

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

О. А. Мартиросян

Портландцемент из отходов промышленности

Задача изыскания путей покрытия потребности строительства в портландцементе, базируясь на внутренних сырьевых ресурсах, в условиях Армянской ССР является весьма актуальной.

Одним из наиболее эффективных способов разрешения этой задачи является организация производства портландцемента на базе использования отходов промышленности. Применением сырья, представляющего собой промышленный отброс, достигается возможность получения цемента по сниженной себестоимости, при одновременном повышении экономической эффективности предприятия, отходы которого могут быть для этого использованы. В частности утилизация карбидной извести до настоящего времени идет лишь по пути частичного ее использования в качестве вяжущего для каменной кладки. Большая часть карбидной извести не используется вовсе. В то же время этот материал может быть в полной мере использован в смеси с местными глинами в качестве основного сырья для производства портландцемента.

Идея использования ереванской карбидной извести для производства портландцемента высказывалась одновременно рядом специалистов. В настоящее время трудно установить, кем она была выдвинута впервые. Во всяком случае исследований в этом направлении проведено не было и проблема до настоящего времени оставалась неразрешенной.

В настоящей статье вкратце публикуется содержание научно-экспериментальной работы, разрешившей вопрос о целесообразности организации производства портландцемента на базе ереванской карбидной извести.

Работа выполнялась в лабораториях Института Строительных Материалов и Сооружений Академии Наук Армянской ССР и Московского Ордена Ленина Химико-Технологического Института им. Менделеева автором статьи, под общим руководством доктора технических наук, профессора Ю. М. Бутт. Большая помощь в проведении исследований была оказана старшим научным сотрудником Грузинского Филнала ВИМС инженером Л. А. Захаровым, за что автор пользуется случаем выразить ему свою благодарность.

Характер работы

Сырье, на основе которого изучалась возможность получения портландцемента, отличается от обычно применяемого портландцементного сырья тем, что при неизменном глинистом компоненте, в клинкерообжигательную печь загружается не карбонат, а гидрат окиси кальция. В связи с этим процессы, происходящие в частях печи, соответствующих при обычном сырье зонам подогрева и кальцинирования, при применении в качестве известкового компонента карбидной извести будут существенно отличаться от процессов, протекающих при обычном сырье.

В температурном интервале, соответствующем при обычном известковом компоненте зоне подогрева, будет происходить дегидратация карбидной извести, причем поскольку дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает с поглощением тепла, на температурной кривой обжига сырьевой смеси возникает некоторый „горизонтальный участок“, соответствующий остановке в повышении температуры обжигаемого материала при резком понижении температуры печных газов.

Эндотермический участок, на котором при постоянной температуре материала имеет место резкое снижение температуры печных газов, в случае применения известняка соответствует зоне кальцинирования, т. е. процессу интенсивной декарбонизации углекислого кальция и лежит в интервале температур обжигаемого материала—приблизительно 1000—1100°.

Таким образом, разложение известкового компонента с образованием окиси кальция в нашем случае наступит значительно раньше и наиболее напряженная (в отношении потребления тепла) зона печи при применении карбидной извести будет находиться в пределах более низких температур, чем при применении известняка.

Это обстоятельство должно явиться фактором меньшего расхода тепла в процессе обжига шихты на карбидной извести и может быть количественно проиллюстрировано следующим:

Разложение известкового компонента при применении карбоната или гидроокиси кальция протекает с поглощением соответственно 42,52 и 15,5 калорий тепла на 1 грамм-молекулу вещества. Следовательно, теплота разложения 1 кг CaCO_3 (при молекулярном весе его 100) равна:

$$\frac{42,52}{100} \cdot 1000 = 425,2 \text{ кал.},$$

а теплота разложения 1 кг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (при молекулярном ее весе 74) равна соответственно:

$$\frac{15,5}{74} \cdot 1000 = 209,5 \text{ кал.}$$

Таким образом, на разложение 1 кг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ теоретически требуется тепла меньше, чем на разложение 1 кг CaCO_3 , на:

$$\frac{425,2 - 209,5}{452,2} \cdot 100 \cong 51\%$$

или для получения 1 кг СаО из СаСО₃ теоретически требуется:

$$\frac{100}{56} \cdot 425,2 = 759,4 \text{ кал.}, \text{ а для получения 1 кг СаО из Са(ОН)}_2$$

$$\text{требуется соответственно: } \frac{74}{56} \cdot 209,5 = 276,7 \text{ кал.}$$

Следовательно, для получения 1 кг СаО из Са(ОН)₂ теоретически требуется меньше тепла, чем на получение того же количества

$$\text{СаО из СаСО}_3, \text{ на: } \frac{759,4 - 276,7}{759,4} \cdot 100 \cong 63\%$$

Практически, в условиях обжига цементной шихты в печи, разложение карбоната кальция происходит наряду с реакциями силикатообразования, причем последние не могут не оказывать влияния на тепловой эффект реакции образования окиси кальция. Кроме того, в силу ряда специфических свойств шихты, приготовленной из карбидной извести, цементный шлам будет содержать больше воды, чем обычно, что также отразится на расходе тепла при обжиге шихты из карбидной извести. Поэтому, в производственных условиях, разница в расходе тепла на обжиг шихты при том и другом известковом компоненте не будет столь велика. Однако, существенная экономия в расходе топлива при нашем сырье несомненна.

К моменту начала реакций в твердом состоянии между известью—с одной стороны и кремнеземом и полуторными окислами—с другой, т. е. к области температур 600—800° известковый компонент в нашем случае подходит в виде окиси кальция, не связанной в карбонат (т. е. в виде свободной извести). Известно, что „...в указанном температурном интервале эти взаимодействия протекают еще настолько медленно, что практическое их значение невелико; тем не менее они сказываются как на составе обжигаемого материала, так и на его внешнем виде еще до достижения зоны быстро протекающего кальцинирования и образования двухкальциевого силиката...“*

В температурном интервале 1000—1100°, соответствующем отсутствующей при нашем сырье зоне кальцинирования, реакции в твердом состоянии протекают интенсивнее и при 1100—1200° идут весьма быстро.

В отличие от обычного процесса в печи, в нашем случае, в интервале температур от начала силикатообразования за счет реакций в твердом состоянии до экзотермической зоны их максимальной интенсивности, присутствует свободная окись кальция. При обычном же процессе свободная известь образуется в значительном количестве лишь в зоне кальцинирования, так что лишь при подходе об-

* В. Н. Юнг—Введение в технологию цемента. 1938. г. Москва.

жигаемого материала непосредственно к экзотермической зоне в случаях того и другого известкового компонента химический состав обжигаемого материала делается примерно одинаковым.

Впрочем, полагая, что реакционная способность свободной извести должна быть выше реакционной способности карбоната кальция, можно считать, что в нашем случае силикатообразование, начинаясь раньше, будет протекать интенсивнее на протяжении всего процесса от дегидратации карбидной извести до экзотермической зоны и на подходе к зоне спекания (вернее, еще до зоны спекания — к экзотермической зоне). Материал в нашем случае окажется лучше подготовленным в смысле более полного образования силикатов и алюминатов, чем при обычном сырье, а это должно способствовать большей полноте реакции образования алита и других реакций в зоне спекания. Однако, мы не склонны к переоценке этого, по нашему мнению, возможного обстоятельства и во всяком случае имеем в виду, что ... «Самыми главными реакциями при обжиге клинкера являются те реакции, которые наступают в период спекания, так как процесс спекания является процессом образования клинкерных минералов.»*

Что касается реакций в зоне спекания, то независимо от того, происходит ли в начальных зонах печи декарбонизация известкового компонента или его дегидратация, течение реакций образования клинкерных минералов, при соблюдении соответствующего температурного режима в зоне обжига и длительности процесса спекания, не должно отличаться в том и другом случае.

В самом деле — при сильном обжиге обычного сырья с образованием повышенного количества жидкой фазы возможная разница в подготовленности материала до зоны спекания может свестись к практически не имеющей значения.

Таким образом, существенной разницы в процессе образования портландцементного клинкера при замене известняка карбидной известью не должно возникать и, следовательно, теоретические исследования физико-химического процесса клинкерообразования при применении карбидной извести в качестве известкового компонента портландцементной сырьевой смеси не представляют особого интереса. Вообще же процесс клинкерообразования достаточно изучен как теоретически, так и практически. Поэтому настоящая работа и не преследовала цели указанного физико-химического исследования процесса образования цементного клинкера из нового вида сырья.

Кроме того следует отметить, что перед автором работы была поставлена лишь узкая задача установления возможности производства портландцемента из карбидной извести и конкретного глинистого компонента (шенгавитской глины) и определения состава сырь-

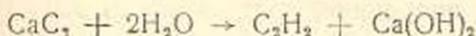
* В. Н. Юнг — Введение в технологию цемента. 1938 г., Москва.

своей шихты и марки получаемого портландцемента, причем срок выполнения работы был крайне ограничен.

При проведении работы мы исходили, поэтому, часто из положений, установленных практикой производства портландцемента.

Исходные материалы

А. Карбидная известь. Карбидная известь представляет собой в основной массе известковое тесто с различным содержанием воды. Образование ее происходит при разложении карбида кальция водой по уравнению:



Реакция высоко экзотермична и во избежание сильного перегрева ацетилена, могущего привести к взрыву, процесс разложения карбида ведется при большом избытке воды.

Содержание воды в карбидной извести при ее образовании достигает 80—85%. После отстаивания происходит сгущение материала в тесто с содержанием 48—50% воды.

Содержание ацетилена в карбидной извести незначительно, в среднем равно 0,07%. Объемный вес ее, в зависимости от содержания воды—1100—1400 кг/м³. Химический состав карбидной извести сравнительно постояен. Содержание окиси кальция колеблется в пределах 65—71%; сумма кислотных окислов—2,0—3,5% (хим. состав исследованного образца—см. табл. 1).

Карбидная известь обладает высокими вяжущими свойствами, благодаря чему применяется в виде теста в качестве вяжущего для каменной кладки, являясь полноценным заменителем обычной воздушной извести.

Б. Глина. В качестве глинистого компонента портландцементной сырьевой смеси была исследована глина Шенгавитского месторождения, которая относится к числу вторичных, переотложенных глин четвертичного периода.

Залегание глин в месторождении (1 участок) почти горизонтальное. Толщина растительного слоя вскрыши незначительна. Водосынный горизонт находится ниже подстилающего глины слоя гальки.

Испытанная глина—комковатая, светло-коричневого цвета, с незначительным включением мелких камешков и тонкими прожилками известняка. Карьерная влажность глины—12% и выше, в зависимости от времени года.

По химическому составу глина Шенгавитского месторождения является вполне подходящей для производства портландцемента (хим. состав исследованного образца—см. табл. 1).

Подготовка сырьевых материалов, обжиг образцов и помол клинкера

Расчет сырьевой шихты был произведен по методу проф. В. А. Кинда для двухкомпонентных смесей. Для характеристики будущего состава клинкера была задана величина коэффициента насыщения кремнезема известью — $KH = 0,87$. Присадка золы топлива в расчет не была принята, так как предполагаемый портландцементный завод будет работать на жидком топливе.

Карбидная известь и глина были высушены до постоянного веса, размолоты в шаровой мельнице и взвешены для приготовления сырьевой смеси в пропорции, полученной по расчету шихты. Сырьевая смесь дополнительно подвергалась помолу в шаровой мельнице, при котором была достигнута также тщательная гомогенизация смеси. Шихта после помола имела тонкость порошка, соответствующую 5% остатка на сите № 90 (4900 отв/см²).

Из измельченного таким образом материала были изготовлены брикеты в форме восьмерок (несколько меньшей толщины, чем стандартные, для облегчения их обжига). Обжиг брикетов производился в лабораторном керамическом горне с футеровкой из хромо-магнетитового кирпича. Весь процесс обжига длился около 8 часов, причем температура была доведена до 1480°. При максимальной температуре была дана двухчасовая выдержка, после чего брикеты были быстро извлечены из горна и подвергались охлаждению при комнатной температуре. После охлаждения клинкер был раздроблен на щековой дробилке, измельчен на вальцах и перемолот в шаровой мельнице до тонкости помола, соответствующей 8% остатка на сите № 90. При помоле к клинкеру был добавлен гипс в количестве 3%, для замедления сроков схватывания цемента. Размолотый таким образом портландцемент был оставлен для вылеживания в течение 4 суток, после чего был подвергнут испытаниям.

