

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

Н.Ф. Косенко

**Химическая технология вяжущих материалов  
и изделий на их основе.  
Воздушные вяжущие вещества**

Учебное пособие

Иваново 2015

УДК 666.9

**Косенко, Н.Ф.**

Химическая технология вяжущих материалов и изделий на их основе. Воздушные вяжущие вещества: учеб. пособие / Н.Ф. Косенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2015.- 219 с.

ISBN

В пособии сформулированы основные понятия химии вяжущих веществ; изложены физико-химические основы получения воздушных вяжущих веществ; охарактеризованы технологические принципы и схемы их приготовления; описаны важнейшие свойства; приведены примеры использования гипсовых, известковых и магнезиальных вяжущих для изготовления различных изделий.

Предназначено студентам 3-4 курса, обучающимся по направлениям 18.03.01 "Химическая технология" (профиль "Технология керамики и стекла"), 22.03.01 "Материаловедение и технологии материалов" (профиль "Материаловедение и технология новых материалов"). Пособие может быть также полезно студентам 4-5 курсов при выполнении квалификационных работ бакалавров.

Табл. 20. Ил. 46. Библиогр.: 11 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВПО Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

ISBN

© Косенко Н.Ф., 2015

© ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет", 2015

## ВВЕДЕНИЕ

Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов состоит из трех самостоятельных частей: технологии керамики и огнеупоров, технологии стекла и ситаллов, а также технологии вяжущих материалов. Последняя из названных включает в себя способы получения разнообразных вяжущих веществ, обоснование условий проведения технологических процессов на основе знания их физико-химических особенностей, характеристику свойств материалов и др. Технология вяжущих материалов относится к тем немногим отраслям промышленности, которые в целом определяют индустриальный потенциал страны.

Вместе с тем, не следует считать, что единственной областью применения вяжущих веществ является строительство. Все большую роль в технике играют высокотемпературные клеи, самотвердеющие композиции, кислотоупорные цементы и т.п. В медицине находят широкое применение гипсовые вяжущие и зубные фосфатные цементы.

До недавнего времени считалось, что "керамика" и "вяжущие вещества" – термины из совершенно разных технологий, однако уже созданы вяжущие керамические суспензии, которые начали успешно применять в производстве огнеупоров.

Настоящее пособие не претендует на исчерпывающую полноту изложения технологии вяжущих материалов; в нем изложены лишь основополагающие вопросы; центральное место занимает описание технологических процессов с их физико-химическим обоснованием. Вместе с тем, поскольку студенты, изучающие данную технологию, не имеют возможности побывать на различных профильных заводах, в пособии уделено внимание используемому оборудованию, в том числе теплотехническому.

В первой части охарактеризованы общие принципы химии и технологии вяжущих веществ, независимо от их химического состава и способа получения. Описаны вяжущие материалы воздушного твердения (гипсовые, известковые, магнезиальные) и изделия на их основе. Вяжущие гидравлического твердения будут рассмотрены во второй части пособия.

Автор выражает свою искреннюю благодарность О.И. Моисеевой за помощь в оформлении пособия.

# Часть 1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ И ТЕХНОЛОГИЮ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

## 1.1. Понятие о вяжущих материалах

*Вяжущая система* – дисперсная композиция, включающая твердый и жидкий компоненты, в результате химического взаимодействия которых образуются новые продукты, приводящие к нарастанию структурной прочности и формированию устойчивого конгломерата.

Твердый компонент, представляющий собой тонкодисперсный порошок, является *вяжущим веществом* (вяжущим материалом, называемым также *вяжущим*). Жидкая фаза называется *жидкостью затворения*; ею могут быть вода, растворы солей, кислот, щелочей, органоминеральные жидкости.

При смешении составных частей композиции (затворении) вначале образуется пластично-вязкая масса – *цементное тесто*, которое обладает удобоукладываемостью, за счет чего ему в процессе формования можно придать определенную форму и размеры. Впоследствии начинается переходный период, называемый *схватыванием* – частичная, а затем и полная потеря подвижности, соответствующая началу и концу процесса (рис. 1.1).

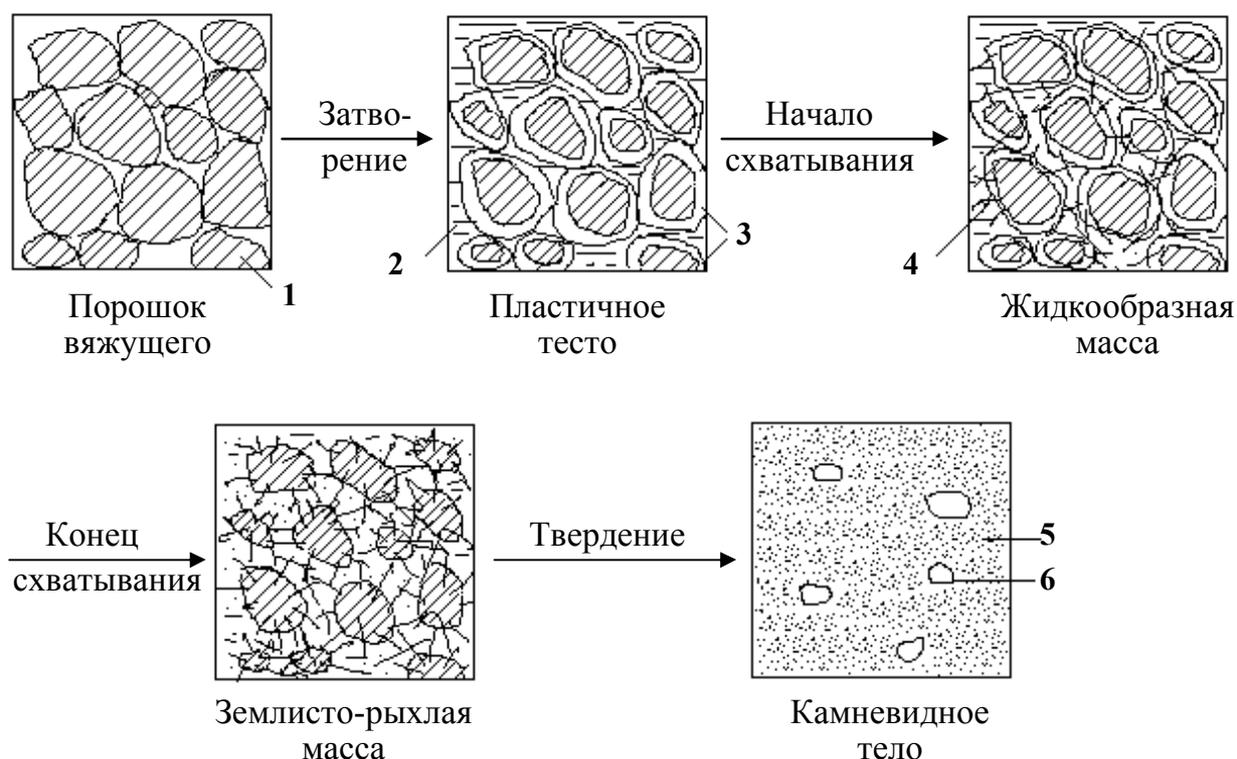
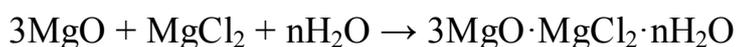


Рис.1.1. Схема гидратации и твердения вяжущего вещества:

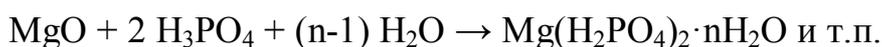
1 – частицы вяжущего; 2 – свободная жидкость затворения; 3 – адсорбционно-сольватные оболочки; 4 – кристаллы новообразований; 5 – затвердевший материал; 6 – поры

В результате дальнейшего развития процессов происходит *твердение* – набор прочности уже сформировавшегося твердого тела.

Основные свойства вяжущих дисперсий связаны с формированием цементирующих фаз, так называемых новообразований. Химическое связывание жидкости затворения происходит различными способами, в частности путем реакции присоединения, например:



или нейтрализации:



*Вязущее (цементное) тесто* представляет собой пастообразную массу – высококонцентрированную суспензию частиц исходного порошка в жидкости затворения (чаще всего – в воде). Ее, по Ребиндеру, можно считать твердообразной, т.е. имеющей предел текучести. Тесто способно под влиянием внешних механических воздействий деформироваться без нарушения сплошности и сохранять полученную форму, когда действие внешней нагрузки прекращено. Такое свойство называется *пластичностью*. При хорошей пластичности массы операции перемешивания, укладки, формования и уплотнения ускоряются, плотность и однородность готового изделия повышаются, что благоприятно отражается на его физических и механических свойствах.

Причины, обуславливающие пластичность вяжущего теста, связаны с образованием *коагуляционных структур* и *особыми свойствами тонких оболочек воды*, прилегающих к поверхности твердых частиц, – адсорбционно-сольватных слоев.

Коагуляционные структуры обладают высокоэластичными свойствами, упругостью, пластичностью, вязкостью, что придает им сходство с полимерами. Данные механические свойства связаны с тем, что в контактных зонах частицы разделены тонкими прослойками жидкости (воды).

Молекулы воды в гидратных оболочках притягиваются поверхностью твердого тела и закономерно ориентируются. В результате свойства воды в тонких пленках отличаются от характеристик жидкой воды в обычном виде и приближаются к параметрам, характерным для кристаллического состояния. Так, связанная вода обладает повышенной плотностью (1200-1400 кг/м<sup>3</sup>), достаточной механической прочностью, способностью противостоять давлению или срезающему усилию в несколько сотен паскаль. По мере увели-

чения расстояния от твердой стенки силы притяжения молекул ослабевают, за слоем связанной жидкости (доли микрометра) находится свободная вода. Между этими слоями нет четкой границы, т.к. ослабление действия поверхностных сил происходит постепенно.

Полутвердые оболочки жидкости выполняют в вяжущем тесте двойную функцию: они служат как бы связующим веществом, стягивая частицы твердой фазы, и одновременно смазкой, облегчающей скольжение твердых частиц относительно друг друга.

Если повышать пластичность теста только добавлением воды, то понижается прочность затвердевшего материала из-за повышенной пористости. Для уменьшения количества воды затворения при сохранении необходимой пластичности теста применяют добавки поверхностно-активных веществ.

Время существования системы в виде коагуляционной структуры может исчисляться секундами, минутами, часами в зависимости от особенностей вяжущей системы. Затем в результате химических реакций между порошком и затворителем появляются первые частицы новой высокодисперсной твердой фазы – *новообразований*, нарушающих однородность коагуляционной структуры и сплошность системы. Именно эти процессы являются движущей силой твердения.

Загустевание теста, потеря пластичности, подвижности и тиксотропной способности соответствуют *началу схватывания* композиции. Первичная плотность упаковки в структуре при схватывании определяется водоцементным отношением (или, в общем случае, отношением Ж/Т) и составом цемента. В этот период за счет энергии межмолекулярного притяжения образуются контакты между кристалликами. Характерной особенностью ранних контактов является наличие между кристалликами сольватных оболочек, в результате чего возникающая структура обладает эластичностью.

Процесс формования изделия должен осуществляться только до начала этого процесса, иначе первичные хрупкие кристаллические новообразования, составляющие каркас новой структуры, под действием механической нагрузки (перемешивание, вибрирование) необратимо разрушатся; потенциально возможная для данной системы прочность станет недостижимой. Если разрушение структуры происходит после того, как гидратация прошла на 50 % и более, то структура твердения вообще не образуется.

Вследствие интенсивно развивающейся гидратации происходит изъятие жидкости затворения из дисперсионной среды и связывание ее в состав

новообразований – гидратных фаз и в пленочную воду (химический и физический процессы). Система переходит в *стесненное состояние*, пластическая прочность быстро нарастает, и начинают образовываться конденсационные контакты. С увеличением числа конденсационных и кристаллизационных контактов тесто превращается в землисто-рыхлое тело с низкой прочностью, что соответствует *концу схватывания*. К этому моменту исходная дисперсная гетерогенная система (порошок – жидкость затворения) превращается в микрогетерогенную коллоидно-дисперсную композицию.

Химические, физико-химические и физико-механические процессы получают дальнейшее развитие, количество новообразований увеличивается, заполняется первичное поровое пространство, что приводит к собственно твердению материала, сопровождающемуся ростом прочности.

Механизмы твердения изложены ниже при рассмотрении конкретных видов вяжущих. Так, в системах на основе портландцемента сращивание – контактообразование происходит преимущественно в аморфной фазе, а в гипсовых композициях – между кристаллическими новообразованиями.

## 1.2. Природа вяжущих свойств

Вяжущие свойства включают адгезионную способность и склонность к самопроизвольной конденсации (отвердеванию).

*Адгезия вяжущих систем* – неотъемлемое качество вяжущей системы, позволяющее соединить частицы заполнителя в единый конгломерат, склеить различные поверхности и т.п.

Адгезия жидкости к твердому телу  $A_{ж-т}$  зависит от поверхностного натяжения на границе фаз жидкость – твердая фаза  $\sigma_{жт}$  и краевого угла смачивания  $\theta$ :

$$A_{ж-т} = \sigma_{жт} (1 - \cos\theta).$$

Химическая природа смачивания и адгезии жидкости к твердому телу оксидной природы связана с образованием водородных связей между атомами кислорода твердой поверхности и молекулами воды, т.е. адсорбцией молекул воды на активных центрах.

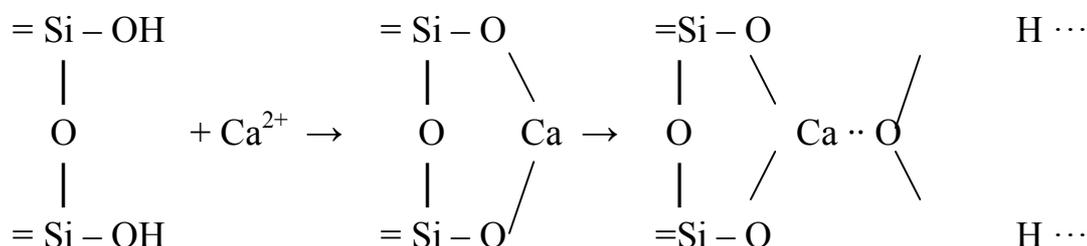
Вяжущие обычно используют для превращения в монолит (монолитизации) твердых тел (порошков, кусков) со смешанной ионно-ковалентной связью. Такие тела хорошо смачиваются полярными жидкостями. Поскольку теплоты смачивания пропорциональны напряженности электрического поля

поверхности и дипольному моменту молекул жидкости, то можно считать, что адгезия связана с полярными взаимодействиями.

Начальная адгезия цементной пасты определяется адгезионными свойствами воды и со временем заменяется адгезией образующихся цементирующих гидратных фаз. Считается, что для описания адгезии новообразований к наполнителю (заполнителю) наиболее подходит электрическая теория адгезии, учитывающая только ионную составляющую энергии связи, которая обусловлена несимметричностью распределения заряда. При этом не принимаются во внимание ковалентная, металлическая и другие составляющие связи. Однако хотя электростатическая составляющая и играет существенную, а иногда и решающую роль, не только она является причиной адгезии.

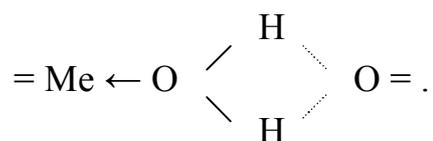
Электрическая теория в принципе не накладывает ограничений на тип связи (например донорно-акцепторный), обращая внимание лишь на появление двойного электрического слоя на границе раздела. Уплотнение слоя вяжущего у поверхности песчинок или щебенки указывает на определенную роль поляризации в формировании структуры цементного камня в зоне контакта.

Наряду с адгезионными контактами *цементирующая фаза - наполнитель (наполнитель)*, формируются и когезионные контакты *цементирующая фаза - цементирующая фаза*. Их совокупность и обеспечивает отвердевание вяжущей дисперсии. Параллельно с этими явлениями возможно своеобразное "эпитаксиальное" осаждение на поверхность инертного компонента ионов, перешедших в раствор при гидратации цементных минералов, например  $\text{Ca}^{2+}$ . В результате хемосорбции на этой поверхности могут формироваться смешанные адгезионно-когезионные контакты:

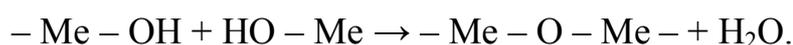


Вяжущие свойства твердых веществ зависят от особенностей химической связи и структуры, а также от степени *ненасыщенности*, что придает им способность к образованию кристаллогидратов (кристаллосольватов) – главных продуктов твердения.

Важнейшим условием проявления композициями вяжущих свойств является *комплексообразование*. Связывание молекул дисперсионной среды (в частности молекул воды в гидратационных вяжущих системах) в комплексные соединения – кристаллогидраты приводит к "самоосушению", переходу композиции в стесненное состояние. При схватывании увеличивается число локальных участков, на которых расстояние между соседними частицами становится соизмеримым с размерами самих частиц. Это приводит к образованию контактов срастания за счет проявления координационных и водородных связей:



Не исключена возможность поликонденсации при локальном "перегреве" в результате выделения теплоты гидратации:



Комплексные кристаллогидраты характерны для широкого круга солей, что обеспечивает большое разнообразие вяжущих дисперсий; на основе большинства элементов периодической системы элементов можно формировать вяжущие композиции.

Вода очень часто используется как связующее (глиняные растворы, цемент, бетонные смеси, процессы таблетирования, грануляции, формования сырца в технологии керамики), т.к. обладает набором *особых свойств*, обеспечивающих специфичность поведения данного химического соединения.

В молекуле воды ядра атомов водорода и кислорода образуют равнобедренный треугольник. Угол между направлениями связей О-Н соответствует  $105^{\circ}03'$  в парах и  $109^{\circ}28'$  в кристаллах льда. Связь между атомами водорода и кислорода является полярной, что подтверждается высоким дипольным моментом молекул воды (1,86 Д). Под действием внешнего электрического поля, создаваемого соседними ионами, *полярность молекул воды* существенно возрастает. Это свойство является одной из важнейших причин высокой активности воды в различных процессах.

Молекулы воды склонны к *образованию водородных связей*, влияющих на ее строение в жидком состоянии и на ее взаимодействие с другими веществами. Так, молекулы воды соединяются Н-связями с атомами кислорода, содержащимися в силикатных анионах. По этой причине многие гидратиро-

ванные формы кремнезема  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и силикаты способны адсорбировать значительное количество водяных паров. Смачивание и адгезия воды, когда вяжущая система находится еще в пастообразном состоянии, определяются по образованию Н-связей между атомами О поверхности твердой фазы и молекулами воды. Формирование конденсационных и кристаллизационных контактов при отвердевании вяжущих систем также протекает с участием водородных связей, поскольку образование структуры является результатом перехода молекул воды из водных прослоек в контактные зоны. Таким образом, прочность цементного камня определяется не только энергией координационной связи, но и поляризуемостью Н-связи. С этой точки зрения, высокопрочные материалы должны образовываться в системах, содержащих многозарядные катионы малого размера ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и т.п.), т.к. они создают интенсивное поле, поляризующее водородную связь.

При образовании *донорно-акцепторных связей* молекулы воды являются донорами электронов за счет неподеленных электронных пар кислородного атома. Эта способность проявляется при взаимодействии воды с ионами в растворах, в кристаллогидратах и с поверхностью соли-электролита.

Молекулы воды также способны к *электролитической диссоциации*, степень которой очень мала, но достаточна для разложения веществ водой, т.е. реакций гидролиза.

Присоединение воды к порошку вяжущего может протекать по растворному механизму (через образование насыщенных растворов) или топомехимически (непосредственно на поверхности твердой фазы).

В вяжущих системах реакции гидратации являются самопроизвольными ( $\Delta G < 0$ ). Их активному протеканию способствует метастабильность фаз, входящих в состав вяжущего. *Метастабильным* считается состояние вещества, характеризующееся ограниченной устойчивостью в определенных условиях. При незначительном изменении внешних условий (температура, рН и др.) это состояние нарушается и переходит в стабильное равновесное состояние. Как правило, именно в процессе данного перехода и проявляются связующие свойства системы.

В метастабильном состоянии при обычных условиях находятся основные минералы, составляющие портландцемент, стекло, насыщенные растворы, образующиеся при гидратации вяжущего.

Необходимым условием формирования прочного искусственного камня является *стесненность условий*, т.е. оптимальное соотношение между

твердой и жидкой фазами:  $T/J = a$ ;  $a$  – некоторая величина, характерная для данного вида вяжущего, определяемая экспериментально. При этом промежутки между частицами соизмеримы с дальнодействием химических сил, что делает возможным образование межчастичных контактов химической природы.

Если  $T/J < a$  (условная ситуация: "ложка цемента в ведре воды"), реакция гидратации протекает, новообразования появляются, однако они разделены избыточной жидкой фазой, которая препятствует их срастанию в единый прочный кристаллический конгломерат.

При  $T/J > a$  ("ложка воды в ведре цемента") воды не хватает для полной гидратации, значительная часть вяжущего остается негидратированной.

Соизмеримость должна проявляться и в отношении *скоростей химического взаимодействия* компонентов вяжущей композиции и *структурообразования*. Величины скоростей данных процессов должны соответствовать друг другу. Химическая реакция должна иметь такую скорость, чтобы смогла сформироваться малодефектная структура новообразования. Если же скорость реакции будет существенно превышать скорость структурообразования, то образуются многочисленные зародыши новой фазы, не обеспечивающие формирование прочной монолитной структуры. При обратном соотношении скоростей процесс является нетехнологичным, малопродуктивным.

### 1.3. Классификации вяжущих материалов

Существуют различные классификации вяжущих веществ: по химико-минералогическому составу, по кристаллохимическому принципу (Эванс), по физико-химическим процессам твердения (В.Ф. Журавлев) и др.

Сложностями создания единой классификации вяжущих материалов являются большое разнообразие веществ различной химической природы, которые могут быть использованы в качестве компонентов; учет соответствия твердой фазы и жидкости затворения; множество различных физико-химических процессов, обеспечивающих твердение материала.

Классификации, которые предложили современные ученые (М.М. Сычев, Н.Ф. Федоров, А.А. Пашенко), охватывают большое разнообразие существующих вяжущих, однако являются достаточно громоздкими.

Основные принципы данных классификаций представлены на рис. 1.2 и 1.3 в виде кратких схем.

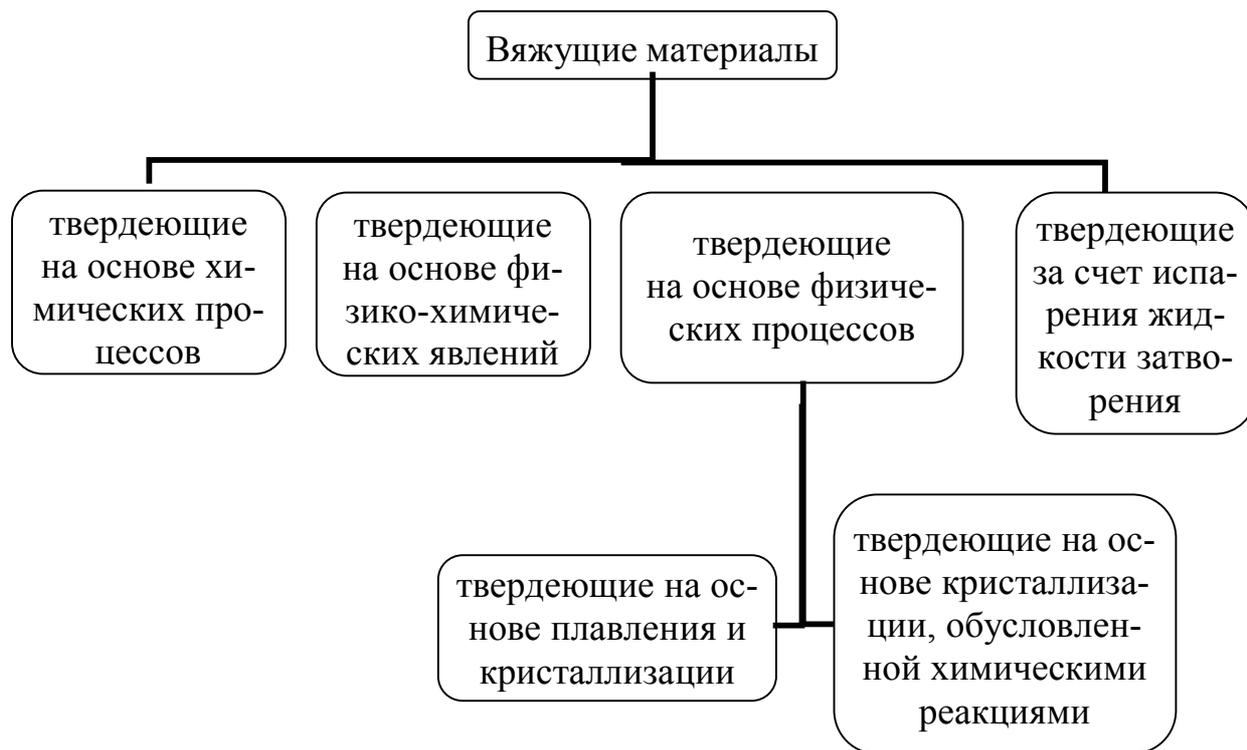


Рис. 1.2. Классификация вяжущих материалов по М.М. Сычеву



Рис. 1.3. Классификация вяжущих материалов по Н.Ф. Федорову

А.А. Пащенко предложил к вяжущим относить любые порошкообразные, жидкие или пастообразные материалы, способные превращаться в кам-

невидное тело при затворении жидкостью или при введении отвердителя и связывать разнородные материалы в единый монолит (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Классификация вяжущих материалов по А.А. Пащенко**

| Гидратационные вяжущие   |  | Коагуляционные вяжущие |                 | Поликонденсационные (полимеризационные) вяжущие                                  |  |  |
|--|--|------------------------|-----------------|--|--|--|
| воздушные  | гидравлические   | неорганические         | органические    | неорганические   | органические   | элементоорганические   |
| Гипсовые вяжущие<br>Воздушная известь<br>Магнезиальные вяжущие | Гидравлическая известь<br>Портландцемент<br>Пуццолановые, шлаковые, расширяющиеся цементы<br>Автоклавные вяжущие | Глина                  | Битум<br>Деготь | Растворимое стекло и вяжущие на его основе<br>Серный цемент<br>Фосфатные цементы | Фенолформальдегидные<br>Фурановые<br>Полиэфирные<br>Эпоксидные и др. | Кремнийорганические смолы<br>Гидролизаты алкилсилката<br>Глетглицириновый цемент и др. |

В основу наиболее распространенной классификации вяжущих материалов, применяющихся в строительстве, положены условия твердения, приводящие к формированию прочного искусственного камня (рис. 1.4).



Рис. 1.4. Классификация строительных вяжущих материалов

*Воздушными* называются вяжущие вещества, которые при смешении с водой в качестве жидкости затворения твердеют в воздушно-сухой атмосфере.

Искусственный камень (раствор, бетон), полученный на основе воздушных вяжущих, можно эксплуатировать только на воздухе, при обеспечении защиты от прямого действия влаги. Как правило, причиной низкой водостойкости камня, сформированного с участием воздушных вяжущих, является сравнительно высокая растворимость продуктов твердения. Например, для строительного гипса она составляет 2,0 г/л, для извести – 1,2 г/л.

Основные группы воздушных вяжущих веществ строительного назначения включают *гипсовые вяжущие* (строительный гипс, ангидритовый цемент, эстрихгипс), *известковые вяжущие* (строительная, или воздушная, известь), *магнезиальные вяжущие* (каустические магнезит и доломит).

*Гидравлические вяжущие* вещества при смешении с водой могут образовывать искусственный камень в атмосфере любой влажности (не ниже той, которая обеспечивает полную гидратацию компонентов), а также непосредственно в воде.

Затвердевший материал на основе гидравлического вяжущего обладает высокой водостойкостью, хотя может подвергаться коррозии.

Строительные гидравлические вяжущие вещества включают портландцемент и его разновидности, смешанные цементы на основе портландцементного клинкера, например шлакопортландцемент, смешанные вяжущие типа известково-шлаковых, гидравлическую известь, романцемент и др.

К цементам *автоклавно́го твердения* относятся: смесь извести и молотого кварцевого песка (известково-кремнеземистое вяжущее, обеспечивающее твердение силикатного кирпича), молотая сланцевая зола, тонкоизмельченная смесь нефелинового шлама с кварцевым песком (песчано-нефелиновый цемент), металлургические и электрофосфорные шлаки, золы и золошлаковые отходы и др.

### ***Вопросы для самопроверки***

1. Что такое вяжущая система? Каковы ее признаки?
2. Что называют вяжущим веществом?
3. Какова природа жидкости затворения?
4. Что происходит при затворении вяжущего вещества?
5. Какими свойствами должно обладать цементное тесто?
6. Охарактеризуйте особенности вяжущей системы в момент начала и конца схватывания.
7. Что такое новообразования?

8. Рассмотрите принципиальную схему гидратации и твердения вяжущего вещества.
9. Что такое пластичность цементного теста?
10. Назовите факторы, обеспечивающие пластичность теста.
11. Перечислите особенности коагуляционных структур.
12. Назовите способы регулирования пластичности теста.
13. До какого момента должен быть завершен процесс формования изделия с применением вяжущего?
14. Почему в процессе твердения идет набор прочности?
15. Что включают в себя вяжущие свойства?
16. Какие факторы влияют на адгезию жидкости к твердому телу?
17. Как влияет образование кристаллогидратов на вяжущие свойства системы?
18. Почему вода является важнейшей жидкостью затворения вяжущих материалов?
19. Какую роль играет метастабильность фаз в проявлении ими вяжущих свойств?
20. Что такое стесненность условий? Каким должно быть соотношение между твердой и жидкой фазами?
21. Почему должна проявляться соразмерность скоростей химического взаимодействия компонентов вяжущей композиции и структурообразования?
22. Назовите важнейшие способы классификации вяжущих материалов.
23. Какие признаки положены в основу классификации вяжущих материалов М.М. Сычева, Н.Ф. Федорова, А.А. Пащенко?
24. Разберите классификацию вяжущих материалов по условиям твердения.

## Часть 2. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ВОЗДУШНОГО ТВЕРДЕНИЯ

### 2.1. Гипсовые вяжущие материалы

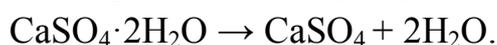
Гипсовые вяжущие вещества как строительный материал известны человеку с древних времен. Их использовали при возведении стен Иерихона, пирамиды Хеопса, зданий Помпеи и других сооружений.

Гипсовые вяжущие обладают ценными свойствами: быстро схватываются и твердеют, приобретают за короткий срок достаточно высокую прочность. Благодаря этому их производят и используют в значительных объемах.

Получение гипсовых вяжущих основано на предварительной частичной или полной дегидратации двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



дигидрат                      полугидрат



дигидрат                      ангидрит

Продукты термообработки подвергают тонкому помолу; полученные порошки готовы к гидратации, образованию пластичного теста, формованию и последующему твердению в виде искусственного камня. При этом протекают обратные реакции присоединения 1,5 или 2 молекул воды.

#### 2.1.1. Сырьевые материалы

*Природный гипс* – горная порода осадочного происхождения на основе минерала гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Используют следующие основные разновидности природного гипса:

- мелкозернистый или крупнозернистый плотный гипс с беспорядочно ориентированными кристаллами; наиболее чистую разновидность зернистого гипса с сахаровидным изломом, напоминающую мрамор, называют алебастром<sup>1</sup>;
- волокнистая форма, сложенная из правильно расположенных нитевидных кристаллов с шелковистым отливом (селенит);
- пластинчатый гипс, залегающий в виде плоских прозрачных кристаллов слоистой структуры (гипсовый шпат).

---

<sup>1</sup> Не следует путать со строительным гипсом, также называемым алебастром.

Чаще всего встречаются кристаллические агрегаты зернистого сложения. Гипс часто слагает крупные массивы большой мощности. Значительное количество наиболее крупных месторождений образовалось в процессе медленной гидратации залежей ангидрита под воздействием грунтовых вод или вблизи земной поверхности при поглощении влаги.

Двуводный гипс широко распространен в природе. В России огромные месторождения его находятся в Архангельской, Пермской, Нижегородской, Астраханской, Оренбургской областях, Башкирии, Краснодарском крае и др.

Гипс – мягкий минерал (твердость 2 по шкале Мооса). Плотность 2200-2400 кг/м<sup>3</sup>. Гипс отличается высокой спайностью. Кристаллизуется в виде призм моноклинной сингонии.

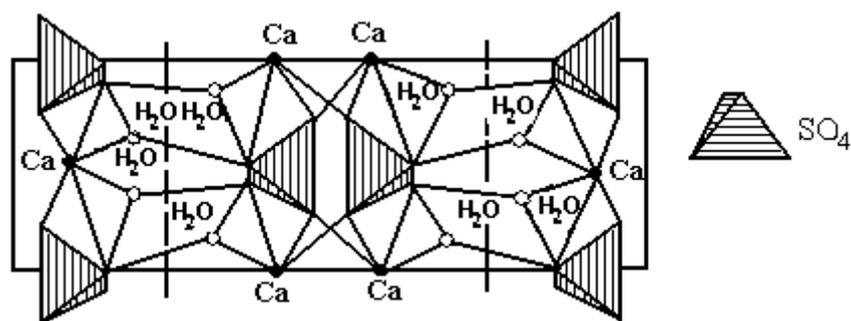


Рис. 2.1. Кристаллическая структура двуводного гипса

Кристаллическая решетка дигидрата (рис. 2.1) состоит из слоев, включающих ионы Ca<sup>2+</sup> и сульфатные тетраэдры SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, разделенных слоями, образованными молекулами воды. Ионы Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> связаны между собой значительно прочнее, чем с H<sub>2</sub>O. Поэтому по плоскостям, где расположены молекулы воды, удерживаемые слабыми водородными связями, кристаллы обладают совершенной спайностью. (На рис. 2.1 эти плоскости отмечены пунктиром.) При нагревании происходит в первую очередь разрыв более слабых связей, приводящий к удалению воды.

Гипс является плохим проводником тепла: его теплопроводность 0,298 Вт/(м·К).

Плотность гипсового камня зависит от количества примесей и составляет 2200-2400 кг/м<sup>3</sup>. Объемная масса гипсового щебня находится в пределах 1300-1600 кг/м<sup>3</sup>. Влажность 3-5 % и более (в зависимости от времени года и условий залегания).

Чистый гипс бесцветен, но часто окрашен примесями в бурые, серые, желтые и голубые тона.

Растворимость дигидрата составляет 2,6 г  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2,05 г в пересчете на  $\text{CaSO}_4$ ) в 1 л воды (20 °С); наибольшая растворимость отмечена при температурах 32-40 °С. Выше 42 °С стабильной фазой является ангидрит.

Гипсовый и гипсоангидритовый камень для производства вяжущих материалов должен соответствовать требованиям ГОСТ 4013-82. Для изготовления гипса используют только гипсовый камень, а в качестве добавки при помолу портландцемента применяют гипсовый и гипсоангидритовый камень. В последнем должно быть не менее 30 % двуводного гипса.

По ГОСТ 4013-82 в зависимости от содержания дигидрата сульфата кальция гипсовый камень делят на 4 сорта (табл. 2.1).

Таблица 2.1

**Сорта гипсового камня**

| Сорт | Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , мас. %, не менее |
|------|---|
| 1    | 95  |
| 2    | 90  |
| 3    | 80  |
| 4    | 70  |

Гипсовый камень также называют сырым гипсом.

Для производства гипсовых вяжущих, применяемых в фарфорофаянсовой, керамической, машиностроительной и медицинской промышленности, а также белого, декоративного и гипсоглиноземистого расширяющегося цемента должен использоваться только гипсовый камень 1-го сорта.

На гипсовые заводы поставляют гипсовый камень размером 60-300 мм; при этом содержание камня размером менее 60 мм не должно превышать 5 %, а более 300 мм (до 350 мм) – 15 %.

*Ангидрит* – минерал состава  $\text{CaSO}_4$ ; кристаллизуется в ромбической сингонии. Решетка ангидрита обладает плотной упаковкой и является наиболее устойчивой по сравнению с другими видами сульфата кальция. Правильные тетраэдры  $\text{SO}_4^{2-}$  связаны ионами кальция, находящимися в искаженной октаэдрической координации.

Ангидрит обладает совершенной спайностью по трем взаимно-перпендикулярным направлениям. Твердость 3-3,5. Плотность 2890-3300 кг/м<sup>3</sup>. Растворимость ангидрита в воде – 1 г/л.

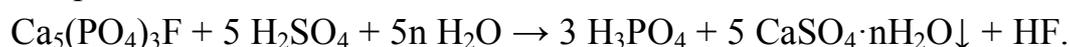
Ангидрит бесцветен. В зависимости от примесей приобретает белую, голубоватую, сероватую или красноватую окраску.

Ангидрит обычно слагает массивные агрегаты, состоящие из зерен различного размера, иногда образует группы параллельных или радиально-лучистых волокон. В природе ангидрит встречается значительно реже, чем гипсовый камень. В виде горной породы образует самостоятельные залежи, которые могут достигать значительной мощности. Встречается в осадочных породах, особенно в доломитах, доломитизированных известняках и месторождениях гипса. Гидратируясь, медленно переходит в гипс, поэтому в природном ангидрите содержится 5-10 % двухводного гипса.

*Гипсосодержащие породы* содержат наряду с гипсом глинистые вещества и карбонаты (глиногипс, гажа и др.). Они представляют собой тонкодисперсную механическую смесь или рыхлые слабосцементированные образования. Зернистые и плотные массы гипса, содержащего включения обломочных минеральных зерен, называют *песчаным гипсом*; землистые разновидности гипса с высоким содержанием глинистых минералов называют *гажа*. Состав этих пород непостоянен даже в пределах одного месторождения. Содержание  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в них может изменяться от 30 до 60 %. Вяжущие вещества, полученные из гипсосодержащих пород, значительно уступают по качеству относительно чистого гипсового камня. Всё это резко ограничивает сферу их применения.

Дополнительным источником сырья могут служить различные *гипсосодержащие отходы* (ГСО). В отличие от природного гипса они представляют собой влажные порошки или шламы (суспензии) влажностью 20-70 %. В высушенном виде ГСО – тонкодисперсные порошки, состоящие из кристаллов дигидрата, полугидрата, ангидрита или их смеси. Характерной особенностью химических отходов является наличие неотмытых кислот и специфических примесей, влияющих на промышленное использование отходов, их реакционную способность и качество получаемых из них гипсовых вяжущих. К числу ГСО относятся фосфогипс, фосфополугидрат, титаногипс, борогипс, фторгипс, цитрогипс, тартратогипс, гипс витаминного производства и др.

*Фосфогипс* образуется как побочный продукт в производстве экстракционной фосфорной кислоты из апатитов и фосфоритов методом сернокислотной обработки:



По химическому составу фосфогипс на 96-98 % состоит из сульфата кальция, основная часть которого представлена дигидратом, меньшая часть –

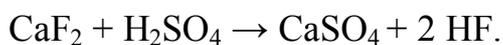
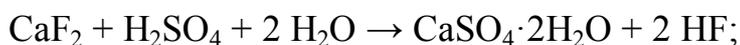
полугидратом и даже безводным сульфатом. В качестве примесей присутствуют 1,0-1,5 %  $P_2O_5$ , некоторое количество  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , фторидов. На 1 т  $H_3PO_4$  (в пересчете на  $P_2O_5$ ) образуется 4,3-5,7 т фосфогипса.

При полугидратной технологии производства фосфорной кислоты и суперфосфата отходы представлены *фосфополугидратом*, основу которого составляет  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ .

*Титаногипс* – отход, получаемый при разложении титановых руд серной кислотой. Содержит 65-75 % гипса, 25-35 % воды, примеси  $TiO_2$  и редких металлов.

*Борогипс* – побочный продукт при производстве борной кислоты, образующийся при сернокислотном разложении датолитовых руд (борсодержащей силикатной породы). Представляет собой пастообразную массу с влажностью 43-45 %. Основной составляющей является сульфат кальция (60-70 %) в виде дигидрата  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и небольшого количества ангидрита и полугидрата. Кроме того, продукт содержит аморфный кремнезем  $SiO_2$  (20-25 %),  $B_2O_3$  (0,5-1,5 %) и другие примеси, количество которых не превышает 5 %.

*Фторгипс и фторангидрит* образуются при получении фтористоводородной кислоты из плавикового шпата на криолитовых заводах:



Отход производства представляет собой мелкогранулированный материал вместе с крупкой и пылью или плотную массу с влажностью 15-20 %. Склонен к слеживанию. Для ликвидации остатков серной кислоты его подвергают нейтрализации пульпой измельченного известняка, известковым молоком. Полученный шлам (густую суспензию) перекачивают на шламовые поля, где он отстаивается. После отстаивания фторгипс представляет собой довольно плотную, слежавшуюся массу с влажностью 15-20 %.

Если нейтрализацию избыточной серной кислоты осуществляют сухой известняковой или известковой мукой, то образуется фторангидрит.

Фторгипс и фторангидрит состоят из гипса и ангидрита соответственно с примесями  $CaF_2$  (0,5-5 %), кремнезема (1,5-4 %),  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  (0,5-1,5 %).

Наиболее многотоннажным техногенным продуктом из перечисленных является фосфогипс<sup>1</sup>, поэтому проблема его переработки стоит очень остро.

---

<sup>1</sup> На 1989 г. в отвалах находилось около 140 млн т фосфогипса, а ежегодный выброс этих отходов составлял около 20 млн т.

Переработке ГСО в гипсовые вяжущие должна предшествовать их очистка от вредных примесей. Например, фосфогипс для связывания водорастворимого  $P_2O_5$ , который замедляет схватывание и снижает прочность готового продукта, обрабатывают известковым молоком или взвесью портландцемента. При этом растворимые фосфаты и фториды переходят в нерастворимые  $Ca_3(PO_4)_2$  и  $CaF_2$ .

ГСО имеют преимущества по технико-экономическим показателям перед природным сырьем при следующих условиях:

- завод по переработке фосфогипса удален от месторождений природного гипса;
- завод (цех) по переработке фосфогипса строят непосредственно при производстве фосфорной кислоты, что решает проблему транспорта и сброса сточных вод, а также согласует процессы изготовления фосфорной кислоты и переработки ГСО на вяжущее;
- завод близко расположен от потребителей.

### ***2.1.2. Физико-химические основы дегидратации двуводного гипса***

Гипсовые вяжущие вещества производят путем тепловой обработки дигидрата сульфата кальция при различных температурах. В зависимости от температуры и условий нагрева получают различные модификации<sup>1</sup>, отличающиеся составом, структурой и свойствами.

Исследования, проведенные Д.С. Белянкиным и Л.Г. Бергом, а также данные, полученные К. Келли, Д. Сутгардом и К. Андерсоном, позволили разработать схему превращений дигидрата в процессе термообработки (рис. 2.2).

Агрегатное состояние воды, удаляемой из гипса, определяется условиями среды, в которой протекает дегидратация материала.

Если обезвоживание осуществляется в паровлажностной среде или в водном растворе, то вода изливается из кристаллов в капельно-жидком виде. Так получают  $\alpha$ -полугидрат – полугидрат в виде хорошо сформированных призматических или игольчатых кристаллов плотной структуры с невысокой удельной поверхностью.

---

<sup>1</sup> Термин "модификации" применительно к различным формам полугидратов, ангидритов и т.п. является условным. Различия между  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами обусловлены энергетическим состоянием, связанным с микроструктурой и размером внутренней поверхности частичек этих веществ.

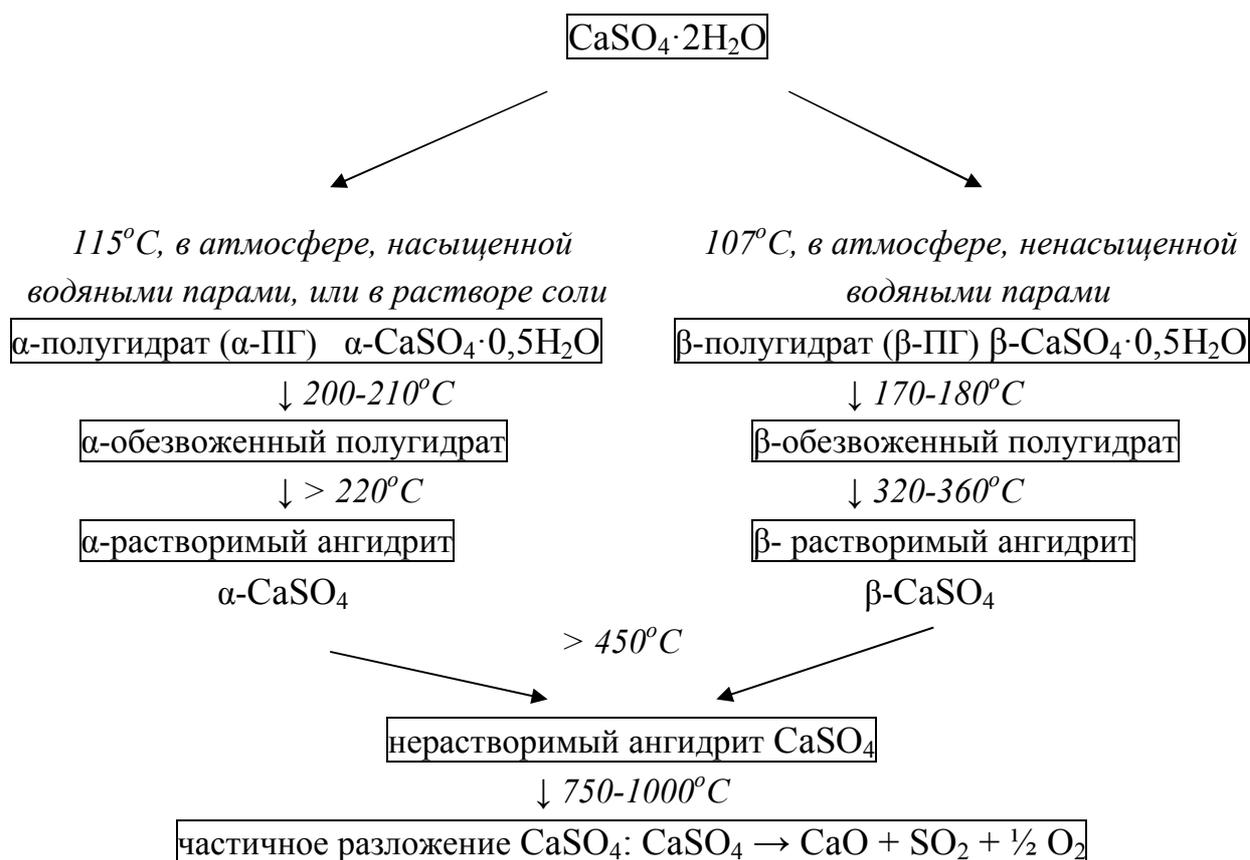


Рис. 2.2. Превращения двухводного гипса в процессе термообработки

В отличие от  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$   $\beta$ -полугидрат образуется в условиях выхода воды в виде перегретого пара, вследствие чего частички механически диспергируются, приобретая волокнистую разупорядоченную структуру со значительно развитой внутренней поверхностью (в 2,5-5 раз выше, чем у  $\alpha$ -формы). Кристаллы мелкие, плохо выражены, имеют шероховатую поверхность. При полном превращении  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O}$  пористость достигает 27-28 %. Благодаря образованию капиллярно-пористой структуры водяные пары беспрепятственно выходят через поры, каналы, капилляры.

Удаление 1,5 молекул воды из дигидрата сопровождается полной перестройкой кристаллической решетки. Связь молекул воды с ионами кальция в полугидрате значительно слабее, чем в дигидрате, поскольку при обезвоживании межатомное расстояние увеличивается примерно в 1,5 раза (0,306-0,375 нм по сравнению с 0,244 нм).

При затворении  $\alpha$ -полугидрата водой требуемая подвижность теста достигается при меньшем расходе жидкости по сравнению с  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . В результате затвердевший гипс из  $\alpha$ -ПГ имеет повышенную плотность и

прочность. При затворении этих модификаций равным количеством воды механическая прочность затвердевшего материала почти одинакова.

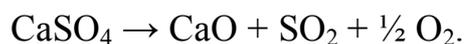
При смешении с водой  $\alpha$ -ПГ схватывается несколько медленнее  $\beta$ -полугидрата, отличающегося повышенной скоростью гидратации вследствие высокоразвитой поверхности частиц.

Последующее нагревание  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидратов приводит к их дегидратации, однако заметной перестройки структуры при этом не происходит, поэтому, несмотря на изменение химического состава, название форм остается прежним (полугидраты), добавляется лишь слово "обезвоженные". Данные продукты очень нестойки и быстро гидратируются влагой воздуха до обычных полугидратов.

При дальнейшем повышении температуры у  $\alpha$ - и  $\beta$ -обезвоженных полугидратов перестраивается кристаллическая решетка, и они переходят в  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворимые ангидриты, которые отличаются от полугидратов более высокой водопотребностью (на 20-25 %), быстрым схватыванием и пониженной прочностью в затвердевшем состоянии. Кроме того, растворимые ангидриты характеризуются большим объемным расширением. По этим причинам технологический процесс следует вести так, чтобы избежать образования данных модификаций.

При температурах выше 450 °С растворимые формы переходят в нерастворимый (так называемый намертво обожженный) ангидрит с ромбической решеткой. Он отличается наиболее плотной упаковкой и устойчивостью по сравнению с другими модификациями сульфата кальция. Ангидрит утрачивает способность самостоятельно гидратироваться, а значит, и твердеть при затворении водой. Вяжущие свойства ангидрита проявляются лишь в присутствии активизаторов твердения.

Если температура обжига превышает 750-800 °С, то начинается диссоциация  $\text{CaSO}_4$ :



Технология производства высокообжигового гипса предусматривает такой режим термообработки, чтобы содержание  $\text{CaO}$  как продукта разложения составляло 2-5 %. Наличие оксида кальция придает ангидриту способность схватываться и твердеть при затворении водой. Однако процесс схватывания происходит медленно.

Высокие температуры и длительная термообработка приводят к возрастанию содержания свободного CaO. При 1495 °C CaSO<sub>4</sub> плавится и полностью разлагается на оксид кальция, сернистый газ и кислород.

Следует отметить, что в реальных условиях продукт всегда содержит модификации с различной степенью обезвоживания. Поэтому можно говорить лишь о преобладании той или иной формы в полученном материале.

В производственных условиях температуры термообработки обычно завышены для увеличения скорости процессов и достижения большей полноты превращений.

При температурах более низких, чем необходимо, продукт обжига содержит недожженный (неразложившийся) дигидрат. Такое вяжущее быстро схватывается, прочность его снижается. Отличительным признаком недожога является комкование вяжущего при затворении водой, быстрое загустевание и схватывание гипсовой массы.

Если гипс пережжен, вяжущее содержит много ангидрита, а поэтому медленно схватывается, имеет пониженную прочность и высокое объемное расширение.

Вяжущее, получаемое в аппаратах, сообщаящихся с атмосферой, всегда представляет собой механическую смесь различных модификаций сульфата кальция с преимущественным содержанием полугидрата.

При тепловой обработке гипсового камня различных месторождений в производственных условиях можно получить продукты, существенно отличающиеся по модификационному составу, что связано с неоднородностью сырья, варьированием примесей (по качеству и количеству), отклонениями температурного режима, близостью свойств форм CaSO<sub>4</sub> и др.

### **2.1.3. Виды гипсовых вяжущих**

В соответствии со схемой превращений дигидрата сульфата кальция гипсовые вяжущие делят на низкообжиговые и высокообжиговые (рис. 2.3). Первые получают путем термообработки при 120-180 °C; они представляют собой α- или β-полугидраты сульфата кальция CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O. Примерами вяжущих на основе α-ПГ являются высокопрочный гипс и супергипс. β-Полугидрат составляет основу строительного гипса (алебастра), медицинского и формовочного гипса. Эти вяжущие являются быстросхватывающимися и быстротвердеющими.

Высокообжиговые вяжущие готовят обжигом при температурах выше 600 °С; они включают ангидритовые цементы и высокообжиговый гипс (эстрихгипс) – медленносхватывающиеся и медленноотвердеющие материалы.

Возможно также получение вяжущих на основе природного гипса, не подвергнутого предварительной термообработке, – так называемые безобжиговые гипсовые материалы, или сыромолотый гипс.

Смешение готовых гипсовых вяжущих с другими компонентами (портландцементом, шлаком и т.п.) позволяет придать гипсу дополнительные свойства и расширить области его применения.



Рис. 2.3. Классификация гипсовых вяжущих веществ

#### 2.1.4. Технология производства строительного гипса

Строительный гипс получают термообработкой природного гипса в открытых (сообщающихся с атмосферой) аппаратах при температуре материала 140-180 °С.

Обжиг гипса при атмосферном давлении включает в себя следующие стадии процесса:

- подвод тепла к поверхности частиц гипса;
- испарение свободной и гигроскопической влаги;
- реакции дегидратации гипса;

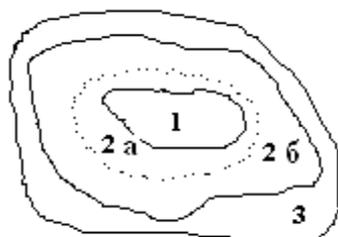
- адсорбция поверхностью материала молекул кристаллизационной воды, выделяющейся при дегидратации;
- десорбция воды в виде водяных паров;
- диффузия пара через пористую структуру материала;
- удаление водяного пара с внешней поверхности частиц материала.

Для повышения скорости подвода тепла к поверхности сырьевых частиц используют перемешивание: в гипсоварочных котлах с помощью мешалок, а в сушильных барабанах – путем вращения теплового агрегата и использования внутренних теплообменных насадок.

Передача тепла от теплоносителя сырью наиболее активно осуществляется в печах кипящего слоя, в которых частицы находятся во взвешенном состоянии, отделены друг от друга газовой средой, при этом дымовые газы омывают каждую частицу сырья в отдельности.

При обжиге кусков гипса дегидратации подвергаются в первую очередь поверхностные слои. Поскольку зона дегидратации отличается высокой пористостью, она плохо проводит тепло внутрь обжигаемого куска. Чем больше толщина слоя дегидратированного продукта, тем более высокая температура требуется для дальнейшего обжига.

После дегидратации продукт неоднороден по составу (рис. 2.4).



- 1 – зона дигидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2а – крупные кристаллы  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2б – мелкие кристаллы  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3 – мелкие кристаллы ангидрита  $\text{CaSO}_4$ .

Рис.2.4. Зоны продуктов дегидратации в зерне гипса

Верхний слой зерен, как правило, представляет собой пережженный продукт – ангидрит, основная (средняя) часть – полугидрат, имеющий кристаллы различных размеров, а внутренняя часть – недожог (дигидрат). Если в порах задерживаются пары кристаллогидратной воды, то в зоне 2а могут образовываться кристаллы α-полугидрата.

Обжиг гипса, проведенный в оптимальном режиме, обеспечивает полное превращение дигидрата в полугидрат с незначительными примесями ангидрита; в куске наблюдается только 2 зоны: полугидрата и ангидрита (на поверхности).

Если гипсовый камень имеет повышенную пористость, а значит меньшую теплопроводность, то для его дегидратации создают более высокие температуры по сравнению с плотным сырьем.

Выделяют 3 принципиально отличающихся технологические схемы получения гипсовых вяжущих на основе  $\beta$ -полугидрата:

I: дробление сырья – одновременный помол и сушка – дегидратация гипсового порошка – складирование;

II: дробление сырья – обжиг<sup>1</sup> кускового гипса – помол – складирование;

III: дробление сырья – совместный помол и обжиг кускового гипса – складирование.

В рамках названных схем могут быть различные варианты.

Рассмотрим наиболее распространенные схемы производства строительного гипса.

#### *2.1.4.1. Технологическая схема получения гипса с применением гипсоварочных котлов (ГВК)*

Принципиальная последовательность операций:

|   |
|---|
| Дробление → сушка + помол → термообработка в котле →<br>(вторичный помол) → продукт |
|---|

Данная технологическая схема представлена на рис. 2.5.

Сырье поступает на заводской склад в виде крупных кусков (до 300-350 мм). Измельчение сырья в дробилках или мельницах проходит нормально только в том случае, если материал достаточно сухой. Если гипсовый камень, доставленный с карьера, хранится на открытом складе в виде крупных кусков, то даже после увлажнения осадками количество влаги в камне не превышает 1-2 %. Это объясняется незначительной пористостью, а значит, и невысоким водопоглощением природного сырья. Мелкие фракции камня следует хранить на закрытом складе, иначе его влажность может подняться до 10 % и более. Для сырья с повышенной влажностью (свыше 8-10 %) предусматривают его предварительную подсушку на складе за счет вентиляции воздуха, искусственного обогрева паровыми регистрами и др.

---

<sup>1</sup> Обжиг гипсового сырья для получения строительного гипса производится примерно при тех же температурах, что и сушка материала; термин "обжиг" используется для того, чтобы подчеркнуть протекание химических реакций при данной обработке (в отличие от сушки).

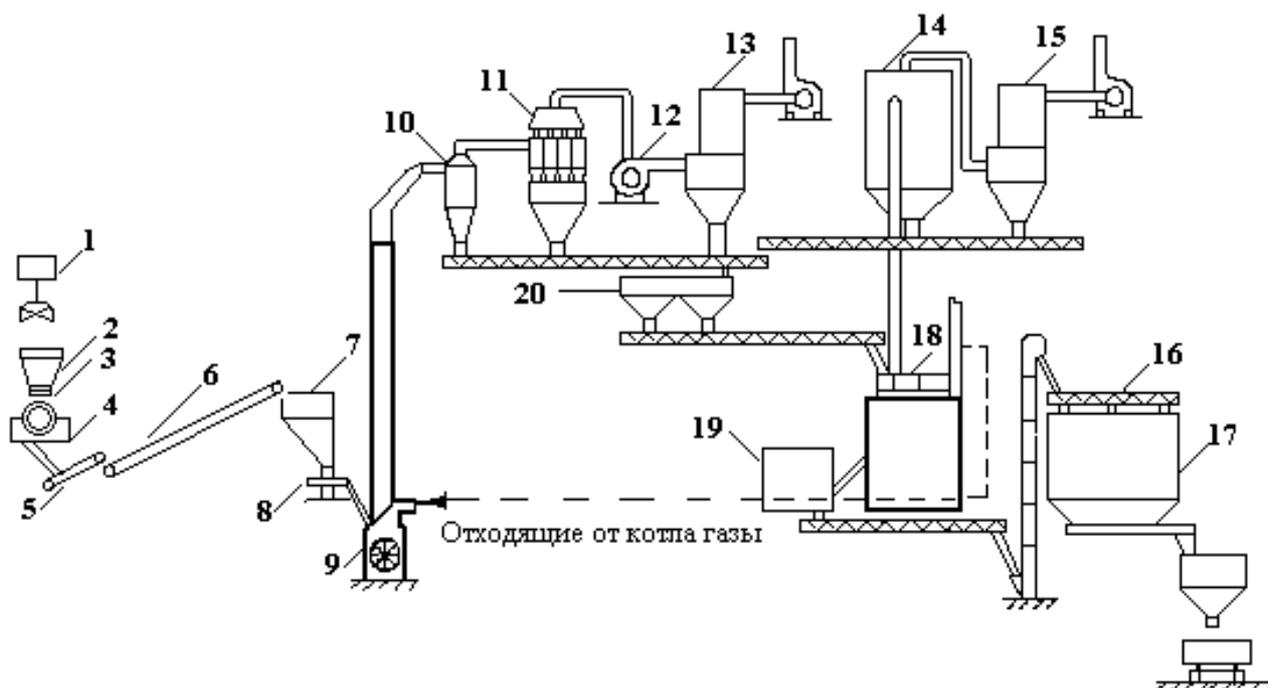


Рис. 2.5. Технологическая схема производства строительного гипса с применением гипсоварочных котлов:

1 – мостовой кран с грейферным захватом; 2 – приемный бункер; 3 – питатель; 4 – щековая дробилка; 5, 6 – ленточные конвейеры; 7 – бункер для гипсового щебня; 8 – ленточный весовой питатель (дозатор); 9 – шахтная мельница; 10 – осадительный циклон; 11 – батарейный циклон; 12 – вентилятор; 13 – рукавный фильтр; 14 – циклон; 15 – рукавный фильтр; 16 – винтовой (шнековый) конвейер; 17 – бункер для готовой продукции; 18 – гипсоварочный котел; 19 – бункер (камера) томления; 20 – бункер для гипсового порошка

Гипсовый камень, доставляемый на завод железнодорожным или автотранспортом, разгружают на открытый склад, оборудованный мостовым краном с грейферным захватом 1. Этот кран загружает камень в бункер 2 щековой дробилки 4. Установленный под бункером лотковый или пластинчатый питатель 3 равномерно подает сырье на дробление. После одно-двухстадийного дробления гипсовый щебень с размерами кусков до 40-50 мм ленточными конвейерами 5, 6 направляют в бункер 7. (Если сырье поступает на завод в виде щебня размером 5-50 мм, то необходимость в дроблении отпадает.) При использовании для топок гипсоварочных котлов твердого кускового топлива дополнительно предусматривают установку оборудования для приема, предварительного дробления и хранения дробленого угля.

Дробильное отделение соединяют с главным производственным корпусом наклонной галереей, в которой размещают два ленточных конвейера – для гипсового щебня и угля. Так как угол наклона галереи не может превышать 15-18°, а материал транспортируется на большую высоту, длина галереи достигает 50-60 м. Если использовать вертикальный цепной элеватор, то необходимость в устройстве галереи отпадает.

Электровибрационным питателем ленточного весового дозатора 8 гипс подают в шахтную мельницу 9.

Получение порошка из сырья с естественной влажностью выше 1-2 % в мельницах невозможно из-за налипания материала на стенки помольного агрегата и мелющие тела, агрегации частиц, поэтому тонкое измельчение должно совмещаться с сушкой.

Рассмотрим подробнее принцип работы шахтной мельницы (рис. 2.6).

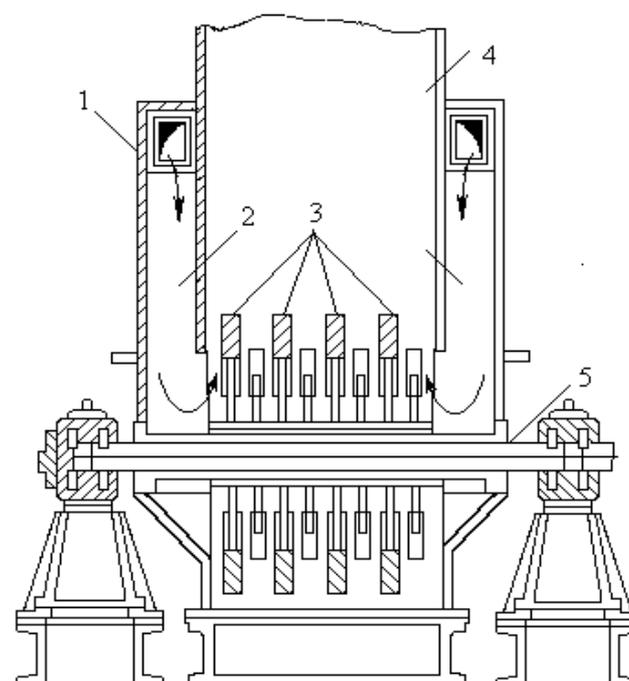


Рис. 2.6. Шахтная мельница:

1 – корпус; 2 – боковой карман для аксиальной подачи горячих газов; 3 – молоток; 4 – шахта (гравитационный сепаратор); 5 – вал ротора

*Шахтная мельница* – это установка, состоящая из молотковой мельницы и гравитационного сепаратора; является одним из наиболее экономичных помольных агрегатов. В молотковой мельнице можно измельчать куски гипса размером до 50-60 мм. На валу мельницы 5 насажен ротор с шарнирно за-

крепленными молотками 3. Гипс подают тангенциально (см. рис. 2.5) в зазор между ротором и корпусом мельницы или аксиально на ротор. Горячие газы с температурой 300-500 °С, отходящие от гипсоварочного котла, поступают в размольную камеру через боковые карманы 2. Высокая температура топочных газов обеспечивает температуру молотого гипсового порошка после шахтной мельницы 70-90 °С. Отходящие газы имеют температуру 85-105 °С.

Размалываемый материал всегда представляет собой смесь частиц требуемой дисперсности и недомолотого продукта. Для регулирования степени помола, разделения частиц по размерам и возврата недомола служат *воздушные сепараторы*, сортирующие частицы в воздушном потоке. По принципу действия различают гравитационные, инерционные и центробежные сепараторы.

Шахтная мельница работает в совокупности с гравитационным сепаратором, представляющим собой полую шахту 4 прямоугольного сечения высотой 12-15 м и более. В восходящем потоке на твердые частицы действуют две силы: сила, с которой газовый поток поднимает дисперсный материал, и сила тяжести. В результате тонкие частицы увлекаются воздушным потоком и покидают мельницу, а крупные выпадают из газовой воздушного потока вниз и доизмельчаются в размольной камере. Скорость движения газов может достигать 6 м/с, оптимальная скорость потока 3-5 м/с. Частицы гипса крупнее 0,2-0,3 мм не выносятся из шахты и продолжают измельчаться. С повышением скорости газов в продукте увеличивается содержание крупной фракции. Чем выше шахта, тем более равномерным получается помол.

Дымовые газы уносят молотый гипс в осадительный циклон 10 (рис. 2.5), где выделяется 92-97 % порошка, далее в батарейный циклон 11, в котором осаждается 60-70 % сырьевой муки от остатка, содержащегося в газе. Весь осажденный молотый материал с помощью шнеков попадает в бункер 20. Окончательную очистку отходящих дымовых газов производят в рукавном фильтре 13 (или в электроfiltре). Остаточное содержание пыли в выбрасываемом газе не выше 0,07-0,10 г/м<sup>3</sup>. Перемещение газов обеспечивает вентилятор 12, создающий разрежение 2-2,5 кПа.

