

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІі НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2014
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 666.913.35:661.634.2

Н. М. ШАЛУХО, М. И. КУЗЬМЕНКОВ, А. В. СУШКЕВИЧ, А. В. ЗАРАНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОГИПСА
ПРИ ОБЖИГЕ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА**

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 04.06.2013)

Введение. Одним из перспективных сырьевых материалов в производстве цемента может быть фосфогипс, накопившийся в отвалах ОАО «Гомельский химический завод» в количестве свыше 20 млн т. Использование его в этом качестве не требует предварительной подготовки, связанной с обезвреживанием примесей свободных кислот, а также кислых фосфатов и фторидов, содержащихся в нем, и поэтому исключает осуществление дополнительных технологических операций, приводящих к усложнению производства портландцемента. Более того, указанные примеси могут сыграть положительную роль в качестве минерализаторов на стадии обжига сырьевой смеси и тем самым снизить энергозатраты на клинкерообразование.

В конце 1980-х годов на ОАО «Красносельскстройматериалы» (Беларусь) предпринималась попытка использования фосфогипса в составе сырьевого шлама при мокром способе производства портландцемента. Однако производственные испытания не дали положительных результатов, поскольку введение тонкодисперсного фосфогипса в сырьевой шлам повышало его влажность на 2–3%. При этом затраты тепловой энергии на испарение избыточной влаги нивелировали энергетический эффект, получаемый за счет интенсификации процесса минералообразования под действием фосфогипса и содержащихся в нем примесей. Поскольку в последние годы в Республике Беларусь намечается резкое увеличение выпуска портландцемента по сухому способу производства, перспектива применения фосфогипса в составе сырьевой смеси приобретает особую актуальность.

Сырьевые материалы и методы исследования. Для производства портландцементного клинкера в данной работе использовали низкий мергель месторождения «Коммунары», глина месторождения «Лукомль», фосфогипс ОАО «Гомельский химический завод» и пиритные огарки ОАО «Фосагро-Череповец» (табл. 1). В качестве корректирующей добавки применялся кварцевый песок.

Т а б л и ц а 1. Состав сырьевых смесей для приготовления образцов портландцементного клинкера

Компоненты	Содержание, мас. %			
	контрольный (без фосфогипса)	добавка фосфогипса, мас. %		
		5	10	15
Мергель	79,32	75,35	71,39	67,42
Глина	12,30	11,68	11,07	10,46
Песок	5,26	4,99	4,73	4,47
Пиритные огарки	3,12	2,96	2,81	2,65

При расчете состава сырьевой смеси задавались тремя характеристиками: коэффициентом насыщения 0,88, силикатным 2,2 и глиноземным 0,9 модулями.

Определение свободного оксида кальция, нормальной густоты цементного теста, сроков схватывания, равномерности изменения объема, предела прочности при изгибе и сжатии проводили в соответствии с ГОСТами 310.3–76 [1] и 310.4–81 [2]. Рентгенограммы синтезированных материалов снимали на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей. Излучение – $\text{Cu-K}\alpha$ и детектор – счетчик Гейгера. Скорость записи 1–2 °С/мин в диапазоне углов 2θ от 10 до 70°.

Результаты исследования и их обсуждение. Для получения клинкера заданного минералогического состава указанные сырьевые компоненты были взяты в следующем соотношении, мас. %: мергель – 72,45; глина – 13,95; песок – 2,96; пиритные огарки – 0,64; фосфогипс – 10.

Сырьевую смесь из сухих компонентов подвергали помолу в шаровой мельнице, в процессе чего происходила ее гомогенизация и механоактивация. Затем сырьевую смесь гранулировали с добавлением 18% воды. Гранулы помещали в корундовые тигли и обжигали при температуре 1200 °С в муфельной печи. Скорость набора температуры 5 °С/мин, время выдержки 30 мин при максимальной температуре. Помол клинкера проводили в вибрационной мельнице с добавлением 3% природного гипса (в пересчете на SO_3). Содержанием фосфогипса в сырьевой смеси варьировали от 0 до 15 мас. % (табл. 1).

В обожженном клинкере этил-глицератным методом определяли свободный оксид кальция, содержание которого свидетельствовало о полноте протекания твердофазовых реакций. При добавлении 10 и 15 мас. % фосфогипса в сырьевую смесь свободный оксид кальция в клинкере не обнаруживался, что свидетельствует о влиянии CaSO_4 на снижение вязкости клинкерного расплава и увеличение его количества. Аналогичную роль выполняют присутствующие в фосфогипсе фториды и фосфаты. Так, например, фтор, встраиваясь в кремнекислородные цепочки, вместо кислорода деполимеризует их, снижая тем самым вязкость расплава, что согласуется с данными [3]. Для определения прочности цемента на сжатие готовили образцы размером 40×40 мм из цементно-песчаного раствора, состоящего из одной весовой части цемента и трех весовых частей стандартного полифракционного песка для испытания цемента с размером зерен до 0,1 мм. Водоцементное отношение при этом составляло 0,40.

Образцы в формах хранили в течение суток в ванне с гидравлическим затвором. По истечении этого времени образцы распалубливали и укладывали в ванну с водой таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом и хранили так до испытания. Температура воды в ванне 20 ± 2 °С. Воду, в которой хранились образцы, меняли через 14 сут. Предел прочности при сжатии определяли в возрасте 1, 7, 14, 21 и 28 сут.

Т а б л и ц а 2. Физико-механические свойства портландцемента, полученного с применением фосфогипса

Свойства	Требования к портландцементу (СТБ ЕН 197–1–2007)	Портландцемент с 10 мас. % фосфогипса
Содержание свободного CaO , %, менее	1	1
Водопотребность, %	21–27	26
Начало схватывания, мин, не более	60	45
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	2800	2800
Равномерность изменения объема	Выдерживает испытания	Выдерживает испытания
Коэффициент морозостойкости, не менее	0,96	0,96
Прочность на сжатие, МПа	39,5	42,5

Результаты рентгенофазового анализа контрольного образца портландцемента и образца, содержащего 10 мас. % фосфогипса, показали, что на рентгенограммах обоих образцов фиксируются дифракционные отражения следующих соединений: $3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$. При этом интенсивность пиков на рентгенограмме образца, содержащего 10 мас. % фосфогипса, выше на 65%, чем контрольного, что свидетельствует о более раннем и полном завершении процесса минералообразования в процессе обжига.

На рентгенограмме образца, содержащего 10 мас. % фосфогипса, кроме вышеуказанных кристаллических фаз, регистрируются две новые кристаллические фазы $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaSO}_4$

с характерными для нее пиками с межплоскостными расстояниями 3,75, 3,24, 2,65, 1,79, 1,57, 1,52 и CaSO_4 с межплоскостными расстояниями 3,49, 2,85, 1,809, 1,749. Поскольку ангидрит в раннем возрасте твердения без активации прочностных свойств не проявляет, поэтому повышение прочности образца на 63,7% в раннем возрасте следует связывать с присутствием в цементе $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$.

Реологические свойства затворенных водой цементов контрольного состава и с добавкой 10 мас.% фосфогипса были одинаковыми, о чем свидетельствует идентичная величина расплыва конуса – 44 мм. Из табл. 2 видно, что введение 10 мас.% фосфогипса в сырьевую шихту приводит к увеличению прочности в марочном возрасте на 7%. Все остальные свойства соответствуют СТБ ЕН 197–1–2007.

Выводы. Установлено минерализующее действие фосфогипса, вводимого в состав сырьевой смеси, что обеспечивает снижение температуры обжига до 1200 °С и вязкости клинкерного расплава. Добавка фосфогипса в количестве 10–15 мас.% обеспечивает существенное увеличение прочности цемента в раннем возрасте, однако в марочном возрасте эта разница сокращается, хотя прочностные показатели соответствуют требованиям стандартов.

Литература

1. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема: ГОСТ 310.3–76. Введ. 01.01.79. М-во промыш. строит. материалов СССР, 1976. – 6 с.
2. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии: ГОСТ 310.4–81. Введ. 01.07.83. М-во промыш. строит. материалов СССР, 1981.
3. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов: учеб. для хим.-технол. спец. М.: Высшая школа, 1989.

N. M. SHALUKHO, M. I. KUZMENKOV, A. V. SUSHKEVICH, A. V. ZARANKO

MINERALIZING ACTION OF PHOSPHOGYPSUM IN BURNING OF CEMENT CLINKER

Summary

Phosphogypsum accumulated in the dumps of JSC «Gomel Chemical Plant» in amount as much as 20 million tons could be one of the promising raw materials for cement production. The use of phosphogypsum in the cement industry as a mineralizer for clinker burning process has been studied. It has been shown that the introduction of phosphogypsum in the feed mixture has a positive effect on the binding of calcium oxide during burning. The phase composition of clinkers and main properties of portland cement produced with the use of phosphogypsum, have been investigated.