

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФОГИПСА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОМИНЕРАЛЬНЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

К.С.Байболов, А.И.Лукичев, Т.Т.Серикбаев
ЮКГУ им.М.Ауезова, г.Шымкент

Ранее в работе [1] нами было детально проанализировано влияние параметров обжига на степень усвоения природного гипса портландцементными клинкерами различного минералогического состава. Однако, в химической промышленности имеется большое количество разнообразных гипсосодержащих побочных продуктов фосфогипса, борогипса, фторогипса и других, которые из-за своей загрязненности примесями пока еще не нашли широкого применения и складываются в отвалах химических предприятий. Поэтому в настоящей работе нами была исследована возможность использования фосфогипса для получения сульфоминерального портландцементного клинкера в условиях подачи фосфогипса с горячего конца вращающейся печи.

Для этого в лабораторных условиях был смоделирован процесс совместного обжига портландцементного клинкера и фосфогипса. С этой целью были отобраны пробы портландцементного клинкера Шымкентского цементного завода и фосфогипса Таразского химического завода, химический состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав сырьевых компонентов

Компонент	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	п.п.п.	Сумма
Клинкер	23,44	3,66	3,25	67,32	2,0	0,24	--	--	99,71
Фосфогипс	0,85	0,13	0,12	29,37	0,2	48,25	1,27	19,60	99,79

С целью получения полуводного фосфогипса, обладающего вяжущими свойствами, фосфогипс обжигался в лабораторной муфельной печи при температуре 140-150⁰С, а затем размалывался в шаровой мельнице до удельной поверхности 2500-3000см²/г. Отобранные гранулы клинкера обмазывались фосфогипсовым тестом, взятым в количестве 10 и 20% от массы клинкера, и подсушивались. При этом на поверхности гранул клинкера образовывались фосфогипсовые оболочки, толщина которых определялась количеством полуводного фосфогипса. Подготовленный таким образом клинкер обжигался в режиме охлаждения, то есть пробы клинкера ставились в разогретую до необходимой температуры силитовую печь, выдерживались в ней 5 минут при этой температуре, а затем охлаждались вместе с печью до 1100⁰С. После этого клинкера вынимались из печи и охлаждались на воздухе.

Обжиг подготовленных и контрольных проб клинкера проводился в режиме охлаждения при начальных температурах 1250, 1350 и 14500⁰С. С целью изучения кинетики усвоения фосогипса портландцементным клинкером, сразу после обжига пробы клинкера подвергались химическому анализу на содержание SO₃. При этом для более точного определения содержания SO₃ в клинкере использовался щелочной катионитовый метод [2], учитывающий нерастворимые и малорастворимые формы сульфатов.

Результаты анализа приведены в таблице 2, в которую для сравнения помещены аналогичные данные из работы [1]. Как видно из представленных данных, остаточное содержание SO₃ в клинкере сильно зависит от начальной температуры обжига. Содержание SO₃, наиболее близкое к расчетному, зафиксировано в пробах клинкера, обожженных в режиме охлаждения при начальной температуре 1250⁰С. При этом визуальный осмотр клинкеров показал, что в отличие от проб с природным гипсом, пробы с фосфогипсом практически не отличаются от контрольных по цвету. Это свидетельствует о том, что содержащиеся в фосфогипсе фтор- и фосфорсодержащие соединения действует подобно минерализаторам, способствуя наиболее полному усвоению фосфогипса.

Таблица 2 - Остаточное общее содержание SO₃ в клинкере

Вид добавки	Количество добавки, %	Расчетное содержание SO ₃ , %	Содержание SO ₃ в клинкере, % при температуре обжига		
			1250 ⁰ С	1350 ⁰ С	1450 ⁰ С
Фосфогипс	0	0,24	0,24	0,24	0,24
	10	4,32	4,16	3,87	3,42
	20	8,40	8,03	7,74	6,39
Гипс (по [1])	0	0,24	0,24	0,24	0,24
	10	4,24	3,99	3,20	2,32
	20	8,24	7,67	6,11	4,33

С повышением температуры до 1350 и 1450⁰С наблюдается уменьшение содержания SO₃ в сравнении с теоретически расчетным, как и в случае с природным гипсом, однако, в отличие от последнего, при использовании фосфогипса наблюдается более полное усвоение SO₃.

Анализ влияния количества добавки фосфогипса на усвоение SO₃ клинкером показал, что увеличение добавки приводит к уменьшению содержания SO₃ в клинкере. Это можно объяснить следующим образом. Повышение количества добавки фосфогипса при подготовке клинкера к обжигу приводит к увеличению толщины фосфогипсовой оболочки на поверхности гранул клинкера. Это, в свою очередь, приводит к тому, что наружная часть фосфогипсовой оболочки усваивается медленнее, чем внутренняя. В то же время известно, что сульфат кальция в свободном виде разлагается быстрее, чем связанный в сульфоминералы, и, следовательно, чем больше ангидрита в свободном виде, тем выше степень его разложения.

Более высокая степень усвоения SO₃ портландцементным клинкером в случае с фосфогипсом в сравнении с природным гипсом должна привести к повышению прочностных свойств сульфоминеральных портландцементов в сравнении с работой [1].

Поэтому были исследованы физико-механические свойства цементов, полученных путем совместного помола сульфоминеральных портландцементных клинкеров и гипса, взятого в количестве 5% от массы клинкера, до полного прохождения через сито №008. Полученные цементы испытывались на прочность малых образцов 2х2х2 см из цементного теста нормальной густоты в возрасте 28 суток водного твердения. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Прочность сульфоминеральных цементов

Вид добавки	Количество добавки, %	Прочность образцов, МПа, при температуре обжига		
		1250 ⁰ С	1350 ⁰ С	1450 ⁰ С
Фосфогипс	0	53,5	61,1	53,7
	10	75,4	87,6	79,2
	20	63,8	97,3	53,9
Гипс (по [1])	0	53,6	61,0	53,5
	10	70,0	77,9	69,1
	20	51,0	101,5	58,8

Анализ полученных прочностных свойств сульфоминеральных портландцементов показал, что добавка 10% фосфогипса приводит к повышению прочности образцов как в сравнении с контрольными портландцементными, так и в сравнении с аналогичными сульфоминеральными портландцементными с добавкой природного гипса. Это объясняется более высокой степенью усвоения SO₃ клинкером. Пониженную прочность образцов с 20% фосфогипса в сравнении с аналогичными цементными с добавкой природного гипса можно связать с отрицательным влиянием повышенного количества фтор- и фосфорсодержащих соединений на процессы твердения портландцемента.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить принципиальную возможность получения сульфоминерального портландцемента путем введения фосфогипса с горячего конца вращающейся печи на конец зоны спекания в количестве не более 10% от массы клинкера.

Литература

- 1 Лукичев А.И. Технология и свойства быстротвердеющих и высокопрочных сульфоминеральных портландцементов: дисс.... к.т.н.-Алматы, 1993.
- 2 Камаева М.И., Толпа А.И. Методика анализа нерастворимых сульфатов // Цемент.-1977. -№4. – С.17.

Қорытынды

Фосфогипстің күкіртминералды портландцементтегі минералдардың пайда болуы мен қажеттерін зерттеуге арналған. Фосфогипстің тиімді мөлшердегі қоспасы клинкер массасының 20% мөлшерінде екені көрсетілген. Күкіртминералды портландцементті өндіруде, құрамында гипс бар компоненттерді, айналмалы пештің ыссы соңынан үлестеу арқылы, табиғи гипсты фосфогипске алмастырудың принципіалды мүмкіндіктері дәлелденген.

Summary

The work is devoted to the research of necessity and appearance of phosphogypsum sulphaminerals in portland cement.

The effective additive quantity of phosphate gypsum is in 20% clinker mass.

The principle opportunity replacement of natural gypsum to the phosphate gypsum by the obtaining of sulphamineral portland cement in the way submission of gypsumcontesting components from the end of rotation furnace is proved.