

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Ф. ЧЕБУКОВ

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА СЫРЬЯ НА СКОРОСТЬ
СВЯЗЫВАНИЯ ИЗВЕСТИ ПРИ ОБЖИГЕ ЦЕМЕНТОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ СПЕКАНИЕМ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 7 II 1950)

Скорость связывания извести на конечной стадии обжига определяет собой скорость образования клинкерных минералов и имеет большое практическое значение для правильной организации процесса спекания шихт портландского и глиноземистого цементов.

Чтобы выявить влияние скорости нагрева шихт на скорость и полностью связывания извести, мы подвергали шихты самого разнообразного химического состава обжигу в электрической печи с внутренней платиновой обмоткой при двух, резко различающихся по скорости нагрева, режимах. В обоих случаях образцы шихт в виде цилиндрических брикетов ($d = 10$ мм и $l = 10-12$ мм) помещались в печь в платиновом тигле. Температура замерялась внутри платинового тигля около брикетов платино-платинородиевой термопарой.

В одном случае платиновый тигель с образцами помещался в холодную печь, после чего печь разогревалась до конечной температуры обжига со средней скоростью $15-16^\circ$ в минуту (1-й режим). После достижения температуры обжига тигель с образцами выдерживался в печи при постоянной температуре $20-30$ мин., извлекался из печи и охлаждался на воздухе.

В другом случае тигель с образцами вносился в предварительно разогретую до температуры обжига печь (2-й режим) и выдерживался в ней также $20-30$ мин., после чего извлекался из печи и аналогичным образом охлаждался. После внесения тигля в печь температура в нем достигала температуры обжига обычно через $8-10$ мин., т. е. при обжиге по этому режиму фактическая выдержка при конечной температуре обжига была меньше, чем при обжиге с постоянным нагревом образцов вместе с печью, минимум на $8-10$ мин.

После охлаждения образцы помещались в герметическую тару, где они и находились до момента анализа их на свободную известь. Результаты анализов вместе с характеристиками клинкеров и температурами обжига приводятся в табл. 1 для портланд-цементных шихт и в табл. 2 — для шихт глиноземистого цемента.

Общим во всех приведенных в табл. 1 данных является то, что быстрый нагрев портланд-цементных шихт самого разнообразного состава, за весьма редкими исключениями, приводит или к одинаковому, или даже к более полному связыванию извести. Проверка полноты связывания кремнезема в шихтах, составленных из песчаных глин и известняка, показала, что и в этом отношении, в случае быстрого нагрева шихт, ухудшения нет — кремнезем связывается столь же полно, как и при медленном нагреве шихт.

Таблица 1

| № опыта | Компоненты шихт | Характеристика клинкеров | | | Т-ра обжига в °С | Длительность выдержки при конечной т-ре обжига в мин. | Содержание свободной СаО в клинкере в % | |
|---------|---|----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|---|---|-----------------------------|
| | | коэф.ф.иц. насыщения известью КН | силикатный модуль | глиноземный модуль | | | после обжига по 1-му режиму | после обжига по 2-му режиму |
| 1 | Известняк и доменный шлак . . . | 0,90 | 1,58 | 3,44 | 1400 | 30 | 2,1 | 2,8 |
| 2 | Шихта 1 с добавкой 2% | 0,95 | 1,58 | 3,45 | 1400 | 30 | 2,4 | 1,4 |
| 3 | Известняк и доменный шлак . . . | 0,88 | 2,29 | 3,41 | 1400 | 30 | 7,0 | 7,14 |
| 4 | То же | 1,0 | 1,55 | 4,56 | 1450 | 20 | 5,6 | 3,8 |
| 5 | Известняк и глина песчанистая . . | 1,04 | 3,55 | 4,27 | 1450 | 20 | 9,6 | 7,0 |
| 6 | То же | 0,80 | 2,68 | 3,33 | 1450 | 20 | 2,52 | 3,50 |
| 7 | " " | 0,90 | 2,64 | 3,28 | 1450 | 20 | 8,3 | 6,90 |
| 8 | Кремнистый известняк и глина песчанистая | 0,80 | 2,80 | 3,00 | 1450 | 20 | 4,9 | 3,08 |
| 9 | То же | 0,90 | 2,82 | 2,93 | 1450 | 20 | 8,68 | 8,40 |
| 10 | Кремнистый известняк, глина песчанистая, коксик | 0,85 | 2,73 | 2,68 | 1450 | 20 | 1,96 | 1,40 |
| 11 | Известняк, глина песчанистая и коксик | 0,85 | 2,42 | 2,73 | 1450 | 20 | 1,26 | 1,54 |
| 12 | То же | 0,85 | 2,29 | 2,47 | 1450 | 20 | 1,68 | 1,26 |

Обращает на себя внимание резкое улучшение спекаемости шихт, содержащих коксик. Если сопоставить между собой шихты 8, 9 и 10, составленные из одного и того же известняка и глины, то при обжиге шихты 10, имевшей в своем составе коксик, по обоим режимам мы наблюдаем более полное связывание извести, чем в шихтах 8 и 9. То же самое мы наблюдаем при сопоставлении результатов для шихт 6 и 7 и шихты 11, также составленных из одних и тех же известняка и глины. В данном случае, очевидно, сказывается влияние золы коксика, которая содержит значительное количество окислов железа; возможно, кроме того, что создается восстановительная среда и выделяется дополнительное количество тепла при его сгорании.

Если обратиться к опытам с шихтами глиноземистого цемента (табл. 2), то мы видим, что количество извести, остающейся свободной после обжига с быстрым нагревом шихты, во всех случаях меньше, чем при медленном ее нагреве. В данном случае мы привели более подробные результаты обжига с медленным нагревом шихты при 1300°. Быстрый обжиг мы проводили с выдержкой 20 мин., тогда как при обжиге с медленным разогревом образцов выдержка при этой температуре была принята 0, 15 и 45 мин. Из этих данных видно, что основная масса извести связывается во время нагрева шихты до заданной температуры, связывание же извести во время выдержки протекает весьма замедленно, вследствие чего в шихтах 1 и 2 мы не наблюдаем полного связывания извести, даже после 45-минутной выдержки при постоянной температуре. Содержание свободной извести в клинкерах 1 и 2 после быстрого обжига оказалось меньше, чем в клинкерах того же состава после обжига с медленным нагревом шихт, даже при более длительной выдержке при конечной температуре обжига.

Все изложенное достаточно убедительно подтверждает значительное ускорение реакции образования силикатов и алюминатов в шихтах, содержащих известняк, в случае помещения шихт сразу в зону температур, близких к температурам обжига их. Помимо благоприятного влияния повышения температуры на все реакции, протекающие в шихте, в

Таблица 2

| № клинкеров | Компоненты шихт | Расчетный химический состав клинкеров в % | | | | | | Длительность выдержки при t-ре обжига 1300° в минутах | Количество свободной СаО в клинкерах в % | |
|-------------|----------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|---|---|-------------------------------------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₂ | | после обжига по 1-му ре- жиму | после обжига по 2-му ре- жиму |
| | | | | | | | | | | |
| 1 | Железистый боксит и известняк | 2,90 | 38,96 | 14,67 | 41,33 | 0,84 | 1,05 | 0 15 20 45 | 13,4 7,7 — 7,7 | — — 3,8 — |
| 2 | То же | 2,84 | 42,50 | 15,83 | 37,00 | 0,73 | 1,10 | 0 15 20 45 | 6,6 5,04 — 2,9 | — — 0,0 — |
| 3 | „ „ | 2,76 | 45,83 | 16,20 | 32,83 | 0,77 | 1,14 | 15 20 45 | 1,0 — 0,0 | — 0,0 — |

данном случае, очевидно, благоприятно сказывается одновременность реакции разложения карбоната кальция, реакции распада каолинитового ядра и др. с реакциями образования силикатов, алюминатов и ферритов извести, вследствие того, что в последних реакциях участвуют компоненты с нарушенной кристаллической решеткой, что, как известно, приводит также к ускорению реакции между твердыми веществами, к повышению их растворимости в жидкой фазе и т. д.

Вопрос о том, как в данном случае проходят реакции клинкерообразования — сохраняют ли свое значение реакции в твердом состоянии, или в данном случае имеют более существенное значение реакции в присутствии жидкой фазы — проведенные исследования не решают. Несомненно только, что благодаря быстрому нагреву шихт в данном случае возможно появление неустойчивых жидких фаз, которые, однако, при благоприятных условиях быстро исчезают, и система принимает равновесное состояние. В частности, можно предполагать, что в шихтах, состоящих из доменных шлаков и известняка, при быстром нагреве шлак может перейти в жидкое состояние, и образование клинкерных минералов происходит за счет растворения извести в жидком шлаке. При этом большое значение имеет вязкость жидкой фазы при температуре обжига, а в случае большой вязкости ее — размер зерен шлака в шихте, который определяет размеры капель жидкой фазы.

Последнее нам удалось подтвердить опытом на шихте, отвечающей по составу клинкеру 3 (табл. 1). Шихта эта составлялась из доменного шлака и чистого известняка. Содержание шлака в сырой шихте 42,5%, а в прокаленной шихте 58%. В случае нагрева чистого шлака до 1400° он переходил в жидкое состояние, хотя визуально имел большую вязкость; можно было ожидать, что если в состав шихт ввести груборазмолотый шлак, то после обжига при 1400° хорошего прохождения реакций клинкерообразования наблюдаться не будет, а клинкер должен получиться крепко спеченным за счет связывания застывшим шлаком зерен извести и успевших образоваться клинкерных минералов. Для проверки высказанных предположений были составлены три шихты с одинаковым соотношением шлака и известняка с расчетом на получение

клинкера с $KH = 0,9$, в которых шлак имел разный размер зерен: I — от 0,5 до 0,8 мм, II — от 0,06 до 0,09 мм, III — менее 0,06 мм.

Шихты эти были одновременно обожжены с выдержкой 30 мин. при 1400° , с помещением образцов в предварительно разогретую печь. При определении в обожженных образцах свободной извести были получены следующие результаты: I шихта 20,6%, II шихта 7,8%, III шихта 7,1%.

При этом клинкер, полученный из шихты, содержащей грубозернистый шлак, оказался крепко спеченным и с трудом поддавался измельчению в ступке Абиха, тогда как все другие клинкера имели нормальную для портланд-цементных клинкеров прочность.

Очевидно, присутствующие в шихте I грубые зерна шлака расплавились, но, вследствие большой вязкости получившейся жидкой фазы, растворение извести и образование клинкерных минералов не успело пройти достаточно полно по всему объему каждой капли шлака, а оставшаяся жидкость крепко цементировала образовавшиеся зерна клинкерных минералов и зерна извести. При более тонком помоле шлака линейные размеры капли шлака значительно меньше, вследствие чего образование клинкерных минералов за счет растворения извести прошло в относительно большем объеме шлака, что привело к уменьшению оставшейся жидкой фазы и менее крепкому спеканию остывшего клинкера.

Приведенные данные подтверждают, что при быстром обжиге портланд-цементных шихт, состоящих из шлака и известняка, шлак переходит в жидкое состояние и служит первичной неустойчивой фазой, из которой после растворения извести выделяются клинкерные минералы по мере их образования, состав же жидкости постепенно приближается к равновесному составу, отвечающему данной температуре.

Несомненно большое влияние неустойчивой жидкой фазы в сильно железистых шихтах глиноземистого цемента и в портланд-цементных шихтах, содержащих коксик.

Из изложенного очевидно, что реакции клинкерообразования не могут лимитировать скорость обжига даже трудно спекаемых шихт; необходимо только заботиться о создании надлежащих температурных условий обжига путем быстрого подвода достаточного количества тепла каждому зерну клинкера.

Большое значение для быстрого обжига цементов имеет подбор неустойчивых жидких фаз, облегчающих протекание реакций клинкерообразования. Наоборот, можно поставить под сомнение значение полноты прохождения реакций в твердой фазе для быстрого завершения реакций клинкерообразования в зоне обжига.

Сказанное заставляет нас думать, что в настоящее время незаслуженно мало уделяется внимания разработке способов и приемов быстрого обжига цементных шихт.

Поступило
6 II 1950