

ПЛАВЛЕННЫЙ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТ ИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Н. Л. ДИЛАКТОРСКИЙ,
доктор геолого-минералогических наук

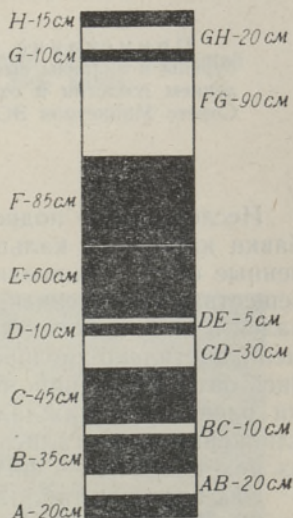
М. КИЙЛЕР,
кандидат технических наук

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. Румянцева 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: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и MgO) содержит в районе Раквере 69—70% CaO , а в районе Вийвиконна 65—66%. Так как в составе шлака, получаемого при плавлении

Таблица 1

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

Компоненты	Раквере (5 скважин)		Вийвиконна (5 скважин)	
	От слоя		От слоя	
	А до F	А до Н	А до F	А до Н
	%		%	
SiO_2	21	20	21	20
Al_2O_3	5	5	6	6
Fe_2O_3	3	3	4	4
CaO	69	70	66	65
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° 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% SiO_2 , 5—6% Al_2O_3 , 4—6% Fe_2O_3 , 58—64% CaO , 3—4% MgO и около 1% щелочей и 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.

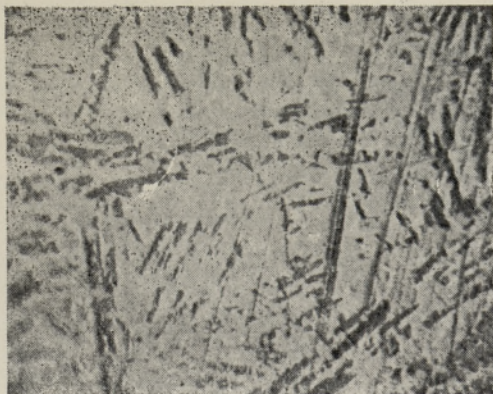
Определение вяжущих свойств полученных цементов производилось по методике испытания цементов на малых образцах [2]. Для установления механической прочности цемента из него в смеси с песком* в соотношении 1:3 изготовлялись прессованные (под давлением $400 \text{ кг}/\text{см}^2$) кубики размером $1,4 \times 1,4 \times 1,4 \text{ см}$. 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.

минеральной части сланца, остаются, кроме указанных окислов, еще небольшие количества щелочей и серы, то содержание CaO в плавленом клинкере составляет в первом случае 68—69, а во втором — около 63—64%.

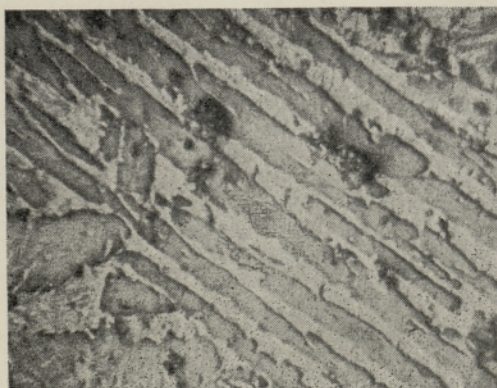
Ввиду того, что Прибалтийская ГРЭС будет работать на сланцах месторождения Вийвиконна, исследования были проведены на материале одной из скважин, пробуренных в этом районе. Из керна скважины была получена усредненная проба, включающая все слои сланца и известняка от слоя А до Н. Химический состав ее 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 плавных цементов (%)

Компоненты	Исходная проба	Клинкер из шихты			Портланд-цемент з-да «Пуна-не Кунда»
		№ 8	№ 12	№ 17	
SiO ₂	12,71	24,75	22,33	21,77	22,72
Al ₂ O ₃	3,46	5,82	5,84	5,00	6,45
Fe ₂ O ₃	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 ₂ O	0,20	0,30	1,02	1,42	1,21
K ₂ O	1,62	1,08			
SO ₃	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.

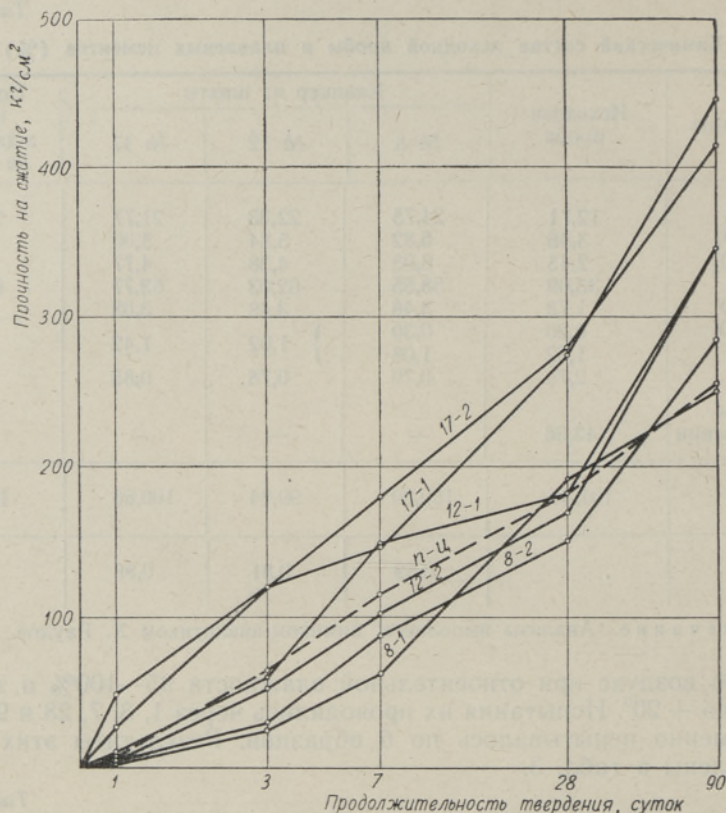
Таблица 3

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 ² /г	Количество воды затворения, %	Прочность на сжатие, кг/см ² , 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 «Пуна-не Кунда»	—	—	2800	13,25	8	64	116	182	256

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

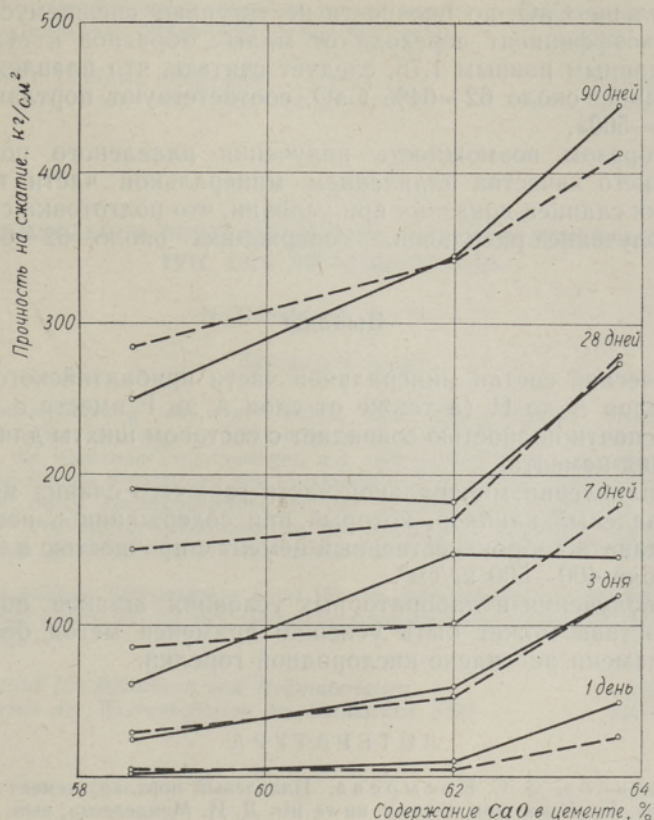
* Стандартные образцы (по ГОСТ 310-41) из этого цемента в 28-дневном возрасте имели прочность на сжатие 316 кг/см².



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

Как показали испытания, плавящиеся 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 СаО 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 плавящиеся 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 плавящихся цементов вызвана также более плотной структурой алита и меньшей гидравлической активностью промежуточного вещества.

Механическая прочность плавящихся цементов сильно зависит от их химического состава (фиг. 4). По мере увеличения содержания СаО в цементе повышается его прочность. Особенно большие различия отмечаются в первые сроки твердения: прочность на сжатие цемента, содержащего 63% СаО, 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/см².

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 Elektrozeement und seine Verwendbarkeit zur Herstellung von Hüttenzement, Stahl u. Eisen, 44, Nr. 27, 28, 1924.
6. С. 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/cm² 28-päevase kivistumise järel.

Sulatatud portlandtsemendi saamiseks laboratoorses 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/cm² 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