

ния структурированности после сгущения занимают меньший объем и фильтруются с повышенной скоростью. После предварительного нагрева при 250-300°C уменьшается величина статического напряжения сдвига с 62,4 дПа до 41,0 дПа, возрастают объем отфильтрованной жидкости из дисперсии с 23 мл до 45 мл, пористость соленосных глин с 12 до 23%, теплота их смачивания с 7,5 до 12,4-13,0 Дж/г, а также величина сорбции водяных паров на прогретой глине.

Таким образом, внедрение способа предварительной термообработки сильвинитовой руды позволит перерабатывать руды с повышенным содержанием глинистых примесей, которые в настоящее время отнесены к забалансовым, повысить качественно-количественные показатели их флотации, а также решить ряд социально-экологических проблем (существенно уменьшить промышленные стоки на обогащательных фабриках) в районах производства калийных удобрений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Полезные ископаемые Беларуси. К 75-летию БелНИГРИ / редкол.: П.З. Хомич и др. – Мн.: Образование и воспитание, 2002. – 528 с.

2 Александрович, Х.М. Физикохимия селективной флотации калийных солей / Х.М. Александрович, Ф.Ф. Можейко, Э.Ф. Коршук, А.Д. Маркин. – Мн.: Наука и техника, 1983. – 272 с.

3 Павлюченко, М.М. Концентрация ионов водорода и флотация калийных солей аминами / М.М. Павлюченко, Э.Ф. Коршук. // Калийные соли и методы их переработки. – Мн.: Изд-во АН БССР, 1963. – С. 32-37.

4 Комаров, В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В.С. Комаров. – Мн.: Наука и техника, 1970. – С. 320.

УДК 666.844

М.А. Трошин, инж.; В.А. Терсин, канд. техн. наук, вед. специалист;  
А.М. Кержнер, директор по техническому развитию;  
В.В. Давыденко, ген. директор, канд. техн. наук (ОАО «НИУИФ», г. Москва)  
М.И. Кузьменков, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

#### **О ПРИМЕНЕНИИ ФОСФОГИПСОВОГО КАМНЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

Объем производства цемента в Республике Беларусь в 2008 г. составил 4,2 млн. т, в том числе ОАО «Красносельскстройматериалы» 1804,9 тыс. т, ПРУП «Кричевцементношифер» 1374 тыс. т, ПРУП «Белорусский цементный завод» 1033,7 тыс. т. В 2009 г. планируется вы-

пустить 4,34 млн. т цемента. Достигнутый уровень производства портландцемента не обеспечивает потребностей строительного комплекса республики, поэтому к 2015 г. планируются его выпуск на уровне 9,0 млн. т в год [1]. С учетом потребления 5% гипса от массы портландцемента, общий объем потребляемого гипсового камня в 2008 г. составил 210 тыс. т, а к 2015 г. он возрастет до 450 тыс. т.

Поставки гипсового камня ведутся в основном из соседних стран России и Украины. При этом необходимо отметить, что гипсовый камень для нужд цементной отрасли поставляется III сорта (ГОСТ 4013), что не всегда устраивает производителей портландцемента. Из этого следует острая необходимость вовлечения в переработку гипсосодержащих отходов с целью покрытия потребностей цементной промышленности в гипсовом камне при намечающемся росте производства цемента, тем самым обеспечить импортозамещение. Из гипсосодержащих отходов наиболее перспективным является фосфогипс, производимый из апатитового концентрата, который по содержанию основного компонента ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) относится к гипсовому сырью I сорта.

В настоящее время в Республике Беларусь фосфогипс не перерабатывается и направляется в отвалы. Так, в отвалах Гомельского химического завода его накопилось около 20 млн.т. С учетом дальнейшего развития производства минеральных удобрений и производства экстракционной фосфорной кислоты планируется реконструкция Гомельского химического завода с целью производства ее более эффективным – одностадийным полугидратным или двустадийным дигидратно-полугидратным методом.

В настоящее время отсутствуют единые принятые всеми производителями цемента требования к качеству фосфогипсового камня, предназначенного для использования как регулятора срока схватывания при производстве цемента. В общем виде требования сводятся к выполнению следующих условий: – минимальное содержание фосфатных (особенно водорастворимых) соединений; – минимальное содержание фторидов; – практически полное отсутствие полугидрата сульфата кальция; – фосфогипс должен находиться в окускованном виде; – стоимость фосфогипсового камня не должна превышать стоимости природного камня; – величина добавки к клинкеру фосфогипсового камня должна быть близкой к величине добавки природного камня (~ 3% по  $\text{SO}_3$ ). При этом временной диапазон начало схватывания должен быть аналогичен временному диапазону при использовании природного гипса.

Оптимальное количество гипса, вводимого при помоле, зависит от минералогического состава клинкера, режима его охлаждения и

связанного с этим содержания в клинкере стекловидной фазы, тонкости помола и температуры цемента, выходящего из мельницы, от количества других добавок, используемых при помоле клинкера [2,3].

Требуемая низкая стоимость окускованного фосфогипсового камня делает невозможным использование ранее разработанных технологий гранулирования фосфогипса [4], которые являются энергозатратными и поэтому неконкурентоспособными.

Наличие гипсосодержащего отхода при производстве экстракционной фосфорной кислоты в форме фосфолугидрата сульфата кальция (ФПГ), обладающего способностью схватываться в монолит при его хранении на открытом воздухе с одновременным переходом в дигидрат сульфата кальция, положено в основу разработки простой технологии производства окускованного фосфогипса.

Первые испытания фосфогипсового камня, полученного из ФПГ, в качестве регулятора сроков схватывания проводились на Нижнетагильском и Подольском цементных заводах еще в 1977 году. Минералогический состав цементных клинкеров представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Минералогический состав промышленных клинкеров

Содержание клинкерных минералов, мас. %	Заводы	
	Нижнетагильский	Подольский
C <sub>3</sub> S	47,16	59,3
C <sub>2</sub> S	22,77	19,2
C <sub>3</sub> A	3,47	5,5
C <sub>4</sub> AF	19,48	13,4

Результаты проведенных испытаний показали, что:

– фосфогипсовый камень, полученный путем хранения фосфолугидрата сульфата кальция в отвалах, может быть использован в качестве регулятора срока схватывания цемента для низкоалюминатных клинкеров ( $C_3A < 5\%$ ) с удельным расходом ниже, чем природный гипс;

– допустимо наличие в фосфогипсовом камне полуводной модификации гипса от 10 до 20%, что не вызывает ложного схватывания цемента;

– фосфогипсовый камень более интенсивно замедляет процесс схватывания по сравнению с природным гипсом. В промышленных испытаниях при средней величине добавки фосфогипсового камня 1,98% по  $SO_3$  и 7% шлака сроки схватывания полученного портландцемента составили: начало – 3 ч 45 мин; конец – 5 ч 45 мин;

– цементы, полученные с использованием фосфогипсового камня, коррозионноустойчивы; морозостойкость и линейные деформации аналогичны цементам с природным гипсом.

Проведенный первый комплекс работ по использованию фосфогипсового камня из ФПГ не позволил решить поставленную задачу в производстве цемента в таком объеме. Основными причинами этого явились: – сильное замедляющее действие фосфогипсового камня на сроки схватывания цемента по сравнению с природным гипсом. Это вызывало необходимость существенного уменьшения величины добавки гипсового компонента; – существенные отличия в степени влияния одной партии фосфогипсового камня на сроки схватывания цемента в зависимости от состава клинкеров.

В 2006 г. на ООО «Балаковские минеральные удобрения» был начат комплекс работ по получению фосфогипсового камня из ФПГ для нужд цементной отрасли. В 2007 г. были подготовлены первые промышленные партии нейтрализованного и кислого фосфогипсового камня. Для получения нейтрализованного камня был применен метод сухой нейтрализации исходного ФПГ. Основной задачей процесса нейтрализации фосфополугидрата сульфата кальция является перевод кислых растворимых фосфорных и фтористых соединений в инертные соединения типа гидроксилатапата, трикальцийфосфата и фторида кальция, что снижает их отрицательное воздействие на свойства получаемого фосфогипсового камня и на качество получаемого впоследствии цемента. Таким образом, получен универсальный нейтрализованный фосфогипсовый камень, применение которого возможно на всех заводах цементной отрасли.

Проведенные исследования показывают, что основными кристаллическими фазами нейтрализованного фосфогипсового камня из ФПГ являются:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (95-98%),  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (1-2%),  $\text{CaSO}_4$  (растворимый ангидрит < 1%). Прочность фосфогипсового камня составляет ~ 5 кг/см<sup>2</sup>. Изменения грансостава при транспортировке не выявлено.

Известно [3], что увеличение содержания в клинкере  $\text{C}_3\text{A}$  позволяет использовать фосфогипсовый камень с более высоким содержанием водорастворимых фосфорсодержащих соединений. Это и было подтверждено проведенными работами. Рядовой фосфогипсовый камень проходил лабораторные и опытно-промышленные испытания на двух цементных заводах, отличающихся минералогическим составом клинкеров.

На ОАО «Ульяновскцемент» применение рядового фосфогипсового камня возможно с аналогичной дозировкой природного гипсового камня ~ 3% по  $\text{SO}_3$  (~ 6% по гипсу) с сохранением прочностных показателей цемента. Данные, полученные на ОАО «Вольскцемент» и ранее полученные данные на Нижнетагильском цементном заводе, ра-

ботающих на низкоалюминатных клинкерах показали, что рядовой фосфогипсовый камень в этих условиях является более сильным замедлителем схватывания цемента по сравнению с природным гипсом. Поэтому его дозировка значительно уменьшается и может составлять менее 1% по  $SO_3$ .

Нейтрализованный фосфогипсовый камень проходил испытания на ОАО «Вольскцемент». Для лабораторных испытаний на ОАО «Вольскцемент» был специально подготовлен нейтрализованный фосфогипсовый камень. Подготовленный образец фосфогипсового камня содержал:  $P_2O_{5\text{общ}}=1,15\%$ ,  $P_2O_{5\text{вод}}=0\%$ ,  $F_{\text{общ}}=0,4\%$ ,  $pH=8,58$ . Проведенные испытания показали, что применительно к низкоалюминатному клинкеру ОАО «Вольскцемент» указанный фосфогипсовый камень оказывает действие аналогичное действию природного гипса.

Таким образом, проведенные лабораторные и опытно-промышленные исследования показали возможность применения в качестве регулятора срока схватывания двух типов фосфогипсового камня:

– нейтрализованного, который может использоваться всеми цементными заводами, независимо от минерального состава клинкеров состава  $CaSO_4 \cdot 2H_2O=95-98\%$ ,  $P_2O_{5\text{общ}}=1-1,2\%$ ,  $P_2O_{5\text{вод}}<0,1\%$ ,  $F_{\text{вод}}<0,1\%$ ;

– рядового, получаемого из свежего ФПГ и имеющего более высокое содержание водорастворимых примесей состава  $CaSO_4 \cdot 2H_2O=95-98\%$ ,  $P_2O_{5\text{общ}}=1-1,2\%$ ,  $P_2O_{5\text{вод}}=0,3-0,6\%$ ,  $F_{\text{вод}}=0,2-0,3\%$ .

### **Выводы**

1 Фосфогипсовый камень – регулятор срока схватывания цемента, может использоваться в качестве регулятора сроков схватывания на всех цементных заводах с дозировкой, определяемой минералогическим составом клинкера:

А. Фосфогипсовый камень нейтрализованный может применяться на всех цементных заводах;

Б. Фосфогипсовый камень рядовой может применяться при производстве средне- и высокоалюминатных цементов.

2 При работе на клинкерах с содержанием  $C_3A \geq 8\%$  дозировка рядового фосфогипсового камня практически равна таковой природного гипса (~3% по  $SO_3$ ). Для низкоалюминатных клинкеров ( $C_3A \leq 5\%$ ) требуется нейтрализованный фосфогипсовый камень.

3 Нейтрализацию фосфополугидрата сульфата кальция следует осуществлять сухим методом путем равномерного диспергирования известкового компонента во влажной массе исходного материала.

4 Производство фосфогипсового отвального камня из ФПГ и выдержкой его на открытом воздухе позволяет получать водостойкий камень, пригодный к перевозке любым видом транспорта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Подлузский, Е.Я. Перспективы развития производства цемента в Республике Беларусь / Е.Я. Подлузский, В.Л. Бильдюкевич и др. // Сборник докладов МСХТЦ. – М., 2009.

2 Бутт, Ю.М. Портландцемент // Ю.М. Бутт, В.В.Тимашев. - М.: Стройиздат, 1974

3 Ахмедов, М.А. Фосфогипс / М.А. Ахмедов, Т.А. Атакузиев. Ташкент: Фан, 1980.

4 Иваницкий, В.В. Фосфогипс и его использование / В.В. Иваницкий, П.В. Классен, П.В. Новиков и др. М.: Химия, 1990.

УДК 666.3–127

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук; Ю.Г. Павлокевич, канд. техн. наук;  
Р.Г. Романов, студ., А.А. Хорт, студ. (БГТУ, г. Минск)

### ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМЗИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Основными показателями, определяющим перспективность производства и применения керамзита в строительстве, является его стоимость, качество и экологическая безопасность. Все эти показатели взаимосвязаны между собой и определяются свойствами керамзита и видом применяемых материалов.

В производстве керамзитового гравия регулирование свойств обеспечивается составом сырьевой смеси за счет введения корректирующих добавок.

В качестве таких добавок в данной работе исследованы шламы Белорусского металлургического завода (БМЗ), образующиеся при нейтрализации сточных вод на станциях нейтрализации СТПЦ № 1 и № 2 и характеризующиеся высоким содержанием оксидов железа. Химический состав шламов представлен в таблице.

Таблица – Химический состав гальванических шламов

Гальванический шлам	Содержание компонентов в пересчете на оксиды, % <sup>3</sup>									
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	ZnO	PbO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
СТПЦ-1	12,6–	16,7–	0,4–	23,7–	1,03–	0,12–	0,31–	0,78–	0,05–	20,7–
	22,5	32,8	2,7	35,6	1,85	1,80	1,08	2,13	0,14	23,01
СТПЦ-2	14,7–	22,1–	6,9–	0,35–	2,16–	0,06–	0,46–	0,68–	3,6–	15,3–
	28,8	37,87	18,3	2,35	3,87	0,08	1,01	1,05	12,7	22,66

<sup>3</sup> Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание