

Л. А. Захаров

## Термическая диссоциация сульфата кальция в гажевых портландцементных сырьевых смесях

Гажа является осадочной породой, которая представляет собой 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 гаже продолжает оставаться недостаточно выясненным.

Изучение минералов глинистой субстанции гажы при помощи термического анализа дало кривую нагревания и обезвоживания с двумя эндотермическими остановками при 190—600°, что является характерным для монотермита [1].

Петрографическое изучение целого ряда шлифов исследованных проб гажы 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  $0,1 \times 0,1$  мм, максимальный— $0,27 \times 0,13$  мм.

До сего времени гажа рассматривалась, как местное специфическое сырье, годное для производства одних лишь вяжущих веществ.

Однако вполне возможно, как это показано в работе [4], гажу использовать для одновременного получения серной кислоты и портландцемента—более совершенного вяжущего, чем те, которые обычно получают из упомянутого вида сырья.

В случае комплексного использования гажы в указанном направлении, составляется так называемая гажевая портландцементная смесь из гажы и корректирующих добавок.

Изучение гажы показало, что при вполне достаточном содержании глины гажа не содержит необходимого, для указанного производства, количества сульфата кальция, почему и предусматривается нами корректировка смесей природным высококачественным гипсом. Введение гипса дает возможность выравнивания цементных модулей с одновременным повышением процента  $SO_2$  в газовой фазе.

Средний химический состав геологически опробованного месторождения гажы, с которой пришлось работать, приводится в таблице 1.

Таблица 1

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

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

$$\text{КН} = \frac{\text{CaO} - (1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3)}{2,8 \cdot \text{SiO}_2} = 0,49.$$

В качестве остальных вспомогательных компонентов для корректировки цементных модулей были приняты следующие:

1. Спонгиолит (кремнеземный компонент),
2. Зола углистых сланцев (глиноземный и одновременно кремнеземный компонент),
3. Колчеданные огарки.

В табл. 2 приводится химический состав корректирующих добавок.

При диссоциации содержащегося в гажевой портландцементной сырьевой смеси сульфата кальция, получается окись кальция и сернистый газ, который может быть переработан на серную кислоту; в продолжающемся процессе, образовавшаяся окись кальция реагируя с имеющейся в гаже глиной, в результате спекания превращается в цементный клинкер.

Установлено, что окислы кремния, алюминия и железа каталистически действуют на процесс разложения сернокислого кальция.

При этом указанное действие еще более усугубляется в присутствии весьма незначительного количества углерода, введенного

\* Обезвоживание гажы производилось при температуре 710—730°.

Таблица 2

| Показатели        | Г и п с*                           |                       | Спонгиодит | Зола углистых сланцев* | Колчедан-ные огарки |          |
|-------------------|------------------------------------|-----------------------|------------|------------------------|---------------------|----------|
|                   | на сухое (проц.)                   | на обезвожен. (проц.) |            |                        |                     | на сухое |
| Химический состав | кристал. влага                     | 19,43                 | —          | —                      | —                   | —        |
|                   | П. п. п.                           | 1,63                  | —          | 2,38                   | —                   | 2,63     |
|                   | SiO <sub>2</sub>                   | 0,40                  | 0,51       | 90,20                  | 53,97               | 32,97    |
|                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,08                  | 0,10       | 3,63                   | 40,25               | 5,78     |
|                   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,05                  | 0,06       | 1,27                   | 0,70                | 55,93    |
|                   | CaO                                | 32,95                 | 41,75      | 0,63                   | 1,78                | 0,58     |
|                   | MgO                                | 0,24                  | 0,30       | 0,18                   | следы               | 0,16     |
|                   | SO <sub>3</sub>                    | 45,22                 | 57,28      | 0,98                   | следы               | 1,95     |
|                   | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O | —                     | —          | —                      | 3,30                | —        |
|                   | Прочее                             | —                     | —          | 0,73                   | —                   | —        |
|                   | Сумма                              | 100,00                | 100,00     | 100,00                 | 100,00              | 100,00   |
|                   | CaSO <sub>4</sub>                  | 76,89                 | 97,40      | —                      | —                   | —        |
|                   | CaSO <sub>4</sub> ·2aq             | 97,22                 | —          | —                      | —                   | —        |
| Модули            | п                                  | 3,19                  | 18,41      | 1,32                   | 0,53                |          |
|                   | р                                  | 1,67                  | 2,86       | 57,50                  | 0,10                |          |

в шихту в строго определенной пропорции. (Эффект введения в смесь восстановителя-углерода исследовался нами на коксе.)

