой помол сложно осуществить на практике из-за налипания тонких частичек материала на оборудование, он достаточно дорогостоящий, поэтому промышленное производство данное вяжущее не получило. При мокром способе помола вводят не менее 50 % воды от веса вяжущего. В качестве активизаторов используют сульфат-

ные соединения K_2SO_4 , $NaHSO_4$, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$. Особенности производства ангидритового цемента рассмотрены в п. 1.5.1.

1.7. Переработка гипсосодержащих отходов

Наличие огромного количества разнообразных гипсосодержащих отходов требует соответственно и различных способов их переработки. Учитывая, что основным отходом на среднем Урале является фосфогипс, рассмотрим в основном способы получения вяжущих из него.

Качество фосфогипса как сырья определяется не только химическим и гранулометрическим составами, и данными минералогии, но и показателем марочности сырья.

Химический показатель марочности сырья — K_M предложен для прогнозирования прочностных свойств получаемых вяжущих:

$$K_M = \frac{(CaO+SO_3) - \sum \text{оксидов примесей}}{CaO+SO_3}. \quad (16)$$

Являясь эмпирическим коэффициентом, этот показатель позволяет управлять технологией получения вяжущего из фосфогипса.

По данным В. В. Русиной, в нашей стране разработан ряд технологических приемов переработки отхода и намечены основные пути его использования в промышленности строительных материалов:

- замена природного гипса — регулятора сроков схватывания в цементной промышленности;
- получение гипсового вяжущего, что можно осуществить по нескольким схемам (см. рис. 20);
- получение гипсоцементно-пуццоланового и других смешанных вяжущих веществ [11].

По схеме I (см. рис. 20, а) при переработке в варочных котлах образуется β -модификация полуводного сульфата кальция. По второй (см. рис. 20, б) при двустадийной обработке после первого этапа получается частично гидратированный продукт, используемый для производства гипсобетонных изделий, а после второго — гранулы двугидрата для цементной промышленности. В качестве твердого активатора используют любой силикатосодержащий компонент, жидкого — во-

дный раствор серной, кремнефтористоводородной или другой сильной кислоты. По последней схеме сырье обрабатывается в жидкой среде при добавлении поверхностно-активных веществ с последующей обработкой в автоклавах. В процессе перекристаллизации гипсосодержащих отходов присутствующие в них вредные примеси растворяются и переходят в жидкую фазу и в значительной степени отделяются при фильтрации. Получаемая α -модификация может быть использована для изготовления почти всего ассортимента гипсовых изделий.

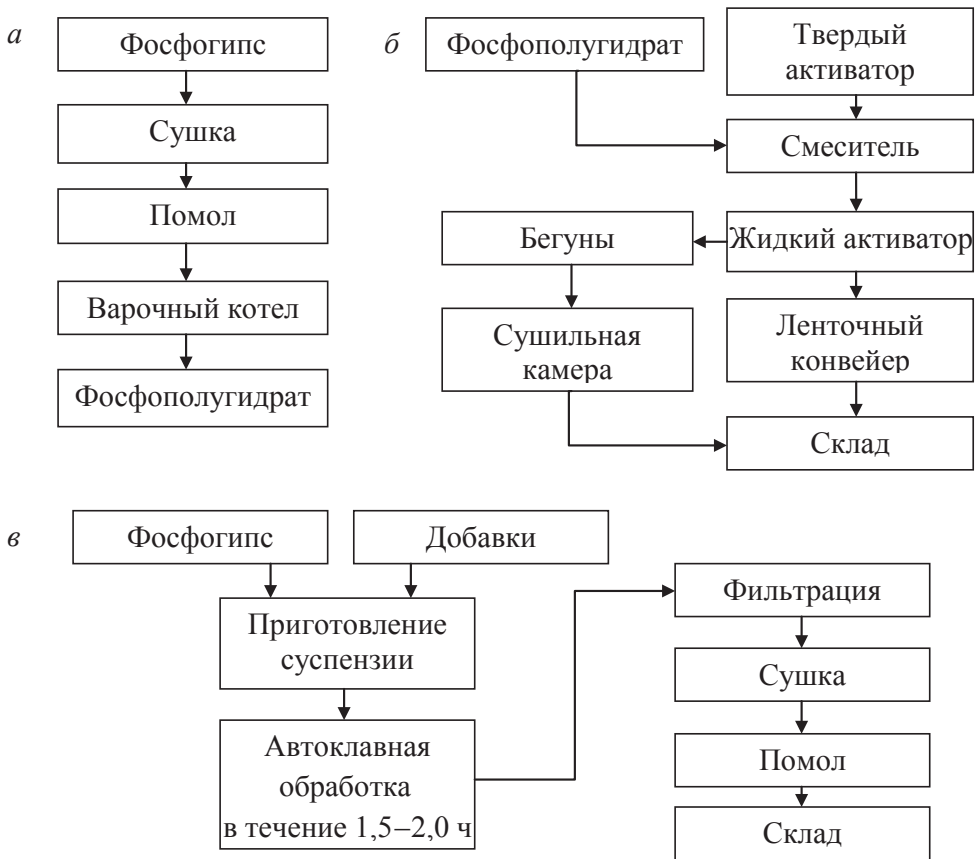


Рис. 20. Схемы получения гипсовых вяжущих из фосфогипса:

а — β -модификации; *б* — гидратированного продукта и гранул; *в* — α -модификации (схемы из учебного пособия: Русина В. В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2007)

Технология переработки фосфогипса, разработанная в Литовском НИИ строительства и архитектуры, основана на создании условий для

прохождения реакции превращения активных форм фосфатов в труднорастворимые соединения типа гидроксилapatита — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 21) [12]. Для этого его нейтрализуют известью в жидкой пульпе с последующим фильтрованием до влажности 20–30 %. После этого он сушится в сушильном барабане и поступает на дегидратацию в гипсоварочный котел. Свойства получаемого строительного гипса следующие: водопотребность 60–70 %, начало схватывания 6–12, конец 10–20 мин, прочность в возрасте 2 часов на сжатие 5–6, изгиб 2,4–3,0 МПа.

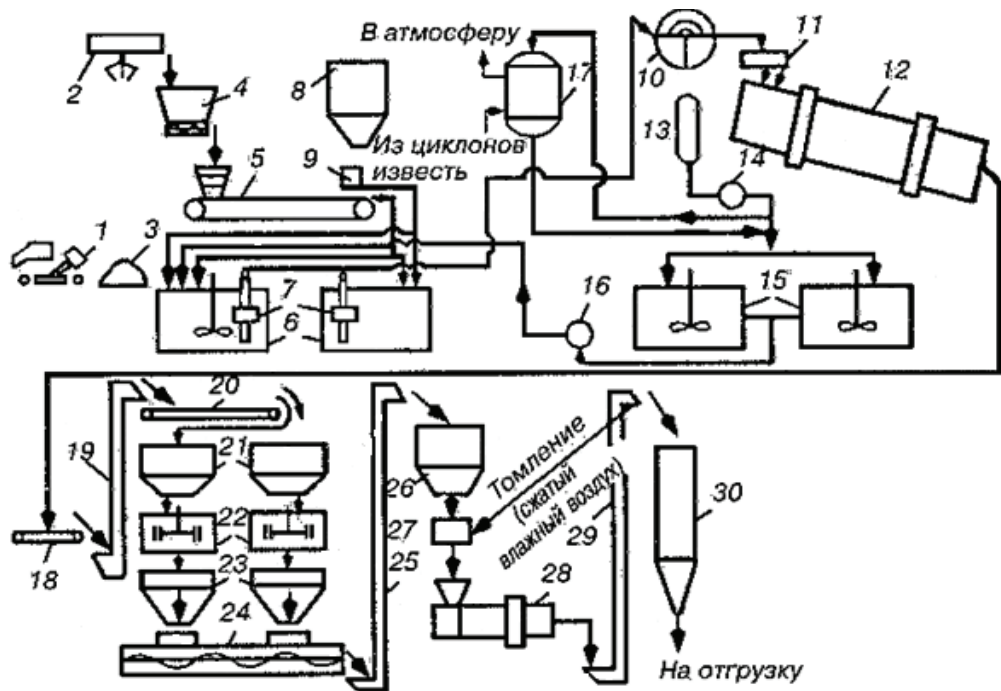


Рис. 21. Схема производства гипса по методу Литовского НИИ строительства и архитектуры:

1 — транспорт с фосфогипсом; 2 — мостовой грейферный кран; 3 — склад сырья; 4 — винтовой питатель; 5, 18, 20 — конвейер; 6 — реактор для нейтрализации пульпы; 7, 14, 16 — насос; 8 — бункер оксида кальция; 9 — весовой дозатор; 10 — вакуум-фильтр; 11 — питатель; 12 — сушильный барабан; 13 — ресивер; 15 — сборник фильтра; 17 — скруббер; 19, 25, 29 — элеватор; 21, 26 — бункер; 22 — гипсоварочный котел; 23 — бункер томления; 24 — винтовой конвейер; 27 — дозатор; 28 — шаровая мельница; 30 — бункер готового продукта (рисунок из учебно-справочного пособия: Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. Ростов-на-Дону: «Феникс», 2007)

Фирма Кнауф разработала три способа переработки фосфогипса в вяжущее в зависимости от области дальнейшего использования

(рис. 22) [12]. В первом — начальный продукт промывают, флотируют, удаляя водорастворимые и твердые примеси, и дегидратируют в котлах. Полученное вяжущее идет на производство гипсокартона и плит.

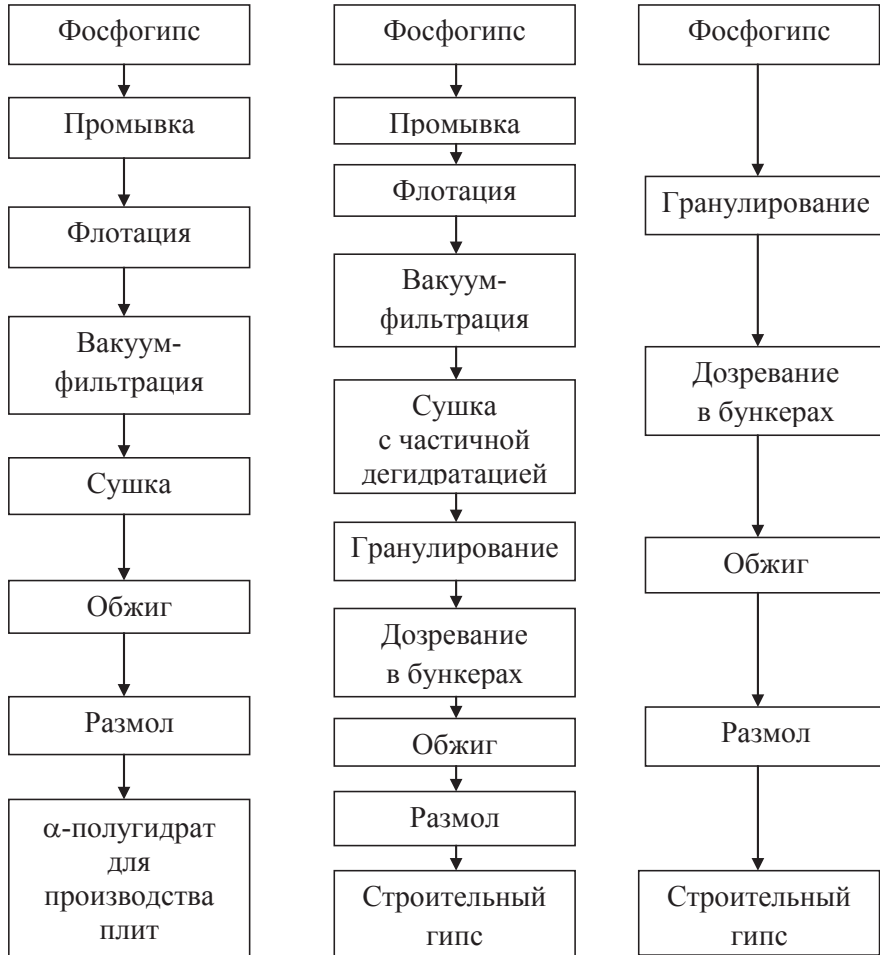


Рис. 22. Схемы процесса получения гипсовых вяжущих методами фирмы Кнауф (рисунок из учебно-справочного пособия: Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. Ростов-на-Дону: Феникс, 2007)

Второй вариант подходит для состава с соотношением фосфогипса к ангидриту $1/3 : 2/3$. Очистка — как и в первом варианте. Ее степень можно снизить за счет уменьшения дозировки реагентов во время флотации. При грануляции к дегидратированному материалу добавляют воду и вещества, осаждающие нерастворимые соединения фосфора.

После выдерживают в реакторах. В процессе выдержки идет образование фосфатов, которое заканчивается во время обжига.

Последний способ предназначен для выпуска полугидратного фосфогипса непосредственно в производстве фосфорной кислоты. В данном случае необходимость первых четырех стадий очистки отпадает из-за небольшого количества примесей, содержащихся в полугидрате, по сравнению с дигидратом.

Вредные примеси в фосфогипсе трудно поддаются отмывке водой или нейтрализации из-за своего частичного включения в кристаллы сульфата кальция (<http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-72>). В основном производстве побочный продукт выделяется в виде водной суспензии, состоящей из высокодисперсных частиц. Комплексно используя апатиты и фосфориты для нужд производства, как удобрений, так и строительных материалов, можно одновременно решить и природоохранную проблему.

Наличие в гипсовых отходах указанных примесей обуславливает их кислотность $pH = 2-5$, что осложняет изготовление из них гипсовых и ангидритовых вяжущих по технологиям, применяющимся при производстве их из природных материалов. Кислоты и фториды вызывают повышенную сорбцию паров воды в изделиях, снижают их морозостойкость и прочность. Кроме того, металлическое оборудование, используемое при производстве вяжущих и их применении, подвергается интенсивной коррозии. Улучшению качества отходов способствует промывка их водой. Производится это для более полного удаления данных примесей. По такому способу работает предприятие в г. Воскресенске по изготовлению α -полуводного гипса методом автоклавной обработки отмытого фосфогипса. Продукт показывает марки Г-25–Г-35. Однако промывка отходов требует большого количества воды, что усложняет производство и удорожает вяжущее.

ВНИИСТРОМом была разработана методика изготовления полугидрата с прочностью до 15 МПа через 2–4 ч из фосфогипса. Она предусматривает 2–13 % добавку извести для нейтрализации вредных примесей и повышения значения pH среды до 7–10. Термообработка осуществляется в автоклаве. Из продукта успешно готовились гипсоцементно-пуццолановые вяжущие (ГЦПВ).

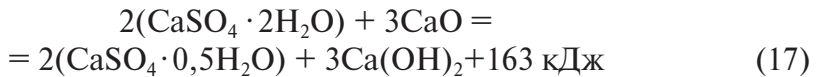
По методу ВНИИСТРОМа, предложенному В. В. Иваницким, В. П. Плетневым, П. Ф. Гордашевским, высокопрочный α -полуводный гипс стало возможным получать после обработки фосфогипсовой су-

спензии. В нее до автоклавной обработки вводили портландцемент с активной минеральной добавкой. Более эффективным считается добавка в суспензию предварительно гидратированного цемента с фосфогипсом. Коэффициент размягчения продукта при этом достигает 0,6.

Данные МИСИ им. В. В. Куйбышева показывают, что α -полуводный гипс можно получать и в кислой, и в щелочной среде. При вводе в полугидрат сульфата кальция цемента совместно с активной минеральной добавкой получается смешанное водостойкое вяжущее (ГЦПВ). Его сроки схватывания в пределах 20–40 мин, прочность при сжатии 30–40 МПа и коэффициент размягчения 0,7–0,8.

Изготовление α - или β -модификаций вяжущих, используя непромытые отходы, усложняет технологию получения таких веществ и изделий из них из-за необходимости применения кислотостойкой аппаратуры. Полугидрат из такого сырья при его предварительном обезвоживании до влагосодержания 5–10 % при одновременной добавке 3–5 % извести по массе получают в варочных котлах при 150–180 °С.

Результативным считается получение сухих смесей из фосфогипса и негашеной извести не просто смешиванием компонентов, а обжигом двуводного фосфогипса за счет теплоты гашения молотой негашеной извести. При этом происходит экзотермическая реакция:



Исходный отход и оксид кальция в тонкомолотом состоянии тщательно смешивают (например, в бегунах) в соотношении примерно 1 : 0,8–1 : 1,1. Последнее зависит от активности извести и влажности первого вещества. После чего их быстро направляют в емкость, в которой происходит реакция при 140–160 °С. Используя данную технологию, обязательно нужно предусматривать мероприятия для предотвращения выделения пыли в помещение. Охлажденная смесь применяется для изготовления камней, штукатурных растворов прочностью 1,5–2,5 МПа. При этом ввод активных добавок (трепел, зола и т. п.) в количестве 20–40 % по массе смеси повышает ее водостойкость.

Высокая влажность сульфосодержащих отходов требует разработки способов использования их без сушки и обжига совместно с другими вяжущими в виде дисперсных смесей, в которых отходы работают как заполнители с активными свойствами. Исследованиями МИСИ

им. Куйбышева совместно с Оргстройпроектом (А. В. Волженский, Ю. Д. Чистов, А. И. Кораблинов, В. А. Приходько и др.) доказана возможность получения водостойких изделий прочностью до 2–6 МПа при сочетании фосфогипсовых необожженных отходов с известью, цементом и активными минеральными добавками. Производство изделий сводится к тщательному смешению всех компонентов, формованию из пластичных масс и их сушке. Подобные смеси можно применять для устройства оснований дорог и изготовления окатышей, применяемых в качестве гипсовой добавки при помоле портландцементного клинкера вместо природного двухводного гипса.

Высокоподвижные суспензии из указанных компонентов пригодны для заполнения выработок полезных ископаемых в шахтах. Это использование вредных фосфогипсовых отходов считается особо перспективным по экономической эффективности, простоте и возможности масштабного возврата всех компонентов добытых фосфорсодержащих руд в народное хозяйство.

При обжиге фосфогипсовых отходов с добавками алюмокремнеземистых материалов (глины, золы, горелых пород и т. п.) при 800–1100 °С возможно получение водостойких ангидритовых вяжущих с прочностью при сжатии образцов из малоподвижного теста через 28 сут твердения, до 20–30, а из растворов с песком — до 10–15 МПа. Они могут применяться для дорожного строительства и изготовления армированных изделий.

Радикальное решение — применение гипсовых отходов по принципу безотходной технологии, когда они с золой, глинами или другими материалами, состоящими преимущественно из кремнезема и глинозема, перерабатываются в серную кислоту и портландцемент.

В Белгородском государственном технологическом университете им. В. Г. Шухова на основе отходов витаминного и цитрогипса удалось получить вяжущие с физико-механическими свойствами, представленными в табл. 5 (<http://www.km.ru/referats>).

Сульфогипс — один из наиболее чистых отходов. Из него по упрощенной технологии, включающей термическую обработку и размол, можно получать строительный гипс марок Г2–Г4 (рис. 23) [12].

Большой аппарат по получению полуводного гипса из сульфогипса работает в г. Шраннау (ФРГ) (<http://www.kar-met.su>). Последний — отход местных ТЭЦ — авто- или железнодорожным транспортом доставляют к месту утилизации, где он хранится в крытом складе вместимо-

стью 5 тыс. т. Перед использованием его усредняют и с влажностью 6–10 % отправляют на установку производительностью 38 т/ч по сырью. Нагреванием его дегидратируют до полуводного. Затраты тепловой энергии при этом 375 кВт/ч на 1 т исходного продукта. Обслуживает аппарат 1 чел. Готовое вяжущее известно в Европе под торговой маркой Fermacell. Оно используется для производства армированных волоконных гипсовых плит.

Таблица 5

Свойства гипсовых вяжущих из техногенного сырья

| Способ дегидратации | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин | | Предел прочности при, МПа | |
|---------------------|-----------------------|------------------------|-------|---------------------------|--------|
| | | начало | конец | изгибе | сжатии |
| Витаминный гипс | | | | | |
| Сухой | 68 | 1,5 | 3,5 | 2,1 | 2,8 |
| Мокрый | 43 | 2,0 | 5,0 | 3,8 | 10,2 |
| Мокрый | 41 | 16,5 | 26,0 | 8,5 | 20,3 |
| Цитрогипс | | | | | |
| Сухой | 63 | 2,5 | 4,0 | 3,5 | 5,3 |
| Мокрый | 38 | 8,5 | 12,0 | 4,1 | 10,4 |

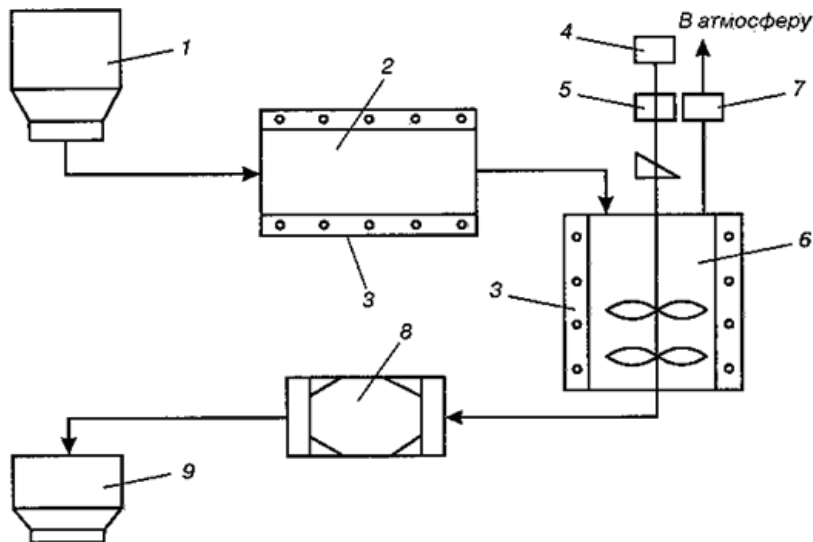


Рис. 23. Технологическая схема производства строительного гипса из сульфогипса: 1 — бункер; 2 — сушильная печь; 3 — термоэлектронагреватели; 4 — электродвигатель; 5 — редуктор; 6 — гипсоварочный котел; 7 — вентилятор; 8 — шаровая мельница; 9 — бункер готовой продукции (рисунок из учебно-справочного пособия: Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. Ростов-на-Дону: Феникс, 2007)

На ТЭЦ г. Бернхайма (ФРГ) сульфогипс перерабатывают применяя технологию Sicowa Pro Mineral process. Она предусматривает брикетирование отхода с добавками ПАВ, твердение формовок в штабелях, последующую тепловую обработку их при 130 °С в автоклаве с получением полуводного гипса, сушку материала при 65–120 °С, его измельчение до удельной поверхности цемента. Готовый продукт используют при изготовлении самонивелирующихся полов и в составе набрызг-бетона.

Фирма Knauf (Ufafen, Германия) на крупнейшем в стране гипсовом заводе ежегодно утилизирует 700 тыс. т гипса, уловленного при десульфурации отходящих газов ТЭЦ в г. Шкопау. В Японии этот же отход, получаемый в результате очистки газов заводов цветной металлургии, применяют для изготовления сухой гипсовой штукатурки в префектуре Конагава (Isozaki). На цементных заводах Америки сернистый гипс, а также титаногипс и отходы производства гипсовых перегородок добавляют в цемент как регулятор сроков схватывания. В этом качестве он может заменять природный гипс на 65–100%. На двух электростанциях Франции отходящие газы обессеривают с помощью извести, вдуваемой в топку совместно с топливом. Образующаяся летучая зола — сульфатизированная. Исследования показывают, что она может использоваться в основании дорожных покрытий как вяжущее для обработки гравийно-песчаных смесей.

В некоторых случаях утилизация сернистого гипса может быть затруднена из-за присутствия вредных компонентов, попадающих в него при десульфурации. Для их иммобилизации предлагается добавлять в сульфогипс другие отходы, например, при пескоструйной обработке материалов или формовочного песка, смесь после увлажнения и прессования подвергают обработке в автоклаве при 150–350 °С и давлении 0,5–2,0 МПа.

1.8. Твердение гипсовых вяжущих

Схватывание и твердение обеих модификаций полуводного гипса обусловлено переходом их при взаимодействии с водой в двугидрат:



Существует несколько теорий, описывающих протекающие при этом процессы.

По теории Ле Шателье (1887 г.) в результате смешивания полуводного гипса с водой он растворяется с образованием насыщенного раствора. В нем он взаимодействует с H_2O и переходит в двуводное состояние. Так как растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ составляет около 8, а $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ около 2 г/л, то раствор становится пресыщенным по отношению к последнему, что приводит к возникновению условий для образования зародышей кристаллов и выделения их. Это вызывает уменьшение концентрации полугидрата и создает возможность для растворения новых порций вяжущего.

По мере выделения из раствора новых порций двуводного гипса кристаллики его растут, переплетаются и обуславливают схватывание и твердение исходной водогипсовой смеси. Нарушение структуры твердеющего двуводного гипса после начала схватывания приводит к резкому снижению прочности. Таким образом, это свойство обозначается в результате механического переплетения отдельных сростков кристаллов гидрата, т. е. камневидная структура обеспечивается в основном силами трения.

Заслугой Ле Шателье является то, что он первый указал на существование в природе такого явления, как твердение, наряду с другими самостоятельными процессами — растворением, кристаллизацией. Однако со временем появилось много факторов, которые не попадали под описание данной теорией: в процессе взаимодействия порошка с жидкостью может образовываться более растворимое соединение, а форма частиц гидрата может быть сферической, что делает их неспособными переплетаться между собой. При этом твердение может так же наблюдаться, а прочность системы иногда выше, чем у гипса.

В соответствии с теорией Михаэлиса (1909 г.) при проникновении молекул воды в поверхностные слои частичек вяжущего вещества получается коллоидная масса, состоящая из мельчайших частиц гидрата. Ее твердение связано с возникновением коагуляционной структуры между частицами продукта гидратации. Прочность такой системы возрастает в зависимости от степени уплотнения геля — по мере увеличения глубины отсасывания жидкости у зерен изначального вещества или вследствие удаления воды при высыхании.

Заслуга Михаэлиса состоит в том, что он впервые обратил внимание на роль коллоидно-химических явлений при твердении. Однако

в настоящее время существуют многочисленные вяжущие системы, которые, несмотря на отсутствие гелей в своей структуре, показывают достаточно высокие прочностные и прочие свойства.

