

December 2018

Determination of optimum conditions of thermal treatment of phosphogypsum and kaoline clay for obtaining additives to white cement

Nargis Shamadinova

Tashkent Chemical-Technogical Institute, Uzbekistan, Nargisxon@mail.ru

Khidir Adinaev

Tashkent Chemical-Technogical Institute, Uzbekistan, Xidir72@mail.ru

Temirjan Atakuziev

Tashkent Chemical-Technogical Institute, Uzbekistan, Atakuziyev36@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Shamadinova, Nargis; Adinaev, Khidir; and Atakuziev, Temirjan (2018) "Determination of optimum conditions of thermal treatment of phosphogypsum and kaoline clay for obtaining additives to white cement," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2018 : No. 3 , Article 2.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss3/2>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS OF THERMAL TREATMENT OF PHOSPHOGYPSUM AND KAOLINE CLAY FOR OBTAINING ADDITIVES TO WHITE CEMENT

*Nargis SHAMADINOVA (Nargisxon@mail.ru), Khidir ADINAEV (Xidir72@mail.ru),
Temirjan ATAKUZIEV (Atakuziyev36@mail.ru)*
Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan

A resource and energy saving technology for obtaining white cement has been developed. It has been shown that the introduction of 10% phosphogypsum and 20-30% clay and up to 20% sulfoxicer increases the whiteness of white cement, the degree of which reaches 85% by $BaSO_4$ and converts the mixed white cement into a cement with normal setting time.

Keywords: portland cement, phosphogypsum, heat-treated kaolin clay, sulfomineral clinker, whiteness, mixed cements.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ФОСФОГИПСА И КАОЛИНОВОЙ ГЛИНЫ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВОК К БЕЛЫМ ЦЕМЕНТАМ

*Наргис Эркиновна ШАМАДИНОВА (Nargisxon@mail.ru), Хидир Абдуллаевич АДИАЕВ (Xidir72@mail.ru),
Тимур Азимович АТАКУЗИЕВ (Atakuziyev36@mail.ru)*
Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

Разработана ресурсо- и энергосберегающая технология получения белого цемента. Показано, что введение 10% фосфоангидрита и 20-30% глины и до 20% сульфоклинкера повышает белизну белого цемента, степень которой достигает 85% по $BaSO_4$ и переводит смешанный белый цемент в разряд цементов с нормальными сроками схватывания.

Ключевые слова: портландцемент, фосфогипс, термообработанная каолиновая глина, сульфоминеральный клинкер, белизна, смешанные цементы.

OQ SEMENTLAR UCHUN FOSFOGIPS VA KAOLIN TUPROG'INI TERMIK ISHLOV SHAROITINI ANIQLAB QO'SHIMCHA ISHLAB CHIQRISH

*Nargis Erkinovna SHAMADINOVA (Nargisxon@mail.ru, Xidir Abdullaevich ADINAEV (Xidir72@mail.ru),
Temirjan Azim o'g'li ATAKUZIEV (Atakuziyev36@mail.ru)*
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston

Oq sement ishlab chiqarish uchun resurs va energiya tejovchi texnologiya ishlab chiqildi. 10% fosfanganghidrat va 20-30% gil va 20% gacha sulfoksilerni kiritish oq sementning oqishini oshiradi, bu darajasi $BaSO_4$ tomonidan 85% ga etadi va aralash oq tsementni an'anaviy sozlamali vaqt bilan tsementga aylantiradi.

Kalit so'zlar: portlend tsement, fosfogips, issiqlik bilan ishlangan kaolin loy, sulfomineral klinker, oqlik, aralash tsementlar.