Производительность мельницы 5-20 т/ч при остатке измельченного продукта на сите № 02 не более 15 %.

Из бункера гипс подают винтовым питателем (аэрожелобом) в котел 18.

Применяют гипсоварочные котлы (ГВК) периодического и непрерывного действия. Последние имеют более высокие тепловые и механические

коэффициенты полезного действия. Непрерывность варки обеспечивает ритмичность функционирования, эффективное использование отходящих газов для помольной установки, стабильную работу обеспыливающего оборудования. В ГВК материал непосредственно не соприкасается с топочными газами, поэтому получаемый продукт не загрязняется и является однородным. Котлы несложны по конструкции, просты в обслуживании.

Гипсоварочный котел (рис. 2.7) представляет собой сварной вертикальный стальной цилиндр *1* со сферическим днищем *18*. Нижняя часть котла замурована в кирпичную камеру топки *10*.

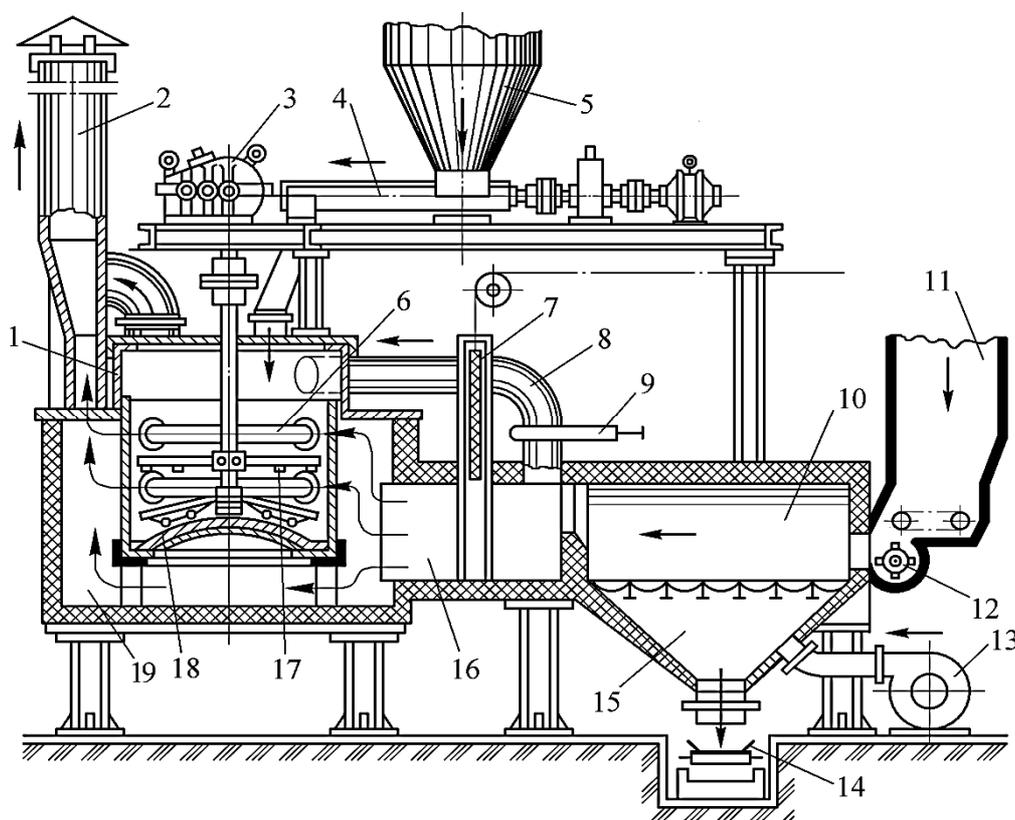


Рис. 2.7. Гипсоварочный котел:

*1* – котел; *2* – дымовая труба; *3* – двигатель-редуктор; *4* – винтовой питатель (шнек); *5* – бункер для измельченного гипса; *6* – жаровая труба; *7* – шибер; *8* – труба для рециркулянта; *9* – задвижка; *10* – топка; *11* – бункер для угля; *12* – забрасыватель; *13* – вентилятор; *14* – ленточный транспортер для шлака; *15* – бункер для шлака; *16* – дымовой канал; *17* – лопастная мешалка; *18* – днище котла; *19* – дымовой канал для отходящих газов

Загрузку гипса осуществляют винтовыми питателями (шнеками) *4* или аэрожелобами при включенной мешалке. Температура загружаемого гипса равна 60-90 °С. Уровень загрузки контролируют с помощью уровнемера. Котел закрывают крышкой с патрубком, через который удаляются пары воды.

Если выделяющиеся водяные пары увлекают с собой некоторое количество тонкой гипсовой пыли, то предусматривают их очистку в электрофльтре.

Топка 10 может работать на различных видах топлива. На рис. 2.7 показана топка для сжигания угля, который подают из бункера 11 пневмомеханическим забрасывателем 12. Воздух нагнетают вентилятором 13. Образующийся шлак удаляют из бункера 15 с помощью ленточного конвейера 14. Горячие газы поступают из топки 10 по дымовому каналу 16 в промежуток между обмуровкой и корпусом котла, омывая и нагревая последний; затем их выводят в дымовую трубу 2 или отправляют в агрегаты для подсушки сырья (при температуре 500-600°C).

Для более равномерного прогрева гипса и полной его гидратации в корпусе котла горизонтально встроены жаровые трубы б, в которые также подают топочные газы. Внутри котла смонтирована лопастная мешалка 17, нижняя лопасть которой выполнена по профилю днища. Верхняя лопасть расположена между рядами труб. Прикрепленные к нижней части мешалки короткие цепи счищают гипс с днища, предохраняя его от прогорания.

В течение первых 30 мин гипс нагревается до 120-150 °С, что приводит к его интенсивной дегидратации. Вследствие испарения водяных паров гипс начинает бурлить, что внешне напоминает кипение жидкости, поэтому тепловую обработку в котлах называют *варкой*. Несмотря на высокую температуру топочных газов (750-900 °С), в процессе обезвоживания температура остается постоянной. Материал в состоянии кипения сохраняет подвижность, и мешалка не останавливается даже при большом слое гипса. После бурного выделения паров гипс постепенно оседает. Окончание осадки материала соответствует концу варки. При загрузке котла горячим гипсом цикл варки составляет 20-60 мин (в зависимости от размеров частиц); холодный гипс варится в среднем вдвое дольше. Температура в конце варки должна превышать температуру дегидратации на 20-30 °С.

Расход условного топлива<sup>1</sup> составляет 30-40 кг на 1 т продукта.

Если материал перегревается до 170-180 °С, то наблюдается повторное бурление, связанное с удалением полугидратной воды и образованием растворимого ангидрита. Этого допускать нельзя (см. п. 2.1.2).

Для получения вязущего с однородным модификационным составом, снижения водопотребности и повышения прочности необходимо удлинять

---

<sup>1</sup> Для сопоставления различных видов топлива используют понятие "условное топливо" – топливо, имеющее теплоту сгорания 29 300 кДж/кг.

сроки термообработки гипса до 4-6 ч. Рекомендуется также оставлять в котле небольшую часть полугидрата от предыдущей варки, что обеспечивает бóльшую скорость дегидратации сырья.

При обезвоживании гипса в больших котлах качество гипсового вяжущего выше, чем в котлах малой вместимости. Это объясняется тем, что под давлением значительной массы материала в нижних слоях создается насыщенная паром среда, способствующая образованию  $\alpha$ -полугидрата. Присутствие в строительном гипсе данной модификации обеспечивает некоторое понижение водопотребности и повышение прочности.

После варки гипс с температурой 120-130 °С выгружают через открытый шибер и течку, расположенные в нижней части котла (на рис. 2.7 не видны). Для выравнивания модификационного состава продукт выдерживают в бункере томления 19 (рис. 2.5) в течение 1-2 ч и более. За время томления (горячего магазинирования) неразложившийся двуводный гипс вследствие сохранения высокой температуры продолжает дегидратироваться до полугидрата. Обезвоженная форма сульфата кальция (ангидрит) поглощает выделяющиеся при этом пары воды и также переходит в полуводный гипс. Степень однородности продукта по составу возрастает.

Работа ГВК непрерывного действия может быть полностью автоматизирована, что обеспечивает четкое соблюдение заданного технологического режима, высокое качество гипса, облегчает обслуживание оборудования. В ГВК периодического действия автоматизация затруднена. Общим недостатком ГВК является быстрая изнашиваемость днища и корпуса, а также сложности улавливания пыли, удаляющейся совместно с паром.

Дальнейшую транспортировку гипсового вяжущего в бункер (силосный склад) 17 (рис. 2.5) можно осуществлять различными способами: пневмовинтовыми или пневмокамерными насосами, шнеками в сочетании с элеваторами. Наиболее эффективны пневмокамерные насосы, простые в обслуживании, надежные в работе, не выделяющие пыль.

Полученное по данной технологической схеме вяжущее обычно имеет марку Г-2 ÷ Г-5<sup>1</sup>. Для повышения марки рекомендуется использовать следующие приемы: повышение тонкости помола порошка в шахтной мельнице, снижение температуры топочных газов с одновременным удлинением варки до 2-3 ч, увеличение продолжительности томления вяжущего.

---

<sup>1</sup> Цифра в марке обозначает предел прочности затвердевшего материала на сжатие (МПа).

Для получения качественного вяжущего можно использовать вторичный помол продукта в шаровой мельнице, что позволяет повысить производительность линии вследствие исключения длительного вылеживания в камере томления, а также улучшить контроль тонкости помола гипса. В этом случае предварительное измельчение сырья в шахтной мельнице целесообразно осуществлять до получения крупки (5-8 мм) вместо порошка.

В связи с настоящей проблемой использования гипсосодержащих отходов разработана технология производства гипсовых вяжущих из фосфогипса с применением гипсоварочных котлов. Поскольку фосфогипс содержит вредные примеси (остаточную серную, фосфорную, фтористоводородную кислоты), их нейтрализуют известью, затем полученную суспензию (пульпу) фильтруют на вакуум-фильтре. Отфильтрованный материал имеет высокую влажность, поэтому его высушивают в сушильном барабане; только после этого проводят дегидратацию фосфогипса в ГВК. С целью повышения активности вяжущего его подвергают помолу в трубной мельнице.

Для дегидратации порошкообразного двухводного гипса вместо гипсоварочного котла можно использовать печи кипящего слоя.

#### *2.1.4.2. Технологическая схема получения гипса во вращающихся барабанах*

Принципиальная последовательность операций:

|  |
|--|
| Дробление → обжиг в печи → помол → продукт |
|--|

Гипс можно подвергать термообработке во вращающихся печах или сушильных барабанах. Обычно применяют барабаны длиной 8-14 м, диаметром 1,6-2,2 м и производительностью 5-15 т/ч. В дальнейшем будем называть тепловые аппараты, применяемые для дегидратации гипса, печами в отличие от сушильных барабанов, применяемых для сушки, т.е. удаления естественной влаги сырья, несмотря на то, что названные операции могут выполняться в одинаковых агрегатах.

Вращающаяся печь представляет собой длинный металлический барабан, защищенный теплоизоляцией, который установлен под углом 1-3° и вращается со скоростью 3-7 об/мин. Гипс по течке подают питателем из бункера в верхний конец барабана. Печь может работать как по принципу прямотока, так и противотока. Обычно используют прямоточные барабаны, в ко-

торых топочные газы поступают со стороны загрузки гипса<sup>1</sup>. Контакт горячих газов с влажным материалом предупреждает пережог и обезвоживание гипса до ангидрита.

По мере продвижения гипс нагревается, подсушивается и дегидратируется. Обожженный гипс поступает в пылесадительную камеру и выгружается на транспортер.

Расход условного топлива составляет 40-50 кг на 1 т продукта.

В данных агрегатах можно применять различные виды топлива и сырья для получения качественного вяжущего; они работают непрерывно, просты в обслуживании, имеют высокий коэффициент использования. Существенным недостатком является неравномерность обжига продукта (см. рис. 2.4).

На процесс обжига влияют многие факторы:

- величина загрузки, фракционный состав и влажность сырья;
- длительность нахождения материала в печи;
- принцип работы барабана (прямоточный или противоточный);
- температура и расход топочных газов, количество вторичного воздуха;
- характер движения материала внутри барабана;
- аэродинамическое сопротивление в различных зонах и др.

Температурный режим устанавливается по температурам на входе в печь и выходе из барабана (табл. 2.2).

Таблица 2.2

***Температурный режим обжига гипса во вращающихся печах***

| Наименование показателя                     | Принцип работы печи |            |
|---|---------------------|------------|
|   | прямоток            | противоток |
| Температура газов на входе в барабан, °С    | 800-1000            | 600-800    |
| Температура газов на выходе из барабана, °С | 160-200             | 70-100     |
| Температура обожженного материала, °С       | 120-160             | 120-140    |

В *противоточном барабане* можно условно выделить 3 температурные зоны: подогрева, сушки и дегидратации. Холодные куски сырья нагреваются теплыми отходящими газами. По мере продвижения материал подсушивается более горячими газами и отчасти подвергается дегидратации. Обжиг гипса протекает в зоне высоких температур. Встречное движение материала созда-

<sup>1</sup> При обжиге гипса на ангидрит обычно используют противоточные барабаны.

ет сопротивление газовому потоку, что вызывает его замедленное движение, лучший теплообмен и снижение температуры обжига на 200-250 °С. Благодаря этому снижается расход топлива (на ~ 10 %), уменьшается вероятность прогорания загрузочного конца барабана. Кроме того, встречное движение теплоносителя препятствует выносу мелких частиц гипса вследствие их налипания на влажный материал, в связи с чем упрощается пылеочистка дымовых газов. В противоточной печи необходимо тщательно регулировать температурный режим для предотвращения пережога гипса.

В *прямоточном барабане* процессы подогрева, сушки и дегидратации совмещаются и протекают с большой скоростью, т.к. при загрузке холодный гипс сразу же подвергается воздействию горячих газов с максимальной температурой. По этой причине определенные зоны выделить здесь трудно. Дегидратация гипса завершается в зоне низких температур. Резкое воздействие топочных газов с высокой температурой неопасно для пережога гипса, а следовательно, и для качества продукта. В этот период значительное количество тепла расходуется на интенсивное испарение физической влаги и подогрев материала. Поэтому прямоточные барабаны целесообразно использовать для обжига сырья с повышенной влажностью. При дальнейшем продвижении гипса температура газовой среды падает, что обеспечивает замедленное течение реакций дегидратации. Перенос частиц гипса разных размеров с различными скоростями повышает равномерность их обжига. Скорость газов должна быть до 1 м/с, в противном случае возрастает пылеунос из барабана.

При обжиге гипса в *прямоточном барабане* нельзя допускать того, чтобы температура отходящих газов опускалась ниже 100 °С, иначе ранее выделенные из гипса водяные пары конденсируются на поверхности обожженного материала, и образуется вторичный дигидрат.

Для более равномерного распределения материала по объему печи и лучшего теплообмена внутри барабана монтируют металлическую насадку или пересыпное устройство.

Производительность барабана зависит от его объема, угла наклона, числа оборотов, температуры и скорости движения газов, качества сырья и других факторов и составляет 125-250 кг обожженного гипса в час (с 1 м<sup>3</sup> объема барабана). При обжиге гипса на полугидрат испаряется от 25 до 43 кг/(ч·м<sup>3</sup>).

Принципиальная схема производства гипсового вяжущего с применением вращающейся печи (сушильного барабана) изображена на рис. 2.8.

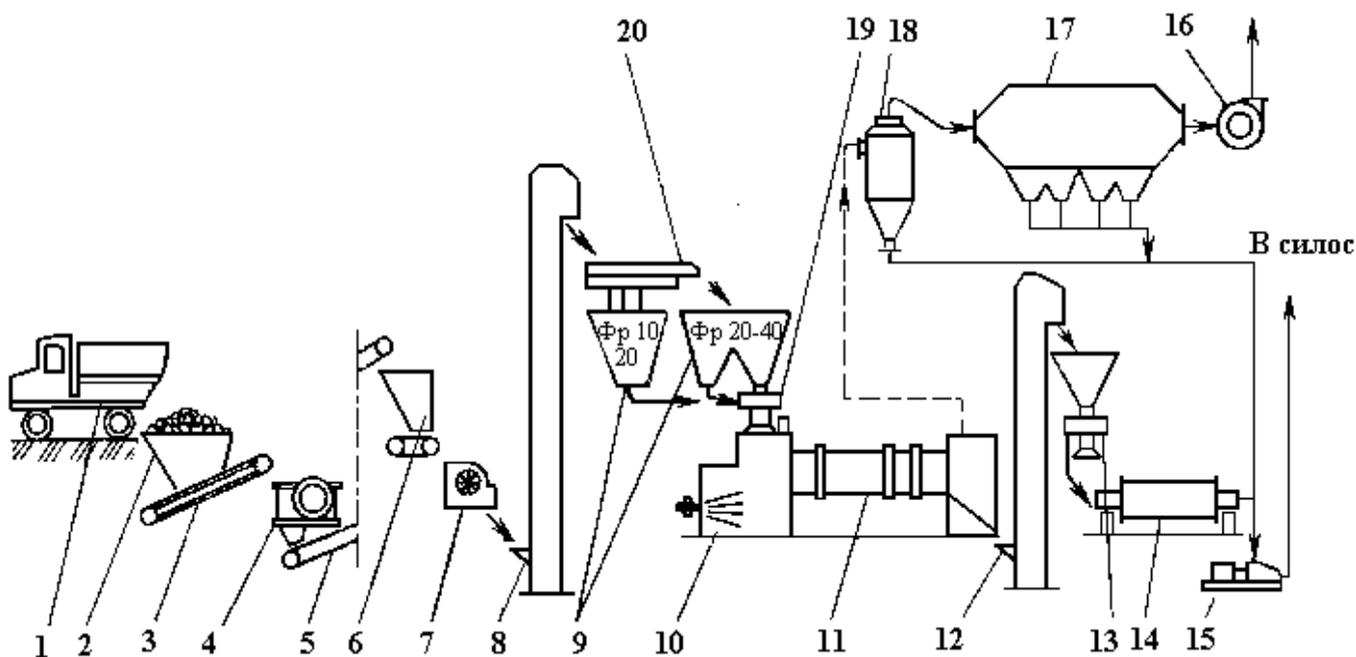


Рис. 2.8. Технологическая схема производства строительного гипса с использованием вращающейся печи:

1 – автосамосвал; 2 – приемный бункер; 3 – пластинчатый питатель; 4 – щековая дробилка; 5 – ленточный транспортер; 6 – бункер для гипса после первичного дробления; 7 – молотковая дробилка; 8 – элеватор; 9 – бункер для фракционированного гипсового щебня; 10 – топка; 11 – вращающаяся печь; 12 – элеватор; 13 – тарельчатый (электровибрационный) питатель; 14 – трубная мельница; 15 – пневмовинтовой насос; 16 – дымосос; 17 – электрофильтр; 18 – циклон; 19 – тарельчатый (электровибрационный) питатель; 20 – грохот

Поступающее на завод сырье в виде гипсового камня (60-350 мм) подвергают предварительному дроблению в щековых 4 и молотковых 7 дробилках для получения щебенки с размерами до 40 мм. Если характеристики сырья позволяют, то организуют одностадийное дробление в молотковых дробилках с большим приемным отверстием. Дробленый щебень элеватором 8 подают на грохот 20. Фракционированный щебень распределяют по отдельным бункерам 9, из которых питателем 19 направляют на обжиг во вращающуюся печь 11. Для обеспечения равномерного обжига различные фракции обжигают по отдельности (в разных печах или поочередно), т.к. размер кусков материала определяет режим обжига. Так, куски размером около 40 мм обжигают в течение 1,5-2 ч.

Обжиг гипса производится топочными газами, которые образуются в топке 10 при сжигании топлива. Дымовые газы уносят до 10 % мелких частиц обжигаемого материала. Их улавливают с помощью пылеосадительного

оборудования (в циклоне 18 и электрофилт্রে 17). Движение газов обеспечивает дымосос 16. Продолжительность обжига гипса в зависимости от размера частиц составляет 25-60 мин.

Сушильный барабан (вращающаяся печь) не должен быть непосредственно связан подачей материала с мельницей, т.к. их работу трудно синхронизировать. Между ними устанавливают промежуточный бункер для обожженного материала. Равномерное питание трубной двухкамерной мельницы 14 материалом осуществляется за счет электровибрационного или тарельчатого питателя 13.

Поступающий в мельницу материал имеет температуру 90-100 °С, в процессе помола температура повышается до 130-140 °С. Поскольку при обжиге наряду с хорошо обожженными кусками всегда образуется некоторое количество недожога и пережога, в процессе помола происходит не только тонкое измельчение материала, но и повышение его однородности по модификационному составу (дигидрат дополнительно обезвоживается, а выделяющиеся водяные пары гидратируют ангидрит).

Для интенсификации помола и увеличения производительности помольного оборудования одновременно с гипсом в мельницу можно дозировать раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ), например, триэтаноламина, мылонафта, лигносульфонатов технических модифицированных ЛСТМ и т.п. Количество ПАВ составляет 0,01-0,03 % от массы измельчаемого гипса. Качество вяжущего при этом повышается, уменьшается водопотребность, возрастает прочность. Следует иметь в виду, что такие добавки всегда несколько замедляют процесс схватывания.

Готовое гипсовое вяжущее пневмовинтовым (пневмокамерным) насосом 15 закачивают в силосы.

Гипсовые вяжущие, получаемые путем термообработки во вращающихся печах, имеют пониженную нормальную плотность (48-57 %), а следовательно, более высокую прочность при затвердевании. Это объясняется регулируемой равномерностью обжига и созданием благоприятных паровлажностных условий внутри кусков для частичного образования  $\alpha$ -полуhydrата. При достаточной тонкости помола получают формовочный гипс.

Если для обжига используют тонкую фракцию (молотый гипс), то порошок обжигают в противоточной печи по интенсивной технологии, что сокращает пылеунос из барабана.

### 2.1.4.3. Технологическая схема получения гипса с совмещенными процессами дегидратации и помола продукта

Принципиальная последовательность операций:

|   |
|---|
| Дробление → термообработка + помол в мельнице → продукт |
|---|

Дегидратация и помол могут совмещаться в шахтных, трубных, струйных, роliko-маятниковых и других мельницах. Благодаря этому значительно снижаются капиталовложения за счет уменьшения количества оборудования и объема зданий, сокращаются эксплуатационные расходы, упрощается технология производства, облегчается автоматизация процесса.

В технологической схеме производства *медицинского гипса* применяют шахтную мельницу. При этом схема аналогична рассмотренной выше (рис. 2.5), однако гипсоварочный котел исключается. Шахтная мельница работает здесь не только для предварительной подготовки порошка; в ней осуществляется сушка, помол и дегидратация гипса. По этой причине длительность пребывания гипса в данном аппарате должна быть увеличена, чего добиваются снижением скорости дымовых газов до 1,5-2 м/с. Теплоноситель с температурой 600-650 °С подают из топки, связанной с мельницей. Основной обжиг осуществляется в размольной камере шахтной мельницы, где происходит интенсивный теплообмен между горячими газами и материалом.

Гипс, обожженный в быстроходных мельницах, очень быстро схватывается (начало и конец схватывания 2-3 и 6-8 мин соответственно). Состав вяжущего неоднороден; наряду с полугидратом содержится значительное количество растворимого ангидрита и дигидрата.

Совмещенный обжиг и помол гипса можно производить в трубных (шаровых) мельницах (рис. 2.9). За счет большей длительности пребывания в них материала по сравнению с быстроходными качество гипса улучшается.

В мельнице 14 происходит сушка гипса, его дегидратация и помол полученного вяжущего до требуемой степени дисперсности. В мельницу подают щебень из бункера с помощью питателя, а также разбавленные топочные газы. Сепаратор 8 позволяет регулировать тонкость помола материала: крупные частицы выпадают из газового потока и возвращаются на домол, а мелкие уносятся с дымовыми газами и осаждаются в циклонах 9 и 12.

Отходящие газы дополнительно проходят очистку в рукавном фильтре или электроfiltре (на рис. 2.9 пылеулавливающее оборудование не показана-

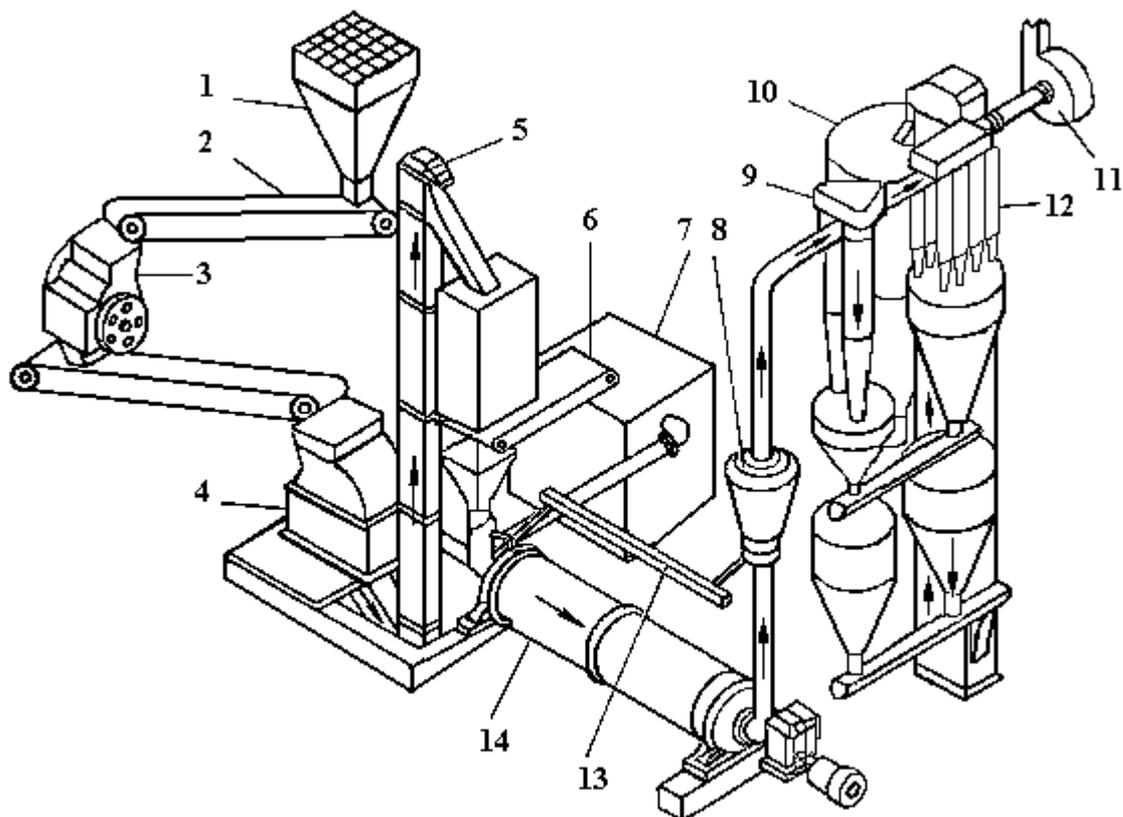


Рис. 2.9. Технологическая схема совмещенного обжига и помола гипса:

1 – приемный бункер для гипса; 2 – ленточный конвейер; 3 – щековая дробилка; 4 – молотковая дробилка; 5 – элеватор; 6 – питатель; 7 – топка; 8 – воздушно-проходной сепаратор; 9 – осадительный циклон; 10 – бункер продукта; 11 – дымо-сос; 12 – батарейный циклон; 13 – аэрожелоб; 14 – трубная (шаровая) мельница

но). Собранный порошок с помощью транспортирующих устройств (пневмотранспорта, шнеков) направляют в бункер или силос готовой продукции 10.

### **2.1.5. Технология производства высокопрочного гипса**

Гипсовые вяжущие на основе  $\alpha$ -полугидрата производят с применением герметичных аппаратов. Температура насыщенного пара строго соответствует давлению, например, пар с давлением 0,13 МПа имеет температуру 124 °С, с давлением 0,6 МПа – 158,8 °С, поэтому процесс термообработки регулировать легче, чем в печи или в котле. Следствием этого является высокая мономинеральность высокопрочного гипса в отличие от строительного.

Гидротермальную обработку природного гипсового сырья можно осуществлять в среде водяного пара. Характерной особенностью автоклавирова-

ния является протекание паровлажностного процесса под давлением, превышающим атмосферное. С этой целью используют демпферы и автоклавы – вертикальные и горизонтальные.

Принципиальная последовательность операций при автоклавной обработке:

Загрузка щебня → повышение давления и нагрев материала → изотермическая обработка паром → сброс давления → сушка → помол → продукт

По окончании автоклавирования в порах продукта остается значительное количество (8-12 %) воды, которая способна в дальнейшем частично регидратировать полученное вяжущее. Для ее удаления применяют вакуумирование с помощью вакуум-насосов, пристроенных к автоклаву.

Существенным недостатком автоклавных процессов является большая длительность тепловой обработки гипса по сравнению с обжигом или варкой в открытых аппаратах. Это связано с тем, что воздух в автоклаве плохо проводит тепло, что сильно замедляет процесс прогрева материала. В дальнейшем выход кристаллизационной воды тормозится ввиду высокого парциального давления водяных паров. Чтобы интенсифицировать термообработку, влажный воздух удаляют путем продувки автоклава или вакуумированием.

Выделяют следующие подходы к получению гипсовых вяжущих на основе  $\alpha$ -полугидрата – высокопрочного гипса (ВПГ):

- дегидратация и сушка гипса осуществляются в отдельных аппаратах;
- дегидратация и сушка происходят последовательно в одном аппарате.

Существуют и более сложные схемы производства вяжущих повышенной прочности, некоторые из которых рассмотрены ниже.

Производство автоклавных (высокопрочных) вяжущих характеризуется более высокими капитальными и текущими расходами.

#### *2.1.5.1. Технологическая схема производства высокопрочного гипса с отдельными процессами дегидратации и сушки (с применением демпферов)*

В данной схеме (по методу И.А. Передерия) (рис. 2.10) обезвоживание гипсового щебня осуществляют в демпферах (запарочных автоклавах), а сушку проводят в сушильном барабане.

Гипсовый камень из приемного бункера 1 питателем 2 дозируют в щековую дробилку 3. Дробленый камень подают конвейером 4 на грохот 5.

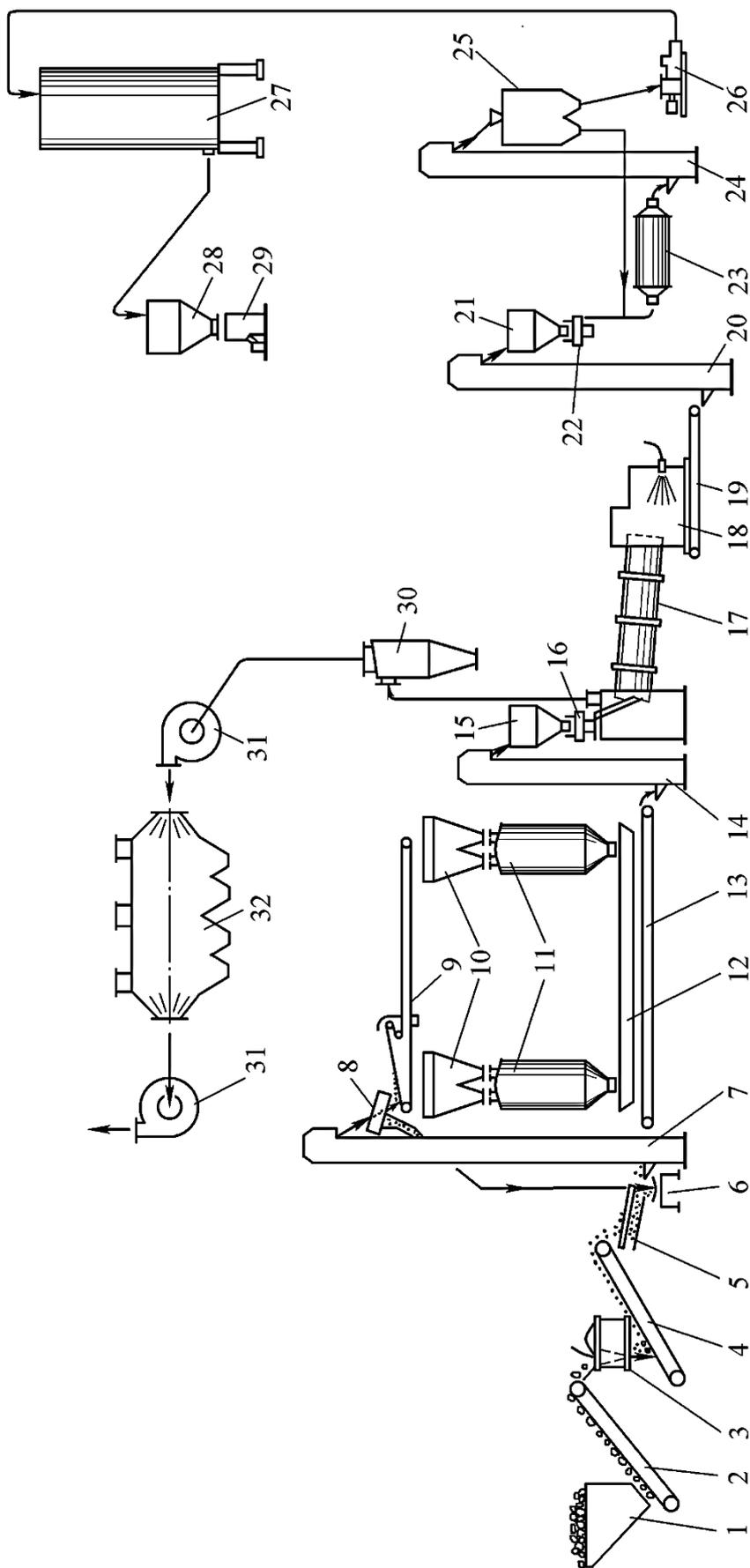


Рис. 2.10. Технологическая схема производства высокопрочного гипса с применением дымферов:

1 – приемный бункер; 2 – питатель; 3 – щековая дробилка; 4 – ленточный конвейер; 5 – грохот; 6 – ленточный транспортер для передачи мелкой фракции (0-15 мм) в производство строительного гипса; 7 – элеватор; 8 – грохот; 9 – ленточный транспортер; 10 – бункер для гипсового щебня (15-30 мм); 11 – дымфер; 12 – бункер для влажного дегидратированного щебня; 13 – транспортер; 14 – элеватор; 15 – расходный бункер; 16 – питатель; 17 – сушильный барабан; 18 – топка; 19 – ленточный транспортер; 20 – элеватор; 21 – бункер для высушенного щебня; 22 – дозатор; 23 – трубная мельница; 24 – элеватор; 25 – центробежный сепаратор; 26 – пневмовинтовой насос; 27 – силос для готовой продукции; 28 – бункер упаковочной машины; 29 – упаковочная машина; 30 – циклон; 31 – вентилятор (дымосос); 32 – электрофильтр

Далее гипс фракции 15-60 мм (предпочтительно 15-30 мм) распределяют конвейером 9 в бункеры 10, установленные над демпферами 11.

Демпферы (рис. 2.11) – наиболее распространенные автоклавы для дегидратации гипса – рассчитаны на давление не выше 0,15 МПа. Гипсовый щебень загружают через люк 4 в вертикальный стальной цилиндр 1. Демпфер герметизируют и в него сверху подают пар. Наружный корпус 1 и перфорированный цилиндр 2 образуют рубашку, куда устремляется пар, омывая куски гипса.

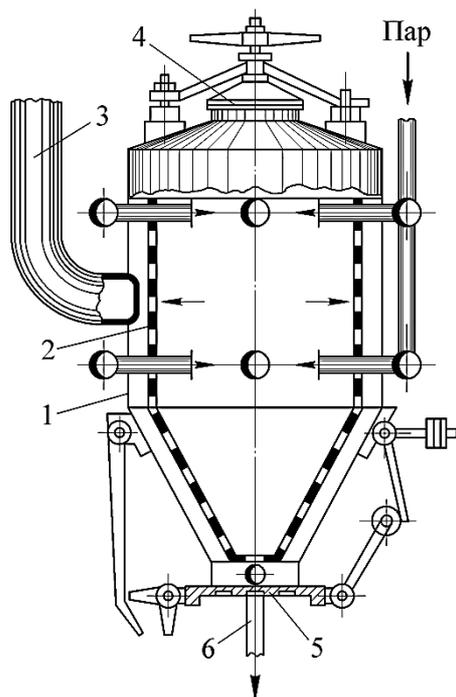


Рис. 2.11. Демпфер:

1 – корпус; 2 – перфорированный цилиндр; 3 – труба для отвода паровоздушной смеси; 4 – люк для загрузки; 5 – люк для выгрузки; 6 – конденсатопровод

Цикл работы демпфера следующий: загрузка 10-15 мин, подъем давления до 0,13 МПа (температура 124 °С) и изотермическая выдержка 5-7 ч. По окончании дегидратации давление пара сбрасывают, паровоздушную смесь отводят через трубу 3. Конденсат отводят по конденсатопроводу 6.

Образовавшийся полугидрат остается насыщенным кристаллизационной водой. Она остается в порах до тех пор, пока давление в автоклаве повышенное и упругость паров выделившейся воды ниже упругости пара внутри автоклава. Только с понижением давления начинается интенсивное испарение гидратной воды за счет теплоты, сохранившейся в кусках полугидрата. Сброс давления приводит к резкому понижению температуры материала; на-

блюдается так называемый "температурный провал", величина которого достигает 70-75 °С в течение 10-15 мин. Данное явление опасно тем, что при охлаждении ниже 90-95 °С полугидрат способен регидратироваться с образованием двуводного гипса, поэтому давление следует понижать ступенчато. Кроме того, после дегидратации необходима немедленная сушка материала.

Материал выгружают через люк 5. Если  $\alpha$ -полугидрат образует длинные переплетающиеся кристаллы, то выгрузка и дальнейшая транспортировка чрезвычайно затруднены. Во избежание этого в аппарат вводят лигносульфонаты ЛСТМ и другие органические добавки, которые способствуют формированию коротких, почти изометрических кристаллов. При этом сцепление кусков исчезает.

Недостатками демпферов является большая длительность и неравномерность процесса дегидратации; периодичность работы.

После запаривания гипс выгружают и транспортирующими устройствами направляют в расходный бункер 15 сушильного барабана 17 (рис. 2.10). Материал сушат в течение 20-30 мин по "мягкому" режиму в противоточном барабане, что исключает образование конденсата на высушенном гипсе. Для снижения вероятности пережога необходимо тщательно выдерживать температурный режим сушки и фракционный состав гипсового щебня. Температура газов на входе в барабан составляет 800-850 °С, на выходе ~ 100 °С; температура продукта 120-130 °С. Если материал содержит неразложившийся или вторичный дигидрат, то в сушильном барабане он может дегидратироваться с образованием  $\beta$ -полугидрата.

Дымовые газы обеспыливают в пылеулавливающей системе. Высушенный материал конвейером 19 и элеватором 20 подают в бункер 21, откуда его дозируют в двухкамерную трубную мельницу 23. Для обеспечения более равномерного помола гипса и повышения производительности мельница работает в замкнутом цикле с центробежным сепаратором 25. Помол материала облегчается при добавке ПАВ (например ЛСТМ). В сепараторе частицы разделяются на тонкую и крупную фракции. Мелкую фракцию вяжущего с помощью пневмовинтового (пневнокамерного) насоса 26 перекачивают в силос 27, а крупные частицы возвращают на домол.

Применение отдельного оборудования для дегидратации и сушки гипса позволяет вдвое увеличить пропускную способность демпфера и ускорить процесс сушки по сравнению с совмещенными процессами в самом демпфе-

ре. Это обеспечивает меньший расход электроэнергии и топлива, а также более низкую себестоимость продукции.

Таким способом получают гипсовые вяжущие (ВПГ) марок Г-15÷ Г-17.

Вместо сушильного барабана в сочетании с трубной мельницей можно устанавливать высокоэффективную и компактную шахтную мельницу, состоящую из молотковой мельницы и воздушного сепаратора (см. схему на рис. 2.13). Она обеспечивает одновременные помол и сушку за более короткий промежуток времени и с меньшими затратами тепловой энергии.

#### 2.1.5.2. Технологическая схема производства высокопрочного гипса с совмещенными процессами дегидратации и сушки

После завершения процесса дегидратации демпфер можно отключить от паропровода, а в аппарат подать теплый воздух или дымовые газы для сушки щебенки при температуре ~160 °С, что позволит исключить стадию отдельной сушки в барабане. Однако демпферный гипс обладает повышенной ползучестью. По-видимому, в контактных зонах кристалликов сохраняется остаточная влага, резко понижающая прочность и устойчивость зерен.

Совмещение процессов обезвоживания и сушки гипса в автоклаве показано на рис.2.12.

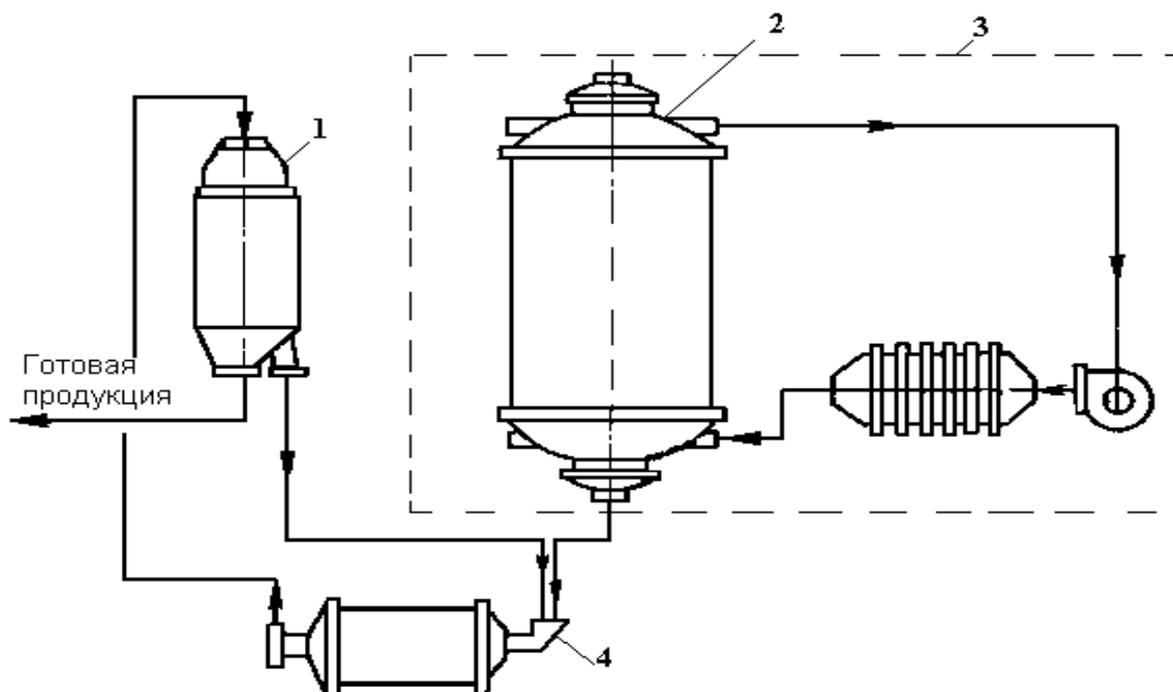


Рис. 2.12. Технологическая схема производства высокопрочного гипса с совмещенными процессами дегидратации и сушки:

1 – сепаратор; 2 – автоклав; 3 – контур перегретого пара; 4 – трубная мельница

Предварительно раздробленный в щековой дробилке и рассеянный на грохоте гипсовый камень с размерами кусков 40-60 мм проходит гидротермальную обработку в вертикальном автоклаве 2. Автоклав загружают материалом через верхний люк, герметично закрывают и подают в него насыщенный водяной пар под давлением 0,6-0,8 МПа. Выход на заданный режим ( $P=0,13$  МПа) длится 30-50 мин. Продолжительность запаривания при данном давлении составляет 3,5-4 ч. Затем в течение 10-15 мин поднимают давление до 0,2 МПа. После запаривания в этих условиях (1,5-2 ч) давление снижают до 0,002-0,005 МПа (30 мин).

Свободная влага из образовавшегося полугидрата при обработке перегретым паром (150-160 °С), циркулирующим по замкнутому контуру 3, удаляется. Длительность сушки – 6-10 ч (в зависимости от скорости движения перегретого пара). Температура гипса при этом не должна быть ниже 90-100 °С. Затем полугидрат размалывают до требуемой тонкости помола в мельнице 4, работающей по замкнутому циклу с сепаратором 1, после чего готовый продукт (ВПГ) направляют в силос и на упаковку.

Полученное вяжущее в зависимости от применяемого сырья характеризуется марками от Г-13 до Г-25. На их основе изготавливают водостойкие гипсоцементно-пуццолановые вяжущие марок 20-40 (см. п. 2.1.9).

#### *2.1.5.3. Технологическая схема производства высокопрочного гипса с совмещенными процессами дегидратации и сушки (с дополнительным модифицированием вяжущего в ГВК)*

Высокопрочный гипс, формирующий при затвердевании материал с прочностью выше 25 МПа, получают по более сложной схеме, включающей автоклав и гипсоварочный котел (рис. 2.13).

Данная технология отличается тем, что дегидратации подвергают камень с размером кусков 100-150 мм, а дегидратация и сушка совмещаются в горизонтальном автоклаве 11. Длина автоклава 18 м, диаметр 2 м. Внутри автоклава проложен рельсовый путь для перемещения вагонеток с материалом. Там же находятся паровые трубы, соединенные в секции (калориферы).

Режим термообработки: подъем давления до 0,6 МПа и выдержка при этом давлении и температуре 158,8 °С 6 ч, сброс давления 1-1,5 ч. При использовании повышенного давления для автоклавирования температура материала остается высокой (выше 100 °С) и при выпуске пара, поэтому "температурный провал" не наблюдается.

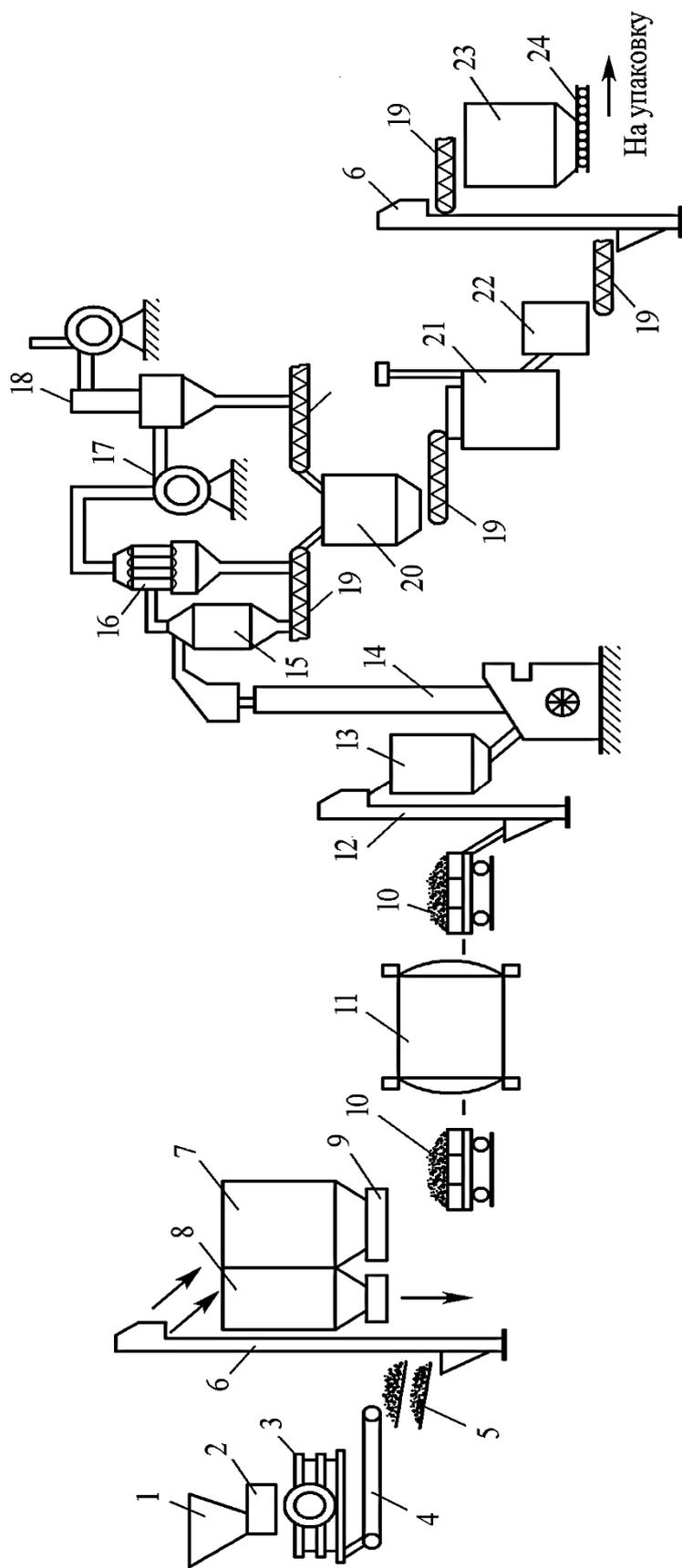


Рис. 2.13. Технологическая схема производства высокопрочного гипса в горизонтальном автоклаве с дополнительным модифицированием вяжущего в ГВК:

1 – приемный бункер гипсового камня; 2 – питатель; 3 – щековая дробилка; 4 – ленточный транспортер; 5 – грохот; 6 – элеватор; 7, 8 – бункеры для фракционированного гипсового сырья; 9 – питатель; 10 – вагонетка; 11 – автоклав; 12 – элеватор; 13 – бункер для термообработанного гипса; 14 – шахтная мельница; 15 – шахтная мельница; 16 – осадительный циклон; 17 – вентилятор; 18 – рукавный фильтр; 19 – винтовой конвейер; 20 – бункер для гипсового порошка; 21 – вентилятор; 22 – камера томления; 23 – камера томления; 24 – скребковый транспортер

Вместе с тем, при повышении температуры автоклавирования с 124 °С до 159-174 °С призматические кристаллы образующегося  $\alpha$ -полугидрата вместо коротких и толстых становятся тонкими и длинными, обладающими большей водопотребностью. Для предотвращения данного явления в автоклав можно вводить 0,2-0,3 % щелочных солей алифатических и поликарбонновых кислот (особенно янтарной и малеиновой), некоторые ПАВ.

Сушку влажного автоклавированного камня осуществляют импульсно-вакуумным методом, попеременно создавая вакуум в автоклаве, что ускоряет удаление свободной влаги из материала. Помол производят в шахтной мельнице 14, а выравнивание модификационного состава вяжущего – в ГВК 21. Тепловое модифицирование гипсового порошка в ГВК сводится к искусственному его старению, приводящему к повышению прочностных свойств.

*Искусственное старение* – изменение свойств гипсовых вяжущих путем регулируемого обводнения. За счет поглощения влаги (1-1,5 %) поверхностью частиц полугидрата образуется дигидрат, причем развивается кристаллизационное давление за счет зарождения кристалликов последнего в микротрещинах частиц с последующим их выходом на поверхность. Закупорка открытых пор и микротрещин, а также обрастание их поверхности переплетающимися кристаллами дигидрата приводят к созданию плотных пленок, изменяющих физико-механические и технологические свойства гипсовых вяжущих. Положительная роль искусственного старения проявляется в первые 20-30 сут их хранения. В дальнейшем прочность снижается, водогипсовое отношение возрастает, мелкие кристаллики дигидрата рекристаллизуются в более крупные.

Таким способом получают вяжущее марок Г-15 ÷ Г-30. Начало схватывания 5-20 мин, конец схватывания 10-35 мин.

Выбор режима обработки зависит от его кристаллической структуры и размеров кусков и подбирается экспериментальным путем. Данная схема позволяет переходить от выпуска ВПГ к производству строительного гипса.

#### *2.1.5.4. Технологическая схема производства супергипса*

Супергипс с прочностью более 60 МПа получают из гипсового камня I сорта с крупнокристаллической структурой. Сырье дробят в щековой 3 и молотковой 5 дробилках, просеивают на грохоте 6; фракция 0-10 (0-15) мм идет на дальнейшую переработку в вяжущее (рис. 2.14).

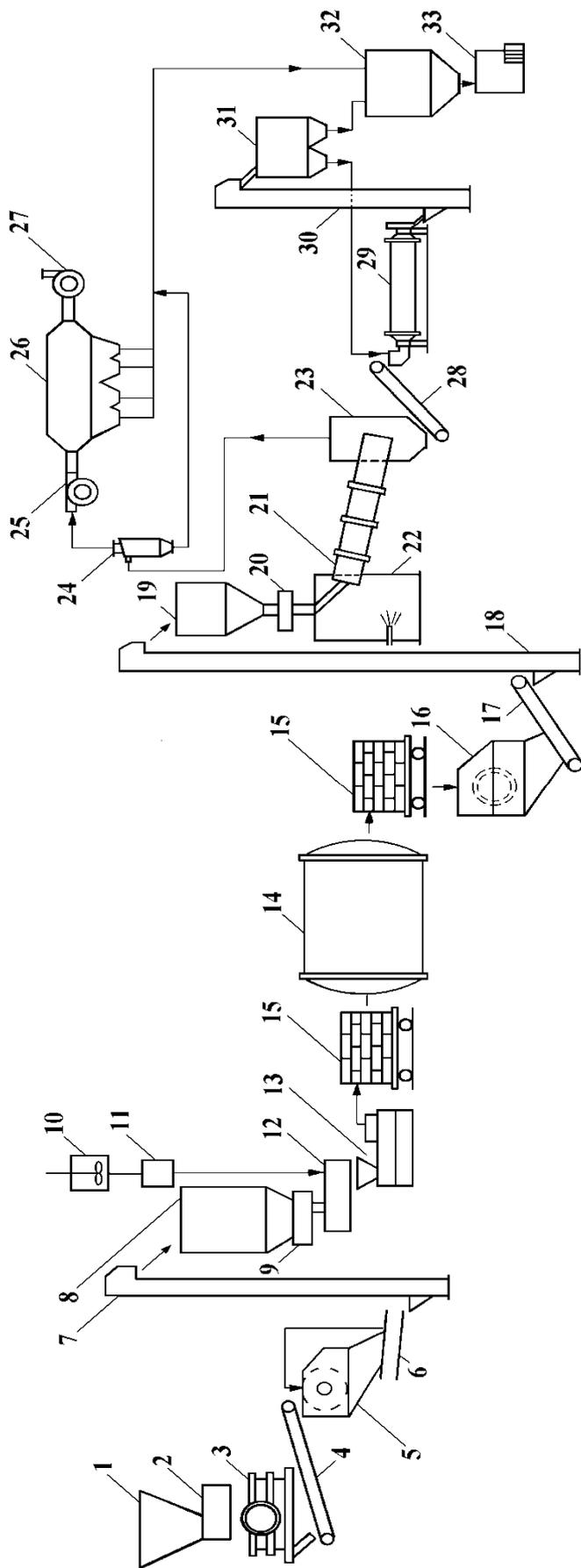


Рис. 2.14. Технологическая схема производства супергипса:

1 – приемный бункер; 2 – пластинчатый питатель; 3 – щековая дробилка; 4 – ленточный транспортер; 5 – молотковая дробилка; 6 – грохот; 7 – элеватор; 8 – бункер для фракционированного щебня; 9 – весовой дозатор; 10 – бак для раствора добавки; 11 – объемный дозатор; 12 – смеситель; 13 – пресс; 14 – автоклав; 15 – вагонетка; 16 – молотковая дробилка; 17 – ленточный конвейер; 18 – бункер для влажного щебня; 19 – дисковый питатель; 20 – сушильный барабан; 21 – топка; 22 – выгрузочная камера; 23 – вентилятор; 24 – циклон; 25 – электродвигатель; 26 – дымосос; 27 – ленточный транспортер; 28 – трубная мельница; 29 – центробежный сепаратор; 30 – элеватор; 31 – конвейер (силос) для готовой продукции; 32 – упаковочная машина

Гипс смешивают с добавками (0,1-0,15 %) в смесителе 12. В качестве добавок используют карбоновые кислоты и их производные (например, малеиновый или фталевый ангидрид); они нужны для укрупнения кристаллов  $\alpha$ -полугидрата при образовании их в автоклаве. Далее смесь прессуют на прессе 13 в брикеты, которые подвергают автоклавной обработке в горизонтальном автоклаве 14. Режим автоклавирования: подъем давления до 0,13-0,14 МПа 30 мин, изотермическая выдержка 4-7 ч, сброс давления 30 мин.

Дегидратированные гипсовые брикеты измельчают в дробилке 16 и высушивают в сушильном барабане 21. Плотные брикеты имеют небольшую влажность (3-6 %), поэтому затраты теплоты на сушку невелики. Образовавшиеся плотные бездефектные кристаллы  $\alpha$ -полугидрата слабо реагируют с влагой при уменьшении температуры ниже 90 °С, т.е. они практически не чувствительны к "температурному провалу", поэтому время их сушки не ограничено. Затем производят помол дробленого материала в трубной мельнице 29, работающей с сепаратором 31. Готовое вяжущее упаковывают в специальные мешки на упаковочной машине 33.

*Основные свойства супергипса:*

|   |       |
|---|-------|
| Тонкость помола – остаток на сите № 02, %, не более   | 1     |
| Сроки схватывания, мин:   |       |
| начало, не ранее  | 4     |
| конец, не позднее   | 25    |
| Предел прочности стандартных образцов из теста нормальной густоты (диаметр расплыва $120 \pm 5$ мм) через 2 ч, МПа: |       |
| при изгибе  | 7     |
| при сжатии  | 22    |
| при постоянной массе (сжатие)   | 60-70 |

Однако супергипс является дорогостоящим вяжущим, в связи с чем его производство и применение ограничены. Супергипс используют в стоматологии и ювелирном производстве. Недостатком технологии является также возможность использования только мелкой фракции гипса.

*2.1.5.5. Метод самозапаривания гипса*

Б.Г. Скрамтаевым и Г.Г. Булычевой был предложен метод самозапаривания, в котором избыточное давление создается в результате испарения из гипсового камня гигроскопической и части гидратной воды.

Гипсовый материал (порошок или щебень размером до 25 мм) нагревают до 100 °С в герметических сосудах – самозапарниках, в которых расположены жаровые трубы для пропускания дымовых или топочных газов (~ 600 °С). Выделяющаяся при этом вода создает давление 0,23 МПа. Дальнейший процесс дегидратации гипса в течение 5-5,5 ч протекает в среде насыщенного пара. Избыток пара сбрасывают.

После пропаривания по трубам пропускают холодную воду для снижения давления пара в аппарате до атмосферного. При этом "вторичный" дигидрат не образуется, т.к. материал охлаждается медленно.

Длительность цикла самозапаривания 12-14 ч.

#### *2.1.5.6. Технологическая схема производства высокопрочного гипса варкой в жидких средах*

Получение гипса варкой в жидких средах имеет ряд преимуществ перед автоклавной обработкой. Использование жидкости улучшает условия для теплопередачи и процессов кристаллизации, расширяет возможности ввода различных добавок, позволяет осуществить непрерывный технологический процесс, который невозможен при автоклавировании. Процесс дегидратации ускоряется в десятки раз.

Процесс обезвоживания может происходить в растворах солей с температурой кипения 107-115 °С. Например, 20 % раствор  $\text{CaCl}_2$  кипит при 107-110 °С. Присутствие 3-5 % кристаллов-затравок полугидрата сокращает длительность процесса и приводит к образованию хорошо сформированных кристаллов  $\alpha$ -полугидрата.

Обычно применяют водные растворы следующих солей: хлоридов магния и кальция, сульфата магния. Хорошие результаты получены при варке в растворах нитратов кальция и магния, однако последние имеют высокую стоимость.

Использование водных растворов солей основано на следующем. Парциальное давление паров над растворами солей находится в обратной зависимости от их концентрации (закон Рауля), поэтому введение солей понижает упругость паров окружающей среды, способствуя тем самым снижению температуры дегидратации гипса. Результатом этого является повышение относительной влажности воздуха до полного насыщения, вследствие чего создаются условия для выхода воды в капельно-жидкой форме.

Основным недостатком варки порошкообразного гипса в жидких средах является то, что дегидратированный продукт представляет собой жидкую массу с температурой 90-100 °С, сушка которого резко удорожает производство. Если варке подвергают щебенку, то необходимы последующие ее отмывка от солей и сушка (рис. 2.15).

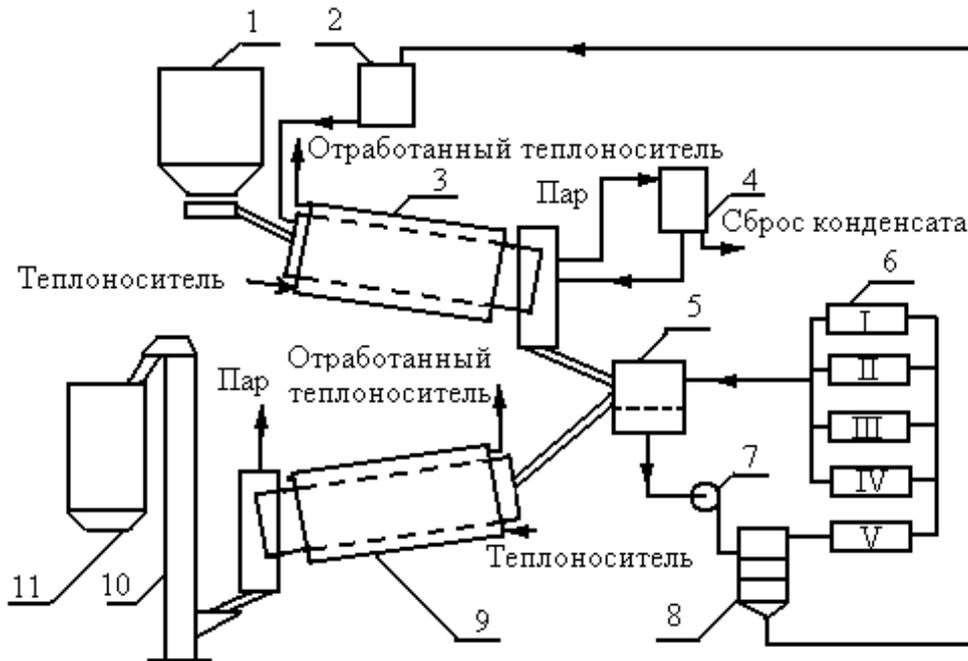


Рис. 2.15. Технологическая схема производства высокопрочного гипса варкой в солевом растворе:

1 – бункер гипсового порошка (до 0,2 мм); 2 – бак для раствора соли; 3 - вращающийся барабан с наружным обогревом для варки гипса; 4 – конденсатор; 5 – центрифуга; 6 – баки с водой и растворами для промывки ( $C_I = 0$ ;  $C_{II} < C_{III} < C_{IV} < C_V$ ); 7 – центробежный насос; 8 - выпарной аппарат; 9 – вращающийся барабан с наружным обогревом для сушки гипса; 10 – элеватор; 11 – бункер готового гипса

После варки в течение 5-7 ч полугидрат отделяют центрифугированием и фильтрацией, несколько раз промывают<sup>1</sup>, причем температура гипсовой массы не должна быть ниже 85-90 °С, затем сушат и вторично измельчают. Воду, применяемую для промывки, которая содержит некоторое количество

<sup>1</sup> На приведенной схеме (рис. 2.15) промывку осуществляют последовательно из баков IV, III, II и I, т.е. сначала растворами с постепенно убывающей концентрацией, а затем водой.

растворенных солей, используют в замкнутом цикле для пополнения испарившейся части воды. При этом сокращается расход соли и не возникает экологических проблем со сбросом загрязненных стоков.

Предложена варка порошкообразного гипса в растворах ПАВ (ЛСТ, мылонафт – 1,2-3 %, 128-132 °С, под давлением; бытовые моющие средства – 0,3-0,5 %). В этом случае промывку водой не применяют.

Метод варки в жидких средах особенно эффективен для получения ВПГ из фосфогипса, т.к. получить строительный гипс из гипсосодержащих отходов в варочных котлах не удастся. Данная переработка фосфогипса позволяет производить ВПГ с пределом прочности на сжатие 30-35 и даже до 60 МПа при водопотребности около 30 %.

Варку можно проводить и в автоклавах.

Вертикальный автоклав для дегидратации ГСО в водной суспензии представляет собой толстостенный цилиндр с паровой рубашкой, в которую подают пар. Внутри цилиндра помещается теплообменник в виде змеевика. Суспензия фосфогипса поступает через боковой патрубок, а выгружается через нижний патрубок. Автоклав работает в непрерывном режиме.

### ***2.1.6. Твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих***

Твердение вяжущего заключается в постепенном превращении пластичного теста в камнеподобную массу. При этом протекают различные химические и физико-химические превращения.

В общем виде схватывание и твердение полуводного гипса объясняется образованием при взаимодействии с водой дигидрата:



Твердение сопровождается выделением тепла в количестве 133 кДж/кг или 19,3 кДж/моль.

Кристаллы дигидрата в затвердевшем гипсе переплетены в войлокоподобную массу. При гидратации  $\alpha$ -ПГ срастаются относительно крупные призматические кристаллы, при этом образуется плотная кристаллизационная структура вторичного дигидрата, обладающего высокой механической прочностью. Гидратация  $\beta$ -ПГ приводит к формированию тонких пластинок и трещиноватых кристаллов двуводного гипса, которые создают кристаллизационную структуру пониженной механической прочности. Большая растворимость  $\beta$ -полуhydrата приводит к возникновению значительного количе-

ства зародышей, вследствие чего ограничивается возможность образования отдельных крупных кристаллов.

Вместе с тем, в настоящее время установлено, что мелкокристаллическая структура также может иметь высокую прочность, следовательно, решающее влияние на свойства затвердевшего материала оказывает водопотребность вяжущего, а значит, водогипсовое отношение (см. п.2.1.7).

По *кристаллизационной теории Ле-Шателье* (1887 г.) схватывание и твердение гипса происходит следующим образом. При смешении с водой полугидрат растворяется с образованием метастабильного насыщенного раствора, в котором  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  присоединяет 1,5 молекулы воды и переходит в двуводный гипс. Однако растворимость последнего примерно в 3,5 раза ниже, чем у полугидрата (2 и 7 г/л соответственно), поэтому дигидрат выкристаллизовывается из раствора. В результате раствор обедняется ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , т.е. появляется возможность для растворения следующих порций полугидрата. Таким образом, различная растворимость ведет к постоянному пересыщению раствора и последующей кристаллизации цементирующей фазы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выделяющиеся кристаллики дигидрата растут, переплетаются, срастаются, обуславливая схватывание и твердение вяжущего. Нарушение структуры твердеющего гипса *после начала его схватывания* приводит к резкому падению прочности и допустимо только на самой ранней стадии, соответствующей возникновению кристаллических зародышей.

Однако данная теория не может объяснить тот факт, что полная гидратация наступает уже в первые 0,5 ч после затворения, тогда как максимальную прочность гипсовая отливка приобретает лишь через несколько суток.

*Коллоидная теория*, разработанная *В. Михаэлисом*, предполагает проникновение молекул воды в поверхностные слои вяжущего, топомимическое их присоединение, образование гелевидного продукта, который затем высыхает, набирая при этом прочность. Данной теории противоречит кристаллический характер продукта твердения.

В 20-е годы XX в. *А.А. Байковым* была выдвинута *коллоидно-химическая теория* твердения вяжущих. По этой теории процесс твердения можно разделить на 3 периода<sup>1</sup>:

- 1) *подготовительный* – растворение полугидрата в воде и образование его насыщенного раствора;

---

<sup>1</sup> Процессы, протекающие на различных стадиях, приведены здесь для гипса, однако теория применима и для других вяжущих.

- 2) *коллоидация* – взаимодействие воды с твердым полуводным гипсом (начинается почти одновременно с первым периодом); выделение дигидрата в виде частиц коллоидных размеров, что сопровождается схватыванием смеси;
- 3) *кристаллизация* – тонкодисперсные частицы дигидрата кристаллизуются и рекристаллизуются с образованием более крупных кристаллов, что обеспечивает твердение системы и рост ее прочности.

Однако впоследствии было установлено, что укрупнение кристаллов приводит к понижению прочности материала в результате уменьшения числа контактов срастания, кроме того, в результате направленного роста кристаллов появляются внутренние напряжения.

В.Б. Ратинов полагал, что определяющей является не топохимический, а растворный механизм образования продукта гидратации, т.е. растворение – присоединение воды – кристаллизация. Рис. 2.16 характеризует изменение механической прочности гипса в процессе твердения.

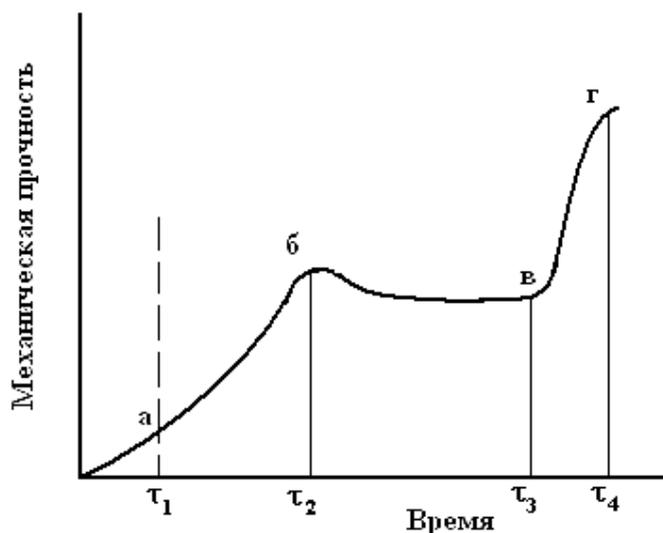


Рис. 2.16. Изменение прочности гипса во времени (по В.Б. Ратинову)

Время от начала затворения до момента  $\tau_1$  соответствует периоду образования жесткого структурного каркаса. Через 20-40 мин ( $\tau_2$ ) достигается максимальная структурная прочность влажных гипсовых образцов, а затем эта величина несколько снижается (участок *бв*), что связано с рекристаллизацией новообразований. Минимальное снижение прочности достигается замедлением скорости твердения гипса. Дальнейшее резкое повышение прочности гипса (в 2-2,5 раза) обусловлено высыханием продукта твердения (участок *вг*). Испарение воды устраняет скольжение одних кристаллических образований относительно других. Данный прирост прочности носит обрати-

мый характер: при повторном увлажнении гипсовая отливка снова теряет прочность. Однако при многократном увлажнении и высушивании первоначальная прочность не восстанавливается.

По *П.А. Ребиндеру* и *Е.Е. Сегаловой*, процесс твердения идет в основном по схеме Ле-Шателье с добавлением этапа рекристаллизации:

- растворение полугидрата с образованием пересыщенного раствора;
- гидратация в растворе;
- кристаллизация гидратной фазы с образованием кристаллизационной структуры (каркаса), имеющей дефектные контактные зоны, которые являются термодинамически неустойчивыми;
- рекристаллизация: растворение нестабильных участков структуры с последующим формированием правильной кристаллической решетки; новые контакты при этом уже не появляются; данному периоду соответствует уменьшение прочности; однако впоследствии за счет обрастания существующего каркаса структура упрочняется.

Конечная прочность структуры твердения в значительной степени определяется величиной пересыщения в жидкой фазе твердеющей суспензии и кинетикой его достижения. Чем благоприятнее условия для роста кристаллов (меньше пересыщение и суммарная скорость реакции), тем больше напряжения, сопровождающие этот рост. Напротив, если условия благоприятствуют возникновению новых зародышей и образованию контактов между ними (высокое пересыщение и большая суммарная скорость растворения), то напряжения невелики.

Однако слишком мелкие кристаллы не способны сформировать высокопрочную структуру конгломерата. Поэтому стремятся создать оптимальные условия гидратации, обеспечивающие возникновение кристалликов новообразований достаточной величины при минимальных напряжениях.

Модифицированием формы и размеров кристаллов с помощью добавок ПАВ можно регулировать скорость рекристаллизации и свести спад прочности к минимуму.

### ***2.1.7. Свойства и применение низкообжиговых гипсовых вяжущих***

Технические свойства гипса зависят от способа его получения, формы и размеров кристаллов, наличия примесей и добавок.

*Строительный гипс* сложен рыхлыми кристаллами – обломочными волокнистыми пластинками неправильной формы с невысокой прочностью,

значительным количеством дефектов. Кристаллы обладают сильно развитой внутренней поверхностью (300-500 м<sup>2</sup>/кг), они пронизаны внутренними капиллярами и микропорами.

Кристаллы *высокопрочного гипсового вяжущего* имеют призматическую форму, плотное строение, четкие очертания, гладкую малоразвитую поверхность (90-120 м<sup>2</sup>/кг).

**Тонкость помола** характеризуют остатком на сите с проволочной тканой сеткой, имеющей квадратные ячейки определенного размера<sup>1</sup>. Гипсовые вяжущие выпускают с различной степенью помола (табл. 2.3). Увеличение тонкости помола в определенных пределах приводит к повышению пластичности гипсового теста, прочности гипсовых отливок, но одновременно растет и водопотребность.

Таблица 2.3

**Характеристика дисперсности гипсовых вяжущих (ГОСТ 125-79)**

| Вид помола вяжущего | Индекс степени помола | Максимальный остаток на сите с размерами ячеек в свету 0,2 мм, %, не более |
|---------------------|-----------------------|--|
| Грубый              | I                     | 23   |
| Средний             | II                    | 14   |
| Тонкий              | III                   | 2  |

Для фарфорофаянсовой и керамической промышленности изготавливают вяжущие тонкого помола с остатком на сите № 02 не более 1 %.

**Нормальная густота** (НГ) – это консистенция гипсового теста, которая характеризуется диаметром расплыва теста, вытекающего из металлического цилиндра (вискозиметра Суттарда) с внутренним диаметром 50 мм и высотой 100 мм. Тесто нормальной густоты образует лепешку величиной 120 мм. НГ зависит от вида вяжущего, степени его помола, состава и количества добавок.

**Водопотребность** – минимальное количество воды, требуемое для получения теста заданной консистенции.

При затворении β-полугидрата значительная часть воды расходуется на заполнение пор, микротрещин, а оставшаяся ее часть – на смачивание по-

<sup>1</sup> Номер сита (сетки) соответствует размеру стороны ячейки в свету в миллиметрах. Так, например, сетка № 02 имеет ячейки 0,2 x 0,2 мм. Ранее сетки характеризовали количеством отверстий на 1 см<sup>2</sup>. Например, сито № 02 имеет 918 отв/см<sup>2</sup>.

верхности зерен и создание гидратных оболочек, обеспечивающих пластичность теста. Кристаллы неправильной формы с повышенной шероховатостью обуславливают меньшую подвижность смеси из-за большого трения между зернами, что вызывает потребность в дополнительном количестве воды.

Отношение количества воды к количеству гипса называется *водогипсовым отношением* (В/Г). Его величина зависит от состава сырья, способа получения вяжущего, тонкости помола, температуры гипса и воды в момент затворения, вводимых добавок.

Водопотребность строительного гипса составляет 50-70 % (В/Г = 0,5-0,7, в отдельных случаях достигая 0,85); высокопрочного гипса – 30-45 % (В/Г = 0,30-0,45).

Теоретически для реакции гидратации полугидрата в дигидрат необходимо 18,6 % воды от массы вяжущего; практически для обеспечения необходимой подвижности теста воды расходуется значительно больше. Жидкость обволакивает кристаллы образующегося дигидрата, разделяя их и препятствуя срастанию. Избыточная вода испаряется из образовавшегося гипсового камня, в нем образуются поры, что является причиной снижения прочности (рис. 2.17) и водостойкости. По этой причине стремятся получить гипсовое тесто с минимальной нормальной густотой, обеспечивающей требуемые сроки схватывания.

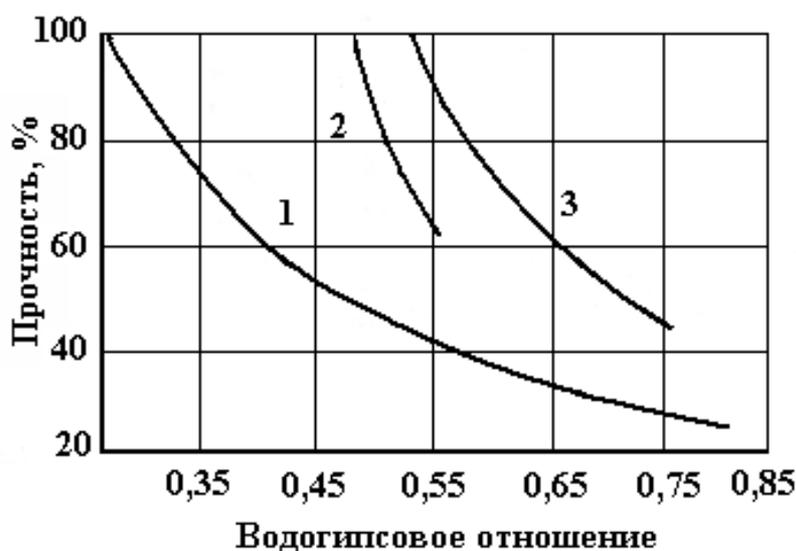


Рис. 2.17. Влияние водогипсового отношения на прочность затвердевшего гипса на основе  $\alpha$ -полугидрата (1) и  $\beta$ -полугидрата (2, 3)

Одним из путей уменьшения водогипсового отношения является введение с водой затворения различных пластифицирующих добавок (например лигносульфонатов, карбоксиметилцеллюлозы) в количестве 0,1-1 %. Данные вещества повышают подвижность теста, поэтому нормальная густота достигается при меньшей величине В/Г (на 10-20 %), т.е. уменьшается водопотребность гипса. Это приводит к улучшению и других характеристик затвердевшего гипса, например морозостойкости. Следует иметь в виду, что пластификаторы замедляют твердение гипса в начальном периоде.

Водопотребность несколько снижается при хранении гипса на складе в течение 2-4 недель. Это можно объяснить естественным старением вяжущего, сопровождающимся образованием тонкой пленки дигидрата на поверхности полугидрата под действием влаги воздуха.

**Сроки схватывания** вяжущего теста определяют на приборе Вика (рис. 2.18).

*Начало схватывания* соответствует промежутку времени, прошедшему с момента затворения порошка вяжущего до того момента, когда свободно опущенная игла прибора после погружения в тесто не доходит до дна на 1-1,5 мм.

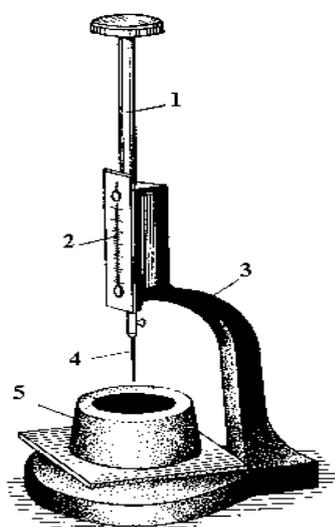


Рис. 2.18. Прибор Вика:  
1 – стержень; 2 – шкала; 3 – станина;  
4 – игла; 5 – кольцо

*Концу схватывания* отвечает промежуток времени, истекшего с момента добавления вяжущего к воде, до того момента, когда свободно опущенная игла погружается на глубину не более 1 мм.

По ГОСТ 125-79 в зависимости от сроков схватывания гипсовые вяжущие делятся на 3 вида (табл. 2.4).

**Сроки схватывания гипсовых вяжущих**

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

Разрешается выпускать для потребления в пределах своего предприятия строительный гипс с более короткими сроками схватывания, чем указано в стандарте, если это необходимо для повышения производительности формовочного участка.

Сроки схватывания гипсовых вяжущих зависят от модификационного состава. Если вяжущее содержит ангидрит, то процесс схватывания замедляется. При наличии дигидрата, создающего центры кристаллизации, сроки схватывания сокращаются. Также влияют условия и длительность хранения гипса, его дисперсность, температура вяжущего материала и воды в момент затворения, их соотношение, продолжительность перемешивания массы и др.

Схватывание можно замедлить, используя для затворения холодную воду (ниже 18 °С) или повысив водогипсовое отношение. Подогрев воды до 30-40 °С<sup>1</sup>, продолжительное перемешивание, введение ускорителей твердения (например, 1-2 % CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), увеличение тонкости помола, снижение водогипсового отношения приводят к быстрой потере подвижности теста.

Для замедления скорости схватывания гипса и повышения прочности изделий Шассевен предложил поддерживать температуру водогипсовой смеси выше 80 °С, основываясь на том, что скорость кристаллизации дигидрата при этом снижается в 30 раз по сравнению температурой 16 °С. Гипсовая смесь может оставаться подвижной в этих условиях несколько часов, а при охлаждении наблюдается нормальное схватывание без понижения прочности. Данный прием позволяет также снизить водогипсовое отношение.

Добавки существенно влияют на скорость схватывания и твердения гипса, позволяя регулировать эти процессы.

<sup>1</sup> Дальнейшее повышение температуры вновь вызывает замедление схватывания, а при 90-100 °С гипс не схватывается вообще, т.к. в этих условиях растворимость полугидрата в воде превышает растворимость дигидрата.

Учитывая большое разнообразие химических добавок, В.Б. Ратинов и Т.И. Розенберг предложили классифицировать их по механизму действия на гипсовые растворы.

1 класс – сильные и слабые электролиты и неэлектролиты, изменяющие растворимость гипса и не взаимодействующие с ним с образованием трудно-растворимых соединений<sup>1</sup>; если добавка увеличивает растворимость полугидрата, то она является ускорителем, а при увеличении растворимости дигидрата или снижении растворимости полугидрата – замедлителем. К первому виду добавок данного класса относятся NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub>, KBr и др., а также электролиты, содержащие одноименные ионы с гипсом – Ca<sup>2+</sup> или SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т.п.). Их оптимальное количество обычно составляет 2-3 %. Слабые электролиты и неэлектролиты (аммиак, этанол) снижают растворимость полугидрата.

2 класс – вещества, реагирующие с гипсом с образованием труднорастворимых поверхностных пленок (фосфаты, бораты щелочных металлов, борная кислота и др.), они являются пассиваторами, т.е. замедляют процесс схватывания из-за затруднений, возникающих при проникновении воды к зернам вяжущего.

3 класс – вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации гипса (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и изоморфные вещества типа CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), – активные ускорители твердения.

4 класс – ПАВ, адсорбирующиеся на полугидрате и дигидрате и уменьшающие скорость образования зародышей кристаллизации, – замедлители схватывания гипса (ЛСТ, казеин, костный клей, органические высокомолекулярные соединения и т.п.). Их вводят в количестве до 0,1-0,3 %.

5 класс – комбинированные добавки, сочетающие вещества, принадлежащие к разным классам, например, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O + NaCl + ЛСТ.

Добавки 1 и 3 классов обладают "порогом эффективности", т.е. для них характерна оптимальная концентрация, обеспечивающая максимальный эффект.

Следует отметить, что замедлители и ускорители 1 – 3 классов обычно отрицательно влияют на конечную прочность гипсовых изделий.

---

<sup>1</sup> К этому же классу обычно относят фторид натрия NaF, который взаимодействует с гипсом в растворе с образованием труднорастворимого соединения, но не образует пленки на поверхности зерен вяжущего.

Добавки 4 класса – ПАВ – способствуют повышению прочности не только за счет уменьшения водогипсового отношения, но и адсорбционного модифицирования образующихся кристаллов дигидрата. С помощью ПАВ можно также вследствие их пластифицирующего действия, повысить подвижность гипсобетонной смеси, оставляя расход гипса неизменным.

Важнейшей характеристикой затвердевшего вяжущего является **механическая прочность** – способность материала сопротивляться внутренним напряжениям, возникающим в результате действия внешних нагрузок. Если на тело действуют сжимающие нагрузки, то прочность характеризуют пределом прочности на сжатие  $\sigma_{сж}$ , а при изгибающих нагрузках – пределом прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$ .

Прочность измеряют на стандартных образцах-балочках размерами 40x40x160 мм, изготовленных из гипсового теста нормальной плотности и испытанных при стандартных условиях через 2 ч после изготовления.

В зависимости от предела прочности при сжатии и изгибе различают 12 марок гипсовых вяжущих (табл. 2.5)

Таблица 2.5

**Марки и прочность гипсовых вяжущих (ГОСТ 125-79)**

| Марка вяжущего | Прочность стандартных образцов в возрасте 2 ч, МПа, не менее |            |
|----------------|--|------------|
|                | при сжатии   | при изгибе |
| Г-2            | 2  | 1,2        |
| Г-3            | 3  | 1,8        |
| Г-4            | 4  | 2,0        |
| Г-5            | 5  | 2,5        |
| Г-6            | 6  | 3,0        |
| Г-7            | 7  | 3,5        |
| Г-10           | 10   | 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        |

Таким образом, марка гипсового вяжущего соответствует пределу прочности при сжатии, выраженному в МПа (мегапаскаль).

Пример условного обозначения гипсового вяжущего с прочностью 5,2 МПа со сроками схватывания: начало – 5 мин, конец – 9 мин и остатком на сите № 02 9 %, т.е. вяжущего марки Г-5, быстротвердеющего, среднего помола: Г-5 А II.

Высокопрочный гипс может иметь прочность 35-40 МПа и более.

Прочность зависит от многих факторов, таких как:

- чистота исходного гипсового сырья;
- способ и режим тепловой обработки;
- модификационный состав вяжущего и его структура;
- водогипсовое отношение;
- наличие различных добавок;
- влажность среды и др.

Формирование прочности материала протекает только за счет гидратируемых составляющих, поэтому остатки дигидрата, нереакционноспособный ангидрит и другие инертные частицы понижают прочность.

Механическое уплотнение формируемой смеси существенно повышает прочность затвердевшего материала.

Гипс, являясь воздушным вяжущим, обладает наибольшей прочностью в сухом состоянии. Прочность гипсовых образцов, высушенных до постоянной массы при температуре не выше 70 °С, в 2-2,5 раза выше прочности влажных образцов. Остаточная влажность затвердевшей отливки в 0,5-1 % приводит к понижению  $\sigma_{сж}$  на 30-40 %; максимальное снижение прочности соответствует примерно 10 % влажности.

Гипсовые вяжущие, затворенные водой, склонны к проявлению сложных **объемных деформаций**. В начальный период, когда тесто обладает пластичностью и не имеет жесткого структурного каркаса, наблюдается усадка текучей гипсовой массы, а затем ее расширение. Усадка вызвана уменьшением объема образующегося дигидрата по сравнению с суммарным объемом исходного полугидрата и воды; она проявляется до образования сростка кристаллов. В дальнейшем кристаллический каркас обрастает растущими частицами дигидрата, что приводит к объемному расширению.

Свойство гипсовых смесей расширяться используется для точной передачи рельефа при изготовлении архитектурных деталей, форм и моделей.

Объемное расширение гипсовых вяжущих зависит от содержания в них растворимого ангидрита. Растворимый  $\text{CaSO}_4$  расширяется при твердении на

0,7-0,8 %, тогда как полугидрат – только на 0,05-0,2 %. Образцы на основе ПГ после окончания его гидратации не меняются в объеме, а образцы, содержащие растворимый ангидрит, продолжают увеличиваться в объеме после схватывания иногда на протяжении 24 ч.

Объемные деформации можно регулировать с помощью добавок. Например, органические замедлители твердения снижают расширение вяжущих. Этого же можно добиться увеличением водогипсового отношения. При вводе негашеной извести (1 %) коэффициент расширения понижается до 0,05-0,1 %.

Ускорители, приводящие к раннему образованию жесткого структурного каркаса, способствуют расширению за счет лавинной кристаллизации дигидрата.

Для различных областей применения гипса рекомендуются вяжущие с определенными показателями прочности и других характеристик (табл. 2.6).

Таблица 2.6

***Применение гипсовых вяжущих в промышленности***

| Область применения   | Рекомендуемые марки и виды   |
|--|--|
| Изготовление гипсовых строительных изделий всех видов  | Г-2 ÷ Г-7, всех сроков твердения и степеней помола                     |
| Изготовление тонкостенных строительных изделий и декоративных деталей  | Г-2 ÷ Г-7, тонкого и среднего помола, быстрого и нормального твердения |
| Производство штукатурных работ, затирки швов, специальные цели   | Г-2 ÷ Г-7, тонкого и среднего помола, быстрого и нормального твердения |
| Изготовление форм и моделей в фарфоро-фаянсовой, керамической, машиностроительной и других отраслях промышленности, а также в медицине | Г-5 ÷ Г-25, тонкого помола с нормальными сроками твердения             |
| Для медицинских целей  | Г-2 ÷ Г-7, быстрого и нормального твердения, среднего и тонкого помола |

Наряду с положительными свойствами гипсовым изделиям присуща низкая **водостойкость**. Она проявляется в значительном падении прочности

при увлажнении. Причиной этого является адсорбция влаги внутренними поверхностями микропор и микротрещин, появление расклинивающего давления водных пленок, частичное растворение контактных зон между зернами. Водостойкость гипса в затвердевшем состоянии обычно характеризуют *коэффициентом водостойкости*, равным отношению прочности водонасыщенных образцов к прочности сухих образцов того же состава и возраста.  $K_{\text{водост}}$  литых изделий из строительного гипса колеблется в пределах 0,35-0,40, из высокопрочного – 0,40-0,45<sup>1</sup>.

Увлажненный гипс характеризуется ярко выраженной склонностью к *ползучести*, т.е. к пластическим деформациям под действием нагрузок. Эти деформации проявляются при увлажнении изделий всего на 0,5-1 %. Особенно резко проявляется ползучесть при изгибающих нагрузках, что практически исключает возможность его применения в армированных несущих конструкциях, работающих на изгиб. В связи с этим гипсовые изделия применяются, как правило, во внутренних помещениях зданий с относительной влажностью воздуха не выше 60-70 %.

Существуют различные способы повышения водостойкости гипса:

- уплотнение гипсовой массы (прессование, трамбование, вибрирование; снижение водогипсового отношения; выбор оптимального гранулометрического состава исходного гипса);
- введение специальных добавок (фосфатов, некоторых органических веществ), снижающих растворимость гипса, в вяжущее или жидкость затворения;
- пропитка изделия веществами, препятствующими проникновению в него влаги, например водорастворимыми смолами;
- наружная защитная обмазка изделий кремнийорганическими соединениями (алкилсиликонатами), парафинами, смолами, асфальтовым лаком, красками;
- модифицирование состава гипсового материала введением гидравлического вяжущего, например портландцемента в сочетании с активными минеральными добавками (использование гипсоцементно-пуццоланового или гипсоизвестково-шлакового вяжущего вместо гипса).

---

<sup>1</sup> Водостойкими считаются материалы, имеющие коэффициент водостойкости более 0,75-0,8.

**Теплопроводность** гипсовых материалов зависит от пористости (объемной массы), влажности и температуры. Несмотря на относительно хорошие теплотехнические свойства, гипсовые материалы из-за низкой водостойкости не находят применения в наружных стеновых конструкциях.

Однослойные изделия на основе гипса имеют низкую **звукопоглощающую способность**. Акустическую защиту обеспечивают двух-, трехслойные конструкции.

Изделия из гипса обладают высокой **огнестойкостью**. При воздействии огня из гипса постепенно удаляется кристаллизационная вода, что сдерживает передачу тепла. При этом увеличивается пористость, понижая теплопроводность, поэтому гипсовые изделия медленно прогреваются и разрушаются лишь после нескольких часов нагрева. При нагревании в течение 2 ч одной стороны гипсовой стены толщиной 15,2 см до 1000 °С температура другой стороны составляет всего 54 °С. При нагревании гипсокартонного листа толщиной 15 мм, в котором содержится 21 % кристаллизационной воды, выделяется 3 л влаги с 1м<sup>2</sup>. Для подогрева и испарения этого количества воды требуется около 9400 кДж тепла, и пока вся вода не испарится, температура изделия не превысит 100 °С. По этой причине растворы на гипсе рекомендуются в качестве огнезащиты деревянных и других конструкций.

Гипсовые вяжущие нетоксичны, не являются аллергенами, не вызывают профессиональных заболеваний.

Гипсовые вяжущие широко применяются в строительстве; их используют для изготовления крупноразмерных перегородочных панелей, гипсовых плит, гипсокартонных и гипсоволокнистых листов, декоративных и звукопоглощающих плит и др. Вяжущие, получаемые из гипсосодержащих отходов (фосфогипса), применяют для дорожного строительства, крепления горных выработок, изготовления гипсоцементно-пуццолановых вяжущих и т.п.

**Медицинский гипс** применяют в хирургии и стоматологии для изготовления повязок, слепков, временных протезов. В медицине также используют супергипс с высокой прочностью и малой водопотребностью. Его прочность при сжатии равна 22-32 МПа, а при изгибе – 7,5-9,5 МПа (2 ч), высушенных образцов 60-70 и 16-20 МПа соответственно. Объемное расширение супергипса 0,1-0,4 %. Сроки схватывания: начало – 5-8 мин, конец – 9-12 мин.

### **2.1.8. Формовочный гипс**

Формовочным гипсом называется вяжущее, получаемое термообработкой природного гипса с последующим или предыдущим измельчением в тонкий порошок. Поскольку вид и условия термообработки строго не регламентированы, данный вид гипса может состоять из  $\alpha$ -,  $\beta$ -полугидрата или их смеси.

Значительное количество формовочного гипса потребляется в фарфорофаянсовом и керамическом производстве для изготовления рабочих форм, моделей и капов (форм, в которых отливают рабочие формы). В гипсовых формах производят формование изделий из пластичных керамических масс или оформление изделий методом литья из жидких шликеров.

Формы имеют большое число открытых пор, в которые всасывается вода из влажных керамических материалов. При этом форма придает изделию рельеф, точно соответствующий ее рабочей поверхности. Изготовленная форма используется многократно (до 70-100 раз).

Гипсовые формы должны отвечать следующим требованиям:

- обладать достаточной механической прочностью, гладкой рабочей поверхностью, во всех частях одинаковыми свойствами, длительным сроком службы, необходимой равномерной всасывающей способностью, способностью к самоочистке при погружении в жидкость;
- не должны быть сложными в изготовлении;
- передавать изделиям тончайшие детали рельефа и рисунок своих рабочих поверхностей;
- сохранять неизменными собственные размеры и очертания.

На керамических заводах гипсовые формы непосредственно контактируют с влажной средой (пластичной или разжиженной глиняной массой), испытывают ее выщелачивающее действие, периодическое увлажнение и сушку, что приводит к постоянному износу форм.

Для того чтобы формы могли удовлетворять своему назначению, гипс, применяемый для их изготовления, должен иметь следующие качества:

- способность давать при затворении водой текучую, подвижную, однородную формовочную массу, которая образует прочную отливку с необходимой пористостью;

- невысокое стабильное объемное расширение (не более 0,10-0,15 %), что позволит задавать требуемые размеры керамических изделий, обеспечит четкость рисунка, легкое отделение при извлечении из капов;
- высокая тонкость помола гипса для обеспечения гладкой поверхности форм;
- постоянные сроки твердения гипса: начало схватывания – не ранее 5-10 мин, конец схватывания – не позднее 15-25 мин; время до конца кристаллизации 30-45 мин. (Данное требование может видоизменяться в зависимости от конкретной технологии производства.)

Формовочный гипс отличается более тонким помолом (остаток на сите № 02 не более 0,5 и 1,5 % для I и II сорта соответственно) и большей прочностью при затвердевании.

Вязущие, применяемые в фарфорофаянсовой и керамической промышленности, должны соответствовать дополнительным требованиям (табл. 2.7).

Таблица 2.7

***Дополнительные требования к гипсовым вязущим, используемым в фарфорофаянсовой и керамической промышленности (ГОСТ 125-79)***

| Наименование показателей                               | Значение показателя |
|--|---------------------|
| Объемное расширение, %, не более                       | 0,15                |
| Примеси, не растворимые в соляной кислоте, %, не более | 1,0                 |
| Содержание металлических примесей, мг/кг, не более     | 8                   |
| Водопоглощение, %, не менее                            | 30                  |

Всасывающая способность (водопоглощение) является важнейшей характеристикой отливки, т.к. от нее зависит скорость отбора воды из керамической суспензии (шликера) и равномерность "набора черепка". Отсасывая воду из керамического или литейного шликера, гипс снижает его влажность; за счет обеднения влагой слоев суспензии, примыкающих к форме, происходит загустевание и потеря подвижности шликера ("набор черепка").

Формы, изготовленные из  $\beta$ -полугидрата, обладают невысокой прочностью, но имеют достаточную пористость и малое объемное расширение. Формы из  $\alpha$ -полугидрата при высокой прочности характеризуются низкой

всасывающей способностью и более высоким объемным расширением (до 0,3 %). Поэтому в качестве формовочного гипса возможно применение как  $\alpha$ -ПГ, так и  $\beta$ -ПГ. Например, при производстве крупногабаритных санитарно-технических изделий необходим высокопрочный, или технический гипс, характеризующийся открытой пористостью 22-25 %.

Для форм в машиностроительной и металлургической промышленности применяют в основном ВПГ (технический гипс), получаемый гидротермальной обработкой. В производстве фарфора хозяйственного и декоративного назначения, где в формы заливают жидкий шликер, нужен гипс с повышенной пористостью отливок (30-40 %). Для этих целей применяют  $\beta$ -полугидрат повышенных марок.

Часто для изготовления форм применяют смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидратов, соотношение между которыми изменяют в зависимости от конкретных требований. Для приготовления такого гипса используют различные способы:

- смешение  $\alpha$ - и  $\beta$ -ПГ, полученных по различным технологиям;
- использование технологии, позволяющей получать смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -ПГ непосредственно в процессе тепловой обработки.

Первый способ усложняет технологию производства форм, зато позволяет получать гипсовый материал с любым соотношением полугидратов, причем смешение можно производить не только на гипсовых, но и на керамических заводах для каждого вида форм с учетом особенностей производственного процесса.

Для получения формовочного гипса используют сырье только I сорта.

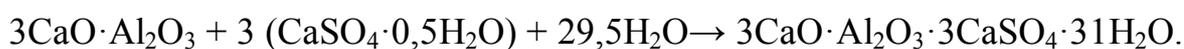
В котлах большой емкости (15 м<sup>3</sup>) во время варки гипса можно поддерживать близкую к насыщенному паром атмосферу с тем, чтобы на поверхности зерен гипса сохранялась пленка жидкости. При этом создаются условия для получения полугидрата с пониженной водопотребностью и высокой прочностью.

Для получения высокодисперсного вяжущего производят его тщательный помол с сепарацией. Измельчение полугидрата до удельной поверхности выше 1000 м<sup>2</sup>/кг нецелесообразно, т.к. при этом резко ускоряется процесс твердения, вяжущее комкуется и заметно снижается прочность отливок при их хранении.

Производство формовочного гипса путем обжига менее распространено, что связано с трудностью равномерного обжига сырья.

### 2.1.9. Смешанные гипсовые вяжущие. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). Активные минеральные добавки

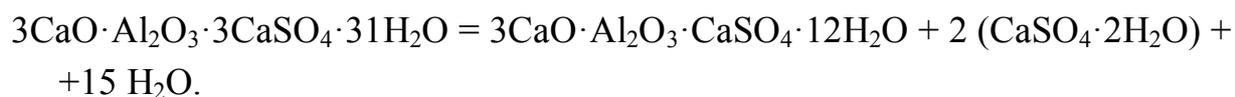
Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее относится к смешанным вяжущим. Смешение воздушного и гидравлического вяжущих материалов (гипса и портландцемента) позволяет повысить влагостойкость, коэффициент водостойкости ( $\geq 0,65$ ) и прочность в начальные сроки твердения. Однако через 2-3 месяца затвердевший материал растрескивается и теряет прочность. Это объясняется тем, что в состав портландцемента входит трехкальциевый алюминат  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ), который в сочетании с гипсом и водой образует гидросульфатоалюминаты кальция (ГСАК). Особенно опасна высокосульфатная форма гидросульфатоалюмината кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot(31-32)\text{H}_2\text{O}$ , называемая также *эттрингитом*:



Процесс сопровождается увеличением объема в  $\sim 2,8$  раза. ГСАК кристаллизуется в порах уже затвердевших изделий, чем приводит к появлению внутренних напряжений и к разрушению материала. Поэтому высокосульфатную форму ГСАК называют "цементной бациллой". Разрушение материала не происходит в том случае, если содержание гипса (в расчете на  $\text{SO}_3$ ) не превышает 3,5 %. Однако если это условие выполнить, то вяжущее не будет являться гипсовым.

Высокосульфатная форма ГСАК соответствует природному минералу эттрингиту с игольчатыми кристаллами. Плотность  $1300 \text{ кг/м}^3$ . В избытке воды ГСАК разлагается до извести, гипса и гидрата глинозема  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Эттрингит образуется только из высокоосновных гидроалюминатов, устойчивых при значительной концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (до 1,2-1,4 г  $\text{CaO}$  на 1 л), который образуется в процессе гидратации портландцемента. Если содержание гидроксида кальция понизить, то эттрингит переходит в низкосульфатную форму (моносульфат)  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , которая не вызывает разрушения материала:



Уменьшение содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  возможно путем введения соединений кислого характера, какими в частности являются активные минеральные

добавки (АМД), называемые также пуццолановыми<sup>1</sup> или гидравлическими.

Химическая основа действия АМД заключается во взаимодействии тонкодисперсного активного кремнезема с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием низкоосновных силикатов, гидросиликатов типа  $\text{CSH}(\text{В})$ , гидрогранатов кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$  и др. Происходит связывание гидроксида кальция, входящего в состав вяжущего или образующегося в процессе твердения. Формирующиеся соединения способствуют повышению водостойкости, поскольку обладают незначительной растворимостью и защищают частицы гипса от растворения. Таким образом, в основе процесса твердения ГЦПВ и других смешанных вяжущих лежит принцип перевода высокоосновных гидросульфоалюминатов кальция в твердеющей смеси в низкоосновные с помощью АМД и создания при этом условий для кристаллизации полезных структурных элементов.

Активные минеральные добавки – природные или искусственные вещества, которые при смешении в тонкоизмельченном виде с гидратной известью в присутствии воды образуют тесто, способное после твердения на воздухе продолжать твердеть в воде. Благодаря возможности набора и сохранения прочности во влажной атмосфере и в воде данные добавки получили название гидравлических.

Природные АМД могут иметь осадочное или вулканическое происхождение. К первым относятся диатомиты, трепелы, опоки, глиежи. К добавкам вулканического происхождения относятся продукты извержения вулканов, отложившиеся на разном расстоянии от места извержения и в различной степени охлажденные. При резком охлаждении из пород быстро выделяются газы, что повышает их пористость. В зависимости от последующего воздействия атмосферных агентов и степени уплотнения они разделяются на рыхлые пеплы – пуццоланы, камневидные пористые – вулканические туфы и сильно уплотненные – трассы. Встречаются также пемзы, витрофиры и др.

*Трепел* – порода осадочного происхождения, состоящая из криптокристаллического кремнезема с величиной зерен 0,001-0,012 мм, представленного минералом опалом. В трепеле присутствуют в небольшом количестве глинистое вещество, зерна глауконита, кварца и полевого шпата. Трепел может быть рыхлым, пористым, мучнистым. Объемная масса в зависимости от

---

<sup>1</sup> Добавки получили название пуццолановых по местечку Поццуоли (Древний Рим), откуда римляне брали вулканический туф для изготовления гидравлических растворов.

степени уплотнения составляет 300-1300 кг/м<sup>3</sup>. Введение трепела приводит к некоторому повышению водопотребности.

*Опока* – пористая кремнеземистая порода осадочного происхождения, состоящая в основном из скрытокристаллического SiO<sub>2</sub> тонкозернистого строения, нередко с примесью кремнистых остатков организмов, мелких обломков кварца, полевых шпатов, зерен глауконита и глинистого вещества. Опоку можно рассматривать как уплотненный трепел. Имеет объемную массу 1200-1800 кг/м<sup>3</sup>. Опока сложена главным образом опалом, который иногда переходит в халцедон.

*Диатомит* – рыхлая и мягкая горная порода осадочного происхождения, состоящая преимущественно из скопления микроскопических панцирей диатомовых водорослей и содержащая главным образом кремнезем в аморфном состоянии. Диатомит содержит до 70-98 % активного кремнезема. Обладает высокой пористостью (до 90-92 %), малой объемной массой (400-900 кг/м<sup>3</sup>), адсорбционными свойствами. Имеет белый, желтоватый или светло-серый цвет.

*Пепел* (вулканический) – изверженная горная порода. В результате вторичных процессов иногда сохраняет землисто-рыхлое состояние (пуццоланы) или представляет собой плотную камневидную породу (трасс). Гидравлическая активность в значительной степени зависит от скорости и качества охлаждения пепла. По химическому составу преобладают кремнезем и глинозем.

*Туф* (вулканический) – горная порода, образовавшаяся из твердых продуктов вулканического извержения. Характерными особенностями вулканического туфа являются угловатость обломков, их неоднородность по величине, трудная измельчаемость.

*Пемза* представляет собой вспученное вулканическое стекло с очень пористой, иногда трубчато-ячеистой структурой. Пористость может достигать 80 %. Объемная масса – в среднем 500 кг/м<sup>3</sup>. Характеризуется высоким содержанием кремнезема (68-73 %), глинозема (11-15 %) и щелочей (5-8 %).

*Витрофиры* имеют порфирированную структуру и состоят на 75-85 % из темного вулканического стекла. В их состав также входят полевые шпаты, кварц и др.

Искусственные АМД – доменные гранулированные шлаки, электротермофосфорные шлаки, нефелиновый (белитовый) шлам, зола-унос (отход,

остающийся при сжигании некоторых видов твердого топлива в пылевидном состоянии, улавливаемый электрофильтрами и другими пылеуловителями).

Необходимое количество АМД устанавливают в зависимости от их способности поглощать  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Целесообразно использовать добавки, которые имеют активность не менее 200 мг/г.

В настоящее время наиболее широко применяется ГЦПВ следующего состава, мас. %:

|                      |       |
|----------------------|-------|
| Полуводный гипс      | 75-50 |
| Портландцемент       | 15-25 |
| Пуццолановая добавка | 10-25 |

Последние два компонента можно заменить пуццолановым портландцементом.

Главной особенностью и преимуществом ГЦПВ является способность к гидравлическому твердению во влажной и водной средах при такой же скорости схватывания и твердения, как у полуводного гипса. Сроки схватывания теста нормальной густоты: начало – 4 мин, конец – 20 мин. Коэффициент водостойкости – 0,6-0,8. Выпускают ГЦПВ следующих марок: 10, 15, 20, 25, 30 (по пределу прочности при сжатии). Бетоны на ГЦПВ за 2-3 ч набирают 30-40 % марочной прочности. Если их подвергнуть тепловлажностной обработке при 70-80 °С, то в течение 5-8 ч можно достичь прочности, составляющей 70-90 % от конечной величины.

ГЦПВ изготавливают тремя способами:

- в процессе производства гипсового вяжущего: пуццолановый портландцемент добавляют в гипсоварочный котел в период варки гипса, при этом вяжущее варят по обычному режиму; если сырьем служат гипсосодержащие отходы, то цемент вводят при автоклавной обработке ГСО в жидких средах;
- процессе помола гипсового вяжущего в мельнице, в этом случае процедуру смешивания совмещают с измельчением дегидратированного гипсового щебня и АМД (например трепела);
- отдельных цехах путем тщательного дозирования по массе и перемешивания компонентов ГЦПВ в смесителях (в вибросмесителях или шнековых смесителях непрерывного действия или смесителях периодического действия).

Если для приготовления ГЦПВ используют высокопрочный гипс, то марка вяжущего составляет 30-40 МПа.

На рис. 2.19 представлена технологическая схема производства ГЦПВ с совместным помолом и смешиванием компонентов в мельнице. По этой схеме термообработку гипсового щебня производят в сушильном барабане 9, а его измельчение – в мельнице 17. Дополнительно к имеющемуся оборудованию устанавливают приемный бункер для АМД (например трепела) 20, ящичный питатель 21 и наклонный ленточный транспортер, подающий трепел на сушку в сушильный барабан. Сушку АМД и обжиг гипса осуществляют попеременно, переводя барабан с сушки на обжиг 1 раз в сутки. (Организовывать сушку влажной активной минеральной добавки в отдельном тепловом агрегате технологически и экономически нецелесообразно.)

Для хранения запаса высушенного трепела сооружают бункер 15, а для хранения цемента – бункер 16. Под этими бункерами, а также под бункером обожженного гипса 14 устанавливают дозаторы 22. Цемент в бункер 16 выгружают из автоцементовоза или цистерны с помощью пневмотранспорта (собственно транспортирующая установка на рисунке не показана).

Полугидрат, трепел и цемент подают в трубную мельницу 17, где происходит измельчение кусковых материалов и тщательное перемешивание всех компонентов. Готовое вяжущее направляют на силосный склад.

Разновидностями ГЦПВ можно считать материалы с комбинированными добавками: гипсошлакоцементно-пуццолановое (ГШЦПВ), гипсошлакоцементное (ГШЦВ) или гипсоизвестково-шлаковое вяжущее (ГИШВ).

Состав ГШЦПВ, мас. %:

|                      |       |
|----------------------|-------|
| Полуводный гипс      | 40-60 |
| Гранулированный шлак | 25-40 |
| Пуццолановая добавка | 15-20 |
| Известь              | 1-3   |

Состав ГШЦВ, мас. %:

|                      |       |
|----------------------|-------|
| Полуводный гипс      | 65-40 |
| Портландцемент       | 5-8   |
| Кислый доменный шлак | 30-50 |

Состав ГИШВ, мас. %:

|  |       |
|--|-------|
| Гипсовый дегидратированный щебень              | 68-73 |
| Кислый гранулированный шлак                    | 23-30 |
| Известь комовая негашеная (в пересчете на СаО) | 2-3   |

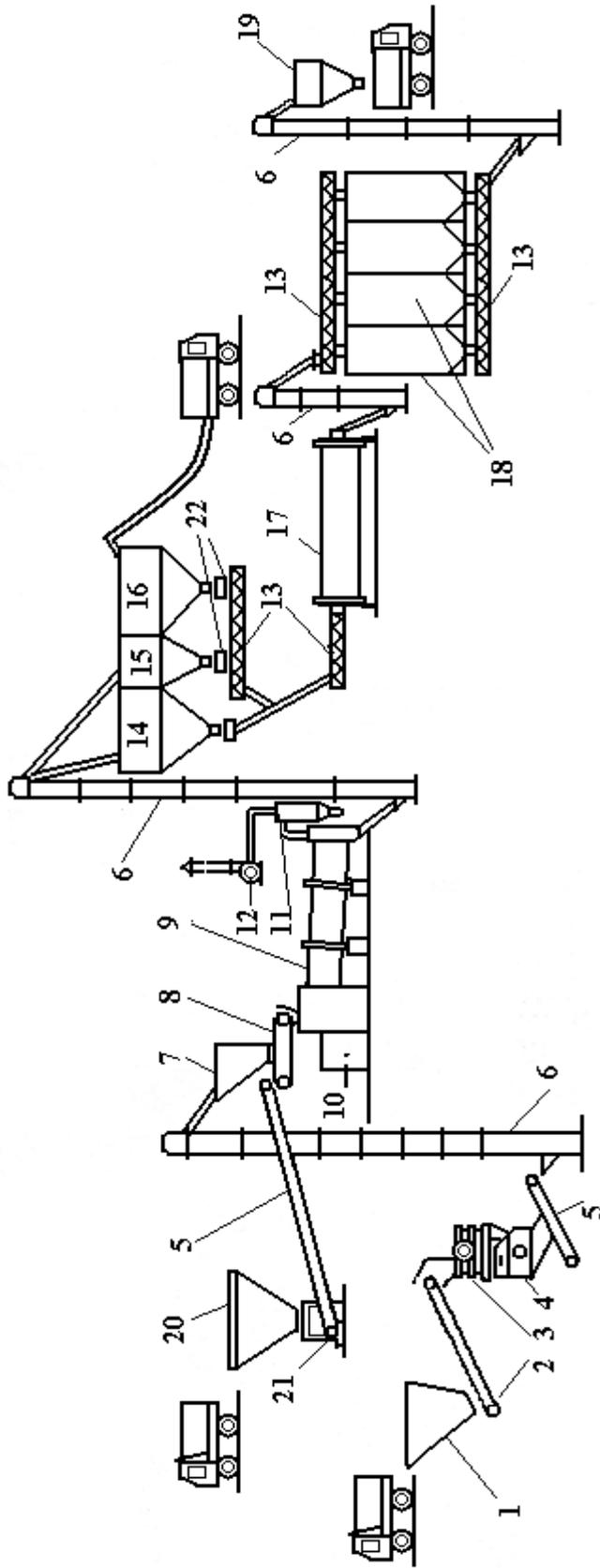


Рис. 2.19. Схема технологического процесса производства ГЦПВ:

1 – приемный бункер гипсового камня; 2 – пластинчатый транспортер; 3 – щековая дробилка; 4 – молотковая дробилка; 5 – ленточный транспортер; 6 – ковшовый элеватор; 7 – бункер необожженного гипсового щебня; 8 – ленточный питатель; 9 – сушильный барабан; 10 – газовая горелка; 11 – багарейный циклон; 12 – вентилятор; 13 – винтовой конвейер (шнек); 14 – бункер обожженного гипса; 15 – бункер высушенного трепела; 16 – бункер цемента; 17 – трубная мельница; 18 – си- лосы готового продукта; 19 – бункер погрузки; 20 – приемный бункер трепела; 21 – ящичный питатель; 22 – весовой доза- тор

Тонкость помола ГИШВ характеризуется остатком на сите № 02 – не более 10 %. Водопотребность 45-50 %. Сроки схватывания: начало – не ранее 8 мин, конец – не позднее 20 мин. Такие материалы показывают увеличение прочности к 28-суточному возрасту в 3-4 раза по сравнению с чистым гипсом. Марки ГИШВ – 10, 15, 20, 30 (по пределу прочности на сжатие). Коэффициент водостойкости – 0,7-0,8.

Гипсоизвестково-шлаковые вяжущие получают путем совместного помола гипсового щебня с содержанием сульфата кальция не ниже 80 % (20-60 мм), подвергнутого тепловой обработке в автоклаве, кислого доменного гранулированного шлака и негашеной комовой извести (рис. 2.20).

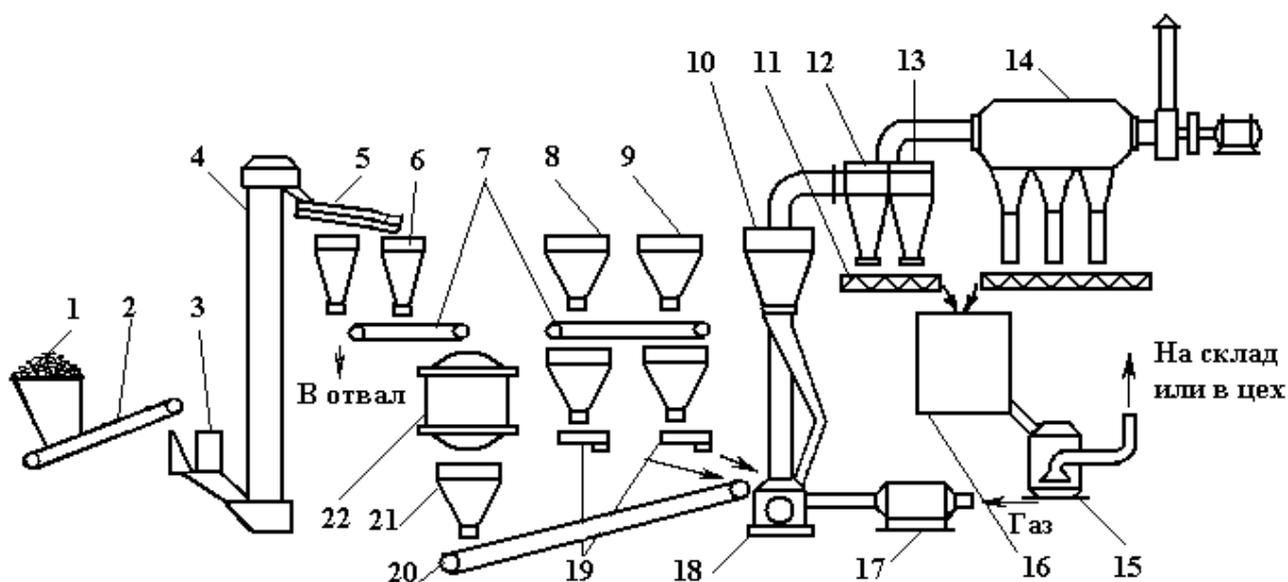


Рис. 2.20. Технологическая схема производства гипсоизвестково-шлакового вяжущего:

1 – приемный бункер гипса; 2 – транспортер; 3 – щековая дробилка; 4 – элеватор; 5 – грохот; 6 – бункер фракционированного гипса; 7 – ленточный транспортер; 8 – бункер извести; 9 – бункер шлака; 10 – воздушно-проходной сепаратор; 11 – винтовой конвейер; 12 – батарейный циклон; 13 – винтовой конвейер; 14 – электрофильтр; 15 – пневмокамерный насос; 16 – бункер (камера) томления; 17 – теплогенератор (топка); 18 – шахтная мельница; 19 – весовой дозатор; 20 – ленточный конвейер; 21 – бункер  $\alpha$ -полугидрата; 22 – вертикальный автоклав

Гидротермальную обработку щебня проводят насыщенным паром со следующими параметрами: температура 123-128 °С, давление 0,13-0,20 МПа. Полный цикл автоклавирования составляет 7-8 ч. Дегидратированный щебень, известь и шлак дозируют по массе и направляют в помольно-сушильную установку, например, в шахтную мельницу 18. Температура в

установке составляет 350-500 °С, на выходе – 100-120 °С. За счет создаваемого разрежения молотый сухой материал поступает в сепаратор 10, причем крупная фракция возвращается на домол, а тонкий порошок собирается в пылеосадительном оборудовании, откуда его транспортируют в силосы готовой продукции.

Смешанные вяжущие используют в производстве плит и панелей для перегородок, оснований полов, тонкостенных пустотных панелей и блоков, для формования объемных элементов санитарно-технических кабин, вентиляционных коробов и шахт лифтов, дренажных труб и др.

### **2.1.10. Ангидритовые цементы**

Ангидритовый цемент, или ангидритовое вяжущее, – материал, получаемый совместным помолом природного или искусственно приготовленного ангидрита с активизаторами твердения. В зависимости от этого вяжущее называют безобжиговым или обжиговым.

Главным компонентом ангидритовых цементов является нерастворимая форма ангидрита  $\text{CaSO}_4$ . Нерастворимый ангидрит получается в результате нагрева всех видов сульфата кальция в интервале температур 450-750 °С. В производственных условиях температура обжига составляет 600-750 °С.

Взаимодействие нерастворимого ангидрита с водой чрезвычайно растянуто во времени, отсутствует явление пересыщения, т.к. растворимость  $\text{CaSO}_4$  приближается к растворимости двухводного гипса. Это обстоятельство не позволяет использовать его в чистом виде в качестве вяжущего.

Ангидритовые системы приобретают способность к твердению благодаря действию добавок, вводимых в смесь при помоле или в воду затворения. Наиболее распространены активизаторы:

- сульфатного типа: сульфаты и гидросульфаты натрия, калия, алюминия, железа; смесь гидросульфата натрия  $\text{NaHSO}_4$  с железным или медным купоросом – 0,5-1 % каждого компонента;
- щелочного типа: известь, вводимая в количестве 2-5 %; доломит, обожженный при 800-900 °С (5-8 %); портландцемент, глиноземистый цемент, доменный гранулированный шлак (10-15 %), золы и топливные шлаки, содержащие более 10 %  $\text{CaO}$  (10-20 %).

Добавки действуют как катализаторы гидратации, образуя в присутствии воды на поверхности зерен неустойчивые комплексные соединения типа  $x\text{CaSO}_4 \cdot y(\text{добавка}) \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , которые затем разлагаются с образованием дигид-

рата и выделением активизатора твердения в неизменном виде и части воды.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выделяется сначала в коллоидном состоянии, а затем гель кристаллизуется. Эти процессы соответствуют процессу схватывания. Рекристаллизация приводит к твердению материала. Твердение ускоряется при добавлении к ангидриту небольшого количества (до 10 %) полугидрата.

Вязущие на сульфатных активизаторах характеризуются повышенной скоростью твердения и прочностью, пониженной водостойкостью и склонностью к выцветам по сравнению с цементами, в составе которых используются щелочные добавки.

Производство ангидритового цемента состоит из следующих основных операций: дробление – обжиг – помол совместно с добавками (рис. 2.21).

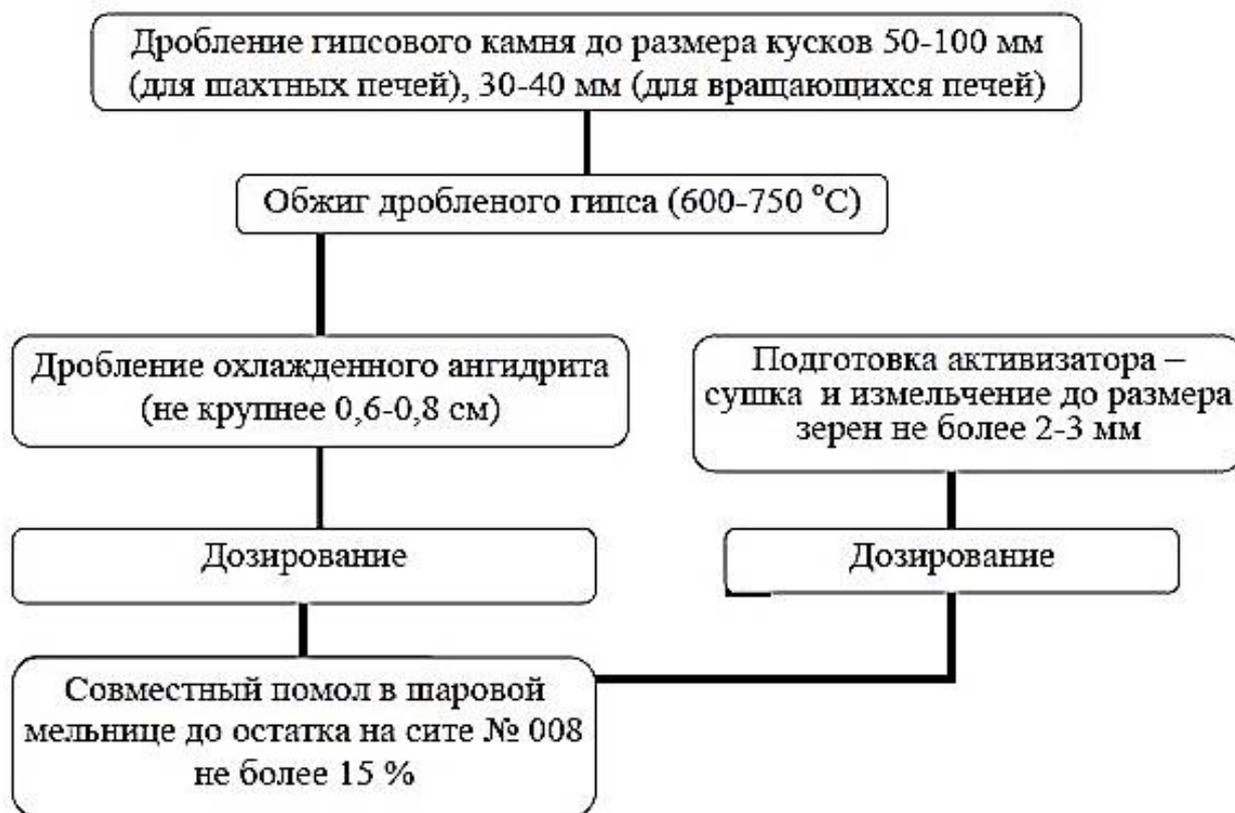


Рис. 2.21. Основные технологические операции получения ангидрита

Обжиг можно вести в шахтных печах с выносными топками или во вращающихся печах.

Шахтные печи различаются по способу отопления. В *пересыпных печах* топливо в печь подают вместе с сырьем, и оно сгорает между кусками обжигаемого материала. *Выносные топки* расположены вокруг печи; в них сжи-

гают твердое топливо. Полученные топочные газы подают в зону обжига. В *газовых печах* газообразное топливо сжигают внутри печи в среде материала.

В шахтной печи для обжига гипса на ангидрит (рис. 2.22) имеются две выносные топки полного сгорания 1. Для предотвращения восстановления  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaS}$  в печи создают окислительную атмосферу за счет подачи вторичного воздуха. Производительность такой печи 50 т/сут.

Печь представляет собой шахту круглого или овального сечения высотой 10-15 м. Работает по принципу противотока. В печи выделяют три зоны: подогрева (верхняя часть), обжига (средняя часть) и охлаждения (нижняя часть).

Гипсовый камень размером в 50-150 мм подают в печь с помощью скипового подъемника. Простейшим устройством для равномерной загрузки материала по сечению печи служит направляющий конус. Когда его опускают в печь, материал высыпается, по окончании выгрузки поднимающийся конус закрывает верх печи.

В зоне обжига при температуре 600-750 °С материал находится 3-4 ч, в зоне охлаждения – 6-8 ч. Общая продолжительность пребывания материала в печи с учетом времени подогрева достигает 16-18 ч.

Для выгрузки материала наиболее часто пользуются устройством Антонова, состоящим из ступенчатых кареток, устанавливаемых в разгрузочных окнах 3 печи. Выгружаемый из печи материал имеет температуру 200-300 °С, а отходящие газы – 130-150 °С.

Расход условного топлива составляет 7-8 % массы готового продукта. В результате теплообмена между газами и материалом в зонах подогрева и охлаждения часть тепла, уносимого из зоны обжига, снова возвращается в нее. Благодаря этому шахтные печи имеют в сравнении с другими печами более высокий коэффициент полезного действия, достигающий 0,6.

Остальные технологические операции охарактеризованы в схеме на рис. 2.21.

При производстве *безобжигового ангидритового вяжущего* природный ангидрит дробят до размера кусков не более 2-3 см, затем сушат при 170-180 °С до влажности не выше 0,5-1,0 % и измельчают в мельнице совместно с активизатором твердения.

Хранение ангидритового вяжущего на сухих складах в течение 1-2 месяцев существенного изменения в свойствах не вызывает.

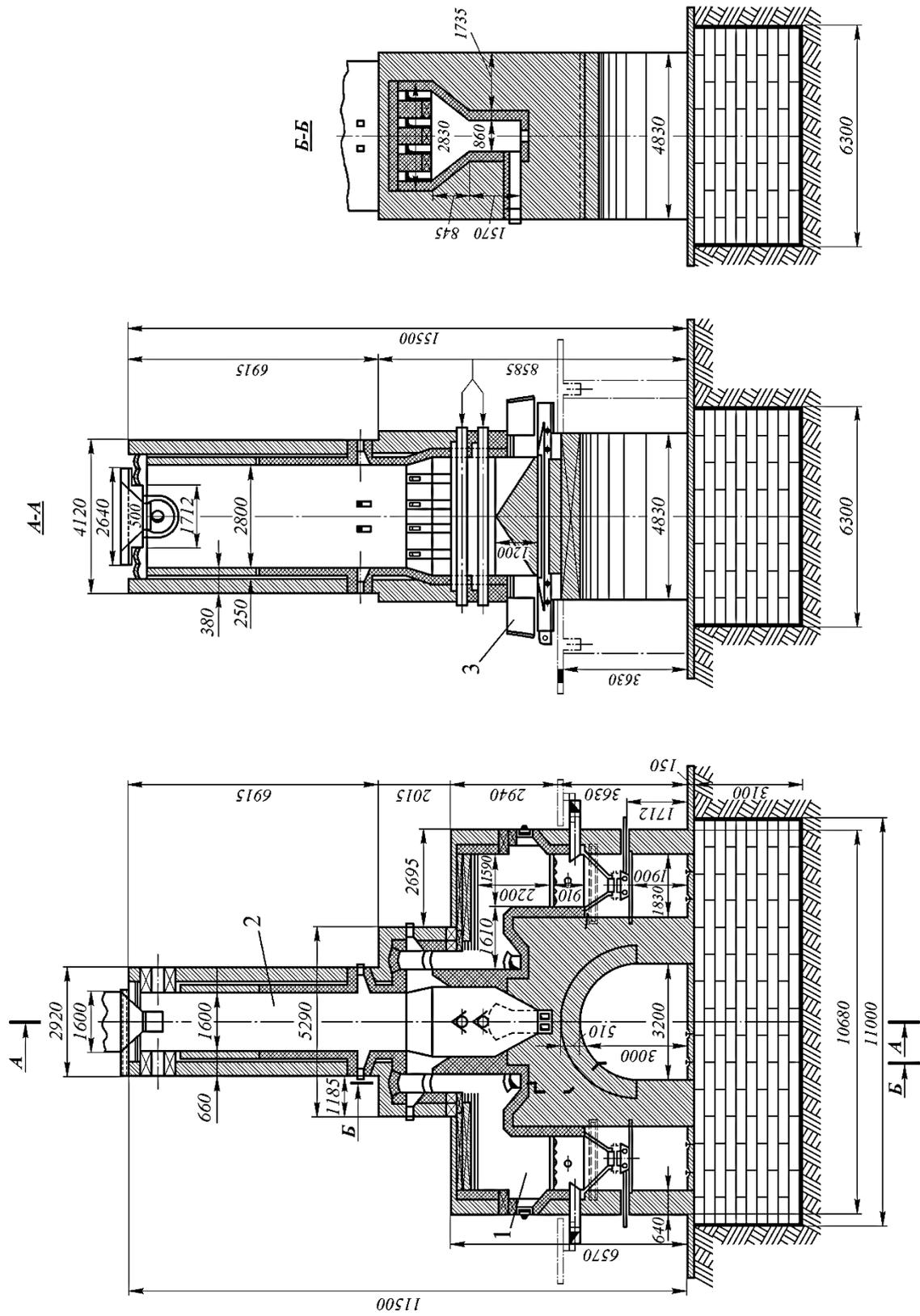


Рис.2.22. Шахтная печь для обжига гипса на ангидрит: 1 – топка, 2 – шахта, 3 – разгрузочное окно

**Отделочный ангидритовый цемент** получают одно- или двукратным обжигом гипсового камня совместно с катализаторами твердения при 600-750 °С и последующим тонким помолом. При изготовлении способом *двукратного обжига* отсортированный от примесей и пустой породы гипс с размером кусков 5-15 см обжигают при 180-200 °С в камерных печах с выносными топками, в которых возможность загрязнения гипса сажей и золой минимальна. Полученный полуводный гипс повторно тщательно сортируют и удаляют из него загрязненный и неравномерно обожженный материал. Алюмокалиевые квасцы в количестве 3-4,5 % от массы гипса растворяют в горячей воде (80 °С). Полученным раствором в специальных емкостях пропитывают куски гипса (1-2 ч). Далее материал подвергают обжигу в печи при 650-700 °С в течение 3-4 ч. Обожженный продукт измельчают в мельнице с использованием неметаллических мелющих тел и футеровки во избежание загрязнения намототым металлом.

При *однократном обжиге* гипсовую щебенку (2-3 см) пропитывают раствором квасцов; далее материал высушивают, обжигают при 600-700 °С и измельчают в порошок. Недостатком этого способа является сложность равномерного пропитывания плотных гипсовых пород раствором.

Свойства вяжущих на основе ангидрита приведены в табл. 2.8.

Остаток на сите № 008 для ангидритового цемента – не более 15 %, для отделочного цемента – не более 5-10 %.

На практике начало схватывания ангидритового цемента наступает через 40-80 мин, а конец - через 2-12 ч. Наиболее благоприятные условия твердения – первоначальное влажное, а затем сухое хранение.

Затвердевший отделочный цемент имеет блестящую поверхность, хорошо шлифуется, полируется. Коэффициент белизны порошка не менее 90%.

В отличие от низкообжиговых вяжущих ангидритовый цемент при твердении не увеличивается в объеме.

Ангидритовые цементы используют в виде растворов для штукатурных работ, устройства теплоизоляции, изготовления бесшовных полов, для получения искусственного мрамора и архитектурно-художественных деталей.

Получают смешанное (многофазное) вяжущее – *штукатурный гипс*, состоящий из ангидрита и полугидрата, имеющий сроки схватывания на уровне строительного гипса, но меньшую водопотребность и более высокую плотность затвердевшего материала.

Таблица 2.8

*Свойства ангидритовых вяжущих*

| Показатель   | Ангидри-<br>товый це-<br>мент | Отделочный<br>ангидритовый<br>цемент | Безобжиго-<br>вый ангидри-<br>товый цемент | Эстрих-<br>гипс |
|--|-------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>   | 2800-2900                     | 2850-2900                            | 3000                                       | 2800-3000       |
| Объемная масса в рых-<br>лонасыпанном состоя-<br>нии, кг/м <sup>3</sup>  | 800-1000                      | 800-1000                             | 1000-1200                                  | 900-1100        |
| Нормальная густота, %  | 35-40                         | 37-43                                | 25-30                                      | 30-35           |
| Сроки схватывания, ч:  |                               |                                      |  |                 |
| начало   | 0,5-2                         | 1-2                                  | 2-4  | 2-3             |
| конец  | 2-4                           | 2-4                                  | 4-8  | 4-6             |
| Предел прочности при<br>растяжении (через 7 сут<br>твердения во влажном<br>воздухе), МПа   | 2-3                           | 3,0-3,5                              | 1-1,5                                      | 1,5-2,5         |
| То же, через 28 сут  | 2,5-4,5                       | 3,5-4,5                              | 1,5-2,5                                    | 2,0-3,5         |
| Предел прочности при<br>сжатии (через 28 сут<br>твердения во влажном<br>воздухе), МПа  | 15-30                         | 25-35                                | 10-20                                      | 15-20           |
| Предел прочности при<br>сжатии трамбованных<br>образцов с песком (1:3)<br>(через 28 сут твердения<br>во влажном воздухе),<br>МПа | 10-25                         | —                                    | 5-15                                       | 10-20           |
| Усадка при твердении<br>пластичных растворов<br>через 90 сут твердения,<br>мм/м  | 0,6                           | —                                    | —  | 0,4             |
| То же, с песком (1:2, 1:3)   | 0,45                          | —                                    | —  | —               |
| Истираемость после 28<br>сут твердения, кг/м <sup>2</sup>  | 0,03-0,06                     | —                                    | —  | 0,03-0,05       |
| Коэффициент водостой-<br>кости   | 0,58-0,62                     | —                                    | —  | 0,6-0,65        |

Известны смешанные ангидритовые цементы: на основе глиноземисто-го цемента (АГЦ), доменного гранулированного шлака (АШЦ) и т.п., обладающие вполне выраженными гидравлическими свойствами.

### **2.1.11. Высокообжиговый гипс (эстрихгипс)**

Высокообжиговый гипс (эстрихгипс) – воздушное вяжущее, продукт обжига любой формы сульфата кальция при температурах 800-1000 °С с последующим помолом. Содержит нерастворимую форму ангидрита (75-85 %), полуводный гипс (8-15 %) и продукт частичного разложения сернистого кальция в виде СаО (2-5 %). Оксид кальция играет роль активизатора гидратации и твердения нерастворимого ангидрита. Таким образом, отпадает необходимость в дополнительном введении таких добавок, как это делают в производстве ангидритовых цементов.

Материал повышенного качества получают из сырья, содержащего до 3-4 % равномерно распределенных доломита или известняка, а также до 5-7 % глинистых примесей.

Природный гипс обжигают в виде щебенки в шахтных (шахтно-полочных) или вращающихся печах, причем при использовании шахтных печей гипсовые породы должны иметь прочность при сжатии не менее 5 МПа. Остывший продукт измельчают в мельницах до остатка на сите № 02 не более 10 %.

Расход условного топлива при обжиге в шахтных печах составляет 8-10 % массы готового продукта.

Для получения продукта высокого качества при термической обработке необходимо выполнение следующие условий:

- быстрое нагревание сырья до температуры обжига;
- кратковременный обжиг при минимально необходимых температурах, обеспечивающих образование нерастворимого ангидрита с высокоразвитой внутренней удельной поверхностью частиц;
- быстрое охлаждение продукта после обжига;
- поддержание в печи окислительной атмосферы, предотвращающей восстановление сульфата кальция (в сульфид кальция).

Схватывание и твердение высокообжигового гипса (так же, как и ангидритового цемента) при затворении его водой обусловлено образованием двуводного гипса из безводного сульфата кальция. Скорость гидратации ангидрита в эстрихгипсе возрастает в условиях щелочной среды, которая образуется при растворении оксида кальция, а также в присутствии сульфатов. Для обеспечения твердения изделий из высокообжигового гипса (так же, как и из ангидритового цемента) они должны находиться во влажном состоянии

в течение 1-2 месяцев, поэтому его иногда называют *гидравлическим гипсом*. Твердению способствует уплотнение массы трамбованием.

По сравнению с другими гипсовыми вяжущими водопотребность эстрихгипса из-за более плотного строения входящих в него частиц ангидрита является самой низкой и составляет 28-35 %. Он медленно схватывается: 2-3 ч (начало), 4-6 ч (конец). Окончание схватывания может растягиваться до 16-36 ч. Эстрихгипс в зависимости от прочности при сжатии образцов в 28-суточном возрасте, изготовленных из теста нормальной густоты, разделяют на 3 марки: 10, 15, 20 МПа. Прочность высокоплотных материалов может достигать 30 МПа и более. Основные свойства вяжущего приведены в табл.2.8.

Из всех гипсовых вяжущих эстрихгипс отличается наибольшими водо- и морозостойкостью, что связано с повышенной плотностью материала и меньшей водопроницаемостью.

Высокообжиговый гипс отличается повышенной стойкостью к истиранию, поэтому его часто применяют для устройства бесшовных (наливных) полов и подготовок под линолеум, а также для подоконных досок, ступеней, искусственного мрамора и др.

### **2.1.12. Безобжиговый гипсовый цемент**

Безобжиговый гипсовый цемент представляет собой продукт тонкого помола природного гипсового камня.

Физико-химической основой получения данного вида цемента является способность высокодисперсных частиц двуводного гипса давать пересыщенные растворы, которые способствуют перекристаллизации гипса и образованию кристаллизационной структуры твердения достаточной прочности. При грубом помоле твердения не происходит.

Для получения цемента с прочностью при сжатии 20-30 МПа тонкость помола должна характеризоваться проходом через сито № 0053 (10000 отв/см<sup>2</sup>) не менее 90 % материала.

Водопотребность гипсового цемента значительно меньше, чем у строительного гипса, и составляет 18-22 %.

Изделия из безобжигового цемента формуют методами трамбования, вибрирования, вибропроката. После формования изделия выдерживают в камере вызревания при комнатной температуре 2-3 дня, а потом сушат в естественных условиях или в сушильных аппаратах (не выше 60 °С).

Безобжиговый гипсовый цемент сравнительно медленно схватывается. При твердении наблюдается усадка размером 2-4 % в зависимости от тонкости помола вяжущего.

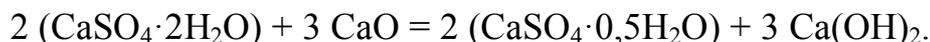
После 28-суточного твердения дальнейшее нарастание прочности не наблюдается. Для ускорения процессов перекристаллизации в вяжущее можно вводить сульфаты, гидросульфаты натрия и алюминия.

Если в гипсовый безобжиговый цемент ввести доменные гранулированные шлаки, кирпичный бой, доломитовую пыль, то водостойкость изделий повышается.

### **2.1.13. Сухие смеси на основе гипса**

Гипс в сочетании с другими вяжущими может входить в сухие смеси, которые удобно хранить и использовать, когда это необходимо, путем затворения нужного количества материала водой.

По способу, предложенному А.В. Волженским, гипсоизвестковые смеси можно получать обжигом двуводного гипса за счет тепла гашения извести. При этом оксид кальция, поглощая в воду, выделяющуюся из дигидрата, переходит в гидроксид; одновременно образуется полугидрат:



Теоретически при этой реакции материалы могут нагреваться от 0 до 300 °С. Практически же процесс обжига гипса следует проводить при 140-160 °С, что достигается выбором соотношения между исходными компонентами. Соотношение гипс : известь устанавливается предварительными испытаниями; обычно оно составляет 1 : (0,5-0,8).

Гипсовый камень и комовую известь отдельно дробят до кусков 5-10 мм, дозируют и размалывают совместно в шаровой мельнице до остатка на сите № 02 не более 5-10 %. Приготовленную смесь направляют в термоизолированный реактор, в котором происходит вышеуказанная реакция.

Гипсово-известковые смеси при затворении водой схватываются через 10-20 мин. На их основе можно получать растворы и бетоны марок 25-75 (прочность при сжатии ~ 2,5-7,5 МПа).

В гипсово-известковые материалы целесообразно вводить активные минеральные добавки в количестве 0,5-1 мас. ч. на 1 мас. ч. смеси гипса и извести. При этом они приобретают способность твердеть во влажной среде, повышается их морозостойкость.

Высокой эффективностью характеризуется изготовление гипсово-известковых сухих смесей из гипсовых отходов, в частности от производства фосфорных удобрений. В этом случае исключаются затраты топлива на обжиг фосфогипса (фосфополугидрата).

Особое место занимают сухие гипсовые смеси для устройства самонивелирующихся (самовыравнивающихся) стяжек оснований полов, которые изготавливают преимущественно на основе высокопрочного гипсового или ангидритового вяжущего с добавкой, повышающей водостойкость (цемент, шлак и др.). Для снижения расхода вяжущего в смесь вводят заполнители, например кварцевый песок. Такие смеси имеют марки 10 и 15 и должны удовлетворять следующим требованиям:

|  |     |
|--|-----|
| Консистенция (расплыв по прибору Суттарда)             |     |
| через 15 мин после смешения с водой, мм, не менее      | 250 |
| Сроки схватывания, мин:                                |     |
| начало, не ранее                                       | 40  |
| конец, не позднее                                      | 180 |
| Предел прочности при сжатии через 1 сут, МПа, не менее |     |
| для марки 10   | 3,5 |
| для марки 15   | 6   |
| То же, в сухом состоянии                               |     |
| для марки 10   | 10  |
| для марки 15   | 15  |
| Коэффициент водостойкости, не менее                    | 0,5 |

Устройство самонивелирующихся стяжек заключается в приготовлении раствора литейной консистенции, его подаче к месту использования и распределению на поверхности основания пола. Раствор образует ровную поверхность, готовую для укладки линолеума или других материалов. Твердение стяжки заканчивается через 3-4 ч.

#### **2.1.14. Полимергипс**

В последние годы все шире применяются гипсополимербетоны на основе гипсовых вяжущих в сочетании с полимерами. Введение смол (карбамидной, фенолформальдегидной, фенолфурфурольной, меламиноформальдегидной и др.) позволяет существенно повысить прочность при сжатии, растяжении и изгибе в 2-3 раза, а иногда и более. Положительное влияние смол достигается только при тепловой обработке в течение 15-20 ч, в ходе которой

происходит полимеризация органического компонента, заполняющего поры гипсового камня. Полимеризованные добавки способствуют образованию сетчатой структуры, положительно влияющей на физико-механические свойства затвердевшего гипса.

Кажущаяся пористость гипсовых материалов, приготовленных обычным способом, составляет 50-60 %, а полимергипсовых – 10-12 %. Коэффициент водостойкости полимергипса в зависимости от вида смолы колеблется в пределах 0,65-0,9.

Образцы на основе гипса, гипсовых растворов и бетонов с добавлением полимеров характеризуются полной водонепроницаемостью при испытании по методу трубки в течение 30 сут (при высоте столба воды 350 мм).

Истираемость полимергипсовых материалов составляет 0,10-0,14 г/см<sup>2</sup>, что в 2-4 раза ниже по сравнению с ангидритовыми.

Все шире применяются быстротвердеющие полимерминеральные отделочные материалы, образующие прочное и стойкое покрытие с красивой фактурой. Так, разработаны составы отделочных растворов и технология их применения для отделки панелей наружных стен в заводских условиях.

В качестве примера можно привести следующие составы, мас. %:

|                                       |          |
|---------------------------------------|----------|
| Гипс полуводный                       | 8,6-12,7 |
| Портландцемент белый                  | 5,0-7,8  |
| Высокоактивный кремнезем              | 0,4-0,8  |
| Латекс (100 % концентрации)           | 1,4-4,3  |
| ПАВ                                   | 0,1-0,4  |
| Коллоиды высокомолекулярного вещества | 0,1-0,2  |
| Наполнитель                           | 72-63    |
| Вода                                  | 12,5-11  |

Водовяжущее отношение составляет 0,4-0,42. Объемная масса 1800-1850 кг/м<sup>3</sup>. Предел прочности при сжатии в сухом состоянии, МПа, через 1 сут – 7-10, через 28 сут – 35-40.

Качество получаемого раствора зависит от порядка загрузки компонентов в смеситель. Рекомендуется следующая последовательность: вода, раствор стабилизатора, кремнезем, латекс, замедлитель, гипс, цемент, песок. Можно также вначале готовить гипсоцементнополимерное вяжущее, а потом добавлять наполнитель.

Отделочные растворы наносят на холодные, горячие, сухие и влажные поверхности конструкций из различных материалов. Начало схватывания на поверхности – 5-10 мин. Время высыхания покрытия – 1-4 ч.

Гипсополимерные растворы можно использовать не только для отделки поверхностей, но и для их шпаклевки и выравнивания, крепления керамической плитки, настенной росписи и др. Стены, отделанные гипсополимерцементопесчаными растворами, "дышат", не препятствуя миграции пара. Составы можно гидрофобизировать с помощью соответствующих добавок.

### **2.1.15.        *Изделия на основе гипсовых вяжущих***

Изделия на основе гипса очень разнообразны: плиты и панели для перегородок, листы для обшивки стен, перегородок и перекрытий, плиты и фасонные изделия для теплозвукозащитных и декоративных облицовок, наливные полы, блоки и панели ограждающих конструкций, санитарно-технические кабины и др.

Наличие значительных запасов гипсового сырья, простота его переработки с низкими удельными расходами топлива и электроэнергии обусловили развитие технологий различных изделий на основе гипса и их широкое распространение. Высокая скорость схватывания и твердения полугидрата обеспечивает возможность изготовления продукции на поточных автоматизированных линиях высокой производительности. Технологический цикл является коротким, а для размещения формовочного оборудования требуются небольшие площади. По этим причинам производство гипсовых изделий имеет высокие технико-экономические показатели. Так, на изготовление 1 м<sup>2</sup> перегородок из керамического кирпича расходуется 17 кг условного топлива, из силикатного кирпича – 16, из гипсовых плит и прокатных панелей – 5,7 и 5,1 кг соответственно.

Несмотря на высокую прочность, α-полугидрат находит весьма ограниченное применение в технологии производства изделий из-за повышенной хрупкости полученной продукции.

Строительный гипс применяют для изготовления различных изделий и деталей обшивочных листов, плит для перегородок, листов сухой штукатурки, архитектурных деталей. Гипсовые изделия ценятся за невысокую объемную массу, малую тепло- и звукопроводность, огнестойкость, гигиеничность, архитектурную выразительность. Строительные изделия из гипса относят к негорючим материалам.

Изделия из гипса характеризуются постоянным объемом, поэтому нет необходимости комбинировать гипс с заполнителями, но при изготовлении изделий из гипсобетона улучшаются пластические свойства масс, уменьшается удельный расход вяжущего, снижается формовочная влажность.

При твердении гипса на поверхности раздела гипс – заполнитель не происходит химических реакций и не проявляется истинной адгезии; зерна заполнителя в гипсовой матрице связываются вследствие механического заанкеривания (зацепления). По этой причине гипсобетон повышенной прочности не изготавливают.

В зависимости от вида используемого заполнителя гипсобетоны подразделяют на следующие виды:

- тяжелые с крупным и мелким заполнителем (последние обычно называют растворами);
- легкие на пористых (гипсошлакобетон, гипсокерамзитобетон и т.п.) и органических заполнителях (гипсоопилкобетон, гипсофибробетон и др.);
- ячеистые, поризованные (газогипс, пеногипс и т.п.).

Для получения поризованных гипсовых материалов (порогипса) с объемной массой 400-800 кг/м<sup>3</sup> применяют порообразующие добавки. Назначение газо- и пенообразователей – дополнительно создавать воздушные поры (от 20 до 60 %) в гипсовых растворах в период от начала перемешивания до начала схватывания. Наиболее широко применяют пеногипс, причем в качестве пенообразователей используют различные моющие средства.

К числу газообразователей относятся: смесь молотого известняка с сульфатом алюминия; алюминиевая пудра с известью, пероксид водорода с катализаторами разложения и др.

Для защиты гипсовых изделий от воздействия влаги в процессе складирования, транспортировки, монтажа и эксплуатации используют *гидрофобизирующие добавки*. Их вводят во время приготовления смеси или наносят на готовое изделие. Второй способ обычно более эффективен и экономичен. Гидрофобизирующий эффект добавок ограничен во времени.

Для повышения прочности изделий на растяжение применяют армирование. В сочетании с гипсовыми вяжущими наиболее целесообразно использовать различные волокнистые материалы, в частности стекловолокнистые (стекловату, стеклонити, стеклоткань и т.п.).

Технология изготовления изделий состоит из следующих операций:

- доставка и хранение исходных материалов;
- дозирование и смешивание компонентов;
- формование изделий;
- сушка изделий;
- обработка, комплектация и складирование;
- удаление и утилизация отходов.

Гипсовые вяжущие транспортируют в основном в насыпном виде в специальных вагонах или автоцементовозах, хотя возможны поставки и в мешках, что нежелательно. Гипс хранят в силосах, в которых предусматривают продувку сжатым воздухом для предотвращения зависания и слеживания материала. Для транспортировки наиболее целесообразно использование пневмотранспорта. При небольших расстояниях и невысокой производительности предприятия можно применять шнековые и ленточные транспортеры.

Гипсовые вяжущие и заполнители дозируют в основном по массе, а воду и водные растворы добавок – по объему.

При изготовлении крупноразмерных изделий гипсовые смеси готовят в смесителях непрерывного действия. Если изделия формируют с технологическими паузами, то применяют периодические смесители.

Различают растворные или бетонные смеси литой (литьевой), полужесткой и жесткой консистенции. Подвижность массы *литой* консистенции такова, что позволяет заполнить форму без внешних побуждений. В этом случае масса напоминает жидкую сметану. *Полужесткие* массы самостоятельно не растекаются, поэтому форму заполняют с помощью легкой вибрации. Для *жестких* масс требуются вибрирующие или прессующие устройства, чтобы уплотнить рыхлую полусухую смесь гипсового вещества с заполнителем.

Для предотвращения комкования гипса и хорошего перемешивания составляющих компоненты равномерно загружают в заполненную водой вращающуюся мешалку. Если гипсобетонная масса содержит стекловолокно, то его следует предварительно перемешать всухую с песком и подать смесь вместе с гипсом или сразу после него. Тяжелый песок ускоряет равномерное распределение гипса по объему и предотвращает свойлачивание волокнистого материала. Для приготовления литьевых гипсовых растворов необходимо активное турбулентное перемешивание, которое достигается при использовании лопастных смесителей.

После разгрузки смеситель чистят и промывают для удаления образовавшегося дигидрата, влияющего на процесс схватывания смеси.

Формование включает в себя следующие процедуры:

- подготовка формующего оборудования (чистка, сборка, смазка форм);
- укладка и распределение гипсобетонной смеси;
- разравнивание смеси и заглаживание поверхности (если требуется);
- уплотнение заготовки (прессование, вальцевание, вакуумирование, вибрирование);
- расформовывание (распалубка) – извлечение готовых изделий из форм.

При непрерывном формовании требуется равномерная подача смеси с постоянными сроками схватывания. Из-за короткого периода удобоукладываемости гипсовые смеси следует подавать в формующие устройства кратчайшим путем.

Время формования составляет 5-60 мин. Высокое качество поверхностей форм позволяет получать из литьевых смесей изделия, не требующие дальнейшей обработки.

Непрерывное формование на бесконечной ленте может осуществляться двумя способами:

- 1) гипсобетонную смесь укладывают между непрерывно движущимися картонными лентами сверху и снизу, которые выполняют функцию формы и арматуры, а также предотвращают прямой контакт гипса с формующим, транспортирующим и сушильным оборудованием;
- 2) гипсобетонную массу укладывают на непрерывную стальную ленту, а сверху эту смесь прижимают непрерывной резиновой лентой.

При уплотнении часть воды, не использованная для гидратации, отделяется, что повышает прочность изделий и сокращает время их сушки. Уплотнение сопровождается началом схватывания и продолжается до тех пор, пока не наступит конец схватывания. Прессование изделий обеспечивает высокое качество уплотнения изделий, однако требует установки дорогостоящего оборудования периодического действия, которое имеет невысокую производительность, а также ограничивает номенклатуру продукции.

Широкое распространение приобрел непрерывный способ формования путем уплотнения с помощью валков – прокат, позволяющий получать плоские изделия широкой номенклатуры любых размеров по длине. Большие разбросы по толщине изделий (типичный недостаток при прессовании) сведены при прокате до минимума, поскольку на конвейере обеспечивается калиб-

ровка изделий. Вибрирование для уплотнения смеси возможно лишь в исключительных случаях.

Изделия небольших размеров допускается вынимать из форм, не дожидаясь конца схватывания, тогда как крупногабаритные или объемные элементы можно расформовывать только после окончания гидратации гипса, так как только к этому времени достигается максимальная прочность влажной гипсовой отливки.

Изделия после извлечения из форм сушат до влажности 1-10 % в зависимости от условий применения. Применяют естественную сушку на воздухе либо искусственную сушку в тепловых установках. Первый способ требует меньших капитальных вложений и энергозатрат, но связан с необходимостью использования больших производственных площадей и оборотных средств. Колебания климатических условий влияют на сушку и затрудняют обеспечение заданной конечной влажности изделий.

Искусственную сушку производят в сушилках камерного, конвекционного или туннельного типа. Изделия передвигаются на вагонетках, пластинчатых транспортерах или многоярусных роликовых конвейерах. В качестве сушильного агента используют теплый воздух или разбавленные отходящие газы. Сушку начинают при температуре ~ 90 °С, а заканчивают при ~ 50 °С.

Готовые изделия хранят на закрытых складах.

В процессе изготовления гипсовых изделий образуются различные отходы: смесь, остающаяся после заполнения формы и заравнивания поверхности; вода, содержащая гидратированный гипс, после чистки оборудования; куски затвердевшего гипса после расформовывания изделий; гипсовая пыль.

Отходы гипсовой смеси можно использовать для изготовления мелких гипсовых камней. Гипсосодержащую воду направляют в отстойники, откуда отстоянную воду берут для промывки оборудования. Осевший в отстойниках шлам и куски затвердевшего гипса измельчают и добавляют в формы при производстве крупногабаритных изделий (как наполнитель). Пыль используют в качестве регулятора сроков схватывания.

#### *2.1.15.1. Технологическая схема производства гипсокартонных листов (сухой штукатурки)*

*Гипсокартонные листы (ГКЛ), или гипсовая сухая штукатурка, представляют собой комбинированные изделия, состоящие из гипсового сердечника, оклеенного со всех сторон (кроме поперечных торцов) специальным*



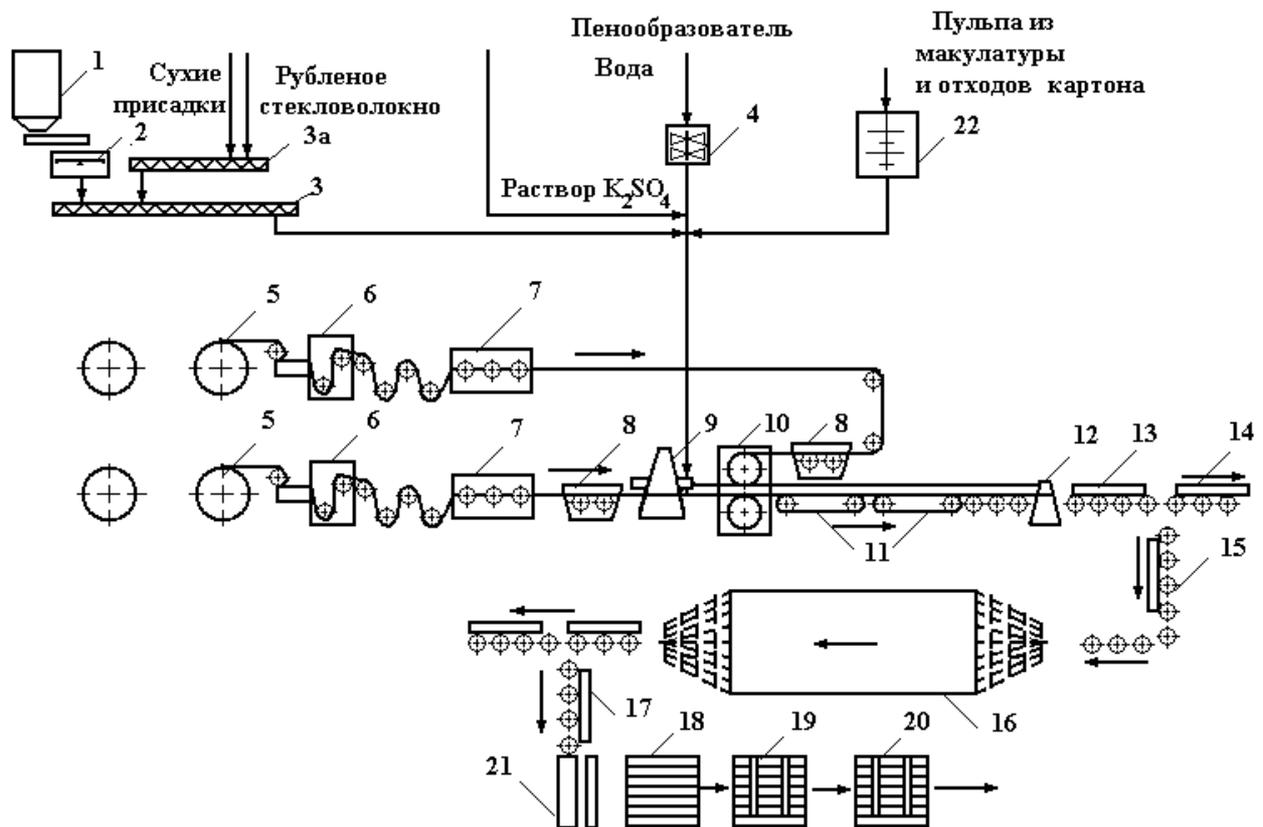


Рис. 2.23. Технологическая схема производства гипсокартонных листов:

1 – бункер гипсового вяжущего; 2 – ленточный питатель; 3, 3а – шнековый смеситель; 4 - пеногенератор; 5 – картон в рулоне; 6 – узел размотки; 7 – натяжное устройство; 8 – ванна для намазки картона; 9 – гипсобетономешалка; 10 – узел формовки; 11 – конвейер схватывания; 12 – отрезной станок; 13 – рольганг (роликовый конвейер); 14 – конвейер забракованных листов; 15 – линия влажных листов; 16 – многоярусная туннельная сушилка; 17 – линия сухих листов; 18 – штабелеукладчик; 19 – упаковка штабелированных листов; 20 – упаковка листов в термоусадочную пленку; 21 – стол обрезки и склейки; 22 – резервуар для пульпы

Волокно, чаще бумажное, вводят в состав гипсовой смеси для уменьшения хрупкости плит, повышения их сопротивляемости растрескиванию во время сушки и переноски, при забивании гвоздей и др. Бумагу совместно с образующимися в производстве отходами картона предварительно измельчают в молотковой дробилке и волоконной мельнице (см. рис.2.24), а затем хранят в виде пульпы (суспензии) в резервуаре 22, снабженном мешалкой.

Рулоны картона 5 устанавливают на тележках или суппортах, прикрепляемых к раме формирующего стола. Нижний (лицевой) и верхний (тыльный) непрерывные листы картона, предварительно смазанные клеем в ваннах 8, подают на пост формовки 10. Нижний лист картона по продольным кромкам перегибают кромкозагибочным устройством под углом. Гипсовый раствор из

гипсомешалки 9 непрерывно подают на движущуюся ленту нижнего картона, а сверху накрывают верхним картоном. Листы формируют валками, расстояние между которыми определяет толщину готового изделия.

Гипсокартонная непрерывная лента поступает на конвейеры схватывания (ленточно-роликовые транспортеры) 11, где она находится 30-40 мин без добавок ускорителей или 4-8 мин в присутствии ускорителей твердения. Скорость движения ленты может варьироваться в пределах 8-16 м/мин (в зависимости от сроков схватывания гипса). В конце конвейера установлен отрезной станок (нож, ножницы) 12, где ленту разрезают на листы длиной от 1,2 до 10 м. Разрезанные гипсокартонные листы ускоряющим рольганговым транспортером 13 переводят на поперечный конвейер 15, где одновременно с поворотом их кантуют для того, чтобы они могли проходить через сушилку лицевой стороной вверх во избежание ее повреждения.

Для сушки используют многоярусные туннельные сушилки (6-12-ярусные) 16, куда листы загружают с помощью загрузочно-подъемных конвейеров. Во входной зоне температура сушильного агента достигает 170 °С, а на выходе не превышает 100 °С. Продолжительность сушки – около 1 ч. Влажность листов на выходе из сушилки составляет 1-2 %.

Далее листы охлаждают и конвейерами 17 направляют на посты обрезки и склейки 21, укладки 18, упаковки 19-20.

Возможно изготовление листов с трехслойным сердечником: гипс – пеногипс – гипс.

Прочность сцепления картона с гипсовым сердечником должна быть выше, чем прочность картона при растяжении. Прочность листов при изгибе характеризуют следующим показателем: образец размером 450x150 мм, уложенный на две опоры, отстоящие друг от друга на расстоянии 350 мм, должны выдерживать сосредоточенную нагрузку не менее 2 МПа (20 кгс) при толщине листа 8 мм и не менее 2,5 МПа (25 кгс) при толщине 10 мм.

Сухая штукатурка относится к группе трудногораемых материалов и является хорошим огнезащитным материалом; обладает теплозащитными свойствами. Листы имеют коэффициент теплопроводности в 3,5 раза ниже, чем у кирпичной кладки. ГКЛ толщиной 10 мм обеспечивают защиту от звука 42 дБ, что соответствует звукоизоляции стены в полкирпича.

Листы имеют высокую гибкость, мало деформируются при изменениях температуры и влажности воздуха.

ГКЛ обладают архитектурной выразительностью и высокой экономической эффективностью; их употребляют для внутренней отделки помещений, заменяя мокрую штукатурку, например, для облицовки бетонных и кирпичных стен, изготовления перегородок в помещениях с относительной влажностью воздуха не более 70 %, для обшивки подвесных потолков; они пригодны в качестве огнезащитных материалов в потолочных и кровельных (чердачных) конструкциях. Однако следует отметить и их недостатки: повышенную хрупкость, пониженную водостойкость и прочность (особенно на изгиб), невозможность механической обработки (например шлифовки), замены поврежденного участка.

#### *2.1.15.2. Технологическая схема производства гипсоволокнистых листов*

В *гипсоволокнистых листах (ГВЛ)* армирующие бумажные волокна расположены не на поверхности изделий, а равномерно распределены по всей их толщине.

Макулатуру подвергают распушке мокрым или сухим способом. Одностадийную распушку – расщепление на отдельные тонкие волокна – производят в гидروطителе. Впоследствии волокна создают в формовочной массе армирующую сетку, придающую изделию прочность и эластичность. В зависимости от продолжительности размола образуется *жирная* или *тощая* масса. Жирной называют такую, в которой волокна при обработке расщепляются в продольном направлении на тончайшие волокна. Если при измельчении изменяются лишь размеры волокон по длине без существенного их расщепления, то получается тощая масса. Бумажную пульпу центробежным насосом или через спускной клапан подают в вертикальный промежуточный бак или бассейн, где ее непрерывно перемешивают. Поддержание волокна во взвешенном состоянии обеспечивает постоянную концентрацию суспензии (обычно 2-2,2 %).

Для производства ГВЛ используют гипсовое вяжущее марок Г-4 – Г-7, бумажную макулатуру марок МС-10 и МС-11 (ГОСТ 10700-84) и воду.

Размеры листов, мм: длина 2500-3600, ширина 1200, толщина 10, 12, 14, 16, 19. Плотность изделий при толщине ГВЛ 10 и 12 мм не более 1250 кг/м<sup>3</sup>, при толщине 14-19 мм - не более 1200 кг/м<sup>3</sup>.

ГВЛ изготавливают на поточных конвейерных линиях производительностью 450-1500 м<sup>2</sup>/ч по сухому и мокрому способу. Линия производства ГВЛ *сухим способом* изображена на рис.2.24.

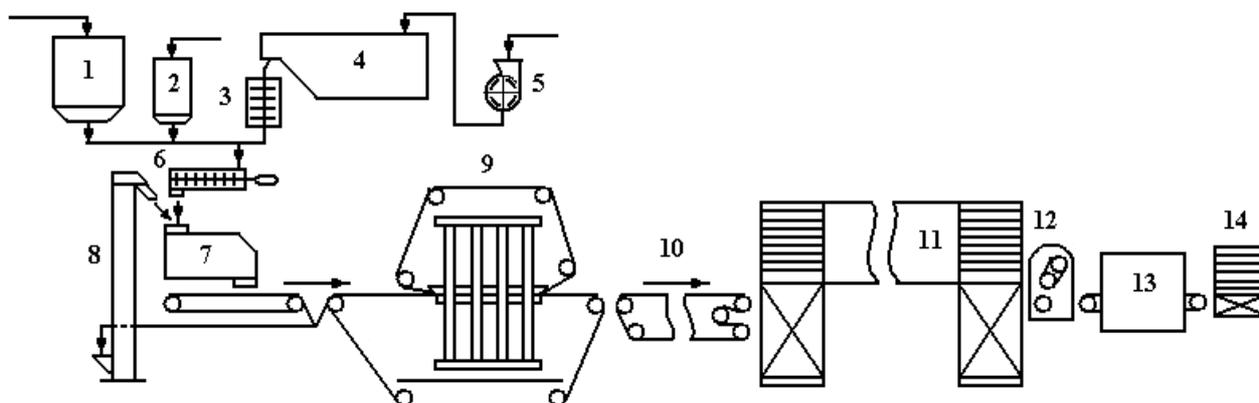


Рис. 2.24. Технологическая линия производства гипсоволокнистых листов по сухому способу:

1 – бункер гипсового вяжущего; 2 – бункер шлифовальной пыли; 3 – волоконная мельница; 4 – бункер для дробленой макулатуры; 5 – молотковая дробилка; 6 - смеситель; 7 – настилочная машина; 8 – элеватор; 9 – пресс; 10 – конвейер твердения листов; 11 – многоярусная сушилка; 12 – участок шлифования и нанесения покрытий на листы; 13 – одноярусная сушилка; 14 – стопировщик листов

Макулатуру измельчают в молотковой дробилке 5 на обрывки размером с почтовую марку и пневмотранспортом направляют в бункер 4, из которого дозируют в мельницу тонкого помола (волоконную) 3 для ее распушки до волокон.

Гипсовое вяжущее из бункера 1, волокно и пыль от шлифовки готовых плит дозируют по массе в требуемой пропорции и смешивают в быстроходном смесителе непрерывного действия 6. Полученную смесь подают в приемный бункер настилочной машины 7. С помощью системы шнеков, скребков и других устройств, имеющих в настилочной машине, гипсоволокнистую смесь равномерно распределяют на ленточном конвейере шириной около 2600 мм и подают на водопроницаемую ленту для подпрессовки путем прокатки валком. Уплотненный материал увлажняют из форсунок, установленных над лентой, а затем снизу через водопроницаемую ленту вакуумируют с целью удаления воздуха и насыщения гипсоволокнистой массы водой.

Влажный гипсоволокнистый ковер поступает под гидравлический пресс 9, совершающий возвратно-поступательное движение: прессование с

синхронным движением совместно с гипсоволокнистым ковром и возвращение в исходное положение. Сформованную ленту разрезают струей воды на листы заданного размера.

После схватывания на конвейере 10 изделия с влажностью 27-30 % через накопитель поступают в многоярусную туннельную сушилку 11. На выходе из сушилки влажность листов обычно не превышает 1,5 %.

Высушенные листы шлифуют в верхней плоскости, а затем отшлифованную поверхность обрабатывают водным раствором латекса, который устраняет "меление" поверхности и защищает ее от воздействия влаги. Латексное покрытие полимеризуют в одноярусной сушилке 13, где одновременно удаляется вода, введенная с латексом.

Далее ГВЛ передают на пост раскроя на требуемый формат с последующей штабелировкой (стопировкой), упаковкой в полиэтиленовую термоусадочную пленку. Готовые стопы хранят на складе, откуда отгружают потребителю.

Технология производства ГВЛ *по мокрому способу* отличается от сухого тем, что распушку макулатуры производят в одну стадию в водном растворе.

Бумажную пульпу смешивают с гипсовым вяжущим и замедлителем схватывания гипса. Из смесителя гипсоволокнистая масса по наклонному желобу попадает в камеру плоскосеточной (настилочной) машины. Из нее пульпа непрерывно выливается на бесконечное движущееся сукно, которое перемещается горизонтально над камерами вакуум-отсоса. При этом гипсоволокнистый слой обезвоживается и в конце горизонтального участка переводится на форматный барабан (валок). Гипсование сукна плоскосеточной машины предотвращают интенсивной промывкой водой. Избыточную воду после отстойника возвращают на мокрую распушку.

После достижения отформованным слоем требуемой толщины нож или струна разрезает слой, отделяя его от барабана. Листы нужного размера складывают в штабель, переслаивая их металлическими пластинами. В штабеле идет предварительное твердение ГВЛ, затем листы направляют на сушку. Поверхности листов после сушки можно обрабатывать шлифовальной наждачной машиной. После калибровки и шлифовки листы складывают штабелеукладчиком на поддон в стопы, скрепляют их и отправляют на склад или потребителю.

ГВЛ имеют равномерную эластичную внутреннюю структуру, а значит, повышенную прочность на изгиб, удар, хорошо удерживают гвозди и шурупы, обрабатываются обычными инструментами, сохраняют форму при высушивании и увлажнении, обеспечивают хороший микроклимат в жилых помещениях, обладают высокой звукоизолирующей способностью. ГВЛ относятся к негорючим строительным материалам.

ГВЛ используют для внутренней отделки зданий – сухой штукатурки стен, а также в качестве элементов сборных перегородок, оснований под полы, подвесных потолков в помещениях с сухим, нормальным (без ограничения температуры эксплуатации) и влажным (при температуре внутреннего воздуха до 24 °С) режимами.

### *2.1.15.3. Технологическая схема производства стеновых блоков и гипсовых плит*

Мелкие бетонные блоки (или стеновые камни) выпускают сплошными и пустотелыми из чистого гипса плотной или ячеистой структуры, а также из легких бетонов с пористыми заполнителями. При этом в качестве вяжущего используют строительный и другие виды гипса, ГЦПВ.

Размеры гипсовых камней следующие: 390x190x188 мм и 390x90x188 мм. Камни из легких бетонов с пористыми заполнителями изготавливают также размером 250x120x140 мм.

Марки камней по прочности могут быть от 1,5-2,5 до 7,5-10 МПа (от 15-25 до 75-100 кгс/см<sup>2</sup>). Средняя плотность 1200-1650 кг/м<sup>3</sup>.

Плиты для перегородок имеют большие размеры: 900x300x100(80); 800x400x100(80); 600x300x100(80); 667x500x100(80). Дополнительно выполняют пазы на торцевых гранях плит или пазы и выступы на всех гранях. Последняя конструкция более совершенна. Для их производства используют полуводный гипс марок Г-2 – Г-7. Могут вводиться минеральные или органические заполнители.

Плиты имеют среднюю плотность 900-1400 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии – не менее 5 МПа, а при изгибе – не менее 2,4 МПа.

Отпускная влажность блоков и плит не более 12 %.

Существуют различные способы формования изделий.

Стеновые блоки и плиты в виде полнотелых пустотелых прямоугольных параллелепипедов обычно производят на карусельных (роторных) установках. Используют машины различных типов с производительностью по

блокам 800 шт/ч, по плитам – 280 шт/ч (500 тыс. м<sup>2</sup> в год при трехсменной работе), энергоемкость 27 кВт/ч. Формовочное отделение цеха, в котором установлена карусельная машина производительностью 500 тыс. м<sup>2</sup> перегородочных плит в год, занимает площадь всего 70-80 м<sup>2</sup>.

Плиты можно также выпускать на кассетной установке периодического действия.

На рис. 2.25 изображена сокращенная схема производства изделий с использованием карусельной машины.

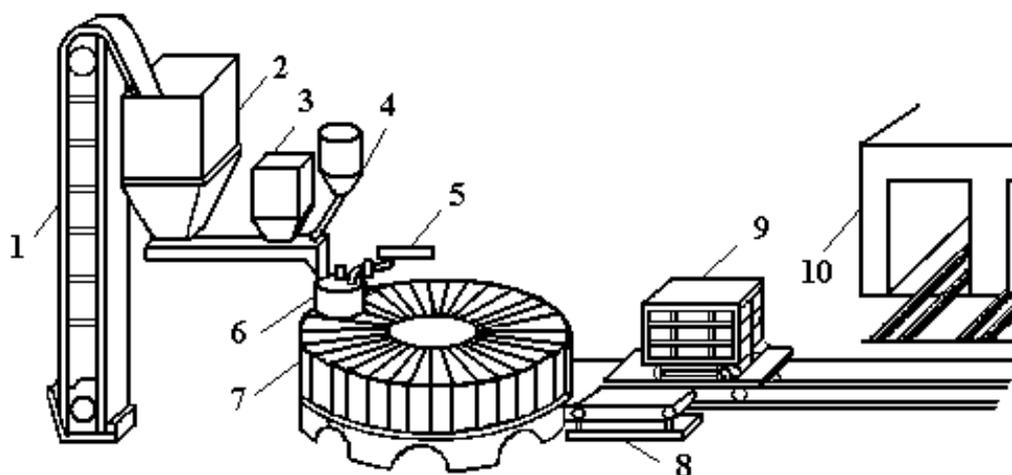


Рис. 2.25. Принципиальная схема производства гипсовых плит (стеновых блоков):

1 – элеватор; 2 – дозатор гипсового вяжущего; 3 – дозатор опилок; 4 – дозатор ускорителя схватывания; 5 – подача воды; 6 – гипсобетонотомешалка; 7 – карусельная формующая машина; 8 – транспортер; 9 – сушильная вагонетка; 10 – туннельная сушилка

Гипсовое вяжущее, добавки (если они используются) и ускоритель схватывания дозируют и перемешивают в шнеке (на схеме не показан). В качестве ускорителя обычно используют дробленые отходы производства или порошок природного гипса. Полученную сухую смесь направляют в лопастной смеситель (гипсомешалку) 6, установленный над формующей машиной 7. Туда же поступает вода.

Основным агрегатом является карусельная машина. На ее столе расположено 28 форм. Гипсовую массу заливают в формы из смесителя, смонтированного таким образом, чтобы его выпускное отверстие находилось над одной из форм карусельной машины (в некоторых конструкциях сразу заполняют две формы). Вращение стола осуществляется периодически на

1/28 окружности. За один оборот стола каждая форма проходит последовательно следующие операции: при первой остановке форму смазывают, при второй - заполняют массой, от 3-й до 24-й – в форме происходит схватывание массы, при 25-й и 26-й – раскрывание стенок формы, при 27-й – полное опускание передней стенки, при 28-й – выталкивание гипсовой плиты из формы на ленточный конвейер.

С помощью пневмосъемника или гидравлического захвата плиты с транспортера 8 снимают и укладывают на сушильные вагонетки 9. Электропередаточная тележка направляет вагонетки в сушилку 10. Высушенные плиты сортируют, обрезают, комплектуют и пакетируют.

#### *2.1.15.4. Технологическая схема производства крупногабаритных гипсобетонных панелей*

Крупногабаритные панели получили широкое применение при монтаже межкомнатных и межквартирных перегородок. Такие панели выпускают размером на комнату (шириной до 4 м, длиной до 6,6 м, толщиной 60, 80 и 100 мм) с дверными проемами, вырезами или без них. При объемной массе бетона  $1250 \text{ кг/м}^3$  толщину панели принимают равной 80 мм, при объемной массе  $1000 \text{ кг/м}^3$  – 100 мм.

Для увеличения монтажной прочности и жесткости панели армируют деревянными каркасами. Отпускная прочность бетона панелей должна быть не менее 3,5 МПа при влажности не более 8 %.

Гипсобетонные панели обычно изготавливают из строительного гипса, песка и древесных опилок; их соотношение по объему 1,15:1:1 (по массе 1:1:7). Песок можно заменить шлаком (гипс : шлак : опилки = 1:1:1). Если вместо строительного гипса использовать ГЦПВ (вяжущее : песок : опилки = 1:1:1), то панели можно применять для устройства перегородок в помещениях с повышенной влажностью.

Высокопроизводительным (но не единственным) способом изготовления крупногабаритных панелей является их формование на прокатных станах (рис. 2.26).

Прокатный стан ГПС-12 рассчитан на выпуск изделий с максимальными размерами 6000x2950x120 мм и имеет производительность 600 тыс.  $\text{м}^2/\text{год}$  (при двухсменной работе), т.е. в час можно получить 236  $\text{м}^2$ .

Сухие компоненты дозируют по объему ленточными питателями 4 в гипсобетоносмеситель непрерывного действия 5. Сюда же подают воду и за-

медлители схватывания гипса. Полученную смесь непрерывным потоком подают на несущую ленту прокатного стана *14*, куда предварительно укладывают деревянные арматурные каркасы. Прокатный стан *14* состоит из рамы, нижней (несущей) и верхней резиновых лент, шнека-укладчика *10*, вибробалки, калибрующих барабанов, обгонного конвейера (рольганга) *9* и кантователя (опрокидывателя) *8*.

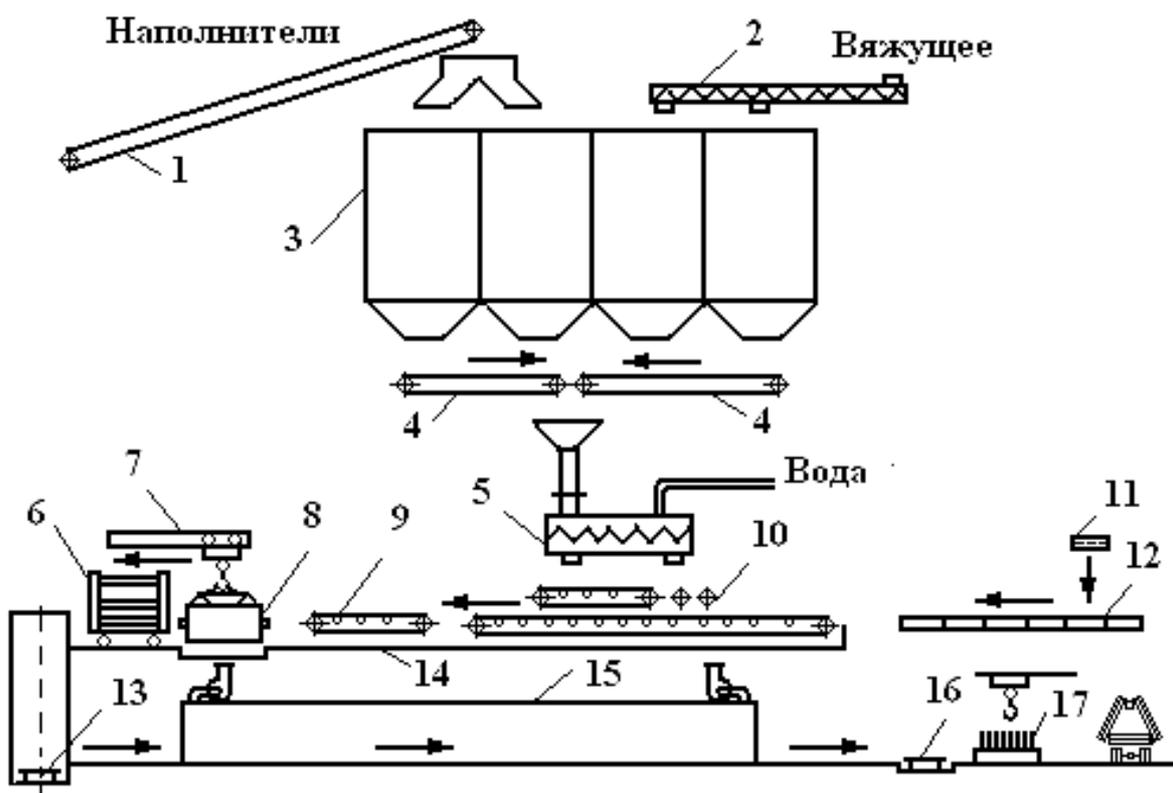


Рис. 2.26. Технологическая схема изготовления панелей методом проката: *1* – скребковый транспортер; *2* – шнековый транспортер; *3* – бункер; *4* – ленточный питатель; *5* – гипсобетонсмеситель; *6* – кассетная тележка; *7* – мостовой кран (электротельфер); *8* – кантователь; *9* – обгонный конвейер (рольганг); *10* – шнек-укладчик; *11* – закладные элементы; *12* – верстак сборки арматурных каркасов; *13* – траверсная тележка; *14* – прокатный стан; *15* – туннельная сушилка; *16* – траверсная тележка; *17* – склад готовой продукции

На первом участке стана осуществляют прием арматурных реечных каркасов, на втором – укладку бетонной смеси, на третьем – твердение изделий, на четвертом – их автоматическую распалубку и поворот в вертикальное положение. Лента, находясь под укладчиком *10*, опирается на балку, вибрация которой способствует лучшему распределению и уплотнению массы.

Калибровку панелей осуществляют при прохождении их между валками, расположенными под нижней и верхней лентами. На обгонном рольганге

9 панели отделяются друг от друга. На кантователе 8 панель поворачивают в почти вертикальное положение, захватывают с помощью строп и электро-тельфером 7 перегружают на кассетную тележку 6. Последнюю с помощью траверсной тележки 16 перемещают в туннельную сушилку 15.

Длительность сушки зависит от температуры сушильного агента и количества влаги в панелях. Для сушки применяют разбавленные топочные газы. Влажность свежееотформованных панелей колеблется в пределах 28-35 %, максимально допустимая остаточная влажность после сушки – 8 %. При высокой влажности гипсобетона появляются трещины при сушке. Нежелательно применять для каркасов сухую древесину, т.к. она поглощает влагу и набухает, а сам гипсобетон, теряя воду, дает усадку. В связи с этим для сушки панелей обычно используют прямоточные сушила, в которых загружаемые панели с высокой влажностью обогревают вначале наиболее горячими газами. Кратковременный прогрев панелей при 100 °С и скорости движения теплоносителя 1,5-2 м/с значительно ускоряет процесс сушки. Повышенная влажность изделий в начальном периоде сушки предохраняет их от появления трещин. Теплоноситель постепенно насыщается влагой и охлаждается. Для предотвращения вторичного увлажнения изделий длину туннеля обычно ограничивают 60 м. При температуре сушильного агента около 130 °С и скорости его движения 2,1 м/с длительность сушки составляет 20-24 ч.

Высушенные изделия траверсной тележкой 16 подают на склад готовой продукции 17, обслуживаемый краном.

Вместо арматуры из реек можно применять армирующие волокна (бумажные, древесные, солому), получая *гипсоволокнистые панели*. Их производство складывается из следующих операций: подготовка волокнистой пульпы – дозирование компонентов – смешение – отливка изделия на сетке и удаление избытка воды – уплотнение панелей на прессе с доведением их толщины до заданного размера – сушка – обрезка кромок – штабелирование.

Влажность гипсоволокнистых панелей после прессования составляет 35-40 %, после сушки – 2-3 %.

#### *2.1.15.5. Технологическая схема производства санитарно-технических кабин*

На рис. 2.27 в качестве примера производства объемных гипсовых элементов приведена технологическая схема выпуска санитарно-технических кабин на основе гипсового вяжущего.

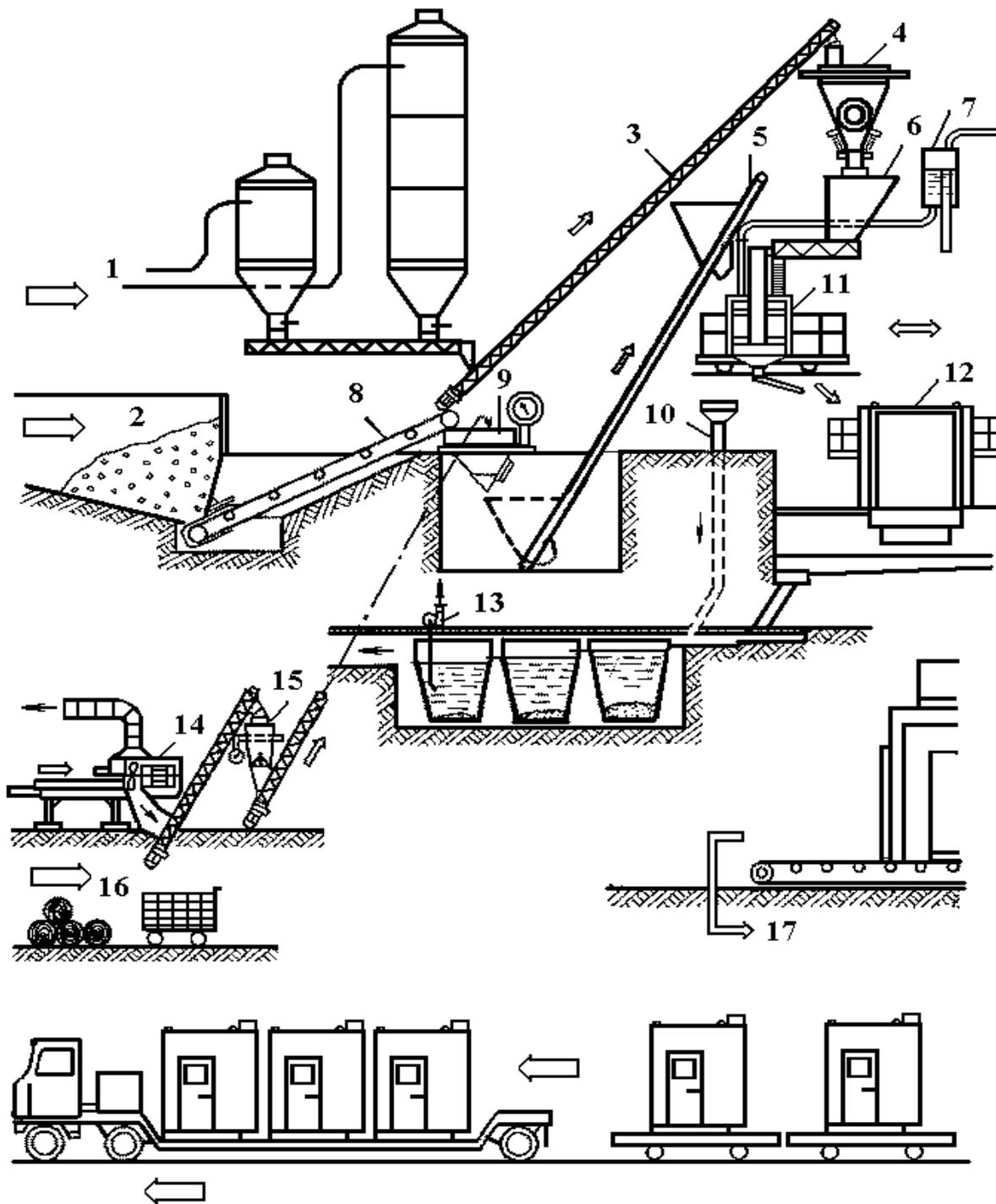
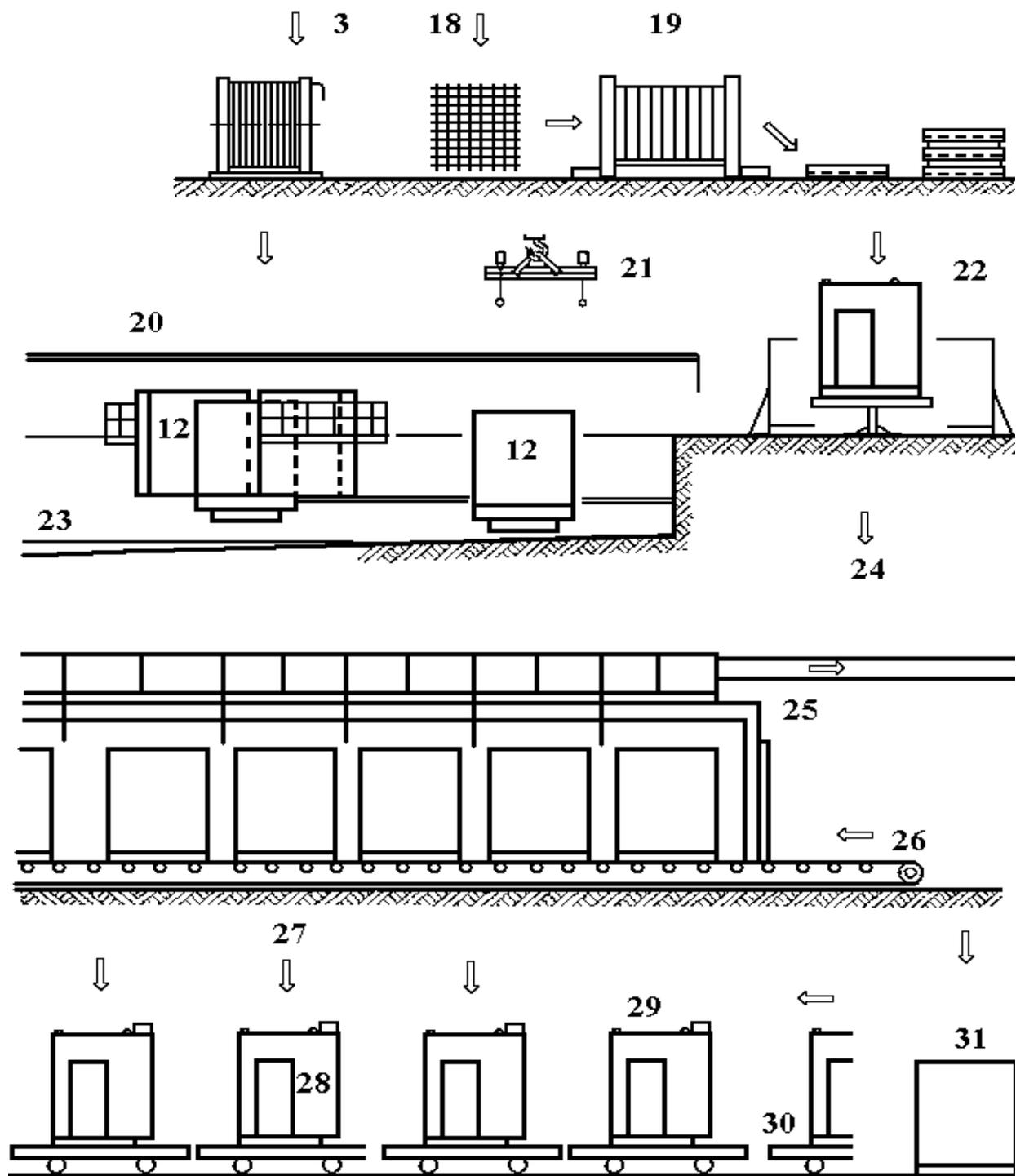


Рис. 2.27. Схема производства гипсобетонных санитарно-технических кабин литьевым способом:

1 – подача и складирование гипса и цемента; 2 – подача песка; 3 – наклонный шнек; 4 – весовой дозатор вяжущего (гипса и цемента); 5 – скиповый подъемник песка и волокон; 6 – промежуточная емкость для вяжущего; 7 – подача и дозирование воды; 8 – ленточный транспортер; 9 – весовой дозатор песка; 10 – пост чистки гипсобетоносмесителя и система очистки; 11 – передвижной гипсобетоносмеситель; 12 – форма колпака с гидравлическим подъемником; 13 – насос для подачи воды при чистке смесителя; *вариант армирования стекловолокном*: 14 – подготовка и рубка стекловолокна; 15 – подача и дозирование стекловолокна; 16 – подача и хранение



арматуры и металлических деталей; 17– промежуточный склад высушенных кабин; *изготовление бетонных плит пола*: 18 – устройство пола из плитки или линолеума; 19 – складирование готовых плит; 20 – рельсовый путь для смесителя со сточным каналом; 21 – мостовой кран; *соединение колпака с плитой пола*: 22 – сварка арматурного каркаса кабины; 23 – крытый канал для отвода загрязненной воды; 24 – промежуточный склад кабин; *сушка кабин*: 25 - камерная сушилка с поперечной подачей теплоносителя; 26 – толкатель; 27 - складирование комплектующих материалов; 28 – монтаж сантехнического оборудования (установка ванн, раковин, трубопроводов) и дверей; 29 – окраска (и наклейка обоев); 30 – монтажная вагонетка; 31 – промежуточный склад высушенных кабин

Кроме вышеназванных изделий, промышленность также выпускает:

- *теплоизоляционные скорлупы* из ячеистого бетона или гипсоволокнистой массы для изоляции трубопроводов в системах отопления, горячего водо- и пароснабжения (при температуре теплоносителя до 120 °С);
- *акустические перфорированные плиты* из формовочного гипса и стекловолокна для внутренней облицовки стен с целью снижения производственных шумов и декоративной отделки;
- *экструзионные гипсоволокнистые изделия* для устройства ненесущих внутренних перегородок, подоконников и облицовки интерьеров и многие другие виды продукции на основе гипсовых вяжущих.

### **2.1.16. Обеспыливание газов на гипсовых заводах**

Технологические процессы дробления, термообработки, помола и транспортирования гипсовых материалов связаны с образованием значительных количеств тонкодисперсной пыли, содержащей до 3-10 % свободного SiO<sub>2</sub>. Это обуславливает необходимость локализации пылевыведений в атмосферу и проведения эффективных мероприятий по предотвращению запыленности воздуха в производственных помещениях и уменьшению выбросов в атмосферу.

Гипсовая и алебастровая пыль является сильнослипающейся, что понижает эксплуатационную надежность пылеуловителей, в частности возможно полное или частичное забивание аппаратов осажденной пылью.

Запыленность воздуха или газа, г/м<sup>3</sup>, составляет:

- на конвейере сырья, на выходе из дробилки – до 10;
- выходе из сушильного барабана – до 100;
- выходе из шахтной мельницы – 300-600.

Методы очистки от пыли воздуха (аспирация) или отходящих газов можно разделить на следующие виды:

- *механическая очистка* – осаждение частиц пыли под действием силы тяжести, инерционных или центробежных сил – пылеосадительные камеры, циклоны;
- *фильтрация* – пропускание газов через тканевые (рукавные) фильтры;

- *электрическая очистка* – осаждение взвешенных в газовом потоке частиц под действием электромагнитного поля высокого напряжения в электрофильтрах;
- *мокрая очистка* – пропускание запыленного потока через слой жидкости или орошение его потоком жидкости в скрубберах и пенных аппаратах.

Степень очистки газов зависит от размера частиц пыли, конструкции аппарата и режима его работы.

В технологии вяжущих материалов для обеспыливания применяют сухие аппараты и устройства: пылесадительные камеры, циклоны, рукавные фильтры, электрофильтры.

В пылесадительных камерах вследствие резкого падения скорости газового потока оседают крупные фракции пыли – 0,2-2 мм, поэтому камеры имеют большие размеры. Степень очистки в них составляет 15-20 %.

В циклонах происходит более эффективное обеспыливание воздуха; в них осаждаются 55-85 % частиц с размерами 5-100 мкм.

Рукавные фильтры используют для более полного осаждения тонкодисперсной пыли – 99-99,5 %. Запыленность газов на входе в аппарат – до 50 г/м<sup>3</sup>. Аэродинамическое сопротивление – 0,9-1 кПа.

Электрофильтры очищают отходящие газы и аспирационный воздух от тонкодисперсной пыли с размерами частиц более 2 мкм. В аппаратах достигается высокая степень очистки (96-99 %) при низком аэродинамическом сопротивлении (0,03-0,25 кПа).

Аспирационные установки используют для очистки воздуха до установленной остаточной концентрации пыли. Для одноступенчатой аспирации используют рукавные и электрофильтры, при двухступенчатой – для предварительной очистки устанавливают циклоны. Для эффективного обеспыливания оборудования и участков перегрузки материалов их оснащают укрытиями, снабженными трубопроводами с отсосом воздуха (рис. 2.28).

Предусматривают обеспыливание следующих участков:

- поступления сырья на питатель дробилки;
- собственно дробилку;
- грохотов;
- мельниц (шахтная, шаровая, трубная);
- агрегатов, в которых производят термообработку сырого гипса;
- бункеров и силосов.

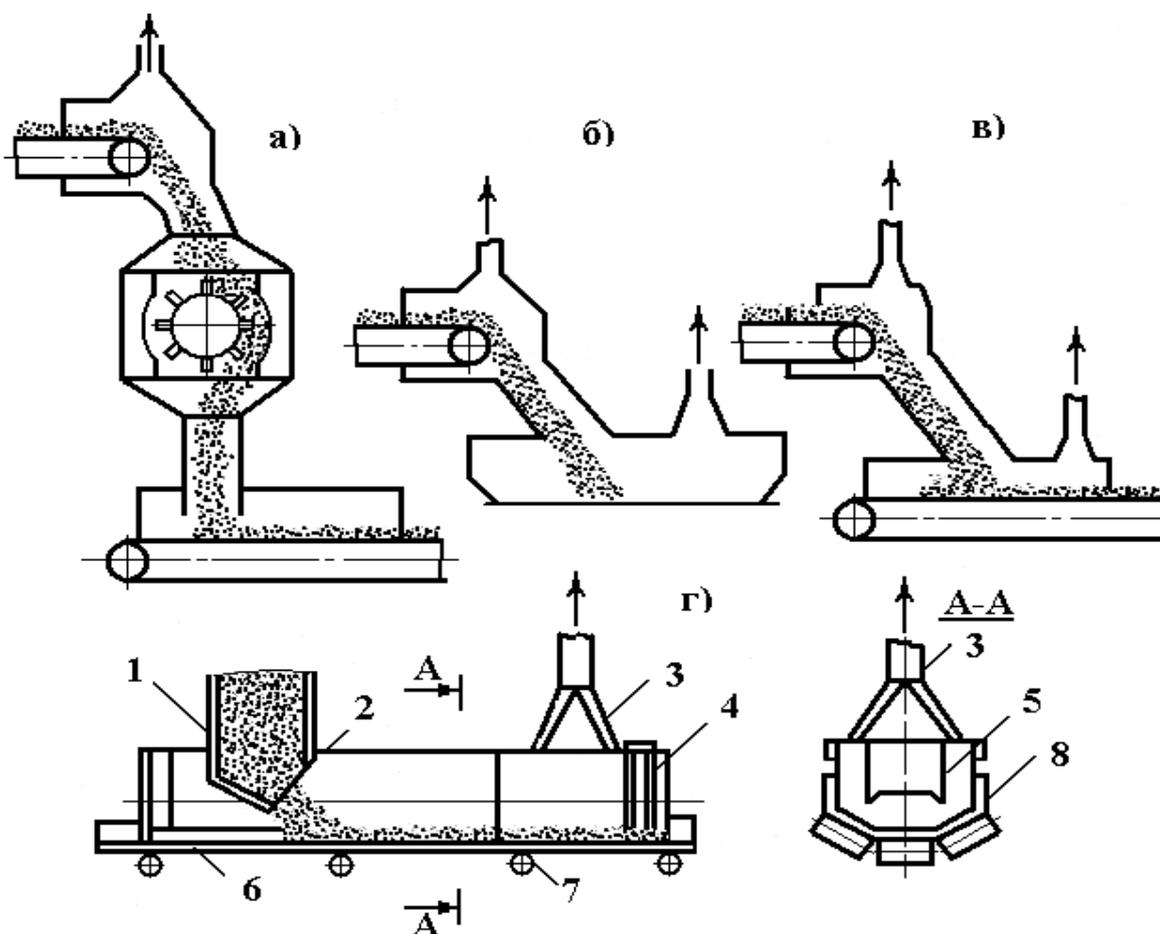


Рис.2.28. Схемы аспирации оборудования и участков перегрузки материалов:  
 а – молотковая дробилка; б – перегрузка с конвейера в бункер; в – перегрузка с конвейера на конвейер; г – загрузка конвейера: 1 – желоб; 2 – укрытие; 3 – местный отсос воздуха; 4 – фартук; 5 – внутренняя стенка укрытия; 6 – лента конвейера; 7 – ролик; 8 - уплотнение

Скорость воздуха или газов в циклонах принимают в пределах 2,5-3 м/с. Чтобы обеспечить принятую норму выброса пыли в атмосферу, скорость в активной зоне электрофильтров должна составлять 0,8-1 м/с, а скорость прохождения газов через рукавные фильтры – 0,5-0,8 м/мин. Из-за высокой гигроскопичности пыли регенерацию ткани рукавов осуществляют подогретым воздухом. Обеспыливание шахтных мельниц вследствие высокой точки росы аэрозоля (до 70 °С) иногда проводят в электрофильтрах УГ, имеющих эффективность очистки 97-98,5 %.

### ***Вопросы для самопроверки***

1. Дайте характеристику природного гипса.
2. Какие минералы составляют основу гипсовой и ангидритовой горных пород? Охарактеризуйте их.
3. Что собой представляют гипсосодержащие породы?
4. Что такое гипсосодержащие отходы? Какие виды ГСО вы знаете?
5. В чем заключается тепловая обработка гипса?
6. В каких средах проводят термообработку гипса?
7. Опишите последовательно процесс термообработки гипса.
8. Чем отличается дробление гипса от его помола?
9. Какие дробилки применяют для дробления гипсового камня?
10. Какие мельницы используют для измельчения гипса?
11. Почему нельзя измельчать в шаровых мельницах влажное сырье?
12. Что собой представляют воздушные сепараторы? Для чего их устанавливают?
13. Какие сепараторы применяют для фракционирования гипса?
14. Что собой представляет гипсоварочный котел?
15. Для чего служат жаровые трубы в ГВК?
16. Почему термообработка гипса в котле называется варкой?
17. Опишите процесс варки гипса в котле.
18. Почему в гипсоварочных котлах не допускают повторное кипение?
19. Как регулируют режим обжига гипса во вращающейся печи?
20. Чем отличается обжиг гипса в прямоточном и противоточном барабанах?
21. Почему нельзя снижать температуру дымовых газов ниже 100 °С на выходе из прямоточного сушильного барабана?
22. В чем преимущества помольных установок для обжига гипса в отличие от применяемых для этих целей вращающихся печей?
23. Из какой модификации сульфата кальция состоит продукт обжига, получаемый в помольных установках?
24. Какие виды гипсовых вяжущих можно получать при термообработке в автоклавах?
25. Что такое супергипс? Как его получают?
26. В чем заключаются принципиальные отличия производства высокопрочных гипсовых вяжущих материалов из природного сырья по различным технологическим схемам?
27. Сформулируйте особенности технологических схем с совмещенными и раздельными процессами дегидратации и сушки.

28. Какие факторы влияют на качество гипсового вяжущего, получаемого по различным технологическим схемам?
29. В чем причина неоднородности модификационного состава гипсовых вяжущих? Назовите способы выравнивания модификационного состава гипсовых вяжущих.
30. Проанализируйте теории твердения низкообжиговых гипсовых вяжущих: а) по Ле-Шателье; б) по В. Михаэлису; в) по А.А. Байкову; г) по П.А. Ребиндеру и Е.Е. Сегаловой.
31. Охарактеризуйте основные свойства низкообжиговых гипсовых вяжущих.
32. Сравните свойства низкообжиговых гипсовых вяжущих на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидратов.
33. Как можно классифицировать химические добавки, влияющие на скорость схватывания и твердения гипсовых вяжущих?
34. Какие факторы влияют на прочность гипсовых вяжущих?
35. Сравните объемные деформации гипсовых вяжущих на основе полугидрата и ангидрита.
36. Какова водостойкость гипсовых вяжущих? Как ее можно повысить?
37. Где применяют гипсовые вяжущие?
38. Какие требования предъявляют к формовочному гипсу? Почему?
39. Как влияет модификационный состав формовочного гипса на его свойства?
40. Что такое ГЦПВ? Каков его состав? В чем особенность ГЦПВ?
41. На чем основано действие активных минеральных добавок?
42. Приведите примеры природных и искусственных активных минеральных добавок.
43. Охарактеризуйте способы приготовления: а) ГЦПВ; б) ГИШВ.
44. Каков механизм твердения ангидритовых цементов?
45. Что можно использовать в качестве активизаторов твердения?
46. Сравните свойства высокообжиговых гипсовых вяжущих.
47. Где применяют ангидритовые цементы? Высокообжиговый гипс?
48. В чем особенности гипсополимербетонов?
49. Опишите технологию производства следующих гипсовых изделий: а) гипсокартонные листы; б) гипсоволокнистые листы; в) блоки и плиты; г) панели методом проката; д) санитарно-технические кабины.
50. Как осуществляют формование изделий?
51. Что такое аспирация?
52. Как проводят обеспыливание участков пылевыведения?

## 2.2. Известковые вяжущие материалы

### 2.2.1. Виды известковых вяжущих

В зависимости от условий твердения известь подразделяют на виды:

- *воздушная*, обеспечивающая твердение и сохранение прочности строительных растворов и бетонов в воздушно-сухих условиях;
- *гидравлическая*, набирающая и сохраняющая прочность на воздухе и в воде.

Для характеристики качества и свойств извести пользуются *гидравлическим модулем  $m$* :

$$m = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3),$$

где CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – содержание соответствующих оксидов, мас. %.

В воздушной извести присутствует небольшое количество таких оксидов, поэтому значение модуля максимально:  $m > 9$ . Это соответствует условию наличия в сырьевой карбонатной породе указанных примесей в количестве не более 6 %.

Если в сырье содержится повышенное количество глинистых примесей, вносящих оксиды SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то величина модуля снижается:  $m < 9$ . Продукт, получаемый на основе этого сырья, будет представлять собой *гидравлическую известь* (см. п.2.2.13) или *романцемент* (см. п. 2.2.14).

Воздушную известь можно получить в виде следующих продуктов:

- негашеная комовая (немолотая) – кипелка;
- негашеная молотая;
- гидратная – пушонка и известковое тесто.

*Известь негашеная комовая*, или *кипелка*, представляет собой куски (комья) обожженного материала, состоящего главным образом из оксида кальция.

*Негашеную молотую известь* получают тонким помолом комовой извести. В процессе измельчения можно вводить минеральные добавки (шлаки, золы, трепел, вулканические пемзы и туфы и др.).

*Гидратная известь*, или *пушонка*, – тонкий порошок, полученный в результате гашения извести-кипелки определенным количеством воды. Основной компонент пушонки – гидроксид кальция Ca(OH)<sub>2</sub>.

*Известковое тесто* – продукт пластичной консистенции, приготовленный гашением комовой извести избытком воды, поэтому он содержит Ca(OH)<sub>2</sub> (40-55 %) и механически примешанную воду (30-50 %).

В строительстве также находит применение *известковое молоко*, получаемое при добавлении к 1 кг высококальциевой извести 3 л воды и более.

**По скорости гашения<sup>1</sup>** комовую известь делят на быстрогасящуюся (менее 8 мин), среднегасящуюся (8-25 мин) и медленногасящуюся (более 25 мин).

**По содержанию оксида магния** различают *кальциевую* (MgO до 5 %), *магнезиальную* (MgO 5-20 %) и *доломитовую* известь (MgO 20-40 %). В последней содержится некоторое количество неразложившегося карбоната кальция. Учитывая то, что оксид магния гасится медленно, такую известь целесообразно превращать в порошок путем помола.

Различают *жирную* и *тощую* известь. Первая быстро гасится с выделением большого количества тепла и образует при этом пластичное, жирное на ощупь тесто. Вторая гасится менее активно, дает менее пластичное тесто, в нем нащупываются мелкие зерна, поэтому оно шероховато на ощупь. При гашении тощая известь не рассыпается в порошок.

Высокая пластичность воздушной извести является весьма ценным свойством, позволяющим существенно сократить расход извести при приготовлении известкового раствора. Критерием для определения качества воздушной строительной извести служит обычно число объемов песка, добавляемого к одному объему известкового теста при сохранении смесью необходимых пластических свойств. Жирная известь высокого качества допускает добавление 3-4 объемов песка на 1 объем известкового теста. Для тощей извести количество песка составляет 1-2 объема.

Если в известняке присутствует 5 % и более глинистых примесей, то даже при незначительном содержании MgO известь становится тощей. Чем больше в известняке имеется силикатов, алюминатов и ферритов кальция, тем медленнее и менее полно будет гаситься известь и менее пластичным будет полученное из нее тесто. При наличии более 6 % глинистых примесей известь приобретает гидравлические свойства.

Примесь MgO в количестве до 7 % при небольшом содержании глинистых и песчаных примесей не вызывает отощения извести.

Пластичную известь можно добавлять к другим вяжущим в качестве пластификатора.

---

<sup>1</sup> За скорость гашения принимают время от момента смешивания порошкообразной извести с водой до момента достижения максимальной температуры и начала ее снижения.

В последнее время находит применение в качестве вяжущего материала *карбонатная известь*, состоящая в основном из смеси тонкомолотых оксида и карбоната кальция, т.е. из порошкообразной смеси извести и известняка. Карбонатную известь получают сухим или мокрым помолом неполно обожженных известняков или извести-кипелки с необоженным известняком.

### 2.2.2. Сырьевые материалы

Основными сырьевыми материалами для получения извести являются известняки. К *известнякам* относят горные породы осадочного происхождения, в составе которых присутствует не менее 50 % карбоната кальция. Возможны примеси глинистого материала, доломита, кремнезема, оксидов железа и др.

По происхождению различают известняки:

- *органогенные*, сложенные раковинами простейших моллюсков, остатками известковых водорослей, кораллов и других донных организмов; часто имеют высокую пористость; литологической разновидностью известняков данного типа является мел;
- *химические*, образовавшиеся химическим путем при осаждении из растворов; они имеют мелкозернистое, иногда скрытокристаллическое строение, не содержат органических остатков, образуют пласти или скопления конкреций; примерами являются оолитовые известняки, сталактиты, сталагмиты, известковые туфы;
- *обломочные* – породы, состоящие из различных по размеру обломков карбонатного состава, сцементированных карбонатными частицами; продукт переотложения разрушенных известняковых пород.

В основной своей массе они имеют неупорядоченную текстуру.

В зависимости от степени цементации кристаллов известняки образуют следующие виды известковых пород:

- *зернисто-кристаллический* известняк, или *мрамор*, - продукт уплотнения и рекристаллизации осадочных карбонатных пород; характеризуется наличием крупных кристаллов примерно одинакового размера, но различной формы; относится к наиболее чистым известнякам с максимальным содержанием  $\text{CaCO}_3$ ; объемная масса достигает  $2650\text{-}2900 \text{ кг/м}^3$ ; прочность  $50\text{-}200 \text{ МПа}$ ; влажность до 2%;

- *плотный известняк* – тонкозернистая порода, сложенная зернами различной формы, сцементированными мелкими частицами кальцита; объемная масса 2400-2600 кг/м<sup>3</sup>; прочность 40-100 МПа; карьерная влажность 2-4 %;
- *землисто-рыхлый* пелитоморфный (скрытокристаллический) известняк, или *мел*, который отличается слабой сцементированностью частиц размером менее 0,01 мм; состоит почти целиком из микрозернистого кальцита и мельчайших известковых органических остатков (содержание остатков одноклеточных известковых водорослей может достигать 75 %); имеет естественную влажность 15-30 % (реже до 35-40 %); прочность при сжатии от 0,5-1,0 до 15 МПа (в сухом состоянии), которая снижается по мере увеличения влажности и содержания примесной глины в породе; твердость мела по шкале Мооса не превышает 1; объемная масса 1300-2000 кг/м<sup>3</sup>;
- *известковый (известняковый) туф* – пористая или ноздреватая порода, образующаяся при испарении кальцийсодержащих вод и осаждении карбоната кальция у выхода ключей ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ ), характеризуется мелкокристаллической структурой, большой пористостью, сравнительно слабой сцементированностью частиц; объемная масса 1400-1800 кг/м<sup>3</sup>; прочность 5-80 МПа;
- *известняк-ракушечник* – мягкая карбонатная порода, состоящая из целых или расколотых раковин, слабо сцементированных кальцитом; имеет высокую пористость, малую объемную массу (до 1000-1300 кг/м<sup>3</sup>), низкую прочность – 10-20 МПа; его влажность 8-10 %;
- *оолитовый известняк*, состоящий из округлых (шаровидных) сцементированных зерен с концентрическими оболочками из иголецких кристаллов арагонита, располагающимися радиально вокруг центрального ядра; по механической прочности уступает плотным известнякам; встречается редко.

Основу известняковых пород составляет минерал кальцит  $\text{CaCO}_3$  (известковый шпат). Кристаллизуется в тригональной сингонии. В ромбоэдрической ячейке находятся 2 группы  $\text{CO}_3^{2-}$ , которые состоят из центрального атома углерода и трех атомов кислорода, расположенных в вершинах треугольника, плоскость которого перпендикулярна тройной оси (см. рис.2.31). Спайность совершенная по ромбоэдру. Твердость по шкале Мооса равна 3. Хрупок. Плотность 2600-2800 кг/м<sup>3</sup>. Растворимость  $\text{CaCO}_3$  в воде чрезвычай-

но мала и составляет 0,014-0,015 г/л. Чистый кальцит – прозрачный или молочно-белый, со стеклянным блеском, но в большинстве случаев окрашен примесями в различные светлые тона.

*Арагонит* ( $\lambda$ -CaCO<sub>3</sub>) представляет собой метастабильную фазу, медленно переходящую при обычной температуре в кальцит с увеличением объема на ~ 8 %, что приводит к рассыпанию материала в порошок. Кристаллизуется в ромбической системе, причем ионы Ca<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в его решетке упакованы по принципу гексагональной плотнейшей упаковки. По этой причине кристаллическая структура арагонита более плотная, чем у кальцита. Твердость  $\lambda$ -CaCO<sub>3</sub> 3,5-4,0; плотность 2820-3000 кг/м<sup>3</sup>; растворимость его в воде также несколько выше, чем у кальцита.

Известняк с примесью глинистых пород называется *мергелистым*, с примесью доломита – *доломитизированным*, с примесью частиц песка - *песчаным*. Условная классификация карбонатно-глинистых пород в зависимости от содержания CaCO<sub>3</sub> (CaO) приведена в табл. 2.9.

Таблица 2.9

***Классификация карбонатно-глинистых пород***

| Наименование породы                   | Содержание, мас. % |           |
|---------------------------------------|--------------------|-----------|
|                                       | CaCO <sub>3</sub>  | CaO       |
| Известняк                             | 100-95             | 56,0-53,2 |
| Известняк мергелистый                 | 95-90              | 53,2-50,4 |
| Мергель известковый                   | 90-75              | 50,4-42,0 |
| Мергель натуральный (мергель-натурал) | 75-40              | 42,0-22,4 |
| Мергель глинистый                     | 40-20              | 22,4-11,2 |

Глинистыми примесями являются минералы, вносящие в карбонатное сырье оксиды кремния, алюминия и железа.

*Мергель* – карбонатно-глинистая порода осадочного происхождения, имеющая пелитоморфную структуру и представляющая собой тонкую равномерную смесь мельчайших (несколько микрометров) зерен карбоната (в основном кальцита) и глинистых частиц. Практически во всех мергелях содержится свободный кварц в тонкодисперсном состоянии, в основном 1-10 мкм. Неравномерно распределенный кремнезем в виде крупных кристаллических частиц является вредной примесью, т.к. отдельные зерна SiO<sub>2</sub> химически малоактивны. Мергели характеризуются различной твердостью и

плотностью. Одни из них имеют землистую, рыхлую структуру, другие подобны кристаллическим известнякам.

Для получения строительной (воздушной) извести карбонатные породы не должны содержать более 6-8 % примесей глины, кварцевого песка и т.п. Нежелательны примеси гипса, который при содержании всего 0,5-1 % сильно понижает пластичность известкового теста. Отрицательно влияют на качество извести железистые примеси (особенно пирит), которые при температуре ~ 1200 °С приводят к образованию легкоплавких эвтектик, способствующих росту крупных кристаллов оксида кальция, медленно реагирующих с водой, и образованию пережога.

Классификация *доломитизированных* известняков дана в табл. 2.10.

Таблица 2.10

***Классификация доломитизированных известняков***

| Наименование породы                 | Содержание, мас. % |                   |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|
|                                     | CaCO <sub>3</sub>  | MgCO <sub>3</sub> |
| Известняк слабо доломитизированный  | 97-90              | 3-10              |
| Известняк сильно доломитизированный | 90-80              | 10-20             |
| Известковый доломит                 | 80-60              | 20-40             |
| Доломит                             | 60-54              | 40-46             |

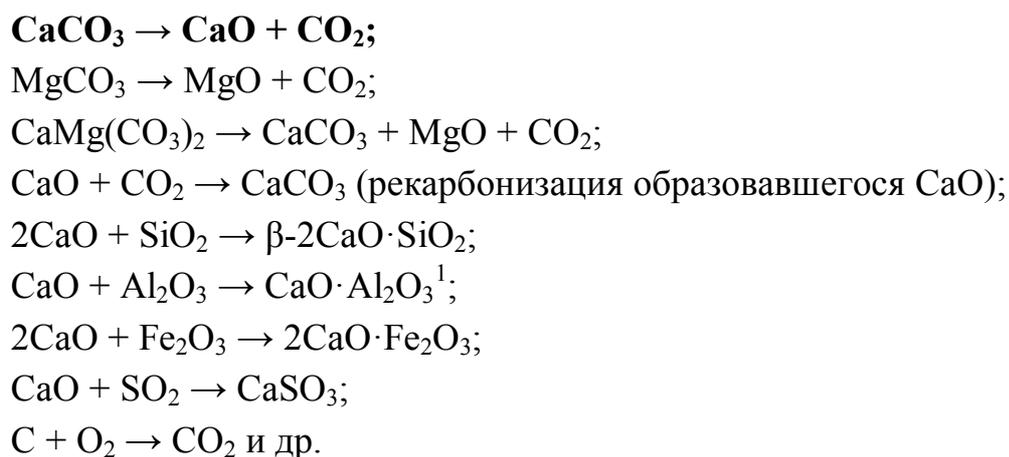
*Доломит* CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> изоморфен с кальцитом, кристаллизуется также в тригональной сингонии. Твердость по шкале Мооса 3,5-4, плотность 2800-2900 кг/м<sup>3</sup>.

Структура доломитов тонкозернистая, плотная. Для них характерны повышенная трещиноватость и пористость. Объемная масса 2700-2800 кг/м<sup>3</sup>; предел прочности при сжатии 100-140 МПа.

В европейской части России сконцентрированы в основном мягкие карбонатные породы, тогда как за Уралом находятся крупные месторождения твердых маловлажных известняков.

***2.2.3. Физико-химические основы обжига известняка***

При обжиге известняка происходят определенные химические и физические превращения. Наряду с основной реакцией разложения карбоната кальция, протекают декарбонизация примесных магнезита и доломита и другие реакции, относящиеся к примесям:



Реакция разложения карбоната кальция является эндотермической, т.е. протекает с поглощением тепла: 178 кДж/моль или 1780 кДж/кг.

Поскольку твердые вещества не оказывают влияния на состояние равновесия, константа равновесия определяется парциальным давлением углекислого газа:  $K = P(\text{CO}_2)$ . Каждой температуре соответствует определенное парциальное давление углекислого газа, обуславливающее разложение карбоната, причем с повышением температуры величина  $P(\text{CO}_2)$  также увеличивается.

Диссоциация  $\text{CaCO}_3$  происходит при определенной температуре, которая зависит от парциального давления  $\text{CO}_2$  в среде, окружающей куски обжигаемого материала. Начинаясь при определенной температуре разложение карбоната кальция протекает до тех пор, пока давление образовавшегося углекислого газа уравнивает давление отделяющегося от  $\text{CaO}$  связанного с ним  $\text{CO}_2$ .

В зависимости от величины давления  $\text{CO}_2$  и температуры процесс может протекать и в обратном направлении, т.е. может происходить рекарбонизация.

Парциальное давление в 1 атм (101 кПа или 760 мм рт.ст.) для  $\text{CaCO}_3$  достигается при температуре 880-912 °С (по данным разных авторов). Это значит, что при нормальном давлении в атмосфере чистого углекислого газа разложение карбоната кальция происходит при 880-912 °С (рис.2.29). В принципе, разложение  $\text{CaCO}_3$  возможно уже при 587 °С, однако практически весь  $\text{CO}_2$  должен сразу же отводиться, т.е. остаточное парциальное давление не должно превышать 1 мм рт.ст.

---

<sup>1</sup> При высоких температурах возможны реакции:  $12\text{CaO} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

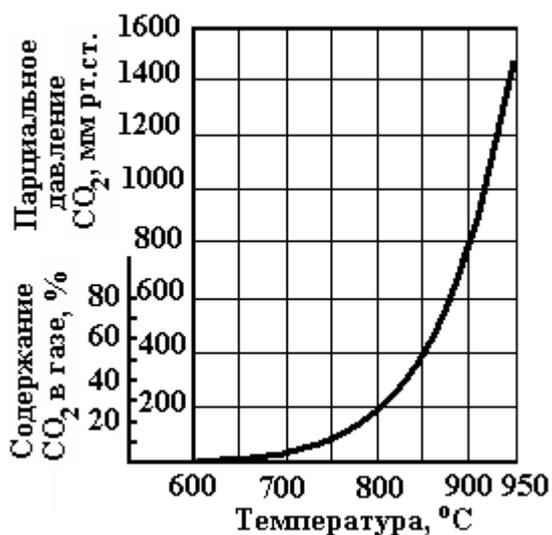


Рис.2.29. Влияние температуры обжига на парциальное давление и содержание углекислого газа в газовой фазе

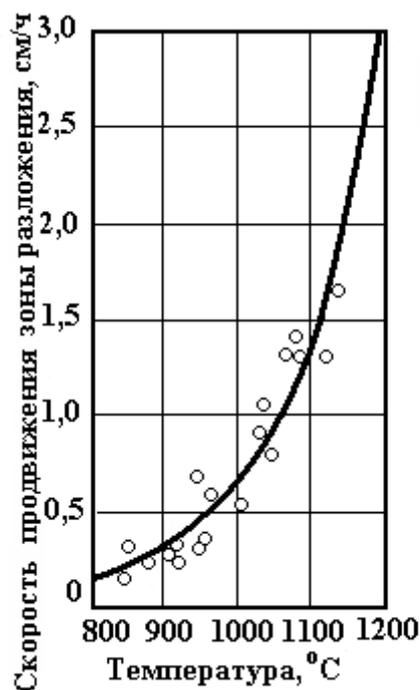


Рис.2.30. Скорость продвижения зоны разложения известняка в зависимости от температуры

Температура разложения природных материалов сильно зависит от их химического состава, физической структуры, вида и количества примесей и др. Так, считают, что разложение известняка начинается при температуре около 600 °С, доломита – около 500 °С, а магнезита – около 400 °С. При нагревании известняков, богатых плавнями (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), и особенно при обжиге мергелей декарбонизация начинается с 700 °С.

Полное разложение тонкокристаллического мела происходит при 892-895 °С, крупнокристаллического мрамора – при 920-950 °С, магнезита – около 600 °С. Однако если обжиг проводят в среде углекислого газа, то температуры существенно повышаются: заметное разложение известняков начинается при температуре выше 850 °С, а полное разложение происходит лишь при 900-925 °С.

На практике температура обжига известняка колеблется в пределах 1000-1200 °С. Это вызвано необходимостью интенсификации процесса в связи с тем, что на заводах обжигают большое количество сырья. На каждом заводе температуру обжига устанавливают в зависимости от вида используемого сырья, количества примесей в нем, типа печи, требуемой активности извести и т.п.

В условиях проведения технологического процесса для ускорения процесса прогрева больших кусков материала и их разложения поддерживают всегда более высокие температуры обжига. Скорость продвижения зоны обжига в шахтной печи сильно зависит от температуры. Так, при 950, 1050 и 1150 °С величины данной скорости равны 0,5; 0,9 и 2 см/ч соответственно (рис. 2.30).

Чистые плотные известняки, особенно мраморы, требуют повышенной температуры – до 1200-1300 °С. В присутствии примесей температура обжига обычно понижается. Обжиг магниевых известняков ведут при 1000 °С и даже при более низкой температуре, известняков с глинистыми примесями – при 1050-1150 °С; доломита – при ~800 °С.

Образовавшийся слой извести вследствие повышенной пористости обладает пониженной теплопроводностью, что затрудняет передачу тепла внутрь обжигаемого материала. И с этой точки зрения для обеспечения разложения внутренней части кусков материала температура обжига должна быть более высокой. Для обеспечения непрерывности данного процесса необходимо в течение всего периода обжига поддерживать температуру, требуемую для разложения, в противном случае декарбонизация прекратится.

Чем выше температура обжига, тем выше объемная масса получаемой извести (рис. 2.31). Известь с повышенной плотностью гасится медленно, но полностью.

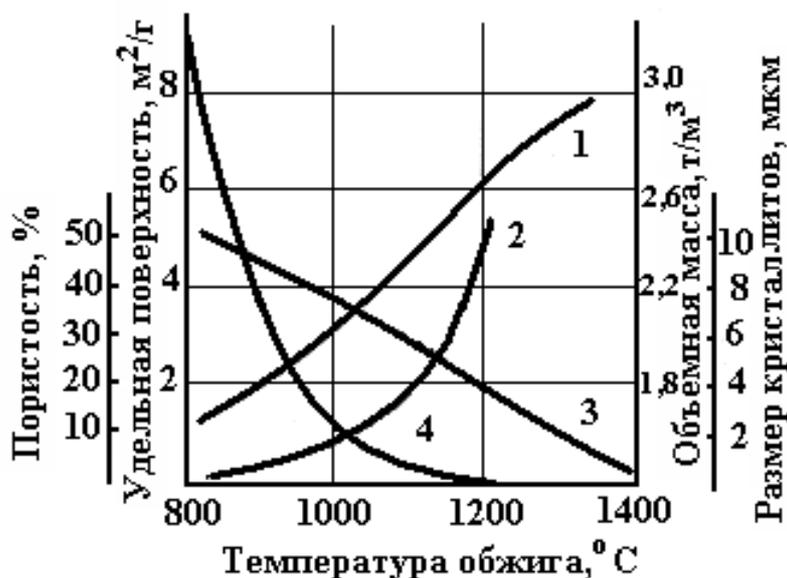


Рис. 2.31. Влияние температуры обжига кальцита на физические свойства извести:

1 –объемная масса; 2 –размер кристаллитов; 3 – пористость; 4 –удельная поверхность

Из зоны химической реакции непрерывно удаляют выделяющийся углекислый газ за счет движения газов, образующихся при сжигании топлива. При этом парциальное давление  $\text{CO}_2$  уменьшается, что создает возможность для разложения новых количеств карбонатов. Скорость удаления газов, состоящих из продуктов горения топлива, углекислого газа, испаренной влаги из сырья, азота и остаточного кислорода из воздуха, должна быть согласована как со скоростью сжигания топлива, так и с достаточно полным использованием выделяющегося при этом тепла.

**Механизм диссоциации карбонатов** обусловлен структурой элементарных ячеек, содержащих группы  $\text{CO}_3$  в плоскостях, перпендикулярных оси третьего порядка (рис. 2.32). Каждая группа  $\text{CO}_3$  окружена шестью атомами кальция.

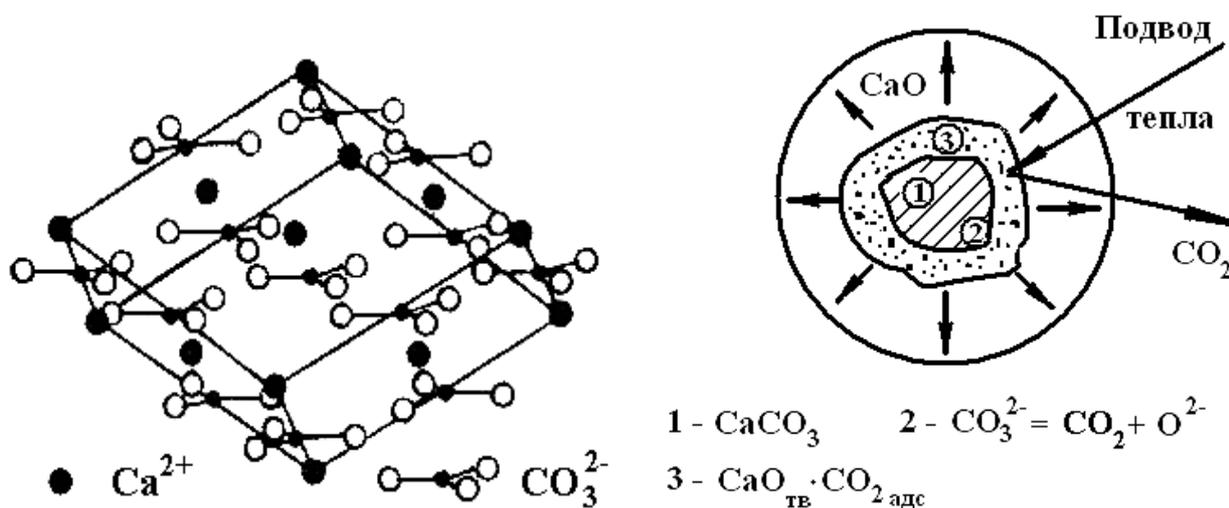


Рис.2.32. Структура кальцита  $\text{CaCO}_3$       Рис.2.33 Схема разложения зерна  $\text{CaCO}_3$

Первым этапом декарбонизации является *разложение анионов  $\text{CO}_3^{2-}$* :



Не во всех участках кристаллической решетки вероятность подобного разложения одинакова. Распад ионов начинается в тех точках, где решетка испытывает наибольшие деформации (искажения), а молекулы  $\text{CO}_2$  накопили кинетическую энергию, достаточную для отрыва от аниона. По этой причине активными центрами служат дефекты кристаллической решетки. Так как молекулы  $\text{CO}_2$  имеют сравнительно большие размеры, то удаление их из глубинных слоев решетки весьма затруднительно. Длительное же пребывание

CO<sub>2</sub> в окружении ионов Ca<sup>2+</sup> приводит к неизбежному образованию исходной группы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Вначале выделяющиеся молекулы CO<sub>2</sub> адсорбируются твердой фазой с образованием комплексов CaO<sub>ТВ</sub>[CO<sub>2</sub>]<sub>адс</sub> (рис.2.33). Данные комплексы не имеют собственной кристаллической структуры, а значит, искажают исходную решетку, создавая дополнительные внутренние напряжения, способствующие отщеплению и десорбции молекул углекислого газа, и переходят в межзеренное пространство. Это возможно в том случае, если отделившаяся молекула CO<sub>2</sub> сможет удалиться от аниона O<sup>2-</sup> на достаточное расстояние за промежуток времени, соизмеримый с частотой колебания частиц в решетке. Деформирующее воздействие катионов также способствует распаду карбоната.

Ионы O<sup>2-</sup> совместно с оставшимися катионами Ca<sup>2+</sup> формируют новую структуру, при этом максимальную подвижность проявляют последние. Диффузия ионов O<sup>2-</sup> внутри твердого тела весьма затруднена. На начальном этапе декарбонизации содержание оксида очень мало, поэтому фазу можно трактовать как *твердый раствор CaO в CaCO<sub>3</sub>*.

Размеры образующихся зародышей новой фазы очень невелики, они имеют дефектную структуру, а значит, и значительный избыток свободной поверхностной энергии, который приводит к частичной рекарбонизации (повторной карбонизации). Следовательно, более точно характеризовать состав внешнего слоя как *твердый раствор вторичного CaCO<sub>3</sub> в CaO*. Этот раствор не имеет самостоятельной кристаллической структуры, поэтому неустойчив, является источником деформации решетки, а карбонатная его составляющая легко разлагается.

Дальнейшее развитие процесса сосредоточено на границе раздела CaO и CaCO<sub>3</sub> и вблизи нее. Вследствие деформирующего действия CaO, для которого характерна кубическая, а не тригональная (ромбоэдрическая) структура, на этой границе облегчается распад карбонат-ионов. Число *зародышей оксидной фазы* и их размеры постепенно увеличиваются; начинает формироваться кристаллическая решетка CaO, число дефектов в ней сокращается.

Вместе с тем, с продвижением фронта реакции в глубь зерна поверхность раздела фаз непрерывно уменьшается, процесс замедляется. Кроме того, внешний слой CaO утолщается, что затрудняет диффузию CO<sub>2</sub> через него. Требуются всё большие перепады давления CO<sub>2</sub> между газом в объеме и на поверхности раздела CaCO<sub>3</sub> – CaO. Осложняется также подвод тепла в реак-

ционную зону. Для поддержания постоянной скорости разложения карбоната требуется повышение температуры внешней поверхности зерен по сравнению с теоретически необходимой, а также отводить выделяющийся углекислый газ из зоны реакции.

Повышенные температуры обжига способствуют *рекристаллизации частиц СаО*, т.е. формированию более крупных и правильных кристаллов, обладающих пониженной активностью. Если температура очень велика, то возможно протекание спекания.

Ромбоэдрический структурный элемент, характерный для СаСО<sub>3</sub>, превращается в кубический для СаО. Размеры первоначального элемента составляют 0,636 нм, тогда как конечного – лишь 0,479 нм. Количество новых структурных элементов вдвое больше числа первоначальных.

В среднем при обжиге известняка выделяется около 40 % углекислого газа, однако объем кусков обожженного материала уменьшается всего лишь на 10-15 %. Этим и объясняется высокая пористость получаемой извести. Объемная масса извести колеблется в широких пределах (1100-1700 кг/м<sup>3</sup>), находясь в сильной зависимости от свойств исходного сырья и температуры обжига. При сильном обжиге объем уменьшается в большей степени (вплоть до ~ 40 %). Пористость значительно падает, доступ воды во внутренний объем материала затрудняется, поэтому гашение резко замедляется. Возрастает при этом и твердость, которая для плавленного оксида кальция составляет 3-4 по шкале Мооса. Температура плавления чистого СаО составляет 2570 °С.

В присутствии влаги известь присоединяет углекислоту воздуха, превращаясь в карбонат кальция<sup>1</sup>.

Доломит при получении кальциевой извести является примесью, а при выпуске доломитовой извести – основным сырьем.

Разложение доломита протекает в 2 стадии:

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$  – начало реакции при температуре выше 710-750 °С,

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  – начало реакции соответствует ~ 800 °С, а полное разложение – также при 900-925 °С.

---

<sup>1</sup> При обычной температуре оксид кальция не реагирует с сухим углекислым газом. Вода выполняет функцию катализатора:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

На практике эти реакции частично накладываются друг на друга, поэтому полная декарбонизация магниевой составляющей доломита невозможна без частичного разложения карбоната кальция.

В зависимости от степени диссоциации при обжиге различают:

- *каустический (полуобожженный) доломит*, в котором  $MgCO_3$  уже разрушен, а  $CaCO_3$  почти полностью сохранился; в этом продукте оксид магния имеет наивысшую активность по отношению к воде, а сам материал обладает гидравлическими свойствами вследствие образования двойного гидрокарбоната кальция и магния  $CaCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ ;
- продукт, содержащий смесь оксидов магния, кальция и карбонат кальция;
- доломит, обожженный при температуре выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  до полного удаления  $CO_2$ , который состоит главным образом из  $CaO$  и  $MgO$ ;
- доломит, обожженный до спекания ( $1400\text{-}1700\text{ }^\circ\text{C}$ ), так называемый "намертво" обожженный доломит для металлургии, устойчивый к воздействию влаги, т.е. гидравлически неактивный.

Особенности разложения доломита изложены ниже (в п.2.3.2).

#### ***2.2.4. Технология производства воздушной извести***

В зависимости от характеристик исходного сырья различают сухой и мокрый способы производства извести. При *сухом способе* все операции выполняют, используя известняки, доломиты и мел естественной влажности (до 25 %). При обжиге известняков средней и высокой прочности в виде фракций с размерами кусков 180-120, 120-80, 80-40 мм обычно применяют шахтные печи; для фракции 40-20 мм – короткие вращающиеся печи, оборудованные запечными подогревателями сырья; для фракции 20-5 мм – длинные вращающиеся печи; для фракций 25-12 и 12-3 мм – печи кипящего слоя. Мягкие известняки и мел в виде фракций 40-20 и 20-5 мм обжигают в длинных вращающихся печах.

При *мокром способе* мел с карьерной влажностью более 25 % измельчают (размучивают) и интенсивно перемешивают, добавляя определенное количество воды до образования сметанообразной суспензии – шлама влажностью 37-44 %. После гомогенизации в горизонтальном бассейне меловой шлам насосами перекачивают в длинную вращающуюся печь на обжиг. Главный недостаток мокрого способа – повышенный расход топлива на об-

жиг, связанный с необходимостью испарения воды шлама. Поэтому мокрый способ применяют только в том случае, когда сырье из-за его высокой исходной влажности невозможно обжечь сухим способом.

#### *2.2.4.1. Подготовка карбонатного сырья к обжигу*

Большинство предприятий по производству извести расположены вблизи карьеров карбонатного сырья.

Добычу известняка осуществляют главным образом путем открытой разработки месторождений. Известняки как осадочная порода залегают пластами, содержащими слои разного качества, а также прослойки пустой породы. При неоднородном химическом составе сырья производят выборочную добычу, что затрудняет процесс разработки и удорожает его стоимость.

Перед подачей в печь карбонатное сырье подвергают дроблению в щековых дробилках и сортируют. Отделяют включения песка и глины, так как при нормальной температуре обжига они способствуют сначала размягчению известняка, а затем его спеканию и образованию глыб, прилипающих к стенкам печи и приводящих к зависанию шихты (образование "козлов").

Известняк и мел тщательно сортируют по величине кусков, не допуская совместной загрузки в печь крупных кусков и мелочи, так как для их обжига требуется различное время обжига. Чем однороднее сырье по фракционному составу, тем качественнее получаемая продукция и меньше удельный расход топлива. Термообработка несортированного сырья приведет к недожогу крупных и пережогу мелких кусков. Кроме того, мелкие частицы, размещаясь в промежутках между крупными кусками, способствуют плотной укладке сырья, а значит, ухудшению аэродинамического режима в печи.

Допускаемая величина загружаемых кусков материала различна для разных типов печей и зависит от длительности пребывания шихты в печи.

По договоренности с заводом-потребителем карьера могут поставлять фракционированное сырье или сырье, не прошедшее предварительное дробление и сортировку. В последнем случае данные операции выполняют на территории завода. Дробленный известняк сортируют по размерам на фракции 80-150 (180), 40-80, 20-40 мм.

Хранение известняка осуществляют на крытых складах. Известняк вследствие повышенной плотности впитывает мало влаги (до 5 %), поэтому допускается его кратковременное хранение на открытых складах, на которых предусмотрена защита сырья от загрязнения почвой. Как сухой, так и влаж-

ный известняк не растрескивается при замерзании. Только присутствие в нем глины свыше 3-4 % сильно понижает водо- и морозостойкость сырья. Объемная масса известняка в крупных кусках около  $1,5 \text{ т/м}^3$ .

Мел является гигроскопичным материалом, поэтому его хранят только в закрытом складе. Образующийся лед при замерзании разрывает влажный мел в мелкие зерна и даже в порошок. Объемная масса мела в кусках около  $1 \text{ т/м}^3$ .

#### 2.2.4.2. Обжиг карбонатных пород

В известково-обжигательной печи различают 3 зоны: подогрева, обжига и охлаждения, т.е. первая и третья части являются по существу зонами теплообмена, а вторая – зоной собственно декарбонизации.

*Зоной подогрева* называют первую часть печи, в которой горячие газы, отходящие из зоны обжига, подгревают и подсушивают загружаемую шихту, а сами при этом охлаждаются. Данная зона начинается в той части печи, где температура отходящих газов составляет  $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , и равна (на примере шахтной печи) 55-65 % полезной высоты шахты для пересыпных печей и 30-40 % для печей на газообразном топливе.

В этой зоне протекают следующие процессы:

- нагрев известняка до температуры сушки, т.е. удаления физической влаги ( $105\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ );
- испарение влаги;
- подогрев материала до температуры разложения  $\text{CaCO}_3$  ( $\sim 850\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), на этой стадии протекает полная декарбонизация  $\text{MgCO}_3$ ;
- начало разложения карбоната кальция;
- растрескивание крупных кусков сырья на более мелкие, что способствует более полной декарбонизации;
- подогрев твердого топлива (если его используют) с образованием газообразных продуктов – углеводородов, водорода, оксида углерода (II);
- выгорание органических примесей.

Недостаточная высота зоны подсушки приводит к повышению температуры отходящих газов, а значит, к неполному использованию тепла.

При правильной организации процесса выходящие из зоны обжига газы содержат 36-42 %  $\text{CO}_2$ , 1-3 %  $\text{O}_2$  и 0,5-2 %  $\text{CO}$ .

Зона обжига расположена в средней части печи, занимая 10-15 % и 30-40 % ее полезной высоты для пересыпных и газовых печей соответственно. Здесь протекают основные химические процессы:

- сгорание основной части топлива;
- декарбонизация  $\text{CaCO}_3$  и других карбонатных примесей;
- взаимодействие образовавшегося оксида кальция с примесными оксидами кислотного характера ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) с образованием алюминатов, силикатов, ферритов.

Начало и конец зоны обжига определяются температурой обжигаемого материала: 850-900 °С и 800-850 °С соответственно (рис. 2.34). В центральной части температура достигает максимальной величины, принятой для данного вида сырья (1000-1200 °С).

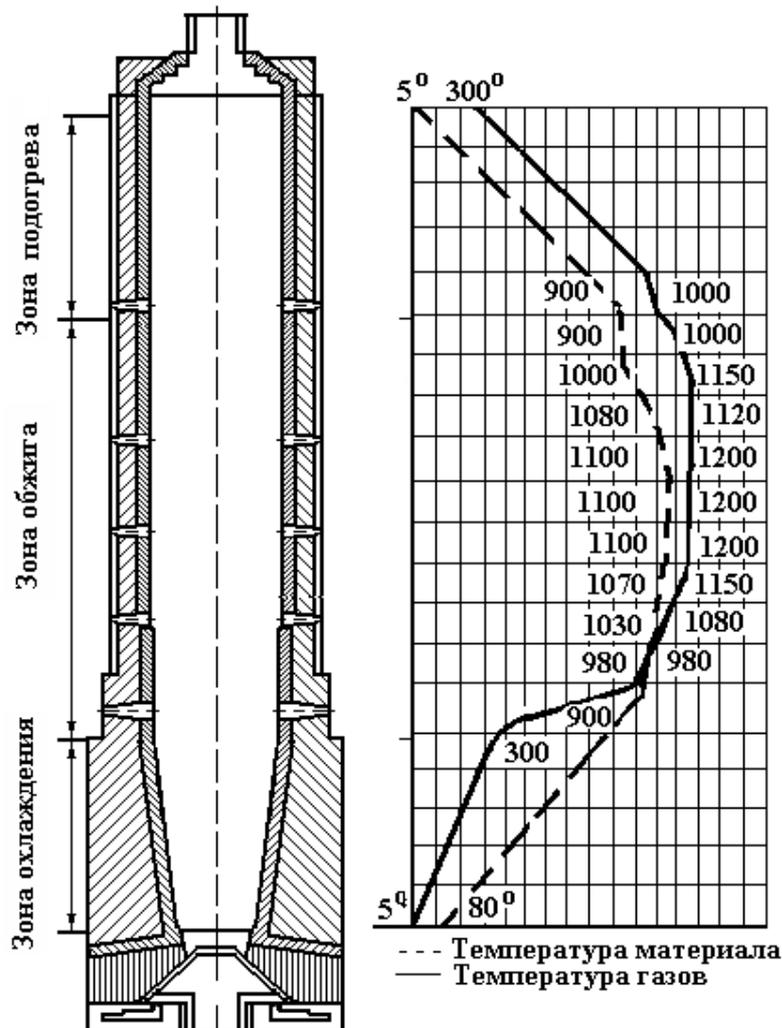


Рис.2.34. Расположение зон в шахтной печи и распределение температур материала и газов

Нарушение режима обжига – понижение или повышение температуры в печи – влечет за собой снижение качества извести.

Повышение температуры сверх оптимальной при наличии в обжигаемом материале плавней ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) приводит к образованию в печи спекшихся масс, так называемых "козлов", которые нарушают нормальную работу печи и понижают качество извести. Образующиеся ферриты, алюминаты и силикаты кальция в зависимости от их содержания в большей или меньшей степени влияют на свойства извести: способствуют повышению плотности материала, очень медленно реагируют с водой и понижают пластичность известкового теста.

Наличие в известняке примеси магнезита также влияет на выбор температуры обжига, так как присутствие пережженного оксида магния значительно замедляет процесс гашения извести. По этой причине обжиг доломитизированных известняков ведут при более низких температурах ( $750\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), что приводит к неполному разложению  $\text{CaCO}_3$ . Обжиг примесей доломита или магнезита в шахтной или вращающейся печи при температуре выше  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к такому уплотнению структуры оксида магния, что он не реагирует в обычных условиях с водой в течение нескольких месяцев. При автоклавной обработке силикатобетонных изделий  $\text{MgO}$  быстро гидратируется с увеличением объема, что приводит к браку изделий. В связи с этим содержание  $\text{MgO}$  в строительной извести ограничено до 5 %.

Обжиг карбонатного сырья с содержанием примеси доломита более 12 % проводят в печи кипящего слоя (мягкий режим).

В производственной практике о режиме работы печи судят по содержанию оксида углерода (II) в отходящих газах. Недостаток воздуха, индикатором чего может служить повышение количества  $\text{CO}$ , приводит к неполноте сгорания топлива, а значит, к существенному увеличению его расхода. Каждый процент  $\text{CO}$  в печном газе соответствует повышению расхода топлива на 6 %.

*Зона охлаждения* начинается в том месте, где прекращается горение топлива, и простирается до места выгрузки извести (25-30 % полезной высоты шахты). Здесь приток тепла, необходимого для разложения карбонатов, отсутствует, поэтому происходит понижение температуры материала и подогрев поступающего снизу воздуха. При охлаждении продукта отдельные куски извести растрескиваются.

Высота каждой зоны может меняться в довольно широких пределах в зависимости от величины и однородности кусков по размеру загружаемого известняка и топлива. Чем меньше куски материала и равномернее их зерновой состав, тем четче выражены границы отдельных зон.

Режим обжига регулируют путем изменения скорости загрузки и выгрузки, подачи топлива и воздуха, работы дутьевого вентилятора и дымососа.

#### 2.2.4.3. Характеристика обожженной извести

Температура выгружаемой извести обычно составляет 50-100 °С.

При нормальном качестве исходного карбонатного сырья известь представляет собой пористые куски скрытокристаллического вещества кремово-белого цвета, пронизанные мелкими трещинами. При наличии значительного количества примесей известь может быть окрашена в сероватый, желтоватый или коричневый цвет.

Плотность кипелки в зависимости от состава, температуры и длительности обжига колеблется в пределах 3100-3400 кг/м<sup>3</sup>, а объемная масса – в пределах 800-1200 кг/м<sup>3</sup>. Чем выше температура и длительность обжига, тем больше плотность и объемная масса получаемой извести.

Свежеприготовленная известь хрупка, куски ее при ударе легко раскалываются, что делает возможной установку для ее дробления щековых дробилок.

Главной характеристикой извести является ее *активность* – содержание активных оксидов кальция и магния (в мас. %).

Неправильный выбор режима термообработки приводит к получению значительного количества *недожога* или *пережога*.

Недожог уменьшает активность извести; кипелка при гашении не полностью рассыпается в порошок, т.е. в материале остается часть неразложившегося карбоната кальция в виде балласта. Недожог легко обнаружить: куски с недожогом значительно тяжелее полностью обожженных. При раскалывании таких кусков отчетливо видно ядро серого цвета, состоящее из карбоната кальция.

Пережог приводит к формированию крупнокристаллического оксида кальция, имеющего пониженную активность по отношению к воде. Внешне пережог представляет собой утяжеленные, оплавленные, ошлакованные, более темные куски извести. Частицы пережженного оксида кальция могут гаситься в течение длительного времени, приводя к появлению внутренних

напряжений. Например, при изготовлении силикатного кирпича предварительно создают условия для полного гашения извести, однако пережженные зерна, оставшиеся в кирпиче-сырце, гидратируются в ходе тепловлажностной обработки в автоклаве, что приводит к появлению внутренних напряжений, трещин и даже к полному разрушению изделия.

Для получения быстрогасящейся извести обжиг ведут до полной декарбонизации сырья при возможно более низкой температуре и минимальной выдержке материала в этих условиях (так называемый мягкий обжиг) (табл. 2.11). При *мягком обжиге* чистого известняка или мела и использовании малозольного топлива образуются пористые, пронизанные мелкими трещинами легкие куски извести, раскалывающиеся при слабом ударе. После погружения извести в воду происходит реакция гидратации (гашения) с выделением большого количества теплоты. Эта известь содержит 80-92 % активных CaO + MgO. Размер кристаллов CaO – менее 1 мкм. Преимущество мягкого обжига – выпуск быстрогасящейся извести, недостатком является низкая производительность печи.

Таблица 2.11

***Температурный интервал обжига сырья для разных способов обжига чистого известняка***

| Тип известково-обжигательной печи | Температура обжига, °С, для режима |           |           |
|-----------------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|
|                                   | мягкого                            | среднего  | жесткого  |
| Печь кипящего слоя                | 900-950                            | 950-1000  | 1050-1150 |
| Шахтная печь                      | 950-1050                           | 1100-1250 | 1300-1400 |
| Вращающаяся печь                  | 1150-1250                          | 1250-1350 | 1400-1500 |

При *среднем обжиге* получают быстро- и среднегасящуюся известь с активностью 80-92 %, причем куски материала отличаются менее пористой и более плотной структурой, что объясняется преобладанием в ней более крупных кристаллов CaO. Известь также бурно взаимодействует с водой.

При *жестком обжиге* формируется средне- и медленногасящийся продукт с незначительной пористостью. Кристаллы CaO размером более 10 мкм образуют пережог, который медленно гасится водой. Данный вид обжига используют для получения конвертерной извести для металлургии.

### 2.2.5. Известково-обжигательные печи

Известково-обжигательные печи по принципу действия разделяют на периодические и непрерывные. Первые имеют низкую производительность, нетехнологичны, поэтому в промышленном производстве не применяются.

К агрегатам непрерывного действия относятся шахтные, вращающиеся печи и установки кипящего слоя. Выбор типа и конструкции печи зависит от таких факторов, как:

- химический состав, физические характеристики и структура карбонатного сырья;
- вид топлива;
- требования к качеству извести;
- необходимая производительность печи по извести и др.

Тепло, получаемое от сгорания топлива, расходуется не только на испарение влаги из сырья; значительная часть его теряется с отходящими газами, с выгружаемой из печи известью, вследствие неполного сгорания топлива, через стенки шахты и т.д.

В табл. 2.12 приведены расходные статьи тепловых балансов различных известково-обжигательных печей.

Таблица 2.12

#### **Расходные статьи тепла в известково-обжигательных печах (топливо – природный газ)**

| Наименование статьи             | Шахтная печь | Вращающаяся печь |
|---------------------------------|--------------|------------------|
| Полезный расход тепла, %        | 55,5 (40-75) | 33,0             |
| Потери тепла, %                 | 44,5         | 67,0             |
| В том числе:                    |              |                  |
| с сухими отходящими газами      | 9,5*         | 21,4**           |
| с водяными парами из топлива    | 12,2         | 14,7             |
| с водяными парами из известняка | 4,3          | 5,8              |
| с избыточным воздухом           | 1,3          | 2,0              |
| от химического недожога         | 3,0          | –                |
| с выгружаемой известью          | 5,0          | 9,5              |
| в окружающее пространство       | 9,2          | 13,6             |

\* Температура отходящих газов 300 °С.

\*\* Температура отходящих газов 630 °С.

### 2.2.5.1. Шахтные печи

Наиболее распространенным тепловым агрегатом для получения извести являются шахтные печи.

В шахтных печах лучше всего обжигать куски чистых и пористых известняков среднего размера с пределом прочности при сжатии около 10-50 МПа. Землисто-рыхлые куски (например мела) крошатся под тяжестью вышележащего материала. Образующаяся мелочь заполняет пустоты, что затрудняет доступ горячих газов к поверхности частиц и равномерный прогрев, ухудшает тягу. По этой причине мягкие материалы невозможно обжигать в шахтных печах, и их декарбонизируют во вращающихся печах.

В верхнюю часть печи периодически (через небольшие промежутки времени) загружают известняк, который медленно опускается вниз по шахте; из нижней части выгружают готовую известь. Необходимый для горения топлива воздух подают снизу, он охлаждает известь и поступает в зону обжига подогретым. Образующиеся при горении дымовые газы вследствие их отбора в верхней части и/или дутья в нижней части поднимаются вверх, отдавая свое тепло загружаемому известняку, испаряя его влагу и нагревая.

Загрузку осуществляют с помощью скиповых подъемников с металлическими ковшами. Для равномерного обжига материала известняк равномерно распределяют по сечению печи с помощью конуса-рассекателя и отбойного цилиндра, причем к стенкам загружают более мелкие куски, а к центру более крупные.

Выгрузочное устройство включает в себя механизм выгрузки, промежуточный бункер и устройство для герметизации, например шлюзовой затвор. Пылеунос в шахтных печах незначителен.

Шахтные печи весьма разнообразны по конструкции. Выбор типа печи зависит главным образом от способа сжигания топлива и производительности.

Шахта может иметь форму цилиндра, усеченного конуса или двух сложенных усеченных конусов, могут сочетаться цилиндрическая и коническая части и др. Рабочая высота шахты составляет 10-28 м, диаметр достигает до 6 м.

Печи, работающие на твердом топливе, являются *пересыпными*; в них топливо и обжигаемый материал загружают совместно. При этом топливо можно предварительно смешивать с известняком и загружать в печь полу-

ченную смесь. Можно топливо и материал подавать последовательно и загружать послойно. Реже топливо прессуют с дробленным известняком и загружают в печь в виде черных брикетов.

Для обеспечения нормального горения по всему сечению шахты печи соотношение между размерами кусков топлива и обжигаемого материала составляет  $1:2 \div 1:3$ . Мелкие частицы топлива проваливаются в промежутки между кусками известняка и сгорают быстрее, чем произойдет обжиг материала. В этом случае продукт будет содержать большое количество недожога. Обычно размер кусков известняка, загружаемых в шахтную печь, составляет 60-180 мм, а топлива – 40-60 мм.

При меньшем размере кусков в шахтах слой материала оказывает большое сопротивление движению газов, ухудшается тяга. Однако с укрупнением кусков возрастает продолжительность обжига, но при этом мелочь пережигается.

Объемное напряжение шахты по извести (в расчете на кальциевую известь активностью не ниже 85 %), т.е. удельный съём извести с  $1 \text{ м}^3$  внутреннего полезного объема печи составляет 500-800 кг/м<sup>3</sup> в сутки.

Пересыпные печи просты по конструкции, надежны в эксплуатации, имеют минимальный расход топлива. Тепловой коэффициент полезного действия данных печей является максимальным: 75-85 %.

Недостатком пересыпных печей является возможность применения в них только короткопламенных видов топлива, тогда как в нашей стране более распространены длиннопламенные разновидности. Кроме того, известь обжигается неравномерно, загрязняется золой, шлаком и остатками несгоревшего топлива.

В *газовых печах* известняк загружают сверху, а топливо подают с помощью горелок: консольных фурменных, балочных, осевых.

На рис.2.35 представлена шахтная печь конструкции Союзгипрострома, работающая на газообразном топливе, производительностью 100 т/сут.

Шахта, состоящая из металлического корпуса (кожуха) 8 толщиной 12 мм, слоев огнеупорной кладки 5 и 6, слоя теплоизоляционной засыпки 7, опирается на железобетонный фундамент 17. Шахта имеет круглое поперечное сечение – более широкое в зоне подогрева и плавно сужающееся в зоне обжига. В зоне охлаждения сечение шахты переходит в квадратное, постепенно уменьшающееся к выгрузочному отверстию.

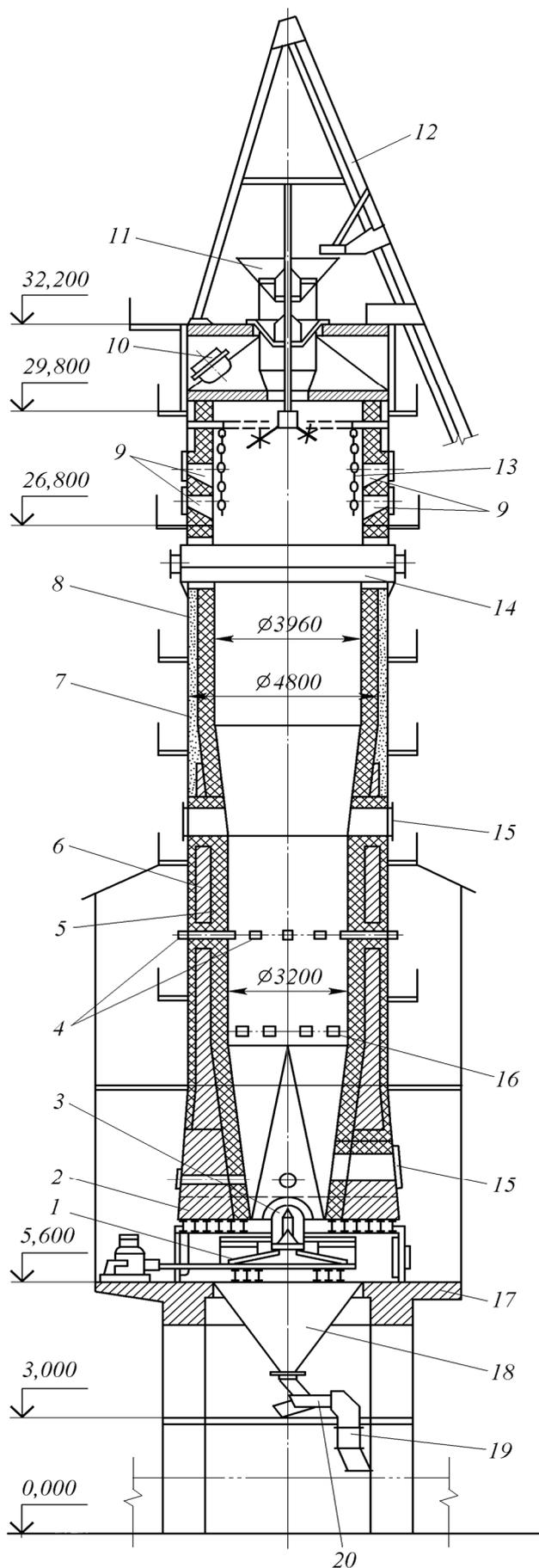


Рис.2.35 Шахтная печь конструкции Союзгипрострома, работающая на газообразном топливе, производительностью 100 т/сут:

1 – механизм выгрузки; 2 – слой керамического кирпича; 3 – осевая горелка; 4, 16 – консольные фурменные горелки; 5 – футеровка из плотного огнеупорного кирпича; 6 – футеровка из легковесного огнеупора; 7 – теплоизоляционная засыпка; 8 – кожух; 9 – отверстия для датчиков; 10 – клапан; 11 – механизм загрузки; 12 – скиповый подъемник; 13 – цепная завеса; 14 – короб; 15 – люк; 17 – фундаментная плита; 18 – бункер; 19 – выгрузочная течка; 20 – питатель

Рабочая высота шахты 17,5 м. Футеровка 5 в зонах подогрева и охлаждения выполнена из доменного шамотного кирпича, в зоне обжига – из магнезитохромитового кирпича. Тепловая изоляция шахты включает в себя слой 7 засыпки молотым трепелом или диатомитом, слой 6 из шамотного легковесного кирпича (зона обжига и часть зоны охлаждения), слой 2 из керамического кирпича (цоколь шахты).

В печи предусмотрены отверстия с люками 15 для ремонтных работ, отверстия 9 для установки датчиков уровня материала и температуры.

Система ввода газообразного топлива состоит из расположенных в два яруса 16 консольных фурменных горелок 4, 16, заглубленных в слой материала на 50 мм, и одной осевой горелки 3. Воздух для сжигания топлива поступает в зону охлаждения печи через разгрузочный механизм 1 под действием разрежения.

Газообразные продукты сгорания топлива с температурой около 200 °С отбирают из печи через пустотелый короб 14, а затем очищают их от пыли в батарейных циклонах и дымососом выбрасывают в атмосферу. Уловленную пыль периодически транспортируют винтовым конвейером в бункер отвалов.

Известняк из расходного бункера печи загружают в ковш скипового подъемника 12 лотковым питателем, сблокированным с радиоактивным сигнализатором уровня. Механизм загрузки 11 с распределительным лотком обеспечивает разбрасывание в шахте таким образом, что крупная фракция материала попадает преимущественно в приосевую зону. Цепная завеса 13 защищает футеровку от ударов загружаемых кусков.

Механизм выгрузки 1 сбрасывает известь с температурой ~ 100 °С в бункер 18, а питатель 20 по течке 19 направляет продукт на пластинчатый транспортер.

Равномерность процесса горения в печи возможна только при одинаковой скорости продвижения газов по всему сечению. При заполнении шахты известняком объем межкускового пространства у стен всегда больше, чем в центральной части, в связи с чем сопротивление материала на периферии ниже, а значит, скорость движения газовых потоков выше. Это явление называется "эффектом стенки". Равномерность движения газов в шахте можно повысить путем дополнительной подачи воздуха в центральную часть зоны охлаждения через дутьевой конус механизма выгрузки.

Тягу в шахтных печах обеспечивают дымососом, устанавливаемым на загрузочной площадке печи. Создаваемое в шахте значительное разрежение

(0,5-1,8 кПа) повышает скорость движения газов и воздуха и улучшает условия теплопередачи от газов к обжигаемому материалу. В результате производительность печи повышается.

При наличии разрежения верхняя часть печи должна быть закрыта и уплотнена во избежание подсоса наружного воздуха.

При искусственном дутье в нижнюю часть печи вентилятором подают воздух под давлением 2,5-6 кПа. Сильное нижнее дутье значительно повышает производительность печи, но ухудшает качество извести, т.к. продукт частично спекается, увеличивается его плотность и замедляется процесс последующего гашения. Кроме того, сильное дутье вызывает перерасход топлива и понижает стойкость футеровки.

В верхней части шахты (выше уровня материала) установлены два предохранительно-взрывных клапана.

Современные шахтные печи оснащены приборами, устройствами и механизмами, которые осуществляют автоматическую загрузку сырья и подачу топлива в печь, измерение и контроль теплотехнических параметров процесса обжига. Кроме того, печи снабжены приборами безопасности, автоматически переключающими печь на естественную тягу при аварийной остановке дымохода, прекращающими подачу в печь газа или мазута при падении в ней разрежения и т.п. Автоматизация печи при постоянном качестве поступающего сырья и топлива позволяет стабильно поддерживать заданную производительность печи, расход топлива и качество продукции.

#### *2.2.5.2. Вращающиеся печи*

Вращающиеся печи можно применять для обжига мелкокусковых, мягких материалов и шламов.

Материал, подлежащий обжигу, загружают через специальный желоб (течку), вследствие наклонного положения барабана печи он перемещается к разгрузочной части, где выгружается. Топливо (газ, мазут, угольная пыль) подают через форсунку в печь, где оно сгорает. Продукты горения перемещаются навстречу материалу, нагревают его для обеспечения декарбонизации и выходят из печи, унося с собой значительное количество пыли.

На некоторых заводах во вращающихся печах обжигают мелкие фракции известняка, являющиеся отсевом дробления сырья для обжига в шахтных печах. Мелоподобный известняк низкой прочности загружают в печь в подсушенном состоянии или в виде суспензии (шлама) с влажностью 36-44 %.

Преимуществами вращающихся печей являются:

- большая производительность единичного агрегата (до 1000-1200 т/сут);
- возможность обжига рыхлых и высоковлажных пород, в том числе мелких фракций (10-20 (5-20), 20-40 (20-50) мм);
- хорошее качество извести при использовании газообразного топлива вследствие равномерного обжига и высокой степени разложения карбонатов;
- однородность гранулометрического состава выгружаемой извести;
- возможность полной механизации и автоматизации процесса;
- невысокая затрата труда на выпуск продукции;
- возможность применения различных видов топлива.

К недостаткам относятся:

- повышенный удельный расход топлива (до 20-30 % от массы обожженной извести) и электроэнергии;
- низкий теплотехнический коэффициент полезного действия<sup>1</sup>, связанный с недостаточной передачей тепла обжигаемому материалу;
- большие капитальные затраты на сооружение печи;
- значительный пылеунос (10-15 %), требующий установки пылесоса-дительного оборудования;
- повышенная скорость прохождения обжигаемого материала через печь, что может привести к недожогу;
- необходимость предварительного фракционирования сырья;
- загрязнение извести золой при использовании угольного топлива;
- большое содержание пережога при применении жидкого топлива.

Длина печей может варьироваться в широких пределах – 30-110 м, диаметр – 2-3,6 м. С увеличением длины вращающейся печи температура отходящих газов понижается, поэтому стремятся к установке по возможности более длинных печей, однако увеличение отношения длины печи к ее диаметру  $L/D$  свыше 50 является экономически нецелесообразным. В зависимости от величины  $L/D$  различают длинные ( $L/D = 35-45$ ) и короткие ( $L/D = 14-20$ ) печи.

Производительность печей по извести составляет 500-900 кг/м<sup>3</sup> в сутки.

---

<sup>1</sup> Длинные вращающиеся печи без внутripечных теплообменников имеют КПД 35-50 %.

Степень заполнения барабана печи материалом составляет 8-15 %, поэтому горячие газы передают ему свое тепло главным образом лучеиспусканием и конвекцией, что снижает КПД печи. Температура отходящих газов составляет 200-250 °С. Сравнительно невысокая запыленность газов позволяет выполнять одноступенчатую очистку от пыли в электрофильтре.

При установке в длинных печах внутренних теплообменных устройств<sup>1</sup>, а в коротких печах – запечных теплообменников расход топлива уменьшается и доходит до 17-20 %.

Выходящая из печи известь имеет высокую температуру, поэтому необходимо ее дополнительное охлаждение в барабанном, рекуператорном или колосниковом холодильнике до 120-40 °С.

Для обжига можно использовать твердое (в виде пыли), жидкое (мазут) и газообразное (природный газ) топливо.

На рис. 2.36 изображена короткая печь для обжига известняка.

Основу печи составляет цилиндрический металлический сварной теплоизолированный корпус *10*, поддерживаемый с помощью бандажей *11* роликоопорами *15*, установленными на фундаменты, и упорным устройством (или гидроупором) *17*. Неотъемлемой частью печи являются загрузочная *20* и разгрузочная *12* головки. Корпус печи устанавливается с уклоном 3-4 % к горизонту. Скорость вращения – 0,5-1,5 об/мин.

Корпус печи защищают от действия высоких температур футеровкой из огнеупорного кирпича и жаростойкого бетона. Роликоопоры *15* представляют собой пары подшипников скольжения. Упорное устройство *17* ограничивает осевое смещение печи.

Привод печи *19* состоит из электродвигателя и редуктора. Электродвигатель соединен с корпусом через редуктор, подвенцовую (ведущую) *18* и венцовую (ведомую) *9* шестерни. Печи большой мощности оснащены двухсторонним приводом с одной венцовой и двумя подвенцовыми шестернями.

Разгрузочная *12* и загрузочная *20* головки являются стационарными металлическими конструкциями, сваренными из листовой стали и футерованными изнутри огнеупорными кирпичами. Разгрузочная головка *12* переходной камерой соединена с приемной частью барабанного холодильника *14*. Головки оснащены уплотнительными устройствами для предотвращения потери материала, выхода горячих газов, подсоса холодного воздуха.

---

<sup>1</sup> Длинные вращающиеся печи с встроенными теплообменниками рассматриваются в разделе, посвященном производству портландцемента.

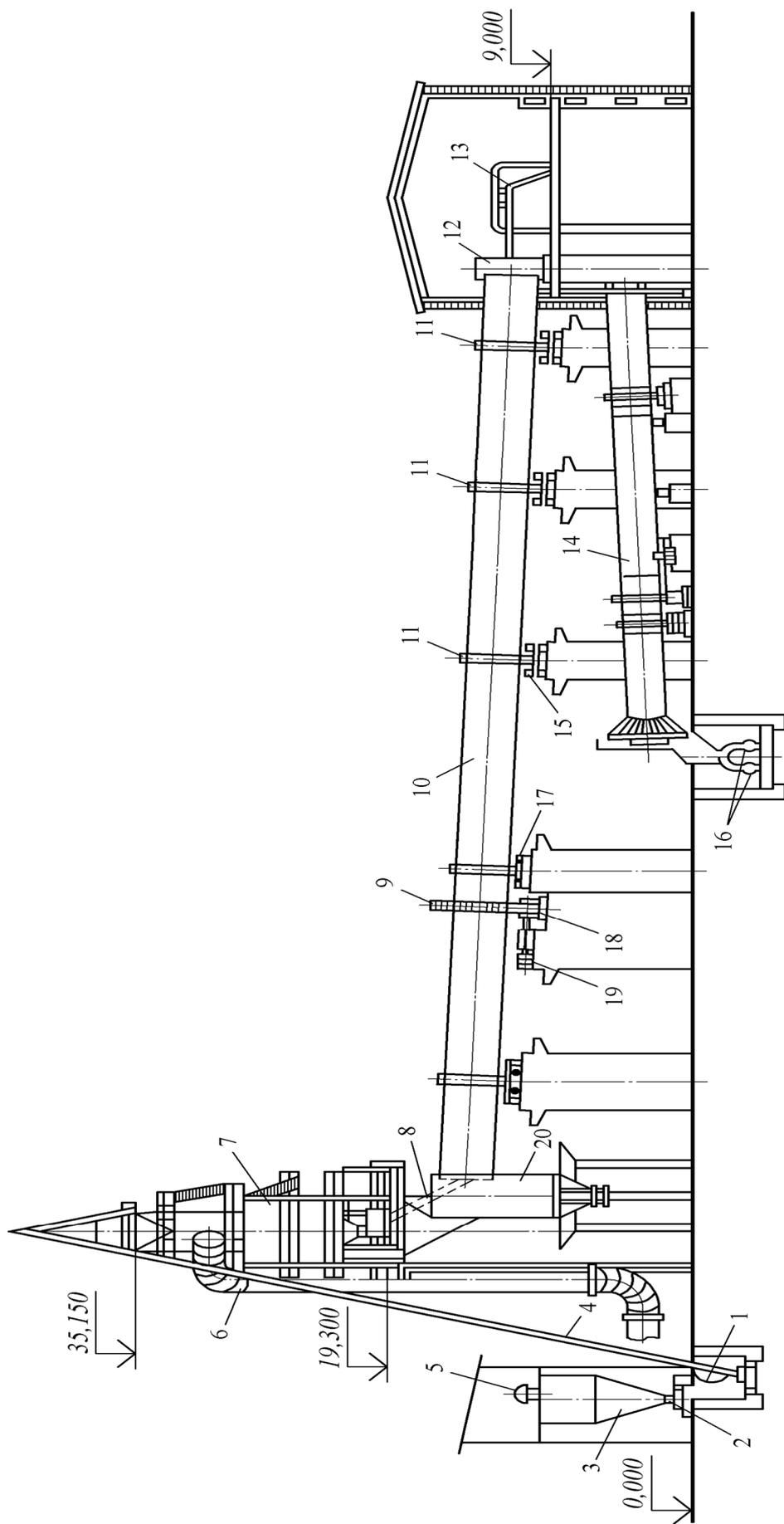


Рис. 2.36. Короткая вращающаяся печь с шахтным подогревателем известняка и однобарабанным холодильником:  
 1 – ковш; 2 – питатель; 3 – бункер; 4 – скиповый подъемник; 5 – конвейер известняка; 6 – газход; 7 – теплообменник (шахтный подогреватель); 8 – течка; 9 – ведома шестерня; 10 – корпус печи; 11 – бандаж; 12 – разгрузочная (горячая) головка; 13 – горелка; 14 – холодильник; 15 – роликкоопора; 16 – конвейер извести; 17 – упорное устройство; 18 – ведущая шестерня; 19 – привод; 20 – загрузочная (холодная) головка

На торце разгрузочной головки 12 смонтирована дверь, в которой предусмотрены отверстия для установки горелок или форсунок, и расположены ремонтный и смотровые люки.

На загрузочной головке печи 20 устанавливают предохранительные взрывные клапаны и устраивают ремонтный люк. В верхней ее части находится течка сырья 8, представляющая собой стальную трубу диаметром 200-300 мм. Так как загрузочный конец выполняет функцию пылеосадительной камеры, его нижняя часть выполнена в виде бункера – пылесборника.

Холодильник 14 служит для охлаждения извести с 1000 до 150-80 °С. Однотарабанный холодильник – вращающийся стальной барабан диаметром 2-5 м и длиной 20-56 м, установленный с уклоном 3,5 % к горизонту, внутри которого смонтированы металлические полки и радиальные перегородки для лучшего теплообмена. Охлаждение происходит за счет подаваемого воздуха, причем подогретый теплом извести воздух до 250-300 °С в дальнейшем используют в качестве вторичного при сжигании топлива. Более эффективны колосниковые холодильники, широко используемые в технологии цемента.

Шахтный подогреватель 7 относится к запечным теплообменникам, в которых сырье предварительно подогревают до 700-800 °С отходящими печными газами, имеющими температуру 900-950 °С. Высокая степень теплоотдачи обеспечивается внутренней конструкцией подогревателя, предусматривающей двойное просасывание газов. Отходящие газы, охлажденные до 250-300 °С, направляют в пылеосадительную установку.

*Зона подогрева* расположена в начале печи, начиная от места поступления в нее сырья; она занимает до 70 % общей длины корпуса (в печах с запечными теплообменниками – менее 50 %). Если печь не имеет внешних подогревателей сырья, то в этой зоне известняк последовательно проходит сушку (до температуры 120 °С) и нагрев (до 850-900 °С). В конце зоны подогрева полностью разлагается содержащаяся в сырье магнезиальная составляющая и частично карбонат кальция.

Выходящие из зоны обжига печные газы отдают тепло материалу, снижая свою температуру с 1100-1250 до 350-600 °С. (При обжиге известняка с влажностью 2-4 % температура отходящих газов еще выше – 700-800 °С.)

*Зона обжига* занимает до 25 % общей длины корпуса (в печах с запечными теплообменниками – 40-45 %). В этой зоне сгорает топливо; протекает основной процесс декарбонизации. Материал пребывает в зоне обжига всего 30-45 мин, поэтому для ускорения реакции разложения карбонатов сырья

температуру поднимают до  $\sim 1200$  °С. Степень нагревания материала определяют с помощью оптического пирометра. Чтобы сырье нагревалось быстро, температуру печных газов поддерживают на 250-300 °С выше по сравнению с материалом. Длину и положение зоны обжига регулируют длиной и формой факела, в котором сгорает топливо при общем коэффициенте избытка воздуха  $\alpha=1,05-1,15$ . Смещение зоны обжига к холодному концу печи увеличивает потери тепла с отходящими газами, а ее смещение к горячему концу приводит к сокращению длины зоны и появлению недожога в извести.

Если сырье содержит избыточное количество глинистых примесей, то в печи возможно образование сваров в виде колец, настывлей, которые можно ликвидировать только при остановке печи механическим способом.

*Зона предварительного охлаждения* занимает  $\sim 5$  % длины (в печах с запечными теплообменниками – до 10 %); она примыкает к разгрузочному устройству. Материал на выходе из нее имеет температуру 900-1000 °С. Частично теплота извести передается воздуху (600-700 °С), повышая температуру факела, что улучшает использование теплоты в целом.

Основное охлаждение продукта происходит в холодильнике.

Тепловой коэффициент полезного действия короткой печи с запечными теплообменниками составляет 60-70 %, тогда как без предварительного подгрева сырья – максимально 50-60 %.

Вращающиеся печи оснащены системами автоматического контроля и регулирования обжига, включающими записывающие приборы, которые позволяют непрерывно следить за технологическим процессом.

### *2.2.5.3. Печи кипящего слоя*

Печи кипящего слоя позволяют получать известь высокого качества при обжиге мелкодробленого известняка и доломита фракций 3-12 и 12-25 мм. Возможна термообработка порошка крупностью 0,15-3,3 мм.

Сущность метода обжига в кипящем слое заключается в том, что через слой материала, находящегося на решетке цилиндрической или прямоугольной камеры, пропускают восходящий поток газа со скоростью, при которой в слое непрерывно стесненно циркулируют отдельные частицы. В таком состоянии материал приобретает текучесть, т.е. имеет сходство с жидкостью (псевдооживленный слой), подчиняясь законам гидравлики.

Псевдооживление измельченного материала резко увеличивает поверхность соприкосновения дисперсной фазы с газом. Теплота переносится от

одних частиц к другим благодаря интенсивному перемешиванию, что выравнивает температуру по всему слою. Поэтому при обжиге в кипящем слое можно поддерживать температуру газов, близкую к теоретической температуре диссоциации карбоната кальция.

Вследствие большой удельной поверхности частиц, а также сравнительно больших значений коэффициентов тепло- и массообмена в слое сокращается время обработки материала. Подвижность псевдоожиженного слоя позволяет организовать непрерывную загрузку и выгрузку материала. Аппараты с кипящим слоем имеют сравнительно простую конструкцию; возможна полная механизация и автоматизация технологического процесса.

Однако из-за интенсивного перемешивания материала невозможно организовать противоточное движение сырья и горячих газов. Для устранения этого недостатка аппарат секционируют, т.е. сооружают несколько камер с кипящим слоем. При непрерывном движении материала твердые частицы пребывают в псевдоожиженном слое различное время, что приводит к неоднородности получаемого продукта. Кроме того, вследствие интенсивного взаимодействия частиц между собой происходит истирание материала, т.е. повышается степень его дисперсности.

Недостатками печей кипящего слоя являются большой пылеунос из печи (до 30 %), сложная подготовка материала к обжигу, значительный удельный расход топлива на обжиг (180-190 кг/т извести), необходимость использования энергоемких и сложных центробежных нагнетателей.

Печь кипящего слоя, изображенная на рис. 2.37, имеет простую конструкцию и пригодна для обжига легко истирающихся материалов.

Печь включает в себя шахту 2, циклон 14 для промежуточной очистки газов, газогорелочное устройство 16 и холодильник 1.

Шахта по высоте разделена керамическими газораспределительными решетками 11, 13 на три камеры: верхняя камера 8 служит для сушки сырья (зона I), камера 7 – для подогрева (зона II), нижняя камера 3 – зона обжига. Существуют конструкции печей с одной зоной подогрева, в которой совмещаются процессы сушки сырья и его нагревания до температуры декарбонизации, однако для них характерен повышенный расход топлива (~ 8600 кДж/кг продукта) и большее содержание неразложившегося  $\text{CaCO}_3$ .

Печь во время работы находится под некоторым давлением.

С помощью шнекового питателя известняк поступает в загрузочное устройство элеватора, подающего материал в печь.

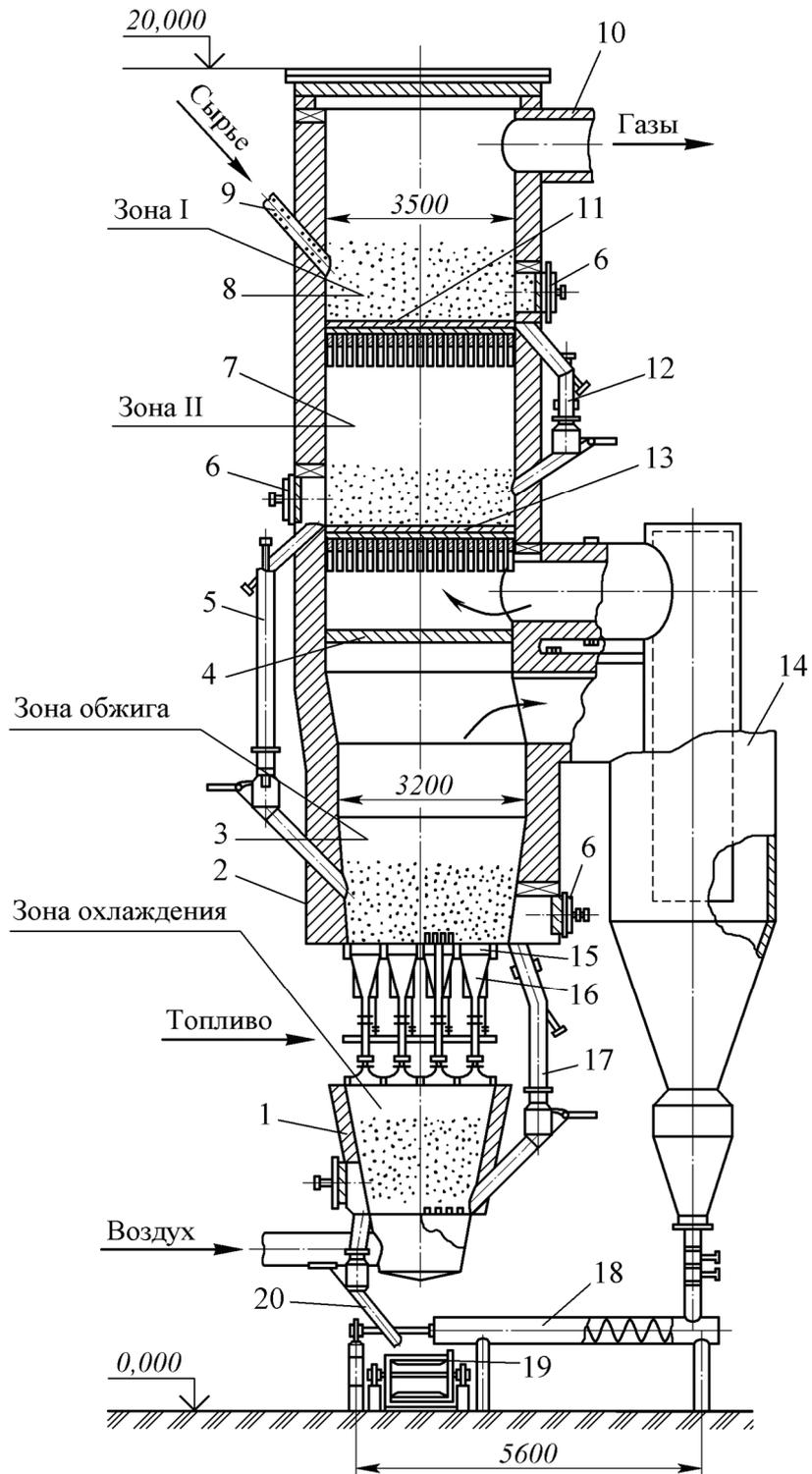


Рис.2.37. Печь кипящего слоя для обжига извести:

1 – холодильник; 2 – шахта; 3, 7, 8 – камеры; 4 – перегородка; 5, 12, 17, 20 - переходные устройства; 6 – люк; 9 – загрузочный патрубок; 10 – патрубок для отвода газов; 11, 13, 15 – решетки; 14 – технологический циклон; 16 – газогорелочное устройство; 18 – винтовой транспортер, 19 – пластинчатый транспортер

В I и II камерах подогрева сырье нагревается до 600 и 800 °С соответственно. Здесь протекают процессы сушки, нагревания, разложения карбоната магния, выгорание органических примесей и т.п. Материал перемещается из камеры в камеру с помощью переточных устройств *12*, *5*, *17*, *20*.

Оптимальная температура в камере обжига 930-950 °С, т.е. близкая к теоретически необходимой. Горячая обожженная известь поступает в камеру охлаждения, откуда выходит с температурой 250 °С и выше. Воздух, охлаждающий известь, сам нагревается и поступает в смесители газогорелочного устройства *16*. Выходящая из этого устройства газовоздушная смесь является средой, создающей псевдооживленный слой из материала в зоне обжига. Газ сгорает в кипящем слое.

Вследствие подвижности частиц кипящий слой сохраняет в зоне определенный уровень, который зависит от перепада давления газов в слое. При добавлении в слой материала из него вытекает такое же количество твердых частиц. Это свойство кипящего слоя позволяет управлять процессом обжига и изменять время пребывания сырья в зоне.

Наилучшие гидродинамические условия оживления материала характерны для высоты слоя, равной 0,4-0,5 от диаметра камеры (до 3 м).

Продукты сгорания захватывают тонкодисперсные частицы извести, образующиеся вследствие истирания, которые могут забить отверстия решеток зон подогрева, поэтому печные газы после зоны обжига направляют в технологический циклон *14* для отделения известковой пыли. Далее эти газы возвращают в печь – через распределительную решетку *13* в зону подогрева *7*. Осажденные в циклоне *14* частицы извести винтовым конвейером *18* периодически подают на конвейер *19*.

Из холодильника *1* известь по переточному устройству *20* выгружают на пластинчатый транспортер *19*.

Выходящие из камеры *8* газы содержат значительное количество пылевидных фракций известняка, поэтому их по патрубку *10* направляют в пылеулавливающую установку, состоящую из батарейных циклонов и водяного скруббера.

В табл. 2.13 приведен примерный тепловой баланс известково-обжигательной печи кипящего слоя.

В печах кипящего слоя достигается степень обжига 70-99,7 %, при этом активность извести составляет 70-95,5 %. Содержание непогасившихся зерен при гашении полученной извести – 0,7-8,2 %.

Таблица 2.13

**Тепловой баланс известково-обжигательной печи кипящего слоя  
(на 1 кг извести)**

| Наименование статьи   | Печь с 1 зоной подогрева |               | Печь с 2 зонами подогрева |               |
|---|--------------------------|---------------|---------------------------|---------------|
|   |                          |               |                           |               |
| <i>Приход тепла:</i>  |                          |               |                           |               |
| Химическое тепло природного газа  | 16131,5                  | 97,63         | 8002,9                    | 97,54         |
| Физическое тепло воздуха  | 310,9                    | 1,88          | 147,1                     | 1,80          |
| Физическое тепло известняка   | 72,5                     | 0,45          | 49,4                      | 0,60          |
| Физическое тепло природного газа  | 8,2                      | 0,05          | 5,1                       | 0,06          |
| <i>Итого:</i>   | <i>16523,1</i>           | <i>100,00</i> | <i>8204,5</i>             | <i>100,00</i> |
| <i>Расход тепла:</i>  |                          |               |                           |               |
| Диссоциация CaCO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub>                              | 4127,2                   | 24,98         | 3863,2                    | 47,09         |
| Нагревание, испарение влаги, перегрев паров до температуры слоя               | 44,9                     | 0,27          | 189,4                     | 2,31          |
| Унос с продуктами сгорания (включая CO <sub>2</sub> от разложения карбонатов) | 9343,7                   | 56,55         | 2576,9                    | 31,41         |
| Потери с готовым продуктом  | 926,0                    | 5,60          | 930,2                     | 11,34         |
| Потери с пылью извести и известняка   | 1102,0                   | 6,67          | 259,4                     | 3,16          |
| Потери с химическим недожогом   | 507,0                    | 3,07          | 249,7                     | 3,04          |
| Потери в окружающую среду (по разности)                                       | 472,3                    | 2,85          | 135,7                     | 1,65          |
| <i>Итого:</i>   | <i>16523,1</i>           | <i>100,00</i> | <i>8204,5</i>             | <i>100,00</i> |

В печах кипящего слоя есть возможность полного автоматического регулирования, а значит, обеспечения нормального и равномерного обжига.

#### 2.2.5.4. Топливо

Обжиг извести можно вести на твердом, жидком и газообразном топливе.

*Твердое топливо* предварительно сортируют и подсушивают.

В пересыпных печах применяют топливо с малым содержанием летучих веществ: антрацит, кокс и тощие сорта каменного угля, дающие при горении короткое пламя. Лучшим топливом является металлургический кокс, почти не имеющий летучих веществ и образующий минимальное количество золы. В зоне подогрева из-за отсутствия достаточного количества кислорода в воздухе, который расходуется на горение в зоне обжига, горючие вещества не сгорают полностью, а уносятся несгоревшими вместе с отходящими газа-

ми. Это приводит к низкому использованию теплотворной способности топлива и к повышенному его расходу.

В полугазовых шахтных печах топливо подают в выносные топки слоевого и аэрофонтанного типа, откуда через специальные отверстия газообразные продукты поступают в печь. В таких печах используют топливо с большим содержанием летучих веществ: длиннопламенные угли, сланцы и т.п. Процесс горения в топках протекает не полностью. Топочные газы имеют относительно низкую температуру (800-1000 °С), но они содержат не менее 15 % горючих газов (СО, Н<sub>2</sub>), которые сгорают непосредственно в печи с дополнительно подведенным воздухом; при этом развивается температура до 1100-1300 °С.

*Природный газ* имеет более высокое содержание горючих компонентов по сравнению с газом из полугазовых топок. Его использование повышает качество извести, производительность печи и улучшает условия труда. По этой причине многие пересыпные и полугазовые печи переводят на газовое топливо.

В печах диаметром менее 1,8 м газ подают в печь с помощью горелок, введенных в специальные проемы в стенах. При большем диаметре обжигового агрегата осуществляют периферийную и центральную подачу газа. Для центрального ввода применяют фурменные, балочные горелки или многоярусную осевую коническую горелку.

Обжиг извести на *жидком топливе* имеет свои особенности. Мазут быстро сгорает в смеси с воздухом, при этом развиваются чрезмерно высокие температуры, требующие использования горелок специальной конструкции. Для мазута можно использовать не чистый воздух, а смесь его с отходящими газами. Форсунки вводят распыленный мазут в особые камеры, где он предварительно газифицируется.

Для декарбонизации 1 кг СаСО<sub>3</sub> требуется сжечь 60 г условного топлива, что составляет ~ 6 % от массы известняка. Практически расход топлива примерно в 2 раза больше и зависит от влажности, гранулометрии, структуры обжигаемого материала, а также от конструкции применяемой печи.

Расход условного топлива составляет:

- в пересыпных и газовых шахтных печах примерно 13-18 % от массы обожженной извести, или 3800-5290 кДж/кг;
- полугазовых печах – 16-22 мас. %, или 4700-6470 кДж/кг;

- длинных вращающихся печах без подогревателей – 7300-8450 кДж/кг;
- коротких вращающихся печах с подогревателями – 5300-6350 кДж/кг;
- трехзонной печи кипящего слоя – 4220-6400 кДж/кг.

(Теоретически необходимый расход теплоты – 3190 кДж/кг СаО.)

### **2.2.6. Физико-химические основы гашения воздушной извести**

Гашение – технологическая операция получения гидратной извести (пушонки) или известкового теста из воздушной извести.

Воздушная известь – уникальное вяжущее, отличающееся от других тем, что может превращаться в порошок не только путем измельчения, но и гашения.

Гашение, или гидратация, извести заключается в затворении комовой или молотой извести (кипелки) водой:



Образующееся соединение СаО·2Н<sub>2</sub>О метастабильно и быстро переходит в Са(ОН)<sub>2</sub> – портландит.

Портландит встречается в природе очень редко. Кристаллизуется в гексагональной сингонии, твердость по Моосу 2; обладает совершенной спайностью в одном направлении. Плотность 2230 кг/м<sup>3</sup>.

Гидроксид кальция мало растворим в воде. При обычных условиях концентрация насыщенного раствора составляет 0,13 % по СаО или 0,17 % по Са(ОН)<sub>2</sub>. Особенностью извести является понижение растворимости, г/л, при повышении температуры: 1,22 при 15 °С; 0,917 – при 50; 0,591 – при 90; 0,247 – при 150; 0,05 – при 200 °С.

Гидроксид кальция обычно образуется в виде гексагональных пластинок со слоистой кристаллической структурой. Поверхность частиц Са(ОН)<sub>2</sub> заряжена положительно. Это благоприятно для взаимодействия гидроксида кальция с кремнеземом, частицы которого заряжены отрицательно.

Вода, соприкасаясь с зернами извести, интенсивно взаимодействует с поверхностным слоем. На частицах образуются тестообразные пленки из Са(ОН)<sub>2</sub>, препятствующие проникновению воды к внутренним слоям извести, и процесс гидратации постепенно замедляется. С повышением температуры, с одной стороны, снижается растворимость Са(ОН)<sub>2</sub> и на зернах еще не

прореагировавшей извести образуются более толстые пленки гидроксида, с другой – резко ускоряется диффузия воды через эти слои.

В начальный период гашения гидроксид кальция выделяется в коллоидно-дисперсном состоянии. Разноименно заряженные участки взаимно притягиваются, что приводит к образованию хлопьев.

При гидратации выделяется значительное количество теплоты – 1156 Дж/кг или 65,1 кДж/моль, что приводит к повышению температуры смеси и испарению части воды (отсюда и название негашеной извести – кипелка). Образующийся пар разрыхляет известь и превращает комья извести в тонкий порошок – пушонку. Таким образом, продуктом гашения является порошкообразная гашеная известь. Более половины зерен имеет размер 1-20 мкм.

Во время гидратации каждый структурный элемент CaO превращается в 4 элемента Ca(OH)<sub>2</sub> с размером 0,352 нм (против 0,479 нм для CaO). Это служит причиной расширения материала в 2-3,5 раза и понижения его плотности. Объемная масса гидратной извести составляет в среднем 560 кг/м<sup>3</sup>, насыпная плотность – 400-450 кг/м<sup>3</sup>.

Направление реакции гидратации зависит от температуры и парциального давления паров воды в окружающей среде. Давление диссоциации Ca(OH)<sub>2</sub> достигает атмосферного при 547 °С, поэтому для полной и быстрой гидратации необходимо, чтобы температура была не слишком высокой и достаточное количество воды. Однако частичная дегидратация возможна и при более низких температурах (300-350 °С) с образованием вторичного оксида, обычно уплотненного и плохо гасящегося в дальнейшем.

Из-за испарения значительной части воды вместо теоретически необходимых 32,13 % для получения извести-пушонки берут 60-80 % воды от массы комовой извести (в 2-3 раза больше).

Недостаток воды вызывает так называемое "перегорание" гашеной извести, заключающееся в развитии слишком высокой температуры гидратации (200-280 °С), высушении тестообразных слоев с образованием на зернах плотных сухих поверхностных слоев из крупнокристаллического гидроксида кальция, которые являются преградой для дальнейшего проникновения воды к непогашенной части.

Если же к комовой извести быстро добавить избыточное количество воды, то может произойти "заглушивание" извести, которое состоит в слишком быстрой гидратации и образовании плотного слоя Ca(OH)<sub>2</sub>, не пропус-

кающего воду внутрь куска. В результате процесс гашения как бы заглушается до тех пор, пока кусок извести не развалится на части.

Таким образом, для нормального гашения извести с получением гидроксида кальция в виде тонкодисперсных пластинчатых кристаллов, позволяющих в дальнейшем получить высокопластичное известковое тесто или известковое молоко хорошего качества, необходимо крупнокусковую известь предварительно измельчить до щебенки размером 6-12 мм, воду добавлять равномерно струйками, смесь интенсивно перемешивать.

Для изготовления гидратной извести особо высокого качества рекомендуется использовать мягко обожженную известь, измельченную до крупности 1,2-2 мм, и сухое гашение извести при 80-90 °С. Средний размер частиц полученной при этом гидратной извести не превышает 5 мкм при преобладающем размере частиц 1-2 мкм, удельная поверхность – 800-1400 м<sup>2</sup>/кг.

Гашение сопровождается таким подъемом температуры, что может вызвать воспламенение древесины. Однако охлаждение гасящейся извести нежелательно, т.к. замедляет гашение и противодействует испарению избыточной воды. Остаточное содержание влаги в пушонке не должно превышать 5 %. Кроме того, парообразование защищает материал от чрезмерного повышения температуры.

Если взять активную быстрогасящуюся известь, то при взаимодействии с водой появляются тонкодисперсные частицы гидроксида, склонные к образованию агрегатов.

При слишком высокой температуре гидратации извести (например, при гашении паром) образуются крупные и прочные кристаллы Ca(OH)<sub>2</sub>, которые с трудом и не полностью распадаются в воде на тончайшие частицы, обуславливающие пластичность известкового теста.

Если добавлять 200-300 % воды, то температура гашения не превышает 60-80 °С, в итоге получается известковое тесто, которое в смеси с песком составляет строительный известковый раствор. При еще больших количествах вводимой воды можно довести процесс гашения до стадии известкового молока или даже известковой воды.

Способ гашения извести (сухой или мокрый) влияет на гранулометрический состав, выход теста, его пластичность и водоудерживающую способность. Как правило, известь, гашенная сухим способом (в пушонку), содержит более грубые частицы Ca(OH)<sub>2</sub>, чем та же известь, гашенная мокрым способом (т.е. в тесто или молоко).

Оксид магния, полученный обжигом при 900-1000 °С, относительно быстро взаимодействует с водой, переходя в  $Mg(OH)_2$ . Пережженный  $MgO$  (периклаз) в обычных условиях гашения не гидратируется и остается в извести в виде грубых зерен. Его гашение в измельченном виде возможно при обработке насыщенным паром в автоклаве (давление 0,8-1,5 МПа).

Если в сырье содержатся примеси  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , то в результате обжига образуются силикаты, алюминаты и ферриты кальция, которые гидратируются очень медленно.

После завершения гидратации частицы  $Ca(OH)_2$  склонны к агрегации, для предотвращения которой применяют механическую обработку известковой суспензии и диспергаторы (этанол, сахар).

ПАВ оказывают модифицирующее действие на гидратную фазу, препятствуя росту и перекристаллизации мелких кристалликов.

### ***2.2.7. Технология производства гашеной извести***

Заводское производство пушонки по сравнению с выпуском негашеной комовой извести с последующим гашением продукта потребителем имеет ряд преимуществ:

- пушонка является продуктом, готовым к употреблению, тогда как на строительном объекте может не оказаться необходимых условий для гашения кипелки;
- гидратная (гашеная) известь не содержит крупных непогасившихся примесей;
- сухая упакованная гидратная известь сохраняется лучше, чем негашеная, поэтому ее удобнее транспортировать и хранить, тогда как негашеную надо тщательно предохранять от попадания воды;
- порошкообразный материал можно точнее дозировать.

Однако часть названных достоинств оборачивается для потребителя недостатками: повышенной стоимостью самого продукта и его транспортировки, т.к. количество перевозимого материала увеличивается на 32-35 %.

Производство гашеной извести состоит из следующих операций:

- дробление кипелки;
- гашение;
- промежуточное хранение продукта гашения в силосе;
- отсеив непогасившихся частиц, их измельчение и смешение с основной массой гашеной извести;

- упаковка готового продукта.

Для гашения извести применяют гидраторы периодического или непрерывного действия.

Периодически работающие реакторы позволяют обеспечить максимально полное гашение извести с любой скоростью гидратации.

Технологическая линия по производству пушонки представлена на рис. 2.38.

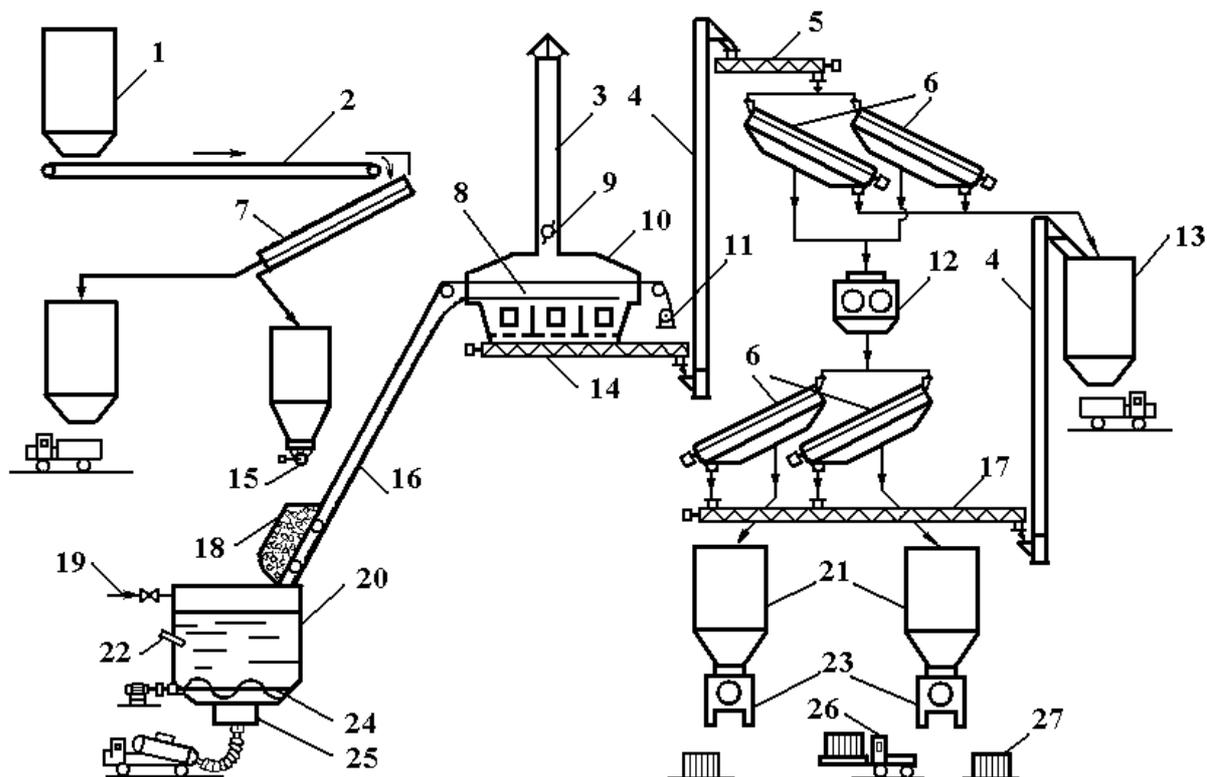


Рис. 2.38. Технология производства извести-пушонки:

1 – приемный бункер комовой извести; 2 – ленточный конвейер; 3 – вытяжная труба; 4 – элеватор; 5 – винтовой конвейер; 6 – барабанные грохоты (сито-бурат); 7 – неподвижный грохот; 8 – силос-реактор; 9 – поворотная заслонка; 10 – зонт; 11 – лебедка; 12 – валковая дробилка; 13 – бункер отходов гашения; 14 – винтовой конвейер; 15 – секторный питатель; 16 – скиповый подъемник; 17 – винтовой конвейер; 18 – ковш; 19 – вентиль для подачи воды; 20 – бак; 21 – бункер пушонки; 22 – термометр; 23 – роторно-набивная машина; 24 – вал с лопастями; 25 – затвор; 26 – электропогрузчик; 27 – мешки с пушонкой

Комовую негашеную известь фракции 0-80 мм доставляют автосамосвалами и загружают в приемный бункер 1. Далее на неподвижном грохоте 7

известь сортируют, отделяя мелкую фракцию 0-30 мм, которую из бункера отсева вывозят машинами. Фракцию 30-80 мм направляют в расходный бункер, оснащенный секторным питателем 15. Комовую известь порциями загружают в перфорированный ковш 18, который по сигналу реле времени опускают вниз до упора в бак 20 с водой. Бак оборудован вентилем для подачи воды 19, термометром 22, уровнемером (датчиком уровня), валом с лопастями 24. После небольшой выдержки в баке 20 ковш 18 с известью, насыщенной водой, сначала приподнимают с помощью каната и лебедки 11 над баком выше уровня воды, куда стекает лишняя вода, а затем транспортируют по направляющим скипового подъемника 16 в силос-реактор 8, где его опрокидывают.

Время насыщения извести водой зависит от активности негашеной извести, ее массы и температуры воды. В летнее время температуру поддерживают  $\sim 20$  °С, а зимой – 80-85 °С, что соответствует выдержке ковша в баке в течение 40-44 с и 27-30 с соответственно. В нижней части бака постепенно накапливаются частицы извести, провалившиеся через отверстия ковша (размером 20 мм), которые гасятся, образуя известковое тесто. Его удаляют с помощью вала с лопастями 24 через затвор 25.

Силос-реактор 8 представляет собой закрытый, разбитый на секции прямоугольный бункер, в котором установлена стальная решетка с отверстиями 15x15 мм, задерживающая крупные непогасившиеся куски извести. В стенках силоса-реактора смонтированы окна для шуровки материала. Сверху силос закрыт зонтом 10 с вытяжной трубой 3, которая оборудована поворотной заслонкой 9, которая закрыта во время гашения.

Загружаемая в силос-реактор насыщенная водой известь остается в нем до полного гашения. При этом температура массы достигает 100 °С и выше. Образование пара способствует рассыпанию извести в порошок. При активности извести 85-80 % и температуре воды в баке 80-85 °С время выдерживания извести в реакторе – 1,5 ч, при температуре воды 20 °С – 2,5 ч. Снижение активности извести удлиняет процесс гашения. Избыточная вода испаряется и после завершения процесса гашения ее выпускают через вытяжную трубу 3 с открытой заслонкой 9 в атмосферу.

Полученную в реакторе 8 пушонку транспортируют винтовыми конвейерами 14 и 5 и элеватором 4 в один из барабанных грохотов 6 (второй резервный). В этих грохотах установлены сита с отверстиями размерами 3,5 мм. Надситовой продукт с частицами размером более 3,5 мм (неразлю-

жившийся известняк, пережженная известь, силикаты и алюмоферриты кальция) ссыпают в бункер отходов гашения извести 13, откуда периодически выгружают и транспортируют потребителю данного материала.

Из бункера грохота 6 подситовой продукт с частицами до 3,5 мм поступает в валковую дробилку 12 с гладкими валками, в которой происходит его дополнительное измельчение, причем частицы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приобретают пластинчатую форму. Такая форма повышает пластичность приготовленного из пушонки известкового теста.

После дробилки 12 известь повторно сортируют в одном из барабанных грохотов 6 с отверстиями 0,63 мм. Более крупные частицы направляют в бункер отходов гашения 13, а прошедший через сито продукт из бункера грохота поступает в бункер пушонки 21. С помощью роторно-набивной машины 23 пушонку затаривают в мешки, которые затем электропогрузчиком 26 перевозят на склад готовой продукции.

Простейшим видом непрерывнодействующего гидратора является гасильный шнек, представляющий собой закрытый желоб, внутри которого вращается лопастной винт. Известь с размерами кусков 5-10 мм подают через загрузочную воронку, а воду – через боковые отверстия шнека или через полый вал. По мере гашения известь продвигается по шнеку и выгружается в конце его.

Используют также многобарабанные лопастные гидраторы, состоящие из семи цилиндрических барабанов, установленных один над другим и соединенных патрубками. Известь загружают в загрузочную воронку верхнего барабана, затем материал проходит длинный путь поочередно через все цилиндры в горизонтальном направлении и сверху вниз и выгружается из нижнего барабана. Лопастные валах перемешивают материал, известь при этом гасится.

Поскольку известь находится в гидраторе относительно недолго, тощая или магнезиальная известь не успевает в нем погаситься полностью. Для догашивания материал направляют в силос для вылеживания в течение 1-2 сут за счет его собственных влаги и тепла.

На некоторых заводах по производству силикатного кирпича для гашения извести применяют вращающиеся гасильные барабаны, в которых известь гасится в смеси с песком под давлением 0,3-0,5 МПа.

Продукт гашения обязательно подвергают просеиванию, непогасившиеся частицы дополнительно измельчают и гасят. Готовую известь-пушонку упаковывают в мешки.

Известен комбинированный способ гашения и помола извести в шаровой мельнице, позволяющий совместить основной технологический процесс с измельчением непогасившихся частиц.

При механизированном *гашении извести в тесто* ее сначала гасят избытком воды до молока, которое поступает в отстойник, где превращается в тесто, причем излишняя вода уходит через имеющиеся в отстойниках вертикальные фильтры – дырчатые металлические трубы, заполненные песком.

Возможно гашение извести в тесто в гасителях различных систем.

Барабанный гаситель (рис. 2.39) – горизонтальный вращающийся барабан 3, на внутренних стенках которого, по винтовой линии, укреплены пластины-лопасти, предназначенные для продвижения гасящегося материала вдоль барабана. Барабан снабжен загрузочной воронкой 1. При вращении барабана кипелка под действием воды, поступающей через трубу 2, гасится, измельчается при ударе о лопасти и выходит из гасителя в виде известкового молока. Для удерживания в барабане некоторого количества жидкости установлена кольцевая закраина 5. Далее молоко поступает в сортировочный барабан с отверстиями, через которые проходит продукт нужной степени дисперсности; он выходит из барабана через разгрузочное отверстие 6. Непогасившиеся, а значит, более грубые частицы выгружают из воронки 7. Образующиеся при гашении водяные пары выходят через вытяжные трубы 4.

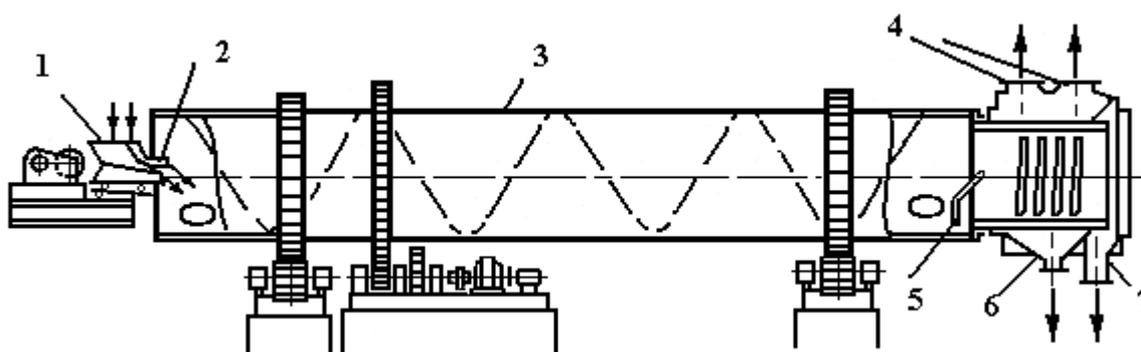


Рис. 2.39. Барабанный гаситель:

1 – загрузочная воронка; 2 – труба для подачи воды; 3 – барабан; 4 – труба для удаления водяных паров; 5 – закраина; 6 – разгрузочное отверстие; 7 – воронка для выгрузки непогасившейся извести

На заводах железобетонных изделий, растворобетонных заводах, в цехах негашеной извести и на строительных участках иногда устанавливают механизированные технологические линии по производству известкового теста, которые могут работать непрерывно или выпускать отдельные партии.

Технологическая линия с барабанной известегасилкой (рис. 2.40) обеспечивает защиту окружающей среды от загрязнения отходами, высокий уровень механизации и контроля качества продукции.

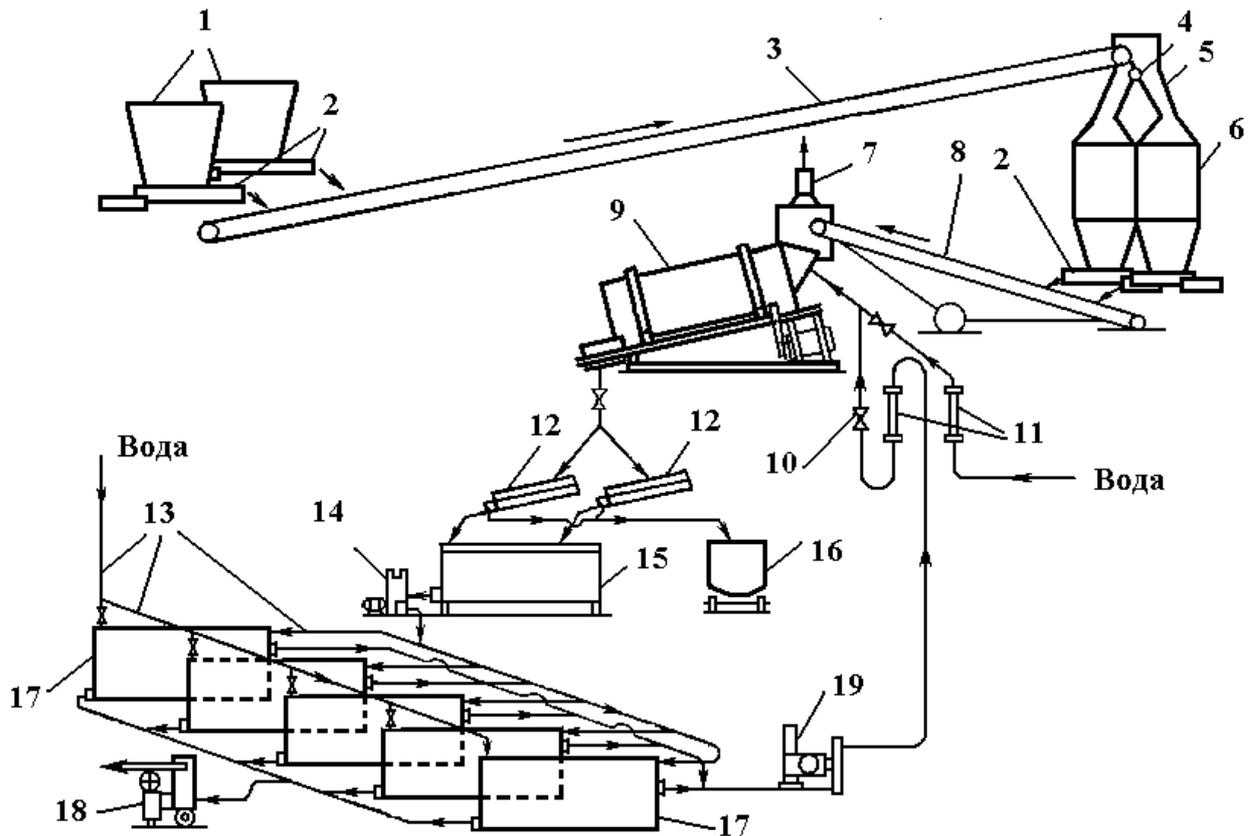


Рис. 2.40. Технологическая схема приготовления известкового теста:

1 – приемный бункер комовой извести; 2 – электровибрационный или ячейковый питатель; 3 – ленточный транспортер; 4 – поворотный шибер; 5 – двухрукавная течка; 6 – силос комовой извести; 7 – патрубок; 8 – ленточный транспортер; 9 – известегасилка; 10 – вентиль; 11 – ротаметр; 12 – вибросито; 13 – трубопровод; 14 – поршневой насос; 15 – бак; 16 – контейнер отходов; 17 – отстойник; 18 – растворо-насос; 19 – насос-дозатор

В приемных бункерах 1 и силосах 6 хранят запас негашеной комовой извести с кусками до 80 мм. Обычно используют быстрогасящуюся известь. Силосы 6 поочередно заполняют с помощью двухрукавной течки 5, оборудованной поворотным шибером 4. Выгруженную с помощью шибера 4 комовую известь транспортируют и сбрасывают в загрузочный бункер барабанной

известегасилки 9. Туда же подают воду, расход которой контролируют ротаметром 11. Водопроводная вода дополняет подаваемую горячую осветленную воду из отстойников 17. Соотношение вода : негашеная известь поддерживают на уровне 3-4 л на 1 кг извести. Процесс гашения ускоряется благодаря тому, что расположенные внутри корпуса гребенки с зубьями при вращении барабана дробят крупные куски извести и способствуют интенсивному перемешиванию. Выделяющиеся водяные пары отводят через патрубок 7.

Образовавшееся в барабане известковое молоко сливают через рукав, причем непогасившийся материал (недожог, пережог и посторонние включения) периодически выгружают через люк.

Молоко фильтруют на вибросите и направляют в бак 15, из которого поршневым насосом 14 перекачивают в отстойник 17.

Отстаивание и обезвоживание суспензии гидроксида кальция происходит в течение 16-24 ч, иногда нескольких суток (в зависимости от характеристик извести и температуры). Для сохранения тепла отстойники закрывают сверху и теплоизолируют. Осветленную воду с температурой 40-60 °С из верхнего слоя жидкости откачивают насосом 19 и в нужном количестве подают в известегасилку 9. Полученное известковое тесто с содержанием воды до 50 % и объемной массой около 1400 кг/м<sup>3</sup> перекачивают из резервуаров к месту потребления передвижным растворонасосом 18.

По другой схеме перед загрузкой в гаситель известь-кипелку предварительно дробят в щековой дробилке до кусков размером не более 5 см и подают на виброгрохот, где орошают горячей водой. Отсортированную известь на 2 ч направляют в гасильный бункер для вылеживания, а затем подают в барабанный гаситель. Через специальную трубу 2 туда поступает горячая вода (40-50 °С). Из гасителя материал в виде известкового молока выливают на виброгрохот с отверстиями 0,75 мм. Не прошедшую через сито фракцию направляют в бункер отходов, а известковое молоко – в чаны для отстоя извести. Отстоявшуюся известковую воду направляют для гашения извести, а отстоявшееся известковое тесто сметанообразной консистенции, содержащее ~ 75 % воды, применяют для приготовления строительных растворов.

Известь в тесто можно гасить не только в барабанах, но и в гасителях ротационного или дифференциального типа.

Объемная масса рыхлонасыпанной пушонки составляет в среднем 400-450 кг/м<sup>3</sup>, а уплотненной – 500-700 кг/м<sup>3</sup>. Масса 1 м<sup>3</sup> известкового теста 1300-1400 кг.

### 2.2.8. Производство молотой извести

При гашении комовой извести в пушонку или в тесто масса не схватывается и не твердеет. В первом случае образуется тонкий порошок, практически не содержащий избыточной воды, необходимой для формирования пластичного теста. Существенное увеличение объема образующегося гидроксида не дает возможности образоваться межчастичным контактам. Кроме того, выделение большого количества тепла и парообразование разрушают образующуюся структуру и не дают ей набрать прочность.

При твердении известкового теста не обеспечиваются стесненные условия для проявления вяжущих свойств. Затвердевание теста происходит через значительный промежуток времени (через несколько суток), причем набираемая прочность невелика.

Замена комовой извести тонкомолотой с последующим гашением оптимальным количеством воды (100-150 % от массы извести) показала, что при этом два этапа – гашение и твердение извести – объединяются в единый непрерывный процесс. Тепло, выделяющееся в результате химической реакции, расходуется на ускорение твердения и высушивание затвердевшего строительного раствора. Перемешивание смеси осуществляется *лишь на этапе приготовления*, а не происходит непрерывно в течение всего процесса гидратации. Схватывание в этом случае происходит через 30-60 мин, а прочность такого раствора в десятки раз превышает прочность раствора из предварительно гашеной извести.

Растворы на молотой негашеной извести имеют лучшую удобоукладываемость при значительно меньшем количестве воды, чем растворы из гашеной извести (пушонки) или известкового молока. Пониженная водопотребность молотой негашеной извести объясняется меньшей величиной удельной поверхности по сравнению с пушонкой. Снижение водопотребности растворных и бетонных смесей способствует увеличению их прочности при твердении.

За счет улучшения пластичных свойств расход немолотой извести сокращается на 30-40 %.

Изделия из молотой негашеной извести отличаются большей плотностью, поэтому относительно более водостойки, чем изделия из предварительно погашенной извести, в особенности, если в качестве сырья использо-

вали мергелистые или доломитизированные известняки<sup>1</sup> (за счет образующихся силикатов и алюминатов кальция).

Резкий подъем температуры при затворении вяжущего водой примерно соответствует началу схватывания, а максимальная температура – концу схватывания. При использовании молотой извести отходы непогасившихся частиц отсутствуют.

Оптимальное водоизвестковое отношение (отношение массы воды к массе негашеной извести) зависит от температуры окружающей среды. При пониженных температурах тепло, выделяющееся при гашении, быстрее отводится из зоны реакции, что позволяет использовать уменьшенное водоизвестковое отношение и тем самым повысить прочность затвердевшего материала.

При большом содержании MgO в извести гашение комовой извести всегда протекает очень медленно и неполно, поэтому такую известь всегда целесообразно превращать в молотую.

Применение негашеной молотой извести дает возможность проводить зимой штукатурные и кладочные работы без дополнительных затрат на подогрев растворов, при этом стены и штукатурка высыхают достаточно быстро.

Измельчение извести можно проводить в различных помольных агрегатах, например в шаровой мельнице. Для того чтобы при помоле не происходило агрегирование мельчайших частиц, т.е. для повышения эффективности процесса, в мельницу рекомендуется добавлять 10-15 % песка.

При гашении извести грубого помола могут появиться локальные зоны перегрева материала, испарения воды и разрыхления структуры новообразований, что приведет к существенному снижению прочности и даже к разрушению твердеющего раствора или бетона. Поэтому негашеную известь необходимо измельчать до удельной поверхности 350-500 м<sup>2</sup>/кг, причем остаток на сите № 02 должен практически отсутствовать, а на сите № 008 – не превышать 4-6 %.

Замедленная гидратация крупных кристаллов оксида кальция (свыше 10-20 мкм) в уже затвердевшем известковом камне вызывает дополнитель-

---

<sup>1</sup> Если исходное карбонатное сырье содержит значительное количество глинистых или магниевых примесей, то в производстве гидратной извести образуется много отходов в виде непогасившихся зерен, чего не наблюдается в процессе получения негашеной молотой извести.

ные некомпенсируемые напряжения, поэтому количество пережога в молотой извести должно быть не более 3-5 %.

В молотую негашеную, а также гидратную известь допускается вводить тонкоизмельченные минеральные добавки (доменные и топливные шлаки, золы, трепел, опоку и т.п.). Их количество выбирают таким, чтобы содержание  $\text{CaO} + \text{MgO}$  для I сорта было не менее 64 %, для II сорта – не менее 52 % (для гидратной извести – не менее 50 и 40 % соответственно). Активные минеральные добавки повышают водостойкость известковых растворов и бетонов и способствуют значительному повышению прочности при твердении вследствие образования гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

Добавки подвергают дроблению и сушке, если их влажность выше 4-5 %, причем эти операции можно совместить в молотковой или ударно-центробежной дробилке. Известь измельчают в шаровых мельницах. Однако склонность получаемого порошка оксида кальция, особенно обожженного в мягких условиях, к агрегации требует использования коротких мельниц, быстрого выведения тонких фракций из общей массы измельчаемого продукта и введения добавок, уменьшающих слипание частиц. В связи с этим в производстве молотой извести обычно применяют шаровые мельницы с отношением диаметра барабана к его длине от 1:1 до 1:2 (последнее для сильно-обоженной извести). Такие мельницы работают в замкнутом цикле с сепаратором, выделяющим частицы требуемого размера. Недоизмельченный материал возвращают в мельницу на домол. Предусматривают аспирацию мельницы для отвода тепла и пыли, предотвращения замазывания выходного отверстия. Температура извести при помолу не должна превышать 50-75 °С. Целесообразно в мельницу вводить гидрофобные поверхностно-активные добавки для предотвращения агрегации тонкодисперсных частиц.

Совместный помол извести с добавками в шаровой мельнице по замкнутому циклу эффективен при условии близости показателей плотности и размалываемости извести и добавок. При существенном их отличии более мягкий материал переизмельчается, может нарушаться заданное соотношение между компонентами смеси. В этом случае рационально проводить раздельный помол извести и добавок с последующим их тщательным перемешиванием. Возможен также совместный помол в шаровых мельницах, работающих по открытому циклу.

Пооперационный контроль производства негашеной извести с минеральными добавками описан в /7, п. 8.7/.

Однако при помоле извести образуется едкая пыль, состоящая главным образом из оксида кальция, поэтому помольные агрегаты должны быть оснащены эффективным пылеулавливающим оборудованием.

Следует также учитывать, что даже кратковременное хранение молотой негашеной извести в многослойных мешках приводит к значительному ухудшению ее свойств. Для предотвращения этого недостатка используют специальные упаковочные средства, а также введение при помоле гидрофобизирующих добавок (асидол, мылонафт и т.п.) в количестве 0,5-1 % по массе. В процессе совместного помола частицы извести обволакиваются жировыми пленками, предохраняющими их от воздействия влаги. Обработанная известь не теряет своей активности в течение трех месяцев. Ее можно транспортировать без применения специальных средств защиты. Освобождение извести от этих пленок происходит в процессе ее перемешивания с песком и водой в смесителе.

Для ускорения схватывания растворных и бетонных смесей добавляют соляную кислоту, хлориды кальция или натрия, а также понижают водоизвестковое отношение. Замедление схватывания происходит при добавлении гипса, серной кислоты, ПАВ или же при увеличении водоизвесткового отношения или удлинении периода перемешивания. При добавлении замедлителей схватывания устраняется неравномерность изменения объема твердеющей смеси.

### ***2.2.9. Твердение извести***

Из всех строительных вяжущих веществ известь является наиболее медленнотвердеющим.

В зависимости от вида извести и условий твердения различают следующие виды твердения:

- гидратное (гидратационное);
- карбонатное;
- гидросиликатное.

Первые два вида твердения протекают при обычных условиях, а последнее – при повышенных температурах (обычно в условиях гидротермальной обработки).

**Гидратным твердением** называют процесс постепенного превращения в твердое камневидное тело известковых растворных и бетонных смесей на основе *молотой негашеной извести* в результате взаимодействия ее с водой и образования главным образом гидроксида кальция.

Процесс твердения складывается из следующих стадий:

- растворение извести в воде с образованием насыщенного, а затем и пересыщенного раствора, что связано с уменьшением растворимости извести с повышением температуры, всегда сопровождающим гидратацию;
- образование коллоидной массы, т.к. гидроксид кальция появляется в виде частиц, по размерам близким к коллоидно-дисперсным;
- коагуляция коллоидного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием гидрогеля извести, склеивающего зерна, в виде коагуляционной структуры;
- уплотнение гидрогеля из-за поглощения воды глубинными слоями зерен и испарения воды, что приводит к повышению прочности;
- кристаллизация гидроксида кальция, способствующая дальнейшему росту прочности;
- последующая карбонизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Эффект твердения обуславливается взаимным сцеплением и срастанием образующихся субмикроскопических частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и усиливается тем, что из-за дополнительного связывания воды гидроксидом кальция (до 6 моль/моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) значительно увеличивается доля твердой фазы.

Вследствие испарения значительного количества воды с поверхности коллоидно-дисперсных частиц гидрогеля  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в известковом растворе образуется множество мелких пор, внутри которых из-за поверхностного натяжения проявляется действие капиллярных сил, вызывающих стягивание и скрепление мельчайших частиц вещества. Далее протекает кристаллизация отдельных частиц с последующим соединением отдельных кристаллов в прочный сросток. Постепенно известковые растворы уплотняются и упрочняются.

Гидратационному твердению способствуют:

- качественный обжиг карбонатного сырья;
- тонкий помол извести;
- быстрый и равномерный отвод тепла, выделяющегося при гидратации;

- использование форм, не допускающих увеличения объема твердеющей массы;
- введение добавок, замедляющих процесс гидратации.

Эффективными замедлителями гидратации извести являются поверхностно-активные вещества типа лигносульфонатов, вводимые одновременно с гипсом.

При дальнейшем длительном хранении наблюдается упрочнение материала за счет его карбонизации углекислым газом воздуха. Этот процесс протекает очень медленно из-за ничтожно малого содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе.

**Карбонатное твердение** – процесс постепенного затвердевания растворных и бетонных смесей, изготовленных из *гашеной извести* (известкового теста), под действием углекислого газа. При этом протекают два процесса:

- кристаллизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из насыщенного водного раствора;
- образование карбоната кальция в присутствии воды по реакции:  

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + (n+1)\text{H}_2\text{O}.$$

Кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  срastaются между собой, образуя известковый каркас, окружающий частицы заполнителя и сцепляющийся с ним.

Карбонатное твердение протекает только в присутствии воды, что отражает реакция. Карбонизация наиболее интенсивно протекает при влажности изделий 5-8 %. Образующаяся на поверхности зерен пленка  $\text{CaCO}_3$  затрудняет доступ  $\text{CO}_2$  во внутренние слои, что существенно замедляет процесс карбонизации. Кроме того, содержание углекислого газа в окружающем воздухе очень невелико – около 0,03 %.

Возможно также образование соединений типа  $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Испарение воды приводит к уплотнению массы, дальнейшее высыхание упрочняет ее, однако процесс твердения идет очень медленно (месяцами и даже годами). В толстых стенах зданий через десятки и даже сотни лет можно обнаружить гидроксид кальция.

Тесто, состоящее из чистой извести, при твердении испытывает значительную усадку и растрескивается, поэтому к нему добавляют 2-4 объемных части песка. Образуется пластичный удобоукладываемый строительный раствор. Песок в нем выполняет функцию каркаса, препятствующего изменению объема при твердении, а также повышает пористость материала. Последнее облегчает испарение воды и проникновение углекислого газа вглубь. Сцепление между частицами песка и извести является достаточно прочным.

**Гидросиликатным твердением** называют процесс монолитизации известково-кремнеземистых смесей в камневидное тело, вызванный образованием гидросиликатов кальция при термовлажностной обработке в автоклавах при давлении насыщенного водяного пара 0,9-1,6 МПа, которое соответствует температурам 175-200 °С. Более подробно данный вид твердения изложен в п. 2.2.12.4.

### 2.2.10. Свойства воздушной извести

Основные требования к свойствам извести, применяемой в строительстве и промышленности строительных материалов, изложены в ГОСТ 9179-77 "Известь строительная. Технические условия" (табл. 2.14).

Качество воздушной извести определяется в первую очередь *активностью* – содержанием активных оксидов кальция и магния (мас. %).

Таблица 2.14

#### **Технические требования, предъявляемые к воздушной извести**

| Компонент                         | Негашеная известь, мас. % |      |      |                              |            |            | Гашеная известь, мас. % |      |
|-----------------------------------|---------------------------|------|------|------------------------------|------------|------------|-------------------------|------|
|                                   | кальциевая                |      |      | магнезиальная (доломитовая*) |            |            |                         |      |
|                                   | 1 с.                      | 2 с. | 3 с. | 1 с.                         | 2 с.       | 3 с.       | 1 с.                    | 2 с. |
| Активные СаО и MgO, %:            |                           |      |      |                              |            |            |                         |      |
| без добавок                       | 90                        | 80   | 70   | 80                           | 75         | 65         | 67                      | 60   |
| с добавками                       | 65                        | 55   | –    | 60                           | 50         | –          | 50                      | 40   |
| Активный MgO, %, не более         | 5                         | 5    | 5    | 20<br>(40)                   | 20<br>(40) | 20<br>(40) | –                       | –    |
| CO <sub>2</sub> , %, 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         | –                       | –    |

\* В скобках приведены значения для доломитовой извести.

Свободная влажность извести должна быть не выше 5 %.

Твердость по шкале Мооса 2-3.

**Плотность** негашеной извести колеблется в пределах 3100-3300 кг/м<sup>3</sup> и зависит главным образом от температуры обжига, наличия примесей, недожога и пережога.

Пористость комовой воздушной извести варьируется в пределах 18-48 % (в среднем 35 %). Объемная масса кусков – от 1600 (обжиг при 900 °С) до 2900 кг/м<sup>3</sup> (длительный обжиг при 1300 °С), насыпная плотность – 800-1000 кг/м<sup>3</sup>.

Плотность гидратной извести зависит от степени ее кристалличности и для Са(ОН)<sub>2</sub>, закристаллизованного в форме гексагональных пластинок, равна 2230, а для криптокристаллического – 2080 кг/м<sup>3</sup>. Насыпная масса – 400-650 кг/м<sup>3</sup>.

Негашеная молотая известь должна иметь такую **тонкость помола**, чтобы остаток на сите № 02 не превышал 1 %, а на сите № 008 – не более 10 %. Для пушонки остаток на тех же ситах не должен превышать 1,5 и 15 % соответственно.

Качество **известкового молока** оценивают массовой долей активных СаО + MgO, которая должна быть не менее 19 %, и дисперсностью – по остатку на сите № 063 – не более 2 %.

**Гидратная (гашеная) известь** отличается белизной. Примеси и пережог придают ей желтоватый оттенок.

Важнейшим свойством извести является **пластичность** – способность придавать строительным растворам и бетонным смесям удобообрабатываемость. Это свойство связано с высокой водоудерживающей способностью тонкодисперсных частиц гидроксида кальция, которые адсорбционно фиксируют на своей поверхности значительное количество воды, создавая тем самым своеобразную смазку для зерен заполнителей в растворной или бетонной смеси и уменьшая трение. Вследствие этого известковые растворы легко и равномерно распределяются тонким слоем на поверхности кирпича или бетона, хорошо сцепляются с ними. В отличие от цементных известковые растворы не утрачивают пластичность даже при нанесении на пористые основания. Чем активнее известь и полнее она погашена, чем больше выход известкового теста из 1 кг комовой извести, чем выше дисперсность частиц извести, тем она пластичнее.

**Водопотребность и водоудерживающая способность** строительной извести, как уже отмечалось, высокие и зависят от вида извести и дисперсности ее частиц. Для изготовления известковых кладочных растворов обычно

расходуется воды 300-350 л и более на 1 м<sup>3</sup>. Повышенной водопотребностью и водоудерживающей способностью обладает гашеная известь в виде порошка или теста, пониженной – молотая негашеная известь. По этой причине на последней получают растворы с пониженной удобообрабатываемостью, но зато с пониженным водосодержанием, более высокой плотностью и, следовательно, прочностью.

**Скорость схватывания** растворов на гашеной извести очень низкая. Образцы размером 7,07x7,07x7,07 см приходится выдерживать в формах в течение 5-7 сут до приобретения ими распалубочной прочности. Сушка образцов несколько ускоряет схватывание. Растворы на молотой негашеной извести схватываются через 15-60 мин после затворения (в зависимости от активности извести и условий твердения).

**Прочность** воздушной извести не нормируется стандартом и зависит от условий ее твердения. Растворы на гашеной извести набирают невысокую прочность: 0,5-1 МПа через 28 суток твердения при испытании образцов из раствора жесткой консистенции. Гидратное твердение растворов на молотой негашеной извести дает возможность через 28 суток приобрести прочность при сжатии 2-3 МПа. При автоклавном твердении можно получать известково-песчаные изделия (например силикатный кирпич) с  $\sigma_{сж} = 30-40$  МПа и более.

С повышением активности извести и уменьшением до некоторого предела водоизвесткового отношения прочность известковых материалов возрастает.

При длительном действии влаги известковые материалы теряют прочность. Разрушение наступает особенно быстро, если бетоны подвергают попеременному замораживанию и оттаиванию. Чем полнее в изделиях прошла карбонизация извести, тем они более водо- и морозостойки. Подтверждением этого служит длительная сохранность фасадов зданий, оштукатуренных известковыми растворами.

Известково-песчаные бетоны и изделия автоклавного твердения, особенно изготовленные на молотой негашеной извести, характеризуются высокой водо- и морозостойкостью. В этом отношении они практически равноценны цементным бетонам.

При твердении известковых растворов возможны следующие виды **объемных изменений**: неравномерное изменение объема; усадка и набухание; термические деформации. *Неравномерное изменение объема*, обуслов-

ленное замедленной гидратацией пережженных частиц CaO и MgO, которая сопровождается расширением, очень опасно для уже затвердевших материалов. Возникающие при этом напряжения могут достичь критических значений и вызвать растрескивание изделий, деформацию кладки и т.п. По этой причине стандарт ограничивает содержание в извести непогасившихся зерен, среди которых обычно и находятся частицы пережога. При значительном количестве негасящихся зерен, но не более чем предусмотрено стандартом, известь целесообразно перед употреблением тонко измельчать, а для гашения использовать более интенсивные технологии, например, гасить известь в барабанах под давлением пара.

При твердении на воздухе известковые растворы, особенно приготовленные на гашеной извести, дают значительную *усадку*. Это объясняется тем, что при испарении воды известковый раствор уплотняется; в нем образуется сетка пор и тончайшие капилляры, частично заполненные водой, в которых возникают силы капиллярного давления, стягивающие частицы вяжущего и заполнителей. Чем выше содержание вяжущего и воды в растворах и бетонах, тем больше их усадка при высыхании во время твердения в воздушной среде.

*Температурные (термические) деформации* в начальный период схватывания и твердения наиболее характерны для бетонов и растворов на молотой негашеной извести. При ее взаимодействии с водой происходит интенсивное тепловыделение, в результате которого в ряде случаев изделия разогреваются до 60-70 °С и более. Так как поверхность остывает быстрее, чем внутренние зоны, в изделии неизбежно возникает температурный перепад, приводящий к большим или меньшим термическим деформациям. В результате более холодные поверхностные слои оказываются в растянутом состоянии, что иногда сопровождается появлением трещин. Термические деформации можно уменьшить путем создания в массивных изделиях технологических пустот, обеспечивающих более равномерное прогревание и остывание материала.

### **2.2.11.        *Применение воздушной извести***

Примерно половина всей извести находит применение в строительстве, из нее  $\frac{1}{2}$  - для выпуска кладочных растворов и для выполнения отделочных работ;  $\frac{1}{2}$  - в производстве силикатного кирпича. Четвертая часть извести используется в металлургии – в качестве флюса для выплавки стали, для агло-

мерации железных руд и т.п. Около 12 % применяется в химической промышленности для производства различных продуктов. Пищевая промышленность (производство сахара) потребляет ~ 10 % извести. Остальная часть (около 5 %) используется энергетикой, сельским и коммунальным хозяйством, целлюлозно-бумажной промышленностью для химической очистки воды, дезинфекции, обработки почвы, сточных вод и прочих нужд.

Из строительной извести изготавливают растворы для наземной кладки частей зданий и штукатурок; бетоны низких марок, работающие в воздушно-сухих условиях; известковые красочные растворы в сочетании с минеральными красящими компонентами; смешанные гидравлические вяжущие (известково-пуццолановые, известково-шлаковые цементы и др.).

Известково-гипсовые растворы твердеют быстрее известковых, а схватываются медленнее гипсовых. Для штукатурных работ также используют известково-цементные растворы. Присутствие известкового теста в кладочном или штукатурном цементном растворе повышает его пластичность и удобоукладываемость.

Известь без добавок или с добавками мела и красителей применяют для побелки, окраски различных поверхностей и других декоративных целей.

На основе извести и кварцевого песка получают плотные и ячеистые силикатные изделия автоклавного твердения (силикатные камни, блоки и кирпич, газосиликат и т.п.).

В качестве флюса, для цианирования и флотации руд известь употребляют в металлургической промышленности. Для сталеплавильного производства обжигом известняка при 700-900 °С получают так называемую металлургическую известь.

Известь-кипелку используют в производстве золота для осаждения шлама при цианировании Au.

В химической промышленности есть производства, в которых известь используют в качестве одного из видов сырья, например производство соды, хлорной извести, карбида кальция, гипохлорита, кальциевой селитры, хром-пика и др.

Пушонка и известковое молоко участвуют в органическом синтезе при проведении процессов гидролиза, гидратации, нейтрализации и сушки органических веществ.

Целлюлозно-бумажная промышленность потребляет известь в качестве основного материала для приготовления сульфитного щелока, применяемого

для разварки древесины и текстильных отходов, для регенерации каустизированного шлама.

В сахарной промышленности с помощью известкового молока очищают сок свекловицы и сахарного тростника, а также сепарируют сахар из патоки.

Производство дорожно-строительных материалов нуждается в известии для приготовления битумов и асфальтобетонных смесей.

В текстильной промышленности известковое молоко используют для обработки тканей перед крашением и для закрепления протрав, в кожевенной промышленности – для обработки кожи животных.

В энергетике известь нужна для проведения химической очистки воды, а в коммунальном хозяйстве – для нейтрализации сточных вод.

Известь и известняк применяют в сельском хозяйстве для известкования кислых почв, которое улучшает физические свойства почвы и усвоение растениями питательных веществ, а также для защиты растений от вредителей.

Промышленность выпускает для сельского хозяйства известняковую и доломитовую муку с содержанием  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  не менее 85 % и влажностью не выше 8 %. Остаток на сите № 1 – не более 10 и 25 % для муки марок А и Б соответственно.

## **2.2.12.        *Технология производства силикатных бетонов***

### *2.2.12.1. Общие сведения*

Силикатный бетон – искусственный безобжиговый каменный материал, получаемый из смеси вяжущего и кварцевого песка путем прессования и последующей гидротермальной (автоклавной) обработки.

В состав сырьевых смесей могут входить известь, металлургические и топливные шлаки, зола, нефелиновый шлам, кварцевые пески, плотные и пористые крупные заполнители и др. По физико-механическим свойствам силикатные бетоны мало отличаются от бетонов на основе портландцемента. Однако они имеют ряд преимуществ по сравнению с последними:

- меньшие капитальные затраты;
- более низкая себестоимость продукции;
- доступность сырья и отсутствие в составе бетона дорогостоящего крупного заполнителя – щебня;

- простота технологии, в том числе отсутствие высокотемпературной обработки;
- небольшой расход вяжущего: 200-250 кг извести вместо 300-400 кг цемента на 1 м<sup>3</sup> бетона;
- высокая степень механизации производственных процессов;
- пониженная плотность изделий.

Следует, однако, иметь в виду, что для производства силикатобетонных изделий требуются автоклавы, тогда как цементобетонные могут твердеть в обычных условиях или в пропарочных камерах простейших конструкций.

Автоклавные (силикатобетонные) изделия могут быть плотными и ячеистыми, армированными и неармированными. Их выпускают в виде кирпичей, блоков и панелей для наружных и внутренних стен, панелей перекрытий, лестничных маршей и площадок и других изделий.

Примером является силикатный кирпич, нашедший широкое применение в промышленном и гражданском строительстве. Силикатный кирпич может быть рядовым и лицевым, одинарным и модульным (утолщенным). Размеры одинарного кирпича: 250x120x65 мм. Его масса не нормируется, практически она не превышает 3,5-3,7 кг. Утолщенный пустотелый или полнотелый кирпич с пористыми заполнителями выпускают размерами 250x120x88 мм, а силикатные пустотелые камни – размерами 250x120x138 мм. Масса утолщенного кирпича в высушенном состоянии должна быть не более 4,3 кг.

Цвет обычного силикатного кирпича – светло-серый. Выпускают также цветные изделия – окрашенные в массу или с поверхностной отделкой лицевых граней.

Объемная масса – свыше 1650 кг/м<sup>3</sup> (обычно 1800-1850 кг/м<sup>3</sup>).

*Эффективные* кирпичи и камни имеют кажущуюся плотность не больше 1400 и 1450 кг/м<sup>3</sup> соответственно и теплопроводность до 0,46 Вт/(м·К); их использование позволяет уменьшить толщину ограждающих конструкций по сравнению с толщиной стен, выложенных из полнотелого кирпича.

*Условно эффективные* кирпичи и камни плотностью 1401-1650 и 1451-1650 кг/м<sup>3</sup> соответственно и с теплопроводностью до 0,58 Вт/(м·К) улучшают теплотехнические характеристики ограждающих конструкций без снижения их толщины.

В зависимости от предела прочности при сжатии (в кгс/см<sup>2</sup>) рядовой силикатный кирпич делят на марки 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300 (ГОСТ 379-95). Марка лицевого кирпича должна быть не ниже 125, а камней – не ниже 100.

*Водопоглощение* изделий должно быть не менее 6 %, но не более 16 % для рядового кирпича, не более 14 % для лицевого.

Кирпич должен выдерживать испытание на морозостойкость, т.е. выдерживать определенное число циклов попеременного замораживания и оттаивания. Марки кирпича по морозостойкости: Мрз 15 для рядового и Мрз 50, Мрз 35 и Мрз 25 для лицевого кирпича.

Силикатные камни и кирпич – стеновой строительный материал. Их можно применять наряду с керамическим кирпичом для возведения наземных частей – кладки каменных наружных и внутренних конструкций многоэтажных зданий с нормальным и влажным режимами эксплуатации. Недопустимо использовать силикатный кирпич для фундаментов и цоколей ниже гидроизоляционного слоя, подвергающихся воздействию грунтовых и сточных вод, содержащих углекислоту. Не разрешается применять силикатные изделия для стен зданий с мокрым режимом эксплуатации (бань, прачечных, пропарочных отделений), а также для кладки печей и труб, т.к. они не выдерживают длительного воздействия высокой температуры.

Хорошие прочностные показатели, точность геометрических размеров, четкость ребер и граней, повышенная морозостойкость позволяют использовать плотные силикатные изделия в качестве лицевых материалов для фасадов зданий.

#### *2.2.12.2. Сырьевые материалы и требования к ним*

Технология производства и качество силикатных изделий во многом зависят от физико-химических характеристик сырья, поэтому химический, минералогический и зерновой состав исходных компонентов тщательно контролируются.

**Известь** можно применять в виде кальциевой молотой кипелки или пушонки, а также частично погашенного материала. Известь для автоклавных изделий должна быть однородной по составу и свойствам, иметь среднюю скорость гидратации и умеренную экзотермию, быть равномерно обожженной. Время гашения – до 25 мин. Содержание активного оксида магния не должно превышать 5 %.

Недожог извести влечет за собой повышенный расход вяжущего. Вместе с тем, наличие некоторого количества неразложившегося карбоната кальция не ухудшает качества изделий. Пережог замедляет процесс гашения настолько, что он продолжается в уже сформованном изделии при автоклавной обработке, приводя к появлению трещин, вспучивания и других дефектов, вплоть до полного разрушения. По этой причине известь для автоклавных изделий не должна содержать пережога.

**Кварцевый песок** – осадочная обломочная рыхлая горная порода с размером зерен от 0,14 до 5 мм, состоящая в основном из кварца. Образуется в природе при выветривании кварцсодержащих пород (гранитов, кварцевых порфиров). В качестве примесей пески часто содержат полевые шпаты, слюды, амфиболы и пироксены, магнитный железняк, лимонит, глинистые минералы, органические вещества и др.

Различают следующие разновидности песков:

- горные и овражные, состоящие из песчинок остроугольной формы с шероховатой поверхностью, что способствует хорошему сцеплению их с вяжущим;
- речные и озерные, состоящие из песчинок окатанной формы с гладкой поверхностью, которые плохо сцепляются с вяжущим.

По размеру зерен пески делят на следующие виды:

- крупнозернистые – до 2-2,5 мм;
- среднезернистые – от 1 до 0,6 мм;
- мелкозернистые – от 0,6 до 0,2 мм;
- очень мелкозернистые – от 0,2 до 0,05 мм.

Зерновой состав песка, форма песчинок и характер их поверхности влияют на качество изделий. Оптимальные частицы немолотого песка – крупные с угловатыми зернами и шероховатой поверхностью, обеспечивающие лучшее сцепление с известью по сравнению с гладкими, окатанными зернами. Для более плотной упаковки частиц лучше использовать смеси крупных и мелких песков – размером от 2 до 0,2 мм – в определенном соотношении, обеспечивающем достаточно плотную упаковку.

Кварцевый песок в производстве автоклавных изделий используют немолотым, в виде смеси немолотого и тонкомолотого, а также грубомолотым.

Содержание кварца (несвязанного кремнезема) в песке, который не подвергают помолу, должно быть не менее 50 %; тогда как в песке, подлежащем тонкому измельчению, должно содержаться не менее 75 %  $\text{SiO}_2$  – для

силикатного кирпича и тяжелого бетона; не менее 90 % - для изделий из ячеистых бетонов.

Количество пылевидных, илистых и глинистых частиц размером менее 0,05 мм не должно превышать 3-20 % (в зависимости от вида изделий).

Крупные включения глины, даже в небольшом количестве, снижают качество изделий, тогда как мелкие, равномерно распределенные в песке глинистые частицы в ограниченном количестве не понижают прочность и улучшают укладываемость массы. В песке для плотных бетонов содержание монтмориллонита может быть до 4 %; при этом пластичность и удобоукладываемость бетонной смеси существенно повышаются. Примесь глины в виде включений или ее содержание более 10 % повышает водопоглощение, снижает прочность и морозостойкость кирпича.

Полевой шпат медленно взаимодействует с известью и не образует таких прочных новообразований, как кварц; кроме того, он способствует появлению выцветов на изделиях. Примесь слюды (не более 0,5 %) снижает прочность изделий, так как из-за гладкой поверхности ослабляется сцепление ее с другими компонентами массы.

Органические примеси взаимодействуют химически с известью, а при автоклавной обработке разлагаются с выделением газов, вызывая вспучивание и появление трещин в изделиях.

Ограничивается содержание в песке сульфидов и сульфатов (не более 2 % в пересчете на  $SO_3$ ). Количество карбонатов должно быть не более 5 %.

Допускается содержание щелочей в песке в пересчете на  $Na_2O$  до 0,9-3,6 % (в зависимости от вида изделий).

Количество зерен размером более 5 мм не должно превышать 5 %.

**Воду** используют на всех этапах производства: при приготовлении смеси, ее прессовании и автоклавной обработке кирпича. Общее количество воды, расходуемое на 1000 шт. кирпича, составляет  $\sim 0,75 \text{ м}^3$ . К технологической воде особых требований не предъявляют; обычно применяют воду из водопроводной системы, из артезианских скважин, речную и т.п.

Для питания паровых котлов применяют химически очищенную воду, чтобы не допускать отложения накипи и повышенной коррозии металла.

В автоклавных изделиях можно также использовать золы и шлаки, которые могут частично, а в отдельных случаях и полностью заменять известь или же выступать в роли заполнителей.

**Красящие вещества** для получения окрашенного кирпича могут по химическому составу быть минеральными и органическими, по происхождению природными и искусственными (синтетическими). Различают растворимые в воде и других растворителях красящие вещества – красители (в основном органические) и нерастворимые – пигменты, к которым относится большинство минеральных красок.

Красящие вещества, применяемые для выпуска цветного кирпича, должны обладать высокой стойкостью в щелочной среде и выдерживать гидротермальную обработку (170-190 °С, среда насыщенного пара), а также быть устойчивыми к действию солнечного света и атмосферных факторов.

Рекомендуемые красящие вещества для получения кирпича различных цветов приведены в табл. 2.15.

Таблица 2.15

**Пигменты и красители для получения кирпича различных цветов**

| Цвет изделий     | Красящее вещество                  | Расход красителя, кг, на 1 тыс. шт. условного кирпича для окраски в тона |         |
|------------------|------------------------------------|--|---------|
|                  |                                    | слабые   | сильные |
| Желтый           | Железооксидный желтый              | 18   | 36      |
|                  | Охра                               | 100  | 200     |
|                  | Отходы алюминиевой руды            | 200  | 400     |
| Красный, розовый | Железооксидный красный (редоксайд) | 18   | 50      |
|                  | Мумия                              | 36   | 100     |
|                  | Железный сурик                     | 50   | 100     |
|                  | Оксид хрома                        | 25   | 100     |
| Зеленый          | Фталоцианиновый зеленый            | 1,5  | 305     |
|                  | Глауконит                          | 75   | 350     |
|                  | Кобальтовый синий                  | 35   | 70      |
| Синий            | Пиритные огарки                    | 50   | 100     |
|                  | Отходы марганцевой руды            | 35   | 100     |
|                  | Коричневая охра                    | 36   | 180     |
| Коричневый       | Умбра                              | 36   | 180     |
|                  | Шунгит                             | 60   | 300     |
| Черный, серый    | Графит                             | 36   | 180     |
|                  | Доменный шлак                      | 70   | 180     |
|                  | Зола ТЭС                           | 180  | 360     |

### 2.2.12.3. Технология производства плотных бетонов

Принципиальная последовательность операций:

Дробление извести → получение известково-песчаного вяжущего (ИПВ) путем совместного помола извести и песка → смешение ИПВ с немолотым песком → гашение в силосах → дополнительная гомогенизация → прессование → автоклавная обработка → продукт

На рис. 2.41 представлена типовая схема производства силикатного кирпича.

Завод может работать на привозной комовой извести, которую измельчают и хранят в силосах.

Большинство заводов используют известь собственного обжига, для чего поступающий в качестве сырья известняк предварительно дробят в щековой дробилке, сортируют и обжигают в печи 1 (подробнее см. п.2.2.2-2.2.5). Полученную известь дробят на щековой 3 или молотковой дробилке до размеров кусков не крупнее 25 мм.

Для изделий с пластично деформирующейся структурой кирпича-сырца, т.е. с относительно невысокой степенью уплотнения, целесообразно применять негашеную известь В таких изделиях при гидратации извести не появляются трещины, т.к. увеличение объема при переходе  $\text{CaO}$  в  $\text{Ca(OH)}_2$  компенсируется свободными микрообъемами структуры. При этом вредные внутренние напряжения не возникают, а изделия лишь уплотняются. Использование негашеной извести уменьшает водоизвестковое отношение, что повышает прочность изделий. Образующийся гидроксид кальция в смеси с песком активнее взаимодействует с его поверхностью, чем  $\text{Ca(OH)}_2$ , полученный заранее путем гашения извести.

Песок с влажностью 7-8 % привозят из карьера автомобильным или железнодорожным транспортом; возможно использование конвейеров или подвесных дорог. Через приемные устройства песок поступает в расходный склад открытого типа или в бункера. В приемном отделении песок ленточным питателем 14 и конвейером 13 подают на очистку от камней, включений комьев глины на грохот 12 или вибросито с размерами отверстий 10 мм.

Зимой смерзшийся песок в приемных бункерах прогревают глухим паром. Одновременной подачей песка разного зернового состава на общий ленточный конвейер можно производить шихтовку песка, т.е. получать смесь с

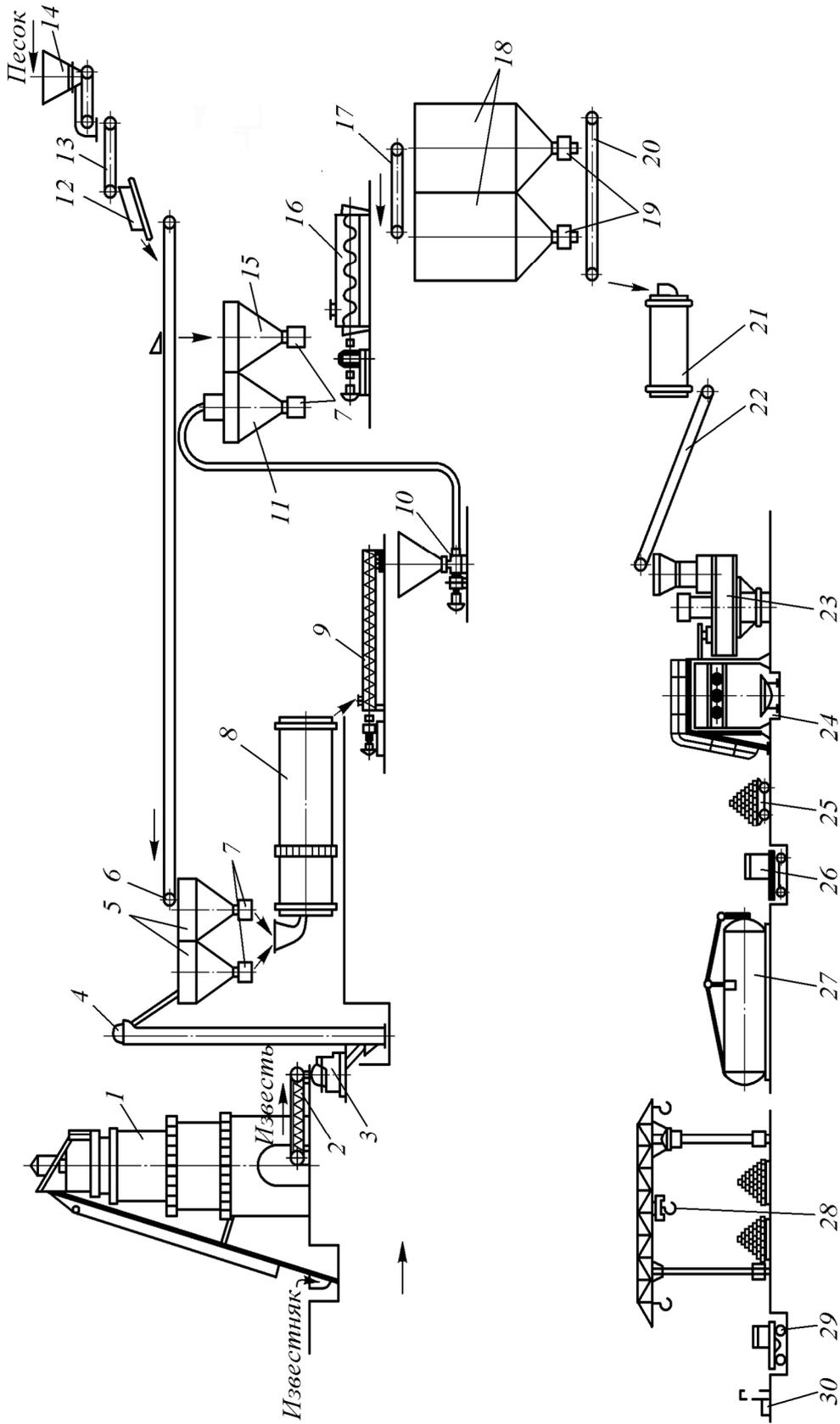


Рис.2.41. Типовая схема производства силикатного кирпича: 1 – шахтная печь, 2 – скребковый транспортер; 3 – щелевая дробилка; 4 – элеватор; 5, 15 – бункер; 6, 13, 20, 22 – ленточный конвейер; 7, 19 – тарельчатый питатель; 8 – мельница; 9 – винтовой питатель; 10 – пневмокамерный насос; 11 – бункер ИПВ; 12 – грохот; 14 – питатель; 16 – смеситель; 17 – ленточный реверсивный конвейер; 18 – силос (реактор); 21 – смеситель; 23 – пресс; 24 – автомаг-укладчик; 25 – вагонетка; 26 – электропередаточная тележка; 27 – автоклав; 28 – кран; 29 – электропередаточный мост; 30 – установка по очистке платформ автоклавных вагонов

наибольшей насыпной массой, что улучшает формуемость сырца и сокращает расход вяжущего при прессовании.

Далее песок поступает в бункер 5 для получения известково-песчаного вяжущего и в бункер 15 для приготовления силикатной смеси. Направление потока песка регулируют положением плужкового сбрасывателя, установленного на транспортерной ленте. В массозаготовительном цехе подготовленные известь и песок дозируют и измельчают совместно<sup>1</sup> в трубной двухкамерной мельнице 8. Помол улучшает гранулометрический состав для получения плотных изделий, увеличивает поверхность песчинок, что усиливает сцепление с вяжущим, а значит, позволяет получить большее количество новообразований в виде гидросиликатов кальция. Измельчение всей массы песка нежелательно, т.к. при этом значительно увеличивается толщина слоя цементирующей фазы, однако его прочность и долговечность ниже, чем у кристаллического кварца.

Теоретически извести в составе смеси необходимо столько, чтобы ее было достаточно для обволакивания каждой частички и объединения их в прочный конгломерат. Обычно соотношение между известью и песком по массе варьируется в пределах от 2:1 до 1:1.

При совместном помоле извести и песка под влиянием механических воздействий большой интенсивности происходят механохимические процессы. Это связано с особыми свойствами свежееобразованной поверхности, обладающей высокой химической активностью. Поверхностные слои песчинок аморфизуются, причем степень аморфизации достигает 50 %. Активированные частицы песка в процессе измельчения обволакиваются тонкими слоями извести, что обеспечивает максимально полный контакт между компонентами. Это приводит к началу образования не только силикатов, но и низкоосновных гидросиликатов кальция уже на стадии помола. Потребность в извести при этом снижается. В дальнейшем за счет повышенной растворимости аморфизованного кремнезема формируются множественные и прочные контакты между кристалликами гидросиликатов кальция, обеспечивающие рост прочности искусственного камня. Таким образом, в силикатном бетоне роль вяжущего выполняет не известь, а приготовленное на ее основе известково-песчаное (ИПВ), или известково-кремнеземистое вяжущее. Степень дисперс-

---

<sup>1</sup> При раздельном помоле известь измельчают по сухому способу с добавлением 10-15 % песка до удельной поверхности 400-500 м<sup>2</sup>/кг, а остальной песок – по мокрому способу (в виде шлама влажностью 40-60 %) до поверхности 200-250 м<sup>2</sup>/кг.

ности ИПВ должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 не превышал 1,5 %, а на сите № 008 – 15 %.

Затем приготовленное ИПВ смешивают с немолотым песком, выполняющем функцию заполнителя, в одно- или двухвальном лопастном или шнековом смесителе 16 непрерывного действия. Соотношение между известью и ИПВ устанавливают таким, чтобы получить смесь, содержащую 7-8 % активных СаО и MgO. Дозирование компонентов осуществляют по массе. Малоактивная смесь является жесткой и плохо формуется. Высокоактивная масса легко прессуется, однако при этом возрастает расход извести, а значит, и себестоимость продукции. Кроме того, оставшаяся после автоклавной обработки известь, не связанная в гидросиликаты кальция, выщелачивается, нейтрализует красители и понижает прочность изделий.

Подготовленную смесь увлажняют до содержания воды 6-8 % для гашения извести.

Гашение извести в присутствии песка осуществляют барабанным или силосным способом. При барабанном способе гашение и перемешивание массы проводят одновременно. В барабан подают насыщенный пар под давлением 0,3-0,4 МПа, который, охлаждаясь и превращаясь в воду, гасит известь. Иногда вместе с паром вводят и воду. Благодаря высокой температуре и перемешиванию массы процесс гашения протекает быстро – за 40-60 мин.

При силосном способе гашение достигается выдерживанием влажной известково-песчаной смеси в силосе 18 периодического или непрерывного действия. Продолжительность выдерживания массы зависит от скорости гашения извести, тонкости ее измельчения и составляет 1-4 ч. Для ускорения этого процесса смесь можно предварительно подогреть. Применение силосов в сочетании с двухступенчатым перемешиванием смеси позволяет получить более однородную качественную массу.

Силосы-реакторы непрерывного действия имеют преимущества перед силосами периодического действия:

- осуществляется непрерывно-поточная схема;
- улучшается качество сырьевой смеси за счет лучшего усреднения;
- требуется меньшее количество силосов и повышается производительность массозаготовительного цеха;
- есть возможность полной автоматизации процесса гашения;
- смесь непрерывно опускается равномерным слоем в отличие от силоса периодического действия, в котором сначала выгружают пога-

шенную смесь, а затем заполняют пустую емкость, причем первые порции материала падают с большой высоты и уплотняются при этом.

Для реакторов используют быстрогасящуюся высокоактивную известь.

Смесь после вылеживания в силосах дополнительно увлажняют (до 6-7 %) для придания пластичности формовочной массе, вторично перемешивают в смесителе 21. На этом этапе желательно использовать стержневые смесители, в которых массивные металлические стержни (диаметром от 60 до 100 мм) не просто перемешивают, а растирают массу, доизмельчают комочки смеси и глины, обеспечивая высокую гомогенность материала. Такие смесители обычно устанавливают под углом до 12° в сторону разгрузки.

Приготовленную массу загружают в бункер пресса 23. В результате формования смесь уплотняется, приобретая форму кирпича. Давление должно возрастать постепенно и равномерно распределяться по всей площади. Прессование сырца осуществляют под давлением 20-37 МПа. Прочность получаемого кирпича-сырца должна быть стабильной и не ниже 0,3 МПа.

Используют следующие виды прессов:

- кривошипно-рычажные машины револьверного типа с периодическим вращением стола;
- автоматические машины механогидравлического действия с возвратно-поступательным движением стола и др.

Со стола пресса сырец снимают и укладывают на автоклавную вагонетку 25 с помощью автомата-укладчика 24.

Вагонетки с кирпичом-сырцом закатывают в автоклавы 27 диаметром 2 м. Длина автоклава 17-20 м. В результате гидротермальной обработки насыщенным паром сырец приобретает необходимую прочность.

Полный цикл запаривания состоит из следующих операций: очистка и загрузка автоклава; закрытие крышек с помощью байонетных затворов; выпуск насыщенного пара и доведение давления до определенной величины; выдержка при данных условиях; перепуск пара в другой автоклав; сброс конденсата; выпуск остаточного пара в атмосферу; открытие крышек; выгрузка изделий. Температурный режим устанавливают, исходя из скорости нагрева и охлаждения стенок, которая не должна превышать 5 °С в минуту.

Режим автоклавной обработки состоит из 3 стадий:

- подъем давления пара до 0,8-1,6 МПа (174,5-203 °С) – 1,5 ч;
- изотермическая выдержка при достигнутом давлении – 4-8 ч;

- спуск давления 2-2,5 ч.

На большинстве заводов рабочее давление насыщенного пара поддерживают равным 0,8 МПа, что соответствует температуре 174,5 °С. При этом давлении изотермический процесс продолжается 8 ч.

Во время подачи пара в автоклав происходит частичная конденсация паров на холодных стенках автоклава и поверхности кирпича-сырца. При достижении давления 0,2 МПа в течение 5-10 мин производят сброс конденсата. Поскольку на этом этапе существует разница в температурах изделий и окружающей среды (пара), в сырце появляются значительные термические напряжения, а также напряжения, вызванные расширением воздуха в порах материала. В связи с этим повышение давления пара производят медленно, чтобы изделия прогревались постепенно.

Во время изотермической выдержки, длительность которой зависит от параметров пара, протекают физико-химические процессы, приводящие к формированию прочного конгломерата (см. 2.2.12.4).

Третья стадия запаривания начинается с момента прекращения доступа пара в автоклав и заканчивается в момент выгрузки изделий. При охлаждении внутри изделий начинается интенсивное парообразование, которое может нарушить структуру цементирующих фаз и понизить их прочность в том случае, если давление сбрасывают чрезмерно быстро. Кроме того, при перепаде температур возникают и термические напряжения. Эти факторы учитывают при разработке режима автоклавной обработки изделий.

Транспортные операции, связанные с подачей к прессу порожних вагонов и откаткой груженых тележек в автоклавное отделение, выполняют с помощью электропередаточного моста 29.

Готовую продукцию хранят на складах, оборудованных кранами 28 грузоподъемностью 5-10 т, которые оснащены грейферными захватами для пакетной погрузки кирпича в транспортные средства.

Пооперационный контроль производства описан в /7, п. 8.8/.

В ряде случаев для достижения архитектурной выразительности фасадов зданий применяют окрашенный силикатный кирпич: слабых тонов – для основного поля стен и ярких – для кладки вставок, тяг и других деталей зданий. Главные условия получения цветного кирпича – высокая дисперсность пигмента и его равномерное распределение в силикатной массе.

К технологическим приемам, обеспечивающим наиболее эффективное окрашивание смесей при минимальном расходе красителей, относятся: пред-

варительный помол красителя с частью песка или извести; введение красителя в смесь до гашения извести; сокращение изотермической выдержки при автоклавной обработке.

Применяют два основных способа производства цветного силикатного кирпича: окрашивание по всей массе и нанесение на кирпич поверхностного цветного слоя. Наиболее распространено объемное окрашивание. Пигменты подают на совместный помол в мельницу или в стержневой смеситель после гашения массы.

Автоклавирование цветного кирпича производят при давлении не выше 0,9 МПа, т.к. многие пигменты при температуре выше 180 °С разлагаются и теряют яркость цвета. При избыточной продолжительности запаривания гидросиликаты кальция обволакивают пигменты и глушат их цвет.

Цветной слой можно получить путем нанесения готовых эмалей и других лакокрасочных материалов с помощью краскопульта на поверхность готового кирпича.

#### 2.2.12.4. Физико-химические основы автоклавной обработки

Гидротермальный процесс – обработка материала водяным паром (реже горячей водой) с целью ускорения твердения вяжущих или проведения синтеза искусственного камня из малоактивного или инертного в обычных условиях сырья.

В зависимости от параметров пара различают *пропаривание* (обработку паровоздушной смесью до 100 °С при атмосферном давлении) и *автоклавирование*, или *запаривание*. В автоклавах применяют насыщенный водяной пар с температурой выше 100 °С и давлением, превышающим атмосферное. В частности, давлению пара 0,9 МПа соответствует температура 174,5 °С.

В обычных условиях взаимодействие извести с кварцевым песком в присутствии воды протекает очень медленно и не приводит к нарастанию прочности. Автоклавирование более эффективно и позволяет сократить длительность реакции, обеспечить рост прочности, снизить расход вяжущего.

В процессе автоклавной обработки образуются *гидросиликаты кальция* (ГСК) – соединения переменного состава, отвечающие условной формуле  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – молярные доли компонентов при  $C/S^1 = 0,5-3,0$ .

---

<sup>1</sup> В химии и технологии силикатов принято использовать сокращения: С = СаО, S = SiO<sub>2</sub>, А = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Н = Н<sub>2</sub>O, К = К<sub>2</sub>O, N = Na<sub>2</sub>O и т.д.

*Назначение пара* в ходе тепловлажностной обработки заключается в сохранении водной среды в запариваемом материале при высокой температуре, необходимой для формирования гидратных новообразований. При повышении давления пар проникает в поры сырца, конденсируется, присоединяясь к воде, введенной в процессе приготовления массы.

Считают, что известь и кремнезем взаимодействуют по растворному механизму, т.е. сначала они растворяются до образования насыщенного раствора. Под влиянием ионов  $\text{OH}^-$  происходит разрыв силоксановых связей  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  в кремнекислородных тетраэдрах и образование более активных силанольных групп  $\equiv \text{SiOH}$ , которые в дальнейшем взаимодействуют с ионами кальция с образованием гидросиликатов кальция.

При обычных температурах растворимость извести значительно выше растворимости кремнезема. При повышении температуры ситуация меняется. Уже при  $130^\circ\text{C}$  растворимость аморфной кремнекислоты становится больше, чем у  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а при  $200^\circ\text{C}$  растворимость различается более чем в 15 раз. Растворимость крупнокристаллического кварца становится равной растворимости гидроксида кальция при  $170-180^\circ\text{C}$ , а при  $200^\circ\text{C}$  превышает ее в 4,5 раза. Это приводит к тому, что реакция начинается в насыщенном относительно извести растворе, в котором устойчива высокоосновная фаза  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})^1$ , обладающая низкой прочностью. После связывания свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидросиликат концентрация  $\text{SiO}_2$  в жидкой фазе растет в результате растворения кремнезема.

Каждый гидросиликат устойчив лишь при определенном составе окружающего раствора. Изменение состава жидкой фазы приводит к превращению первоначально образовавшегося соединения в другое, более стабильное в новых условиях. При определенной концентрации  $\text{SiO}_2$  начинается переход двухкальциевого гидросиликата в менее основной. Такое превращение происходит за счет растворения первого гидросиликата и кристаллизации другого. Менее основные гидросиликаты кальция обладают большей прочностью. В связи с этим стремятся к тому, чтобы в кратчайший срок связать с песком в новообразования максимальное количество извести; это предотвращает кристаллизацию малопрочных фаз  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

В плотных известково-песчаных изделиях при наиболее распространенном режиме автоклавирования гидросиликат состава  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  переходит

---

<sup>1</sup> Точнее состав первичного гидросиликата можно представить как  $(1,8-2,4)\text{CaO}_x \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (1-1,25)\text{H}_2\text{O}$ .

в CSH(B) (обозначаемый по Тейлору CSH(I)). Увеличение длительности запаривания приводит к образованию тоберморита состава  $C_4S_5H_5$  или  $C_5S_6H_5$ . В изделиях, твердеющих при более высокой температуре или в течение более длительного времени, появляется ксонотлит  $C_6S_6H$ . В ячеистых изделиях превращения протекают быстрее и конечным продуктом, кроме названных веществ, может стать и гиролит  $C_4S_6H_5$ . Установлено, что наибольшую прочность силикатным бетонам придают гидросиликаты группы CSH(B).

Перекристаллизация первоначально образовавшегося сростка гидросиликата в другой происходит в уже затвердевшем материале и потому приводит к понижению его прочности. Однако постепенно формируется сросток нового состава, что снова приводит к росту прочности. Это повторяется до образования стабильной фазы. Кристаллический сросток, получаемый в окончательном продукте, может состоять из кристаллов различных фаз, т.к. метастабильные формы способны сосуществовать длительное время, если их растворение по каким-то причинам затруднено.

Таким образом, можно выделить следующие стадии твердения известково-кремнеземистых силикатных смесей:

- 1) индукционный период, в ходе которого прочность бетона практически не повышается, т.к. в это время малорастворимые гидросиликаты кальция выпадают в виде коллоидно-дисперсных частиц, между которыми не возникают контакты срастания;
- 2) период коагуляции и кристаллизации, когда происходит коагуляция частиц с образованием гидросиликата  $C_2SH_2$  и ленточных структур CSH(B) и прочность повышается;
- 3) индукционный период кристаллизационного структурообразования, в течение которого прочность почти не меняется из-за перестройки структуры;
- 4) период кристаллизационного структурообразования до возникновения наиболее прочной структуры за счет фазовых контактов срастания и их упрочнения; в это время наблюдается и уплотнение структуры; эта стадия соответствует прекращению подачи пара в автоклав, при этом жидкая фаза из изделия испаряется, и важно обеспечить ее равномерное удаление путем выпуска пара;
- 5) период перекристаллизации, когда прочность падает, а пористость возрастает из-за разобщения растущих кристаллов; данная стадия имеет место при излишней продолжительности запаривания.

Гидросиликаты кальция могут иметь четко выраженную кристаллическую структуру или же быть плохо закристаллизованными, вплоть до близких к аморфным.

Основными элементами кристаллических структур гидросиликатов кальция являются цепочки волластонитового типа, группы  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  и слои (колонки) из связанных октаэдров  $\text{CaO}_6$ . Разная степень анионной конденсации кремнекислородных тетраэдров, соразмерная октаэдрическим кальцийкислородным мотивам, дает большое разнообразие формирующихся структур.

Отдельные этапы твердения известково-песчаных изделий могут накладываться один на другой, т.к. за время тепловлажностной обработки не достигается равновесное состояние. Однако к установлению равновесия и не стремятся; достаточно лишь получить гидросиликат оптимального состава и структуры в количестве, необходимом для связывания частиц песка в единый конгломерат.

Зерна кварца являются более прочными по сравнению с кристаллическими сростками гидросиликатов, поэтому стремятся к получению прослойки новообразований минимально необходимой толщины.

Для оптимизации процесса твердения с целью повышения скорости растворения добиваются достаточно высокой степени дисперсности извести и кремнезема. Это позволяет быстро связать свободный гидроксид кальция с кремнеземом и получить цементирующую фазу оптимального состава.

Для ускорения взаимодействия извести и кремнезема повышают температуру гидротермальной обработки путем увеличения давления пара. Однако повышать давление в автоклаве целесообразно лишь до 1,1-1,7 МПа (183-203 °С), при более высоких температурах образуется структура, характеризующаяся образованием крупных кристаллов, слабо связанных между собой, а значит, менее прочная. Кроме того, при повышенной температуре возможен нежелательный переход тоберморитоподобной фазы в ксонотлит, а также разрушение контактных зон между зернами заполнителя и новообразованиями вследствие растворения  $\text{SiO}_2$ .

Рациональный подбор гранулометрического состава сырьевой смеси и введение ускорителей твердения способствуют сокращению расхода извести.

Если в сырьевые смеси вводить молотые металлургические или электротермофосфорные шлаки, золы, кирпичный бой, то можно изготовить автоклавные материалы при пониженных давлениях пара (0,2-0,6 МПа). Интенсифицировать процесс твердения силикатных бетонов можно также добавле-

нием в известково-песчаные смеси компонентов, которые более энергично взаимодействуют с известью по сравнению с кварцевым песком, например, трепел, диатомит и другие активные минеральные добавки.

#### 2.2.12.5. Свойства силикатных бетонов

К числу важнейших строительно-технических свойств относятся: объемная масса, пористость и плотность, водостойкость, прочность, деформационные свойства, сцепление бетона с арматурой (для армированных изделий) и морозостойкость.

**Объемная масса** плотных или тяжелых силикатных бетонов изменяется в пределах 1800-2500 кг/м<sup>3</sup>, легких бетонов – 500-1800 кг/м<sup>3</sup>. На величину объемной массы плотных бетонов оказывают влияние объемная масса заполнителей, отношение Ж/Т, состав сырьевой смеси и степень ее уплотнения. Объемная масса легких силикатных бетонов зависит от структуры и марки (объемной массы) легкого заполнителя, а также от дозировки пены или газообразователя (ячеистые бетоны).

**Пористость** силикатных материалов изменяется в широких пределах – от 2 до 85 %, в зависимости от назначения. Силикатные бетоны могут быть водонепроницаемыми под давлением 0,8-1,0 МПа.

**Водостойкость** характеризуется коэффициентом водостойкости, который находят как частное от деления среднего значения предела прочности при сжатии образцов, насыщенных водой, на среднее значение предела прочности при сжатии сухих образцов. Для силикатных бетонов коэффициент водостойкости изменяется от 0,60 (силикатный кирпич) до 0,90-0,95 (плотные силикатные бетоны).

**Прочность** силикатных материалов определяется множеством факторов: физико-химическими свойствами и гранулометрическим составом компонентов сырьевой смеси, точностью дозирования и качеством перемешивания, отношением Т/Ж, степенью уплотнения смеси при формовании, объемной массой и пористостью изделий, режимом автоклавной обработки и объемом новообразований (гидросиликатов кальция), полученных при гидротермальном синтезе, условиями запаривания (в формах или без форм). Основными прочностными характеристиками являются пределы прочности при сжатии  $R_{сж}^1$  (от 0,5 до 60 МПа, иногда и более), при изгибе  $R_{изг}$  и растяжении

---

<sup>1</sup> Для бетонов предел прочности принято обозначать буквой R, а для цементов –  $\sigma$ .

$R_p$ . Предел прочности силикатного кирпича при сжатии составляет 7,5-30 МПа, при изгибе – 1,6-4 МПа.  $R_{изг}/R_{сж} = 0,05-0,09$ ;  $R_p/R_{сж} = 0,055-0,09$ .

**Модуль упругости** плотного силикатного бетона на 25-30 % ниже соответствующей характеристики равнопрочного цементного бетона нормального твердения на том же заполнителе. Для силикатного бетона марок 400-600 модуль упругости 22-28,5 МПа. *Предельная растяжимость* плотного силикатного бетона при изгибе 0,2-0,4 мм/м, а при осевом растяжении – 0,13-0,16 мм/м.

**Усадка**, связанная с испарением воды и карбонизацией, достигает 0,45-0,64 мм/м.

**Сцепление** плотного бетона со стальной арматурой круглого профиля составляет 4,5-5,5 МПа, если  $R_{сж}$  изменяется от 27,5 до 65 МПа, т.е. сцепление со сталью не зависит от марки бетона. Для легких или ячеистых бетонов сцепление понижается до 2,2-2,4 МПа.

**Морозостойкость** плотных материалов составляет 150-300 циклов замораживания и оттаивания, легких бетонов – 15-50 циклов, ячеистых – 25-75 циклов.

**Коэффициент теплопроводности** силикатного кирпича равен 0,7 Вт/(м·К), тогда как у железобетона – 1,9 Вт/(м·К), а у газосиликата – 0,13-0,35 Вт/(м·К),.

#### 2.2.12.6. Ячеистые силикатные бетоны

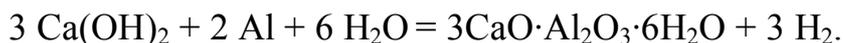
Ячеистые изделия характеризуются наличием большого количества мелких замкнутых воздушных полостей, обуславливающих невысокую объемную массу и малую теплопроводность продукции. Объемная доля воздуха в изделиях достигает 70-85 %. Известно два основных вида такой продукции: газосиликат и пеносиликат. При их производстве в известково-песчаную массу добавляют газо- или пенообразователь. В настоящее время в основном выпускают газосиликатные изделия.

По назначению ячеистые силикатные изделия делят на следующие виды:

- теплоизоляционные с объемной массой до 500 кг/м<sup>3</sup>;
- конструктивно-теплоизоляционные с объемной массой 500-700 кг/м<sup>3</sup> и прочностью 3,5-7,5 МПа;
- конструкционные с объемной массой свыше 700 кг/м<sup>3</sup> и прочностью 7,5-15 МПа.

Водопоглощение ячеистых бетонов 30-40 %. Изделия легко обрабатываются и хорошо удерживают забитые в них гвозди.

Известь берут в молотом негашеном или гашеном виде. Песок, как правило, измельчают мокрым способом. Порообразование вызывает алюминиевая пудра. При взаимодействии алюминия с известью выделяется водород, который вспучивает массу и делает ее пористой. Реакцию газообразования можно представить в виде:



Известь обычно размалывают совместно с песком, что улучшает условия помола и противодействует ее агрегации. Содержание песка в ИПВ составляет 20-50 %. Удельная поверхность вяжущего – 450-550 м<sup>2</sup>/кг, а удельная поверхность песка как в составе ИПВ, так и в отдельно измельчаемом шламе – 180-300 м<sup>2</sup>/кг.

Песок измельчают, как правило, мокрым способом – в виде шлама. Для стабилизации шлама при помоле песка в него добавляют ~ 0,1 % ПАВ или 2-3 % извести.

Песчаный шлам, известково-песчаное вяжущее, регуляторы гидратации извести смешивают в газобетонешалке, после чего в смесь добавляют заранее приготовленную алюминиевую суспензию и дополнительно перемешивают до получения однородной массы. Содержание извести в ячеистых изделиях составляет примерно 25 %. Полученную массу заливают в предварительно смазанные металлические формы, куда заранее укладывают арматурные каркасы и закладные детали.

Формирование пористой структуры – очень ответственный этап технологического процесса. При постоянстве состава шихты и тонкости помола компонентов качество макроструктуры зависит от вязкости смеси, т.е. от водотвердого отношения, и температуры вспучивания.

На рис. 2.42 можно видеть 9 характерных областей, различающихся условиями формирования ячеистой структуры.

При содержании воды более максимально допустимой влажности  $W_{\text{макс}}$  наблюдается "ложное кипение", однако макроструктура различна, несмотря на общий для всех трех областей (1, 2, 3) характер вспучивания (по внешним признакам). В области 1 идет медленное вспучивание и схватывание массы. Образование ячеистой структуры сопровождается периодами просадки, что предопределяет крайне неравномерное распределение пор; верхние слои от-

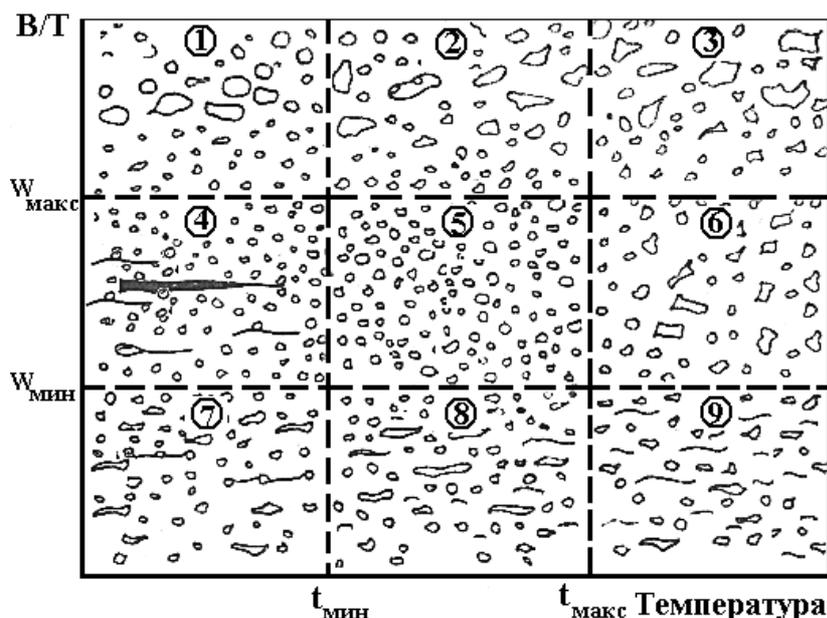


Рис. 2.42. Формирование пористой структуры при различных температурно-влажностных условиях

личаются повышенной пористостью, в то время как плотность средних и нижних слоев в 1,3-1,5 раза выше.

Область 3 характеризуется высокой температурой и малой вязкостью в первый период газообразования. В результате быстро развивающихся процессов гидратации наблюдается резкое увеличение вязкости, что наряду с большой скоростью газообразования приводит к формированию очень крупных пор неправильной формы.

Область 2 характерна для порообразования при малой вязкости, к концу газовыделения она постепенно увеличивается. Однако этот процесс отстает от газообразования, поэтому давление внутри пузырьков падает, форма пор изменяется, наблюдается их агрегирование. Внешне можно заметить ложное кипение, но оно наступает значительно раньше, чем в зоне 1. Иногда этот процесс повторяется вновь в конце вспучивания, но уже с просадкой массы.

При содержании воды менее  $W_{мин}$  схватывание заметно ускоряется, опережает газовыделение, поэтому порообразование продолжается и в схватывающемся материале (области 7, 8, 9). В результате этого не обеспечиваются нормальные условия вспучивания, и структура ухудшается за счет появления сплюснутых пор, крупных каверн вследствие скопления газа. По мере увеличения температуры (зоны 8 и 9) поры все более заметно вытягиваются в горизонтальном направлении, появляются трещины. При темпера-

туре, близкой к 100 °С, эти трещины встречаются настолько часто, что придают излому панели вид обнаженных сланцевых пород. Причина образования слоистой структуры в этих областях – ранняя потеря подвижности массы (в течение 10-15 мин) и интенсивное порообразование.

Оптимальная структура характеризуется равномерным распределением ячеек правильной формы и близких размеров (область 5).

В производственной практике весьма распространен такой ход образования ячеистой структуры, когда схватывание и газообразование полностью совпадают по времени, а уже потом температура повышается, приближаясь к 100 °С, т.е. процесс переходит из области 5 в область 6. Структура здесь близка к оптимальной, однако межпоровые перегородки пронизаны мельчайшими трещинами, образовавшимися за счет интенсивного паровыделения в схватившемся сырце. Причиной этого является применение высокоэкзотермичной извести с растянутыми сроками гашения, а также перегрев воды в процессе приготовления формовочной массы.

Формирование ячеистой структуры с параметрами, характерными для области 4, когда начальное значение вязкости находится в требуемых пределах, а температура ниже 87 °С, происходит при медленном вспучивании. Образующиеся поры имеют вначале правильную форму и размеренно распределены по объему, однако затем появляются внутренние горизонтальные трещины, что связано, по-видимому, с неравномерными объемными изменениями материала в изделиях.

Через 3-4 ч после завершения вспучивания ячеистой массы специальными резательными устройствами срезают образовавшуюся "горбушку", которую добавляют в последующие замесы после измельчения. Если нужно, то после срезки "горбушки" можно разрезать полученные блоки на более мелкие изделия требуемых размеров.

Разработана **вибрационная технология** получения ячеистых бетонов, отличающаяся использованием масс с малым количеством воды затворения – жестких смесей. Для их гомогенизации применяют вибрационные газобетонмешалки или вибродинамические смесители, а вспучивание производят на виброплощадках. Всё это обеспечивает интенсивное вспучивание массы и быстрый набор структурной прочности в предавтоклавный период. Изделия разрезают через 30-40 мин после заливки массы в форму, при этом объем "горбушки" резко уменьшается. Предавтоклавный цикл сокращается в 8-10 раз и может быть осуществлен на конвейере.

Изделия, полученные по вибрационной технологии, характеризуются улучшенной структурой пор и межпоровых перегородок, что приводит к значительному повышению прочности.

Изделия в формах после разрезки устанавливаются на вагонетки и направляются в автоклавы. Режим автоклавной обработки зависит от толщины изделий, объемной массы, отношения "вода : твердая фаза" (В/Т). Обычный режим запаривания при давлении пара 0,9 МПа: подъем давления и температуры – 2,5-4 ч, изотермическая выдержка при максимальном давлении – 5-8 ч, спуск давления и снижение температуры 3-5 ч. Повышение давления пара в автоклаве позволяет несколько сократить длительность обработки.

На заключительном этапе изделия отделяют полимерцементными составами на специальных постах.

### **2.2.13. Гидравлическая известь**

Гидравлическая известь – продукт, получаемый обжигом не до спекания известняков, содержащих от 6 до 20-25 % глинистых и тонкодисперсных песчаных примесей.

Известняки со значительным содержанием глинистого компонента называются мергелистыми или мергелями (см. п. 2.2.2).

Строго говоря, гидравлическая известь не относится к воздушным вяжущим, но близость ее по технологии получения и по ряду свойств к строительной извести дает возможность описать это вяжущее, равно как и последующий романцемент, в данном разделе.

Гидравлический модуль  $m$  (см. п. 2.2.1) находится в пределах 1,7-9,0<sup>1</sup>:  $m = 4,5-9,0$  для слабогидравлической,  $m = 1,7-4,5$  для сильногидравлической извести.

Слабогидравлическая известь содержит, наряду с оксидом кальция, небольшое количество силикатов, алюминатов и ферритов кальция. В сильногидравлической извести присутствует повышенное количество подобных соединений.

Производство гидравлической извести заключается в обжиге сырья в виде кусков размерами 60-150 мм и превращении обожженного продукта в порошок путем помола или гашения.

---

<sup>1</sup> При  $m < 1,7$  продукт обжига представляет собой романцемент, а при  $m > 9$  – воздушную известь.

Температура и режим обжига зависят от состава и структуры применяемого сырья. С увеличением содержания глинистых и магнезиальных примесей температура обжига понижается; обычно она составляет 900-1100 °С. Если обжиг вести до спекания, то известь впоследствии почти не гасится, а в размолотом и затворенном виде испытывает неравномерное изменение объема.

Для получения гидравлической извести сырье обычно обжигают в шахтных печах с полугазовыми топками или топками полного сгорания. При этом расход условного топлива на обжиг меньше, чем при получении воздушной извести, он составляет 12-14 % от массы обожженного продукта.

В процессе обжига часть образовавшегося оксида кальция связывается с химическими компонентами глины, приводя к появлению  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обеспечивающих гидравлические свойства. Кроме свободного оксида кальция, силикатов, алюминатов и ферритов, в состав гидравлической извести входят также  $\text{MgO}$  и не вступившие в реакцию зерна кварца. Продукт обжига для ускорения гашения дополнительно подвергают дроблению с целью получения более тонко измельченного материала.

Способностью к гашению обладает только свободная известь, поэтому гасить гидравлическую известь, особенно сильногидравлическую, трудно из-за значительного содержания негасящихся частиц, плотной структуры и небольшого тепловыделения. Для гашения такой извести используют гасильные силосы, выдерживая в них предварительно увлажненный материал до 15 суток, гасильные барабаны и другое оборудование.

В зависимости от состава извести масса воды, теоретически необходимая для гашения, составляет 7-17 %. Для компенсации испаряющейся воды практически берут в 1,5 раза большее количество.

После гашения и вылеживания гидравлической извести в силосе непогасившиеся частицы отделяют с помощью сита или сепаратора и направляют их на помол в мельницу, а затем в измельченном виде соединяют с ранее погасившимися частицами. Недостаточно тщательное перемешивание приводит к значительной неоднородности продукта по составу и свойствам. Данный продукт догашивают в гасильном аппарате и повторно сортируют. Тонкоизмельченный порошок выдерживают в силосе, а затем упаковывают на машинах в мешки. На некоторых заводах измельченную и погашенную части материала не смешивают, а выпускают отдельно сильно- и слабогидравлическую известь.

Если продукт обжига подвергать помолу без предварительного гашения, то может наблюдаться неравномерность изменения объема при твердении.

Гидравлическую известь гасят только в порошок, а не в тесто, т.к. последнее не подлежит хранению – быстро затвердевает.

При твердении гидравлической извести протекают процессы, характерные как для молотой негашеной извести, так и для гидравлических вяжущих веществ. Вначале происходит гидратное твердение с образованием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , затем постепенно гидратируются содержащиеся в извести силикаты, алюминаты и ферриты кальция, давая соответствующие гидраты (гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты) в субкристаллическом и гелевидном состоянии. Протекающие при этом физико-химические процессы способствуют упрочнению изделий, но они требуют специфических условий твердения – вначале воздушно-сухих, затем – влажных.

Сильногидравлические извести быстрее затвердевают, достигают большей прочности и требуют значительно меньшей выдержки на воздухе перед погружением в воду.

Гидравлическая известь при затвердевании дает более прочный искусственный камень по сравнению с воздушной известью (табл. 2.16).

Объемная масса гидравлической извести в рыхлом состоянии равна  $600\text{-}800 \text{ кг/м}^3$ , а в уплотненном –  $900\text{-}1100 \text{ кг/м}^3$ ; плотность –  $2600\text{-}3000 \text{ кг/м}^3$ .

Тонкость помола извести характеризуют остатком зерен на ситах № 02 – не более 1-1,5 %, № 008 – не более 10-15 %.

Известь должна выдерживать испытание на равномерность изменения объема.

Гидравлическую известь выпускают в небольшом количестве. Ее можно использовать для получения бетонов низких марок, для приготовления строительных растворов с повышенной водостойкостью, применяемых для кладки и штукатурки в сухой и влажной среде. Гидравлическая известь образует менее пластичный раствор по сравнению с воздушной известью.

Гидравлическую известь также используют в качестве основы под фресковую живопись, т.е. для последующего нанесения рисунков разведенными в воде минеральными красками на свежую (сырую) штукатурку ("al fresco"). Такая живопись весьма долговечна.

**Технические требования, предъявляемые к гидравлической извести**

| Показатель   | Слабогидравлическая<br>известь | Сильногидравлическая<br>известь |
|--|--------------------------------|---------------------------------|
| Активные СаО и MgO, %:   |                                |                                 |
| не более   | 65                             | 40                              |
| не менее   | 40                             | 5                               |
| Активный MgO, %:   |                                |                                 |
| не более   | 6                              | 6                               |
| СО <sub>2</sub> , %, не более  | 6                              | 5                               |
| Предел прочности образцов*<br>через 28 сут твердения, МПа,<br>не менее:            |                                |                                 |
| при изгибе   | 0,4                            | 1                               |
| при сжатии   | 1,7                            | 5                               |
| Предел прочности при сжа-<br>тии образцов* через 7 сут<br>твердения, МПа, не менее | –                              | 2                               |
| Гидратная (химически свя-<br>занная) вода, %, не более                             | 2                              | 2                               |

\* Образцы – стандартные кубы из раствора 1 : 3 пластичной консистенции с уплотнением раствора методом вибрирования или штыкования; условия хранения образцов комбинированные: 7 сут во влажном воздухе и 21 сут в воде.

**2.2.14. Романцемент**

Романцемент (от Roma – Рим) – цемент, полученный обжигом не до спекания при 900-1000 °С известковых и магнезиальных мергелей с суммарным содержанием  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 25\%$  и последующим помолом.

При отсутствии или малом содержании карбоната магния в сырье обжиг ведут при 1000-1100 °С. Для обжига магнезиальных мергелей температуру обработки снижают до 800-900 °С, чтобы избежать пережога MgO и не допустить образования гидравлически инертного монтичеллита  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  вместо активного  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ .

Обжиг обычно ведут в шахтных пересыпных печах и в печах с выносными топками. Расход условного топлива в первом случае составляет 12-14 %, а во втором – 14-16 % массы продукта.

При термообработке сырья карбонаты кальция и магния разлагаются с образованием соответствующих оксидов, которые впоследствии реагируют в твердой фазе с глинистой составляющей, т.е. с оксидами кремния, алюминия и железа. Клинкер романцементов состоит в основном из  $C_2S$ ,  $CA$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_2F$  и  $MgO$ , иногда содержит некоторое количество  $CaO$  (до 2-3 %). Обожженный продукт при смачивании водой не гасится и, следовательно, не рассыпается в порошок. После обжига клинкер в течение 3-5 сут выдерживают на складе для гидратации остаточного оксида кальция влагой воздуха.

Романцемент диспергируют исключительно путем измельчения.

Цемент готовят совместным помолом клинкера с гипсом (до 5 %), иногда с активными минеральными добавками (до 15 %).

Объемная масса романцементов в рыхлом состоянии равна 800-1000 кг/м<sup>3</sup>, а в уплотненном – 1100-1300 кг/м<sup>3</sup>; плотность – 2600-3000 кг/м<sup>3</sup>. Тонкость помола характеризуется остатком на ситах № 02 – не более 5 %, № 008 – не более 25 % просеиваемой пробы.

Вследствие низкой основности клинкерных минералов гидравлические свойства романцементов выражены слабее, чем у портландцементов, но значительно сильнее, чем у гидравлической извести. Схватывание и твердение данного вяжущего основано на гидратации силикатных компонентов и оксидов кальция и магния, если последние присутствуют. Вначале протекает гидратация оксидов, в дальнейшем во влажных условиях гидратируются силикаты, алюминаты и ферриты кальция с образованием соответствующих гидратов  $CSH(B)$  ( $C/S = 1,2-1,5$ ),  $C_3AH_6$ ,  $C_2FH_n$  в коллоидном и субмикрочкристаллическом состоянии. По этой причине для романцементов рекомендуют комбинированный режим твердения: сначала воздушно-сухие, а затем влажные условия. Чем выше гидравлический модуль, тем больше продолжительность хранения изделий в воздушно-сухих условиях.

По техническим условиям начало схватывания романцементов должно наступать не ранее 15 мин, а конец – не позднее 25 ч от момента затворения.

Водопотребность для получения теста нормальной густоты – 30-50 %.

Предел прочности при сжатии образцов через 28 сут твердения характеризует марку цемента: 25, 50, 100, 150 ( $\sigma_{сж} = 2,5; 5; 10; 15$  МПа). Прочность тех же материалов через 7 сут примерно вдвое ниже.

Романцемент ранее широко применяли в строительстве (кладочные растворы, низкомарочные бетоны). На романцементе возведены многие здания Московского Кремля. В настоящее время его выпуск и применение весь-

ма ограничены. Романцемент можно применять в растворах для каменной кладки наземных и подземных частей сооружений, а также для изготовления бетонов низких марок.

### **2.2.15. Обеспыливание газов на известковых заводах**

Основные точки пылевыделения и принципы очистки газов в производстве извести те же, что и на гипсовых заводах (см. п. 2.1.15).

Унос пыли из известково-обжигательных печей различного типа колеблется в очень широких пределах. Так, отходящие газы содержат: после шахтной печи  $\sim 1$ ; после вращающихся печей – до 100, после печей кипящего слоя – 120 г пыли в  $1 \text{ м}^3$ .

На заводах силикатного кирпича комовую известь измельчают совместно с песком, что значительно повышает агрессивность пылевыделений, т.к. известковая пыль, содержащая свыше 10 % свободного кремнезема и значительное количество тонкодисперсной фракции (до 70 % размером менее 20 мкм), вредно влияет на слизистые оболочки глаз и органы дыхания. Концентрация такой пыли в рабочем помещении не должна быть выше  $3 \text{ мг/м}^3$ , а с учетом рассеивания и размеров санитарно-защитной зоны концентрация ее в выбрасываемом воздухе после обеспыливания не должна превышать  $60 \text{ мг/м}^3$ .

Для очистки запыленного воздуха используют сухие и мокрые пылеулавливатели, например, циклоны НИИОГАЗ, рукавные фильтры, циклоны-промыватели СИОТ и др.

Концентрация пыли в воздухе, отсасываемом из мельницы в зависимости от интенсивности ее аспирации, колеблется в пределах  $100\text{-}600 \text{ г/м}^3$ ; температура этого воздуха составляет  $80\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; точка росы –  $30\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; количество частиц размером менее 5 мкм – 10-30 %; удельное электрическое сопротивление пыли –  $10^7 - 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . С учетом этих характеристик аспирационный воздух мельниц, измельчающих комовую известь, обеспыливают в 2 стадии: на первой ступени используют аспирационную шахту или группу циклонов, а на второй – рукавный фильтр или циклон-промыватель мокрой очистки. Пылеулавливающие и аспирационные системы блокируют с пусковыми устройствами технологического оборудования, что делает невозможным выполнение основных операций без действия пылеулавливающих систем и без подачи воды в аппараты мокрой очистки.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Какие существуют виды извести?
2. Что такое гидравлический модуль? Что он характеризует?
3. Перечислите разновидности воздушной извести. Дайте их краткую характеристику.
4. Охарактеризуйте классификации извести: а) по условиям твердения; б) по скорости гашения; в) по содержанию MgO.
5. Чем отличается тощая известь от жирной?
6. Дайте характеристику известкового сырья.
7. Какой известняк называют мергелистым? доломитизированным? Что такое мергель?
8. Какие реакции протекают при обжиге известняка и доломита?
9. Как влияет парциальное давление  $\text{CO}_2$  на процесс диссоциации известняка?
10. Какие факторы влияют на температуру разложения карбонатного сырья?
11. Опишите механизм диссоциации карбонатов.
12. В чем заключаются особенности обжига доломита?
13. Как влияет температура обжига известняка на свойства извести?
14. Охарактеризуйте основные технологические операции получения извести.
15. На какие зоны можно разделить известково-обжигательные печи? Какие процессы протекают в каждой зоне?
16. Что такое активность извести? От чего она зависит?
17. В каких условиях образуется недожог и пережог? Как влияет их присутствие на свойства извести?
18. Охарактеризуйте особенности мягкого, среднего и жесткого режимов обжига известняка.
19. Какие факторы влияют на выбор типа известково-обжигательной печи?
20. Опишите конструкцию и принцип действия: а) газовой шахтной печи; б) пересыпной шахтной печи; в) вращающейся печи; г) печи кипящего слоя.
21. Назовите достоинства и недостатки различных типов известково-обжигательных печей.
22. Какие требования предъявляются к топливу для обжига известняка в различных печах?
23. Опишите физико-химические основы процесса гашения извести.
24. Перечислите оптимальные условия для получения качественной гашеной извести.

25. Как влияют различные примеси на процесс гашения извести?
26. В чем заключаются достоинства и недостатки заводского производства пушонки? производства молотой извести?
27. Опишите технологические схемы производства: а) извести-пушонки; б) известкового теста; в) молотой извести.
28. Назовите особенности молотой извести с минеральными добавками.
29. Охарактеризуйте процессы твердения: а) молотой негашеной извести; б) гашеной извести; в) известково-песчаных смесей.
30. Опишите свойства воздушной извести.
31. Что такое пластичность извести? От чего она зависит?
32. Где применяют воздушную известь?
33. Приведите примеры силикатобетонных изделий. Назовите области их использования.
34. Дайте характеристику сырьевых материалов для производства силикатного кирпича. Какие требования к ним предъявляются?
35. Опишите технологическую схему производства силикатного кирпича.
36. Назовите принципиальную последовательность технологических операций приготовления ячеистых бетонов.

## 2.3. Магнезиальные вяжущие материалы

Магнезиальные вяжущие композиции состоят из порошкообразного каустического<sup>1</sup> магнезита MgO или каустического доломита (смеси MgO и CaCO<sub>3</sub>) и водных растворов солей магния (MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>).

Магнезиальные вяжущие твердеют и сохраняют свою прочность только в воздушно-сухих условиях.

### 2.3.1. Сырьевые материалы

Магнезит встречается в виде сплошных мраморовидных масс, тонко- и скрытокристаллических фарфоровидных агрегатов, натеков и очень редко в виде хорошо образованных кристаллов ромбоэдрического габитуса. Возможно частичное изоморфное замещение магния на железо или марганец.

Горная порода *магнезит* состоит преимущественно из одноименного минерала MgCO<sub>3</sub>. Минерал кристаллизуется в тригональной сингонии, кристаллы ромбоэдрические. Спайность совершенная по ромбоэдру. Цвет магнезита белый с сероватым или желтоватым оттенком, иногда снежно-белый, блеск стеклянный. Твердость по шкале Мооса 3,5-4,5; плотность 2800-3100 кг/м<sup>3</sup>. Растворимость MgCO<sub>3</sub> в воде 0,06-0,1 г/л.

Большинство месторождений магнезита в России имеет гидротермально-метасоматическое происхождение. Иногда совместно с магнезитом встречается гидромагнезит Mg<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (Mg(OH)<sub>2</sub>·4MgCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O), мелкоподобный, порошковатый минерал.

Возможно также использование бруситового сырья. Однако минерал брусит Mg(OH)<sub>2</sub> очень редко образует промышленные месторождения. Практически мономинеральные горные породы – брусититы – являются лучшим магнезиальным сырьем из-за высокого содержания MgO. В связи с низким содержанием примесей, особенно оксидов железа, брусит является высококачественным сырьем для производства плавленного периклаза для огнеупорной и электротехнической промышленности.

В системе CaCO<sub>3</sub> – MgCO<sub>3</sub> образуются два соединения: доломит CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и редкий минерал хантит CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Второе соединение промышленного значения не имеет.

---

<sup>1</sup> Каустический (от греч. "καυστικός" – знойный, обжигающий) – обожженный.

*Доломит* представляет собой мономинеральную горную породу, сложенную одноименным минералом  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Элементарная ячейка кристаллической решетки доломита аналогична структуре кальцита, т.е. представляет собой ромбоэдр, с тем лишь отличием, что в нем закономерно чередуются слои кальциевых и магниевых октаэдров, а ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  чередуются вдоль тройной оси. Спайность совершенная по ромбоэдру.

Образуется при осаждении из гидротермальных вод, а также при воздействии на кальцит растворов солей магния. Как правило, доломиты не содержат органических остатков. Присутствуют в небольших количествах примеси  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , редко щелочи.

По макроструктуре различают следующие типы доломитов:

- М – мелкокристаллические (скрытокристаллические), которые характеризуются плотным, тонкозернистым сложением и имеют размер зерен менее 0,1 мм; сюда же включаются и пелитоморфные доломиты с размером зерен менее 0,01 мм;
- С – среднекристаллические – заметно зернистые (от 0,1 до 0,25 мм), нередко обладают перламутровым блеском;
- К – крупнокристаллические разновидности, для которых характерны зерна более 0,25 мм и такие структурные особенности, как двойники скольжения.

Доломиты слагают целые массивы или переслаиваются с известняками и магнезитами; в таких случаях наблюдаются постепенные переходы от чистых доломитов через доломитизированные известняки к чистым известнякам или через доломитизированные магнезиты к чистым магнезитам.

Природное карбонатное сырье называют в зависимости от соотношения  $\text{CaO}/\text{MgO}$ :

- от 0,1 до 1,4 – доломитизированный магнезит,
- 1,4 до 1,7 – доломит,
- 1,7 до 3,0 – известковый доломит,
- 3,0 до 10,0 – доломитизированный известняк.

Теоретическому составу доломита отвечает соотношение  $\text{CaO}/\text{MgO}$ , равное 1,39.

По содержанию свободных  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  (в пересчете на прокаленное вещество) доломиты делят на 3 группы (табл. 2.17).

**Разновидности доломитов по содержанию CaO и MgO**

| Группа | Содержание CaO, мас. % | Содержание MgO, мас. % |
|--------|------------------------|------------------------|
| I      | 50 – 60                | ≥ 36                   |
| II     | 40 – 50                | 32,5 – 36,0            |
| III    | 25 – 40                | 29,0 – 32,5            |

Доломиты имеют широкое применение в различных сферах: в металлургии, в производстве огнеупоров, строительных материалов, стекла, керамики, в строительстве и сельском хозяйстве.

**2.3.2. Физико-химические основы обжига магнезита и доломита**

Каустический магнезит – продукт умеренного обжига магнезита, измельченный в тонкий порошок:



Температура диссоциации  $\text{MgCO}_3$  402-480 °С, но быстрое разложение протекает при температуре свыше 640 °С. Расход тепла составляет 122 кДж/моль или 1440 кДж/кг  $\text{MgCO}_3$  (3030 кДж/кг  $\text{MgO}$ ).

Механизм декарбонизации магнезита аналогичен механизму, описанному выше для кальцита (см. п. 2.2.3).

Разложение  $\text{MgCO}_3$  начинается при ~ 400 °С, идет с достаточной скоростью при 600-650 °С. В производственных условиях обжиг ведут при температурах до 800-1000 °С. Каустический магнезит гигроскопичен, поглощает углекислоту из воздуха. Свойства зависят от температуры обжига. При температуре 650-800 °С получается рыхлый порошок, имеющий плотность 2300 кг/м<sup>3</sup>. Он очень активно гидратируется. При более высоких температурах обжига наблюдается рост кристаллов, и происходят процессы рекристаллизации. При 800-1000 °С образуются мельчайшие кристаллы размером ~50 нм, при 1200 °С – 80 нм, при 1400 °С – 1-4 мкм, при 1600-1800 °С – 9-11 мкм. Крупнокристаллический оксид магния называют *периклазом*. С повышением температуры термообработки химическая реакционная способность и активность  $\text{MgO}$  как вяжущего падают (табл. 2.18), а плотность его растет. В процессе обжига при температуре 1400 °С и выше получают так называемый намертво обожженный магнезит, который называют *металлургическим*, т.к. используют для изготовления огнеупоров в металлургии. Его твердость составляет 5,5, а плотность 3500-3600 кг/м<sup>3</sup>.

**Степень гидратации MgO, обожженного при различных температурах  
(по количеству связанной воды, %)**

| Срок гидратации, сут | Температура обжига MgO, °C |      |      |      |      |
|----------------------|----------------------------|------|------|------|------|
|                      | 800                        | 1200 | 1300 | 1400 | 1800 |
| 1                    | 75,4                       | 66,5 | 14,6 | 4,7  | 4,0  |
| 3                    | 100,0                      |      | 38,2 | 9,3  | 14,1 |
| 30                   | 99,8                       | 94,5 | 69,5 | 32,8 | 36,4 |

Плотность материала может служить показателем качества обжига: нормально обожженный каустический магнезит имеет плотность 3100-3400 кг/м<sup>3</sup>. Если плотность продукта ниже 3100 кг/м<sup>3</sup>, то имеет место недожог, а при превышении величины 3400 кг/м<sup>3</sup> – пережог с получением малоактивного периклаза. Сам периклаз имеет плотность 3600-3700 кг/м<sup>3</sup>.

Объемная масса магнезита при обжиге сначала уменьшается вследствие декарбонизации, а при дальнейшем повышении температуры растет из-за спекания материала.

Примеси существенно влияют на свойства продукта обжига. Так, примеси ионов железа значительно ускоряют спекание.

Брусит дегидратируется в интервале температур 380-530 °C с образованием ультрадисперсного MgO, который при дальнейшем нагревании (800-1000 °C) превращается в кальцинированный периклаз. При высокотемпературном обжиге (1000-1750 °C) характер структурных изменений аналогичен процессам при термообработке магнезита.

Следует отметить, что MgO в первоначальный период сохраняет структуру исходного вещества. Так, при разложении MgCO<sub>3</sub> получают своеобразные псевдоморфозы, сохраняющие внешние очертания магнезита, а при разложении Mg(OH)<sub>2</sub> – MgO со слоистой структурой брусита.

Разложение доломита протекает в интервале температур 700-900 °C, причем на термограмме присутствуют два эндотермических эффекта: первый – при 720-760 °C, второй – при 895-910 °C. Следовательно, процесс протекает в две стадии. На первой стадии образуются кристаллы MgO и карбонат кальция:



а на второй происходит разложение CaCO<sub>3</sub>:



При парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , равном 1 атм, температура разложения  $\text{MgCO}_3$  является наименьшей,  $\text{CaCO}_3$  – наивысшей, а  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – промежуточной. Это объясняется тем, что ион  $\text{Mg}^{2+}$  вследствие малого радиуса значительно сильнее деформирует ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , чем ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . Поэтому карбонат-ионы теряют устойчивость, связи между углеродом и кислородом ослабляются и группы легко разлагаются.

В кристаллической решетке доломита, где чередуются слои ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , первыми разлагаются ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , окруженные ионами  $\text{Mg}^{2+}$ , ионы же  $\text{CO}_3^{2-}$ , находящиеся в окружении ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , более устойчивы. Однако скорость разложения доломита намного меньше, чем кальцита и даже магнезита, т.к. декарбонизация  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  сопровождается более сложной перестройкой кристаллической решетки. Об этом свидетельствует также и тот факт, что достижение равновесия при разложении  $\text{CaCO}_3$  наступает в относительно короткие сроки; при разложении  $\text{MgCO}_3$  это происходит гораздо медленнее, а при диссоциации доломита равновесия не удается достичь даже в течение нескольких суток. Лимитирующей стадией процесса является не возникновение зародышей новой фазы, а медленная доставка к ним материала, т.е. диффузия ионов. По этой причине введение обожженного магнезита, т.е. центров кристаллизации новой фазы, не оказывает существенного влияния. Температуру начала разложения доломита можно понизить с помощью добавок, например,  $\text{NaCl}$ , гипса и др. (О разложении карбонатов см. также п. 2.1.3).

### ***2.3.3. Производство магнезиальных вяжущих***

Каустический магнезит получают из природного магнезита обжигом в печи и последующим тонким измельчением.

Термообработке сырья предшествует дробление до кусков различной величины в зависимости от типа применяемой печи. При обжиге в шахтных печах средний размер кусков обычно составляет 50-60 мм, при обжиге во вращающихся печах – 10-15 мм.

Если декарбонизацию проводят в шахтных печах (с выносными топками), то температуру поддерживают равной 700-800 °С, а во вращающихся печах – 900-1000 °С. Технологической сложностью является поддержание такой температуры, при которой конкретное используемое сырье разлагалось бы максимально полно, но не происходило бы роста кристаллов, т.к. при этом вяжущие свойства порошка резко ухудшаются (табл. 2.17).

Термообработка сырья во вращающихся печах способствует повышению качества магнезита, но для этих обжиговых агрегатов характерны повышенные пылеунос и расход топлива.

Удельный расход теплоты на разложение магнезита составляет 1440 кДж/кг. Расход топлива в шахтных печах производительностью 20-30 т/сут составляет 10-15 %, а во вращающихся печах производительностью 50-120 т/сут (диаметром 2-2,5 м и длиной 35-50 м) – 20-30 % массы готового продукта.

Технологические принципы обжига те же, что и известняка (см. п. 2.1.4).

Обожженный материал измельчают в шаровых мельницах, предпочтительнее с сепараторами, причем если обжиг осуществлен в шахтной печи, то перед измельчением производят дробление материала. Тонкость помола каустического магнезита должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 не превышал 5 %, а на сите № 008 – 25 %. Полученный продукт упаковывают в герметичную тару для предотвращения гидратации.

В составе каустического магнезита находится не менее 87, 83 и 75 % оксида магния для продукта I, II и III класса соответственно. Плотность магнезита должна быть в пределах 3100-3400 кг/м<sup>3</sup>. При недожоге ее величина уменьшается, а при пережоге повышается. Магнезит I класса идет для нужд химической промышленности и получения металлического магния; магнезит II и III классов используется как вяжущее.

Процесс производства каустического доломита практически не отличается от выработки каустического магнезита. Температура обжига составляет 650-750 °С. При этом происходит декарбонизация только магнезиальной составляющей; карбонат кальция остается неразложившимся и является инертной частью вяжущего; такую термообработку иногда называют *полуобжигом*. Содержание СаО должно быть минимальным (1-2 %), в противном случае при затворении порошка раствором MgCl<sub>2</sub> образуется высокогигроскопичный хлорид кальция, понижающий долговечность изделий.

Если температуру термообработки повысить до 800-850 °С, то можно получить *доломитовый цемент*, состоящий из MgO, СаО и СаСО<sub>3</sub>, а при температурах 900-1000 °С производят *доломитовую известь*, состоящую из MgO и СаО. Обжиг до спекания при 1400-1500 °С приводит к образованию *металлургического доломита*, в котором оксиды магния и кальция находятся в пережженном состоянии.

Плотность каустического доломита – 2780-2850 кг/м<sup>3</sup>. Более высокая плотность свидетельствует о повышенном содержании свободной извести. Качество каустического доломита как вяжущего ниже, чем магнезиального, вследствие меньшего количества оксида магния, формирующего структуру твердения. Содержание MgO должно быть не ниже 15 %, а свободного CaO – не более 2,5 %. Величина потерь при прокаливании составляет 30-35 %.

В качестве магнезиального вяжущего можно применять также *каустический магнезитовый порошок* – отход производства спеченного периклазового порошка, представляющий собой пыль, которая осаждается в пылесоса-дательных устройствах. Промышленность выпускает каустические магнезитовые порошки (ПМК) в соответствии в ГОСТ 1216-87. Их применяют в качестве химического продукта различного назначения и вяжущего вещества (табл. 2.19).

Таблица 2.19

**Марки порошков магнезитовых каустических и их применение**

| Марка    | Содержание MgO, мас. %, не менее | Применение   |
|----------|----------------------------------|--|
| ПМК-90   | 90                               | Для специального назначения  |
| ПМК-87   | 87                               | Для специального назначения, для химической, энергетической, стекольной и других отраслей промышленности |
| ПМК-83   | 83                               | Для химической, энергетической, стекольной и других отраслей промышленности                              |
| ПМК-75   | 75                               | В качестве вяжущего вещества   |
| ПМКМк-80 | 80                               | Для целлюлозно-бумажной промышленности   |
| ПМКМк-75 | 75                               | Для целлюлозно-бумажной промышленности и других отраслей   |

Магнезитовый каустический порошок марки ПМК-75 должен содержать не менее 75 % MgO, не более 4,5 % CaO, не более 3,5 % SiO<sub>2</sub>; содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также сульфатов не регламентируется. Потери массы при прокаливании – не более 18 %. Массовая доля влаги – не более 1,5 %. Плотность – 3100-3400 кг/м<sup>3</sup>. Зерновой состав порошка характеризуется полным проходом через сито № 2. Остатки на сетках № 02 и № 009 не регламентиру-

ются. Начало и конец схватывания должны составлять величины не менее 20 мин и не более 6 ч соответственно. Предел прочности при растяжении – не менее 1,5 МПа.

#### ***2.3.4. Затворители для магниальных вяжущих. Составы вяжущих композиций***

При затворении магниальных вяжущих водой формируется структура очень низкой прочности, что объясняется незначительной растворимостью оксида магния в воде. В качестве затворителя можно использовать растворы солей – хлоридов и сульфатов магния или железа, разбавленные растворы серной и соляной кислот. В таких жидкостях растворимость MgO повышается, наблюдается схватывание цементного теста с последующим ускоренным твердением.

Чаще применяют раствор хлорида магния, который получают в процессе переработки карналлита ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), бишофита  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , воды некоторых озер и морских лиманов – так называемой рапы.

В России имеются источники такого сырья. Еще в 60-х гг. прошлого века в Волгоградской области при нефтегазопромысловых работах попутно были установлены залежи бишофита, содержащего 95-98 %  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Глубина залегания кровли пластов – от 900 до 1900 м. Есть пласты мощностью от 10 до 52 м. Прогнозные ресурсы бишофита Волгоградского месторождения превышают 250 млрд т. Вследствие значительной глубины залегания и высокой гигроскопичности бишофита его добычу можно вести только геотехнологическим способом – методом подземного растворения. Плотность получаемых рассолов 1290-1310 кг/м<sup>3</sup>, что соответствует содержанию  $MgCl_2$  около 300-400 г/л (до 30 %).

Таким образом, хлорид магния может поступать на место его использования в виде кристаллической соли или раствора. Перед применением соль растворяют в соответствии с предварительным расчетом, а раствор доводят до требуемой концентрации по величине плотности 1140-1160 (1080-1250) кг/м<sup>3</sup>.

Соотношение между компонентами вяжущей композиции, мас. %:

|  |        |
|--|--------|
| каустический магнезит в пересчете на активный MgO  | 62-67, |
| $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в пересчете на сухое вещество | 38-33. |

Хлорид магния высокогигроскопичен, поэтому изделия из каустического магнезита также имеют повышенную гигроскопичность. Для уменьше-

ния гигроскопичности затвердевшего магниального вяжущего к раствору хлорида магния добавляют небольшое количество железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Эта добавка также ускоряет схватывание, повышает водостойкость и уменьшает вероятность появления высолов.

Использование сульфата магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в виде раствора с плотностью 1100-1150 кг/м<sup>3</sup> в качестве затворителя приводит к пониженной прочности затвердевшего материала, однако гигроскопичность его ниже.

Соотношение между компонентами вяжущей композиции, мас. %:

|   |        |
|---|--------|
| каустический магнезит в пересчете на активный MgO | 80-84, |
| $\text{MgSO}_4$ в пересчете на безводную соль     | 16-20. |

Чем выше концентрация затворителя, тем медленнее протекает схватывание и твердение и выше конечная прочность. Однако применение растворов с плотностью выше 1300 кг/м<sup>3</sup> приводит к появлению трещин и образованию высолов.

Магниальные вяжущие можно затворять растворами соляной или серной кислот 5-15 % концентрации или же кислотосодержащими отходами химической промышленности. Недостатком этого способа является необходимость специальных мер предосторожности при работе с кислотами.

При производстве магнезита из рапы озер вяжущие можно затворять самой рапой.

### ***2.3.5. Гидратация и твердение магниальных вяжущих***

MgO по сравнению с CaO характеризуется большей инертностью по отношению к воде. Это объясняется тем, что пленка образовавшегося гидроксида  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  препятствует проникновению воды в глубь зерен. Теплота гидратации MgO составляет 37-42 кДж/моль (для CaO 65 кДж/моль) и зависит от условий.

При затворении оксида магния водой вяжущие свойства проявляются крайне слабо из-за низкой растворимости MgO в воде. Как и у  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  понижается с ростом температуры: ~ 0,01 г/л при 18-35; 0,004 – при 100-120; 0,002 – при 150; 0,0002 – при 178 °С.

Произведение растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  невелико:  $\text{PP}=9,2$ . Следовательно, даже ничтожные примеси ионов  $\text{OH}^-$  или  $\text{Mg}^{2+}$  резко снижают растворимость гидроксида.

При затворении MgO водой реакция начинается не сразу, а спустя некоторое время. Через 3-4 ч температура достигает максимума, непрореагиро-

вавшая вода закипает, гидратация прекращается, а само тесто растрескивается. Прочность затвердевшего материала очень низка. Если же оксид магния затворяют не водой, а растворами солей, то прочность при растяжении затвердевшего камня достигает 10 МПа и более. Наибольшее распространение получили магнезиальные цементы, затворенные раствором хлорида магния.

В растворах солей магния MgO имеет повышенную растворимость, что способствует интенсивному протеканию реакции гидратации и облегчает последующую перекристаллизацию гидратов. Кроме того, температура кипения солевых растворов значительно выше точки кипения воды, вскипания жидкой фазы не происходит, благодаря чему изделия при гидратации не растрескиваются.

Твердение сопровождается некоторым увеличением объема.

Существуют различные точки зрения на процесс твердения магнезиальных цементов.

По теории *А.А. Байкова* при затворении оксид магния растворяется с образованием насыщенного раствора, после чего вода присоединяется топомхимически, т.е. непосредственно к частицам твердой фазы. Образующийся при этом гидроксид магния выделяется на поверхности зерен MgO в виде геля, связывающего частицы дисперсной фазы. Гелевидные продукты гидратации вследствие испарения воды и гидратации внутренних слоев магнезита уплотняются, протекает их перекристаллизация с одновременным отвердением всей системы. Таким образом, по мнению Байкова, роль солей сводится лишь к повышению растворимости MgO и предотвращению опасных деформаций, возникающих в результате перегрева смеси и вскипания воды.

Согласно другой теории, принадлежащей автору магнезиальных вяжущих *Сорелю* и др., при твердении системы MgO – MgCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O образуется гель оксихлорида магния состава  $n\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , который затем кристаллизуется. По данным разных авторов величина  $n$  колеблется в пределах 3-7, а  $m$  – 6-17. Цементу Сореля приписывают состав:  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ . Присутствие оксихлоридов подтверждается термографически.

Наиболее вероятным является образование обоих продуктов: гидроксида и гидроксихлорида магния. Предполагают, что вначале образуется магний-гидроксихлорид состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , который затем медленно переходит в  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Гидроксихлориды кристаллизуются в виде игл или волокон, что придает камню повышенную прочность при растяжении. При использовании сульфата магния в составе

затворителя формулу образующегося соединения можно представить в виде:  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

При гидратации  $\text{MgO}$  в условиях *гидротермальной обработки* твердение происходит и без добавления солей, при этом образуется  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Если в каустический магнезит вводить активные минеральные добавки, то в процессе твердения образуются водостойкие соединения типа гидросиликатов магния.

На основе каустического магнезита можно получить так называемый *гелевый цемент*. Его твердение основано на том, что адсорбированная вода, содержащаяся в геле  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , удаляется при введении  $\text{MgO}$  за счет тепла гидратации оксида магния. При этом гель уплотняется и кристаллизуется. Вместо  $\text{MgO}$  для химического связывания адсорбированной воды можно вводить обожженный доломит, прокаленные  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ . Затвердевшие цементы состоят из соответствующих гидроксидов с преобладанием  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Материалы обладают значительной прочностью.

При твердении каустического доломита также происходит гидратация оксида магния и образование оксихлорида магния. Карбонат кальция повышает плотность твердеющей массы и, создавая центры кристаллизации, способствует карбонизации свободной извести.

### ***2.3.6. Свойства магнезиальных вяжущих***

Объемная масса каустических магнезита и доломита в рыхлонасыпанном состоянии равна 700-850 и 1050-1100  $\text{кг/м}^3$  соответственно, она уменьшается с повышением тонкости помола.

Магнезиальные вяжущие дают быстротвердеющие высокопрочные композиции: начало схватывания теста наступает не ранее 20 мин, а конец – не позднее 6 ч после затворения (обычно сроки схватывания находятся в пределах 2-3 ч). Сроки схватывания зависят от температуры обжига и тонкости помола каустического магнезита. Пережог и грубый помол замедляют схватывание.

Уже через сутки прочность на растяжение затвердевшего вяжущего из пластичного теста составляет не менее 1,5 МПа, а через 28 сут она составляет 3,5-4,5 МПа; прочность на сжатие – 30-50 МПа и более. Марочная прочность (прочность при сжатии в возрасте 28 сут) из жесткого трамбованного раствора состава 1:3 равна 40-60 МПа, что соответствует маркам 400-600.

Возможно получение искусственного камня на основе растворов каустического магнезита до 100 МПа. В первые сроки твердения темп нарастания прочности высокий. В возрасте 1 сут прочность бетонов и растворов достигает 30-50 %, а в возрасте 7 сут – 60-90 % максимально возможной. После 28 сут прирост прочности практически отсутствует.

Магнезиальные композиции при твердении выделяют большое количество тепла, поэтому их применение в крупногабаритных изделиях затруднено.

Сроки схватывания каустического доломита растянуты. Начало схватывания обычно наступает через 3-10 ч, конец – через 8-20 ч.

Прочность на растяжение трамбованных образцов из чистого каустического доломита достигает через 7 сут 1-1,5 МПа, а через 28 сут – 2,5-3 МПа; предел прочности при сжатии – 15-20 МПа. Образцы из трамбованного раствора состава 1:3 по массе на этом вяжущем через 28 сут воздушного твердения имеют прочность при сжатии 10-30 МПа. Установлены марки каустического доломита 100, 150, 200, 300 (по прочности при сжатии в кгс/см<sup>2</sup>).

Водостойкость затвердевших систем низкая вследствие вымывания растворимых солей; ее повышают введением компонентов меди, которые образуют нерастворимую соль  $3\text{CuO}\cdot\text{CuCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Магнезиальные вяжущие хорошо схватываются и твердеют с образованием прочного композиционного материала в сочетании с органическими волокнистыми заполнителями, не вызывая их гниения. Это объясняется хорошей адгезией магнезиального цемента к органическому компоненту – целлюлозным волокнам, древесным стружкам, опилкам и т.п. и относительно низким значением рН твердеющего раствора. Так, изделия из 3 ч. каустического магнезита и 1 ч. древесных опилок имеют прочность при сжатии 40-50 МПа, а при растяжении – 3-3,5 МПа. Твердение таких смесей сопровождается объемными деформациями, причем в первый период (до 5 сут) они набухают (до 0,5-1 мм/м), а затем дают усадку (1-1,5 мм/м). Набухание изделий резко увеличивается при повышенной относительной влажности воздуха (до 85-90 %), что отрицательно сказывается на качестве изделий.

Старение магнезита в течение 2-3 месяцев сопровождается резким увеличением потерь при прокаливании вследствие поглощения паров воды и углекислоты из воздуха. При этом возрастают и объемные деформации (набухание и усадка).

Каустический доломит, обожженный ниже температуры разложения карбоната кальция, характеризуется равномерным изменением объема. Неравномерность наблюдается только при повышенном содержании CaO (более 2-2,5 %) и неправильном выборе соотношения между MgO-MgCl<sub>2</sub> и водой. В этом случае появляются трещины, и цементный камень разрушается.

Применение минеральных заполнителей в составе растворных и бетонных смесей менее желательно, чем органических, т.к. при этом утрачивается важнейшее достоинство магнезиальных бетонов – пониженная объемная масса.

### ***2.3.7. Применение магнезиальных вяжущих***

Магнезиальные вяжущие чаще всего применяют в сочетании с органическими заполнителями, в том числе различными отходами производства: опилками, стружкой, текстильными очесами и т.п. В результате образуются композиционные материалы: ксилолит, фибролит<sup>1</sup> и др. Изделия из них отличаются повышенной ударной вязкостью, хорошо обрабатываются, жаропрочны, обладают звукоизоляционными свойствами.

Фибролит получают прессованием массы из каустического магнезита, раствора хлорида магния и древесного волокна под давлением 0,04-0,05 МПа и более. Спрессованные в формах плиты сушат в камерных сушилках под действием воздуха с температурой 60-70 °С в течение 6-7 ч, а затем более горячим воздухом (80-90 °С) – 7-8 ч при усиленной вентиляции.

Фибролит выпускают в виде плит и пластин с объемной массой 400-600 кг/м<sup>3</sup> и прочностью при изгибе 0,5-3 МПа. Теплоизоляционный фибролит применяют для утепления стен, перекрытий и полов из других материалов; конструктивный – для заполнения стен, перегородок и перекрытий каркасных сооружений, а фибролитовую фанеру – для обшивки стен и потолков под штукатурку.

Магнезиальные вяжущие на основе каустического магнезита находят применение в качестве изделий для тепло-, звукоизоляции; быстротвердеющих бетонных и ячеистых теплоизоляционных изделий; производства плит и плиток для полов и облицовки стен; устройства особо плотных штукатурок, в

---

<sup>1</sup> Ксилолит (от греческих "ξύλο" – дерево и "λίτος" – камень) – материал на основе магнезиального вяжущего и древесных опилок. Фибролит (от латинских "fibra" – волокно и "litios" – камнеподобный) – материал на основе магнезиального вяжущего и длинноволокнистой древесной массы (стружки, костры и т.п.).

том числе искусственного мрамора; изготовления таких строительных деталей, как ступени, подоконные доски, скульптурные детали и т.п.

Наливные (бесшовные) полы на основе магнезиальных вяжущих являются теплыми, обладают низким коэффициентом истираемости, малой теплопроводностью, долговечностью и высокой гигиеничностью. В состав массы для ксилолитовых полов, наряду с обычными компонентами, иногда вводят мелкий асбест, тальк, повышающие плотность, и мраморную крошку, увеличивающую стойкость к истиранию. Можно добавлять красители.

К ксилолиту для полов предъявляются следующие требования: объемная масса для производственных и жилых помещений – не более 1600 и 1400 кг/м<sup>3</sup> соответственно; прочность при изгибе – не ниже 6 МПа, прочность на сжатие – 225 МПа (через 28 сут твердения).

Каустический доломит применяют для изготовления фибролита и других теплоизоляционных материалов, а также для устройства основания под покрытия полов.

Допускается использовать каустический магнезит для производства термоизоляционных материалов, а каустический доломит – для изготовления бетонных камней.

Все изделия на магнезиальных вяжущих веществах не следует применять в помещениях с повышенной влажностью, где они быстро разрушаются.

### ***Вопросы для самопроверки***

1. В чем особенности магнезиальных вяжущих материалов?
2. Охарактеризуйте сырьевые материалы для производства магнезиальных вяжущих.
3. Как влияет температура обжига магнезиального и доломитового сырья на активность получаемого вяжущего?
4. Каковы особенности разложения доломита?
5. Опишите производственный процесс получения магнезиального вяжущего.
6. Почему для магнезиальных вяжущих используют растворы солей, а не воду?
7. Каков состав магнезиальных вяжущих композиций?
8. Дайте характеристику процессов гидратации и твердения магнезиальных вяжущих.
9. Опишите свойства магнезиальных вяжущих.
10. Где применяют магнезиальные вяжущие?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов /Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1980. – 472 с.
2. Волженский, А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение) /А.В. Волженский, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
3. Воробьев, Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия (Зарубежный опыт) /Х.С. Воробьев. – М.: Стройиздат, 1983. – 201 с.
4. Гипс. Изготовление и применение гипсовых строительных материалов. / Х. Брюкнер [и др.]. – М.: Стройиздат, 1981. – 223 с.
5. Косенко, Н.Ф. Химия и технология автоклавного ячеистого бетона: учеб. пособие /Н.Ф. Косенко, П.И. Моисеев; Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново, 2014. – 273 с.
6. Строительные материалы: справочник /А.С. Болдырев [и др.]; под ред. А.С. Болдырева, П.П. Золотова. – М.: Стройиздат, 1989. – 567 с.
7. Сулименко, Л.М. Технология минеральных вяжущих веществ и изделий из них /Л.М. Сулименко. – М.: Высш. шк., 2000. – 320 с.
8. Технический контроль в производстве тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и изделий: учеб. пособие / Н.Ф. Косенко [и др.]; Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново, 2002. – 271 с.
9. Технология изделий из силикатных бетонов / А.В. Саталкин [и др.]; под ред. А.В. Саталкина. – М.: Стройиздат, 1972. – 344 с.
10. Формовочный гипс / А.А. Ульянов [и др.]. – Киев: Будівельник, 1970. – 128 с.
11. Журнал "Строительные материалы", 1990-2014 гг.

## Предметный указатель

- α-полугидрат, 26, 38, 40, 67, 68, 69, 88
  - гидратация*, 53
- β-полугидрат, 44, 67, 68, 69
  - гидратация*, 53
  - затворение*, 57
- автоклав, 46, 177
- автоклавирование, 179
- автоклавная обработка, 177
- автоклавные процессы, 41
- адгезия*, 7, 8, 10
- адсорбция*, 7, 10
- активизаторы твердения, 23, 77
  - сульфатного типа*, 77
  - щелочного типа*, 77
- активность
  - извести*, 162
  - силикатной смеси*, 176
- активные минеральные добавки, 71, 111
  - активность*, 73
  - в составе извести*, 158
  - искусственные*, 72
  - природные*, 71
  - состав и свойства*, 73
- алебастр, 16, 24
- АМД. См. активные минеральные добавки
- ангидрит, 16, 18
  - активизация твердения*, 23, 77
  - диссоциация*, 23
  - нерастворимый*, 23, 77
  - разложение*, 23
  - растворимый*, 23
  - свойства минерала и горной породы*, 18
- ангидритовое вяжущее. См. ангидритовый цемент
- ангидритовый цемент
- ангидритовые цементы смешанные, 82
- ангидритовый цемент*
  - безобжиговый*, 79
  - отделочный*, 81
  - применение*, 81
  - свойства*, 81
  - условия твердения*, 81
- арагонит, 115
- армирование, 89
- аспирация, 106, 107
- барабан для обжига гипса
  - противоточный*, 35, 38
  - прямоточный*, 34, 36
- борогипс*, 20
- брусит, 196, 199
- В/Г. См. водогипсовое отношение
- варка гипса*, 32
- вискозиметр Сутгарда, 57
- витрофиры, 71, 72
- вода
  - механизм присоединения к вяжущему*, 10
  - образование водородных связей*, 9
  - образование донорно-акцепторных связей*, 10
  - особые свойства*, 5, 9
  - полярность*, 9
  - связующие свойства*, 9
- водогипсовое отношение, 58, 60
- водонепроницаемость, 87
- водопоглощение гипса, 68
- водопотребность, 23, 48, 57, 81, 84, 163
- водородная связь, 7, 9
  - поляризуемость*, 10
- водостойкости коэффициент*, 65
- водостойкость, 14, 64, 70, 71, 73, 86, 87, 207
- водоцементное отношение, 6
- волокно бумажное, 94
- восстановление сульфата кальция, 79, 83
- всасывающая способность гипса, 68, 69
- высокообжиговый гипс, 23, 83
  - водо- и морозостойкость*, 84
  - применение*, 84
  - свойства*, 82, 84
  - схватывание и твердение*, 83
  - условия твердения*, 83
- высокопрочный гипс, 24
  - свойства*, 57
- вяжущая система*, 4
- вяжущее*, 4
  - известково-кремнеземистое*, 14
- вяжущее тесто*, 5
- вяжущее вещество*, 4
- вяжущие
  - автоклавного твердения*, 14
  - воздушные*, 13
  - гидравлические*, 13, 14
  - гидратационные*, 13
  - гипсовые*, 14, 16

- известковые, 14  
 коагуляционные, 13  
 магнезиальные, 14  
 поликонденсационные, 13  
 смешанные, 14, 70, 74, 77, 85  
 вяжущие ангидритовые. См.  
 ангидритовый цемент  
 вяжущие гипсовые. См. гипсовые  
 вяжущие  
 вяжущий материал, 4  
 гажа, 19  
 газообразователи, 89  
 газосиликат, 184  
 гашение, 112, 146  
 ГВЛ. См. гипсоволокнистые листы  
 гигроскопичность магнезиальных  
 вяжущих, 201, 203  
 гидравлический гипс, 84  
 гидравлический модуль, 111, 188  
 гидратация, 4, 6, 8  
 ангидрита, 77, 83  
 магнезиальных вяжущих, 204  
 самопроизвольность, 10  
 гидроксихлорид магния, 205  
 гидросиликаты кальция, 180, 182  
 гидросульфатоалюминат кальция  
 высокосульфатная форма, 70  
 низкосульфатная форма, 70  
 гидротермальная обработка гипса, 40  
 гипс  
 безобжиговый, 84  
 варка, 32  
 варка в жидких средах, 51  
 вторичный помол, 34  
 двуводный (дигидрат), 16  
 дегидратация, 16  
 звукопоглощающая способность, 66  
 зоны продуктов дегидратации, 26  
 изменение прочности по Ратинову, 55  
 модификационный состав, 21, 26, 35,  
 38, 40, 48  
 недожог, 24, 26  
 обжиг, 27  
 пережог, 24, 35  
 песчаный, 19  
 самозапаривание, 50  
 свойства, 56  
 совмещенный обжиг и помол, 39  
 сырой, 18  
 сыромолотый, 25  
 теплопередача, 26  
 термообработка в печах, 34  
 термообработка при атмосферном  
 давлении, 25  
 штукатурный, 81  
 гипс природный. См. также дигидрат  
 обжиг высокотемпературный, 83  
 получение безобжигового цемента, 84  
 пористость, 27  
 разновидности, 16  
 свойства, 17  
 теплопроводность, 27  
 гипсоангидритовый камень, 18  
 гипсобетонная масса, 90  
 приготовление, 90  
 гипсобетонные панели, 101  
 гипсобетоны, 89  
 легкие, 89  
 тяжелые, 89  
 ячеистые, 89  
 гипсоварочный котел, 27, 30, 31, 46  
 гипсовая сухая штукатурка, 92  
 гипсоволокнистые листы, 96  
 мокрый способ производства, 98  
 сухой способ производства, 97  
 гипсоволокнистые панели, 103  
 гипсоволокнистые экструзионные  
 изделия, 106  
 гипсовые вяжущие  
 безобжиговые, 25, 77  
 высокообжиговые, 24  
 дисперсность, 57  
 искусственное старение, 48  
 марка, 33  
 модификационный состав, 60  
 низкообжиговые, 24  
 применение, 66  
 смешанные, 25  
 гипсовые вяжущие  
 безобжиговые, 84  
 гипсовые изделия, 88  
 акустические перфорированные  
 плиты, 106  
 бетонные блоки, 99  
 достоинства, 88  
 звукоизолирующие свойства, 95, 99  
 огнестойкость, 95, 99  
 применение, 65  
 санитарно-технические кабины, 103  
 свойства, 89

- стенные камни, 99*  
*сушка, 92, 103*  
*теплоизоляционные скорлупы, 106*  
*теплопроводность, 95*  
*технология, 89*  
*устранение меления, 98*  
 гипсовые формы, 67  
 гипсовый камень. См. гипс природный  
 гипсовый шпат, 16  
 гипсоизвестково-шлаковое вяжущее, 74, 76  
 гипсово-известковые смеси, 85  
*гипсокартонные листы, 92*  
 гипсополимербетоны, 86  
*гипсосодержащие отходы, 19, 53*  
*гипсосодержащие породы, 19*  
 гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, 46, 70, 99  
*особенность, 73*  
*производство, 73, 74*  
 гипсошлакоцементное вяжущее, 74  
 гипсошлакоцементно-пуццолановое вяжущее, 74  
 ГКЛ. См. гипсокартонные листы  
 глиеж, 71  
 глиногипс, 19  
 ГСАК. См. гидросульфат алюмината кальция  
 ГЦПВ. См. гипсоцементно-пуццолановое вяжущее  
 демпфер, 41, 43, 44, 45  
 диатомит, 71, 72  
 дигидрат  
*вторичный, 36*  
*недожженный, 24*  
*превращения в процессе термообработки, 21*  
 добавки  
*гидравлические, 71*  
*гидрофобизирующие, 89*  
*действие на скорость твердения гипсовых вяжущих, 61*  
*порог эффективности, 61*  
*пуццолановые, 71*  
 доломит, 116, 118, 196, 197  
*декарбонизация, 122*  
*каустический, 123, 201, 208*  
*металлургический, 123, 201*  
*механизм декарбонизации, 199*  
 донорно-акцепторная связь, 10  
 жидкость затворения, 4, 6  
*связывание, 5*  
 запаривание, 179  
 запыленность воздуха, 106  
 затворение, 4, 22  
 зола-унос, 72  
 известковое молоко, 112, 148  
 известковое тесто, 111, 148, 153, 154, 156  
 известково-песчаное вяжущее, 175  
 известняк, 113, 118  
*доломитизированный, 115, 116, 197*  
*землисто-рыхлый, 114*  
*зернисто-кристаллический, 113*  
*магнезиальный, 119*  
*мергелистый, 115*  
*недожог, 124*  
*обжиг, 123, 125*  
*оолитовый, 114*  
*пережог, 124*  
*песчаный, 115*  
*плотный, 114*  
*ракушечник, 114*  
 известняки  
*обломочные, 113*  
*органогенные, 113*  
*химические, 113*  
 известь, 85, 111, 128  
*активность, 129*  
*быстрогасящаяся, 112, 129*  
*воздушная, 111, 146, 162*  
*гашеная, 149*  
*гидравлическая, 111, 188*  
*гидратная, 111*  
*для силикатного кирпича, 169*  
*доломитовая, 112, 201*  
*жирная, 112*  
*кальциевая, 112*  
*карбонатная, 113*  
*кипелка, 111*  
*магнезиальная, 112*  
*медленногасящаяся, 112, 129*  
*молотая, 156*  
*негашеная комовая, 111*  
*негашеная молотая, 111*  
*недожог, 128, 170*  
*пережог, 128, 170*  
*применение, 165*  
*пушонка, 111, 149, 156*  
*совместный помол с песком, 175*  
*способы производства, 123*

- среднегасящаяся*, 112, 129  
*тощая*, 112
- измельчение влажных материалов, 29
- индекс  
*сроков твердения*, 60  
*степени помола*, 57
- ИПВ. См. Известково-песчаное вяжущее
- искусственный камень, 14
- кальцит, 114  
*декарбонизация*, 116  
*механизм диссоциации*, 120  
*структура*, 120
- карусельная машина, 100
- коагуляционная структура, 5, 6
- коллоидация. См. твердения теории,  
 коллоидно-химическая Байкова
- комплексообразование, 9
- консистенция бетонной смеси  
*жесткая*, 90  
*литая (литьевая)*, 90  
*полужесткая*, 90
- контакты, 6  
*конденсационные*, 7, 10  
*кристаллизационные*, 7, 10  
*срастания*, 9
- коэффициент полезного действия  
*вращающихся печей*, 140  
*пересыпных печей*, 132  
*шахтных печей*, 79
- красящие вещества, 172
- кристаллогидраты, 8
- ксилолит, 208
- магазинирование горячее, 33
- магнезиальные вяжущие, 196  
*водостойкость*, 207  
*гидратация и твердение*, 204  
*затворители*, 203  
*органические заполнители*, 207  
*применение*, 208  
*свойства*, 206  
*состав*, 203
- магнезит, 118, 196  
*доломитизированный*, 197  
*каустический*, 200  
*механизм декарбонизации*, 198  
*недожог*, 199  
*пережог*, 127, 199  
*псевдоморфозы*, 199
- магнезитовый порошок, 202
- макулатура, 96, 98
- марка гипсового вяжущего, 62
- медицинский гипс, 24, 39, 66
- мел, 114, 118, 125, 131
- мельница  
*молотковая*, 29  
*шахтная*. См. шахтная мельница
- мергель, 115, 118
- механическая прочность гипса  
*изменение в процессе твердения*, 55
- монолитизация, 7
- мрамор, 113, 118, 119
- набор черепка, 68
- начало схватывания*. См. схватывание новообразования, 5, 6, 7
- номер сита, 57
- нормальная густота, 38, 57
- обеспыливание воздуха, 107, 193
- обеспыливание сухое, 107
- объема неравномерное изменение, 165
- объемное расширение, 23, 63
- объемные деформации, 81, См. усадка и  
 объемное расширение  
*регулирование*, 64
- огнестойкость гипса*, 66, 95
- оксид магния  
*гашение*, 149
- опока, 71, 72
- отвердевание, 7
- отделочные растворы, 87
- отношение  
*T/Ж*, 10
- отходы гипсовые  
*использование*, 92
- пемза, 71, 72
- пеногипс, 89
- пепел вулканический, 72
- периклаз, 199
- печи  
*вращающиеся*, 34, 123, 135  
*газовые*, 79, 132  
*известково-обжигательные*, 125, 130  
*кипящего слоя*, 34, 140  
*пересыпные*, 78, 131, 144  
*полугазовые*, 145  
*с выносными топками*, 78  
*шахтные*, 78, 123, 131
- пигменты, 172
- пластичность*, 5, 6, 57, 112, 163
- поверхностно-активные вещества, 6, 44,  
 48, 50, 87

- влияние на гашение извести, 149*
- влияние на свойства гипсовых вяжущих, 62*
- интенсификация помола, 38*
- использование для варки гипса, 53*
- модифицирование формы и размеров кристаллов гипса, 56*
- пластифицирующие, 59, 62*
- подвижность теста, 22*
- ползучесть, 45, 65*
- поликонденсация, 9*
- полимергипс, 87*
- полимерминеральные отделочные материалы, 87*
- полугидрат, 16, 81*
  - обезвоженный, 23*
  - регидратация, 44*
- полугидрат, α-структура, 21*
  - схватывание, 23*
  - условия образования, 22*
- полугидрат, β-структура, 22*
  - условия образования, 21*
- поляризация, 8*
- пористая структура газосиликата, 185*
- пористость, 22*
- порогипс, 89*
- портландит, 146*
- поры, 4, 58, 67*
- прибор Вика, 59*
- природный гипс*
  - размеры камня, 18*
- пропаривание, 179*
- прочность гипса, 23, 62, 63*
- пылеулавливание*
  - механическое, 106*
  - мокрое, 107, 193*
  - фильтрование, 106*
  - электрическое, 107*
- пыль*
  - гипсовая, 106*
  - известково-кремнеземистая, 193*
  - содержание в выбрасываемом воздухе, 30*
- расход условного топлива*
  - в барабанах при обжиге гипса, 35*
  - в газовых шахтных печах, 145*
  - в пересыпных печах, 145*
  - в печах кипящего слоя, 141*
  - в печи кипящего слоя, 146*
  - в полугазовых печах, 145*
  - в шахтных печах, 83*
  - во вращающихся печах, 136, 146*
  - на разложение магнезита, 201*
- рекарбонизация, 117*
- романцемент, 191*
- самозапарник, 51*
- самоосушение, 9*
- санитарно-технические кабины, 103*
- селенит, 16*
- сепараторы воздушные*
  - гравитационные, 30*
  - инерционные, 30*
  - центробежные, 30*
- силикатные бетоны, 167*
  - свойства, 183*
- силикатный кирпич, 168*
  - влияние пережога, 129*
  - водопоглощение, 169*
  - производство, 173*
  - требования к сырью, 169*
  - цветной, 179*
- смачивание, 7, 10*
- смеси*
  - гипсоизвестковые, 85*
  - сухие, 85*
  - сухие гипсовые для стяжек полов, 86*
  - сухие самонивелирующиеся, 86*
- соизмеримость скоростей реакции и структурообразования, 11*
- состояние*
  - метастабильное, 10*
  - стабильное, 10*
- сроки схватывания вяжущего теста, 59*
- старение*
  - естественное, 59*
  - искусственное, 48*
- стесненные условия, 7, 9, 10*
- строительный гипс, 25*
  - свойства, 56*
- супергипс, 24, 48, 50*
- сушка*
  - естественная, 92*
  - искусственная, 92*
- схватывание, 4, 9, 23, 38, 39, 55, 164*
  - замедление, 60*
  - конец, 7, 59*
  - начало, 6, 59*
  - ускорение, 60*

твердение, 4, 5, 7, 13  
    *гашеной извести, 161*  
    *гидратное, 159*  
    *гидросиликатное, 159, 162, 181*  
    *ГЦПВ, 71*  
    *движущая сила, 6*  
    *извести, 159*  
    *карбонатное, 159, 161*  
    *магнезиальных вяжущих, 205*  
    *молотой негашеной извести, 160*  
    *низкообжиговых гипсовых вяжущих,*  
        53  
твердения теории  
    *коллоидная Михаэлиса, 54*  
    *коллоидно-химическая Байкова, 54*  
    *Ле-Шателье, 54*  
    *по Ребиндери и Сегаловой, 56*  
температурный провал, 44, 46, 50  
теплопроводность, 119, 184  
теплопроводность гипса, 66, 95  
термические деформации, 165  
технический гипс. См. высокопрочный гипс  
тиксотропная способность, 6  
*титаногипс, 20*  
томление, 33, 34  
тонкость помола, 57  
трасс, 71  
трепел, 71  
туф  
    *вулканический, 71, 72*  
    *известковый, 114*  
удобоукладываемость, 4  
усадка  
    *гипсовых вяжущих, 63*  
    *известковых растворов, 165*  
фибролит, 208  
формование изделий, 91  
    *методом проката, 91*  
    *на непрерывной ленте, 91*  
    *на прокатном стане, 101, 102*  
    *непрерывное, 91*  
    *периодическое, 90*  
формования процесс, 6  
формовочный гипс, 24, 38, 67, 68, 69  
*фосфогипс, 19, 21, 34, 53, 66, 86*  
фосфополугидрат, 19, 20, 86  
*фторангидрит, 20*  
*фторгипс, 20*  
хантит, 196  
хемосорбция, 8  
цемент  
    *ангидритовый. См. ангидритовый*  
        *цемент*  
    *доломитовый, 201*  
*цементирующая фаза, 8*  
цементная бацилла, 70  
*цементное тесто, 4, 5*  
шахтная мельница, 29, 39, 45  
шлак, 72  
шлам нефелиновый (белитовый), 72  
эластичность, 6  
эпитаксиальное осаждение, 8  
эстрихгипс, 82, См. высокообжиговый гипс  
*этtringит. См. высокосульфатная*  
    *форма гидросульфаломината кальция*  
    *ячеистые бетоны, 184*

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ПРИМЕР ТЕСТА

на тему "Общие понятия химии вяжущих веществ.  
Воздушные вяжущие вещества"

1. Вяжущие свойства включают:  
а) адгезионную способность и склонность к отвердеванию; б) адсорбционную способность и склонность к отвердеванию; в) смачивающую способность и склонность к отвердеванию.
2. Кристаллические гипсовые агрегаты зернистого строения называют:  
а) пластинчатым гипсом; б) селенитом; в) алебастром.
3. Удаление 1,5 молекул воды из гипса происходит при температурах:  
а) 40-62 °С; б) 107-115 °С; в) 170-180 °С.
4. Если смешать гипс и портландцемент, то получится материал ...  
а) с повышенной водостойкостью; б) с повышенной прочностью; в) с низкой прочностью.
5. В камере томления гипс:  
а) дополнительно обезвоживается; б) частично гидратируется; в) выравнивает свой модификационный состав.
6. Твердение полугидрата сопровождается:  
а) выделением тепла; б) поглощением тепла; в) увеличением энтропии.
7. Брак в виде кусков затвердевшего гипса ...  
а) дробят и возвращают в смеситель; б) дробят и используют как заполнитель; в) утилизации не подлежит.
8. Высокообжиговый гипс имеет повышенное качество, если сырье ...  
а) содержит небольшое количество карбонатных и глинистых примесей;  
б) не содержит карбонатных примесей; в) не содержит глинистых примесей.

## Оглавление

|  |     |
|--|-----|
| Часть 1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ И ТЕХНОЛОГИЮ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ .....   | 4   |
| 1.1. Понятие о вяжущих материалах .....  | 4   |
| 1.2. Природа вяжущих свойств .....   | 7   |
| 1.3. Классификации вяжущих материалов .....  | 11  |
| <i>Вопросы для самопроверки</i> .....  | 14  |
| Часть 2. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ВОЗДУШНОГО ТВЕРДЕНИЯ .....  | 16  |
| 2.1. Гипсовые вяжущие материалы .....  | 16  |
| 2.1.1. Сырьевые материалы .....  | 16  |
| 2.1.2. Физико-химические основы дегидратации двуводного гипса .....  | 21  |
| 2.1.3. Виды гипсовых вяжущих .....   | 24  |
| 2.1.4. Технология производства строительного гипса .....   | 25  |
| 2.1.4.1. Технологическая схема получения гипса с применением гипсоварочных котлов (ГВК) .....  | 27  |
| 2.1.4.2. Технологическая схема получения гипса во вращающихся барабанах .....  | 34  |
| 2.1.4.3. Технологическая схема получения гипса с совмещенными процессами дегидратации и помола продукта .....  | 39  |
| 2.1.5. Технология производства высокопрочного гипса .....  | 40  |
| 2.1.5.1. Технологическая схема производства высокопрочного гипса с отдельными процессами дегидратации и сушки (с применением демпферов) .....                            | 41  |
| 2.1.5.2. Технологическая схема производства высокопрочного гипса с совмещенными процессами дегидратации и сушки .....  | 45  |
| 2.1.5.3. Технологическая схема производства высокопрочного гипса с совмещенными процессами дегидратации и сушки (с дополнительным модифицированием вяжущего в ГВК) ..... | 46  |
| 2.1.5.4. Технологическая схема производства супергипса .....   | 48  |
| 2.1.5.5. Метод самозапаривания гипса .....   | 50  |
| 2.1.5.6. Технологическая схема производства высокопрочного гипса варкой в жидких средах .....  | 51  |
| 2.1.6. Твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих .....   | 53  |
| 2.1.7. Свойства и применение низкообжиговых гипсовых вяжущих .....   | 56  |
| 2.1.8. Формовочный гипс .....  | 67  |
| 2.1.9. Смешанные гипсовые вяжущие. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). Активные минеральные добавки .....   | 70  |
| 2.1.10. Ангидритовые цементы .....   | 77  |
| 2.1.11. Высокообжиговый гипс (эстрихгипс) .....  | 83  |
| 2.1.12. Безобжиговый гипсовый цемент .....   | 84  |
| 2.1.13. Сухие смеси на основе гипса .....  | 85  |
| 2.1.14. Полимергипс .....  | 86  |
| 2.1.15. Изделия на основе гипсовых вяжущих .....   | 88  |
| 2.1.15.1. Технологическая схема производства гипсокартонных листов (сухой штукатурки) .....  | 92  |
| 2.1.15.2. Технологическая схема производства гипсоволокнистых листов .....   | 96  |
| 2.1.15.3. Технологическая схема производства стеновых блоков и гипсовых плит .....   | 99  |
| 2.1.15.4. Технологическая схема производства крупноразмерных гипсобетонных панелей .....   | 101 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.1.15.5. Технологическая схема производства санитарно-технических кабин | 103 |
| 2.1.16. Обеспыливание газов на гипсовых заводах                          | 106 |
| Вопросы для самопроверки   | 109 |
| 2.2. Известковые вяжущие материалы                                       | 111 |
| 2.2.1. Виды известковых вяжущих  | 111 |
| 2.2.2. Сырьевые материалы  | 113 |
| 2.2.3. Физико-химические основы обжига известняка                        | 116 |
| 2.2.4. Технология производства воздушной извести                         | 123 |
| 2.2.4.1. Подготовка карбонатного сырья к обжигу                          | 124 |
| 2.2.4.2. Обжиг карбонатных пород   | 125 |
| 2.2.4.3. Характеристика обожженной извести                               | 128 |
| 2.2.5. Известково-обжигательные печи                                     | 130 |
| 2.2.5.1. Шахтные печи  | 131 |
| 2.2.5.2. Вращающиеся печи  | 135 |
| 2.2.5.3. Печи кипящего слоя  | 140 |
| 2.2.5.4. Топливо   | 144 |
| 2.2.6. Физико-химические основы гашения воздушной извести                | 146 |
| 2.2.7. Технология производства гашеной извести                           | 149 |
| 2.2.8. Производство молотой извести                                      | 156 |
| 2.2.9. Твердение извести   | 159 |
| 2.2.10. Свойства воздушной извести                                       | 162 |
| 2.2.11. Применение воздушной извести                                     | 165 |
| 2.2.12. Технология производства силикатных бетонов                       | 167 |
| 2.2.12.1. Общие сведения   | 167 |
| 2.2.12.2. Сырьевые материалы и требования к ним                          | 169 |
| 2.2.12.3. Технология производства плотных бетонов                        | 173 |
| 2.2.12.4. Физико-химические основы автоклавной обработки                 | 179 |
| 2.2.12.5. Свойства силикатных бетонов                                    | 183 |
| 2.2.12.6. Ячеистые силикатные бетоны                                     | 184 |
| 2.2.13. Гидравлическая известь   | 188 |
| 2.2.14. Романцемент  | 191 |
| 2.2.15. Обеспыливание газов на известковых заводах                       | 193 |
| Вопросы для самопроверки   | 194 |
| 2.3. Магнезиальные вяжущие материалы                                     | 196 |
| 2.3.1. Сырьевые материалы  | 196 |
| 2.3.2. Физико-химические основы обжига магнезита и доломита              | 198 |
| 2.3.3. Производство магнезиальных вяжущих                                | 200 |
| 2.3.4. Затворители для магнезиальных вяжущих. Составы вяжущих композиций | 203 |
| 2.3.5. Гидратация и твердение магнезиальных вяжущих                      | 204 |
| 2.3.6. Свойства магнезиальных вяжущих                                    | 206 |
| 2.3.7. Применение магнезиальных вяжущих                                  | 208 |
| Вопросы для самопроверки   | 209 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК   | 210 |
| Предметный указатель   | 211 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ   | 217 |