По теории Байкова (1930 г.) процессы твердения можно разделить на три периода:

- первый начинается с момента смешивания полугидрата с водой, который растворяется и образует насыщенный раствор;
- во время второго вода взаимодействует с полуводным гипсом с прямым присоединением ее к твердому веществу. Это приводит к возникновению двухводного сульфата кальция в виде высокодисперсных кристаллических частичек и образованию коллоидной массы в виде геля, что сопровождается схватыванием системы;
- в третий частички двуводрата коллоидных размеров перекристаллизуются с образованием более крупных кристаллов, что сопровождается твердением системы и ростом ее прочности.

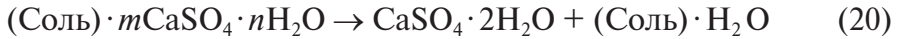
Таким образом, данная теория содержит элементы двух предыдущих. По Байкову эти периоды не следуют строго один за другим, а накладываются так, что в твердеющей системе одновременно протекают все процессы. Дальнейшее высыхание затвердевшей системы приводит к значительному росту прочности.

Теория Ребиндера (1952 г.) рассматривает процессы схватывания и твердения как развивающуюся во времени совокупность процессов гидратации, самопроизвольного диспергирования частиц вяжущего, образования тонкодисперсных коагуляционных структур и создания на их основе кристаллизационной структуры гидратных новообразований [2].

Развитие структуры твердения происходит в два этапа. В течение первого происходит формирование каркаса структуры с возникновением контактов срастания между кристалликами новообразований. Во время второго эти контакты не возникают, а происходит обрастание уже имеющегося каркаса. Оно приводит, с одной стороны, к повышению прочности структуры, с другой — служит причиной появления внутренних напряжений, снижающих ее. Заслуга Ребиндера состоит в том, что он впервые перенес представления физико-химической механики на процессы твердения и образования прочных структур.

Процесс твердения высокообжиговых гипсовых вяжущих по Будникову заключается в гидратации нерастворимого ангидрита с после-

дующей его перекристаллизацией. В присутствии воды и катализатора на поверхности частичек ангидрита образуется неустойчивый сложный гидрат, который затем распадается с образованием двугидрата:



Двугидрат выделяется сначала в коллоидном состоянии, а потом кристаллизуется. Период образования значительного количества мелкодисперсного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сопровождается выделением теплоты. В это время происходит схватывание, а процессы перекристаллизации ведут к твердению.

Более быстрому протеканию процессов способствует добавление небольшого количества полугидрата — до 10%. В первые часы прочность ангидритового вяжущего повышается, затем наступает некоторый спад, который можно объяснить распадом неустойчивого сложного гидрата. После этого прочность опять растет довольно длительное время. В результате твердения количество связанной воды постепенно возрастает, однако, даже спустя 3 месяца, ее количество составляет 8–14%, что свидетельствует о неполном прохождении реакции гидратации вяжущего.

1.9. Свойства гипсовых вяжущих и их применение

Строительный и высокопрочный гипсы по своим свойствам примерно одинаковы. Главное различие стоит в показаниях прочности. Плотность для обоих видов колеблется в пределах 2600–2750 кг/м³, плотность в рыхлонасыпанном состоянии 800–1100, в уплотненном 1250–1450 кг/м³. Теоретически для гидратации полуводного сульфата кальция до двуводного необходимо 18,6% воды от массы вяжущего. Практически для получения теста нормальной густоты β-модификация требует 50–70, а α-модификация 30–40% воды. Затвердевший гипс представляет собой твердое тело с высокой пористостью, достигающей 40–60% и более. Естественно, что с увеличением количества воды затворения этот показатель возрастает, а прочность снижается (рис. 24).

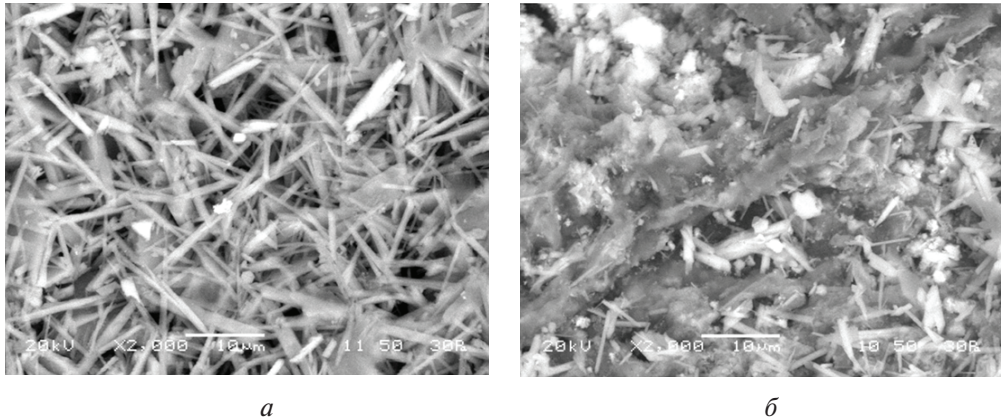


Рис. 24. Микроструктура гипсового камня при увеличении $\times 2000$:

a — оптимального состава; *б* — не входящего в оптимальную область (рисунок с сайта <http://dis.podelise.ru/text/index-19006.html?page=3>)

Водопотребность вяжущего увеличивается с повышением степени его измельчения. Вместе с тем размол материала до удельной поверхности $250\text{--}300\text{ м}^2/\text{кг}$ даже при некотором увеличении водопотребности смеси приводит к повышению прочности гипсовых отливок. Введение в состав вяжущего замедлителей схватывания значительно снижает величину этого свойства.

Физико-механические свойства вяжущего регламентируются ГОСТ 125—79 [13]. В зависимости от сроков схватывания различают виды вяжущих — быстротвердеющее, нормальнотвердеющее, медленнотвердеющие (табл. 6). Для фарфорофаянсовой и керамической промышленности изготавливают вяжущие со сроками схватывания, установленными для нормальнотвердеющего гипса.

Таблица 6

Технические требования к схватыванию гипсовых вяжущих

| Вид вяжущего | Индекс сроков твердения | Сроки схватывания, мин | |
|---------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|
| | | начало, не ранее | конец, не позднее |
| Быстротвердеющий | А | 2 | 15 |
| Нормальнотвердеющий | Б | 6 | 30 |
| Медленнотвердеющий | В | 20 | не нормируется |

Сроки схватывания зависят от свойств сырья, технологии изготовления, длительности хранения, количества вводимой воды, температуры вяжущего и воды, интенсивности перемешивания, наличия доба-

вок. Они ускоряются при затворении гипса пониженным количеством воды, по сравнению с тем, которое требуется для получения теста нормальной густоты, и наоборот.

Повышение температуры гипсового теста до 40–45 °С так же способствует ускорению схватывания, а вот выше этого — замедлению. При 90–100 °С этот процесс прекращается. Объясняется это тем, что при указанных и более высоких температурах растворимость полугидрата меньше дигидрата, в результате прекращается переход первого во второй.

Быстрое схватывание является в большинстве случаев положительным свойством гипсовых вяжущих, позволяющим быстро извлекать изделие из форм. Однако в ряде случаев оно нежелательно, поэтому для его регулирования применяют различные добавки. Их влияние на скорость схватывания характеризуют по Т. И. Розенбергу коэффициентом скорости твердения:

$$C = \frac{\tau_k}{\tau_{k_0}}, \quad (21)$$

где τ_k — время кристаллизации гипса в присутствии добавки, мин;
 τ_{k_0} — время кристаллизации чистого гипса, мин.

Если $C < 1$, то добавка ускоряет схватывание, а при $C > 1$ — замедляет.

По механизму действия В. Б. Ратинов разделил их на четыре класса.

Первый класс — добавки, изменяющие растворимость вяжущего и не вступающие с ним в химические реакции. Схватывание ускоряется при введении NaCl, KCl или Na₂SO₄ и замедляется, если добавить аммиак либо этиловый спирт. Некоторых из этих веществ могут работать и как ускорители и как замедлители в зависимости от их концентрации, например хлорид натрия.

Второй класс — вещества, реагирующие с вяжущим с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений. Они образуют на поверхности гипса защитные пленки, в результате чего гидратация замедляется. К таким веществам относят борную кислоту, буру, фосфат натрия.

Третий класс — вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации. Они ускоряют схватывание. Для гипсовых вяжущих такими веществами являются CaSO₄·2H₂O или CaHPO₄·2H₂O.

Четвертый класс — поверхностно-активные добавки. Они адсорбируются частичками полуводного и двуводного гипса и замедляют

скорость образования зародышей кристаллов. При этом тесто получает повышенную подвижность при низком водогипсовом отношении. К ним относят сульфитно-дрожжевую бражку, известково-клеевой и кератиновый замедлитель.

В зависимости от степени помола виды вяжущих приведены в табл. 7. Для фарфорофаянсовой и керамической промышленности изготавливают гипс тонкого помола с максимальным остатком на сите с ячейками размером в свету 0,2 мм не более 1 %. Изготовитель должен определять удельную поверхность вяжущего тонкого помола не менее одного раза в месяц и указывать ее значение в документе установленной формы.

Таблица 7

Виды гипсовых вяжущих в зависимости от тонкости помола

| Вид вяжущего | Индекс степени помола | Максимальный остаток на сите с размером ячеек в свету 0,2 мм, %, не более |
|-----------------|-----------------------|---|
| Грубого помола | I | 23 |
| Среднего помола | II | 14 |
| Тонкого помола | III | 2 |

Вяжущие, применяемые в фарфорофаянсовой, керамической и других отраслях промышленности, должны дополнительно соответствовать требованиям, указанным в табл. 8, а высшей категории качества — в табл. 9.

Таблица 8

Технические требования к вяжущим, применяемым в фарфоро-фаянсовой и других отраслях промышленности

| Наименование показателя | Фарфорофаянсовая промышленность | Другие отрасли промышленности |
|--|---------------------------------|-------------------------------|
| Объемное расширение, %, не более | 0,15 | 0,2 |
| Примеси, не растворимые в соляной кислоте, %, не более | 1,0 | 1,0 |
| Содержание металлопримесей в 1 кг гипса, мг, не более | 8 | 8 |
| Водопоглощение, %, не более | 30 | — |

Таблица 9

Технические требования к вяжущим высшей категории

| Наименование показателя | Для изготовления строительных изделий и производства строительных работ | Для фарфорофаянсовой и керамической промышленности |
|--|---|--|
| Марка вяжущего, не ниже | Г-5 | Г-10 |
| Максимальный остаток на сите 02, %, не более | 12 | 0,5 |
| Примеси, не растворимые в соляной кислоте, %, не более | — | 0,5 |

В зависимости от предела прочности на сжатие различают марки гипсовых вяжущих от Г-2 до Г-25 (табл. 10).

Таблица 10

Минимальный предел прочности марки гипсового вяжущего, МПа

| Марка вяжущего | Предел прочности стандартных образцов в возрасте 2 ч, не менее | |
|----------------|--|-------|
| | сжатие | изгиб |
| Г-2 | 2 | 1,2 |
| Г-3 | 3 | 1,8 |
| Г-4 | 4 | 2,0 |
| Г-5 | 5 | 2,5 |
| Г-6 | 6 | 3,0 |
| Г-7 | 7 | 3,5 |
| Г-10 | 10 | 4,5 |
| Г-13 | 13 | 5,5 |
| Г-16 | 16 | 6,0 |
| Г-19 | 19 | 6,5 |
| Г-22 | 22 | 7,0 |
| Г-25 | 25 | 8,0 |

Прочность на сжатие затвердевшего гипса и изделий из него зависит от их влажности. Даже сорбционное увлажнение до 0,5–1 % сухого гипсового образца, находящегося на воздухе, снижает прочность до 60–70 %.

Дальнейшее влагонасыщение до 10–15 % уменьшает показатель $R_{сж}$ до 50 %. Это относится к образцам, изготовленным при В/Г = 0,5–0,7, у более плотных прочностные показатели снижаются медленнее. Объясняется данный процесс растворением двуводного гипса в местах контакта кристаллических сростков в его структуре.

Подобная зависимость является существенным недостатком гипсовых вяжущих и определяется величиной коэффициента размягчения. Он представляет собой отношение показателей прочности водонасыщенных образцов к прочности образцов того же состава и возраста, высушенных до постоянной массы. Для данного вида вяжущих он находится в пределах 0,3–0,45 и зависит от свойств гипса и главным образом плотности изделий. При применении жестких смесей, по данным Г. Д. Копелянского и С. С. Печуро, его можно поднять до 0,45–0,5.

Пример условного обозначения гипсового вяжущего прочностью 5,2 МПа со сроками схватывания: начало — 5 мин, конец → 9 мин и остатком на сите с размером ячеек в свету 0,2 мм 9 %, т. е. вяжущего марки Г-5, быстротвердеющего, среднего помола Г-5 А II.

Деформативность вяжущего заключается в его способности при твердении в первоначальный период увеличиваться в объеме на 0,5–1 %. Такое изменение не окончательно схватившейся гипсовой массы не имеет вредных последствий, а в ряде случаев очень ценно, например, при изготовлении архитектурных деталей. Способность расширяться зависит от содержания в нем растворимого ангидрита, который увеличивается в среднем на 0,7–0,8, против 0,5–0,15 % у полугидрата.

Для уменьшения расширения в гипс при помолке вводят до 1 % негашеной извести, что снижает коэффициент расширения с 0,3 до 0,08–0,1 %, либо можно увеличить количество воды в тесте, а также использовать добавки — замедлители схватывания.

После первоначального расширения при последующем высыхании гипсовые изделия дают усадку в размере 0,05–0,1 % в результате уменьшения влажности с 5–10 до 1–2 %. При изготовлении крупноразмерных изделий она будет являться причиной возникновения значительных напряжений, приводящих к уменьшению прочности и даже появлению трещин.

Затвердевший полуводный гипс (обе модификации) и изделия из него проявляют большие пластические (остаточные) деформации, особенно при длительном действии нагрузок (ползучесть). Они не велики, если изделие полностью высушено, однако его увлажнение приводит к их усилению.

Склонность изделий из гипса к большим пластическим деформациям объясняется скольжением кристаллов двуводного гипса в структуре затвердевшего камня при его увлажнении. Ползучесть значительно

уменьшается при введении портландцемента совместно с пуццолановыми добавками.

Долговечность гипсовых изделий. Поскольку гипс является воздушным вяжущим, то он хорошо работает в воздушно-сухих условиях. При длительном воздействии воды, особенно при низких температурах, он разрушается.

Плотные гипсовые изделия выдерживают обычно 15–20 и более циклов замораживания и оттаивания. О значительной долговечности изделий на основе этого вяжущего при службе их в конструкциях жилых зданий свидетельствуют хорошо сохранившиеся наружные стены домов, построенных в Нижнем Новгороде, Уфе, Стерлитамаке и т. д. (рис. 25).



Рис. 25. Дома, построенные на основе гипсовых вяжущих:
а — жилой в г. Березовском; *б* — нежилой в г. Алапаевске
 (фото из архива доцента кафедры ТВМиСИ УрФУ С. В. Беднягина)

Долговечность изделий можно повысить:

- применением интенсивных способов уплотнения гипсобетонных смесей при формовании;
- введением в гипс и изделия небольшого количества синтетических смол или кремнийорганических соединений;
- нанесением на изделия покровных пленок или пропитывание их растворами синтетических смол, гидрофобными веществами.

Гипсовые изделия огнестойки, прогреваются относительно медленно, разрушаются после 6–8 ч нагрева, поэтому их применяют в качестве огнезащитных покрытий. Стальная арматура в них подвергается интенсивной коррозии, которая предотвращается при покрытии стали защитными обмазками: цементно-битумной, цементно-полистирольной и др. Более надежно считается предварительно подвергнуть арматуру металлизации цинком или алюминием.

Старение гипсовых вяжущих — это изменение их свойств (водопотребности, сроков схватывания, прочности) во время хранения. Оно может быть естественным и искусственным. При первом происходит изменение свойств при обычных температурах в естественных условиях хранения. Положительная роль естественного старения проявляется до 20–30 сут их хранения. При дальнейшем хранении прочность снижается, увеличивается водопотребность и частичная перекристаллизация мелких частичек двуводрата сульфата кальция в более крупные. По этой причине гипсовое вяжущее необходимо хранить в закрытых емкостях (силосах).

Искусственное старение — изменение свойств гипсовых вяжущих путем ускорения процесса старения до нескольких минут за счет частичной гидратации вяжущего искусственным оводнением. Оводнение осуществляется в закрытых смесителях путем обработки вяжущего насыщенным водяным паром при температуре 100 °С и выше. В результате такой обработки вяжущее приобретает пониженную водопотребность и на 20–30 % повышенную прочность.

Строительный гипс применяют для производства сухих строительных смесей, сухой штукатурки, перегородочных плит и панелей, элементов заполнения междуэтажных и чердачных перекрытий, вентиляционных коробов и других изделий и деталей, используемых в конструкции зданий и сооружений при относительной влажности воздуха не более 60 %. Используют для изготовления разнообразных архитектурных, огнезащитных, звукопоглощающих и тому подобных

изделий (рис. 26). Иногда из него делают стеновые камни, панели и блоки, используемые при возведении наружных стен малоэтажных домов, а также зданий хозяйственного назначения. При этом необходимо защищать их от увлажнений. Высокопрочный гипс применяют для тех же изделий, но повышенной прочности.



Рис. 26. Виды архитектурных изделий из гипса:

а, б — барельеф; *в* — статуя

Формовочный гипс состоит преимущественно из β -полугидрата и отличается от строительного более тонким размолотом, большей прочностью и постоянством свойств. Основным тепловым аппаратом для получения является гипсоварочный котел, позволяющий осуществлять режимы с любой длительностью цикла и по заданной температуре. В зависимости от назначения вяжущего варка проводится от 2 до 4 ч.

Применяют в фарфорофаянсовой промышленности для изготовления форм. Особо важным показателем при этом является всасывающая способность вяжущего, так как от нее зависит быстрота и равномерность «набора черепка». Варочный гипс обладает высокой всасывающей способностью, необходимой для быстрого удаления влаги из массы в керамическом производстве, незначительными объемными изменениями до 0,1 %, обеспечивающими точность размеров изделий, но имеет невысокую механическую прочность (табл. 11). Выпускают в соответствии с ГОСТ 125–79.

Таблица 11

Технические характеристики формовочного гипса ЗАО «Самарский гипсовый комбинат»
(информация с сайта <http://www.samaragips.ru>)

| Показатель | | Значение |
|------------------------------------|-----------|--------------|
| Соотношение гипс/вода | | 1,35–1,5 |
| Сроки схватывания, мин | начало | 10–20 |
| | конец | 15–25 |
| Остаток на сите № 0,2 мм, % | | Не более 1 |
| Объемное расширение, % | | 0,10–0,15 |
| Содержание металлопримесей, мг/кг | | Не более 1 |
| Предел прочности через 2 часа, МПа | на изгиб | Не менее 3,5 |
| | на сжатие | Не менее 7,0 |
| Водопоглощение, % | | 35–40 |

Модельный гипс используют для изготовления капов, форм и моделей в автомобильной, авиационной промышленности, а также в точном машиностроении для литья цветных металлов и сплавов. В настоящее время под этим названием понимают так же гипсовое вяжущее, используемое в стоматологии для снятия слепков с зубов либо в искусстве для изготовления небольших моделей и статуэток. В данном пособии свойства медицинского гипса будут рассмотрены отдельно.

В его качестве могут применять как высокопрочный гипс автоклавной обработки, так и его смесь с обычным обжиговым. При использовании в машиностроении необходима достаточная газопроницаемость для обеспечения своевременного удаления газообразных продуктов при литье металла. Отличается низкой всасывающей способностью, большим объемным расширением до 0,3 % при схватывании и твердении. Формовочные и модельные гипсы, как правило, имеют марки Г-7–Г-25. По всем остальным свойствам они должны удовлетворять требованиям ГОСТ 125–79.

Медицинский гипс применяется в ортопедии для изготовления хирургических повязок, лангет и муляжных слепков, а также в стоматологии для снятия оттисков для зубных протезов. Основное отличие процесса изготовления — более тщательный отбор сырья, производство такое же, как и при получении формовочного или модельного гипса (табл. 12).

Таблица 12

Требования к медицинскому гипсу

| Показатель | 1 сорт | 2 сорт |
|--|--------|--------|
| Сроки схватывания, мин: | | |
| начало, не ранее | 4 | 4 |
| конец, не позднее | 10 | 10 |
| Тонкость помола, % остатка на сите | | |
| 075 | 0 | 0 |
| 02 | 8 | 15 |
| Предел прочности при растяжении, МПа, в возрасте, не менее | | |
| 1 сут | 0,7 | 0,7 |
| 7 сут | 1,4 | 1,4 |

Гипс первого сорта должен быть белого цвета, второго — иметь сероватый оттенок. При затворении водой не должен издавать запах сероводорода. Считается, что на сегодняшний день гипс должен обладать укороченными сроками схватывания, более тонким помолом, порядка 1–2 % на сите 02, и иметь прочность на растяжение в сухом состоянии 1,8–2 МПа. Преимуществом медицинского гипса, получаемого автоклавной обработкой, является снижение веса и толщины повязок, значительное уменьшение расхода марлевых бинтов.

Сверхтвердые медицинские гипсы обычно называются **супергипсами** и характеризуются временем затвердения 8–10 минут, при этом их расширение не превышает 0,07–0,09 %, прочность через 2 ч

твердения на изгиб 7–9, сжатие 25–30 МПа. Применяются при изготовлении разборных, комбинированных с обычным гипсом моделей челюстей.

Особо прочное гипсовое вяжущее было разработано сотрудниками ВНИИСТРОМ и тоже получило название **супергипса**. Они установили, что при дегидратации паром создаются более благоприятные условия для кристаллизации полугидрата, при этом получают крупные изометричные кристаллы, потребляющие меньшее количество воды и соответственно дающие более высокую прочность. Получают их при давлении 0,09 МПа из мелкокристаллического природного гипса.

Ввод модификаторов кристаллизации помогает процессу. Эти вещества замедляют рост отдельных, наиболее активно растущих граней и ограничивают число зародышей. Количество кристаллов уменьшается, а их форма становится более совершенной. В виде добавок используют поверхностно-активные вещества. Недостатком ПАВ является то, что они покрывают только поверхность исходных кристаллов, не проникая во внутрь, поэтому гипсовый камень измельчают до 5 мм и смешивают с модификатором. Для обеспечения равномерного прогрева при запарке полученную смесь брикетируют. Остальные стадии производства такие же, как и при получении строительного гипса в гипсоварочных котлах.

Основные характеристики вяжущего следующие: водопотребность 24–26 %, прочность на сжатие через 2 ч 25–30, после высушивания 60–70 МПа.

Ангидритовое вяжущее в отличие от низкообжиговых гипсовых при твердении в объеме не увеличивается. Гидравлическими свойствами не обладает. Наиболее энергично твердеет в воздушно-влажной среде.

Водопотребность и водоудерживающая способность зависят от тонкости помола, для получения теста нормальной густоты необходимо обычно 30–35 % воды. После предварительного твердения во влажной среде продолжает набирать прочность в воздушно-сухих условиях. При длительном хранении в воде она снижается, а после высыхания — восстанавливается. Водостойкость несколько повышается при введении в него в качестве активизатора доменного шлака. Основные физико-механические свойства приведены в табл. 13. При прочих равных условиях прочность вяжущего тем выше, чем чище сырье и тоньше помол.

Таблица 13

**Технические требования к различным ангидритовым вяжущим
(таблица из монографии: Гипс в малоэтажном строительстве
/ А. В. Ферронская [и др.]. М. : Издательство АСВ, 2008)**

| Показатели | Ед. изм. | Ангидритовое вяжущее (цемент) | Эстрих-гипс | Отделочное ангидритовое вяжущее | Безобжиговое ангидритовое вяжущее |
|--|--------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Тонкость помола — остаток на сите № 008, не более | % | 15 | 5 (на сите № 02) | 10 | 15 |
| Плотность | г/см ³ | 2,8–2,9 | 2,9–3,0 | 2,85–2,9 | 3,0 |
| Насыпная плотность в рыхлом состоянии | кг/дм ³ | 0,8–1,0 | 0,9–1,1 | 0,8–1,0 | 1,0–1,2 |
| Нормальная густота | % | 35–40 | 30–35 | 37–43 | 25–30 |
| Сроки схватывания теста нормальной густоты: | | | | | |
| начало | ч | 0,5–2 | 2–3 | 1–2 | 2–4 |
| конец | ч | 2–4 | 4–6 | 2–4 | 4–8 |
| Предел прочности на растяжение при изгибе образцов из теста нормальной густоты через 7 сут твердения во влажных условиях | МПа | 2,0–3,0 | 1,5–2,5 | 3,0–3,5 | 1,0–1,5 |
| То же, через 28 сут твердения | МПа | 2,5–4,5 | 2,0–3,5 | 3,5–4,5 | 1,5–2,5 |
| Предел прочности при сжатии через 28 сут твердения во влажных условиях | МПа | 15,0–30,0 | 15,0–20,0 | 25,0–35,0 | 10,0–20,0 |
| Коэффициент размягчения | | 0,58...0,62 | 0,6...0,65 | — | — |

Прочность ангидритового цемента из природного ангидрита ниже, чем вяжущего, полученного обжигом гипсового камня. Строительные растворы на его основе обычно выдерживают более 15 циклов замораживания и оттаивания.

Применяют для устройства бесшовных полов, изготовления штукатурных и кладочных растворов различных марок, легких бетонов

с неорганическими и органическими заполнителями. Используют для получения тяжелых бетонов и искусственного мрамора. Конструкции и изделия на его основе нельзя использовать при относительной влажности воздуха более 60–70 %.

Отделочное ангидритовое вяжущее получают одно- или двухкратным обжигом маложелезистого гипсового камня совместно с активаторами при температуре 600–750 °С с последующим помолом. Сырьем служит гипс, содержащий не менее 98,5 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, не более 0,05 % оксида железа и 0,5 % карбонатов.

Отсортированный от примесей и пустой породы гипс фракции 60–150 мм обжигают при 180–200 °С в камерной печи. Полученный продукт тщательно сортируют, удаляя куски загрязненного и неравномерно обожженного материала и пропитывают раствором алюмокалиевых квасцов. Их берут в количестве 3–4,5 % от массы полуводного гипса и предварительно растворяют в воде, нагретой до 80 °С. Выдерживают в растворе 1–2 ч. Хорошо пропитавшиеся куски вторично обжигают при 650–700 °С в течение 3–4 ч в печах, исключая загрязнения. Чем выше температура, тем медленнее будет схватываться и твердеть вяжущее, но выше прочностные показатели. Размол осуществляют в шаровых мельницах, футерованных кремнием с применением фарфоровых шаров.

Вяжущее имеет белый цвет. Коэффициент отражения (степень белизны) в порошке не менее 90 %. Затвердевший отделочный ангидритовый цемент имеет блестящую поверхность, хорошо шлифуется и полируется.