Введение

Большие масштабы промышленного и гражданского строительства в Узбекистане, намеченные планы развития на предстоящие годы, требуют максимальной индустриализации всех видов строительных работ и, в частности, отделочных. К числу строительных материалов, использование которых позволяет ускорить архитектурную отделку зданий и сооружений, относятся белый и цветные портландцементы. Эти цементы имеют ряд технико-экономических преимуществ перед другими естественными и искусственными отделочными материалами, они дешевле и долговечнее и позволяют максимально механизировать отделочные работы. Однако качество белого портландцемента долгое время было низким на Ангренском комбинате строительных материалов. Это обстоятельство сдерживало применение белого цемента в строительстве и ограничивало масштабы его производства. Сегодня уже работает новый завод по производству белого портландцемента в Джизаке. Это второй завод на территории государств СНГ (после Шууровского завода в Московской области). Как известно при размоле как белого, так и обычного портландцемента необходимо вводить гидравлическую добавку белого цвета (например, диатомит) в количестве не более 6%, которая предупреждает образование солевых выцветов на цементных конструкциях. В противном

случае под действием капиллярных сил вода, растворя выделяющуюся при твердении цемента известь, выходит на поверхность, испаряется и оставляет кристаллы извести и солей в виде полос и подтеков. Для предупреждения образования выцветов нами рекомендуется вводить в состав белого портландцемента белую глинистую добавку, изготовленную на основе Ангренской каолиновой глины и белого термообработанного фосфогипса, что предотвращает образование выцветов и увеличивает прочность цемента, а также позволяет экономить до 30% клинкера белого портландцемента.

В качестве глиноземсодержащего материала для получения белого сульфалоуминоселикатного цемента применяли каолиновую глину Ангренского месторождения, которую можно считать отходом при добыче угля, запасы ее практически неограниченны.

В настоящее время белые цементы, выпускаемые в небольших количествах не покрывают растущие из года в год потребности строительной индустрии. Ограниченность сырьевых ресурсов, пригодных для производства цемента требуемой белизны направляет исследования на поиски новых источников сырья.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлись клинкер Джизакского цементного завода, ангренская ка-

Химический состав средний пробы образцов фосфогипса

Содержание в сухом фосфогипсе, %									
CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	MgO	F	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
61,61	80,05	2,77	1,66	0,68	0,61	14,35	0,30	0,40	38,9
30,805	40,025	1,385	0,83	0,34	0,305	7,175	0,15	0,20	19,45

олиновая глина (на его основе изготовленный глинит с высокой белизной и термообработанный фосфогипс с максимальной белизной). Глинит и термообработанный фосфогипс варьировался до 30%, что регламентируется влиянием на свойства белого портландцемента. Оценка гранулометрического состава и степени измельчения цемента оценивались по значению остатка на сите 008, а измерение прочностных показателей проводилось в возрасте 28 суток и свойства добавок к цементу характеризовались дифрактограммой.

Фосфогипс является отходом производства экстракционной фосфорной кислоты АО «Аммофос-Максам». Пробы фосфогипса отбирали, из разных мест отвала по простиранию и глубине, высушивали при комнатной температуре в течение 10-15 суток, затем тщательно перемешивали.

В Узбекистане на ЭФК перерабатывали до 2000 года фосфоритную муку Каратау, после 2000 года фосфоритный флотоконцентрат Кизилкумов Узбекистана. При обработке тонны указанных сырьевых компонентов образуется соответственно 1,60 и 1,50 т фосфогипса. В фосфогипсе Каратау находится до 8-17% кремнезема, что в пересчете на тонну P₂O₅ в получаемой фосфорной кислоте составляет 4,6 и 6,4 т фосфогипса. Состав образцов фосфогипса из фосфоритного сырья показан в табл.1.

Угол естественного откоса влажного фосфогипса 50-55°C. При влажности более 42% и встряхивании фосфогипс разжижается. Фосфогипс относится к сжимаемым материалам, при

сжатии выделяется влага и происходит уменьшение пористости. В отвалах фосфогипс под давлением собственной массы постепенно теряет влагу и уплотняется.

Внешне фосфогипс АО «Аммофос-Максам» – легкокомкующийся материал серого цвета с шелковистым блеском, обладает специфическим запахом, сложение рыхлое, текстура беспорядочная. Насыпная масса порошка – 0,5-1,0 г/см³, плотность – 2,2 г/см².

Растворимость фосфогипса в воде при 298 К составляет 0,5-0,6%, температура плавления – 1743 К. От природного гипса фосфогипс отличается повышенным содержанием P₂O₅ (до 2,5%).

Определение физико-механических свойств смешанных белых цементов осуществлено согласно ГОСТ 310.1-4-81, а коэффициента яркости в соответствии с ГОСТ 965-78. Термический анализ осуществлен на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин, рентгенофазовый на установке ДРОН-3 с Cu антикатодом.

Результаты и обсуждение

Термические кривые фосфогипса характеризуются двумя эндотермическими эффектами – при 383-393 К (разложение двуводного сульфата кальция и превращение его в полуводную форму) и при 453 К (разложение полугидрата и превращение его в ангидрит). Сужение температуры начала первого эндотермического эффекта, возможно, обусловлено примесями, содержащимися в фосфогипсе. Они могут быть представлены как механическими включениями, так и входить в кристаллическую решетку сульфата кальция или образовывать самостоятельные системы твердых растворов с определенными свойствами.

Небольшие эндотермические эффекты с максимумом в области 813-823 К, не сопровождающиеся потерей массы, свидетельствуют о наличии кварца. На дифрактограммах (рис.1) наблюдаются в основном линии дифракционных максимумов двуводного гипса со значениями межплоскостных расстояний $d/n = 0,750; 0,425; 0,378; 0,304; 0,284; 0,267; 0,189$ нм и линии кварца, составляющего основную массу примесей, с $d/n = 0,333; 0,247; 0,220; 0,181$ нм. Кроме кварца в состав примесей входят неразложившиеся фосфаты, фосфорнокислые соли и силикаты. Силикаты легко разлагаются кислотами с выделением в раствор ионов натрия, калия, алюминия и кремниевых кислот. Содержание фтора в фосфогипсе в виде фторидов и кремнефторидов составляет не более 0,1-0,4% [1].

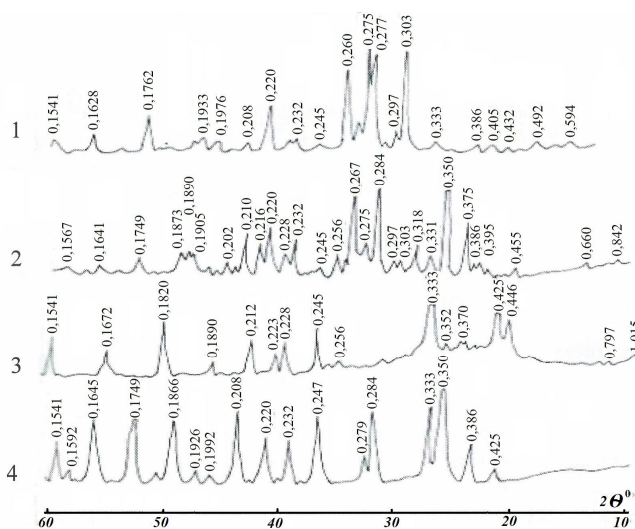


Рис. 1. Дифрактограммы
 Джизакского белого портландцемента (1),
 САС цемента (2), глинита (3) и фосфоангидрита (4).

Таблица 2

Химический состав исходных компонентов

Наименование компонентов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	n.n.n.	Пр.	Сумма
Белый портландцемент	23,15	6,60	1,1	67,0	0,44	0,30	-	-	1,41	100
САС-клинкер	19,97	6,69	0,96	53,53	-	14,93	0,92	-	3,00	100
Ангренская каолиновая глина	58,13	27,31	1,34	0,62	0,12	0,29	-	12,07	0,12	100
Фосфогипс АО «Аммофос-Максам»	9,32	1,17	0,45	31,90	0,60	32,78	2,08	21,64	0,60	100
Ахангаранский известняк	6,45	1,58	0,63	45,88	3,27	0,34	-	38,68	3,17	100

Таблица 3

Влияние режима обжига каолиновой глины на активность глиниста

Режим обжига		Количество H ₂ O по потере в весе, %	Количество растворившегося Al ₂ O ₃ в 6% HCl, %	Al ₂ O ₃ :H ₂ O
Температура, °C	Продолжительность			
300	1	0,70	2,10	1:1,81
400	1	0,65	2,06	1:2,02
400	3	0,90	2,58	1:2,01
500	3	10,70	28,30	1:2,10
600	1	10,90	28,40	1:2,13
600	3	11,91	31,80	1:2,12
700	1	12,92	32,20	1:2,00
750	3	12,94	33,45	1:2,16
800	1	12,94	34,51	1:2,00
900	5	13,00	34,57	1:2,12

По данным авторов [1] 93-97% нерастворимого остатка составляет γ-кварц. Более 50% кварца имеют рудные включения, содержащие, вероятно, железо, количество рудных включений (возможно, лимонит) составляет 3-7%, встречаются единичные кристаллы гематита. Результаты химического анализа показывают, что фосфогипс представляет собой, в основном, двухводный сульфат кальция с примесью кремнезема, полторных оксидов, пятиоксида фосфора, фтора и редкоземельных элементов.

Химический состав фосфогипса довольно постоянен. Гигроскопическая влага колеблется в пределах 30,9-33,0%, содержание гидратной воды – 18-19%, расчетное содержание двухводного гипса – 86-95, водорастворимых фосфорных соединений – 0,65%.

По внешнему виду ангренская каолиновая глина серого цвета, мягкая, жирная на ощупь. Текстура ее плотная в комках, излом неровный, чешуйчатый.

Глинит – продукт дегидратации каолиновой глины ангренского месторождения с содержанием 45-50% каолинита.

Наряду с активным кремнеземом глиниты содержат также активный глинозем.

Анализы солянокислых и содовых вытяжек из глинитов показали молярное отношение SiO₂:Al₂O₃, близкое к 2.

По минералогическому составу – каолиново-гидрослюдистая. В настоящее время она в обогащенном виде используется как сырьевой компонент для получения белого портландцемента на Джизакском цементном заводе. Химический состав исходных материалов приводится в табл. 2.

Глинит в лабораторных условиях получали обжигом каолиновой глины в электриче-

ской муфельной печи при температуре 750 °C с трехчасовой выдержкой. Такой режим обжига обусловлен тем, что независимо от содержания каолинита в глине максимальное количество растворимых SiO₂ и Al₂O₃ получается при 750 °C (табл. 3). Повышение температуры до 800-1000 °C оказалось вредным в связи с «омертвлением» значительной части глинозема. Кремнезем при этом теряет активность в несколько меньшей степени. Удельная поверхность глинита после помола и полного прохождения через сито 4900 отв/см² определялась на приборе Товарова и составляла 3974 см²/г.

После обжига глинит приобрел белый цвет с кремоватым оттенком и содержал растворимых (активных) оксидов: Al₂O₃ – 19,68% и SiO₂ – 22,90% и поглотил из насыщенного раствора извести за 15 титрований в течение 30 суток 149 мг CaO. Объем набухания – 18 см³.

Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением температуры обжига белизна продуктов обжига повышается, причем до 700-900 °C – интенсивно, а затем – незначительно. Однако с учетом экономической целесообразности, активности глинита (табл. 4) незначительное повышение белизны (на несколько десятых процента) при увеличении температуры, влияния глинита и обожженного фосфогипса на физико-механические свойства белого портландцемента (табл. 6) оптимальными температурами обжига выбраны: для глинита – 750 °C, для фосфогипса – 800 °C. Зависимость степени белизны глинита и фосфоангидрита от температуры термообработки представлена в табл. 4.

Как следует из приведенных в табл. 5 данных, добавка к белому портландцементу 20% сульфатоминерального силикатного (САС) клинкера незначительно повышает его белизну. При введении в белый цемент (БЛЦ), кроме САС клинкера, гли-

Таблица 4
Зависимость степени белизны каолиновой глины и фосфогипса от температуры термообработки

Температура обжига, °С	Степень белизны, %	
	каолиновая глина	фосфогипс
400	45,83	52,23
500	49,69	69,94
600	69,12	72,02
700	84,50	74,35
750	85,21	78,00
800	85,41	81,20
900	85,64	82,00
1000	86,65	82,20

Таблица 5
Зависимость степени белизны мешанных цементов от состава

Содержание компонентов, %				Степень белизны, %
БПЦ	САС	Глинит	Фосфогипс	
100	-	-	-	72,0
-	100	-	-	86,2
-	-	100	-	85,2
-	-	-	100	81,2
80	20	-	-	76,0
70	10	10	-	78,9
60	20	20	-	82,2
50	20	30	-	83,8
50	20	20	10	84,2
40	10	30	10	84,4

Таблица 6
Физико-механические свойства смешанных белых цементов

Состав смешанных цементов, %				Нормальная густота теста, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, МПа в возрасте 28 сут при		Коэффициент белизны, %
БПЦ	САС	ФА	Глинит		начало	конец	изгибе	сжатии	
100	-	-	-	32,5	65	130	5,4	42,0	72,0
-	100	-	-	24,0	15	25	3,8	37,0	86,2
80	20	-	-	24,0	35	70	5,5	42,0	76,0
70	20	-	10	25,0	45	90	5,9	44,0	78,9
50	20	-	30	25,2	80	110	5,4	45,0	83,8
50	20	10	20	25,0	70	130	6,9	54,0	84,2
40	20	10	30	25,4	65	170	6,9	56,0	84,4

нита в количестве до 30% степень белизны смешанной композиции повышается до 83,8%.

Еще больше возрастает степень белизны смешанного цемента при замене БПЦ фосфоангидритом. Оптимальными по белизне являются составы 9 и 10, содержащие 10% фосфоангидрита и 20-30% глиниста.

Для сравнения определены эти же показатели для чистого белого портландцемента и САС цемента. Как видно из таблицы, нормальная густота теста из разработанных смешанных цементов (составы 6 и 7) находится в пределах таковых для обычного портландцемента и значительно ниже, чем для белого портландцемента. Следует отметить, что САС цемент является быстрохватывающимся вяжущим. Добавка 20% САС цемента в белый портландцемент значительно сокращает сроки схватывания последнего введение 10-30% глиниста несколько отодвигает по времени начало и конец схватывания смешанных вяжущих. Совместное введение 10% фосфоангидрита и 20-30% глиниста в смесь белого и САС цемента переводит смешанный белый цемент оптимального состава по срокам схватывания в разряд нормально схватывающихся.

Результаты определения физико-механических свойств смешанных белых цементов, а также коэффициента яркости представлены в табл. 6.

Разработанный смешанный белый цемент на 1-1,5 марки превышает марочную прочность Джизакского белого портландцемента, на осно-

ве которого он получен, и значительно превосходит его по степени белизны – по коэффициенту белизны смешанный белый цемент соответствует первому сорту (ГОСТ 965-78).

Выводы

Установлена оптимальная температура термообработки фосфогипса и каолиновой глины как добавок к белым цементам. С учетом получения высокой степени белизны и экономической целесообразности с точек зрения снижения затрат на обжиг оптимальными температурами термообработки выбраны: для фосфогипса – 800 °С, для каолиновой глины – 750 °С.

Показано, что введение 10% фосфоангидрита и 20-30% глиниста и до 20% сульфоклинкера повышает белизну белого цемента, степень которой достигает 85% по $BaSO_4$.

Введение 20% сульфоклинкера сокращает сроки схватывания белого портландцемента, однако совместное введение фосфоангидрита и глиниста в смесь белого портланд- и сульфоцементов переводит смешанный белый цемент в разряд цементов с нормальными сроками схватывания.

Многокомпонентные белые цементы характеризуются высокими показателями прочности: марка их на 1-1,5 марки выше, чем у белого портландцемента, выпускаемого в Джизаке и снижает до 60% количество вводимого дорогого белого клинкера, получаемого при 1450-1500 °С.

REFERENCES

1. Akhmedov M.A., Atakuziyev T.A. Fosfogips [Phosphogypsum]. Tashkent, FAN Publ., 1980. 156 p.