Результаты испытаний клинкера и цемента

Полученный в результате обжига портландцементный клинкер оказался хорошо спекшимся, обычного для клинкера буровато-темно-серого цвета и нормальной твердости. Навеска, взятая от образца, растворилась в соляной кислоте полностью. Испытание клинкера на содержание свободной извести показало полное ее отсутствие.

Петрографические исследования шлифов клинкера производились старшим научным сотрудником Грузинского Филиала Всесоюзного Института Минерального Сырья (ВИМС) Л. А. Захаровым, давшим следующее описание шлифов:

„ В изотропной массе (с коэффициентом преломления, близким к 1,733), то более, то менее мутной, что обуславливает пятнистость, равномерно распределены кристаллы алита и белита. Алит значи-

Таблица 1

Показатели	Карбидная известь	глина	К л и н к е р		
			По расчету	Фактически	
Химический состав в % (при- веденный к 100%)	SiO ₂	1,62	52,93	21,31	21,96
	Al ₂ O ₃	0,61	14,87	6,12	6,21
	Fe ₂ O ₃	0,79	7,79	3,61	2,99
	CaO	70,90	7,21	63,31	65,10
	MgO	—	4,20	1,58	1,95
	SO ₂	1,64	2,82	2,64	0,54
	П. П. П.	24,30	6,23	—	0,56
	Прочие	0,14	3,95	1,61	0,59
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	
Модули	Кoeffици- ент насы- щения	—	—	0,87	0,87
	Силикат- ный модуль	1,2	2,3	2,2	2,3
	Глинозем- ный модуль	0,8	1,9	1,7	2,1
Минерало- гический состав в %	Алит	—	—	49,4	Алит значи- тельно преоб- ладает над бе- литом
	Белит	—	—	23,9	
	Трехкальцие- вый алюми- нат	—	—	10,1	Остальные параметры обычные
	Целит	—	—	11,0	
	Гипс	—	—	4,5	

Таблица 2

Показатели	Возраст в днях	Требования ГОСТ В-970-42 к портландцементу марок		Результаты испы- таний полученно- го портландце- мента
		500	600	
Предел прочности при сжатии в кг/см ²	3	260	320	413
	7	380	500	414
	28	—	—	608
Предел прочности при растяжении в кг/см ²	3	20	22	22
	7	24	27	25
	28	—	—	30

тельно преобладает над белитом. Алит аллотриоморфный, иногда удлинённый с положительным удлинением. Интерференционная окраска алита не выше белого цвета первого порядка. Белит также аллотриоморфный, с интерференционной окраской, доходящей до густо-оранжевого, переходящего в красный первого порядка. Кроме того, обнаружены в незначительном количестве изотропные зерна с показателем преломления, близким к 1,710, что соответствует трехкальциевому алюминату. Пятикальциевый триалюминат обнаружить не удалось. Минерал с оптическими свойствами целита также не был обнаружен. Надо полагать, что окись железа и часть окиси алюминия вошли в аморфную массу в виде ферритов и алюминатов.

Количественное соотношение минералов в клинкере не подсчитывалось по следующей причине: при вычислении площадей, занимаемых отдельными минеральными компонентами и сопоставлении этих площадей с вычисленным составом обнаруживается существенное расхождение, так как отдельные минеральные составляющие в клинкере не являются совершенно чистыми компонентами: возможно взаимное растворение отдельных компонентов друг в друге. Поэтому проф. В. Н. Юнг предостерегает от попыток построения количественных выводов на основании рассмотрения микрошлифов.

Химический состав клинкера приведен в таблице 1, где для сравнения указаны также химический состав исходных материалов и расчетный химический и минералогический состав клинкера.

Портландцемент испытывался после четырех суток вылеживания. Лепешки, приготовленные из цементного теста нормальной плотности, испытывались кипячением в воде и в парах воды и показали равномерность изменения объема.

Испытания нормальной плотности цементного теста, сроков схватывания и механической прочности производились по ГОСТ 310—41. Были получены следующие результаты: нормальная плотность 24,8%; сроки схватывания: Начало 3 ч. 00 мин., конец 5 часов 25 мин.

Результаты испытаний портландцемента на механическую прочность приводятся в табл. 2, где для сравнения указываются требования действующего общесоюзного стандарта к портландцементу марок 500 и 600.

Как следует из приведенной таблицы, полученный портландцемент должен быть отнесен к марке 500 и, судя по высокой механической прочности в начальные сроки твердения, является быстротвердеющим, высокосортным вяжущим.

В ы в о д ы

На основании результатов лабораторных экспериментальных работ мы пришли к следующим выводам:

1. Применение карбидной извести в качестве известкового компонента сырьевой шихты портландцемента вполне допустимо.
2. Глина Шенгавитского месторождения также может быть ис-

пользована в качестве глинистого компонента для производства портландцемента.

3. Портландцементная сырьевая шихта, составленная из карбидной извести и шенгавитской глины, не требует введения корректирующих добавок.

4. Соотношение компонентов, рассчитанное исходя из заданного коэффициента насыщения 0,87, обеспечивает получение в лабораторных условиях быстротвердеющего портландцемента марки 500.

5. Наряду с использованием внутренних ресурсов Республики и в частности—отходов промышленности для производства ценного вяжущего—портландцемента, организацией цементного производства на базе карбидной извести достигаются следующие технические и экономические преимущества по сравнению с обычными способами производства портландцемента:

исключается трудоемкий процесс добычи известняка, требующий специального оборудования известкового карьера, транспортных средств и расхода; взрывчатых веществ. Исключаются также процессы дробления и помола известняка, требующие громоздкого оборудования, значительной затраты электроэнергии и других эксплуатационных расходов, исключается расход топлива на диссоциацию известняка, облегчается обжиг и увеличивается производительность клинкерообжигательной печи.

6. Недостатком карбидной извести при применении ее в качестве сырья для производства портландцемента является ее высокая влажность, достигающая 85%. Испарение такого большого количества воды в клинкерообжигательной печи потребует весьма значительного расхода тепла, что может свести на нет экономию в топливе, получаемую вследствие замены карбоната кальция обожженным продуктом—гидроокисью кальция. С целью преодоления этого серьезного препятствия, в Институте Стройматериалов и Сооружений АН, под руководством автора статьи разработана технология подготовки Портландцементной сырьевой смеси, предусматривающая предварительное обезвоживание цементного шлама.

Применением указанной технологии избегается перерасход топлива на испарение большого количества воды при сохранении ряда преимуществ карбидной извести как сырья для производства портландцемента

Институт Строительных Материалов и Сооружений
Академии Наук Армянской ССР.

Օ. Ա. Մարտիրոսյան

ՊՈՐՏԼԱՆԴՑԵՄԵՆՏ՝ ԱՐԴՅՈՒՆԱԲԵՐՈՒԹՅԱՆ ՄՆԱՑՈՒԿՆԵՐԻՑ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հողվածում արվում է հետազոտական էքսպերիմենտալ աշխատանքի նկարագրությունը, որը նպատակ ունի որոշել կարրիդային կրից պորտլանդցեմենտ ստանալու հնարավորությունը և օպտիմալ պայմանները:

Լաբորատորիական փորձերի հիման վրա ստացված է արագ ամրացող 500 մարկայի բարձրորակ պորտլանդցեմենտ: Այդ ապացույցում է կարրիդային կրից պորտլանդցեմենտ ստանալու արտադրություն կազմակերպելու նպատակահարմարությունը: Այդպիսով արտադրության մնացուկներն օգտագործելու հետ միասին տեղի կունենա վառելանյութի և էլեկտրաէներգիայի խնայողություն, կհեշտանա տեխնոլոգիական պրոցեսը, որոնց հետևանքով կիջնի արտադրանքի միավորի ինքնաբեռը: