

ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА НА АНГИДРИТОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ И СУЛЬФОАЛЮМИНАТНУЮ ДОБАВКУ К ЦЕМЕНТУ

The offered cement surpasses in the properties known gypsum-anhydrite binding materials and has a number of advantages than portland cement in some areas of its application. Binding materials are characterized by high rate of strength development in early terms of hardening. The complex of physical and chemical researches has allowed to establish the formation of hydraulicity phase twocalcium ferrite at heat treatment initial raw batch. The twocalcium ferrite is exposed to hydrolysis and calcium oxide formed is activator of process of hardening of anhydrite cement. The received sulphoaluminate addition intensifies the process of clinker minerals hydration that enables early development of products of hydration crystallization and hardening of binding system that provides high rate of strength development of cement stone. Physical and chemical bases of regulation of hydration and crystallization processes of cement with the help of sulphoaluminate addition can form the basis for technology working out early-strength portland cement.

Введение. Непрерывно возрастающая потребность в вяжущих веществах различной природы и заполнителях для бетонов и растворов требует комплексного и более полного использования резервов минерального сырья, к которым относятся отходы промышленности. Одним из таких отходов является фосфогипс – многотоннажный отход производства экстракционной фосфорной кислоты. Известные в настоящее время технологии переработки фосфогипса на вяжущие материалы (α - и β -полугидраты) не обеспечивают эффективного решения проблемы его утилизации. Они громоздки, требуют предварительной подготовки фосфогипса, а именно отмывки от кислых примесей или их предварительной нейтрализации. Эти вяжущие имеют низкую водостойкость и невысокие прочностные характеристики, что существенно ограничивает области их применения. В последнее десятилетие широко стали использоваться различные виды сухих строительных смесей на различных видах вяжущих веществ. К числу перспективных сухих смесей, предназначенных для покрытий полов общественных и промышленных зданий, относятся самовыравнивающие мелкозернистые бетоны на ангидритовых цементах, сырьем для производства которых может служить фосфогипс.

Кроме использования фосфогипса в производстве гипсовых вяжущих, одним из направлений его утилизации может служить применение в цементной промышленности. Здесь он может использоваться в качестве минерализатора – добавки к сырьевой смеси и как регулятор скорости схватывания – вместо природного гипса. Особого внимания заслуживает использование специально синтезированных добавок, оказывающих влияние на процессы гидратации клинкерных минералов и процессы кристаллизации продуктов гидратации цементов. Среди широкого многообразия добавок, применяемых для интенсификации твердения цемента, активаторы сульфоалюминатного типа представляются наиболее перспективными [1–3].

Целью данной работы является получение ангидритового вяжущего на основе фосфо-

гипса, железосодержащих отходов и природного карбонатного компонента, обладающего высоким темпом набора прочности, за счет целенаправленного синтеза двухкальциевого феррита при термообработке исходной сырьевой шихты, который является не только «носителем» прочности, но и будет выполнять роль активатора в процессе твердения за счет гидролиза данного соединения, идущего с выделением оксида кальция. Вторым продуктом, получаемым с использованием фосфогипса, является сульфоалюминатная добавка к цементу. Добавка интенсифицирует процесс гидратации клинкерных минералов, что способствует раннему развитию процессов кристаллизации продуктов гидратации и твердению вяжущей системы, обеспечивая в итоге высокий темп набора прочности цементным камнем.

Основная часть. Получение ангидритовых цементов осуществлялось с использованием фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод», железосодержащих отходов Белорусского металлургического завода и местных карбонатных пород.

Предлагаемая технология ангидритового цемента проста и включает следующие стадии: приготовление сырьевого шлама на основе фосфогипса и добавок, его обжиг при 800–1000°C, помол клинкера, хранение и отгрузку ангидритового вяжущего.

Приготовление сырьевого шлама для производства ангидритового цемента производили по мокрому способу в лабораторной мешалке с целью максимально имитировать заводские условия по приготовлению сырьевых шламов. Изучение реологических свойств сырьевых смесей преследовало собой цель установить минимальную влажность водных суспензий на основе исходной сырьевой шихты при достаточной их текучести, необходимой для транспортировки по шламопроводам. Растекаемость сырьевых шламов изучалась с помощью прибора МХТИ-ТН2 (табл. 1).

