

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. А. Захаров

К вопросу получения белого портландцемента

(Представлено А. Л. Мнджояном 22 III 1954)

Широкому использованию обычного портландцемента в качестве декоративного материала препятствует его непривлекательный, грязносерый цвет.

Поэтому значительный интерес представляют вопросы, связанные с изготовлением белого (маложелезистого) портландцемента, в особенности, если получение его протекает по упрощенной технологии.

Нами изучена возможность получения белого портландцемента из смеси известняка с так называемым белым шламом, который представляет собой отход промышленности, не примененный до сего времени в производстве цемента.

Указанный отход получается в виде тонкого порошка ослепительно белого цвета, с коэффициентом белизны около 90.

Гранулометрический состав белого шлама примерно следующий:

Остаток на сите 021	38%
" " " 0085	22%
Прохождение через сито 0085	40%

Удельный вес белого шлама 2,16; объемный вес (в рыхлом состоянии)—0,55.

В табл. I приведен средний химический состав белого шлама и, одновременно, известняка-травертина*, примененного в качестве известкового компонента наших портландцементных сырьевых смесей.

Особенностью химической характеристики белого шлама следует считать небольшое содержание полуторных окислов, при значительном количестве кремнезема и окиси кальция. Обращает на себя внимание также несколько повышенное содержание щелочей (с большим

* Травертины—пористая скорлуповатая карбонатная порода, генетически связанная с растворением древних известняков, переотложившихся в виде почти химически чистых осадков углекислого кальция.

Основные компоненты сырьевых смесей	Химический							
	П. п. п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
Белый шлам	17,36	38,03	0,68	сл.	0,39	40,91	0,26	1,79
Известняк-травертин	42,94	1,35	0,59	—	0,17	54,01	0,15	—

преобладанием Na₂O, против обычного) и высокий процент потери при прокаливании.

На рис. 1 показана кривая нагревания белого шлама.

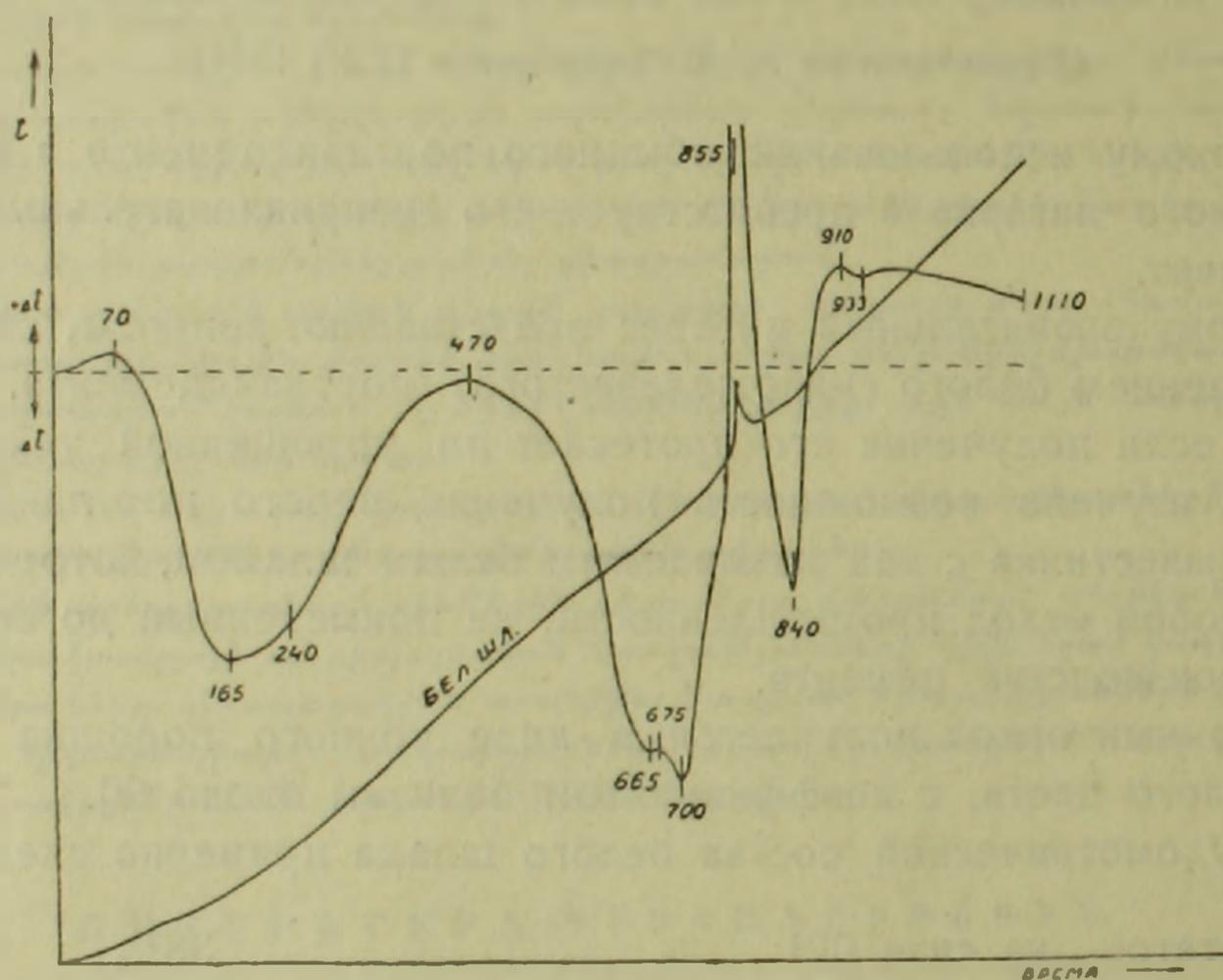


Рис. 1.

Результаты сопоставления данных петрографического и рентгенографического исследований, а также химического и термического анализов, позволяют прийти к заключению, что белый шлам состоит из низкоосновных гидросиликатов типа ксонотлита и гиллебрандита. Объясняется это тем, что в процессе получения белого шлама, последний подвергается непродолжительному воздействию избыточного количества воды и температуры.

В табл. 2 приводится расчетная характеристика и режим термической обработки сырьевых смесей.

Количество основных компонентов в смесях колебалось в пределах: белого шлама $42 \div 53\%$, известняка $58 - 47\%$.

Во всех сырьевых смесях в качестве добавки—минерализатора—применялся плавиковый шпат в пределах до 1% от веса клинкера.

Тонкость помола сырьевых смесей доводилась до $90-92\%$ прохождения через сито 0085.

Таблица 1

с о с т а в в п р о ц е н т а х				М о д у л и		
K ₂ O	SO ₃	прочее	сумма	<i>n</i>	<i>p</i>	КН
0,23	0,12	0,23	100 00	35,54	1,74	0,37
—	0,79	—	100,00	1,78	3,47	—

Обжигу предшествовала полусухая формовка смесей в плитки размером 120 × 180 мм и толщиной не более 20 мм. Во избежание неблагоприятного влияния плотности отформованных образцов сырьевых смесей на степень диссоциации содержащегося в них углекислого кальция плитки при формовке сильно не уплотнялись.

Обжиг смесей проводился в лабораторной пламенной печи, оборудованной двумя форсунками низкого давления, изолированными от рабочей камеры.

Таблица 2

№№ смесей	Состав смесей	М о д у л и			Конечная температура обжига	Режим охлаждения клинкера
		КН	<i>n</i>	<i>p</i>		
15-ро- зовая	2- компонентная смесь	1,00	18,8	2,4	1300°	Медленное охлаждение (на воздухе)
15 и 15-а	"	1,00	18,8	2,4	1300°	Резкое охлаждение (водой)
17	"	0,80	22,4	2,3	1300°	"
16	3- компонентная смесь	0,80	3,5	15,3	1300°	"

Как видно из табл. 2, смеси обжигались до температуры практического образования двухкальцевого силиката (1300°). При этом, в результате охлаждения клинкера, избыточным количеством воды получался цемент, содержащий в себе одновременно гидроксид кальция.

Высокие качества белого шлама, как сырья для производства маложелезистых цементов, и примененное резкое охлаждение клинкеров водой позволили нам избежать принятого в технологии белого портландцемента процесса отбеливания, и, не прибегая к этому осложняющему технологию цемента процессу, получить цементы высокой белизны.

Клинкер, извлекаемый из печи с температурой белого каления, погружался в воду до потери свечения, после чего немедленно извлекался из нее. Очевидно, резким понижением температуры удавалось фиксировать ряд обратимых реакций, которые в другом случае

окрасили бы клинкер. Подтверждением могут служить опыты со смесями, характеризуемыми $KH=1.00$ (табл. 2, смеси №№ 15, 15-а и 15-розов.); при резком охлаждении получались цементы высокой белизны (№№ 15 и 15-а), а при медленном — цемент розового цвета (№ 15-розов.), как результат наличия в клинкере красящих окислов железа.

Попутно укажем, что на повышение степени белизны полученных цементов влияла также содержащаяся в клинкере гидрокись кальция.

Полученные белые портландцементы имели коэффициент яркости по $BaSO_4$ 82—86.

Как известно, в белом портландцементе вероятность саморассыпания клинкера в процессе охлаждения сильно возрастает, вследствие малого содержания плавней и отсутствия, таким образом, достаточного количества стеклообразной фазы, обычно задерживающей такой распад.

Применение способа резкого охлаждения позволило нам избежать явления саморассыпания, предотвратив переход $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ в $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$.