Применяют для декоративных и отделочных работ. Из него готовят отделочные растворы, архитектурно-строительные изделия, искусственный мрамор в виде штукатурок и плит. Изделия обычно полируются, покрываются воском или парафином, что придает им блестящую поверхность и защищает от атмосферных воздействий.

Высокообжиговый гипс — медленно схватывающееся вяжущее. При твердении он должен находиться во влажном состоянии в течение 1–2 мес. Применяют для изготовления бесшовных полов, растворов для кирпичной кладки и штукатурки. Производят изделия под искусственный мрамор.

Гипсовый цемент имеет тонину помола 2 % на сите № 006, водопоглощение 7,3 %, линейную усадку примерно 2 %. Прочность на сжатие порядка 16 МПа.

Последние два свойства напрямую зависят от времени размола — чем дольше материал находится в мельнице, тем они больше.

Используется в качестве вяжущего для изготовления стенового материала в малоэтажном строительстве, архитектурных деталей и отделки фасадов зданий.

Формование изделий осуществляется в металлических разборных формах методом прессования, вибропрессования или вибрацией под нагрузкой с последующим выдерживанием в камерах вызревания от 2 до 4 суток и сушкой при 70–80 °С.

2. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

К этой группе вяжущих веществ относят каустические магнезит и доломит. Многие свойства данных материалов лучше, чем у портландцемента. Они не нуждаются во влажном периоде твердения, обеспечивают высокую огнестойкость и низкую теплопроводность, хорошую износостойкость, имеют достаточно высокую прочность при изгибе и сжатии.

2.1. Сырьевые материалы

Сырьем для получения каустического магнезита является горная порода с одноименным названием — магнезит и состоящая преимущественно из углекислого магния $MgCO_3$ в кристаллическом или аморфном состоянии.

Кристаллический магнезит — минерал серого, белого иногда желтого цвета, в зависимости от примесей (см. рис. 27). Кристаллизуется в виде ромбоэдрических кристаллов в тригональной сингонии. Твердость по шкале Мооса 4–4,5, плотность 2900–3100 кг/м³.

Аморфный магнезит имеет характерный фарфоровидный раковистый излом. Строение обнаруживается лишь рентгенографически. Плотность такая же, как у кристаллического, цвет преимущественно белый [2].

Магнезит по сравнению с кальцитом в природе распространен значительно реже, но встречается иногда в больших сплошных массах, представляющих промышленный интерес. Часть таких скоплений образуется гидротермальным путем. Сюда прежде всего относятся довольно крупные месторождения кристаллически-зернистых масс, пространственно связанных с доломитами и доломитизированны-

ми известняками. Как показывает геологическое изучение, эти залежи образуются метасоматическим путем (среди залежей иногда удалось установить реликты известняковой фауны). Предполагают, что магнезия могла выщелачиваться и отлагаться в виде магнезита горячими щелочными растворами доломитизированных толщ осадочного происхождения:

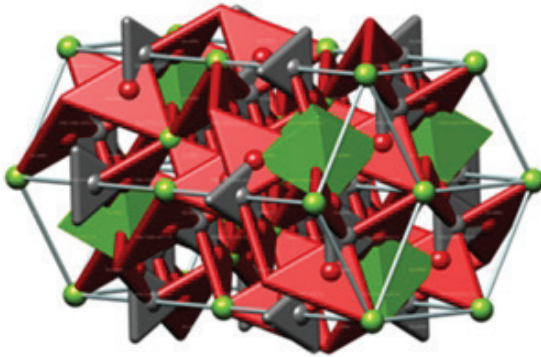
*a**б*

Рис. 27. Магнезит:

a — кристаллическое строение; *б* — внешний вид (рисунок *a* с сайта http://wiki.web.ru/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB: Magnesite_crystal_structure.png; *б* — <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/763.html>)

В парагенезисе с магнезитом изредка встречаются типичные гидротермальные минералы.

Скопления скрытокристаллического (аморфного) магнезита возникают также при процессах выветривания массивов ультраосновных пород, особенно в тех случаях, когда при интенсивном выветривании образуется мощная кора продуктов разрушения. В процессе окисления и гидролиза магнезиальные силикаты под влиянием поверхностных вод и углекислоты воздуха претерпевают полное разрушение:



Возникающие при этом труднорастворимые гидроокислы железа скапливаются у поверхности. Магний в виде бикарбоната, а также освободившийся кремнезем (в виде золей) опускаются в нижние горизонты коры выветривания. Магнезит, часто обогащенный опалом и доломитом, в виде прожилков и скоплений натечных форм отлагается в сильно выщелоченных трещиноватых пористых серпентинитах в зоне застоя грунтовых вод.

Чистые магнезиты встречаются в природе очень редко. Теоретически магнезит состоит из 47,8 % MgO и 52,2 % CO₃.

Наиболее крупными месторождениями магнезита в России являются Саткинские месторождения (<http://www.moluch.ru/archive/83/15216/>). Они гидротермального происхождения, находятся на западном склоне Южного Урала, в 50 км к юго-западу от г. Златоуста. Крупные залежи образовались здесь метасоматическим путем среди доломитовой осадочной толщи. Мощность пластов достигает 40 м. Саткинские месторождения магнезита (Саткинское, Березовское, Никольское, Ельничное) были открыты в 1894 году, начали эксплуатироваться в 1900 году, а в настоящее время образуют одну из крупнейших сырьевых баз огнеупорной промышленности. Добыча на этих месторождениях осуществляется открытым способом комбинатом «Магнезит». Наибольшим распространением в залежах пользуется средне- и крупнозернистый магнезит с размерами зерен 3–10 мм. Мелкозернистая разновидность минерала встречается в виде маломощных прослоек и гнезд, гигантозернистая — на контактах с породами всяческого бока, либо также в виде единичных гнезд. Магнезит характеризуется высокой чистотой: спектральный анализ показывает почти полное отсутствие элементов-примесей; содержание MgO в минерале — близко к теоретическому, количество CaO не превышает 1–1,5 % (см. табл. 15). Помимо магнезита в составе руды в незначительном количестве встречаются доломит, кальцит, тальк, кварц и пирит. В тяжелой фракции магнезитов установлены единичные мелкие зерна граната и сфалерита. Качество сырого магнезита этих месторождений определяется главным образом ограничением содержания в нем оксида кальция и кремнезема. В Челябинской области находится Катавское месторождение, в Башкирии известны Ширмаевское и Белорецкое месторождения магнезита.

Таблица 15

Химический состав магнезита некоторых месторождений, мас. %

| Месторождение | $\Delta m_{\text{прк}}$ | MgO | CaO | SiO ₂ | R ₂ O ₃ |
|---------------|-------------------------|-------|------|------------------|-------------------------------|
| Саткинское | 49,50 | 46,90 | 1,30 | 2,50 | 3,70 |
| Катавское | 48,80 | 40,70 | 2,30 | 3,90 | 4,20 |
| Ширмаевское | 51,90 | 44,40 | 2,80 | 0,50 | 0,20 |
| Халиловское | 49,80 | 47,40 | 4,60 | 4,70 | 0,80 |

На Урале имеется значительное количество небольших месторождений аморфного магнезита. Наиболее крупное, Халиловское, месторождение находится в районе г. Орска, в западной части большого змевицкого массива и представляет собой жилы различной мощности длиной до 10 м и шириной 0,05–1,0 м. Халиловский магнезит состоит из мельчайших кристаллов MgCO₃ размером около 0,001 мм, он пропитан аморфной кремнекислотой, содержание которой в отдельных местах доходит до 10–12%. Кроме этого, возможны примеси оксида кальция.

В Сибири в Мотыгинском районе Красноярского края — Тальское месторождение магнезита и доломита, Киргитейское и Голубое, отличаются самым высоким качеством сырья. Известны залежи и в Иркутской области вблизи г. Черемхово. Содержание оксида магния в них составляет 41,5–45,5%.

Разработка месторождений магнезита осуществляется открытым способом. Этот процесс может быть подразделен на 5 операций: удаление покрывающего слоя, бурение, подрыв, извлечение, перемещение на перерабатывающее предприятие.

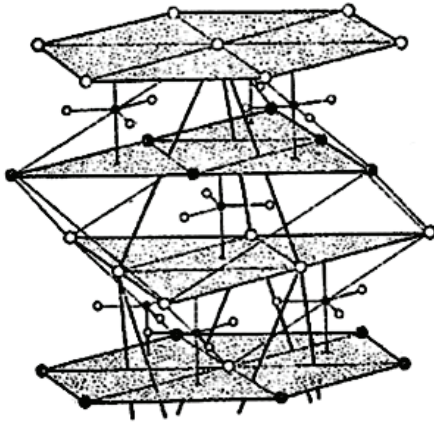
Кроме магнезита в качестве природного сырья для получения вяжущего можно использовать серпантины (змеевики). Они являются богатым источником получения оксида магния. При их прокаливании активный MgO образуется при 650 °С. На его основе получают вяжущее — серпантинный цемент.

Весьма ценным типом сырья для получения магнезиальных продуктов является морская вода и рассолы (<http://www.moluch.ru/archive/83/15216>). Продукция, получаемая из этих источников, характеризуется высоким качеством — содержание MgO составляет 96–99%, порошки имеют высокую плотность и микрозернистый состав 40–80 мкм.

Другими источниками сырья для получения каустического магнезита являются электронные шлаки — отходы плавления магниевых спла-

вов. Кроме того, при получении металлургического магнезита остаются отходы, называемые кальцинированным каустическим магнезитом. Их извлекают из батарейных циклонов и пыльных камер вращающихся печей. Этот материал содержит частицы недожога и пережога и характеризуется низким качеством.

Каустический доломит получают путем термической обработки осадочной карбонатной горной породы, состоящей в основном из минерала доломита.



● Mg ○ Ca • C ○ O

Рис. 28. Кристаллическая решетка доломита (рисунок из учебника: Вяжущие материалы / А. А. Пашенко [и др.]. Киев: Высшая школа, 1985)

Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ — двойная углекислая соль кальция и магния. Теоретический состав: CaO — 30,41; MgO — 21,86; CO_2 — 47,73% (рис. 28). В природе встречается в виде пород разной плотности. В природном состоянии доломиты белого, желтоватого или сероватого цвета, мутны, почти непрозрачны, образуют зернистые, часто пористые массы, залегающие в виде огромных глыб. Наиболее частыми примесями являются магнезит, сидерит, кварц, минеральные группы глин, оксиды и гидроксиды железа и ряд других. Хрупок, плотность 2,8–2,9 г/см³, твердость 3,5–4,0.

На Урале известно более 15 месторождений доломита, различающихся качеством и запасами сырья (табл. 16). Промышленная добыча в настоящее время осуществляется на пяти месторождениях в Пермском крае, Свердловской и Челябинской областях.

Таблица 16

Химический состав доломитов, мас. %

| Месторождение | $\Delta m_{\text{прк}}$ | MgO | CaO | SiO ₂ | R ₂ O ₃ |
|--------------------|-------------------------|-------|-------|------------------|-------------------------------|
| Пашийский Гребешок | — | 19,30 | 31,98 | 0,98 | 0,70 |
| Чадское | 47,24 | 21,43 | 32,84 | — | — |
| Зырянское | — | 21,99 | 39,97 | 0,65 | 0,91 |
| Красноуфимское | 46,67 | 21,60 | 30,56 | 0,68 | — |

Месторождение «Пашийский Гребешок» расположено в районе г. Чусового Пермской области, в 0,5 км от ст. Пашия (http://eggp.narod.ru/spravka/Ural_Karbonaty.html). Доломиты слагают возвышенность высотой 53 м и простираются на 85 м. Истинная мощность 90 м. Залегают они среди известняков. Обладают ясным зернистым строением, желтоватым и светло-серым цветом. Битуминозны, трещиноваты. В пустотах и по трещинам отмечаются кристаллы кальцита.

Чадское месторождение расположено в Озерском районе Пермской области, в 15 км к югу от ст. Чад. Месторождение сложено доломитами. Толща пройдена выработками на глубину 4,50–13,95 м. В верхней части толщи отмечаются выветрелые доломиты мощностью от 1,0 до 5,2 м, ниже идут свежие, обладающие макро- и микропористостью. Они имеют мелко- и среднезернистое строение и светлосерый, серый, розовато-серый цвет.

Зыряновское месторождение находится в Алапаевском районе Свердловской области, в 12 км к югу от г. Алапаевска. Доломиты залегают среди известняков и по реке Зырянка образуют скалы до 80 м высотой. Цвет серый, желтовато-серый. Отмечают различные строения: тонкозернистые, плотные и трещиноватые. Мощность доломитовой залежи 40–80 м. В пределах месторождения встречаются слои доломитизированных известняков мощностью 1,0–2,5 м. Мощность вскрышных пород достигает 7–10 м.

Сухореченское месторождение находится в Билимбаевском районе Свердловской области, в 2,2 км к западу от пос. Билимбай. Месторождение приурочено к полосе карбонатных пород, протягивающихся в северо-восточном направлении от станции Битимки. Длина полосы карбонатных пород 8,5, ширина 1,6 км. Карбонаты представлены доломитами, кремнистыми доломитами, доломитизированными известняками и известняками. В этих породах широко развиты трещины, выполненные кальцитом и имеющие мощность от 0,05–10 см.

Красноуфимское месторождение расположено в 3 км от г. Красноуфимска Свердловской области. Месторождение (гора «Казачья») является весьма мощным. Толщина залегания доломита доходит до 80 м с простираем до 3–3,5 км. Толщина вскрыши 3–5 м. Структура плотная, криптокристаллическая, порода содержит остатки фауны, почти полностью замещенные карбонатным веществом. Количество остатков фауны достигает 20–30 %. Окраска доломита светло-серая. На поверхности кусков имеется корочка оранжевого, светло-бурого

или землистого цвета иногда с такой же поверхностью, как у пемзы, толщиной от 0,5–6 мм. Структура под микроскопом кристаллическая, неравномерно зернистая, сложенная прилегающими друг к другу округлыми зернами размером 0,002–0,15 мм. Пористость сырого доломита 1,2–7,0 %, плотность 2,63–2,73 г/см³, водопоглощение 0,43–2,66 %.

Кроме того, существуют месторождения Белый Камень, Карагайское, Волчья гора, Лисьегорское и Катайское.

2.2. Производство вяжущих

Производство обоих видов вяжущих заключается в добыче сырья, его дроблении, обжиге и помоле. В зависимости от вида применяемых печей первичное измельчение производится до кусков различных размеров. При использовании шахтных печей — 50–60 мм, вращающихся — 10–15 мм [1, 2, 14].

Диссоциация карбоната магния начинается уже при 400 °С, но быстрое разложение происходит при 600 °С и выше по реакции:



В результате выделяется 95–96 % углекислого газа, остаток можно удалить только при температурах порядка 900–1000 °С. Реакция обратима, поэтому, чтобы она шла в нужном направлении, удаляют один из продуктов реакции CO₂ при помощи естественной или искусственной тяги, а также повышают температуру обжига выше теоретически необходимой.

Оксид магния в зависимости от температуры обжига будет иметь разные свойства. При 650–800 °С — это рыхлый порошок с плотностью порядка 2,3 г/см³. При увеличении температуры будет наблюдаться рост кристаллов, его рекристаллизация и повышение плотности. На этот процесс существенное влияние оказывают примеси. Ускоряют спекание катионы, мало отличающиеся от Mg²⁺ ионным радиусом: Fe²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺.

Активность оксида магния и скорость гидратации резко снижаются с повышением температуры обжига. Известно, что MgO, полученный при 800 °С, гидратируется примерно на 75,4 %, а при 1300 °С только

на 14,62%. Это можно объяснить наличием в кристаллической решетке вещества большого количества атомных дефектов при небольших температурах.

Следовательно, оптимальной температурой обжига нужно считать 700–750 °С. При ее повышении вяжущие свойства оксида магния резко ухудшаются, а при 1400 °С получается намертво обожженный магнетит — периклаз, используемый в огнеупорной промышленности. Он кристаллизуется в кубической сингонии. В природе этот минерал встречается редко, так как хорошо взаимодействует с водой и углекислым газом, превращаясь в брусит или гидромагнетит. Намертво обожженный материал считается гидравлически инертным и может гидратироваться только после тонкого размола. Но в этом случае такая реакция будет протекать в течение нескольких лет. Получать оксид магния можно и из материалов, состоящих из $Mg(OH)_2$. Обжиг в этом случае рекомендуется проводить при 500 °С, а получаемый продукт является более активным.

Как уже говорилось выше, для обжига применяют шахтные печи с выносными топками либо вращающиеся печи (рис. 29). В первых поддерживают температуру 700–800 °С, во вторых 900–1000 °С. Объясняется это тем, что длительность пребывания материала в последних значительно меньше.



Рис. 29. Вращающаяся печь
(рисунок с сайта <http://igergel.livejournal.com/61432.html>)

Вращающиеся печи могут обжигать от 40 до 120 т каустического магнезита в сутки, но требуют большого расхода топлива (при обжиге на мазуте он составляет 20–30 %). Для обжига во вращающейся печи сырой магнезит дробится более тонко, чем при обжиге в шахтной печи. Длина этих печей 35–50 м, диаметр 2–2,5 м. Основной частью является вращающийся стальной барабан с приводом, футерованный внутри огнеупором и опирающийся через бандажи на роликовые опоры. С верхнего конца печи (холодного) подается сырье для обжига, с нижнего (горячего конца) — выгружается обожженный материал. Материал перемещается по длине печи благодаря уклону и вращению барабана. Топливо и воздух подаются в нижний конец печи. Корпус печи выполнен из последовательно соединенных встык сваркой металлических обечаек — колец, изготовленных из мартеновской стали толщиной 30–70 мм. В местах расположения опор на барабане с помощью специальных башмаков укреплены массивные стальные кольца шириной 800–1300 и толщиной 350–400 мм, называемые бандажами.

Они допускают возможность полной механизации и автоматизации процессов обжига, что затруднительно при использовании шахтных печей. В них можно применять любой вид топлива. К их недостаткам относят значительный расход условного топлива и высокую металлоемкость.

Работает печь по принципу противотока. С увеличением длины их производительность возрастает, а расход топлива снижается. Снижают его и специальные нагреватели различных конструкций, устанавливаемые перед входом материала в печь.

Производительность шахтных печей обычно составляет 20–30 т/сут. Расход топлива 10–15 % от массы готового продукта. Для вращающихся печей 50–120 т/сут и 20–30 % соответственно. Обожженный материал дробят в шаровых мельницах, работающих по замкнутому циклу.

Процесс производства каустического доломита практически не отличается от вышеприведенного. Разложение доломита происходит в интервале температур 700–900 °С, процесс идет в две стадии, относительно которых существуют различные точки зрения. Скорость его диссоциации значительно меньше, чем у $MgCO_3$, что объясняют более сложной перестройкой кристаллической решетки.

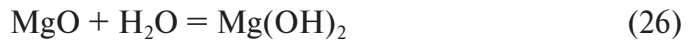
В зависимости от температуры обжига из сырья могут получать материалы различного состава и назначения:

- каустический доломит, состоящий из MgO и CaCO₃ при температуре 750 °С;
- доломитовый цемент из MgO, CaO и CaCO₃ при 800–850 °С;
- доломитовую известь из MgO и CaO при 900–1000 °С;
- металлургический доломит — обжигаемый до спекания при 1400–1500 °С.

Для получения первого из этих продуктов обжиг нужно вести так, чтобы он содержал возможно больше MgO и не более 1–2 % CaO. Его плотность должна быть в пределах 2780–2850 кг/м³. Повышение этого показателя говорит о более высоком содержании извести.

2.3. Гидратация и твердение вяжущих

При затворении каустического магнезита водой происходит хрестоматийная реакция образования гидроксида:



Она протекает медленно, образующийся гидрат — минерал брусит, выделяется в виде гелевидных масс, которые со временем кристаллизуются. Он обладает маленькой прочностью и не может быть использован в строительстве.

Чтобы добиться более высокой прочности, магнезиальные вяжущие затворяют водными растворами хлористого магния — MgCl₂·6H₂O или сернокислого магния MgSO₄·7H₂O. Первый выпускается в виде технического плавленого продукта. Он высокогигроскопичен и в случае его использования передает это свойство изделиям из каустического магнезита. Используют в виде водного раствора с плотностью 1080–1250 кг/м³. Для исправления этого недостатка в смеси с MgCl₂ применяют железный купорос — FeSO₄, который повышает водостойкость.

При использовании сернокислого магния прочность изделий снижается, но гигроскопичность их гораздо ниже. Применяют его в виде водного раствора с плотностью 1100–1150 кг/м³. Чем выше концентрация затворителей, тем медленнее протекает схватывание и твердение и тем выше конечная прочность. Однако, при использовании

растворов, имеющих плотность выше указанной, на изделия образуются трещины и высолы.

По представлению А. А. Пашенко при гидратации в присутствии MgCl_2 сначала образуется гидроксихлорид магния состава $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который с течением времени разлагается на $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Первый кристаллизуется в виде волокон и придает материалу повышенную прочность на изгиб (рис. 30).

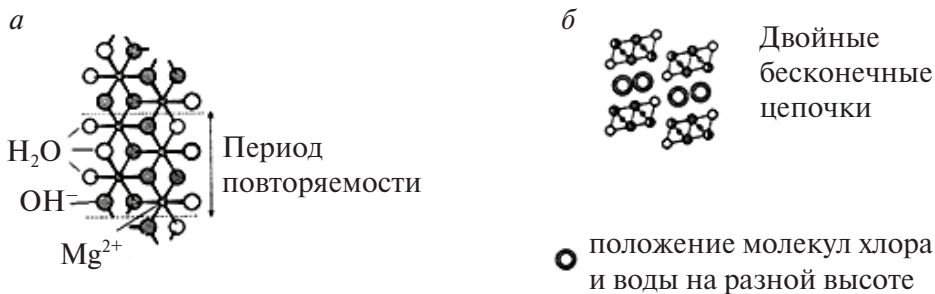


Рис. 30. Кристаллическая структура $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

а — вид структуры перпендикулярно бесконечным цепочкам; *б* — в направлении цепочек (рисунок с сайта <http://alfapol.ru/book/>)

В присутствии MgSO_4 образуется $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который при температуре выше 50°C переходит в $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Гидроксид магния со временем подвергается карбонизации с образованием тригидрата карбоната магния $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который улучшает свойства вяжущего.

Более поздние исследования В. И. Корнеева, И. Н. Медведевой и др. показывают, что при взаимодействии каустического магнезита с бишофитом образуется преимущественно $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. При этом было установлено, что достижение максимальной прочности цемента в ранние сроки твердения имеет место при соотношении фаз $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} : 5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O} = 1 : 6$ при суммарном их содержании 35–37%. Такой состав новообразований обеспечивает через 6 часов твердения на воздухе прочность более 35 МПа. В более поздние сроки твердения от 7 до 28 суток указанное соотношение фаз практически не меняется [15].

При твердении каустического доломита так же образуется оксихлорид магния. CaCO_3 создает центры кристаллизации, повышая плот-

ность изделий. Гидроксид магния может вступать в реакции с высокодисперсным SiO_2 при нормальной температуре, но быстрее такая реакция идет в автоклавах при 174 °С. В зависимости от температуры и соотношения оксидов кремния и магния образуются керолит, сепиолит или серпентин, выделяющиеся в виде гелей и превращающиеся в волокнистые кристаллы. Последние не только увеличивают прочность, но и действуют как армирующий материал.

2.4. Свойства и применение вяжущих

Производят каустический магнезит согласно требованиям ГОСТ 1216–87 [16]. Магнезитовый порошок в зависимости от химического состава и назначения подразделяется на марки (табл. 16).

Таблица 16

Виды каустического магнезита

| Марка | Наименование | Применение |
|----------|---|--|
| ПМК-90 | Порошок магнезитовый каустический — 90 | Для специального назначения |
| ПМК-87 | Порошок магнезитовый каустический — 87 | Для специального назначения, для химической, энергетической, стекольной и других отраслей промышленности |
| ПМК-83 | Порошок магнезитовый каустический — 83 | Для химической, энергетической, стекольной и других отраслей промышленности |
| ПМК-75 | Порошок магнезитовый каустический — 75 | В качестве вяжущего вещества |
| ПМКМк-80 | Порошок магнезитовый каустический микрозернистый — 80 | Для целлюлозно-бумажной промышленности |
| ПМКМк-75 | Порошок магнезитовый каустический микрозернистый — 75 | Для целлюлозно-бумажной промышленности и других отраслей народного хозяйства |

Кроме данных марок, возможно производство марки ПМК-75 — побочного продукта производства периклазовых огнеупоров. Изделия на его основе довольно часто проявляют склонность к растрескиванию (www.delo27.ru/main/view/informacia_po_siriu). Это связано

с присутствием в вяжущем переменного количества пережога оксида магния — периклаза. В результате гидратации в затвердевшем магнезиальном камне остаются его не прореагировавшие зерна. Позднее в сформировавшемся камне они присоединяют воду с образованием гидроксида магния, что приводит к значительному увеличению объема, появлению внутренних напряжений и образованию трещин через 3–12 месяцев. Для формирования структуры магнезиального камня, не склонной к растрескиванию, ускоряют гидратацию периклаза в ранние сроки твердения вяжущего, что возможно при применении тепловой обработки или введением добавок активаторов.

Насыпная плотность в рыхлонасыпанном состоянии 700–850 кг/м³, уменьшается с увеличением тонкости помола. Сроки схватывания: начало не ранее 20 мин, конец не позднее 6 ч. Зерновой состав у марки ПМК-75 должен быть такой, чтобы через сито № 02 проходило 100 % магнезиальных вяжущих (табл. 17).

Таблица 17

Тонкость помола магнезиальных вяжущих, проход через сито, не менее, мас. %

| Номер сита | Марка | | | | |
|------------|--------|--------|--------|----------|----------|
| | ПМК-90 | ПМК-87 | ПМК-83 | ПМКМк-80 | ПМКМк-75 |
| 02 | 95 | 95 | 95 | 100 | 100 |
| 009 | 75 | 75 | 75 | 85 | 85 |

Каустический магнезит — вяжущее, обладающее высокой конечной прочностью. Через сутки воздушного твердения он показывает на растяжение как минимум 1,5 МПа, а через 28 сут — 3,5–4,5 МПа, на сжатие в пределах 30–50 МПа, иногда выше. В таком же возрасте образцы, изготовленные из сырья хорошего качества в растворе состава 1 : 3, жестко трамбованные, показывают $R_{сж} = 80–100$ МПа. Обычно через сутки прочность образцов составляет 35–50, а через 7 сут — 60–90 %.

