

Изследвания на варовик и мергели за производството на цимент

Снежана Корудерлиева, Петко Танев, Богдан Богданов, Янчо Христов

Studies on limestone and the corresponding mergers for cement production: Structural characterization of limestone from the "Kosharite – Devnia" as well as merger from the "Merata" production plants (Bulgaria) was conducted with respect to their phase and chemical compositions. It has been found out that these products are convenient raw materials for the production of Portland cement clinker and, respectively, Portland cement. The limestone studied can be also used as a raw material for the glass industry as well as for the production of first-quality calcium lime.

Key words: limestone, merger, portland cement clinker

ВЪВЕДЕНИЕ

За производството на цимент се използват основно скални материали, съставени от минерали, които съдържат главните оксиди на клинкера: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Тези оксиди рядко се намират в необходимото съотношение само в една суровина. По тази причина суровинната смес се съставя от суровинен компонент, богат на CaO , и глинен компонент, беден на CaO , но съдържащ SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . По принцип, двата основни компонента на сместа са варовик и глина или варовик и мергел.

Няма стандарти за суровините, предназначени за производство на портландцимент. Те се подбират въз основа на натрупания дългогодишен опит и проведените научни изследвания [1-3]. Химичните и физични свойства на варовиците, както и съдържанието на CaCO_3 в суровинната смес оказват решаващо влияние върху процесите на клинкерообразуване, при производството на портландциментов клинкер.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Охарактеризиране на суровините по отношение на химичен и минералогичен състав

Изследвани са два вида суровини: варовик от района на площ "Кошарите", район Девня и мергел от площ "Мерата"

Комплексният рентгенотермичен анализ показва, че основна кристална фаза в изследвания варовик е калцитът – 98,1%. Като съвсем незначителни примеси спрямо него се установява кварц – 1% и кристобалит – 0,6%. Варовикът е бял до светло кремав на цвят. Направеният електронно микроскопски анализ показва, че калцитовите кристали са финодисперсни – под $150\mu\text{m}$. Едродисперсен калцит с размери над $150\mu\text{m}$ почти не се регистрират. Това предполага висока реакционна способност на варовика. Регистрират се минимални включения от кварц с едрина на кварцовите зърна < от $90\mu\text{m}$, т.е. не може да влоши процесите на клинкерообразуване. Химичният състав на варовика изследван в МГУ – София, лаборатория Евротест контрол – София и Университет "Проф. д-р Асен Златаров" – Бургас е представен в Таблица 1.

Варовиците за циментовата промишленост трябва да съдържат 53,2 – 56 % CaO (95 – 100 % CaCO_3). Анализът показва, че изследваният варовик съдържа 54,23 % CaO т.е. 96,84 % CaCO_3 . Това го определя като напълно подходяща суровина за циментовата промишленост в съответствие с химичните и физичните му свойства.

Изследваният мергел е оцветен в зеленикаво и има химичен състав посочен в Таблица 1. Комплексният рентгенотермичен анализ показва наличие на кварц – 30% ; калцит 24% ; хидромусковит – 14% ; каолинит – 12% ; шамозит – 9% ; албит – 8% и микроклин – 2%. Съгласно БДС 14175-77 мергелът е кисел мергел ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 15\%$), в случая 11,52 %; има високо съдържание на оцветяващи оксиди (над 3% Fe_2O_3), в

случая 4,7 %; високо карбонатно съдържание 17 – 18 %. Мергелът може да бъде отнесен към глинестите мергели (11,2 – 22,4 % CaO).

Мергелът има силикатен модул $n = 2.74$ при граници 1,7-4,5 , и алуминатен модул $r = 2.45$ при граници 1,5-3,0 , което показва, че той може успешно да се използва като компонент на суровинна смес за производство на цимент с коефициент на насищане $KH 0,85 - 0,95$.

Според изискванията към качеството на суровините за производство на цимент при съдържание на CaO – 53% в карбонатните суровини съдържанието на MgO в тях на практика може да не се ограничава. Пределно допустимото съдържание на MgO в карбонатните суровини в зависимост от неговото съдържание в глинестите се регламентира по следния начин: ако в мергела съдържанието на MgO е 2,04% то във варовика да не е повече от 3,52 , което в случая е изпълнено (0,54%). При съдържание на SO_3 в мергела < 1 , то във варовика да е в граници 1-1,27% (в случая няма SO_3 във варовика). Пределно допустимото съдържание на $K_2O + Na_2O$ при съдържание в мергела 3,01% да не е повече от 0,48 във варовика.

Таблица 1 Химичен състав на суровините

Компоненти, mass.% → Вид проба ↓	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	SO ₃	ЗН
Варовик											
Анализ МГУ	0.47	54.1	0.29	-	-	-	1.36	0.01	0.30	-	43.0
Анализ "Евротест контрол"	0.29	54.23	0.22	-	-	0.01	1.24	0.02	0.54	-	43.07
Анализ Университет "Проф.д-р Ас. Златаров" Бургас	0.29	54.23	0.22	0.13	0.25	0.01	1.24	0.02	0.54	-	43.07
Мергел											
Анализ МГУ	12.37	17.89	4.66	2.63	0.60	0.06	40.81	0.58	2.12	≤0.03	18.17
Анализ "Евротест контрол"	11.52	15.52	4.70	-	-	0.08	44.60	0.67	2.04	-	17.74
Анализ Университет "Проф.д-р Ас. Златаров" Бургас	11.52	15.52	4.70	2.53	0.48	0.08	44.6	0.67	2.04	0.02	17.75

По своя състав варовиково глинестите скали могат да бъдат разпределени в няколко групи, които се характеризират с различно процентно съдържание на калциев карбонат. Класификацията им в зависимост от съдържанието CaCO₃ или CaO в mass.% е представена по-долу: Варовик CaCO₃ (100 – 95), CaO (56 – 53); Мергелен варовик CaCO₃ (95 – 90), CaO (53 – 50); Варовиков мергел CaCO₃ (90 – 75), CaO (50 – 42); Мергел CaCO₃ (75 – 40), CaO (42 – 22); Глинест мергел CaCO₃ (40 – 20), CaO (22 – 11); Мергелна глина CaCO₃ (20 – 5), CaO (11 – 3); Глина CaCO₃ (5 – 0), CaO (3 – 0). Съгласно посочената класификация предоставената ни варовиково – глинеста суровина представлява глинест мергел (съдържание на CaCO₃ – 27,7 %). Поради наличието на подобен род мергели България е една от държавите със силно развита циментова промишленост. Диференциално термичният анализ показва, че термичната дисоциация на предоставеният ни варовик протича в температурния интервал 890 – 920°C. Регистрираните загуби при налягане на варовика са 42,6%, което отговаря на 96,8% CaCO₃. Данните корелират с тези получени при силикатния анализ. Термичната дисоциация на

калцита в глинестия метргел протича в температурен интервал 810 – 850°C, което се дължи на по-фината дисперсност на калцитовите кристали.

За допълнително охарактеризиране на предоставените ни суровини беше проведен елементарен анализ за определяне съдържанието на С в тях. Получените резултати показва съдържание на С във варовика 11,6%, което отговаря на съдържание на CaCO_3 в суровината 96,8%. Съдържанието на С в глинестия мергел е 3,2%, което отговаря на 15,5 % CaO или 27,7% CaCO_3 . Данните от направения елементарен анализ съответстват и потвърждават получените резултати.

Изготвяне на рецептурни състави за получаване на цимент със стандартна якост. Обосновка необходимостта от използване на допълнителни суровини за регулиране свойствата на получения клинкер. Експеримент в лабораторни условия

При проектирането на портландциментовия клинкер се задават технологичните характеристики, които определят свойствата на цимента. На тяхна основа, знаейки химичния състав на суровините и вида на горивото се изчислява състава на суровинната смес. Целта е да се осигури възможност за синтез на калциви силикати, алуминати и алумоферити в определено количество и с определено съотношение между тях при най-благоприятни условия.

Химичният състав на обикновен портландциментов клинкер е в граници, mass.% : CaO 62- 67 ; SiO_2 21-25 ; Mn_2O_3 0-3; Al_2O_3 5-8; Fe_2O_3 2-5 ; MgO < 0,4; R_2O 0-1; SO_3 0,1- 2,5 ; TiO_2 0- 0,5 ; P_2O_5 0- 1,5 ; Загуби при налягане 0,5- 3.

Най-важни минерали в циментовия клинкер както от гледна точка на количественото им съдържание така и от гледна точка на влиянието им върху свойствата на крайния продукт се явяват: C_3S (трикалциев силикат - алит) , C_2S (дикалциев силикат - белит) , C_3A (калциев алуминат) , C_4AF (четирикалциев алумоферит). Тяхното съдържание в циментовия клинкер е 97-98 %.

За нормален портландциментов клинкер отношението $\text{C}_3\text{S}:\text{C}_2\text{S}$ е в граници 4-1; KH 0,81-0,95; при сума $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} = 75\%$, то C_3S е от 60-37,5 %, а C_2S 15-37,5 %. За нормален портландциментов клинкер $\text{C}_3\text{A} : \text{C}_4\text{AF} = 1,5 - 0,4$; $p = 2,3-1,1$. За алуминатен клинкер $\text{C}_3\text{A} : \text{C}_4\text{AF} > 1,5$; $p > 2,3$.

При проектиране на суровинните смеси трябва да се спазват следните условия:

- химичният и минерален състав на получаваните клинкери да отговарят на изискванията на технологията на циментовите заводи
- проектираните клинкери да имат точно определени характеристики:

например за нормален портландциментов клинкер KH 0,85-0,93; $n = 2,1-1,9$; $p = 1,2-1,8$.

Съотношението между количествата на варовика и мергела в суровинната смес зависи от техния химичен състав и химичния състав на клинкера, който трябва да бъде получен. Определянето на това съотношение може да стане най-грубо с помощта на кръстното правило. Доказано е, че най-добри резултати се получават при изпичане на смеси със съдържание на калциев карбонат около 76 %. Ако варовикът който ще се използва, съдържа повече от 76% CaCO_3 , а мергелът по-малко от 76% CaCO_3 , съотношението между двата компонента трябва да е такова, че излишъкът на калциев карбонат в единият от тези материали да компенсира недостига на калциев карбонат в другия за получаване на смес със 76 % CaCO_3 , т.е. варовикът и мергелът да бъдат взети в съотношение, обратнопропорционално на разликата между процентните им съдържания на CaCO_3 и това на суровата смес.

Изследваният варовик съдържа 96,84 % CaCO_3 , мергелът съдържа 27,72 % CaCO_3 , следователно суровата смес трябва да съдържа 76 % CaCO_3 . Изчислението показва, че суровите материали трябва да бъдат взети в съотношение варовик : мергел = 2,32 : 1.

Проектирани са и са изчислени суровинни смеси с близки стойности на КН при различни стойности на модулите n и p . За да бъде установено какъв циментов клинкер ще се получи при изходни суровини предоставените ни варовик и мергел сме изчислили двукомпонентна шихта.

Направените изчисления по уравненията за двукомпонентна шихта при изходни суровини предоставените ни варовик и мергел и зададен $KN=0,9$ показват, че съдържанието на варовик трябва да бъде 69,96 %, а това на мергела 30,04 % т.е. отношението на смесване е варовик : мергел = 2,33 : 1, което потвърждава погорното изчисление. Така изчислената суровинна смесь осигурява получаването на клинкер с химичен състав, mass.% : $SiO_2 - 22,62$; $Al_2O_3 - 5,80$; $Fe_2O_3 - 2,47$; $CaO - 67,53$; $MgO - 1,56$. На база този химичен състав на клинкера са изчислени модулите, КН и процентното съдържание на основните клинкерни минерали.

При проверката се получава коефициент на насищане $KN = 0,90$; силикатен модул $n = 2,74$; алуминатен модул $p = 2,35$. Проектираният клинкер има следния минерален състав : $C_3S = 60,2$ %; $C_2S = 19,5$ %; $C_3A = 11,2$ %; $C_4AF = 7,5$ %. От минералния състав на клинкера, изчислен въз основа на химичния състав на същия, се вижда, че клинкерът е високоалуминатен и с висок силикатен модул. Количеството C_3A , както и понижаването на силикатния модул може да се намали чрез внасяне в суровата смесь на трети компонент желязо съдържаща добавка – пиритни угарки, шлак и др. Практическият опит в това отношение показва, че при получаване на обикновен портландцимент съставът на клинкера трябва да е в следните граници:

Разчетен минералогичен състав	Модулни характеристики
$C_3S + C_2S = 75 \pm 5$ %	$KN = 0,89 \pm 0,02$
в това число $C_3S = 55 \pm 5$ %	$n = 2,1 \pm 0,3$
$C_3A + C_4AF = 22 \pm 2$ %	$p = 1,3 \pm 0,3$
в това число $C_3A = 8 \pm 2$ %	

За корекция на суровинната смесь са направени изчисления за трикомпонентна шихта с показатели на клинкера $KN = 0,9$ и $p = 1,4$. Като трети компонент са използвани пиритни угарки със следния химичен състав, mass.% : $3H - 3,3$; $SiO_2 - 15,0$; $Al_2O_3 - 0,85$; $Fe_2O_3 - 75,2$; $CaO - 1,5$; $MgO - 1,4$; $SO_3 - 2,75$; След направените изчисления е установено, че варовикът в шихтата трябва да бъде 69,8 %, мергелът 29,2 % и 1,0 % пиритни угарки. Въз основа намерената пропорция на смесване на суровинните компоненти е направена проверка. Химиченият състав на получения клинкер, mass.% е : $SiO_2 - 22,17$; $Al_2O_3 - 5,64$; $Fe_2O_3 - 3,59$; $CaO - 66,99$; $MgO - 1,55$. Проектираният клинкер има $KN = 0,9$; $n = 2,4$; $p = 1,5$. Клинкерът има следния минерален състав : $C_3S = 60,0$ %; $C_2S = 20,0$ %; $C_3A = 9,0$ %; $C_4AF = 11,0$ %. Съотношението на смесване на варовика и мергела остава почти същото. Съдържането на минералите силикати е в нормите за получаване на качествен клинкер.

Поради възможността за използване на пирдопски шлак, е изчислена трикомпонентна смесь от варовик, мергел и пирдопски шлак.

Използваният пирдопски шлак има състав, mass.%: $Fe_2O_3 - 68$; $SiO_2 - 23,99$; $Al_2O_3 - 2,91$; $CaO - 1,82$; $3H - 2,2$. Зададени са $KN = 0,90$ и $n = 2,2$. Намерено е, че суровинната смесь трябва да има следния състав : варовик 69,58 %; мергел 28,52 % и шлак 1,9 %. Химиченият състав на получения клинкер, mass.% е : $SiO_2 - 22,45$; $Al_2O_3 - 5,66$; $Fe_2O_3 - 4,44$; $CaO - 67,45$; Направената проверка за правилността на изчисленията показва, че проектираният клинкер е с $KN = 0,9$; $n = 2,25$; $p = 1,28$. Полученият клинкер има следния минерален състав : $C_3S = 59,72$ %; $C_2S = 19,31$ %; $C_3A = 7,47$ %; $C_4AF = 13,5$ %. Вижда се, че така проектираната суровинна смесь осигурява получаването на клинкер с показатели в границите на нормите за портландциментов клинкер.

За провеждане на лабораторния експеримент са използвани варовик мергел и пирдопски шлак. Варовикът и мергелът се натрошават с чукова трошачка до 40 mm, след което се раздробяват на валцова трошачка до едрина 5-8 mm. Пирдопският шлак не се подлага на натрошаване. След дозиране суровините, с влажност 0,2 %, се смилат в топкова мелница до 10% остатък върху сито 0,08. Така полученото хомогенно суровинно брашно с химичен състав: $3H - 35,0$, $SiO_2 - 14,0$; $Al_2O_3 - 3,5$; $Fe_2O_3 - 2,8$; $CaO - 67,45$; $MgO - 0,96$, се изпича в камерна суперканталова пещ "Naber" с програмен регулатор за контролируемо водене на процеса при температура $1450^{\circ}C$.

От изпечения клинкер след смилане с 5% гипс до специфична повърхност $3500-4200 cm^2/g$ е получен портландцимент със следните физико-механични свойства: вода за норма гъстота, % - 26,5; време на свързване след ,h начало 2,2 край 3,5; якост на натиск, МПа след 3 ден- 26,6 , след 7ден – 36,9, след 28 ден 52,0. Получените в лабораторни условия резултати са близки до тези на проектирания състав и ни дават основание, че предоставените ни суровини са напълно подходящи за производство на портландцимент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Извършените изследвания, получените резултати и проведените лабораторни експерименти, както и натрупаният практически опит ни дават основание да направим извода, че предоставените ни материали по химичен, минералогичен състав и физични свойства са напълно подходящи като суровини за производство на портландциментов клинкер, респективно портландцимент с физико – механични показатели според изискванията на БДС EN 196 – 1.

Предвид ниското съдържание на Fe_2O_3 (0,22%) във варовика и високото съдържание на $CaCO_3$ (96,84%), същият може да бъде използван като суровина в стъкларската промишленост съгласно изискванията на БДС 3527-84.

Съгласно БДС 8101 – 70 , предоставеният варовик може да бъде използван за производство на калцива вар първо качество. По показатели отговаря на изискванията за производство на вар строителна и вар за химическата промишленост.

Подобни варовици се използват и в ТЕЦ работещи с твърдо гориво за улавяне на серни оксиди от отделящите се газове.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бояджиева Х.И, Технология на свързващите вещества, „Наско-1701“,София,2001
- [2] Нечаев Г.А., Краткий справочник технолога цементного завода, „Стройиздат“, Москва,1974
- [3] Тейлор Х.,Химия цемента, „Мир“, Москва, 1996

За контакти:

Доц. д-р Снежана Корудерлиева, Катедра „Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите“, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас, тел:056 858 262, e-mail : sneko@abv.bg

Докладът е рецензиран.