

## ПЛАВЛЕННЫЙ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТ ИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Н. Л. ДИЛАКТОРСКИЙ,  
доктор геолого-минералогических наук

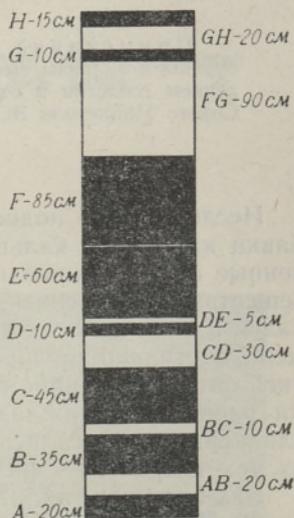
М. КИЙЛЕР,  
кандидат технических наук

До последнего времени, несмотря на большой практический интерес, вопрос о получении в топках паровых котлов жидких сланцевых шлаков, обогащенных окисью кальция до состава портланд-цементного клинкера, не имел перспектив для своего разрешения.

Лишь в 1957 году, когда Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского Академии наук СССР и Центральный котлотурбинный институт им. И. Ползунова начали работу по конструированию топок для сжигания горючих сланцев, позволяющих получать расплавленные шлаки при температурах порядка 1850—2000° С, было сочтено своевременным приступить к исследованию данного вопроса, тем более, что среди исследователей, ранее изучавших свойства плавленных клинкеров портланд-цементного состава, не было единого мнения о качестве плавленного цемента. Так, по данным А. Гутмана [5], В. Ф. Крылова [3], П. Ф. Румянцев и Н. А. Торопова [4], при охлаждении таких шлаков может быть получен качественный плавленный клинкер, в то время как П. П. Будников и З. С. Косырева [1] показали, что прочность плавленных цементов в два-три раза ниже прочности спекшихся цементов того же химического состава.

Целью работы\* являлось выяснение возможности получения доброкачественного цементного клинкера при охлаждении жидкого шлака портланд-цементного состава, полученного плавлением минеральной составляющей сланцев вместе с известняковыми прослоями (фиг. 1).

По имеющимся данным, химический состав минеральной части всей пачки прибалтийского сланца (от слоя А до Н включительно) вместе с промежуточными слоями известняка) почти полностью совпадает с составом шихты для производства портланд-цемента (табл. 1). Таким же свойством обладает минеральная часть промышленной пачки сланца, разрабатываемой в настоящее время (от слоя А до F). При этом состав минеральной части горной массы из различных участков месторождения изменяется в незначительных пределах. Например, мине-



Фиг. 1. Разрез пачки горючих сланцев в районе Вийвиконна.

- — горючий сланец (с прослоями известняка),
- — известняк (с прослоями сланца).

\* В работе принимали участие инженер-химик И. А. Рожнова и ученый секретарь ИССМ АН ЭССР Л. Тийвас.

ральная часть горной массы (в пересчете на сумму пяти основных окислов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ ) содержит в районе Раквере 69—70%  $\text{CaO}$ , а в районе Вийвиконна 65—66%. Так как в составе шлака,

Таблица 1

Химический состав минеральной части пород, слагающих промышленный пласт сланца в районе Раквере и Вийвиконна (в пересчете на прокаленное вещество)

| Компоненты              | Раквере<br>(5 скважин) |        | Вийвиконна<br>(5 скважин) |        |
|-------------------------|------------------------|--------|---------------------------|--------|
|                         | От слоя                |        | От слоя                   |        |
|                         | А до F                 | А до Н | А до F                    | А до Н |
|                         | %                      |        | %                         |        |
| $\text{SiO}_2$          | 21                     | 20     | 21                        | 20     |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5                      | 5      | 6                         | 6      |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 3                      | 3      | 4                         | 4      |
| $\text{CaO}$            | 69                     | 70     | 66                        | 65     |
| $\text{MgO}$            | 2                      | 2      | 3                         | 5      |
| Итого                   | 100                    | 100    | 100                       | 100    |

Примечание. Скважины пробурены и анализы выполнены Управлением геологии и охраны недр при Совете Министров ЭССР.

Исследованию подвергались три шихты, одна из них (№ 8) без добавки карбоната кальция и две (№ 12 и 17) с добавкой его. Составленные смеси обжигались при  $600^\circ$  для удаления из них органического вещества. Полученный зольный остаток смачивался водой и формовался в виде палочек диаметром около 1 см, которые плавилась в пламени ацетилено-кислородной горелки. Температуры расплава измерялись оптическим пирометром в момент падения капли. Падающие капли расплава охлаждались либо в воде, либо на воздухе. Плавленные клинкеры подвергались химическому анализу (табл. 2), а полученные из них цементы — физико-механическим испытаниям (табл. 3).

Как видно из табл. 2, плавленные клинкеры содержали 22—25%  $\text{SiO}_2$ , 5—6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4—6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 58—64%  $\text{CaO}$ , 3—4%  $\text{MgO}$  и около 1% щелочей и  $\text{SO}_3$ . Свободная известь, как правило, в плавленных клинкерах обнаружена не была.

Плавленные клинкеры размалывались до удельной поверхности около  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$  (определялась по В. В. Товарову). При помоле к клинкеру добавлялось 2% двуводного гипса.

Определение вяжущих свойств полученных цементов производилось по методике испытания цементов на малых образцах [2]. Для установления механической прочности цемента из него в смеси с песком\* в соотношении 1:3 изготовлялись прессованные (под давлением  $400 \text{ кг}/\text{см}^2$ ) кубики размером  $1,4 \times 1,4 \times 1,4 \text{ см}$ . Количество воды затворения подбиралось по принципу появления «росы» на стенках форм. Кубики хра-

\* Применялась фракция песка с размером зерен от 0,21 до 0,42 мм.

получаемого при плавлении минеральной части сланца, остаются, кроме указанных окислов, еще небольшие количества щелочей и серы, то содержание  $\text{CaO}$  в плавном клинкере составляет в первом случае 68—69, а во втором — около 63—64%.

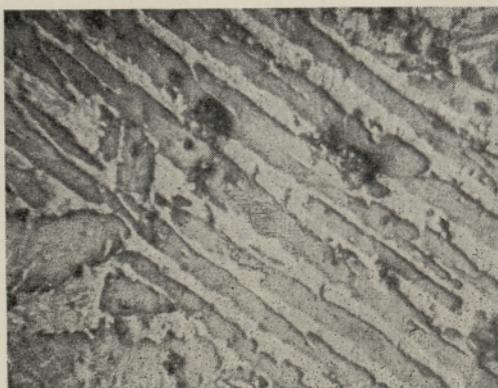
Ввиду того, что Прибалтийская ГРЭС будет работать на сланцах месторождения Вийвиконна, исследования были проведены на материале одной из скважин, пробуренных в этом районе. Из зерна скважины была получена усредненная проба, включающая все слои сланца и известняка от слоя А до Н. Химический состав ее несколько отличался по содержанию окиси кальция от среднего состава горной массы (по пяти пробам), приведенного в табл. 1. Для обогащения проб окисью кальция до состава портланд-цемента к ним добавлялся чистый карбонат кальция.

*a* — клинкер 8-2, содержащий  
23% алита;



*б* — клинкер 12-2, содержащий  
39% алита;

*в* — клинкер 17-2, содержащий  
51% алита.



Фиг. 2. Структура плавеных клинкеров: алит (темно-серые вытянутые кристаллы), белит (светло-серые округлые зерна) и промежуточное вещество (белое). Травление водой. Свет отраженный,  $\times 165$ .



Таблица 2

Химический состав исходной пробы и плавленных цементов (%)

| Компоненты                     | Исходная проба | Клинкер из шихты |       |        | Портланд-цемент з-да «Пунане Кунда» |
|--------------------------------|----------------|------------------|-------|--------|-------------------------------------|
|                                |                | № 8              | № 12  | № 17   |                                     |
| SiO <sub>2</sub>               | 12,71          | 24,75            | 22,33 | 21,77  | 22,72                               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,46           | 5,82             | 5,84  | 5,00   | 6,45                                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,45           | 6,05             | 4,38  | 4,77   | 4,77                                |
| CaO                            | 33,09          | 58,55            | 62,03 | 63,77  | 63,93                               |
| MgO                            | 1,73           | 3,46             | 3,48  | 3,08   | 3,03                                |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,20           | 0,30             | 1,02  | 1,42   | 1,21                                |
| K <sub>2</sub> O               | 1,62           | 1,08             |       |        |                                     |
| SO <sub>3</sub>                | 2,70           | 0,79             | 0,76  | 0,85   | 0,65                                |
| Потери при прокаливании        | 43,38          | —                | —     | —      | —                                   |
| Итого                          | 101,34         | 100,80           | 99,84 | 100,66 | 102,66                              |
| КН                             | ...            | 0,69             | 0,81  | 0,88   | 0,82                                |

Примечание. Анализы выполнены химиком-аналитиком Х. Раудоя.

нились на воздухе при относительной влажности 95—100% и температуре около +20°. Испытания их проводились через 1, 3, 7, 28 и 90 суток. Одновременно испытывалось по 6 образцов. Результаты этих опытов представлены в табл. 3.

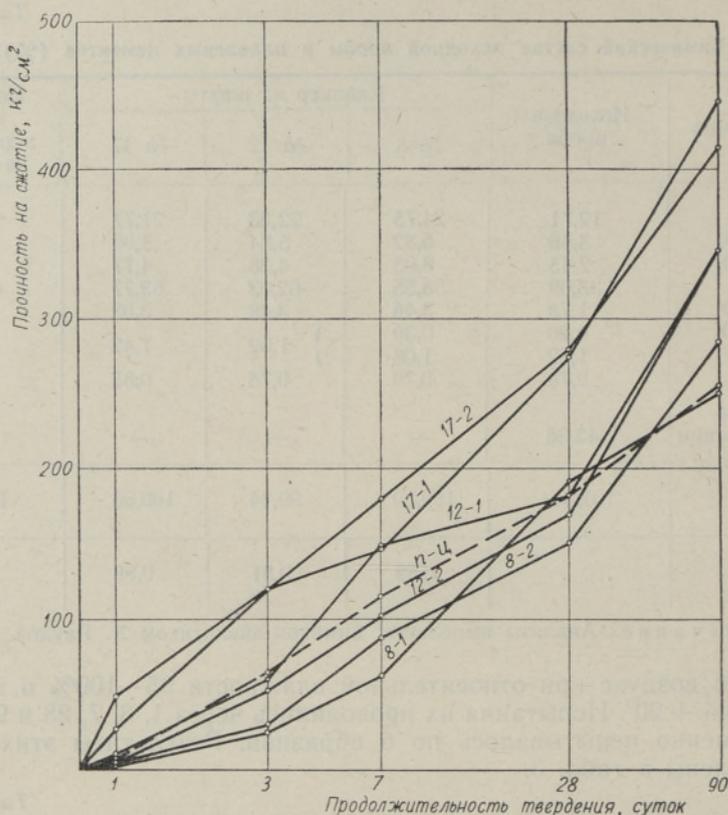
Таблица 3

Характеристика исследованных цементов и результаты испытания их физико-механических свойств (образцы 1,4×1,4×1,4 см)

| № цемента                           | Температура отрыва капель, °С | Способ охлаждения | Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г | Количество воды затворения, % | Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup> , через |     |     |     |     |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------|--|-------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|
|                                     |                               |                   |  |                               | 1   | 3   | 7   | 28  | 90  |
|                                     |                               |                   |  |                               | суток   |     |     |     |     |
| 8-1                                 | 1840                          | Водный            | 3240                                     | 12,25                         | 2   | 25  | 62  | 191 | 250 |
| 8-2                                 | 1840                          | Воздушный         | 3000                                     | 11,25                         | 4   | 30  | 87  | 151 | 285 |
| 12-1                                | 1870                          | Водный            | 2940                                     | 11,75                         | 10  | 60  | 148 | 183 | 345 |
| 12-2                                | 1870                          | Воздушный         | 2940                                     | 14,25                         | 5   | 53  | 102 | 169 | 343 |
| 17-1                                | 1940                          | Водный            | 3370                                     | 12,50                         | 49  | 121 | 146 | 275 | 446 |
| 17-2                                | 1940                          | Воздушный         | 3880                                     | 12,75                         | 27  | 120 | 180 | 279 | 416 |
| Портланд-цемент з-да «Пунане Кунда» | —                             | —                 | 2800                                     | 13,25                         | 8   | 64  | 116 | 182 | 256 |

Для сравнения свойств плавленных цементов с обыкновенным портланд-цементом была изготовлена серия образцов того же размера на цементе завода «Пунане Кунда».\* Химический состав последнего также приведен в табл. 2, а его физико-механические свойства — в табл. 3.

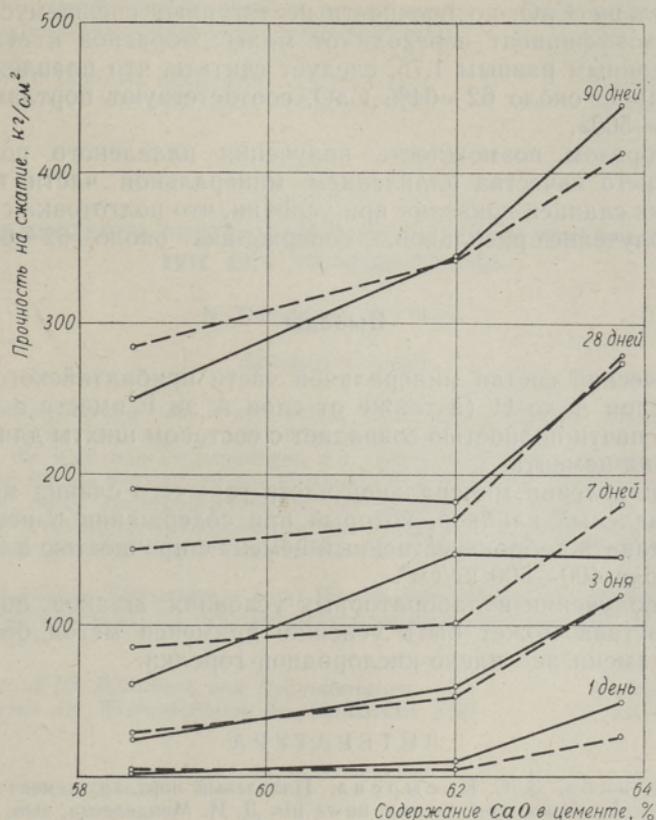
\* Стандартные образцы (по ГОСТ 310-41) из этого цемента в 28-дневном возрасте имели прочность на сжатие 316 кг/см<sup>2</sup>.



Фиг. 3. Прочность на сжатие прессованных образцов размером  $1,4 \times 1,4 \times 1,4$  см из плавяных цементов и портланд-цемента завода «Пунане Кунда» (п-ц).

Как показали испытания, плавяные цементы отличаются от обыкновенного портланд-цемента замедленным твердением до 28-дневного возраста, но в возрасте от 28 до 90 дней происходит резкое увеличение (на 50%) их прочности (табл. 3 и фиг. 3). Ввиду того, что часть исследованных цементов содержала сравнительно мало  $\text{CaO}$  и имела не очень высокий коэффициент насыщения, можно было предполагать, что причиной замедленного роста их прочности является большое содержание медленно гидратирующегося двухкальциевого силиката (белита), например, в цементе № 8-2 (фиг. 2а). Однако замедленным характером твердения обладают и другие плавяные цементы, содержащие большое количество трехкальциевого силиката (алита), например цемент № 17-2 (фиг. 2в). Следовательно, причиной этого явления нельзя считать только наличие в цементах большого количества белита. Можно предполагать, что относительно медленная гидратация плавяных цементов вызвана также более плотной структурой алита и меньшей гидравлической активностью промежуточного вещества.

Механическая прочность плавяных цементов сильно зависит от их химического состава (фиг. 4). По мере увеличения содержания  $\text{CaO}$  в цементе повышается его прочность. Особенно большие различия отмечаются в первые сроки твердения: прочность на сжатие цемента, содержащего 63%  $\text{CaO}$ , через сутки твердения почти в десять раз, через 3 суток в пять раз, а через 28 суток в полтора раза больше, чем у це-



Фиг. 4. Прочность на сжатие плавленных цементов в зависимости от содержания в них CaO.

— цементы из клинкера водяного охлаждения.  
 - - - цементы из клинкера воздушного охлаждения.

мента, содержащего 58% CaO, и остается на этом уровне при дальнейшем твердении.

Интересно отметить, что в то время как по данным К. Прюссинга [6], а также П. Ф. Румянцева и Н. А. Торопова [4] плавленные цементы, содержащие 60% и меньше CaO, имеют резко пониженную механическую прочность (порядка 20 кг/см²), исследованный нами цемент № 8 с 58% CaO показал на малых образцах через 28 суток твердения прочность выше 250 кг/см². При испытаниях цементов выяснилось также, что способ охлаждения капель клинкера, полученного нами методом плавления смесей в пламени ацетилено-кислородной горелки, мало влияет на механическую прочность цемента: как клинкеры водяного, так и воздушного охлаждения показали почти одинаковую прочность на сжатие. По-видимому, при отрыве мелких капель расплава от конца стерженька они успевают за время падения настолько быстро охладиться и закристаллизоваться, что дальнейший режим остывания не вносит существенных изменений в минералогический состав клинкера.

Сравнивая прочность плавленных цементов после 28-дневного твердения с прочностью обыкновенного портланд-цемента того же возраста (фиг. 3 и 4), можно установить, что плавленные цементы, содержащие

62% или больше СаО, по прочности не уступают спекшемуся цементу. Принимая коэффициент перехода от малых образцов к стандартным по нашим данным равным 1,75, следует считать, что плавленные цементы, содержащие около 62—64% СаО, соответствуют портланд-цементу марки «400—500».

Таким образом, возможность получения плавленного портланд-цемента хорошего качества плавлением минеральной части прибалтийских горючих сланцев доказана при условии, что подготовка сырья обеспечивает получение расплавов, содержащих около 62—64% окиси кальция.

### Выводы

1. Химический состав минеральной части прибалтийского горючего сланца от слоя А до Н (а также от слоя А до F вместе с прослоями известняка) почти полностью совпадает с составом шихты для производства портланд-цемента.

2. При плавлении минеральной части горючего сланца может быть получен плавленный клинкер, который при содержании в нем 62—64% СаО будет давать доброкачественный цемент с прочностью в 28-дневном возрасте около 400—500 кг/см<sup>2</sup>.

3. Для получения в лабораторных условиях шлаков портланд-цементного состава может быть успешно применен метод бестигельной плавки в пламени ацетилено-кислородной горелки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников, З. С. Косырева, Плавленный портланд-цемент и его исследование, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 24, 1957.
2. Ю. М. Бутт, Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них, Госстройиздат, М., 1953.
3. В. Ф. Крылов, Получение плавленного цементного клинкера из жидких доменных шлаков по способу В. В. Серова, Информ. сообщ. Гос. Всес. н.-и. ин-та цемент. пром-сти, № 28, 1956.
4. П. Ф. Румянцев, Н. А. Торопов, Активация вяжущих свойств доменных шлаков, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, вып. 41, 1957.
5. A. Guttmann, Über die Eigenschaften von Elektrozeament und seine Verwendbarkeit zur Herstellung von Hüttenzement, Stahl u. Eisen, 44, Nr. 27, 28, 1924.
6. C. Prüssing, Geben kalkreiche Schlacken geschmolzenen Zement?, Zement, 12, Nr. 34/35, 1923.

*Институт строительства и строительных материалов  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
8. VI 1959

### SULATATUD PORTLANDTSEMENT PÕLEVKIVI MINERAALOSAST

N. Dilaktorski,  
geoloogia-mineraloogiadoktor

M. Kiiler,  
tehnikakandidaat

#### Resüme

Eesti NSV põlevkivi mineraalosa kogu lademe ulatuses, s. o. kihist A kuni kihini H (või ka ainult kihtidest A kuni F), koos paekivi vahekihtidega sarnaneb oma koostiselt peaaegu täiesti portlandtsemendi lähteseguga. Seetõttu on võimalik põlevkivi mineraalosa sulatamisel umbes 1900° juures saada portlandtsemendi klinkrit, mis 62—64% СаО-sisalduse puhul annab kvaliteetse tsemendi, tugevusega 400—500 kg/cm<sup>2</sup> 28-päevase kivistumise järel.

Sulatatud portlandtsemendi saamiseks laboratoorsetes tingimustes võib edukalt kasutada gaasikeevitusseadet (atsetüleeni ja hapniku leeki).

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut*

Saabus toimetusse  
8. VI 1959

## GESCHMOLZENER PORTLANDZEMENT AUS DEM MINERALISCHEN TEIL DES BRENNSCHIEFERS

N. Dilaktorski, M. Kiiler

### *Zusammenfassung*

Die Zusammensetzung des mineralischen Teils des estnischen Brennschiefers entspricht im gesamten Umfang der Lagerung, d. h. von Schicht A bis H (oder auch nur von A bis F), die Kalkstein-Zwischenlagen mit einbegriffen, fast vollkommen der Zusammensetzung der für die Herstellung des Portlandzements nötigen Rohmischung. Deswegen ist es möglich, durch Zusammenschmelzen des mineralischen Teils des Brennschiefers bei etwa 1900° Portlandzement-Klinker zu bekommen, der bei einem 62—64-prozentigem CaO-Gehalt nach 28-tägiger Erhärtung hochwertigen Zement von 400—500 kg/cm<sup>2</sup> Festigkeit liefert.

In laboratorischen Bedingungen kann für die Herstellung des geschmolzenen Portlandzements mit gutem Erfolg der Gasschweissapparat (die Sauerstoff-Azetylenflamme) gebraucht werden.

*Institut für Bauwesen und Baumaterialien  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*

Eingegangen  
am 8. Juni 1959