С этой точки зрения представляет интерес исследование термической диссоциации гаж в портландцементных сырьевых шихтах.

Так как степень термического разложения смеси, в присутствии углерода, и качество твердого остатка реакции (клинкера) существенно зависят от относительного количества содержащихся в шихте окислов кремния, алюминия и железа, то представляло интерес исследование влияния этих соединений, вводимых в сырьевую смесь, в соотношениях принятых в обычной практике производства портландцемента.

Задаваемые значения кремнеземного и глиноземного модулей колебались в пределах:

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

Коэффициент насыщения кремниевой кислоты известью при расчетах смесей был принят неизменным, а именно:

$$KH = 0,90.$$

В интервале заданных значений кремнеземного модуля было обра-

\* Обезвоживание гипса и озоление углистого сланца производилось при температуре 800–820°.

зовано семь групп смесей; каждая группа при постоянном кремнеземном модуле рассчитывалась в принятых пределах на шесть значений глиноземного модуля. Таким образом были образованы сорок три портландцементные сырьевые смеси, каковые и подверглись исследованию.

Из указанного количества сырьевых смесей одна смесь являлась основной, как составленная лишь по КН; остальные же смеси представляли собой основную смесь, откорректированную при различных значениях  $n$  и  $p$ .

Изучение диссоциации велось в токе газовой смеси, составленной из азота и незначительного объема кислорода (1%), пропускаемой в строго определенном количестве через реакционное пространство электрической печи сопротивления.

Температурный интервал изучения реакции разложения сернокислого кальция был принят в пределах от 800 до 1400°.

Степень диссоциации определялась по количеству сульфидной и сульфатной серы в обожженных таблетках (образцах).

Результаты изучения термической диссоциации сульфата кальция в гажевых портландцементных сырьевых смесях представлены на фигурах 1 и 2.

На фиг. 1 гажевые смеси представлены одной характерной кривой, показывающей процесс диссоциации  $\text{CaSO}_4$ , происходящий в основной смеси.

Кривые диссоциации остальных сорока двух смесей идентичны и располагаются в непосредственной близости от приведенной кривой, по обе ее стороны (не приводятся во избежание загромождения графика).

Обращаясь к кривым на фиг. 1 прежде всего следует отметить высокую степень диссоциации сернокислого кальция в гажевых сырьевых смесях по сравнению с аналогичными смесями из чистых гипсов [2].

Разложение сульфата кальция в своей основной массе заканчивается при 1100° (без каких-либо следов оплавления). При этом хорошо заметное выделение сернистого газа при 900°, весьма усиливается при 1000°, переходя в бурное при 1100°. Подъем температуры до 1200° и выше дает, как правило, увеличение разложения всего на несколько процентов.

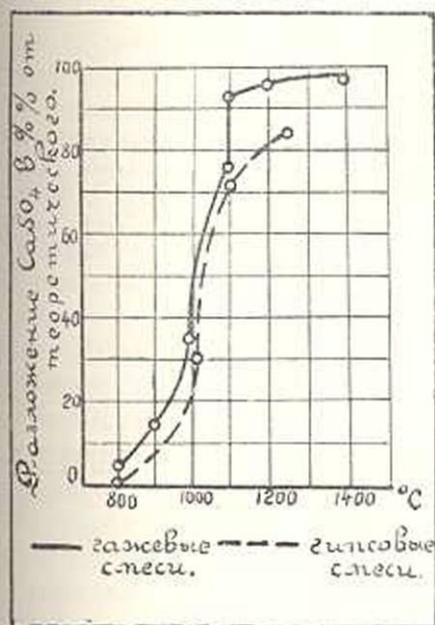
Дальнейшее рассмотрение тех же кривых показывает, что направление реакции разложения сульфата кальция в портландцементных сырьевых смесях из гажки, идентично таковой же реакции в аналогичных смесях, составленных на базе чистых природных гипсов [2].

