

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и О. М. СОЛОГУБОВА

**О РЕАКЦИИ МЕЖДУ КАОЛИНОМ И  $\text{CaCO}_3$  И ПОЛУЧЕНИИ  
БЕЛОГО ЦЕМЕНТА**

В системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , независимо от взятых соотношений компонентов, первичным продуктом реакции является  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , начало образования которого происходит уже в интервале  $500-600^\circ$  и интенсивно протекает при температуре около  $1000^\circ$ . Это подтверждается экзотермическим эффектом на кривой нагревания смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1). При соответствующем соотношении компонентов и дальнейшем повышении температуры продолжается присоединение извести с образованием промежуточного соединения  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . По мере приближения к температуре  $1300^\circ$  образуется  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Только при недостатке извести в смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $1100^\circ$  и выше образуется  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  являются основными минералами глиноземистого цемента, а  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  входит в состав портланд-цемента.

В системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  при нагревании протекают реакции с образованием ряда неустойчивых соединений. Начало реакции связано с появлением в температурном интервале  $600-700^\circ$  соединения  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , образование которого интенсивно происходит при температуре около  $1150^\circ$  с выделением тепла (2). Кроме белита, неустойчивым соединением, образующимся при тех же температурах, является  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . При дальнейшем повышении температуры образовавшиеся соединения переходят в то или иное соединение, в зависимости от взятых соотношений окислов. При соотношении  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  1 : 1 и повышении температуры образуется  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Продукт обжига, состоящий из кристаллов белита, получается путем обжига шихты состава 2 : 1 при температурах  $1150-1200^\circ$ . При соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  3 : 1 и температуре  $1400^\circ$  протекает реакция образования  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  являются основными минералами портланд-цементного клинкера.

В системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3$  при соответствующих соотношениях в температурном интервале  $800-1100^\circ$  происходит образование анортита и геленита (2). Оба эти минерала не обладают гидравлическими свойствами, и поэтому каолин и глина с высоким содержанием глинозема в смеси с мелом или известняком не применяются для получения гидравлического цемента типа портландского.

В наших исследованиях реакции между каолином и  $\text{CaCO}_3$  мы стремились создать также температурные условия обжига, при которых преобладающими минералами были бы монокальциевый алюминат  $\text{CA}$  и двухкальциевый силикат  $\text{C}_2\text{S}$  (белит).

Чтобы направить реакцию в сторону максимального образования минералов  $\text{CA}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , мы добавляли к смеси каолина и мела небольшое количество минерализатора. При этом имелось в виду появление низко-

температурных эвтектик, способствующих интенсивному протеканию реакций образования  $CA$  и  $C_2S$ , или твердых растворов, разрушающих кристаллические решетки реагирующих компонентов и облегчающих взаимодействие составных частей сырьевой смеси. В качестве минерализаторов нами применялись: 1%  $CaF_2$ , 2%  $MnO_2$ , 2% хромита, 1%  $Na_2SO_4 + 1\% C$ , 5% талька, 2%  $MgO$  и 10%  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Дозировка составных частей шихты

определялась стехиометрическим соотношением, необходимым для образования заданных соединений  $Ca$  и  $C_2S$ .

В табл. 1 показан химический состав (в %) исходных материалов — отмученного просяновского каолина и белгородского мела.

Каолин (33,9%) и мел (66,1%) с соответствующими добавками минерализаторов измельчались отдельно в фарфоровой шаровой мельнице до тонкости полного прохождения через сито 0075 (6400 отв/см<sup>2</sup>), после чего подвергались мокрому смешению и высушиванию до пластичного состояния. Образцы, сформованные из указанной массы, обжигались в силитовой печи при температурах 900, 1000, 1200 и 1300° с выдержкой при этих температурах 30 мин. и затем быстро охлаждались.

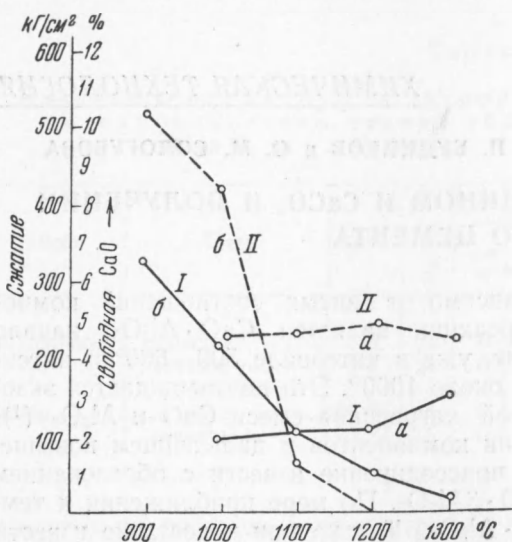


Рис. 1. Влияние температуры обжига цементной шихты на предел прочности цемента и на количество свободной извести. Шихта: I — каолин + мел, II — каолин + мел + гипс. а — прочность, б — свободная  $CaO$

Таблица 1

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$CaO$	$MgO$	$SO_3$	$R_2O$	П. п. п.	$\Sigma$
Каолин просяновский . . . . .	46,71	38,97	0,21	0,19	0,26	0,30	0,23	—	13,40	100,29
Мел белгородский . . . . .	—	0,38	0,12	—	55,42	1,18	—	—	43,20	100,30

Количество свободной извести в зависимости от температуры обжига смеси каолина с мелом, определенное глицератным методом, показано в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Количество свободной извести в цементе в зависимости от температуры обжига (в %)

Ш и х т а	Температура в °C				
	900	1000	1100	1200	1300
Каолин + мел . . . . .	6,51	4,38	2,07	1,82	0,29
Каолин + мел + 10% гипса . . . . .	10,47	8,49	1,31	—	—

Из данных табл. 2 видно, что количество свободной извести с повышением температуры обжига смеси каолина с мелом в вышеуказанном

соотношении постепенно снижается и при 1300° остается всего лишь 0,29% CaO. Добавка к той же смеси каолина с известью в качестве минерализатора 10% гипса повышает содержание свободной CaO только при температурах обжига 900—1000° и снижает при 1100°. При 1200 и 1300° вся известь в обожженном продукте находится в связанном состоянии.

Продукты обжига измельчались до тонкости полного прохождения через сито 0075, и из полученного нами цемента были отпрессованы образцы размером 1,41 × 1,41 × 1,41 см с песком (размер частиц песка: остаток на сите 900 отв/см<sup>2</sup> после прохождения через сито 256 отв/см<sup>2</sup>). Результаты испытаний цементных образцов в возрасте 28 дней хранения в воде приведены в табл. 3.

Таблица 3

Т-ра обжига в °С	Предел прочности при сжатии в кг/см <sup>2</sup> (раствор 1:3)							
	гипса 10%	CaF <sub>2</sub> 1%	MnO <sub>2</sub> 2%	хромита 1%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1% + С 1%	талька 5%	MgO 2%	без добавки
1000	230	45	85	170	140	100	160	100
1100	240	60	90	140	160	80	100	105
1200	250	110	100	130	180	70	90	110
1300	230	130	110	120	160	60	80	150

Из данных табл. 3 видно, что наилучшим минерализатором, значительно повышающим предел прочности цемента при сжатии, является гипс. На рис. 1 приведены кривые, характеризующие влияние температуры обжига цементной шихты на предел прочности цемента при сжатии и на содержание свободной извести.

Петрографические исследования образцов, обожженных при температуре 900°, установили наличие в них мельчайших кристаллов CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaO, аморфной массы, небольшое количество CaSO<sub>4</sub> и анортита CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>.

Наличие белита ввиду его мелкой кристалличности обнаруживается с трудом. 2CaO · SiO<sub>2</sub> был определен химическим путем (определением окиси кальция в клинкере, связанной в силикаты). С повышением температуры обжига цементной шихты до 1200—1300° содержание свободной CaO в обожженных образцах исчезает, а содержание CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2CaO · SiO<sub>2</sub> повышается. По мере повышения температуры обжига шихты до 1100° содержание анортита уменьшается, и после обжига при 1200° он не был обнаружен. Анортит является промежуточным соединением, находящимся в метастабильном состоянии и переходящим при температурах выше 1100° в устойчивые в данных условиях соединения CA и C<sub>2</sub>S. В образцах, полученных обжигом шихты до тех же температур (900, 1000 и 1100°), но медленно охлажденных, анортит не был обнаружен.

Таким образом, цемент, полученный обжигом шихты из каолина и мела с добавкой в качестве минерализатора гипса, при температуре 1200—1300° показал наилучшие результаты в отношении механической прочности. Продукт обжига при этом в основном состоял из CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO · SiO<sub>2</sub>, незначительного количества аморфной массы и небольшого количества ангидрита, CaSO<sub>4</sub>.

В табл. 4 приведены данные физико-механических испытаний цемента, полученного обжигом смеси каолина 33,3% с мелом 66,1% и гипса 10% от веса шихты.

Удельный вес цемента, полученного обжигом при 1200°, 2,586 и при 1300° — 2,728.

Из табл. 4 видно, что для получения белого цемента с максимальным пределом прочности при сжатии цементную шихту необходимо обжигать

Таблица 4

Т-ра обжига в °С	Сроки схватывания		Норм. густота 1:0 в %	Предел прочности при сжатии в кг/см <sup>2</sup>			
	начало час. мин.	конец час. мин.		7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.
1000	0—25	1—20	59,0	225	230	260	300
1100	0—30	1—40	50,0	230	240	270	300
1200	0—40	1—50	43,0	250	250	300	350
1300	0—50	1—55	32,0	230	230	275	300

при температуре 1200°. Цемент с более высокой механической прочностью получается помолом клинкера с 5% CaSO<sub>4</sub>. Сроки схватывания и предел прочности при сжатии такого цемента приведены в табл. 5.

Таблица 5

Т-ра обжига в °С	Сроки схватывания		Норм. густота 1:0 в %	Предел прочности при сжатии в кг/см <sup>2</sup>			
	начало час. мин.	конец час. мин.		7 дн.	18 дн.	3 мес.	6 мес.
1200	0—30	1—05	48	375	410	550	575
1300	0—35	1—10	38,6	320	375	450	500

Коэффициент белизны полученного нами цемента 85—87. Эталонном белизны был BaSO<sub>4</sub>, имевший коэффициент отражения 96,5.

Выводы. Исследования показали, что белый гидравлический цемент с коэффициентом белизны до 85—87 можно получать на базе каолина и мела (или известняка) при добавке к шихте около 10% гипса. Дозировка составных частей шихты (каолина и мела) определяется стехиометрическим соотношением, необходимым для образования соединений CA и C<sub>2</sub>S.

Оптимальной температурой обжига цементной шихты является 1200° с выдержкой при указанной температуре около 30 мин. Продукт обжига в основном состоит из CA и C<sub>2</sub>S с содержанием незначительного количества ангидрита и аморфной массы.

В целях повышения механической прочности белого цемента продукт обжига целесообразно размалывать совместно с 5% ангидрита.

Поступило  
14 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Н. Юнг, Основы технологии вяжущих веществ, 1951. <sup>2</sup> П. П. Будников, А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, 1949; П. П. Будников, Д. П. Бобровник, Тр. ИГН АН СССР, 223 (1940); W. Jander, F. Petri, Zs. Elektrochem., 44, № 10, 747 (1938); В. Ф. Журавлев с соавт., ЖПХ, 21, 9 (1948); П. С. Мамыкин, С. Г. Златкин., ЖФХ, 9, № 3, 393 (1937).