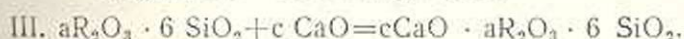
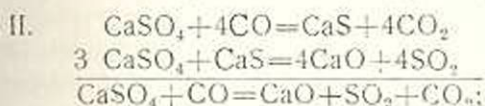
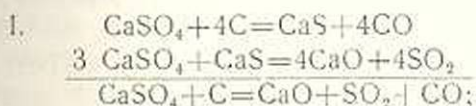


ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕМЕНТА

Л. А. Захаров

Комплексное получение портландцемента и сернистого газа из гажы

Известно, что из искусственной механической смеси высококачественного природного гипса, глины и незначительного количества реакционного топлива (кокс, уголь) возможно одновременное получение серной кислоты и портландцемента. При этом извлечение сернистого газа и образование портландцементного клинкера протекает в основном по следующей схеме:



Значительным преимуществом упомянутого вида сырья является возможность получения из него сернистого газа, совершенно лишенного обычных вредных примесей (мышьяка и селена), что упрощает технологию получения серной кислоты и одновременно делает такой газ желательным для контактного способа производства, чего нельзя сказать при использовании отходящих газов цветной металлургии.

Организация комплексного производства создает возможность полного использования минерального сырья при одновременном получении двух важных для экономики страны материалов (цемент и серная кислота), путем утилизации нацело всех отходов производственного процесса.

Гажы—сырье для химической промышленности

Гажы—местное серусодержащее сырье менее ценное, чем гипс, но более подходящее с технологической точки зрения для процесса одновременного получения сернистого газа и портландцементного клинкера. Поэтому для указанного процесса в качестве сырья мы избрали именно гажы. Она представляет собой естественную механическую смесь, в основном гипса и глины, в различных пропорциях.

Однако, как правило, имея в своем составе достаточное коли-

чество глинистого компонента, гажга в то же время иногда содержит недостаточное количество гипса, необходимого для комплексного производства серной кислоты и портландцемента. Поэтому при разрешении поставленной задачи мы исходили из необходимости составления сульфатных сырьевых смесей из гажги и весьма незначительного количества кокса, с корректировкой этих смесей высококачественным природным гипсом.

Более близкое ознакомление с гажгой дает следующее представление об этом полезном ископаемом. Гажга—осадочная порода, представляющая своеобразную, чрезвычайно тонкодисперсную механическую смесь глины и гипса с примесями известняка, гальки и органических загрязнений. В породе значительное место занимают коллоидно-дисперсные минералы, составляющие глинистую субстанцию. До настоящего времени вопрос о генезисе и составе коллоидно-дисперсных минералов в гажге недостаточно изучен и выяснен. Изучение минералов глинистой субстанции при помощи термического анализа дало кривую нагревания и обезвоживания с двумя эндотермическими остановками при 190—600°, что является характерным для монотермита¹⁰.

Петрографическое изучение целого ряда шлифов исследованных нами проб гажги показало, что последняя состоит из кристаллов гипса, редких кристаллов кварца, плагиоклаза, еще реже—кристаллов рудного минерала (магнетита), сцементированных бурой глинисто-мергелистой массой. Кристаллы гипса таблитчатого габитуса. Средний размер кристаллов 0,1×0,1 мм, максимальный—0,27×0,13 мм. Средний химический состав геологически опробованного месторождения гажги, с которой пришлось работать, представляется в следующем виде:

С о с т а в	В пересчете	
	на сухое	на обезвоженное**
Кристаллиз. влага	14,90	—
П. п. п.	4,12	—
SiO ₂	12,58	15,54
Al ₂ O ₃	4,54	5,61
Fe ₂ O ₃	2,21	2,72
CaO	27,00	33,35
MgO	0,85	1,04
SO ₃	32,75	40,45
Прочее	1,05	1,29
Сумма	100,00	100,00
CaSO ₄	55,69	68,78
CaSO ₄ ·2aq	70,42	—

$$\text{Модули: } n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1,87; \quad p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2,06;$$

* Циглер Б. С. Глинотипсы и их использование в строительстве. Ростов н/Д, 1949.

** Расчеты сырьевых сульфатных смесей велись с учетом химического состава обезвоженной гажги при температуре 710—730°.

Цель исследования

Наличие гажевого сырья в Закавказье привело к довольно детальному его изучению, как местного специфического сырья для производства воздушного вяжущего.

Однако несмотря на повышение за последние годы интереса к гаже, литература о ней все продолжает оставаться односторонней. Еще не освещен вопрос применения гипсосодержащих пород, подобных гаже, для комплексного получения портландцемента и серной кислоты, тогда как с технологической точки зрения, как уже указывалось, упомянутый вид сырья должен явиться более желательным, чем чистый природный гипс.

При применении гажы мы имеем весьма гомогенную смесь гипса и глины, отдельные окислы которой (SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3) каталитически действуют на процесс разложения сернокислого кальция сырьевой смеси. Поэтому, в силу отмеченной особенности гажы, химические процессы диссоциации сульфата в гажевых смесях будут протекать более совершенно, чем в искусственно приготовленных, грубых механических смесях чистых гипсов с глиной.

Так как степень термического разложения сырьевой смеси и качество твердого остатка реакции (портландцементного клинкера) существенно зависит от относительного количества содержащихся в шихте окислов кремния, алюминия и железа, в силу указанного их каталитического действия, то представляли интерес исследования влияния этих компонентов, вводимых в смесь в соотношениях, принятых в обычной практике производства портландцемента. Одновременно задаваемые значения кремнеземного $\left(p = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}\right)$ и

глиноземного $\left(r = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}\right)$ модулей колебались в пределах:

$$p = 1,8 \div 3,6; r = 1,0 \div 3,5.$$

Коэффициент насыщения кремнекислоты известью

$$\left(KH = \frac{\text{CaO} - (1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3)}{2,8 \cdot \text{SiO}_2}\right),$$

был принят неизменным, а именно: $KH = 0,90$.

При указанных пределах кремнеземного и глиноземного модулей количество смесей, подлежащих исследованию, свелось к сорока трем шихтам, каковые были изучены. Смесь № 1, составленная только из гажы, гипса и кокса, была принята за основную; остальные же 42 смеси представляли смесь № 1, откорректированную на различные модули с помощью высококремнеземных, глиноземных и железистых добавок.

При расчетах сырьевых шихт мы руководствовались методикой расчета 4-х компонентных портландцементных смесей с применением ее к условиям расчетов сульфатных смесей.

Особенности методики исследования

Для принятой здесь реакции восстановления сернистого кальция углеродом решающее значение имеет степень окислительности среды, в которой она протекает. Поэтому при обжигах гипсосодержащих пород на сернистый газ и портландцементный клинкер характер среды имеет первостепенное значение.

Проектируя проведение на практике указанных обжигов во вращающихся печах, работа которых, как известно, протекает при низком коэффициенте избытка воздуха, и на основании некоторых теоретических соображений пришлось отказаться от восстановительной среды и вместе с тем резко ограничить сильно-окислительную атмосферу. Конечная температура обжигов сырьевых смесей для получения SO_2 и высоконасыщенных известью клинкеров была принята несколько повышенной против обычной, а именно, около 1480° .

Для улучшения качества получаемого клинкера путем снижения в нем содержания SO_2 , при одновременном повышении концентрации SO_2 в отходящих газах, а также во избежание оплавления смесей, нами был применен метод фракционного обжига с двухчасовой выдержкой при температуре 1100° . Выдержка смесей при этой температуре в течение двух часов давала гарантию разложения основной массы сульфата кальция до образования жидкой фазы: 10-минутная выдержка при конечной температуре принималась как вполне достаточная для завершения реакций клинкерообразования, так как фракционный обжиг обеспечивал хорошую подготовку материала к указанному процессу.

Нагрев и последующее охлаждение продуктов обжига проводились по строго установленной кривой. В обожженных образцах определялась сульфидная и сульфатная сера. Прочностные характеристики полученных цементов определялись посредством испытаний образцов на сжатие и изгиб.

Основные результаты исследования

Как показали микроскопические описания продуктов обжига всех 43 смесей, полученные клинкеры по своему внешнему виду совершенно не отличались от обычных клинкеров, полученных на базе карбонатов.

Обжиг, при несколько повышенной температуре, высоконасыщенных известью смесей дал хорошо спекшиеся клинкеры. Оплавления смесей на протяжении всех наших опытов не наблюдалось. Это обстоятельство следует считать весьма благоприятным, так как при оплавлении нарушается нормальный процесс диссоциации сульфата кальция.

Обращаясь к химическим характеристикам, прежде всего необходимо отметить высокую степень диссоциации сернистого кальция, которая наблюдалась в изучаемых смесях; твердые остатки ре-

акции (портландцементные клинкеры), как правило, или вовсе не содержали серы или, если и содержали, то в количествах, допускаемых практикой (не более 1,5%). При этом наличие в клинкерах сульфатной серы следует считать не как результат невозможности достижения практически полной диссоциации сульфата кальция смеси, а как следствие обратного действия при высоких температурах сернистого газа на сернистый кальций, с превращением последнего в сульфат по реакции:



Подтверждением такого мнения служило образование излета элементарной серы в реакционном пространстве печи.

Таким образом, по своему химическому составу полученные клинкеры в общем соответствовали расчетным данным. Что касается петрографической структуры нормального клинкера, полученного на базе гажы, то она оказалась тождественной структуре обычного клинкера, получаемого на основе карбоната.

Петрографическое описание клинкера нашей основной смеси (№ 1) дает следующую характерную для всех клинкеров картину минералогического состава. Структура гломеробластическая. Состоит из серой мутной изотропной массы то более, то менее мутной, что обуславливает пятнистость. В ней кристаллы расположены кучками, состоящими из алита и белита; характерна группировка кристаллов белита по краям зерен алита. Кучки равномерно и однообразно распределены по шлифу. Алит аллотриоморфный, иногда удлинённый с положительным удлинением; он бесцветный и содержит включения изотропной массы; интерференционная окраска не выше белого цвета первого порядка. Белит также аллотриоморфный, бесцветный или желтый. Интерференционная окраска желтая, первого порядка. Алит весьма значительно преобладает над белитом. Ng_1 алита ниже 1,722; $\text{Ng}-\text{Nr}=0,0055$. Кристаллы белита с Ng_1 больше 1,722. Кроме того, были обнаружены в незначительном количестве изотропные бесцветные зерна с показателем преломления меньше 1,711, вероятно— $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и весьма редкие бесцветные зерна с показателем преломления меньше 1,618 и больше 1,603—возможно $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Ангидрит не обнаружен. Не обнаружены также целит, CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; все вещества оказались с показателем преломления ниже 1,775 и $\text{Ng}-\text{Nr}$ ниже 0,03, что исключает целит, CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В приведенном описании обращает на себя внимание тот факт, что вещество с оптическими свойствами целита не было обнаружено.

Известно, что трехкальциевый силикат воспринимает в свою структуру значительное количество алюминатов. Двухкальциевый силикат вследствие растворения в себе примесей принимает видимую под микроскопом желтую окраску. Расплавы, состоящие из браунмиллерита, 5-3-алюмината, способны растворять значительные коли-

чества двухкальцевого силиката и при быстром охлаждении давать стекло.

Наконец, не следует забывать, что цементный клинкер представляет собой многофазную, неравновесную систему, содержащую определенное количество стекловидных и кристаллических образований. Соотношения между этими образованиями определяются не только химическим составом клинкера, но и практическими условиями его получения, из которых главным условием является скорость охлаждения после обжига.

После сказанного понятно, почему при наших микроскопических исследованиях целит не был обнаружен и почему алюминаты представлены незначительными количествами; надо полагать, что изменения в микроструктуре наших неравновесных систем были вызваны, с одной стороны, взаимным растворением отдельных соединений и, с другой стороны, переходом Fe_2O_3 и части Al_2O_3 в аморфную массу.

Переходя к результатам физико-механических испытаний, можно констатировать, что они также подтвердили тождественность наших и обычным способом получаемых портландцементов.

Наши цементы проявили в основном нормальный рост в процессе твердения. Среднее значение (по 43 цементам) пределов прочности месячных образцов составило:

при сжатии — 374 кг/см^2 ,

при изгибе — $40,2 \text{ кг/см}^2$.

Максимальные значения прочности показал цемент № 17, характеризующийся:

$n=2,1$; $p=2,3$;

предел прочности при сжатии — 540 кг/см^2 ,

„ „ изгибе — $55,7 \text{ кг/см}^2$.

В ы в о д ы

1. Установлена пригодность гажы в качестве местного сырья для комплексного получения портландцемента и сернистого газа по принципу восстановления сульфата кальция углеродом в присутствии глинистого вещества.

2. Показано преимущество гажы, позволяющее достигнуть практически полной диссоциации сернистого кальция сырьевых смесей при более низкой температуре по сравнению с чистыми природными гипсами.

3. Твердый остаток реакции диссоциации, получающийся в виде портландцементного клинкера, как правило, образуется без присутствия серы или с содержанием ее в количествах, вполне допускаемых практикой.

4. Полученная высокая степень диссоциации сульфата кальция

сырьевых смесей указывает на необходимость применения метода фракционного обжига.

5. Выявлена идентичность направления реакции разложения сульфата кальция гажевых сырьевых смесей с таковой в аналогичных смесях из чистых гипсов; при этом, в случае наличия гажы, реакция завершается при более низкой температуре.

6. Подтвержден оптимальный процент углеродистого восстановителя, необходимый для реакции восстановления сульфата кальция сырьевых смесей.

7. Выявлена необходимость наличия слабоокислительной среды для эффективного осуществления процесса диссоциации сернистого кальция сырьевой смеси.

8. Полученные портландцементные клинкеры могут быть охарактеризованы по своему химическому составу, петрографическому строению и физико-механическим свойствам, как нормальные, аналогичные получаемым на базе обычного цементного сырья.

9. Доказано, что диапазоны кремнеземного и глиноземного модулей, принятые в практике цементной промышленности, могут быть сохранены и при производстве цемента на базе гажы.

10. Установлены оптимальные пределы цементных модулей для случая применения гажы.

11. Выявлено, что возможная концентрация SO_2 в отходящих газах будет ниже 8,4% по объему при содержании кислорода около 1,5%.

12. Результаты проведенной работы позволяют рекомендовать избранное нами направление для разрешения сернистой проблемы для Армянской ССР.

Институт строительных материалов
и сооружений Академии наук Армянской ССР

Поступило 16 XI 1951

Լ. Ա. Զախարով

ՊՈՐՏԼԱՆԴՑԵՄԵՆՏԻ ԵՎ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԿՈՄՊԼԵԿՍ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԳԱԶԻՑ

Ա. Մ. Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Աշխատության մեջ ցույց է տված պարտանդյունների և ծծմբային գազի միաժամանակ ստացման հնարավորությունը գաջային հումքից: Կալցիումի ներկայությամբ ամրամիտվող վերականգնելով հումքային խառնուրդների կալցիումի սուլֆատը, հնարավոր է ստանալ ծծմբային գազ, հետագայում վերածելով այն ծծմբաթթվի: Արտադրության այս հանձնարարից սխեմայի ղեկավար ծծմբային գազից զատ ստացվում է նաև պարտանդյուններ: