

Атакузиева Д.Р.¹
Шарипова Х.Т.²

(¹ г.Ташкент Ташкентский химико технологический институт,
² г.Ташкент ТКТИ)

ОСОБЕННОСТИ РАЗМАЛЫВАЕМОСТИ СУЛЬФОАЛМИНАТА-СИЛИКАТНОГО (ОАС) И СУЛЬФОАЛМИНАТНО-БЕЛИТОВОГО (САБ) ЦЕМЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

Ключевые слова: сульфоалюминатно-силикатный цемент, фосфогипс, каолин, зола ТАС, клинкер, сульфатсодержащий цемент.

В связи с тем, что размалываемость весьма важная характеристика клинкера, представляет интерес сравнить в этом отношении сульфоалюмината-силикатного и Ангрэнский белы портландцементный клинкер, поскольку тонкость помола цемента является одним из важнейших факторов повышения их активности и скорости твердения.

Результаты сравнительных опытов по измельчению клинкеров показывают высокую размолоспособность САС клинкера, получаемого при 1250°C (табл.1)

Таблица 1. Остаток цемента на ситах в зависимости от времени помола клинкера

Номер пробы	Через 60 минут		Через 90 минут	
	Сито 02	Сито 008	Сито 02	Сито 008
1	0,1	11,6	0,0	11,0
2	0,0	11,6	0,0	9,0
4	0,2	17,6	0,1	9,0
5	0,2	18,2	0,1	11,0
6	0,1	13,3	0,0	9,0
Портландцемент	0,2	20,3	0,1	16,8

Лучшую размалываемость сульфоалмината-силикатного клинкера по сравнению с белым портландцементом можно объяснить в первую очередь его микроструктурой: САС клинкер представляет собой рыхлую, легко растирающуюся и плоха спеченную гранулу с большим количеством пор. Такое явления замечено и ранее при получении портландцемента из серусодержащих сырьевых шихт.

Клинкер, содержащий 2% CaSO₄, имеет, по данным Ю.М.Бутта, В.В.Тимашева и др., наиболее высокую размалываемость при медленном его охлаждения от 1450 до 900°C; все другие режимы охлаждения спека такого состава оказались менее эффективными. Ю.М.Буттом, В.В.Тимашевым, Т.В.Аникеевой установлено, что введение неболь-

шого количества SO_3 (в виде фосфогипса) приводит к заметному снижению расхода электроэнергии. При совместном присутствии MgO и $CaSO_4$ размалываемость клинкера улучшается лишь при закалке его от 1450° на воздухе, когда фиксируется повышенное количество стекла, испытывающего разупрочнение в присутствии Mg^{2+} .

Подобные же результаты получены рядом исследователей, изучавших в разных научных учреждениях и на различных отечественных заводах влияние фосфогипса, гипса и совместное влияние последнего с другими окислами на структуру и механические свойства клинкера. На основании этих данных можно с уверенностью говорить о росте показателей производительности мельниц и уменьшении расхода электроэнергии при помоле САС клинкер по сравнению с портландцементным.

Для подтверждения первых производственных результатов получения САС цемента проведено повторное производственное испытание. При этом было соблюдены все указанные выше технологические и тепловые условия как при подготовке сырьевых шихт, так и при их обжиге. В первом производственном опыте показана возможность получения САС цемента из фосфогипса и более глиноземной (SiO_2 -56,60; Al_2O_3 -26,55%) каолиновой глины Ангреноского месторождения. В следующих опытах применяли запесоченную (SiO_2 -56,28; Al_2O_3 -23,50%) каолиновую глину, запасы которой неисчерпаемы (табл. 3).

На основе расчета из фосфогипса (47,07%), каолиновой глины (11,26%) и известняка (41,67%) приготовили шлам следующего химического состава (%): SiO_2 -16,80, Al_2O_3 -3,84, Fe_2O_3 -0,65, CaO -39,70, SO_3 -11,15, п.п.п.-26, 32, КН-0,67, n_s -0,92. Влажность составляли 50% растекаемость-80 мм, титр-56,25. Содержание фосфогипса в шламе контролировалось по количеству (определение химическим путем).

Далее изучалась растекаемость приготовленного шлама с различным содержанием влаги. При влажности шлама 40, 43, 44, 45, 47, 50 и 52 % растекаемость составила соответственно 50, 60, 66, 72, 76, 80 и 82 мм. Как видим, влажность шлама можно снизить до 40%. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными М.А.Ахмедовым при получении портландцемента с добавками фосфогипса в производственных условиях на Ахангаранском цементном комбинате. При введении 1,5-3,0% фосфогипса шлам разжижался. Растекаемость его без фосогипса в среднем при одном и том же титре составила 53-54 мм, а при добавке увеличилась до 55-56 мм. Это результаты еще раз подтвердились при выпуске сульфаталюминатных клинкеров на Михайловском цементном заводе

(печь размеров 4,5 x170 м). Влажность экспериментального шлама при одинаковой растекаемости было на 10% ниже влажности заводского известково-глинистого шлама. При этом производительность повысилась на 30% расход топлива существенно снизился.

Следует отметить, что при одинаковых КН (0,8) свойства шламов, содержащих фосфогипс, заметно лучше свойства сырьевых шихт белого портландцемента, поскольку в сульфатсодержащей сырьевой смеси значительно меньше активного компонента, чем в белом портландцементе. При уменьшении значения КН до 0,667 свойства шламов сульфатсодержащих шихт становились близкими свойства шлама белого портландцемента с КН=0,8. Поэтому шламы сульфатсодержащих шихт с КН=0,667 готовили с влажностью выше заводской при производстве белого портландцемента из предосторожности, поскольку до этого в практике не существовало производство САС клинкера.

Шлам с влажностью 50% обжигали по описанной выше технологии. За время испытания вращающаяся печь работала нормально без нарушения режима; образования колец и сваров в зоне спекания не наблюдалось. Клинкер из печи выходил в виде мелких гранул. За время испытания удельный расход технологического топлива на обжиг уменьшился на 30-35%, а производительность печи повысилась на 25-30%.

Введение фосфогипса в шихту в качестве сырьевого компонента повышает реакционную способность смеси во вращающейся печи, ускоряет прохождение реакций 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 можно объяснить, используя данные В.В.Тимашева и О.П.Мчедлова-Петросяна которые показывают, что минералы наиболее реакционноспособны при определенных температурах, например, каолинит –при 700-800°C, гидрослюда-при 700-900°C, монтмориллонит при 900-1000°C, поэтому при совмещении температурного интервала их активного состояния с интенсивным периодом диссоциации карбоната кальция и взаимодействия оксидов реакции протекают гораздо быстрее, чем при предварительном образовании оксидов. Подобные результаты 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 сульфоалюминатно-силикатными клинкерами с разным n_s , состоящими из известняка, каолиновой глины и фосфогипса, показывает, что фосфогипсодержащие сырьевые смеси обладают рядом преимуществ перед портландцементными: 1) расход топлива снижается в 1,2-1,3 раза; 2) сырьевой поток сокращается в 1,1-1,22 раза; 3) выход газовых продуктов реакций уменьшается в 1,25-1,5 раза; 4) процесс клинкерообразования интенсифицируется в 1,2-1,4 раза.

Удельный расход сырьевой смеси, содержащей алмалыкский фосфогипс, в двух опытах меняется от 1,27 до 1,28 кг/кг клинкера, что обеспечивает повышение выхода клинкера соответственно на 12 и 13 % по сравнению с белым портландцементом.

Таким образом, снижением содержания в смеси известняка и значительным увеличением выхода клинкера достигается экономия топлива. Если учесть, что при проведении опытов питание печи было увеличено до 10 т/ч клинкера вместо 8 т /ч, то производительность вращающейся печи для обоих опытов соответственно составила 39 и 40%.

В третьем опыте изучалась возможность получения на основе апатитового фосфогипса (Воскресенского химкомбината) САС цемента на Ангренском комбинате строительных материалов. Апатитовый фосфогипс отличался от ранее примененного каратауского меньшим количеством кремнезема (в пределах 1-2%), вследствие чего содержание гидравлически активного минерала $C_4A_3\bar{S}$ в полученном клинкере значительно росло.

Сырьевая смесь, согласно произведенному расчету, состояла из 42,69% фосфогипса, 17,79% каолиновой глины и 39,52% известняка. Химический состав сырьевого шлама с влажностью 49% был следующим (%): SiO_2 -11,80, Al_2O_3 -7,80, Fe_2O_3 -0,52, CaO -39,06, SO_3 -13,52, п.п.п.-26,32.

Изменение температурных условий в зоне спекания отражалось на зерновом составе выходящего из печи клинкера. При 1250-1280° клинкер получался в основном в виде зерен размером от 2 до 4 мм (65%), а также 4-6 мм (15%) и больше 6 мм (20 %). С увеличением температуры до 1300-1320° наблюдалось сварообразование. Расчетный минералогический состав полученного клинкера следующий (%): $C_4A_3\bar{S}$ -21,20, $C_5S_2\bar{S}$ -63,20 несвязанный $CaSO_4$ -8,60 C_4AF -3,75.

Ежечасные определения свободной извести и серного ангидрида, предпринятые с целью контроля процесса обжига, свидетельство-

вали о полном усвоении извести и разложении небольшого количества сульфата кальция. Наблюдения за режимом работы печи позволили убедиться в возможности образования хорошей обмазки.

Промышленные испытания показали, что при получении клинкера из фосфогипса-глиняно-известковой сырьевой смеси температура обжига на 250-300° ниже температуры обжига при получении белого портландцемента на основе известняка, каолиновых глин и песков с $KH=0,90-0,95$. В результате проведенных промышленных испытаний создан цемент низкотемпературного обжига.

Производство САС цементов можно осуществлять по мокрому и сухому способам. Выгодным является мокрый способ производства, так как позволяет быстрее и качественнее усреднять, корректировать и гомогенизировать шлам, особенно мелкодисперсный влажный фосфогипсовый. При этом способ выделение серистого газа с отходящими газами не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.А. Атакузиев, Ф.М. Мирзаев Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса. Изд-во «Фан» УзССР. Ташкент 1979 г., с.151.
2. Рагозина Т.А. «Узб. Хим. Журнал», 1958, №5, с.55.
3. Таджаев Т.Ж., Атакузиев Т.А., Известия АН сер. Неорганические материалы, Т. IX, №11, 1972
4. Кузнецова Т.В., Жарков В.И., Безруков С.Г., Цемент, 1978 №1. С 12.
5. Т.А. Атакузиев, Н.Р. Рузиев. Многокомпонентные цементы (технология и применения), Ташкент, «VEKTAR-PRESS» 2008. С 128.