



Лекция

Физико-химические основы получения минеральных вяжущих и изделий на их основе

по дисциплине **«Общая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»**
(направление подготовки **18.03.01 – «Химическая технология»**)
профиль подготовки **«Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»**)
(курс 3, семестр 6, лекции -18, лабораторные занятия – 72, СРС – 63)

Хузиахметов Р. Х., проф. каф. Технологии неорганических веществ и материалов

Казань -2020



Цели освоения дисциплины

- а) формирование знаний об основных видах сырьевых материалов, используемых в силикатной промышленности и способы их подготовки;
- б) формирование у бакалавров знаний об основных стадиях в технологии стекла, керамики, вяжущих веществ, их общность и различие;
- в) изучение сущности процессов, протекающих при формовании, сушке и высокотемпературной обработке сырьевых материалов

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

Знать:

- а) основные понятия – сырье (природное, синтетическое, техногенное); кремнеземистое, алюмосиликатное, карбонатное, глиноземистое, сульфатное сырье; основное вещество и примеси; сушка; обжиг; формование, дробление и измельчение; грохочение и классификация; обогащение сырья;
- б) методы и способы подготовки сырья;
- в) основные стадии получения стекла, керамики и вяжущих материалов;
- г) физико-химические основы процессов, протекающих при производстве силикатных материалов (дробление, измельчение, формование, сушка, обжиг, плавление, дополнительная обработка изделий).

2) Уметь:

- а) применять полученные теоретические и практические знания во время изучения последующих дисциплин по профилю;
- б) проводить химический анализ, синтез и испытания полученных материалов,
- в) получить стандартные минеральные вяжущие по известной технологии
- г) самостоятельно обрабатывать результаты с помощью соответствующих компьютерных программ

3) Владеть:

- а) навыками проведения химического анализа основных сырьевых материалов;
- б) навыками расчета сырьевых смесей (шихт);
- г) методами оценки физико-химических показателей основных видов тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (стекла, керамики и бетонов);
- г) методикой обработки полученных результатов;
- д) навыками по компьютерной визуализации и мультипликации результатов.



Разделы ОТТНСМ	Тема лекционного занятия
Вводная лекция	Тема 1. Технология основных силикатных и композиционных материалов – керамика, стекло и изделия на основе минеральных вяжущих (гипсовые изделия, силикатный кирпич, цемент Сореля, бетон): основные понятия и определения, общее и отличия; Тема 2. История развития и современное состояние производства ТНСМ в России (достижения, проблемы)
Сырье для производства ТНСМ	Тема 3. Минеральное сырье для производства силикатных и композиционных материалов –добыча минерального сырья на месторождениях- карьерах по добыче песка, глины и карбонатов –первичная подготовка сырья на месте добычи (дробление, классификация, обогащение и т.д.) Тема 4. Техногенное сырье и отходы других производств (производства, виды отходов, состав и т.д.)
Общие способы подготовки минерального сырья	Тема 5. Способы подготовки минерального сырья для производства ТНСМ -подготовка минерального сырья (дробление, сушка, помол, классификация, обогащение и т.д.) –особенности подготовка техногенного сырья
Общие стадии получения ТНСМ	Тема 6. Общие стадии получения ТНСМ -дробление, – приготовление шихты, -формование, -тепловая обработка -механическая обработка изделий
Физико-химические основы получения силикатных материалов	Тема 7. Физикохимия процессов получения минеральных вяжущих и изделий на их основе (варка, гидротермальная обработка, спекание, разложение, плавление) Тема 8. Физикохимия процессов получения стекла и керамики
Основные отходы производств	Тема 9. Основные отходы производств (виды, ПДК, ПДВ, общая масса) и влияние их на окружающую среду

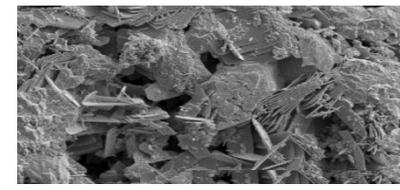
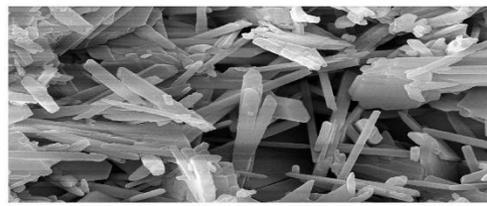
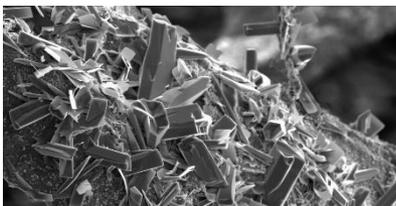
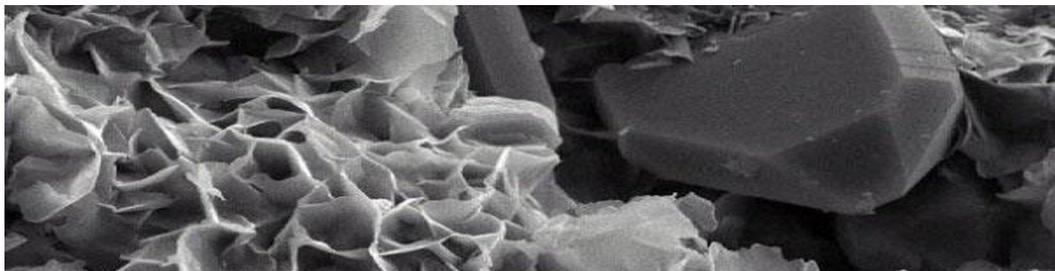
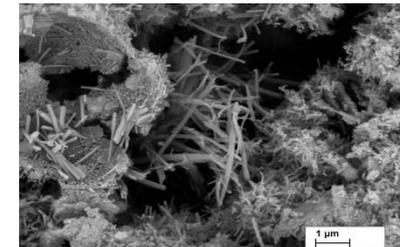
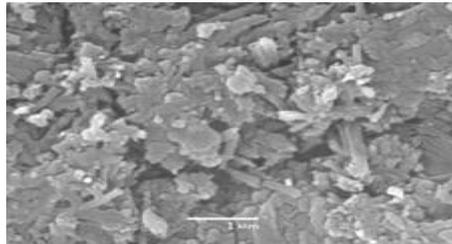
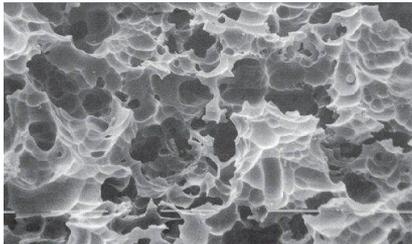
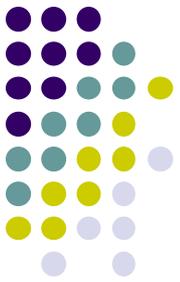


Разделы ОТТНСМ	Наименование лабораторной работы
Вводная лекция	1. Подготовка исходного сырья (отбор минерального сырья на месторождениях - карьерах по добыче песка, глины, карбонатов и подготовка лабораторной пробы: сушка, дробление, квартование.) 2. Первичная оценка качества исходного сырья (определение влажности, потерь при прокаливании, водопоглощения и т.д.)
Сырье для производства ТНСМ	3. Химический анализ глины 4. Химический анализ песка 5. Химический анализ карбонатных пород 6. Химический анализ добавок (минеральных и техногенных)
Общие способы подготовки минерального сырья	7. Определение дисперсности основных видов сырья (песка, глины, карбонатов) 8. Определение дисперсности основных видов добавок минерального и техногенного сырья (фосфогипс, пирит, боксит и т.д.) 9. Определение плотности основных видов сырья
Общие стадии получения ТНСМ	10. Определение плотности добавок (минерального и техногенного сырья) 11. Определение прочности основных видов сырья 12. Определение прочности добавок (минерального и техногенного сырья)
Физико-химические основы получения силикатных материалов	13. Терморазложение глины при спекании 14. Терморазложение гипса при варке 15. Терморазложение карбонатов при обжиге (известняк, магнезит, доломит) 16. Гидратация гипсовых вяжущих 17. Гидратация известковых вяжущих 18. Гидратация магнезиальных вяжущих в растворах солей магния 19. Гидратация портландцемента
Основные отходы производств	20. Дисперсность пыли различных производств ТНСМ (цемента, извести, алебаstra и т.д.) 21. Плотность пыли различных производств ТНСМ

Примечание. Лабораторные работы выполняются с использованием лишь 1 вида сырья (гипса, известняка, доломита и т.д.)

Основные вопросы

1. Физикохимия процессов получения воздушных вяжущих
2. Физикохимия процессов получения гидравлических вяжущих
3. Материальный баланс получения воздушных вяжущих
4. Блок-схема получения минеральных вяжущих
5. Технологические схема получения минеральных вяжущих



Основные термины в технологии минеральных вяжущих



Наименование	Определение
Вещество	- одна из форм материи (состоящая из фермионов или содержащий фермионы наряду с бозонами), обладающая массой покоя (обычно состоит из частиц, среди которых чаще всего встречаются электроны, протоны и нейтроны).
Вяжущее	- порошкообразные материалы, которые при смешивании с жидким компонентом (преимущественно водой) и наполнителем образует пластическую массу, превращающуюся в искусственный камень.
Материал	- исходный предмет труда, потребляемый для изготовления изделия
Изделие	- любой предмет или набор предметов производства, подлежащих изготовлению на предприятии
Керамика	(греч. κέρραμος - глина) - изделия из неорганических материалов (например, глины и их смесей с минеральными добавками), изготавливаемые под воздействием высокой температуры с последующим охлаждением
Сырье	- первичный или вторичный материал, используемый для производства продукции
Шихта	- порошкообразная твердая смесь сырья
Шлам	водная суспензия сырья или шихты
Гидравлическая активность	способность порошка твердеть при взаимодействии с водой, т.е. проявлять вяжущие свойства.
Затворение -	смешение порошка вяжущего с водой.
Тесто	пластичная масса, получаемая при тщательном перемешивании порошка вяжущего с водой
Заполнители	- инертные непластичные природные или искусственные материалы, вводимые в тесто. (песок, крупные заполнители - щебень, гравий).
Портландит	- очень редкий минерал- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, впервые обнаружен в 1933 г. в Северной Ирландии и назван по сходству с продуктами гидратации портландцемента
Портландцемент	- гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путём совместного помола цементного клинкера, гипса и добавок (запатентован в Англии Джозефом Аспдином в 1824 г, назван по имени острова Портленд в Англии, т.к. получаемый с его добавками бетон по цвету похож на добываемый там природный камень)
Строительный раствор	тщательно усредненная смесь вяжущего, воды и мелкого заполнителя (песка), обычно 1:3.
Стекло	- твёрдый аморфный материал, полученный в процессе переохлаждения расплава (характерна обратимость перехода из жидкого состояния в метастабильное, неустойчивое стеклообразное)
Ситаллы	- стеклокристаллические материалы, полученные объёмной кристаллизацией стёкол и состоящие из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределённых в стекловидной фазе
Бетон -	тщательно перемешанная масса, смесь = вяжущее+вода+заполнитель = 1:3:5 (обычно заполнитель - мелкий и крупный).
Водопотребность	минимальное количество воды в тесте, которое обеспечивает его пластичность и удобоукладываемость (вода : вяжущее, %)
Нормальная густота	минимальное количество воды в тесте, которое обеспечивает его пластичность и удобоукладываемость (НГ = вода : (вода+вяжущее), %)
Водоцементное отношение	характеристика, применяемая к растворам и бетонам (Водоцементное отношение =вода : цемент, %)
Схватывание	процесс, в результате которого тесто теряет свою пластичность.
Начало схватывания	время от момента затворения до момента, когда тесто начинает терять пластичность.
Конец схватывания -	- время от момента затворения до момента, когда тесто полностью теряет пластичность.
Прочность ВМ	- сопротивление разрушающему действию. (на сжатие, растяжение, изгиб)
Предел прочности	максимальная нагрузка, которую может выдержать материал без разрушения при данном виде деформации (МПа)
Марка вяжущего	- предел прочности на сжатие стандартных образцов, приготовленных по стандартной методике (по ГОСТ).
Цемент	вяжущее вещество, твердеющее при смешивании с другим веществом за счет химического взаимодействия с ним
Клинкер	- полупродукт, получаемый в виде гранул при обжиге измельченной смеси известняка и глины (при дроблении клинкера получается цементный порошок).

1. Физикохимия процессов получения минеральных вяжущих

Основные виды силикатных материалов

1 - минеральные вяжущие материалы, 2 - стекло и ситаллы, 3 - керамика

Основные виды минеральных вяжущих материалов
воздушные вяжущие, гидравлические вяжущие

Общие и отличительные стадии производства силикатных материалов



Вяжущие материалы	Керамика	Стекло и ситаллы
1.подготовка исходных компонентов (карбонаты, брусит, глина и добавки)	1.подготовка исходных компонентов (глина и добавки)	1.подготовка исходных компонентов (песок кварцевый и добавки)
2.измельчение грубое (дробление) и тонкое (помол)	2.измельчение грубое (дробление) и тонкое (помол)	2.смешивание и гомогенизация
3.смешивание и гомогенизация	3. смешивание и гомогенизация	3.тепловая обработка (плавление)
4.тепловая обработка (спекание)	4.формование полуфабриката	4.охлаждение
5.охлаждение	5.удаление временной связки (сушка)	5. Формование изделия
6.размол	6.тепловая обработка (спекание)	6.тепловая обработка (отжиг, закалка, ситаллизация)
	7.охлаждение	7.дополнительная обработка изделий



Общие и отличительные стадии производства минеральных вяжущих

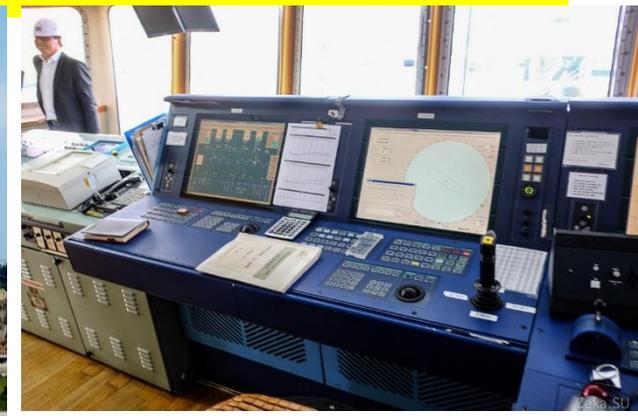
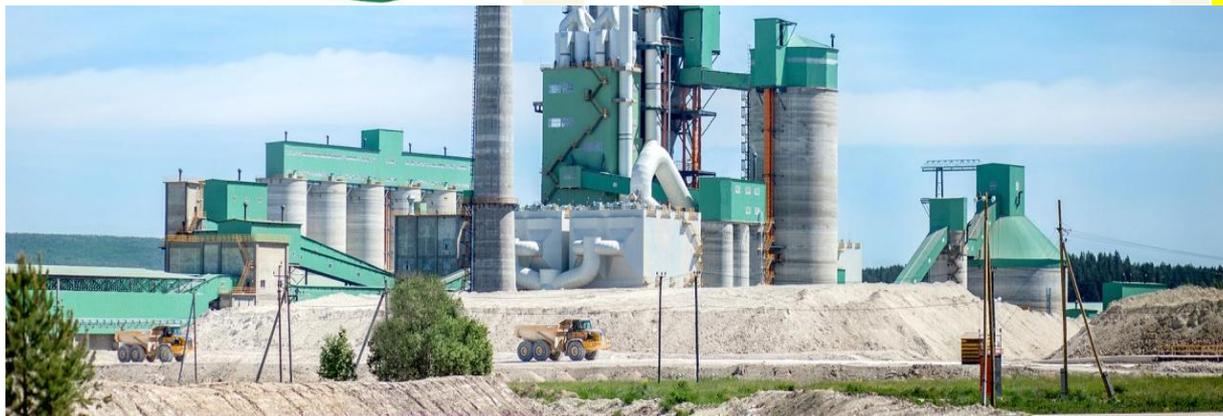
Гипсовое воздушное вяжущее	Известковое воздушное вяжущее	Гидравлическое вяжущее
1. подготовка исходных компонентов (гипс)	1. подготовка исходных компонентов (известняк, магнезит, доломит)	1. подготовка исходных компонентов (известняк, глина)
2. измельчение грубое (дробление)	2. измельчение грубое (дробление)	2. измельчение грубое (дробление)
3. Измельчение порошка гипса тонкое (помол)	3. тепловая обработка кусков («обжиг» до разложения – 900 ⁰ С)	3. измельчение порошка известняка и глины (помол)
4. тепловая обработка («варка» – 125 ⁰ С)	4. охлаждение	4. гомогенизация с корректирующими добавками



дробление



5. тепловая обработка («спекание» – 1300⁰С)



Основные тепловые процессы в технологии силикатных материалов



Обжиг или тепловая обработка — основной процесс в производстве силикатных материалов

Основные виды тепловой обработки

- «варка» при 120-200⁰С (гипс)
- «автоклавная обработка» в паровоздушной среде при 120-200⁰С (силикатный кирпич)
- «спекание» при 800-1200⁰С (керамика)
- «терморазложение» при 1000-1200⁰С (известь)
- «спекание» при 1300-1400⁰С (гидравлическое вяжущее)
- «плавление» при 1000-1300⁰С (стекло)

Основное уравнение теплопередачи

количество теплоты, передаваемое обжигаемому материалу $Q = \kappa F \Delta t_{\text{ст}} \tau$

(Q — тепловой поток, κ — коэффициент теплопередачи, F — поверхность теплообмена, $\Delta t_{\text{ст}}$ — средняя разность температур, τ — время)

Способы передачи тепла



Основной закон передачи тепла теплопроводностью (закон Фурье): $Q = \lambda F \tau dT/dH$

(количество теплоты Q , передаваемое за время τ посредством теплопроводности через элементарную поверхность (нормальную к направлению теплового потока), пропорционально температурному градиенту dT/dH , поверхности F и времени τ)

λ — коэффициент теплопроводности - количество теплоты, проходящей в единицу времени через единицу поверхности теплообмена при падении температуры на 1⁰С на единицу длины нормали к изотермической поверхности).