В отличие от других вяжущих каустический магнезит дает высококачественные растворы и бетоны не только с минеральными, но и органическими заполнителями, придавая им высокую стойкость против гниения. В качестве последних используют отходы деревообрабатывающих производств: опилки, стружку, костру и т. д. Прочность на сжатие таких бетонов (арболитов) достигает 40–50 МПа.

Изделия из каустического магнезита могут в течение 1–4 сут твердения увеличиваться в объеме на 0,5–1 %, а затем на 28–50 сут давать

усадку 1–1,5 мм/м. Набухание резко усиливается при росте относительной влажности до 75–85 % и выше.

Старение магнезита при длительном хранении 2–3 мес. сопровождается резким увеличением потери массы при прокаливании вследствие поглощения водяных паров и углекислоты из воздуха. При этом резко возрастают показатели набухания и усадки изделий со всеми вредными последствиями для их качества.

Каустический доломит размалывают до той же тонины, что и магнезит, однако его вяжущие свойства значительно улучшаются при более тонком размоле. Плотность 2780–2850 кг/м³, насыпная плотность в рыхлонасыпанном состоянии 1050–1100 кг/м³. Начало схватывания при комнатной температуре в пределах 3–10, конец 8–20 ч.

Вяжущее, обожженное при температуре ниже разложения CaCO₃, характеризуется равномерным изменением объема. Неравномерности наблюдаются при наличии в составе CaO в пределах 2,0–2,5 % либо неправильно подобранном соотношении MgO–MgCl₂. Прочностные характеристики у него ниже, чем у магнезита.

Магнезиальные вяжущие вещества используются в следующих направлениях строительства:

- магнезиальные промышленные полы;
- стекломagneзиевые листы (СМЛ);
- огнеупорные строительные материалы;
- сухие строительные смеси.

Магнезиальные промышленные полы отличаются высокой прочностью, безусадочностью, химической стойкостью и маслобензостойкостью, низкой истираемостью и беспыльностью. Благодаря последнему их можно использовать в особо чистых помещениях. Кроме того, полы характеризуются негорючестью, экологической безопасностью для человека, антистатической защитой от электромагнитного излучения, а следовательно, могут использоваться для производств, требующих электромагнитной чистоты. Устройство таких полов осуществляется на основе магнезиального цемента, применяемого в виде магнезиального бетона.

Применяют вяжущие для устройства теплых бесшовных (ксилолитовых) полов, основным заполнителем в которых являются опилки. Такие полы мало теплопроводны, плохо истираются, негорючие, долговечны. На основе вяжущих изготавливают ксилолитовые и фибролитовые плиты, арбалиты, теплоизоляционные материалы: пеномагнезит и газомагнезит.

Помимо использования в строительстве магнезиальные вяжущие применяются в нефтегазовом комплексе в качестве материалов для изготовления тампонажных растворов для цементирования скважин. Они обеспечивают оптимальное сочетание первоначальной подвижности и сроков затвердевания при заполнении наклонного пространства между стенкой скважины и обсадной колонной. Получаемый цементный камень отличается безупрочностью, прочностью, коррозионной стойкостью и температуростойкостью.

Кроме того, каустический магнезит может применяться в виде сырьевого компонента или в качестве готового продукта в следующих отраслях:

- в металлургии как материал для производства огнеупорной продукции и магнезиальных флюсов;
- в химической промышленности и энергетике как материал для очистки и смягчения воды;
- в сельском хозяйстве и агропромышленном комплексе в виде кормовых добавок для животных и производства удобрений;
- в медицине и фармакологии;
- в пищевой промышленности;

3. СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТЬ

Строительной воздушной известью называют продукт обжига до возможно более полного удаления углекислого газа из чистых или доломатизированных известняков, не содержащих значительных количеств примесей. Ее делят на:

- негашеную CaO — комовую (кипелка) и молотую с добавками и без;
- гашеную $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — пушонка и тесто.

Иногда известь делят на жирную и тощую. Первая быстро гасится, выделяя значительное количество тепла, она образует пластичное, жирное на ощупь тесто. Вторая гасится медленно, тесто получается менее пластичное, содержащее мелкие зерна, не распавшиеся при гашении в порошок. При разбавлении его еще большим количеством воды получается известковое молоко.

Негашеная комовая известь, она же **известь-кипелка**, представляет собой смесь кусков различных размеров. По химическому составу фактически полностью состоит из оксидов кальция и магния, с преимущественным содержанием первого. В небольшом количестве могут присутствовать неразложившийся карбонат кальция, силикаты, алюминаты и ферриты кальция и магния. Последние образуются за счет взаимодействия CaCO_3 с примесями типа глины и кварцевого песка во время обжига [2, 17].

Известь негашеная молотая — порошкообразный продукт тонкого измельчения комовой извести. По химическому и минералогическому составу подобен материалу, из которого был получен.

Известь пушонка, или **гидратная** — высокодисперсный сухой порошок, получаемый гашением одного из двух первых видов соответствующим количеством жидкой или парообразной воды, обеспечивающей переход оксидов кальция и магния в их гидраты. Состоит преимущественно из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и небольшого количества примесей, в частности, карбоната кальция.

Известковое тесто — продукт, так же получаемый гашением одного из двух первых видов таким количеством воды, которое не только обеспечивает получение соответствующих гидратов, но и образование пластичной тестообразной массы. Выдержанное тесто обычно содержит 50–55 % гидроксидов и 50–45 % механически и адсорбированно связанной воды.

Кроме вышеперечисленных видов существует **известковое молоко** и **известковая вода**. Первое образуется при смешивании избытка гашеной извести с водой и применяется для получения хлорной извести, при производстве сахара, для побелки стволов деревьев, в огнепорной промышленности.

3.1. Сырье для производства извести

Для производства применяют горные породы, состоящие из карбоната кальция, который встречается в природе в виде трех минералов: кальцита, арагонита и фатерита. Последний относится к числу редких, поэтому рассматривать его не будем (рис. 31). Теоретически кальцит состоит из 56 % CaO и 44 % CO₂.

a



б



Рис. 31. Кристаллы карбоната кальция:

a — кальцит; *б* — арагонит (рисунок *a* с сайта http://wiki.web.ru/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Islandskiy_spat_Islandia_td_lausanna_museum_2012.JPG; *б* — http://www.biblioru.ru/magiya_kamney/aragonit)

Кальцит имеет стеклянный, перламутровый блеск. Цвет: бесцветный, белый, реже желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый, темно-бу-рый, черный. Черта белая. Твердость 2,5–3. Плотность 2600–2800 кг/м³. У кристаллического кальцита наблю-дается совершенная спайность в трех направлениях по граням ромбоэдра. Зернистые разности при ударе раска-льваются по определенным направ-лениям и дают обломки в виде ром-боэдров. Кристаллы кальцита имеют различные формы (рис. 32). Синго-ния тригональная. Иногда дает лож-ные формы по другим минералам. От-личительный признак — бурно вскипает при действии разбавленной соляной кислотой или уксусом. Его можно спутать с доломитом и маг-незитом, поэтому главное отличие — первый реагирует с разбавленной соляной кислотой только в порошкообразном виде, второй — с нагретой соляной кислотой. Похожий на него ангидрит не реагирует с раз-бавленной соляной кислотой.

Основные разновидности: прозрачный, двупреломляющий каль-цит удваивает рассматриваемое через него изображение и называется **исландским шпатом**; очень тонкозернистый кальцит — литографским камнем; листоватый кальцит — бумажным шпатом. Разновидностью также являются жемчуг (перл) и мраморный оникс.

Арагонит имеет химический состав такой же, как у кальцита. Синго-ния ромбическая. Облик кристаллов призматический, часто псевдогек-сагональный, игольчатый. Кристаллическая структура более плотная, что ведет к разнице в плотности. Агрегаты волокнистые, скорлупова-тые, плотные, оолитовые. Цвет белый, серый, бледно-желтый, ино-гда светло-зеленый, фиолетовый и серый. Черта белая, светло-серая. Блеск стеклянный, в изломе жирный. Твердость 3,5–4. Плотность 2950–3000 кг/м³. Легко растворяется в HCl. При температуре поряд-ка 300–400 °С переходит в кальцит, рассыпаясь в порошок.

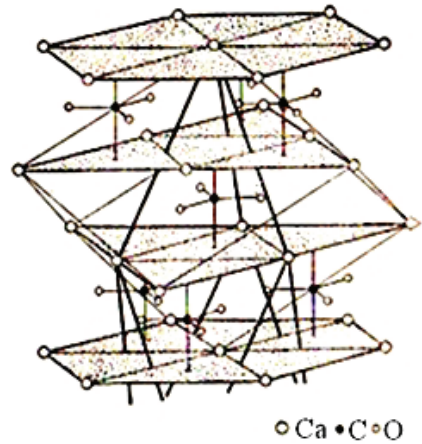


Рис. 32. Решетка кальцита (ри-сунк из учебника: Вяжущие ма-териалы / А. А. Пашенко [и др.]. Киев: Высшая школа, 1985)

3.1.1. Природные сырьевые материалы

Кальцит образует довольно большое количество горных пород, из которых для производства применяют следующие: плотный кристаллический известняк, мел, мрамор, известковый туф, известняк-ракушечник, оолитовый известняк. Из известково-магнезиальных пород применяют доломатизированные известняки и доломиты.

Мел — горная порода слабосцементированная, тонкозернистая, белого или желтоватого цвета, состоящая в основном из карбоната кальция природного происхождения. Для него характерно отсутствие перекристаллизации и слоистости. Состоит из обломков скелетов многоклеточных организмов, раковин одноклеточных, обломков и известковых образований микроскопических водорослей, тонкозернистого кристаллического кальцита и нерастворимых минералов. Последние представлены кварцем, полевыми шпатами, гидрослюдами, каолинитом, гипсом, опалом и другими, изредка встречаются раковины моллюсков, скелеты морских ежей и лилий, кремневых губок, кораллов, конкреций кремния, пирита и фосфорита. По физическим свойствам и структурным признакам выделяют три разновидности мела: белый пишущий; мергелистый, отличающийся большей плотностью и меньшей белизной, что обусловлено присутствием глинистых веществ; мелоподобный известняк — переходная разность от мела к известняку. Плотность мела 2690–2720 кг/м³; пористость 44–50 %; естественная влажность 19–33 %.

В настоящее время в России известно и разрабатывается 138 учтенных месторождений природного мела (<http://www.strogo.ru/russ/2009/r0605-1.html>). Одними из наиболее крупных являются меловые карьеры в Волгоградской области (15 месторождений), на долю которых приходится 26,5 % всех меловых запасов нашей страны. Крупнейшие из них: Крупненниковское, Копанищенское, Россошанское, Бутурлинское месторождения, мел которых имеет отличное качество с содержанием карбонатов около 98,5, а примесей — менее 2 %. Однако высокая водонасыщенность до 32 % при допустимых показателях сухого мела — 20 % создает затруднения в его добыче. Вторыми по величине залежами мела в России обладает Белгородская область с ее 23 меловыми карьерами, их общий запас приблизительно составляет 24 % запаса России: Стойленское и Лебединское, на которые приходится около 75 % всех меловых месторождений этой области, а также

Логовское, Шебекинское и Петропавловское. Шебекинское месторождение также характеризуется высококачественным мелом, содержание карбонатов в верхнем горизонте около 98, в нижнем — до 99%. В Саратовской области зарегистрировано 19 месторождений с суммарным запасом около 11% всех запасов российского мела, в Воронежской — 13 месторождений (10,5), в Ульяновской — 22 месторождения (9,9), в Курской области — 12 месторождений (3,4%). Запасы мела считаются практически неограниченными как в странах СНГ, особенно России на границе с Харьковской областью Украины и Гомельской областью Беларуси, так и во многих странах Европы. Самый крупный пояс запасов проходит из Азии (Сирия и Ливия), через Грузию, Западный Казахстан, Россию, Украину, Польшу вплоть до Великобритании. Толщина слоя варьируется, от чего собственно и зависит определение месторождений, например, в Харьковском месторождении толщина мелового слоя достигает до 600 метров (максимальная из выявленных на сегодня). Наиболее значимые меловые карьеры: Западный Казахстан в бассейне реки Эльба, Брянская, Белгородская, Саратовская области России, Парижский бассейн во Франции, Дания и Великобритания.

В Уральском регионе существует месторождение — Ак-Булак, находящееся в Ак-Булакском районе Оренбургской области, в 11–12 км к северо-востоку от ст. Ак-Булак*. Оно представлено пластообразной залежью мела, который имеет различную плотность от звонкоплитчатого до рыхлого. Состоит из тонкодисперсного кальцита, среди которого отмечаются обломки раковин. В качестве включений присутствуют зерна кварца, лимонита, рудных минералов, углистые вещества. Размер включений достигает 0,03–0,05 мм. Очень редко отмечаются зерна глауконита размером до 0,7 мм. Меловой пласт лежит на мергелях и перекрыт трепеловидными породами и опоками. Верхние горизонты мела затронуты выветриванием и поэтому обладают довольно сильной трещиноватостью. Содержание CaCO_3 — в среднем — 93,8% (см. табл. 18).

* Солодкий Н. Ф., Шамриков А. С., Погребенков В. М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности : справочное пособие. Томск : Изд-во ТПУ, 2009. 332 с.

Таблица 18

Химический состав мела, мас. %

| Месторождение | $\Delta m_{\text{прк}}$ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ |
|-------------------------------------|-------------------------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Копанищенское (Воронежская обл.) | 43,61 | 55,42 | — | — | 0,08 | — |
| Шебекинское (Курская обл.) | 43,31 | 55,02 | 0,11 | 0,37 | 0,10 | 0,07 |
| Ак-Булак (Оренбургская обл.) | 37,88 | 49,03 | 0,55 | 1,01 | 0,84 | — |

Известняк-ракушечник — осадочная горная порода, светлоокрашенная (обычно белого, желтоватого или серого цвета), состоящая в основном из целых или раздробленных раковин размером от 0,1 мм до нескольких сантиметров, сложенная почти полностью кальцитом с небольшой примесью кварца, глины и других минералов. Образуется в результате накопления в прибрежных частях мелких морей и лагун скелетных остатков организмов — раковин. Удельный вес 2600–2800 кг/м³, хрупок, разлагается при нагревании до 825–910 °С. Ракушечник разных месторождений имеет разное строение от плотного мелкозернистого до рыхлого грубоноздреватого, пористость — 22–60 %, водопоглощение 4–30 %, иногда и более; морозостойкость до 10–35 циклов замораживания и оттаивания. Химический состав, мас. %: 42,82 $\Delta m_{\text{прк}}$; 56,00 CaO; 0,27 Fe₂O₃; 0,50 MgO. По составу входящих в структуру известняка-ракушечника раковин он бывает брахиоподовым, гастроподовым, конгериевым, остракодовым (http://www.granitland.ru/catalog_item.php?id=519). Обладает явно выраженной слоистостью и сравнительно невысокой механической прочностью. По внешним признакам подразделяют на два вида: желтый ракушечник, предел прочности при сжатии которого составляет порядка 0,5–1,5, и белый ракушечник, с прочностью в диапазоне 1,0–2,0 МПа.

Добывается в карьерах. Широко распространен в неогеновых отложениях, в основном в акватории Черного и Каспийского морей. Месторождения в Молдавии, республике Крым (Мамайское, Кутурское и другие), Одесской области Украины, в Азербайджане и Туркмении.

Известковый туф — порода осадочного происхождения, поликристаллическая гомогенная, складывается из карбонатных минералов вблизи от геотермальных источников (<http://kamni.ws/?p=77>). Ос-

новые месторождения находятся в Италии, Турции, Германии, Закавказье, Армении, России, Иране, ЮАР, Киргизии и Азербайджане.

Около половины химического состава данной горной породы составляет карбонат кальция, помимо которого существуют примеси оксидов кремния, железа, алюминия и ряда других элементов. Окраска известкового туфа в чистом виде — белая, но благодаря наличию многочисленных примесей она может изменяться и переходить в различной насыщенности цвета песочных и коричневых оттенков. По своей структуре камень является довольно мягким, в нем образуется множество пор, благодаря чему он легко поддается механической обработке. По физико-механическим свойствам и геологическому происхождению минерал находится между мрамором и известняком. Плотность 2740 кг/м^3 , может обладать неравномерной пористостью, что предопределено особенностями процесса образования, в среднем 8,2%, водопоглощение 1,7%. Предел прочности при сжатии — 47 МПа. Коэффициент размягчения 0,81. Контактная с воздухом поверхность камня твердеет. Показатель морозостойкости находится в пределах 50–600 циклов замораживания-оттаивания. Основным недостатком является малая водостойкость некоторых его разновидностей и высокая чувствительность к кислотам.

Известковые туфы образуют следующие разности (<http://www.x-mineral.ru/vse-o-poleznyx-iskopaemyx/116-izvestkovyj-tuf.html>):

- мучнистые — встречаются редко;
- рухляки — скопление мелких кусочков извести неправильной формы;
- комковато-ноздристые туфы, отличающиеся от рухляков преобладанием комковатых сростков извести;
- плитняки, или травертины — плотная, довольно твердая порода.

Чаще встречаются рухляки и комковатые туфы. Отсеянный рухляк дает хорошее удобрение, комок же или плита идет в обжиг на строительную известь.

Оолитовый известняк представляет собой скопления шаровидных известковых зерен — оолитов, имеющих скорлуповатое или радиально-лучистое строение и сцементированных углекислым кальцием. Используется в первую очередь как облицовочный материал, реже как сырье для производства извести или портландцемента [2].

Известняк — осадочная горная порода белого или светло-серого цвета с желтым или бурым оттенком, реже темно-серая, достаточно твер-

дая и плотная, состоящая в основном из кальцита и некоторого количества различных минеральных примесей: доломита, кварца, глин, гипса, органических веществ. Плотность 2000–2600 кг/м³. Химический состав чистых известняков приближается к теоретическому составу кальцита. Разрабатываются месторождения открытым способом.

Исходя из структурных признаков подразделяются на кристаллические, органогенные, обломочные и со смешанной структурой (http://eggp.narod.ru/spravka/Ural_Karbonaty.html). Основными месторождениями в Свердловской области являются:

- Самское месторождение — расположено в Ивдельском районе Свердловской области, в 3 км к западу от ж/д станции Самы, по обоим берегам реки Самы. Известняки, слагающие месторождение, часто закарстованы;
- Елкинское 2 — месторождение расположено в районе г. Нижняя Тура, на южной окраине с. Елкино. Известняки, слагающие месторождение, мраморизованы, имеют светло-серый цвет, однородны, обладают массивной и брекчевидной текстурой. Плотность 2660 кг/м³;
- Савотькинское месторождение — находится на речке Савотьке, в 12 км на северо-запад от г. Красноуральска Свердловской области. Месторождение представлено массивом плотных, темно- и светло-серых известняков. Используются в качестве флюса при плавке меди, а также для приготовления извести, применяемой при переработке цинковых руд;
- Нейво-Рудянское месторождение «Паленая гора» — находится в 1 км к северо-западу от ст. Нейво-Рудянская. Оно вскрыто двумя карьерами. Полоса мраморизованных известняков прослеживается к югу, имеют темно-серый, серый и белый цвета;
- Невьянское месторождение — расположено в 1 км на юго-восток от ст. Невьянская Свердловской железной дороги. Известняки плотные, серого цвета с темными и светлыми оттенками. Средняя мощность полезной толщи — 6,43 м. Применяются при производстве извести;
- Крыласовское месторождение находится в Билимбаевском районе Свердловской области, в 0,5 км на северо-восток от деревни Крыласово и в 5 км на запад от станции Билимбай. Продуктивная толща сложена серией пластов известняка мощностью от 0,6 до 1,5 м. На месторождении выделено 4 типа известняков:

чистые, доломитизированные, окремненные, доломиты. Промышленно применяются только чистые, плотностью 2230 кг/м³;

- Михайловское месторождение — расположено в Нижне-Сергинском районе Свердловской области, в 1,5 км на север от ст. Михайлово;
- Гумишевское месторождение — находится в 3 км к северу от г. Полевского и в 60 км к юго-западу от г. Екатеринбурга. Участок представляет северное окончание полосы мраморов, ширина которой в городе достигает 1,5 км (см. табл. 19).

Мрамор — метаморфическая поликристаллическая горная порода. Состоит в основном из кальцита или доломита либо обоих вместе. Кроме кальцита и доломита почти всегда содержатся примеси других минералов: кварца, халцедона, гематита, пирита, лимонита, хлорита, полевого шпата, рутила*. Самой вредной примесью является пирит. Среди мраморов наблюдается исключительное разнообразие окраски и рисунка. Отличаясь небольшой твердостью, равной 3–3,5, хорошо воспринимает полировку. Основными месторождениями мраморов на Урале являются: Коелгинское, Прохорово-Баландинское, Полоцкое, Редутовское, Хамитовское и Тагильское.

Коелгинское месторождение расположено в 27 км на юго-запад от станции Еманжелинской Южно-Уральской железной дороги, около поселка Коелга. Мрамор данного месторождения залегает в западной части толщи каменноугольных известняков, которые тянутся широкой полосой в северо-западном направлении. Полоса постепенно суживается к северу. Цвет мрамора белый с сероватым оттенком. Прохорово-Баландинское месторождение находится в 20 км к северу от г. Челябинска в районе пос. Прохоровское и Большое Баландино. Мрамор обнажается как на правом, так и на левом берегу реки Миасс. Цвет мрамора — светло-серый, темно-серый, черный (см. табл. 19).

Доломитизированные известняки — породы, содержащие наряду с углекислым кальцием оксид магния в виде MgCO₃ и частично в небольшом количестве в виде двойной соли CaCO₃-MgCO₃. Последнего в пересчете на MgCO₃ — не более 20%. Встречаются в толщах карбонатных пород. При умеренном обжиге из них может быть получена хорошая доломитовая известь, особенно в виде негашеной

* Солодкий Н. Ф., Шамриков А. С., Погребенков В. М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности : справочное пособие. Томск : Изд-во ТПУ, 2009. 332 с.

молотой, обеспечивающей получение прочных, быстро твердеющих строительных растворов.

Таблица 19

Химический состав известняков и мрамора, мас. %

| Месторождение | $\Delta m_{\text{прк}}$ | CaO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
|------------------------|-------------------------|-------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|
| Известняк | | | | | | |
| Самское | 42,99 | 55,22 | 0,26 | 0,44 | — | — |
| Елкинское 2 | 43,03 | 55,10 | 0,45 | 0,38 | — | — |
| Невьянское | 43,56 | 54,87 | 0,60 | 0,25 | 0,48 | 0,07 |
| «Паленая гора» | — | 53,70 | 1,50 | — | 0,80 | 1,10 |
| Михайловское | 43,91 | 49,56 | 1,80 | 4,42 | — | — |
| Мрамор | | | | | | |
| Коелгинское | 44,06 | 55,73 | 0,20 | 0,19 | — | — |
| Прохорово-Баландинское | 43,89 | 55,07 | 0,11 | 0,57 | — | — |

Для обжига на известь считают пригодными породы, содержащие не менее 90 % CaO, до 4 % SiO₂, 2 % в сумме полуторных оксидов и не более 0,4 % SO₃ при влажности не выше 18 %. Однако иногда могут использовать сырье и более низкого качества. Плотные и прочные известняки могут давать плохую, рассыпающую в порошок известь, а мягкие материалы, типа мела — прочную. Примеси по-разному влияют на плотность извести, вызывая усадку или небольшое расширение, способствуя росту кристаллов CaO, обуславливая разрыхление. Другие, уменьшая объем, упрочняют ее.

Такие примеси, как Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, SO₃, оказывают ощутимое воздействие на качество извести. Наиболее легкоплавкие образуют эвтектики. Оксид железа может взаимодействовать с SiO₂, образуя в восстановительных условиях фаялит — FeO · SiO₂, который плавится при 1065 °С, а оксид алюминия — низкоосновные алюминаты кальция. При обжиге доломитизированных известняков возможно образование монтичеллита — CaO · MgO · SiO₂, температура плавления которого 1300 °С, то есть примесь оксида магния можно считать нежелательной.

Необходимо учитывать, что примеси могут поступать не только с сырьем, но и с топливом. Основные из них — щелочи и оксид серы SO₃. Последний может взаимодействовать с оксидом кальция при 400–550 °С, превращая его в CaSO₃, который с повышением температуры разлагается с образованием сульфата кальция:



Последний способен образовывать вязкие расплавы и затруднять гашение извести.

3.1.2. Опыт применения отходов производств

Известьсодержащие отходы образуются в металлургической, пищевой, целлюлозно-бумажной и энергетической промышленности. Основная их масса может без особой переработки использоваться в строительстве. Часть можно использовать в производстве известково-пуццолановых, известково-белитовых вяжущих или силикатных изделий. Для этого подходит карбидная известь и ряд карбонатных отходов. Шламы водоочистки, образующиеся в процессе снижения жесткости воды на ТЭЦ, могут заменять известковые вяжущие в строительных растворах. Одним из основных источников получения карбонатных отходов, которые не могут использоваться без предварительной обработки, считается пищевая промышленность, где известь используется при производстве сахара и солода.

При очистке сахарных сиропов используется гашеная известь, которая в ходе технологических операций насыщается большим количеством органических и минеральных компонентов. Получаемое вещество получило название дефеката, а процесс — дефекация сахарного сиропа или сока. Он осуществляется посредством смешивания сиропа с негашеной известью, которая, окисляя и коагулируя нежелательные примеси, осаждает их на дно специальных котлов (дефекаторов). Очищенный раствор сахарозы используется для производства сахара, а осадок — дефекационная грязь, содержащий воду, различные смеси органических веществ и известь в количестве 60–70 %, остается в качестве отхода и, как правило, удаляется в отвал. При использовании в качестве сырья свеклы дефекационная грязь составляет 8–12 % ее массы.

Данный отход неоднократно пытались переработать на известь, в основном методами его регенерации. В результате получали оксид кальция, который можно было снова использовать в пищевой промышленности или в качестве вяжущего. Более того, переработкой дефеката можно получать гидравлическую известь. Основным недостатком всех предложенных технологий являлись высокие затраты топлива, рабочей силы либо применение дорогостоящего оборудования. Поэтому наиболее экономичным путем утилизации данного отхода считается

переработка его на удобрения, хотя работы по удешевлению способов переработки его на вяжущие вещества ведутся до сих пор.

3.2. Производство комовой извести

Для практических целей важны такие показатели, как выход извести из единицы массы обжигаемого материала, его расход на единицу массы получаемого продукта, а также теоретически возможная и практически получаемая активность извести при обжиге того или иного вида сырья. Волженский А. В. предложил для этого пользоваться следующими формулами. Выход извести B , % от массы сухого сырья:

$$B = \text{CaO} + \text{MgO} + S + \Delta m_{\text{прк}} \cdot (1-x), \quad (28)$$

где CaO и MgO — содержание оксидов в сырье, мас. %; S — суммарное содержание в сырье $\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$, %; $\Delta m_{\text{прк}}$ — потери массы при прокаливании, %; x — степень декарбонизации сырья при обжиге, выраженная в долях единицы [2].

Если $x = 1$, то можно установить теоретический выход извести из сырья данного химического состава. На заводах эта величина достигает, как правило, 0,95–0,98.

Расход сырья в сухом виде по массе P на единицу массы извести, кг/кг, рассчитывают:

$$P = \frac{100}{B}. \quad (29)$$

Активность A устанавливают с учетом степени декарбонизации, на основе предположения, что остающаяся в обожженном материале углекислота связана только с оксидом кальция. Рассчитывается эта величина в % от массы получаемой извести:

$$A = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} - 1,27\Delta m_{\text{прк}} \cdot (1-x)}{\text{CaO} + \text{MgO} + S + 1,27\Delta m_{\text{прк}} \cdot (1-x)} \cdot 100. \quad (30)$$

Обозначения те же, что и в формуле (28). Если в формуле (30) принять $x = 1$, то можно определить теоретическую, предельно достижи-

мую активность извести из сырья данного химического состава. Сравнивая ее с действительными показаниями, можно судить о степени декарбонизации, достигаемой на предприятии, и оценивать качество работы обжигательных установок.

Производство комовой негашеной извести состоит из следующих основных операций: добычи, подготовки сырья, подготовки топлива и обжига. Как уже говорилось выше, известняки добывают открытым способом в карьерах после удаления верхних непродуктивных слоев. Плотные породы взрывают. Полученную массу в виде крупных и мелких кусков погружают в транспортные средства и доставляют на производство. В зависимости от удаленности карьера ими могут быть ленточные конвейеры, самосвалы, железнодорожный транспорт.

Высококачественный продукт можно получить только при обжиге породы, куски которой мало отличаются по размеру, поэтому перед обжигом известняк сортируют и при необходимости крупные куски заново подвергают дроблению. При использовании шахтных печей целесообразно обжигать материал фракций 40–80, 80–120 мм, а во вращающихся печах — 5–20 и 20–40 мм.

Так как глыбы добытой горной породы достигают 500–800 мм и более, то их необходимо дробить и сортировать по фракциям. Первая операция происходит с применением щековых, молотковых, роторных и других дробилок, вторая осуществляется на сортировочных агрегатах типа грохотов или сепараторов, которые образуют с дробилками дробильно-сортировочные установки, работающие по открытому или замкнутому циклу (см. рис. 33).

Обжиг является важнейшей технологической операцией в производстве комовой извести. При этом протекает ряд физико-химических процессов, определяющих качество продукции. Его целью является:

- наиболее полная диссоциация CaCO_3 и $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ на CaO , MgO и CO_2 ;
- получение высококачественного продукта с оптимальной микроструктурой частичек и пор.

Реакция разложения идет по схеме



Теоретически на декарбонизацию 1 моля углекислого кальция (100 г) нужно затратить 179 кДж. В пересчете на 1 кг готового продук-

та — 3190 кДж. Реакция является обратимой, ее направление зависит от температуры и парциального давления углекислого газа.

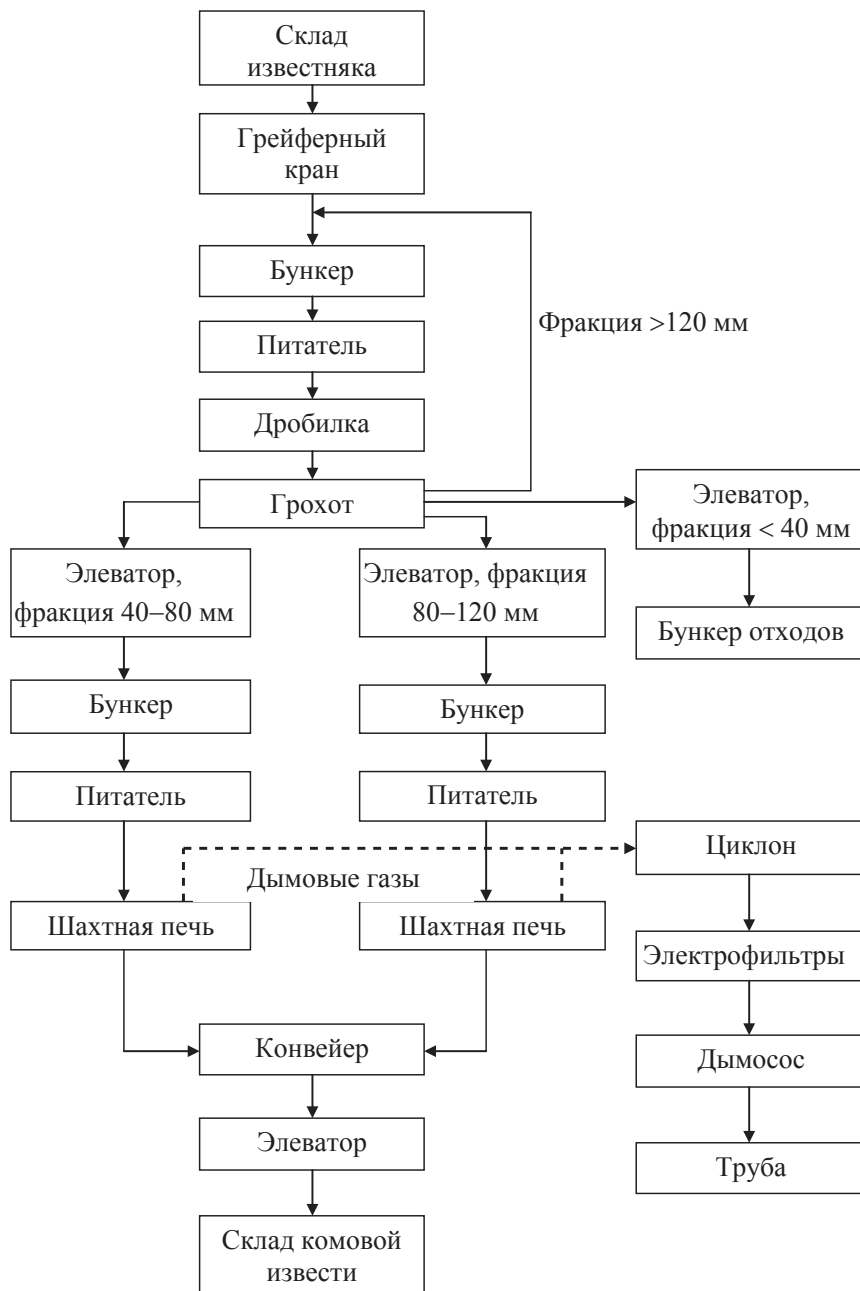


Рис. 33. Технологическая схема производства комовой извести

Разложение возможно при условии, что давление диссоциации будет больше парциального давления CO_2 в окружающей среде. При обычной температуре это не возможно. Установлено, что оно начинается только при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме, причем протекает очень медленно. При дальнейшем повышении температуры этот процесс ускоряется. При $880\text{ }^\circ\text{C}$ давление диссоциации достигает $0,1\text{ МПа}$, поэтому декарбонизация проходит очень интенсивно. При температурах $900\text{ }^\circ\text{C}$ и выше повышение на каждые $100\text{ }^\circ\text{C}$ ускоряет декарбонизацию примерно в 30 раз. Практически в печах этот процесс начинается при температуре на поверхности куска около $850\text{ }^\circ\text{C}$ при содержании CO_2 в отходящих газах порядка 40–45%. Скорость реакции зависит так же от размеров и физических свойств кусков известняка.

Разложение происходит не сразу во всей массе куска, а начинается с его поверхности и постепенно проникает к внутренним частям. Скорость передвижения зоны диссоциации внутрь увеличивается с повышением температуры обжига. Так, при $800\text{ }^\circ\text{C}$ она составляет 2, а при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ — 14 мм/ч, то есть идет в 7 раз быстрее.

Механизм реакции обычно делят на следующие стадии:

- разрушение частичек углекислого кальция с образованием насыщенного раствора CaO и CaCO_3 ;
- выделение из раствора кристаллов оксида кальция;
- десорбция, а затем диффузия CO_2 .

Диссоциация карбоната кальция начинается с распада ионов, в которых группы CO_3^{2-} накопили запас кинетической энергии, достаточный для отрыва иона O^{2-} . Так как молекулы CO_2 имеют большие размеры, то удалить их из глубинных слоев решетки за счет диффузии трудно. С другой стороны, длительное пребывание молекул CO_2 в соседстве с ионами кислорода ведет к образованию исходного иона CO_3^{2-} .

Наиболее легко CO_2 удаляется с поверхности кристалла, где ионы CO_3^{2-} испытывают одностороннее деформирующее действие катионов. Диффузия ионов кислорода в глубь твердого тела происходит труднее, чем удаление CO_2 в газовую среду. По мере накопления O^{2-} в поверхностном слое карбоната кальция образуется превышенный раствор CaO в CaCO_3 . Появляются зародыши новой фазы, скорость появления которой тем меньше, чем крупнее и правильнее исходные кристаллы.

На границе раздела CaO и CaCO_3 облегчается процесс распада ионов CO_3^{2-} , отпадает необходимость образования новых зародышей и дальнейший процесс увеличения количества новой фазы происхо-

дит за счет ранее возникших зародышей. Таким образом, с появлением границы раздела фаз увеличивается скорость реакции. Со временем отдельные поверхности раздела, возникающие вокруг начальных активных центров, сближаются, общая поверхность уменьшается и скорость реакции снижается. Замедлению процесса способствует утолщение слоя продукта реакции — CaO , затрудняющего диффузию CO_2 .

При обжиге углекислого кальция изменяется его структура — ромбоэдрический CaCO_3 превращается в кубический CaO [17]. Размеры первого составляют 0,636, а второго всего 0,48 нм. Плотность кальция 2720 кг/м³, следовательно, 1 г занимает объем 0,36 см³. При обжиге этого грамма образуется 0,56 г извести, которая должна занимать объем 0,16 см³, что в 2,25 раза меньше исходного материала. В действительности объем получаемой извести может быть немного меньше объема известняка. Объясняется это повышенной пористостью продукта, зависящей от температуры обжига, о чем будет сказано ниже.

При обжиге известняка в виде кусков мелких и средних размеров производительность печи зависит от интенсивности передачи тепла от газов к поверхности материала. При крупных кусках — от теплопроводности обожженного материала, поэтому приходится увеличивать температуру печных газов, чтобы интенсифицировать передачу тепла к внутренним слоям материала. Однако это отрицательно влияет на качество продукта.

Качество комовой извести зависит не только от содержания свободных оксидов кальция и магния, но и от микроструктуры продукта. Ее определяют величиной и формой кристаллов CaO и MgO , размерами пор и распределением их в массе вещества. Обычно при низких температурах обжига 850–900 °С куски извести немного уменьшаются в объеме, а при повышении температуры до 1000–1300 °С уменьшаются значительно. Это сопровождается уменьшением общей пористости и увеличением объемной массы куска.

Декарбонизация известняков при низких температурах приводит к образованию CaO в виде массы губчатой структуры, сложенной из кристаллов размерами 0,2–0,3 мкм и пронизанных тончайшими капиллярами диаметром около 80 Å. Удельная поверхность такой извести должна способствовать быстрому взаимодействию ее с водой, однако этого не происходит. Объясняется это тем, что воде трудно попасть через узкие поры в массу вещества. Повышение температуры до 1000 °С приводит к росту кристаллов до 0,5–2 мкм и значительному

уменьшению удельной поверхности. Теоретически это должно отрицательно сказываться на реакционной способности, но одновременное возникновение крупных пор в массе материала создает предпосылки к быстрому проникновению воды и энергичному взаимодействию. Обжиг при более высоких температурах приводит к дальнейшему росту кристаллов до 3–10 мкм и уменьшению удельной поверхности, усадке материала и понижению скорости взаимодействия его с водой. Наконец, при 1400 °С и выше происходит увеличение объемной массы, резкое уменьшение пористости и образование кристаллов и их конгломератов значительных размеров, что предопределяет замедленное их взаимодействие с водой, характерное для пережженной извести.

Пережог вредно сказывается на качестве изготавливаемой на такой извести растворов и изделий. Запоздалое гашение протекает обычно уже в схватившемся растворе или бетоне, что приводит к возникновению механических напряжений и в ряде случаев разрушению материала. В связи с этим лучшая известь — обожженная при минимальной температуре, обеспечивающей полное разложение углекислого кальция.

Выбор температуры обжига известняка зависит от наличия в нем примеси углекислого магния. Как говорилось выше, $MgCO_3$ разлагается при более низких температурах и с их повышением его реакционная способность падает. При 1200–1300 °С получается намертво обожженный оксид магния — периклаз, который вяжущими свойствами практически не обладает и способен взаимодействовать с водой только при очень тонком измельчении. Достаточно активный MgO получается при обжиге доломитов или доломитизированных известняков при 850–950 °С.

На процесс спекания оказывают большое влияние примеси, входящие в состав известняков. Щелочи, как правило, значительно ухудшают спекание, оксиды алюминия или железа — улучшают. Кремнезем является постоянной примесью карбонатных пород. При температуре порядка 800 °С высокодисперсный кварц реагирует с CaO , образуя тугоплавкие силикаты кальция, которые в известково-обжигательных печах не плавятся. Al_2O_3 и Fe_2O_3 образуют соответственно алюминаты и ферриты кальция типа $CaO \cdot Al_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Последние являются легкоплавкими и способны снижать температуру обжига, что приводит к образованию крупнокристаллического, малоактивного оксида кальция. Отрицательно они влияют на стойкость футеровки печи. Примеси гипсового камня, даже в небольшом количестве, влияют от-

рицательно, так как способствуют появлению жидкой фазы и резко замедляют скорость гашения готового продукта.

Так как известняк обжигают при более высоких температурах, известь, содержащая в своем составе большое количество оксида магния, гасится медленно. Чтобы использовать его вяжущие свойства, такое сырье обжигается при температурах не выше 1000 °С, в противном случае, кроме медленного гашения, продукт будет характеризоваться неравномерным изменением объема.

Для обжига известняка применяют в основном печи различных типов, наибольшее распространение среди них получили шахтные и вращающиеся. Кроме них можно использовать установки кипящего слоя, во взвешенном состоянии либо на спекательных решетках.

Наибольшее распространение получили **шахтные печи** (см. рис. 34, а). Они характеризуются непрерывностью действия, пониженным расходом топлива и электроэнергии, простотой эксплуатации. Их строительство требует относительно небольших капиталовложений. Известняк, используемый в таких печах, должен иметь размер кусков не менее 40 мм, как указывалось выше, а в печах специальных конструкций фракции 10–20 или 20–40 мм. Они не пригодны для обжига легкоистирающегося сырья — мела или ракушечника.

В зависимости от вида применяемого топлива и способа его сжигания различают печи, работающие на:

- короткопламенном твердом топливе, вводимом обычно вместе с обжигаемым материалом. Известняк и кусковое топливо загружаются при этом перемежающимися слоями, поэтому печи получили название пересыпных;
- любом твердом топливе, газифицируемом или сжигаемом в выносных топках, размещаемых непосредственно у печи;
- жидком топливе;
- газообразном топливе, натуральном или искусственном.

Шахтные печи — установки непрерывного действия. Печь представляет собой вертикальную шахту с круглым, эллипсовидным или прямоугольным сечением высотой от 9 до 27 м, наружным диаметром 3,8–5,6 и внутренним 2,5–4,3 м [17]. Рабочий объем составляет 45–750 м³. Шахта оборудована механизмами для загрузки и выгрузки материала, вентиляторами для подачи холодного воздуха и отбора отходящих газов и устройствами для сжигания топлива. Внутри печь заполнена кусковым материалом, который, двигаясь сверху вниз под

действием силы тяжести, последовательно подогревается, обжигается и охлаждается. Готовый продукт выгружается в нижней части шахты через разгрузочное устройство, при этом весь столб материала опускается вниз и на освободившееся место поступает сырой материал.

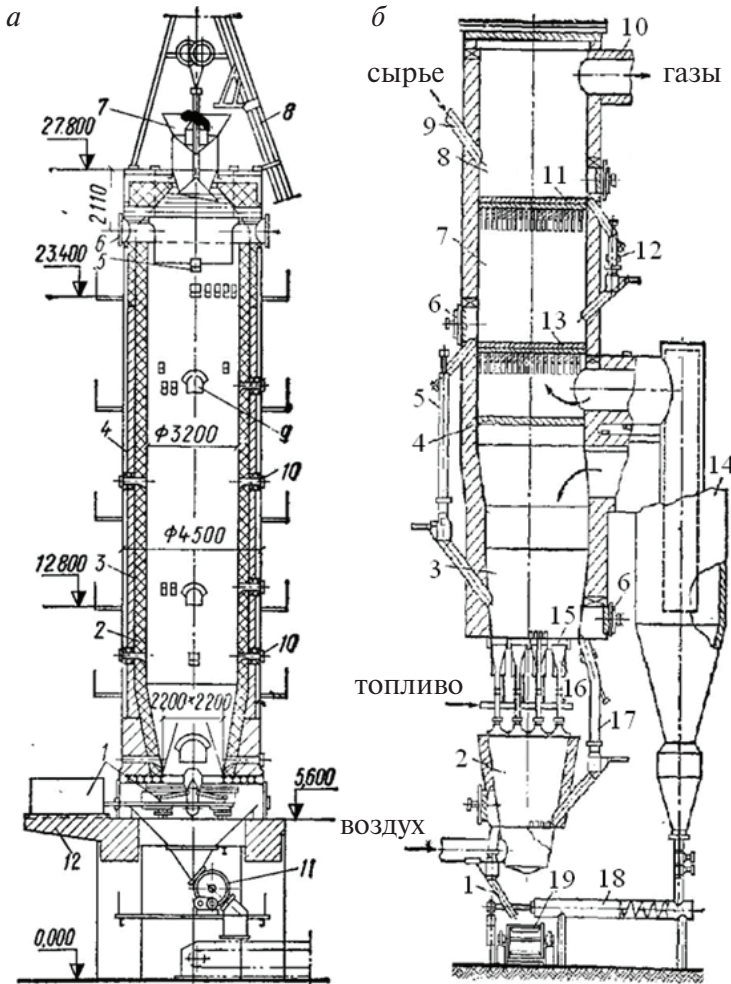


Рис. 34. Установки обжига известняка:

а — шахтная пересыпная печь; 1 — выгрузочный механизм; 2 — футеровка; 3 — слой кладки; 4 — теплоизоляционная засыпка; 5 — отверстие для установки уровнемера шихты; 6 — патрубки отсоса газов; 7 — загрузочное устройство; 8 — подъемник; 9 — лазы; 10 — гляделки; 11 — барабанный затвор; 12 — фундаментная плита; *б* — установка кипящего слоя; 1, 5, 12, 17 — внешние переточные устройства; 2 — холодильник; 3, 7, 8 — камеры; 4 — перегородка; 6 — люк; 9 — загрузочный патрубок; 10 — патрубок отвода газов; 11, 13, 15 — газораспределительные решетки; 14 — циклон; 16 — газовые горелки; 18 — шнек; 19 — конвейер (рисунки из учебника: Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский [и др.]. М.: Стройиздат, 1979)

Работает печь по принципу противотока. По высоте шахты условно делятся на три технологические зоны: подогрева, обжига, охлаждения. Высота зоны подогрева определяется влажностью и величиной кусков обжигаемого материала. Высота зоны охлаждения определяется температурой обжига. Воздух, пройдя снизу шахты зону охлаждения, охлаждает материал и нагревается до температуры 300–500 °С. Далее он поступает в зону обжига, в которую опускается нагретый известняк. Здесь происходит сжигание газа и декарбонизация известняка. Продукты горения вместе с технологическим CO₂, двигаясь вверх, поступают в зону подогрева, охлаждаются до 200–220 °С и выбрасываются в атмосферу. Известь выгружается из печи с температурой 80–100 °С.

Шахта выполнена из кирпича и помещена в металлический кожух, под шахтой находится опора, роль которой выполняет железобетонная плита [17]. Стена печи является многослойной: внутренний слой выполнен из огнеупорного кирпича толщиной 210–230 мм в зоне подогрева и охлаждения и 350–460 мм в зоне обжига. Следующий слой — теплоизоляционный, из шамота, толщиной 210–230 мм, пространство между изоляционным слоем и металлическим кожухом 50–60 мм. Тепловой КПД печи для пересыпных и газовых печей составляет 70–75, с полугазовыми топками — 50–60 %.

Дальнейшим развитием этого типа печей являются **параллельно-поточные регенеративные печи (PFR)**, имеющие, как правило, несколько шахт (см. рис. 35). Они применяются для получения высокорективной или доломитовой извести, а регенеративно-поточный процесс обеспечивает низкий расход тепла (<http://www.maerz.com/downloads/products>).

Состоит такая печь из двух и более шахт, соединенных между собой газоходом. Заполняются шахты как и в обычной печи сверху, а вот топливо водится через горелки, тоже расположенные в верхнем конце зоны обжига. Здесь материал еще холодный, следовательно, он может поглотить больше тепла, получаемого при сжигании топлива, поэтому средняя температура зоны 950 °С. Дымовые газы вместе с материалом двигаются сверху вниз по одной из шахт, обжигая известняк. В конце зоны они не выводятся наружу, как в обычной шахтной печи, а по соединительному газоходу поступают в соседнюю шахту, которая в этот момент функционирует в режиме несжигания или сброса. Здесь они отдают свое тепло свежезагруженному материалу, двигаясь в проти-

вотке. Известняк нагревается, а газы только после этого удаляются. Температура их при этом немного превышает точку росы. Весь цикл длится примерно 15 мин, после шахты меняются ролями.

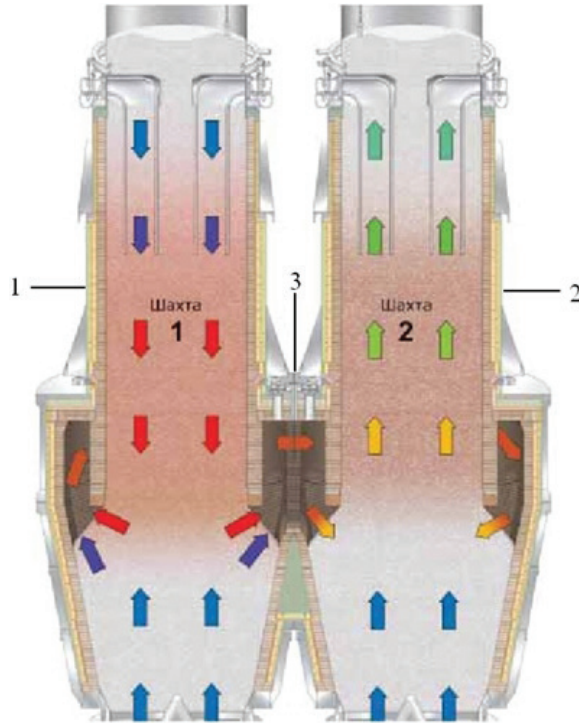


Рис. 35. Параллельно-поточная регенеративная двухшахтная печь:
1, 2 — шахта; 3 — переходной канал (газоход) (рисунок с сайта http://www.maerz.com/downloads/products/pfr1_ru.pdf)

Чередующая последовательность сжигающей и несжигающей шахт представляет собой рекуперативный процесс подогрева, в котором в качестве рекуператора используется зона подогрева с загруженным материалом. Подобный рекуператор полностью не чувствителен к запылению или коррозии и обладает хорошими характеристиками теплопередачи. Преимуществом таких печей является более полное использование теплоты дымовых газов.

Вращающиеся печи позволяют получить мягкообожженную известь высокого качества из сырья мягких карбонатных пород в виде мелких кусков. Для обжига применяют печи длиной 30–100 м с диаметром 2–4 м, углом наклона 3–4°. Для улучшения экономических показате-

лей за ними устанавливают паровые котлы-утилизаторы, так как температура отходящих газов достигает 700–800 °С, либо специальные подогреватели известняка, тогда материал попадает в печь с температурой порядка 500–700 °С. Подогреватели делят на шахтные, циклонные и в виде конвейерной решетки.

Печь заполняется материалом на 10–12 %. При своем движении он подвержен **сегрегации** — крупные куски находятся на поверхности и в слое, прилегающем к стенке, мелкие — в центре. Соответственно первые будут иметь пережог, вторые — недожог. Как отмечалось выше, основные фракции для обжига 5–20 или 20–40 мм. Более мелкие частички могут образовывать на стенке сварные кольца, поэтому перед обжигом материал иногда подвергают сепарированию, отделяя их. Считается, что чем меньше гранулометрический интервал известняка, тем постояннее качество продукта.

Преимуществом вращающихся печей является полная механизация и автоматизация процесса, а также, как говорилось выше, возможность работы на любом виде сырья, включая шлам. Недостатки — повышенное потребление топлива, запыленность отходящих газов, что требует установки пылеуловителей, большой расход металла на 1 т мощности, повышенные капиталовложения и значительный расход электроэнергии.

Установки кипящего слоя по технико-экономическим показателям характеризуются высоким съемом и относительно низким расходом топлива (см. рис. 34, б). Основным элементом установки является шахта в виде стального барабана, офутерованная изнутри огнеупором. По высоте шахта делится на несколько камер, обычно от трех до пяти, из которых верхние являются зонами сушки и подогрева сырья, средние — обжига, а нижние — охлаждения. Подобное деление на зоны условно и зависит от количества камер при небольшом их числе; зона охлаждения в самой установке может отсутствовать. Решетки между камерами снабжены отверстиями диаметром 6 см. Материал сквозь них не проваливается, так как этому препятствуют восходящие потоки газов. Из камеры в камеру материал перемещается по специальным трубам. Благодаря интенсивному движению газов, материал все время находится в полувзвешенном состоянии, которое по внешнему виду напоминает кипение, от чего данные установки и получили свое название. Сплошная перегородка отделяет подготовительные камеры от зоны обжига. Топливом является природный газ, подаваемый в виде газозвушной смеси.

Сырье загружается в виде фракций 0,3–2,5; 2,6–10 или 3–12 мм. Обжиг происходит при температуре 900–950 °С в течение 10–15 мин. Высота кипящего (псевдоожигенного) слоя 1–1,2 м. Полученный продукт поступает в холодильник и далее на склад. Применение подобных установок позволяет рационально использовать мелкие фракции сырья. Преимуществом является легкая автоматизация, получение извести высокой активности, возможность использования магнезиальных известняков. Основной недостаток — повышенный расход топлива и электроэнергии, большой пылеунос, необходимость применять близкие по размеру фракции. Дальнейшим развитием подобного рода установок стали **печи фильтрующе-фонтанирующего слоя**.

Обжиг измельченного известняка во взвешенном состоянии осуществляется в циклонных топках. Тонкомолотые частицы увлекаются потоком раскаленных газов и обжигаются. Осаждается обожженный продукт в пылесадительных устройствах.

Выгружаемую из обжиговых устройств известь транспортируют на склад в вагонетках либо конвейером со стальной лентой. Хранят в механизированных складах бункерного типа или в силосах.

Достоинства подобного способа производства — возможность совмещать процесс подсушки и обжига, возможность использования пылевидного сырья. Недостаток — высокий расход топлива. На сегодняшний день он выше, чем во вращающихся печах.

3.3. Производство гидратной извести и известкового теста

Комовая негашеная известь является полупродуктом. Если ее применяют в строительстве, то предварительно перерабатывают в гидратную (пушонку) или в известковое тесто. Основная операция при этом — гашение. Она заключается в обработке извести водой для перевода оксидов кальция и магния в гидраты, при этом идет самопроизвольный распад кусков на тонкодисперсные частички размером не более 5–20 мкм. Чем дисперснее частички, тем пластичнее тесто и тем более ценно оно для строительства. Высокая пластичность (жирность) теста определяется содержанием в нем тончайших фракций гидратов 0,02–0,5 мкм.

Непогасившиеся частички оксидов кальция и магния в гашеной извести должны отсутствовать, так как они будут отрицательно вли-

ять на качество затвердевших растворов и бетонов. Поэтому при гашении стремятся к их полному переводу в гидроксиды и получению продукта с максимальной дисперсностью частичек. Для этого необходимо применять рациональные технологии.

CaO кристаллизуется в кубической сингонии, при этом известны две его модификации — α и β . Первая образуется в результате декарбонизации CaCO_3 , вторая — при дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Она более реакционноспособна, но при температурах больше 400°C переходит в α -CaO.

Процесс гашения, согласно современным взглядам, идет по схеме:



При этом выделяется значительное количество тепла, составляющее 65 кДж на 1 моль, или 1160 кДж на 1 кг оксида кальция. Температура гасящейся извести может достигать значений, при которых возможно не только кипение воды, но и возгорание дерева [2].

Образующийся $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ метастабилен и быстро переходит в гидроксид, называемый **портландитом**. Портландит в природе встречается очень редко, кристаллизуется в гексагональной сингонии, твердость 2, плотность 2230 кг/м^3 . В системе $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ кроме $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, существует еще два кристаллогидрата: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — получается при испарении воды из пресыщенных растворов извести, при нагревании свыше 70°C он превращается в аморфный гидроксид, и $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot (4-6)\text{H}_2\text{O}$ — получается при обычной температуре и давлении 280 МПа.

Реакция гашения обратимая, ее направление зависит от температуры и парциального давления водяных паров в окружающей среде. Упругость диссоциации гидроксида кальция достигает атмосферного давления при 547°C , однако частичная дегидратация возможна и при $300-350^\circ\text{C}$, в результате образуется вторичный оксид кальция, обычно уплотненный, соответственно плохо гасящийся в дальнейшем. Поэтому для быстрого и полного гашения необходимо присутствие воды или водяных паров.

Перегрев материала во время гашения приводит к образованию укрупненных агрегатов, причем чем выше температура, тем они крупнее и прочнее. В смеси с водой они будут не способны распадаться на тонкодисперсные частички и давать высокопластичное тесто. По-

этому температуру гашения устанавливают в пределах 60–80 °С, с тем чтобы не было перегрева, с одной стороны, а с другой — процесс взаимодействия извести с водой протекал бы достаточно интенсивно.

Объем образующейся гидратной извести в 2–2,5 раза превышает объем исходного материала за счет значительного увеличения размера пустот между отдельными частицами. Теоретически для гашения необходимо 32,13 % воды от массы СаО. Практически ее количество увеличивают в 2–2,5 раза, то есть вводят 60–80 % воды от массы извести-кипелки. Это связано с тем, что часть воды будет испаряться, а некоторое количество пойдет на смачивание образующегося порошка.

При гашении извести в тесто расход воды увеличивают до 2–3 частей по массе на 1 часть извести-кипелки. При большом количестве получают известковое молоко, а при значительном избытке — известковую воду.

Скорость гашения и качество получаемого продукта зависит не только от химического состава и режима обжига, но и условий гидратации. Процесс идет быстро при использовании извести, обожженной при умеренной температуре, с высоким содержанием СаО. Наличие пережога, значительного количества MgO, глиняных примесей замедляет его. Длительное хранение комовой извести на складе так же отрицательно сказывается на его скорости и свойствах конечных продуктов.

Гидроксид кальция образуется в виде гексагональных пластинок со слоистой кристаллической решеткой. При активной быстрогащейся извести он возникает в виде очень дисперсных частичек, склонных к образованию агрегатов. Известь высокого температурного обжига относительно медленно взаимодействует с водой и дает более крупные кристаллы Са(OH)₂. Поверхность частичек гидроксида заряжена положительно, что благоприятно сказывается на его взаимодействии с кварцем или другими кремнеземистыми веществами с отрицательным зарядом поверхности.

Растворимость гидроксида в воде с увеличением температуры уменьшается и в некоторой мере зависит от величины кристаллов: при размере 1 мкм она превышает растворимость крупных в 1,032 раза, 0,1 — в 1,368, а 0,01 — в 13,68 раз. В присутствии таких солей, как NaCl, СаCl₂, MgCl₂, Са(NO)₃, растворимость увеличивается, а добавки гипса, сульфатно-дрожжевой бражки, мылонафта или Na₂SO₄ уменьшают ее.

С избытком воды гидроксид кальция образует суспензию, характеризующуюся свойствами коллоидных систем, в частности, **ТИКСО-**

тропией — способностью разжижаться под влиянием механических воздействий и загустевать после их прекращения. Это объясняется наличием в системе высокодисперсных частичек $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с размерами 0,02–0,05 мкм адсорбирующих на своих поверхностях молекулы воды и образующих мицеллы.

Оксид магния, являющийся в данном случае примесью и полученный при 900–1000 °С, относительно быстро взаимодействует с водой, переходя в соответствующий гидроксид. Периклаз при обычных условиях не гидратируется и остается в виде нераспавшихся зерен. Он гасится только в измельченном виде насыщенным паром в автоклавах под давлением 0,8–1,5 МПа. Этим иногда пользуются при гашении извести, содержащей пережог в виде спекшихся укрупненных частиц CaO и MgO . В гашеную известь так же переходит часть силикатов, алюминатов и ферритов кальция, но в связи с тем, что их гидратация происходит до применения извести, они не придают готовому продукту водостойкость. Пережог и недожог не гасятся и остаются в извести в виде балласта. Рыхлая, мягкообожженная известь, содержащая мало примесей, гасится быстрее и дает жирное высокопластичное тесто. Плотная, с большим количеством примесей гасится медленно и в результате получается тощее малопластичное тесто.

В заводских условиях гидратную известь получают из комовой, которую со склада направляют в дробилку и измельчают до размера частиц не более 5–10 мм, а при большом содержании оксида магния 3–5 мм (см. рис. 36). Для дробления применяют молотковые либо ударно-центробежные дробилки, работающие в замкнутом цикле с грохотами. При сильно переженной извести иногда целесообразно использовать конусные дробилки.

В порошок известь гасят в специальных гасильных аппаратах — **гидраторах**, периодического или непрерывного действия (см. рис. 37) [2]. В первых ее гасят и выгружают наружу порциями, вторые — наиболее рациональны. В установках в условиях энергичного перемешивания с водой сначала образуется пластичная масса, которая постепенно в результате испарения воды рассыпается в подвижный горячий порошок.

Для непрерывного механизированного гашения используют в основном гидраторы барабанного типа, состоящие из семи расположенных один над другим барабанов, внутри которых вращаются валы с лопастями. Барабаны имеют диаметр 800 мм и соединены друг с другом патрубками.

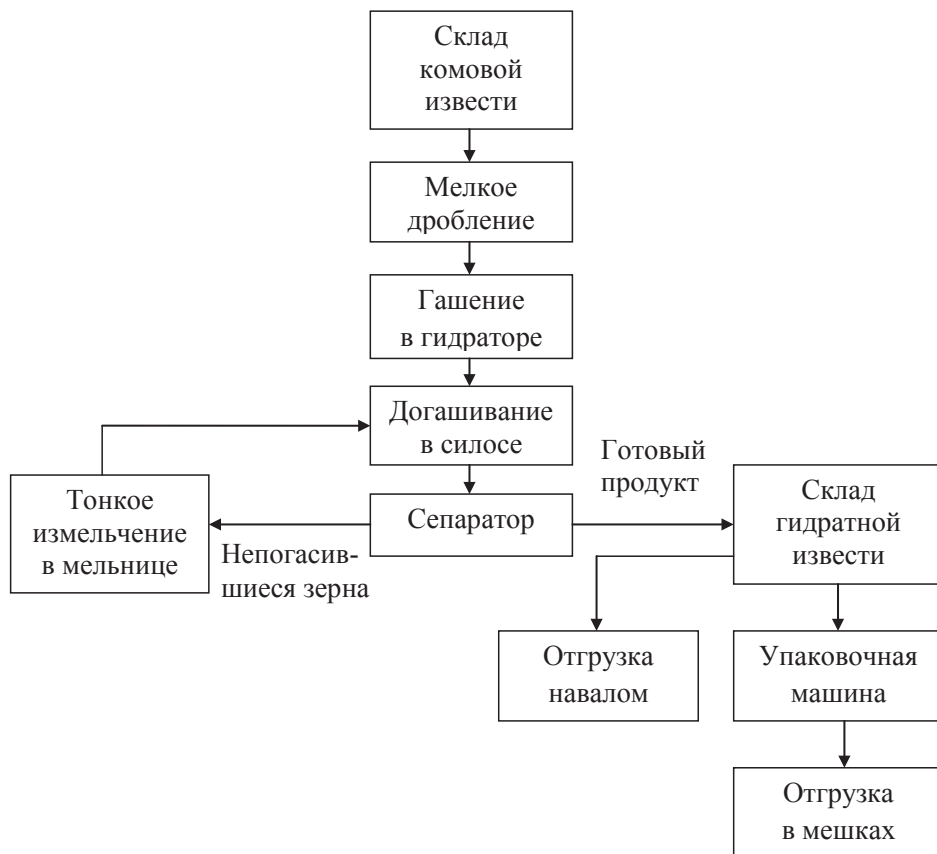


Рис. 36. Технологическая схема получения извести-пушонки

Измельченная известь подается в верхний барабан через приемную воронку. Здесь она смачивается водой и при энергичном перемешивании подается к соединительному патрубку, по которому поступает в следующий барабан. Совершая длинный зигзагообразный путь, материал гидратируется и в виде порошка выходит из гидратора. Высококальциевые виды извести в гидраторах непрерывного действия обычно гасятся достаточно полно и сразу направляются на склад. Магнезиальная и доломитовая известь поступает в силос для догашивания, где вылеживается в течение 1–2 сут, после этого продукт направляют в воздушный сепаратор для отделения непогасившихся зерен, которые подвергают тонкому помолу и снова подают в силос на вторичное гашение. Гашеную известь поставляют потребителю в бумажных мешках или в контейнерах, а также могут доставлять цементовозами либо специальными вагонами.

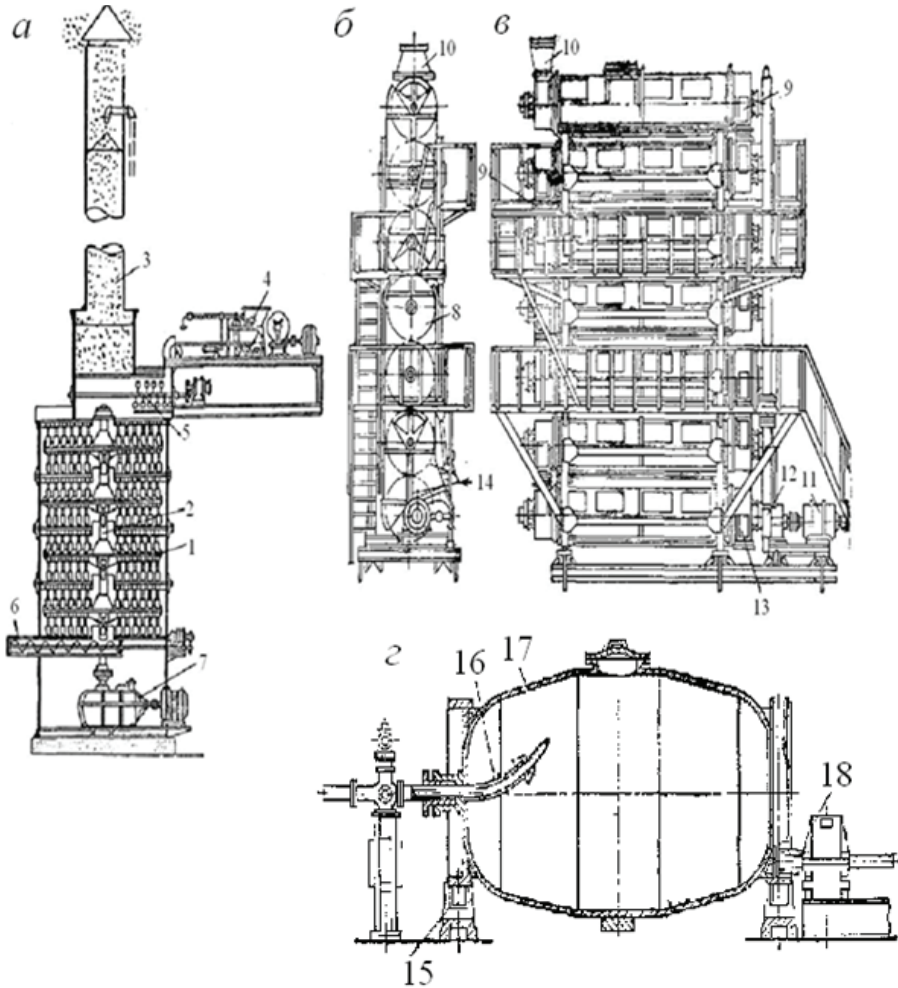


Рис. 37. Установки для гашения извести:

а — гидратор непрерывного действия; *б* — барабанного типа — вид с боку; *в* — гидратор барабанного типа — вид спереди; *г* — гасильный барабан; 1 — диск с бортом; 2 — вращающиеся скребки; 3 — труба с пылеуловителем и конденсатором; 4 — автоматические весы; 5 — питатель; 6 — разгрузочный шнек; 7 — привод главного вала; 8 — барабаны; 9 — патрубки; 10 — приемная воронка; 11 — электродвигатель; 12 — редуктор; 13 — разгрузочный патрубок; 14 — шестерни вращения барабанов; 15 — опорные катки; 16 — паропроводящее устройство; 17 — барабан; 18 — привод (рисунок *а* с сайта <http://bent.ru/modules/Articles/article.php?storyid=335&storypage=5>; *б, в, г* из учебника: Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский [и др.]. М.: Стройиздат, 1986)

На заводах силикатного кирпича молотую известь могут гасить в смеси с песком паром в специальных вращающихся барабанах. Давление пара при этом 0,3–0,5 МПа [2]. Гасильный барабан емкостью

15 м³ вращается со скоростью 3–5 об/мин. Пар подают из котла, процесс гашения занимает 30–40 мин с загрузкой и выгрузкой материала. Такой способ обеспечивает полную гидратацию любой извести, даже содержащей пережог, в короткий срок.

Гашение извести в тесто осуществляют механизированным способом на специальных известегасительных установках (рис. 38).

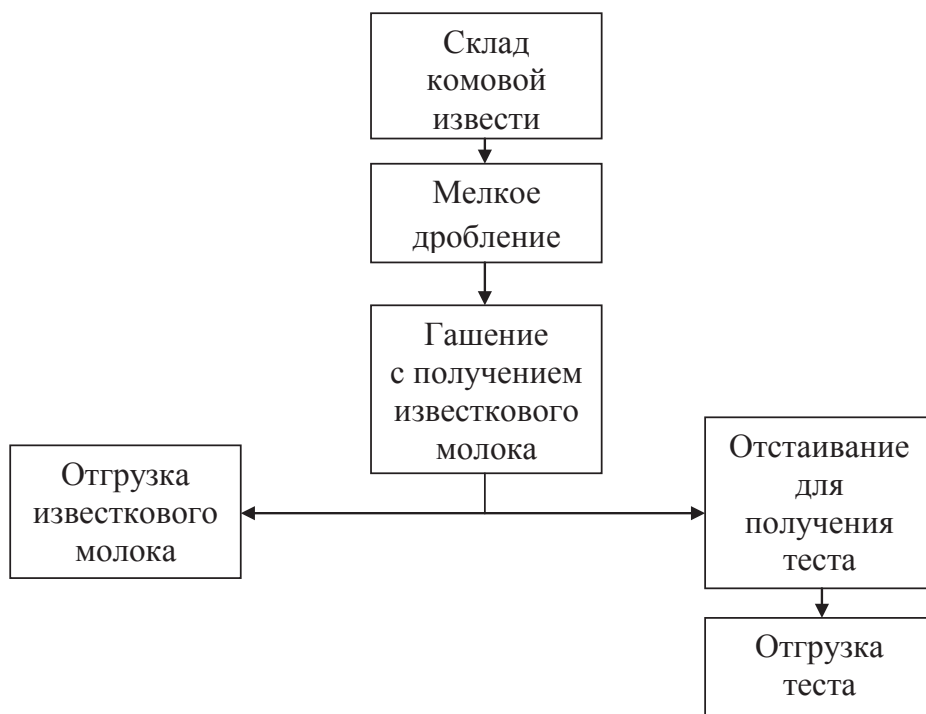


Рис. 38. Технологическая схема получения известкового теста

Применяют известегасительные машины непрерывного и периодического действия. В некоторых машинах известь обрабатывают горячей водой для ускорения процесса гидратации, особенно это становится актуально при использовании медленногасящихся видов извести. Применяют известегасительные машины периодического и непрерывного действия. По конструктивным особенностям они делятся на барабанные, бегунковые, лопастные, фрезерные и др. Наиболее широкое распространение получили два вида гасителей: термомеханический и ЮЗ-2 (см. рис. 39). Первый осуществляет гашение водой, подогретой за счет тепла, выделяющегося при гидратации.

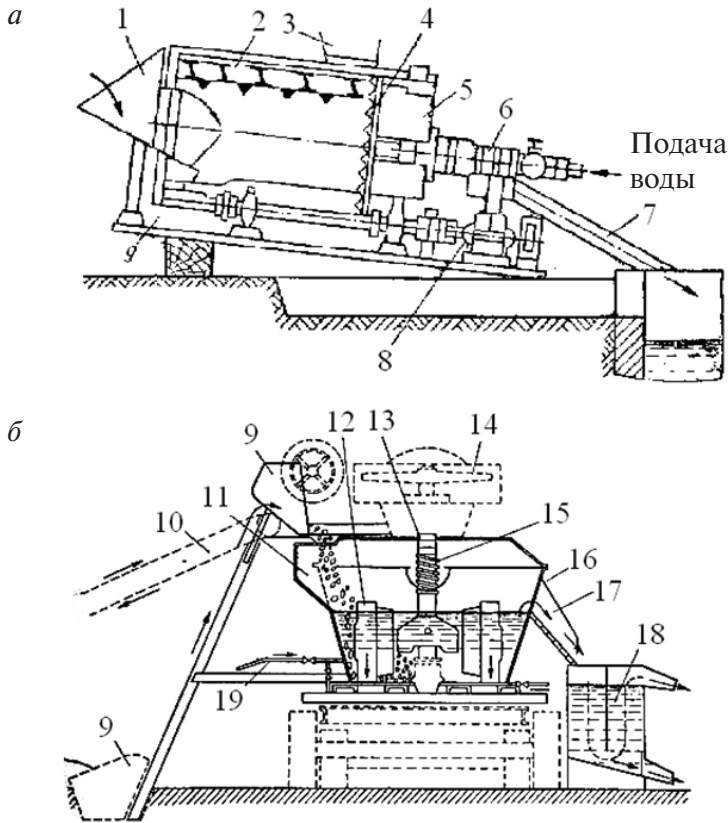


Рис. 39. Виды известегасилок:

a — термомеханической непрерывного действия; *б* — ЮЗ-2 конструкции Ю. Заячковского; 1 — бункер загрузки извести; 2 — барабан; 3 — люк выгрузки отходов; 4 — диафрагма; 5 — камера измельчения; 6 — патрубок отвода известкового молока; 7 — лоток; 8 — электродвигатель; 9 — ковши скипового подъемника; 10 — ленточный транспортер; 11 — чаша; 12 — бегуны; 13 — вертикальный вал; 14 — привод; 15 — пружина; 16 — сетка; 17 — лоток; 18 — сепаратор-отстойник; 19 — водопровод (рисунок *a* из учебника: Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский [и др.]. М.: Стройиздат, 1979; *б* — с сайта http://www.ktovdome.ru/materialovedenie_dlya_shtukaturov_plitochnik/mineralnye_vyazhuschie_veschestva/8319.html)

Устройство представляет собой вращающийся на катках барабан, приводимый в действие электродвигателем. С одного торца барабан снабжен бункером для загрузки извести, с другого — лотком для слива известкового молока. Все узлы агрегата смонтированы на сварной раме. Барабан состоит из двух цилиндров, вставленных друг в друга с зазором 12 мм. Они образуют рубашку или теплообменник, в который поступает вода из водопроводной сети [2]. При гашении во внутреннем цилиндре (рабочей части) вода в теплообменнике подогревается

до 45–50 °С выделяющимся теплом и затем поступает внутрь барабана через загрузочный торец. Внутренняя емкость барабана разделена на две части решетчатой диафрагмой: на камеры гашения и измельчения, которую загружают шарами. Первая из них для более интенсивного перемешивания кусков извести снабжена гребенками в виде продольных уголков.

Для гашения в аппарат непрерывно загружают известь. При вращении барабана происходит ее перемешивание и взаимодействие с подогретой водой, поступающей из теплообменника. Куски измельчаются в результате трения и ударов друг с другом, а также с гребенками. Проходящая через диафрагму вместе с молоком известковая крошка окончательно измельчается в камере измельчения. Отсюда молоко через патрубок и лоток сливается в отстойник. Отходы выгружаются через люк. Для полного гашения рекомендуется на 1 части извести по массе подавать 2–3 части воды. Гашение происходит при температуре 60–70 °С. В результате интенсивной механической и термической обработки материала в таких известегасителях получается гашеная известь, часто пригодная к употреблению без дополнительной выдержки. Стационарные термомеханические известегасилки обладают производительностью 2 т/ч.

В гидраторе ЮЗ-2 внутри чаши для лучшего измельчения кусков извести и непогасившихся зерен установлены бегуны, которые приводятся в движение электродвигателем и прижимаются пружинами к днищу. Гашение осуществляется в присутствии избыточного количества воды. Известковое молоко сливается через сетку с ячейками размером 0,6 мм в отстойник. Перегородка способствует осаждению мелких непогасившихся зерен. Готовый продукт может сливаться как через верхнее, так и через нижнее отверстие. Известковое молоко можно применять без дополнительного выдерживания.

На заводах, производящих гашеную известь, ее можно использовать как в виде молока, так и теста. В первом случае продукт прямо из гасилки подают непосредственно в растворомешалку, во втором — в специальные емкости для отстоя и обезвоживания. Емкости представляют собой железобетонные резервуары высотой 5–6 м и диаметром 4,5–5,5 м. Внутри они оборудованы фильтрами — вертикально установленными перфорированными металлическими трубами диаметром 50–60 мм, заполненными песком. Излишняя вода из известкового молока через отверстия в трубах диаметром 5 мм просачивает-

ся в песок, не пропускающий частиц извести, и собирается в сборник, откуда ее направляют на гашение следующих порций.

Через 16–24 ч пребывания в подобных отстойниках известковое молоко превращается в тесто сметанообразной консистенции, содержащее воды до 75 % от его массы. Из отстойников тесто перекачивают в железобетонные емкости без фильтров для дальнейшего вызревания или направляют потребителю. Выгружают тесто из емкостей обычно с помощью специальных вибронасосов и цепных подъемников. Под влиянием вибрации известковое тесто легко разжижается и перекачивается. Для выгрузки и его перевозки используют в основном автоцистерны.

Хорошо выдержанное известковое тесто содержит в своем составе до 50 % воды и имеет объемную массу порядка 1400 кг/м^3 . Содержание твердого вещества в известковом тесте с достаточной для практики точностью определяют по формуле:

$$T = \frac{d \cdot (\gamma - 100)}{d - 1}, \quad (34)$$

где T — содержание твердого вещества в тесте, кг/м^3 ; d — плотность твердого вещества, образующего с водой тестообразную массу, г/см^3 ; γ — плотность теста, кг/м^3 .

3.4. Производство молотой негашеной извести

В 30-х годах XX в. советские ученые доказали, что при определенных условиях возможно гидратное твердение негашеной извести при взаимодействии ее с водой с образованием гидроксида кальция, подобно тому как твердеет портландцемент или гипс при реакции их с водой с возникновением гидратных новообразований. Тонкоизмельченная негашеная известь имеет ряд преимуществ при изготовлении растворов и бетонов перед гидратной известью в виде порошка или теста:

- нет отходов, и все компоненты тонкоизмельченной извести рационально используются в процессе твердения, в том числе и силикаты, алюминаты, карбонаты и ферриты кальция;
- она характеризуется меньшей водопотребностью, чем гашеная;

- удельная поверхность такой извести обычно значительно меньше, чем у гидратной, поэтому требуемую удобоукладываемость растворной или бетонной смеси получают при пониженном количестве воды. Снижение же водопотребности приводит к увеличению прочности смесей при твердении;
- негашеная известь, гидратируясь в уже уложенных растворах или бетонах, связывает большое количество воды, переходящей в твердую фазу. Как известно, оксид кальция при переходе в гидроксид связывает 32,13 % воды от своей массы.

Все вышеперечисленное способствует получению растворов, бетонов и изделий на молотой негашеной извести повышенной плотности и прочности по сравнению с получаемыми на гашеной извести.

При гидратном твердении молотой негашеной извести выделяется значительное количество тепла, поэтому изделия на такой извести при температурах ниже нуля твердеют более спокойно и имеют лучшие показатели прочности, так как окружающие условия способствуют быстрому отводу тепла и уменьшению термических напряжений. Указанные выше преимущества способствуют применению такой извести в производстве различных строительных материалов и изделий [2].

Благоприятные результаты при гидратном твердении молотой негашеной извести можно получить только при соблюдении определенных условий, обеспечивающих нормальный ход процессов ее твердения:

- применение извести тонкого помола;
- соблюдение определенного водоизвесткового отношения;
- отвод тепла или использование других приемов, не допускающих разогревания твердеющего раствора или бетона до температур, вызывающих интенсивное испарение воды;
- прекращение перемешивания растворной или бетонной смеси на определенном этапе гидратации извести.

При грубом помоле создаются условия для возникновения местных очагов перегрева материала, кипения воды и разрыхления структуры схватывающихся новообразований, что сопровождается появлением значительных растягивающих напряжений и деформаций, вызывающих снижение прочности, а иногда и разрушение твердеющего раствора или бетона. Поэтому негашеную известь измельчают до удельной поверхности 3500–5000 см³/г, причем остаток на сите № 02 должен быть близким к нулю, а на сите № 008 не превышать 4–6 %. Отрицательно влияет на гидратное твердение пережог. Замедленная гидрата-

ция крупных кристаллов оксида кальция с размерами 10–20 мкм и более в уже затвердевшем известковом камне вызывает дополнительные некомпенсируемые напряжения. Поэтому количество пережога в извести не должно превышать 3–5 %.

Гидратное твердение негашеной извести протекает нормально при содержании воды в растворной или бетонной смеси только в пределах 100–150 % от массы извести. Точное количество воды устанавливают с учетом интенсивности отвода тепла и скорости гидратации извести в растворной или бетонной смеси. При малом содержании воды порядка 60–80 % от массы извести температура будет резко повышаться и интенсивно образовываться пар, разрыхляющий структуру и препятствующий схватыванию и твердению массы. При ее избытке порядка 200–250 % частицы извести будут отделяться друг от друга водными пленками, адсорбирующимися на их поверхности. В результате будут образовываться несхватывающиеся и очень медленно твердеющие пластические массы.

При гидратации нормально обожженной извести в течение первого часа после затворения выделяется порядка 1160 кДж на 1 кг оксида кальция. В результате изделие из раствора или бетона с применением такой извести будет сильно разогреваться, причем если температура поднимется до 100 °С, возникнут отрицательные явления, о которых говорилось выше. Для предупреждения интенсивного разогревания используют различные приемы: несколько увеличивают расход воды, охлаждают изделие, частично гасят известь перед применением. Одним из самых эффективных приемов считается замедление скорости гидратации, а следовательно, и интенсивности тепловыделения. Добиваются этого вводя такие вещества, как гипс, сульфат натрия, сульфитно-дрожжевую бражку (СДБ) и ряд других. Сульфитно-спиртовую барду (ССБ), СДБ и другие поверхностно-активные вещества вводят в воду для гашения в количестве 0,2–1 %. Они адсорбируются на кристаллических зародышах гидроксида кальция, препятствуют их росту и замедляют вследствие этого дальнейшее растворение в воде и гидратацию оксида кальция. Замедление скорости гидратации при добавлении 2–5 % гипса от массы извести объясняется образованием пленок гидроксида и сульфата кальция на поверхности еще не прореагировавших частичек СаО.

В тех случаях, когда известь наряду с очень активными частичками СаО содержит медленно гасящиеся частички пережога, считается

целесообразным применять комбинированную добавку, состоящую из замедлителя и ускорителя гашения. Последний действует преимущественно на частички пережога, значительно ускоряя их гашение и обеспечивая их переход в гидроксид до твердения системы. Так влияет, например, смесь СДБ и хлористого кальция. Необходимое количество добавок устанавливают опытным путем для каждой партии извести с учетом ее свойств.

Наконец, при гидратном твердении молотой негашеной извести необходимо на определенном этапе ее твердения прекращать любое механическое воздействие на растворную или бетонную смесь. Перемешивание, вибрация и другие подобные нагрузки в течение всего периода гидратации нарушают схватывание и твердение извести. Точным регулированием продолжительности механических воздействий можно добиться гидратации определенного количества оксида кальция. Она будет проходить в условиях свободных деформаций смеси с последующим гидратным твердением остальной части в спокойном состоянии без нарушения возникающих структурных связей между образующимися частичками гидроксида кальция.

На практике такой эффект дает двухступенчатое перемешивание растворных или бетонных смесей на молотой негашеной извести. Вначале смесь извести с заполнителями и водой, взятой в количестве 80–90 % от общего ее содержания, перемешивают 2–3 мин, потом выдерживают 0,5–1 ч. При этом гидратируется наиболее активная часть извести, что сопровождается интенсивными объемными деформациями. После такой выдержки, продолжительность которой в зависимости от извести уточняют опытным путем, вторично перемешивают смесь с остальной частью воды и укладывают ее в формы (при изготовлении деталей). В формах в спокойном состоянии протекает твердение бетона, обуславливаемое гидратацией еще непрореагировавшей части оксида кальция. Возникающие при этом деформации уже не столь интенсивны и не разрушают изделия.

Молотую негашеную известь в чистом виде или с активными минеральными добавками получают следующим способом. Комовую известь, подаваемую со склада, подвергают дроблению на ударно-центробежных дробилках до получения частиц размером не более 5–10 мм и затем тонко измельчают без добавок или с ними, что более рационально (см. рис. 40). Добавками служат доменные или топливные гранулированные шлаки, золы от пылевидного сжигания топлива,

горелые породы, пуццоланы вулканического или осадочного происхождения. При их отсутствии и использовании молотой извести в производстве автоклавных материалов возможен помол совместно с кварцевым песком. Одновременно для некоторого замедления скорости гашения рекомендуется вводить двуводный гипс в количестве 3–5 %.

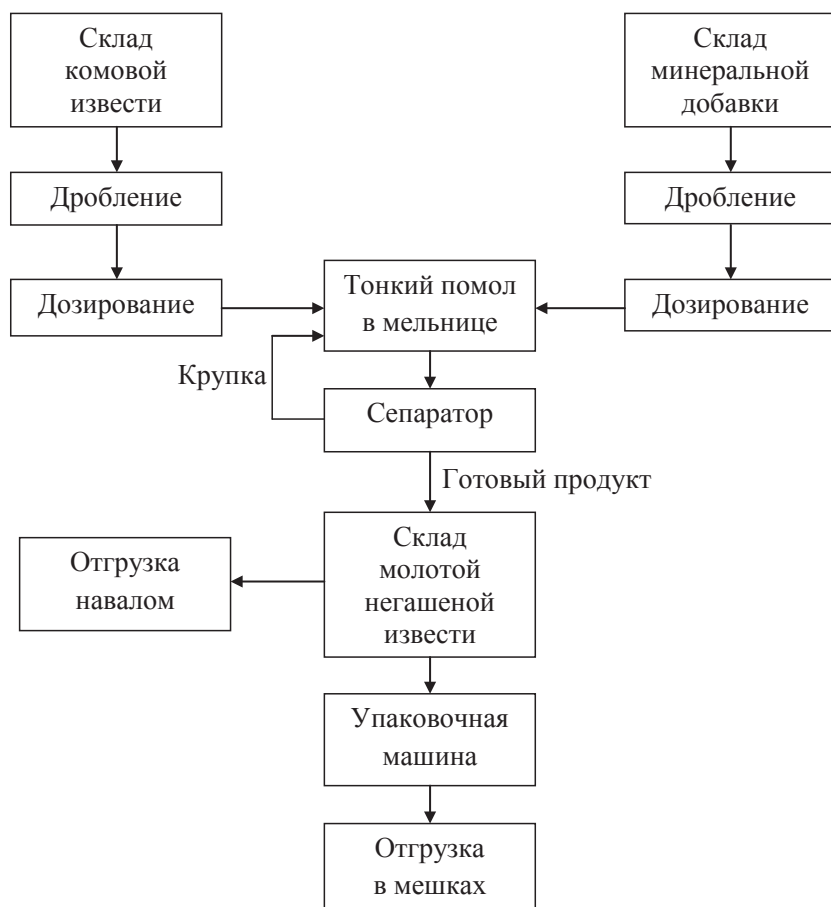


Рис. 40. Технологическая схема производства молотой негашеной извести

Активные минеральные добавки увеличивают водостойкость растворов и бетонов на смешанном вяжущем и способствуют значительному повышению прочности при твердении. Последнее объясняется образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция. Добавки в виде кусков подвергаются мелкому дроблению. Если они содержат более 4–5 % влаги, то их сушат до влажности 1–3 %. Су-

шить целесообразно во время дробления в молотковой либо ударно-центробежной дробилке. Прочные абразивные добавки сушат во вращающихся барабанах.

При выборе мельниц и схем для помола негашеной извести следует в первую очередь учитывать степень ее обжига, а также наличие недожога, пережога и твердых включений. Средне- и сильнообожженную известь лучше измельчать, воздействуя на ее частицы ударом и истиранием, что происходит в шаровых мельницах. Однако склонность таких частиц к адгезии, причем в тем большей степени, чем мягче обожжена известь, требует, во-первых, коротких мельниц, во-вторых, быстрого выведения тонких фракций из общей массы измельченного продукта и, в-третьих, применение способов, уменьшающих агрегацию частиц.

В связи с вышеизложенным в производстве молотой негашеной извести применяют шаровые мельницы с отношением диаметра барабана к его длине от 1 : 1 до 1 : 2. Последние для сильнообожженных известей. Такие мельницы работают в замкнутом цикле с сепаратором, выделяющим частицы требуемых размеров. Иногда в помольных установках размещают два сепаратора последовательно, что увеличивает их производительность. Мельницы работают обычно с коэффициентом заполнения мелющими телами 25–30 %. Степень заполнения межшарового объема материалом достигает 45–64 %. Мельницы диаметром 1,8 м и более при измельчении среднеобожженных известей работают при числе оборотов около 0,7 критического, когда проявляется преимущественно истирающее действие мелющих тел. Однако подбор последних по размерам, степень заполнения мельницы, число оборотов и другие факторы уточняются опытным путем с учетом свойств измельчаемого материала и вида мельницы [2].

Большое влияние на работу помольной установки оказывает вентиляция барабана, назначение которой отводить образующееся тепло, предотвращать выход пыли из системы и замазывать входные отверстия. Температура материала при помоле не должна превышать 50–75 °С.

Склонность тонких частичек извести к агрегации сильно влияет на производительность мельницы. Они налипают на мелющие тела, требуя дополнительной энергии на разрушение агрегатов. При этом ухудшается и текучесть материала. При выдерживании извести после обжига на складе в течение нескольких суток способность ее к агрегации значительно снижается. По-видимому, это связано со снижением

поверхностной энергии частичек, которые расходуют ее на адсорбцию паров воды, а отчасти и углекислоты из воздуха. Поэтому чем ниже относительная влажность и температура воздуха, тем больше должна быть длительность выдерживания извести на складах.

При измельчении извести на новых поверхностях так же образуются активные участки со свободной поверхностной энергией, способствующей агрегации частиц. В этом случае устранению нежелательных явлений способствует введение в мельницу определенного количества воды в виде смеси ее паров с воздухом или в тонкораспыленном капельно-жидком состоянии. Способ подачи воды и ее количество зависят от свойств измельчаемой извести, влажности и температуры окружающей среды. При помоле высокоактивных мягкообожженных известей предпочтительно вводить воду в капельно-жидком состоянии. Ее подачу нужно точно регулировать во избежание взаимодействия с оксидом кальция и образованием гидроксида, который уже при содержании 3–4 % вызывает комкование материала. Воздействовать на активные участки частичек извести со свободной поверхностной энергией возможно так же с помощью поверхностно-активных гидрофобных добавок, вводимых при помолу.

Для тонкого измельчения активных мягкообожженных видов извести без твердых включений так же применяют мельницы, работающие по принципу раздавливания материала. Это — валковые, роликовые, бегунковые, маятниковые. В них давление на материал создается при помощи пружин, центробежной силы или массы самих мелющих тел. Пребывание материала в таких мельницах кратковременно, тонкие фракции по мере измельчения быстро выносятся потоком воздуха в осадительные установки. Для таких мельниц характерен пониженный расход электроэнергии на измельчение.

Совместный помол извести с добавками в шаровых мельницах, работающих по замкнутому циклу, эффективен при условии близости показателей плотности и размалываемости материалов. Если показатели значительно отличаются, то более мягкий материал переизмельчается и даже нарушается требуемое соотношение между ними. В этом случае целесообразна организация отдельного размол компонентов с последующим их тщательным смешиванием либо размол в шаровых мельницах, работающих по открытому циклу.

При необходимости получить известь очень тонкого помола с удельной поверхностью 500–700 м²/кг применяют вибрационные мельни-

цы. При этом известь предварительно измельчают до крупки размером не более 2 мм.

Тонкость помола характеризуют по остаткам на ситах № 02 и 008 и по значению удельной поверхности. По ГОСТ 9179–77 допустимые остатки на данных ситах 1 и 15 % соответственно. Однако заводы выпускают продукт, характеризующийся остатком на сите № 008 порядка 2–7 %, что соответствует удельной поверхности в пределах 350–500 м²/кг. Мягкообожженные извести имеют более высокие показатели удельной поверхности. Наличие в готовом продукте даже небольшого количества гидроксида кальция, более 3–4 %, уже искажает данные удельной поверхности, определяемые с помощью таких приборов, как ПСХ-2 и его аналогов.

Еще одна технология рассчитана на получение молотой негашеной извести непосредственно из известняков, минуя комовую известь как полуфабрикат (см. рис. 41). Особенностью данного способа является использование мягких сырьевых материалов с изначальной высокой влажностью порядка 25 %. Поэтому наибольшее распространение он получил при переработке в первую очередь мела.

Мел из карьера автосамосвалом доставляется на завод и подается непосредственно в глиноболтушку. Поскольку в сырье могут встречаться каменистые включения, то данный аппарат время от времени останавливают и удаляют их через специальный люк. Для получения шлама влажностью примерно 35–37 % в глиноболтушку подается вода. После этого шлам насосом перекачивается в установленный на открытой площадке горизонтальный шламовый бассейн, снабженный крановой мешалкой. В него же добавляют разжижитель (поверхностно-активные вещества) в количестве примерно 0,15 % для снижения вязкости шлама. В дальнейшем меловой шлам с влажностью примерно 38 % транспортируют во вращающуюся печь, в которой поддерживается температура порядка 1200 °С по материалу за счет сжигания природного газа или мазута. Поскольку обжигают шлам, то в подобных технологиях используют печи длиной более 100 м. В печи существуют три зоны: сушки, обжига и охлаждения. Холодный конец печи играет роль барабанной сушилки и для увеличения поверхности теплообмена в этой зоне навешиваются стальные цепи. За счет снижения влажности шлам начинает гранулироваться и именно в таком виде обжигается и выходит из печи в барабанный холодильник. Здесь известь охлаждается до температуры порядка 90 °С и транспортируется в бункер для вылеживания.

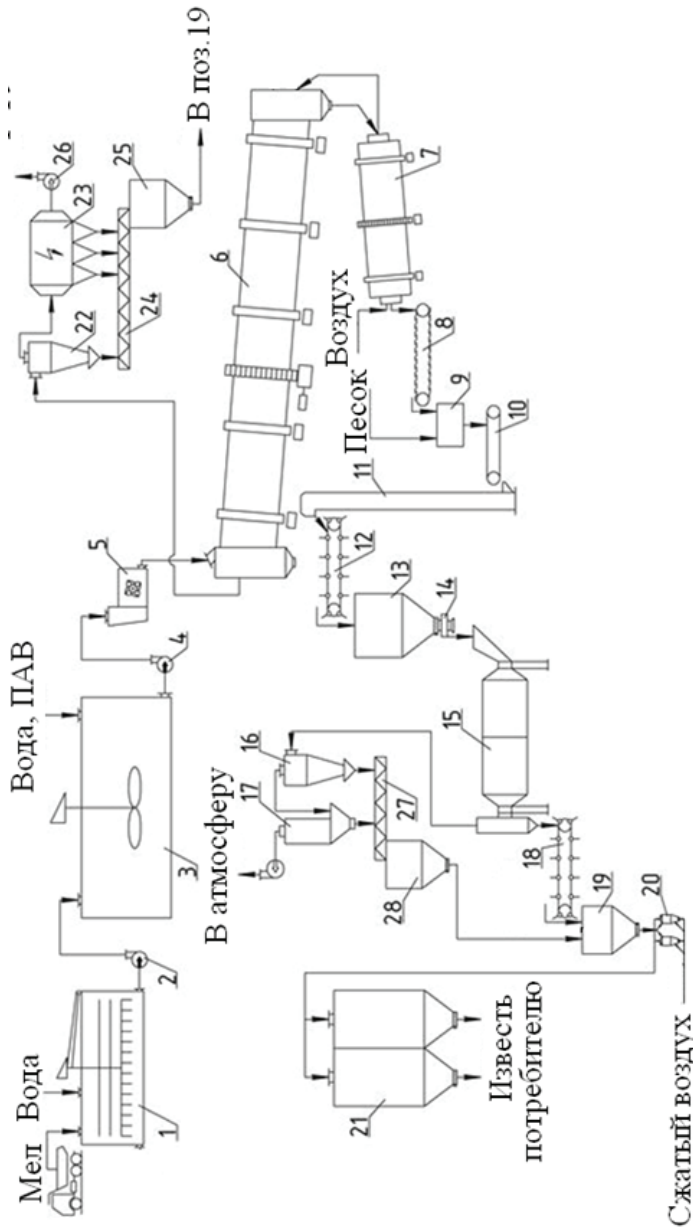


Рис. 41. Технологическая схема производства извести по мокрому способу:

1 — глиноболтушка; 2,4 — шламмовый насос; 3 — бассейн; 5 — шламмовый питатель; 6 — вращающаяся печь; 7 — барабанный холодильник; 8,10,12,18,24 — конвейер; 9 — питатель; 11 — элеватор; 13 — бункер вылеживания; 14 — питатель; 15 — шаровая мельница; 16 — циклон; 17 — рукавный фильтр; 19 — бункер; 20 — пневмонасос; 21 — силосы извести; 22 — осадительные циклоны; 23 — электрофильтр; 25 — бункер; 26 — дымосос (рисунок с сайта <http://helpiks.org/3-87461.htm>)

Затем она размалывается в двухкамерной шаровой мельнице. Для интенсификации размола к продукту могут добавлять песок, если в дальнейшем планируется использовать смесь для производства силикатных изделий или поверхностно-активные вещества. После размола готовая известь хранится в силосах.

Достоинством данной технологии считается высокое качество получаемого продукта — однородность вещественного состава и высокая реакционная способность. К недостаткам относят высокую энергоемкость и необходимость установки большого количества пылеочистительных устройств.

Кроме силосов молотую негашеную известь могут хранить на складах с механической разгрузкой и выгрузкой продукта. Длительность хранения в таком случае не должна превышать 5–10 сут, чтобы избежать значительной ее гидратации и карбонизации. Отправляют потребителю в битуминизированных либо других водонепроницаемых мешках или контейнерах. Отгружают так же навалом в цементовозы или специальные вагоны. Хранить известь в мешках можно не более 15 сут, так как в них будет идти процесс гидратации, приводящий к разрыву тары.

3.5. Твердение воздушной извести

В зависимости от вида извести и условий, в которых она работает, различают три типа твердения: карбонатное, гидратное и гидросиликатное.

Гидратным твердением называют процесс постепенного превращения в твердое камневидное тело известковых растворных и бетонных смесей на молотой негашеной извести. Происходит это в результате взаимодействия такой извести с водой с образованием гидроксида кальция. Данный вид твердения протекает, по-видимому, в результате гидратации как через раствор, по Ле-Шателье, так и вследствие присоединения воды к твердой фазе по Михаэлису и Байкову. Направление процесса зависит от свойств извести, температуры среды, количества воды в системе и ряда других факторов.

Эффект твердения обуславливается взаимным сцеплением и срастанием образующихся субмикрористаллических частичек гидроксида кальция. От них зависит и физико-механическая прочность всей

системы, состоящей из гидратирующегося вяжущего, воды, заполнителя и воздушных пор. Значительному упрочнению системы способствует то, что вследствие химического связывания воды в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значительно увеличивается доля твердой фазы.

По Ребиндеру и Сегаловой при выделении гидроксида кальция из раствора в виде зародышей последние размещаются преимущественно в промежутках между ранее образовавшимися частицами твердой фазы и не вызывают каких-либо вредных напряжений. Направленный рост кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в последующие стадии твердения системы, уже получившей начальную прочность, может вызвать нарушение контактов и напряжения, что сопровождается сбросом прочности, а в отдельных случаях разрушением искусственного камня.

В местах контактов, образовавшихся в результате срастания высокодисперсных частичек гидроксида кальция, кристаллическая решетка будет неизбежно искажена и поэтому термодинамически неустойчива. Это обуславливает повышенную растворимость таких участков по сравнению с правильно сформированными крупными кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вследствие этого по окончании гидратации, если в порах затвердевшего раствора или бетона есть влага, возможно развитие процессов перекристаллизации, которые будут выражаться в растворении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в местах контакта и росте правильно сформированных более крупных кристаллов. Это приводит к необратимому снижению прочности системы.

При длительном хранении бетонов и растворов, изготовленных на молотой негашеной извести, в сухих условиях на воздухе наблюдается их упрочнение за счет испарения воды и перехода гидроксида кальция в устойчивый карбонат кальция под действием углекислоты.

Карбонатным твердением называют процесс затвердевания растворных или бетонных смесей, изготовленных на гашеной извести, при воздействии на них углекислоты. Твердение при этом обусловлено одновременным протеканием двух процессов — кристаллизацией гидроксида кальция из насыщенного водного раствора и образованием карбоната кальция по реакции:



При испарении воды из раствора гелевидная масса известкового теста уплотняется и упрочняется. Высыхание вызывает так же обра-

зование сетки пор и мельчайших капилляров, частично заполненных водой. В результате поверхностного натяжения в них возникает внутреннее капиллярное давление, которое стягивает частицы извести и заполнителя, придавая раствору дополнительную прочность.

Кристаллы образующегося карбоната срастаются друг с другом, с частичками $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и песка, обуславливая твердение. При карбонизации гидроксида кальция объем твердой фазы увеличивается, что приводит к дополнительному уплотнению и упрочнению твердеющего раствора. Наряду с CaCO_3 возможно так же образование соединений типа $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Испарение влаги и карбонизация растворов протекают очень медленно. Последний процесс захватывает преимущественно поверхностные слои, что объясняется малой концентрацией CO_2 в воздухе и большой плотностью пленки образующегося карбоната, сильно затрудняющей дальнейшее проникание углекислоты к внутренним слоям раствора. В начальный период твердения растворов и бетонов на гашеной извести на рост прочности преимущественно влияют процессы высыхания и перекристаллизации частичек гидроксида кальция.

Известь применяют в виде растворов и бетонов с соотношением известкового теста и заполнителя от 1 : 3 до 1 : 5 по объему. Введение надлежащего количества заполнителя важно не только с экономической, но и технологической точки зрения, так как оно способствует улучшению процессов карбонизации и высыхания материала. Последнее особенно важно, поскольку при карбонизации выделяется влага, избыточное накопление которой сопровождается замедлением этого процесса. Обычно карбонизация наиболее интенсивно идет при влажности растворов и бетонов 5–8 %. Наличие жесткого каркаса из заполнителей способствует, кроме того, уменьшению усадочных деформаций при высыхании.

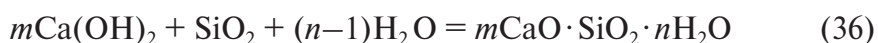
При твердении в обычных условиях в течение месяца прочность при сжатии растворов и бетонов на гашеной извести достигает небольших значений порядка 0,5–1 МПа, а при длительном твердении в течение нескольких десятилетий она возрастает до 5–7 МПа. Это обуславливается не только большой степенью карбонизации раствора или бетона, но и некоторым взаимодействием кремнеземистых и карбонатных заполнителей с гидроксидом кальция.

При введении в известковые растворы или бетоны тонкоизмельченного кварцевого песка происходит заметное взаимодействие между из-

вестью и кремнеземом даже при обычных температурах. Это способствует ускорению твердения и достижению более высокой прочности. Объясняется это, по-видимому, аморфизацией поверхностных слоев кварцевых частичек при измельчении и возрастающей их активностью во взаимодействии с гидроксидом кальция с образованием гидросиликатов кальция.

Гидросиликатным твердением называют процесс превращения известково-кремнеземистых смесей в твердое камневидное тело, обусловленный образованием гидросиликатов кальция, в частности, при тепловлажностной обработке в автоклавах насыщенным паром под давлением 0,9–1,6 МПа, что соответствует температурам 174,4–200 °С. Способ обработки известково-песчаных изделий был предложен Михаэлисом в 1881 г.

Высокая температура автоклавной обработки при наличии в обрабатываемом материале воды в жидком состоянии способствует резкому ускорению химического взаимодействия между гидроксидом кальция и кварцевым песком или каким-либо другим кремнеземистым компонентом: суглинком, трепелом, золой, шлаком, керамзитом. Известково-песчаные или **силикатные** мелкозернистые бетоны состоят обычно из смеси 8–12 % извести и 88–92 % кварцевого песка. При автоклавной обработке в результате взаимодействия извести с кремнеземом образуются значительные количества гидросиликатов кальция, обеспечивающих высокую прочность и долговечность получаемых изделий:



С помощью автоклавной обработки в течение 6–12 ч получают известково-песчаные изделия с прочностью при сжатии 30–50 МПа и более. Твердение таких материалов — следствие ряда сложных физических и физико-химических процессов.

Некоторые из основных положений теории автоклавной обработки были разработаны А. В. Волженским. Согласно его взглядам процесс состоит из трех стадий. Первая включает период с момента впуска пара в автоклав до достижения заданной температуры обрабатываемых изделий. Вторая характеризуется постоянством температур и заданного давления пара. При этом максимальное развитие получают все те химические и физико-химические процессы, которые обуславливают возникновение цементирующих новообразований и твердение

известково-песчаных или бетонных изделий. Третья начинается с момента прекращения доступа пара и включает время остывания изделий в нем до момента их извлечения.

Пар, выпускаемый в автоклав, охлаждается и конденсируется от соприкосновения с холодными изделиями и стенками аппарата. До создания в автоклаве давления пара конденсат образуется преимущественно на гранях изделий, но при постепенном подъеме давления пар начинает проникать в поры материала и превращаться в воду в них. Таким образом, к воде, введенной при изготовлении изделий, присоединяется еще вода от конденсации пара. В порах она растворяет присутствующий здесь гидроксид кальция и другие растворимые вещества, входящие в состав изделия. Поэтому при обработке паром образование цементирующих веществ протекает в присутствии воды в жидком состоянии. Роль пара сводится к ее сохранению в материале именно в жидком виде в условиях повышенных и высоких температур, иначе вода испарялась бы, материал высыхал и полностью прекращались бы реакции, связанные с образованием цементирующих веществ.

На первой стадии тепловлажностной обработки обычно наблюдается разница в температурах пара и запариваемого изделия, обуславливающая в последнем значительные напряжения, как термические, так и вызываемые расширением воздуха и воды в порах. Чем больше изделие, тем меньше его теплопроводность и выше пористость материала, тем значительнее термические и иные напряжения при прочих равных условиях.

Как только достигаются наивысшие температуры запаривания, наступает вторая стадия. В это время преобладают все те процессы, которые ведут к образованию монолита и начинаются еще во время нагревания. К этому моменту поры изделия в достаточной степени заполнены раствором гидроксида кальция, непосредственно соприкасающимся с кремнеземистым компонентом. Таким образом, взаимодействие между ними в данных условиях протекает в жидкой среде. Чем выше температура, чем мельче частички кремнеземистого материала, тем теснее они соприкасаются, и чем легче разлагается данная модификация кремнезема, тем скорее протекают процессы взаимодействия между $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 и водой при одной и той же концентрации гидроксильных ионов.

При взаимодействии кварца с известью в реакцию в первую очередь вступают гидроксильные ионы, образующиеся при растворении

гидроксида кальция в воде. Они гидратируют молекулы SiO_2 и делают их способными к последующим реакциям с ионом кальция.

Сначала при наличии насыщенного раствора гидроксида кальция в известково-песчаных смесях, подвергаемых тепловой обработке при $174,5\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, образуется двухосновный гидросиликат кальция состава $(1,8\text{--}2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1\text{--}1,25)\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется он в форме призматических пластинок размером до $10\text{--}20\text{ }\mu\text{м}$ и более. Кроме него образуется также гидросиликат состава $(1,5\text{--}2)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем с увеличением температуры и длительности тепловлажностной обработки, сопровождающиеся снижением концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе и с увеличением растворимости кремнезема, возникают условия для образования менее основных гидросиликатов кальция. Преимущественно возникают гидросиликаты химического состава, меняющегося в пределах $(0,8\text{--}1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5\text{--}2)\text{H}_2\text{O}$. Они кристаллизуются в виде тончайших слоистых пластинок, которые при повышенном значении отношения $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ свертываются в удлиненные трубки, имеющие вид волокон или игл длиной до $0,5\text{--}1\text{ }\mu\text{м}$. Длительная тепловая обработка приводит к возникновению кристаллов **тоберморита** состава $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Новообразования такого состава получают обычно при изготовлении строительных изделий из известково-песчаных бетонов в промышленных условиях при продолжительности изотермической выдержки под давлением пара $0,9\text{--}1,6\text{ МПа}$ от 4 до 8 ч. Они обеспечивают получение бетонов и изделий высокой прочности, но пониженной морозостойкости, с повышенной склонностью к усадке при высыхании.

Образующиеся малорастворимые низкоосновные гидросиликаты кальция выпадают в виде исключительно дисперсных субмикроскопических коллоидальных осадков. Последние возникают преимущественно на поверхностях песчинок, окаймляя их по контуру. В процессе запаривания каемки на песчинках утолщаются за счет образования все новых и новых слоев гидросиликатов кальция. При этом новообразования соединяются в одну общую своеобразную сетку, связывающую все частички песка.

Естественно, что увеличение пленки на поверхности частичек кремнеземистого компонента приводит к затуханию реакции образования гидросиликатов кальция, а это обстоятельство приводит к снижению интенсивности роста прочности системы во времени. Наряду с образованием высокодисперсных частичек гидросиликатов кальция с само-

го начала запаривания идет параллельный процесс увеличения размеров ранее появившихся новообразований. Они превращаются в более крупные кристаллы, это приводит к уменьшению площади контактов между ними и вызывает снижение механических показателей твердеющей системы. С момента, когда процесс укрупнения частичек вследствие перекристаллизации начинает преобладать над процессом образования новых, создаются предпосылки не к росту, а к падению прочности изделия.

Третья стадия запаривания начинается с момента прекращения доступа пара в автоклав и кончается в момент выгрузки. При охлаждении в теле изделий возникает интенсивное парообразование, что при чрезмерно быстром сбросе давления может нарушить структуру цементирующих веществ и понизить прочность изделий. Кроме этого, на стадии охлаждения, как и на стадии нагрева, большое влияние оказывают термические напряжения. Сопrotивляемость материала разрушающему влиянию термических напряжений определяется комплексом физико-механических свойств изделий. Отсюда следует вывод о наличии для каждого вида изделий определенных критических скоростей нагрева и охлаждения.

При изготовлении известково-кремнеземистых материалов лучше применять молотую негашеную известь, обеспечивающую получение более прочных и долговечных материалов, по сравнению с гашеной известью. В качестве кремнеземистого компонента применяют в основном кварцевый песок, хотя возможно использование отходов металлургического комплекса и других отраслей промышленности: золы, шлаки, горелые породы и т. д. На их основе получают шлакосиликатные, золосиликатные и прочие автоклавные материалы.

Твердение известково-кремнеземистых изделий в автоклавах можно интенсифицировать:

- увеличением реагирующей поверхности извести и кремнеземистого компонента. Для этого негашеную известь размалывают совместно с песком в соотношении 1 : 1–1 : 2 по массе до удельной поверхности смеси 300–500 м²/кг. Далее полученное вяжущее смешивают с немолотым песком в количестве 15–30 % от массы смеси;
- изделия подвергают тепловлажностной обработке при повышенном давлении пара, а следовательно, и температуры, что позволяет сократить общую продолжительность цикла;

- добавлением в известково-песчаную смесь веществ, более интенсивно реагирующих с известью, чем кварцевый песок: трепел, диатомит, керамзит.

Эффективность влияния всех способов зависит от свойств сырья и режима тепловлажностной обработки, поэтому выбираются и применяются они с учетом конкретных условий.

3.6. Свойства и области применения известковых вяжущих

Свойства воздушной извести регламентируются ГОСТ 9179–77 «Известь строительная. Технические условия» [18]. Согласно ему:

- строительная известь в зависимости от условий твердения подразделяется на воздушную, обеспечивающую твердение строительных растворов и бетонов и сохранение ими прочности в воздушно-сухих условиях, и на гидравлическую, обеспечивающую твердение строительных растворов и бетонов и сохранение ими прочности как на воздухе, так и в воде;
- воздушную негашеную известь в зависимости от содержания в ней оксида магния подразделяют на кальциевую, магниезильную и доломитовую (см. табл. 20);
- воздушную известь подразделяют на негашеную и гидратную (гашеную);
- гидравлическую известь подразделяют на слабогидравлическую и сильногидравлическую;
- по фракционному составу известь подразделяют на комовую, в том числе дробленую и порошкообразную;
- порошкообразную известь, получаемую путем размола или гашения комовой извести, подразделяют на известь без добавок и с добавками;
- строительную негашеную известь по времени гашения подразделяют на быстрогасящуюся — не более 8, среднегасящуюся — не более 25, медленногасящуюся — более 25 мин.

Минеральные добавки вводятся в порошкообразную строительную известь в количествах, допускаемых требованиями к содержанию в ней активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ (см. табл. 21). Воздушная негашеная известь без добавки подразделяется на три сорта 1, 2 и 3, негашеная порошко-

образная с добавками и гидратная (гашеная) без добавок и с добавками — на два сорта 1 и 2. Влажность гидратной извести не должна быть более 5%. Если по отдельным показателям известь соответствует разным сортам, то сортность определяют по величине показателя, соответствующего низшему сорту. Содержание гидратной воды в негашеной извести не должно быть более 2%.

Таблица 21

Свойства извести

| Показатель | Норма, мас. % | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------|----|----|-----------------------------|-------------|-------------|-----------|----|
| | негашеной | | | | | | гидратной | |
| | кальциевой | | | магнезиальной и доломитовой | | | | |
| | сорт | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| Активные CaO + MgO, не менее: | | | | | | | | |
| без добавок | 95 | 80 | 70 | 85 | 75 | 65 | 67 | 60 |
| с добавками | 65 | 55 | — | 60 | 50 | — | 50 | 40 |
| Активный MgO, не более | 5 | 5 | 5 | 20 (40)* | 20 (40)* | 20 (40)* | — | — |
| CO ₂ , не более: | | | | | | | | |
| без добавок | 3 | 5 | 7 | 5 | 8 | 11 | 3 | 5 |
| с добавками | 4 | 6 | — | 6 | 9 | — | 2 | 4 |
| Непогасившиеся зерна, не более | 7 | 11 | 14 | 10 | 15 | 20 | — | — |

* — для доломитовой извести

Степень дисперсности порошкообразной воздушной, гидравлической извести должна быть такой, чтобы при просеивании пробы извести сквозь сито с сетками № 02 и 008 по ГОСТ 6613–86 проходило соответственно не менее 98,5 и 85% массы просеиваемой пробы. Максимальный размер кусков дробленой извести должен быть не более 20 мм. По согласованию с потребителем допускается поставка комовой гидравлической извести, используемой в технологических целях. Воздушная и гидравлическая известь должна выдерживать испытание на равномерность изменения объема.

Плотность негашеной извести колеблется в пределах 3,1–3,3 г/см³ и зависит от температуры обжига, наличия примесей, недожога и пе-

режого. Плотность гидратной извести зависит от степени ее кристаллизации и равна для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кристаллизованной в форме гексагональных пластинок, 2230 кг/м^3 , аморфной — 2080 кг/м^3 .

Насыпная плотность комовой негашеной извести в куске в большей степени зависит от температуры обжига и изменяется от 1,6 (обожженная при $800 \text{ }^\circ\text{C}$) до 2900 кг/м^3 (обожженная при $1300 \text{ }^\circ\text{C}$). Для других видов извести этот показатель следующий, кг/м^3 :

- молотая негашеная в рыхлонасыпанном состоянии — 900–1100, уплотненном — 1100–1200;
- гидратная — 400–500 и 600–700 соответственно;
- известковое тесто 1300–1400.

Пластичность, обуславливающая способность вяжущего придавать строительным растворам и бетонам удобоукладываемость, — важнейшее свойство извести. Оно связано с ее высокой водоудерживающей способностью. Тонкодисперсные частички гидроксида кальция, адсорбционно удерживая на своей поверхности значительное количество воды, создают своеобразную смазку для зерен заполнителей в растворной или бетонной смеси, уменьшая трение между ними. Вследствие этого известковые растворы обладают высокой удобообрабатываемостью, легко и равномерно распределяются тонким слоем на поверхности кирпича или бетона, хорошо сцепляются, отличаются водоудерживающей способностью даже при нанесении на пористые основы.

Это благоприятно отображается на производительности труда при кладочных и штукатурных работах, на долговечности и качестве кладки и штукатурки. Разрушение подобных растворов начинается в тех местах, где имеются неплотности, каверны, крупные поры, обусловленные, в частности, неудобообрабатываемостью раствора в момент укладки.

Чем активнее известь и полнее гасится, чем больше выход теста из 1 кг комовой извести, чем дисперснее ее частички, тем больше ее пластичность.

Водопотребность и водоудерживающая способность строительной извести высоки и зависят от вида извести и ее дисперсности. Для приготовления известковых кладочных растворов обычно берут 300–350 л и более воды на 1 м^3 . Повышенной водопотребностью и водоудерживающей способностью обладает гашеная известь в виде порошка или теста, пониженной — молотая негашеная, поэтому на ней можно изготавливать растворы и бетоны с пониженным водосодержанием с бо-

лее высокой плотностью, а следовательно, и прочностью, но с пониженной удобообрабатываемостью.

Скорость схватывания растворов на гашеной извести очень медленная. К примеру, образцы $7,07 \times 7,07 \times 7,07$ см из раствора на такой извести извлекаются из форм после 5–7 сут твердения, когда они наберут первоначальную прочность, позволяющую их расформовать. На молотой негашеной извести растворы схватываются через 15–60 мин.

При твердении растворов и бетонов, изготовленных из строительной воздушной извести, возможны объемные изменения трех видов: неравномерное изменение объема, обусловленное медленной гидратацией частичек пережога; усадка и набухание; изменения, вызванные температурной деформацией. Первое из них весьма опасно, так как пережженные частички СаО и MgO гидратируются с увеличением объема в уже затвердевшем известковом камне. Возникающие при этом напряжения могут достигать критических значений и вызывать растрескивание изделий. При значительном содержании негасящихся зерен вяжущее необходимо перед применением тонко измельчать и использовать наиболее совершенные способы гашения.

При твердении на воздухе известковые растворы и бетоны могут давать значительную усадку. Это объясняется тем, что при испарении воды раствор уплотняется, в нем образуется сеть пор и тончайших капилляров, заполненных водой, в которых возникают силы капиллярного давления, стягивающие частички вяжущего вещества и заполнителей. Чем выше содержание извести и воды в растворах и бетонах, тем больше их усадка при высыхании.

Температурные деформации в начальный период схватывания и твердения наиболее характерны для растворов и бетонов на молотой негашеной извести. При ее взаимодействии с водой происходит интенсивное тепловыделение, в результате которого изделия могут разогреваться до 60–70 °С и более. Так как при этом условия для рассеивания тепла на внешних поверхностях всегда лучше, чем во внутренних зонах, то в изделии возникает перепад температуры, приводящий к температурным деформациям. В результате более холодные поверхностные слои оказываются в растянутом состоянии, что приводит к образованию трещин.

Интенсивность тепловыделения и температурных деформаций возрастает с увеличением тонкости помола извести, снижением водоизвесткового отношения. Оно желательно при твердении в зимний пе-

риод, так как предотвращает быстрое замерзание растворов и бетонов и ускоряет их высыхание.

Уменьшается интенсивное тепловыделение при введении в смесь добавок, замедляющих скорость гидратации СаО. Температурные деформации так же могут быть уменьшены путем создания в массивных изделиях технологических пустот, обеспечивающих более равномерное разогревание и охлаждение материала.

Прочность растворов и бетонов на строительной извести зависит от условий ее твердения. Медленно твердеют при обычных температурах с приобретением небольшой прочности, порядка 0,5–1,5 МПа, растворы на гашеной извести. Гидратное твердение растворов на молотой негашеной извести дает возможность через 28 сут воздушного твердения получать прочность при сжатии порядка 2–3 МПа. При автоклавном твердении можно получать плотные известково-песчаные бетоны с прочностью при сжатии 30–40 МПа и более. Прочность возрастает при увеличении активности вяжущего и уменьшении водоизвесткового отношения.

Долговечность известковых растворов и бетонов зависит от вида извести и условий ее твердения. В воздушно-сухих условиях создаются наиболее благоприятные условия для их упрочнения вследствие карбонизации гидроксида кальция углекислотой воздуха. Во влажных условиях известковые строительные растворы и бетоны, затвердевшие в обычных условиях, постепенно теряют прочность и разрушаются. Причем наиболее быстро это происходит при переменном замораживании и оттаивании. Чем активнее в изделии прошли процессы карбонизации извести, тем оно более водо- и морозостойкое.

Известково-песчаные бетоны и изделия автоклавного твердения, особенно изготовленные на молотой негашеной извести, имеют высокую водо- и морозостойкость. В этом отношении они практически равноценны изделиям из бетонов на цементах.

Известковые вяжущие широко применяются в строительстве. Это обусловлено тем, что они являются местными вяжущими. Сырье и топливо для их получения имеются фактически везде, а организация производства связана с относительно невысокими капиталовложениями. Из строительной воздушной извести изготавливают:

- растворы, предназначенные для наземной кладки частей зданий и штукатурок, работающих в воздушно-сухих условиях;
- бетоны низких марок для конструкций, работающих в сухих условиях;

- легкобетонные камни, теплоизоляционные и другие материалы автоклавного твердения;
- смешанные гидравлические вяжущие: известково-шлаковые и известково-пуццолановые;
- известковые красочные составы;
- плотные и ячеистые силикатные (автоклавные) изделия (пено- и газосиликаты), в том числе крупные блоки, панели и многое другое.

Начиная с 1977 года в Японии строительную известь стали применять для производства невзрывных разрушающих веществ (НРВ). По сравнению со взрывным способом при их использовании не требуется отключения коммуникаций в зоне разрушения, отсутствуют звуковые и сейсмические воздействия на объект и окружающую среду, нет необходимости в дополнительных затратах средств и времени на удаление большого объема разрушенного материала на значительной территории, повышается качество разделяемых блоков ценных горных пород, резко сокращается количество отходов.

НРВ представляют собой порошкообразные, реже — более плотные материалы, которые при взаимодействии с водой затвердевают с увеличением объема. В заполненных гидратирующейся смесью предварительно выбуренных в разрушаемых объектах отверстиях (шпурах) это способствует появлению значительных давлений, приводящих к образованию и развитию трещин в результате действия напряжений сжатия и растяжения между шпурами.

В России в последнее время чаще применяют патронированные невзрывчатые вещества, представляющие собой патроны со специальной водопроницаемой оболочкой, имеющие гидративно-расширяющийся состав. Применение разрушающего материала в оболочке позволяет устранить трудоемкие и неэкологичные операции по приготовлению рабочей смеси, заливке ее в шпуры, особенно в те, которые расположены в горизонтальной или восходяще-наклонной плоскостях.

Основой НРВ служит негашеная известь, получаемая обжигом при 800–1800 °С. В качестве прочностных компонентов, повышающих давление расширения извести для увеличения ее объема в два раза, используются алюмоферритные, силикатные и сульфатные соединения. Для улучшения эксплуатационных свойств в состав НРК часто включают добавки — замедлители схватывания и твердения, ускорители

тели гидратации извести, загустители, пластификаторы и др. Негорючие и невзрывоопасные НРК дают при соединении с водой высокощелочную реакцию.

Используют два основных способа получения НРК. По наиболее распространенному из них предварительно дробленую и измельченную до определенной тонкости негашеную известь перемешивают в шаровых мельницах или дезинтеграторах с различными добавками для придания готовому продукту оптимальных свойств. Этот способ является наиболее экономичным, поскольку позволяет получать НРК с заданными свойствами на стандартном оборудовании, с применением местных известьсодержащих материалов в непосредственной близости от объектов, подлежащих разрушению.

Другой способ включает обжиг известняка или доломита с пассивирующими оксид кальция добавками на основе алюминатных, сульфатных, оксидных и других соединений, измельчение полученного продукта и перемешивание его с добавками, регулирующими свойства НРК. Этот способ значительно дороже предыдущего, а готовая композиция не обладает стабильными характеристиками из-за сложности регулирования обжига и изменения параметров исходного известьсодержащего материала.

Невзрывные композиции являются высокогигроскопичными, и, следовательно, их разрушающие свойства могут резко снижаться из-за реакции гидратации извести с влагой воздуха. Поэтому сразу после изготовления их необходимо упаковать во влагонепроницаемые пакеты по 5–10 кг в каждый. Хранить НРК следует не более определенного времени, указанного изготовителем.

Негашеная и гашеная известь может использоваться для мелиорации почвы под строительство временных транспортных дорог и стройплощадок; стабилизации простых дорог в сельском хозяйстве и лесоводстве; стабилизации земляного полотна для высоконагруженных дорог; для строительства взлетно-посадочных полос в аэропортах, парковок и железнодорожных путей (<http://www.maerz.com>).

Применение известьсодержащих продуктов на глинистых почвах улучшает такие механические свойства, как влажность, грансостав, пластичность, насыпную плотность, механическую прочность и морозостойкость. Это происходит за счет следующих реакций:

- гашения — если используется негашеная известь, что ведет к обесжизиванию и соответственно к высушиванию грунта;

- замещения ионов натрия, калия и водорода глинистых минералов ионами кальция, что уменьшает пластичность, но увеличивает обрабатываемость и улучшает характеристики уплотнения грунта;
- химических реакций, подобных реакциям, происходящим при гидратации цемента, ведущих к отверждению и упрочнению.

Кроме строительной отрасли, где применяется примерно половина производимой извести, она применяется так же в химической, целлюлозно-бумажной, пищевой, металлургической промышленности и сельском хозяйстве. Химическая промышленность потребляет известь для получения кальцинированной, каустической и питьевой соды, карбида кальция, хлорной извести, синтетического каучука, бертолетовой соли, углекислоты. В металлургии используют ее для выплавки чугуна, очистки стали от примесей и в процессах шлакообразования. В цветной металлургии — для флотации медных руд в качестве осадителя и регулятора щелочности. В сельском хозяйстве — для известкования почв, понижая их кислотность. Известковая мука используется при производстве комбикормов, а в птицеводстве для дезинфекции. Известковое молоко применяется для очистки сока сахарной свеклы.

Используют известь так же для нейтрализации сточных вод и при охране окружающей среды. Гашеная и негашеная известь используется для регулировки pH, коагуляции твердых веществ, удаления металлов и питательных для растений веществ, таких как фосфаты и аммиак, дезинфекции, кондиционирования ила для сельскохозяйственного использования или захоронения. При очистке воздуха известь используют как самую дешевую щелочь для мокрого или полумокрого скруббирования или в качестве сорбционного агента. В последнем случае ее используют совместно с активированным углем для удаления диоксинов, фуранов и летучих тяжелых металлов. Особенно хорошо для очистки воздуха подходит доломитовая и магнезиальная известь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пашенко А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. — Киев : Высшая школа, 1985. — 440 с.
2. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. — Москва : Стройиздат, 1986. — 464 с.
3. Лугинина И. Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: В 2 ч. / И. Г. Лугинина. — Белгород : БГТУ, 2004. — Ч. 1. — 240 с.
4. Гипс в малоэтажном строительстве / А. В. Ферронская, В. Ф. Коряков, И. М. Баранов, А. Ф. Бурьянов, Ю. Г. Лосев, В. В. Поплавский, А. В. Шишин. — Москва : АСВ, 2008. — 240 с.
5. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Гипс и ангидрит. Утверждены распоряжением МПР от 05.06. 2007. Разработаны ФГУ ГКЗ. — Москва, 2007. 30 с.
6. Вихтер Я. И. Производство гипсовых вяжущих / Я. И. Вихтер. — Москва : Высшая школа, 1970. — 278 с.
7. ГОСТ 4013–82. Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов ; Введ. 1983–07–01. — Москва : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 2008. — 4 с.
8. Мещеряков Ю. Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю. Г. Мещеряков. — Ленинград : Стройиздат, 1982. — 144 с.
9. Мирюк О. А. Вяжущие вещества из техногенного сырья / О. А. Мирюк, И. С. Ахметов. — Рудный : Индустриальный ин-т. — 2002. — 248 с.
10. Справочник по производству гипса и гипсовых изделий / под ред. К. А. Зубарева. — Москва : Стройиздат, 1963. — 335 с.

11. Русина В. В. Минеральные вяжущие вещества на основе много-тоннажных промышленных отходов: учебное пособие / В. В. Русина. — Братск : БрГУ, 2007. — 224 с.
12. Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. — Ростов-на-Дону : «Феникс», 2007. — 368 с.
13. ГОСТ 125–79. Вяжущие гипсовые. Технические условия ; Введ. 1980–07–01. — Москва : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 2002. — 5 с.
14. Магнезиальные вяжущие из природного сырья / Л. Я. Крамер, Т. Н. Черных, А. А. Орлов, Б. Я. Трофимов. — Челябинск : ООО «Искра-Профи», 2012. — 146 с.
15. Корнеев В. И. Особо быстротвердеющее магнезиальное вяжущее / В. И. Корнеев, И. Н. Медведева // Цемент. 1997. № 1.
16. ГОСТ 1216–87. Порошки магнезиальные каустические. Технические условия ; Введ. 198–07–01. — Москва : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 2004. — 157 с.
17. Монастырев А. В. Производство извести / А. В. Монастырев. — Москва : Высшая школа, 1971. — 272 с.
18. ГОСТ 9179–77. Известь строительная. Технические условия. Взамен ГОСТ 9179–70 в части технических условий ; Введ. 1979–01–01. — Москва : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 2001. — 5 с.

Оглавление

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1. ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ | 6 |
| 1.1. Сырье для производства вяжущих | 7 |
| 1.1.1. Природные материалы | 7 |
| 1.1.2. Месторождения гипсового сырья | 10 |
| 1.1.3. Сырье из отходов промышленности | 14 |
| 1.2. Фазы системы $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | 19 |
| 1.3. Производство строительного гипса | 23 |
| 1.3.1. Производство с использованием гипсоварочных котлов периодического действия.... | 26 |
| 1.3.2. Производство с использованием гипсоварочных котлов непрерывного действия.... | 31 |
| 1.3.3. Производство на установках совмещенного помола и обжига | 33 |
| 1.3.4. Производство гипса во вращающихся печах | 35 |
| 1.3.5. Обжиг в кипящем слое | 37 |
| 1.4. Производство высокопрочного технического гипса.... | 38 |
| 1.4.1. Производство с отдельным пропариванием и сушкой (метод Ранделя и Дейлея) | 39 |
| 1.4.2. Пропаривание и сушка в одном аппарате (демпферный способ) | 39 |
| 1.4.3. Производство методом самозапаривания | 41 |
| 1.4.4. Производство гипса в жидких средах | 43 |
| 1.5. Производство высокообжиговых вяжущих | 44 |
| 1.5.1. Производство ангидритового вяжущего | 45 |
| 1.5.2. Производство высокообжигового гипса | 46 |
| 1.6. Производство безобжигового вяжущего | 47 |
| 1.7. Переработка гипсосодержащих отходов | 48 |
| 1.8. Твердение гипсовых вяжущих | 56 |
| 1.9. Свойства гипсовых вяжущих и их применение | 59 |

| | |
|---|-----|
| 2. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ | 74 |
| 2.1. Сырьевые материалы | 74 |
| 2.2. Производство вяжущих | 80 |
| 2.3. Гидратация и твердение вяжущих | 83 |
| 2.4. Свойства и применение вяжущих | 85 |
| 3. СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТИЬ | 89 |
| 3.1. Сырье для производства извести | 90 |
| 3.1.1. Природные сырьевые материалы | 92 |
| 3.1.2. Опыт применения отходов производств | 99 |
| 3.2. Производство комовой извести | 100 |
| 3.3. Производство гидратной извести и известкового теста | 111 |
| 3.4. Производство молотой негашеной извести | 120 |
| 3.5. Твердение воздушной извести | 129 |
| 3.6. Свойства и области применения известковых вяжущих | 136 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 144 |

Учебное издание

Башкатов Николай Николаевич

**МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОЗДУШНЫЕ
ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА**

Редактор Н. П. Кубыщенко
Верстка О. П. Игнатъевой

Подписано в печать 18.12.2017. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 11,9.
Уч.-изд. л. 8,0. Тираж 50 экз. Заказ 11

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