Приведенное на фиг. 2 семейство кривых устанавливает зависимость степени разложения сульфата кальция гажевых портландцементных сырьевых смесей от значений их глиноземного модуля, при постоянных коэффициентах насыщения, кремнеземном модуле и

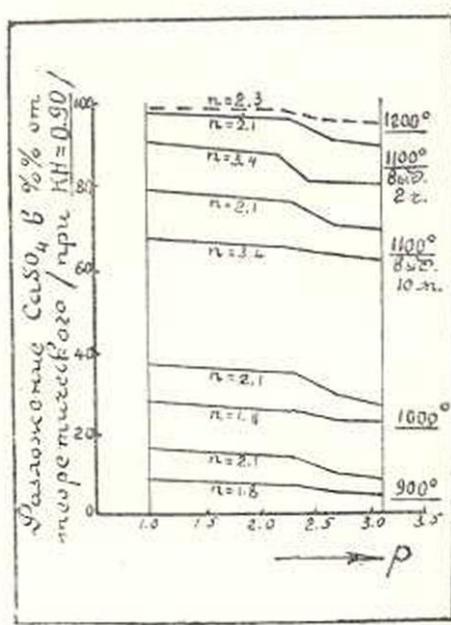
температуре. При этом каждая пара кривых для данной температуры является пограничной; кривые для остальных значений кремнеземного модуля (в принятых пределах) идентичны указанным пограничным кривым и не приводятся во избежание загромождения.

В данных исследованиях резче, чем при случаях с чистыми гипсами [2], выявилось благоприятное влияние окиси железа на разложение сульфата кальция в присутствии кремнезема, глинозема и углерода, причину чего следует искать в природе самой гаж.

Как уже отмечалось выше, последняя является естественной, весьма однородной и тонкодисперсной смесью гипса с глиной, в которой химические процессы диссоциации протекают более совершенно, чем в грубых, искусственно приготовленных механических смесях чистых гипсов с глиной.



Фиг. 1



Фиг. 2

Переходя к непосредственному рассмотрению кривых на фиг. 2, замечаем определенную закономерность: с увеличением величины глиноземного модуля уменьшается степень диссоциации сернокислого кальция в сырьевой смеси. При этом плавное понижение кривой, как правило, резко обрывается в интервале.

$$p = 2,3 \div 2,7.$$

Указанная закономерность обосновывает предложения ряда исследователей о необходимости обратить особое внимание на гаж, бедные гипсом [3].

Полученные в результате термического разложения гажевых портландцементных смесей твердые остатки реакции—клинкеры, мо-

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

Среднее значение (по 43 цементам) пределов прочности раствора в малых образцах месячного возраста составило:

при сжатии—374 кг/см<sup>2</sup>,  
при растяжении—24 кг/см<sup>2</sup>.

Максимальная прочность:

при сжатии—540 кг/см<sup>2</sup>,  
при растяжении—33 кг/см<sup>2</sup>.

Институт стройматериалов и сооружений  
АН Армянской ССР

Поступило 24 VII 1952

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Циглер Б. С. Глиногипсы и их использование в строительстве. Ростов н/Д, 1949.
2. Рояк С. М., Гершман М. И. и др. Сб. Труды ВНИИ, вып. 10, Ленинград, 1935.
3. Будников П. П. и Мчедлов-Петросян О. П. ДАН СССР, том LIX, № 4, 1948.
4. Захаров Л. А. Известия АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), том V, № 1, 1952.

#### Լ. Յ. Զախարով

### ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՏԱՏԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԴԻՍՈՑԻԱՑԻԱՆ ԳԱԶԻ ՊՈՐՏԼԱՆԴ-ՑԵՄԵՆՏԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ

#### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հողվածում քննարկվում է գաջի բազայի վրա կազմված պարտանդ-ցեմենտային հումքային խառնուրդներում կալցիումի սուլֆատի ջերմային դիսոցիացիայի հարցը:

Յույց է արված, որ՝

1. Գաջի հումքային խառնուրդներում կալցիումի սուլֆատի դիսոցիացիան ընթանում է ավելի լրիվ և ավելի ցածր ջերմաստիճանում, քան մաքուր գիպսերով համանման խառնուրդներում:

2. Երկաթօքսիդը սիլիկատի կալանողի և ածխածնի ներկայությամբ կալցիում սուլֆատի քայքայման վրա գազային հումքային խառնուրդներում ավելի բարենպաստ է ազդում, քան բնական դիպսերով համանման խառնուրդներում: