



УДК 666.942

N.E.SHAMADINOVA, KH.A.ADINAEV, T.A.ATAKUZIEV.**SULFO ALUMINATE-SILICATE CEMENT BASED ON PHOSPHOGYPSIUM**

Саноатда клинкерни фосфогипсдан, оҳактошдан ва каолин лойидан олишидаги куйдириши ҳарорати портландцементни куйдириши ҳароратидан 200-300 °С га паст бўлиши кўрсатилган. Тадқиқотлар натижасида куйдириши ҳарорати паст бўлган цемент яратилган. Олинган цемент, айниқса дастлабки муддатларда юқори мустаҳкамликка эга бўлади. Шу цемент ва портландцемент асосида ҳар хил турдаги махсус цементлар олиши мумкинлиги аниқланган.

Таянч сўзлар: *фосфогипс, лой, оҳактош, клинкер, цемент, кальций сульфалоюминат, шихта, сварлар, ҳалқа, гранула, чиқинди газлар, хомашё аралашмалари, портландцемент.*

Показано, что в промышленных условиях можно получать клинкер на основе фосфогипса, известняка и каолиновой глины при температуре обжига на 200-300 °С ниже температуры обжига портландцемента. В результате исследований создан цемент низкотемпературного обжига. Полученные цементы набирают высокую прочность, особенно в начальные сроки. Установлено, что на основе этих цементов и портландцемента можно получать различные виды цементов специального назначения.

Ключевые слова: *фосфогипс, глина, известняк, клинкер, цемент, сульфалоюминат кальция, шихта, свары, кольца, гранулы, отходящие газы, сырьевые смеси, портландцемент.*

It is shown that in industrial conditions it is possible to obtain a clinker based on phosphogypsum, limestone and kaolinite clay at a roasting temperature of 200-300 °C below the burning temperature of Portland cement. As a result of the research was created a low-temperature roasting cement. The obtained cements gain high solidity, especially in the initial periods. It is established that based on these cements and Portland cement can be obtained various types of cements of special purpose.

Key words: *phosphogypsum, clay, limestone, clinker, cement, calcium sulphoaluminate, burden, swags, rings, granules, waste gas, raw mixtures, portlandcement.*

Целью исследования было использование фосфогипса сырьевой смес не менее 30% фосфогипса. Поставленная задача была выполнена следующим образом: отобраны имеющиеся на заводе средние пробы известняка, каолина, фосфогипса и определены их химический состав, влажность и объемный вес. Путем взвешивания ковша грейферного крана был определен средний вес ковша каждого компонента. Объем ковша грейферного крана – 1,8м³.

Исходя из расчетного расхода сырья 1,4 кг/кг ч. клинкера, была рассчитана дозировка сырьевой смеси ковшами грейферного крана на складе сырья: так, 5 ковшей известняка, 7 ковшей фосфогипса и один каолин соответствовали вводу фосфогипса в количестве 30%.

Шлам, полученный при такой дозировке, обеспечивал получение заданных параметров. При отклонении шлама по химическому составу корректировка производилась в бассейнах.

Средняя характеристика шлама, подаваемого на обжиг: вес литра шлама 1500 г/литр, влажность – 48,8%, растекаемость – 70%. Химический состав: CaO – 39,52%, SiO₂ – 16,0%, Al₂O₃ – 3,8%, Fe₂O₃ – 0,70%, SO₃ – 13,43%.

Геологические свойства шлама с вводом фосфогипса не ухудшились; шламопроводы, насосы и бассейны не забивались. Шлам обжигался легко с хорошей видимостью и грануляцией

клинкера; пыления в печи не наблюдалось; температура факела была значительно ниже, чем при обжиге обычного шлама.

Отработка режима обжига шлама с фосфогипсом дает возможность значительно снизить расход топлива на обжиг клинкера. Средний вес клинкера составил 1450 г. СаО св. – 0,45%. Физико-технические свойства полученного цемента испытывались согласно ГОСТов.

За время испытания выявились трудности дозирования и транспортировки сырьевой смеси из приемного бункера в мельницу; смесь с фосфогипсом зависала и ее приходилось постоянно обрушивать.

Помол сырьевой смеси производили в производственной сырьевой мельнице (2,2x12м) производительностью 20 т/ч по сухому веществу. Нам о свойствах нового шлама, содержащего 30-40% фосфогипса не было известно; поэтому из во избежание забивки шламбассейнов шлампроводов, влажность его поддерживали в пределах 45-47%; при этом растекаемость шлама составляла 70-75 мм, а влажность применяемого на заводе шлама – 40-43% при текучести 45 мм, что указывает на возможность уменьшения влажности шлама. Через люк, затянутый сеткой, шлам выгружали в приямок, находящийся под мельницей, откуда его подавали насосом в шламбассейн.