Результаты по определению подвижности сырьевых шламов

Состав сырьевого шлама (в пересчете на сухое вещество), мас. %	Растекаемость сырьевого шлама (мм) при влажности, %						
	36	38	40	42	44	46	48
95 фосфогипса + 5 железосодержащих отходов	38	40	42	42	43	46	51
90 фосфогипса + 10 железосодержащих отходов	50	56	60	67	68	75	79
85 фосфогипса + 15 железосодержащих отходов	62	70	76	80	86	88	90
80 фосфогипса + 20 железосодержащих отходов	55	60	65	72	75	82	83
100 фосфогипса	38	40	42	44	46	50	58

Введение в сырьевую смесь 10 и более процентов железосодержащих отходов приводит к увеличению подвижности водных суспензий. Составы, содержащие 10, 15, 20 мас. % железосодержащих отходов, удовлетворяют требованиям по текучести, предъявляемым к сырьевым шламам для заводов, работающих по мокрому способу производства уже при влажности таких, равной 36%.

Следующий этап исследований заключался в получении ангидритового вяжущего с использованием фосфогипса и железосодержащих отходов.

Приготовление сырьевой смеси осуществлялось способом, описанным выше. После приготовления сырьевого шлама, его выпаривали до влажности 10–12% и из полученной массы готовили гранулы диаметром 10–15 мм, которые обжигали в интервале температур 800–1000°C. Время обжига (выдержка при максимальной температуре) составляла 20 мин. Выбор времени обжига основан на заводских данных, т. е. время пребывания материала в зоне максимальных температур в коротких вращающихся печах приблизительно составляет указанную продолжительность.

Основные характеристики ангидритового цемента представлены в табл. 2. Показатели свидетельствуют о том, что ангидритовый цемент существенно отличается по своим свойствам от строительного гипса, для которого характерны водопотребность на уровне 60%, коэффициент размягчения – менее 0,35, время твердения – не более 15 мин. Предлагаемый цемент по своим свойствам однозначно превосходит известные гипсоангидритовые вяжущие, имеет ряд преимуществ и перед портландцементом в некоторых областях его применения.

Это прежде всего высокая подвижность при относительно малом обводнении. Получение на основе портландцемента высокоподвижных растворов, способных растекаться, образуя самонивелирующуюся поверхность, например при изготовлении полов, подготовке под линолеум или паркет, сопряжено со значительными трудностями. Вяжущее характеризуется высоким темпом набора прочности в ранние сроки. Обводнение не может быть более 60%, так как далее наступает расслоение воды и теста, причем тесто еще недостаточно подвижно, для дальнейшего увеличения его подвижности необходимо применять суперпластификаторы.

Основные характеристики ангидритового цемента

Наименование свойств	Значение показателей
Водопотребность, %	20–25
Сроки схватывания, мин: – начало – конец	30–45 80–180
Предел прочности при сжатии, МПа: – через 3 сут твердения – через 28 сут твердения	23–30 30–38
Коэффициент размягчения	0,8–0,9
Плотность, кг/м ³	1800–2000
Полная растекаемость с созданием самонивелирующейся поверхности, %	36–38

Ангидритовый цемент образует высокоподвижное тесто уже при содержании 38% воды. Это обусловлено кристалличностью его структуры, тогда как растворы портландцемента представляют собой аморфную силикатную систему, образующую структурированные водные гели. Тесто ангидритового вяжущего при обводнении на уровне 38% полностью растекается, создавая самонивелирующуюся поверхность. Добавки пластификаторов не требуется. Высыхание водной фазы составляет менее 2%, вяжущее является быстротвердеющим, причем высокая прочность, как уже говорилось, набирается в ранние сроки твердения.

Проведенный комплекс физико-химических исследований позволил установить образование при синтезе гидравлически активной фазы двухкальциевого феррита. Из литературы известно [4–5], что вместе с присоединением воды двухкальциевым ферритом, процесс его гидратации сопровождается гидролитическим разложением. Причем гидролиз данного соединения идет с выделением СаО. Таким образом, ускорение гидратационных и кристаллизационных процессов при твердении ангидритового цемента, заключается в целенаправленном синтезе двухкальциевого феррита при термообработке исходной сырьевой шихты, который является не только носителем прочности, но и выполняет роль активатора в процессе твердения за счет гидролиза данного соединения, идущего с выделением оксида кальция.

Введение в состав сырьевой шихты определенного количества карбонатных пород (мела) интенсифицирует темп набора прочности твердеющей системы и обеспечивает получение составов вяжущих композиций, пригодных для создания рецептур сухих смесей различного назначения.

Вторым продуктом, получаемым с использованием фосфогипса, является сульфоалюми-

натная добавка (САД), где основными компонентами выступают фосфогипс и глины, химический состав которых находится в следующих пределах, мас. %: SiO_2 – 44–68; Al_2O_3 – 9–17; Fe_2O_3 – 5–8; RO – 2,5–14; R_2O – 2–5.

Получение сульфоалюминатной добавки осуществлялось при температуре обжига 850–900°C в течение 20–30 мин. Содержание фосфогипса в сырьевой смеси составило 70%. Комплексом инструментальных методов исследования установлено, что в результате твердофазового взаимодействия компонентов добавки она представляет собой гетерогенную смесь новообразований: метасиликат, сульфосиликат, сульфоалюминат кальция. Вещественный состав продуктов обжига помимо новообразований включает β -кварц и несвязанный ангидрит. Присутствие в составе САД $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$ и $2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$ предопределяет возможность ее использования для получения быстротвердеющих цементов (БТЦ).

Исследования проводились на клинкере ОАО «Красносельскстройматериалы». Количество сульфоалюминатной добавки, вводимое в портландцементный клинкер, составляло 10 мас. %. Для сопоставления служебных свойств было приготовлено вяжущее, содержащее 97 мас. % клинкера и 3 мас. % природного гипсового камня. Независимо от продолжительности гидратации образцов цемента с САД, количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющегося в результате гидролиза C_3S , значительно ниже, чем у контрольного цемента, о чем свидетельствует меньшая интенсивность пиков, характерных для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n = 4,91; 2,63; 1,93 \cdot 10^{-10}$ м) и эндоэффекта на кривой ДТА при 520°C. Однако это не следует связывать с замедлением процесса гидратации, так как САД активно связывает до 35% выделяющегося портландита (табл. 3).

Таблица 3

Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементных пастах и степень гидратации цемента

Состав исследуемого цемента, мас. %			Продолжительность гидратации образцов исследуемого цемента, сут	Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося в процессе твердения исследуемого цемента, мас. %	Количество связанного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в зависимости от продолжительности твердения исследуемого цемента, мас. %	Степень гидратации исследуемого цемента
Портландцементный клинкер	Природный гипсовый камень	Сульфоалюминатная добавка				
97	3	–	1	3,08	–	0,39
			3	4,11	–	0,46
			28	5,13	–	0,62
90	–	10	1	1,85	33,2	0,47
			3	3,28	11,3	0,64
			28	4,11	10,9	0,67

Подтверждению этого может служить активное поглощение добавкой извести из насыщенного известкового раствора, которая составляет 90–99 мг·г⁻¹. Степень гидратации цемента с САД в 1,2–1,4 раза выше, чем у контрольного цемента.

Физико-химические исследования продуктов гидратации, проводимые с использованием рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, показали следующее: в образцах цемента с сульфоалюминатной добавкой образуется высокосульфатная форма гидросульфоалюмината кальция (эттрингит) $-3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 9,7; 5,6 \cdot 10^{-10}$ м), которому соответствует эндоэффект при 160°C, являющийся кооперативным эффектом дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция. Причем увеличение интенсивности вышеуказанного эндотермического эффекта по сравнению с аналогичным при 170°C контрольного цемента указывает на различные соотношения образовавшихся гидратов. Количество образующегося эттрингита практически постоянно во времени и находится в пределах 4–5 мас. %. Эта величина ГСАК является оптимальной для быстрого набора прочности цементным камнем. Этот вывод согласуется с выводами, сделанными Ф. Тейлором, и является основной составляющей для быстрого набора прочности цементным камнем [4].

Расчет энергии активации процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция

проводили по начальной ветви кооперативного эффекта в интервале температур 70–120°C на участке, отвечающем степени превращения $\alpha < 0,5$. Экспериментально полученные величины энергии активации представлены в табл. 4.

Анализ данных табл. 5 показывает, что энергия активации в обоих случаях указывает на высокую скорость процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция (меньше 40 кДж·моль⁻¹). Причем более низкое значение энергии активации для состава цемента с САД свидетельствует о более слабой связи молекул воды в продуктах гидратации данного состава, что характерно для эттрингита, а не для гидросиликатов кальция. Поэтому соотношение между количеством эттрингита и гидросиликатами кальция различно с преобладанием в составе цемента с САД эттрингита, который способствует армированию начальной структуры цементного камня и обеспечивает твердеющей системе повышение прочности, что подтверждают результаты физико-механических испытаний цементов с САД (табл. 5).

Таким образом, повышение прочности цемента в ранние сроки твердения (1–3 сут) на 50–100% обусловлено формированием оптимального количества (4–5 мас. %) эттрингита. Конверсия алюминатных составляющих цементного клинкера в ранние сроки в гидросульфоалюминат кальция обуславливает будущую высокую устойчивость цемента в сульфатсодержащих средах.

Таблица 4

Изменение энергии активации процесса дегидратации эттрингита и гидросиликатов кальция от состава и продолжительности твердения цемента

Состав исследуемого цемента, мас. %			Энергия активации, кДж·моль ⁻¹ , в зависимости от продолжительности твердения образцов, сут		
Портландцементный клинкер	Природный гипсовый камень	Сульфоалюминатная добавка	1	3	28
97	3	–	15,29	21,65	24,94
90	–	10	13,58	15,73	17,03

Таблица 5

Результаты физико-механических испытаний и свойства цементов с сульфоалюминатной добавкой

Свойства цементов	Состав исследуемых цементов, мас. %		
	Клинкер – 97, гипс – 3	Клинкер – 90, САД – 10	Клинкер – 85, САД – 15
Нормальная плотность, мас. %	26,00	23,00	23,50
Начало схватывания, ч–мин	4–40	3–45	3–05
Конец схватывания, ч–мин	6–00	5–20	4–15
Тонкость помола по величине остатка на сите с сеткой № 008, %	9,0	9,0	7,0

Свойства цемента	Состав исследуемых цементов, мас. %		
	Клинкер – 97, гипс – 3	Клинкер – 90, САД – 10	Клинкер – 85, САД – 15
Предел прочности при изгибе образцов цементного камня, МПа, в возрасте:			
1 сут	1,6	2,9	9,8
3 сут	3,6	4,8	26,5
28 сут	5,9	6,0	49,2
Предел прочности при сжатии образцов цементного камня, МПа, в возрасте:			
1 сут	5,2	12,1	9,8
3 сут	17,8	30,9	26,5
28 сут	47,3	50,7	49,2

Заключение. В результате проведенного эксперимента были получены ангидритовый цемент и сульфоалюминатная добавка.

Ряд составов ангидритового цемента могут быть рекомендованы для разработки рецептур сухих строительных смесей шпаклевочного и штукатурного назначения. Штукатурка на основе ангидритового цемента является декоративной, хорошо окрашивается пигментами как минеральными, так и органического происхождения. К достоинствам предлагаемой технологии следует отнести следующее:

- обширный рынок сбыта ангидритового цемента, что обусловлено отсутствием в Республике Беларусь достаточного количества гипсовых вяжущих;

- использование в качестве основного сырья (до 90%) практически «бесплатного» фосфогипса, а в качестве добавок – других отходов промышленности и дешевого минерального сырья, что вместе с низкой температурой обжига ангидритового цемента при примерно одинаковой отпускной цене на качественные гипсовые вяжущие и портландцемент делает его производство высокорентабельным;

- возможность внедрения технологии на простаивающем производстве ОАО «Керамзит», оснащенного всеми необходимыми коммуникациями и готовыми производственными мощностями.

Полученная сульфоалюминатная добавка интенсифицирует процесс гидратации клин-

керных минералов, что способствует раннему развитию процессов кристаллизации продуктов гидратации и твердению вяжущей системы, что в итоге обеспечивает высокий темп набора прочности цементным камнем. Физико-химические основы регулирования гидратационных и кристаллизационных процессов цемента с помощью САД могут служить основанием для разработки технологии быстротвердеющего цемента.

Литература

1. Атакузиев, Т. А. Физико-химическое исследование сульфатсодержащих цементов и разработка низкотемпературной технологии их получения / Т. А. Атакузиев. – Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1983. – 127 с.
2. Исследование высокопрочного портландцемента с добавкой сульфоалюминатного продукта (САСП) / И. В. Пономарев [и др.] // Труды ВНИИ цементной промышленности. – М., 1982. – № 61. – С. 72–89.
3. Влияние добавок сульфоалюмината кальция и гипса на твердение портландцемента. / Т. А. Шишкина [и др.]; Ташкент, 1990. – 6 с. – Деп. в УзНИИТИ, № 1293 // Узбек. хим. журн. – 1990. – С. 6.
4. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор; пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
5. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.