Основной закон конвективного теплообмена (закон Ньютона): $dQ = \alpha dF (t_{\text{ст}} - t_{\text{м}}) dt$

(количество теплоты dQ , отдаваемое за время dt стенке dF , имеющей температуру $t_{\text{ст}}$ материалу с температурой $t_{\text{м}}$ прямо пропорционально dF и разности $(t_{\text{ст}} - t_{\text{м}})$).

(α — коэффициент теплоотдачи, характеризующий количество теплоты, передаваемое от 1м² стенки к материалу в течение 1с при разности температур между ними, равной 1⁰С).

Лучистый теплообмен — общее количество теплоты, излучаемое поверхностью в единицу времени $Q = \alpha_{\text{л}} \Delta t$

(часть тепловой энергии превращается в лучистую и распространяется в виде эл/магнитных колебаний со скоростью света.

($\alpha_{\text{л}} = \epsilon_{\text{н}} c_0 [(T_1 / 100)^4 - T_2 / 100)^4] / (T_1 - T_2)$ при $\epsilon_{\text{н}}$ — приведенная степень черноты излучающего и воспринимающего излучение тел; c_0 — коэффициент излучения абсолютно черного тела; $T_1 - T_2$ — абсолютная температура тел, К).

В реальных условиях теплота передается **комбинированным** способом

— теплопередача или конвекция - преобладает при низких температурах

— излучение - преобладает при высоких температурах

(при 1200-1700⁰С излучение - до 95 %)



Основные реакции получения гипсовых воздушных вяжущих

CaSO_4 (ангидрит), $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ («бассанит»), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс, ПР = $2,5 \cdot 10^{-5}$)



Температура, °С	продукт термообработки	Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж
105-135	«полуобожженный гипс»	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (Ж) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (г)	+17 +83
170–200	«обезвоженный полугидрат»	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 0,5 \text{H}_2\text{O}$	
220–300	«растворимый» ангидрит	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$ (р)	
>400	«нерастворимый» (не схватывающийся) ангидрит	CaSO_4 (р) \rightarrow CaSO_4 (нр)	
900-1000	- «схватывающийся»	$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	

условия получения $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ при $T > 100^\circ\text{C}$ при кипячение в растворах солей

(вода удаляет в жидком состоянии и не вызывает разрыхления или разрушения зерен, что обеспечивает плотную упаковку и гладкий рельеф поверхности кристаллов)

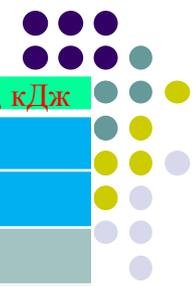
условия получения $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ при $T > 100^\circ\text{C}$ в воздушной среде (вода выходит в виде пара, что приводит к диспергированию зерен образованию шероховатой поверхности, кристаллы тем меньше, чем ниже давление водяного пара и выше температура)

Растворимость $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ больше (скорость гидратации – также больше)

Водопотребность $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ равно 50-70 %, $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ – 30-45 % (прочность выше)



Основные реакции получения известковых воздушных вяжущих



Температура, °С	продукт термообработки	Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж
	Обжиг брусита		
300-400	Брусит строительный обожженный БСО	$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$	
	Обжиг карбонатного сырья		
400-500	известь магниевая	$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	116
900-1000	Известь кальциевая	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	178
700-800	Доломит каустический	$MgCO_3 * CaCO_3 \rightarrow (MgO + CaCO_3) + CO_2$	112
800-900	Доломитовый цемент	$MgCO_3 * CaCO_3 \rightarrow (MgO + CaO + CaCO_3) + m CO_2$	
900-1000	Доломитовая известь	$MgCO_3 * CaCO_3 \rightarrow (MgO + CaO) + 2CO_2$	
	Побочные реакции при обжиге		
	Двухкальциевый силикат	$2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4$ (алит $2CaO * SiO_2$ или C_2S)	
	трехкальциевый силикат	$3CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_3SiO_5$ (белит $3CaO * SiO_2$)	
	кальциевый феррит	$CaO + Fe_2O_3 \rightarrow CaFe_2O_5$ (условно $CaO * Fe_2O_3$)	
	кальциевый алюминат	$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaAl_2O_6$ (условно $CaO * Al_2O_3$)	

Брусит

Доломит

Известняк



Основные параметры обжига известняка (получение извести кальциевой)

- Температура разложения $CaCO_3$ - $900^\circ C$ ($P_{CO_2} = P_{атм}$)
- время обжига определяется размеров частиц
- (скорость перемещения зоны диссоциации $CaCO_3$ по куску: при $900^\circ C$ — 2 мм/ч, при $1100^\circ C$ — 14 мм/ч)

Основные критерии обжига $CaCO_3$

- степень обжига $CaCO_3$, % (оптимум 95-100 %)
- содержание активного CaO (CaO аморфный - н.м. 90 %)
- содержание пережога или неактивного CaO (CaO кристаллический - н.б. 5 %)
- содержание недожога (CaO в виде остаточного $CaCO_3$) - н.б. 5 %

Основные критерии обжига обжига доломита (получение каустического доломита)

- степень обжига $MgCO_3$, % (оптимум 95-100 %)
- содержание активного MgO (MgO аморфный - н.м. 90 %)
- содержание пережога или неактивного MgO (MgO кристаллический - н.б. 5 %)
- содержание недожога (MgO в виде остаточного $MgCO_3$) - н.б. 5 %

2. Физикохимия процессов получения гидравлических вяжущих

Портландцемент — вид гидравлического цемента в виде порошка (алюминаты кальция и железа, силикаты кальция)

Клинкер - (голланд. *klinken* - звенеть) - полупродукт, получаемый в виде гранул при обжиге измельченной смеси известняка и глины (при дроблении клинкера получается цементный порошок).

CaSiO_3 - метасиликат кальция («воластонит»), $T(\text{пл}) = 1544^\circ\text{C}$;

Ca_2SiO_4 - метасиликат кальция («шенноит», «кальциооливин»)

$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ - пиросиликат кальция («ранкинит»)

Основные реакции получения гидравлических вяжущих

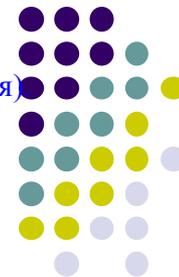
Температура, °C	продукт спекания	Реакция
900-1000	Известь кальциевая	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
700-800	«Алит» - двухкальциевый силикат	$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}*\text{SiO}_2$ (условно сокращенно C_2S)
800-900	«Белит» - трехкальциевый силикат	$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO}*\text{SiO}_2$ (условно C_3S)
900-1000	трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO}*\text{Al}_2\text{O}_3$ (условно C_3A)
1200-1300	Алюмо-железно-кальциевый силикат	$4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO}*\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{Fe}_2\text{O}_3$ (условно C_4AF)

Технологические зоны	t, °C	Процессы и реакции	Затрата тепла
Испарения (50-60 % длина печи)	~ 100-200	Удаление гигроскопической влаги.	~ 35 %
Подогрев, и дегидратация (50-60 % длина печи)	200 - 600	- сгорание органики, дегидратация и разложения глин - обезвоживание и распад на оксиды водных алюмосиликатов.	
Декарбонизация (20-25 % длина печи)	900 -1200	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	~ 30 -35 %
экзотермические реакции (7-10 % длина печи)	1200-1300	образование C_2S , C_3A , C_4AF	
Спекание (10-15 % длина печи)	1300 -1450	частичное плавление материала (20-30 % веществ).	
Охлаждение (2-4 % длина печи)	1300- 1000	Кристаллизация клинкера, образование стекла Твердофазные реакции	

(при повышении температуры колебательные движения атомов и ионов в кристаллических решетках твердых веществ достигают такой интенсивности, что становится возможным «отрыв» ионов (атомов) от положения равновесия в данном узле решетки и переход их в новое положение как внутри решетки, так и вне решетки - в результате происходит обмен атомами и ионами между веществами с образованием новых соединений)

Стадии спекания клинкера:

- **плавление и растворение** (переход продуктов твердофазовых реакций из твердой фазы в жидкую).
- **диффузия ионов** (перемещение в растворе ионов реагирующих компонентов к местам образования новых твердых фаз).
- **кристаллизация алита** (C_2S), образование твердых фаз из расплава



3. Материальный баланс получения воздушных вяжущих

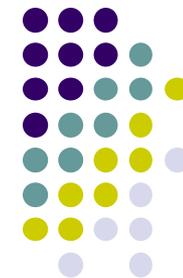
По закону сохранения массы количество веществ, поступающих на переработку, равно количеству веществ, получаемых в результате переработки)

$$\Sigma G_{\text{нач}} = \Sigma G_{\text{кон}} + G_{\text{пот}}$$

-материальный баланс на 1 операцию - для периодических процессов

-материальный баланс за единицу времени - для непрерывных процессов

Виды материального баланса – на 1 аппарат, на часть аппарата, по всем компонентам, по 1 компоненту



Пример 1 Материальный баланс получения гипса строительного (реакция типа $A = B + C$)

1	B	C	D	E	F	G	J
2	Дано:	Производительность по гипсу (сырье), кг					1000
3		Содержание примесей: (в гипсе), %					5
4		в угле, %					6
5		в воздухе (эвентиль), %					70
7	Mв (с учетом молей) =			172		145	27
8	Mв (в граммах)=			172		145	27
9	Реакция (суммарная)			$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	=	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	+ $1,5\text{H}_2\text{O}$
10	Mв (в граммах)=	12		32		44	
11	Реакция (суммарная)	C+		O,	=	CO,	
12		ПРИХОД				РАСХОД	
13		масса, кг		%		масса, кг	%
14		сырье	вещество	примесь		Продукты	Компоненты
15	1. Гипс	1000		80,5	1. Гипс строительный	852	68,6
16	в т.ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		950	76,4	в т.ч. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	801	64,4
17	примеси 1 (т)		50	4	примеси 1 (т)	50	4
18	2. Уголь	18,7		1,5	примеси 2 (т)	1	0,1
19	в т.ч. C		18	1,4			
20	примеси 2 (т)		1	0,1	2. Газы	391	31,4
21	3. Воздух	224		18	в т.ч. H_2O	149	12
22	в т.ч. O_2		47	3,8	в т.ч. CO_2	65	5,2

Материальный баланс получения воздушных вяжущих



Пример 2 Исходные данные и основная реакция получения извести (реакция типа A = B + C)

1	B	C	D	E	F	G	J
2							
3	Дано:	Производительность по магнезиту (сырье), кг					1000
4		Содержание примесей: (в магнезите), %					6
5	Ответ:	Реальный выход извести, кг				509	
7	Mв (с учетом молей) =			100	40	44	
8	Mв (в граммах)=			100	56	44	
9	Реакция (суммарная)			CaCO_3	=	$\text{CaO} +$	CO_2

Материальный баланс

11	ПРИХОД				РАСХОД			
12	масса, кг			%	масса, кг			%
13	сырье	вещество	примесь		Продукты	Компоненты		
14	1. Известняк	1000		100,0	1. Известь	508		50,7
15	в т.ч. CaCO_3		940	94,0	в т.ч. CaO		447,6	44,7
16	примеси 1 (т)			60	примеси 1 (т)		60	6,0
17					2. Газы	492,38		49,2
18					в т.ч. CO_2		492,3	49,2
19	Сумма, кг	1000	940	60	Сумма, кг	1000	1000	
20	Сумма, %			100,0	Сумма, %			100

Материальный баланс получения воздушных вяжущих



Пример 3 Исходные данные и основная реакция получения каустического доломита (реакция типа $A = B + C + D$)

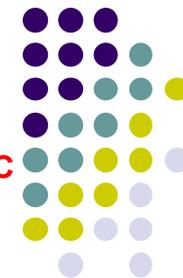
1	B	C	D	E	F	G	J
2							
3	Дано:	Производительность по доломиту (сырье), кг					1000
		CaO, %					18,6
		MgO, %					18,6
		Потери при прокаливании (ППП), %					42,2
4							11,4
7	Mв (с учетом молей) =		184		40	100	44
8	Mв (в граммах) =		184		40	100	44
9	Реакция (суммарная)		$MgCO_3 * CaCO_3$	=	MgO +	CaCO ₃	CO ₂

Материальный баланс

11		ПРИХОД			РАСХОД			
12		масса, кг		%		масса, кг	%	
13		сырье	вещество	примесь		Продукты	Компоненты	
14	1. Доломит	1000			100,0	1. КД	795	79,5
15	в т.ч. MgCO ₃		391		39,1	в т.ч. MgO	186	18,6
16	в т.ч. CaCO ₃		496		49,6	в т.ч. MgCO ₃	0	0
	примеси 1 (т)			113	11,3	в т.ч. CaCO ₃	496	49,6
17						примеси 1 (т)	113	11,3
18						2. Газы	205	20,5
						в т.ч. CO ₂	205	20,5
19	Сумма, кг	1000	887	113		Сумма, кг	1000	1000
20	Сумма, %				100,0	Сумма, %		100

Материальный баланс получения воздушных вяжущих

Пример 4 Исходные данные и основная реакция получения магнезии (реакция типа A = B + C)

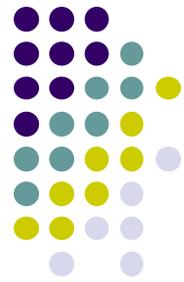


1	B	C	D	E	F	G	J
2							
3	Дано:	Производительность по магнезиту (сырье), кг					1000
4		Содержание примесей: (в магнезите), %					6
5	Ответ:	Реальный выход магнезии, кг			510		
7	Mв (с учетом молей) =		84	40	44		
8	Mв (в граммах)=		84	40	44		
9	Реакция (суммарная)		MgCO ₃	=	MgO +	CO ₂	

Материальный баланс

11	ПРИХОД				РАСХОД			
12	масса, кг			%	масса, кг			%
13	сырье	вещество	примесь		Продукты	Компоненты		
14	1.Магнезит	1000		100,0	1.Магнезия	508		50,7
15	в т.ч. MgCO ₃		940	94,0	в т.ч. MgO		448	44,7
16	примеси 1 (т)			60	примеси 1 (т)		60	6,0
17					2. Газы	492		49,2
18					в т.ч. CO ₂		492	49,2
19	Сумма, кг	1000	940	60	Сумма (кг)	1000	1000	
20	Сумма (%)			100,0	Сумма (%)			100

4. Блок-схема получения минеральных вяжущих



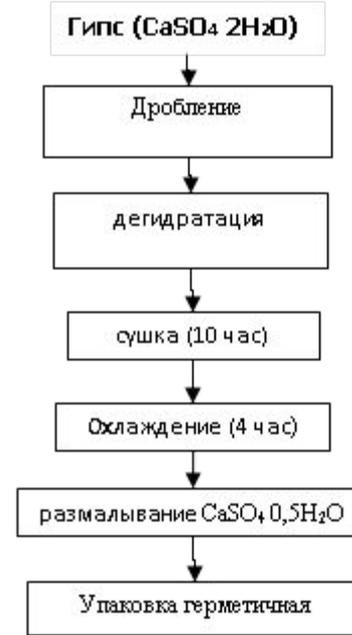
Получение гипсовых воздушных вяжущих

1. Дробление → Помол → Варка (низкообжиговый гипс в котлах, сухое сырье).
2. Дробление → Сушка → Помол → Варка (низкообжиговый гипс в котлах, при влажности больше 1 %)
3. Дробление → (Сушка + Помол) → Варка (низкообжиговый гипс в котлах, совместный помол)
4. Дробление → Помол → Варка → помол (низкообжиговый гипс в котлах, вторичный помол $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)
5. Дробление → (Сушка+Помол) → Варка → Помол (низкообжиговый гипс в котлах, вторичный помол $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)
6. Дробление → Обжиг → Помол (низко- и высокообжиговый гипс в сушильных барабанах)
7. Дробление → (Обжиг + Помол) (совместный помол и обжиг)
8. Дробление → Запаривание → Помол (высокопрочный гипс $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)

Схема получения $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в воздушной среде



Схема получения $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в водной среде



Марка гипсовых вяжущих

(величина прочности при сжатии образцов-балочек 40x40x160 мм через 24 ч после затвердения водой)

Пример, для гипса с прочностью 5,2 МПа, начало и конец схватывания 5 мин и 9 мин, остаток на сите 9 % Г — 5А II

Обозначение марки	Г - 2	Г - 4	Г - 6	Г-10	Г - 16	Г - 22	Г - 25
- Прочность при сжатии, мин МПа	2	4	6	10	16	22	25
- Прочность при изгибе, мин МПа	1,2	2	3	4,5	6	7	8

Получение известковых воздушных вяжущих



Виды извести:

- известь негашеная комовая (CaO, «известь-кипелка») ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$)
- известь негашеная молотая
- известь гидратная ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, «пушонка»)
- известковое тесто
- известковое молоко

Классификация известковых вяжущих по *пластичности*

– жирная известь, тощая известь (мелкие зерна на ощупь)

Классификация известковых вяжущих по *содержанию MgO*

кальциевая - до 5% MgO, магнезиальная - 5-20% MgO, доломитовая - 20-40% MgO (теорет. 41,6% MgO+58,3%CaO)

Схема получения извести



Схема получения каустического доломита



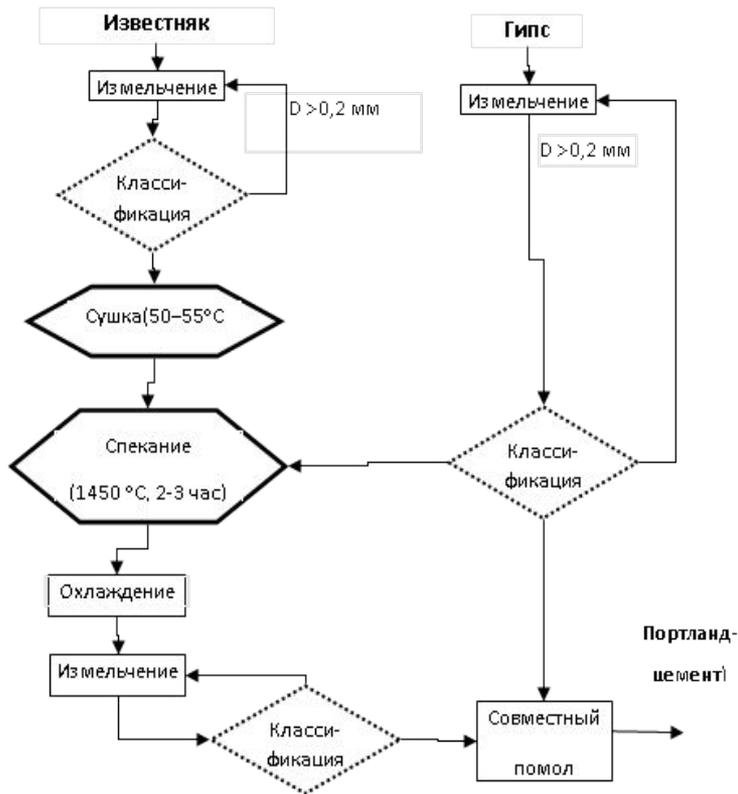
Схема получения гидратной извести



- получение «пушонка» - 0,32 кг воды / кг CaO
- получение «теста» - 2,5 кг воды / кг CaO (влажность «теста» - 50%)

Показатели	Сорта негашеной извести			Сорта гашеной извести	
	1	2	3	1	2
1. Сумма активных CaO + MgO, %	90	80	70	67	60
2. непогашенные частицы, %	7	10	12		

Получение гидравлического вяжущего (портландцемента)



Состав портландцементного клинкера характеризуется:

- содержанием оксидов CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 и т.д.
- (в сырьевой смеси условно C_0, A_0, F_0, S_0 ; в готовом продукте условно C, A, F, S)
- содержанием минералов клинкера (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF).
- значениями коэффициентов насыщения (КН), силикатного и глиноземного модуля;

$$\text{КН} = C_0 - 1,65 A_0 - 0,35 F_0 / 2,8 S_0;$$

$$n = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3), \quad p = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Методика расчета состава сырьевой смеси (по значениям КН, n, p)

- число сырьевых компонентов должно быть больше на единицу, чем число заданных характеристик (если задан КН, смесь составляется из 2-х компонентов, если заданы КН и n, то смесь составляется из 3-х);
- для удобства расчетов состав сырьевых материалов приводят к сумме, равной 100
- для упрощения расчетов содержания одного из компонентов принимается равным 1

Расчет смеси «известняк+глина»

Состав сырья

Компоненты	Щелочные оксиды				Кислотные оксиды					
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₂	ППП	Σ	n	p
1-известняк	49,09	0,92	1,66	1,05	7,84	-	40,03	100,59	2,89	1,58
2-глина	1,89	0,98	16,4	8,15	64,3	0,79	7,17	99,72	2,62	2,02
в пересчете на 100%										
1-известняк	48,8	0,91	1,65	1,04	7,80	-	39,80	100	-	-
2-глина	1,90	0,89	16,51	8,17	64,5	0,79	7,19	100	-	-

Расчет смеси и клинкера

Компоненты	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₂	ППП	Σ
Известняк – 87,6м.ч.	42,75	0,80	1,45	0,91	6,83	-	34,86	87,6
Глина – 12,4 м.ч.	0,24	0,11	2,05	1,01	8,00	0,10	0,89	12,4
сырьевая смесь, %	42,99	0,91	3,50	1,92	14,8	0,10	35,75	100
клинкер, %	66,91	1,42	5,45	2,99	23,1	0,15	-	100

Определяем коэффициент k (для пересчета состава на 100%)

$$K1 = 100 / 100,59 = 0,9941, \quad K2 = 1000 / 99,72 = 1,0028$$

Задаемся величиной КН = 0,88, тогда

$$x = \frac{2,8 \cdot 64,55 + 1,65 \cdot 16,51 + 0,35 \cdot 8,17 - 1,90}{48,8 - 2,8 \cdot 7,8 \cdot 0,88 - 1,65 \cdot 1,65 - 0,35 \cdot 1,04} = 7,066 / 1$$

Вывод:

- на 1 мас. часть глины известного состава необходим 7,066 масс. частей известняка (87,6 % известняка+12,4 % глины)

5. Технологическая схема получения минеральных вяжущих

Основные показатели качества гипсовых вяжущих

1) Водопотребность, 2) сроки схватывания 3) тонкость помола, 4) прочность при сжатии и растяжении

Классификация гипсовых вяжущих по срокам схватывания (начало и конец схватывания, мин)

А – быстротвердеющие (2-15 мин), Б – нормальноотвердевающие (6-39 мин), В – медленноотвердевающие (не ранее 20 мин)

Классификация гипсовых вяжущих по тонкости помола (остаток на сите 0, 2 мм, %)

I – грубого помола (н.б. 23 %), II – среднего помола (н.б. 14 %), III – тонкого помола (н.б. 2 %)

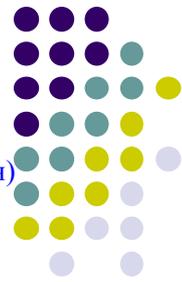
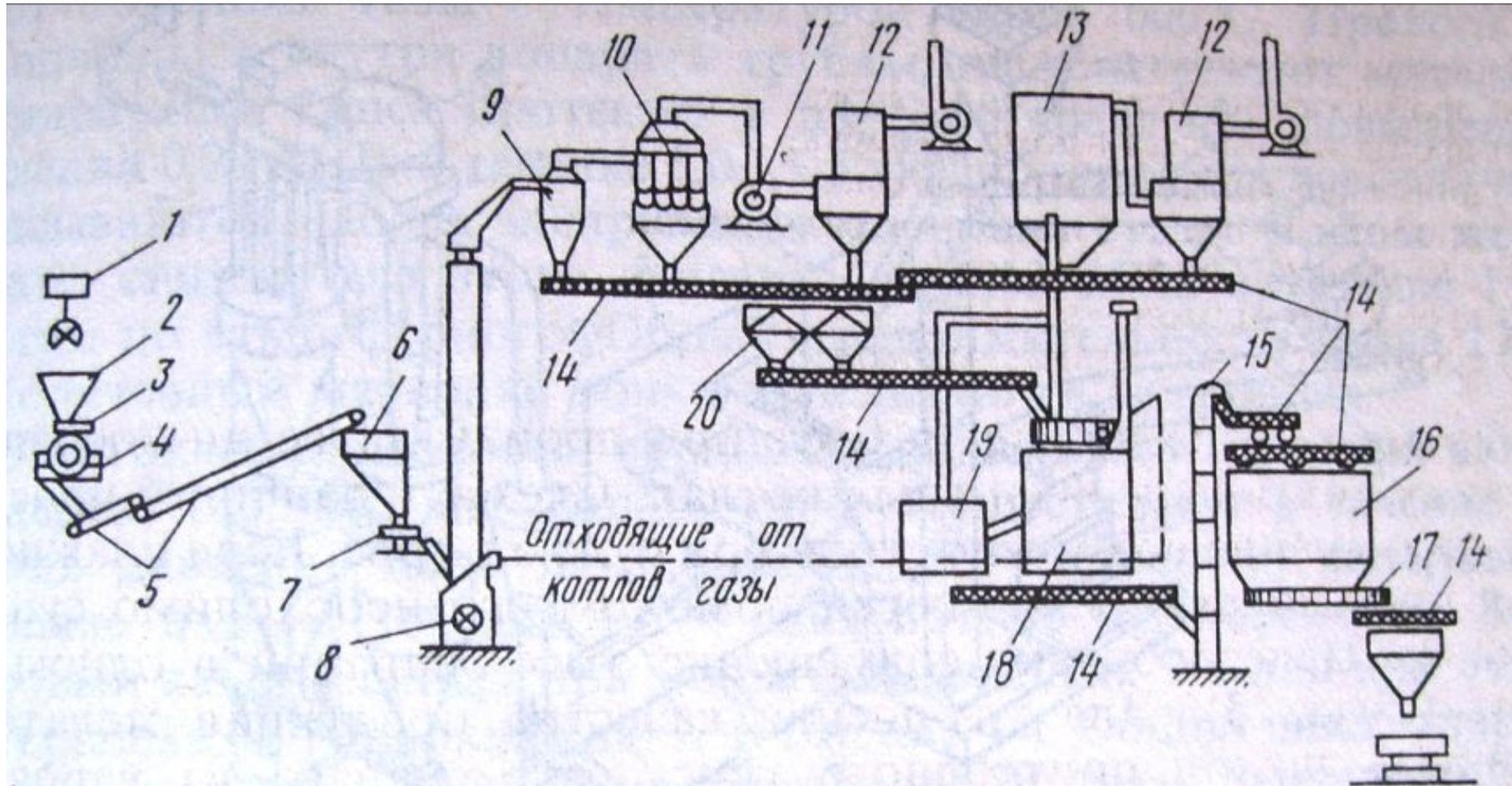


Схема получения гипсовых вяжущих из гипса

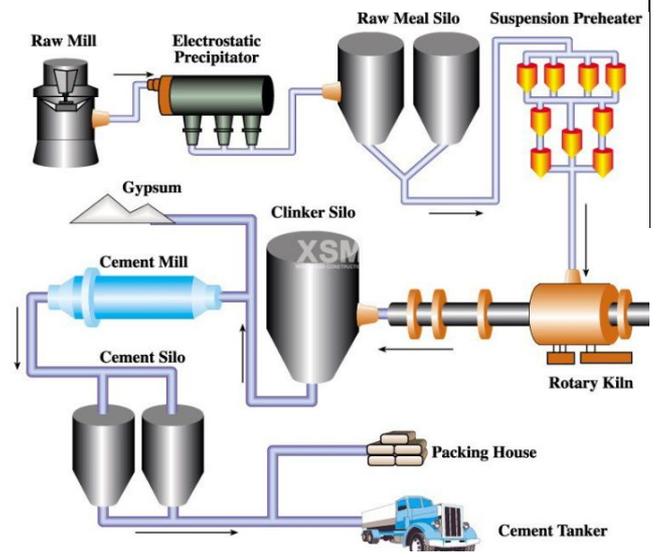
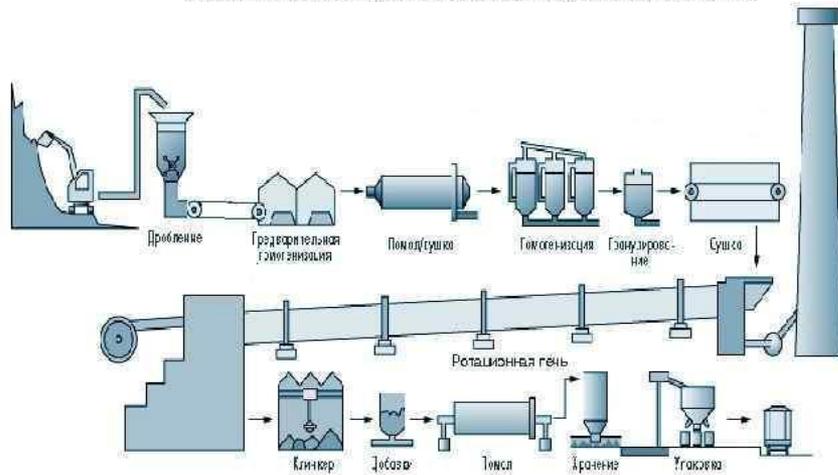


1 – кран, 2 – бункер гипсового камня, 3 – лотковый питатель, 4 – щековая дробилка, 5 – ленточный конвейер, 6 – бункер, 7 – тарельчатый питатель, 8 – шахтная мельница, 9 – циклон, 10 – батарея циклонов, 11 – вентилятор, 12 – рукавный фильтр, 13 – пылесадительная камера, 14 – шнековый конвейер, 15 – элеватор, 16 – бункер готового гипса, 17 – скребковый конвейер, 18 – гипсоварочный котел, 19 – бункер выдерживания, 20 – бункер молотого гипсового камня

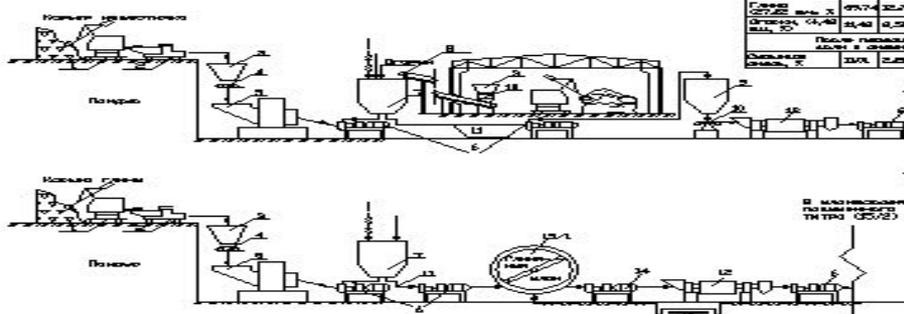
Различные виды технологических схем получения портландцемента



Сухой способ производства портландцемента



Две и предвзятые ионные смеси в карьерах

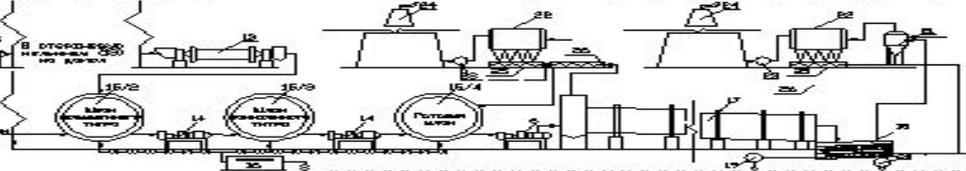


Приготовление сырьевого шлама

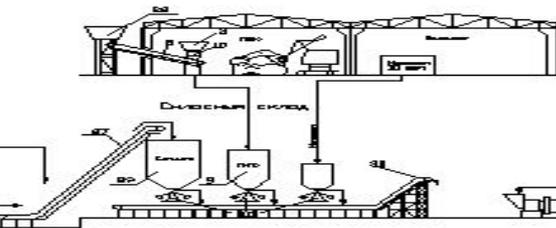
Показатель	СЭ	МЭ	ГЭ	СЭ	МЭ	ГЭ	МЭ
Массовый расход	2,30	0,20	0,05	20,25	0,70	0,1	0,05
Средняя влажность	29,74	32,79	0,50	2,79	3,70	0,25	7,82
Средняя температура	24,40	0,25	79,24	2,64	2,22	0,80	-
Плотность на сырой и сухой массе	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

ОБЖИГ КЛИНКЕРА

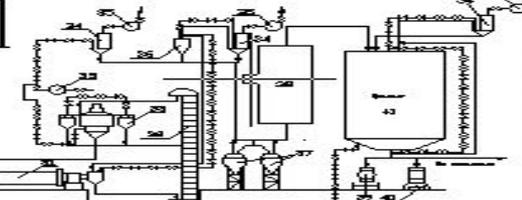
Показатель	СЭ	МЭ	ГЭ	СЭ	МЭ	ГЭ	МЭ
Массовый расход	1,20	0,20	0,10	10,00	0,70	0,10	0,10
Средняя влажность	1,20	0,20	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20
Средняя температура	1,20	0,20	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20
Плотность на сырой и сухой массе	1,20	0,20	0,10	1,20	0,20	0,10	0,10



Вклад сырья



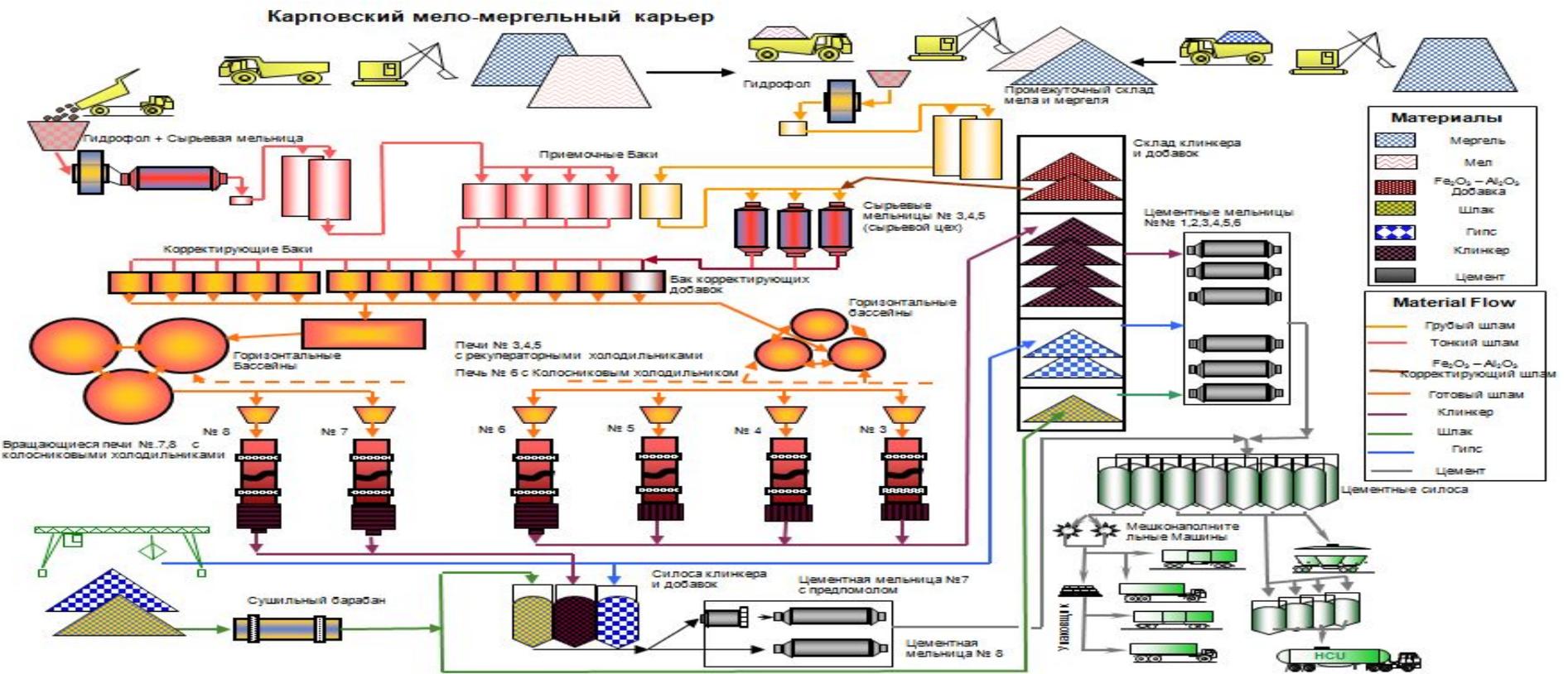
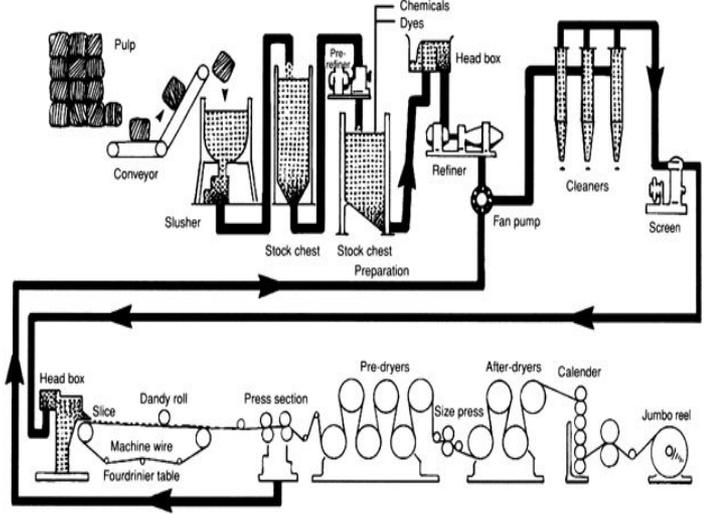
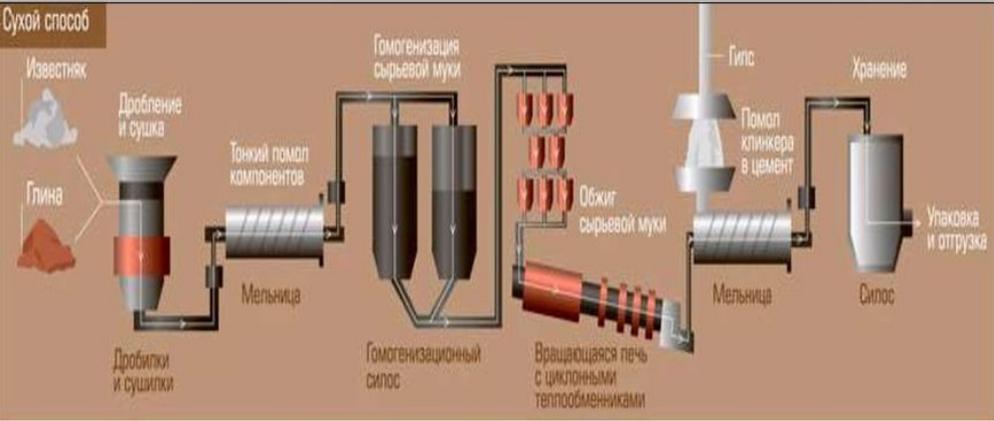
Получение клинкера, гипса и добавок



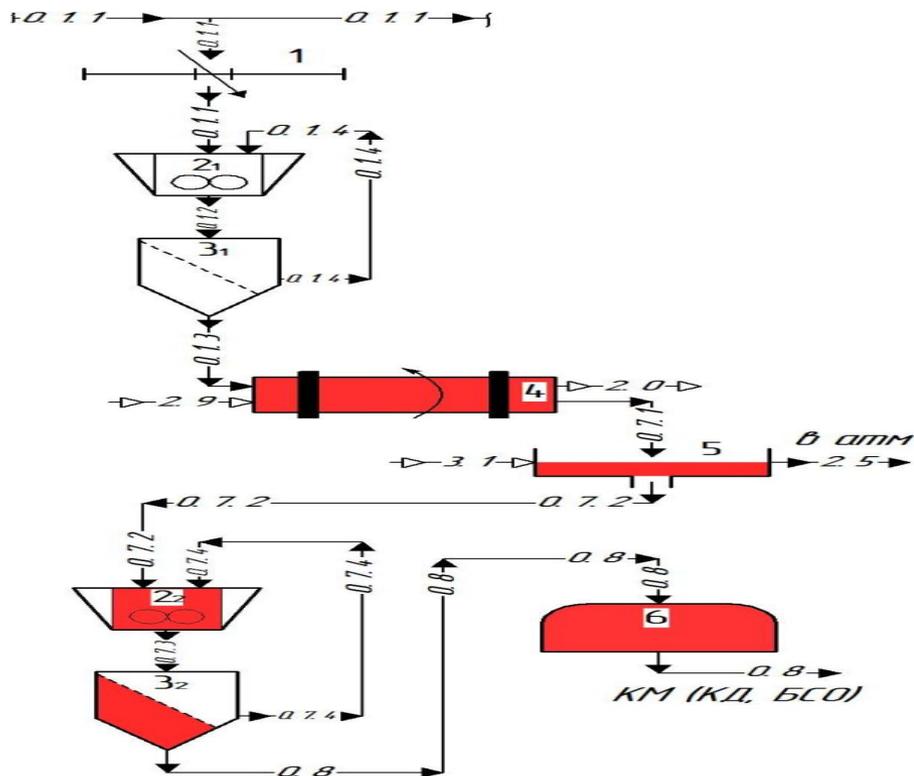
№	Наименование	Единица измерения	Количество	Примечание
1	Портланд-цемент	т	1000	
2	Гипс	т	500	
3	Добавки	т	100	
4	Вода	т	100	
5	Топливо	т	1000	

Кировская область
Технический отдел

Технологические схемы получения портландцемента

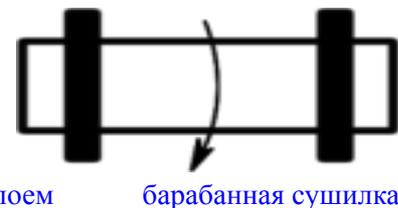
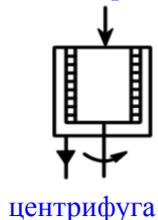
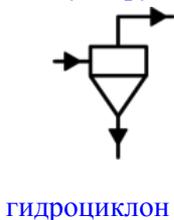


Принципиальная технологическая схема (на примере магнезильного вяжущего) (обозначение материальных потоков по ГОСТ 14202-69)

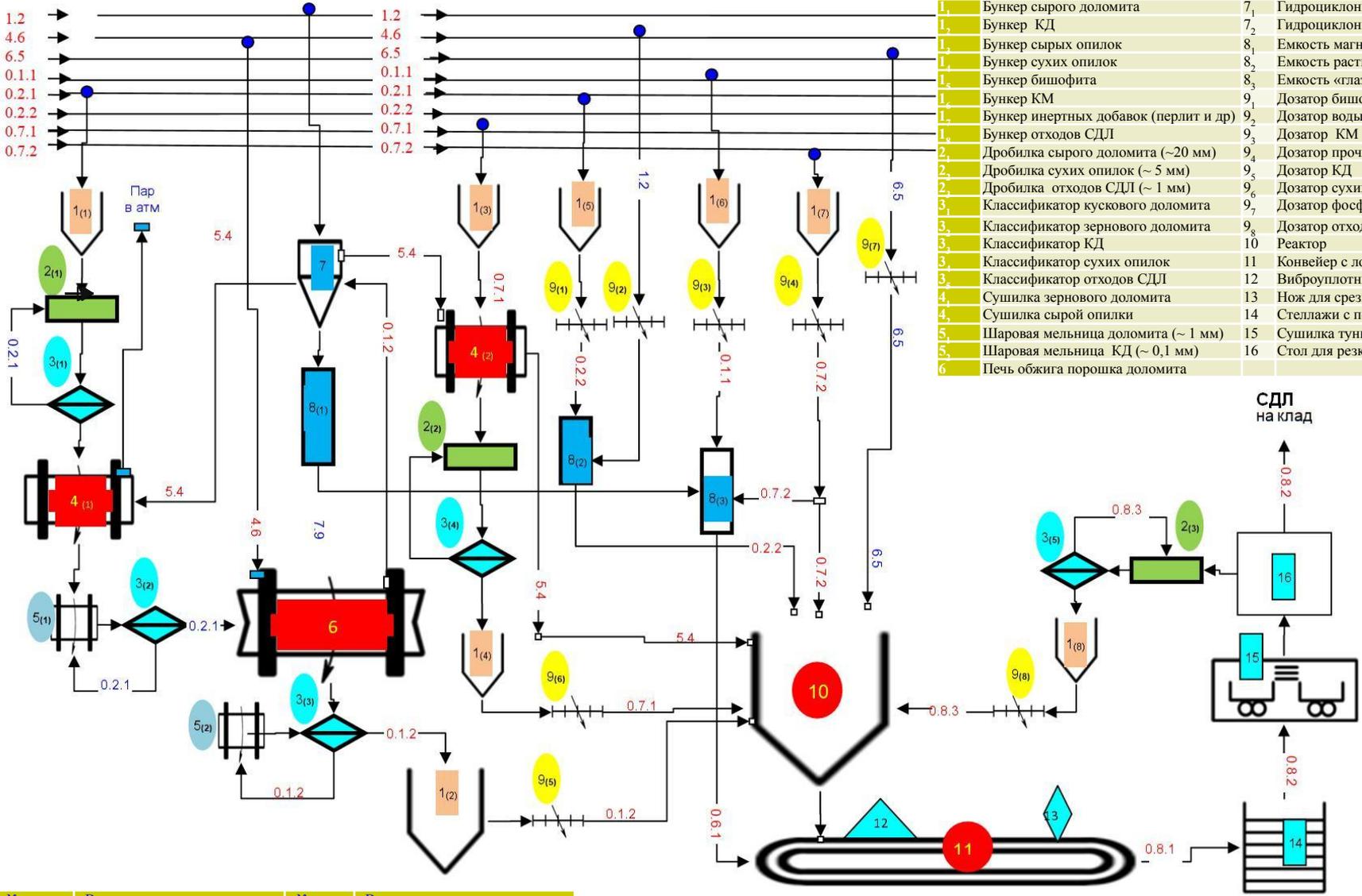


2.0	Газы отходящие
2.5	Пар влажный
2.9	Топочный газ
3.1	Воздух атмосферный
0.1.1	Доломит (магнезит)
0.1.2	Доломит измельченный
0.1.3	Доломит ($d < 1$ мм)
0.1.4	Доломит ($d > 1$ мм)
0.7.1	дозатор, 2 КД (дробилка)
0.7.2	3 – классификатор, 4 – печь, 5 – холодильник, 6 – упаковочная машина
0.7.2	Охлажденный КД
0.7.3	Дробленый КД
0.7.4	КД ($d > 0,08$ мм)
0.8	КД ($d < 0,08$ мм)

Изображения основных аппаратов в схемах



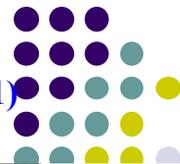
Технологическая схема получения изделий на основе каустического доломита



№ поз	Аппарат	№ поз	Аппарат
1 ₁	Бункер сырого доломита	7 ₁	Гидроциклон очистки печного газа
1 ₂	Бункер КД	7 ₂	Гидроциклон очистки газа сушилки
1 ₃	Бункер сырых опилок	8 ₁	Емкость магниальной суспензии
1 ₄	Бункер сухих опилок	8 ₂	Емкость раствора затворителя
1 ₅	Бункер бишофита	8 ₃	Емкость «глазури»
1 ₆	Бункер КМ	9 ₁	Дозатор бишофита
1 ₇	Бункер инертных добавок (перлит и др)	9 ₂	Дозатор воды
1 ₈	Бункер отходов СДЛ	9 ₃	Дозатор КМ
2 ₁	Дробилка сырого доломита (~20 мм)	9 ₄	Дозатор прочих добавок
2 ₂	Дробилка сухих опилок (~ 5 мм)	9 ₅	Дозатор КД
2 ₃	Дробилка отходов СДЛ (~ 1 мм)	9 ₆	Дозатор сухих опилок
3 ₁	Классификатор кускового доломита	9 ₇	Дозатор фосфорной кислоты
3 ₂	Классификатор зернового доломита	9 ₈	Дозатор отходов СДЛ
3 ₃	Классификатор КД	10	Реактор
3 ₄	Классификатор сухих опилок	11	Конвейер с лотками
3 ₅	Классификатор отходов СДЛ	12	Виброуплотнитель над конвейером
4 ₁	Сушилка зернового доломита	13	Нож для срезки над конвейером
4 ₂	Сушилка сырой опилки	14	Стеллажи с полками
5 ₁	Шаровая мельница доломита (~ 1 мм)	15	Сушилка туннельная
5 ₂	Шаровая мельница КД (~ 0,1 мм)	16	Стол для резки СДЛ
6	Печь обжига порошка доломита		

№ поз	Вещество	№поз	Вещество
1.2	Вода техническая	0.2.1	Доломит
4.6	Природный газ	0.2.2	Бишофит (MgCl ₂ · H ₂ O)
5.4	Отработанный газ	0.6.1	«Глазурь»
6.5	Фосфорная кислота	0.7.1	Опилки
7.9	Магниальная суспензия	0.7.2	Добавки инертные
9.2	Раствор MgCl ₂	0.8.1	Сформованный материал
0.1.1	Каустический магнезит	0.8.2	СМЛ
0.1.2	Каустический доломит	0.8.3	Отходы СМЛ

Трехмерная модель производства стеклодоломитовых листов на основе магнезиального вяжущего (вид 1)





Задания по СРС



А - Экспериментальная работа (задания по работе с материальными объектами)

Б – задания по работе с ПК

В – творческие задания .

А) Экспериментальная работа

- монтаж установки для получения различных ТНСМ (вне лабораторных занятий)
- самостоятельная подготовка сырья к лабораторным работам вне лабораторных занятий (отбор проб пород на карьерах, песка на берегу рек и т.д.)
- участие в испытаниях материалов в филиалах кафедры вне лабораторных занятий (ЦНИИГеолнеруд, НИПИ «Технополис» и т.д.)

Б) Задания по работе с ПК

- составление ЭЛЖ на основе таблиц EXCEL (для создания презентации)
- составление материального баланса в EXCEL для различных типов реакций ($A+B = C$; $A+B = C+D$; $A=B + C$ и т.д.)
- подготовка презентации в Power Point (10-15 слайдов, презентация результатов по всем лабораторным работам и СРС)

И) Творческие задания

- выступление на кафедральной студенческой конференции (с приглашением всех заинтересованных студентов и преподавателей);
- подготовка научных статей и тезисов;
- помощь при создании учебно-методических разработок для студентов;
- создание 2D проектов (мультипликации) и 3D проектов (известных технологий или новых разрабатываемых технологий).

№ студента	Задания по работе с ПК
1	Составление ЭЛЖ (таблицы анализа сырья)
2	Составление материального баланса в EXCEL
3	Блок-схема анализа сырья
4	Блок-схема испытания материалов
5	Подготовка презентации в Power Point

Примерное распределение заданий СРС по работе с ПК



№ студента	Задания по работе с ПК
1	Составление ЭЛЖ (таблицы анализа сырья)
2	Составление материального баланса в EXCEL
3	Блок-схема анализа сырья
4	Блок-схема испытания материалов
5	Подготовка презентации в Power Point

Методические указания по выполнению СРС

1. Все выполняемые лабораторные работы объединяются под общим названием «Получение вяжущих и изделий на их основе»

Например –

«Получение гипсовых вяжущих из гипса и изделий на их основе»

«Получение известковых вяжущих из известняка и силикатного кирпича на их основе»

«Получение магнезиальных вяжущих из доломита и облицовочных строительных материалов на их основе»

2. Методические указания по выполнению лабораторных работ подробно изложены в соответствующей литературе (см. «Дополнительная литература»)



Литература основная

1. Основы технологии тугоплавких неметаллических силикатных материалов (ТТНСМ). Л.М.Сулименко, И.Н.Тихомирова. М.2000г. РХТУ. 248с.
2. Сулименко Лев Михайлович. “Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе.” М. Высш. Школа. Учеб. Для вузов. 3-е издание. 2002г. 303с.
3. “Основы технологии вяжущих материалов” (учебное пособие) Л.М. Сулименко, В.Г. Савельев, И.Н. Тихомирова. М. : РХТУ 2001 г. - 167с.

Литература дополнительная

1. Хуснутдинов, В.А. Производство извести и диоксида углерода. Добыча солей и очистка рассолов: учебное пособие / В.А. Хуснутдинов, Р.Х. Хузиахметов; Казан. гос. технол. ун-т.- Казань, 2008. –104 с.
2. Хузиахметов, Р.Х. Физико-химические основы переработки низкокачественного магнийсодержащего сырья: монография / Р.Х. Хузиахметов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 160 с.
3. Лыгина Т.З., Водопьянова С.В. Технологии обогащения руды (учебное пособие) / Казан. гос. технол. ун-т. –Казань, 2008. —132.
4. Корнилов, А.В. Силикатные материалы строительного назначения из нерудного сырья [Электронный ресурс]: монография / А.В. Корнилов, Т.З. Лыгина, А.И. Хацринов; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. — Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. —128 с.: ил.
5. Салахов, А.М. Керамика: исследование сырья, структура, свойства: учебное пособие. [Электронный ресурс] / А.М. Салахов, Р.А. Салахова. —Электрон. дан. —Казань: КНИТУ, 2013. —316 с.
6. Власова, С.Г. Основы химической технологии стекла: учеб. пособие [Электронный ресурс] —Электрон. дан. - Екатеринбург: УрФУ, 2013. —108 с.
7. Технология гипсовых и известковых вяжущих. Метод. Указания к лаб. работам и УНИРС. /Сост.: Р.Х. Хузиахметов. КГТУ. –Казань, 2008. -64с
8. Гранулометрический состав и дисперсность: метод. Указания к лаб. работам и УНИРС. /Казан. нац. исслед. технол. ун-т, сост. Р.Х. Хузиахметов. – Казань, 2012. – 68с
9. Физико-химические испытания щебня (гравия) и строительного песка. Метод. Указания к лаб. работам и УНИРС. /Сост.: Р.Х. Хузиахметов. – Казань, КНИТУ, 2019. – 112 с