Размол сырьевых компонентов производился в трубной мельнице размером 2,2x12м, обжиг клинкера во вращающихся печах 3x20 м.

Поскольку процесс подготовки сырьевой смеси для производства сульфоклинкерного цемента имеет много общего с технологией получения обычного портландцемента, он осуществлялся с учетом конкретных условий по мокрому способу производства. Получение же нового сульфатсодержащего клинкера в присутствии большого количества плавня в промышленных условиях протекало без осложнений. Физико-химические процессы, протекающие при нагревании сырьевой смеси, отличаются от присущих портландцементу. Вместо обычных портландцементных клинкерных минералов образуются сульфатные – сульфоалюминат, сульфосиликат кальция, C_4AF , $CaSO_4$ и C_2S .

Результаты химического анализа сырьевых материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

№ пп	Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F ₂	ППН
1.	Известняк	4,59	1,02	0,33	52,06	0,50	0,33	-	-	-	-	41,17
2.	Каолиновая глина	66,74	18,76	2,70	0,44	0,34	0,43	-	-	-	-	10,59
3.	Фосфогипс	13,26	1,08	0,40	26,13	0,12	37,08	0,23	0,15	1,94	0,42	19,19

Шлам обжигали во вращающейся печи с диаметром 3 м и длиной 80 м. Время прохождения материала в печи 2,5-3,0 ч. Производительность печи по белому портландцементу 8 т/ч. Шлам подавали в печь из расчета получения 10 т/ч клинкера. По сравнению с производством портландцемента температура обжига клинкера снижается на 200-250⁰С, уменьшается содержание известняка, следовательно, производительность печи должна повышаться. В качестве топлива применяли мазут. Несмотря на значительное увеличение питания печи, обжиг сырьевой смеси проходил нормально при полном связывании извести: образования колец и крупных клинкерных комьев не наблюдалось. Температуру в печи регулировали воздухом и мазутом. Температуру факела и обжигаемого материала измеряли оптическим пирометром. Для отбеливания клинкера применяли резкое водяное охлаждение, при этом гранулы клинкера не рассыпались, несмотря неслабое его спекание.

Шлам обжигали при температуре факела 1350-1370⁰С. Температура обжигаемого материала 1200-1300⁰С, отходящих газов 350-400⁰С. Вес 1 л полученного клинкера в среднем составил 1300-1450 г. Слабо спекшиеся клинкеры были белыми с кремоватым оттенком. Гранулы не обкатанные,

неправильной формы. При повышении температуры в зоне спекания выше 1350°C в печи заметно меняется фазовый состав оптимальной сульфатсодержащей шихты; появлялась жидкая фаза, которая влияла на образование сваров и колец в зоне спекания. Снижение температуры обжига очень легко устраняет такого рода крупные комья и кольца.

Процесс формирования таких клинкеров осуществлялся в значительной степени в стадии твердо – фазовых реакций.

Отмечено значительное уменьшение пыли уноса материала с отходящими из печи газами вследствие повышения прочности гранул сырьевой смеси за счет сильного снижения содержания известнякового компонента и повышения глинистого компонента (каолиновой глины и фосфогипса).

После сушки клинкера пробы отбирали через каждые 60 минут. Как показали данные химических анализов проб производственных клинкеров при оптимальной температуре около $1250\text{-}1300^{\circ}\text{C}$, процесс разложения сульфата кальция – незначительный. Так, если обжиг белого портландцементного клинкера с $\text{KH} = 0,92\text{-}0,95$ производился при температуре $1450\text{-}1550^{\circ}\text{C}$, то понижение KH до $0,667$ и введение большого количества плавня (CaSO_4) делал возможным обжиг при $1250\text{-}1300^{\circ}\text{C}$.

Характерной особенностью фосфогипса как компонента сульфоминеральной сырьевой смеси является наличие в нем некоторого количества легирующих и минерализующих примесей (окислов фосфора и фтористых соединений), что оказывает определенное влияние на процесс формирования клинкерных минералов.

Как известно [1], при всей многогранности и сложности процессов происходящих при обжиге клинкера во вращающихся печах, наиболее важными факторами, оказывающими влияние как на технологические свойства обжигаемого материала, так и на величину степени клинкерообразования, являются количество и свойства жидкой фазы. При быстром и значительном появлении жидкой фазы процесс минералообразования значительно облегчается.

Таким образом, образование достаточного количества легкоподвижной жидкой фазы в сырьевой смеси на основе фосфогипса способствует завершению процессов минералообразования в клинкере при относительно низких температурах ($1250\text{-}1300^{\circ}\text{C}$) и образованию обмазки во вращающейся печи.

Рентгенограммы образцов показывают, что в этих клинкерах преобладает содержание C_2S ($\alpha = 2,75 \text{ \AA}$) и CaSO_4 ($\alpha = 3,49 \text{ \AA}$). В образцах же клинкеров, полученных при температуре около 1250°C , находятся в большом количестве $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ ($\alpha = 2,82 \text{ \AA}$), C_2S ($\alpha = 2,75 \text{ \AA}$) и $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ($\alpha = 3,75 \text{ \AA}$). Содержание несвязанного CaSO_4 повышается – в результате снижения степени разложения ангидрита и возрастания общего содержания последнего в клинкере. Последние показали возможность и целесообразность использования фосфогипса в качестве компонента сырьевой смеси, что имеет ряд положительных сторон [2]. Так, фосфогипс в опытах до 50% заменял известняк – природный материал, на добычу которого затрачиваются значительные средства. Снижение удельного расхода известняка на 1 т клинкера в 1,6-2,1 раза приводит, кроме уменьшения затрат на добычу и дробление известняка, к уменьшению расхода тепла на обжиг (примерно на $180\text{-}350$ ккал/кг клинкера) и объема выбрасываемых в атмосферу углекислых газов, что облегчает их очистку при променьших затратах и способствует оздоровлению атмосферы.

Размалываемость – весьма важная характеристика клинкера, представляет интерес сравнить в этом отношении САС и ангренский белый портландцементный клинкер. Кроме того, тонкость помола цемента – один из важнейших факторов повышения из активности и скорости твердения.

Размолоспособность клинкера изучали в лабораторных условиях. В двумерную лабораторную мельницу погружали одновременно две разные пробы клинкера и уралита. Через 60 и 90 минут определяли количество остатков на ситах 900 и 4900 отв/см².

Для сравнения в этих же условиях измельчали клинкер белого портландцемента, на помол которого до остатка на сите № 008-11% (по массе) требуется два часа. Результаты сравнительных опытов по измельчению клинкеров показывают высокую размолоспособность САС клинкера, получаемого при 1250⁰С, что свидетельствует о малой твердости и легкой размалываемости последнего.

Контроль за содержанием фосфогипса в шламе производился по содержанию SO₃ (определение химическим путем). Далее изучалась растекаемость приготовленного шлама с различным содержанием влаги. Установлено, что при влажности шлама 40, 43, 44, 45, 47, 50 и 52% растекаемость составила соответственно 50, 60, 66, 72, 80 и 82 мм. Как видно, влажность шлама можно снизить до 40%.

Следует отметить, что свойства шламов, содержащих фосфогипс, заметно лучше свойств сырьевых шихт белого портландцемента, при одинаковых КН (0,8), поскольку в сульфатсодержащей сырьевой смеси значительно меньше активного компонента, чем в шламе белого портландцемента. При уменьшении значения КН до 0,667 для сульфатсодержащих шихт свойства шламов приравниваются к свойству шлама белого портландцемента с КН, равным 0,8. Поэтому шламы, сульфатсодержащие шихту с КН = 0,667, готовили с влажностью, равной заводской по производству белого портландцемента, тем не менее и в этом случае брали некоторую повышенную влажность из предосторожности, поскольку до этого в практике не существовало производства САС клинкера.

Шлам с влажностью 50% обжигали по описанной выше технология во вращающейся печи диаметром 3 м и длиной 80 м при температуре 1250-1350⁰С. За время испытания вращающаяся печь работала нормально, без нарушения режима и без образования колец и сваров в зоне спекания. Клинкер из печи выходил в виде мелких гранул.

За период испытания удельный расход технологического топлива на обжиг уменьшен на 30-35%, а производительность печи повысилась на 25-30%.

В целом, введение фосфогипса в шихту в качестве сырьевого компонента повышает реакционную способность смеси во вращающейся печи, ускоряет протекание реакции в твердой фазе и способствует завершению клинкерообразования в области более низких температур, чем при производстве белого портландцемента из традиционных сырьевых материалов на Ангренском цементном заводе.

Это обстоятельство можно объяснить на основании данных В.В.Тимашева и О.П.Мчедлова-Петросяна [3], из которых вытекает, что минералы наиболее реакционно способны при определенных температурах, например, каолинит при 700-800⁰С, гидрослюда при 700-900⁰С, монтмориллонит при 900-1000⁰С, поэтому следует совмещать температурный интервал их активного состояния с интенсивным периодом диссоциации карбонатов кальция и взаимодействия окислов. В этом случае реакции протекают гораздо быстрее, чем при предварительном образовании оксидов.

Подобные результаты, по-видимому, достигаются путем введения большого количества сульфата кальция в сырьевую смесь и за счет резкого снижения содержания карбоната кальция.

Сравнительный анализ сырьевых смесей белитовых и алитовых портландцементных клинкеров, состоящих из известняка, каолиновой глины и песка с сульфатоалюминатно-силикатными клинкерами, с разным n_s , состоящими из известняка, каолиновой глины и фосфогипса, показывают, что фосфогипсодержащие сырьевые смеси обладают рядом следующих преимуществ перед портландцементными:

- расход снижается топлива в 1,2-1,3 раза;
- сырьевой поток сокращается в 1,1-1,22 раза;
- выход газовых продуктов реакций уменьшается в 1,25-1,5 раза;
- процесс клинкерообразования интенсифицируется в 1,2-1,4 раза.

Удельный расход сырьевой смеси, содержащей алмалыкский фосфогипс, в 8 опытах меняется от 1,2 до 1,4 кг/кг клинкера, что обеспечивает повышение выхода клинкера соответственно на 12-15% – по сравнению с белым портландцементом.

Таким образом, низким содержанием в смеси известняка и значительным увеличением выхода клинкера достигается экономия топлива. Известно [3], что каждый процент уменьшения CO_2 снижает удельный расход тепла на 18-25 ккал/кг клинкера (или 1-1,5%) и соответственно может быть повышена производительность печи при постоянной тепловой мощности. Если учесть, что при проведении опытов питание печи было увеличено на 25%, то производительность вращающейся печи для всех опытов соответственно составила 30-40%. Во всех изученных пробах свободная известь не обнаружена.

Определение физико-механических свойств сульфоклинкерного цемента с введением фосфоангидрита

Изучение физико-механических свойств сульфоклинкера, полученного на Ангреномском комбинате строительных материалов на основе каолиновой глины, известняка и фосфогипса (15-35%), отличается друг от друга минералогическим составом, температурой обжига и содержанием фторангидрита обожженного при 800°C .

Цементы были изготовлены путем помола сульфоклинкером в шаровой лабораторной мельнице с введением разного содержания фторангидрита, обожженного при 800°C . Для сравнения результатов анализировался также рядовой портландцементный клинкер, отобранный до испытания. При помоле рядового клинкера добавлялся гипс (3% в пересчете в SO_3). Результаты показали, что сульфоклинкеры сравнительно легко размалывались, чем портландцементный клинкер.

Скорость схватывания сульфоклинкерного цемента определял известным методом с помощью иглы Вика. Проведенные опыты показали, что сульфоклинкерный цемент – быстросхватывающийся. Начало схватывав 10-15, конец 25-30 минут. В зависимости от содержания SO_3 в сульфоклинкере введенное при помоле сроки схватывания меняются. Результаты влияния гипса на сроки схватывания приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние гипса на сроки схватывания сульфцементов

№ пробы	Содержание CaSO_4 в клинкере	Начало схватывания	Конец схватывания
1	-	13 мин.	26 мин.
2	-	15 мин.	30 мин.
3	3	31 мин.	1 ч. 05 мин.
4	5	1ч. 55 мин.	2 ч. 45 мин.
5	7	2 ч. 10 мин.	3 ч. 20 мин.

Нормальная густота цементного теста – 24-25%. Лепешки из цементного теста, помещенные в кипящую воду, в пары кипящей воды и на 27 суток в холодную воду, выдержали испытание на равномерность изменения объема. Результаты показали, что с введением в клинкер гипса или фосфоангидрита нормальная густота увеличивается. Например, при наличии в цементе 5% гипса нормальная густота составляет 28-30%.

Для изучения процесса твердения сульфоклинкерных цементов, полученных в промышленных условиях, изготавливали кубики $1,41 \times 1,41 \times 1,41$ см из моментного теста. При формовке образцов В/Ц было 0,3. Образцы после суточного хранения во влажной среде переносили в воду для хранения. Часть образцов хранили во влажной среде, переносили в воду для хранения. Часть образцов хранили во влажной среде. Результаты физико-механических испытаний сульфоклинкерных цементов приведены в таблице 3.

Из этой таблицы видно, что введение гипса при помоле сульфоклинкера положительно влияет на физико-механические свойства сульфоклинкерного цемента. В процессе исследования выявлено, что с повышением содержания гипса или фосфоангидрита до 7% активность цементов возрастает. Положительное влияние на прочность оказывает и режим хранения. Отмечается некоторое увеличение прочности цементов, находящихся в начальные сроки твердения во влажно-воздушной среде.

Установлено, что при повышении содержания гипса от 0 до 7% интенсивное увеличение прочности цемента наблюдается во все сроки твердения.

При проведении промышленных испытаний нами были отобраны средние пробы сульфоклинкеров. Физико-механические свойства средних проб сульфоклинкеров изучали в лабораторных условиях.

Таблица 3

Физико-механические свойства сульфоклинкеров отобранных во время промышленных испытаний

Номер пробы	Предел прочности при сжатии МПа			
	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	7	8	10	14
2	12	12	19	25
3	10	14	16	20
4	10	12	16	24
5	20	24	26	30
6	10	15	18	23
7	7	10	12	17
8	8	11	17	23
9	7	10	14	18
10	15	20	24	28
11	8	14	18	23
12	10	12	16	22

Таблица 4

Влияние 5% гипса на физико-механические свойства сульфоклинкерного цемента

Номер пробы	Предел прочности при сжатии МПа			
	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	12	13	14	16
2	13	16	28	32
3	16	16	22	25
4	18	20	31	34
5	22	24	29	33
6	13	15	16	19
7	16	19	20	24
8	13	21	25	29
9	12	13	18	22
10	17	33	37	39
11	14	22	28	31
12	9	13	23	26

Результаты испытания приведены в таблице 3. С целью определения влияния гипса на свойства этих проб, при измельчении клинкеров добавляли гипс в количестве 5%. Влияние гипса на физико-механические свойства клинкеров показано в таблице 4. Как видно из таблицы введением гипса прочностные показатели сульфоклинкеров увеличиваются на 15-20%.

Таким образом, установлено, что при помоле сульфоклинкеров надо добавить гипс в количестве 5%.

Производственные опыты по выпуску сульфоклинкерного цемента показали их хорошую технологичность. Шихты хорошо спекаются, дают стойкую обмазку на футеровке, не образуют сваров и колец. Производительность печей при выпуске сульфоклинкерного цемента увеличилась на 20-30%, а расход топлива сокращался примерно на такую же величину. Коэффициент белизны его составляет 67-74%.

Н.П. Будников и сотрудники отмечали, что срок службы огнеупорной магнезито-хромитовой футеровки в зоне спекания при наличии в сырьевой цементной шихте CaSO_4 или фосфогипса удлиняется, чему способствует хорошее образование обмазки.

Таким образом, промышленные испытания показали, что при получении клинкера из фосфогипса-глиняно-известковой сырьевой смеси портландцемента на основе известняка, каолиновых глин и песков с $\text{KH}=0,90-0,95$. В результате проведенных промышленных испытаний создан цемент низкотемпературного обжига.

Производство сульфоклинкерного цемента можно осуществлять по мокрому и сухому способу. Выгодным является мокрый способ производства, который позволяет быстрее и качественнее усреднить, корректировать и гомогенизировать шлам, в особенности при применения мелкодисперсного влажного фосфогипсового шлама. При этом способе выделения сернистого газа с отходящими газами не наблюдается.

References:

1. Timashev V.V., Slumenko P.M., Al'bac V.E. Aglomeraciya poroshkoobrazny'h silikatny'h materialov. M.: Stroyizdat, 1978, - 130 s.
2. Mirhodjaev M.M. Atakuziev T.A., Mirzaev F.M., Hamidov V.A. Fosfogips kak osnovnoy komponent sy'r'evoy spasi pri poluchenii SAS cementa - Uzbekskiy himicheskiy jurnal, 1972, №3, - S. 71-73.
3. Atakuziev T.A. Fiziko-himicheskie issledovaniya sul'fat-soderjasch'ih cementov i razrabotka nizkotemperaturnoy tehnologii ih polucheniya. FAN, 1983, - S. 125.

*Шамадинова Наргис Эркиновна – ассистент кафедры «Общая и неорганическая химия»
Ташкентского химико-технологического института;*

*Адинаев Хидир Абдуллаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Процессы и аппараты химической
технологии» Ташкентского химико-технологического института,
Тел.: +99890-186-61-02 (м.), E-mail: Xidir72@mail.ru;*

*Атакузиев Темиржан Азим угли – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология неорганических
веществ» Ташкентского химико-технологического института,
Тел.: +99890-995-23-97 (м.).*