

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Южно-Казахстанский государственный университет
им.М.Ауезова

Б.Т.Таймасов

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Учебное пособие

ШЫМКЕНТ - 2003

УДК 666.940:942

Таймасов Б.Т. Технология производства портландцемента: Учеб. пособие. – Шымкент, Изд-во ЮКГУ, 2003. - 297 с.

В учебном пособии по дисциплине «Химическая технология вяжущих материалов» изложены технологические процессы производства портландцемента, описаны сырьевые материалы, нетрадиционное сырье и добавки для получения портландцементного клинкера, методы дробления и тонкого помола сырьевых материалов и цемента, приведены современные методы усреднения и корректировки сырьевых смесей, традиционные и компьютерные методы расчетов сырьевых смесей. Подробно описаны процессы обжига клинкера, интенсификации процессов и снижения расхода топлива на обжиг, повышения производительности печей и помольных установок, методы снижения влажности сырьевых шламов. Приведены новые способы обжига клинкера и получения цемента, малоэнергоемкие и ресурсосберегающие, а также бескарьерные технологии производства портландцемента, разработанные на кафедре «Технологии силикатов и синтеза минералов». Показаны методы технологического контроля, автоматизации процессов, охраны окружающей среды от загрязнения.

Предназначено для студентов спец. 390440 и 430440.

Редактор: Б.О.Есимов, доктор геолого-минералогических наук, профессор

Рецензенты: Н.С.Бажиров, доктор технических наук, профессор
МКТУ

им. Х.А.Яссеви

В.Ф.Вернер, доктор технических наук, и.о. профессора
ЮКГУ им. М.Ауезова

Печатается по решению УМО химико-технологических
специальностей в
ЮКГУ им. М.Ауезова

ISBN

Таймасов Б.Т.

ВВЕДЕНИЕ

Краткая история и перспективы развития цементной промышленности

Гипсовые и известковые вяжущие материалы человек научился применять давно, примерно 4-3 тыс. лет до нашей эры. Использование цементов в строительстве началось в 19 веке. В 1825 году русский инженер Егор Челиев - начальник военной – рабочей бригады мастерских команд, восстанавливающей Московский Кремль после нашествия Наполеона, обобщив опыт строителей издал книгу: « Полное наставление, как приготовить дешёвый и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов и штукатурки каменных и деревянных строений».

Е. Челиев описал способ приготовления вяжущего вещества из смеси известняка и глины. В присутствии воды из смеси формовали кирпичи, затем обжигали их «добела» в горне при температуре около 1100 – 1200°С. Далее продукт обжига измельчался на жерновах, просеивался через сито и упаковывался в бочки. Для повышения прочности и атмосфероустойчивости Челиев предлагал добавлять к цементу гипс.

В это же время, в 1824 году англичанин Джозеф Аспдин заявил патент на изобретённое им вяжущее вещество, названное «портландцемент». Своим названием «портландцемент» обязан городу Портленду, вблизи которого добывался, так называемый, портландский камень. Вяжущее вещество, предложенное Аспдином, в затвердевшем виде по цвету и прочности было похоже на портландский камень, считавшийся весьма хорошим строительным материалом. Портландцемент получали путём обжига смеси известняка и глины до полного удаления углекислоты при температуре 900-1000°С. После этого обожжённый продукт измельчался в порошок.

Название портландцемент сохранилось, но вяжущее вещество, предложенное Аспдином, на самом деле является не портландцементом, а разновидностью романцемента. По своему

составу, свойствам, температуре обжига вяжущее вещество, описанное Челиевым, ближе к портландцементу в современном понимании, чем цемент Аспдина. Романцемент в настоящее время почти не используется, т.к. значительно уступает по своим свойствам портландцементу и был полностью вытеснен.

Вначале вяжущие вещества производились на небольших предприятиях и мастерских, расположенных непосредственно при строительстве.

В 1856 году в городе Гродзец Петроковской губернии был построен первый в нашей стране завод по выпуску портландцемента. Производительность его составляла 4000 т цемента в год. Такое количество цемента в настоящее время выпускает одна технологическая линия цементного завода за 1 сутки. Затем были построены заводы в Риге, Щурове, Подольске, Новороссийске, Амвросиевке, Вольске и др.

Развивалась наука о цементе. Научно-технические статьи по вяжущим веществам стали печататься с 50-60 годов позапрошлого столетия в журнале Министерства путей сообщения. С 1872 года стал выпускаться журнал "Зодчий". Материалы о цементах печатались в приложении к журналу под названием "Листок". С 1881 года приложение называется "Неделя строителя", а с 1901 года "Цемент, его производство и применение". С 1903 года выпускается самостоятельный журнал "Цемент". С 2001 года журнал выходит под названием "Цемент и его применение".

В дореволюционной России в 1913 году работало около 60 небольших полумеханизированных цементных заводов и выпуск цемента составлял около 1,8 млн.т в год.

Становление и развитие нашей цементной промышленности тесно связано с историей развития этой отрасли в СССР, где Казахстан являлся одной из Союзных Республик.

В период первой мировой войны и Великой Октябрьской социалистической революции производство цемента резко сократилось, многие заводы были разрушены. Уровень 1913 года был достигнут только в 1927 году, а в 1940 году выпуск цемента возрос более чем в 3 раза и составил 5,7 млн. т. Цементная промышленность создавалась практически заново. Значительно улучшилось качество цемента. Цементные заводы были оборудованы современными по тем временам печами и

мельницами. Возросла энерговооруженность, производственные процессы были механизированы, коренным образом улучшились условия труда.

Во время Великой Отечественной войны большинство цементных заводов в европейской части страны были разрушены. Выпуск цемента резко сократился. В 1945 году его было выпущено всего 1,85 млн. т. После победоносного окончания войны потребность в цементе значительно увеличилась. В короткий период были восстановлены разрушенные и построены новые цементные заводы. В 1950 году было выпущено уже более 10 млн. т цемента. Восстановленные и заново построенные заводы оснащались совершенным высокопроизводительным оборудованием. В эксплуатацию вводились мощные 150-метровые вращающиеся печи, помольные агрегаты производительностью 30 т и более цемента в час. Начались работы по автоматизации процессов управления технологическим оборудованием на цементных заводах.

В 1962 году СССР вышел на первое место в мире по выпуску цемента, опередив США. В 1971 году был перешагнут 100 миллионный рубеж – выпущено 100,2 млн. т цемента.

Крупнейшими учёными советской науки о цементах А. А. Байковым, П.А.Ребиндером, В. А. Киндом, В.Н.Юнгом, В.Ф.Журавлёвым, П.П.Будниковым, Н.А.Тороповым, Ю.М.Буттом, В.В.Тимашевым, М.М.Сычевым, С.Д.Окороковым, И.В.Кравченко, А.А.Пашенко, Т.В.Кузнецовой, Б.И.Нудельманом, Т.А. Атакузиным и др. были развиты и дополнены знания о процессах, происходящих при клинкерообразовании и твердении вяжущих материалов, созданы новые эффективные виды цементов. Признанием заслуг советских ученых – цементников является проведение в Москве в 1974 году У1 Международного конгресса по химии цемента.

Большой вклад в развитие производства вяжущих материалов, портландцемента и изделий на их основе внесли казахстанские ученые - член-корр. АН КазССР У.А.Аяпов, профессора К.К.Куатбаев, Б.П.Паримбетов, К.К.Карибаев, С.В.Терехович, З.А.Естемесов и др.

Для отечественной цементной промышленности характерна большая концентрация производства. Средняя годовая мощность

одного цементного завода составляет более 1,5млн.т. цемента. Такие комбинаты-гиганты, как «Новороссцемент», «Вольскцемент», Амвросиевский, Балаклейский, Каменец-Подольский ежегодно выпускали более чем по 3.5 млн. т цемента в год. В 1990 году промышленностью было выпущено более 140 млн.тонн цемента, что значительно больше, чем в США и в Японии.

Достойный вклад в строительную индустрию Казахстана вносят наши цементные заводы: Шымкентский, Сас-Тюбинский, Семипалатинский, Усть-Каменогорский и Карагандинский. Кроме указанных заводов цемент выпускается также на одной технологической линии небольшой производительности ТОО «Монолит» в пос. Курдай Джамбулской области (бывший Курдайский КСМ). В 1990 году в Казахской ССР было выпущено более 8 млн. т цементов в т.ч. более 400 тыс. тонн декоративных белых и цветных цементов.

Заводы республики выпускают широкий ассортимент цементов: портландцемент, портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент, сульфатостойкий, тампонажный, дорожный, высокопрочный, быстротвердеющий, белый и цветные, портландцемент для АЦИ. Шымкентский ордена Трудового Красного знамени цементный завод им. В.И.Ленина впервые в СССР освоил технологию производства сульфатостойкого шлакопортландцемента с добавкой гранулированных электротермофосфорных шлаков, Усть-Каменогорский - выпускает цемент марки 600, Сас-Тюбинский - белые и цветные цементы.

С переходом на рыночные отношения цементные заводы были акционированы, некоторые из них перешли в иностранные управления. Это АО «Шымкентцемент», АО «Састобецемент», АО «Карагандацемент». Под руководством отечественных бизнесменов находятся ЗАО «Семейцемент» и Бухтарминская цементная компания (пос. Октябрьский Восточно-Казахстанской обл.).

На заводах необходимо внедрять такие современные агрегаты, как роликовые мельницы, машины для усреднения сырья, весодозирующие комплексы на микропроцессорах и др. Необходимо устанавливать эффективные экономичные, высокопроизводительные печи с циклонными теплообменниками и декарбонизаторами размерами 4,5x80м с суточной производительностью 3000 тонн клинкера.

Цементная промышленность стран СНГ прошла стадию экономического спада и в настоящее время находится в состоянии подъема.

Цементные заводы России произвели в 2002 году 37,7 млн.т цемента, что на 2,4 млн.т больше, чем в предыдущем году (на 6,9%) и на 45,4 млн.т меньше, чем в 1990 году. На Украине 20 цементных заводов, имеющих проектную мощность 24 млн. т выработали в 2002 году 7,142 млн. т цемента.

В Казахстане производство цемента составило в млн.тонн: в 1998 г. – 0,622, в 1999 г. – 0,838, в 2000г. – 1,175, в 2001г. – 2,029, в 2002г. – 2,129. В 2001г. ресурс цемента в РК составил 2832,3 тыс.т, в том числе произведено 2029,2 тыс.т на сумму 6323,8 млн. тенге, импорт составил 312,3 тыс.т на сумму 1754,1 млн.тенге, экспортировано 49,7 тыс.т цемента. Рост выпуска цемента в 1 квартале 2003 года по сравнению с этим же периодом 2002 года составил 8%. В 2002 году производство важнейших видов строительных материалов в Казахстане составило: шифера – 6629 тыс. кв. м., труб асбестоцементных и муфт – 2463 тонны (в 2001г. – 3006т), извести – 689,29 тыс.т, бетона – 1470 тыс.т, сборных ЖБИ – 962,538 тыс.т.

Мировое производство цемента достигло 1720 млн. тонн. Крупнейшими производителями и потребителями цемента в 2002 году были Китай – 640 млн. т, США- 111,3 млн. т, Индия- 99 млн.т, Япония – 65 млн. т, Южная Корея- 54,3 млн. т, Испания – 44,8 млн. т.

Коренная реконструкция цементных предприятий требует очень больших капитальных затрат. Чтобы реконструировать одно предприятие с годовой мощностью 1 млн.т цемента с переводом на сухой способ производства требуется 60-70 млн. долларов США капиталовложений.

Для повышения эффективности цементной промышленности в первую очередь необходимо переходить на сухой способ производства, увеличить выпуск смешанных цементов, шире использовать в качестве сырья и активных минеральных добавок различные отходы промышленности, внедрять помол сырья и цемента в замкнутом цикле, в помольных агрегатах нового поколения, снижать влажность сырьевого шлама, осуществлять дополнительное питание печей техногенными продуктами, разрабатывать и внедрять энерго- и ресурсосберегающие технологии.

Цементная промышленность является базовой отраслью строительного комплекса, от которой зависит состояние экономики и социальных вопросов развития Республики - строительство жилья, объектов здравоохранения, просвещения, промышленного и сельскохозяйственного производства, коммуникаций.

Важнейшими направлениями перспективного развития цементной промышленности Республики следует считать следующие:

- техническое перевооружение и реконструкция цементных заводов с переводом их на экономичный сухой способ производства;
- широкое внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий производства с вовлечением в технологический процесс отходов промышленности в качестве сырья и активных минеральных добавок, использованием разжижителей сырьевого шлама, минерализаторов обжига клинкера, интенсификаторов процесса помола цемента;
- повышение качества цемента, оптимизация ассортимента продукции, увеличение выпуска смешанных и специальных цементов; - полное обеспечение отечественными тампонажными цементами потребностей западных нефтедобывающих регионов Республики Казахстан;
- уменьшение вредных выбросов в атмосферу, оздоровление окружающей среды, улучшение условий труда;
- подготовка и повышение квалификации специалистов цементных заводов.

Глава 1 КЛАССИФИКАЦИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ, ЦЕМЕНТОВ И ДОБАВОК

Цемент – это хлеб строительства. Масштабы выпуска цемента наряду со сталью, электроэнергией, нефтью и углём характеризуют экономический потенциал страны и технический прогресс в строительстве. По мнению ведущих ученых и специалистов, в обозримом будущем, цементный бетон останется основным конструкционным материалом в сфере строительства.

Для нужд хозяйства и строительства наша промышленность выпускает более 20 различных видов и марок цемента.

Большое разнообразие строительных конструкций, особенности их сооружения и эксплуатации требуют создания новых и усовершенствования известных специальных цементов, обладающих специфическими строительно–техническими свойствами. Бетонные и железобетонные конструкции, изготовленные из цемента, работают при высоких и низких температурах, под землёй и под водой, в агрессивных средах, в условиях замораживания и оттаивания, водонасыщения, и высушивания.

Наша промышленность выпускает портландцемент и шлакопортландцементы, белый и цветные, дорожный, тампонажный для нефтяных и газовых скважин, безусадочные и расширяющиеся, сульфатостойкий, пластифицированный и гидрофобные, высокопрочные и быстротвердеющие и др. специальные цементы. Они широко используются для изготовления архитектурных и декоративных изделий, для отделки зданий и сооружений, при строительстве гидроэлектростанций, морских и океанских сооружений, в промышленном производстве железобетонных конструкций, для автомобильных и аэродромных покрытий, при бурении нефтяных и газовых скважин, для производства асбестоцементных изделий, для строительства металлургических, химических и других тепловых агрегатов.

Разнообразие вяжущих материалов и цементов, областей применения привело к необходимости их классификации, которая может осуществляться в зависимости от свойств, состава, областей применения, а также от химизма их отвердевания.

Вяжущими веществами называются порошкообразные материалы, которые будучи затворены водой образуют

удобообрабатываемую, пластичную массу, со временем затвердевающую в прочное камневидное тело. Это определение относится к неорганическим минеральным вяжущим в основном строительного назначения, т.к. существует ещё ряд органических и других вяжущих, затворение которых проводится кислотами, щелочами и др.

Вяжущие вещества в зависимости от состава, основных свойств и областей применения делятся на 4 большие группы.

1. Гидравлические вяжущие вещества, которые будучи затворены водой,

способны твердеть на воздухе и после предварительного затвердевания на воздухе способны сохранять и наращивать свою прочность и в воде. Вследствие этого гидравлические вяжущие вещества и изделия на их основе могут эксплуатироваться в надземных, подземных и подводных сооружениях. К этой группе вяжущих веществ относятся портландцемент, глинозёмистый цемент, пуццолановые, шлаковые, расширяющиеся цементы, цементы с микронаполнителями, гидравлическая известь, романцемент и все разновидности перечисленных вяжущих веществ и цементов.

2. Воздушные вяжущие вещества, которые после смешивания с водой способны твердеть и сохранять свою прочность только на воздухе. Эти вяжущие вещества используются только в надземных сооружениях. При воздействии воды они постепенно разрушаются.

В эту группу входят воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие вещества. Воздушную известь изготавливают следующих видов: негашеная комовая, негашеная молотая, гидратная (пушонка). К гипсовым вяжущим веществам относятся: собственно гипсовое вяжущее, ангидритовое вяжущее, высокообжиговый гипс. К магнезиальным вяжущим относятся каустический магнезит и каустический доломит.

3. Вяжущие автоклавного твердения, которые наиболее интенсивно твердеют при автоклавной обработке в среде насыщенного водяного пара при давлении 0.9 МПа в течение 6-10 часов. К ним относятся известково-кремнизёмистые, состоящие из извести и кварцевого песка, известково-нефелиновые вяжущие, состоящие из извести и нефелинового шлама, известково-шлаковые, известково-зольные и некоторые другие смешанные вяжущие вещества, а также

песчанистый портландцемент. При обычных температурах (20оС) или пропаривании (90-95оС) эти вяжущие не твердеют или набирают лишь небольшую прочность.

4. Кислотоупорные вяжущие вещества, которые после затвердевания на воздухе могут длительное время сохранять свою прочность при воздействии различных кислот. К ним относятся кварцевый кремнефтористый цемент, кислотоупорный цемент и др.

Наиболее обширной по номенклатуре, объёму выпуска и применению является группа гидравлических вяжущих веществ, за ними следуют воздушные вяжущие вещества. Существует ряд разновидностей гидравлических вяжущих веществ, наиболее распространённым из которых является портландцемент. Так, в зависимости от содержания активной минеральной добавки различают портландцемент и портландцемент с активной минеральной добавкой, в который вводят до 20% шлаков или других добавок. В зависимости от состава клинкера различают алитовый, обыкновенный, белитовый, алюминатный, алюмоферритный, ферритный, магнезиальный портландцемент.

Разновидностями глинозёмистого цемента являются обыкновенный, ангидритоглинозёмистый и гипсоглинозёмистый цементы. Пуццолановые цементы разделяются на собственно пуццолановый портландцемент, сульфатостойкий пуццолановый, известково-пуццолановый, известковоглинистый цемент.

Шлаковые цементы делят на шлакопортландцемент, известково-шлаковый и сульфатно-шлаковые цементы, которые имеют ещё ряд разновидностей в зависимости от вида используемых компонентов.

Цементами с микронаполнителями являются карбонатный и песчанистый портландцемент, песчанисто-тампонажный цемент и др.

Расширяющиеся цементы изготавливают из глинозёмистого или портландского цементов с различными расширяющимися добавками (высокоглинозёмистые шлаки, сульфоалюминатные клинкеры, кренты и др.).

В ГОСТ 23464-79 дана классификация цементов в зависимости от свойств и областей применения. По виду клинкера и вещественному составу различают цементы:

- на основе портландцементного клинкера;
- на основе глинозёмистого клинкера.

По прочности при твердении (маркам) различают цементы:

- высокопрочные – М 500 и более;
- рядовые - М 300, М 400;
- низкопрочные - ниже М 300.

По скорости твердения различают цементы:

- обычные с нормированием прочности в возрасте 28 сут;
- быстротвердеющие с нормированием прочности через 3 и 28 сут;
- особобыстротвердеющие с нормированием прочности через 1 сут.

По срокам схватывания различают цементы:

- медленосхватывающиеся, с началом схватывания более 2ч;
- нормальносхватывающиеся, с началом схватывания от 45 мин до 2ч;
- быстротвердеющие, с началом схватывания менее 45 мин.

По специальным свойствам цементы разделены на два класса:

- цементы, к которым не предъявляют специальных требований;
 - цементы, к которым предъявляются специальные требования:
 - по сульфатостойкости
 - по объёмной деформации при твердении:
 - безусадочные, расширяющиеся и напрягающие;
- по тепловыделению: низкотермичные и умереннотермичные;
- по декоративным свойствам: цветные и белые.

Свойства цементов в значительной мере зависят от вида и количества вводимых в него при помоле добавок, которые позволяют экономить долю клинкера в цементе, регулировать основные свойства, либо интенсифицировать процесс помола.

Согласно ГОСТ 24640-81 добавки для цементов разделены на 5 классов.

Компоненты вещественного состава (активные минеральные добавки).

Наполнители.

Технологические - интенсификаторы помола.

Регулирующие основные свойства цемента:

- сроки схватывания;
- ускоряющие твердение;
- повышающие прочность;
- повышающие пористость цементно-песчаного камня (воздухововлекающие);
- регулирующие водоудерживающую способность;

-повышающие пластичность цементно-песчаного раствора (пластифицирующие добавки);

-уменьшающие смачивание водой поверхности частиц цемента.

5. Регулирующие специальные свойства цемента:

-уменьшающие тепловыделение;

-регулирующие объёмные деформации;

-повышающие коррозиестойкость;

-красящие;

-улучшающие декоративные свойства;

-стабилизирующие (предупреждающие расслоение);

-уплотняющие (кольматирующие поры)

-повышающие термостойкость.

Добавки, указанные в классификации, позволяют направленно регулировать всевозможные строительно-технические и эксплуатационные свойства цементов самого различного назначения.

В последние годы большое распространение нашли сухие строительные смеси.

Глава 2 ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Портландцементом называется продукт совместного тонкого измельчения портландцементного клинкера с гипсом и активной минеральной добавкой или без неё.

По вещественному составу различают портландцемент, состоящий из 95-96% клинкера и 4-5% гипса, и портландцемент с минеральной добавкой, в который вводится до 20 % добавок. В шлакопортландцементе разрешается вводить от 21 до 80% доменных или фосфорных гранулированных шлаков. Двуводный гипс вводится при помоле цемента в мельнице для регулирования его сроков схватывания. Технические требования к портландцементу и шлакопортландцементу изложены в ГОСТ 10178-85. По механической прочности цемент подразде

ляют на марки:

портландцемент - 400, 500, 550 и 600;

шлакопортландцемент - 300, 400, и 500.

Принято условное обозначение цемента, которое должно состоять из обозначения вида цемента – ПЦ, ШПЦ, марки цемента, обозначения максимального содержания добавок – Д0, Д5, Д20, обозначения пластификации или гидрофобизации цемента – ПЛ или ГФ, обозначения цемента, полученного на основе клинкера нормированного состава,- Н, и обозначения стандарта. Например, портландцемент марки 400, с добавками до 20 %, быстротвердеющего с пластифицирующей добавкой условно обозначают: ПЦ 400-Д20-Б-ПЛ ГОСТ 10178-85.

Массовая доля MgO в клинкере не должна быть более 5%. Допускается введение в цемент специальных добавок, ускоряющих твердение или повышающих прочность и не ухудшающих его строительно-технических свойств (кренты, сульфоалюминатные и сульфоферритные продукты, обожжённые алуниды и каолины) в количестве не более 5% от массы цемента.

Цемент должен показывать равномерность изменения объёма при испытании образцов кипячением в воде

Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец не позднее 10 часов от начала затворения.

Тонкость помола цемента должна быть такой, чтобы при просеивании пробы цемента сквозь сито с сеткой № 008 проходило не менее 85% массы просеиваемой пробы.

Для интенсификации процесса помола допускается введение технологических добавок, не ухудшающих качество цемента, в количестве не более 1% массы цемента.

2.1. Состав портландцементного клинкера

Портландцементным клинкером называется продукт обжига до спекания тонкоизмельченной, тщательно перемешанной и откорректированной сырьевой смеси обеспечивающей преимущественное образование высокоосновных силикатов кальция. Клинкер представляет собой спёкшиеся гранулы с размером зёрен до 10-40 мм.

Химический состав клинкера колеблется в достаточно широких пределах. Главными оксидами являются оксид кальция CaO , двуоксид кремния SiO_2 , оксид алюминия Al_2O_3 , оксид железа Fe_2O_3 , суммарное содержание которых составляет обычно 95-97%. Кроме них в состав клинкера в виде различных соединений в небольших количествах могут входить оксид магния MgO , серный ангидрид SO_3 , двуоксид титана TiO_2 , оксид хрома Cr_2O_3 , щёлочи Na_2O и K_2O , фосфорный ангидрид P_2O_5 и др.

Химический состав клинкера обычно колеблется в следующих пределах (мас. %):

CaO	63-66
SiO_2	21-24
Al_2O_3	4-8
Fe_2O_3	2-4
MgO	0,5-5
SO_3	0,3-1
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,4-1
$\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	0,2-0,5
P_2O_5	0,1-0,3

Особенностью портландцементного клинкера является непостоянство минералогического состава. При обжиге сырьевой смеси происходит химическое взаимодействие между оксидами с образованием при температурах 1000-1150°C ферритов и

алюминатов кальция. При дальнейшем повышении температуры эти соединения плавятся (минералы-плавни) с образованием жидкой фазы клинкера, в результате чего синтез переходит в расплав-раствор. Образовавшийся к этому времени двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C2S) и часть содержащейся в сырьевой шихте CaO, растворяются в клинкерной жидкости (жидкой фазе) и из расплава кристаллизуется более основной оксиортосиликат Ca_3SiO_5 – трёхкальциевый силикат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C3S).

Соотношение между клинкерными минералами определяется в основном химическим составом сырьевой шихты, условиями обжига и охлаждения клинкера. Соотношение между двухкальциевым и трёхкальциевым силикатом определяется концентрацией в клинкере оксида кальция. В процессе обжига первоначально образуются ферриты и алюминаты кальция и поэтому часть CaO расходуется на насыщение Al_2O_3 до трехкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A) и Fe_2O_3 до двухкальциевого феррита $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C2F) и четырехкальциевого алюмоферрита $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF). Оставшаяся CaO расходуется на образование двухкальциевого (C2S) и трехкальциевого силиката C3S. Причем вначале вся CaO свяжется в C2S, и если имеется её избыточное количество, то из C2S и CaO образуется трехкальциевый силикат.

Химический состав клинкера определяет свойства цемента. Повышенное содержание оксида кальция (при условии обязательного связывания его в клинкерные минералы) приводит к образованию большого количества C3S, что обуславливает повышенную скорость твердения цемента, его высокую конечную прочность но несколько пониженную водостойкость. Цементы с повышенным содержанием кремнезёма в клинкерной части характеризуются пониженной скоростью твердения в начальные сроки, но достаточно интенсивным нарастанием прочности в длительные сроки. Такие цементы обладают повышенной водо-и сульфатостойкостью, низким тепловыделением.

Повышенное содержание Al_2O_3 , а следовательно и алюминатов кальция приводит к ускоренному твердению цемента в начальные сроки, но при этом понижается водостойкость и сульфатостойкость.

Оксид железа способствует снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые оксидом железа, при низком

содержании глинозёма приобретают характер высококремнезёмистых цементов: медленно схватываются, медленно но неуклонно твердеют в течении длительного времени и являются более устойчивыми к действию сульфатных вод.

Повышенное содержание в клинкере оксида магния вызывает неравномерность изменения объёма цемента при твердении. Поэтому, согласно требований ГОСТ содержание MgO в клинкере не должно быть больше 5%.

Ангидрит серной кислоты в виде двуводного гипса необходим для регулирования сроков схватывания цемента. По ГОСТ 10178-85 его содержание в зависимости от вида цемента должно быть от 1 до 4%. Повышенное содержание SO_3 может вызвать неравномерность изменения объёма цемента вследствие образования гидросульфоалюмината кальция.

Щёлочи $K_2O + Na_2O$ вносятся в сырьевую смесь глиной и мергелями и присутствуют в клинкерах в количестве до 0,5-1%. Содержание K_2O обычно в несколько раз больше, чем Na_2O . Повышенное количество щелочей вызывает непостоянство сроков схватывания цемента и появление выцветов на поверхности затвердевшего цементного раствора и бетона. Щелочные соединения могут реагировать с активными заполнителями бетона, содержащими кремнистые сланцы, опаловидные и аморфные виды кремнезёма, что может стать причиной опасных деформаций в структуре гидротехнического бетона. Вследствие этого массовая доля Na_2O и K_2O в цементах, предназначенных для изготовления массивных бетонных и железобетонных сооружений с использованием реакционноспособного заполнителя ограничивается 0,6 %.

Диоксид титана TiO_2 вносится в сырьевую смесь обычно глинистым компонентом и содержится в клинкере в количестве 0,1-0,5 %.

Такое его количество способствует лучшей кристаллизации клинкерных минералов; при содержании 2-4% TiO_2 , замещая часть кремнезёма, способствует повышению прочности цемента, а при большом содержании снижает её.

Фосфорный ангидрид P_2O_5 может в значительных количествах вноситься фосфорными шлаками. Содержание P_2O_5 и оксида хрома Cr_2O_3 в небольших количествах 0,1-0,3% оказывает легирующее действие на клинкер, увеличивая

интенсивность твердения цемента в начальные сроки и повышая его конечную прочность. При содержании этих оксидов сверх оптимальной величины замедляется скорость твердения и снижается прочность.

Минералогический состав клинкера. В процессе обжига сырьевой смеси в результате взаимодействия главных оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , образуется четыре основных клинкерных минерала, содержание которых может колебаться в пределах:

- трехкальциевый силикат (алит) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C3S) - 45-60%;
- двухкальциевый силикат (белит) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C2S) – 15-360%;
- трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A) - 5-15 %;
- четырёхкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 10-20%.

Клинкерные минералы не являются чистыми соединениями, а представляют собой твёрдые растворы того или иного минерала, в котором растворены примесные оксиды. В клинкере нет собственно C3S или C2S, а присутствуют их твёрдые растворы. Поэтому, чтобы четко отличать чистые соединения от клинкерных минералов Тернебом в 1897г. дал основным минералам клинкера C3S и C2S названия "алит" и "белит". Алит C3S (фаза трехкальциевого силиката) является основным клинкерным минералом, определяющим прочность цемента и скорость твердения. Алит устойчив между 1250 и 2070°C, при 2070°C плавится инконгруэнтно, образуя расплав и CaO . Ниже 1250°C чистый C3S не разлагается или разлагается с очень малой скоростью. C3S при комнатной температуре имеет тригональную структуру (гексагональная решетка) и сложен из тетраидов SiO_4^{4-} . Ионы кальция связывают тетраэдры и находятся в октаэдрической координации по отношению к кислородным ионам, не связанным с SiO_4^{4-} . При этом вокруг ионов кальция образуются искаженные атомные октаэдры и создаются пустоты в структуре, способные вмещать другие атомы. Это определяет легкость образования твердых растворов на основе C3S.

Трёхкальциевый силикат до температуры 1100°C имеет шесть аллотропных форм, каждая из которых образует твёрдые растворы, близкие к тригональной решётке.

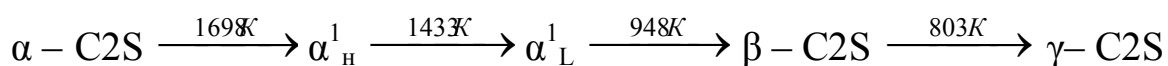
При кристаллизации из расплава C3S образует твёрдые растворы, захватывая в свою структуру MgO , Al_2O_3 , CaO . Ионы Ca^{2+} могут входить сверх стехиометрии, располагаясь в

октаэдрических пустотах, хотя твёрдые растворы CaO в C3S – это явление связанное с текстурой и сорбцией CaO на поверхности границ отдельных кристаллических образований.

Магний изоморфно может замещать в решетке Ca²⁺, причём предел растворимости MgO зависит от температуры. Образование твёрдого раствора обычно стабилизирует высокотемпературные формы C3S. При концентрации MgO выше 2% в клинкере появляется самостоятельная фаза периклаз. Алюминий способен замещать Si⁴⁺ в тетраэдрах SiO₄⁴⁻ при концентрации Al₂O₃ до 0,45%, одновременно располагаясь в октаэдрических пустотах структуры и обеспечивая тем самым электронейтральность. При увеличении концентрации Al₂O₃ до 1% Al замещает Si⁴⁺ в тетраэдрах Si₄ и одновременно ионы Ca²⁺ в октаэдрах CaO (гетеровалентный изоморфизм). Оксид железа растворяется в C3S до 1,1%. В этих твёрдых растворах 3Ca²⁺ замещается на 3Fe³⁺, 6Si⁴⁺ -- на 6Fe³⁺, а различие в зарядах компенсируется одним ионом Fe³⁺, расположенным в пустотах решётки.

Алитом называют фазу, представляющую собой твёрдый раствор C3S с MgO и Al₂O₃. Иногда фаза алита может содержать ионы Fe²⁺. При спекании сырьевой смеси примеси растворяются в устойчивой при высоких температурах триклинной форме – собственно алитовой фазе клинкера, однако при охлаждении эта фаза может переходить в низкосимметричную. Поэтому алиты могут существовать в виде триклинной, моноклинной или тригональной модификаций, что определяется концентрацией и набором примесей. Так, при низких концентрациях MgO, фиксируется триклинная форма, при больших – моноклинная. Содержание Al₂O₃ в алитах колеблется от 0,9 до 1,7%, Fe₂O₃ – от 0,4 до 1,6%. В алитах промышленных клинкеров может содержаться также до 0,3% Na₂O, 0,1% K₂O, 0,6% TiO₂. В случаях, если сырьё загрязнено фосфоритом, в алите может находиться до 2% P₂O₅. В алитах были обнаружены также (до 0,5%) SrO, Mn, Co (следы).

Белит (фаза двухкальциевого силиката). Для белита характерен полиморфизм. Различают пять структурных форм:



α – C_2S устойчив до температуры плавления (1770 °C) и имеет тригональную решетку. В α - C_2S растворяются Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , BaO , MgO , Mn_2O_3 , PO_4 .

Стабилизируется α –форма при растворении довольно значительных количеств примесей, поэтому в промышленных клинкерах встречается редко. Структура α^1 - C_2S неизвестна, предполагают, что она идентична структуре β - K_2SO_4 . Решётка β - C_2S моноклинная, построенная из тетраэдров SiO_4 , атомов Ca_1 , образующих колонки, связанные между собой атомами Ca_2 , расположенными в пустотах структуры между тетраэдрами SiO_4 . Координация Ca_1 и Ca_2 нерегулярная.

Незначительные смещения атомов преобразуют структуру в орторомбическую типа β - K_2SO_4 , характерную для α^1 - формы, а большие изменения дают тригональную структуру тригонального α - C_2S . Н.А.Торопов, Ф.И.Васенин, Б.В.Волконский наблюдали β - форму C_2S , устойчивую в интервале от 900 до 1230 °C. При переходе β -формы в более низкотемпературную γ - форму происходит pulverизация

(саморассыпание) образца, связанная с существенной перестройкой структуры. γ - C_2S имеет структуру типа оливина ($Mg_2 SiO_4$) и в обычных условиях гидравлически пассивна. Присутствие примесных компонентов сырья приводит к фиксации в клинкере активной β - формы.

Белит в клинкере является β - формой C_2S , решетка которого слегка искажена присутствием примесных ионов. Ca^{2+} может быть замещен в решетке β - C_2S на Mg^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , а группа SiO_4^{4-} на SO_2^{2-} или PO_4^{3-} . В восстановительной атмосфере образующийся Fe^{2+} (из Fe_2O_3) замещает Ca^{2+} , причем такой клинкер рассыпается. Устойчивость β - C_2S определяется не только примесями (стабилизирующее действие оказывают MgO , K_2O , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.), но и размером кристаллов : чем меньше кристаллы, тем они устойчивее.

Трехкальциевый алюминат C_3A . Этот минерал не проявляет полиморфизма, плавится с разложением при 1542°C с образованием CaO и расплава. C_3A имеет кубическую решетку, но структура его не известна. Видимо, C_3A растворяет оксид магния MgO (до 2,5%), причем при достижении концентрации Na_2O 3% происходит изменение симметрии кристалла из кубической в орторомбическую. В промышленных клинкерах C_3A содержит MgO . C_3A способен

растворять также SiO_2 , четыре атома Al замещаются тремя атомами Si.

Алюмоферриты кальция. В 1937 г. Н.А.Торопов показал, что минерал браунмиллерит (C_4AF) – один из составов серии твердых растворов алюминатов в ферритах. Твердые растворы в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ имеют предельный состав в области, богатой железом, совпадающей с C_2F . Область, богатая алюминием, простирается за состав C_4AF и в присутствии MgO характеризуется составом CA_2F . Состав алюмоферритовой фазы в клинкере определяется режимом охлаждения клинкера и отношением $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ в сырье. В промышленных клинкерах у алюмоферритной фазы соотношение оксидов алюминия и железа колеблется в пределах от 2,2 до 2,3. Состав этой фазы находится в пределах $\text{C}_6\text{AF}_2-\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, она может содержать до 3% K_2O , 4% MgO и 7% SiO_2 .

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

Модули. Полное насыщение клинкера известью наступает тогда, когда весь кремнезем связан в C_2S и C_3S , весь оксид железа с эквивалентным количеством глинозема - в C_4AF и оставшийся Al_2O_3 в трехкальциевом алюминате.

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

$$\text{КН} = \frac{\text{CaO}_{\text{общ}} - (\text{CaO}_{\text{св}} + 1,65 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{SO}_3)}{2,8(\text{SiO}_{2\text{общ}} - \text{SiO}_{2\text{св}})},$$

где CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 - концентрация оксидов в клинкере.

Эта формула учитывает, что в клинкере может оказаться в несвязанном состоянии CaO , а также кремнезем. При расчете сырьевой смеси не всегда имеется возможность точно предугадать содержание в клинкере свободных CaO и SiO_2 . Поэтому при расчете сырьевой смеси пользуются упрощенной формулой для определения КН, условно считая, что вся CaO и SiO_2 связывается в клинкерные минералы:

$$KH = \frac{CaO - 1,65 Al_2O_3 - 0,35 Fe_2O_3}{2,8 SiO_2}$$

Величина КН у заводских клинкеров колеблется в пределах 0,85-0,95 в зависимости от состава и свойств сырьевых материалов, вида печей, условий обжига и др.

Коэффициентом насыщения клинкера известью называется отношение CaO оставшейся после насыщения Al_2O_3 и Fe_2O_3 до трёхкальциевого алюмината и четырёхкальциевого алюмоферрита, к тому количеству CaO, которое необходимо для полного насыщения кремнезёма до трёхкальциевого силиката.

При $KH = 1$ в клинкере достаточно извести, чтобы весь SiO_2 превратился в C_3S . При значениях $KH < 1$ в клинкере будет образовываться как C_3S , так и C_2S , причём чем меньше КН, тем больше в клинкере будет содержаться C_2S . При $KH = 0,67$ минералы-силикаты в клинкере будут представлены только C_2S . Соотношение между двухкальциевым и трёхкальциевым силикатами в клинкере может меняться. Могут изменяться также соотношение между минералами силикатами (C_3S и C_2S) и минералами-плавнями (C_3A и C_4AF). Последнее в значительной степени (хотя и неоднозначно) определяется соотношением $SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$, называемым силикатным модулем n :

$$\text{Силикатный модуль } n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Величина n колеблется от 1,7 до 4, причём, чем выше значение силикатного модуля, тем меньше алюминатов и алюмоферритов в клинкере и тем меньше при спекании сырьевой смеси образуется расплава жидкой фаз. Силикатным модулем называется отношение содержания SiO_2 к сумме оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Коэффициенты при Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 и SiO_2 – мольные отношения CaO к кислотному оксиду в клинкерных соединениях –алюминате, силикате, алюмоферрите (твёрдом растворе алюмината в феррите). Алюмоферриты имеют переменный состав и молекулярная формула C_4AF выражает только более распространённое соотношение в алюмоферрите. Поэтому

для характеристики клинкера вводят глинозёмистый или алюминатный модуль p , который представляет собой отношение

содержания глинозёма к содержанию оксида железа и характеризует состав алюмоферритной фазы в клинкере:

$$\text{Глинозёмистый модуль } p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Значения глинозёмистого модуля колеблются в интервале от 0,9 до 3,0. Если молекулярное отношение в алюмоферрите Al_2O_3/Fe_2O_3 равно ($p = 0,64$) то считают, что в клинкере образуется только C_4AF . Если $p > 0,64$, то кроме C_4AF в клинкере присутствуют и алюминаты кальция. Если $p < 0,64$, то в клинкере образуется алюмоферрит переменного состава от C_4AF (через C_6AF_2) до C_2F , причём состав алюмоферрита может быть выражен формулой $C_2(A, F)$. В этом случае формула КН другая и определяется (если $p < 0,64$) следующим образом:

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

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

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

При равномерно – зернистой (монадобластическая) микроструктуре алит и белит распределены равномерно поодиночке, не образуя скоплений и агрегатов. Такая структура образуется при оптимальных условиях обжига клинкера, использовании жирных незапесоченных глин, высоком КН и относительно низком силикатном модуле (достаточном количестве расплава при спекании). Из клинкеров монадобластической структуры при помоле получают цементы с более высокой активностью (на 10-12 МПа) по сравнению с цементами из клинкеров гломеробластической структуры даже при одинаковом химическом составе.

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

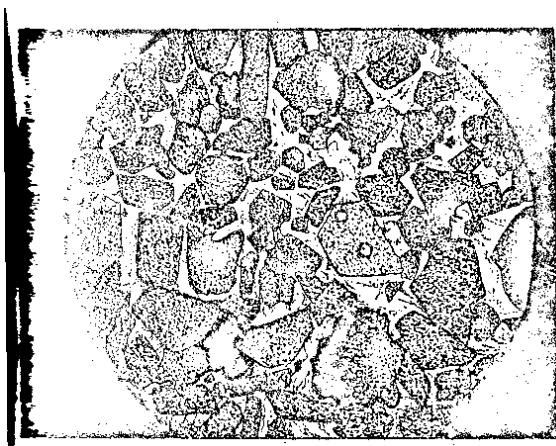


Рисунок 2.1 Клинкер монадо-бластической структуры.



Рисунок 2.2 Клинкер гломеро-бластической структуры

Методы анализа химико-минералогического состава клинкера

Минералогический состав клинкера может быть определён различными методами: петрографическим, рентгеноструктурным анализом и химическим методом.

Петрографический анализ проводится в основном четырьмя приёмами: 1) иммерсионным методом (метод порошков); 2) в прозрачных шлифах; 3) в полированных шлифах; 4) в прозрачно-полированных шлифах. Метод позволяет определить морфологические особенности клинкера - количество и распределение фаз, габитус, спайность, двойникование кристаллов, пористость; детали внутренней структуры - показатели преломления, анизотропия, окраска минералов, кристаллографические константы, сингония.

При петрографическом анализе полированных шлифов из наиболее характерных гранул клинкера приготавливают аншлиф и рассматривают его с помощью поляризационного микроскопа. Определяют содержание минералов, их размеры, структуру и др.

На Шымкентском и Карагандинском цементных заводах внедрён оперативный петрографический анализ качества клинкеров, разработанный сотрудниками кафедры ХТВМ Казахского химико – технологического института. Он позволяет оперативно контролировать качество клинкера, прогнозировать его активность и регулировать на основе этого работу обжиговых агрегатов. Внедрение разработки в АО «Карагандацемент» повысило уровень качества клинкера на 4-5МПа, что позволило увеличить ввод шлака на 3% и сократить расход клинкера. В АО

«Шымкентцемент» внедрение метода увеличило среднюю марку цемента 0,5МПа, повысило производительность печей, снизило расход топлива и уменьшило выход брака.

Петрографический анализ показывает фактический минералогический состав клинкера. Рациональный химический анализ клинкера позволяет определить его химический состав, на основании которого с помощью формул можно определить расчётный минералогический состав клинкера. Расчётный и фактический состав немного отличаются. Причины расхождения следующие : 1) при обжиге и охлаждении клинкера не достигается полного равновесия фаз, остаются свободные CaO и SiO₂; 2) фактический состав минералов отличается от расчётного состава соединений, так состав алита и белита отличаются от состава трёхкальциевого и двухкальциевого силикатов, аналогична и минералы - плавни; 3) минералы образуют твёрдые растворы; 4) значительные изменения в теоретический состав клинкера вносят щёлочи.

Как правило фактическое содержание алита в клинкерах всегда превышает расчётное, фактическое содержание C₃A меньше, чем его расчётное количество.

2.2 Сырьевые материалы для производства портландцемента

Для производства портландцемента клинкера используются в основном карбонатные и глинистые породы. Сырьевая смесь должна обеспечить получение заданного химико – минералогического состава клинкера.

Оптимальным для цементной промышленности является сырьё, обладающее следующими свойствами:

1. Постоянством химического состава при таком содержании главных клинкерообразующих оксидов, которое бы позволяло готовить сырьевые смеси из минимального числа компонентов;
2. Высокой размалываемостью, реакционной способностью и обжигаемостью;
3. Температурные области реакций диссоциации основных компонентов сырьевых компонентов должны быть максимально приближены к друг – другу с целью снижения влияния рекристаллизационных процессов на ход клинкерообразования;

4. Физические свойства сырья (природная влажность, структура и содержание кристаллических включений другого химического состава) должны обеспечивать получение качественного клинкера при минимальных энергозатратах.

Карбонатные породы вносят в сырьевую шихту оксид кальция, глинистые - оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Однако часто у глин значения глинозёмистого модуля выше, чем у клинкера, поэтому приходится вводить третий компонент – корректирующую железистую добавку, которая вносила бы недостающее количество оксида железа Fe_2O_3 . В этом случае используют пиритные огарки (побочный продукт производства серной кислоты), колошниковую пыль (унос из доменной печи), бедную железную руду, красный шлам (отход производства алюминия). Если величина ρ отклоняется в меньшую сторону ($\rho < 0,9$), то в качестве корректирующей добавки вводят материалы, богатые Al_2O_3 -боксит, глины, богатые глинозёмом, каолин. В некоторых случаях для корректировки величины силикатного модуля вводят кремнезёмистые добавки – кварцевый песок, опоки, трепелы, диатомиты, которые вносят в сырьевую шихту недостающее количество SiO_2 . Так, в качестве корректирующей добавки при производстве клинкера белого портландцемента используются маложелезистые белые кварцевые пески.

Карбонатные породы. К ним относятся известняк, мел, мрамор, известняк-ракушечник, известковый туф. Примесями в них являются глинистые вещества, доломит, кварц, гипс. Примеси глины не являются вредными. Повышенное содержание доломита и гипса нежелательно, т.к. содержание MgO в клинкере не должно превышать 5%.

Процентное содержание карбонатной породы в составе сырьевой смеси составляет 70-80 %.

Известняки – осадочные породы. Углекислый кальций CaCO_3 представлен в них минералом кальцитом, реже – арагонитом. По происхождению различают известняки органогенные - продукты деятельности микроорганизмов, химические - полученные осаждением из растворов и обломочные – продукты переотложения разрушенных известковых пород. Примесями в известняках являются алюмосиликатные минералы глины, кварц, опал, халцедон, оксиды железа, гипс, пирит (Fe_2S), фосфорит (апатит), барит (BaSO_4), карбонат магния (доломит). При

содержании глинистых минералов до 30% известняк называют глинистым, выше, 30%-мергелем, с примесью доломита-доломитизированным.

По физическим свойствам различают кристаллический известняк (мрамор) плотные известняки, землисто – рыхлые известняки – мелы. Плотность известняков составляет 2200-2600 кг/м³, прочность 8-200 МПа, влажность 1-6 %.

Мел - осадочная мягкая порода. Объёмная масса 1600-2000 кг/м³, прочность 1-15МПа, влажность 15-30%. Представляет собой слабосцементированные частицы кальцита размером менее 0,1 мкм. Мел легко размачивается в воде.

Мрамор – плотная порода (продукт перекристаллизации известняков). Объёмная масса 2650 – 2900 кг/м³, прочность 50-200 МПа.

Глинистые породы. Глины – природный землистый тонкодисперсный материал, который при смешивании с водой становится пластичным. К ним относятся собственно глины, аргиллиты, сланцы, лёсс, бентонит, суглинки. Глины по происхождению разделяют на 2 класса: первичные или остаточные, вторичные или осадочные. Первичные образовались в результате разрушения горных пород, "выветривания" ; вторичные произошли от первичных в результате их переотложения .

В составе глин различают глинистую часть, неглинистую, органический материал, обменные ионы и растворимые соли. Глинистая часть состоит из SiO₂, Al₂O₃ и H₂O, входящих в глинистые минералы.

К последним относятся каолинит, монтмориллонит, галлуазит, аллофан, гидрослюды.

Аргиллиты – твёрдые породы, продукт дегидратации, спрессования и перекристаллизации глин. Сланцы – скальная порода, продукт перекристаллизации глин. Лёсс– землистая рыхлая порода, состоящая из пылевидных частиц кварца, полевого шпата, слюды, каолинита, кальцита. Пластичность его невелика. Лёсс используют в основном заводы Средней Азии и Казахстана. Суглинки – глины содержащие значительное количество кварца (до 40%). Глинистые сланцы – твёрдые, плотные горные породы с ориентированным расположением слагающих минералов, тонкослоистой и хорошо выраженной

сланцеватостью, способностью легко раскалываться на тонкие пластинки. В глинах присутствует SiO_2 в различных формах, оксиды железа, кальцит, плавиковый шпат, доломит, гипс, слюда. Вредными примесями являются MgO , содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ не должно превышать 3-4 %, а SO_3 – не более 1 %.

Мергели – природная смесь глинистых минералов и кальцита.

Если состав у мергеля такой же, как и у сырьевой шихты для производства клинкера, его называют натуральным. Мергели могут быть как землистыми, так и скальными породами. Плотность 2000-2500 кг/м^3 , влажность в зависимости от содержания глинистых примесей 3-20%. Содержание глинистого компонента в составе сырьевой смеси колеблется от 15 до 25%.

Оценка качества сырья производится в основном по двум признакам: химическому составу и физическим свойствам. Из физических свойств наиболее важны влажность сырья, гранулометрический состав мягких пород, их способность размучиваться в воде, прочность и размалываемость твёрдых пород, минералогический состав и структура, наличие посторонних включений - гальки в глине, желваков кремня в известняке. Для глины важна пластичность - способность образовывать достаточно прочные гранулы для уменьшения пылевыноса из печи. Сырьевые материалы должны иметь достаточно однородный химический состав по простиранию и глубине месторождения.

Корректирующие добавки применяют для доведения до нормы значений силикатного и глинозёмистого модулей, как было сказано выше. Чаще всего для корректировки состава сырьевых смесей используют пиритные или колчеданные огарки.

В связи с дефицитом пиритных огарок на некоторых цементных заводах в качестве корректирующих железосодержащих добавок используются гранулированные шлаки цветной металлургии, которые содержат железо в основном в виде FeO . По некоторым технологическим свойствам шлаки лучше, чем огарки: они не пылят, не зависают в бункерах, однако они обладают большей твердостью, плохо размалываются, содержание железа в них меньше и поэтому требуется их большой расход.

В ОАО «НИИЦемент» В.Н.Жовтой проведена обширная работа по изысканию заменителей огарков, составлен «Кадастр природных и техногенных железосодержащих материалов для получения портландцементного клинкера» и ТУ на железосодержащие добавки. Кадастр включает некондиционные железные руды, «хвосты» обогащения, пыли, окалины, шламы, шлаки металлургических производств, медеплавильные, ванадиевые, феррошлаки и др.

Присутствие в сырье второстепенных оксидов MgO и SO_3 (в виде гипса, сульфатов щелочных металлов или сульфидов) регламентируется, а TiO_2 , P_2O_5 , R_2O , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 – не регламентируется. Щёлочи R_2O даже в малых количествах вредны, другие примеси в оптимальных концентрациях играют положительную роль, облегчая спекание клинкера (MgO , Mn_2O_3), или повышая гидравлическую активность цемента (P_2O_5 , Cr_2O_3 , TiO_2). Содержание MgO в клинкере регламентировано - до 5%, других оксидов не регламентировано. Содержание щёлочей в клинкере не должно превышать 0,75 - 1,0%, P_2O_5 - 1 - 2%, Mn_2O_3 – 4% , Cr_2O_3 – 1,5 % .

2.3 Комплексное использование сырья и техногенных продуктов. Нетрадиционные виды сырья

В металлургической, химической и энергетической промышленности в качестве отходов накапливаются значительные количества различных шлаков - продуктов кристаллизации и грануляции алюмосиликатных расплавов: доменные, мартеновские шлаки, шлаки цветной металлургии (“медные”, “никелевые”) электротермофосфорные шлаки, топливные шлаки (с жидким шлакоудалением).

На тепловых электростанциях ТЭС, ТЭЦ в огромном количестве образуется зола-унос - побочный продукт, остающийся при сжигании твердого топлива в пылевидном состоянии и уловленный электрофильтрами или циклонами. Топливные гранулированные шлаки являются продуктом водной грануляции расплава, удаляемые из энергетических топок с жидким шлакоудалением. Золошлаковые смеси представляют собой полидисперсные массы из отвалов тепловых электростанций.

Эти отходы являются хорошими сырьевыми материалами, поскольку они уже прошли тепловую обработку, карбонатный

компонент разложен, на что затрачивается значительное количество тепла при обжиге клинкера. Шлаки находятся частично в стеклообразном состоянии, что повышает их реакционную способность.

Часть минералов шлаков- это минералы клинкера (C_2S), что также делает их высококачественным сырьем. При использовании шлаков усвоение извести происходит несколько медленнее, чем в шихтах на основе глинистых компонентов. Однако другие преимущества (снижение доли тепла, расходуемого на декарбонизацию, наличие в шлаке полупродуктов C_2S , CA , CS) компенсирует эту особенность. Вследствие этого, при использовании шлаков в качестве сырья печи работают с большей производительностью, снижается расход тепла. Значительное количество шлаков используется в качестве активной минеральной добавки при помоле цементов.

Доменные шлаки (таблица 2.1) делятся на основные, модуль основности:

$$\frac{\% (CaO + MgO)}{\% (SiO_2 + Al_2O_3)}$$

которых больше единицы и кислые с

модулем основности меньше единицы.

Главная оценка качества шлаков осуществляется по коэффициенту качества K .

Для шлаков с содержанием MgO до 10% он определяется по формуле:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2};$$

Таблица 2.1.

Усредненный химический состав доменных, электротермофосфорных и сталеплавильных шлаков

Граншлак	Химический состав, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ Feo	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO
Доменный	33-44	4-20	30-49	2-15	0,3-0,8	0,5-2,9	–	0,3-3
Электротермофосфорный	40-43	1-3	42-49	3-4	0,4-1	2-3	0,9-3	–
Сталеплавильный	25-40	1-10	32-40	1-12	5-20			4-8

В СНГ действует более 60 установок по грануляции доменных шлаков, из них 25% установок мокрой грануляции (W=15-35%) и 75% - полусухой, когда влажность шлаков не превышает 12%. В странах СНГ для производства цементов ежегодно использовалось около 20 млн. т доменных шлаков.

Показатель	Сорт доменного гранулированного шлака		
	1	2	3
Коэффициент качества, не менее	1,65	1,45	1,2
Содержание, %			
Al ₂ O ₃ , не менее	8	7,5	не норм.
MgO, не более	15	15	15
TiO ₂ , не более	4	4	4
MnO, не более	2	3	4

Таблица 2.2. Технические требования к доменным шлакам

Доменные шлаки состоят из ортосиликата кальция – C₂S, ранкинита – C₃S₂, волластонита – CS, геленита – C₂AS, тридимита.

Шлаки электротермофосфорные (ЭТФС) являются побочным продуктом при производстве желтого фосфора методом возгонки

в электропечах и быстрого охлаждения. Они содержат до 90-95% стекла. Гранулированные ЭТФШ состоят в основном из стекла и волластонита CS , отвальные - из псевдоволластонита, ранкинита, флюорита, силикофосфата. Химический состав фосфошлаков приведён в таблице 2.1. Требования ГОСТ 3476-74 к составу фосфорных шлаков следующие, %: SiO_2 не менее 40; CaO не менее 43; P_2O_5 не более 2,5. В стране для выпуска цементов используются более 2 млн. т указанных шлаков. Крупнейшим потребителем является АО «Шымкентцемент» (более 0,5 млн.т), где шлаки используются в качестве компонента сырья при дополнительном питании печи с холодного конца, а также в качестве активной минеральной добавки.

В АО «Шымкентцемент» для стабильной подачи шлака во все 6 печей $\varnothing 4 \times 150$ м построена стационарная транспортная линия от шлакосушильного отделения до питателей на холодном конце печи. В каждую печь по течке подаётся около 4 т фосфошлака в час. Производительность печных агрегатов увеличилась с 35 до 38 - 39 т/час или более чем на 10%, снизился удельный расход топлива, увеличился выпуск клинкера и цемента.

По разработкам кафедры ХТВМ Казахского химико-технологического института на Сас - Тюбинском цементном заводе внедрена энергосберегающая технология производства клинкера белого портландцемента. Шлаки Джамбулского ПО "Химпром" и Чимкентского ПО "Фосфор" используются в качестве компонента сырьевого шлама, и осуществляется дополнительное питание печей фосфошлаком с холодного конца. В результате производительность вращающихся печей выросла на 20-35%, удельный расход топлива снизился на 20-30%, белизна белого клинкера повысилась на 4-6%.

Ресурсы топливных зол и шлаков огромны, ежегодный их выход составляет около 120 млн.т, а используется менее 10%. В цементной промышленности СНГ применяется около 1,5 млн.т зол и шлаков. Золой ТЭС делятся на основные, содержащие до 40% $MgO + CaO$, в т.ч. 5-20% свободного CaO , и кислые, содержащие более 45% SiO_2 . Химический состав зол зависит от вида топлива и методов улавливания. В золе преобладает стекловидная фаза в виде частиц шарообразной формы размером до 100 мкм. Содержание топливных (горючих) остатков в золах, применяемых как добавка к цементу, должно быть не более 5%,

SiO₂ не менее 40%, SO₃ не более 2%, щелочей не более 2%, ППП не более 5%, дисперсность должна быть такой, чтобы через сито № 008 проходило не менее 85% просеиваемой пробы.

Нефелиновый (белитовый) шлам – продукт комплексной переработки апатито - нефелиновых пород в глинозём, соду и поташ. Химический состав, % SiO₂ 26-30; Al₂O₃ 2,2 - 6,5 ; Fe₂O₃ 2,1 - 5,5 ; CaO 52 - 59 ; MgO 0,2 - 1,8 ; Na₂O 1 –2,5 ; ППП 1 - 5,5. В шламе присутствует до 40% частиц размером более 0,5мм основную часть составляют обычно мелкие кристаллы β- C₂S размером 3-10 мкм. Шлам на 80% состоит из β – C₂S и его гидратов, присутствуют CaCO₃, водорастворимые силикаты натрия и калия. Выход нефелинового шлама на 1 т глинозёма – около 6 т. В сырьевой смеси нефелиновый шлам полностью заменяет глинистый компонент и примерно на 50% - карбонатный компонент.

Для получения клинкера нефелиновый шлам корректируется глинозёмистой и железистой добавкой, добавляется молотый известняк. Процесс очень экономичен. Расход топлива при мокром способе составляет примерно 4600 кДж/кг клинкера, производительность печи на 25-30% выше чем у печей на традиционном сырье. По такой технологии работают Волховский, Пикалевский и Ачинский цементные заводы общей мощностью 6,5 млн. т цемента в год.

Выработка запасов качественного сырья на карьерах многих цементных заводов требуют изыскания новых нетрадиционных видов сырьевых материалов для производства клинкера.

Исследования, проведенные А.А.Пашенко, Е.А. Мясниковой в Киевском политехническом институте, показали высокую эффективность базальтов и перлитов при выпуске портландцементного клинкера. Это вулканические породы широко распространенные в природе, отличающиеся низкой влажностью, содержащие легирующие примеси TiO₂, VO₂, BaO.

Базальт – широко распространенная эффузивная горная порода, относится к числу наиболее распространенных – на ее долю приходится более 20% магматических пород. По содержанию кремнезёма и других оксидов базальты относятся к основным породам. Содержание оксидов, % по массе следующее: SiO₂ 45-56 ; Al₂O₃ 14-22 ; Fe₂O₃ 9-16 ; CaO 4-13 ; MgO 1,6-12 ; Na₂O 2,2-5,6.

Перлит – кислое вулканическое водосодержащее стекло сравнительно постоянного химического состава, % по массе: SiO_2 68-75 ; Al_2O_3 13-16 ; Fe_2O_3 0,4-3 ; CaO 0,8-2; R_2O до 8 ; ППП 2-6 .

Реакционная способность и обжигаемость сырьевых смесей, содержащих базальты и перлиты, значительно выше, чем у шихт, состоящих из традиционных материалов. Жидкая фаза в процессе обжига появляется при температуре на 150°C ниже, чем при использовании известняково-глинистых сырьевых смесей. Завершение процессов минералообразования происходит при более низких температурах $1350-1400^\circ\text{C}$. С использованием базальтов в промышленных масштабах на Днепродзержинском цементном заводе и Новоздолбуновском ЦШК реализована новая " щебневая " технология получения клинкера. Смесь карбонатосодержащего сырья и базальтов в виде щебня с размером частиц до 30 мм подаётся на обжиг во вращающиеся печи без предварительного тонкого измельчения.

На кафедре «Технологии силикатов и синтеза минералов» ЮКГУ им. М.Ауезова в качестве сырьевых материалов изучены и предложены диабазы и сиениты.

Диабазы являются полнокристаллической магматической породой полеотипного облика, состоящей из плагиоклаза, лабрадора и авгита, обладающая диабазовой структурой. Диабазы более сильно изменены вторичными процессами, в них интенсивно развиты хлоритизация, урализация, сосюритизация, альбитизация, в результате изменения пироксена, плагиоклаза и оливина. При термической обработке диабазы полностью расплавляются при $1250-1300^\circ\text{C}$, что позволяет использовать их в качестве высокорекционноспособного алюмосиликатного компонента сырьевой смеси.

Сиенит представляет собой глубинные среднезернистые бескварцевые породы светло-серого и розового цвета, состоящие из ортоклаза, плагиоклазов, пироксеновой группы, содержащей значительное количество твердых растворов оксидов железа. В небольших количествах присутствуют гидрослюды и биотит. Химический состав диабазов и сиенитов приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 Химический состав диабазов и сиенитов

Материал	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	P ₂ O ₅	ппп	Проч
Диабаз	50,42	13,35	15,92	7,99	3,99	4,12	-	1,5	2,71
Сиенит	65,1	14,05	3,23	3,74	1,31	4,78	1,4	1,84	4,55

2.4 Методы расчёта сырьевых смесей

Расчёт состава сырьевой смеси производят для определения количественного содержания компонентов шихты, обеспечивающей получение клинкера заданного химического и минералогического состава. При этом исходят из минералогического состава клинкера, обеспечивающего для данного завода оптимизацию технологических параметров обжига клинкера и заданные свойства цемента.

Вначале задают оптимальный минералогический состав клинкера, который пересчитывают на химический состав по формулам С. Д. Огорокова, а затем состав клинкера выражают в виде КН, п и р, которые берут за основу расчёта сырьевой шихты.

Назначая характеристики будущего клинкера, технолог должен исходить из того, чтобы задаваемый состав: 1) обеспечивал готовому цементу требуемый комплекс строительно-технических свойств; 2) способствовал нормальному протеканию процесса клинкерообразования при обжиге (достаточно полное освоение извести, получение хорошей петрографической структуры клинкера); 3) обеспечивал оптимальные условия работы печей - их высокую производительность, предотвращение образования колец и сваров, создание устойчивой обмазки на футеровке.

Опыт работы цементных заводов показывает, что чрезмерно высокое отношение C_3S к C_2S (т.е. высокое значение КН) снижает производительность печи, повышает расход топлива, ухудшает условия работы футеровки и может вызвать повышенное содержание в продукте свободной извести.

Клинкер с малым содержанием минералов - плавней (т.е. с высоким п) характеризуется трудной спекаемостью, в результате чего снижается производительность печей и повышается расход топлива. С другой стороны, высокое содержание минералов-

плавней в клинкере приводит к избытку жидкой фазы в процессе обжига, что в свою очередь вызывает образование комьев, сваров, а иногда и колец в печи.

Преобладание C_3A в составе минералов-плавней (высокое значение p) повышает вязкость жидкой фазы и тем самым затрудняет образование алита и его кристаллизацию. Наоборот, избыток алюмоферритов кальция (например, в виде C_4AF) может чрезмерно снизить вязкость жидкой фазы и вызвать при неблагоприятных условиях появление комьев и сваров.

Для удовлетворения перечисленных положений Гипроцемент (Л.С. Коган) рекомендует при получении обычного портландцемента назначать состав клинкера в следующих пределах:

Расчётный минералогический состав	Модульные характеристики
$C_3S + C_2S = 75 \pm 2 \%$	$KN = 0,89 \pm 0,02$
в том числе $C_3S = 55 \pm 3 \%$	$p = 2,1 \pm 0,3$
$C_3A + C_4AF = 22 \pm 2 \%$	$p = 1,3 \pm 0,3$
в том числе $C_3A = 8 \pm 2 \%$	

Вывод формул для расчёта сырьевой смеси.

На большинстве цементных заводов расчёт смеси ведут, задаваясь значением KN , p и r , поэтому ниже будет рассмотрена методика расчета с использованием этих характеристик.

Для удобства используем сокращенные обозначения (таблица 2.4).

Таблица 2.4 Сокращенные обозначения содержания главных оксидов

Оксиды	В клинкере	В сырьевой смеси	В 1-м компоненте	Во 2-м компоненте	В 3-м компоненте
CaO	C	C_0	C_1	C_2	C_3
SiO ₂	S	S_0	S_1	S_2	S_3
Al ₂ O ₃	A	A_0	A_1	A_2	A_3
Fe ₂ O ₃	F	F_0	F_1	F_2	F_3

Вывод формулы для расчета смеси из двух компонентов по заданному значению KN . Предположим, что для получения

сырьевой смеси с заданным КН требуется на x весовых частей первого (известкового) компонента брать одну весовую часть второго (глинистого) компонента.

Пользуясь общеизвестными формулами смешения:

$$C_0 = \frac{x C_1 + C_2}{x + 1}; \quad A_0 = \frac{x A_1 + A_2}{x + 1}$$

$$S_0 = \frac{x S_1 + S_2}{x + 1}; \quad F_0 = \frac{x F_1 + F_2}{x + 1}$$

Подставляя указанные значениям C_0 , S_0 , A_0 и F_0 в формулу для коэффициента насыщения.

$$KH = \frac{C - (1,65A + 0,35F)}{2,8S} = \frac{C_0 - (1,65A_0 + 0,35F_0)}{2,8S_0}$$

и решая полученное уравнение относительно x , получаем следующую расчетную формулу для определения состава смеси по заданному значению коэффициента насыщения:

$$X = \frac{1 - \text{й компонент}}{2 - \text{й компонент}} = \frac{(2,8KHS_2 + 1,65A_2 + 0,35F) - C_2}{C - (2,8KHS_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1)}$$

(1)

Вывод формул для расчета смеси из трех компонентов по заданным значениям КН и n . Предполагая состав шихты соответствующим отношению 1-й компонент: 2-й компонент: 3-й компонент = $x : y : 1$, получим следующие неравенство :

$$y = \frac{2 - \text{й компонент}}{3 - \text{й компонент}} = \frac{a_1 c_2 - a_2 c_1}{a_1 v_2 - a_2 v_1}$$

(2)

Для расчета трехкомпонентной сырьевой смеси по заданным значениям КН и p можно пользоваться теми же формулами 2, принимая для a_2 , v_2 и c_2 следующие выражения (значение a_1 , v_1 и c_1 остаются прежними):

$$a_2 = pF_1 - A_1;$$

$$v_2 = pF_2 - A_2;$$

$$c_2 = A_3 - pF_3;$$

Формула для расчета смеси из четырех компонентов по заданным значениям KH , π и p выводятся аналогично предыдущему, а именно :

А) состав сырьевой смеси предполагается отвечающим отношению - 1-й компонент: 2-й компонент: 3-й компонент: 4-й компонент = $x : y : z : I$;

Б) содержание оксидов в смеси определяется по формулам смешения;

В) выражения для оксидов подставляются в формулы KH , π и p и три полученных уравнения приводятся к нормальному виду трёх линейных уравнений с тремя неизвестными. В результате получаем следующие выражения :

$$a_1x + b_1y + c_1z = d_1$$

$$a_2x + b_2y + c_2z = d_2$$

$$a_3x + b_3y + c_3z = d_3$$

где для сокращения приняты следующие обозначения :

$$a_1 = (2,8KHS_1 + 1,68A_1 + 0,35F_1) - C_1;$$

$$b_2 = (2,6KHS_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2;$$

$$c_1 = (2,6KHS_3 + 1,65A_3 + 0,35F_3) - C_3;$$

$$d_1 = c_4 - (2,6KHS_4 + 1,65A_4 + 0,35F_4) - C_4;$$

$$a_2 = \pi (A_1 + F_1) - S_1; \quad a_3 = pF_1 - A_1;$$

$$b_2 = \pi (A_2 + F_2) - S_2; \quad b_3 = pF_2 - A_2;$$

$$c_2 = \pi (A_3 + F_3) - S_3; \quad c_3 = pF_3 - A_3;$$

$$d_2 = S_4 - \pi (A_4 + F_4); \quad d_3 = A_4 - pF_4;$$

Решая выше указанную систему трех уравнений, получаем следующие формулы для расчета четырехкомпонентной смеси:

$$X = \frac{d_1(B_2C_3 - B_3C_3) - d_2(B_1C_3 - B_3C_3) + d_3(B_1C_2 - B_2C_1)}{D};$$

$$Y = \frac{A_1(d_2C_3 - d_3C_2) - A_2(d_1C_3 - d_3C_1) + A_3(d_1C_2 - d_2C_1)}{D}; \quad (3)$$

$$Z = \frac{A_1(B_2d_3 - B_3d_2) - A_2(B_1d_3 - B_3d_1) + A_3(B_1d_2 - B_2d_1)}{D},$$

в которых

$$D = a_1 (B_2 C_3 - B_3 C_2) - a_2 (B_1 C_3 - B_3 C_1) + a_3 (B_1 C_2 - B_2 C_1).$$

в которых

$$D = A_1(B_2C_3 - B_3C_2) - A_2(B_1C_3 - B_3C_1) + A_3(B_1C_2 - B_2C_1).$$

Формулы для расчёта смеси с учётом присадки золы топлива имеют такую же структуру, как и вышеприведённые формулы (2) и (3).

При проектировании и строительстве новых заводов, при изысканиях новых месторождений сырья необходимо стремиться получить заданную сырьевую смесь из минимального числа компонентов, т.к. приготовление смесей из многокомпонентных шихт сильно усложняет технологический процесс.

Расчёт сырьевой смеси с учётом присадки золы топлива

При обжиге цементного клинкера на природном газе или на мазуте зола топлива может не приниматься в расчёт. Но при обжиге клинкера на каменном угле всегда имеет место присадки золы топлива.

Количество присаживающейся золы топлива в процентах от массы клинкера (q) может быть определено по следующей формуле:

$$q = \frac{PAB}{100 \cdot 100},$$

где P - удельный расход топлива от массы клинкера, %;

A - зольность топлива, %;

B - доля присаживающейся к клинкеру золы в процентах от всей золы топлива

Величина B зависит прежде от типа цементно – обжигательной печи: для шахтных печей (особенно при работе по методу " черного " брикета) она может быть принята практически равной 100 % ; для вращающихся печей она колеблется в

значительных пределах (от 30 до 80%) в зависимости от длины печи.

Предположим, что 100 частей клинкера складываются из x частей прокаленного первого компонента, y частей прокаленного второго компонента, z частей прокаленного третьего компонента, q частей золы топлива, т.е. $100 = x + y + z + q$.

Пользуясь сокращёнными обозначениями, приведенными в таблице 2.4 рассматривая золу топлива как четвёртый компонент, мы можем получить следующий ряд равенств:

$$C = \frac{xC_1 + yC_2 + zC_3 + qC_4}{100} \quad A = \frac{xA_1 + yA_2 + zA_3 + qA_4}{100}$$

$$S = \frac{XS_1 + yS_2 + zS_3 + qS_4}{100} \quad F = \frac{xF_1 + yF_2 + zF_3 + qF_4}{100}$$

Подставляя вышенаписанные значения C , S , A и F в формулы

$$KH = \frac{C - 1,65A - 0,35F}{2,8S} \quad \text{и} \quad \Pi = \frac{S}{A + F}$$

получаем совместно с выражением $100 = x + y + z + q$ систему трёх линейных уравнений с тремя неизвестными. Решения этой системы выражаются формулами (3) с тем лишь различием, что коэффициенты a_1 , b_1 , c_1 и другие в этих формулах должны применяться согласно нижеследующему:

$$\begin{aligned} a_1 &= 2,8 KHS_1 + 1,65A_1 + 0,35F_1 - C_1; \\ b_1 &= 2,8 KHS_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2 - C_2; \\ c_1 &= 2,8 KHS_3 + 1,65A_3 + 0,35F_3 - C_3; \\ d_1 &= q (C_4 - 2,8 KHS_4 - 1,65A_4 - 0,35F_4); \\ a_2 &= n (A_1 + F_1) - S_1; \quad a_3 = 1; \\ b_2 &= n (A_2 + F_2) - S_2; \quad b_3 = 1; \\ c_2 &= n (A_3 + F_3) - S_3; \quad c_3 = 1; \\ d_2 &= q [S_4 - n (A_4 + F_4)]; \quad d_3 = 100 - q. \end{aligned}$$

Значение x , y и z , вычисленные по формулам (3), относятся в данном случае к прокаленным компонентам. Для определения состава сырьевой смеси их надлежит пересчитать на

непрокаленные компоненты путём умножения на $\frac{100}{100 - ППП}$, где ППП означает потерю при прокаливании в соответствующем компоненте.

Расчёт сырьевой смеси ведут с точностью до 0,01 %, при расчёте многокомпонентных шихт – до 0,001%. Состав исходных сырьевых компонентов приводят к 100%: если сумма меньше 100%, то добавляют "прочие"; если сумма оксидов более 100%, то состав пересчитывают на 100%.

Расчёты сырьевых смесей на цементных заводах, в НИИ, кафедрах ВУЗов выполняются с помощью ЭВМ по специально разработанным программам. Для расчета двух-, трехкомпонентных сырьевых смесей и смесей с присадкой золы топлива на кафедре ТС и СМ ЮКГУ им. М.Ауезова разработаны программы RSS-2, RSS-3 и RSS-4. Компьютер выдаёт данные о соотношении компонентов в сырьевой шихте, химическом составе сырьевой смеси и клинкера, КН и модулях клинкера, его минералогическом составе, расходе сухих материалов на 1т клинкера.

Глава 3 ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ

3.1 Способы производства клинкера

Технологический процесс производства портландцемента включает следующие основные операции: добыча сырьевых материалов; приготовление сырьевой смеси; обжиг сырьевой смеси и получение клинкера; помол клинкера с добавками и получение цемента. Процесс приготовления сырьевой смеси включает операции дробления сырья, тонкого помола, усреднения и корректировки сырьевой смеси.

В зависимости от вида подготовки сырья к обжигу различают мокрый, сухой, полусухой и комбинированный способы производства портландцементного клинкера. При мокром способе производства сырьевые материалы размалываются в воде, а усреднение и корректирование смеси производят с сырьевыми шламами, представляющими водную суспензию тонкодиспергированного сырья с влажностью 32-50%. Далее сырьевой шлам направляется на обжиг во вращающуюся печь.

При сухом способе шихту размалывают в тонкодисперсный порошок, а смешение, усреднение и корректирование производят со смесью в виде сырьевой муки. Далее сырьевая мука направляется на обжиг.

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

Каждый из способов имеет свои преимущества и недостатки.

Преимущества сухого способа:

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

2. Объём печных газов при сухом способе на 35-40% меньше, чем при мокром способе при одинаковой производительности печи. Вследствие этого затраты на обеспыливание печных газов ниже.

При сухом способе имеется возможность использования горячих отходящих газов для сушки сырья при его помоле в шаровых мельницах. Это в свою очередь позволяет дополнительно снизить общий расход тепла на производство клинкера.

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

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

5. В условиях недостатка воды (особенно в южных регионах) устраняется необходимость её расхода для приготовления сырьевого шлама.

Недостатки сухого способа производства:

1. При помоле сухих сырьевых материалов, транспортировке, усреднении и корректировке сырьевой муки происходит выделение значительного количества пыли. Вследствие этого большее пылевыведение при сухом способе требует установки большого числа пылеулавливающих устройств, что увеличивает капитальные затраты на установку фильтров и эксплуатационные – при их обслуживании. При сухом способе сложнее обеспечить необходимые санитарные условия и охрану окружающей среды.

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

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

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

Преимущества мокрого способа производства:

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

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

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

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

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

Недостатки мокрого способа производства:

1. Высокий удельный расход тепла на обжиг клинкера.

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

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

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

Комбинированный и полусухой способ по технико-экономическим показателям занимают промежуточное место между сухим и мокрым способом. В целом при этом способе топливные затраты на 20-30% ниже, чем при мокром, но при этом выше трудоемкость производства и расход электроэнергии.

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

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

3.2 Добыча и транспортировка сырья

Производство цемента является многотоннажной технологией. Современный цементный завод выпускает 1,5-2,5 млн.т цемента. Для этого необходимо переработать 2,0 - 3,5 млн.т сырьевых материалов или 5 - 10 тыс.т сырья в сутки. Цементные заводы строятся вблизи месторождений сырья – известняка и глины. Это уменьшает транспортные затраты. Добыча сырья осуществляется в карьерах, разрабатываемых открытым способом. Слой полезной горной массы обычно закрыт пустой породой –

вскрышей. Мощность вскрыши составляет от 0,2 до 7 м, а иногда доходит до 20 м. Вначале удаляют вскрышную породу путём прямой экскавации с перемещением в отвал автотранспортом. Применяют также шагающие экскаваторы с длинной стрелой и роторные экскаваторы.

Сырьё в карьерах разрабатывают одним или несколькими уступами высотой 10-15 м. Способ добычи зависит от физико-механических свойств сырья.

Твёрдые скальные породы (известняки) вначале разрыхляют взрывом. Для этого проходят скважины диаметром 100-300 мм, расположенные в один или несколько рядов в шахматном порядке, закладывают взрывчатку и осуществляют массовый взрыв. Проходку скважин ведут с помощью канатно-ударных станков, пневматических ударных или бурильных станков. В последнее время используют мощные шарошечные буровые станки с производительностью до 30 м/ч. Погрузку скальных пород осуществляют экскаваторами с ёмкостью ковша до 8 м³.

После взрыва материал может содержать негабарит - крупные куски, которые не может захватить экскаватор. Разделку негабарита ведут взрывным методом с помощью накладных зарядов или мелких шпур.

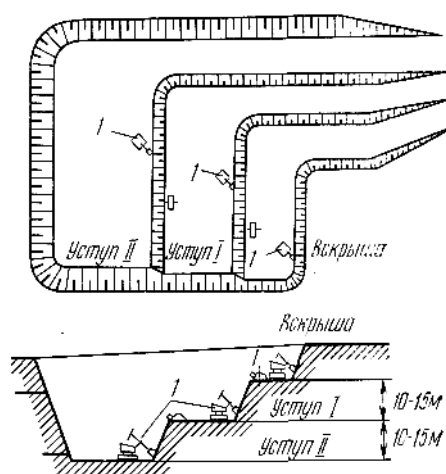


Рисунок 3.1 Добыча известняка на карьере
1 - экскаваторы

В последнее время для удешевления добычи отказываются от взрывных работ и добычу ведут с помощью специальных рыхлителей, устанавливаемых на мощных тракторных тягачах.

В России в настоящее время выпускаются рыхлительно-бульдозерные агрегаты мощностью 180, 300, 330, и 550 л.с. Их применение позволяет решить две важные задачи комплексного использования недр: организацию селективной отработки скальных пород различного качества и добычи сырья в охранных зонах, где применение взрывных работ недопустимо. Эффективность рыхления зависит от крепости породы, степени её трещиноватости, мощности двигателя рыхлительно-бульдозерного агрегата, суммарной массы и тягового усилия. За рубежом на многих предприятиях взамен взрывного метода применяется механическое рыхление. Погрузку сырья осуществляют ковшовые погрузчики. Разделку негабарита выполняют мощные бутобои.

Добычу мягких пород (мела, глины) осуществляют с помощью роторных экскаваторов, которые одновременно с добычей осуществляют и погрузку сырья.

Используют также самоходные комбайны, производящие добычу породы и приготовление шлама – водной суспензии глины или мела с влажностью 50 – 60%.

Комбайн включает роторный экскаватор на гусеничном ходу, на котором смонтированы быстроходные мешалки для приготовления шлама и насосная установка для гидротранспорта сырья на завод. Применяют также гидромеханический способ, при котором мягкую породу размывают струёй воды – гидромонитором.

На некоторых заводах дробление сырья осуществляют прямо на карьере. Для этого используют самоходные гусеничные дробильные установки с производительностью до 1000 т/ч.

Выбор способа транспортировки сырья на завод зависит от свойств породы способа добычи, рельефа местности, дальности перевозки. Виды транспорта: железнодорожный, автомобильный, воздушные канатные дороги, ленточные конвейеры и гидротранспорт по трубам. Наибольшие капиталовложения при воздушно-канатном и железнодорожном транспорте, наименьшие – при автомобильном.

Эксплуатационные расходы минимальны при использовании воздушных канатных дорог и ленточных конвейеров, максимальны - при автомобильном транспорте. Воздушно-канатные дороги применяют при сильно пересеченной местности, автотранспорт - при расстояниях перевозки до 8 км или добыче сырья в несколько уступов. При ровном рельефе и дальних расстояниях удобен железнодорожный транспорт, при расстояниях 1-6 км наиболее экономичны ленточные конвейеры. Для транспортировки сырья используют самопрокидывающиеся платформы (думпкары) грузоподъемность 90-100 т или автосамосвалы. Воздушно-канатными дорогами и ленточными конвейерами транспортируют предварительно дроблёные породы. Если сырьё мягкое и высоковлажное, либо имеет мажущие включения (глину), то может происходить налипание материала и замазывание вагонеток.

Гидротранспорт используют для доставки мягких сырьевых материалов – мела и глины. Предварительно на карьере приготавливают шлам в болтушках или мельницах самоизмельчения " Гидрофол ".

Себестоимость добытого сырья зависит от ряда факторов. Около 60% общей стоимости сырья составляют транспортные расходы.

На цементном заводе необходимо иметь определённый запас сырья, который бы обеспечивал непрерывную работу на случай прекращения подачи материалов из карьера. Для этого в зависимости от мощности завода установлены нормы запаса сырья, которые должны храниться на складах. Склады сырья используют открытые или закрытые. Нормы запасов материалов следующие, сут.: известняка на 3-5; гипсового камня, корректирующих и минеральных добавок – на 15-20; твёрдого топлива – на 10-15.

3.3. Дробление сырьевых материалов

Выбор дробильного оборудования и схем дробления зависит от физических свойств сырья, прочности, пластичности, влажности. Дробление твёрдых известняковых пород высокой и средней плотности осуществляется в одну, две или три стадии. В зависимости от этого различают крупное, среднее и мелкое

дробление. Максимальный размер продукта дробления составляет: при крупном 100-200 мм, среднем 20-40 мм и мелком 3-10 мм.. Крупное дробление осуществляют в конусных или щековых дробилках производительностью 500-1000 т/ч. В щековых дробилках происходит раздавливание материал между подвижной и неподвижной щеками в результате периодического нажатия. В конусных дробилках материал непрерывно раздавливаются между двумя конусами (рисунок 3.2).

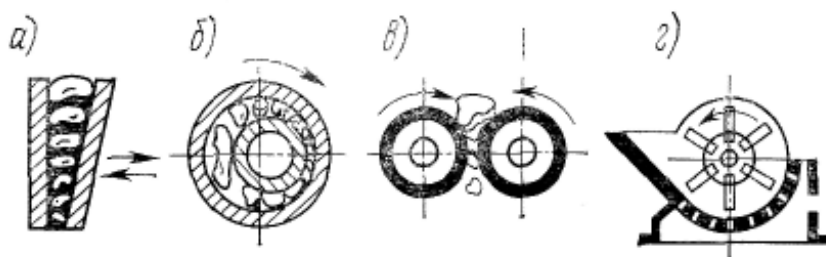


Рисунок 3.2 Схемы дробилок различного типа
 1- щековая ; 2 – конусная ; 3 – валковая ; 4 – ударно-отражательная

Процесс измельчения характеризуется степенью измельчения, приростом удельной поверхности, гранулометрией материала, величиной удельных затрат энергии на измельчение. Степенью измельчения называют отношение средневзвешенного диаметра ($D_{св}$) кусков поступающих на дробление, к средневзвешенному ($d_{св}$) диаметру продукта дробления или измельчения:

$$i = \frac{D_{св.}}{d_{св.}}$$

Щековые и конусные дробилки 1 стадии дробления могут перерабатывать камень с размерами до 1200-1500 мм, а отдельные виды дробилок – до 2000 - 3000 мм. Степень измельчения в щёковых дробилках составляет 4-6, конусных 10-20. Размер выходящих кусков составляет до 100-200 мм.

Щёковые дробилки просты по конструкции и достаточно надёжны в эксплуатации. Щеки футеруются броневыми плитами из закаленного литья или твёрдой стали. Износ дробящих плит составляет от 5 до 30 г на 1 т материала (рисунок 3.3).

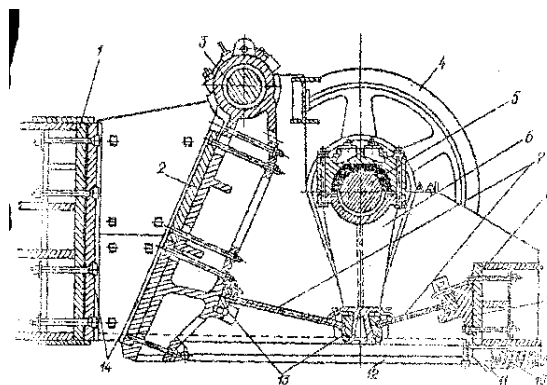


Рисунок 3.3 Щёковая дробилка СМД – 60А

1-корпус; 2 – подвижная щека; 3 - ось; 4 – маховик; 5 – эксцентриковый вал ; 6 – шатун; 7 – распорные плиты; 8 – специальный упор; 9 – прокладка; 10 – пружина; 11 – прилив; 12 – тяга; 13 – сухари; 14 – броневые плиты

Для предохранения от перегрузок, возникающих при попадании в дробилку посторонних твёрдых предметов (куски металла, зуб ковша экскаватора), предусматривается установка различного рода предохранительных устройств, принимающих на себя перегрузку и предотвращающих дробилку от повреждения.

Удельные расходы электроэнергии зависят от размеров дробилки, твёрдости породы и составляют для крупных щёковых дробилок от 0,3 до 0,7 квт*ч/м³ материала средней твёрдости.

На второй стадии дробления твёрдых пород используют молотковые (одно – двухроторные) дробилки, ударно-отражательные дробилки, самоочищающиеся молотковые дробилки с подвижной плитой. Молотковые дробилки оборудованы выходными колосниковыми решётками и выдают материал крупностью меньше ширины выходной щели. В молотковых дробилках материал измельчается в результате ударов по нему молотков или бил быстро вращающегося ротора, а также ударов кусков о стенки камеры дробления и о другие куски. Продукт измельчения выходит в виде щебня с размером кусков от 0 до 20-30 мм. Степень измельчения молотковых дробилок составляет 20-40 (рисунок 3.4).

Различают однороторные и двухроторные молотковые дробилки. Удельный расход электроэнергии на дробление 1 т материала составляет 1-2 квт. ч/т. В процессе дробления происходит износ ударных молотков. В зависимости от

твёрдости дробимого материала удельный износ молотков составляет от 1,5 до 3,0 г на 1 т дробленого материала.

Оптимальную степень дробления выбирают исходя из минимума суммарной стоимости дробления и тонкого измельчения сырья.

Уменьшение крупности питания сырьевых мельниц увеличивает их

производительность. Однако при этом удорожается стоимость дробления. Увеличение производительности мельниц по Олевскому, пропорционально коэффициенту $K = \sqrt[4]{a/25}$, где a – крупность питания.

Эффективными являются ударноотражательные дробилки, где дробление осуществляется в три стадии. Первая стадия – основное дробление – происходит в тот момент, когда бильные элементы, закрепленные на роторе, ударяют по дробимому материалу. Вторая стадия происходит при столкновении дробимого материала с отражательными плитами, третья – при соударении частиц дробимого материала. Дробление материала происходит по поверхности естественных трещин. Такие дробилки наиболее эффективны для скальных пород средней твёрдости. Выпускаются одно- и двухроторные дробилки таких типов (рисунок 3.5).

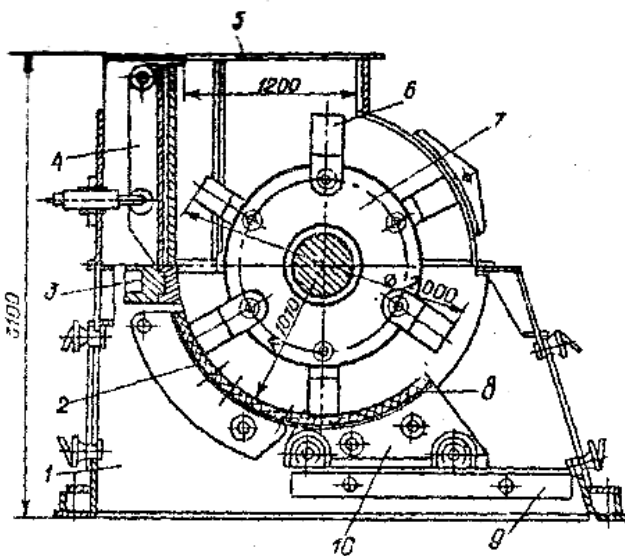


Рисунок 3.4 Молотковая однороторная дробилка СМД-98А

1 – станина, 2 – колосниковая поворотная решётка, 3 – отбойный брус, 4 – отбойная плита, 5 – крыша станины, 6 – молоток, 7 – ротор, 8 – выдвижная колосниковая решётка, 9 – направляющая выдвижной решётки, 10 – тележка

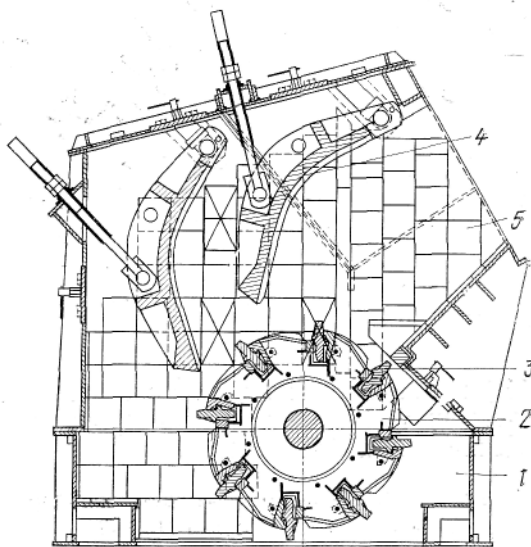


Рисунок 3.5 Ударно-отражательная дробилка

1-корпус; 2 - ротор; 3 - било; 4 - качающиеся отражательные плиты; 5-бронеплиты корпуса

Для дробления твёрдых и вязких пород используют ударно-отражательные дробилки несколько иных конструкций.

Комбинированная ударно-отражательная молотковая дробилка типа EV фирмы "Смидт" (Дания) имеет регулируемые щеки и регулируемые размеры выпускного отверстия. Дробилка принимает породу с поперечником до 2 м и выдаёт щебень с крупностью частиц до 25мм. Для снижения ударных воздействий на роторы установлены два приёмных валка, воспринимающих удары крупных глыб. В зазор между валками проваливаются мелкие куски материала. Молотки вращаются с окружной скоростью 38-40 м/с, масса одного молотка от 90 до 250 кг. Удельный расход электроэнергии от 0,9 до 1,1квт*ч/т. В одном агрегате совмещены две стадии дробления. Степень измельчения составляет 60-70 (рисунок 3.6).

На ряде цементных заводов СНГ, работающих по сухому способу, установлены мельницы самоизмельчения типа "Аэрофол", представляющие короткий барабан большого диаметра. Торцовые днища барабана имеют концентрические выступы треугольного профиля. Барабан внутри офутерован плитами с подъемными рёбрами и вращается с частотой, равной 60-95% критической.

При скоростях менее 80% критической преобладает каскадный режим и мельница выдаёт более тонкий продукт; при более высоких скоростях преобладает водопадный режим и

мельница выдает более грубый продукт. При вращении мельницы материал поднимается на большую высоту. При падении куски измельчаются ударами и трением друг о друга.

Мельница "Аэрофол" СММ - 46 диаметром 9,7 и длиной 3,2 м принимает известняк после 1 стадии дробления с размером кусков до 0,3-0,5 м и выдает продукт с тонкостью, характеризуемой 50-70 % остатка на сите № 008, который выносится из мельницы газоздушным потоком.

При необходимости в мельницу добавляют мелющие тела массой не более 105 т и диаметром не более 100 мм. Это повышает производительность на 70-100%. В мельнице одновременно совмещены 2 процесса – дробление и помол.

Мельницы самоизмельчения типа "Гидрофол" работают при мокром способе производства клинкера. Мельница ММС - 70-23 с внутренним диаметром 7 м и длиной 2,3 м имеет часовую производительность до 400 т, может работать в открытом или замкнутом цикле, с классификаторами или со встроенной стержневой камерой. Удельный расход электроэнергии – 2,65 кВт*ч/т, частота вращения – 13 об/мин, мощность электродвигателя – 1600 кВт (рисунок 3.8).

Мельница "Аэрофол" СММ - 46 диаметром 9,7 и длиной 3,2 м принимает известняк после 1 стадии дробления с размером кусков до 0,3-0,5 м и выдает продукт с тонкостью, характеризуемой 50-70 %

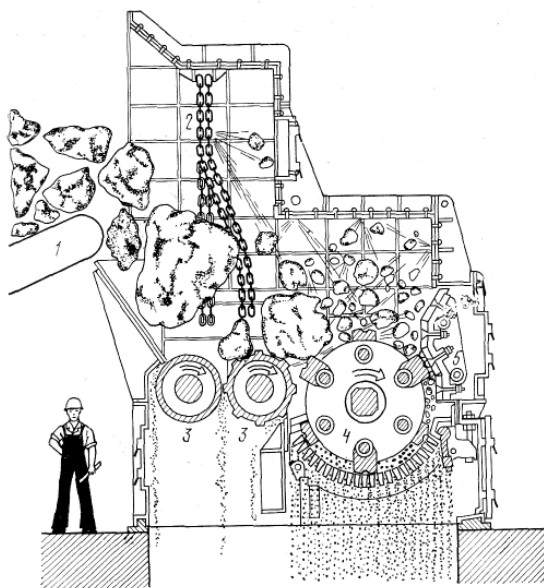


Рисунок 3.6 Ударно-отражательная дробилка фирмы "Смидт"

1-питатель; 2-цепная завеса; 3-приёмные валки;
4-ротор с молотками; 5-регулируемые дробящие щеки

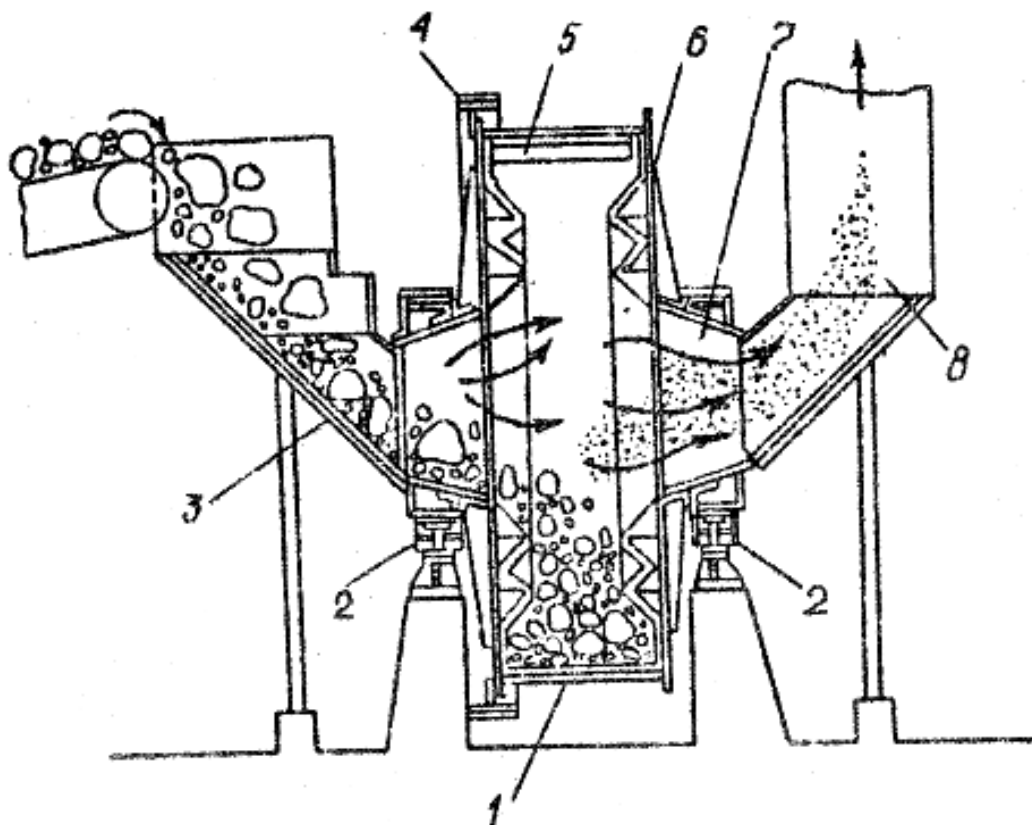


Рисунок 3.7 Мельница самоизмельчения "Аэрофол"

1-барабан; 2-подшипники; 3-загрузочное устройство; 4-шестерня; 5-бруски (лопасти); 6-отбойные бронеплиты; 7-полая цапфа; 8-выходной патрубок.

остатка на сите № 008, который выносится из мельницы газоздушным потоком.

При необходимости в мельницу добавляют мелющие тела массой не более 105 т и диаметром не более 100 мм. Это повышает производительность на 70-100%. В мельнице одновременно совмещены 2 процесса – дробление и помол.

Мельницы самоизмельчения типа "Гидрофол" работают при мокром способе производства клинкера. Мельница ММС - 70-23 с внутренним диаметром 7 м и длиной 2,3 м имеет часовую производительность до 400 т, может работать в открытом или замкнутом цикле, с классификаторами или со встроенной стержневой камерой. Удельный расход электроэнергии – 2,65 квт*ч/т, частота вращения – 13 об/мин, мощность электродвигателя – 1600 квт (рисунок 3.8).

Преимущества мельниц самоизмельчения – высокая производительность, простота конструкции и обслуживания, низкий удельный расход электроэнергии. В мельницах "Гидрофол"

" материал измельчается за счёт удара, раздавливания, трения и истирающего действия небольшого количества мелющих тел. Процесс измельчения идёт быстро. Материал находится в мельнице 3-5 мин.

Мельницы самоизмельчения значительно эффективнее роторных мельниц и глиноболтушек. Известняк после этой мельницы домалывают в короткой шаровой мельнице.

В последнее время за рубежом используются роликовые и валковые мельницы, в которых производится одновременный помол и сушка сырья. В таких мельницах 2-4 валка движутся по броневой плите или чаше, вращаются в горизонтальной плоскости. Помольные валки прижимаются к чаше с помощью пружин или специальной гидравлической системы. Кроме помола сырья, валковые и роликовые мельницы широко используются для измельчения технологического топлива - угля.

На зарубежных цементных заводах широко используются валковые мельницы Леше (ФРГ) (рисунок 3.9), шаровые кольцевые мельницы или мельницы Петерса (ФРГ), пружинные роликовые мельницы Раймонда (США), валковые мельницы фирмы "Полизиус".

Для дробления мягких пластичных сырьевых материалов (мел, глина и др.) применяют валковые дробилки. В зависимости от физических свойств измельчаемого материала валки могут иметь гладкую, зубчатую, рифленую и ребристую поверхность. Степень измельчения в валковых дробилках составляет 3-4 для твердых пород и от 10 до 15 для слабых и мягких. Валковые зубчатые дробилки применяют также для крупного и среднего дробления углей.

На старых заводах мокрого способа для переработки мела и глины используют глиноболтушки. Они представляют собой круглый или многогранный бассейн диаметром 12 м. В центре бассейна на фундаменте устанавливают вертикальный вал с крестовинами (рама), на которой

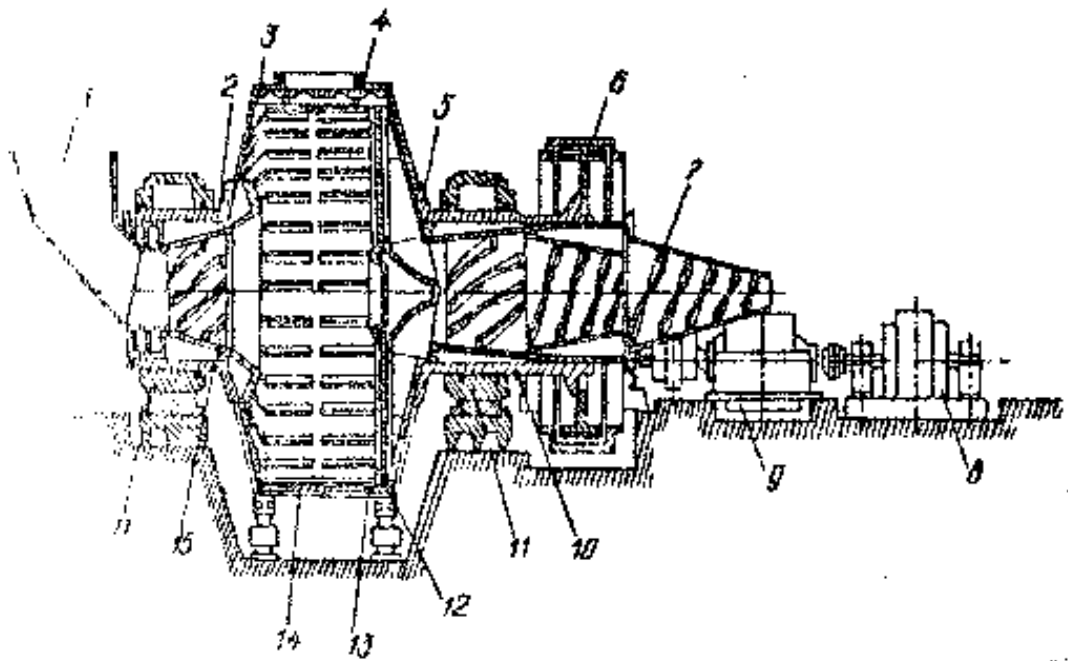


Рисунок 3.8 Мельница самоизмельчения "Гидрофол" типа ММС 70х23
 1-горловина; 2-загрузочная цапфа; 3-барабан; 4-броневые плиты;
 5-загрузочная цапфа; 6-венцовая шестерня; 7-бутара; 8-электродви-
 гатель; 9-редуктор; 10-разгрузочная горловина; 11-подшипники;
 12-решётка; 13-лифтёры; 14-загрузочная втулка

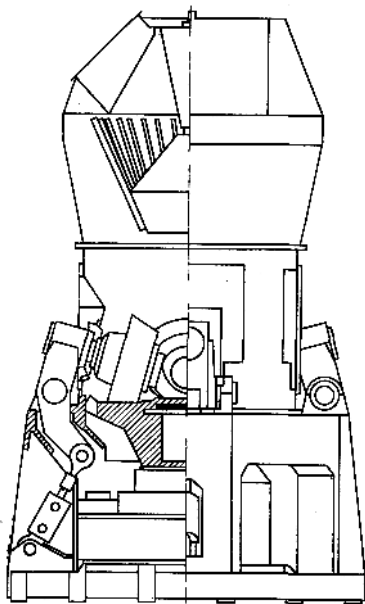


Рисунок 3.9

Четырехвалковая мельница
 Леше с центробежным
 сепаратором

подвешиваются стальные грабли. При вращении рамы с граблями происходит размучивание мягкой породы. Производительность болтушек 30-50 м³/ч. В глиноболтушках происходит обогащение

сырья. Крупные куски твердых неразмучивающихся пород оседают на дно и глиноболтушки необходимо периодически останавливать и очищать от осадка.

Более эффективными, компактными являются роторные мельницы. Они имеют более высокую производительность, меньшую металлоёмкость, низкий удельный расход энергии, однако они имеют быстроизнашивающиеся детали.

Усреднительные склады

Для стабильной работы печей, особенно сухого способа на обжиг должна подаваться сырьевая мука однородного состава. Для обеспечения заданного состава сырьевой смеси наиболее эффективным является использование усреднительных складов сырья.

Для этого материал, раздробленный до крупности менее 25 мм, укладывают в штабели. Качество штабеля зависит от метода её укладки. Материал можно укладывать в штабель узкими полосами, тонкими слоями, длинными наклонными слоями, конусами, сливающимися в штабель.

При отсыпке штабеля может происходить сепарация материала по высоте штабеля (происходит расслаивание и крупные куски скапливаются внизу). Поэтому разгрузку ведут по всей площади торца, что обеспечивает высокую степень усреднения.

Отсыпку штабеля производят с помощью ленточного транспортёра с разгрузочной тележкой или ленточным сбрасывателем, которые совершают возвратно-поступательные движения вдоль штабеля. Для обеспечения хорошего усреднения штабели должны быть вытянуты в длину. Отношение длины штабеля к его ширине должно быть не менее 5:1.

Усреднительный склад сырья работает непрерывно. Обычно формируют 2 штабеля из дроблёного известняка и при необходимости (при пестром составе глин) штабели суглинков или сланцев. Один из штабелей обеспечивает недельную работу завода, а формирование штабеля производится за меньшее время. Выдача материала - непрерывная.

Вырабатывают штабель с торца. Выемку производят с помощью экскаваторов скребкового или роторного типа.

Скребковый экскаватор включает стрелку и движущуюся цепь со скребками. Стрела выполнена в виде подъемной поворотной конструкции. В зависимости от типа экскаватора можно забирать материал с торца штабеля или на регулируемом расстоянии вдоль продольной оси. Рыхлый материал по ленточному транспортёру подаётся к питающему бункеру мельницы.

Выработка штабеля роторным экскаватором производится с торца. Ковшовый ротор, установленный на передвижном мосту, может перемещаться в двух направлениях. Ротор забирает материал у подошвы штабеля. Захватное приспособление оборудовано граблями, которые разрыхляют верхнюю часть штабеля и подают материал к ротору (рисунок 3.10).

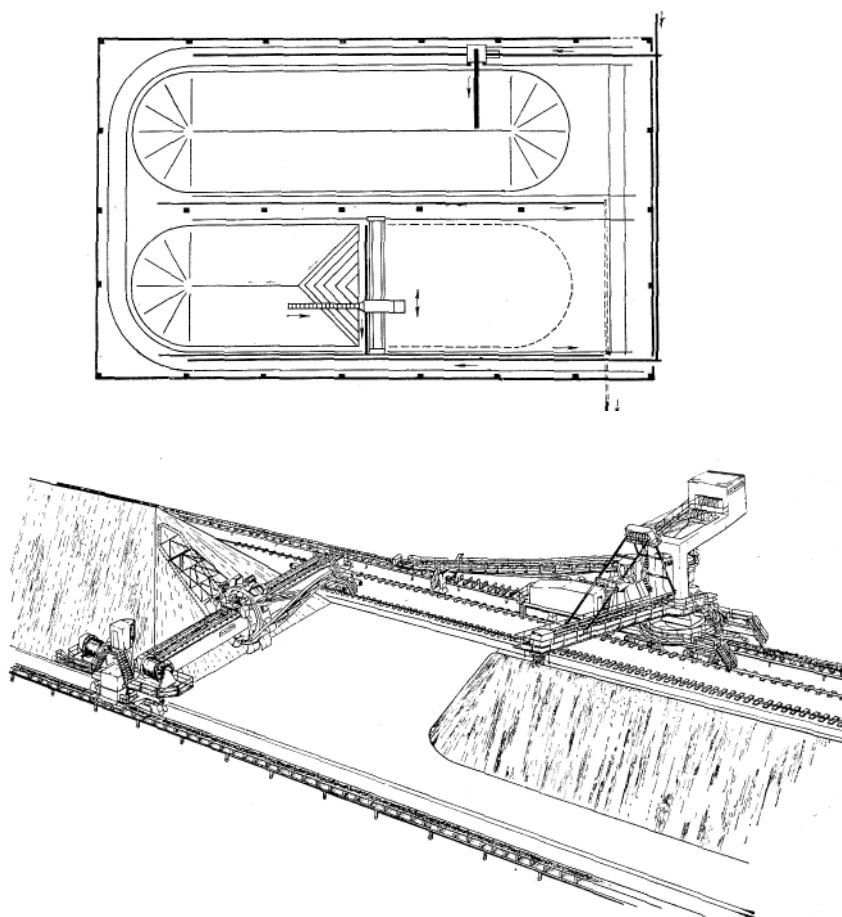


Рисунок 3.10 Усреднительный склад с двумя параллельными штабелями смеси (а) и разработка штабеля роторным экскаватором (фирма "Бюлер-Миаг") (б)

Усреднительные склады позволяют значительно гомогенизировать состав сырья. Так при колебаниях состава известняка, поступающего с карьера по $\text{CaCO}_3 \pm 10\%$, после усреднения на складе колебания уже уменьшаются до $\pm 1\% \text{CaCO}_3$. После сырьевых мельниц, где происходит усреднение всех компонентов шихты, колебания в содержании CaCO_3 уже не превышают $\pm 0,3\%$. Такую сырьевую шихту без дополнительного усреднения и корректирования можно направлять на обжиг.

3.4 Измельчение сырьевых материалов при сухом способе

Тонкое измельчение сырья при сухом способе производят в трубных мельницах размерами $\text{Ø } 4,2 \times 10 \text{ м}$; $\text{Ø } 4 \times 13,5 \text{ м}$; $\text{Ø } 3 \times 14 \text{ м}$; $\text{Ø } 3,2 \times 15 \text{ м}$; $\text{Ø } 3,2 \times 8,5 \text{ м}$. Помол может осуществляться в открытом или замкнутом цикле. В мельницах может производиться одновременно помол и сушка сырья.

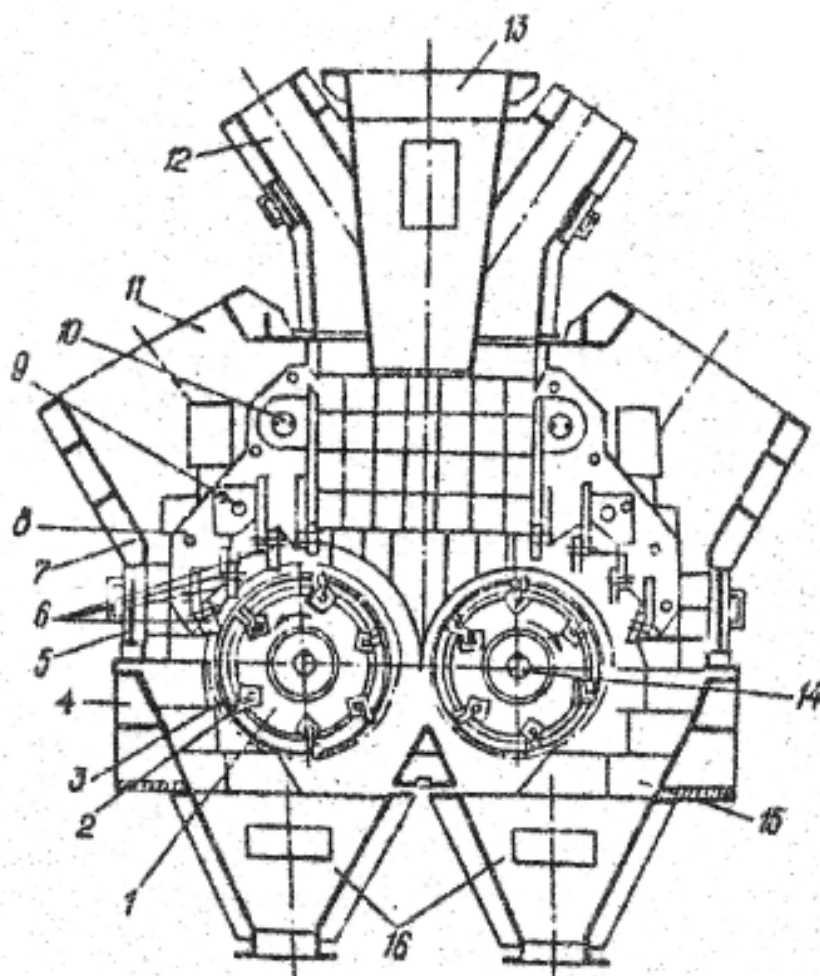
При высоковлажном сырье (более 20%) его предварительно высушивают в барабанных сушилках. В качестве сушильного агента могут использоваться относительно низкотемпературные отходящие газы печей ($300 - 400^\circ \text{C}$) или дымовые газы, получаемые в специальной топке.

При умеренной влажности, особенно глинистого компонента, вначале его дробление совмещают с процессом сушки. Для этого применяют ударно-отражательные дробилки с одновременной сушкой. Материал с размером кусков до 750 мм подают в дробилку через двойной маятниковый или шиберный затвор, предотвращающий подсос воздуха. Аналогично производится и выгрузка подсушенного сырья.

В АО "Карагандацемент" для подсушки суглинков установлены двух-роторные ударно-отражательные сушилки-дробилки фирмы "Хацемаг" (ФРГ) (рисунок 3.11). Суглинки с влажностью 15-20% по пластинчатому питателю через затворы подаются в дробилку, куда из топки поступают горячие дымовые газы с температурой 800°C . Подсушенные дроблённые суглинки с влажностью 5-8% по ленточному конвейеру направляются в сырьевой цех. Совместный помол подсушенных суглинков и известняка с влажностью 2-4% осуществляется в одномерной сырьевой мельнице $\text{Ø } 4,2 \times 10 \text{ м}$ производительностью 120 т/ч. Мельница работает в замкнутом цикле с проходным

сепаратором. Крупка, уловленная в сепараторе, возвращается на доизмельчение. Сырьевая мельница может работать

Рисунок 3.11 Двухроторная ударно-отражательная дробилка-сушилка фирмы «Хацемаг»



1-ротор № 2- ударный элемент; 3-упор; 4-корпус нижний; 5-отбойная плита; 6-отражательные плиты; 7- верхняя часть корпуса; 8-ударный механизм; 9- предохранительный механизм; 10- упор предохранителя; 11-входное устройство; 12-выходное устройство; 13-глазок; 14-вал ротора; 15-защитная плита; 16-выгрузка материала

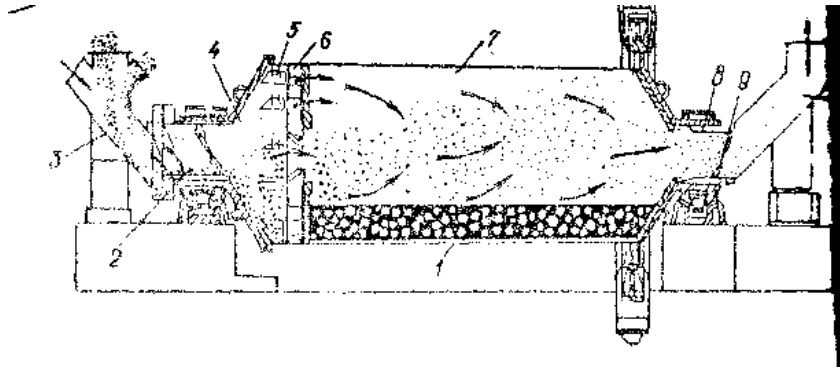


Рисунок 3.12 Схема трубной мельницы с проходным сепаратором
 1- корпус мельницы; 2- загрузочное устройство; 3- разгрузочная течка; 4- сушильная камера; 5- разбрасывающие лопасти; 6- элеваторное устройство; 7- размольная камера; 8 - разгрузочное устройство; 9- винтовой конвейер; 10- вытяжная труба

как на отходящих дымовых газах печи, так и от собственной топки. Влажность сырьевой муки на выходе из мельницы не превышает 1-2 % (рисунок 3.12).

Пылегазовая смесь поступает в проходной сепаратор снизу. Наиболее крупные частицы (крупка) ударяются о стенки распределительного конуса и сползают вниз. Основная часть крупной фракции выделяется из газового потока при прохождении через щели от удара о лопасти. Выпавшие крупные частицы сползают по стенкам внутреннего конуса, попадают на распределительный конус, скатываются с него по стенкам наружного конуса и по течке отправляются на доизмельчение.

В воздушном потоке остаётся мелкая фракция – готовый продукт. Он выносится из сепаратора по трубе и улавливается в циклонах и фильтрах. Путём изменения угла поворота можно регулировать дисперсность готового измельчённого продукта. В промышленности работают проходные сепараторы диаметром от 3 до 4 м , имеющие пропускную способность от 43500 до 90000 м³/ч пылевоздушной смеси.

Одной из тенденций помола сырья является введение операций тонкого дробления материалов или крупного грубого помола. Для этого как при сухом, так и при мокром приготовлении сырьевой смеси в технологическую схему включают стержневые мельницы, короткие шаровые мельницы, мельницы типа " Аэрофол " или " Гидрофол ". Эти агрегаты

выдают достаточно грубый продукт, который далее обязательно должен быть подвергнут тонкому помолу в обычных шаровых трубных мельницах. Тонкое дробление материалов до крупки с размером зёрен до 1-2 мм, хотя и усложняет технологическую схему, значительно повышает производительность сырьевых мельниц и снижает удельный расход электроэнергии. Технологические схемы измельчения сырья в этом случае могут быть следующими:

1. Щёковая дробилка → молотковая дробилка → стержневая мельница или короткая шаровая мельница → трубная мельница;
2. Щековая дробилка → мельница "Аэрофол" или "Гидрофол" → трубная мельница;
3. Щековая или конусная дробилка → мельница "Аэрофол" → мельница для совместной сушки и помола.

Мельницы типа "Аэрофол" работают в режиме сушки и грубого помола сырья в открытом и замкнутом цикле. При помолу твёрдого известняка мельница "Аэрофол" выдаёт продукт с содержанием зёрен размером более 500 мкм 8-10% и 17-20% готового продукта с размером зёрен до 50 мкм. Поэтому целесообразно классифицировать материал и разделить его на крупку и готовый продукт. Для этого устанавливают сепараторы и частицы с размером более 1 мм возвращают на доизмельчение (рисунок 3.13).

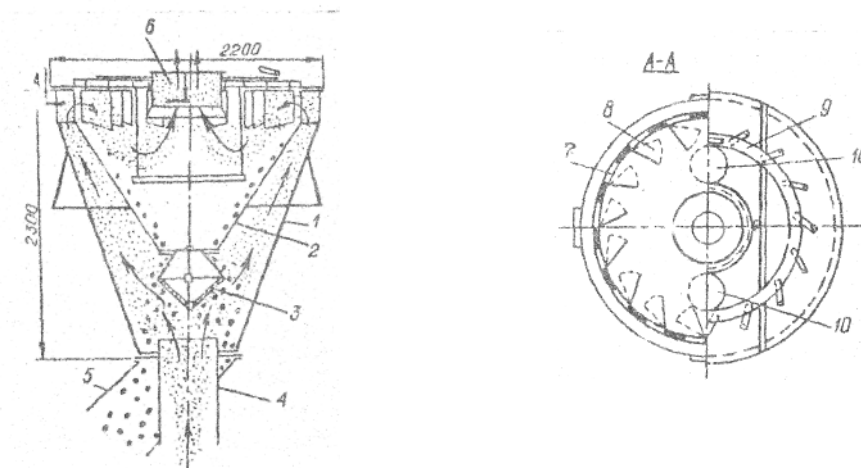


Рисунок 3.13 Проходной сепаратор

- 1- наружный корпус; 2 - внутренний конус; 3 - распределительный конус;
 4 - входной патрубок; 5- разгрузочная точка для крупки; 6- труба; 7- щели;
 8 - лопасти; 9 - регулирующее кольцо; 10- предохранительные клапаны

В схемах с одновременным помолом и сушкой в случае невысокой влажности сырья процесс высушивания можно проводить в сепараторах. При использовании высокотемпературных газов из топки удаётся снизить влажность на 7-8%, а при использовании тепла отходящих газов – на 3-4 %.

При использовании сырья небольшой и средней твёрдости с влажностью до 18% для их помола и сушки используют среднеходовые валковые мельницы с встроенными сепараторами. Производительность таких мельниц 300-350 т/ч.

Преимущества валковых мельниц: относительная бесшумность, компактность, возможность автоматизации процесса, низкие удельные энергозатраты на единицу продукции. Роликовые и валковые мельницы занимают меньше места на единицу мощности и требуют значительно меньших капиталовложений.

В валковой мельнице системы MPS Пфайфера (ФРГ) установлены три неподвижных мелющих валка, прижатых к вращающейся чаше. Требуемое для помола давление создаётся гидropневматической системой через пружины, равномерно прижимающие все три валка. Горячие газы поступают через кольцо с дюзами (отверстиями), расположенное по окружности помольной чаши, просушивают размалываемый материал и одновременно транспортируют его вверх к сепаратору. Диаметр мелющих валков составляет 1,4-2,5 м. Удельные энергозатраты при помоле с сушкой сырьевой смеси составляют 9 квт.ч/т, из которых 5,8 квт.ч/т приходится собственно на помол до остатка на сите № 009-18%, остальные 3,2 квт.ч/т расходуются на преодоление гидравлического сопротивления мельницы, составляющего 360 мм.вод.ст.

3.5 Измельчение сырьевых материалов при мокром способе

Выбор технологической схемы измельчения сырьевых материалов зависит от физических свойств сырья. Могут быть три варианта свойств карбонатного и глинистого компонента сырьевой шихты:

1. М + М - мягкое + мягкое (мел + глина);
2. Т + М - твёрдое + мягкое (известняк + глина);
3. Т + Т - твёрдое + твёрдое (известняк + мергель, мергель + мергель).

При использовании мягких пород (схема 1) мел и глина подвергаются размучиванию в присутствии 40-60% воды в глиноболтушках, роторных мельницах или мельницах " Гидрофол " и направляются далее в вертикальные либо сразу в горизонтальные шламовые бассейны для приготовления сырьевого шлама, корректируются и гомогенизируются.

По 2 схеме при использовании твёрдой карбонатной породы, известняк подвергается тонкому измельчению в трубной шаровой мельнице, куда дозируется необходимое количество корректирующей добавки (огарки). Глиняный шлам готовится в глиноболтушке или роторной мельнице и может дозироваться для совместного измельчения с известняком в трубную мельницу. По другим вариантам технологических схем отдельно измельчённые известняковый и глинистый шлам направляются в вертикальные шламбассейны, где эти компоненты усредняются. Такая схема существует в АО «Шымкентцемент». Лёссовый шлам, приготовленный на карьере, минуя сырьевые мельницы, поступает в вертикальные шламбассейны, т.е. нет необходимости совместного измельчения известняка и лёсса.

По 2 схеме дробленые карбонатный и глинистый компонент подвергаются совместному измельчению в трубной мельнице, куда дозируют необходимое количество корректирующей добавки и воды.

При включении в технологическую схему мельниц " Гидрофол " требуется обязательное доизмельчение шлама в шаровых мельницах, т.к. продукт, выдаваемый этими мельницами, содержит крупные фракции.

Мягкие породы хорошо подвергаются размучиванию в воде в результате дробящего воздействия перемешивающих устройств. Мягкое сырьё состоит из тонкодисперсных природных частиц, спрессованных горным давлением в конгломераты. Плёнки воды в процессе размучивания оказывают расклинивающее действие, проникая в поры материала. В результате поверхностного натяжения вода в тонких капиллярах находится под значительным давлением и процесс измельчения ускоряется.

Размучивание мягких пород (мела, глины) производится в глиноболтушках Ø 12 м производительностью 30-50 м³/ч. В процессе размучивания происходит частичное обогащение сырья.

Крупные посторонние включения (галька, песок) осаждаются на дне и требуется периодическая очистка шламбассейнов (рисунок 3.14).

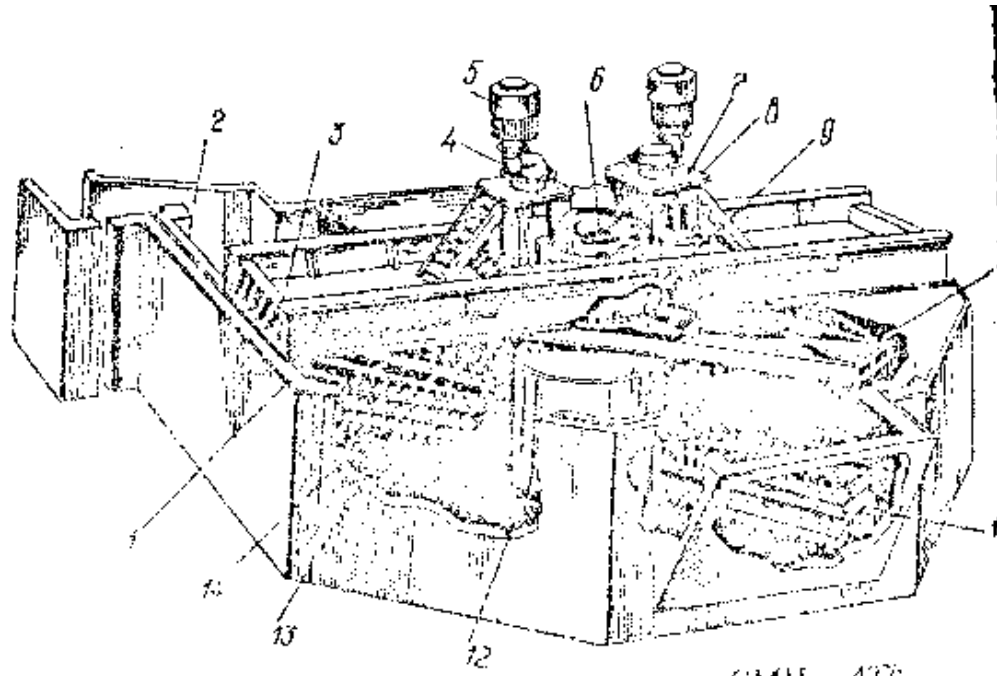


Рисунок 3.14 Глиноболтушка СМЦ-427

1- бассейн; 2- выходное отверстие; 3- мост; 4- редуктор; 5- электродвигатель; 6- вертикальная ось; 7- приводная опора; 8- ведомая шестерня; 9- опорный круг; 10- поворотная рама; 11- борны; 12- бетонный фундамент; 13- стержень; 14- клин

Тонкое измельчение сырьевых материалов производится в трубных шаровых мельницах размерами 2,6x13 м; 3x14 м; 3,2x15 м; 3,2x8,5 м; 4x13,5 м, работающих в открытом или замкнутом цикле. При открытом цикле помола поступивший в мельницу материал измельчается до необходимой тонкости и выходит из нее в виде готового продукта.

При замкнутом цикле материал выходит из мельницы в виде продукта и направляется при мокром способе в грохот или гидроциклон. При этом выделяются крупные частицы (крупка) и возвращаются на доизмельчение.

При работе мельницы по замкнутому циклу получается более однородный материал, в котором отсутствуют крупные зёрна. Производительность мельниц на 15-20% выше, так как из неё удаляются мельчайшие частицы материала. Но при этом

возрастают капитальные затраты на сооружение сепарационного оборудования и усложняется эксплуатация и обслуживание мельниц.

Таблица 3.1 Техническая характеристика трубных шаровых мельниц

Показатели	Типоразмеры мельниц, м				
	3x14	3,2x8,5	3,2x15	4,2x10	4x13,5
1.Размеры барабана, мм внутренний диаметр длина	3000 14000	3200 8520	3200 15020	4120 10000	4000 13500
2.Количество камер	2-3	2	2	1	2
3.Частота вращения, мин ⁻¹ -от главного привода -от вспомогательного привода	18,5 0,17	18,67 0,12 – 0,16	17 0,197	15,6 0,176	16,2 0,2
4.Мощность электродвигателя главного привода, кВт	1600	1250	2000	2000	3200
5.Тип электродвигателя главного привода		СДВ 16-41- 12	СДМ 20-49- 60	-	СДМЗ 17-59- 12
6.Общая масса мельницы без мелющих тел и электрооборудования, т масса мелющих тел, т	180 114	214,1 85	337,8 140	295 -	433 238
7.Производительность мельницы при тонкости помола 8-10% остатка на сите № 008					
- при мокром помоле известняка средней твердости и глиняного шлама (по сухому вещ-ву), т/ч	50- 60	-	70-80	-	140- 160
-при помоле мелового и глиняного шламов, т/ч	-	150-230	-	-	-
-при сухом помоле известняка средней твердости и глины, т/ч	-	45-50	-	100-130	140- 160
-при помоле клинкера в открытом цикле, т/ч	40	-	50-55	-	100- 110
-при помоле клинкера в замкнутом цикле, т/ч	-	-	55-65	-	130- 140
8.Завод - изготовитель		Волгоцеммаш		Волгоцемаш	

Трубная шаровая мельница (рисунок 3.15) представляет собой горизонтальный стальной барабан, футерованный изнутри броневыми плитами из твёрдой стали. Барабан разделён дырчатыми перегородками на две, три или четыре камеры, внутри которых находятся мелющие тела. В первую камеру загружают крупные шары диаметром 120-80 мм, во вторую более мелкие шары диаметром 70-50 – 30 мм. Последняя камера загружается цельпесом (стальные цилиндры) размером \varnothing 15-25 мм, длина 25-40 мм. Длина трубных мельниц в 3-6 раз превышает их диаметр. Загрузка материала осуществляется через полую цапфу, выгрузка – через полую цапфу или специальную решетку. Работа измельчения в первых камерах производится в основном за счёт ударного воздействия свободно падающих шаров и частично за счёт истирающего и раздавливающего их действия.

3.6 Теоретические основы процессов измельчения

При вращении барабана шары под действием центробежной силы поднимаются вверх. Достигнув определенной точки, где масса шаров оказывается больше центробежной силы, они отрываются и падают, раздавливая при ударе куски загруженного в мельницу материала. Высота подъема определяется величиной силы трения между мелющей загрузкой и футеровкой барабана. Отношение объема мельницы, занятой мелющими телами, к общему объему мельницы, называют коэффициентом заполнения - φ . Величина φ в зависимости от вида мельницы, камеры, типа бронефутеровки изменяется от 0,25 до 0,35.

При данном значении коэффициента заполнения φ сила трения P зависит от положения шаров в разных квадрантах (рисунок 3.16).

Массу шара можно разделить на две составляющие – нормальную N и тангенциальную τ . Сила трения равна $P = f (S + N)$ (где S - центробежная сила, действующая на шар). Так как скорость вращения мельницы постоянна, то сила S постоянна в 1,2, 3 квадрантах для данного радиуса окружности и, следовательно, S меняется только в зависимости от положения

шара в том или ином квадранте; при перемещении шара в пределах 1 квадранта N растёт и достигает максимума в положении 2 ($G = N$). При перемещении в пределах 2 квадранта N уменьшается по сравнению с максимальным значением в положении 2. Так как P имеет максимальное значение в положении 2, то создаётся подпор, обеспечивающий подъём загрузки на некоторую высоту. При переходе в 3 квадрант меняется величина нормальной составляющей N силы тяжести G , причём N в точке 4 становится равной S и шар переходит в свободный полёт по инерции с параболической траекторией.

Различают каскадный и водопадный режимы движения шаровой загрузки в мельнице. При каскадном режиме центр тяжести шаровой загрузки смещается на $30-40^\circ$ и шары, поднимаясь вместе с барабаном на некоторую высоту, скатываются по "зеркалу" (поверхности) загрузки.

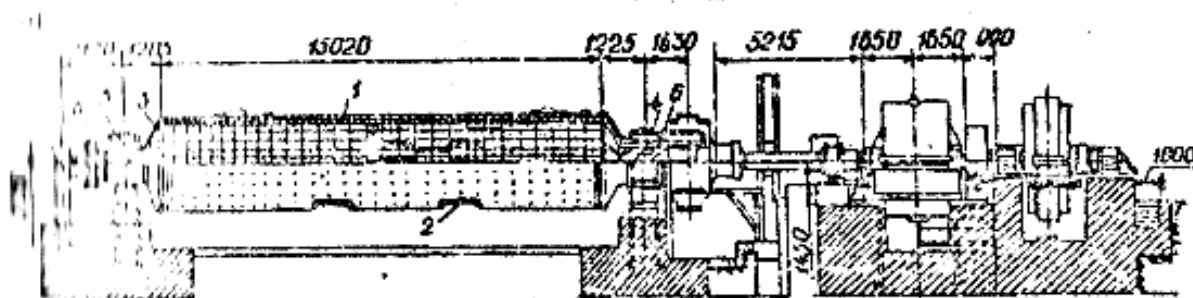


Рисунок 3.15 Трубная шаровая мельница
1-корпус; 2-люк; 3-днище; 4-цапфа; 5-винтовые лопасти; 6-подшипник

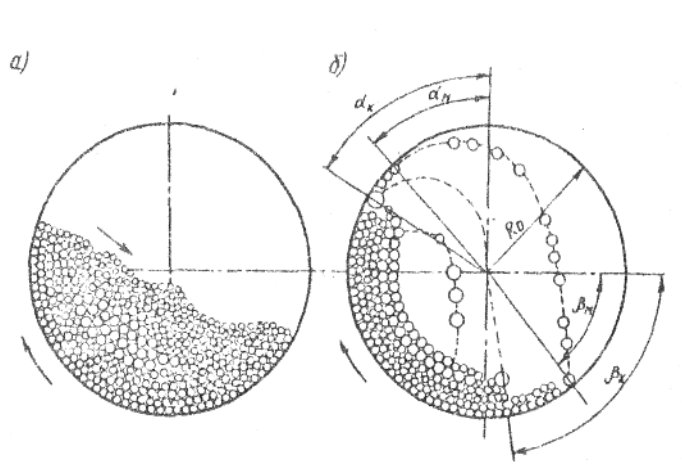


Рисунок 3.16 Изменение высоты подъёма шаров при вращении мельницы (механика мелющей среды):

- а) при каскадном режиме; б) - при водопадном режиме; α_k - угол отрыва крупных шаров; α_m - угол отрыва мелких шаров; β_k - угол падения крупных шаров; β_m - угол падения мелких шаров.

В мелющей загрузке можно выделить три зоны – шары, движущиеся с барабаном, сыпучую среду - скатывающиеся шары и "мёртвую" зону. Последняя зона находится в центре дробящей загрузки, где мелющие тела практически не перемещаются и в процессе измельчения не участвуют. Слои шаров, поднимающиеся вместе с барабаном, слабо перемещаются относительно друг друга и здесь измельчение протекает малоинтенсивно. Наиболее интенсивно измельчение происходит в зоне скатывающихся шаров, т.е. в зоне сыпучей среды.

При каскадном режиме движения шаров измельчение материала в основном происходит за счёт истирающего действия и частично раздавливающего действия мелющих тел.

При водопадном режиме шары поднимаются на большую высоту, затем переходят в свободный полёт и измельчение материала происходит, в основном за счёт ударного действия мелющих тел. Кроме этого, материал частично измельчается также за счёт истирающего и раздавливающего воздействия поднимающихся шаров.

Угол подъёма шаров зависит от коэффициента заполнения мельницы мелющими телами ϕ . При увеличении значения ϕ растёт давление слоя на шары, соприкасающиеся с барабаном, и увеличивается сила трения. В результате шары поднимаются на большую высоту и создаётся водопадный режим.

Использование вместо гладких бронеплит каблучковых или волнистых также позволяет увеличить угол подъема шаров.

Таким образом, изменяя величину φ можно создать в 1 камере водопадный режим, а во второй - каскадный. Обычно мелющие тела работают в различных камерах в смешанном режиме: водопадно - каскадном (1 камера) или каскадно-водопадном (2, 3 камера).

Различают критическую и рабочую скорость вращения мельницы. Критическая частота вращения мельницы соответствует такой окружной скорости, начиная с которой центробежная сила превосходит влияние силы тяжести на мелющие шары. При вращении мельницы шары распределяются по внутренней окружности барабана, не падают и не производят никакой работы по помолу материала.

Центробежную силу вычисляют по формуле:

$$F = mV^2 / R$$

где m – масса мелющих тел, кг;

V – скорость вращения мельницы ($V = 2\pi Rn / 60$) м/с, $\pi = 3,14$,

n – частота вращения мельницы, об/мин;

R – радиус мельницы, м.

С увеличением радиуса мельницы оптимальная частота вращения уменьшается.

Рабочая частота вращения барабана мельницы обычно составляет 65-90% критической. Критическую частоту вращения можно вычислить по формуле:

$$n_{кр} = \sqrt{\frac{60^2 \cdot g}{4\pi^2 \cdot R}} = \frac{42,3}{\sqrt{D}}$$

где g - ускорение силы тяжести.

При рабочей скорости вращения мельницы мелющие тела поднимаются на определенную высоту, часть шаров падает и дробит материал, часть шаров скатывается и осуществляет измельчение за счёт истирания. Рабочую частоту вращения барабана мельницы определяют по формуле:

$$n_p = 32 / \sqrt{D}$$

где D – диаметр мельницы, м.

3.6 Корректировка и усреднение сырьевых смесей

Из карьера поступают меняющиеся по составу сырьевые компоненты. Для стабильной высокопроизводительной работы вращающихся печей в неё должна подаваться сырьевая шихта постоянного заданного химического состава. Поэтому сырьевая шихта должна быть откорректирована до заданного состава и тщательно усреднена. Существуют порционный и поточный способы корректирования состава сырьевого шлама или муки. При порционном способе накапливается достаточно большой объём шлама или муки, усреднявшийся пневматическим или механическим путём. Затем проводится химический анализ шлама. На основе анализа шихта порционно корректируется путём добавления необходимого количества (на основе расчётов лаборатории) заранее приготовленного шлама с известным химическим составом. В зависимости от числа компонентов шихты корректировка может проводиться по титру (содержание CaCO_3 в шихте), по коэффициенту насыщения и одному или двум модулям. При двухкомпонентных сырьевых шихтах корректировка проводится по величине титра или КН, при трёхкомпонентных – по КН и n или КН и P , при четырёхкомпонентных – по КН, n и p . При составлении шихты из двух компонентов достаточно обеспечить заданное содержание CaO , при трёх – четырёхкомпонентных смесях необходимо корректировать содержание ещё одного или двух оксидов. Подконтрольных величин должно быть на одну меньше, чем число сырьевых компонентов.

Порционный метод корректирования сырьевых шихт осуществляется на старых цементных заводах. Корректировка шлама производится в вертикальных шламбассейнах, представляющих собой цилиндрической формы металлический или железобетонный резервуар диаметром 5 - 8 м, высотой 12 - 15 м. Нижняя часть бассейна конусная. Гомогенизация шлама осуществляется перемешиванием при помощи барботирования сжатым воздухом, который подаётся в нижнюю конусную часть вертикального шламбассейна по трубе. При порционном способе корректирования необходимы значительные затраты времени,

электроэнергии и сжатого воздуха на перекачивание большого объёма шлама из одного вертикального шламбаейна в другой и т.д. Гомогенизированный шлам затем самотёком сливается в горизонтальные шламбаейны, которые служат для хранения готового шлама. Ёмкость их должна обеспечивать не менее чем 3-х суточный запас шлама для непрерывной работы вращающихся печей.

Горизонтальные шламбаейны имеют диаметр 25-50 м и ёмкость от 2500 до 15000 м³. Перемешивание шлама осуществляется крановой мешалкой, движущейся по периферии бассейна по рельсу и опирающейся вторым концом на центральный столб. На бассейнах большой ёмкости устанавливают двухплечевые крановые мешалки. На бассейнах большой ёмкости устанавливают двухплечевые крановые мешалки. Перемешивание осуществляется как механическим путём, вращающимися мешалками, так и сжатым воздухом (рисунок 3.17).

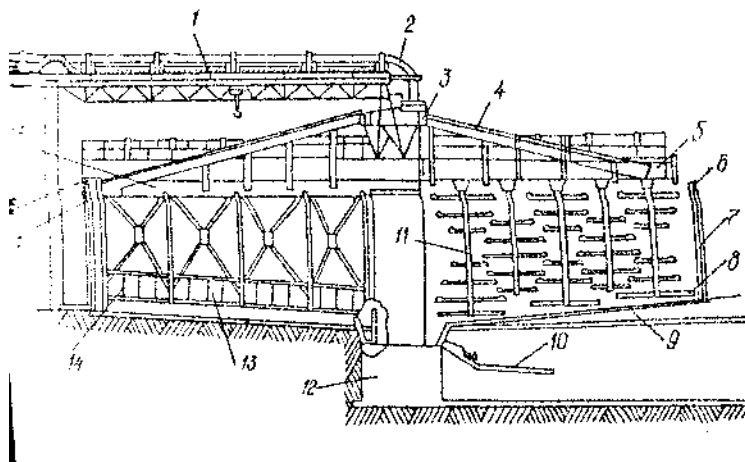


Рисунок 3.17 Горизонтальный шламбаейн

1-рама шламопровода; 2 - шламопровод; 3-приёмный бак; 4-распределительный желоб; 5- рама крановой мешалки (мост); 6-рельсовый путь; 7- стена бассейна; 8-лопастные мешалки; 9-основание; 10- слив; 11- вал мешалки; 12- опора; 13- решётка; 14-скребки; 15- колесо; 16- дополнительный мост

Для предотвращения оседания и расслоения шлама используют также мембранные шламовые насосы, всасывающие его со дна и подающие шлам в распределительный желоб над

бассейном, откуда он равномерно распределяется по всему поперечному сечению бассейна. Крупные частицы, содержащиеся в шламе, склонны к оседанию в вертикальных и горизонтальных бассейнах. Поэтому необходима их периодическая остановка и очистка от осадка. Особенно склонны к оседанию крупные частицы доменного или фосфорного гранулированных шлаков, используемых для частичной замены глинистого компонента сырьевой шихты. Осадок из шлама схватывается и затвердевает в прочное камневидное состояние. Очистка таких бассейнов особенно трудоёмка. Для предотвращения или уменьшения оседания таких сырьевых шламов необходимо интенсивное перемешивание и барботирование сжатым воздухом, а также использование поверхностно-активных веществ - разжижителей- стабилизаторов суспензий сырьевых шламов. Расход сжатого воздуха на перемешивание составляет 0,003 – 0,0045 м³/мин на 1 м³ шлама.

Готовый сырьевой шлам перекачивается на шлампитатели вращающихся печей. Для внутривоздушной транспортировки шламов используют центробежные шламовые насосы 6 ФШ-7А производительностью 200 м³/ч, создающие напор до 6 МПа, а также углесосы 10У4 производительностью 350 м³/ч с напором 12 МПа.

На новых цементных заводах, построенных в последние десятилетия, используется поточное корректирование сырьевого шлама или муки. Это стало возможным в результате внедрения в практику заводов экспрессных методов анализа сырьевых материалов, точного весового дозирования компонентов усреднения сырья на усреднительных складах, гомогенизации шихты в силосах или шламбассейнах большой ёмкости. В настоящее время на цементных заводах для оперативного химического анализа сырьевых материалов, шлама или муки, клинкера используют 16 канальные спектрофотометры СРМ - 25, позволяющие за 15-20 минут получить точный анализ пробы по 16 оксидам. Применяют также спектрофотометры СРМ-20. В последние годы на цементных заводах России используют СРМ – 30, обеспечивающие непрерывный контроль порошкообразного материала с частотой 100-200 с на содержание 8 основных оксидов, внедрены радиационные приборы γ -влажмеры для определения влажности промежуточных и готовых шламов.

На заводах сухого способа гомогенизацию сырьевой муки производят в железобетонных или металлических силосах с пневматическим перемешиванием емкостью до 2000 м³. Оптимальным считается отношение высоты силоса к диаметру от 1,5:1 до 2:1. Воздух для перемешивания муки в силос подают снизу через керамические или металлические аэроплитки с воздухопроницаемостью 3-5 м³/ч на 1 м² плитки толщиной 1 см. Перемешивание сырьевой муки производится квадрантным, гейзерным и др. способами. В первом случае 55-60% плоского днища силоса уложено аэроплитками и разделено на 4 секции (квадранта). Под эти секции имеется индивидуальный подвод сжатого воздуха. Каждая секция поочередно по 15 мин работает с усиленной аэрацией. В этот момент под эту секцию подают 75% воздуха, а в другие три поступает 25%. Полная гомогенизация муки достигается за 1 час, расход воздуха при давлении 0,2 МПа - 12 м³/мин, электроэнергии - 2,7 МДж на 1 т муки (рисунок 3.18)

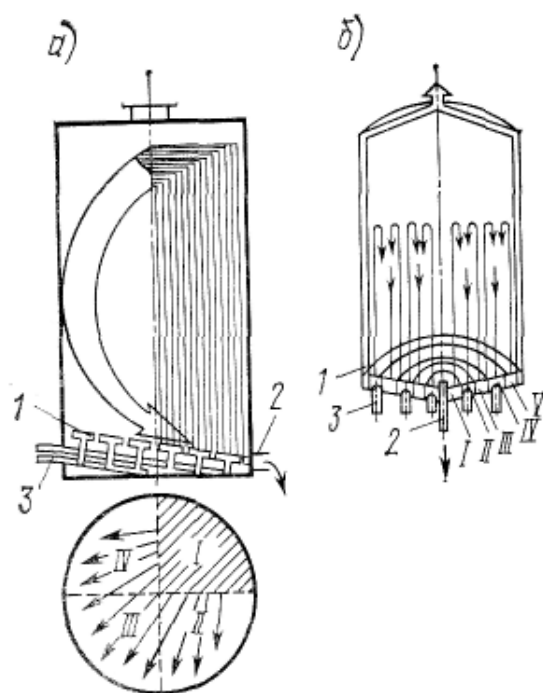


Рисунок 3.18 Силосы для гомогенизации сырьевой муки:

a — при квадрантном способе; *b* — при гейзерном способе; 1 — аэроплитки; 2 — разгрузочный патрубок силоса; 3 — трубки для подачи воздуха; I - V - секторы (секции) в днище силоса

При более экономичном гейзерном способе аэроплитки уложены в 5 концентрических секций с индивидуальным подводом воздуха. Воздух под большим давлением подается вначале в течение 5-10 минут под три нечетные секции, затем под две четные. Гомогенизация достигается быстрее – за 20 мин, расход воздуха – 20 м³/мин, электроэнергии – 1,8 МДж/ т муки.

Разработан также способ гомогенизации муки с использованием перемешивающей камеры. В шахте устанавливается спиральное загрузочное устройство в сочетании с небольшой перемешивающей камерой, размещенной в центре днища. Воздух для гомогенизации нагнетается только в небольшую перемешивающую камеру и расход электроэнергии снижается до 1,8 МДж/т муки.

В АО «Карагандацемент» установлены двухярусные силосы сырьевой муки диаметром 18 м. В верхнем ярусе емкостью 2000 м³ производится усреднение сырьевой муки после чего готовый материал выгружается в нижний ярус силосов емкостью 6000 м³. В двухярусных силосах можно проводить гравитационное перемешивание. В верхнем ярусе используется турбулентность, создаваемая изменением скорости материала в процессе разгрузки. При выгрузке материала из верхнего силоса скорость его опускания в центре выше, а по периферии уменьшается. В результате горизонтальные слои материала двигаются к центру и в процессе слива перемешиваются.

В сырьевом цехе используется АСУТП – автоматическая система управления технологическим процессом при приготовлении муки. В процессе помола сырьевой шихты проводится постоянная подкорректировка состава получаемой муки. Показания весовых дозаторов «Шенк» для известняка, суглинков и огарков поступают на пульт управления ЭВМ и анализируются по специальной программе. Если имеются небольшие отклонения в составе муки от заданной, то поступает команда на весовые дозаторы и они изменяют дозировку того или иного компонента шихты в необходимых пределах. Каждые 30 мин усредненная проба измельченной муки, отобранная автоматическим пробоотборником после мельницы, по пневмопочте направляется в лабораторию. Здесь на рентгеновском спектрофотометре СРМ – 25 за 15-20 мин определяется химический состав муки. Данные поступают на ЭВМ,

которая анализируя их передает затем команду на весовые дозаторы сырьевых мельниц 4,2x10 м. По результатам анализа вычислительная машина рассчитывает новые соотношения между сырьевыми компонентами, изменяет дозировку материалов в мельницы для правильного их питания и получения сырьевой смеси заданного состава.

На кафедре ТС и СМ ЮКГУ им. М Ауезова разработана и внедрена в производстве №1 АО «Карагандацемент» полупоточная схема корректировки сырьевого шлама. Было предложено изменить систему приготовления шлама, полностью отказавшись от корректировок в вертикальных бассейнах. Последние используются в качестве емкостей промежуточного дозирования. Для обеспечения работоспособности и надежности системы осуществлен ряд прогрессивных технологических решений, средств механизации и автоматизации, дистанционного управления, увеличена скорость слива шлама и мощность шламнасосов. Полупоточная схема позволила увеличить скорость поступления нормального откорректированного шлама в 2,5 – 3 раза за счет исключения операций усреднения и корректировки отдельных порций сырьевой смеси.

3.7 Свойства сырьевых шламов

Цементный сырьевой шлам является полидисперсной, полиминеральной системой, в которой твердая фаза представлена частицами известняка, кварца, глины и других материалов, а жидкая – водой. Влажность шламов в зависимости от природы сырьевых материалов колеблется в пределах 35-50%. Размер частиц твердой фазы изменяется в пределах от 1 до 100 мкм и более.

Грубодисперсная фаза составлена обычно кварцем, известняком, полевым шпатом, а тонкодисперсная - глинистыми минералами, гидратами двуокиси кремния, оксидов алюминия, железа и другими.

Известняково-глинистый сырьевой шлам состоит из крупных гидратированных частиц, приближающихся по своему строению к коллоидным частицам. Основой является твердое ядро, представляющее собой зерно известняка или кварца. На поверхности этих частиц, заряженных, как правило,

отрицательно, адсорбируются из водного солевого раствора молекулы воды и катионы различных металлов натрия, калия, кальция, магния. К поверхности твёрдого ядра могут притягиваться также расположенные поблизости мельчайшие частицы гидроксидов железа, алюминия и других веществ. Этот слой является первичным слоем противоионов на ядре (рисунок 3.19). Вокруг этой частицы располагаются более мелкие кристаллы глинистых минералов и других веществ, анионы, диполи воды. Этот слой называют диффузионным и он поддерживает общую электронейтральность коллоидной частицы.

Вода, адсорбирующаяся на поверхности ядра в пределах 4-40 своих молекулярных слоев (от 1 до 10 нм), является нежидкой. Пленка нежидкой воды, входящей в диффузный слой, обладает свойствами псевдотвёрдого тела. Она не способна увеличивать текучесть шлама. Значительная часть воды в диффузном слое является капиллярной, а остальная её часть – капельно – жидкой.

В структуре известняково – глиняного шлама (рисунок 3.20) избыточная вода располагается в пространстве между агрегатами, образуя водные прослойки различной толщины. Считают, что максимум подвижности (текучести) шлама соответствует максимальной толщине диффузного слоя.

В известняково-шлаковых сырьевых шламах ядром служат зёрна известняка и шлака. Ввиду отсутствия тонкодисперсной глинистой фазы диффузные оболочки на "мицеллах" очень незначительны. Вследствие этого может происходить быстрое оседание частиц шлака и загустевание шлама. Кроме этого частицы шлака взаимодействуя с водой гидратируют, схватываются и затвердевают. В вертикальных и горизонтальных бассейнах быстро образуются осадки, что требует частой их остановки и очистки.

На цементных заводах в зависимости от свойств сырьевых материалов готовится шлам оптимальной влажности и текучести. Влажность шлама зависит от природы сырья и тонкости помола. Минимальная влажность шлама определяется текучестью, необходимой для транспортирования суспензии по наклонным желобам и трубам. Излишняя влага в шламе увеличивает расход тепла на обжиг клинкера. Так, при мокром способе производства 35-40% тепла затрачивается на нагрев и испарение влаги из

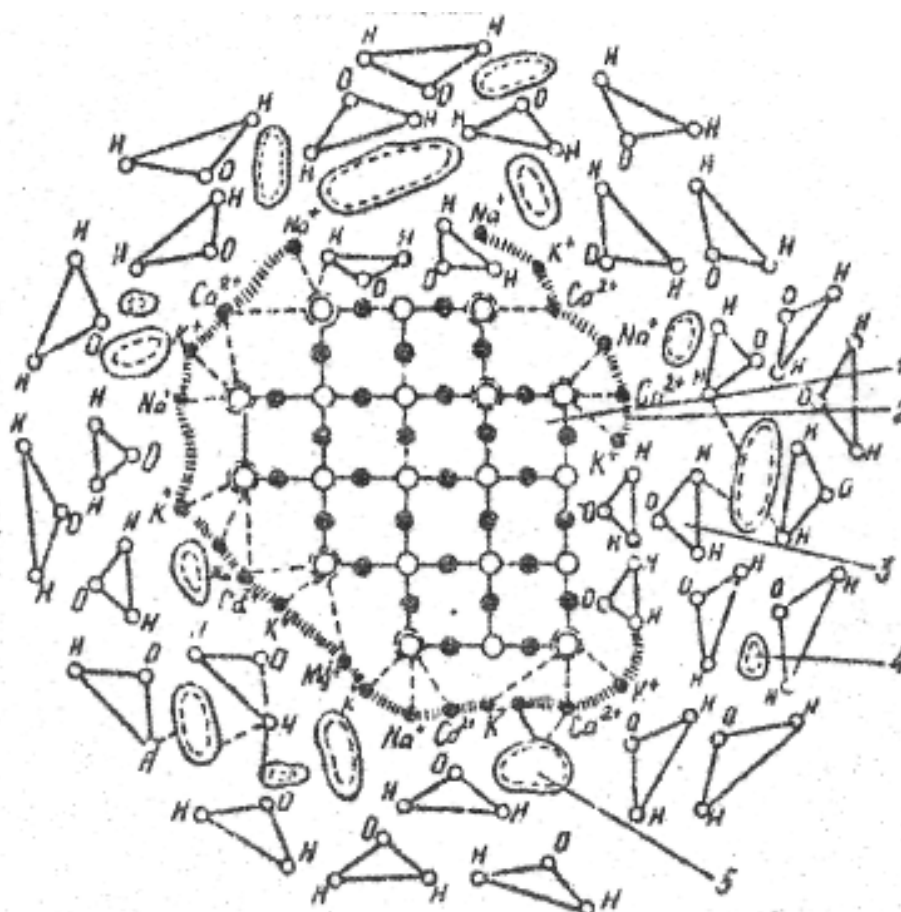


Рисунок 3.19 Схема строения крупной гидратированной частицы (агрегата) известняково-глинистого сырьевого шлама

- 1- кристаллическая решётка ядра; 2- адсорбционный слой; 3- диффузионный слой; 4- отрицательно заряженные глинистые частицы в диффузионном слое; 5 - положительно заряженные частицы гидроксида алюминия, контактирующие с поверхностью ядра

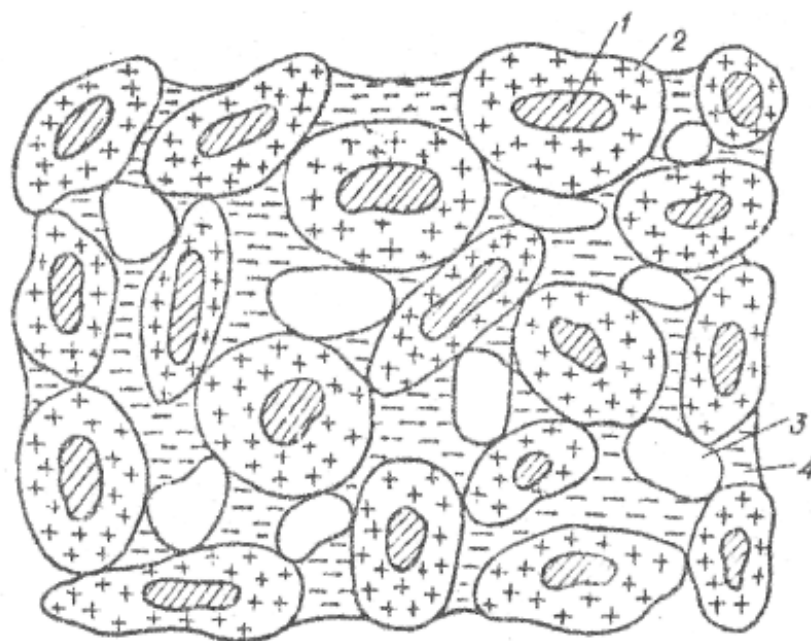


Рисунок 3.20 Схема структуры известняково-глиняного сырьевого шлама

1- ядро; 2- диффузная оболочка; 3- воздушные поры; 4- вода

шлама. Установлено, что каждый процент снижения влажности шлама при сохранении заданной текучести, уменьшает удельный расход топлива на 1-1,5% и увеличивает производительность печи примерно на 1,5 %.

Текучесть шлама определяется с помощью текучестемера Негинского (текучестемер МХТИ – ТН-2). Величина текучести составляет обычно 50-70 мм.

Для контроля за влажностью и вязкостью шлама на выходе из сырьевой мельницы устанавливают ротационные вискозиметры РВ-2. Принцип действия прибора основан на зависимости сопротивления вращению погруженного в шлам цилиндра от вязкости шлама. Для контроля влажности сырьевой смеси в потоке используются также гамма-влажномеры из серии радиоизотопных приборов ПРЖ-2М, ПР-1024. Принцип основан на изменении потока излучения гамма лучей в зависимости от плотности шлама.

Повышенное количество воды в сырьевом шламе влечёт за собой перерасход топлива на обжиг клинкера, снижает производительность вращающихся печей. Снизить влажность шлама можно путём механического обезвоживания или

введением химических добавок-разжижителей. Добавки вводят в мельницы при помоле сырья.

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

Характерной особенностью строения молекул ПАВ является дифильность, т.е наличие полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Гидрофильная группа (-COOH, -OH, -NO₂, -NH₂, -CONH₂, -SO₃H) обуславливает сродство ПАВ являются углеводородные алифатические или ароматические радикалы различной длины. Молекулы ПАВ избирательно адсорбируются поверхностью жидкости или твёрдого тела и снижают поверхностное натяжение.

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

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

По механизму действия их можно разбить на две разновидности:

неорганические и органические добавки.

Неорганические добавки включают несколько групп:

- 1) добавки с щёлочной реакцией (соли щелочных металлов и слабых кислот, карбонаты, фосфаты);
- 2) добавки с нейтральной реакцией (сульфаты металлов);
- 3) добавки с кислой реакцией, в основном углекислота;
- 4) добавки комбинированного действия, например щёлочная соль с углекислотой и др.

Органические добавки в зависимости от характера поверхностно – активных групп, обуславливающих их разжижающее действие, делятся на 4 класса:

- 1) добавки с преобладающим влиянием SO_3H – групп (лигносульфонатные разжижители и разжижители на основе сульфокислот и их солей);
- 2) добавки с преобладающим влиянием OH -групп (фенолсодержащие, танинсодержащие, гуматсодержащие разжижители, а также отходы сахарной промышленности);
- 3) добавки с совместным влиянием $-\text{SO}_3\text{H}$ и OH – групп и ионов металлов (щелочные соли органических и кремнийорганических кислот, композиции органических и неорганических соединений);
- 4) мылосодержащие добавки.

П.А. Ребиндер разделил разжижители на 3 класса: органические ПАВ, неорганические электролиты и смесь добавок 1 и 2 классов. Механизм разжижающего действия неорганических электролитов заключается в декоагулирующем действии одновалентных ионов в сырьевом шламе. При этом одновалентные ионы Na^+ , K^+ замещают двухвалентные ионы Ca^{2+} и образуется рыхлая коагуляционная структура с ослабленными связями в местах контактов. Подвижность, текучесть системы вследствие этого резко увеличивается.

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

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

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

В состав ЛСТ входят в основном кальциевые, натриево - аммониевые соли лигносульфоновых кислот и древесные сахара. Присутствуют также небольшие количества скипидара, фурфурола, формальдегида и др. Молекулярная масса лигносульфонатов в зависимости от степени полимеризации изменяется от нескольких тысяч до десятков тысяч единиц. ЛСТ представляет собой густую вязкую жидкость темно-коричневого цвета со специфическим запахом. На цементные заводы она поставляется в виде концентратов ЛСТ жидких с содержанием сухих веществ не менее 50%. Средняя плотность при 20°C равна 1,26-1,28 г/см³. Выпускаются также концентраты ЛСТ твёрдые с содержанием не менее 76 % сухих веществ, и порошкообразные (не менее 87%).

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

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

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

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

На кафедре ТС и СМ ЮКГУ им. М.Ауезова разработаны научные и технологические основы использования в цементной технологии комплексных полифункциональных добавок энергосберегающего действия для интенсификации помола сырья, глубокого водопонижения сырьевых шламов, регулирования его технологических, реологических, структурно-механических свойств и интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера. Разработаны высокоэффективные комплексные добавки тройного воздействия; позволяющие интенсифицировать помол сырья, снизить влажность сырьевого шлама на 10-20%, уменьшить расход топлива на обжиг клинкера и повысить производительность вращающихся печей. В качестве разжижителей изучены лигносульфонат магния – отход Кзылординского целлюлозно-картонного комбината, синтетические таннины –СПС, БНС, НК, дубовый, зольный отход производства капролактама (ЗОПК), кожсоки, ЛСТМ, ЛСТ, NaF, Na₂SiF₆, K₂CO₃ и др. Установлено, что весьма эффективным оказалось совместное действие на шлам добавок ПАВ и минерализаторов - фтористого и кремнефтористого натрия. Комплексные добавки снижают влажность шлама АО «Састобецемент» на 12-19% и оказывают минерализующее действие на процесс обжига клинкера. Влажность шламов других казахстанских заводов снижалась на 6-9%. При совместном действии на сырьевой шлам добавок ПАВ и электролитов возникает синергический эффект взаимного усиления разжижающего действия отдельных компонентов комплексной добавки

Глава 4 ОБЖИГ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ И ПОЛУЧЕНИЕ КЛИНКЕРА

4.1 Термические превращения компонентов сырьевой шихты

Важнейшим процессом в технологии портландцемента является обжиг сырьевой смеси и получение клинкера. В процессе обжига в сырьевой шихте происходит ряд физических и физико-химических превращений, в результате которых образуется клинкер, представляющий собой спекшиеся гранулы черного цвета диаметром 1-3 см. Минералогический состав клинкера коренным образом отличается от минералогического состава исходных сырьевых материалов, что обуславливает приобретение им совершенно новых, заданных нами свойств.

В процессе обжига сырьевой шихты происходит химическое взаимодействие основного оксида CaO с кислотными оксидами. Вначале реакции взаимодействия происходят в твердой фазе, затем при повышении температуры обжига появляется жидкая фаза и образование большей части клинкерных минералов происходит через жидкофазные реакции.

В зависимости от особенности приготовления сырьевых смесей различают четыре способа производства портландцемента: мокрый, сухой, полусухой и комбинированный. При мокром способе сырьевые материалы после их дробления тонко измельчают в мельницах в присутствии воды, получая текучую сметанообразную массу с содержанием воды 35-40% - сырьевой шлам. При сухом способе производства сырьевые материалы высушивают, а затем тонко измельчают. При мокром способе производства обжиг ведут в длинных вращающихся печах, при сухом - в коротких вращающихся в печах с запечными теплообменниками. Полусухой способ отличается от сухого тем, что сырьевая смесь перед обжигом гранулируется при влажности 10-14%. При комбинированном способе производства шлам, приготовленный по мокрому способу, обезвоживают на фильтрах до влажности 16-18% и подают на обжиг в печи в виде полусухой массы.

Каждый способ имеет свои достоинства и недостатки. В настоящее время основными способами в мировой цементной промышленности являются мокрый и сухой. Во всех странах клинкер стремятся получать по сухому способу, при котором

затраты топлива на 30-40% меньше, чем по мокрому и более высокие удельные съемы клинкера с объема печи.

В физических превращениях сырьевых шихт, приготовленных по мокрому и сухому способам, на начальной стадии обжига имеются различия. При дальнейшем обжиге, после полного высушивания шлама, физико-химические превращения материалов различий не имеют. При мокром способе производства используются длинные вращающиеся печи, в которых происходят все физико-химические процессы образования цементного клинкера. В печах сухого способа производства нагрев сырьевой муки и подготовительные процессы идут циклонных теплообменниках, окончательная декарбонизация материала и процессы спекания происходят во вращающейся печи.

В.Н.Юнг условно разделил длинную вращающуюся печь мокрого способа производства на 6 технологических зон: зона испарения или сушки, подогрева шихты, кальцинирования, экзотермических реакций, зона спекания и охлаждения.

Зона испарения или сушки по протяженности занимает около 1/3 длины печи. В этой зоне сырьевой шлам нагревается отходящими дымовыми газами до температуры около 70-80°C и разжижается. Затем после потери значительного количества воды комкуется в крупные комья, затем гранулируется. Происходит интенсивная сушка материала. Интенсивной сушке материала способствует его налипание на цепные завесы. Подсушенный шлам отстает от цепей, комкуется и за счет вращения печи начинает гранулироваться. В конце зоны материал нагревается до 180 – 200°C. Влажность материала, выходящего из зоны цепей, должна быть не менее 8-10%. При более низкой влажности возникает опасность выгорания цепей и истирания материала, что приведет к повышению пылевыноса из печи.

Во второй зоне – зоне подогрева, занимающей около 30% длины печи, материал нагревается до 800-850°C. При температурах 450 – 500°C из глинистых минералов удаляется большая часть кристаллохимической воды и появляются свободные оксиды кальция и кремния в результате взаимодействия которых образуются промежуточные соединения различного состава. Поверхность кристаллов кальцита покрывается чешуйками промежуточных соединений. На зернах кварца также образуется кайма новообразований, представляющая собой CS , CA , C_3S_2 , C_2MS_2 и

др. Присутствуют также небольшие количества соединений сложного состава $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$; $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaCO}_3$; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4$; $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и др. В обжигаемом материале также присутствуют зерна кальцита, α -кварца, тридимита, аморфизованное глинистое вещество.

В зоне кальцинирования, протяженность которой составляет 20 – 25% длины печи, температура материала повышается с 850°C до 1100°C . В этой зоне завершается процесс диссоциации карбонатов кальция и магния. В материале появляется значительное количество свободной CaO , т.к. скорость диссоциации CaCO_3 больше скорости связывания CaO в клинкерные минералы. Скорость реакций образования минералов определяется скоростью диффузии ионов кальция через слой новообразований на частицах кислотных оксидов. В обжигаемом материале наряду с промежуточными соединениями, образовавшимися в зоне подогрева, присутствуют β - C_2S , α - C_2S , C_3A , C_6AF . Максимальное содержание CaO в обжигаемом материале приходится на конец зоны кальцинирования и составляет 12 – 35%.

В зоне экзотермических реакций температура материала повышается с 1100°C до 1300°C . Зона занимает 5-7% длины печи. В зоне экзотермических реакций происходит образование основных количеств трехкальциевого алюмината, четырехкальциевого алюмоферрита и белита, завершается процесс твердофазового спекания клинкера. Количество свободной извести в материале уменьшается, величина потерь при прокаливании приближается к нулю. Количество связанной SiO_2 приближается к максимуму. Оксид кальция взаимодействует с минералами низкой степени насыщения известью – CA , CS , C_5A_3 и др. с образованием более высокоосновных минералов – C_2S , C_3A , C_4AF равновесного состава. Образовавшиеся ранее промежуточные соединения распадаются. Происходит образование твердых растворов – NC_8A_3 , KC_8A_3 , $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$. Алит образуется в количестве 5 – 15%. Несвязанный оксид магния образуется в виде крупных кристаллов периклаза. В конце зоны экзотермических реакций в материале происходит образование эвтектического расплава. Реакции образования клинкерных минералов в этой зоне происходят с выделением теплоты в количестве около 1760 кДж/кг клинкера, вследствие чего температура материала на коротком участке печи увеличивается на $200\text{--}300^\circ\text{C}$. В современных мощных вращающихся печах вследствие

циркуляции летучих примесей и образования значительного количества промежуточных соединений содержание СаО свободной в материале редко превышает 15%, а зона экзотермических реакций исчезает, накладываясь на зону кальцинирования.

Материал в этой зоне находится в виде гранул размером 2-10 мм. Окраска материала изменяется из светло-коричневой в светло-серую, т.к. оксид железа связывается в алюмоферриты кальция. Размеры кристаллов минералов составляют 0,5-10 мм. В конце зоны, когда в системе увеличивается содержание расплава, гранулы материала становятся пластичными. На границе зоны кальцинирования и экзотермических реакций возникает световой контраст. Обусловлено это тем, что в зоне экзотермических реакций на очень коротком промежутке печи температура материала быстро увеличивается на 200-300°С вследствие экзотермических реакций образования минералов. Температура материала в зоне кальцинирования поднимается медленно, ввиду потребления значительного количества тепла на эндотермические реакции разложения СаСО₃. При резком повышении температуры материала в зоне экзотермических реакций повышается светоизлучение в результате чего на границе двух зон возникает хорошо видимый световой контраст.

В зоне спекания, занимающей 10-15% длины печи, температура материала повышается с 1300°С до 1450°С и понижается затем до 1300°С. Образовавшиеся ранее минералы С₃А, С₅А₃, С₂F, С₄АF, легкоплавкие примеси сырьевой смеси и MgO переходят в состав жидкой фазы. В твердой фазе остаются в основном С₂S, СаО и образовавшийся в предыдущей зоне С₃S.

Спекание портландцементного клинкера происходит в результате 3 основных процессов, частично или полностью налагающихся друг на друга: 1) плавления - перехода компонентов сырьевой шихты из твердой фазы в жидкую и растворения в расплаве ионов реагирующих компонентов; 2) диффузии ионов – переходе в расплаве ионов реагирующих компонентов от мест их перехода в расплав к местам образования новых твердых фаз; 3) кристаллизации – образования твердых фаз из расплава.

Реакции образования алита и кристаллизации его из расплава происходят следующим образом: С₂S и СаО растворяются в расплаве и при взаимодействии между собой образуют С₃S. Растворимость алита в расплаве низкая. Поэтому он выделяется из

него в виде мелких кристаллов, которые затем увеличиваются в размерах. Вследствие этого концентрация C_2S и CaO в расплаве уменьшается и в нем растворяются их новые порции. Процесс продолжается практически до полного связывания CaO свободной. Материал находится в зоне спекания 20-30 минут. В несвязанном состоянии могут остаться 1-2% SiO_2 и 0,5-2% CaO . Это может быть обусловлено несколькими причинами: неоднородностью состава сырьевой смеси ввиду недостаточной гомогенизации; наличием крупных включений, не успевших прореагировать; недостаточной температурой и продолжительностью обжига. Кинетика процесса алитообразования зависит от скорости растворения CaO и свойств расплава: вязкости и поверхностного натяжения. Вязкость расплава определяет условия полного обмена между растворяющимися и кристаллизующимися фазами. Величина поверхностного натяжения определяет механизм реакции на границе кристалл – расплав.

Количество жидкой фазы, образующейся в материале в зоне спекания, составляет 15-35%. Плавление начинается в поверхностных слоях и постепенно распространяется внутрь гранулы. При вращении печи материал перекачивается и мелкие гранулы и зерна слипаются в более крупные.

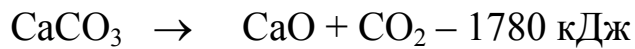
В короткой зоне охлаждения, занимающей 2-4% длины печи, температура клинкера медленно охлаждается с 1300 до 1100-1000 °С. В зоне охлаждения часть жидкой фазы кристаллизуется в виде клинкерных минералов C_3A , C_4AF , C_2S , MgO и в небольшом количестве C_3S , а часть не успев закристаллизоваться застывает в виде клинкерного стекла. В процессе охлаждения возможен распад твердых растворов клинкера. В случае медленного охлаждения возможен переход $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$, что вызывает саморассыпание клинкера в мелкий порошок. Это вредное явление, т.к. $\gamma-C_2S$ при обычных температурах вязкими свойствами не обладает. Этот распад предотвращают быстрым охлаждением клинкера.

Изменения сырьевых компонентов при нагревании

При нагревании отдельные сырьевые компоненты претерпевают ряд превращений. Свободный кремнезем, находящийся в виде β -кварца при нагревании переходит в α -кварц, затем в α -тридимит и α -кристобалит. Водные гидраты глинозема – гиббсит, байерит, диаспор при нагревании претерпевают ряд изменений с

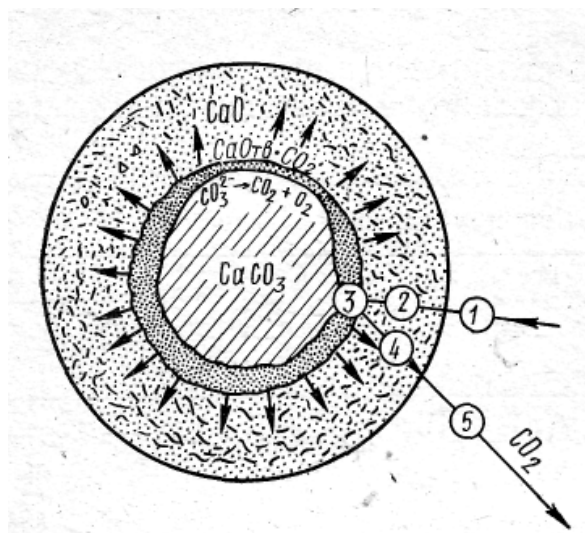
образованием при 1200°C $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Глинистые минералы – каолинит, галлуазит, монтмориллонит – при нагревании до $50\text{-}100^{\circ}\text{C}$ теряют механически примешанную воду, от 100 до 300°C – адсорбционную, при температурах $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$ – основное количество кристаллизационной воды. Безводный остаток распадается на отдельные оксиды, каждый из которых претерпевает далее собственные полиморфные превращения. При нагревании мела и известняка в температурном интервале $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$ происходит превращение арагонита в кальцит. Диссоциация кальцита начинается около 600°C . На разложение 1 кг известняка затрачивается 1780 кДж тепла:



Диссоциация магнезита происходит при температурах $500\text{-}700^{\circ}\text{C}$, доломита – при $600\text{-}900^{\circ}\text{C}$. Интенсивная диссоциация карбоната кальция идет при температурах $900\text{-}1100^{\circ}\text{C}$. В присутствии фторидов и хлоридов температура диссоциации снижается на $30\text{-}120^{\circ}\text{C}$, а скорость – возрастает. Оксиды алюминия, кремния и железа в больших количествах также ускоряют реакцию диссоциации CaCO_3 . Аналогично действуют карбонаты калия, натрия, хлористый натрий и триполифосфат натрия.

Диссоциация кальцита является комплексной реакцией. На начальной стадии происходит распад ионов CO_3 по схеме $\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2$. Вначале молекулы CO_2 адсорбируются остающейся твердой фазой с образованием комплексов $(\text{CaCO}_3)_{\text{тв.}} \rightarrow (\text{CaO}_{\text{тв.}} \cdot \text{CO}_2)_{\text{адс.}}$. Затем молекулы CO_2 десорбируются и покидают решетку кристалла CaCO_3 (Рисунок 4.1).



Кинетика процесса

Рисунок 4.1 Схема диссоциации зерна CaCO_3

диссоциации CaCO_3 определяется скоростью протекания двух его стадий, образования зародышей кристаллов CaO и их диффузионного роста.

Диссоциация доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ протекает в две стадии:

1) при 730°C идет реакция разложения и диссоциации



2) при 910°C происходит диссоциация CaCO_3 .

4.2 Реакции в твердом состоянии

Все клинкерные минералы кроме алита образуются в результате твердофазовых взаимодействий. Содержащиеся в кристаллических решетках сырья H_2O , OH , CO_2 при нагревании материала удаляются. Появляются вакантные места, обуславливающие высокую активность кристаллических решеток. С повышением температуры материала происходит интенсивное тепловое движение структурных элементов кристаллов, которое сопровождается «обменом мест». В начале это приводит к исправлению дефектов строения монокристаллов, а затем к взаимодействию кристаллов различных компонентов друг с другом. Результатом этого явления является укрупнение кристаллов существующих фаз и образование кристаллов новых химических соединений между ними (Рисунок 4.2)

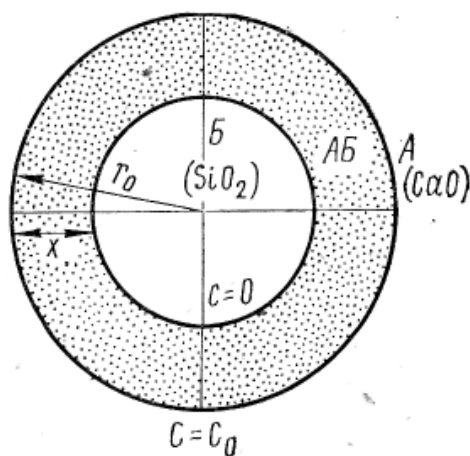


Рисунок 4.2 Схематическое изображение процесса...

При протекании твердофазовых реакций наиболее активным («покрывающим») компонентом является CaO, а при отсутствии оксида кальция «покрывающим» компонентом служит более легкоплавкий.

Наиболее распространенной формой уравнения, описывающего кинетику твердофазового взаимодействия с диффузионным контролем, является уравнение Яндера:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \gamma})^2 = k^1 \cdot \tau,$$

Где γ - степень превращения «покрывающего» компонента;

k^1 - константа, учитывающая коэффициент диффузии;

τ - длительность реакции в ч.

Для реакции клинкерообразования степень превращения определяется количеством ещё несвязавшегося CaO. При степени превращения более 0,8, когда толщина слоя новообразований возрастает и диффузия сквозь него замедляется, следует применять уравнение Будникова-Гинстлинга :

$$1 - 2/3\gamma - \sqrt[3]{(1 - \gamma)^2} = k^1 \cdot \tau.$$

Если лимитирующей стадией реакции является не только диффузия, но и химическая реакция, наиболее достоверно уравнение Таммана:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \gamma} = k^1 \cdot \tau.$$

В портландцементных сырьевых смесях твердофазовые реакции протекают в температурном интервале 400-1250°C; при более высоких температурах появляется жидкая фаза. Вследствие микронеоднородности состава сырьевой смеси отдельные частицы расплава появляются уже при 500-700°C.

При реакциях в твердой фазе происходят: дегидратация глинистых минералов, декарбонизация карбонатов кальция и магния, образование промежуточных продуктов взаимодействия CaO с кислотными оксидами – CS, C₂F, C₃S₂, C₂AS, C₅A₃ и др. и формирование основного количества клинкерных минералов – C₂S, C₃A, C₄AF, и частично C₃S. В температурном интервале 600-800°C происходит образование C₂S, C₃S₂, C₂AS, C₅A₃, C₃MS₂ и др.

При температурах 850-1050°C низкоосновные силикаты и алюминаты кальция насыщаются до более высокоосновных. Образуются также промежуточные соединения CMS, CMS₂, C₃MS₂, C₃MS₂ и др.

Экзотермические реакции образования клинкерных минералов протекают в интервале температур 1050-1250°C. К моменту появления расплава в портландцементном клинкере присутствуют

образовавшиеся в результате твердофазовых реакций C_2S , C_5A_3 , C_3A , C_4AF , 10-15% C_3S , периклаз и несвязанная CaO .

При дальнейшем повышении температуры в обжигаемом материале появляется расплав – жидкая фаза.

4.3 Реакции, протекающие с участием жидкой фазы

При температурах свыше $1250^\circ C$ в обжигаемом материале появляется жидкая фаза в количестве 15-35%. Внешним признаком жидкофазного спекания является резкое уменьшение пористости и увеличение плотности клинкера. Конечная пористость промышленных клинкеров составляет 10-30%. По теории жидкофазового спекания различают три стадии процесса: 1) перегруппировка частиц в результате их пластического течения совместно с жидкой фазой; 2) заполнение пор в результате реакций минералообразования; 3) рекристаллизация с образованием жесткого скелета.

На первой стадии процесса применимо кинетическое уравнение У.Кингери:

$$\Delta l/l_0 = 1/3 \Delta v/v_0 = A\tau^{1+x},$$

Где $1 + x > 1$, т.к. размеры пор в процессе спекания уменьшаются. Связь между усадкой и σ , η , l , r и τ выражается уравнением:

$$\Delta l/l_0 = 1/3 \Delta v/v_0 \approx 9\sigma\tau/4\eta r$$

где σ - поверхностное натяжение;

η - вязкость;

l - начальная длина тела;

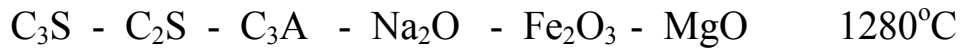
r - радиус частиц;

τ - время.

Анализ уравнений показывает, что интенсифицировать процесс жидкофазного спекания можно снижением вязкости расплава и уменьшением размера твердых частиц, увеличением количества жидкой фазы и повышением коэффициента диффузии.

Количество жидкой фазы. Температурный минимум при котором образуется жидкая фаза по данным Гансена составляет:

$C_3S - C_2S - C_3A$	$1455^\circ C$
$C_3S - C_2S - C_3A - Na_2O$	$1430^\circ C$
$C_3S - C_2S - C_3A - Fe_2O_3$	$1340^\circ C$
$C_3S - C_2S - C_3A - MgO$	$1375^\circ C$
$C_3S - C_2S - C_3A - Fe_2O_3 - MgO$	$1300^\circ C$



Дальнейшее понижение температуры образования эвтектического расплава происходит лишь в незначительной степени независимо от видов примесей к сырью, и независимо от состава спекание реальных сырьевых смесей цементного производства начинается при температурах 1260-1280°C.

По убыванию флюсующего действия оксиды можно расположить в следующий ряд: $Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow MgO$

В реальных смесях в период спекания вначале расплав образуется вследствие появления легкоплавких эвтектик между алюминатами, алюмоферритами и второстепенными составляющими оксидами.

При 1400°C алюминаты и ферриты расплавляются полностью и алюмоферритный расплав растворяет некоторое количество C_2S и свободной извести. Количество образовавшегося расплава зависит от содержания в смеси Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO и щелочей, соотношения между Al_2O_3 и Fe_2O_3 , поскольку это соотношение определяет, какие соединения выделяются: C_3A , C_4AF или C_2F , а также от температуры расплава.

Количество жидкой фазы для четырехкомпонентной системы с различными величинами глиноземного модуля и температуры можно приближенно рассчитать по формулам:

$$p < 1.38 \qquad p > 1.38$$

Температура °C:

$$1338 m_{ж} = 6.1 Fe_2O_3 + MgO + R_2O; \quad m_{ж} = 8.5 Al_2O_3 - 5.22 Fe_2O_3 + MgO + R_2O;$$

$$1400 m_{ж} = 2.95 Al_2O_3 + 2.20 Fe_2O_3 + MgO + R_2O;$$

$$1450 m_{ж} = 3.00 Al_2O_3 + 2.25 Fe_2O_3 + MgO + R_2O;$$

В зависимости от состава сырьевой смеси количество жидкой фазы может колебаться от 15 до 30%, но чаще составляет 20-30%.

Количество расплава заметно увеличивается при температуре около 1400°C, когда полностью расплавляются Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Повышение температуры до 1450°C способствует при росту расплава лишь на 1-2%. Однако для вязкости расплава и создания лучших условий для кристаллизации необходимо довести температуру до 1450°C.

Строение расплава. Жидкая фаза портландцементного клинкера в интервале температур от 1400 до 1500°C не является истинным раствором. Она представляет собой структурированную жидкость, поскольку содержит некоторое количество агрегатов (кристаллов, сиботаксических групп и т.п.), присутствие которых обусловлено

химической природой расплава. Каркасная структура расплава складывается из кремнекислородных радикалов $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ионов Ca^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} . Ионы Al^{3+} и Fe^{3+} существуют в виде комплексов с четверной $[\text{MeO}_4]^{5-}$ или шестерной $[\text{MeO}_6]^{9-}$ координацией. В четверной координации они проявляют кислотные, а в щелочной-основные свойства. Связь $\text{Me}=\text{O}$ значительно сильнее при четверной координации, поэтому комплекс $[\text{MeO}_4]^{5-}$ перемещается в расплаве в недиссоциированном виде, а комплекс $[\text{MeO}_6]^{9-}$ диссоциирует на Me^{3+} и 6O^{2-} , обладающие высокой подвижностью. В расплаве существует кислотно - основное равновесие между различными координационными формами амфотерных элементов.

При увеличении содержания щелочных и щелочноземельных элементов в расплаве увеличивается количество малоподвижных комплексов $[\text{MeO}_4]^{5-}$ и увеличивается вязкость расплава, при этом снижается коэффициент диффузии, замедляется процесс массопереноса. При увеличении количества р- элементов (S, P, B, F, Cl) происходит диссоциация части комплексов $[\text{MeO}_4]^{5-}$, вязкость расплава снижается, интенсифицируется массоперенос и повышается коэффициент диффузии.

Свойства расплава. Вязкость η клинкерного расплава в истинно жидком его состоянии определяется подвижностью наиболее крупных его структурных элементов: чем крупнее анионные комплексы, тем они менее подвижны и тем выше вязкость. Повышение температуры вызывает диссоциацию сложных ионов на более простые, что сопровождается значительным понижением вязкости расплавов. При снижении температуры группировки $[\text{SiO}_4]^{4-}$ полимеризуются в диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ цепочки $[\text{Si}_n\text{O}_{2n}]^{y-}$, а при повышении температуры цепочки и диортогруппы распадаются. Зависимость вязкости от температуры подчиняется экспоненциальному уравнению Френкеля:

$$\eta = A e^{U/RT}$$

где A - константа;

U - энергия активации вязкого течения;

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура, К.

В.В.Тимашеву и А.П.Осокину удалось связать влияние s- и р- электронов с величиной их электроотрицательности (рисунок 4.3).

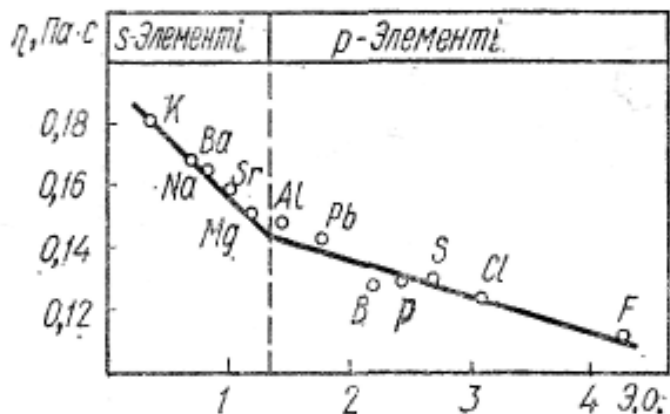


Рисунок 4.3 Влияние электроотрицательности S- и p- элементов на вязкость клинкерного расплава

Повышение электроотрицательности от K^+ к Mg^{2+} снижает вязкость с 0,18 до 0,15 Па·с. При введении d- элементов вязкость повышается в ряду $Mo \rightarrow W \rightarrow V \rightarrow Cr \rightarrow Ti \rightarrow Co \rightarrow Ni$, т.е. с уменьшением степени окисления элементов, что соответствует ослаблению их кислотных свойств.

Щелочные элементы увеличивают количество жидкой фазы, но на процесс алитообразования они положительно влияют лишь в количествах, не превышающих 0,2-0,3%; при более высоком их содержании процесс алитообразования тормозится из-за повышения вязкости расплава. Отрицательное влияние Na_2O и K_2O может быть компенсировано повышением MgO , а также сульфатов. Увеличение глиноземистого модуля смеси приводит к повышению вязкости (рисунок 4.4).

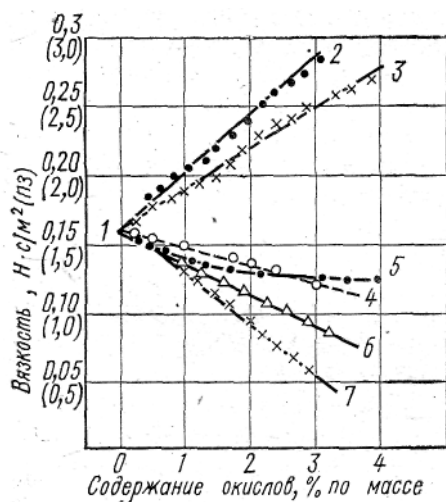


Рисунок 4.4 Влияние глиноземистого модуля на вязкость клинкерного расплава

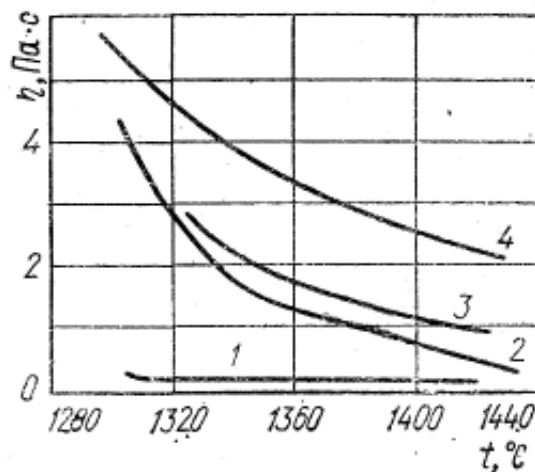


Рисунок к4.5 Изменение вязкости насыщенного при 1450°C клинкерного расплава

Вязкость насыщенного расплава изменяется при растворении в нем некоторых соединений (рисунок 4.5).

Вязкость расплава снижается в присутствии 2-3% Cr_2O_3 и TiO_2 , а также 1-2% CaF_2 и CaCl_2 . Пятиоксид фосфора (P_2O_5) вызывает повышение вязкости расплава. Повышение оптимальных количеств содержания оксидов приводит к увеличению вязкости расплавов и их кристаллизации.

Поверхностное натяжение σ является вторым важным фактором, влияющим на процесс апитообразования, определяющее химическое взаимодействие на границе жидкость-кристалл.

С ростом электроотрицательности поверхностное натяжение S-элементов повышается, а р-элементов падает (рисунок 4.6).

С увеличением кислотности d-элементов наблюдается тенденция к уменьшению поверхностного натяжения. Увеличение поверхностного натяжения приводит к повышению реакционной способности, т.к. чем выше поверхностное натяжение расплава, тем лучше он проникает в твердые частички и оказывает диспергирующее влияние. Повышение температуры ведет к уменьшению σ . Диффузия отдельных ионов также влияет на процесс



Рисунок 4.6 Влияние электроотрицательности S- и р-элементов на поверхностное натяжение клинкерного расплава..

алитообразования. Между коэффициентом диффузии и вязкостью существует взаимосвязь:

$$D_{\text{Ca}} \sim 1/\sqrt{\eta}$$

При температурах, характерных для клинкерных расплавов, коэффициенты диффузии имеют следующие значения: $D_{Ca}=5.3 \cdot 10^{-5}$; $D_{Fe}=5/7 \cdot 10^{-6}$; $D_{Al}=2.4 \cdot 10^{-6}$; $D_{Si}=4.7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Растворение в насыщенном при температуре 1450°C клинкерном расплаве оксидов MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 сопровождается понижением его поверхностного натяжения от 0.58 до 0.35 Н/м (рисунок 4.7), т.е. для ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , $[\text{SO}_4]^{2-}$ характерна высокая поверхностная активность. Оксиды P_2O_5 и Cr_2O_3 также способствуют понижению σ , а TiO_2 проявляет слабую поверхностную активность в клинкерном расплаве. При растворении в клинкерном расплаве повышенных количеств Na_2SO_4 и K_2SO_4 происходит микрорасслоение (ликвация) жидкой фазы. Особенно сильно влияют на появление ликвационных зон такие элементы как F, Cl, S. Образуются высокоподвижные солевые расплавы, которые выполняют функцию транспортной фазы для ионов кальция, диффундируют в области, обогащенные кремнеземсодержащими компонентами, где происходит образование и кристаллизация **алита**.

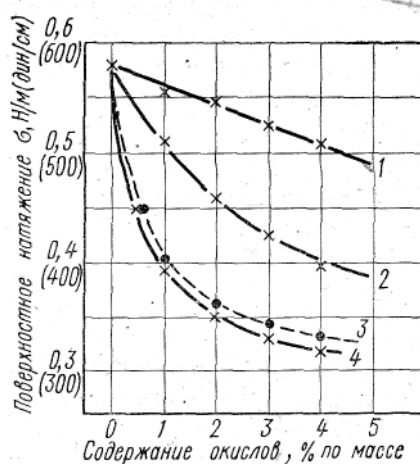


Рисунок 4.7 Изменение поверхностного натяжения в расплаве в зависимости от вида и количества растворенных модифицирующих веществ: Оксиды: 1 — MgO ; 2 — Na_2O ; 3 — SO_3 ; 4 — K_2O .

Плотность ρ насыщенного при 1450°C клинкерного расплава при повышении температуры снижается. Так при увеличении температуры с 1450 до 1550°C величина ρ снизилась с 3020 до 2840

кг/м³, что связано с увеличением числа вакансии и их размера в жидкости, т.е. с возрастанием свободного объема в расплаве.

Таким образом, на стадии перегруппировки частички обжигаемого материала вступают в произвольные контактные взаимодействия и соединяются друг с другом за счет поверхностного натяжения расплава (0.5-0.6 Н/м). От этой стадии процесса зависит гранулометрический состав клинкера. Оксиды, способствующие снижению поверхностного натяжения (SO₃, K₂O, Na₂O, Sr₂O₃), отрицательно влияют на агрегирование и образование обмазки в печи.

Процессы растворения и кристаллизации. При растворении мелких кристаллов CaO и C₂S и других минералов в жидкой фазе на их поверхности образуется адсорбционный (пограничный) слой жидкости, насыщенный по отношению к растворяющимся оксидам. Скорость дальнейшего растворения кристалла зависит от скорости отвода из адсорбционного слоя расплава ионов, поступающих в него из кристалла, т.е. скорость растворения кристалла определяется: 1) кинетикой химического взаимодействия расплава с кристаллом на поверхности раздела этих фаз с переходом структурных элементов кристалла в пограничный слой и 2) кинетикой диффузии перешедших в расплав ионов в пограничном слое - скоростью отвода ионов от растворяющегося кристалла.

Скорость растворения плотных частиц CaO и C₂S удовлетворительно описывается уравнением Нернста:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D \frac{A(C-C_0)}{S}$$

где m - масса кристалла;

τ - время перехода;

D - коэффициент диффузии;

S - толщина пограничного слоя расплава;

A - площадь поверхности кристалла;

C_0 , C - концентрации компонента в основном и насыщенном расплавах.

Скорость растворения частиц CaO в клинкерном расплаве составила $7.2 \cdot 10^{-6}$ см/с, а частиц C₂S - $2.36 \cdot 10^{-6}$ см/с, т.е. скорость растворения CaO в 3-4 раза превышает скорость растворения C₂S. При снижении вязкости расплава скорость растворения возрастает. В присутствии Na⁺ и K⁺ скорость растворения возрастала в несколько раз. В расплавах, содержащих K₂SO₄ или Na₂SO₄, скорость растворения C₂S в 3-5 раз превышала скорость

растворения CaO. Более интенсивное растворение C_2S по сравнению с CaO наблюдалось также и в расплавах, одновременно содержащих MgO, Na_2O или K_2O . Скорость растворения частиц снижается с уменьшением их размеров.

Таким образом, в расплаве происходит растворение CaO и C_2S , их взаимодействие с образованием C_3S , а затем кристаллизация алита. Процесс кристаллизации расплава с выделением C_3S проходит последовательно три основных стадии: 1) пересыщение жидкой фазы соответствующими оксидами, 2) образование центров кристаллизации, 3) рост кристаллов.

При получении клинкера в интервале температур от 1450 до 1500 °С основной фазой, кристаллизующейся в расплаве, является трехкальциевый силикат. Преимущественное выделение C_3S происходит до тех пор, пока расплав остается пересыщенным по отношению к CaO. С уменьшением свободной CaO начинается перекристаллизация через жидкую фазу несовершенных кристаллов C_2S и MgO. Кристаллизация C_3A и $C_6A_xF_y$ начинается ниже 1350 °С. В этот период возможно выделение небольших количеств неравновесных фаз: C_5A_3 , C_2AS , $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, NC_8A_3 . Кристаллизация эвтектики при низких температурах сопровождается выделением 3-5% мелкокристаллических C_3S и C_2S . Остаточное количество (весьма небольшое) не успевшей закристаллизоваться жидкой фазы может образовать стекло.

Кристаллы C_3S , образовавшиеся при жидкостном спекании, имеют более правильную форму, чем возникшие при твердофазовых реакциях.

Во вращающейся печи длительность жидкостного спекания составляет 20-35 минут. Так как алит образуется в основном в жидкой фазе, в которой содержится много других элементов, в его кристаллическую решетку внедряются ионы Al^{3+} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ . В кристаллы алита иногда вкраплены зерна белита и свободной извести.

В результате усадки при жидкофазовом спекании формируются гранулы клинкера, имеющие пористость 17-32%. Примерное распределение пор по размерам, мкм: более 10-30 - 55%; 1-10 - 15-30%; 0,1-2 - 6-18%; 0,004-0,1 - 15-35%. Кристаллы минерала C_3S размером 10-60 мкм в разрезе имеют форму

гексагональных пластин, а кристаллы C_2S размером 10-100 мкм - округлую форму.

Наиболее благоприятными для работы печей являются клинкера, содержащие 23-28% жидкой фазы. Они имеют мелкую равномерную гранулометрию, способствуют образованию устойчивой обмазки. Клинкера, содержащие 15-20% жидкой фазы, требуют более высокой температуры обжига, трудно образуют обмазку, снижают производительность печей. Клинкера с высоким содержанием жидкой фазы, образуют свары в печи.

На стадии охлаждения в спекшихся гранулах протекают процессы, оказывающие значительное влияние на свойства клинкера и цемента.

Из расплава первыми выкристаллизовываются C_3S и C_2S , а алюминаты и алюмоферриты, как более легкоплавкие, кристаллизуются при более низкой температуре.

При одном и том же химическом составе клинкер может иметь разный фазовый состав. По данным Ф.М. Ли и Т. Паркера, зависимость минералогического состава клинкера от скорости охлаждения, характеризуется величинами, приведенными в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Зависимость минералогического состава клинкера от скорости охлаждения.

Минералы	Состав клинкера, % при охлаждении			
	медленном	быстром	среднем	резком
C_3S	59,8	65,2	65,2	70
C_2S	18,5	9,2	14,2	5-4
C_3A	12,8	-	8,0	-
C_4AF	6,1	-	6,1	-
Стекло	-	22,4	3,8	21,6

Скорость охлаждения влияет не только на минералогический состав, но и на структуру клинкера. При быстром охлаждении образуются мелкие кристаллы с четкими гранями. Наиболее благоприятно равномерное распределение минералов, желательно, чтобы алит кристаллизовался в виде вытянутых в длину кристалликов.

При медленном охлаждении клинкера могут возникнуть нежелательные явления: 1) кристаллизация MgO в виде периклаза, что может повлечь за собой неравномерность изменения объема; частичный переход C_2S в $\gamma - C_2S$, что обуславливает снижение гидравлической активности; 3) частичное разложение алита. Цементы из медленноохлажденных клинкеров при высоком КН характеризуются ложным схватыванием и низкой начальной прочностью.

4.4 Влияние различных технологических факторов на процессы обжига клинкера

На процессы, протекающие при обжиге сырьевых смесей, влияют как заведомо присущие сырью свойства (химический и минералогический состав сырья, температурный интервал плавления, вид и количество примесей и др.), так и ряд переменных параметров не менее существенно сказывающихся на эффективности трансформации сырье - клинкер, но поддающиеся регулированию (коэффициент насыщения и модульные характеристики, дисперсность и гранулометрия, скорость и температура нагрева и т.д.). Степень влияния перечисленных факторов на кинетику процесса клинкерообразования рассматривается ниже.

Влияние химического состава сырьевых смесей. Увеличение скорости роста прочности цемента может быть достигнуто при получении клинкера с высоким содержанием алита, а в ранние сроки твердения - и C_3A , что возможно при обжиге сырьевых смесей с высоким содержанием CaO , т.е. с высоким КН. Но при высоком КН спекаемость клинкера ухудшается. Увеличение силикатного модуля n снижает реакционную способность сырьевой смеси. Между КН и количеством связанной извести существует почти прямолинейная зависимость (рисунок 4.8).

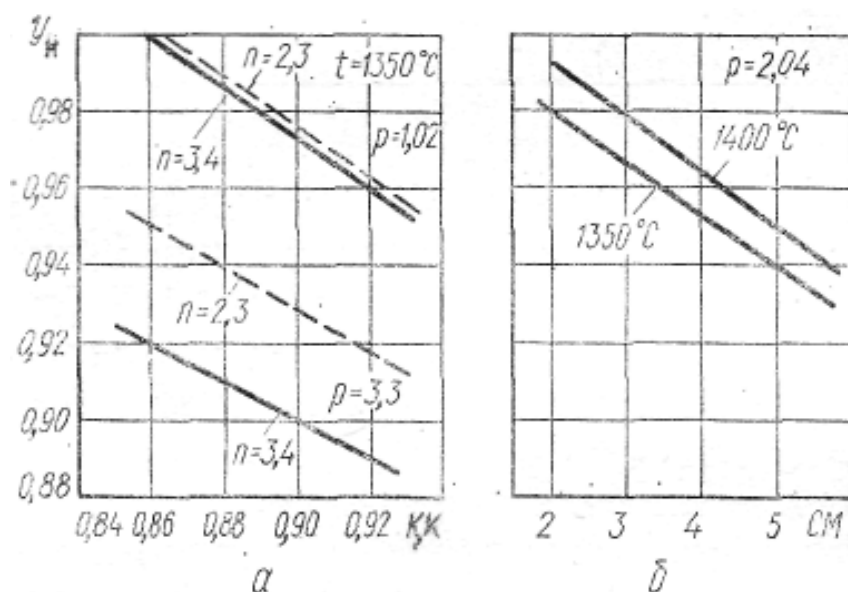


Рисунок 4.8 Зависимость степени связывания извести. U_n от коэффициента насыщения КН (а) и силикатного модуля СМ (б).

Наибольшей реакционной способностью обладают сырьевые смеси с $p=1,20-1,60$. Высокий силикатный модуль замедляет реакции силикато-образования и снижает спекаемость клинкера, что в свою очередь, ухудшает условия охлаждения клинкера в холодильнике, т.к. образующиеся мелкие зерна укладываются более плотно и холодный воздух проходит между ними хуже.

При производстве высокопрочных и быстротвердеющих цементов не рекомендуется обжигать клинкер, содержащий более 65-70% алита и 8% C_3A . По разным данным, рациональный состав клинкера обеспечивается при различных значениях характеристик (таблица 4.2).

Таблица 4.2 Значения показателей портландцементного клинкера

Показатели	По рекомендациям Гипроцемента	Промышленн ые	По Т.К. Чаттерджи	
			оптимальные	предельные
КН	$0,9 \pm 0,02$	-	0,92 – 0,96	0,66 – 1,02
n	$2,2 \pm 0,3$	1,4 – 4,5	2,3 – 2,7	1,9 – 3,2
p	$1,3 \pm 0,3$	0,8 – 3,0	1,3 – 1,6	1,5 – 2,5

Лучшая активность клинкеров обеспечивается при содержании силикатных минералов в пределах: $C_3S + C_2S = 75-78\%$, $C_3S = 54-62\%$, $C_2S = 14-24\%$. Увеличение содержания в клинкере алита свыше указанных пределов не повышает существенно активность цементов.

Влияние минералогического состава. Реакционная способность сырьевой смеси в первую очередь зависит от природы алюмосиликатного компонента. Наименее активным является кварц; несколько большими активностями обладают халцедон и опал. Высокотемпературные модификации еще более активны (тридимит и кристобалит), что объясняется разрыхлением кристаллической решетки при полиморфных превращениях.

Все глинистые минералы высокодисперсны и уже поэтому весьма активны. В интервале температур от 400 до 1200°C более высокой реакционной способностью отличается субмикрористаллический монтмориллонит, весьма активны галлуазит, гидрослюды, каолинит и относительно менее активны слюды, хлорит, вермикулит. При температуре выше 1200°C различие глинистых минералов по реакционной способности становится менее значительным.

Наличие щелочесодержащих минералов приводит к образованию промежуточных труднорастворимых соединений, что тормозит процесс связывания CaO. Из глинистых пород, высокую реакционную способность показывают мергель, глинистый сланец, бентонит и менее активно взаимодействуют с CaO лесс, сланец, биотитовая глина. Полевые шпаты имеют низкую активность.

Из карбонатных компонентов наиболее реакционноспособными являются мел и ракушечник. Мелкокристаллические известняки активнее крупнокристаллических. Смеси, в которых вместо $CaCO_3$ вводится $Ca(OH)_2$, проявляют высокую активность, т.к. CaO, полученный из $Ca(OH)_2$, активнее CaO, образовавшегося из кальцита. Если в состав смеси ввести негашенную известь, то ее реакционная способность падает, т.к. под действием высоких температур происходит рекристаллизация.

Замена глинистого компонента в шихте шлаком приводит к снижению активности. Степень усвоения извести в известково-шлаковых смесях при низких температурах незначительна.

Максимум усвоения извести наблюдается в интервале температур 1300-1400°C. Основные шлаки несколько активнее кислых, поскольку в них уже содержатся C_2S , C_3S_2 , CS .

При быстром обжиге активность шихты на основе белитового шлама, содержащего в основном C_2S в гидратированной форме, повышается. При медленном обжиге ее активность падает в связи с тем, что C_2S успевает рекристаллизоваться. Нельзя говорить об активности алюмосиликатного и известкового компонента в отрыве друг от друга. Если распад алюмосиликатного компонента совпадает по времени с тем моментом, когда скорость диссоциации $CaCO_3$ уже достаточно высока, то сырьевая смесь будет обладать наибольшей реакционной способностью.

Влияние дисперсности сырьевых компонентов. Тонкость помола смеси существенно влияет на процессы клинкерообразования как на стадии реакций в твердых фазах, так и на стадии жидкофазового спекания. При грубом помоле компонентов некоторая часть больших по размеру зерен не успевает полностью прореагировать в процессе обжига и остается в клинкере в свободном состоянии. Реакционноспособными оказываются лишь зерна компонентов, имеющие размер менее 100-120 мкм. Особое внимание следует обращать на тонкость измельчения кварца и известняка, глинистые же компоненты высокодисперсны от природы, их удельная поверхность составляет 1-300 м²/г.

При большом количестве мелких частиц в сырьевой шихте скорость связывания CaO увеличивается (рисунок 4.9).

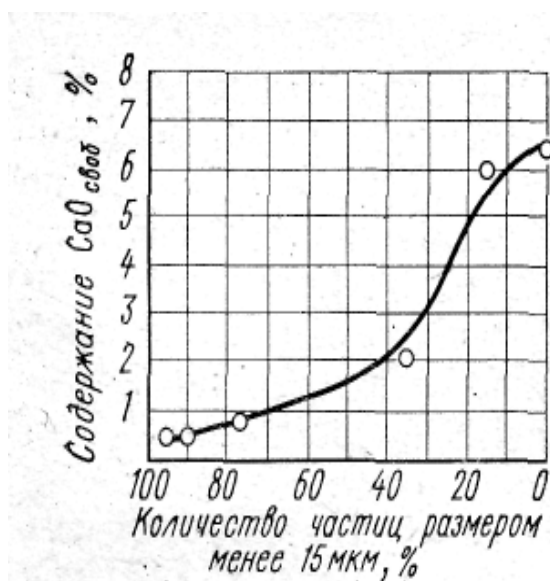


Рисунок 4.9 Изменение содержания свободной CaO в клинкере в зависимости от содержания частиц размером менее 15 мкм в сырьевой смеси (1723 К, длительность обжига 20 м)

ОВ
ЫШ

ение реакционной способности более мелких частиц можно объяснить следующими факторами:

1) увеличением поверхностной энергии частиц, за счет разрыва химических связей и возрастания доли слабосвязных ионов;

2) восстановлением количества дефектов в кристаллах;

3) увеличением суммарной площади контакта между частицами;

4) уменьшением толщины слоя реакции на зернах кислых компонентов;

5) ускорением растворения частиц в расплаве;

6) повышением степени однородности состава сырьевой смеси и возможно, увеличением плотности укладки частиц.

Под действием этих факторов скорость реакции минералообразования изменяется обратно пропорционально квадрату радиуса зерен.

Процессу минералообразования при обжиге в наибольшей степени благоприятствует помол сырья до размера частиц не более 100-120 мкм, при этом содержание зерен кварца и кальцита размерами более 100 мкм не должно превышать 1 и 6% соответственно.

Увеличение дисперсности материала эффективно до определенного предела (Ю.М.Дешко и др.) Повышение дисперсности частиц от 0-500 мкм до 0-60 мкм повышает реакционную способность смеси. Измельчения сырья до 2-3 мкм ухудшает качество клинкера (М.М. Сычев).

Тонкость помола заводских сырьевых смесей определяется остатком на сите №008 и составляет обычно 5-15%. При обжиге в современных высокопроизводительных печах, тонкость помола может быть ниже, т.к. длительность пребывания в них материала увеличена, чтобы минералы не успели рекристаллизоваться помол сырьевой смеси на таких заводах ведут до остатка на сите № 008 20%.

При определении целесообразности тонкости помола учитывается не только спекаемость сырьевой смеси, но и технико-экономические показатели процесса помола.

Влияние второстепенных примесей. Помимо четырех основных оксидов (CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3) сырьевая смесь всегда содержит некоторое количество других элементов,

которые вносятся с алюминатным, карбонатным компонентами, с золой топлива, переходят из огнеупоров. Некоторые соединения специально вводятся в сырьевую смесь как минерализаторы, плавни, легирующие добавки. Особенно возрастает количество второстепенных примесей при использовании в качестве сырьевых материалов шлаков, шламов, зол и других отходов промышленности. Соединения различных элементов - фосфора, хрома, серы, марганца, натрия, калия, бария, фтора, титана и другие примеси могут оказывать многостороннее влияние на процесс связывания CaO: 1) ускорять распад сырьевых компонентов и снижать температуру протекания этих процессов; 2) изменять температуру образования и свойства жидкой фазы клинкера; 3) влиять на процесс кристаллизации расплава; 4) модифицировать состав минералов клинкера и структуру их кристаллов; 5) усиливать неравновесие в системе. Ориентировочные требования к предельно допустимому содержанию в сырьевой смеси ряда оксидов обусловлены предельным содержанием их в клинкере (таблица 4.3).

Таблица 4.3. Предельно допустимое содержание некоторых оксидов в клинкере

Наименование оксидов	Содержание примесей в сырьевой смеси, % по массе, не более	
	При обжиге на беззолном топливе	При обжиге на многозолном топливе
Оксид магния MgO	3,2	3,06
Ангидрид кислоты SO ₃	1,0	0,80
Оксиды щелочных металлов K ₂ O+Na ₂ O	0,80	0,70
Двуоксид титана TiO ₂	1.30	1.30
Фосфорный ангидрид P ₂ O ₅	0,30	0,30

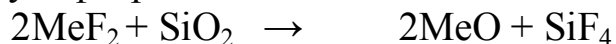
Эти требования относятся к любой сырьевой смеси у которой величина потерь при прокаливании (п.п.п.) находится в пределах 35-36%. При сухом способе производства

ужесточаются требования к содержанию щелочей - 0,5% и хлора - 0,02%.

Влияние фторидов. Соли фтористоводородной кислоты (CaF_2 , MgF_2 , NaF , KF , AlF_3 , BaF_2) и соли кремнефтористоводородной кислоты (Na_2SiF_6 , CaSiF_6 , MgSiF_6) и многие другие фторсодержащие соединения являются эффективными катализаторами процессов клинкерообразования.

Фтор является наиболее электроотрицательным из всех элементов. Благодаря этому фториды влияют на все виды материалов. При повышенных температурах их действие усиливается. Ионы F содержатся практически во всех слоистых силикатах: в гидрослюдах от 0,1 до 0,5, в слюдах 0,1-0,2, в монтмориллоните около 0,03%. Известковые породы содержат фтор в виде флюорита или фторапатита.

Фторсодержащие минерализаторы действуют практически на все стадии минералообразования. На подготовительной стадии и стадии белитообразования они способствуют ускорению полиморфных превращений, разрушению кристаллической решетки отдельных минералов, ускоряя протекание реакций в твердой фазе. На стадии жидкофазового спекания они обеспечивают появления жидкой фазы при более низких температурах, уменьшают вязкость, увеличивают электропроводимость, интенсифицируют диффузионные процессы. Активизирующее действие фторидов объясняется тем, что в присутствии водяного пара они образуют фтористоводородную кислоту, разрушающую решетку SiO_2 с выделением SiF_4 . Не исключается также и непосредственная реакция между фторидами и SiO_2 по схеме:



Повышенная по отношению к CaO реакционная способность кварца достигается при более низкой температуре. Так по данным М.М. Сычева, за 30 минут в смеси $2\text{CaO} - \text{SiO}_2$ при 1100°C кварц связывает 10%, а кристобалит – примерно 35% извести.

Фториды ускоряют процессы диссоциации CaCO_3 . В присутствии NaF эндотермический эффект разложения CaCO_3 наблюдается уже при 690°C . При этом выделяется комплексное соединение $\text{CaO} \cdot 3\text{NaF}$, распадающееся при температуре 1100°C , что дает активный CaO к моменту наиболее интенсивного

образования силикатов кальция. В смеси CaCO_3 и Na_2SiF_6 реакции протекают уже при низких температурах и практически заканчиваются при $600-700^\circ\text{C}$. Один из наиболее часто применяемых минерализаторов - CaF_2 - в присутствии водяного пара во вращающейся печи гидролизуется с образованием активного CaO и HF , последний взаимодействует с CaCO_3 , образуя CaF_2 . Таким образом, происходит частичный круговорот фтора в смеси.

Разложение глинистых минералов в присутствии фтора наступает при более низких температурах, происходит аморфизация продуктов разложения этих минералов, выделение кремниевой кислоты и глинозема в весьма активной форме, что способствует ускорению реакций образования силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция. На рентгенограммах сырьевых смесей, содержащих $0,5\%$ CaF_2 , линии двухкальциевого силиката возникают уже при 600°C , а при 800°C C_2S появляется значительно быстрее. В присутствии CaF_2 при 850°C образуется комплексное соединение *спуррит* $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaCO}_3$, распадающееся при 950°C на активные CO_2 , CaO и C_2S . C_2S и CaO в момент выделения соединяются в C_3S . Таким образом, спуррит играет роль промежуточной фазы, ускоряющей возникновение алита в период твердофазовых реакций.

Спуррит впервые был открыт и идентифицирован завкафедрой ХТВМ Казахского химико-технологического института (г. Шымкент) доктором технических наук, профессором И.Г.Лугининой в 1968г.

В интервале $950-1200^\circ\text{C}$ образуется также фторсодержащий алит состава $\text{C}_{19}\text{S}_7 \cdot 2 \text{CaF}_2$, распадающийся при 1185°C . Однако иногда фторсодержащий алит остается в клинкере и его слабая гидравлическая активность обуславливает уменьшение механической прочности, что может наблюдаться при содержании более $0,5-0,6\%$ фтора. CaF_2 также несколько активизирует процесс образования алюминатов. Так, в присутствии 1% CaF_2 температура появления однокальциевого алюмината снижается на 80°C .

В период твердофазовых реакций в присутствии минерализаторов образуются отдельные области микрорасплава. Жидкая фаза появляется при более низкой температуре.

Температура образования основного эвтектического состава снижается на 80-150°C. Фториды также изменяют фазовый состав цементного клинкера. В их присутствии трехкальциевый алюминат разлагается на $C_{12}A_7$ и CaO. $C_{12}A_7$ образует с CaF_2 комплексное соединение $C_{12}A(CaF_2)_x$ (где $x < 1$). На практике фторсодержащие клинкера содержат C_3A , $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, а также фторсодержащие $C_{12}A_7$. Из выделяющейся свободной извести образуется дополнительное количество алита. В жидкой фазе в присутствии минерализаторов растворяется большое количество двухкальцевого силиката и CaO. Растворение происходит интенсивнее, что, в свою очередь, вызывает более интенсивную кристаллизацию алита. Температура образования алита снижается на 150-200°C.

Для устранения отрицательного влияния фтора на механическую прочность цемента содержание фторидов должно быть не более 0,5-0,6% по фтору.

Введение 0,6% плавикового шпата в сырьевую смесь позволяет снизить удельный расход топлива на 4%, повысить производительность вращающихся печей на 4% и прочностные показатели цемента на 2,5% МПа. Аналогичные результаты достигаются при введении в шихты 0,2% Na_2SiF_6 . Процесс получения клинкера интенсифицируется при введении в шихты 1-3% фторапатита, около 10% фосфорфтористого шлака, фтористогипсовых и других фторсодержащих отходов.

Влияние хлоридов. Хлористые соли $LiCl$, KCl , $NaCl$, $CaCl_2$ подобно фторидам ускоряют реакции в твердом состоянии, способствуют синтезу и распаду промежуточных соединений, понижают температуру образования расплава и его вязкость, что в целом ускоряет процесс клинкерообразования. При 700-800°C эффективность действия хлоридов весьма высока, но выше 800°C более сильное влияние оказывают фториды. Из хлоридов наиболее эффективное влияние на процесс связывания CaO оказывают $CaCl_2$ и $NaCl$. При введении их в сырьевые смеси в количестве 0,7-1% производительность печей возрастает на 3-7%. Хлор испытывает кругооборот в пределах объема печной системы: при 900-1100°C хлорсодержащие соединения возгоняются, а при температуре ниже 900°C конденсируются на обжигаемом материале и вновь поступают в зону высоких температур. Наличие ионов Cl^- в газовой атмосфере

отрицательно сказывается на стойкости футеровки и на работе циклонных теплообменников (налипание материала, сужение газоходов и т.п.).

Б.И. Нудельманом с сотрудниками идентифицировано хлорсодержащее соединение $6\text{CaOSiO}_5 \cdot 4\text{CaO} \cdot 2\text{AlOCl}$, близкое по составу к алиту.

Введение в шихту 10-12% CaCl_2 сопровождается образованием хлоркальциевого расплава при чрезвычайно низких температурах (600-800°C), что смещает все основные реакции образования минералов в область температур 1000-1100°C и позволяет получить клинкер при пониженных температурах.

Влияние щелочей. Щелочные оксиды вносятся в состав портландцементной сырьевой смеси слюдами, гидрослюдами, полевыми шпатами, являющимися примесью глин и известняков, топливом и пылью из электрофильтров, возвращаемой в печь. Таким образом, щелочные соединения в сырьевой шихте могут быть представлены природными минералами, а также сульфатами, хлоридами, фторидами, карбонатами и гидратами Na и K.

Щелочи являются нежелательной примесью в шихте. Они отрицательно влияют на свойства готового продукта, вызывая некоторое снижение прочности, ускорение схватывания. Применение цемента, содержащего более 1% щелочей, и заполнителей, содержащих реакционноспособный кремнезем (опал, халцедон и др.), приводит к увеличению расширения бетона, снижению его морозостойкости, прочности и динамического модуля упругости. Щелочи отрицательно влияют и на процессы клинкерообразования, замедляют скорость реакций, уменьшают стойкость футеровки.

В цементном клинкере для общестроительных целей является допустимым содержание щелочей 1,2%, а в клинкере для гидротехнического бетона - 0,6%. Влияние щелочей на процессы клинкерообразования зависит не только от суммарного их количества в сырье, но и от тонкости помола, прочности кристаллической решетки щелочных минералов сырья и многих других факторов.

Щелочи вносятся в сырьевую смесь в основном с алюмосиликатным компонентом. Кристаллические решетки

минералов - носителей щелочей - разрушаются при более высокой температуре, чем глинистые минералы, что приводит к значительному замедлению твердофазовых реакций образования первичных силикатов, алюминатов и алюмоферритов. По степени реакционной активности к взаимодействию с CaCO_3 щелосодержащие минералы можно расположить в следующий убывающий ряд: гидрослюда > слюда > полевые шпаты (лабрадор, альбит, ортоклаз). Ортоклаз распадается при температуре 900-950 °С с образованием лейцита и кремнезема. Последний вступает во взаимодействие с CaO , образуя C_2S . С повышением температуры в смеси появляются алюмосиликаты калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, который взаимодействуя с C_3S и C_3A , превращается в $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Освобождающийся K_2O с серным ангидридом образует K_2SO_4 . Если сырьевая смесь содержит преимущественно Na_2O , то выделяется весьма стойкий $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и сублимация щелочей уменьшается.

Введение гипса в щелочесодержащую сырьевую смесь обеспечивает более интенсивное протекание реакций клинкерообразования.

Соединение $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ или, как считают в последнее время, C_2S стабилизированный K_2O менее активно взаимодействует в жидкой фазе с CaO , что тормозит образование C_3S . Аналогично ведет себя и $\text{NC}_{23}\text{S}_{12}$. Объясняется это тем, что ион Ca^{2+} вступает в обмен с двумя ионами Na^+ , один из которых встраивается в решетку минерала, а другой - в междуузлие, уплотняя решетку C_2S , что является причиной замедленного связывания CaO . Кроме того, ионы Na^+ вытесняют ионы Ca^{2+} из кристаллов C_3S , причем в значительно большем количестве, чем стехиометрическое, поскольку часть алита при этом распадается. Это подтверждается появлением в клинкере свободной извести, а также образованием вокруг кристаллов алита мельчайших зерен белита вторичного происхождения.

Считают, что щелочи содержатся практически во всех клинкерных минералах, особенно в белите (K_2O) и в трехкальциевом алюминате Na_2O .

На отдельных стадиях процесса обжига щелочи оказывают положительное действие на процессы минералообразования. Сульфаты и карбонаты калия и натрия с карбонатом кальция

образуют двойные соли $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ с низкой температурой плавления ($770-780^\circ\text{C}$) благодаря чему скорость реакций увеличивается в несколько раз. При $820-825^\circ\text{C}$ двойной натриево-кальциевый карбонат разлагается с выделением CaO , т.е. ускоряется процесс диссоциации CaCO_3 . При $900-1200^\circ\text{C}$ щелочи интенсифицируют скорость связывания извести, при температуре 1300°C , наоборот, этот процесс тормозится. Небольшие количества щелочей ($0,2-0,3\%$) улучшают кристаллизацию C_3S и C_2S . Кроме того снижается вязкость расплава на $0,02-0,05$ Па.с. Часть щелочей, образовавшихся при диссоциации щелочных соединений, начиная с температуры $700-800^\circ\text{C}$ сублимируется и уносится газовым потоком. С повышением температуры этот процесс ускоряется, а после $1250-1270^\circ\text{C}$ сублимация резко замедляется вследствие образования жидкой фазы. Введение в сырьевую смесь минерализаторов, особенно фторидов и хлоридов, в присутствии водяного пара увеличивает сублимацию щелочей. При этом температура сублимации снижается на $100-200^\circ\text{C}$. Ионы K^+ сублимируются значительно активнее, чем Na^+ (рисунок 4.10).

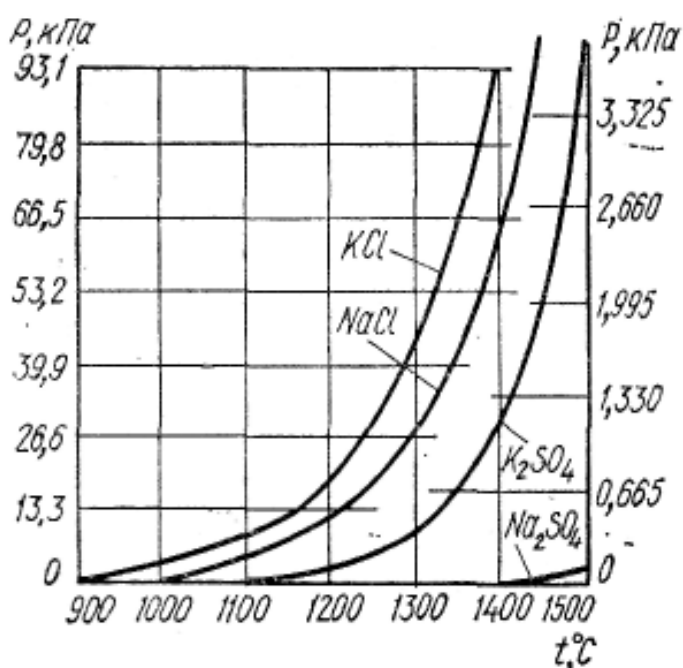


Рисунок 4.10 Давление паров сульфатов и хлоридов натрия и калия

Присутствие в шихте гипса, наоборот тормозит этот процесс, т.к. образуются термически устойчивые щелочные

сульфаты. В печи происходит многократная циркуляция щелочей. Каждый ион K^+ до удаления из вращающейся печи подвергается пятикратной сублимации и конденсации.

Самая низкая сублимация щелочей наблюдается в печах с циклонными теплообменниками (3-10%), значительно большая во вращающихся печах с частичным возвратом пыли (27-33%) и в печах с конвейерными кальцинаторами (12-19%).

Уменьшить содержание щелочей в клинкере можно путем более тонкого измельчения щелочесодержащего компонента шихты, повышения температуры обжига, питания печей более мелкими гранулами, уменьшения подачи уловленной пыли в печь, предварительной очистки пылегазового потока перед запечными теплообменными устройствами.

Добавление к шихте $CaSO_4$ или MgO существенно уменьшает отрицательное действие щелочей.

Влияние серы. Источником серы в клинкере являются пиритные огарки, серосодержащие примеси в глинах и топливе, шлаки, фосфогипс и другие отходы промышленности.

Содержание серного ангидрида в сырьевой смеси в расчете на прокаленное вещество в среднем колеблется от 0,22 до 2,23%. Сера в сырье содержится, как правило, в виде гипса или пирита.

Пирит начинает разлагаться при температуре $500^\circ C$. Так как в печи обычно поддерживается окислительная атмосфера, то в конечном счете продуктами разложения как сульфата, так и сульфида будут CaO и SO_3 . При контакте пылегазовой смеси с сырьевой смесью в интервале температур $750-800^\circ C$ образуется вторичный сульфат кальция, которым смесь все больше обогащается. В присутствии щелочей значительная часть сернистого и серного ангидридов идет на образование термически устойчивых щелочных сульфатов K_2SO_4 , Na_2SO_4 или $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, что в свою очередь, задерживает сублимацию щелочей. Большое количество сульфатов уносится с пылью. Образуются также различные комплексные соединения: $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ стабильный до $1010^\circ C$; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ - сульфоалюминат кальция, устойчивый до $1400^\circ C$ и обладающий гидравлической активностью; $2CaO \cdot SiO_2 \cdot CaSO_4$ - сульфосиликат кальция, образующийся свыше $900^\circ C$ и

распадающийся при 1300°C. Трехкальциевый силикат образует твердый раствор с CaSO_4 ,

В оптимальных количествах сульфат кальция благоприятно влияет на реакции клинкерообразования. Как показали исследования Ю.М. Бутта и В. В. Тимашева, в присутствии ионов SO_4^{2-} снижается вязкость расплава, увеличивается количество жидкой фазы, растет подвижность ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , группировок $\text{Si}_x\text{O}^{z-y}$, AlO^{5-}_4 . Особенно благоприятно влияет добавка CaSO_4 , если соблюдается мольное соотношение $\text{SO}_3 > \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$. Однако превышение предельного содержания сульфата (более 1-30) может привести к осаждению из жидкой фазы сульфоалюмината кальция, сопровождающееся выделением избытка CaO и уменьшением количества алита, а также снижением его гидравлической активности. Отрицательное действие SO_4^{2-} , нейтрализуется или ослабляется в присутствии MgO . В печах происходит кругооборот некоторой части серы, часть ее уносится из печи с пылью.

В кристаллах β - C_2S может растворяться до 6,2%, в кристаллах α^1 - C_2S – 5,8%, в кристаллах C_3S - до 5,2% и в промежуточной фазе ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$) - до 11,5% SO_3 .

Повышенное содержание серы приводит к образованию комьев клинкера и колец в печи. На участке соединения вращающейся печи с циклонным теплообменником образуются сернистощелочные отложения.

Влияние фосфора. Соединения фосфора (фторапатит, фосфат кальция и др.) входят в состав глин и известняков в качестве примесей; они вносятся в сырьевые смеси также со шлаком, фосфогипсом и другими отходами химических производств.

Химический анализ большинства клинкеров свидетельствует о содержании в них небольших количеств фосфорного ангидрида. Воздействие фосфорного ангидрида на процессы минералообразования носит двойственный характер. В расплаве фосфор содержится в виде аниона PO^{3-}_4 . Так как P^{5+} обладает сильными комплексообразующими свойствами, в расплаве образуются и анионы типа: $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$; $-\text{P}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{P}-$, к которым могут присоединяться и катионы. Такого рода цепочки и радикалы характеризуются пониженной скоростью диффузии, что несколько снижает подвижность других ионов в расплаве. Кроме

того, небольшая доля ионной связи в комплексе понижает вязкость расплава. Преобладающее действие одного из этих факторов зависит от концентрации фосфора, температуры и природы сопутствующих ионов.

Фосфаты ускоряют все реакции, протекающие при обжиге. В присутствии P_2O_5 создаются благоприятные условия для кристаллизации клинкерных минералов, предотвращается интенсивная циркуляция хлоридов. Однако повышенное ($>0,5-1\%$) количество фосфорного ангидрида приводит к отрицательным явлениям. P_2O_5 образует серию твердых растворов с белитом, уменьшая его растворимость в расплаве. Снижается содержание алита, причем каждый процент P_2O_5 уменьшает количество алита на $9,9\%$. Если количество P_2O_5 в сырьевой смеси превышает 7% , трехкальциевый силикат не образуется.

Фосфорсодержащий алит имеет тригональную решетку с деформированной ячейкой уменьшенных размеров. Гидравлическая активность фосфорсодержащих клинкеров повышается при небольшом содержании P_2O_5 (до $0,5\%$). При увеличении дозировки P_2O_5 активность клинкера резко падает в связи с увеличением содержания C_2S и уменьшением содержания C_3S .

При одновременном введении P_2O_5 и фторидов в шихту фторсодержащие соединения почти полностью устраняют отрицательное влияние фосфатов, связывая фосфорный ангидрид в фторапатит, что нормализует процесс минералообразования и позволяет получить цемент при высоких значениях КН. Поэтому, по мнению некоторых авторов, в присутствии фторсодержащих минерализаторов содержание P_2O_5 можно повышать до $2,5-2,8\%$. Аналогичные результаты были получены и в наших исследованиях по получению клинкера из фосфошлаксодержащих сырьевых смесей. В промышленности применяются такие отходы и продукты, как фосфогипс, шлаки фосфорного производства, оказавшиеся активными минерализаторами, способствующими лучшей кристаллизации клинкера, снижению расхода топлива, повышению производительности печей.

Влияние хрома. Хром в небольших количествах содержится в некоторых глинах и песках, в пиритных огарках и шлаках..

Он может быть введен в шихту с хромпиковым шлаком (отходы химической промышленности) и попасть в материал в результате износа мелющих тел в шаровых мельницах и хромомagneзитовой футеровки в печи. В связи с тем, что Cr^{+6} активно воздействует на кожу человека (вызывает экзему), содержание его в клинкере и цементе должно быть минимальным.

Влияние MgO . Оксид магния является постоянной примесью известняков и глин, входя в их состав в виде доломита, магнезита, аносерита, сидерита; он присутствует в шлаках в виде диопсида, монтчеллита, окерманита и может попадать в клинкер их хромомagneзитового огнеупора.

Оксид магния отрицательно влияет на конечные свойства продукта, вызывая неравномерность изменения объема. Присутствие в сырьевой смеси силикатов магния обеспечивает получение клинкера с более мелкими кристаллами периклаза, тогда как наличие карбоната приводит к образованию укрупненных кристаллов. При использовании вместо глинистого компонента доменного шлака периклаз кристаллизуется также в виде равномерно распределенных зерен размером от 1 до 7 мкм.

Оптимальное содержание MgO в сырьевой смеси (до 2-3%) интенсифицирует процесс минералообразования в результате увеличения количества расплава и снижения его вязкости.

В клинкерных минералах связывается до 2% MgO , остальное его количество выделяется в виде самостоятельной фазы - периклаза. До 0,7% общего количества MgO может входить в состав алита, причем больше всего Mg^{2+} содержится в моноклинном алите. Содержание MgO в белите составляет 0,25-0,35% общего его содержания. Значительное количество MgO может входить в состав алюмоферритной фазы. Чем больше содержание жидкой фазы, чем интенсивнее режим охлаждения, тем больше Mg^{2+} может связаться с алюмоферритами кальция.

Оксид магния с щелочами образует щелочномагниевого соединения, в результате чего отрицательное влияние избытка MgO и щелочей снижается.

Содержание MgO стандартами ряда стран ограничено 4-6%, согласно требованию ГОСТ 10178-85 количество оксида магния в портландцементе не должно превышать 5%.

Влияние оксида титана. TiO_2 постоянно присутствует в сырьевых смесях в количестве 0,2-0,5%, входя в их состав в виде минералов рутила (TiO_2), ильменита ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), перовскита ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$), анатаза, брукита, титаномагнетита; он входит в состав титановых шлаков.

Ион Ti^{4+} по своей электроотрицательности весьма близок к Si^{4+} , поэтому он довольно легко замещает последний в соединениях. Энергия взаимодействия Ti с O_2 в расплаве $\text{Ti} - \text{O}$ больше, чем в $\text{Si} - \text{O}$, что позволяет ионам Ti^{4+} деполимеризовать некоторые комплексы, вызывая уменьшение вязкости расплава. В присутствии 0,1-0,5% TiO_2 процессы минералообразования значительно интенсифицируются. Оксид TiO_2 ускоряет процесс и понижает температуру диссоциации CaCO_3 , интенсифицирует твердофазовые реакции, снижает температуру и вязкость жидкой фазы. Катион Ti^{4+} может замещать не только Si^{4+} , но и Al^{3+} , Fe^{3+} . Наибольшее количество титана входит в состав алюмоферрита, а также белита. Небольшие количества титана оказывают легирующее действие, улучшают кристаллизацию клинкерных минералов, повышают их гидравлические свойства. В присутствии титана несколько снижается скорость гидратации и механическая прочность цемента в одно- и двухсуточном возрасте. В дальнейшем механическая прочность цементов из титансодержащих клинкеров до 20% выше, чем в отсутствие титана. Большие количества TiO_2 ухудшают процессы минералообразования: TiO_2 образует с CaO гидравлически инертные или малоактивные соединения $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$; снижается также активность белита и алита.

Влияние оксидов марганца. Марганец в виде MnCO_3 (родохрозит) и других соединений присутствует в виде примеси в глинах, а в виде MnS (алабандаин), $\text{MnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (тефроит) и т.п. - в ферромарганцевых шлаках.

Оксиды марганца спектральным анализом обнаруживаются в клинкерах большинства заводов. Особенно большое их количество содержится в клинкерах заводов, применяющих в качестве сырьевого компонента доменные шлаки. Оксиды марганца (1,5-2 и даже до 3%), как и оксиды железа, положительно влияют на процессы минералообразования и ускоряют их. Благодаря значительному снижению вязкости

клинкерного расплава в присутствии оксидов марганца ускоряются твердофазовые реакции (начиная с 900°C). Марганец имеет больший, чем железо, отрицательный заряд и способен замещать железо в его соединениях. При этом образуются твердые растворы в системе C_4AF-C_4AM . Полагают, что предельный состав этих твердых растворов характеризуется формулой $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (0,4Fe_2O_3 \cdot 0,6Mn_2O_3)$. При использовании доменных шлаков в виде сырьевого компонента наиболее благоприятным является содержание равных количеств Fe_2O_3 и Mn_2O_3 (~ 3%). При значительном увеличении количества Mn_2O_3 резко уменьшается интервал плавкости обжигаемого материала, в то же время при использовании легкоспекающихся шихт рекомендуется вводить корректирующие добавки, содержащие Mn_2O_3 и вызывающие частичную кристаллизацию расплава. Марганец может стабилизировать $\beta-2CaO \cdot SiO_2$, растворимость Mn_2O_3 в $\beta-C_2S$ достигает 4%, а в C_3S - всего 0,5%. В присутствии оксидов марганца уменьшается количество свободного MgO , так как часть его растворяется в силикатах и алюмоферритах. При содержании Mn_2O_3 более 4% в печи могут образоваться свары и кольца. Повышенные количества марганца снижают гидравлическую активность клинкера.

Таким образом, влияние марганца зависит от его концентрации: в небольших количествах (до 1-2%) Mn_2O_3 является минерализатором и легирующей добавкой, содержание сверх 3% нежелательно.

Влияние оксида бария. Оксид бария может присутствовать в сырьевых смесях в виде карбоната (витерит) и сульфата (барит).

BaO в небольших количествах служит легирующей добавкой и минерализатором. Карбонат бария вступает в реакцию с кремнеземом при температурах 735-775°C с образованием двухбариевого, а свыше 1050°C - трехбариевого силиката. Сульфат бария, наоборот, не принимает участия в процессах минералообразования вплоть до полного разложения $CaCO_3$. Затем начинается взаимодействие $BaSO_4$ и C_2S с образованием твердого раствора. В присутствии небольших количеств (0,5-0,9%) BaO снижается вязкость расплава, что ускоряет образование C_3S . Увеличение дозировки BaO приводит к

обратному эффекту - вязкость расплава повышается и образуется меньше C_3S . Активность BaO как минерализатора значительно ниже активности таких оксидов, как Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 . Более активно действует BaO в составе комплексного минерализатора. Активность портландцемента заметно повышается при оптимальной добавке BaO . Барийсодержащие цементы обладают специальными свойствами - защита от γ - излучения, имеют повышенную сульфатостойкость и огнеупорность.

Влияние оксида стронция. Оксид стронция может присутствовать в сырьевых смесях в виде карбоната (стронцианит) и сульфата (целестин).

Оксид стронция SrO , в количествах 0,1-0,3% несколько интенсифицирует процессы минералообразования, при большей дозировке наблюдается распад C_3S с образованием свободного CaO и стронций - кальциевого твердого раствора с основностью 2-2,3. Стронций, как и барий, может образовать двух- и трехстронциевые силикаты, которые обладают гидравлическими свойствами, но твердеют медленнее своих кальциевых аналогов.

Влияние оксида цинка. Цинк в виде хлоридов, сульфатов и карбонатов является катализатором процесса образования минералов. При получении клинкера ионы Zn^{2+} замещают Ca^{2+} в кристаллических решетках минералов с образованием твердых растворов. Предельная растворимость ZnO в C_3S несколько более 2%.

Другие оксиды – Li_2O , CuO , Mo_2O_3 , V_2O_5 , NiO , La_2O_3 в небольших количествах положительно влияют на процессы обжига клинкера и гидравлическую активность цемента.

Влияние скорости нагрева на процессы клинкерообразования

Скорость обжига существенно влияет на процессы клинкерообразования. При быстром обжиге, длящемся несколько минут, на процессе связывания извести благоприятно сказывается одновременность реакций разложения карбонатов, распада каолинового ядра с реакциями силикатообразования. При этом в реакциях участвуют компоненты с нарушенной кристаллической решеткой, способствующей прохождению

твердофазовых реакций. Другой особенностью быстрого обжига является появление неравновесных жидких фаз.

При медленном нагреве сырья известь частично успевает рекристаллизоваться, что влечет за собой торможение реакций клинкерообразования в твердой фазе. В период спекания лимитирующим фактором является скорость растворения CaO и C_2S в расплаве. Рекристаллизованная известь и крупные сросшиеся кристаллы C_2S , получающие при медленном нагреве, растворяются медленнее. Следовательно, для ускорения реакций в зоне спекания необходимо создавать такие условия, при которых бы сокращалось время пребывания материала в зоне кальцинирования.

На свойства и кристаллизацию основных клинкерных минералов большое влияние оказывает длина зоны спекания вращающейся печи. В более коротких печах легче получить высокопрочный и быстротвердеющий цемент, чем в длинных печах, где зона спекания значительно длиннее и теплонапряжения выше. Длительность пребывания клинкера в зоне спекания длинных печей увеличилась, что нежелательно. Поэтому в длинных печах рекомендуется приближать зону спекания к обрезу печи, что повышает качество цемента.

Многочисленные исследования показывают, что в быстрообожженном клинкере концентрация дефектов в сростке поликристаллов алита значительно выше, чем в медленнообожженном, что является причиной большей гидравлической активности цемента на его основе.

Длительная тепловая обработка приводит к пережогу клинкера. Понижение активности цемента при пережоге клинкера объясняется получением минералов с упорядоченной решеткой и увеличенной плотностью, что снижает их химическую активность при взаимодействии с водой.

Важное значение имеет также температура обжига. При высоких температурах ускоряется процесс синтеза алита, резко снижается вязкость жидкой фазы, увеличивается ее количество. В зоне спекания вращающейся печи материал находится в течение 20-30 минут. При температуре 1600°C процессы минералообразования в сырьевой смеси заканчиваются за 5-10 минут, при $1700-1800^\circ\text{C}$ – за несколько секунд, а в интервале $1900-2000^\circ\text{C}$ – за доли секунд. При этом ускоряется также рост

кристаллов. Так, при температуре 1900-2000°C за несколько секунд размеры кристаллов алита могут достичь 2-3 мм, тогда как при обычных температурах они не превышают 20-40 мкм. При температурах 1800-2000°C такие минералы как C_3S и C_3A являются неустойчивыми, поэтому скорость охлаждения плавленных клинкеров должна быть меньше, чем обычных клинкеров.

Вид топлива оказывает существенное влияние на процессы клинкерообразования. При использовании твердого топлива отдельные фазы цементного клинкера не имеют четких очертаний, средний размер кристаллов алита и белита составляет соответственно 65 и 55 мкм, тогда как обжиг той же шихты с использованием жидкого и газообразного топлива приводит к четкой кристаллизации минералов и значительному (до 45-30 мкм) уменьшению размеров кристаллов. Прочность цемента при этом возрастает на 6-8 МПа во все сроки твердения. Вследствие этого, современная тенденция перехода заводов на использование твердого топлива усложняет и без того сложные процессы обжига клинкера и возлагает на технолога цеха особую ответственность за технически грамотное осуществление этой важнейшей стадии получения портландцемента.

Таким образом, процесс обжига портландцементного клинкера зависит от многих факторов. Важнейшими из них являются химический и минералогический состав сырьевой смеси, ее гранулометрия, однородность, температура и скорость обжига. До настоящего времени выявить совместное влияние главных факторов на обжигаемость можно было лишь статистическими методами.

В настоящее время в НИИЦементе, БелГАСМ разрабатываются программы, позволяющие учитывать все вышеизложенные факторы на процесс обжига цементного клинкера и на основании этого вести технологический процесс получения цемента. Это позволяет не только повысить качество продукции, но и оптимизировать процессы, снизить топливные и энергетические затраты на производство.

На кафедре цемента БГТУ им. В.Г. Шухова разработаны компьютерные программы расчета материального и теплового балансов печей, с помощью которых можно смоделировать различные режимы работы печей, определить потери тепла и

получить прогноз по расходу топлива. Исходными данными для вышеуказанных расчетов являются результаты теплотехнических испытаний печей.

При оптимизации работы печи учитываются и анализируются все факторы, влияющие на расход топлива: КН и модули сырьевой смеси, влажность шлама, потери тепла с отходящими газами, клинкером и в окружающую среду, количество и качество воздуха, подаваемого в печь для горения топлива, применение корректирующих добавок, способных улучшить спекаемость сырьевой шихты. Учитывается также возможность ввода выгорающей добавки в шлам и ее эффективность.

4.5 Печи мокрого способа производства

Вращающиеся печи, используемые для получения портландцементного клинкера работают по принципу противотока. Сырьевая смесь подается в печь со стороны ее верхнего (холодного) конца, а топливо – воздушная смесь, сгорающая на протяжении 20-30м длины печи, вдувается со стороны нижнего (горячего) конца. Горячие газы движутся навстречу материалу и нагревают его до требуемой температуры.

Вращающаяся печь представляет собой полый стальной барабан, сваренный из отдельных обечаек. В цементной промышленности вращающуюся печь впервые применил Фредерик Рэнсон (патент в Англии 1885г., США 1886г.).

К конструктивным элементам вращающихся печей относятся корпус, опоры, привод, головка, уплотнительные устройства, теплообменные устройства, устанавливаемые внутри корпуса печи. На рисунке 4.11 изображена вращающаяся печь для мокрого способа обжига.

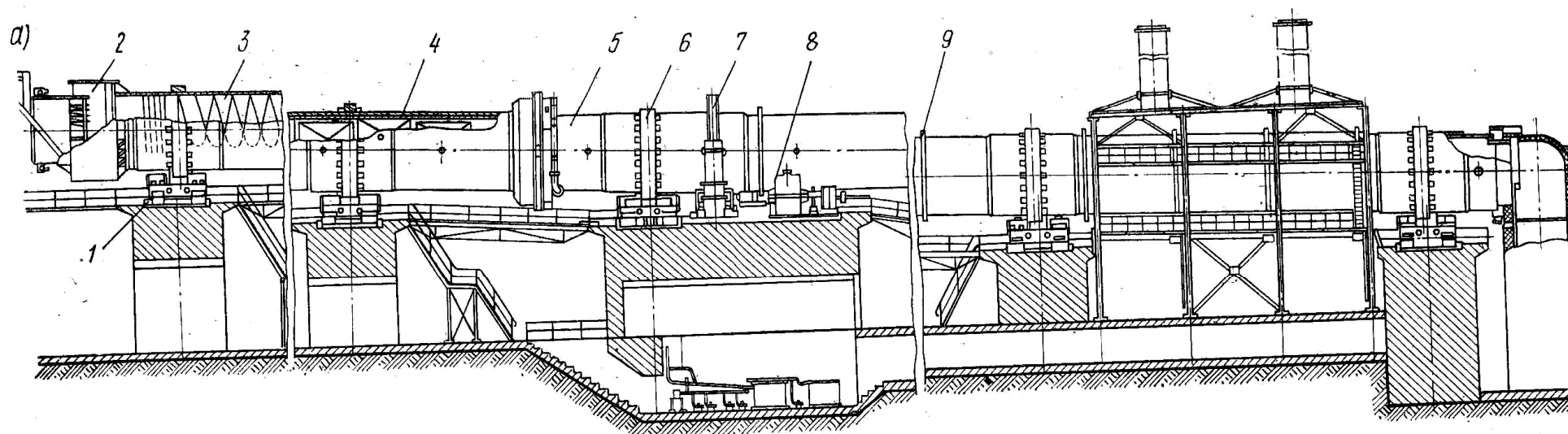


Рисунок 4.11 Вращающаяся печь мокрого способа производства

1-роликовая опора; 2- фильтр-подогреватель; 3-цепные завесы; 4-ячейковый теплообменник; 5-корпус; 6-бандаж; 7-венцовая шестерня; 8-привод печи; 9-токосъемник

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

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

Для улучшения передачи тепла от газов материалу и их первичного обеспыливания в хвостовой части печи имеется фильтр – подогреватель, цепная завеса и ячейковые теплообменники. Благодаря применению теплообменных устройств возрастет коэффициент заполнения печи материалом, улучшается перемешивание материала, что способствует его более интенсивному прогреву в слое.

Фильтр – подогреватель расположен на расстоянии 3-5м (1-1,5 диаметра печи) от холодного конца печи. Он предназначен для очистки дымовых газов от крупных фракций пыли и подогрева шлама до 40-70°С, что улучшает утилизацию тепла газового потока. На длинных вращающихся печах устанавливаются фильтры – подогреватели с движением газов поперек оси печи (крестообразный) и с движением газов вдоль оси печи (мембранный).

Крестообразный фильтр–подогреватель имеет четыре камеры, соединяющиеся в центре. Пространство между камерами остается свободным для прохождения газов. Шлам выливается из карманов в верхнем положении печи, дополнительно смачивая тела наполнения. В фильтр – подогревателе создается завеса из шлама, через которую

профильтрываются и обеспыливаются дымовые газы. Общая длина фильтра подогревателя составляет 0,45-0,7 м.

Мембранный фильтр-подогреватель состоит из шести камер, занимающих все сечение печи. Степень заполнения камер телами 50-70%. В качестве фильтрующей насадки в аппарат разгружаются металлические кольца диаметром и длиной 80-150 мм. При вращении печи шлам из верхних карманов сливается к центральной части фильтра, обильно смачивая металлические кольца. Запыленные газы профильтрываются через смоченную насадку, и часть пыли оседает на её поверхности. Температура шлама повышается до 40-70⁰С. Пылеунос из печи снижается (до 2-3 %) и примерно на 210 КДж/кг уменьшается удельный расход тепла при обжиге клинкера.

Функцию фильтра – подогревателя могут выполнять устройства из цепей (цепной фильтр-подогреватель). Он представляет собой плотный слой цепей, навешенный в виде свободных концов или полотна из цепей, перекрывающих все сечение печи.

Опыт работы показывает, что фильтр - подогреватели достаточно эффективно могут работать лишь на длинных печах с температурой отходящих газов не выше 300⁰С. Влажность выходящего из фильтр - подогревателя шлама должна быть не ниже 33-35%.

Цепные завесы. Длина цепной завесы обуславливается размерами печи и составляет 25-35 м. Цепи устанавливаются на расстоянии 0,5-1 м от фильтр –подогревателя. Выходящий из подогревателя шлам равномерно покрывает цепи и высушивается дымовыми газами. Из цепной зоны выходит гранулированный материал влажностью не ниже 8-10%. Уменьшение влажности приводит к увеличению пылеуноса. Повышение температуры газов на этом участке зоны до 700-800⁰С может привести к выгоранию цепей. Навеска цепей осуществляется двумя способами: «свободно висящими концами» и «гирляндами» (рисунок 4.12)

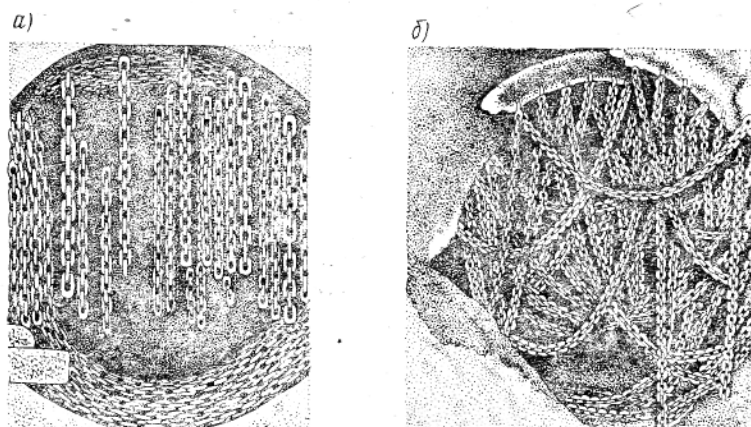


Рисунок 4.12 Различные типы навески цепей во вращающейся печи: а) навеска свободно висящими концами; б) навеска гирляндами.

Интенсификация теплообмена и массообмена в зоне подогрева осуществляется путем установки различных теплообменников: ячейковых металлических и керамических, цепных и т.д. Теплообменники увеличивают поверхность теплообмена газов с материалом, защищают цепную завесу от перегрева за счет понижения температуры газов. В области температуры выше 1000°C теплообменники выполняют роль экранов, препятствующих излучению тепла из высокотемпературных зон печи, что способствует повышению температуры в зоне спекания. Для уменьшения пылеуноса рекомендуется поддерживать влажность материала, выходящего из теплообменников, не менее 2-3%.

Металлические теплообменники бывают ячейковые, шарнирно-винтовые, гирляндные, циклоидные (рисунок 4.13).

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

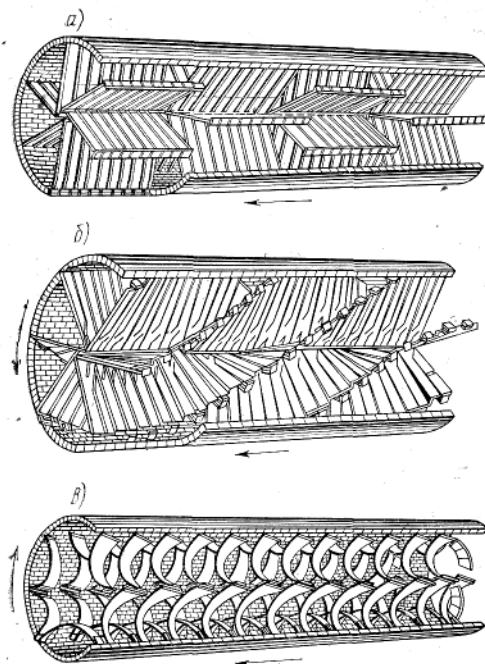


Рисунок 4.13 Общий вид металлических теплообменников
a — ячейковый; *б* — шарнирно-винтовой; *в* — циклоидный; \longrightarrow
 направление движения материала; \longleftarrow направление вращения печи

Шарнирно винтовой теплообменник Гипроцемента собирают из отдельных теплообменных элементов непрерывным по длине 9,5м. Он имеет форму многозаходного винта. Материал движется по винтообразным каналам теплообменника навстречу газам. Эффективным является циклоидный теплообменник НИИЦемент, теплообменные элементы которого выполнены в виде изогнутых стальных пластин и прикреплены к корпусу печи обоими концами. Теплообменник работает по пересыпному принципу, имеет площадь 170-200м² и устанавливается на длине 12-18м.

Экранирующие теплообменники устанавливают в зоне кальцинирования. Назначение экранирующих теплообменников - интенсивно передавать тепло от газового потока к материалу за счет увеличения теплопередающей поверхности и повышения теплопроводности стенок печи, соприкасающихся с материалом. Они представляют собой мелкие литые детали пирамидальной формы с ножкой, выполненной в виде клина, находящегося в шве огнеупорной кладки. После их установки в печи получается ошипкованная (экранированная металлом) поверхность футеровки (рисунок 4.14).

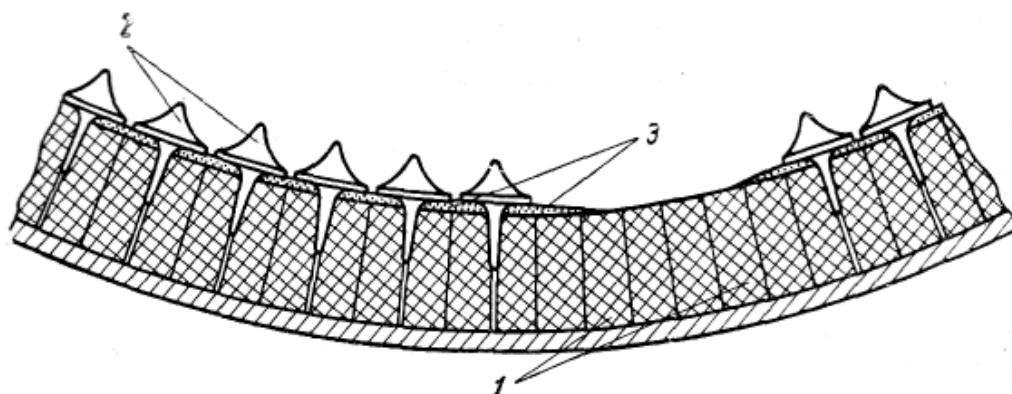


Рисунок 4.14 Экранирующие теплообменники

1—футеровка; 2 —экранирующий теплообменник; 3 — цементный раствор

На отдельных заводах для увеличения теплопередающей поверхности в зоне кальцинирования кирпичи укладывают так, что они образуют выступы и впадины (рифленая футеровка), но она часто замазывается материалом и не выполняет своего назначения.

В зонах вращающихся печей, где температура газового потока выше 1000°C устанавливали керамические теплообменники арочного типа. Арки делят сечение печи на три отсека. Однако теплообменники такого типа оказались неэффективными и распространения не получили.

Металлические теплообменники изготавливают из модифицированного серого чугуна, жаростойкого чугуна, жаростойкой стали марок Х-28 и Х-34, сплавов махроти ЭИ-921 и др. Керамические теплообменники выполняют из высокоглиноземистого (содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 > 62\%$) фасонного кирпича, с огнеупорностью не менее 1800°C , температурой начала размягчения под давлением 0,2 МПа не ниже 1500°C .

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

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

Печь с концентратором шлама. Запечные концентраторы шлама устанавливаются обычно за короткими печами без теплообменных устройств с температурой отходящих газов 400 - 750⁰С. Концентратор шлама представляет собой установленный горизонтально вращающийся цилиндрический барабан, закрытый с торцов глухими стальными днищами. Боковая поверхность барабана образована стальными колосниковыми плитами. Через нижнее отверстие неподвижного металлического кожуха поступают отходящие газы вращающейся печи и выгружается высушенная в концентраторе сырьевая смесь, а через верхнее отверстие кожуха отводятся из концентратора отходящие газы (рисунок 4.15).

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

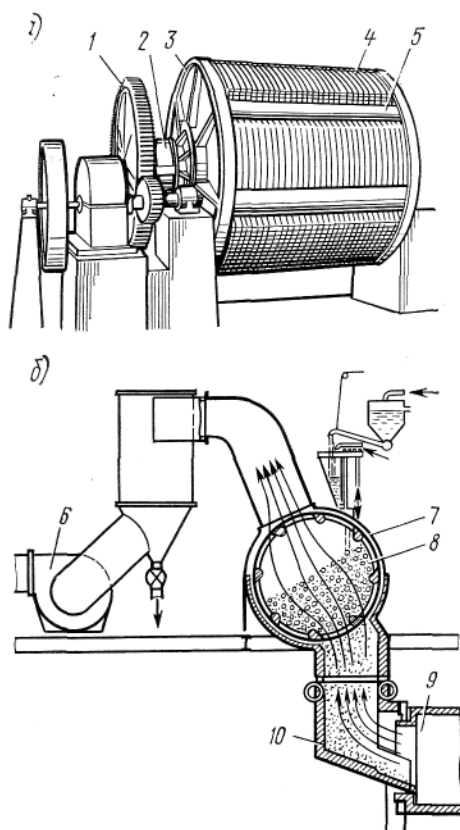


Рисунок 4.15 Концентратор шлама (а) и схема соединения его с загрузочным концом вращающейся печи (б). 1 – привод барабана, 2 – полая цапфа, 3 – стальные днища, 4- колосники, 5 – продольные балки, 6 – дымосос, 7 – металлический корпус, 8 – тела наполнения, 9 -вращающаяся печь, 10 – переходная течка.

Дымовые газы из печи просасываются дымососом через колосники барабана и омывают покрытую шламом поверхность тел наполнения. Температура газов после прохождения барабана снижается с 750°C до 400°C , а влажность шлама с 36 до 8–12 %. Из концентратора гранулы материала выходят с температурой 100°C . Концентратор шлама позволяет повысить производительность печей на 20-25% при снижении удельного расхода тепла на 15-20%. Увеличенный унос пыли вынуждает принять двухстадийную очистку газов, состоящую из батарейных циклонов и электрофильтра. Уловленная пыль возвращается во вращающуюся печь.

Печь с распылительной сушилкой. Распылительные сушилки применяются для внепечной сушки шлама. Принцип их действия состоит в следующем. Шлам влажностью 40% поступает под напором в форсунку или самотеком на вращающийся распылительный диск, диспергируется на капли и частицы мгновенно высушиваются в потоке горячих дымовых газов с температурой $600 - 900^{\circ}\text{C}$, оседают в виде крупинки в конической части башенной сушилки и непрерывно выгружаются в печь. Влажные дымовые газы, отдавшие тепло и имеющие температуру 150°C , выводятся из сушилки и обеспыливаются. Применение распылительных сушилок позволяет повысить производительность печей до 30% и снизить удельный расход тепла при обжиге клинкера на 12-15% (рисунок 4.16).

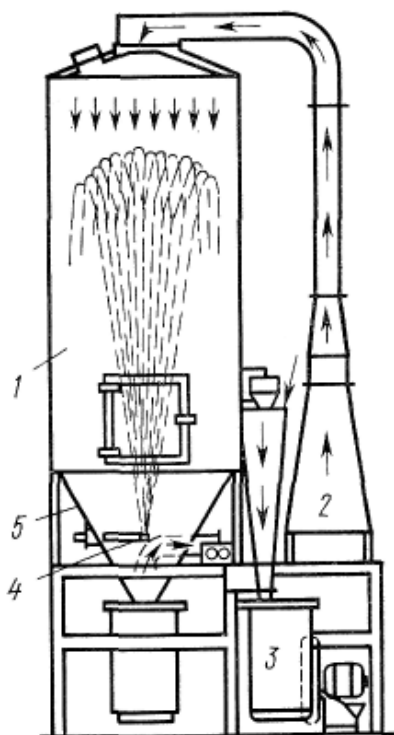


Рисунок 4.16
 Распылительная сушилка
 1- сушильная камера, 2 –
 калорифер, 3 – вентилятор,
 4 – распылительная
 форсунка, 5 – коническое
 основание

Движение газов и материала в печи. Скорость движения газов в печи различна на отдельных ее участках и изменяется от 6 до 13 м/с. С наиболее высокой скоростью газы движутся вблизи оси печи, а с наименьшей - в слоях, прилегающих к футеровке. Навеска цепей способствует выравниванию скорости газов. Высокая скорость движения газов ухудшает теплообмен, а также увеличивает пылеунос, поскольку концентрация пыли в печных газах растет пропорционально кубу их скорости.

Средняя скорость движения частиц материала составляет 0,5 – 3 м/мин, на узких участках 5-17 м/мин. Наиболее быстро перемещается материал в зоне декарбонизации – этому способствует выделяющийся в большом количестве CO_2 , который аэрирует порошкообразную шихту, придавая ей способность течь. Достаточно быстро движется материал в зоне цепей, в зоне спекания скорость движения материала наиболее низкая. Время пребывания материала в больших печах составляет 2,5 – 3 ч.

Длительность пребывания материала в печи зависит от ее длины, диаметра, угла наклона и частоты вращения и может быть рассчитана по формуле:

$$\tau = \frac{1,77 L \sqrt{\theta}}{p D n} F$$

где L – длина печи, м;

θ - угол естественного откоса материала (для известняков и глины ~ 36°);

P – угол наклона печи, град;

D – диаметр печи, м;

n - частота вращения печи, об/мин;

F- коэффициент, учитывающий наличие расширенных зон.

Например, для печи 5х185м цилиндрической формы с наклоном 3°, частотой вращения 1,24 об/мин длительность пребывания материала в печи составит:

$$t = \frac{1,77 * 185 * 6}{3 * 5 * 1,24} = 106 \text{ мин}$$

Температура газов и материала. На протяжении 40 м длины от холодного конца печи температура материала составляет 100-

150⁰С, а температура газов снижается от 800 до 250⁰С. Тепло на этом участке расходуется на удаление воды из сырьевого шлама, после чего температура материала интенсивно повышается до 900⁰С, начинается процесс декарбонизации CaCO₃ и температура материала возрастает незначительно. В следующей зоне за счет развития экзотермических реакций температура материала быстро повышается до 1200-1300⁰С и затем несколько медленнее до 1400-1450⁰С. Наименьший перепад температур между газами и материалом имеет место в зоне спекания. Во всех остальных зонах различие между температурами газа и материала составляет 400-600⁰С. Максимальная температура газов в зоне горения факела печи составляет 1700-1900⁰С.

Кольцеобразование в печи. По мере высыхания шлама и появления расплава материал комкуется и в отдельных зонах печи возникают участки с налипшим на футеровку материалом (рисунок 4.17).

Налипший материал приобретает форму кольца, размеры которого непрерывно возрастают за счет прилипания новых слоев массы. Шламовые и клинкерные кольца уменьшают поперечное сечение печи, что затрудняет продвижение обжигаемого материала и газов и приводит к увеличению теплового и аэродинамического напряжения печи, нарушающего его нормальную работу.

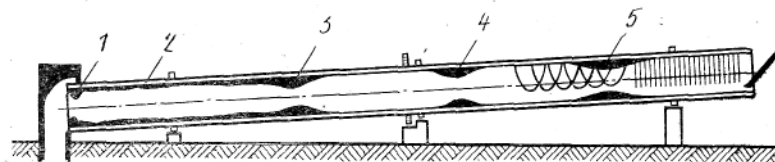


Рисунок 4.17 Зоны образования колец во вращающейся печи

1 – клинкерное кольцо, 2 – обмазка на футеровке в зоне спекания, 3 – кольцо перед зоной спекания, 4 – кольцо в зоне декарбонизации, 5 – шламовое кольцо

Причинами образования колец являются колебания в химическом составе сырьевой смеси, неравномерное питание печи сырьевой смесью и топливом, непостоянство зернового состава шихты и твердого топлива, наличие в составе сырья повышенного количества щелочных оксидов, сульфатов, оксида железа, присадки

золы топлива. Все указанные факторы приводят к появлению при 1100-1200⁰С неравновесной жидкой фазы, способствующей агломерированию порошка и прилипанию его к футеровке.

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

Образование пыли и ее утилизация. Наибольшее количество пыли выделяется из зон подсушки, кальцинирования и экзотермических реакций. Основная масса её состоит из смеси обожженной глины и неразложенного известняка. В составе пыли может содержаться 10-20% клинкерных минералов: β и γ -C₂S (8-10%), C₂F и C₄AF (10-12%). Количество K₂O и Na₂O в пыли, улавливаемой электрофильтрами, изменяется от 0,3 до 45% при преобладании оксида калия. Содержание сульфата кальция в пыли составляет 0,5-7%, оксида кальция – 2-14%.

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

На большинстве цементных заводов пыль возвращают во вращающуюся печь. Возврат уловленной пыли осуществляют различными способами. Основными из них можно считать следующие: 1) подача пыли в полую часть печей. Место подачи расположено вблизи от горячего конца навески цепей или места установки ячеевых теплообменников. Пыль загружается естественной или гранулированной; 2) возврат пыли путем вдувания ее в зону спекания печей через специальную трубу или топливную горелку; 3) загрузка пыли в печь вместе с сырьевой смесью (в холодный конец печи) в виде гранул или порошка.

На крупных заводах целесообразно осуществлять обжиг пыли в отдельной печи. Так, на Шымкентском цементном заводе пыль, уловленную в электрофильтрах печей, собирали, готовили так

называемый «пыльный» шлам и обжигали в отдельной печи №2. Это позволяло освободить остальные печи от необходимости использовать пыль, повысило качество клинкера и улучшило работу остальных печей.

Разработаны различные способы утилизации пыли электрофильтров. Пыль, уловленная электрофильтрами, может служить компонентом смешанных вяжущих, заменять известь при производстве силикатного кирпича и бетона. При этом содержание щелочей в пыли не должно превышать 2-4%. Высокощелочная пыль, содержащая щелочь в виде карбонатов, может использоваться в качестве компонента в шлакощелочных вяжущих, а также применяется в качестве удобрения.

Тепловой баланс вращающейся печи. Теоретически для образования 1 кг клинкера достаточно 1800 кДж, практически же тепла расходуется в 3-4 раза больше вследствие различного рода его потерь. Тепловые балансы печей, работающих по различным способам, приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 Тепловой баланс печных установок (кДж/кг клинкера)

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

* Влажность сырьевого шлама 34%.

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

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

Удельный расход тепла в значительной степени понижается при использовании тепла отходящих газов в запечных теплообменниках.

Производительность печи (кг/ч) определяется по формуле:

$$Q = F k \Delta t / q,$$

где F – поверхность теплопередачи в печи, состоящая из рабочей поверхности футеровки, цепей и встроенных теплообменников; m^2 ;

k – средний коэффициент теплопередачи, равный 125-138 $кДж/(m^2 \cdot ч \cdot град)$;

Δt – средняя разность температур газов и обжигаемого материала, град;

q – удельный расход тепла на обжиг клинкера, $кДж/кг$.

Е.И.Ходоров предложил для расчета производительности печи следующую формулу:

$$Q = \frac{DL [45 + K \frac{D}{L} - 0,92]}{1000 [1 + \frac{(W - 40) * 1,6}{400}]}$$

где D – диаметр печи, м;

L – длина печи, м;

W – влажность шлама, %;

K – коэффициент, характеризующий конструкцию печи (для печей средней длины с легкими цепными завесами $K=350$, для длинных печей с мощными цепными завесами и соотношением $L/D = 20-55$ $K = 1150$).

Применимы для расчета производительности и другие формулы. Производительность наиболее мощных печей мокрого способа составляет 72-125 т/ч.

Таким образом, производительность вращающихся печей зависит от термодинамики процесса обжига, спекаемости сырья, размеров печи, ее конструкции, влажности шлама и др.

Удельная производительность характеризует эффективность работы печи и представляет собой часовой выход клинкера с $1 m^2$ внутренней поверхности футеровки [$кг/(m^2 \cdot ч)$]. Удельная производительность печей при мокром способе производства составляет 16-24 $кг/(m^2 \cdot ч)$.

Тепловая мощность печи – это количество теплоты, выделяющейся в зоне спекания в единицу времени. Тепловая мощность современных печей составляет $42 * 10^{10}$ Дж/ч.

Тепловая нагрузка – это количество теплоты, выделяемой 1 м³ зоны спекания в 1ч. По опытным данным тепловая нагрузка составляет 1257 МДж/(м³*ч) ± 10%. Усиление тепловой нагрузки с целью увеличения производительности печи приводит к возрастанию температуры отходящих газов в печи, что ухудшает теплотехнические характеристики и повышает пылеунос.

В таблице 4.5 приведены технические характеристики вращающихся печей мокрого способа производства.

Таблица 4.5 Технические характеристики вращающихся печей

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

4.6 Печи сухого способа производства

В настоящее время во всех странах клинкер стремятся получать по сухому способу, при котором затраты топлива на его обжиг на 30-40% меньше, чем по мокрому. При сухом способе производства сырьевые материалы высушивают, затем тонко измельчают и подают на термообработку. При сухом способе имеется возможность строить печи производительностью до 6000 – 10000 т/сут. Таким образом, важнейшим преимуществом сухого способа производства является не только снижение удельного расхода топлива, но и более высокие удельные съемы клинкера с объема печи.

Для производства цемента по сухому способу применяют короткие полые вращающиеся в комбинации с запечными теплообменниками, а также длинные вращающиеся печи. Широкое распространение получили печи с циклонными теплообменниками, декарбонизаторами и конвейерным кальцинатором, шахтные печи. Выбор того или иного агрегата обуславливается физико-химическими свойствами сырьевых материалов. Шахтные печи обладают низкой производительностью и поэтому на заводах большой мощности не применяются.

Печи с циклонными теплообменниками. Установки такого типа состоят из вращающихся печей размером $\varnothing 4 \times 60$, $\varnothing 5 \times 75$, $\varnothing 7$; $6,4 \times 95$ м и системы запечных теплообменников (рисунок 4.18).

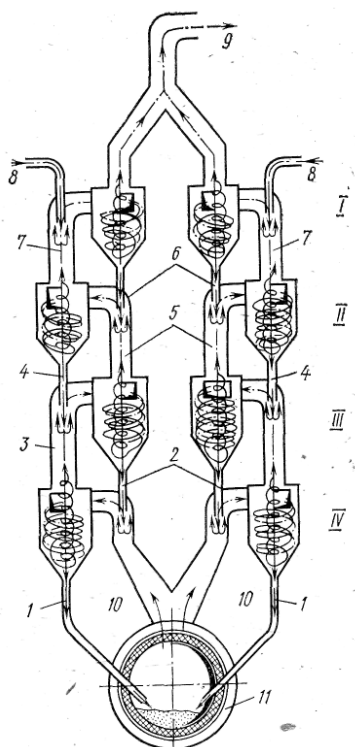


Рисунок 4.18 Схема двухветвевых циклонных теплообменников (системы Гумбольдт): 1 – точка для подачи материала в печь; 2,4,6.....и.т.д. См рис 53 [4] с. 273.

Высота циклонной этажерки печи $\varnothing 7,0; 6,4 \times 95$ м, установленной на Карагандинском цементном заводе, более 80 м. Циклоны и газоходы первых трех ступеней отфутерованы огнеупором и снабжены тепловой изоляцией. Вся установка работает под разрежением, создаваемым дымососом, и должна быть герметична.

Сырьевая смесь подается в газоход между III и IV ступенями циклонов, откуда она, увлекаемая газовым потоком попадает в циклон IV ступени, в котором под действием центробежных сил оседает, после чего по патрубку направляется в газоход между II и III ступенями циклона. Далее сырьевая мука последовательно проходит все ступени циклонов и поступает в печь. После этого температура материала, поступающего в печь составляет $750-850^{\circ}\text{C}$, а температура выходящих из печи газов $1000-1050^{\circ}\text{C}$. После прохождения каждого циклона температура газов понижается в среднем на 200° и конечная их температура составляет $200-280^{\circ}\text{C}$. Скорость газов в газоходах 15-20 м/с. Установлено, что большую часть тепла от дымовых газов (до 80%) сырьевая мука получает в газоходах, а циклоны больше играют роль пылеосадителей.

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

На рисунке 4.19 приведена вращающаяся печь сухого способа размерами $\varnothing 4 \times 60$ м с циклонными теплообменниками Сланцевского цементного завода производительностью 1000т/сутки клинкера. Аналогичная печь установлена на Безмеинском цементном заводе (Туркмения). Сырьевая мука из расходного бункера 3 подается в газоход между третьей 5 и четвертой 4 ступенью циклонов, проходит по одноветвевому четырехступенчатому циклонному теплообменнику, нагревается до температуры около 800°C , декарбонизируется на 20-22% и поступает во вращающуюся печь 1. Высота этажерки циклонных теплообменников составляет около 60 м. Из вращающейся печи дымовые газы выходят с температурой $950-1000^{\circ}\text{C}$, последовательно проходят циклонные теплообменники 5,4 и с температурой $250-300^{\circ}\text{C}$ направляются на очистку в электрофильтры 12. Проектная степень очистки дымовых газов от пыли —99%. Разрежение в печи и системе циклонных теплообменников создается дымососом 13 типа ГД-15,5х2 производительностью $43 \text{ м}^3/\text{с}$ и дополнительным дымососом 8.

Измельчение сырьевых материалов с одновременной сушкой производится в мельнице 9. Измельченный материал по газоходу 6 выносится в отделительный циклон 11, улавливается и по шнеку 15 направляется в смесительные силосы. Крупка улавливается в проходном сепараторе 10 и по аэрожелобам возвращается на доизмельчение в сырьевую мельницу 9.

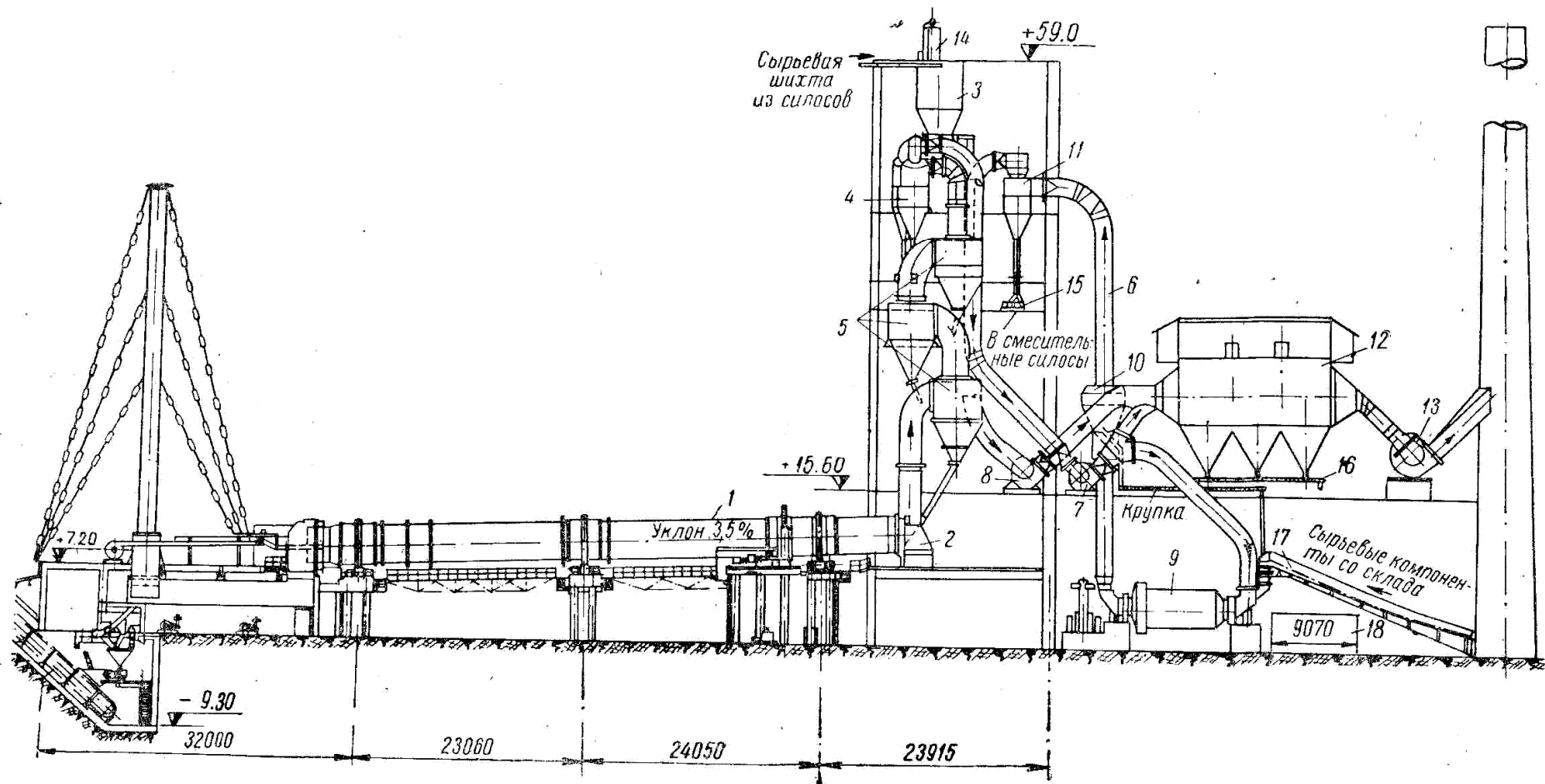


Рисунок . 4.19 Вращающаяся печь с циклонными теплообменниками

1-вращающаяся печь; 2- камера холодного конца печи; 3- расходный бункер; 4- циклоны НИИОГАЗ; 5- циклонные теплообменники, 6-газоходы, 7-дымосос; 8-мельничный вентилятор; 9-мельница шаровая; 10-сепаратор; 11-циклон отделительный; 12-электрофильтр; 13рукавный фильтр; 14- аэрожелобы; 15-шнеки; 16-шнеки; 17-транспортер сырьевых материалов; 18-топка

Печи с шахтно – циклонными теплообменниками. Шахтно – циклонный теплообменник системы «Дополь» состоит из трех ступеней циклонов I, III и IV, а II ступень заменена противоточным шахтным теплообменником, обеспечивающим интенсивный теплообмен между материалом и газами.

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

Печи с циклонными теплообменниками и декарбонизатором. Крупным усовершенствованием сухого способа производства явилось оснащение системы циклонных теплообменников реакторами-декарбонизаторами, в которых декарбонизация шихты на 85-90% осуществляется за счет автономного сжигания топлива в среде горячего воздуха, подаваемого из холодильника. На рисунке 4.20 представлена схема конструкции печи с циклонными теплообменниками и декарбонизатором. На рисунке 4.21 приведены схемы реакторов-декарбонизаторов различных конструкций.

Декарбонизатор устанавливается между II и I ступенями циклонных теплообменников. Декарбонизатор представляет собой циклон, в котором сжигается около 50-60% топлива, расходуемого на обжиг клинкера. Топливо подают через специальные топливные форсунки и сжигают в потоке материала. Температура газового потока снижается до 950-1100⁰С, а температура материала на входе в печь составляет 800-840⁰С. Степень декарбонизации достигает 85-90%. Производительность печи 4,5х80 м с декарбонизатором составляет 3000 т/сут, а печи 5,5х100 м – 7200 т/сут. Металлоемкость печного агрегата на 20% ниже чем у печи без декарбонизатора, а съём клинкера с 1 м² вращающейся печи в 2,5 раза больше.

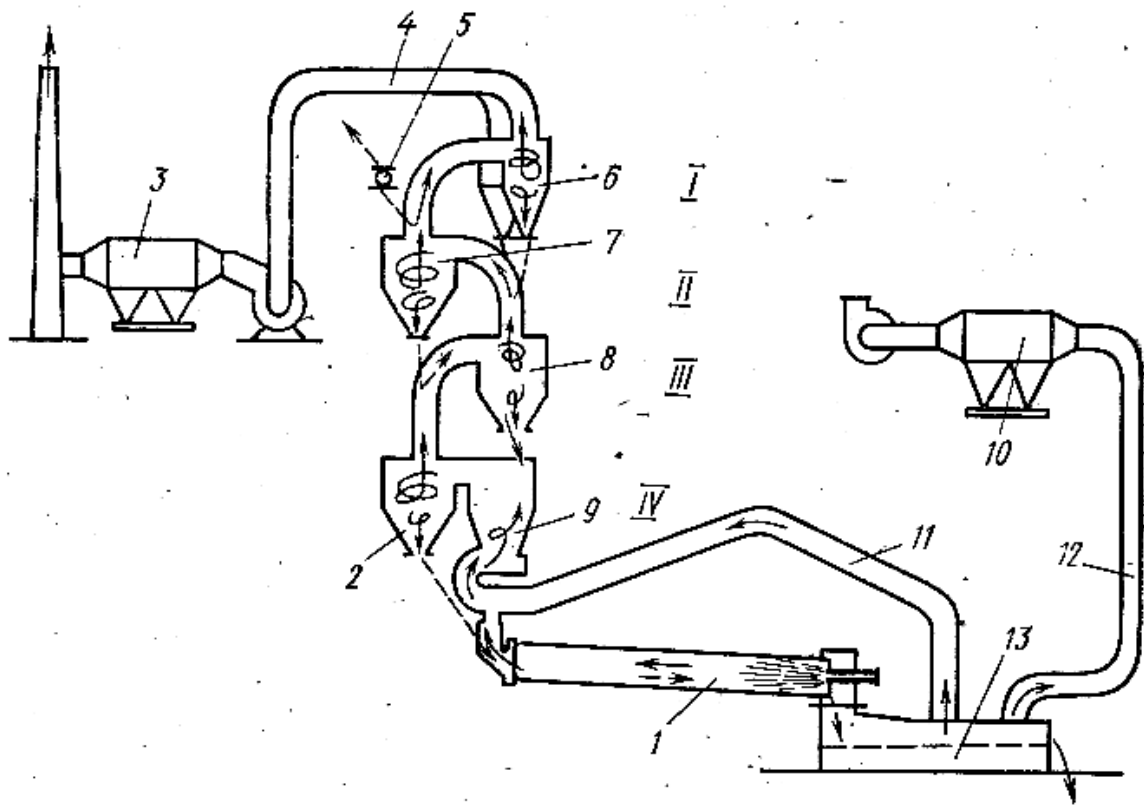


Рисунок 4.20

Схема печного агрегата для обжига клинкера с циклонным теплообменником и кальцинатором:

1 — вращающаяся- печь; 2, 6, 7, 8 — циклоны теплообменника I—IV ступеней; 3 — электрофильтр; 4 — отходящие газы; 5 — подача сырьевой смеси; 9 — кальцинатор; 10 — электрофильтр; 11 — вторичный воздух из холодильника; 12 — воздух из холодильника; 13 — холодильник клинкера; поток материала — газовой поток

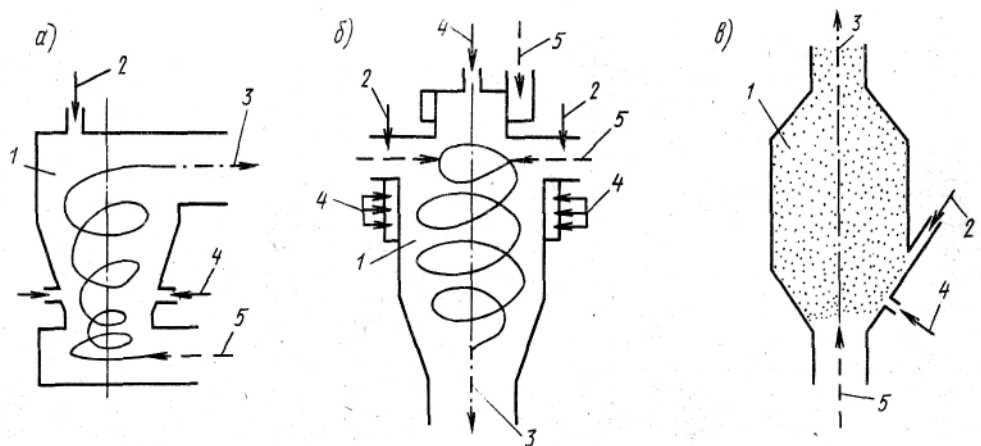


Рисунок 4.21

а — система теплообменника SF (Япония); б — то же, RSP (Япония); в — фирмы «Смидт (Дания); 1 — камера декарбонизации; 2 — подача сырьевой муки; 3 — вывод газов и сырья в систему циклонного теплообменника; 4 — подача топлива; 5 — подача воздуха для горения топлива

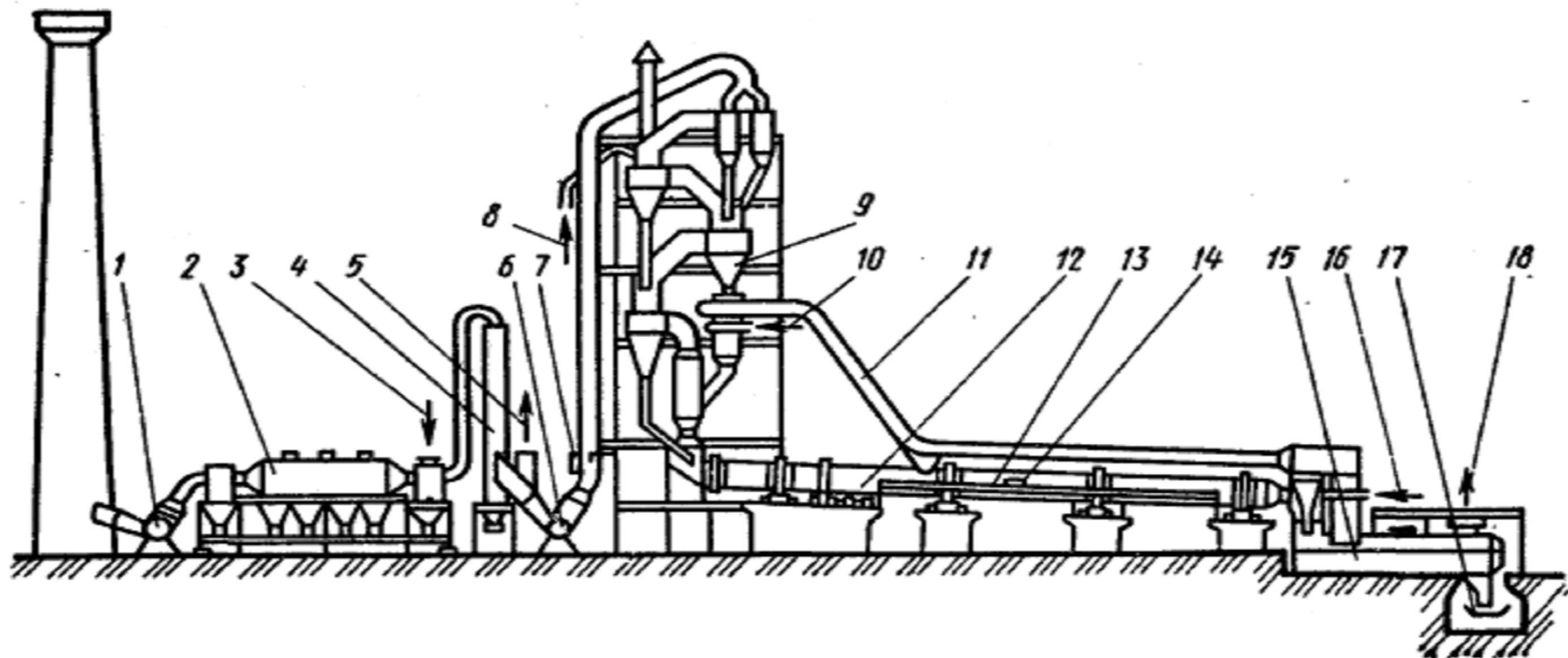


Рисунок 4.22 Печной агрегат СМЦ-26:

1 — концевой дымосос, 2 — запечный электрофильтр, 3 — подача отработанных газов из агрегата для помола и сушки сырья, 4 — установка для охлаждения и увлажнения отходящих печных газов СМЦ-106.1, 5 — подача горячих газов в агрегат для помола и сушки сырья, 6 — запечный дымосос, 7 — клапан присадки холодного воздуха, 8 — подача сырьевой муки в циклонный теплообменник, 9 — запечный четырехступенчатый циклонный теплообменник СМЦ-19 с декарбонизатором СМЦ-29, 10, 16 — подача топлива, 11 — воздухопровод для подачи нагретого воздуха из охладителя клинкера в декарбонизатор, 12 — вращающаяся печь СМЦ-9, 13 — устройство для охлаждения корпуса печи, 14 — установка для автоматического измерения температуры корпуса печи, 15 — охладитель клинкера СМЦ-33, 17 — клинкерный конвейер, 18 — отвод избыточного воздуха из охладителя

Недостатком работы таких печей является то, что клинкер содержит большое количество щелочей. С пылью из теплообменников удаляется до 19% щелочей, поэтому пыль не может быть возвращена в печь. При отводе части газов от печи мимо теплообменников (через байпас) можно снизить щелочной кругооборот - содержание щелочей в клинкере, но применение байпаса увеличивает расход теплоты и электроэнергии, поэтому его следует применять лишь тогда, когда содержание щелочей в клинкере превышает допустимые пределы.

Таблица 4.6 Показатели эффективности применения сухого способа производства клинкера и декарбонизаторов

Размер печей, м (способ)	Число технологических линий, тыс.т	Годовая мощность завода, тыс.т	м ³ внутреннего объема печи, кг/(м ³)	Расход теплоты, кДж/кг	Себестоимость цемента руб/т*	Удельные капиталовложения, руб/т*	Металлоемкость печного отделения	
							кг/т цем. в год	тыс.т (всего)
7x230 (мокрый)	2	2300	14	6470	11,6	41	72	18,0
5x185 (мокрый)	4	2400	20	6490	11,7	40,5	60	16,8
7/6,4x95 (сухой с циклонными теплообменниками)	2	2300	39	3500	9,9	40	49**/39	13,3/9,7
4,5x80 (сухой с предварительной декарбонизацией)	2	2300	98	3300	9,8	39	38/28	9,5/6,9

* Цены 1985 г. ** Перед чертой указана масса оборудования с учетом металлоконструкций этажерки циклонных теплообменников, за чертой – без учета этих металлоконструкций

Таблица 4.7 Техническая характеристика печных агрегатов сухого способа производства

Показатели	Вращающиеся печи			
	С циклонными теплообмен. и декарбонизатор	с циклонными теплообменниками		
Размеры печи, м	4,5x80	7/6,4x95	5x75	4x60
Модель, тип печного агрегата	СМЦ-26	СМЦ-73	СМЦ-	СМЦ-

			446	111
Производительность, т/сут кг/с	3000 34,7	3000 34,7	1700 19,7	1000 11,6
Удельная производительность, кг/(м ³ *ч)	118,4	46,7	56,7	68,3
Расход теплоты на получение клинкера, кДж/кг	3460	3460	3772	3770
Тепловая мощность, тыс.кВт	121	125	66,7	43,7
Масса печного агрегата (без футеровки), т	2400	3800	1750	1020
Запечные теплообменники				
Количество ветвей, шт.	2	2	2	1
Количество ступеней, шт.	4	4	4	4
Диаметр циклонов в свету, мм				
I ступень	5800	6460	4300	4800
II ступень	5800	5960	4300	4800
III ступень	5600	5560	4300	4800
IУ ступень	2x3500	2x2800	2x2800	2x2800
Реактор-декарбонизатор	СМЦ-29 Л-4.04	-	-	-
Степень декарбонизации мат-ла, поступающего в печь, %	80-90	21-22	30	22
Температура материала после теплообменников, °С	810-820	820	800±20	800±30
Тип колосникового холодильника	СМЦ-33	СМЦ- 83,2	СМЦ- 410.1	СМЦ- 408.1

4 Печь с конвейерным кальцинатором («Леполь»). Печь «Леполь» изобретена в 1928 г. Термин «Леполь» представляет соединение начальных букв фамилии изобретателя Отто Леллепа и названия фирмы «Полизиус», которая приобрела патент и изготовила установку.

При этом способе перед короткой вращающейся печью устанавливается подвижная колосниковая решетка, которая покрыта слоем гранул сырьевой смеси толщиной 15-20 см. Сквозь нее пропускают горячие отходящие газы вращающейся печи температурой около 1000⁰С. После прохода через сырье температура отходящих газов снижается до 100⁰С. Благодаря фильтрации газов через слой гранул в них (газах) остается незначительное количество пыли, а низкая температура и присутствие водяного пара делают отходящие газы идеально подготовленными для пылеосаждения в

электрофильтрах. На рисунке 4.23 показана схема печи «Леполь» с двойным прососом газа.

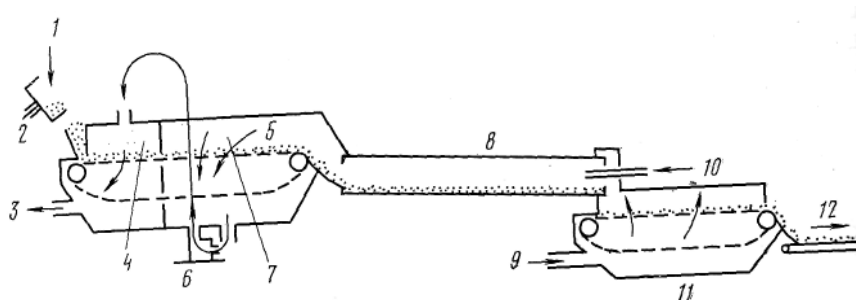


Рисунок 4.23

1- подача сырьевой смеси; 2-тарельчатый гранулятор; 3-отходящие газы; 4- сушильная камера с вторичным прососом газов; 5-колосниковая решетка «Леполь»; 6- добавочный воздух; 7-горячая камера с первичным прососом газов; 8-вращающаяся печь 9-12 горелка для топлива; 11-колосниковый холодильник; 12- транспортер клинкера.

Высушенный и на 20-30% декарбонизированный материал поступает во вращающуюся печь, где производится окончательный обжиг гранул.

Печи «Леполь» можно применять как при мокром так и при сухом способе подготовки сырья. При мокром способе шлам после обезвоживания на фильтр прессах до влажности 20-22%, гранулируют на дырчатых вальцах. При сухом способе подготовки сырьевую смесь увлажняют до 12-14% с последующей грануляцией на тарельчатых грануляторах. Печи этой системы рекомендуется применять при высокой щелочности сырья.

Печи системы «Леполь» характеризуются низким удельными расходом тепла (3000-3350 кДж/кг), низким расходом электроэнергии ~ 83 МДж/т клинкера, большой удельной производительностью – 50-60 кг/(м²*ч). Отходящие газы имеют низкую температуру (90-100°С), а пылеунос с ними не превышает 1,0-1,5%. У этих установок высоки стойкость футеровок и

коэффициент использования. Недостатком печей «Леполь» является сложность конструкции кальцинатора и необходимость работы на хорошо гранулированном сырье.

Длинные вращающиеся печи. Для получения клинкера по сухому способу могут быть применены длинные вращающиеся печи, которые могут быть полыми или со свободной подвеской цепей. Расход тепла в таких печах 4600-6070 кДж/кг, температура отходящих газов - 350⁰С и выше. Иногда для улучшения использования теплоты перед печами устанавливают одну ступень циклонов. Недостатком таких печей является большой пылеунос. На цементных заводах Казахстана и Средней Азии таких печей нет. Печи такого типа применялись на некоторых заводах США.

Шахтные печи. В шахтных печах (рисунок 4.24) обжигают гранулированные сырьевые смеси. В состав гранул вводят технологическое топливо – измельченный уголь.

Оптимальный размер сырьевых гранул 10-20 мм, в качестве топлива используются кокс и антрацит, поскольку они содержат мало золы и летучих веществ. В шахтной печи осуществляется беспламенное горение топлива, распространяющееся от периферии гранулы к ее центру и сверху вниз по высоте столба материала в шахте навстречу потока воздуха.

Температура в зоне спекания 1400-1500⁰С, время пребывания материала в ней 10-25 мин (высота зоны 0,2-0,5 м), общее время пребывания в печи 6-8 ч. Удельный расход тепла составляет 4200 – 5000 кДж/кг при производительности агрегата 140-300 т/сут.

По сравнению с вращающимися печами автоматизированные шахтные печи значительно дешевле, более просты в изготовлении и расходуют меньше тепла и энергии, характеризуются меньшим пылеуносом (1,5-2%) и получаемый клинкер легче размалывается. Основные недостатки - низкая производительность и невысокое качество клинкера.

В 80-ых годах прошлого столетия Китай, благодаря строительству тысяч шахтных печей районного масштаба вышел на первое место в мире по выпуску цемента, стремительно обогнав СССР, производивший в те времена 144 млн. т цемента в год.

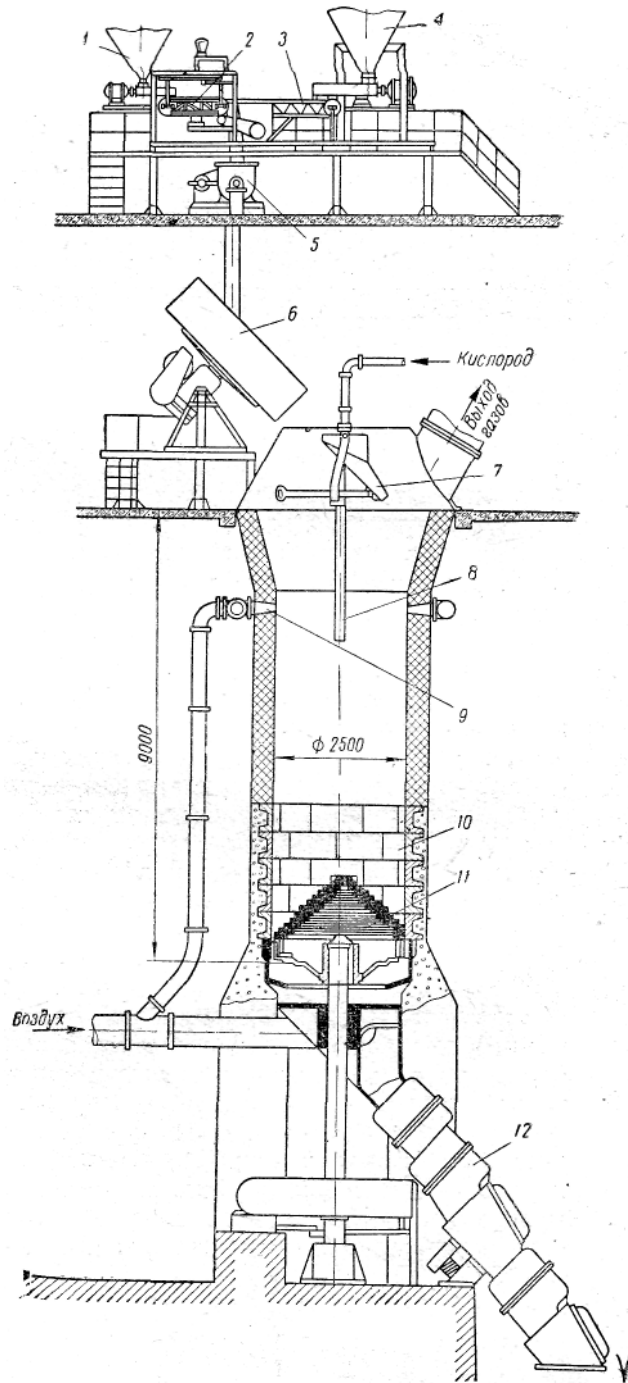


Рисунок 4.24. Автоматическая шахтная печь

1-бункер для угля; 2- дозатор угля; 3-дозатор сырья; 5-смеситель; 6- тарельчатый гранулятор; 7-загрузочный желоб; 8-9 трубы для подачи воздуха и кислорода; 10-металлическая футировка; 11-колосниковая решетка; 12-шлюзовой затвор.

Перевод вращающихся печей мокрого способа на сухой. С целью экономии топливно-энергетических ресурсов предполагается перевод печей мокрого способа на сухой или полусухой способы. При этом заводы, ведущие подготовку сырья мокрым способом будут подвергать шлам фильтрации на фильтр – прессах до влажности 18-22% или сушить шлам в распылительной сушилке до влажности 6,5 – 8,5%.

Перевод технологических линий мокрого способа на полусухой с печами «Леполь» позволяет снизить расход теплоты на обжиг клинкера с 5750-6250 до 3000-3750 кДж/кг.

Перевод печей на сухой способ с циклонными теплообменниками снижает расход теплоты до 3000-4000 кДж/кг.

4.7 Охлаждение клинкера

Важным процессом получения цементного клинкера является его охлаждение. Из зоны охлаждения вращающихся печей клинкер выходит с температурой 1100 – 1300⁰С. Окончательное и охлаждение его осуществляется в холодильниках.

Охлаждение клинкера оказывает существенное влияние на структуру, минералогический состав, размалываемость и, следовательно, на качество полученного из него цемента.

В первую очередь скорость охлаждения клинкера оказывает влияние на соотношение кристаллической и стекловидной фаз. При медленном охлаждении происходит кристаллизация, а при быстром – образование кристаллов замедляется и значительная часть расплава застывает в виде клинкерного стекла. Доля расплава в клинкере вращающихся печей составляет 20-25%.

Скорость охлаждения клинкера влияет на постоянство объема цемента. При быстром охлаждении большое количество MgO переходит в стекловидную фазу либо остается в микрокристаллическом состоянии (размер зерен до 5-8 мкм). При медленном охлаждении кристаллы MgO достигают 30-150 мкм, что вызывает неравномерность изменения объема цемента при твердении. При резком обжиге и быстром охлаждении клинкера образуются небольшие кристаллы алита, что повышает прочность цементного камня.

Процесс охлаждения клинкера обуславливает также химическую стойкость цемента. Быстрое охлаждение клинкера

повышает сульфатостойкость цемента. Это объясняется тем, что C_3A , определяющий стойкость клинкера по отношению к сульфатной агрессии, при быстром охлаждении в основном переходит в стекловидную форму и становится менее чувствительным по отношению к воздействию сульфатов.

Размалываемость клинкера зависит от многих факторов, в т.ч. и от скорости охлаждения. Сравнение данных по размалываемости быстро и медленно охлажденных клинкеров, свидетельствуют о том, что клинкер охлажденный (медленно) в барабанном холодильнике, требует более высоких энергозатрат на помол, чем клинкер, охлажденный (быстро) в колосниковом холодильнике. Более высокое содержание стекловидной фазы и небольшие размеры кристаллов клинкерных минералов повышают размалываемость быстро охлажденного клинкера по сравнению с охлажденным медленно. Эти данные показывают на необходимость быстрого охлаждения клинкера.

Клинкерные холодильники. Существует четыре основных типа клинкерных холодильников:

- 1) Барабанные, расположенные под вращающейся печью;
- 2) Рекуператорные (планетарные), барабаны которых расположены по окружности выходного конца вращающейся печи;
- 3) Колосниковые;
- 4) Шахтные;

При оценке работы холодильника необходимо учитывать сравнительные характеристики различных типов холодильников (таблица 4.8).

Таблица 4.8 Технические характеристики холодильников

Тип холодильника	Производительность, т/сут	К.П.Д. %	Температура клинкера на выходе, °С	Преимущества	Недостатки
Барабанный	800	65	160	Простота конструкции	Большой износ установки, значительная длина, высокий уровень шума
Рекуператорны	4000	70	120-200	Отсутствие	Невозможность

й				отдельного привода, большая поверхность охлаждения, малый расход огнеупоров	ь регулировки, высокий уровень шума, большой износ
Колосниковый	6000	70-85	На 65 °С выше температуры окружающей среды	Простота регулировки, глубокое охлаждение клинкера, малые размеры	Большой износ, высокий расход воздуха, значительный пылеунос
Шахтный	3000	85	200-300	Высокий КПД, малая потребность в площадях	Большая высота, высокие энергоёмкость и температура клинкера

При оценке работы холодильника учитывают его теплотехнические характеристики, удельный расход электроэнергии, простоту конструкции, расход воздуха на охлаждение и температуру охлажденного клинкера.

Барабанный холодильник является наиболее простым по устройству и самым старым типом холодильника. Он представляет собой металлический барабан диаметром 2,5-6,0 м и длиной 20-100 м, вращающийся на бандажах и опорных роликах с частотой 3-6 об/мин. Около 70% площади барабана футеровано огнеупорным кирпичом. Для лучшего теплообмена холодильник снабжен пересыпными лопастями. Клинкер из вращающейся печи при температуре 1300-1350⁰С через загрузочную шахту попадает в холодильник, выходя из которого имеет температуру 200-350⁰С. Холодный воздух всасывается через открытый конец холодильника и на входе в печь имеет температуру 400-750⁰С. При сухом способе к.п.д. барабанных холодильников 55-75%, а при мокром – около 78%. В настоящее время барабанные холодильники применяются редко.

Рекуператорный (планетарный) холодильник введен в цементной промышленности в 1910 фирмой «Крупп» под названием «Концентра». Рекуператорный холодильник состоит из нескольких (10-12) сварных металлических цилиндров, установленных по окружности горячего конца печи (рисунок 4.25). Цилиндры

футерованы на 25% их длины, остальная часть рекуператора имеет цепные завесы или подъемные устройства.

К.п.д. планетарного холодильника 65-70%. Температура клинкера на выходе из холодильника составляет 120-200⁰С, вторичного воздуха, поступающего в печь при сухом способе производства 840-850⁰С, а при мокром 600-650⁰С.

Имеется несколько разновидностей холодильника: с движением клинкера в холодильнике в обратном направлении, чем в печи, в виде концентрического (по отношению к корпусу печи) кожуха и др. Планетарный холодильник не имеет отходящего воздуха, весь нагретый воздух поступает в печь в качестве вторичного воздуха для горения топлива. Для предотвращения перегрева рекуператоров применяют охлаждение их с поверхности водой или воздухом, охлаждение клинкера впрыскиванием воды внутрь рекуператора.

Колосниковые холодильники различных конструкций работают по одному и тому же принципу – охлаждение клинкера осуществляется просасыванием воздуха сквозь его слой. Колосниковые холодильники имеют колосниковую решетку, состоящую из отдельных колосников – палет, на которой слоем 150-300 мм распределяется горячий клинкер. Холодный воздух подается под решетку и проходит слой клинкера, охлаждая последний до 50-80⁰С.

Существуют колосниковые холодильники различных систем: с вибрирующими решетками, с однократным и двукратным прососом воздуха, с дутьем высокого давления в первой камере, обеспечивающим охлаждение в кипящем слое. Один из типов холодильника представляет собой непрерывную решетчатую ленту типа конвейерного кальцинатора.

В холодильниках «Волга» и «Фулер» горизонтальные колосниковые решетки изготовлены из одинакового количества подвижных колосников (рисунок 4.26).

Холодильники разделены на несколько секций, в каждую из которых подается холодный воздух. Горячий воздух из первой секции служит вторичным воздухом для печи, а воздух из остальных секций после очистки выводится наружу. При двойном прососе воздуха он сначала проходит через «холодную» камеру, нагреваясь там до 300-400⁰С, затем поступает в систему

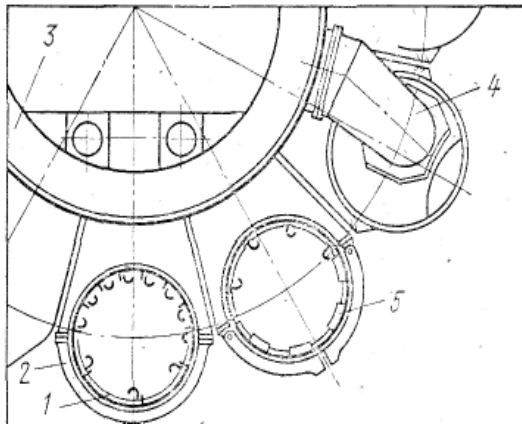


Рисунок 4.25 Схема рекуператорного (планетарного) холодильника

1— пересыпные полки; 2 — барабаны (рекуператоры) холодильника; 3 — вращающаяся печь; 4 — соединительный патрубок; 5 — пересыпные лопасти

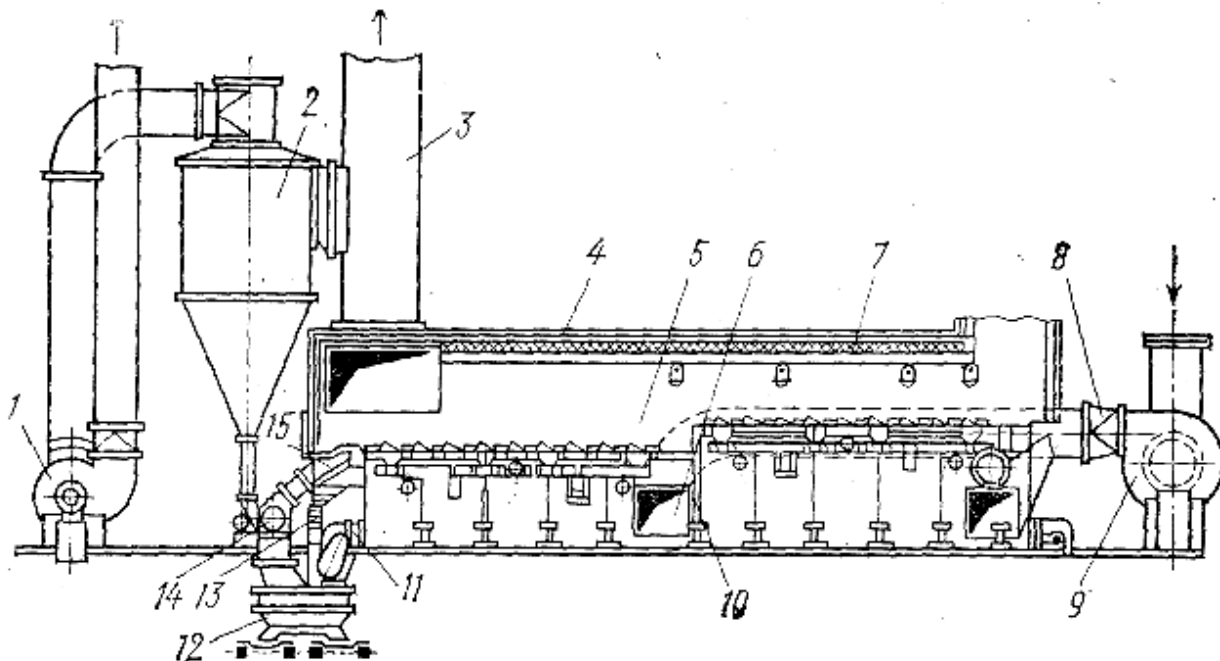


Рисунок 4.26 Схема колосникового двухступенчатого переталкивающего холодильника типа «Волга»

1- вентилятор; 2- циклон; 3- труба; 4- кожух холодильника; 5- первая (горячая) и вторая (холодная) колосниковые решетки; 6- воздухопроводы; 7- футеровка; 8- трубопровод для подачи воздуха; 9- вентилятор; 10- межкамерная воздухо непроницаемая перегородка; 11- выход цепного транспортера; 12- бункер; 13- течка клинкера; 14- дробилка; 15- грохот.

пылеочистки и подается во вторую «горячую» камеру, где нагревается до $600-700^{\circ}\text{C}$ и подается в печь. Современные холодильники проектируются на нагрузку решетки $26-34 \text{ т}/(\text{сут} \cdot \text{м}^2)$ при расходе воздуха около $3 \text{ м}^3/\text{кг}$ клинкера. При двойном прососе

расход воздуха снижается до 1,3-1,8 $\text{нм}^3/\text{кг}$ клинкера. В двухкамерном холодильнике клинкер после охлаждения на первой (горячей) решетке подвергается дроблению, после чего попадает на вторую колосниковую решетку (холодную), где он охлаждается до 50-80 $^{\circ}\text{C}$ и дополнительно дробится. Такой способ при меньшем расходе воздуха позволяет более интенсивно охлаждать его на второй решетке.

Комбинированный холодильник фирмы «Петерс», состоящий из колосникового и шахтно-секционного (g - холодильника) позволяет отказаться от системы обеспыливания. Воздух, проходящий через колосниковый холодильник, подается в качестве вторичного в печь. Клинкер после I стадии охлаждения имеет температуру 500 $^{\circ}\text{C}$. Затем он измельчается на дробилке и поступает в g – холодильник, где охлаждается воздухом, подаваемым по специальным трубам, до 60-100 $^{\circ}\text{C}$, после чего направляется в колосниковый холодильник. Так как воздух не контактирует с клинкером, то он не содержит пыли и не нуждается в очистке.

К.п.д. колосниковых холодильников составляет 70-85%.

Шахтные холодильники. В настоящее время в Германии выпускается шахтный холодильник производительностью 3000 т/сут. В этом холодильнике использован принцип противотока и охлаждение в сжиженном слое (рисунок 4.27).

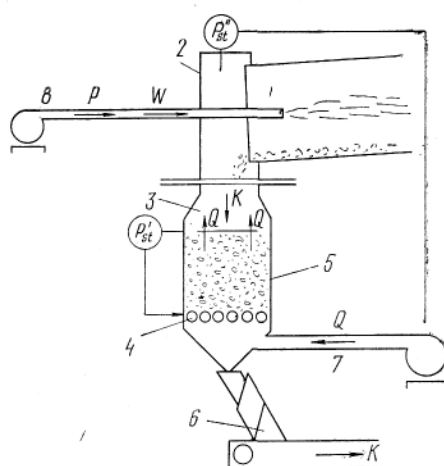


Рисунок 4.27 Шахтный клинкерный холодильник

Шахтный клинкерный холодильник

1 — вращающаяся печь; 2 — головка печи и верхняя часть шахты; 3 — шахта холодильника (основная часть); 4 — валиковая решетка; 5 — псевдоожиженный слой клинкера; 6 — выходной клапан; 7 — охлаждающий воздух; 8 — топливо с первичным воздухом; К — движение «танкера»; Q — поток воздуха; P_{st} — расчетный напор вентилятора; P'_{st} — давление вторичного

Холодильник состоит из выложенной огнеупором шахты, валковой решетки и разгрузочного бункера с выходным трехячейстым клапаном. Охлаждающий воздух подают под валковую решетку (35%), в среднюю (45%) и суженную часть (20%). Температура клинкера на выходе из холодильника составляет 250-280⁰С, температура воздуха на выхода из холодильника – около 900⁰С. Весь воздух используется в качестве вторичного в печи, поэтому отпадает необходимость в обеспыливающих агрегатах. Необходимое количество охлаждающего воздуха – 1,1 м³/кг клинкера. Удельные энергозатраты – 8 кВт*ч/т клинкера. Термический к.п.д. – 83%.

4.8 Новые способы производства клинкера

Наряду с повышением эффективности традиционных способов производства непрерывно ведутся работы по созданию новых высокоэффективных печных агрегатов и способов получения портландцементного клинкера.

Обжиг клинкера в кипящем слое. Кипящий и взвешенный слой создавали в конических однокамерных реакторах, в цилиндрических шахтах, в циклонных топках, в многокаскадных кипяще - фонтанирующих установках, на горизонтальных колосниковых решетках. На опытных установках удавалось получать клинкер при 1450-1500⁰С при длительности обжига, измеряемой десятками секунд или минутами.

Однако сложность конструкции установок и трудность решения некоторых технологических проблем затрудняют создание промышленного агрегата.

Метод полного плавления клинкера в конверторах и других агрегатах может быть осуществлен при температуре 1900-2000⁰С, что экономически не эффективно. Применение шихт с добавками фторидов, хлоридов, сульфатов и других плавней позволяет получать клинкер этим методом при 1550-1600⁰С. Промышленные агрегаты пока не созданы.

Низкотемпературная солевая технология (НТС-технология) получения портландцементного клинкера разработана и прошла полупромышленную проверку в Ташкентском НИИСтромпроекте (выпускник ЮКГУ им. М.Ауезова, автор научного открытия № 210

докт. техн. наук Б.И. Нудельман). Новая технология позволяет при содержании в сырьевой смеси 10-12%CaCl₂ получить расплав при температуре 1000-1100⁰С и завершить процессы клинкерообразования при температуре не выше 1100-1200⁰С. Это позволяет повысить производительность вращающихся печей на 30-40%, снизить удельный расход топлива на 25-30%. Хлор, возгоняющийся при высоких температурах улавливается и вновь возвращается в производство. Содержание хлора в цементе, во избежание коррозии арматуры в бетоне, не должно превышать 1-2%. Опытный завод ТашНИИСтромпроекта в г.Ахан-Гаране работает по НТС-технологии. Широкое внедрение НТС-технологии затрудняется техническими причинами: корродирующее действие хлора на оборудование (дымососы, шлампитатели и т.д.), трудности с регенерацией хлора, высокое содержание хлора в клинкере, ограниченность областей применения цемента и др.

Обжиг на спекательных решетках. Обжигаются сырьевые смеси, гранулированные совместно с твердым топливом. Обжиг ведется в слое по методу просасывания (агломерации). Характерными особенностями способа являются высокая эффективность теплообмена при просасывании теплоносителя через слой гранул и сгорание топлива непосредственно в гранулах, что обуславливает развитие высоких температур (более 1800⁰С) и высоких скоростей процесса термообработки, а следовательно большие съемы с решетки – 0,5 – 1 т/(м²*ч) и малую материалоемкость печного аппарата.

В Рудненском индустриальном институте И.С.Ахметовым и О.А.Мирюк разработана технология производства портландцементного клинкера на агломерационных машинах с использованием сырьевой смеси на основе отходов обогащения скарново-магнетитовых руд Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного комбината. Выпуск клинкеров освоен в ОАО «ССГПО». При использовании техногенного сырья затраты тепла на клинкерообразование снижены на 18-34%, расход условного топлива сокращен на 10-31кг/т клинкера.

Обжиг на спекательных решетках и агломерационных машинах представляется наиболее реальным и перспективным путем осуществления быстрого и экономичного способа производства клинкера.

Производство клинкера с применением низкотемпературной плазмы. Низкотемпературную плазму генерируют в электродуговом плазмотроне, который позволяет нагревать до температуры в несколько тысяч градусов отходящие газы из технологического процесса получения клинкера.

Использование в качестве теплоносителя нагретых в плазмотроне технологических газов позволяет организовать их циркуляцию по замкнутому контуру в печном агрегате. Повышение температуры теплоносителя в плазмотроне позволяет улучшить условия теплопередачи при обжиге клинкера. Кроме того происходит интенсификация радиационной составляющей внешнего теплообмена между газовым потоком и обрабатываемым материалом. Это способствует ускорению реакции клинкерообразования и, в конечном итоге, повышает удельную производительность обжиговых аппаратов. В плазмотроне можно нагреть воздуха и CO_2 до температуры $3225 \pm 225^\circ\text{C}$. Применение нагретых в электродуговом плазмотроне отходящих из технологического процесса обжига клинкера газов в смеси с воздухом является эффективным и целесообразным при концентрации CO_2 в нагреваемой газовой смеси 70-80 %.

Портландцементный клинкер, обладающий значительной магнитной восприимчивостью. Такие качества обеспечиваются алитом и алюмоферритами кальция, а также обуславливаются химическим составом исходного сырья. Цементы, обладающие повышенной магнитной восприимчивостью, используемые для изготовления бетона, позволяют эффективно применить магнитную стимуляцию в процессе твердения изделий, которая приводит к значительному увеличению их прочности, по сравнению с контрольными образцами.

С целью корректировки составов магнитно-восприимчивых сырьевых смесей, введен новый показатель - магнитный модуль (f -модуль):

$$f = C_2F_{(1-x)}A_x / C_3S, \quad \%,$$

где $x = 0 \div 0,7$.

Магнитный модуль связан с коэффициентом насыщения, а также с силикатным модулем следующим соотношением:

$$f = \text{КН} + 1/n * (\text{КН} (p+1)).$$

Расчет сырьевой смеси портландцементного клинкера производят по известным методикам, задаваясь величиной магнитного модуля в пределах $0,15 \div 0,95$, что обеспечивает содержание алюмоферритной фазы с высокой магнитной восприимчивостью от 12 до 60 мас. %.

Все образцы изготовленные из магнитно-восприимчивых цементов ($f=0,15-0,95$) показали высокий рост прочностных характеристик как в ранние, так и в более поздние сроки твердения их в магнитном поле. Увеличение предела прочности при сжатии твердеющих образцов связано с качественным и количественным составом магнитовосприимчивой алюмоферритной фазы.

Магнитный модуль цементов большинства заводов СНГ ($0,15-0,5$) позволяет повысить качество цементов при обработке их магнитными полями.

Скоростные агрегаты и технологии обжига клинкера. Е.П.Маковым в ЮКГУ им. М.Ауезова разрабатываются агрегаты и технологии скоростного обжига строительной извести, цементного клинкера, сушки зернистых материалов. Агрегаты отличаются высокой производительностью, низким расходом топлива и электроэнергии, незначительными капитальными и эксплуатационными затратами, безотходным использованием сырья и высокой экологической безопасностью.

Для кардинального повышения эффективности обжига предлагается в шахтной печи развернуть на 90° потоки газов, а материал поместить между газораспределительными стенками. В этом случае ширина фильтрующего слоя материала уменьшается в десятки раз, а площадь фильтрации газов многократно увеличивается. В таком агрегате режим фильтрации в слое газов преобразуется в перекрестноточный и шахтная печь по принципу действия становится подобной ленточной машине, где принудительное перемещение материала изменяется на гравитационное. Вместо одного слоя обжигу подлежит какое угодно количество слоев, при этом уменьшается размер зерен обжигаемого материала и снижаются энергетические затраты на дутье.

В основе скоростной технологии обжига цементного клинкера заложен принцип проведения всех эндотермических процессов и нагрева материала до температуры спекания с участием жидкой

фазы за пределами вращающейся печи. Таким образом, в высокотемпературном подогревателе материал нагревается до 1300°C и поступает в зону спекания вращающейся печи. Длина печи снижается в 2-3 раза, а производительность установки возрастает в несколько раз.

4.9 Малоэнергоемкие ресурсосберегающие и безкарьерные технологии производства портландцемента

При производстве цемента по мокрому способу непроизводительные затраты топлива составляют около 75%. На выпуск 1 т цемента затрачивается более 5 тонн таких материалов как сырье, топливо, вода и воздух.

Другой актуальной проблемой в технологии портландцемента является сырье. Запасы качественного природного сырья на действующих цементных заводах практически исчерпаны. Снижение качества сырья вызывает рост влажности шлама, снижение реакционной способности сырьевой смеси, ухудшает качество клинкера, приводит к перерасходу топлива. Поэтому проблема замены природных сырьевых материалов различными техногенными отходами промышленности становится одной из первоочередных задач.

Одним из эффективных методов снижения теоретического расхода тепла на обжиг клинкера является использование техногенных продуктов в качестве сырья. В традиционной технологии цемента при использовании природных сырьевых материалов основное тепло – около 2100 кДж/кг, расходуется на диссоциацию CaCO_3 . Следовательно, наиболее эффективными являются те отходы, которые содержат наибольшее количество некарбонатной извести. По такому признаку техногенные продукты по своей эффективности можно расположить в следующий ряд: золы > топливные шлаки > основные и кислые металлургические шлаки > высокоосновные сталеплавильные шлаки > белитовый шлам. Важной характеристикой шлаков является степень их закристаллизованности, так как при расстекловывании выделяется до 400 кДж/кг теплоты, которая также снижает энтальпию клинкерообразования.

По данным различных исследователей наибольший эффект снижения тепловых затрат при применении смесей, содержащих

значительную долю техногенного сырья, при мокром способе производства обеспечивает комбинированное питание печей: карбонатным шламом с корректирующей добавкой с холодного конца и сухим техногенным материалом, заменяющим глинистый компонент и часть известняка – с горячего конца. Техногенный продукт следует подавать в зону спекания в большом количестве и в виде песковой фракции с размером до 3 мм. В этом случае вынос сырья из печи не будет чрезмерно большим. Среди техногенных материалов, пригодных к комбинированному питанию, наиболее предпочтительны продукты, содержащие максимальное количество СаО: гранулированные доменные и фосфорные шлаки, высококальциевые золы, нефелиновые шламы.

Эффект снижения теплотрат при комбинированном питании печей обусловлен:

- общим уменьшением удельного расхода сырья на выпуск 1 т клинкера на 10-20%;
- снижением суммарной влажности сырьевой шихты с 38 до 20%;
- понижением в смеси доли материала, нуждающегося в декарбонизации с 75-77% до 50-60%;
- уменьшением температуры обжига на 50-100°С;
- снижением объема газовых выбросов из печи вследствие понижения содержания карбонатов и влаги в сырье и удельного расхода тепла на обжиг.

Суммарный эффект снижения теплотрат от указанных факторов составляет 300-400 ккал/кг клинкера.

Другой путь снижения расхода топлива на обжиг – это изменение минералогического состава клинкера. Разработаны белито-сульфоалюминатный клинкер и цементы на его основе (Т.В.Кузнецова, П.К.Мета), алинитовый цемент (Б.И.Нудельман), алито-сульфоалюминатный цемент (НИИЦемент, РХТУ им. Менделеева). Все эти виды клинкеров по расходу топлива на клинкерообразование соответствуют белитовому (320-330 ккал/кг). При этом, со снижением температуры обжига уменьшаются потери тепла корпусом вращающейся печи и отходящими газами.

На кафедре «Технологии силикатов и синтеза минералов» ЮКГУ им. М.Ауезова разработаны малоэнергоёмкие ресурсосберегающие и безкарьерные технологии производства портландцемента на основе отходов промышленных предприятий Казахстана. На заводах г. Темир-Тау образуется несколько видов

многотоннажных отходов промышленности, представляющих интерес для использования в качестве сырья для получения портландцементного клинкера и активной минеральной добавки при помоле цемента. Это доменный шлак, карбидная известь, золошлаковые отходы и др.

Карбидная известь - пушонка является побочным продуктом карбидно-ацетиленового производства и образуется на Карагандинском заводе синтетического каучука г. Темир-Тау. При получении ацетилена вследствие реакции CaC с H_2O выделяется тонкодисперсный осадок, который в основной массе представляет собой $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Карбидная известь имеет повышенную влажность $\sim 8\%$. Ее объемная масса в рыхлом состоянии составляет $0,49 \text{ т/м}^3$ в уплотненном $0,83 \text{ т/м}^3$, удельная поверхность - $2100 \text{ см}^2/\text{г}$, при легком растирании до 95% порошка проходит через сито №008. Это порошок голубоватого цвета с запахом аммиака. Содержит основные оксиды CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 до $1,5\%$ карбида, который удаляется методом тепловой обработки (выжиганием). Полуторные оксиды ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) составляют $1,5 - 3\%$, включения железа в виде ферросиликатов - $0,5\%$.

Установлено, что сырьевые шихты из карбидной извести, гранулированных доменных и фосфорных шлаков обладают хорошей спекаемостью. Процессы клинкерообразования при $\text{KH} = 0,67$ завершаются при 1200°C , при $\text{KH} = 0,80$ при 1300°C , при $\text{KH} = 0,90-0,95$ при $1350^\circ - 1400^\circ\text{C}$. Введение минерализаторов - баритового флюорита, фтористого натрия или кальция в количестве $1-4\%$ ускоряет процессы клинкерообразования. Полное усвоение CaO в низкоосновных сырьевых смесях достигается при $1100-1200^\circ\text{C}$. Более высокоосновные сырьевые смеси с $\text{KH} = 0,90-0,95$ достаточно обжигать при температуре $1300-1350^\circ\text{C}$. Этому способствует эффективное минерализующее действие вводимых добавок и компонентов фосфорного шлака. Наличие минерализатора обеспечивает появление жидкой фазы при более низких температурах, оптимизирует свойства клинкерной жидкости и способствует раннему завершению процессов клинкерообразования. Температура обжига клинкера снижается на $100-200^\circ\text{C}$.

Таким образом, карбидная известь и гранулированные фосфорные или доменные шлаки, содержащие $45 - 67\%$ CaO , позволяют получить безизвестняковые сырьевые смеси. Устраняется необходимость добычи, дробления и складирования

известняка, добычи и размучивания глинистого компонента.

Полное отсутствие в сырьевой смеси карбоната кальция устраняет необходимость эндотермического процесса диссоциации CaCO_3 , протекающего с потреблением большого количества тепла. Замена глины непластичными шлаками и карбидной известью при мокром способе производства приводит к снижению влажности сырьевого шлама на 5 - 10%, что уменьшает объем выбрасываемых в атмосферу дымовых газов, облегчает их очистку, способствует оздоровлению атмосферы и снижению расхода топлива на высушивание шлама. Кроме того, фосфорные шлаки и вводимый минерализатор интенсифицируют процессы клинкерообразования, ускоряют спекание клинкера, снижают расход топлива, температура обжига клинкера составляет 1250 - 1300С.

При производстве белого портландцемента на дробильно-сортировочной фабрике (ДСФ) АО «Састобецемент» осуществляется обогащение известняка. После I стадии дробления известняк проходит грохочение и фракция 0-15 мм направляется в отвал, а более крупные фракции идут в производство для приготовления сырьевого шлама и получения строительной извести. Таким образом, мелочь, содержащая значительное количество глинистых и песчаных примесей, скопилась в отвале в количестве нескольких миллионов тонн и загрязняет окружающую среду.

Фракционный состав отхода известняка (0-15 мм) позволяет направлять его на помол в сырьевые мельницы, исключая стадию дробления.

Нами разработана безкарьерная ресурсо-энергосберегающая технология и технологический регламент производства портландцемента с использованием в качестве сырья отходов дробления известняка и фосфорного шлака. Удельный расход сырьевых материалов, полностью состоящих из отходов промышленности:

отход известняка 1,04-1,10 т/т

фосфорный шлак 0,26-0,30 т/т

огарки 0,03-0,05 т/т клинкера.

В настоящее время существует два основных способа производства клинкера: мокрый и сухой, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Нами разработаны два варианта технологических схем с использованием отхода известняка:

Доменный шлак Карбидная известь
от грануляцион- пушонка из АО
ной установки «Карбид»
АО «Испаткармет»

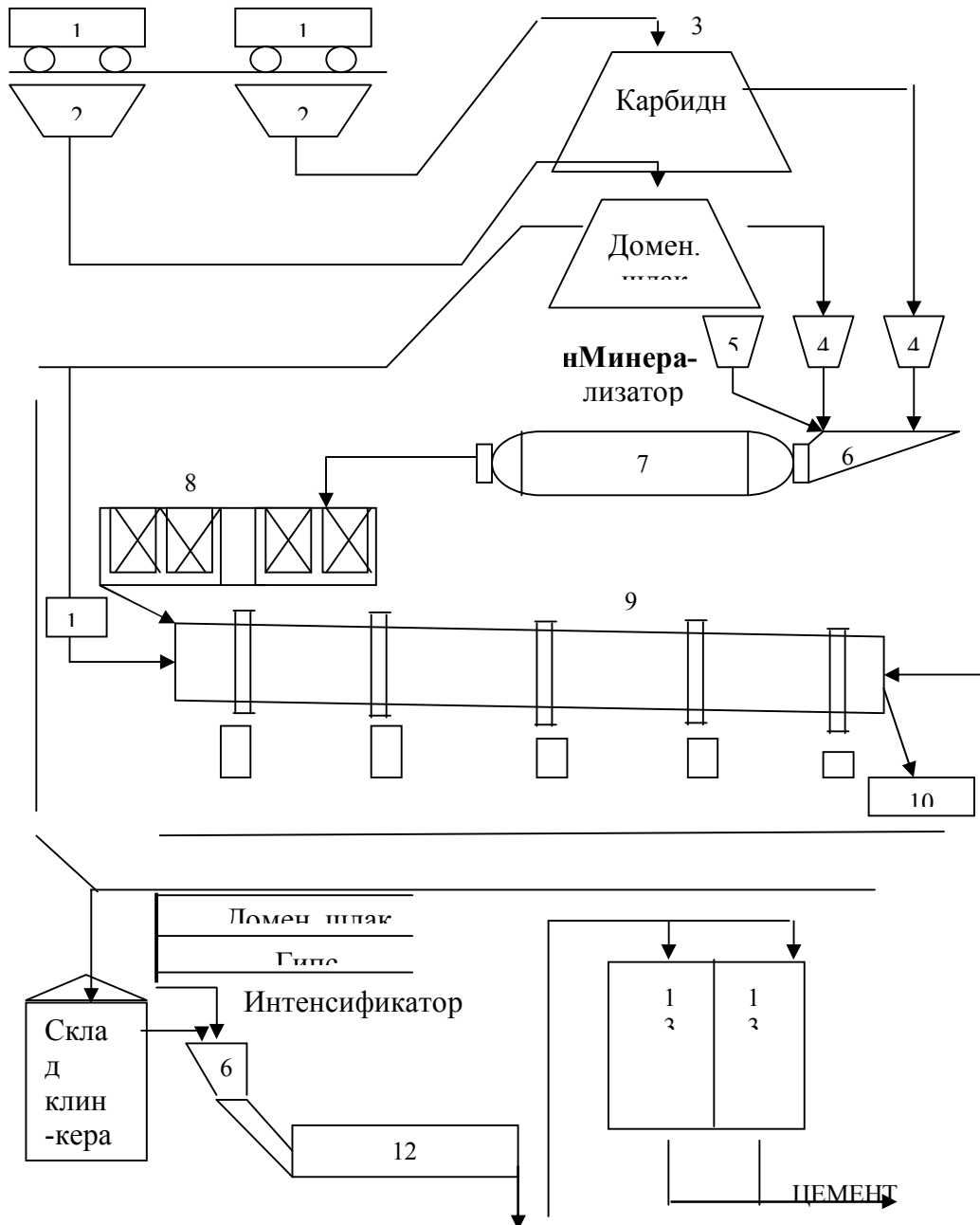


Рисунок 4.28 Безкарьерная технологическая схема производства портландцемента из отходов

1 – думпкары, 2 - приемное устройство, 3 - усреднительные склады, 4 – бункеры,
5 – подача минерализатора, 6 – приемная горловина, 7 – сырьевая мельница,
8 – горизонтальный шламбассейн, 9 – вращающаяся печь, 10 – холодильник,
11 – питание печи граншлаком, 12 – цементная мельница, 13 – цементные силосы

I-вариант - Ресурсосберегающая технология. Мокрому помолу подвергается сырьевая смесь "отход известняка + лесс + огарки". Шлам с влажностью 37% обжигается в печи при $T = 1450^{\circ}\text{C}$ (рисунок 4.29).

II-вариант – Энерго- и ресурсосберегающая технология. Мокрому помолу подвергается отход известняка, поступающий с отвала, и огарки. Шлам готовится с влажностью 32%. Весь фосфшлак (18,5%) подается с холодного конца печи. При этом общая влажность обжигаемой массы составляет 26%. Завершение процессов клинкерообразования в известняковофосфорношлаковых (ИФС) смесях происходит при $T=1300-1350^{\circ}\text{C}$. Стадии добычи и дробления известняка в обеих технологических схемах отсутствуют (рисунок 4.30).

Предлагаемая энерго- и ресурсосберегающая технология производства лишена многих недостатков сухого способа и обладает рядом преимуществ обоих традиционных способов производства клинкера.

1. Введение во вращающуюся печь 20-30% немолотого фосфорного шлака оказывает сильное минерализующее действие, снижает расход тепла и топлива по сравнению с мокрым способом на 30-40%, повышает производительность печи на 20-30%. Температура спекания клинкера снижается до 1300°C .

Согласно теплотехническим расчетам удельный расход тепла по предлагаемому способу составляет 3300-3700 кДж/кг клинкера, удельный расход условного топлива составляет 11,5 - 12,5% или 115-125 кг/т клинкера. Этому способствует также появление жидкой фазы в известняково-фосфорношлаковых сырьевых смесях при температуре 1200°C и завершение процессов клинкерообразования при 1300°C . Кроме этого, известняковый шлак имеет значительно меньшее влагосодержание, чем обычные известняково-глинистые шламы. Таким образом, в предлагаемом способе расход тепла и топлива аналогичен сухому способу.

2. Устраняется необходимость эксплуатации глиноподготовительного отделения. Ликвидируется необходимость разработки карьера глины, транспортировки, сушки и помола глины при сухом способе, глиноболтушек при мокром способе, устраняется необходимость строительства емкостей для хранения и гомогенизации глиняного шлама и всего сопутствующего вспомогательного и дозирующего оборудования.

3. Фосфорный шлак подается в печь в немолотом состоянии в

виде гранулированного шлака или мелкого щебня. Вследствие этого мощность сырьевого цеха рассчитывается только для тонкого помола известнякового сырьевого шлама. Это позволит снизить капитальные затраты, стоимость оборудования и расход электроэнергии на помол сырьевой шихты, ее транспортирование к бассейнам и печам, гомогенизацию шлама на 20-30%.

4. В предлагаемом энергосберегающем способе уменьшается объем дымовых газов, так как снижается на 30-40% расход топлива по сравнению с мокрым способом. Фосфошлак вносит в сырьевую смесь 8-20% оксидов кальция и магния, находящихся в виде CaO и MgO , а не карбонатов CaCO_3 и MgCO_3 . Это уменьшает общий объем дымовых газов и содержание в нем CO_2 .

6. Расход воды на приготовление известнякового шлама будет в 1,5- 2 раза ниже по сравнению с мокрым способом за счет меньшей влагопотребности известняка, использования разжижителей шлама и подачи в печь, минуя сырьевой цех 20% фосфошлака.

При составлении регламента выполнено несколько вариантов теплотехнических расчетов вращающейся печи 4x150 м по известным методикам (таблица 4.9).

По сравнению с традиционной сырьевой смесью, при обжиге ИФС смесей затрачивается значительно меньшее количество тепла на испарение влаги, на диссоциацию CaCO_3 , на образование жидкой фазы, меньше потери с отходящими газами, так как их образуется в меньшем количестве. Во II варианте удельный расход сухого сырья меньше на 0,128 т/т клинкера, что обусловлено вводом около 20% фосфорного шлака, вносящего в сырьевую смесь оксиды кальция и кремния. При этом CaO вносится не в виде карбоната кальция, а в виде минералов шлаков - псевдоволластонита и др. Удельный расход тепла в ИФС смесях составляет 3400 - 3550 кДж/кг, в традиционной смеси - 5029 кДж/кг.

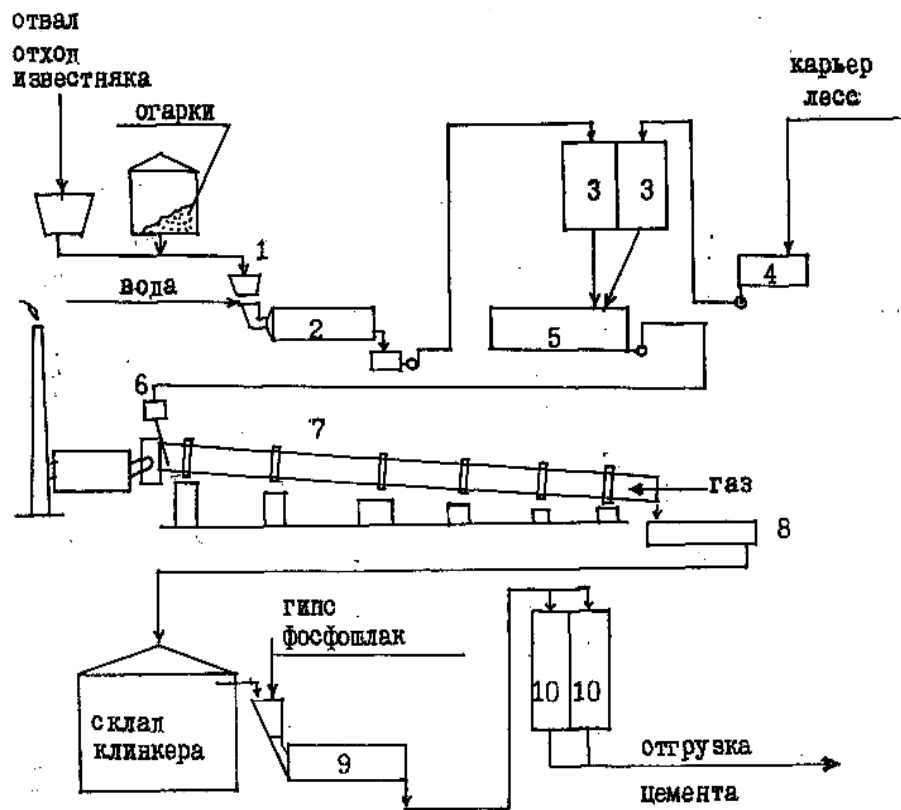


Рисунок 4.29

1-бункер сырьевой мельницы 2-сырьевая мельница 3-вертикальные шламбассейны 4-глиноболтушка 5-горизонтальный шламбассейн 6-шлампитатель 7-вращающаяся печь 8-холодильник 9-цементная мельница 10-цементные силосы

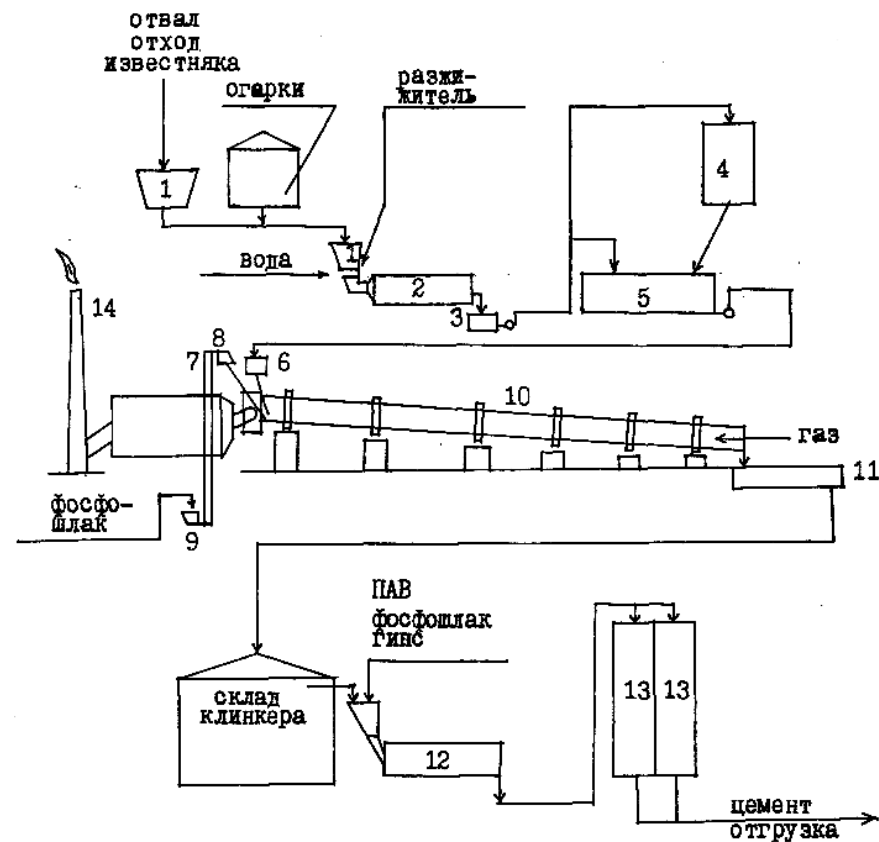


Рисунок 4.30

1-бункер сырьевой мельницы 2-сырьевая мельница 3-вертикальный шламбассейн 4-глиноболтушка 5-горизонтальный шламбассейн 6-шлампитатель 7-элеватор 8-дозатор фосфошлака 9-приемный бункер 10-вращающаяся печь 11-холодильник

Таблица 4.9 Сравнительные показатели теплотехнических расчетов обжига различных сырьевых смесей

№ п/п	Показатели	Ед. изм.	I вариант	II вариант
1.	Технология	-	ресурсо-сберег.	энерго- и ресурсосберег.
2.	Состав сырьевой смеси	%	отх.изв.87,6 лесс-11,4 огарки - 0,99	отх.изв.-77,73 ф/шлак-18,45 огарки -3,82
3.	Коэф. насыщения силикатный модуль	- -	0,95 3,0	0,95 3,0
4.	Удельный расход сырья	т/т	1,55	1,417
5.	Влажность шлама	%	37	26
6.	Температура обжига	0С	1450	1300
7.	Удельное количество теплоты расходуемой на образ. 1 кг клинкера в том числе: – на диссоц. CaCO ₃ – на испарение влаги – с отходящими газами	кДж/кг ккал/кг кДж/кг кДж/кг кДж/кг	5029 1200 1622 2288 895	3641 869 1261 1263 592
8.	Удельный расход условного топлива	% кг/т	17,16 171,6	12,42 124,3

Научное обоснование и разработка путей снижения расхода топлива и электроэнергии в производстве портландцемента

Необходимо отметить, что несмотря на многолетние, многочисленные исследования вопросы снижения влажности сырьевых цементных шламов, использования техногенных продуктов в качестве сырья, применения минерализаторов обжига клинкера, интенсификаторов процесса помола цемента, оптимизации технологических процессов производства, рационального использования петрографического анализа остаются насущными проблемами современного цементного производства.

В результате проведенных нами теоретических и

экспериментальных исследований разработаны пути снижения расхода топлива на обжиг портландцементного клинкера (рисунок 4.31) и расхода электроэнергии на производство портландцемента (рисунок 4.32).

Снижение расхода топлива на обжиг клинкера достигается следующими мероприятиями:

- снижением температуры обжига клинкера;
- снижением влажности шлама;
- оптимизацией режима обжига клинкера в печи;
- оперативным петрографическим контролем качества клинкера за счет оптимизации минералогического состава и структуры клинкера;
- снижением удельного расхода сырья;
- использованием отходов, содержащих свободный углерод.

Важнейший показатель процесса обжига – температура спекания сырьевой смеси или температура обжига клинкера – может быть снижена путем использования в составе сырьевой шихты:

- техногенных продуктов;
- магматических пород;
- минерализаторов обжига;
- совместным использованием первых, вторых и третьих.

Температура обжига клинкера с 1450°C, при которой обжигается традиционная известняково-глинистая сырьевая смесь, снижается на 100-150°C и составляет 1300-1350°C, а при обжиге низкоосновных сырьевых смесей с $KH=0,7-0,8$ ещё ниже.

Удельный расход тепла на обжиг клинкера по традиционной технологии составляет 5400-6700 КДж/кг, а удельный расход топлива – 230-250 кг/т. Разработанные нами малоэнергоёмкие ресурсосберегающие технологии позволяют получить клинкер при расходе тепла 3700-4200 КДж/кг, что сопоставимо с расходом тепла и топлива при сухом и комбинированном способе производства цемента.

Снижение удельного расхода тепла обеспечивается уменьшением тепловых затрат на всех стадиях обжига цементного клинкера в печи: при более низких температурах разлагаются глинистые минералы и диссоциирует $CaCO_3$; уменьшается расход тепла на испарение влаги из сырья, т.к. природная глина заменяется отходами, уже прошедшими термообработку; снижается расход тепла на диссоциацию $CaCO_3$, т.к. в сырьевых шихтах с

техногенными отходами и магматическими породами величина потерь при прокаливании отсутствует или значительно ниже, чем в природном сырье; уменьшаются затраты на нагрев материала, т.к. разработанные сырьевые смеси спекаются при пониженных температурах; уменьшаются потери тепла с отходящими газами, т.к. их образуется в меньшем количестве (меньше п.п.п., ниже влажность) и температура факела на 100-150°С ниже обычной, уменьшаются потери тепла корпусом печи и холодильника, т.к. процессы обжига идут при пониженных температурах.

Снижение влажности сырьевого цементного шлама в разработанных ресурсосберегающих, малоэнергоёмких технологиях обеспечивается тем, что глинистый компонент и часть карбонатного компонента сырьевой шихты заменяются отходами промышленности – шлаками, золошлаками, карбидной известью-пушонкой, которые прошли термообработку и имеют низкую влагоёмкость по сравнению с природными материалами. Вследствие этого влажность сырьевых шламов, приготовленных с использованием отходов снижается на 5-10%. Кроме этого, введение в сырьевые шламы разработанных нами добавок разжижителей и комплексных полифункциональных добавок, позволяет снизить влажность шлама на 10-12%, уменьшить расход тепла на 1000-1300 КДж/кг.

Снижение расхода электроэнергии на производство портландцемента в разработанных нами малоэнергоёмких технологиях обеспечивается:

- применением техногенных продуктов в качестве сырья;
- введением интенсификаторов помола клинкера и добавок;
- введением интенсификаторов помола сырьевой смеси;
- полупоточной схемой корректировки сырьевого шлама.

Пути снижения расхода топлива на обжиг клинкера

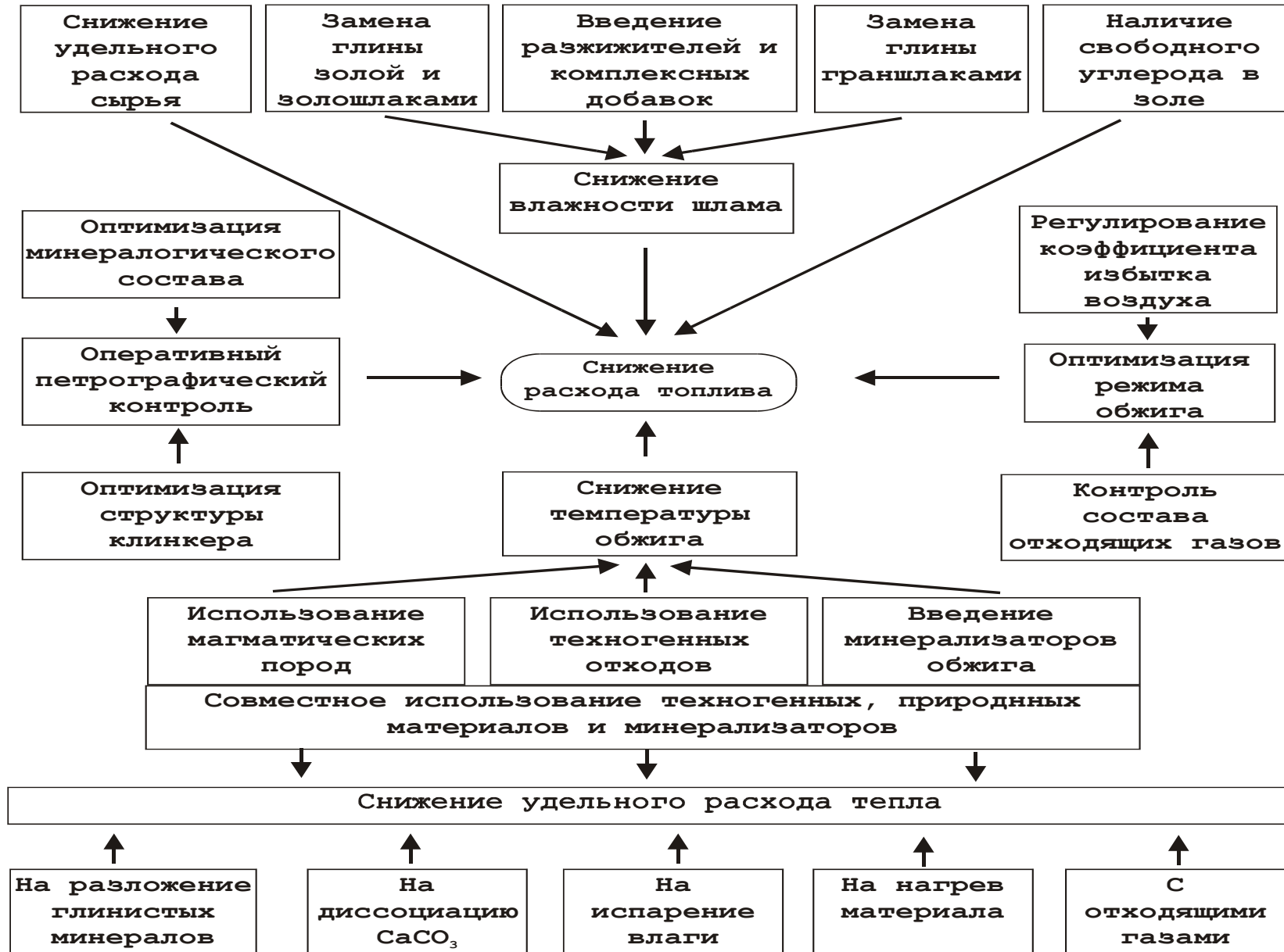


Рисунок 4.31

Пути снижения расхода электроэнергии на производство портландцемента

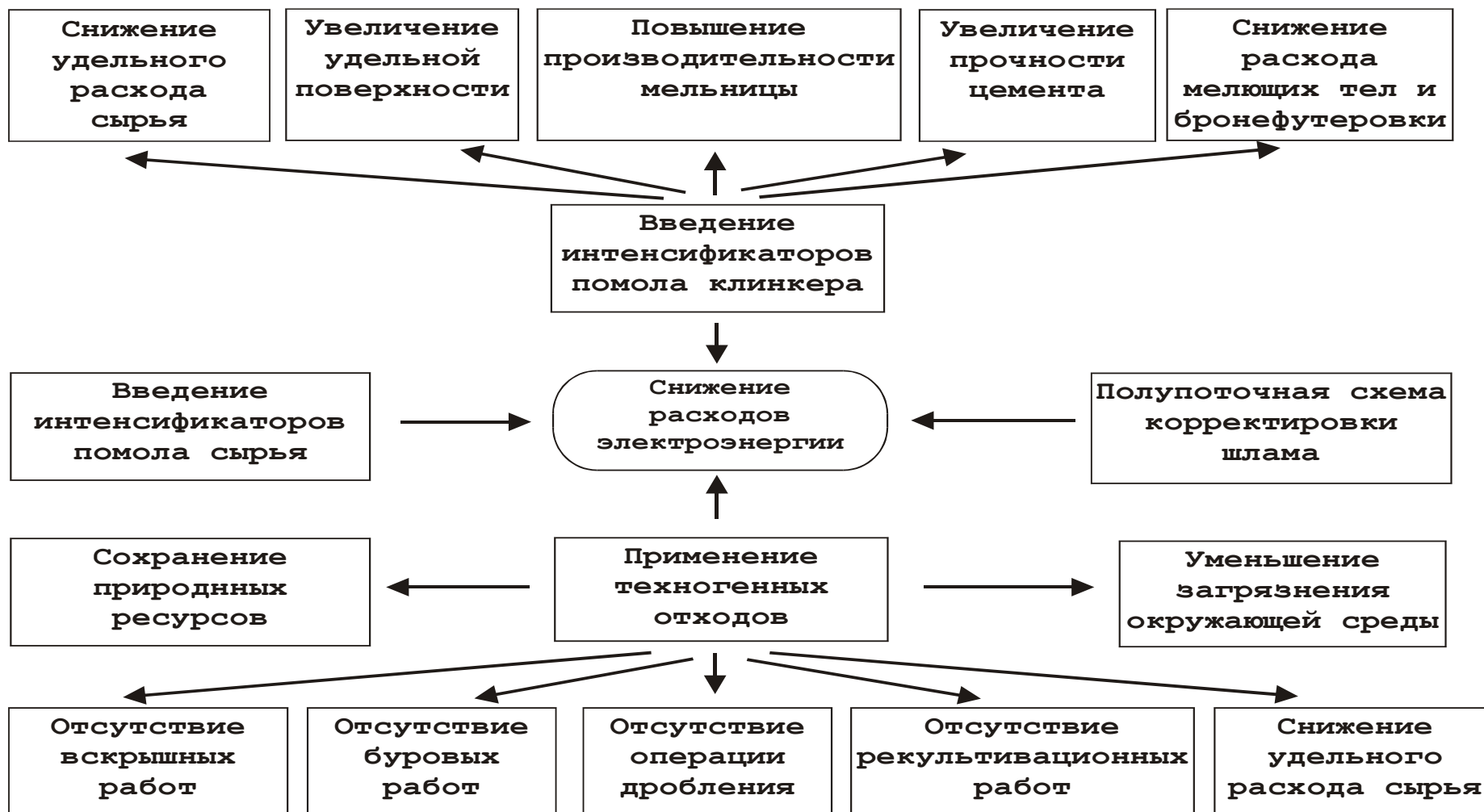


Рисунок 4.32

При использовании разработанных нами безкарьерных технологий производства портландцемента в качестве сырья будут использоваться текущие техногенные продукты: карбидная известь-пушонка, доменный и фосфорный гранулированные шлаки, золошлаки, которые будут поставляться на цементный завод непосредственно с грануляционной установки, технологической линии и т.д., т.е. безперевалочным методом.

В этом случае надобность в карьерах природного сырья (известнякового, глинистого) отпадает. Не будет необходимости проводить вскрышные, буровзрывные работы, добычу и транспортировку сырья на завод. Отпадает надобность двухстадийного процесса дробления известняка в щековых (конусных) и молотковых дробилках, пылеподавления и пылеулавливания в процессе приёма, дробления, транспортировки и перевалки природного сырья. Поскольку карьеры отсутствуют, отпадает надобность в рекультивационных работах.

При замене природного сырья на промышленные отходы удельный расход сырьевых материалов на 1т клинкера снижается. Это позволит уменьшить массу материала, перерабатываемого в сырьевых мельницах, шламовых бассейнах, перекачиваемого шлансосами в процессе корректировки и транспортировки сырьевого шлама. Вследствие этого затраты электроэнергии на всех этих переделах уменьшаются.

При частичной замене природных сырьевых материалов промотходами из эксплуатации может быть выведен один из карьеров сырья, либо уменьшена добыча сырья на одном или обоих карьерах. В этом случае затраты на вскрышные, буровзрывные, транспортные работы, дробление сырья, рекультивацию карьеров уменьшаются соответственно количеству используемых промотходов.

Полный или частичный вывод карьеров сырья из эксплуатации позволит сохранить природные ресурсы, уменьшить загрязнение окружающей среды вскрышными породами карьеров.

Вовлечение многотоннажных текущих промышленных отходов в производство портландцемента позволит избавить производителей промотходов от надобности строительства, эксплуатации и содержания новых отвалов, накопителей и хранилищ, транспортировки текущих отходов в места хранения и складирования.

При выработке существующих хранилищ техногенных продуктов, ресурсосберегающая технология производства цемента, несомненно, усложняется. Однако, учитывая степень уменьшения загрязнения окружающей среды, затраты на добычу, погрузку и транспортировку лежалых отходов компенсируются сохранением природных ресурсов и оздоровлением окружающей среды. Необходимо учитывать, что требования к защите окружающей среды от загрязнений постепенно ужесточаются, предельно разрешаемые нормы выбросов уменьшаются, содержание отвалов и хранилищ удорожает. Поэтому полное использование отходов будет становиться выгодным.

Помол цемента является одной из наиболее энергоёмких операций. На измельчение 1т цемента расходуется 40-60 кВт/ч электроэнергии. Разработанные нами интенсификаторы помола позволяют снизить удельный расход электроэнергии на помол цемента на 15-20%. При этом увеличивается удельная поверхность цемента, уменьшается гранулометрический состав, что приводит к увеличению прочности цемента на 3-5 МПа. При введении интенсификаторов помола цемента снижается удельный расход мелющих тел и бронефутеровки на измельчение цемента.

Разработанные нами добавки позволяют также интенсифицировать процесс помола сырьевых материалов, уменьшить удельный расход электроэнергии в сырьевых мельницах.

Разработанная полупоточная схема корректировки позволяет ускорить приготовление сырьевого шлама, уменьшить на 20-30% удельный расход сжатого воздуха на перемешивание шлама и расход электроэнергии на перемешивание шламов при корректировке.

Таким образом, разработанные пути снижения расхода топлива на обжиг клинкера и электроэнергии на производство портландцемента позволят существенно снизить энергетические затраты на единицу готовой продукции, увеличат производительность печных и мельничных агрегатов, позволят частично или полностью вывести из технологического цикла карьеры природного сырья, заменив их промышленными отходами, исключат вскрышные, буровзрывные, добычные работы, стадию дробления сырья. Это позволит повысить эффективность производства цемента, снизить себестоимость продукции, оздоровить окружающую среду.

4.10 Пути интенсификации процесса обжига клинкера и снижения расхода топлива

При мокром способе производства на выпуск 1 т цемента затрачивается 200-220 кг условного топлива, 110-130 кВт*ч электроэнергии, расход тепла на обжиг 1 кг клинкера составляет 5400-6700 КДж/кг. Высокий расход топлива и электроэнергии на производство цемента обусловлен высокотемпературным обжигом клинкера при 1450°C, затратами тепла на сушку активных минеральных добавок. Сложные, многостадийные процессы добычи, транспортировки, дробления, тонкого помола сырья, клинкера, угля, гомогенизации сырьевой смеси, пылеулавливания обуславливают высокий расход электроэнергии.

В себестоимости цемента доля топлива составляет 30-45%, электроэнергии 12-17%, сырья и материалов 20-30%. В себестоимости портландцементного клинкера затраты на топливо и электроэнергию доходят до 60-70%, что обусловлено высокой температурой обжига сырьевой смеси, высокой влажностью сырьевого шлама, достигающей 36-40%.

Производительность вращающейся печи определяется по формуле:

$$\delta = F \cdot k \cdot \Delta t / q$$

где F – поверхность теплопередачи, м²;

k – средний коэффициент теплопередачи, равный 125-138 КДж/(м²·ч·К);

Δt – средняя разность температур газов и обжигаемого материала, К;

q – удельный расход тепла на обжиг клинкера, КДж/кг.

Следовательно, производительность печи и удельный расход топлива, при прочих равных условиях, зависят от разности температуры дымовых газов и материала. Чем ниже температура спекания сырьевой смеси, тем выше производительность печи и ниже удельный расход топлива.

Температура факела в печи составляет 1700-1900°C. Дальнейшее его повышение технически трудно осуществимо и экономически нецелесообразно. Поэтому необходимо изыскивать пути понижения температуры спекания клинкера.

Тепловой мощностью печи Q (КДж/ч) называется количества тепла, которое выделяется при горении топлива в единицу времени:

$$Q = 1000 \cdot \delta \cdot q$$

При неизменной тепловой мощности печи снижение удельного расхода топлива повышает ее мощность. Таким образом, интенсификации процесса обжига и уменьшения расхода топлива можно добиться снижением температуры спекания цементного клинкера.

Удельный расход тепла на обжиг клинкера зависит от состава и структуры сырья, его влажности и реакционной способности, условий обжига и др.

Следовательно, для снижения расхода топлива и повышения производительности печей необходимо решить следующие задачи:

- разработать научные принципы подбора состава и структуры сырья, спекающегося при пониженных температурах;
- разработать технологические принципы снижения температуры обжига клинкера и повышения реакционной способности сырья с помощью минерализаторов и отходов промышленности;
- установить закономерности уменьшения влажности сырьевой смеси при использовании в качестве сырья техногенных продуктов промышленности;
- уменьшить влажность шламов, приготовленных из природного и техногенного сырья, введением разжижителей и полифункциональных добавок;
- разработать и создать в печи оптимальные технологические условия обжига клинкера.

Температура спекания материала в значительной мере определяется действительной температурой горения топлива, которая зависит от интенсивности его сгорания. Интенсивное горение топлива позволяет вводить в зону спекания соответственно больше топлива и повысить тепловую мощность и, следовательно, производительность вращающейся печи. При факельном способе сжигания топлива скорость его горения определяется не кинетикой химических реакций горения, а скоростью подвода окислителя к горючим компонентам топлива, т.е. качеством смесеобразования. Формирование факела зависит от коэффициента избытка воздуха, конструкции горелки, температуры вторичного воздуха, доли первичного воздуха, скорости его вдувания, тяги в печи.

Минерализаторы. Добавки минерализаторов в сырьевую смесь позволяют ускорить процессы клинкерообразования, снизить температуру обжига, повысить производительность печей и уменьшить удельный расход топлива. В качестве минерализаторов используются фтористые и кремнефтористые соединения, хлористый кальций, сульфаты кальция, фосфогипс, фосфорфтористые шлаки и др. Оптимальные дозировки минерализаторов $0,5-1\%CaF_2$, NaF , $0,5\%Na_2SiF_6$, $0,5-2\%CaCl_2$ позволяют снизить температуру процессов клинкерообразования на $50-120^\circ C$, уменьшить расход топлива на $5-7\%$, повысить производительность печи на $5-10\%$, увеличить активность цемента на $2,5-5MPa$.

Увеличение числа оборотов с обычных $0,8-1,2$ до $1,5-2$ об/мин также повышает производительность вращающейся печи. При этом уменьшается слой материала в печи и улучшается его перемешивание, поверхность материала, получающая тепло, обновляется значительно быстрее, что интенсифицирует процесс теплообмена.

Производительность печей возрастает при дополнительной механической обработке – механической активации сырьевых смесей в вибромельнице. В процессе активации происходит дополнительная деформация структуры сырьевых материалов, образуются более деформированные дефектные кристаллы минералов, значительно интенсивнее вступающие в реакции клинкерообразования.

Дополнительное питание печей. Повысить производительность печей и снизить расход топлива можно дополнительным или двухсторонним питанием печи материалом. С холодного конца через питательную трубу, расположенную параллельно шламовой трубе, подают гранулированный доменный или фосфорный шлак, пыль электрофильтров, золы, золошлаковые отходы в количестве $5-20\%$ от производительности печи. При этом производительность печи увеличивается на $5-18\%$, удельный расход тепла снижается на $5-10\%$.

Профессором С.В.Тереховичем в АО «Састобецемент» внедрены энергосберегающие двух- и трехпоточные технологии производства клинкера белого портландцемента. Глинистый компонент – каолин – заменен электротермофосфорными шлаками. Кроме этого осуществляется дополнительное питание печи фосфорным шлаком с

холодного и горячего конца. Производительность печи увеличилась на 15-25%, расход топлива снизился на 15-20%, белизна белого клинкера возросла на 5-7%, что позволило перевести белый цемент в более высокий класс по сортности.

«Р-обжиг». Энергосберегающая технология обжига клинкера осуществляется путем подачи тонкомолотого карбонатного компонента через форсунку с горячего конца печи. Количество подаваемой добавки составляет 5-20% от массы сырьевой смеси. Расход тепла снижается до 15%, производительность печи возрастает до 12%, а стойкость футеровки в зоне спекания в 1,5-2 раза.

Пыль электрофильтров на некоторых заводах подают за цепную завесу или вдувают с горячего конца печи.

Обезвоживание сырьевого шлама можно осуществлять двумя способами: химическим и механическим. В первом случае в шлам вводятся добавки-разжижители, позволяющие снизить влажность шлама при сохранении заданной текучести 55-65 мм. Разжижителями являются органические ПАВ, неорганические электролиты и их смеси. Указанные добавки подробно рассмотрены в разделе 3.7.

Механическое обезвоживание шлама производят мощными горизонтальными камерными фильтр-прессами, снижающими влажность до 19 -20%. Далее кек направляется на обжиг в печь.

4.11 Топливо в производстве клинкера

Производительность вращающейся печи и удельный расход топлива на обжиг клинкера зависят от режима работы теплового агрегата и расхода сырья. В зоне спекания печи тепловое напряжение очень высокое. В этой зоне материал получает основное количество тепла за счет излучения от факела и футеровки. Поэтому для интенсификации теплообмена необходима максимальная разница между температурой газов и материала. Расчеты показывают, что увеличение температуры факела на 20-40°С повышает производительность печи на 2,5-4%. Вторичный воздух, подаваемый во вращающуюся печь из холодильника для горения топлива, должен иметь минимальный коэффициент избытка (1,05 - 1,10) и максимальную температуру. Повышение температуры

вторичного воздуха на 100°C увеличивает температуру факела на $50 - 70^{\circ}\text{C}$.

Длина и форма факела, скорость и степень смешения топлива с воздухом в печи зависят от свойств топлива и тяги, создаваемой дымососом. Продолжительность зоны спекания примерно равна длине факела в печи. За счет этого в определенной степени можно регулировать продолжительность нахождения материала в зоне максимальных температур. Процессы образования и кристаллизации клинкерных минералов в зоне спекания можно регулировать изменением длины факела и угла наклона форсунки к поверхности материала.

При «длинной» и «дальней» зоне процесс обжига клинкера идет равномерно и стабильно, т.к. тепловое напряжение в зоне спекания снижается, стойкость футеровки увеличивается, клинкер идет с пониженной температурой. Может возникнуть опасность неполного сгорания топлива и понижения температуры материала. При «короткой» зоне разница между температурами газов и материала возрастает, скорость процесса теплопередачи усиливается, идет интенсивный теплообмен. При увеличении количества сжигаемого топлива тепловая мощность увеличивается. Однако, чрезмерно большой расход топлива опасен, т.к. увеличивается тепловое напряжение, стойкость футеровки ухудшается. Образование большого объема дымовых газов приводит к резкому увеличению их скорости, что в свою очередь повышает пылевынос, снижает выход клинкера, уменьшает производительность печи.

Чрезмерное увеличение питания печи сырьевой смесью также снижает производительность, т.к. уменьшается разность температур между газами и материалом, укорачивается продолжительность зоны спекания. В этом случае для получения качественного клинкера приходится увеличивать продолжительность пребывания материала в печи. Поэтому для интенсивной, высокопроизводительной работы печной установки необходимо оптимизировать подачу в печь сырья, топлива и воздуха.

В настоящее время для обжига клинкера на цементных заводах используют три вида топлива: газообразное, твердое и жидкое. Примерный баланс топлива, сжигаемого на цементных заводах стран СНГ, следующий: газообразное – 60%, твердое – 25% и жидкое – 15%. Имеется тенденция к переходу на твердое топливо, как это было в свое время на цементных заводах Западной Европы и США. Из казахстанских цементных заводов только АО

«Састобецемент» работает на природном газе. В 2003 г. две печи АО «Шымкентцемент» были переведены на использование угля вместо газа и мазута. Смонтированы система приема сырого угля и подачи на помол в вертикальные угольные мельницы производительностью по 20 т/ч и установлены форсунки. Стоимость работ составила 6,5 млн. долл. Предполагаемый экономический эффект составляет 2 млн. долл. США.

Твердое топливо. В цементной промышленности в качестве топлива используют каменный и бурый уголь, антрацит, горючие сланцы, кокс. Твердое топливо, используемое для обжига клинкера, должно иметь теплотворную способность не ниже 23100 кДж/кг, зольность не выше 15%, содержание горючих летучих веществ 18-28%, влажность не более 2%.

Для твердого топлива необходима предварительная подготовка, заключающаяся в сушке и помоле угля до остатка на сите №008 8-12%. Для этого требуется организация специального углеподготовительного отделения. Готовят топливо помолом смеси газовых и тощих углей или угля одного вида в мельницах замкнутого цикла с проходными сепараторами. При влажности сырого угля свыше 10-12% его предварительно высушивают в сушильном барабане. С повышением крупности помола увеличивается расход топлива. Для сжигания твердого топлива применяют одноканальные, реже двухканальные форсунки. Качество перемешивания пылеугольного топлива с воздухом зависит от конструкции форсунки и скорости вылета топливо-воздушной смеси.

Жидкое топливо. В качестве жидкого топлива используют топочный мазут марок 40 и 100 с теплотворной способностью 34500-40000 кДж/кг. Жидкое топливо также требует подготовки для его сжигания. Для улучшения распыления мазута его подогревают с помощью пара до температуры 85-100° С, а высокопарафинистый – до 110-120 °С. Степень излучения мазутного факела несколько ниже, чем излучение факела пылеугольного топлива. Поэтому расход жидкого топлива примерно на 10% выше, чем при использовании угля. Для подачи мазута в печь используют в основном форсунки механического распыления с игольчатым распылителем, имеющим винтовые каналы, которые обеспечивают закручивание струи, выходящей из форсунки. Грубое распыление

мазута, недостаточное смешение с воздухом приводят к химическому и механическому недожогу топлива и его перерасходу.

Газообразное топливо. В качестве газообразного топлива используют природный, попутный нефтепромысловый газ или искусственные горючие газы с теплотворной способностью 32500-37500 кДж/м³. Природный газ - наиболее удобный вид топлива. Он не требует технологической подготовки, емкостей и складов для хранения. При сгорании жидкого и газообразного топлива не образуется зола. При использовании газа упрощаются процессы автоматизации сжигания топлива и обжига клинкера, повышается качество продукции, стабилизируется работа и возрастает коэффициент использования печи, улучшается стойкость футеровки. Недостатком природного газа является меньшая светимость пламени. Вследствие этого температура факела на 70-150°С ниже, чем при сжигании пылеугольного топлива, что обуславливает повышенный расход топлива.

Природный газ поступает на завод по магистрали под давлением 0,6 МПа. На газораспределительной станции давление газа снижается до 0,25- 0,3 МПа и подается во вращающиеся печи. Для сжигания газа используют горелки различных конструкций.

На многих зарубежных, некоторых российских цементных заводах смонтированы установки для подачи в печь и сжигания старых автомобильных покрышек, позволяющих снизить расход топлива на обжиг клинкера.

4.12 Футеровка вращающихся печей

Огнеупорная футеровка во вращающейся печи выполняет три основные функции: защищает металлический корпус от воздействия высоких температур, предотвращает чрезмерные потери тепла в окружающую среду и участвует в передаче тепла от футеровки материалу. Футеровка в различных зонах печи работает в неодинаковых температурных условиях, в разной степени подвержена разрушению и износу. Поэтому во вращающейся печи используют различные виды огнеупорного кирпича.

Футеровка в печи должна быть химически устойчива к обжигаемому материалу, обладать определенной огнеупорностью, термостойкостью, теплопроводностью, тепловым расширением,

сопротивлением к истиранию. Для футеровки подготовительных зон вращающейся печи (зоны испарения, подогрева, кальцинирования и охлаждения) и холодильника используют шамотные огнеупоры классов А и В первого и вторых сортов, изготавливаемые из 50-70% шамота и 30-50% огнеупорной глины с огнеупорностью не ниже 1700°C. Недостатком шамотных огнеупоров является их низкая стойкость к воздействию клинкерного расплава. Участок печи, где находится цепная завеса, футеруется жароупорным бетоном. В холодной части цепной завесы укладывают клинкероцементный бетон на жидком стекле, в который для повышения сопротивляемости ударному и истирающему воздействию цепей вводят в качестве арматуры металлическую стружку.

Зону спекания вращающейся печи футеруют хромомagneзитовым кирпичом с огнеупорностью более 1900°C. Хромомagneзит состоит из 50% намертво обожженного магнезита и 50% хромитовой руды. Он обладает повышенной клинкероустойчивостью, высокой теплопроводностью и коэффициентом термического расширения. Недостатком является слабое сопротивление истирающему действию клинкера. Более всего подвергаются разрушению зерна хромита. Вследствие этого более эффективными являются магнезитохромитовые кирпичи с низким содержанием хромита. Этот огнеупор состоит из 68-70% MgO и 8-15% Cr₂O₃.

Для футеровки зоны обжига используют также безобжиговые хромомagneзитовый и магнезитохромитовый кирпичи, представляющие собой запрессованную в металлические кассеты смесь магнезита и хромитовой руды. В печи при высокой температуре происходит обжиг и взаимодействие магнезита с хромитом, металлические кассеты свариваются друг с другом.

Используют также магнезитовые и высокоглиноземистые огнеупоры. Магнезитовый кирпич получают обжигом до спекания магнезита, высокоглиноземистые изготавливают из обожженного боксита и корунда. Они имеют высокую огнеупорность, термическую стойкость, но низкую клинкероустойчивость.

Футеровку высокотемпературных зон печей, выпускающих клинкер для белого портландцемента, выполняют из магнезитового огнеупора на шпинельной связке, в печах с диаметром до 3 м можно использовать тальковый кирпич.

По характеру и объему футеровочные работы подразделяются на три группы:

- полная замена футеровки печного агрегата;
- ремонт футеровки на отдельных участках;
- местный горячий или холодный ремонт.

При укладке шамотного кирпича используют цементное тесто, шамотно-цементные или шамотно-глиняные растворы. При укладке магнезиальных огнеупоров применяют растворы различных составов на жидком стекле и др. Хромомагнезитовый кирпич можно также укладывать с помощью гладких или гофрированных металлических пластин.

Футеровка является важным элементом вращающейся печи. От ее устойчивой продолжительной работы зависит коэффициент использования печи, ее производительность и выработка клинкера.

Наиболее сложные условия эксплуатации футеровки в зоне спекания, где кроме высокотемпературного воздействия пламени и материала существенную роль играет интенсивность взаимодействия его с клинкером. В зонах кальцинирования, подсушки и подогрева основными причинами разрушения футеровки являются истирающее действие движущейся массы сырьевой смеси, а также термические напряжения огнеупоров вследствие разности температур газового потока, футеровки и обжигаемого материала.

Стойкость футеровки характеризуется числом суток службы огнеупора в наиболее тяжелой зоне – зоне спекания. Она зависит от многих факторов: вида и марки огнеупора, качества футеровочных работ, производительности печи, вида топлива, грамотной эксплуатации печного агрегата. Средняя стойкость футеровки обычно определяется сроком службы хромомагнезитового огнеупора в зоне спекания и составляет примерно 220-230 суток. В других, менее напряженных зонах футеровка, как правило, работает более продолжительный срок – 1-2 года. Удельный расход огнеупоров составляет $\approx 1,7$ кг/т. Губительно действует на стойкость футеровки остановка печи, когда разрушается гарниссаж, увлекая за собой часть футеровки. При остановках печи без соблюдения установленного режима охлаждения корпуса происходит его деформация. Местные деформации в виде выпуклостей в местах выпадения кирпича также снижают стойкость футеровки.

Футеруют печь продольными рядами вдоль образующей печи с перевязкой поперечных швов. Участки футеровки, выполняемые вперевязку, должны быть разбиты на отдельные панели, примыкающие друг к другу по прямому обрезу. Кирпич укладывают строго по радиусу печи. Уложив футеровку немного более половины диаметра, кладку крепят специальными методами, затем проворачивают печь и укладывают вторую часть. Для улучшения связи и повышения стойкости между кирпичами укладывают тонкие металлические пластины, приклеивают кирпич синтетическими клеями, глиноземистым цементом с примесью фосфорной кислоты и т.п.

Диаметр печи оказывает существенное влияние на стойкость футеровки и продолжительность ее службы. Чем больше диаметр печи, тем в более сложных условиях работает футеровка. Это обусловлено несколькими факторами: высоким тепловым напряжением в зоне спекания мощных вращающихся печей, повышенными механическими и термическими нагрузками, увеличением количества клинкера, проходящего через печь, с увеличением диаметра печи уменьшается конструктивная прочность кладки огнеупоров.

Для увеличения срока службы футеровки необходимо строго соблюдать стабильный режим работы печи – равномерное питание сырьем и топливом, подавать на обжиг сырьевую шихту постоянного химического состава, тонкости помола и влажности. Главным условием грамотной правильной эксплуатации вращающейся печи является создание и сохранение защитного слоя обмазки на поверхности футеровки. Обмазка образуется в результате взаимодействия клинкерного расплава с футеровкой и защищает ее от разрушающего действия частично расплавленного материала. Толщина обмазки достигает 150-200 мм. Процесс ее образования зависит от состава сырья, температуры плавления, количества и состава жидкой фазы в клинкере, от режима работы печи, мастерства машиниста.

Обмазка защищает футеровку от разрушения, т.к. снижает температуру горячей поверхности кирпича, уменьшает возникающие в нем напряжения, предохраняет кирпич от химического и механического воздействия клинкера и колебаний температуры. Теплопроводность футеровочного материала оказывает значительное влияние на процесс образования и

сохранения обмазки. При низкой теплопроводности кирпича либо при большой толщине футеровочного слоя температура на поверхности футеровки будет высокой. В этом случае температура жидкой фазы будет высокой и это будет препятствовать налипанию обмазки.

По данным В.И.Шубина, главным фактором, определяющим образование обмазки, считается химический состав обжигаемого материала. Соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ является критерием образования обмазки: при S/A, равном 3-3,5 образуется нормальная обмазка; при повышении этого соотношения до 4 образование обмазки ухудшается, ее толщина становится меньше, а при S/A, равном 2,5, возможно образование сваров и колец.

Одним из эффективных способов создания обмазки и продления срока службы футеровки является принудительное охлаждение корпуса печи в зоне спекания путем обдувки воздухом или водяного орошения. При орошении водой температура поверхности корпуса печи снижается до 80-100°C. Понижается также температура внутреннего слоя футеровки, вязкость расплава на его поверхности снижается, расплав загустевает и застывает, обеспечивая сцепление футеровки с обжигаемым материалом, что приводит к утолщению обмазки. Водяное орошение корпуса печи в зоне спекания особенно эффективно при обжиге трудноспекающихся сырьевых смесей. Срок службы футеровки при водяном орошении корпуса увеличивается в 1,5-2 раза. В свое время на многих цементных заводах были смонтированы и эксплуатировались установки для водяного орошения зоны спекания вращающихся печей.

4.13 Пути коренного совершенствования технологии производства цемента

По прогнозам ученых и специалистов в обозримом будущем портландцемент и бетон на его основе останутся основным конструкционным материалом в сфере строительства. Сталь, алюминий, стекло, пластмассы, различные композитные материалы на их основе в ближайшее время по своей стоимости, простоте изготовления, распространенности сырья, прочности, долговечности, стойкости, экологичности производства не могут конкурировать с бетонными и железобетонными конструкциями. Поэтому необходимо изыскивать пути коренного

совершенствования технологии производства основного, наиболее дорогостоящего компонента бетона – портландцемента.

Получение совершенно новых эффективных материалов, радикальное повышение единичной мощности оборудования, увеличение производительности труда и коренное улучшение экономических показателей достигается за счет революционного изменения технологии на базе принципиально нового высокоэффективного оборудования и принципиально новых технологий.

Технический прогресс в основных отраслях промышленности строительных материалов - цементная, керамическая, стекольная, асбестоцементная, кирпичная - долгое время базировался в основном на увеличении единичной мощности оборудования, его усовершенствовании, механизации ручного труда и трудоемких процессов. В течение многих лет считалось, что повышение эффективности работы оборудования, целых технологических линий может постоянно достигаться только за счет увеличения мощности оборудования.

В ряде отраслей промышленности и в настоящее время этот принцип пока действует (доменное производство, автомобилестроение и т.д.). Однако оказалось, что этот процесс не беспределен и супермощное оборудование, работающее по старому принципу, оказывается менее эффективным, чем менее мощные его предшественники.

Значительное снижение эффективности сверхмощного оборудования, созданного по старым технологическим принципам, можно наглядно проследить на примере вращающихся печей цементного производства, работающих по мокрому способу. Длина печей с момента их изобретения увеличивалась каждое десятилетие примерно на 10 м, соответственно росли и диаметры печей. Первые печи имели длину 20 м, затем типовыми в СССР и за рубежом стали печи 40, 50, 70, 90, 120, 150, 170, 185 и, наконец, в 1965 – 1972 гг. были построены печи диаметром 7 м и длиной 230 м. В это же время в США были построены 232 метровые вращающиеся печи. С другой стороны создание и строительство таких гигантских установок носило и политический характер соревнования между социалистической и капиталистической системами..

Эти громадные печи, мощностью 3000 т в сутки, несмотря на огромную работу, сделанную конструкторами по их модернизации и усовершенствованию, оказались малоэффективными. Сравнение данных по печам 5x185 и 7x230

показывает, что если масса фундаментов для печи 7x230 м – 62 тыс.т, то для печи 5x185 м – 27 тыс.т, металлоемкость первой печи выше на 35,4%, а съём клинкера с 1 м³ внутреннего объема печи на 54,5% ниже, чем у печи 5x185 м.

Обжиг в пламенных печах, сушка в туннельных, камерных или барабанных сушилках, размол материалов в шаровых мельницах в течение многих десятилетий также не претерпевали существенных изменений. Также не происходило коренных изменений в качестве и свойствах выпускаемых продуктов.

В свое время в СССР проводились интенсивные исследования по разработке улучшенных и новых строительных материалов и изделий, принципиально новых технологий и оборудования. Так была разработана и нашла широкое применение заводская технология производства железобетонных изделий и конструкций, разработаны эффективные силикатные бетоны, более дешевые, чем железобетон. В производстве асбестоцементных изделий были созданы листоформовочные машины, выпускающие одновременно 7-ми и 8-ми волновые листы шифера.

Была создана принципиально новая техника размола в оригинальных мельницах самоизмельчения «Гидрофол» и струйных мельницах, разработана принципиально новая технологии сушки кусковых материалов в сушилках с псевдооживленным слоем. Наконец, единственное научное открытие №210 в области промышленности строительных материалов в мире - низкотемпературная солевая технология производства цемента - тоже принадлежит советским ученым (Б.И.Нудельман, М.Я.Бикбау и др.).

Важное значение имеет разработанная рядом зарубежных фирм (Полизиус, Смиidt и др.) технология получения портландцементного клинкера по сухому способу производства с применением циклонных теплообменников различных типов. эффективна разработка японскими фирмами Чичибу и К.Хитачи, Мицубиси, Онода-цемент метода производства портландцементного клинкера по сухому способу с применением циклонных теплообменников и реакторов декарбонизаторов. Наиболее энергоемкая стадия процесса клинкерообразования – декарбонизация CaCO_3 – была вынесена из вращающейся печи в отдельный выносной тепловой агрегат - декарбонизатор. Длина печи уменьшилась в 2 раза. При равной производительности печей эффективность этих систем очень

высока. Она позволяет увеличить более чем в 4 раза удельный съем клинкера с 1 м³ печи, сократить на 40% расход топлива по сравнению с «мокрым» способом и на 25% уменьшить металлоемкость печей.

Бетон и железобетон – основные материалы для строительства промышленных, гражданских, сельскохозяйственных, гидротехнических сооружений, для покрытия дорог и аэродромов и др. Их преимущества перед другими материалами – более высокий срок службы, низкая стоимость, распространенность и дешевизна исходных материалов, возможность получения изделий любых размеров и конфигурации. Энергоемкость бетонных материалов и изделий значительно ниже, чем при производстве стали, алюминия, стекла, пластмасс, кирпича. При выпуске бетонных материалов в значительно меньшей степени происходит загрязнение окружающей среды.

Железобетон и полимерные материалы позволили человечеству сохранить миллионы кубометров леса, что во многом определяет климат и жизнеобитание на земле. Большинство новых технологических процессов позволяет экономить энергетические ресурсы, столь дефицитные в настоящее время и в перспективе.

Рассмотрим дальнейшие для ближайшего и более отдаленного будущего пути коренного усовершенствования оборудования и технологических процессов в ведущих отраслях промышленности строительных материалов применительно к отдельным технологическим переделам производства портландцемента и других вяжущих материалов.

Добыча минерального сырья, нерудных материалов. Здесь характерна тенденция развития поточно-циклической, а в дальнейшем поточной технологии горных работ. Выгодно приготовление на карьерах готовых сырьевых смесей с последующим транспортированием на предприятия. Так, в АО «Шымкентцемент» приготовление глинистого компонента сырьевой шихты производится в глиноболтушках в Текесуйском лессовом карьере и затем готовый лессовый шлам перекачивается насосами в вертикальные шламбассейны на заводе. Наблюдается тенденция замены природного сырья техногенными продуктами.

Сушка. В перспективе можно ожидать полного отказа от сушильных барабанов. Это вызвано тем, что КПД сушильных барабанов 45 – 50%, сушилок в псевдоожиженном слое около 70%, а

сушка в струе газа имеет еще более высокий коэффициент полезного действия, что обуславливает более широкое использование циклонной сушки, сушки в струе газа, сушки в фонтанирующем псевдоожигенном слое для кусковых материалов, радиационной сушки штучных и особенно поризованных изделий. Для сушки будет широко использоваться тепло отходящих газов обжиговых агрегатов. Выгодно совмещение сушки с грубым и тонким измельчением материалов (дробилка типа «Хацемаг», мельница «Аэрофол», струйная мельница). Такое совмещение двух технологических процессов в одном агрегате – сырьевой мельнице $\varnothing 4,2 \times 10$ м осуществлено на линиях сухого способа АО «Карагадацимент» и показало свою эффективность.

Дробление будет осуществляться в комбинированных дробилках, а в последующей более далекой перспективе – с использованием плазменных, электронных пушек, генераторов высоких частот. Технически и экономически прогрессивно совмещение дробления с сушкой и классификацией.

Обжиг. Здесь можно прогнозировать отказ от малоэффективных пламенных печей, обжиг в циклонных печах, в печах с фонтанирующим слоем, струе газа. Прогрессивно совмещение сушки и обжига; обжига и тонкого измельчения портландцементного клинкера в газоструйных агрегатах.

В более далекой перспективе получают распространение плазменный обжиг и обжиг в электронном пучке.

Целесообразно также широкое применение добавок в сырьевые смеси или продукты обжига для снижения температуры обжига и ускорения процесса.

Вышеуказанные направления должны коренным образом повысить эффективность процесса обжига клинкера, учитывая что КПД вращающихся печей по мокрому способу составляет 27 – 30%, стекольных печей от 12 до 22%. В то же время КПД вращающихся печей с циклонными теплообменниками – 50%, печей для обжига в псевдоожигенном слое – 50 – 62%, в струе газа – до 70%.

Тонкое измельчение. Здесь технический прогресс проявляется в применении мельниц самоизмельчения всех типов, совмещении помола с классификацией, совмещении помола с тепловым воздействием на готовый продукт, например подогревом в случае помола сырья для получения цемента при сухом способе производства или охлаждением мельниц при помолу цемента.

Использование мокрого помола, осуществляемого в четырех отраслях народного хозяйства, включая промышленность строительных материалов, обходится государству очень дорого. Так, на измельчение 2,5 млрд.т минерального сырья в странах СНГ расходовалось ежегодно 30 млрд. кВт•ч электроэнергии, 4 млн.т стали, 15 млрд. м³ воды. Переход же на сухой помол в мельницах самоизмельчения в цементной и керамической промышленности позволит примерно на 20% сократить эксплуатационные расходы, в 5 – 6 раз сократить расход воды, на 15 – 20% снизить расход электроэнергии, сэкономить свыше 200 тыс.т стали.

Генеральное направление в будущем – отказ от шаровых мельниц, КПД которых составляет от 0,1 до 0,33%, и применение сепараторных, валковых мельниц, мельниц самоизмельчения, КПД которых существенно больше.

4.14 Технологические схемы производства клинкера по мокрому и сухому способу

При мокром способе производства помол сырьевых материалов производят в присутствии воды и получают сырьевой шлам влажностью 36-40%.

Схема компоновки оборудования цементного завода, работающего по мокрому способу, приведена на рисунке 4.33. Известняк с размером кусков до 1,2-1,5 м из железно-дорожных думпкар 1 или автосамосвалов выгружается в приемный бункер известняка 2 и по пластинчатому питателю 3 поступает на 1 стадию дробления в щековую дробилку 4, дробится до кусков размером 200-300мм и по ленточному транспортеру 5 направляется на вторую стадию дробления в молотковую дробилку 6. Из дробилки материал выходит в виде щебня с размером от 0 до 25 мм и по ленточному конвейеру 7 поступает на базисный склад сырья или в бункера сырьевых мельниц.

Глина из вагонетки 9 выгружается в бункер пластинчатого питателя 10, откуда ленточным конвейером 11 направляется на измельчение в валковую дробилку 12. Измельченная глина затем размучивается в глиноболтушке 13 и центробежными шламowymi насосами перекачивается в вертикальные шламбассейны 8, откуда подается на доизмельчение в трубную сырьевую мельницу 33. В мельнице происходит совместный помол известняка и глины в

присутствии воды, измельченный шлам стекает в приямок сырьевых мельниц и шламнасосами перекачивается в вертикальные бассейны 14 для гомогенизации и корректировки по химическому составу. После корректировки готовый шлам самотеком сливается в горизонтальные шламбассейны 15, предназначенные для хранения 3-х суточного запаса шлама для непрерывной работы печей в случае остановки сырьевого цеха. Шлам в бассейне непрерывно перемешивается крановой мешалкой и воздухом для предотвращения оседания крупных частиц. Затем шламнасосами перекачивается на холодную головку печи и с помощью дозирующего устройства 16 – шлампитателя по течке поступает во вращающуюся печь 17. Количество поступающего в печь шлама определяется путем замера времени заполнения контрольного бачка.

Во вращающейся печи после ряда физико-химических процессов сырьевая смесь превращается в портландцементный клинкер, охлаждается в холодильнике 18 и после ударной дробилки 23 направляется на крытый клинкерный склад 26. Вращающаяся печь установлена под уклоном 3-4° и работает по принципу противотока. Сырьевой шлам поступает в верхнюю часть, топливо подается через форсунки или горелки с нижней части печи. Дымовые газы двигаются навстречу материалу, передают свое тепло, очищаются от пыли в пыльной камере, затем в горизонтальных электрофильтрах и дымососом через трубу выбрасываются в атмосферу.

Клинкер вылеживается на складе в течение 1-3 недель, затем грейферными кранами загружается в бункера цементных мельниц 25. Направлять на помол в мельницы горячий клинкер нельзя. При переработке горячего клинкера падает производительность мельниц, увеличивается расход бронефутеровки и мелющих тел. Размол горячего клинкера приводит к дегидратации в мельнице двуводного гипса, добавляемого для регулирования сроков схватывания цемента. Образуется «быстряк» – цемент с нестандартными сроками схватывания или «ложным схватыванием». Магазилирование (вылеживание) клинкера на складе производится с целью его дополнительного охлаждения и улучшения размалываемости. При вылеживании клинкера происходит частичное гашение свободной CaO , частичный переход $\beta - \text{C}_2\text{S}$ в $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ и кристаллизация

(зарухание) стекла. Гранулы клинкера становятся менее прочными и он легче размалывается.

Активные минеральные добавки, поступающие на завод, подвергаются измельчению в дробилке 31 и ленточным конвейером 30 направляют на склад добавок 29, сушат в сушильном барабане 28 и конвейером 27 транспортируют на склад 26. Гранулированные доменный или фосфорный шлаки обычно поступают на завод по железной дороге. Шлаки выгружают в приемном устройстве и ленточным конвейером направляют в сушильный барабан, затем на склад клинкера и добавок. На складе хранится также дробленый гипс.

Клинкер, гипс и добавки грейферными кранами загружают в бункера цементных мельниц. Дозировка материалов в мельницу 25 производится тарельчатыми питателями (объемное дозирование), весовыми дозаторами или ленточными питателями. Более точно весовое дозирование. Цементные мельницы оборудуются 2-х или 3-х ступенчатыми системами очистки аспирационного воздуха 24, включающие аспирационную шахту, циклоны, рукавные или электрофильтры.

Цемент из мельницы пневмокамерными или пневмовинтовыми насосами перекачивается сжатым воздухом в цементные силосы и хранится там в течение 2-3 недель. Из силосов цемент через донные или боковые пневморазгрузатели загружают в специальные железно-дорожные вагоны- хоперы 22 или автоцементовозы для транспортирования его навалом. Часть цемента отгружают затаренным в мешки емкостью 50 кг или в специальные контейнеры «Big-Ben» емкостью 1 т. Цемент из бункера 19 поступает в упаковочную машину 20, упакованный в мешки цемент грузят в вагоны 21 или автомобили.

При сухом способе (рисунок 4.34) известняк проходит двухстадийное дробление вначале в щековой 6, затем в молотковой дробилке 5. Глина измельчается в валковой дробилке 2 и сушится в барабане 1. Затем известняк, глина и огарки из бункеров 7, оборудованных дозаторами 4, ленточным конвейером 3 направляются в барабанную мельницу 8 на совместный помол и подсушку. Сушильным агентом являются дымовые газы, поступающие от запечных теплообменников. Измельченный материал дымовыми газами выносится в проходной сепаратор 9, где происходит разделение на грубую и тонкую фракции. Крупка

по аэрожелобу или течке возвращается на доизмельчение в мельницу. Готовый продукт – тонкая фракция – улавливается в циклонах 32 и по аэрожелобам 33 поступает в верхний ярус силосов в смесительные силосы сырьевой муки 31. После гомогенизации сырьевая мука сливается в нижний ярус и по аэрожелобам 30 через пневмопитатели перекачивается вверх и подается в газоходы между 3-ей и 4-ой ступенями циклонных теплообменников. Сырьевая мука последовательно проходит все ступени циклонных теплообменников 13, нагревается до 700-800°C, декарбонизируется на 20-25% и самотеком поступает во вращающуюся печь 14. Клинкер, выходящий из печи, охлаждается в колосниковом переталкивающем холодильнике 16 до 50-80°C и пластинчатым конвейером 17 направляется в силосный склад клинкера 18. В бункерах хранятся гипс и активные минеральные добавки. Со склада клинкер и добавки дозируются весовыми дозаторами 19 на ленточный конвейер 20 и подаются на помол в барабанную мельницу 26, работающую в замкнутом цикле с сепаратором 28. Измельченный материал выгружается из мельницы, элеватором 21 через аэрожелобы 27 поступает в сепаратор 28. Здесь производится классификация цемента, крупка возвращается на доизмельчение, а готовый продукт аэрожелобами направляется в пневмокамерные насосы 24 и перекачивается в цементные силосы 29, откуда отгружается потребителям. Очистка аспирационного воздуха от цементных мельниц производится в аспирационной шахте, циклонах 23 и рукавных фильтрах 22.

Отходящие дымовые газы от циклонных теплообменников 13 увлажняются в башне 12, очищаются от пыли в электрофильтрах 11 и дымососом 10 через трубу выбрасываются в атмосферу.

С целью повышения производительности печного агрегата между циклонными теплообменниками и вращающейся печью устанавливают реактор-декарбонизатор, где с помощью дополнительных горелок непосредственно в потоке сырьевой муки сжигают до 60% топлива. Для горения топлива подают горячий воздух от клинкерного холодильника. В результате степень декарбонизации материала увеличивается до 90-95%, производительность печи возрастает до 450 т/ч.

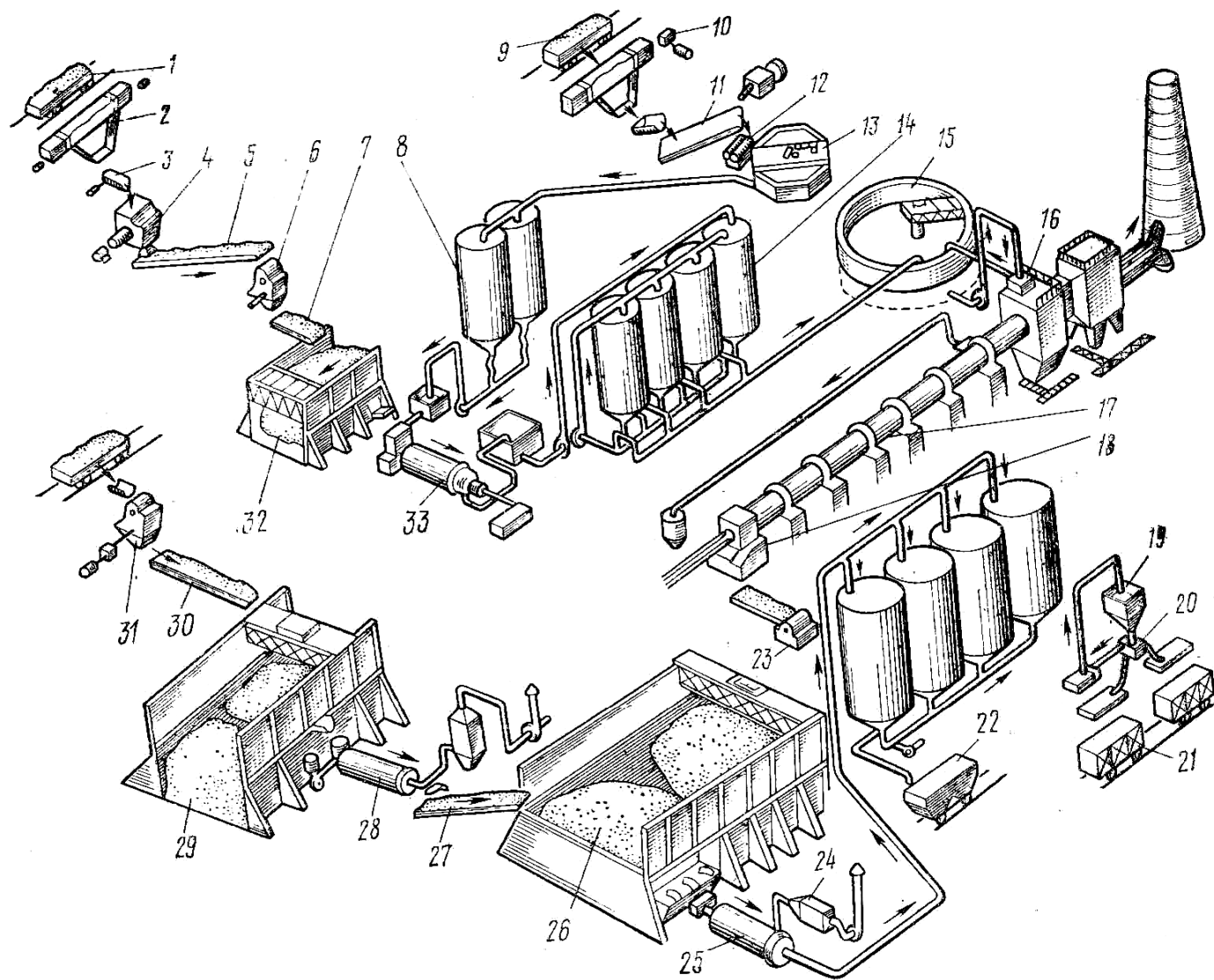


Рисунок 4.33. Схема компоновки оборудования цементного завода мокрого способа производства

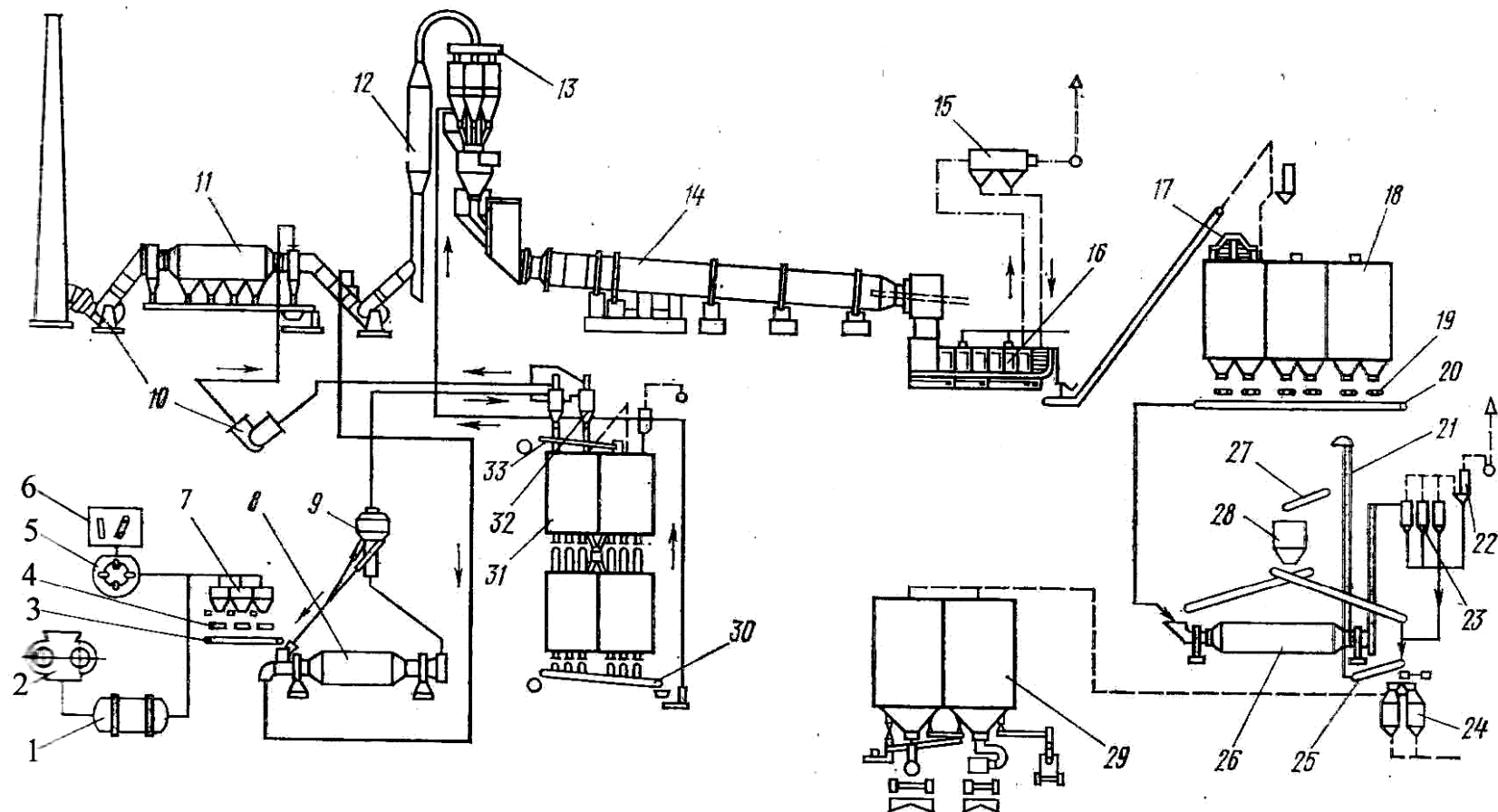


Рисунок 4.34. Схема компоновки оборудования цементного завода сухого способа производства

Глава 5 ПОМОЛ КЛИНКЕРА И ДОБАВОК

5.1 Измельчение в барабанных мельницах

Тонкий размол клинкера с добавками является важным заключительным процессом получения портландцемента, во многом определяющим его качество.

Для понимания динамики тонкого измельчения материалов необходимо ознакомиться с процессами разрушения единичного зерна. Клинкерное зерно представляет собой поликристалл, разрушение которого может быть хрупким, пластическим или смешанным. Кристаллы клинкера являются ионно-ковалентными с фиксированными в пространстве связями, для которых характерно хрупкое разрушение.

Клинкерные минералы по микротвердости располагаются в следующий ряд: $C_4AF > C_2S > C_3A > C_3S$. Наиболее хрупким минералом является алит, а наименее – белит и C_4AF .

В реальных клинкерах микротвердость зависит от многих факторов. Так, у клинкеров с более мелкими кристаллами она несколько выше. В крупных кристаллах алита микротвердость падает от центра к границам

зерна, что объясняется условиями кристаллизации. Гранулы клинкера не являются абсолютно плотными телами. Пористость гранулы составляет 17—26 %, поры бывают разного диаметра — от мелких (до 30 мкм) до крупных (свыше 200 мкм). При приложении нагрузки к грануле сначала от выколки проходит рещина через наиболее крупные поры, разрушая гранулу. При дальнейшем разрушении количество дефектов уменьшается и для робления гранулы приходится прикладывать большие усилия (рисунок 5.1).

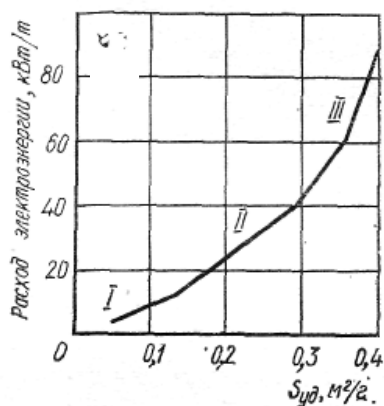


Рис. 44. Зависимость сопротивляемости клинкера размолу (по расходу электроэнергии) от удельной поверхности.

Рисунок 5.1 Зависимость сопротивляемости клинкера размолу (по расходу электроэнергии) от удельной поверхности

Процесс тонкого измельчения можно разбить на 3 этапа. На 1 этапе сопротивляемость размолу невелика и зависит в основном от пористости гранул. Разрушение тут происходит по границам фаз, и удельная поверхность растет пропорционально расходу электроэнергии. На участке II сопротивляемость возрастает. Здесь она зависит от микроструктуры и фазового состава клинкера, на этом этапе происходит измельчение отдельных кристаллов. Рост удельной поверхности замедляется. Этап III характеризуется экспоненциальным ростом сопротивления размолу из-за агрегирования частичек и налипания их на рабочие поверхности мелющих тел и бронефутеровки. Минералогический состав клинкера оказывает существенное влияние на его размолоспособность. С увеличением в клинкере количества белита и алюмоферрита сопротивляемость размолу увеличивается (рисунок 5.2).

Возрастает сопротивляемость размолу также в клинкерах с повышенным содержанием MgO , FeO и щелочей. Существуют различные методы оценки размолоспособности материалов. Размалываемость материала оценивается условно, применительно к способу измельчения и агрегату, в котором производится измельчение. При производстве цемента помол ведется в основном в шаровых трубных мельницах. Поэтому показатели размалываемости материалов изучены преимущественно применительно к этим аппаратам.

Размалываемость материала оценивают по коэффициенту размалываемости, представляющему отношение времени, необходимого для размола кварца, ко времени, необходимому для размола данного материала до той же степени дисперсности:

$$K = \tau_{кв} / \tau_{мат}$$

где $\tau_{кв}$ – продолжительность помола кварца;

$\tau_{мат}$ - продолжительность измельчения исследуемого материала.

т

Этот коэффициент может колебаться в довольно широких пределах. Так, по

данном Гипроцемента, для клинкера вращающихся печей он составляет 0,67—1,41, для клинкера шахтных печей— 1,64—2,50. Тонкость помола портландцемента характеризуется по остаткам на ситах с размером ячеек в свету 008, а иногда и 0,06 мм. Более точной является характеристика тонкости помола по удельной поверхности. Обычно в цементной промышленности определяют не полную удельную поверхность материала по низкотемпературной адсорбции азота, а пользуются более простым, но менее точным методом фильтрации воздуха через слой спрессованного порошка на приборах ПСХ-2, ПСХ-4. Современные рядовые цементы характеризуются удельной поверхностью около 280—300 м²/кг при остатке на сите № 008 5—8 %. Быстротвердеющие цементы имеют более высокую удельную поверхность (350—450 м²/кг). С увеличением удельной поверхности цемента прочность и скорость твердения его возрастают сначала достаточно интенсивно, а затем медленнее. При удельной поверхности 700 м²/кг, наблюдается снижение прочности, что объясняется более высокой водопотребностью тонкоизмельченного цемента. Высокая удельная поверхность цемента отрицательно влияет также и на его морозостойкость. В первые сутки твердения рост прочности цемента пропорционален его удельной поверхности, а затем пропорциональность нарушается (рисунок 5.3).

На свойства полученного цемента влияет не только удельная поверхность, но и гранулометрический состав порошка, условия измельчения. Г. С. Ходаков установил, что цемент, измельченный в струйной и вибрационной мельницах, наиболее активен, а измельченный в эксцентриковой мельнице — наименее активен. Это объясняется различной формой полученных зерен. Часто для характеристики цемента используют его гранулометрический состав. Для этого строят дифференциальную кривую распределения частичек по размерам: на ось абсцисс наносят значения диаметров зерен (или их логарифмы), а на ось ординат — процентное содержание той или иной фракции (рисунок 5.4). Как правило, на такой кривой есть два максимума — в области мелких и в области средних частичек. Первый максимум обусловлен дефектами структуры на ребрах кристаллов, второй — дефектами структуры в межкристаллитных границах в клинкере.

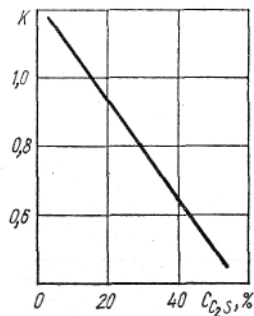


Рисунок 5.2 Зависимость коэффициента размалываемости K клинкера от содержания C_2S

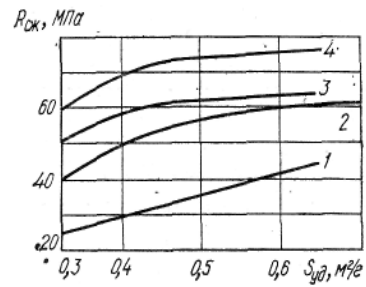


Рисунок 5.3 Зависимость прочности цемента от удельной поверхности: 1-4 – соответственно возраст 1.3.7 и 28 сут

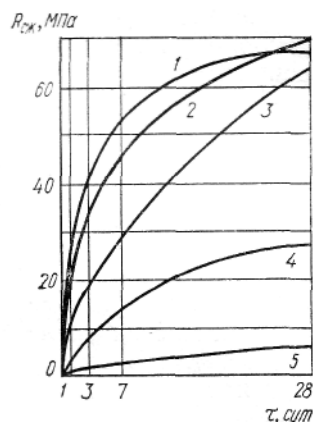


Рисунок 5.4 Рост прочности на сжатие различных фракций цемента: R – прочность образцов из растворов жесткой консистенции; τ – срок твердения; 1-5 соответственно крупность фракций 0-7; 0-25; 5-25; 20-50; 35-160 мкм.

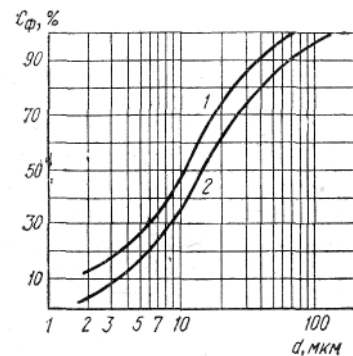


Рисунок 5.5 Кривые гранулометрического состава портландцемента с удельной поверхностью $0,45 \text{ м}^2/\text{г}$ (1) и $0,32 \text{ м}^2/\text{г}$ (2)

При помоле в разных фракциях клинкера содержание различных минералов неодинаково. В мелкой фракции (0—20 мкм) обычно больше C_3S и C_3A , а более крупные фракции обогащаются C_2S и C_4AF . Как показали многочисленные исследования, наибольшее влияние на прочность цемента фракция 5—30 мкм. В обычных цементах ее должно содержаться 40—50, а в высокопрочных и быстротвердеющих цементах — до 70 %. Фракция менее 5 мкм оказывает решающее влияние лишь на прочность цемента в первые сутки твердения, а повышение ее количества до 20—25 % ведет к переводу цемента в разряд особо быстротвердеющих. Фракция 5—10 мкм влияет на прочность в трех- и семисуточном возрасте, а фракция 10—30 мкм — в месячном возрасте и более. Фракции цемента более 60 мкм практически являются балластом. На рисунке 5.5 показан рост прочности различных по гранулометрическому составу фракций одного и того же цемента.

5.2 Схемы помола, применяемые в цементной промышленности

Парк цементных мельниц представлен агрегатами различных типоразмеров и производительности. В настоящее время основными агрегатами для помола клинкера являются двухкамерные мельницы $\varnothing 3,2 \times 15$ м производительностью 50 т/ч; $\varnothing 4 \times 13,5$ м производительностью до 100 т/ч и $\varnothing 4,5 \times 16$ м производительностью 145 т/ч.

Помол клинкера может производиться в открытом и замкнутом цикле. При помоле в открытом цикле весь материал, поступивший в мельницу, выходит из нее в виде готового продукта и нельзя достигнуть высокой удельной поверхности, энергозатраты на помол увеличиваются, так как в мельнице накапливается значительное количество тонких фракций. Готовый цемент имеет широкий диапазон крупности, что ухудшает его свойства. В открытом цикле цементы обычно измельчают до удельной поверхности не более $300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для достижения более высокой удельной поверхности необходимо в процессе помола отделять мелкие частички, т. е. применять замкнутый цикл помола. При этом измельчаемый материал проходит через сепаратор, где отделяется мелкая фракция, являющаяся готовым продуктом, а крупная фракция возвращается в мельницу. Благодаря своевременному

удалению мелкой фракции из мельницы готовый продукт более однороден по гранулометрическому составу, содержит значительно меньше крупных фракций, которые остаются в цементном камне балластом и почти не влияют на прочность. Измельчение клинкера в замкнутом цикле можно осуществлять по двум схемам.

По первой схеме измельченный в трубной мельнице клинкер подают ковшовым элеватором и аэрожелобами в сепараторы, откуда крупка возвращается на домол в первую камеру мельницы, а готовый продукт поступает в силосы. Эта схема проста и удобна в эксплуатации, ее можно быстро перевести на открытый цикл. Высокая дисперсность материала, направляемого в сепаратор, способствует повышению эффективности работы последнего, так как возрастает выход тонких фракций и повышается производительность установки. Недостаток установки — повышенный расход электроэнергии из-за некоторого переизмельчения.

По второй схеме материал выгружают из первой или второй камеры, элеватором подают его в сепаратор, а крупку возвращают во вторую камеру. Эта схема сложнее первой, однако эффективность помола выше, чем в первой.

5.3 Помол цемента в замкнутом цикле

В настоящее время с целью повышения эффективности процесса измельчения цемента и улучшения его качества наметилась тенденция к переходу на замкнутый цикл помола. При помоле в замкнутом цикле измельченный в мельнице материал поступает на классификацию в сепаратор, который отделяет готовый продукт от крупной фракции — крупки. Мелкая фракция отделяется в сепараторе и направляется в пневмокамерные насосы для транспортировки в цементные силосы. Крупка же может проходить через мельницу несколько раз.

При помоле в замкнутом цикле количество готового продукта всегда равно количеству исходного материала, вновь поступающего на помол. Циркулирующей крупки может быть в несколько раз больше, чем исходного материала.

Важным фактором, влияющим на гранулометрический состав цемента, является соответствие производительности сепаратора и мельницы. Если производительность сепаратора будет ниже, чем у мельницы, то он будет работать с перегрузкой и выдавать цемент с большим количеством мелких фракций. Производительность всей установки снизится, расход электроэнергии возрастет, мельница будет выдавать более тонкоизмельченный продукт т.е. цемент высокого качества. Сепараторы, производительность которых выше, чем у мельниц, будут работать с недогрузкой. Это также увеличит расход электроэнергии.

С целью определения эффективности работы мельницы с сепаратором в замкнутом цикле введено понятие циркуляционной нагрузки C , под которой понимается отношение поступающей в мельницу крупки к общему количеству материала, поступающего в агрегат, или к ее производительности по готовому продукту:

$$C = Q_{\text{к}} / Q_{\text{пит}} = Q_{\text{к}} / Q_{\text{г. пр.}}$$

$$\text{или } C = (Q_{\text{к}} / Q_{\text{г. пр.}}) * 100\%,$$

где $Q_{\text{к}}$, $Q_{\text{пит}}$, $Q_{\text{г. пр.}}$ – количество соответственно крупки, питания и готового продукта, при этом $Q_{\text{пит}} = Q_{\text{г. пр.}}$.

Наиболее целесообразно работать в замкнутом цикле с сепараторами при $C = 100-150\%$. Удельная поверхность цемента при этом составляет $350-380 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Эффективность сепаратора определяется его КПД и циркуляционной нагрузкой. КПД сепаратора называется отношение количества отсепарированной из потока мелкой фракции к количеству продукта, введенного в сепаратор:

$$\eta = C(A - B) / [A(C - B)],$$

где A , B , C , – содержание мелкой фракции соответственно в загружаемом материале, крупке и готовом продукте.

Циркуляционная нагрузка L – это количество циркулирующего материала (в % от исходного):

$$L = (C - A) / (A - B).$$

В воздушных сепараторах материал разделяется на фракции в результате движения частиц различной крупности в разных

направлениях, определяемых силами, которые действуют на частицы. В сепараторах существует несколько зон разделения с характерными схемами движения воздуха и частиц: в вертикальном потоке, в противоточно-центробежной зоне, в центробежной поперечно-поточной зоне.

При разделении в вертикальном потоке (рисунок 5.6) в результате возникающего равенства аэродинамической силы P газа на частицу и силы тяжести O частицы уравниваются и зависят (витают) в потоке воздуха. Размер такой частицы будет «границей» разделения смеси. Более мелкие частицы V_m будут перемещаться в направлении движения потока воздуха, а более крупные V_k — осаждаться вниз.

При разделении в противоточно-центробежном потоке (рисунок 5.6, б), когда воздух движется по спирали, мелкие частицы, для которых аэродинамическая сила P газа больше центробежной силы P_c , движутся к центру, а крупные — к периферии.

При разделении в поперечно-поточном потоке (рисунок 5.6 в) на частицу действуют центробежная сила P_c , аэродинамическая

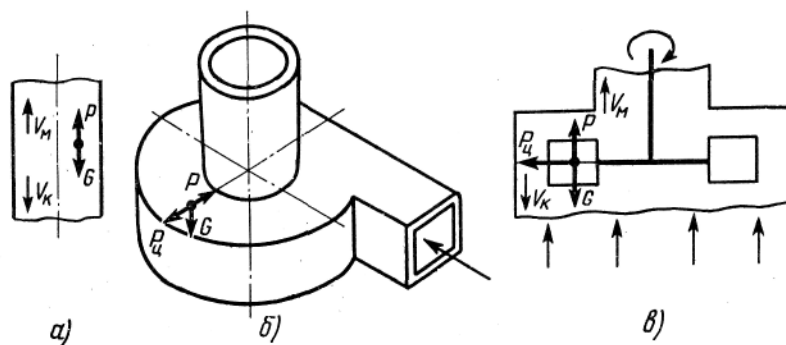


Рисунок 5.6 Схемы разделения воздуха и частиц в сепараторах: а — в вертикальном потоке, б — в противоточно-центробежном потоке, в — в поперечно-поточном потоке

сила P газа, направленная вверх, и сила тяжести O . Крупные частицы V_k , на которые преобладающее влияние оказывают центробежные силы, будут двигаться в горизонтальном направлении к периферии и при касании стенки, потеряв скорость, будут осаждаться вниз. Мелкие частицы V_m под действием силы P будут выноситься потоком вверх. В зависимости от схемы разделения частиц материала сепараторы

разделяются на проходные, центробежные и циркуляционные (таблицы 5.1, 5.2).

На последних стадиях измельчения температура в мельнице повышается до 150-160°C. Для снижения температуры и улучшения условий помола во вторую камеру мельницы впрыскивают воду в количестве не более 1,5% от массы цемента. Это повышает производительность мельницы на 10-15%.

Таблица 5.1 Техническая характеристика центробежных сепараторов

Показатели	Центробежные			Проходные		
	2,8	3,5	4	2,85	3,42	3,6
Диаметр, м	2,8	3,5	4	2,85	3,42	3,6
Высота, м	5,0	5,3	5,8	4,65	5,35	3,8
Частота вращения вала, мин ⁻¹	255	200	180	—	—	—
Производительность при 10% остатка на сите №008, т/ч	17	38	45	—	—	—
Пропускная способность, м ³ /ч	—	—	—	30000	43500	84000
Потребная мощность, кВт	16	26	27	—	—	—
Масса, т	7,2	10,8	13,4	3,25	5,0	6,3

Таблица 5.2 Техническая характеристика циркуляционных сепараторов

Показатели	СМЦ-419,4	СМЦ-420А
Производительность по цементу при помоле 8-10% остатка на сите №008, т/ч	90	180
Количество воздуха, просасываемого через сепаратор, м ³ /ч	До 80000	До 150000
Размеры, м		
высота	6,83	8,23
ширина	6,05	8,3
длина	6,7	8,75
Диаметр сепаратора по циклонам, м	5	7
Мощность установленных электродвигателей, кВт	285	520
Удельный расход электроэнергии в помольном	41,9	40

агрегате, кВт*ч/т		
Масса, т	33,3	57,1

При достижении цементом удельной поверхности 350-400 м²/кг наблюдаются явления агрегирования (слипания мельчайших частиц между собой) и налипания на мелющие тела и бронефутеровку. В результате эффективность помола резко снижается. Для устранения вредных явлений агрегирования и налипания в мельницу необходимо вводить добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Академиком П.А.Ребиндером в 1928 г. открыто явление адсорбционного понижения прочности твердых тел в присутствии небольших добавок ПАВ. Установлено, что адсорбция ПАВ может значительно понижать предел упругости, прочность и твердость хрупких тел, увеличивать пластичность металлов. При механическом воздействии мелющих тел происходит деформация твердого тела и в поверхностном слое развивается сеть микротрещин. После снятия нагрузки микротрещины смыкаются (происходит самозалечивание). При введении ПАВ в мельницу на поверхности частиц клинкера образуется адсорбционный слой молекул этого вещества. Адсорбционные слои, мигрируя по поверхности измельчаемых частиц, достигают устья микротрещин и препятствуют их смыканию. Обладая избыточной поверхностной энергией, молекулы ПАВ стремятся проникнуть как можно глубже в эти микротрещины. Таким образом, пленки жидкости между твердыми поверхностями оказывают на них расклинивающее действие, способствуя их расширению. Если поверхностная энергия снижается незначительно, наступает эффект пластифицирования, если поверхностная энергия снижается в несколько раз – охрупчение, а при дальнейшем ее снижении – самопроизвольное диспергирование. Адсорбционный эффект зависит от дефектности структуры: чем выше дефектность – тем выше адсорбционный эффект. Эффективность ПАВ зависит от ее вида и концентрации. Оптимальные концентрации соответствуют условиям образования мономолекулярных слоев. Вследствие этого дозировка добавки должна быть невысокой – десятые или сотые доли процента.

Поверхностно-активные вещества разделяются на два больших класса: гидрофилизующие (пластифицирующие) и гидрофобизирующие. Указанные ПАВ кроме интенсифицирующего

действия на процесс помола цемента, придают им и специфические свойства – пластичность и гидрофобность, на чем основано производство специальных цементов – пластифицированного и гидрофобного.

В качестве интенсификаторов процесса помола цемента наибольшее применение нашли катионактивные соединения – лигносульфонаты технические (ЛСТ) (прежнее название СДБ), триэтанолламин, смеси триэтанолламина с ЛСТ в соотношении 1:3 – 1:5. При введении ТЭА в количестве 0,015- 0,03% от массы цемента производительность мельниц увеличивается на 15-35%, удельный расход электроэнергии снижается на 10-30%.

В результате исследований, выполненных на кафедрах ХТВМ в Киевском политехническом и Казахском химико-технологическом институтах, разработаны и внедрены на цементных заводах Казахстана и Украины такие интенсификаторы помола цемента как адипинат натрия, моноэтанолламин, технический лигносульфонат магния, кремнийорганические жидкости, позволившие повысить производительность мельниц на 14-20%, снизить удельный расход электроэнергии и получить специальные цементы – пластифицированный и гидрофобный.

5.4 Хранение и отгрузка цемента потребителям

Хранение и отгрузку готовой продукции на заводе осуществляет цех затарки и отгрузки. Из мельниц цемент пневмокамерными, реже пневмовинтовыми насосами сжатым воздухом транспортируется в цементные силосы, представляющие собой железобетонные цилиндрические резервуары, диаметром 5,10,12, 15 или 18 м, высотой 25-40 м, вместимостью от 600 до 9000 т. Основными преимуществами пневмотранспорта являются: возможность перемещения порошков на большие расстояния, отсутствие пыления и потерь, простота и надежность эксплуатации. Недостатки – высокий расход электроэнергии, малая концентрация порошка в аэросмеси. При входе в силос скорость аэросмеси резко падает и цемент выпадает из потока. Цемент по силосам распределяют двухходовыми пневматическими переключателями.

Силосы имеют систему аэрации разгрузки, обеспыливания и весовое хозяйство для взвешивания вагонов и автоцементовозов. Днище силоса выкладывают аэроплитками или покрывают тканью

типа «бельтинг». Поверхность плиток составляет 15-20% площади днища силоса. Под аэроплитки подают обезвоженный воздух под давлением 0,3 МПа, который разрыхляет порошок цемента и дает возможность разгрузать его с помощью боковых или донных разгрузателей. Цементы по видам и маркам хранятся в отдельных силосах. Отгрузка цемента навалом производится в специальных вагонах – хопперах или цистернах, крытых вагонах, оборудованных дверезакладочными щитами, и автоцементовозами. Близлежащим крупным потребителям - асбестоцементные, железобетонные заводы, домостроительные комбинаты – цемент доставляют пневмотранспортом.

Упаковку цемента в тару производят упаковочными машинами. Используются бумажные 5-6 слойные бумажные мешки из крафт-бумаги емкостью 50 кг и полипропиленовые мешки, а также специальные 1 тонные мягкие контейнеры «Big-Ben». Для тарирования мешков применяют 2-, 4-штуцерные машины производительностью 25-40 т/ч, или 14-штуцерные карусельные машины производительностью 120 т цемента в час.

Глава 6 АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И ПАСПОРТИЗАЦИЯ ПРОДУКЦИИ

6.1 Автоматизация технологических процессов

Работы по автоматизации цементной отрасли были начаты в 50-е годы. На основе аналоговой аппаратуры были созданы и внедрялись в производство установки автоматического регулирования, обеспечивающие стабилизацию технологических параметров в основных агрегатах.

Серийное производство ЭВМ позволило перейти к созданию автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУТП).

Автоматизация технологических процессов должна обеспечивать: контроль химического состава сырьевой смеси; контроль технологических параметров; контроль состояния механизмов и агрегатов; дистанционное управление; автоматическое управление (стабилизация, регулирование) технологическими процессами и агрегатами; автоматическую стабилизацию; технологическую защиту.

Автоматизация предусматривает оснащение основного технологического оборудования средствами автоматического контроля и управления, включая применение ЭВМ, дисплеев и микропроцессорной техники, использование АСУТП, обеспечивающих ведение процессов в оптимальном режиме и входящих в состав автоматизированных технологических комплексов (АТК), а также реализацию локальных автоматизированных систем стабилизации и регулирования (АСР) с ограниченными функциями и возможностями.

В составе АТК с помощью ЭВМ обеспечивается автоматическое регулирование технологических процессов по основным переделам производства, а также с помощью локальных систем осуществляется регулирование и стабилизация вспомогательных параметров, обеспечивающих безаварийную работу механизмов, в том числе контроль температуры подшипников, температуры и давления масла в системах смазки и т.д.

Для объектов основного производства, оснащенных АСУТП, применяют датчики и первичные преобразователи Государственной

системы промышленных приборов и средств автоматизации (ГСП) с унифицированными выходными сигналами постоянного тока как для режимов автоматического управления, так и для режимов информационного контроля технологических параметров.

По своему назначению устройства, входящие в ГСП выполняют три основные функции: 1) получение информации о состоянии процесса; 2) прием, обработка, хранение, выдача информации и формирование команд управления; 3) использование командной информации в ходе воздействия на технологический процесс при помощи различных исполнительных механизмов и устройств.

Схема функциональных устройств ГСП представлена на рисунке 6.1.

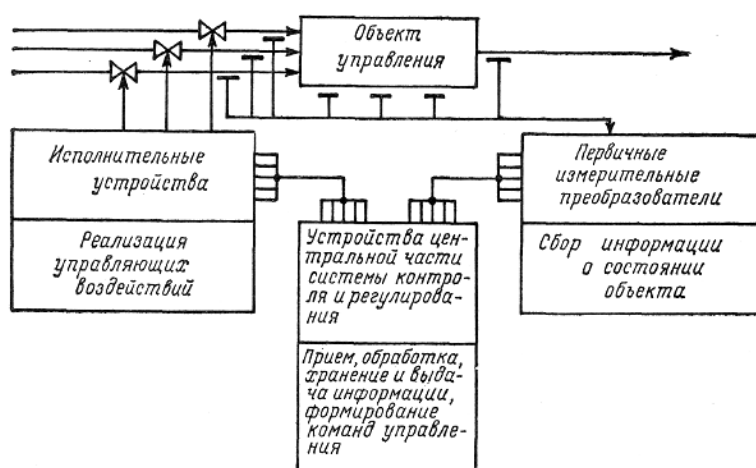


Рисунок 6.1 Схема функциональных устройств ГСП

Устройства, входящие в ГСП - преобразователь. Простейшие первичные измерительные преобразователи подключаются к вторичным приборам, нормирующим преобразователям, а также на вход регулирующих комплексов или ЭВМ. К ним относятся термоэлектрические термометры (термопары), термопреобразователи сопротивления (терморезисторы), дифференциально-трансформаторные (дифтрансформаторные) датчики и др.

Нормирующие преобразователи усиливают сигнал переменного тока, выпрямляют, фильтруют и только после этого подают на вход усилителя. Нормирующие преобразователи требуют значительных затрат на обслуживание, поэтому все чаще стали применять первичные преобразователи с унифицированным входом.

Вторичные приборы служат для измерения и регистрации сигналов первичных измерительных преобразователей. К ним относятся автоматические электронные потенциометры и уравновешенные мосты; они преобразуют электрические величины в пропорциональные электрические сигналы.

Регулирующие комплексы включают измерительную часть, где осуществляется прием сигналов первичных преобразователей, их преобразование, обработка по определенному закону, сравнение с сигналом задания и получение сигнала разбаланса для подачи его в усилительную часть, где вырабатывается управляющий сигнал и осуществляется воздействие на исполнительную часть схемы, непосредственно связанную с регулирующими органами технологического процесса.

Исполнительные устройства предназначены для изменения регулирующего воздействия соответственно сигналу, подаваемому на его вход от регулирующего прибора. Наиболее распространены электрические устройства постоянной скорости. Сигнал с выхода регулирующего прибора подводится к пусковому устройству, которое обеспечивает усиление мощности управляющих сигналов. Пусковые устройства предназначены для пуска, реверса и остановки исполнительного механизма. Далее сигнал поступает на вход электродвигателей исполнительных механизмов (ИМ), которые осуществляют регулирующие воздействия соответственно сигналу от регулирующего прибора. К основным элементам электрических ИМ относятся электродвигатели, редукторы, тормозные устройства, преобразователи и указатели положения, микропереключатели, смонтированные, как правило, в одном корпусе.

Специализированные приборы и устройства используются наряду с серийно выпускаемыми приборами. К ним относятся устройства контроля загрузки мельниц, индикаторы вязкости, пробоотборники, уровнемеры, устройства контроля тонкости помола и др.

Устройства контроля загрузки мельниц (УКЗМ). Для эффективного управления измельчением сырья, клинкера и твердого топлива в шаровых мельницах необходимо осуществлять непрерывный автоматический контроль уровня заполнения мельницы материалом. Контроль осуществляют с помощью устройства, в конструкции которого использована известная зависимость характеристик шума от степени загрузки мельницы материалом (рисунок 6.2).

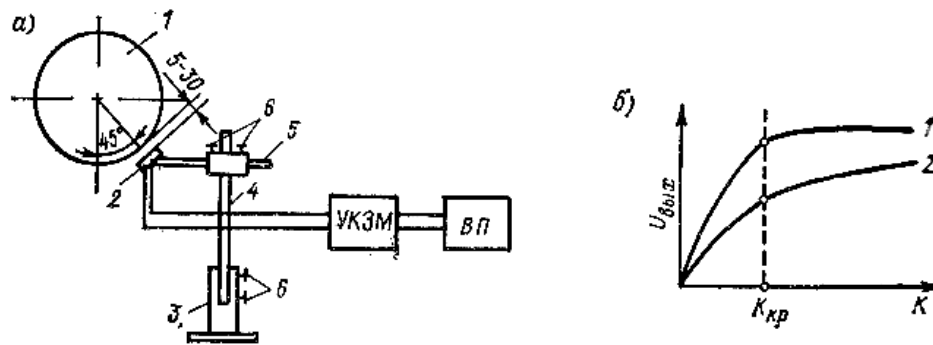


Рисунок 6.2 Устройства контроля загрузки мельницы
a — структурная схема: 1 — обечайка мельницы; 2 — головка датчика; 3 — стойка; 4 — штанга; 5 — труба; 6 — стопоры; УКЗМ — усилительно-преобразующий блок; ВП — вторичный прибор;
б — характеристики разгруженной и перегруженной мельниц:
 1 — разгруженная мельница; 2 — перегруженная мельница

Это так называемое «электронное ухо», с помощью которого автоматически регулируется загрузка мельницы, широко использовалось на различных цементных заводах СНГ, в том числе и на АО «Шымкентцемент».

Индикатор вязкости шлама РВ-ЗА осуществляет контроль вязкости шламов на цементных заводах мокрого способа производства. Его принцип действия основан на зависимости сопротивления вращению погруженного в жидкость тела от ее вязкости. Чувствительным элементом индикатора вязкости служит маломощный электродвигатель, вращающий в контролируемой жидкости (суспензии) цилиндрический или шаровой ротор (рисунок 6.3).

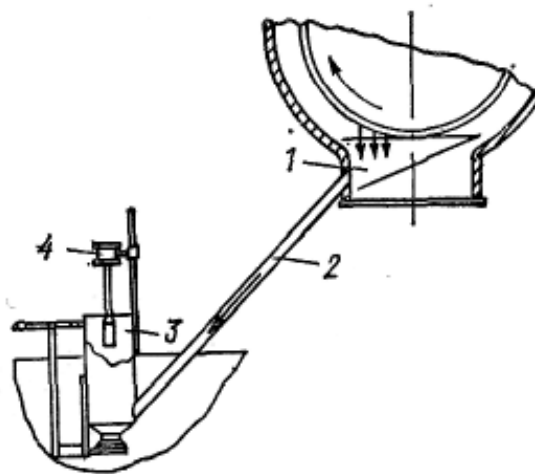


Рисунок 6.3 Индикатор вязкости шлама

Часть общего потока шлама поступает в отсекабель 1, а оттуда по трубе 2 в шламосаборный бак 3, на котором установлен чувствительный элемент индикатора вязкости шлама 4. В зависимости от вязкости жидкости изменяется момент на валу двигателя, и следовательно, эквивалентное сопротивление управляющей обмотки, что приводит к изменению тока в диагонали моста.

Прочие средства контроля и управления процессами. Краткие характеристики приборов контроля и средств управления технологическими процессами в производстве цемента приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 Средства контроля и управления процессами приготовления сырьевых смесей и обжига клинкера

Аппаратура	Выполняемые функции	Тип и характеристика
Автоматические весовые дозаторы	Весовое дозирование кусковых материалов	СБ-111 и СБ-106. Диапазон измерения 0-200 т/ч, погрешность $\pm 2\%$
Регулятор реактивным расходомером	с Автоматическое дозирование шлама	АРПШ
Индукционный расходомер	Измерение расхода шлама в напорных трубопроводах	ИР, диапазон 0-400 т/ч, погрешность $\pm 1,5\%$
Расходомер	Измерение массового расхода сыпучих материалов	РМ, диапазон 0-200 т/ч, погрешность $\pm 2\%$
Расходомер мазута	Учет расхода жидкого топлива	ТМ-1 и ТМ-2
Автоматический пробоотборник	Отбор проб кусковых материалов	ПК – из свободно падающего потока, ПС – с ленточного конвейера
Проборазделочная машина	Измельчение, сокращение и подготовка проб кусковых материалов	ПР-1 и ПР-2, МПЛ-150
Автоматический пробоотборник	Отбор средних проб шлама	ПШАН-3 и ПШАН-3-2, цикл 3-20 мин
Автоматическое устройство	Отбор, усреднение и транспортирование проб шлама	УОТПШ. Дальность до 1 км
То же	Отбор, усреднение и сокращение проб шлама	УПШ. Интервал 3-15 мин, объем пробы единичной

Автоматическая пневмопочта	Транспортирование проб шлама в лабораторию	30-150 см ³ , накопительной – до 5000 см ³
Автоматическое устройство	Отбор, усреднение и транспортирование проб сырьевой муки к квантометру КРФ-1Б	УОТПС. Цикл 3-15 мин. Объем пробы единичной 50-500 г, накопительной до 3 кг, дальность до 150 м
Автоматический пробоотборник	Отбор средних проб сырьевой муки	ПСС или ПСН. Цикл 3-15 мин, объем пробы 50-500 г
Пневмопочта	Транспортирование проб сыпучих материалов в лабораторию на расстояние до 1 км	ППН или ППВ с ручной упаковкой проб. ПВА - с автоматической упаковкой проб
Рентгеновский флюоресцентный квантометр	Анализ химического состава различных материалов	КРФ-1Б, СРМ – 20, СРМ-25, СРМ-30. время подготовки проб 7-8 мин, время анализа 1,5 мин
Периодического действия		
Бескристальный рентгеновский анализатор	Анализ сырьевой муки в потоке	БАРС-5
Непрерывного действия		
Рентгеновский дифрактометр	Анализ минералогического состава клинкера	ДРОН-2, ДРОН-3. Определяется алит, белит, СаО
Радиоизотопный плотномер	Контроль влажности шлама	ПР-1025. Погрешность ±1,5%
Ротационный вискозиметр	Контроль текучести шлама	РВ-3А
Следящий уровнемер шлама	Измерение уровня шлама в шламбассейнах	УШС. Диапазон измерений (0-25) м, погрешность ±0,2%
Автоматическое устройство	Контроль тонкости помола материалов (цемент, сырьевая мука)	УТСС. Диапазон измерений 0-16% на сите 008, цикл 5 мин, погрешность ±1,5%
Газоотборные устройства внутренней фильтрацией	Отбор проб отходящих газов печей	УГ-1В для сухого способа, с водяным охлаждением. УГ-5 для печей мокрого способа
Термомагнитный газоанализатор.	Контроль полноты сжигания топлива (анализ отходящих газов)	МН-5130 определяет О ₂ ТП-2220 и ОА-2109 определяют СО и СО ₂
Газоанализаторы		

Пирометр «Спектропир»	Контроль температуры в зоне спекания печей
Радиационный пирометр	Контроль состояния футеровки в зоне спекания (измерение температуры корпуса печи)

Разработано около 30 новых приборов, в том числе: автоматических калориметров для определения теплоты сгорания пылеугольного, газового и мазутного топлива; дозаторов пылеугольного топлива; более совершенных приборов автоматического контроля температуры в зоне спекания; приборов контроля состояния материала внутри печи по косвенным параметрам (по спектральным характеристикам, расходуемой мощности приводом вращающейся печи); быстродействующих приборов автоматического контроля минералогического состава клинкера для управления процессом; комплексных установок для измерения содержания O_2 , CO и CO_2 в отходящих газах печей; приборов контроля запыленности газов после обеспыливающих агрегатов; автоматических уровнемеров заполнения силосов, бункеров и других емкостей порошковыми и кусковыми материалами, необходимых для управления процессом; весовых дозаторов сырьевой муки производительностью 320 т/ч, весов для клинкера производительностью 250 т/ч, для оснащения технологических линий мощностью до 5000 т/сут; средств диагностики состояния оборудования, футеровки печей, нагрузок на роликовые опоры и др.

Шведская фирма Pfister выпускает весовые дозаторы: ленточные ДВW-для мергеля, глины, мела; роторный TRW-для клинкера, цементного кека, известняка; роторный SRW-для сырьевой муки, цементных добавок; роторный DRW-для пылевидного и вторичного топлива. Дозаторы отличаются герметичностью, высокой мгновенной точностью.

Системы управления процессами обжига и охлаждения клинкера

Система охватывает как собственно печь, так и холодильник. АСУПТ стабилизирует температурный режим в печи и поддерживает заданное значение параметра, характеризующего

качество обжига (средний размер гранул клинкера), а также максимизирует теплосъем с колосникового холодильника.

Средний размер гранул является одним из косвенных параметров, характеризующих степень обжига клинкера. Этот параметр пропорционален трем величинам: $P_{\text{реш}}$ – давление под решеткой холодильника, Q_b – расход воздуха, проходящего через слой клинкера, $J_{\text{реш}}$ – ток нагрузки двигателя решетки холодильника. $P_{\text{реш}}$, Q_b , $J_{\text{реш}}$ могут быть измерены доступными техническими средствами. На рисунке 6.4 представлена блок-схема АСУПТ.

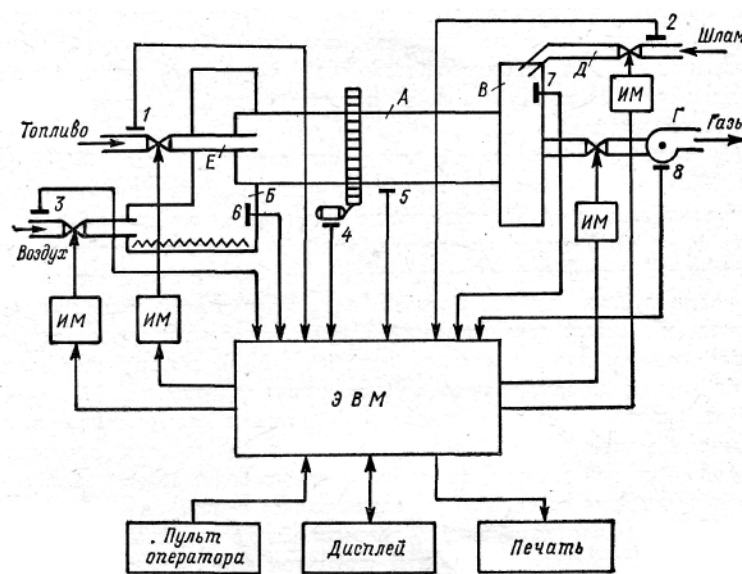


Рисунок 6.4 Увеличенная блок-схема комплекса технических средств АСУПТ обжига клинкера и т.д.

Система стабилизирует заданные значения среднего размера гранул клинкера на выходе из печи, тока, потребляемого главным приводом, температуры материала в зоне подогрева и температуры отходящих газов. Используя вводимые в ЭВМ параметры контроля, система рассчитывает необходимый расход топлива, отходящих газов и шлама, а также управляет этими величинами.

Связь технолога – оператора цеха с ЭВМ осуществляется посредством дисплея, телетайпа и пульта выбора режима, с помощью которых вводится и выводится необходимая информация.

Применение АСУПТ повлияло на такие показатели, как увеличение объема выпуска цемента за счет повышения часовой производительности и коэффициента использования печи, сокращение затрат на футеровку, сокращение удельных расходов

топлива и электроэнергии на обжиг, улучшение качества клинкера и условий труда.

Для технологических линий, работающих по сухому способу, разработаны и введены в промышленную эксплуатацию АСУТП приготовления сырьевой смеси. Разработаны и задействованы на ряде заводов АСУТП помола и сушки сырья в мельницах 4,2x10м с воздушно-проходными сепараторами, АСУТП обжига в печах с циклонными теплообменниками. АСУТП приготовления и помола сырьевой муки работала на двух технологических линиях сухого способа АО «Карагандацемент».

Система управления измельчением цементной шихты

Измельчение (помол) клинкера и добавок производится в основном в шаровых мельницах открытого типа. Компоненты шихты - клинкер, гипс, добавки – непрерывно подаются на вход мельницы дозаторами или тарельчатыми питателями, на выходе, получаемый цемент должен иметь постоянный химический состав и тонкость помола.

На рисунке 6.5 изображена блок-схема системы автоматического регулирования загрузки мельницы. Уровень загрузки её камеры контролируется устройством УКЗМ (описано в начале разделе), расход материалов, поступающих в мельницу, регулируется положением ножа тарельчатых питателей (или задатчиками дозаторов), перемещаемых исполнительными механизмами (ИМ).

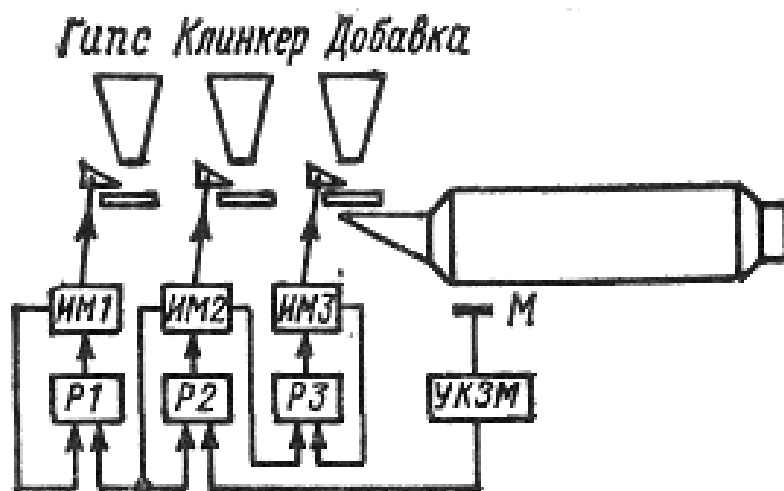


Рисунок 6.5 Блок-схема системы автоматического регулирования загрузки цементной мельницы

Ножи всех тарельчатых питателей перемещаются пропорционально изменению сигнала УКЗМ, который подается на вход регулирующего прибора Р2 расхода клинкера. Сюда также подается сигнал обратной связи по положению ИМ. На приборы Р1 и Р3 подаются сигналы ИМ2 и сигналы обратной связи собственных ИМ1 и ИМ3. Система автоматического регулирования поддерживает определенное соотношение между сигналом УКЗМ и суммарным расходом всех компонентов. Система стабилизирует тонкость помола и химический состав цемента.

На рисунке 6.6 изображен комплекс технических средств АСУТП, действующая на ПО «Ахангаранцемент». Он включает в себя периферийные средства автоматизации - аналоговые и дискретные датчики сигнала УКЗМ, вторичные показывающие приборы, мнемосхему, органы дистанционного управления, пульт технолога – оператора, а также средства ВТ – мини – ЭВМ М-6000.

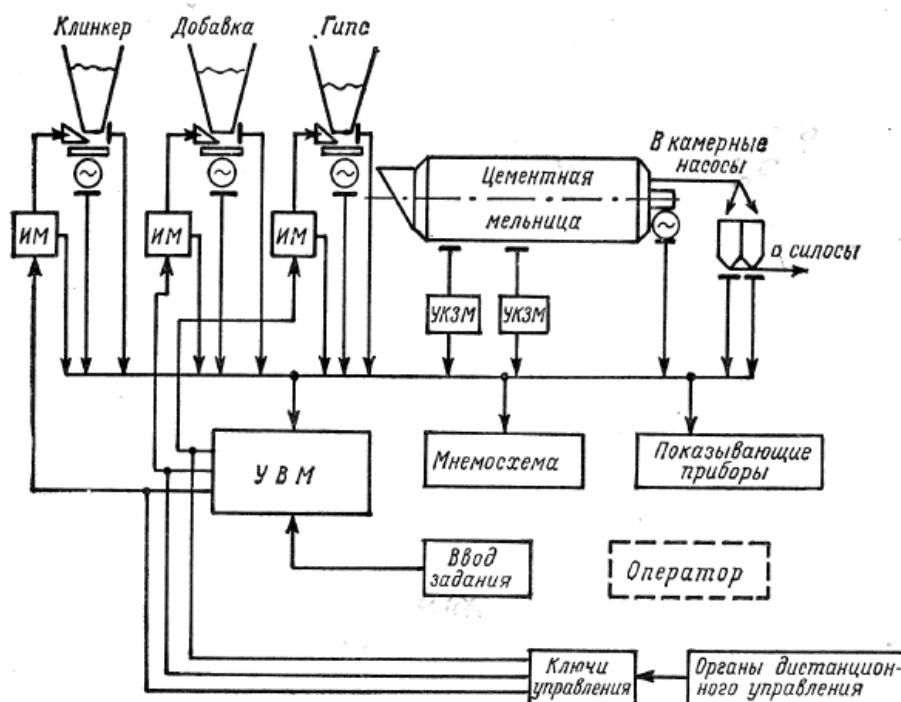


Рисунок 6.6 Комплексные технические средства АСУТП

АСУТП управляет загрузкой мельницы путем поддержания на заданном уровне соотношения между суммарным расходом шихты,

подаваемой в мельницу, и суммарным сигналом, характеризующим уровень ее загрузки. Система предотвращает также «завалы» при внезапной подаче питания на вход мельницы после длительной паузы, т.к. автоматически вводит мельницу в режим.

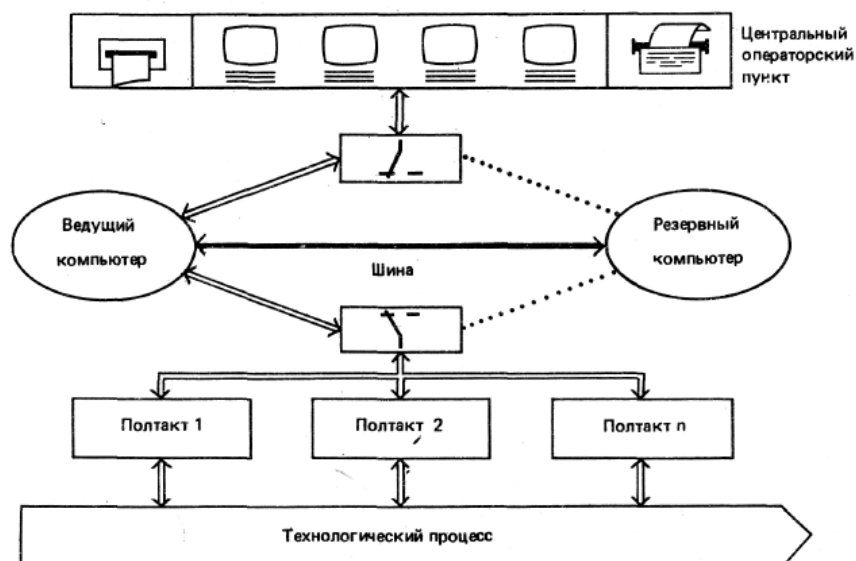
Зарубежные системы управления. Управление технологическим процессом ведется с операторских пунктов – это централизованные или децентрализованные станции с панелями для индикаторов процесса, а также для управления контроля и мониторинга.

Центральный панельный щит (ЦПЩ) управления разделен на следующие секции: 1) транспортирование сырьевых материалов; 2) хранение сырьевых материалов; 3) хранение корректирующих добавок; 4) сырьевая мельница; 5) гомогенизация; 6) сырьевая мельница; 7) гомогенизация; 8) питание печи; 9) печь; 10,12) угольная мельница - сушилка; 11) печь; 13) хранение клинкера; 14-16) цементная мельница; 17) транспортирование цемента в силосы.

ЦПЩ фирмы «Ф.Л. Смиidt» может управлять полной технологической линией цементного завода сухого способа производства производительностью 3000 т/сут.

Система управления «Спектр» фирмы «Фоксборо» (США) имеет уменьшенный размер ЦПЩ.

Система «Полсид-ДС» фирмы «Крупп Полизиус» кроме отдельных микрокомпьютеров и программируемых регуляторов для повышения надежности обеспечивает одновременное использование двух параллельно действующих управляющих компьютеров (рисунок 6.7).



с 6.7 Управляющий компьютер в состоянии готовности

Один компьютер работает в качестве пассивного синхронного вспомогательного компьютера, но он все время информируется о реальных параметрах процесса, чтобы в случае выхода из строя активного компьютера немедленно заменить его.

Централизованную установку панелей при необходимости можно децентрализовать. Децентрализованные панели управления распределяются по всему заводу и являются частью отдельного производственного цеха или участка. Они требуют больше обслуживающего персонала, но оператором децентрализованных панелей не нужно обладать высокой квалификацией, т.к. им приходится следить за ограниченной рабочей секцией завода. Однако в высокоиндустриализованных странах предпочтительней применять централизованные панельные щиты управления, что способствует повышению производительности завода.

6.2 Технологический контроль производства цемента

Основная задача технологического контроля – контроль качества поступающих материалов и обеспечение выпуска продукции (клинкера, цемента) заданного качества.

Контроль технологического процесса бывает оперативный и учетный и тесно связан с оптимизацией процесса с помощью автоматических систем, включающих получение информации, её переработку и принятие решений с помощью управляющего компьютера, автоматическое регулирование параметров процесса обеспечивающее его оптимизацию.

Для определения параметров технологического процесса используют различные приборы и средства управления. Техническая характеристика и принцип работы этих приборов изложены в п.6.1.

Одним из основных компонентов информации являются данные о составе сырьевой смеси. В процессе разведки месторождения и его разработки ведут буровые работы, которые используют для составления карьерной сетки о составе сырья, используемой для селективной разработки карьера и фиксируемой в памяти компьютера.

Для обеспечения экспресс - определения состава сырья и сырьевой смеси используют различные автоматические комплексные пробоподготовительные устройства, пробоотборники

для порошков и кусковых материалов. Для экспресс – анализа сырья и сырьевой смеси, клинкера, цемента используют рентгеновские анализаторы-спектрографы (квантометры). Флюоресцентный анализатор, в котором источником излучения является Fe-55, позволяет сократить время на приготовление проб и вести при сухом и мокром способе определение CaCO_3 в потоке (среднее квадратичное отклонение при анализе муки $\pm 0,25\%$, при анализе шлама $\pm 0,25\%$ по CaO). При использовании рентгеновских спектрометров стандартное отклонение составляет $0,1\%$ по SiO_2 , $0,03-0,05\%$ по Al_2O_3 и Fe_2O_3 и $0,3\%$ по CaO , что не выше отклонений при химическом анализе. Время анализа 15 мин, что позволяет компьютеру управлять дозаторами со сдвигом во времени в 30 мин (15 мин отбор, усреднение и доставка пробы).

Для автоматических систем контроля и управления технологическими процессами (рисунок 6.8) важно получать с минимумом времени запаздывания информацию о тонкости измельчения материала в мельницах. Существующие и разработанные приборы в СНГ и других странах позволяют успешно решать эту задачу. Например, в Санкт - Петербургском технологическом университете разработан поверхностемер, определяющий удельную поверхность по величине поверхностного заряда, сообщаемого порошку. Прибор прост и перспективен. Во Франции разработан оптический экспресс – метод оценки гранулометрического состава порошка: по отклонению светового пучка лазера от крупных и мелких частиц, устанавливает соотношение грубых и тонких фракций.

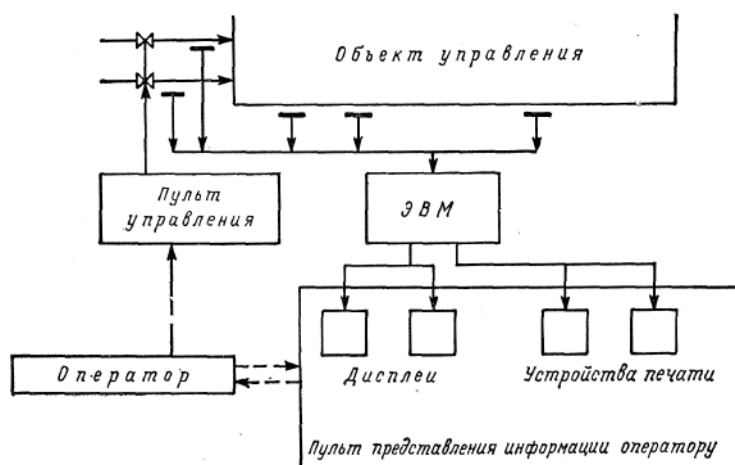


Рисунок 6.8 Структурная схема системы централизованного контроля и управления производством

Системы контроля позволяют длительно хранить какие угодно контролируемые параметры и представлять их технологу – оператору по его вызову в любое время.

Каждая вращающаяся печь должна быть оснащена приборами для контроля: температуры газов в зоне спекания, перед теплообменниками, встроенными и запечными, у дымососов, перед и после электрофильтров, материала в зоне кальцинирования и после теплообменных устройств, клинкера после холодильников, мазута перед горелками; разряжения в головке печи, за печью, за теплообменниками, перед дымососами, перед и после электрофильтров; давление жидкого и газообразного топлива перед горелками, первичного воздуха; полноты горения топлива (O_2 , CO_2 и $CO + N_2 + CH_4$); степень открытия дросселей, шиберов, направляющих аппаратов дымососов и вентиляторов и других управляющих органов; частоты вращения печи, питателей сырья, угольной пыли, возврата уловленной пыли и др.; расхода первичного и вторичного воздуха. Кроме того, печи должны быть оснащены аппаратурой и приборами для организации учета.

Установленные контрольно-измерительные приборы должны обеспечить необходимую точность измерения технологических параметров. Для этого необходимо исключить или уменьшить воздействие факторов, являющихся источниками погрешности приборов. Так, при измерении температуры газов источником погрешности может быть лучистый теплообмен. В этом случае необходимо рабочие концы термопар защищать экранами в виде трубок из легированных сталей или керамических материалов. Необходимо устранять также возможность искажения замеров подсосами холодного воздуха. Для более точного измерения необходимо использовать отсасывающие термопары. Это относится, например, к измерению температуры воздуха, поступающего из колосникового холодильника в печь.

Особое внимание следует обратить на выбор точек установки измерительных приборов. Так, установку термопар нужно производить в местах с хорошо перемешанными потоками газов: после дымососов и местных сопротивлений (арматуры, поворотов и др.), на прямых участках, имеющих длину не менее трех-четырех диаметров. При смешивании не менее 10-15 диаметров после места объединения потоков.

Во всех других случаях точки установки рабочей термопары необходимо выбирать на основании определения поля температур (определяется так же, как поля скоростей). Если температура потока в любой точке сечения отличается более чем на $\pm 5\%$ от среднего арифметического ее значения в этом сечении, то одновременно с измерением температуры по сечению газоходов необходимо измерить местные скорости потока и определить среднюю динамическую температуру газового потока по формуле:

$$t_{cp.д} = \frac{t_1 w_1 + t_2 w_2 + \dots + t_n w_n}{w_1 + w_2 + \dots + w_n},$$

где t_1, t_2, \dots, t_n – температура потока в отдельных точках сечения, $^{\circ}\text{C}$;

w_1, w_2, w_n – скорости потока в тех же точках, приведенные к 0°C , $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Температура, измеряемая контрольной термопарой, расположенной по оси газохода, не должна отличаться от рассчитанной средней динамической более чем на 10%. При более значительном расхождении следует по возможности выбрать другое сечение.

Для измерения температуры поверхностными термопарами (например, температуры колосников и балок переталкивающих холодильников) необходимо устранить возможность искажения показаний горячей просыпью клинкера и вдуваемым холодным воздухом. Для этого рабочие концы термопар плотно заделывает в тело колосников (балок) или в приваренные бобышки, а место зачеканки и отходящие от них провода изолируют.

При измерении статистического давления потока газа (воздуха) важно тщательно производить отбор давления, так как возможны значительные погрешности в результате влияния, оказываемого динамическим давлением (скоростным напором) потока, особенно при скорости выше 8-10 м/с. Основные требования по устройству отбора – гладкие внутренние поверхности труб, закругление краев отверстий.

В местах значительных возмущений потоков (при выходе из циклонов, сепараторов) замер статистического давления происходит с большими погрешностями, поэтому перед местом измерения необходимо устанавливать специальные струевыпрямители или для

получения усредненных данных измерение давления следует производить не менее чем в четырех точках.

Контролируемые показатели и нормативы. Для каждой печи должны быть установлены основные показатели и нормативы. Контролируемые показатели технологического и теплотехнического режима работы печей (таблица 6.2) определяются технологическим регламентом процесса обжига клинкера, разрабатываемым в соответствии с требованиями «Правил эксплуатации оборудования и ведения производственного процесса на предприятиях цементной промышленности» (1987 г.).

Таблица 6.2 Основные нормативы и допуски

Показатель	Рекомендуемые нормативы	Допускаемые отклонения
Производительность печи	Плановая	-
Удельный расход условного топлива	Плановый	-
Удельный расход электроэнергии	Плановый	-
Расход сырья на тонну клинкера	Плановый	-
Коэффициент насыщения клинкера и сырья	0,88-0,92	±0,01
Силикатный модуль	1,9-2,5	±0,1
Глиноземный модуль	1-1,4	±0,1
Тонкость помола сырья (в зависимости от физико-химических особенностей) – остаток на сите 02, %	1-3	±0,5
Влажность шлама, %	По растекаемости	±0,5
Влажность сырья после цепной зоны (в зависимости от региональных свойств сырья), %	0-8	±1
Тонкость помола угля (в зависимости от содержания летучих) – остаток на сите 008, %	12-18	±1

Влажность форсуночного угольного топлива, %	Не ниже гигроскопической	±1
Летучие форсуночного угольного топлива, %	20-25	±3
Температура подогрева мазута (в зависимости от марки), °С	100-140	±5
Давление топлива перед форсункой, МПа, при работе:		
на мазуте	2-3	±5%
на газе	0,05-0,2	±10%
Температура вторичного воздуха, °С	500-800	-
Разряжение в головке печи, Па	10-30	-
Коэффициент избытка воздуха за обрезом печи	1,05-1,15	-
Запыленность газов после пылеуловителей	Не выше санитарных норм	
Состав отходящих газов за печью, %:		
O ₂	2	±0,5
CO+H ₂ +CH ₄	Не более 0,2	-
Степень декарбонизации сырья, %:		
после декарбонизаторов	80-90	-
после циклонных теплообменников	20-35	-

Технологические нормы устанавливаются на основании теплотехнических испытаний вращающихся печей. Для печей вводимых в эксплуатацию после монтажа, разрабатываются временные нормативы на основании расчетных проектных и паспортных показателей. В процессе проведения наладочных работ и испытаний параметры и технологические нормативы уточняются и на заключительном этапе разрабатывается технологический регламент процесса с постоянными нормативами.

Система регулирования процесса обжига. Система регулирования процесса обжига должна обеспечивать стабилизацию расхода сырьевой смеси, топлива и воздуха (стабилизация качества сырьевой смеси и топлива выходит за пределы регулирования процесса обжига клинкера).

Изменение расхода сырьевой смеси оказывает влияние на характер процесса только спустя некоторое время, необходимое для прохождения частоты вращения печи.

Однако при такой системе регулирования меняется производительность печи. Поэтому рекомендуется и наиболее часто практически используется регулирование расхода топлива и воздуха при постоянных расходе сырьевой смеси и частоте вращения. Если же регулированием расхода топлива и воздуха не удастся нормализовать процесс обжига и параметры работы печи, то принимается регулирование частоты вращения: снижаются обороты печи и расход сырья на короткий период до нормализации режима.

Система, стабилизирующая заданный размер клинкера при обжиге, описана в разделе 6.1

Система подачи сырья (шлам, сырьевая мука) должна обеспечивать стабильную подачу заданного количества материала. При этом обязательно пропорциональное изменение расхода сырьевой смеси с изменением частоты вращения для обеспечения постоянного заполнения печи материалом. Для этого используются автоматические регуляторы, обеспечивающие синхронность частоты вращения печи и питателей (дозаторов).

Для подачи сырьевой муки должны использоваться весовые дозаторы или дозаторы объемного типа с весоизмерителями, для подачи шлама – объемные питатели с плавной регулировкой расхода и автоматическими устройствами типа КШ-3, или автоматические реактивные питатели и индукционные расходомеры. Относительная погрешность при питании вращающихся печей сырьевой смесью не должна превышать 2-2,5%.

Система управления процессом сжигания топлива должна обеспечивать возможность плавного регулирования его подачи в заданном количестве, изменения положения топливной форсункой по длине печи и по отношению к обжигаемому материалу, контроля количества подаваемого топлива и воздуха, полноты горения.

Серьезное внимание должно быть уделено состоянию регулирующих устройств. Практика работы предприятий и

проведения наладочных работ показывает, что регулирующие заслонки, жалюзи, шиберы, дроссели, рычажные механизмы к ним и другие узлы систем регулирования очень часто конструктивно выполнены неудовлетворительно. Нередки случаи, когда исполнительные механизмы неправильно смонтированы или отрегулированы, отсутствуют фиксаторы, ограничители или указатели положения регулирующих органов и для проверки требуется демонтаж или вырезка «окон».

При проведении наладочных работ все регулировочные устройства необходимо проверить и тщательным образом отрегулировать. Все узлы устройств должны быть изготовлены качественно и в соответствии с техническими требованиями, регулирующие заслонки прочно закреплены на осях, исполнительные механизмы и конечные выключатели установлены в соответствии с положением заслонок в диапазоне регулирования, показания щитовых приборов должны соответствовать фактическому положению регулирующих органов.

Для контроля состояния и положения регулирующих органов должны быть предусмотрены указатели положения и специальные смотровые лючки.

На современных заводах функции контроля и управления переданы АСУТП (управляющим компьютерам). За лабораторией остались функции разработки составов сырьевой смеси, шихты для получения цементов (доля клинкера, гипса, добавок) и определения параметров технологических характеристик сырьевой смеси и готового цемента (тонкости помола, влажности и т.д.).

6.3 Паспортизация продукции

Отгрузку цемента на заводах ведут на основе «гарантированной марки». Оценку марки цемента проводят по данным суточной или трехсуточной прочности из проб, ежечасно отбираемых от мельниц на основе переходных коэффициентов, полученных статистическими методами. Иногда «гарантированную марку» оценивают по прочности пропаренных образцов. После пропарки (4ч) получают данные, соответствующие 28 суточной прочности образцов, твердеющих в обычных условиях. Для пропарки в закрытых формах образцы готовят из раствора 1:1.

Испытание образцов проводят по стандарту на методы испытания цемента ГОСТ 310.1-310.4 и ГОСТ 10178. В настоящее время введен новый ГОСТ 30744 (глава 10). Новый ГОСТ 30744 должен использоваться в случае если предусмотрены поставка по европейскому стандарту EN191, а ГОСТ 310 – при поставках по действующим стандартам. Решение по использованию того или иного стандарта принимает само предприятие в зависимости от заключенных контрактов на поставку цемента. В дальнейшем, после накопления опыта как цементными заводами, так и потребителями цемента, ныне действующие ГОСТ 310.1 – ГОСТ 310.4 и ГОСТ 10178 должны быть отменены.

По ГОСТ 22237-76 для отгружаемой партии цемента выдается паспорт, в котором сообщается гарантийная марка или класс прочности. При отгрузке цемента отбирают пробы для контрольных испытаний, которые хранят в центральной лаборатории в течение трех месяцев.

Глава 7 ЭКОЛОГИЯ, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

7.1 Охрана труда и техника безопасности

При проектировании, строительстве и эксплуатации новых и реконструкции действующих заводов необходимо руководствоваться «Правилами техники безопасности и производственной санитарии в промышленности строительных материалов», Ч.І; Ч.ІІ, разд. І.

Основные положения и документация, регламентирующая правила техники безопасности на предприятии, приводятся в соответствующем разделе технологического регламента.

Общее руководство работой по созданию здоровых и безопасных условий труда и ответственность за соблюдение законодательства о труде, выполнение требований «Системы стандартов безопасности труда» (ССБТ), норм и правил техники безопасности, производственной санитарии в целом по предприятию возлагается на директора, главного инженера и их заместителей по соответствующим вопросам.

Начальник цеха отвечает за состояние техники безопасности в цехе. Мастер обеспечивает выполнение правил охраны труда, инструктирует рабочих и обучает их безопасным методам работы, проводит первичный инструктаж, обеспечивает выполнение рабочими правил по охране труда, следит за исправностью механизмов и ограждений. Каждые три месяца по программе первичного инструктажа проводят повторный инструктаж.

Со всеми поступающими на работу рабочими, ИТР и служащими проводят вводный инструктаж. Один раз в год проводят обучение безопасным методам работы на рабочем месте. Перед производством работ по наряду – допуску проводят текущий инструктаж. Внеплановый инструктаж может быть произведен на рабочем месте в объеме первичного инструктажа. Все виды инструктажей должны регистрироваться в специальных журналах. Инженерно – технические работники должны проходить проверку знаний по охране труда.

Начальники, механики и энергетики цехов и участков несут ответственность за содержание в исправном состоянии оборудования, установок и систем, находящихся в их ведении, за

обеспечение нормальной эксплуатации оборудования и соблюдение правил охраны труда и техники безопасности.

Ответственность за исправное состояние оборудования и установок, подконтрольных Госгортехнадзора и Главгосэнергонадзора, а также за безопасную их эксплуатацию в производственных подразделениях возлагается приказом по предприятию на конкретных лиц из числа ИТР этих подразделений.

Ответственность за безопасное содержание и эксплуатацию внутри заводского железнодорожного, автомобильного и других видов транспорта в целом по предприятию возлагается на заместителя директора по транспорту, а внутрицехового транспорта – на начальника соответствующего цеха.

Выполнение работ, связанных с повышенной опасностью должно проводиться по специальному наряду – допуску. Он обязан: ознакомить каждого непосредственного исполнителя с содержанием и объемом работ и проинструктировать их о мерах безопасности; совместно с непосредственными исполнителями работ проверить состояние техники безопасности на участках выполнения работ; осуществлять постоянный контроль за ходом выполнения работ и соблюдением работающими мер безопасности, указанных в наряде – допуске.

Неблагоприятные условия труда могут быть в основном обусловлены повышенной концентрацией пыли и влаги в помещении; недостаточной тепловой изоляцией обжиговых аппаратов; ненадежным ограждением вращающихся частей механизмов и т.п.

Для борьбы с пылью пылевыведяющее технологическое и транспортное оборудование заключает в герметические кожухи с плотно закрываемыми отверстиями. На участках образования пыли и газов помимо общей вентиляции устраивают местную аспирацию. Очистку запыленных газов и воздуха необходимо производить в эффективных пылесадительных устройствах со степенью очистки не менее 98%. Степень допустимой запыленности воздуха регламентирована СН 245-71. Она составляет для пыли, содержащей более 70% свободного оксида кремния, не более 1 мг/м^3 , для пыли содержащей 10-70% SiO_2 – не более 2 мг/м^3 , для пыли цемента, глиняных минералов, не содержащих свободной SiO_2 – 6 мг/м^3 .

Для обеспыливания технологических газов применяют пылесадительные камеры (грубая очистка), сухие и мокрые

циклонные аппараты (первая ступень), тканевые фильтры и электрофильтры (окончательная очистка). Обслуживание дробилок, мельниц, печей, силосов, транспортирующих и погрузочно – разгрузочных механизмов необходимо осуществлять в соответствии с правилами безопасной работы у каждого механизма или установки. Все вращающиеся части приводов и других механизмов должны быть надежно ограждены, токоподводящие части изолированы, а металлические части механизмов заземлены на случай повреждения изоляции. Из-за взрывоопасности установок по сушке и помолу угля трубопроводы, сепараторы, бункера для хранения пыли следует оборудовать предохранительными клапанами. Установки по приготовлению угольной пыли должны работать под разряжением.

Основное оборудование в производственных цехах в обязательном порядке оборудуют звуковой и световой сигнализацией, предупреждающей персонал о пуске оборудования, его остановке и возникновении аварийных ситуаций.

Создание здоровых и безопасных условий труда обеспечивается также постоянным совершенствованием технологии, полной механизацией и автоматизацией производственных процессов.

7.2 Экология и защита окружающей среды от загрязнения

Вопросы экологии уже рассматривались в разделе о комплексном использовании сырья. Учет экологических проблем повысил требования по защите окружающей среды и ужесточил нормы по выбросам газов и запыленного воздуха в атмосферу, по уровню шума. В результате возросли капитальные затраты на строительство и расходы на обеспыливание и противозумовую защиту. В настоящее время усовершенствуются обеспыливающие устройства. С другой стороны, наблюдается стремление более полно использовать в технологии отбросные газы и избыточный воздух из холодильника. Так, шире стали использовать отходящие газы печей для сушки сырья, разработаны решения, повысившие долю использования воздуха колосниковых холодильников и методы, снижающие его запыление в самом холодильнике. Например, сконструирован холодильник, сочетающий колосниковый (охлаждение клинкера до 400°C) с рекуператорным, в котором

воздух не соприкасается с клинкером (охлаждение через стенку), что снижает запыленность воздуха; разрабатываются замкнутые системы с охлаждением воздуха воздухом через стенку, что позволяет отказаться от узла очистки воздуха из холодильников печей. Усовершенствуются сами холодильники. Применение шахтного холодильника, в котором имеются участки с «кипящим» слоем (в суженной горловине шахты), позволяет уменьшить объем воздуха для охлаждения и большую часть охлаждающего воздуха использовать в печи.

С целью уменьшения пылеобразования сокращают число перевалок на транспортных коммуникациях; при перевозке пылящих материалов транспортные устройства устанавливают в плотных кожухах; с этой же целью отказываются от открытых складов для хранения клинкеров, гипса и добавок и переходят на силосные.

Для повышения эффективности очистки печных газов переходят от вертикальных на четырехпольные горизонтальные электрофильтры с установкой также инерционных пылеуловителей.

С целью повышения очистки печных газов в электрофильтрах и обеспечения надежности их работы устанавливают испарительные холодильники (испарение капель разбрызгиваемой воды). Таким путем стабилизируется температура отходящих газов и снижается омическое сопротивление пыли, что обеспечивает устойчивую работу фильтров. Используют, где это возможно, более дешевые пылеуловители. Так, зернистые фильтры устанавливают для очистки воздуха из колосникового холодильника после сушильных установок. Используют на первой стадии вместо циклонов жалюзийные сепараторы.

За цементными мельницами устанавливают более экономичные электрофильтры (малое гидравлическое сопротивление). Однако после крупных мельниц из-за высокой температуры аспирационного воздуха и его малой влажности приходится монтировать кондиционеры воздуха, что удорожает установку. В этом случае предпочтение отдают рукавным фильтрам. Однако для применения впрыскивания охлаждающей воды в мельницу можно обойтись без кондиционирования аспирационного воздуха. Для снижения уровня производственного шума цехи проектируют в виде отдельных закрытых зданий. Однако это удорожает стоимость строительства, тем более что наблюдается тенденция к установке вне здания не только печей и шламбассейнов,

но и мельничных установок. Звукоизоляцию стен осуществляют, используя для ограждения плиты с объёмной массой $200-400 \text{ кг/м}^3$.

Снижению уровня шума способствуют: усиление вентиляции цеха размола клинкера; применение глушителей в системах продува рукавных фильтров, в газоходах циклонных теплообменников, в дымовой трубе; установка дымососов, компрессоров на фундаментах на уровне нулевой отметки; использование для привода агрегатов тихоходных электродвигателей (до 500 об/мин).

Требования экологии и производственной санитарии допускают концентрацию пыли в воздухе производственных помещений в зависимости от состава пыли $5-10 \text{ мг/м}^3$ (в ФРГ допускается концентрация до 75 мг/м^3). Для обеспечения защиты окружающей среды и санитарных норм в производственных помещениях предусматривают отсос воздуха из бункеров, течек, от мест перегрузки транспортного и дробильного оборудования. Кроме того, в дробильных отделениях применяют перед дроблением обрызгивание породы водой, содержащей ПАВ, которое увеличивают смачиваемость измельченного материала водой. Аспирационный воздух из мельниц, сушилок, сепараторов, колосниковых холодильников, воздух, используемый для пневмотранспорта цемента, очищают в циклонах, зернистых, рукавных или электрофильтрах. Для повышения степени и надёжности очистки часто используют двухстадийную очистку (циклон - электрофильтр, жалюзийный сепаратор - рукавный фильтр). Газы после печей или после их использования в сушильно - размольных установках подвергают очистке в электрофильтрах наиболее приспособленных аппаратах для очистки больших объёмов газов. Для повышения степени и надёжности очистки применяют установку перед фильтрами испарительных холодильников - кондиционеров, отказываются от вертикальных фильтров, используют трех - и четырехпольные фильтры. С позиций экологии, охраны природы и экономики становится необходимостью ориентация на безотходную технологию - комплексное использование сырья и полупродуктов. Еще в 50-е годы было осуществлено комплексное использование сырья при получении глинозема из нефелиновых пород. На Волховском алюминиевом и Пикалевском глиноземном комбинатах были построены цементные заводы, использовавшие в качестве сырья белито - нефелиновый шлам - побочный продукт глиноземного производства. На 1 т

глинозема получают 7-9 т побочного продукта. При использовании техногенных материалов в составе сырьевой смеси в качестве основного сырьевого компонента целесообразно если такой материал как минимум на 50 % заменяет природный компонент, а радиус перевозок не превышает 200 км.

Цементная промышленность использует значительное количество различного вида отходов: отходы камнепиления и отсева производства щебня карбонатных пород; доменные и электротермофосфорные шлаки, золы ТЭС, шлак бездоменного процесса получения железа, шлаки цветной металлургии, отходы углеобогащения, представляющие собой высокоалюминатные глины; минерализаторы – медеплавильный шлак, фосфогипс и др. Топливо содержащие отходы необходимо подавать либо непосредственно в печь, либо сжигают в специальных установках.

Использование техногенных продуктов в любом количестве позволяет экономить природные сырьевые ресурсы, повысить производительность печей, снизить расход технологического топлива, получать цементы со специальными свойствами, улучшать экологическую обстановку в регионе.

На кафедре “Технологии силикатов и синтеза минералов” ЮКГУ им. М.Ауезова разработаны ресурсосберегающие и безкарьерные технологии производства портландцемента при полной или частичной замене природного сырья техногенными продуктами. В ПО “Карагандацемент” осуществлена частичная замена глинистого компонента золошлаковыми отходами, повысилась производительность сырьевых мельниц, снизилась влажность шлама на 2-3% и уменьшился расход топлива на обжиг клинкера. Для Карагандинского цементного завода также разработана безкарьерная технология производства цемента при полной замене известняка и суглинков Астаховского месторождения многотоннажными отходами промышленности – доменными шлаками и карбидной известью-пушонкой, образующимися на предприятиях г. Темиртау, расположенного в 20 км от пос. Актау, где находится цементный завод. На Састюбинском цементном заводе предлагается использовать безкарьерную технологию при полной замене природного сырья отходами дробления известняка и электротермофосфорными шлаками. Карьер и дробильное отделение выводятся из эксплуатации, интенсифицируется процесс обжига клинкера, снижается расход топлива.

Глава 8 ГИДРАТАЦИЯ И ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

При твердении портландцемента происходит взаимодействие клинкерных фаз и гипса с водой. Гидратация и твердение портландцемента являются сложным комплексом взаимосвязанных химических, физико-химических и физических процессов, протекающих при взаимодействии цемента с водой. Эти процессы приводят к образованию пластичного теста, которое постепенно загустевает, теряет подвижность, а затем затвердевает в прочный цементный камень. Скорость и степень гидратации зависят от многих факторов: тонкости помола цемента, температуры твердения, давления, минералогического состава клинкера, вещественного состава цемента и добавок, введенных в воду затворения, соотношения между твердой и жидкой фазами и др.

Основными стадиями процесса гидратационного твердения портландцемента являются: растворение кристаллов минералов клинкера в воде с образованием пересыщенных водных растворов, кристаллизация из растворов новых соединений, содержащих воду (кристаллогидратов), перекристаллизация кристаллогидратов во времени с образованием стабильных в данных температурно-влажностных условиях соединений и формирование физической структуры цементного камня.

Физико-технические свойства цементного камня зависят от вида и количества составляющих его кристаллогидратов, размера и формы кристаллов, размера и количества пор, степени гидратации цемента и других факторов.

Взаимосвязь всех этих процессов и факторов чрезвычайно сложна и обуславливает необходимость рассмотрения их по отдельным этапам.

8.1 Химические реакции гидратации клинкерных минералов

Порошок портландцемента активно взаимодействует с водой сразу после приведения их в соприкосновение. Вода действует в трех направлениях: во-первых, за счет высокой диэлектрической постоянной облегчает разрушение кристаллической решетки безводных соединений, что в конечном итоге приводит к

увеличению числа частиц, способных к эффективному участию в реакциях; во-вторых, наличие воды облегчает диффузионные процессы и в-третьих, в воде также облегчается образование зародышей и повышается скорость роста кристаллов гидратных форм. Вода быстро обогащается гипсом, щелочами и известью, получающимися в результате гидролиза клинкерных соединений. Содержание гипса довольно быстро падает в силу связывания его в трудно растворимый гидросульфоалюминат кальция. Гидрат оксида кальция сравнительно быстро образует пересыщенный раствор, предопределяющий получение гидратированных продуктов с более высокой основностью.

По данным А.А.Байкова, С.Д.Окорокова, Ю.М.Бутта, Р.Кондо, С.Брунауэра и других исследователей, механизм взаимодействия кристаллов минералов портландцемента обусловлен тем, что поверхностные слои C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF , а также их твердые растворы имеют различные дефекты (точечные, линейные, поверхностные, объемные), которые влияют на химическую активность кристаллов. При соприкосновении с молекулами H_2O на поверхности кристаллов и вблизи ее могут происходить следующие процессы:

- 1) адсорбция молекул H_2O на поверхности кристаллов, возможно и электролитическое разложение части молекул воды на H^+ и OH^- ;
- 2) взаимодействие ионов H^+ и OH^- , диполей H_2O с активными центрами в поверхностном слое кристалла;
- 3) развитие полного обмена типа $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2H^+$ с образованием первичных зародышей гидратированных соединений $Ca(OH)_2$ и др.;
- 4) интенсивный переход в раствор наряду с обмениваемыми ионами гидратированных ионов, что приводит к насыщению и перенасыщению водного раствора соответствующими ионами;
- 5) кристаллизация пересыщенных водных растворов.

Гидратация трехкальциевого силиката и алитов. При гидратации трехкальциевого силиката в зависимости от концентрации в растворе извести образуются гидросиликаты кальция переменного состава, отвечающего условной формуле $xCaOySiO_2zH_2O$, где x , y , z – молярные доли при основности $C/S = 0,5 - 3$. В цементе

трехкальциевый силикат при гидратации образует гидросиликат C_2SH_2 и гидрат оксида кальция.

При гидратации C_3S в тесте (водо-минеральное отношение $B : M = 0,4 - 0,7$) в нормальных условиях реакция практически полностью завершалась за 1 – 1,5 года; конечный состав продуктов реакции по данным различных исследователей был следующим:



$$(Q \approx 320 - 335 \text{ кДж/кг})$$



Абсолютное количество выделяющегося тепла зависит от вида образующего гидросиликата кальция и изменяется по данным различных исследователей (С.Брунауэр, О.П.Мчедлов-Петросян и др.) в пределах от 320 до 500 кДж/кг (таблица 8.1).

Механизм реакции гидратации C_3S и скорость ее протекания изменяются во времени, о чем можно судить по кинетике тепловыделения при гидратации минерала (рисунок 8.1) и по результатам определения количества непрореагировавшего C_3S в процессе гидратации рентгеновским методом.

Частицы C_3S и алита сразу же вступают во взаимодействие с водой и реагируют весьма энергично, о чем можно судить по первому пику на кривой тепловыделения (1 стадия). На этой стадии быстрой гидратации поверхностной

Таблица 8.1 Теплота полной гидратации отдельных минералов

Клинкерный минерал	Конечный продукт гидратации	Теплота гидратации, кДж, исходного состояния
$3CaO \bullet SiO_2$	$3CaO \bullet SiO_2 \bullet 3H_2O$	500
$2CaO \bullet SiO_2$	$2CaO \bullet SiO_2 \bullet 2H_2O$	260
$3CaO \bullet Al_2O_3$	$3CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 6H_2O$	865-895
$3CaO \bullet Al_2O_3$	$3CaO \bullet Al_2O_3 \bullet (8 - 11.6)H_2O$	985-1090
$3CaO \bullet Al_2O_3$	$3CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 3CaSO_4 \bullet 32H_2O$	1450

4CaO•Al ₂ O ₃	•	(4CaO•Al ₂ O ₃ •13H ₂ O+	419
Fe ₂ O ₃		4CaO•Fe ₂ O ₃ •13H ₂ O	
CaO		Ca(OH) ₂	1170

части минерала последние покрываются тонкой пленкой из гелей гидратированных соединений, которая затрудняет доступ молекул H₂O к

негидратированной поверхности частиц и выход продуктов реакции в межзерновое пространство. Реакция гидратации затормаживается и наступает ее вторая условная стадия – индукционный период, на протяжении которого (в результате взаимной встречной диффузии ионов в объеме пленки - оболочки)

происходят процессы медленного роста кристаллов гидросиликатов кальция и Ca(OH)₂. При достижении этими кристаллами определенных размеров энергия поверхностного натяжения тонкого слоя пленки падает до минимума, она разрушается и открывается доступ к негидратированной поверхности частиц. С этого момента наступает 3 условный период процесса – ускоренный период гидратации. Образующиеся в этот период продукты гидратации поглощаются быстрорастущими кристаллами и не успевают сформировать новую оболочку. Лишь в результате массового образования кристаллогидратов на поверхности негидратированных ядер формируется и постепенно уплотняется такая оболочка, и следствием ее образования является постепенное снижение скорости реакции (4стадия).

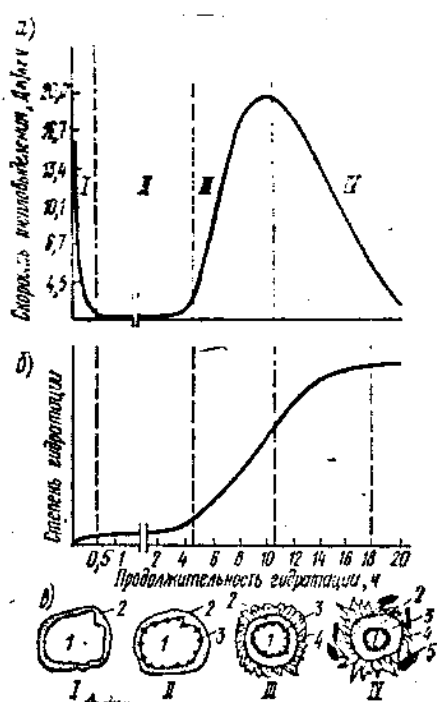


Рисунок 8.1 Изменение скорости и степени гидратации тонкоизмельченных (3 – 5 мкм) монокристаллов 3CaO•SiO₂:

а – кривые скорости выделения тепла при гидратации:

1,2,3,4 – стадии процесса тепловыделения (и гидратации); б – ход кривой, характеризующий степень гидратации; в – схема структурообразования при гидратации: 1 – частица C₃S; 2 – первичная оболочка на частице из гидратных фаз; 3 – зародыши крупных кристаллов под оболочкой; 4 – тонкозернистые гидратные фазы; 5 – крупные кристаллы во внешней оболочке.

Скорость гидратации C_3S изменяется под влиянием температуры. Так, при нормальном В/Т степень гидратации C_3S через 12 часов при $5^{\circ}C$ составляет 0, при $20^{\circ}C$ – 30, при $50^{\circ}C$ – 60%.

На скорость гидратации C_3S влияют электролиты и органические добавки. Ускоряют гидратацию хлориды, бромиды, сульфаты, нитраты, хроматы щелочных и щелочно-земельных металлов. Замедляют гидратацию $Ca(OH)_2$, а также фториды, фосфаты и соли, катионы которых образуют нерастворимые гидроксиды. Большинство органических добавок замедляет гидратацию.

Гидратация двухкальциевого силиката и белитов. Реакция гидратации C_2S и его твердых растворов протекает с образованием различных по составу гидросиликатов кальция и некоторого количества $Ca(OH)_2$. По сравнению с C_3S скорость гидратации β - C_2S невелика. Механизм гидратации сходен с механизмом гидратации C_3S . Состав продуктов реакции подобен, однако из-за низкого пересыщения кристаллы $Ca(OH)_2$ более крупные.

По данным С.Брунауэра и Д.Кантро, при гидратации β - C_2S в тесте реакция в течении четырех лет прошла лишь на 85%. Экзотермический эффект ее составляет 250 – 290 кДж/кг. На конечной стадии реакция выражается уравнением



Химический состав гидросиликатов меняется с течением времени. Соотношение CaO/SiO_2 в первичных продуктах составляет 1,15 – 1,20, а затем увеличивается до 1,65 – 1,70 .

Степень гидратации C_2S через 1 сутки составляет 5 – 10%, через 10 суток – 10 – 20%, через 28 суток – 30-50%, полная гидратация минерала при нормальных условиях наступает через 5 – 6 лет. Синтетический β - C_2S гидратируется медленнее, чем белит в составе портландцемента. Ускоряют гидратацию оптимальные количества ионов Ba^{2+} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , Fe^{3+} , Na^+ и др. Добавки электролитов, в частности $CaCl_2$, ускоряют гидратацию C_2S , но в меньшей степени, чем C_3S . Повышение температуры интенсифицирует протекание реакций гидратации. В интервале температур 80 – $120^{\circ}C$ первоначально возникший C_2SH_2 превращается в $C_2SH(A)$, который при длительной выдержке или повышении температуры переходит в $C_2SH(C)$.

Из различных полиморфных модификаций C_2S наименее активен $\gamma-C_2S$. Активность α и α^1-C_2S значительно выше, чем у $\gamma-C_2S$. Из всех полиморфных форм только $\beta-C_2S$, иногда $\gamma-C_2S$ образуются в портландцементном клинкере.

Гидросиликаты кальция. Образующиеся при гидратации C_3S и C_2S гидросиликаты кальция (ГСК) характеризуются изменяющимся в широком пределе составом и степенью закристаллизованности. Благодаря работам Н.В.Белова, Х.С.Мамедова и Бернала стало возможным правильно представить состав и кристаллохимические формулы гидросиликатов. В таблице 8.2 приведены формулы гидросиликатов кальция.

Таблица 8.2 Кристаллохимические и стехиометрические формулы гидросиликатов кальция по Н.В.Белову и Х.С.Мамедову

Названия гидросиликатов в кальция	Кристаллохимическая формула	Стехиометрическая формула
Ксонотлит	$Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$	$6CaO6SiO_2H_2O$
Фошагит	$Ca_8[Si_6O_{17}](OH)_6$	$4CaO3SiO_21,5H_2O$
Гиллебрандит	$Ca_{12}[SiO_{17}]_2(OH)_412Ca(OH)_2$	$2CaOSiO_21,17H_2O$
Окениит	$3\{Ca_3[Si_6O_{15}]2H_2O4H_2O\}$	$CaO2SiO_22H_2O$
Трускотит	$4\{Ca_3[Si_6O_{15}]2H_2O\}$	$CaO2SiO_20,67H_2O$
Некоит	$Ca_3[Si_6O_{15}]2H_2O 4H_2O$	$CaO2SiO_22H_2O$
Гиролит	$Ca_4[Si_6O_{15}](OH)_24H_2O$	$2CaO3SiO_22,5H_2O$
Тоберморит	$Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_68H_2O$	$5CaO6SiO_25,5H_2O$
Риверсайдит	$2\{Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_63H_2O\}$	$5CaO6SiO_23H_2O$
Пломбиерит	$Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_618H_2O$	$5CaO6SiO_210,5H_2O$
Афвиллит	$Ca_32H_2O[SiO_3(OH)]_2$	$3CaO2SiO_23H_2O$

Гидросиликаты, возникающие в гидротермальных условиях при давлении пара 0,9 МПа и более (твердение при автоклавировании), являются соединениями с четко выраженной кристаллической структурой, а при твердении цемента при комнатной температуре и в условиях пропаривания при атмосферном давлении возникают плохо закристаллизованные гидросиликаты. Состав и наименование некоторых синтетических гидросиликатов приведены в таблице 8.3.

Таблица 8.3 Состав и обозначение некоторых гидросиликатов.

Состав гидросиликатов	Обозначение			Условия возникновения
	По Р.Боггу	По Х.Тейлору	По Т.Торвальдсону	
$\text{CaOSiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$	CSH(A)	CSH-флинта CSH1	-	
$(0,8-1,5)\text{CaOSiO}_2 \cdot x$ $(0,5-0,5)\text{H}_2\text{O}$	CSH(B)	CSH 11	-	
$(1,7-2)\text{CaOSiO}_2 \cdot x$ $(2-4)\text{H}_2\text{O}$	C_2SH_2	C_2S	-	
$(1,8-2,4)\text{CaOSiO}_2 \cdot x$ $(1-1,25)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH(A)}$	α -гидрат C_2S	C_2S - гидрат1	
$(1,8-2,4)\text{CaOSiO}_2 \cdot x$ $(1-1,15)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH(B)}$	β -гидрат	C_2S - гидрат2	
$(1,5-2,25)\text{CaOSiO}_2 \cdot x$ $(0,3-0,4)\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH(C)}$	$\text{C}_2\text{S}\gamma$ -гидрат	C_2S гидрат3	
$2\text{CaOSiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{SH}(\alpha)$	$\text{C}_2\text{S}\delta$ -гидрат		
$8\text{CaOSiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Фаза х			
$6\text{CaOSiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фаза у			
$9\text{CaOSiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фаза z			

Плохо закристаллизованные ГСК – это тобермориты с отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 < 1,5$ [CSH(1)] и $\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 1,5$ [CSH(2)] и тоберморитовый гель, который обозначается как “фаза В” и гидрат 3. Химический состав и физическая структура геля могут быть неоднородными по всей его массе. Гель образует хлопья или агрегированные массы, состоящие из округлых частиц, тонких чешуек неправильной формы, частиц трубчатого строения и иголок, волокнистых образований размером 1,0 – 0,1 мкм и менее (рисунок 8.2)

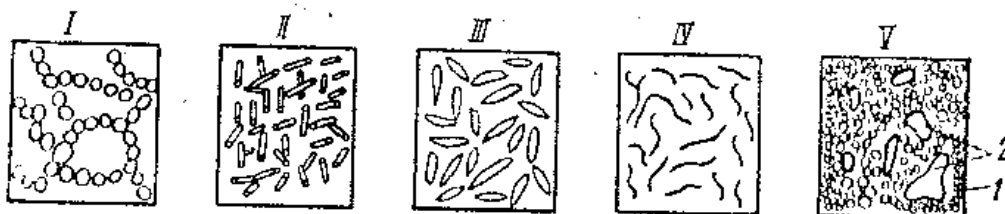


Рисунок 8.2 Типы гелевой структуры в твердеющем цементном камне:

1 – округлые частицы; 2,3,4 – соответственно трубчатые, чешуйчатые и волокнистые частицы; 5 – скопление геля в цементном камне; 1 – частицы геля; 2 – поры в объеме геля.

По структуре гидросиликаты делятся на цепочные или ленточные (группа ксонотлита), слоистые (группы тоберморита и окенита) и ортосиликаты (афвиллит и высокотемпературные соединения).

К группе ксонотлита относятся ксонотлит, фошагит, гиллебрандит и синтетические гидросиликаты $C_2SH(A)$, $C_2SH(B)$ и $C_2SH(C)$, в основе структуры которых лежат сдвоенные волластонитовые цепочки, вытянутые вдоль оси В, а также колонки из Са – октаэдров и тригональных призм. В фошагите и гиллебрандите имеются дополнительные молекулы $Ca(OH)_2$, в гиллебрандите количество $Ca(OH)_2$ максимально, поэтому здесь образуются слои, соединенные гидроксильными связями (рисунок 8.3). Гиллебрандит кристаллизуется в виде призм и волокон.

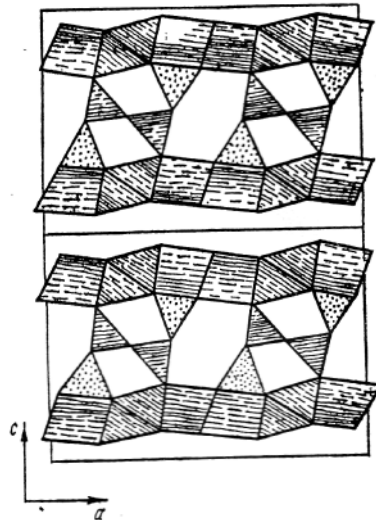


Рисунок 8.3 Структура гиллебрандита.

К группе окенита относятся трускотит, гиrolит, некоит и окенит. В основе их структуры лежат плоские сетки из ксонотлитовых лент (рисунок 8.4).

Ионы Ca^{2+} находятся в искаженной координации. Вода в минералах двух типов – кристаллогидратная и цеолитная. Гиrolит может образовываться в материалах автоклавного твердения.

К группе тоберморита относятся природные минералы тоберморит, риверсайдит, пломбьерит, а также искусственно полученные гидросиликаты серии $CSH(B)$ и C_2SH_2 . В силикатах этой группы есть гофрированные слои, образованные сросшимися ксонотлитовыми лентами (рисунок 8.5), между слоями находятся

ионы Ca^{2+} и молекулы воды, от содержания которой зависит параметр решетки c .

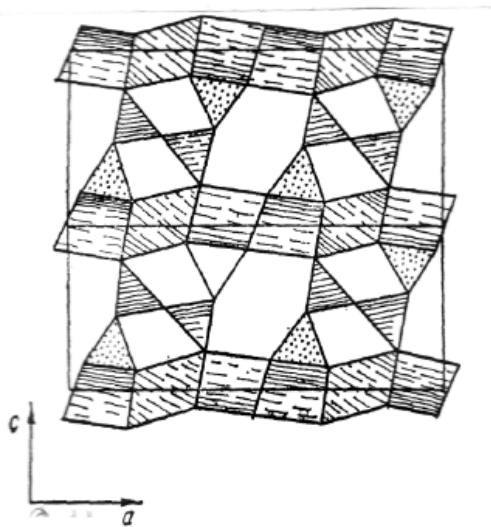


Рисунок 8.4 Плоские сетки из в ксонотлитовых лент

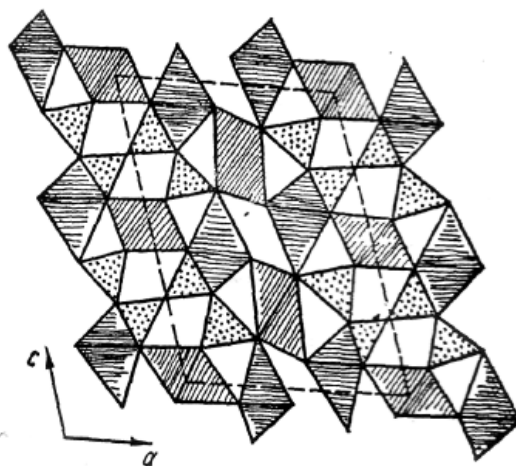


Рисунок 8.5 Гофрированные слои структуре тоберморита

Установлены три стадии гидратации $\text{C S H (B)} - 2,5; 1$ и $0,5$ моль H_2O на моль на 1 моль SiO_2 и в соответствии с этим расстояние между слоями приблизительно равно $1,4; 1,04$ и $0,93$ нм. Основность гидросиликатов CSH(B) может изменяться от $0,8$ до $1,5$. Существуют четыре индивидуальные фазы: $\text{C}_4\text{S}_5 \bullet \text{aq}$, $\text{CS} \bullet \text{aq}$, $\text{C}_5\text{S}_4 \bullet \text{aq}$, $\text{C}_4\text{S}_3 \bullet \text{aq}$.

Изучение свойств синтезированных гидросиликатов этой группы показало, что они дают большую усадку при высыхании и обладают пониженной воздухоустойкостью.

К группе ортосиликатов относятся афвиллит и высокотемпературные гидросиликаты.

В афвиллите содержатся изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, в которых один атом кислорода замещен группой OH . Атомы кальция находятся в координации 7 и связываются общими ребрами с Si-тетраэдрами, образуя «слои». Между «слоями» связь осуществляется атомами Ca в координации 6, которая значительно слабее, чем связь в «слоях». Поэтому, хотя афвиллит относится к ортосиликатам, его можно также считать слоистым минералом.

К высокотемпературным ГСК относятся кальциевый хондрит $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2(\text{C}_5\text{S}_2\text{H})$, $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$ – фаза X; $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ – фаза Y; $\text{C}_9\text{S}_6\text{H}$ – фаза Z. В основе его структуры лежит структура оливина, блоки которого связаны $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Все они возникают при высоких температурах и давлениях и могут быть продуктами гидратации в условиях тампонирувания сверхглубоких скважин.

Установлено, что прочность на сжатие, синтезированных в лабораторных условиях, мономинеральных образцов $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ составляет 1 – 2 МПа, $\text{CSH}(\text{B})$ – 30, тоберморита – 15 – 20, а ксонотлита – 10 – 20 МПа.

Прочность синтетических нитевидных ГСК на растяжение с основностью C/S меньшей, чем 1,5 достигает 1350 МПа, а высокоосновных ($\text{C/S} > 1,5$) – 770 МПа. Различие в показателях прочности объясняется тем, что низкоосновные ГСК образуют нитевидно-волокнистые кристаллы, а высокоосновные – пластинчато-призматические.

Гидратация алюминатов кальция. При гидратации C_3A выделяются различные гидроалюминаты кальция. Тепловой эффект реакции в зависимости от состава конечного гидроалюмината кальция изменяется в пределах 865 – 1450 кДж/кг (таблица 8.1).

Первичными продуктами являются C_4AH_{13} и C_2AH_8 :



При пониженных температурах реакция идет с образованием гиббсита:



Гексагональные гидраты выделяются в виде тонких хлопьев неправильной формы, которые со временем растут и приобретают лучше выраженную кристаллическую форму. В связи с высокими тепловыделениями гексагональные гидраты переходят в кубический C_3AH_6 , а образующаяся рыхлая оболочка не препятствует проникновению воды к C_3A и процесс гидратации завершается на 70 – 80% уже через 1 сутки.

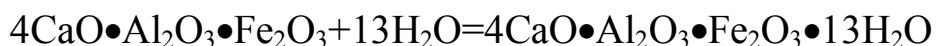
Процесс гидратации ускоряют хлориды (CaCl_2), при этом наряду с C_4AH_{13} образуется соединение типа $\text{C}_3\text{A} \bullet \text{CaCl}_2 \bullet 11\text{H}_2\text{O}$. Из органических добавок гидратацию ускоряют ТЭА.

В присутствии гипса скорость гидратации уменьшается, при этом образуется гидросульфоалюминат кальция (эттрингит):



При недостатке гипса образуется моносulfатная форма гидросulfоалюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Замедляют гидратацию C_3A также щелочи, а из органических соединений – сахар, глюконовая кислота и глюкоза.

Гидратация алюмоферритов. Гидратация алюмоферритов проходит аналогично гидратации алюминатов, но значительно медленнее. Через 3 суток степень гидратации минерала составляла 50 – 70%.



Среди продуктов гидратации идентифицированы также C_2AH_8 , высокожелезистый твердый раствор $\text{C}_4(\text{A}_{1-x}\cdot\text{F}_x)\text{H}_{19}$, гель $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При смешивании C_4AF с водным раствором, содержащим растворенные $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaSO_4 образуются высоко- и низкосulfатный гидросulfоалюминаты кальция, содержащие в своем составе в виде твердого раствора Fe_2O_3 .

Гидратация $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ и C_6AF_2 протекает также как и C_4AF , но скорость реакции убывает от высокоалюминатных к высокожелезистым составам.

Гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция. Наиболее устойчивым из всех гидроалюминатов является C_3AH_6 – $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$. Он кристаллизуется в кубической сингонии. C_4AH_x кристаллизуется в виде гексагональных пластин. Количество молекул воды в минерале изменяется от 7 до 19 (C_4AH_7 , C_4AH_{11} , C_4AH_{13} , C_4AH_{19}).

$\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ образуется при повышенных температурах и давлениях в виде гексагональных пластин.

C_2AH_8 кристаллизуется в виде гексагональных пластин. При потере воды последовательно переходит в $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$, C_2AH_5 и C_2AH_4 .

$\text{C}_3\text{AH}_{10-12}$, $\text{C}_3\text{AH}_{18-21}$ кристаллизуется в виде гексагональных таблиц.

При гидратации C_2F и C_4AF образуются C_4AH_{13} , C_3AH_6 , и гидроферриты кальция C_4FH_{13} и C_3FH_6 , твердые растворы которых – гексагональные кристаллы $4\text{CaO}(\text{Al}_{1-x},\text{Fe}_x)_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO}(\text{Al}_{1-x},\text{Fe}_x)_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, игольчатые кристаллы $3\text{CaOFe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Гидратация остальных фаз клинкера. Незначительные количества свободной CaO и MgO в клинкере гидратируются с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – портландит и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – брусит. Взаимодействие CaO и MgO с водой происходит медленно и может стать причиной

неравномерности изменения объема цементного камня в течение 10 и более лет твердения.

Стекловидная фаза цемента гидратируется с образованием $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гидрогранатов с общей формулой $3\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot (6 - 2)x\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения образуются при обычных условиях, но отчетливая их кристаллизация имеет место при температурах $100 - 200^\circ\text{C}$ и при повышенных давлениях.

Мы рассмотрели реакции отдельных минералов цемента с водой. Теперь задача состоит в том, чтобы обобщить эти данные и применить их к цементу в целом.

8.2 Физико-химические процессы гидратации портландцемента

При гидратации цемента каждая фаза клинкера вступает в реакцию с водой, образуя характерные для нее новые гидратные соединения. Взаимодействие цемента с водой является, в первую очередь, реакцией отдельных его компонентов. C_3A вступает в реакцию чрезвычайно быстро, а C_4AF немногим медленнее. Взаимодействие с водой трехкальциевого силиката (C_3S) приводит к довольно быстрому насыщению раствора известью. Гипс, присутствующий в цементе, также начинает быстро растворяться, что необходимо для регулирования гидратации алюмината. Уже через несколько минут раствор, заполняющий пространство между зернами цемента, становится пересыщенным по отношению к сульфату и гидроксиду кальция. Кроме ионов кальция и сульфат-ионов в поровом растворе также содержится некоторое количество ионов алюминия, железа, кремния и др.

В 50 – 60 г. А.Ле-Шателье, П.А.Ребиндер, В.Б.Ратинов, А.В.Волженский, Ю.М.Бутт и др. придерживались классической схемы взаимодействия минералов с водой, по которой считалось, что кристаллизация последних происходила из пересыщенных растворов. В настоящее время большинство исследователей трактуют стадию взаимодействия кристаллов с водой как топохимическую, т.е. сопровождающуюся присоединением поверхностью кристаллов молекул воды или ионов H^+ и OH^- с образованием гидратированного слоя небольшой толщины и последующим переходом частично или полностью гидратированных ионов в водный раствор.

Значительный вклад в развитие топохимического механизма гидратации внесли А.А.Байков,

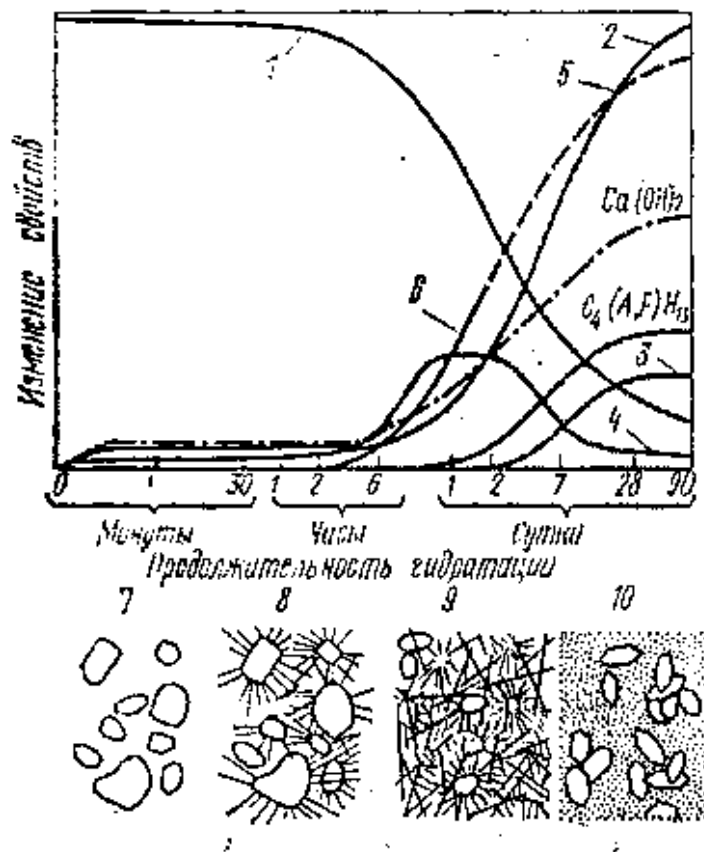


Рисунок 8.6 Схема последовательности образования гидратных образований при взаимодействии цемента с водой.

- 1 – пористость цементного камня; 2 – прочность цементного камня;
 3 – моносulfат кальция; 4 – трисульфат кальция (этрингит);
 5 – коротковолокнистые гидросиликаты кальция; 6 – длиноволокнистые гидросиликаты кальция; 7 – пластичное тесто; 8 – схватившаяся масса;
 9 – кристаллическая структура прочного камня; 10 – кристаллическая структура камня, содержащего стабильные соединения.

Д.Джеффри, Х.Функ, О.П.Мчедлов-Петросян, В.В.Тимашев, И.П.Выродов, Р.Кондо и др.

Наиболее обстоятельные схемы минералообразования при гидратации цемента составлены О.П.Мчедловым-Петросяном и В.Рихартцем (рисунок 8.6), которые также как и В.В.Волженский, М.М.Сычев, А.А.Пашенко считают, что гидратация происходит по смешанному механизму частично через растворение, а частично топохимически.

Возможны два способа перевода вещества твердой фазы в раствор:

- 1) за счет поверхностной физико-химической реакции растворения, если твердая фаза обладает значительной растворимостью в воде;
- 2) за счет топохимической реакции с водой, если твердая фаза обладает малой растворимостью.

При этом в начальный период, когда количество жидкой фазы достаточно велико, процесс может идти по первой схеме, а в последующие периоды, когда жидкой фазы становится меньше, - по второй схеме.

Ионный состав воды, находящейся в порах твердеющего цементного теста изменяется во времени (рисунок 8.7).

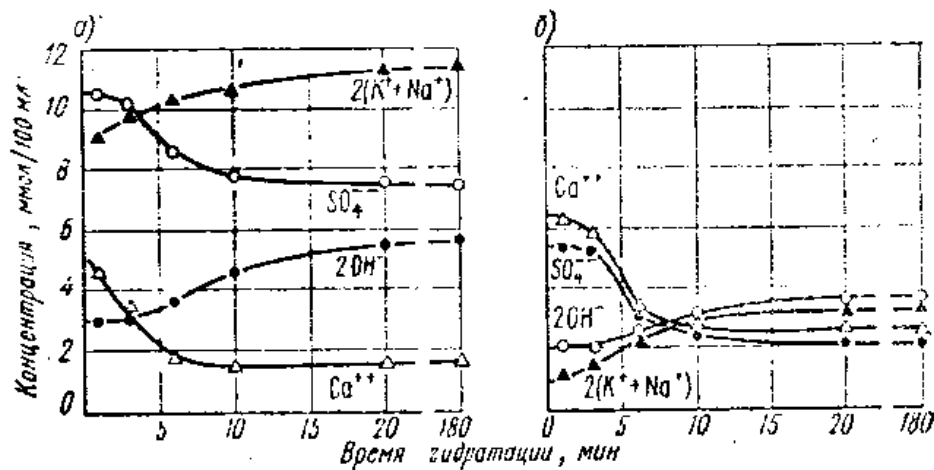


Рисунок 8.7 Изменение ионного состава воды в порах твердеющего цементного теста (по данным Ф.Лохера и В.Рихартца):
а – цементы с повышенным содержанием щелочей; б – цементы с пониженным содержанием щелочей

Увеличение содержания элементов в растворе во времени обусловлено растворением минералов, а снижение их содержания вызывается вступлением их в реакцию друг с другом или с исходным вяжущим с образованием новых водосодержащих соединений – кристаллогидратов.

После достижения пересыщения из раствора кристаллизуются $Ca(OH)_2$ и этtringит (см. рисунок 8.6). Гидроксид кальция выделяется в виде тонких гексагональных пластин, способных быстро вырастать до больших размеров. Этtringит из пересыщенного раствора кристаллизуется в виде коротких призм, а

при снижении концентрации раствора до состояния насыщения – в виде удлиненных призматических и игольчатых кристаллов. Образующиеся в растворе кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и этtringита образуют осадки в виде плотной корки на частичках цемента, обогащенных C_3A и C_4AF , которые затрудняют диффузию воды к негидратированной их части и замедляют тем самым процесс гидратации. Скорость процесса гидратации (выражаемая скоростью выделения теплоты) зависит от количества введенного сульфата кальция. При небольшом количестве SO_3 скорость тепловыделения вначале высока, но на зернах цемента сразу же образуется оболочка из кристаллов этtringита, тормозящая дальнейшее протекание процесса гидратации (рисунок 8.8). По мере возрастания количества SO_3 скорость тепловыделения понижается и растягивается во времени, что связано с образованием и циклическим разрушением (экстремумы на кривых) оболочек из кристаллов этtringита на зернах цемента.

Начало образования кристаллов гидросиликатов кальция наблюдается по истечении примерно 1 часа гидратации цемента. Волокнистые кристаллы гидросиликатов кальция участвуют вместе с призматическими кристаллами этtringита и пластинками $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в формировании оболочек на зернах цемента. При этом если кристаллы гидросиликатов кальция являются трубчатыми, то они образуют рыхлые участки оболочки, через которые вода диффундирует интенсивнее.

На второй стадии процесса гидратации происходит выделение кристаллов большого числа гидратов.

Период заторможенных реакций (близкий к индукционному) продолжается 1 – 3 часа или даже более, а затем в результате разрушения оболочек растущими под ними кристаллами этtringита и портландита процесс образования гидратов и в том числе этtringита вновь ускоряется.

Через 4 – 6 часов от начала процесса гидратации наступает стадия ускоренной реакции. По мере накопления новых продуктов реакции разрушенный участок оболочки залечивается и процесс гидратации вновь затормаживается до следующего разрыва оболочки кристаллами этtringита. Лишь после снижения концентрации ионов SO_4^{2-} в растворе до равновесной, возможность дальнейшей кристаллизации этtringита под оболочкой и ее разрыва устраняется. Полагают, что процесс связывания сульфат-ионов

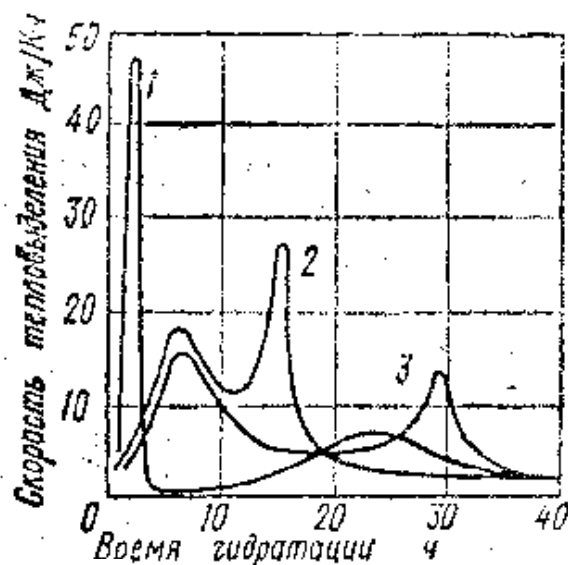
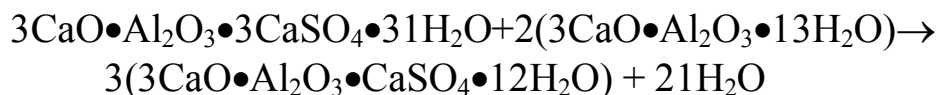


Рисунок 8.8 Скорость тепловыделения гидратирующимся цементом в зависимости от количества сульфата кальция:
1 – 1,25% SO₃; 2 – 2,40% SO₃; 3 – 3,0% SO₃.

(переходящих в раствор) в этtringит завершается примерно по истечении 1 суток гидратации. Если при этом весь SO₄²⁻ вступил в реакцию, а C₃AH_x еще остался в свободном состоянии, то возможно протекание в небольшом объеме реакции взаимодействия этtringита с гидроалюминатом кальция с образованием гидросульфалюмината кальция (моносulfата кальция):



Количество трисульфата кальция в результате этой реакции снижается (см. рисунок 8.6). Возрастает также количество твердого раствора C₄(A,F)H₁₃. Кристаллы гидросиликатов кальция образуются на этой стадии преимущественно в виде длинных волокон, так как развитое поровое пространство позволяет им свободно расти. Одновременно с кристаллами образуется значительное количество тоберморитового геля. В этот период формируется основной кристаллический каркас твердеющего цементного камня (рисунок 8.6).

В период третьей стадии (до 28 суток) гидратации развитие процесса лимитируется скоростью диффузии воды через узкие поры в продуктах реакции, окружающих негидратированные зерна цемента. На этой стадии вместо этtringита образуется гидроалюминат кальция, часть оксида алюминия, в котором

замещается оксидом железа; возможен также переход этtringита в моносульфат.

Скорость гидратации портландцемента определяется скоростью гидратации отдельных минералов. Ю.М.Бутт расположил индивидуальные минералы по убыванию степени их гидратации в следующие ряды: начальные сроки $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$ и поздние сроки $C_3S > C_3A > C_4AF > C_2S$.

Указанные отношения сохраняются и для минералов, находящихся в составе синтетических цементов, содержащих лишь CaO, SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Если же в составе цемента присутствует сульфат кальция, то распределение соединений уже иное: $C_3S(\text{алит}) > C_3A > C_4AF > C_2S(\text{белит})$.

Цементы заводского помола ($200 - 300 \text{ м}^2/\text{кг}$) содержат 30 – 40% зерен размером 30 мкм и более, которые гидратируются только поверхностно и практически не участвуют в формировании прочности цементного камня. Зерна цемента размером 60 мкм и более годами могут оставаться инертными в составе раствора или бетона. Зерна цемента гидратируются на глубину 3 мкм через 7 суток и 10 мкм через 6 месяцев (таблица 8.4).

Таблица 8.4 Глубина гидратации клинкерных минералов.

Минералы	Глубина гидратации, мкм, в зависимости от срока схватывания			
	3 дня	7 дней	28 дней	6 месяцев
C_3S	3,5	4,7	7,9	15
C_2S	0,6	0,9	1	2,7
C_3A	10,7	10,7	11,2	14,5
C_4AF	7,7	8	8,4	13,2

Проникание воды в глубину цементного зерна происходит очень медленно. Исследованиями В.Н.Юнга установлено наличие в цементном камне неразложившихся зерен клинкера, в связи с этим затвердевший цементный камень он рассматривал как микробетон.

8.3 Физическая структура цементного теста и камня

Превращение цемента в камневидное тело – сложный, многогранный процесс. Физическая структура цементного камня формируется в процессе гидратации и обуславливает процесс схватывания и твердения.

В исходном цементном тесте около 70% объема составляет вода и около 30% - твердая фаза.

Цементное тесто представляет собой пастообразное тело, обладающее определенной подвижностью. Такие структурированные вязкопластичные пасты кроме обычной ньютоновской вязкости обладают еще и добавочной вязкостью – бингамовской. Отличие неструктурированных систем от структурированных заключается в том, что первые начинают течь при любом перепаде давления, а ко вторым должна быть приложена определенная сила, соответствующая предельному напряжению сдвига, способная перевести их в текучее состояние. Структурная вязкость возникает за счет сил Ван дер Ваальса, которые связывают отдельные высокодисперсные частички в суспензии. При механическом разрушении структуры (перемешивании, вибрировании, обработке ультразвуком) структурная вязкость системы уменьшается и система становится текучей. После прекращения механических воздействий структурные связи восстанавливаются, т.е. система проявляет тиксотропные свойства.

Структурные свойства цементного теста обуславливают его удобоукладываемость, являющуюся важным фактором при формировании бетонных и железобетонных изделий. Добавки ПАВ снижают структурную вязкость, а следовательно, повышают удобоукладываемость. Резко повышает структурную вязкость добавка к цементу трепела, диатомита, опоки. Структурная вязкость теста не является постоянной. Она все время увеличивается, особенно резко в период схватывания. При этом тело приобретает пластическую прочность, чаще характеризующуюся предельным напряжением сдвига, определяемым на пластометре.

Пока тесто еще сохраняет подвижность в нем под действием сил гравитации происходят процессы седиментации, тесто уплотняется, а на его поверхности образуется пленка воды. Этот процесс называется водоотделением. Отрицательная роль водоотделения – ослабляется сцепление между бетоном и арматурой и между

отдельными слоями при послойной укладке бетона; поверхностный слой бетона становится пористым и рыхлым, что уменьшает долговечность и морозостойкость.

Положительная роль водоотделения – облегчает удаление части воды затворения при вакуумировании и центрифугировании, что способствует повышению прочности изделий.

Для повышения водоудерживающей способности цемента применяют различные ПАВ, а также трепел, опоку, которые набухая удерживают воду.

Процесс твердения цементного теста сопровождается тепловым расширением. Через сутки прирост начального объема составляет 0,1 – 1%.

Взаимодействие цемента с водой сопровождается контракцией. Явление контракции играет важную роль в процессе твердения цемента. Оно заключается в изменении абсолютного объема в системе цемент – вода по сравнению с объемами исходных реагирующих веществ. Контракция для обычных цементов составляет примерно 8 мкм на 100 г цемента, или 20 л на 1 м³ бетона с расходом цемента 250 кг/м³. Это связано с поглощением системой воды и образованием новых пор. Еще большее значение имеет происходящее при гидратации цемента увеличение объема твердой фазы и соответствующее уменьшение объема жидкой фазы. Так, для системы с ВЦ=0,7 в начальный период твердения твердая фаза составляет около 30%, а жидкая – около 70% объема системы, по окончании гидратации наоборот.

Столь большое возрастание объема твердой фазы без существенного увеличения внешних размеров системы возможно в результате заполнения пор, ранее занятых водой, твердым веществом гидратированного цемента. Эти явления обуславливают повышение плотности и водонепроницаемости цементного камня и стойкость против агрессивных сред.

В цементном тесте в начальный период развиваются две структуры – гидросульфоалюминатная (алюминатная) и гидросиликатная. На первом этапе формируется пространственный кристаллический каркас и возникают контакты срастания между кристаллами. На втором этапе происходит обрастание уже имеющегося каркаса. Обрастание каркаса приводит к росту прочности цементного камня и одновременно к возникновению напряжений, снижающих прочность.

А.А.Волженский, А.Е.Шейкин, Т.К.Пауэрс и другие исследователи считают, что решающее влияние на прочность цементного камня оказывает соотношение между кристаллической и гелевидной составляющими. Старение геля, сопровождающееся укрупнением частиц, снижает прочность цементного камня, а продолжающееся возрастание количества продуктов реакции в результате непрерывной гидратации цемента – к ее росту.

Гидросиликатный гель представляет собой затвердевший материал высокой прочности, пронизанный большим количеством пор размером от 0,1 до 100 нм. Кроме этих пор в цементном камне есть еще и капиллярные поры размером 0,1 – 1,0 мкм, а также поры размером 0,05 – 2 мм, образующиеся при воздухововлечении.

Для затворения цемента воды берут больше, чем требуется для химической реакции, поэтому появляются капиллярные поры. При полной гидратации цемента связывается лишь 25 – 28% воды, но такая гидратация не достигается даже через несколько десятков лет. Поэтому часть воды либо испаряется, если цементный камень высыхает, либо остается в капиллярах.

С увеличением длительности твердения объем капиллярных пор уменьшается, поскольку они заполняются новообразованиями.

От общей пористости и характера распределения пор в цементном камне зависят его водонепроницаемость, морозостойкость, стойкость против воздействия агрессивных сред, деформативность. Общая пористость цементного камня обусловлена В/Ц и при В/Ц = 0,35 – 0,70 изменяется от 25 до 50%.

Вода в цементном камне бывает четырех видов.

1. Химически связанная вода в гидратных новообразованиях, входящая в состав твердой фазы, и в кристаллогидратах (гипс, гидросиликаты, гидроалюминаты) она может быть связана в виде ионов или молекул, которые удерживаются в решетке координационными силами.
2. Адсорбционно связанная вода – адсорбированная частичками цементного геля, так называемая «псевдотвердая» вода. Особенностью этой воды является то, что из-за довольно значительных адсорбционных сил, связывающих ее с гелевыми частичками. Она не может участвовать в дальнейшей гидратации непрореагировавшего цемента.
3. Капиллярная вода удерживается капиллярными силами, величина которых обратно пропорциональна диаметру

капилляров. Такая вода играет существенную роль в процессах дальнейшего твердения цементного камня. При полном ее удалении гидратация прекращается.

4. Свободная вода находится в крупных порах. Она замерзает при температуре 0°C , что обусловлено растворенными в ней веществами. Вода в капиллярах замерзает при (-25°C) . состояние псевдотвердой воды не изменяется.

Точно определить количество химически связанной, адсорбированной (гелевой) и капиллярной воды трудно, так как они частично удаляются примерно при одинаковой температуре. Считают, что до тех пор, пока относительная влажность не достигает 80%, количество капиллярной воды ничтожно, а вся испаряющаяся вода является гелевой. Соотношение между количеством непрореагировавшего цемента, новообразованиями, содержанием воды и объемом пор зависит от водоцементного отношения. Так при $\text{В/Ц} = 0,4$ твердой фазы содержится около 70%, на долю воздушных пор – около 10%, остальное гелевая вода.

Синтез прочности цементного камня

Зависимость прочности образцов из мономинеральных смесей от времени твердения (рисунок 8.9) свидетельствует о том, что наибольшую прочность в ранние сроки имеют образцы из C_3S , а наименьшую - из C_2S , но в поздние сроки твердения (более 6 месяцев) достигают высокой прочности и образцы на основе C_2S . Прочность затвердевших полиминеральных цементов не подчиняется закону аддитивности, поскольку на формирование физической структуры цементного камня помимо минералогического состава цемента оказывают большое влияние много других факторов. Прочность цементного камня однозначно определяется его физической структурой, поэтому его прочностные характеристики функционально связывают или с концентрацией гидратированной твердой фазы (рисунок 8.10), или с пористостью материала (рисунок 8.11). Чем выше степень гидратации - тем выше прочность, чем выше пористость – тем ниже прочность.

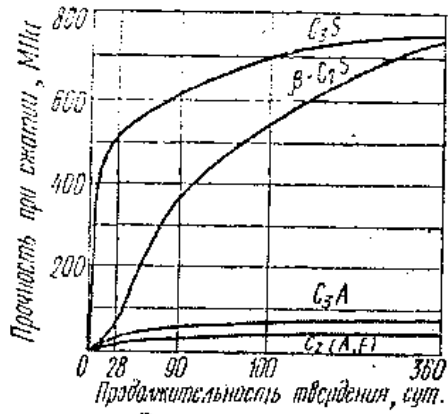


Рисунок 8.9 Кинетика нарастания прочности мономинерального камня во времени

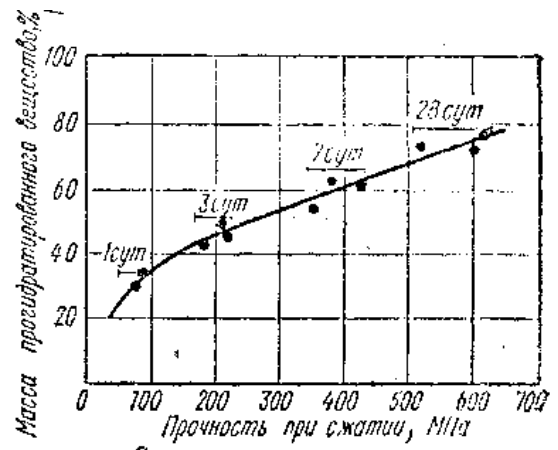


Рисунок 8.10 Влияние степени гидратации цемента на прочность цементного камня (по Ритцману)

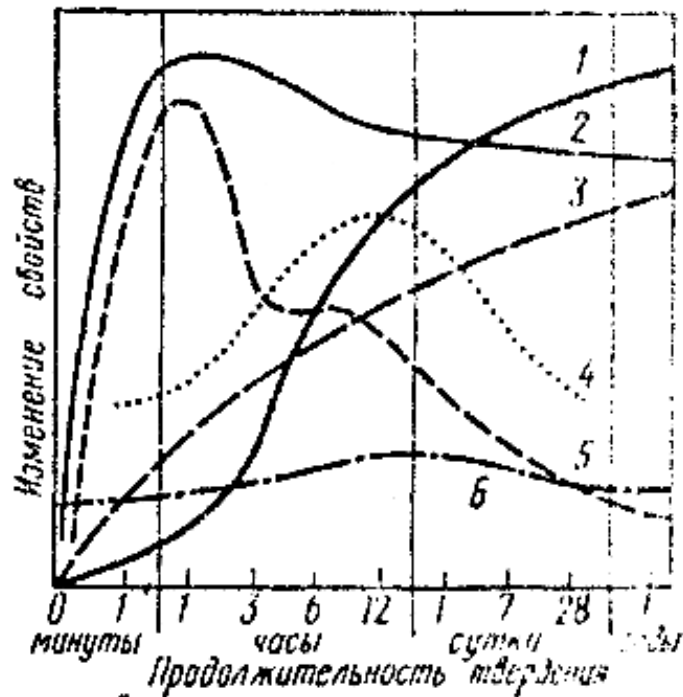


Рисунок 8.11 Изменение свойств цементного теста и камня в процессе твердения

- 1 – прочность; 2 – значение рН; 3 – степень гидратации;
 4- температура (и тепловыделение); 5- электропроводность;
 6- пористость.

При одинаковой степени гидратации близких по типу вяжущих веществ образуется практически равнопрочный цементный камень. Так, по данным

Ф.Лоуренса, нарастание прочности при растяжении образцов, приготовленных из теста C_3S и C_2S , при одинаковой степени гидратации в них соответственно C_3S и C_2S было практически идентично.

Другой важный фактор, влияющий на прочность цементного камня, - его пористость. С увеличением общей пористости цементного камня от 10 до 60% прочность его весьма значительно снижается.

Из всех видов пор наибольшее влияние на пористость оказывают капиллярные, а также поры, содержащие защемленный воздух. С увеличением количества таких пор прочность цементного камня понижается.

Наконец, при одинаковой степени гидратации и пористости прочность цементного камня зависит от характера кристаллизации гидратов в качестве заполнения (кальматации) ими крупных пор. Наиболее высокая прочность плотного цементного камня достигается при оптимальном сочетании слабозакристаллизованной массы гидратов с плотными, хорошо закристаллизованными ее участками. Слабозакристаллизованная масса выполняет в цементном камне функции связующего (клеящего) вещества, цементирующего негидратированные ядра клинкера и крупные кристаллы гидратов (СН, эттрингит и т.п.). наиболее сильными связующими свойствами обладает гидросиликатный (тоберморитоподобный) гель.

Таким образом, прочность цементного камня, зависящая от количества гидратов и пористости, изменяется заметным образом и от состава и степени закристаллизованности гидратов. Характер же кристаллизации гидратов изменяется в зависимости от многих факторов: температуры твердения, примесей, дисперсности цемента и т.п.

8.4 Влияние различных технологических факторов на гидратацию и твердение портландцемента

Влияние минералогического состава и кристаллической структуры клинкера. Портландцемент гидратируется тем быстрее,

чем больше он содержит C_3S . Однако цементный камень из высокоалитового цемента по истечении примерно одного года твердения уступает по прочности цементному камню из белитового цемента, поэтому обычно содержание алита в цементах не превышает 65 – 75%. При увеличении содержания C_3A до 14 – 16% начальная прочность промышленных цементов возрастает. Алюмоферриты кальция не играют решающей роли в формировании начальной прочности, но в отдаленные сроки продукты их гидратации способствуют упрочнению цементного камня.

Щелочные фазы цемента Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NC_8A_3 , KC_8A_3 способствуют кристаллизации из жидкой фазы низкоосновных гидросиликатов кальция. Образование прочной структуры на основе низкоосновных CSH приводит к повышению начальной прочности цементного камня. В последующие сроки щелочи могут вызывать замедление скорости роста прочности камня вследствие некоторой деформации его физической структуры.

Сульфат кальция, введенный в систему в оптимальном для регулирования сроков схватывания количестве, способствует увеличению как начальной, так и конечной прочности цементного камня.

Количество свободной CaO в клинкере не должно превышать 1 – 1,5%, поскольку большое ее содержание вызывает сильное удлинение (расширение) образцов цементного камня, приводящее в конечном итоге к разрушению последнего (рисунок 8.12). Содержание свободной CaO в клинкере и цементе ограничивается ограничивается 1 - 2%.

Присутствие в портландцементе в виде твердых растворов в минералах оптимальных количеств (0,2 – 0,5%) P_2O_5 , Cr_2O_3 и 0,5 – 2% BaO, TiO_2 , Mn_2O_3 сопровождается ускоренной гидратацией цемента и повышенной начальной прочностью цементного камня.

Портландцемент, полученный из клинкера, обжигавшегося при восстановительном характере газовой атмосферы во вращающейся печи, содержит сильно видоизмененные (частично разрушившиеся) кристаллы алита и C_4AF и характеризуется обычно пониженной гидратационной активностью по сравнению с цементом того же состава, но полученным из клинкера окислительного обжига. Скорость гидратации цемента изменяется и в зависимости от скорости охлаждения соответствующего клинкера. Медленное охлаждение до 1200 – 1250⁰C, обеспечивающее кристаллизацию из

расплава C_3A и C_4AF , и затем быстрое охлаждение до нормальной температуры, предотвращает распад твердых растворов минералов. Быстрое охлаждение клинкера от температуры $1350 - 1400^{\circ}C$, приводящее к застыванию расплава в стекло, вызывает замедленное начальное твердение системы из-за отсутствия в цементе быстrogидратирующегося кристаллического C_3A .

Влияние гранулометрического состава цемента. Чем тоньше измельчен цемент, тем интенсивнее он гидратируется и твердеет (рисунок 8.13). Так, образцы из частиц цемента размером $0 - 5\text{мкм}$ уже через 24ч достигают прочности, составляющей $75 - 80\%$ от максимальной. Однако абсолютная прочность цементного камня, полученного из такой тонкой фракции, не является относительно самой высокой. Цементный камень, получаемый из фракции соответственно $5 - 10$, $10 - 20$, $20 - 60\text{мкм}$ (или других диапазонов), твердеет медленнее, чем из фракции $0 - 5\text{мкм}$, но достигает он в поздние сроки большей прочности. Фракция $0 - 5\text{мкм}$ способствует

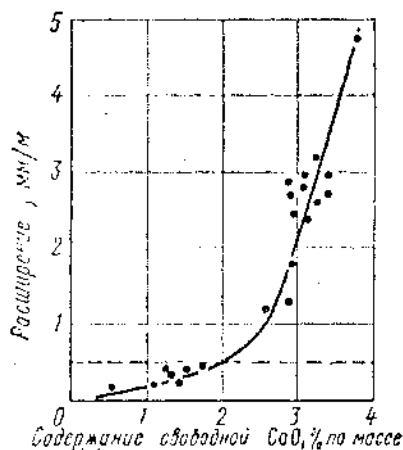


Рисунок 8.12 Влияние содержания свободного оксида кальция на расширение цементного камня при твердении $0 - 24$ мкм

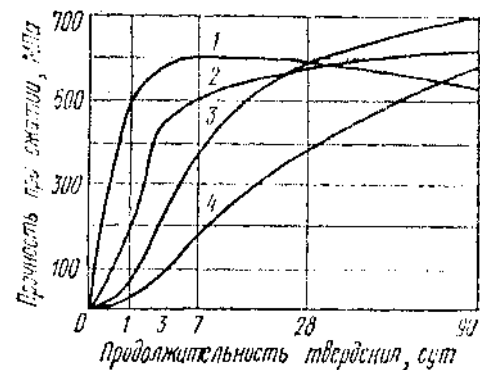


Рисунок 8.13 Кинетика твердения цементного камня с различным размером зерен цемента: 1 - $<3\text{мкм}$; 2 - $3-9\text{мкм}$; 3 - $9-25\text{мкм}$; 4 - $25-50\text{мкм}$

росту прочности в первые $0 - 24$ часа твердения; фракция $7 - 30\text{мкм}$ — основная, определяет качество цемента в целом; фракция $30 - 60\text{мкм}$ способствует росту прочности после 28 суток твердения; фракция $60 - 200\text{мкм}$ и более медленно гидратируется в течение длительного времени, уплотняя цементный камень. Причиной высокой гидравлической активности тонких фракций цемента

является их большая удельная поверхность, механохимически активированный слой и небольшая толщина защитных оболочек, возникающих на зернах в процессе гидратации. В цементном камне на основе более грубых частиц цемента реакции протекают медленнее с образованием игольчатых и волокнистых кристаллов CSH, которые совместно с цементным гелем образуют плотную и прочную структуру цементного камня. Для получения быстротвердеющего и одновременно высокопрочного цементного камня, необходимо подбирать оптимальный гранулометрический состав цемента с учетом минералогического состава клинкера.

Влияние температуры. При повышении температуры скорость гидратации цементного камня увеличивается и рост прочности цементного камня интенсифицируется. Это обстоятельство привело к широкому применению методов пропаривания и автоклавирования при производстве изделий из бетона. При температуре до 95⁰С тоберморитовый гель постепенно превращается в хорошо закристаллизованные соединения тоберморитоподобных фаз и образуются крупные кристаллы Ca(OH)₂. Укрупнение кристаллогидратов и перекристаллизация продуктов гидратации приводят к развитию деструктивных процессов, что снижает абсолютные значения прочности, достигаемой цементным камнем, по сравнению с цементным камнем, длительно твердеющим при нормальных условиях.

При низких положительных (1 – 10⁰С) и отрицательных (–1 – 20⁰С) температурах портландцемент гидратируется медленнее на 1 – 26%. Минеральный состав гидратов, образующихся при низких температурах твердения, в основном такой же, как и при гидратации вяжущего в нормальных условиях.

Влияние химических добавок. Введение различных химических веществ в твердеющее цементное тесто, позволяет ускорить или замедлить процессы схватывания и твердения, изменять кристаллическую и пористую структуры цементного камня, регулировать важнейшие строительно-технические свойства изделий из цемента.

Работами В.Б.Ратинова, Ф.Вавржина, Ю.М.Бутта, У.А.Аяпова, К.К.Карибаева и других исследователей установлены классы химических соединений, влияющих на процессы гидратации цементов и других вяжущих материалов, предложены различные системы классификации добавок к цементам и бетонам. Добавки

подразделяются на природные и искусственные. По своему воздействию на процессы гидратации они бывают: гидравлически активные, гидрофобизирующие, пластифицирующие и др.

Механизм действия различных добавок сложен и специфичен и не рассматривается в нашем учебном пособии.

Глава 9 КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА

Изделия из цемента и бетона должны быть долговечными. Долговечность изделий определяется устойчивостью цементного камня и бетона к физическим, физико-химическим и химическим воздействиям, как внутреннего, так и внешнего происхождения.

К воздействиям внешнего происхождения относятся: действие природных, производственных или бытовых вод, которые могут содержать агрессивные реагенты; сезонные и дневные колебания температур; процессы попеременного увлажнения и высыхания, замораживания и оттаивания, механические воздействия (удары волн, выветривание, истирание); вредные воздействия различных видов бактерий.

К внутренним причинам снижения долговечности цемента и бетона относятся: высокая его водопроницаемость; взаимодействие щелочей цемента с кремнеземом заполнителя; изменение объема из-за различного температурного расширения цементного камня и заполнителя.

Под воздействием указанных факторов изделия из цемента и бетона со временем в условиях службы могут подвергнуться разрушению (коррозии). Физические факторы коррозии охватывают температурные и влажностные колебания среды, ведущие к появлению деформаций материала и его разрушению, сюда же следует отнести и солевую коррозию, вызываемую подсосом и кристаллизацией солей в капиллярах и порах цементного камня.

Химические факторы коррозии включают воздействие водной и газовой сред на бетон и цементный камень (водные растворы кислот, солей, оснований), а также разнообразных органических веществ.

9.1 Физическая коррозия

Воздействие пониженных температур, приводит к возникновению в бетоне деформаций. Попеременное замораживание и оттаивание постепенно разрыхляет структуру цементного камня и бетона, снижает прочность, что может привести к их разрушению. Источниками разрушающих сил являются: 1) большое гидравлическое давление на стенки пор и капилляров, которое

возникает из-за увеличения объема воды, примерно на 9%, при замерзании (при 0°C – замерзает свободная вода, находящаяся в пустотах и микропорах цементного камня, при -25°C – вода в капиллярах, при температуре ниже -78°C замерзает гелевая вода); 2) осмотическое давление 1-2 МПа, возникающее из-за отделения замерзающей воды от раствора. Максимальное увеличение цементного камня в объеме наблюдается в области температур от -5 до -20°C и достигает примерно 1-2 мм/м. При оттаивании объем уменьшается, но не достигает первоначального значения. Напряжение, которое возникает в структуре цементного камня в результате давления замерзающей воды на стенки пор и микротрещин, является главной причиной разрушения бетонных изделий. В момент, когда давление расширения превышает предел прочности при растяжении, бетон разрушается.

Очень мелкие поры геля не опасны, т.к. вода в них замерзает при температурах ниже -78°C и морозостойкость бетона зависит от характера и величины общей пористости цементного камня, снижением которой можно добиться повышения морозостойкости. Общую пористость можно уменьшить снижением В/Ц, использованием цемента с пониженной водопотребностью, а также введением разных типов добавок – пластифицирующих (СДБ, ЛСТ, мылонафт, кремнийорганические жидкости), гидрофобизирующих (ГКЖ – 10, ГКЖ – 11 и др.), воздухововлекающих (абиетат натрия, омыленный древесный пек и др.).

Существенную роль играет также минералогический состав цемента. Наибольшей морозостойкостью обладают алитовые цементы, имеющие низкое содержание C_3A , и сульфатостойкие цементы. По данным С.В. Шестоперова, содержание C_3A не должно превышать 6-8%, а дозировка гипса строго соответствовать содержанию алюминатов.

Отрицательно сказывается на морозостойкости: очень тонкое измельчение, активные и инертные минеральные добавки, пропаривание – из-за образования при термовлажностной обработке изделий большого количества капилляров.

Воздействие повышенных температур. В условиях повышенных температур работают различные тепловые агрегаты, и повышение температуры вызывает изменение физико-механических свойств бетона, применяемого для их сооружения.

Нагрев до 100-150⁰С приводит к повышению прочности цементных образцов различного минералогического состава, за счет дальнейшей гидратации. В интервале 155-400⁰С прочность постепенно снижается из-за дегидратации гидроалюминатов. В интервале 400-600⁰С происходит дальнейшее снижение прочности образцов, т.к. происходит нарушение структуры цементного камня из-за дегидратации Ca(OH)₂ с выделением CaO. Нагрев до 600-800⁰С приводит к их полному разрушению из-за дегидратации вторичного CaO при последующем хранении, поэтому бетоны на обычных цементах не рекомендуется применять при температурах выше 250⁰С.

Для повышения жаростойкости следует вводить добавки (шамот, трепел, туф и др.) в количестве 0,5-2 мас.ч. на 1 мас.ч. цемента, которые при температуре выше 800⁰С взаимодействуют с составляющими цемента (CaO, Ca(OH)₂ и CaCO₃) твердофазовым путем, образуя термически и водоустойчивые соединения. Прочность цементов, содержащих добавки, при нагреве так же снижается, но не в такой степени, как у образцов без добавок. Кроме того при температурах свыше 1000⁰С прочность начинает возрастать. Добавка хромоманезита к цементу дает возможность получить жароупорные бетоны с огнеупорностью до 1700⁰С.

Воздействие попеременного увлажнения и высыхания, вызывает в бетоне набухание и усадку. В таких условиях в цементном камне накапливаются остаточные деформации, расшатывающие структуру, в результате чего снижается прочность и долговечность бетона.

Линейные деформации набухания при хранении образцов в воде составляет 0,1-0,3 мм/м. Через несколько лет набухание стабилизируется. При высушивании образцов происходит их усадка, которая для цементного камня колеблется в пределах 3-5 мм/м, цементных растворов – 0,6-1,4, бетонов – 0,3-0,5 мм/м. Основная часть усадочных деформаций приходится на первые 3-4 месяца твердения, полная стабилизация наступает через 1-2 года.

Величину деформации набухания и усадки можно заметно нейтрализовать меняя качество и количество заполнителя, вид и расход цемента, водоцементное отношение и др. Меньшей усадкой обладают алитовые цементы, что связано с образованием большого количества крупнокристаллического портландита, уменьшающего усадочные деформации. Снижение водоцементного отношения уменьшает усадку. Резкое уменьшение усадки (в два и более раза)

вызывает автоклавная обработка. Порошкообразные наполнители, не увеличивающие водопотребность и переход к системам с крупным и мелким заполнителями способствует резкому снижению усадки.

Солевая коррозия происходит вследствие кристаллизации солей в порах бетона, работающего в грунте в условиях сухого и жаркого климата. Если грунтовые воды содержат большое количества водорастворимых солей – Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , MgSO_4 , то солевые растворы регулярно поступают в поры бетона. Одновременно происходит испарение воды и в порах кристаллизуются соединения, растущие кристаллы которых оказывает давление на стенки пор и капилляров, что может вызвать деформации бетона и разрушение его. Наиболее сильное давление оказывает кристаллогидраты. Такой вид коррозии можно предотвратить, используя бетоны с малой открытой пористостью или защищая их гидроизоляцией.

9.2 Химическая коррозия

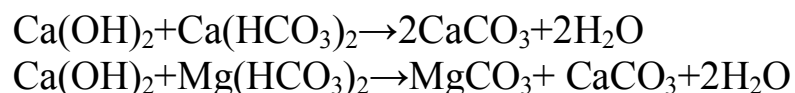
В условиях эксплуатации на цементный камень и бетон могут воздействовать воды, содержащие соли. В.М. Москвин разделяет коррозию бетона, вызванную действием водной среды, на три вида: I-коррозия, происходящая под действием вод с малой временной жесткостью – мягких вод (выщелачивание). В результате такого воздействия составные части цементного камня растворяются и уносятся сквозь толщу бетона при фильтрации; II- коррозия, происходящая из-за образования легкорастворимых или малорастворимых аморфных масс в результате реакций обмена между составляющими воды и бетона. Растворимые продукты реакций вымываются из бетона, а аморфные массы, не обладающие вяжущими свойствами, ослабляют структуру цементного камня. III – коррозия, при которой в порах и капиллярах цементного камня накапливаются и кристаллизуются вещества, вызывающие внутренние напряжения и разрушения (солевая коррозия, рассмотренная в п.9.1).

В.В. Кинд классифицирует коррозию на выщелачивающую, кислотную, углекислую, сульфатную, магниальную. В условиях эксплуатации бетона коррозия может происходить под действием щелочей, углеводов, фенолов, масел.

Коррозия I – вида (выщелачивание). Под действием воды кристаллы гидроксида кальция, содержащиеся в цементном камне в количестве 10-18% по массе, растворяются и в растворе наступает равновесная концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет 1,3 г/л). Присутствие в воде ионов Ca^{2+} , OH^- снижают растворимость, а SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ повышают ее. В результате растворения и выноса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ фильтрационными водами его содержание в бетоне понижается. Выщелачивание 15-30% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к потере прочности на 40-50%. Если концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне упадет ниже определенных величин, начинают разлагаться и другие гидратные соединения. Так при содержании $\text{CaO} < 1,1$ г/л начинается разложение высокоосновных гидросиликатов кальция, при концентрации $\text{CaO} < 1,08$ г/л гидролизуется $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, при $\text{CaO} < 0,56$ г/л начинается гидролиз $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и переход его в C_2AH_8 , который гидролизуется при $\text{CaO} < 0,36$ г/л. Наиболее устойчивым из всех гидратных соединений является $\text{CSH}(\text{V})$, гидролизующийся при концентрации $\text{CaO} < 0,06 - 0,08$ г/л.

При фильтрации воды под напором происходит интенсификация коррозии, на поверхность бетона появляются белые налеты, называемые «белой смертью бетона». Разложение гидратных соединений цементного камня приводит сначала к потере прочности, а затем к полному разрушению бетона.

В мягких водах коррозия усиливается. Если же в воде содержатся гидрокарбонаты кальция и магния – рост временной жесткости – полезен, т.к. это приводит к образованию карбонатов по реакции:



Нерастворимые карбонаты кальция и магния, откладываясь в порах и капиллярах, уплотняют бетон, уменьшают его водопроницаемость и фильтрацию, что понижает его коррозионное разрушение. При высоком содержании гидрокарбонатов в воде (высокая жесткость воды) она (вода) насыщается CO_2 , что может вызвать углекислую коррозию.

Добиться устойчивости против выщелачивания можно путем снижения C_3S в клинкере, введением гидравлических добавок,

которые реагируя с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуют малорастворимый $\text{CSH}(\text{В})$ и путем получения бетона с наиболее плотной структурой, а также используя пуццолановые и шлакопортландцементы, более стойкие к растворяющему воздействию воды.

Коррозия II вида связана с протеканием обменных реакций между составными частями цементного камня с солями и кислотами. Процесс разрушения начинается с поверхностного слоя. Продукты реакции растворяются или образуют аморфные массы, обнажаются новые слои и процесс разрушения проникает внутрь. Чем энергичнее проникает реакция и чем более растворимы новообразования, тем быстрее разрушается бетон.

Углекислая коррозия. Угольная кислота относится к слабым кислотам. В первый период действия на бетон углекислотных вод образуется нерастворимый CaCO_3 , который отлагаясь в порах цементного камня уплотняют бетон. В дальнейшем на CaCO_3 воздействуют новые порции CO_2 и образуют гидрокарбонат, который вымывается водой:



Поэтому при длительной фильтрации такой воды через бетон, он разрушается послойно.

Углекислая коррозия усиливается в присутствии сульфатов натрия и калия, оказывающих каталитическое влияние на реакцию карбонизации.

Наиболее стоек в углекислых водах глиноземистый цемент, пуццолановый, уменьшает углекислую агрессию введение в бетон около 25% тонкомолотого известняка.

Не весь CO_2 , присутствующий в воде является агрессивным. В воде всегда есть определенное количество гидрокарбонатов кальция или магния, для удержания которых необходимо определенное количество CO_2 , остальное CO_2 сверх этого количества является агрессивным. Агрессивное действие по данным Е.И. Орлова, увеличивается пропорционально квадрату концентрации агрессивного CO_2 . Для предотвращения углекислой коррозии вокруг бетонной конструкции устраивают засыпки из карбонатных пород, способствующие уменьшению агрессивности воды при ее фильтрации через эти материалы.

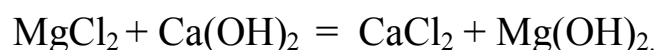
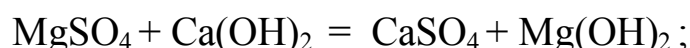
Кислотная коррозия. Промышленные и сточные воды, богатые минеральными и органическими кислотами, вызывают кислотную коррозию бетона. Кислоты взаимодействуют с составляющими цементного камня, в результате чего образуются легкорастворимые соли, которые вымываются из бетона. Нерастворимые продукты реакции, например гидроксиды кремния и алюминия, остаются в виде рыхлых масс. В первую очередь разрушаются поверхностные карбонизированные слои бетона. Растворимые вещества вымываются, прочность бетона значительно уменьшается, и может наступить его полное разрушение. Малорастворимые продукты коррозии, оставаясь на поверхности бетона, будут замедлять доступ агрессивной среды к внутренним частям цементного камня, замедляя тем самым процессы коррозии. Защитить поверхность бетона можно путем обработки её раствором кремнефтористой кислоты, который реагирует с цементным камнем по следующей реакции:



Растворимость CaF_2 очень мала и он вместе с уплотняющимся гелем $\text{Si}(\text{OH})_4$ образует плотную и устойчивую пленку, защищающую поверхность бетона.

Все виды портландцемента не кислотостойки: 1%-ные растворы серной, соляной и азотной кислот сильно разъедают бетон в течение небольшого периода времени, то же относится к 5% фосфорной кислоте, поэтому сооружения, подвергающиеся кислотной агрессии, возводят с применением специальных кислотостойких цементов.

Магнезиальная коррозия. В воде мирового океана содержится в среднем, г/л: NaCl – 27,2; MgCl_2 – 3,8; MgSO_4 – 1,7; CaSO_4 – 1,2. Соли магния есть также в грунтовых водах. Растворы солей магния агрессивны по отношению к бетону если в них содержится более 500 мг/л ионов Mg^{2+} . Под действием солей магния в бетоне протекают реакции обмена:



Гидроксид магния мало растворим в воде, поэтому реакция идет до полного растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а образовавшиеся растворимые соли легко вымываются из бетона. Вымывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приведет к гидролизу гидросиликатов цементного камня. Эти процессы, а также образование аморфной массы $\text{Mg}(\text{OH})_2$, способствуют уменьшению прочности бетона и его постепенному разрушению.

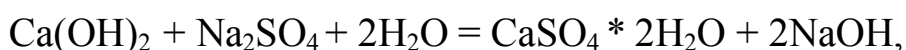
Магнезиальная коррозия значительно выше в морской воде, чем в чистых солях магния. Здесь сказывается присутствие NaCl , который в 4 раза повышает растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Большой стойкостью по отношению к магнезиальной коррозии обладает пуццолановый портландцемент, а при высокой концентрации соли магния (более 5%) – выше стойкость у портландцемента, т.к. образующаяся пленка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ замедляет процессы коррозии цементного камня. Важными факторами в борьбе с коррозией являются повышение плотности бетона, его непроницаемости, хорошее уплотнение.

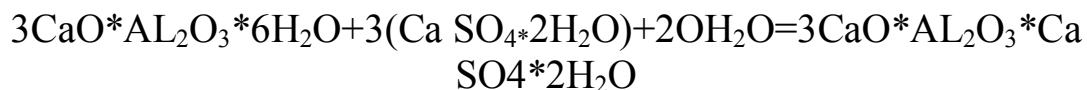
Коррозия III вида. Отложение солей в порах цементного камня может быть вызвано действием физических и химических факторов. Физическая солевая коррозия рассмотрена в п. 9.1.

При химической коррозии отложение солей в порах цементного камня происходит в результате химической реакции между составляющими цементного камня и агрессивной средой.

Сульфатная коррозия. При сульфатной коррозии сначала образуется двуводный гипс,



в свою очередь вступающий во взаимодействие с высокоосновными гидроалюминатами кальция



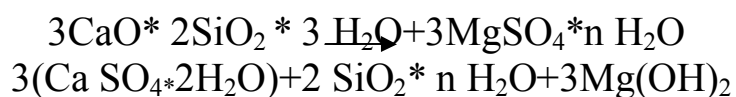
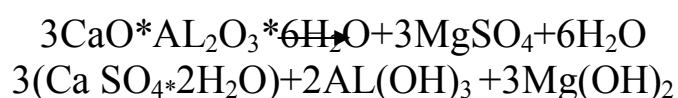
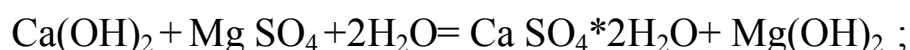
с образованием гидросульфоалюмината кальция (этtringита). Этtringит из раствора кристаллизуется в порах цементного камня, что сопровождается увеличением объема в 4,76 раза и приводит к возникновению сильных напряжений в цементном камне, деформациям, снижению прочности бетона и его разрушению. Этtringит образуется только при концентрации $\text{CaO} > 0,46$ г/л.

Сульфатостойкость цемента обуславливается в основном содержанием C_3A в клинкере (не более 5%), суммы $C_3S + C_4AF$ – не более 22%, C_3S не более 50%. Сульфатостойкий шлакопортландцемент изготавливают из клинкера с содержанием C_3A не выше 8%.

При более высоком содержании в воде ионов SO_4^{2-} (свыше 1000 мг/л) протекает преимущественно гипсовая коррозия. Отложение гипса в порах и капиллярах цементного камня приводит к его разрушению.

Магнезиально-сульфатная коррозия. Сульфаты магния, в отличие от сульфатов натрия, реагируют не только с $Ca(OH)_2$ и гидроалюминатами, но и с гидросиликатами кальция. Магнезиально-сульфатная коррозия значительно сильнее чисто сульфатной или чисто магнезиальной.

Реакцию между $MgSO_4$ и гидратированными соединениями можно представить в виде уравнений:



Кроме сульфата магния аналогичное агрессивное действие оказывают и сульфаты таких металлов, как Al , Zn . Ещё более сильно разрушает бетон $(NH_4)_2SO_4$, т.к. образующийся NH_4OH хорошо растворяется в воде, вымывается и резко снижает pH, в отличие от аморфизированных $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, которые закупоривают поры и капилляры, замедляя дальнейшее проникновение агрессивных растворов. Если бетоны на сульфатно-шлаковом цементе достаточно стойки против действия 2% растворов $MgSO_4$, то их разрушение происходит уже под действием 0,5%-го раствора $(NH_4)_2SO_4$.

Действие на цементный камень других веществ. Разрушение цементного камня может произойти при совместном воздействии солей $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ и мороза. Агрессивен при большой

концентрации CaCl_2 . Кроме того, хлориды проникая в железобетонные изделия, вызывают коррозию арматуры.

Из органических кислот агрессивны уксусная, молочная, масляная кислоты. Растительные и животные масла также разрушают цементный камень. Агрессивны по отношению к бетону растворы глицерина и особенно сахара. При их воздействии образуются сахараты кальция, которые хорошо растворяются в воде. Агрессивное воздействие могут оказывать продукты перегонки каменноугольных смол, содержащих фенол, крезол и другие соединения. Сырая нефть характеризуется среднеагрессивным воздействием на бетон.

Аммонийная селитра и содержащие её удобрения разрушают портландцементный камень при 0,5% концентрации. Кислые газы, содержащиеся иногда в атмосфере делают термодинамически неустойчивыми все составляющие цементного камня и бетона. Эти газы, растворяясь во влаге, конденсирующей на поверхности конструкций, образуют растворы кислот, вызывающих кислотную коррозию бетона.

Коррозия, вызываемая щелочами цемента происходит при взаимодействии их с активным кремнеземом заполнителя. Разрушение начинается с расширения бетона, затем появляются трещины и наступает полное разрушение. Под действием щелочей слабокислая у поверхности кремнезема водная среда нейтрализуется:



При более высокой концентрации щелочей разрываются связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, что ведет к диспергированию кремнезема. Образуются гидросиликаты щелочных металлов. В контактных зонах заполнителя и цементного камня происходит расширение, вызванное набуханием продуктов реакции и осмотическими явлениями.

Для предупреждения коррозии необходимо ограничивать количество щелочей, вводить тонкомолотые добавки, а также воздухововлекающие и гидрофобизирующие вещества. Наибольший эффект дает исключение реакционно-способного кремнезема из заполнителей.

Долговечность бетонных изделий в большой степени зависит от плотности, водонепроницаемости бетона и вида применяемого цемента и добавок, вводимых в состав цемента и бетона, а также специальных мер, связанных с изоляцией бетона от агрессивной среды (окраски, оклейки, оштукатуривания, разных способов гидроизоляции). Защита от коррозии решается в каждом конкретном случае в зависимости от её причины.

Глава 10 СТРОИТЕЛЬНО - ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Определение строительно-технических свойств цемента в лабораторных условиях позволяет установить соответствие цемента требованиям предъявляемым стандартам на данный вид продукции и в случае получения результатов испытаний, отклоняющихся от этих стандартов браковать материалы не допуская их использования в производстве бетона, строительных конструкций и др.

Средняя и истинная плотность. Средняя плотность цемента в рыхлом состоянии составляет 900-1100, а в уплотненном - 1400-1700 кг/м³. При расчете складских помещений принимают среднюю плотность равной 1200 кг/м³, а при расчете бетонной смеси – 1300 кг/м³.

Истинная плотность портландцемента в зависимости от его состава составляет 3000-3200 кг/м³. Цементы с пониженной плотностью при прочих равных условиях более экономичны. Цементы с повышенной истинной плотностью применяются для тампонирования нефтяных скважин для сооружения защитных устройств от ядерных излучений. Повышения плотности добиваются увеличением доли C₄AF и C₂F в клинкере, а также введением оксида бария. Пониженной истинной плотностью обладают шлаковый и пуццолановый портландцементы – 2700-2900 кг/м³.

Тонкость помола оценивают двумя показателями: количеством цемента, проходящего через сито №008 (размер отверстий 80мкм) и удельной поверхностью зерен. Согласно ГОСТ 10178-85, остаток на сите №008 не должен превышать 15%. Большинство заводских цементов имеет остаток на сите №008 не выше 8-12%, а удельную поверхность 250-300 м²/кг. Увеличение тонкости помола до 400-450 м²/кг приводит к ускорению набора прочности. Слишком тонкий помол может привести к отрицательным результатам: увеличивается водопотребность и тепловыделение, понижается прочность цементных растворов и бетонов и др. Увеличение тонкости цемента требует повышенного количества гипса как регулятора сроков схватывания. Технологические возможности размольного оборудования позволяет выпускать цементы с удельной поверхностью, не превышающей 400-450 м²/кг.

Водопотребность портландцемента представляет собой количество воды, которое нужно для получения теста нормальной

густоты и колеблется в пределах 24-28% по массе. Нормальная густота по ГОСТ 310.4 определяется консистенцией цементного теста при которой пестик Тетмайера погружается в него на определенную глубину. Водопотребность зависит от минералогического состава, тонкости помола цемента и присутствия добавок. Варьируя этими факторами можно регулировать водопотребность. Уменьшение водопотребности способствует повышению качества цементного камня и бетона.

Схватывание цементного теста – это загустевание, потеря цементной пастой подвижности. По ГОСТ 10178-85 начало схватывания цемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец не позднее 10ч от начала затворения. Если цемент схватывается быстро, то он превращается в камень прежде, чем его успевают использовать. Применение же медленно схватывающихся цементов замедляет темпы строительства. Сроки схватывания можно регулировать введением различных добавок. Замедляют схватывание гипс, бура, фосфат натрия, сахар, а также увеличение в/ц отношения и понижение температуры. Ускоряют схватывание (в количестве 1,5%) соли кальция (хлористый, азотнокислый, сода, силикат натрия), а также повышение температуры, снижение в/ц. Определяют сроки схватывания в тесте нормальной густоты по глубине погружения в него иглы Вика при температуре $20\pm 2^{\circ}$ С. Начало схватывания должно наступать не ранее 45 мин, а конец схватывания – не позднее 10 ч от момента смешивания цемента с водой.

Иногда наблюдается – «ложное схватывание» - практически мгновенное схватывание цемента, при повторном перемешивании смесь опять приобретает подвижность и схватывается нормально. Причина этого явления заключается в гидратации обезвоженных кристаллогидратов (например полуводный гипс), которые образуются в мельнице в результате повышенной температуры помола, при отсутствии или недостатке гипса, вводимого при помолу цемента. Предупредить «ложное схватывание» можно интенсивной аспирацией мельниц, глубоким охлаждением клинкера и стенок мельниц. Устранить быстрое схватывание можно введением в бетономешалку небольшого количества СДБ, минерального масла, гипса (до 2%).

Прочность цементного камня оценивается пределом прочности при сжатии и изгибе. Марка цементов определяется испытанием

цементно-песчаных балочек (1:3) размером 40x40x160 мм изготовленных по ГОСТ 310 и твердевших в воде в возрасте 28 суток.

Предел прочности при сжатии половинок цементных образцов – балочек в возрасте 28 сут называется активностью цемента. Марки цемента назначаются по активности: 400, 500, 550 и 600. Это значит что предел прочности образцов, при сжатии приготовленных из раствора цемент : песок =1:3 с нормальным песком при $v/c=0,4$ составляет соответственно маркам не менее 40; 50; 55 и 60 МПа. При этом предел прочности при изгибе для образцов балочек должен быть не менее 5,5; 6,0; 6,2; 6,5 МПа. В условиях производства для того, чтобы узнать активность цемента раньше, чем через 28 сут разработаны ускоренные методы, позволяющие получить результаты через 16-18 ч.

Прочность цементного камня во многом зависит от минералогического состава клинкера. Цементы с повышенным содержанием алита обнаруживают повышенную прочность в первые сроки твердения (3 и 7 сут) и высокую марку. У цементов с пониженным содержанием C_3S и повышенным C_2S в первые сроки твердения наблюдается замедленное нарастание прочности, но в возрасте 3 и 6 мес. имеет место интенсивный прирост ее. C_3A в сочетании с другими составляющими клинкера способствует быстрому росту прочности в первые сутки твердения, C_4AF также активизирует процесс твердения.

Технологические факторы также влияют на прочность цемента. Чем меньше водоцементное отношение, тем интенсивнее рост прочности и выше её конечная величина.

Химические добавки интенсифицируют процесс набора прочности при положительных и отрицательных температурах ($CaCl_2$ и смесь $NaCl$ и $CaCl_2$), или, например, антикоррозионная и ускоряющая твердение комплексная добавка из нитрата и нитрита кальция в отношении 1:1 в количестве 1-3% от массы цемента, и многие другие добавки, рассматриваемые в специальных руководствах и технической литературе. К примеру, разработаны эффективные комплексные добавки нитрат-нитрит кальция (ННК), нитрат- нитрит-хлорид кальция (ННХК) и др.

Тепловлажностная обработка бетона (пропаривание) при температуре 70-100⁰С в течении 8-10 ч дает возможность достичь

60-70% 28-суточной прочности. Этот способ нашел широкое применение на заводах сборного железобетона.

Другой вид тепловлажностной обработки (запаривание в автоклаве) бетонов под давлением насыщенного пара (0,9–1,5 МПа) целесообразно проводить лишь при введении в цемент 30-50% тонкомолотых добавок (кварцевый песок, вулканические породы, гранулированные шлаки и др.). При этом автоклавированные бетоны достигают 28 – суточной прочности через 6-8 часов.

К технологическим факторам можно также отнести условия и длительность хранения цемента на складе. При хранении на цемент воздействуют пары и CO_2 , образуя на поверхности частичек новообразования, которые значительно снижают активность цемента. Увеличивают устойчивость цементов при хранении гидрофобные добавки (асидол - мылонафта, олеиновой кислоты, кремнийорганических гидрофобизаторов ГКЖ-12, ГКЖ-94 и других в количестве до 0,25%).

Быстрее всего цемент твердеет в воде или в атмосфере насыщенной водяными парами. Если относительная влажность воздуха уменьшится до 40%, то твердение практически прекращается. Поэтому в условиях сухого жаркого климата за свежесформованным бетоном нужно ухаживать во избежание испарения воды (необходимо увлажнять, поливать водой).

Прочность при растяжении цементного камня примерно на порядок меньше прочности при сжатии.

Равномерность изменения объема – признак, обуславливающий целостность изделия из цементной пасты. Чрезвычайно важно, чтобы цемент после затворения водой и схватывания не подвергался значительным объемным деформациям, приводящим к образованию трещин. Причиной возникновения деформаций является увеличение объема свободных CaO и MgO при их взаимодействии с водой и возникновение внутренних растягивающих напряжений в цементном камне. Для испытания готовят шесть образцов лепешек. После 24 – часового хранения во влажной среде их помещают на 4 часа в кипящую воду. Цемент признают доброкачественным, если на лицевой стороне лепешек после кипячения нет радиальных, доходящих до краев трещин или сетки мелких трещин, видимых в лупу, а также каких-либо искривлений. Цемент, показавший отрицательный результат задерживают в силосах до тех пор, пока

CaO своб. не погасится за счет водяных паров воздуха и повторное испытание цемента не даст положительный результат.

Тепловыделение при твердении. Гидратация цемента сопровождается определенным тепловым эффектом, величина которого зависит от структуры, минералогического состава цемента, тонкости помола, содержания гипса, активных и инертных добавок. Наибольшее количество теплоты выделяется при гидратации C_3A , наименьшее – при гидратации C_2S , причем C_3S выделяют тепло быстро, а C_2S и C_4AF – медленно. Увеличивают тепловыделение содержание в клинкере стеклофазы, увеличение тонкости помола, различные добавки, ускоряющие гидратацию и твердение.

При зимнем бетонировании тепловыделение играет положительную роль, т.к. замедляет понижение температуры уложенного бетона и способствует процессам твердения. В массивных сооружениях тепловыделение вызывает значительный разогрев бетона. При последующем охлаждении наружные части массива остывают быстрее, чем внутренние, в результате возникают термонапряжения, приводящие к образованию трещин и разрушению конструкции.

Трещиностойкость. Трещины возникают в результате напряжений и деформаций в цементном камне под действием нагрузок, температурных влажностных и объемных перепадов. Трещиностойкость можно повысить снижая усадку, ползучесть цементного камня, а также вводя добавки поверхностно – активных веществ.

Ползучесть цементного камня – способность необратимо деформироваться под действием механических и других факторов. По мнению А. Е. Шейкина, А. В. Саталкина и И.Н. Улицкого ползучесть – это следствие реологических свойств (вязкости) гелевой составляющей и капиллярных явлений в цементном камне. А. В. Волженский считает, что линейная ползучесть является следствием упруго - вязкого течения цементного камня в результате длительно действующих напряжений и что она в первую очередь зависит от размера частичек новообразований.

Положительная роль ползучести: снижает растягивающие напряжения в массивном бетоне, которые возникают вследствие усадки и температурных напряжений; уменьшает напряжения в бетоне и повышает их в арматуре железобетонных балок и колонн. К отрицательным последствиям ползучести относится повышенный

прогиб железобетонных конструкций, работающих на изгиб и уменьшение предварительного напряжения стали в преднапряженных конструкциях.

В последние годы проводятся работы по сближению стандартов стран СНГ и европейского стандарта на цементы. В первую очередь решаются вопросы гармонизации методов испытаний. С 1 марта 2002 г. введен в действие новый стандарт на методы испытаний цемента ГОСТ 30744 – 2001, гармонизированный с европейским стандартом EN 196-1, как первая стадия подготовки к переходу на требования к цементу по европейскому стандарту EN 197-1: 2000.

На основе выполненного большого объема экспериментальных работ и аналитических исследований фирмой «Цемискон» и Управлением технормирования Госстроя РФ разработан и готов к рассмотрению стандарт, в котором приведены требования к общестроительным цементам и критерии оценки соответствия. Стандарт гармонизирован с европейским EN 197-1. Предполагается, что этот стандарт будет действовать параллельно с ГОСТ 10178-85.

В проекте стандарта все цементы по вещественному составу подразделены на пять основных типов:

- СЕМ I – портландцемент;
- СЕМ II – портландцемент с минеральными добавками;
- СЕМ III – шлакопортландцемент;
- СЕМ IV – пуццолановый цемент;
- СЕМ V - композиционный цемент.

Вещественный состав цементов приведен в таблице 10.1.

Тип цемента характеризует массовое содержание основных и второстепенных компонентов в цементе без учета сульфата кальция, а также технологических добавок. Проект стандарта устанавливает требования (таблица 10.2) к физико-механическим характеристикам цементов, отличающиеся от ГОСТ 10178:

Таблица 10.1 Вещественный состав цементов

Тип цемента	Наименование	Обозначение	Состав цемента, масс % ^{a)}							
			ц цементный клинкер	электротермофосфорный или доменный шлак	Пуццолан	Зола-унос	Глиеж или обожженный сланец	Микро кремнезем	Известняк	Второстепенные компоненты
ЦЕМ I	Портландцемент	ЦЕМ I	95-100	-	-	-	-	-	-	0-5
ЦЕМ II	Портландцемент с минеральными добавками: ^{б)}									
	со шлаком	ЦЕМ II/A-III	80-94	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	с пуццоланой	ЦЕМ II/A-II	80-94	-	6-20	-	-	-	-	0-5
	с золой-уносом	ЦЕМ II/A-3	80-94	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	с глиежом или обожженным сланцем	ЦЕМ II/A-Г	80-94	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	с микрокремнеземом	ЦЕМ II/A-М	90-94	-	-	-	-	6-10	-	0-5
	с известняком	ЦЕМ II/A-И	84-90	-	-	-	-	-	6-20	0-5
ЦЕМ III	Шлакопортландцемент	ЦЕМ III/A	35-79	21-65	-	-	-	-	-	0-5
ЦЕМ IV	Пуццолановый цемент ^{б)}	ЦЕМ IV/A	65-79	-		21-35				0-5
ЦЕМ V	Композиционный цемент ^{б)}	ЦЕМ V/A	40-79	11-30	11-30	-	-	-		0-5

^{a)} Значения в таблице относятся к сумме основных и второстепенных компонентов цемента

^{б)} Названия минеральных добавок – основных компонентов должны быть указаны в наименовании цемента

Таблица 10.2 Требования к физико-механическим характеристикам цемента

Класс прочности	Прочность на сжатие, МПа				Начало схватывания, мин	Равномерность изменения объема (расширение), мм
	Начальная прочность		Нормативная прочность			
	2 суток	7 суток	28 суток			
22,5Н	-	≥ 11	$\geq 22,5$	$\leq 42,5$	≥ 75	≤ 10
32,5Н	-	≥ 16	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$		
32,5Б	≥ 10	-				
42,5Н	≥ 10	-	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$	≥ 60	
42,5Б	≥ 20	-				
52,5Н	≥ 20	-	$\geq 52,5$	-0	≥ 45	
52,5Б	≥ 30	-				

- физико-механические свойства цементов определяют по ГОСТ 30744 с использованием полифракционного песка;
- вместо марок введены классы прочности 22,5; 32,5; 42,5; 52,5, которые характеризуются нормальной прочностью на сжатие в возрасте 2 или 7 сут (последнее только для кл. 32,5 Н);
- для каждого класса нормативной прочности, кроме класса 22,5, определены два класса начальной прочности: класс с обычной начальной прочностью (Н) и класс с высокой начальной прочностью (Б);
- для всех классов нормативной прочности, кроме класса 52,5, установлены нормативы по максимальной прочности;
- для цементов всех классов установлен норматив по начальным срокам схватывания;
- для всех цементов установлен норматив по равномерности изменения объема по расширению в кольце Ле – Шателье.

Требования к химическим характеристикам цементов, предусмотренные проектом стандарта, приведены в таблице 10.3.

Таблица 10.3 Требования к химическим характеристикам цементов

Свойство	Тип цемента	Класс прочности	Требование ^{а)}
Потери при прокаливании	ЦЕМ I ЦЕМ III	Все	$\leq 5,0 \%$
Нерастворимый остаток	ЦЕМ I ЦЕМ III	Все	$\leq 5,0 \%$
Содержание сульфатов (как SO ₃)	ЦЕМ I ЦЕМ II ЦЕМ IV ЦЕМ V	22,5Н 32,5Н 32,5Б 42,5Н	$\leq 3,5 \%$
		42,5Б 52,5Н 52,5Б	$\leq 4,0 \%$
	ЦЕМ III	Все	$\leq 0,10 \%^{б)}$
	Все ^{б)}	Все	
Содержание хлоридов	Все ^{б)}	Все	
Пуццоланичность	ЦЕМ IV	Все	Выдержив. испытания

^{а)} Требования заданы как масс. % в цементе

^{б)} Тип цемента ЦЕМ III может содержать более 0,10% хлоридов, но в этом случае фактическое содержание хлоридов должно быть указано на упаковке или в товаросопроводительной документации

^{в)} Для преднапряженного бетона по специальным требованиям могут выпускаться цементы с меньшим содержанием хлоридов. В этом случае значение 0,10% должно быть заменено меньшим значением, которое должно быть указано в товаросопроводительной документации.

Требования характеризуются тем, что:

- норматив по содержанию п.п.п. и н.о. установлен только для цемента типов I и III;
- норматив по содержанию SO₃ установлен только по верхнему пределу и различается в зависимости от типа и класса прочности цемента.

Введение в действие новых стандартов, гармонизированных с европейскими, будет способствовать повышению конкурентоспособности цементов производителей стран СНГ и выходу их на мировой рынок.

Глава 11 ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА НА МИНИ – ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДАХ

Основными аргументами в пользу строительства мини-заводов по производству цемента являются:

- использование для производства цемента множества рассредоточенных небольших месторождений сырьевых материалов приемлемого качества;
- снижение затрат на упаковку, возможность реализации неупакованного цемента непосредственно местным потребителям;
- возможность производства различных вяжущих материалов для удовлетворения местных потребностей;
- возможность утилизации некоторых местных видов отходов производства;
- низкие капиталовложения;

Размещение производства в отдаленных районах, позволяет предусматривать более сбалансированное развитие, обеспечивая занятость и выпуск местных изделий; снижение потребности в высококвалифицированных специалистах для работы в цехах, поскольку для мини-заводов требуется сравнительно простое оборудование. Применяемые на мини-заводах шахтные печи представляют собой усовершенствованные известеобжигательные печи. Такие печи широко применялись в Германии в период второй мировой войны и находят применение в Европе и других странах для производства небольших объемов цемента. В последние годы их применение было сведено до минимума. Последняя шахтная печь в Германии была остановлена в 1983г. Тем не менее, указанные печи продолжают находить применение в Испании и Австралии, в больших количествах в Китае и Индии.

Проблемы неравномерного нагрева материала и прохождения через печь, характерные для первых шахтных печей, в современных шахтных печах практически полностью решены благодаря использованию гранулированного сырья. При подаче гранулированного материала, состоящего из гранул одинакового размера, наблюдается равномерное сопротивление потоку газов, проходящих через сечение печи, и они равномерно проходят через всю высоту шахты. Каждая гранула содержит свое правильно отмеренное количество топлива, в результате чего имеет место

исключительно равномерное нагревание твердых частиц. В шахтных печах, необходимо применять топливо, обладающее низкой реакционной способностью, например металлургический кокс, для уменьшения потерь, вызываемых реакцией диоксида углерода с углеродом, над зоной горения. Такая реакция приводит к потерям в тепловых параметрах топлива и является источником нестабильности в работе печи. Считается, что уменьшение контакта газа с твердым топливом, когда топливо в гранулах, снижает указанный эффект. Так, в Австралии шахтная печь работает весьма успешно в течение многих лет, используя в качестве топлива бурый уголь - источник углерода, обладающий высокой реакционной способностью. Если шахтные печи, применяемые во всем мире, дают определенный эффект в самых различных диапазонах производительности печей - от 1 до 300 т/сут, то вращающиеся печи считаются эффективными, если их производительность составляет свыше 300 т/сут, или 100 000 т/год.

В Индии четыре организации считают себя разработчиками технологии для мини-заводов. Эти организации предлагают усовершенствованные конструкции шахтных печей в сочетании с системами подъемно-транспортного оборудования, измельчения и упаковки продукции, а также системами контроля за загрязнением. Организации предлагают "черновой" процесс, предусматривающий смешение сырьевых материалов до их измельчения и перемешивания. Конструкция, предлагаемая Ассоциацией по разработке новых технологий отличается от всех других, разработанных для мини-заводов, тем, что она предусматривает скорее перемешивание сырьевых материалов с топливными, чем их измельчение. В предложенном варианте уголь измельчается отдельно и смешивается с сырьевым материалом на стадии перемешивания (гомогенизации) вместо подачи в сырьевую мельницу. Такая технология требует применения гомогенизатора больших размеров, чем те, которые предусматриваются для других мини-заводов, однако более высокие капитальные затраты компенсируются более высокой гибкостью производственных процессов. Построенный близ г. Моганлалгани мини-завод использует местные залежи мергеля и включает роторную сушилку барабанного типа, позволяющую снизить содержание влаги в мергеле при его переработке на 8-20% и довести содержание ее до необходимых 0,5% на стадии измельчения. В 1981-1986г. в Индии

вступили в строй около 60 мини-заводов. по крайней мере еще 50 будут построены по специальным заказам. Компания "Сабу" осуществляет строительство заводов производительностью 20-30 т цемента в сутки, управление по развитию первостепенное внимание уделяет проблемам строительства заводов производительностью 50 и 100 т цемента в сутки. Оба вида указанных заводов хорошо зарекомендовали себя на практике.

Система, разработанная компанией «Сабу Энджиниэз», включает комплекс мероприятий, учитывающих все аспекты цементного производства, включая контроль за загрязнением окружающей среды, контроль качества выпускаемого цемента и сведения к минимуму затрат на обслуживание и ремонт оборудования. Считают, что ключом к успеху является осуществление тщательного контроля за производством и недопущение к нему лиц, не способных обеспечить надлежащую эксплуатацию оборудования.

Правительство Индии всячески содействует развитию строительства мини-заводов. Так, Индийский Банк осуществляет выдачу кредитов всем предпринимателям, приступающим к строительству мини-заводов. Финансирование предусматривается при соблюдении ряда положений, оговоренных в соответствующих инструкциях. Например, мини-завод должен разрабатывать месторождения известняка, разбросанные на прилегающей территории, а также располагаться там, где нельзя построить крупный цементный завод. Кроме того, мини-заводы должны иметь соответствующие местные рынки сбыта продукции, расположенные неподалеку, с целью снижения транспортных расходов. Как правило, в радиусе 200 км не должно быть ни одного крупного цементного завода. По возможности следует избегать концентрации таких небольших заводов.

Мини-заводы освобождены от уплаты некоторых налогов. Они пользуются 50%-й скидкой по акцизному налогу по сравнению с крупными предприятиями.

На рисунке 11.1 приведены инвестиционные затраты фирм "НЦБ" и "Сабу".

Затраты на производство
одной тонны цемента, руп./т

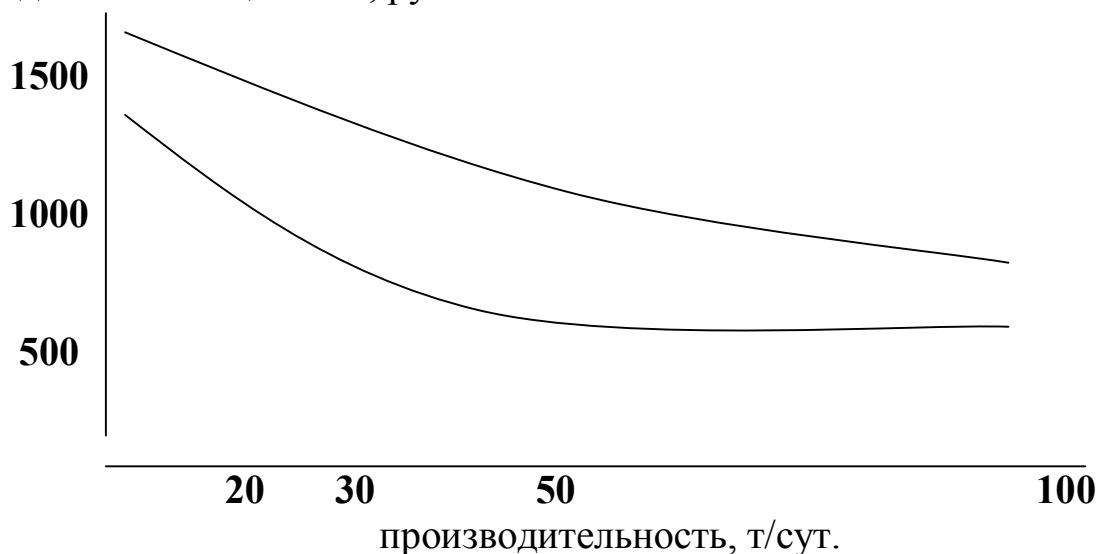


Рисунок 11.1 Капитальные затраты различных компаний

Минимальная производительность оборудования фирмы "Сабу" составляет 50 т/сут, тогда как производительность оборудования фирмы "НЦБ" – примерно 100 т/сут. Из диаграммы видно, что при более низкой производительности инвестиционные затраты в расчете на тонну продукции резко увеличиваются (отмечается подъем кривых). Оба вида оборудования указанных мини-заводов в экономическом отношении гораздо более эффективны, чем оборудование крупных цементных заводов. Производство одной тонны цемента на крупных заводах стоит 1050 рупий, тогда как на заводах, оборудованных установками фирмы "НЦБ" – всего 760 рупий за тонну, а на мини-заводах, оснащенных оборудованием фирмы "Сабу" незначительно выше.

Сеть мини-заводов пока еще не может составить сколь бы то ни было существенную конкуренцию крупным цементным заводам. При надлежащем оснащении их необходимым оборудованием и умелом управлении производством они могут служить весьма существенным дополнением крупных цементных заводов. Различие между этими двумя видами заводов состоит в основных технических характеристиках и применяемых технологиях. Эти различия указаны в таблице 11.1.

Стоимость цемента, производимого в шахтных печах мощностью 100 т/сут, не намного выше стоимости цемента,

производимого в сравнительно крупных вращающихся печах. Отсутствие проблем с рабочей силой содействует широкому распространению этого типа заводов. Что касается роста

Таблица 11.1 Сравнение использования ресурсов на малых и крупных цементных заводах Индии

Вид ресурсов	Малые заводы	Крупные заводы
Капитальные затраты	На 27% ниже в расчете на тонну продукции. Объем импорта – незначительный.	На 27% выше в расчете на тонну цемента, производимого ежегодно в течение всего срока функционирования завода Импорт 25%
Сырье	Небольшие объемы, которые легче добывать и транспортировать в ходе разработки карьеров. Карьеры располагаются сравнительно недалеко от заводов. Гибкость процесса смешивания позволяет использовать сырье различного качества.	Большие объемы: трудности в организации и обеспечения качества при разработке карьеров. Карьеры часто удалены от заводов, что значительно повышает транспортные затраты. Различные сырьевые материалы должны сортироваться до применения.
Энергия	Значительное потребление: 1000 – 1100 ккал тепла/кг клинкера. 120 кВт·ч на тонну цемента.	900 ккал/кг клинкера (750 ккал/кг в развитых странах). 100 – 110 кВт·ч/т (90 кВт·ч на тонну в развитых странах).
Рабочая сила	Стоимость - низкая. Квалификация - средняя. Производительность - 200 т/(чел · год).	Стоимость - высокая. Классификация - высокая. Производительность - 600 т/(чел · год).
Затраты на транспортировку материалов в Цементе	Большие, особенно при транспортировке коксовой мелочи. Низкие.	Большие, однако меньше чем у малых заводов. Высокие.
Управление	Частные предприятия – осуществление тщательного контроля, однако малая эффективность из-за отсутствия опыта.	Арендуемые предприятия – слабое обслуживание, высокие затраты на ремонт, высокие административные затраты

числа малых цементных заводов, то это способствует широкому распространению цементной промышленности по всей территории страны.

Несмотря на наличие широких возможностей использования местного сырья и рассредоточения по всей обширной территории, малые цементные заводы не могут заменить крупные цементные заводы, объем продукции которых весьма существен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артамонова М.В. Практикум по общей технологии силикатов./ Учебное пособие для ВУЗов. – М.: Стройиздат, 1996. –280 с.
2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1973. – 351 с.
3. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
4. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. –504 с.
5. Волженский А.В. Вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. - 476 с.
6. Волконский Б.В., Лойко Л.М., Лингузов К.Б., Морозов М.П. Производство цемента по сухому способу. – М.: Стройиздат, 1971. – 204 с.
7. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства.: Справочное пособие /Под ред. В.С. Горшкова, В.Г. Савельева, А.В.Абакумова. – М.: Стройиздат, 1994. – 534 с.
8. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Физико-химические методы исследования вяжущих веществ.- М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
9. Горшков В.С., Александров С.Е., Иващенко С.И., Горшкова И.В. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.
10. Гридчин А.М., Лесовик В.С., Погорелов С.А. и др. Лабораторный практикум по строительным материалам: Учеб. пособие. – Белгород, Изд-во БИИММАП, 2001. – 223 с.
11. Дуда В. Цемент. – М.: Стройиздат, 1981. – 463 с.
12. Ермаков В.И. Практикум по методам физико-химического исследования. /Учебное пособие. – М.: РХТУ, 2000. –80с.
13. Журавлев М.И., Фоломеев А.А. Механическое оборудование предприятий вяжущих материалов и изделий на их базе. – М.: Высшая школа, 1983. – 239 с.
14. Карибаев К.К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов. – Алма-Ата, Наука, 1980. – 336 с.
15. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера.- Красноярск, Стройиздат, -1994.–323 с.

16. Кожамуратов С.К., Таймасов Б.Т. Технология производства портландцемента. На каз. языке. – Алматы, Рауан, 1994. – 222 с.
17. Кравченко И.В., Кузнецова Т.В., Власова М.Т., Юдович Б.Э. Химия и технология специальных цементов. – М.: Стройиздат, 1979. – 208 с.
18. Кузнецова Т.В., Кудряшев И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
19. Мазуров Д.Я. Теплотехническое оборудование заводов вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1982. – 288 с.
20. Мирюк О.А., Ахметов И.С. Вяжущие вещества из техногенного сырья. – Рудный, РИИ. 2002. – 250 с.
21. Новые цементы / Под ред. А.А.Пащенко. – Киев, Будивельник, 1978. – 220 с.
22. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. 2-ое издание. – Киев, Вища школа, 1985. – 440 с.
23. Попов К.М., Каддо М.Б. Строительные материалы. – М.: Высшая школа, 2001. – 367 с.
24. Попов Л.М. Лабораторный контроль строительных материалов и изделий. Справочник. – М.: Стройиздат, 2001. – 320 с.
25. Потемкин Л.В. Методы исследования строительных материалов. Учебное пособие. – Шымкент, ЮКГУ, 1999. – 384 с.
26. Правила технической эксплуатации цементных заводов. – М.: Госстройиздат, 1987. – 252 с.
27. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1973. – 208 с.
28. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.
29. Синха С. Цементные мини-заводы./ Перевод с англ. И.Б.Палееса. – М.: Стройиздат, 1996. – 64 с.
30. Строительные материалы: Справочник. / Под ред. А.С. Болдырева, П.П.Золотова. – М.: Стройиздат, 1989. – 567 с.
31. Сулейменов С.Т., Абдувалиев Т.А., Вернер В.Ф. Основы физической химии силикатов и тугоплавких веществ. – Алма-Ата, Мектеп, 1989. – 102 с.
32. Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе. Изд. 3-е перераб. и допол. – М.: Высшая школа, 2000. – 304 с.

33. Таймасов Б.Т. Методические указания по дипломному проектированию цементных заводов для студентов специальности 39.08.01. Технология цемента –Шымкент, ЮКГУ, 1997. – 44 с.
34. Таймасов Б.Т., Есимов Б.О., Терехович С.В., Куралова Р.К. Цементы на основе техногенных отходов и магматических пород. - Шымкент, Изд-во NORIS, 2002. – 163 с.
35. Таймасов Б.Т., Лысенко В.Г. ПАВ в производстве специальных цементов. – Чимкент, КазХТИ, 1991. –109 с.
36. Таранухин Н.А., Алексеев Б.В. Справочник молодого рабочего цементного производства. – М.: Высшая школа, 1990. – 175 с.
37. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ.- Мир, 1996. – 560 с.
38. Теория цемента /Под ред. А.А.Пашенко. – Киев, Будивельник, 1991. –168 с.
39. Терехович С.В., Сейтжанов С.С., Естемесов З.А. и др. Твердение и свойства пуццолановых цементов. – Алматы, ЦЕЛСИМ, 2001. – 395 с.
40. Худякова Т.М., Вернер В.Ф. Вяжущие материалы из щелочесодержащего и магнезиального некондиционного сырья и отходов промышленности Юга Казахстана. – Шымкент, Тип. ЮКГУ, 2002. – 162 с.
41. Цементы из базальтов/ Под ред. А.А.Пашенко.- Киев, Наукова думка, 1983. -192 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Введение	3
Глава 1 Классификация вяжущих веществ, цементов и добавок	9
Глава 2 Портландцемент. Сырьевые материалы	14
2.1 Состав портландцементного клинкера	15
2.2 Сырьевые материалы для производства портландцемента	25
2.3 Комплексное использование сырья и техногенных продуктов. Нетрадиционные виды сырья	29
2.4 Методы расчета сырьевых смесей. Расчеты смесей на ПЭВМ	35
Глава 3 Технология приготовления сырьевых смесей	43
3.1 Способы производства клинкера	43
3.2 Добыча и транспортировка сырья	45
3.3 Дробление сырьевых материалов	48
3.4 Измельчение сырьевых материалов при сухом способе	59
3.5 Измельчение сырьевых материалов при мокром способе	63
3.6 Корректировка и усреднение сырьевых смесей	67
3.7 Свойства сырьевых шламов	76
Глава 4 Обжиг сырьевой смеси и получение клинкера	84
4.1 Термические превращения сырьевых компонентов шихты	84
4.2 Реакции в твердом состоянии	90
4.3 Реакции, протекающие с участием жидкой фазы	93
4.4 Влияние различных технологических факторов на процессы обжига клинкера	101
4.5 Печи мокрого способа	133
4.6 Печи сухого способа производства	147
4.7 Охлаждение клинкера	157
4.8 Новые способы производства клинкера	163
4.9 Малоэнергоемкие ресурсосберегающие и безкарьерные технологии производства портландцемента	167
4.10 Пути интенсификации процесса обжига клинкера	182
4.11 Топливо в производстве клинкера	185
4.12 Футеровка вращающихся печей	188

4.13 Пути коренного совершенствования технологии производства портландцемента	192
4.14 Технологические схемы производства портландцемента по мокрому и сухому способам	197
Глава 5 Помол клинкера и добавок	203
5.1 Измельчение в барабанных мельницах	203
5.2 Схемы помола, применяемые в цементной промышленности	207
5.3 Помол цемента в замкнутом цикле	208
5.4 Хранение и отгрузка цемента потребителю	213
Глава 6 Автоматизация технологических процессов, технологический контроль и паспортизация продукции	215
6.1 Автоматизация технологических процессов	215
6.2 Технологический контроль производства цемента	226
6.3 Паспортизация продукции	233
Глава 7 Экология, охрана окружающей среды и техника безопасности	235
7.1 Охрана труда и техника безопасности	235
7.2 Экология и защита окружающей среды от загрязнения	237
Глава 8 Гидратация и твердение портландцемента	241
8.1 Химические реакции гидратации клинкерных минералов с водой	241
8.2 Физико-химические процессы гидратации портландцемента	252
8.3 Физическая структура цементного теста и камня	258
8.4 Влияние различных технологических факторов на гидратацию и твердение портландцемента	263
Глава 9 Коррозия цементного камня и бетона	268
9.1 Физическая коррозия	268
9.2 Химическая коррозия	271
Глава 10 Строительно-технические свойства портландцемента	279
Глава 11 Производство цемента на мини-цементных заводах	288
Литература	294
Оглавление	297

Загружено с сайта www.procement.com –Цемент и технология
цемента