Химическая характеристика полученных маложелезистых клинкеров приведена в табл. 3.

Таблица 3*

№№ смесей	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Сумма	Модули			Свободн. CaO
									KH	n	p	
15, 15-а, 15-розов.	25,55	0,85	0,40	72,68	0,17	0,32	0,21	100,18	0,99	20,04	2,1	2,40
16	25,35	6,95	0,50	66,47	0,15	0,22	0,38	100,02	0,77	3,4	13,9	0,30
17	29,97	0,91	0,49	67,74	0,47	0,31	0,07	99,96	0,81	21,4	1,9	1,34

В табл. 3 обращает на себя внимание наличие относительно малого количества свободной извести, что говорит об эффективности примененного водного охлаждения клинкеров.

Результаты кристаллооптического изучения шлифов и иммерсионных препаратов показали, что структура полученных маложелезистых клинкеров, как и следовало ожидать, характеризуется прежде всего наличием весьма мелких кристаллообразований. Во всех клинкерах наблюдалось незначительное количество стекла и большое количество гидрокиси кальция.

Количество силикатных составляющих в различных смесях было различным, в зависимости от модулей и условий получения клинкеров. Что касается алюминатов, то в отличие от данных петрографического анализа рентгенография обнаружила наличие их в клинкерах, хотя и в незначительном количестве. Линии C_3A были выражены слабо и особенно слабо в рентгенограммах смесей с относительно

* П. п. п. не определялась, так как после обжига пробы немедленно передавались на анализ.

Таблица 4

№№ смесей	Удельный вес	Тонкость помола в процентах			Нормальная густота раствора 1:3 в %	Время схватывания		Равномерность изменения объема			Предел прочности в кг/см ² при:					
		остаток на сите 021	остаток на сите 0085	прошло через сито 0085		начало	конец	в кипящей воде	в парах кипящей воды	27 суток в холодной воде	растяжении			сжатии		
											возраст в днях					
		3	7	28		3	7	28								
15	2,95	0,3	3,0	96,7	7,7	4 ¹⁰	6 ⁰⁹	Выдерживает			—	11,2	16,2	—	180	312
15-а	3,00	0,1	6,1	93,8	7,4	5 ⁰⁵	6 ¹⁵	Выдерживает			—	14,8	18,2	—	341	376
15-роз. зов.	3,10	0,1	1,1	98,8	7,3	4 ¹⁵	5 ⁰⁸	Выдерживает			10,5	12,6	12,2	203	240	278
16	3,05	2,7	10,1	87,2	7,0	0 ⁴⁵	2 ¹⁵	Выдерживает			11,4	12,5	13,3	171	144	210
17	2,95	0,5	5,5	94,0	6,1	4 ⁰⁷	5 ²⁵	Выдерживает			—	12,0	16,0	—	190	255

низким глиноземным модулем; совсем слабо были выражены линии C_5A_3 . Целитовую массу микроскопический и рентгенографический анализы не обнаружили.

В табл. 4 приведены результаты физико-механических испытаний полученных цементов (по ГОСТ 310—41).

Как видно из табл. 4, одной из характерных черт полученных цементов является малый удельный вес, колеблющийся в пределах 2,95—3,1.

Выводы: Исследования показали, что белый (маложелезистый) портландцемент с коэффициентом белизны 82—86 можно получить из двухкомпонентной смеси белый шлам-известняк, при $KH=1$, нормальном глиноземном модуле (до 3) и весьма высоком кремнеземном модуле (19—22). Схема производства указанного цемента вписывается в рамки обычной технологии портландцемента (без процессов отбеливания).

Температура обжига сырьевых смесей 1300°.

Полученное на базе белого шлама вяжущее вещество может быть охарактеризовано, как нормальный маложелезистый портландцемент.

Институт строительных материалов и сооружений
Академии наук Армянской ССР

L. Ա. ԶԱԽԱՐՈՎ

Սպիտակ պորտլանդցեմենտ ստանալու հարցի շուրջը

Հոգիածուժ ցույց է տրված, որ սպիտակ (քիչ երկաթ պարունակող) պորտլանդցեմենտ, 82—86 սպիտակության գործադիցով, կարելի է ստանալ երկու կոմպոնենտների խառնուրդից (սպիտակ շլամի ու կրաքարի) ունենալով $KH=1,00$, նորմալ կալսիոդային մոդուլ (մինչև 3) և շատ բարձր սիլիկանոդային մոդուլ (19—22):

Վերոհիշյալ ցեմենտի արտադրության սխեման համընկնում է պորտլանդցեմենտի սովորական տեխնոլոգիայի հետ (առանց սպիտակացման պրոցեսների):

Սպիտակ շլամի բազայի վրա ստացված կապալցող նյութը պետք է դիտել որպես նորմալ, քիչ երկաթ պարունակող պորտլանդցեմենտ: