

**ТАБИГЫЙ ЧОПОКАРБОНАТГИПСИН КОЛДОНУУ МЕНЕН СУЛЬФАТ
КАМТЫГАН ЦЕМЕНТТЕР
СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕМЕНТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПРИРОДНЫХ ГЛИНОКАРБОНАТНОГИПСОВ
SULFATE-CONTAINING CEMENT WITH USE OF NATURAL
GLYNOCARBONATE GYPS**

Ассакунова Б. Т., Bubuzura A. - к.т.н., профессор, КГУСТА им.Н.Исанова, Ph.D.,
professor, KSUSTA named after N.Isanov

Барпиев Б. Б., Bakytbek B. - к.ф.-м.н., ИФТПиМ им.Ж.Жеенбаева, Ph.D.,
Z.Zheenbaev IPh-TPMS.

Аманжан к. Ж., Amanzhan kyzy Zhazgul - магистрант, Бишкек, Кыргызстан, master
student, Bishkek, Kyrgyzstan, bakyt62@bk.ru

Международный Университет Инновационных Технологий

International University of Innovative Technologies

***Аннотация.** Исследованы особенности процесса минералообразования клинкеров из смесей, содержащих в качестве сульфатной составляющей местные природные глинокарбонатогипсы.*

Выявлено интенсифицирующее воздействие глинокарбонатогипсов на процесс клинкерообразования за счет минерализующего эффекта $CaSO_4$, частичного его разложения и раннего образования первичных клинкерных минералов.

***Ключевые слова:** сульфоклинкера; сульфатсодержащие цементы; глинокарбонатогипс; свободная известь ($CaO_{св}$); эндотермический эффект; твердофазовые реакции.*

***Annotation.** The peculiarities of the process of mineral formation of clinkers from mixtures containing local natural clay carbonate gypsums as a sulfate constituent are investigated.*

The intensifying effect of clay carbonate gypsum on the process of clinker formation is revealed due to the mineralizing effect of $CaSO_4$, its partial decomposition and the early formation of primary clinker minerals.

***Key words:** sulfoklinker; sulfate-containing cements; clay carbonate gypsum; free lime ($CaO_{св}$); endothermic effect; solid-phase reactions.*

***Кыскача мазмуну.** Сульфат бөлүгү катары жергиликтүү табигый чопокарбонатгипсин камтыган аралашмадан, клинкер минералынын пайда болуу тартибинин өзгөчөлүктөрү изилденди.*

$CaSO_4$ минералдаштыруу таасиринин, анын толук эмес жана эрте пайда болгон биринчи клинкер минералдарынын эсебинен клинкер пайда болуу тартибине чопокарбонатгипстеринин күчтүү таасири аныкталган.

***Чечүүчү сөздөр:** сульфоклинкерлер, сульфат камтыган цементтер, чопокарбонатгипс, бош акиташ ($CaO_{св}$), эндотермикалык натыйжа, катуу фазадагы реакция.*

Производство портландцемента связано с повышенными энергозатратами и газовыделением в окружающую среду. Поэтому весьма актуальной для цементной отрасли Кыргызской Республики является снижение энергозатрат на производство клинкера и минимизация пылевых выделений.

В работах НИИцементов было установлено, что составы сульфоклинкером обжигаются при нулевом пылевыведении, что было установлено при промышленных испытаниях, и это особенно важно при современном состоянии избыточного выделения CO_2 в атмосферу в местах расположения цементных заводов.

В этом ракурсе представляет интерес организация выпуска сульфатсодержащих цементов из местного сырья.

Сульфатсодержащие цементы относятся к вяжущим, обжиг клинкера которых производится при более низкой температуре ($1250-1300^\circ\text{C}$), чем клинкер обычного портландцемента (1450°C). Они характеризуются повышенной гидратационной активностью и быстрым набором прочности; отсутствием усадки или расширения в процессе твердения.

Сульфатсодержащие цементы относятся к разновидности сульфоалюминатных цементов, основными клинкерными минералами которых являются сульфоалюминат кальция $[\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}]$, сульфосиликат кальция $[(\text{C}_2\text{S})\text{CS}]$, которые обуславливают особенности физико-механических характеристик вяжущего.

Исследования, проведенные в США, Японии, в бывшем СССР показали перспективность переработки гипсосодержащего сырья для получения низкотемпературных сульфоклинкером и цементов на их основе. Теоретические результаты по синтезу и изучению свойств сульфоминералов, полученные П.П.Будниковым, С.Д.Окорковым, Т.А.Рагозиной, В.В.Тимашовым продолжены и нашли свою практическую реализацию в работах И.И.Кравченко, Т.В.Кузнецовой, П.П.Пашенко, Т.А.Атакузиева и др., доказавших техническое преимущество технологии получения малоэнергоёмких сульфоалюминатных цементов по сравнению с традиционной портландцементной технологией [1].

Целью работы является изучение особенностей клинкерообразования сульфатсодержащих цементов с использованием местных природных глинокарбонатогипсов (ГКГ).

Сырьевые материалы. Для получения сульфатсодержащих цементов были использованы известняк Ташкумырского месторождения и низкоалюминатные суглинки, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Химические оксиды, %							п.п.п.	Сумма
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3			
Известняк Ташкумырского месторождения	1,9	0,58	0,28	54,22	0,86	0,1	42,38	100,32	
Суглинок	54	10,45	5,31	12,54	2,85	0,84	12,65	98,64	

В производстве сульфатсодержащих цементов одним из основных сырьевых компонентов является гипсовое сырье, в качестве которого в основном используется гипсовый камень, ангидрит, фосфогипс и т.д.

Анализ месторождений гипсового сырья республики Кыргызстан выявил, что некоторые месторождения гипсов сопровождаются прослоями, линзами разноцветных глин, алевролитов, известковых песчаников, известняков, мергелей. Минералогический состав некоторых гипсоносных пород приведен в табл. 2.

Таблица 2. Минералогический состав гипсоносных пород

Месторождения	Содержание минералов в %								
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaCO_3	MgCO_3	Глин. минер.	SiO_2	Na_2SO_4	MgSO_4	NaCl
Шамси	70.93	15.01	2.01	0.31	12.13	-	0.11	0.09	0.12
Сарджи-Агач	35.56	18.8	8.5	9.08	22.54	6.31	0.01	0.72	1.45
Сулу-Терек	41.67	0.97	8.1	4.2	51.2	-	0.41	0.29	0.11
Сан-Таш	81.12	4.01	2.04	1.25	10.14	-	0.12	0.34	0.14

Сарджи-Агачское и Шамсинское месторождения могут быть отнесены к глиноиписам. Отмечается высокое содержание карбонатов ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) (12.3%) и глин в Сулу-Терекском месторождении, которое может быть отнесено к глинокарбонатогипсам.

Вовлечение гипсосодержащих материалов, являющихся некондиционным сырьем для производства гипсовых вяжущих, в производство сульфоцементов представляет интерес, поэтому в качестве сульфатсодержащего компонента в сырьевые смеси использовали глинокарбонатогипсы.

Методика проведения исследований. При проведении исследований были использованы химический, дериватографический и рентгенографический методы анализа.

Сырьевые материалы измельчали до полного прохождения через сито №008, перемешивали согласно расчета сырьевой смеси и формовали образцы размером 2x2x2 мм, которые обжигались в лабораторной силитовой печи при температурах 700-1300⁰С с выдержкой 1 час при максимальной температуре. Содержание свободного оксида кальция во всем интервале температур определялся этиловоглицератным методом [3].

На кривой ДТА глинокарбонатогипса (ГКГ) (рис.1) эндоэффект при 150-195⁰С соответствует дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Продукт, подверженный термической обработке до 390⁰С, обладает вяжущими свойствами и содержит в своем составе $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и растворимый безводный полугидрат. При температуре 390⁰С начинается переход безводного полугидрата в растворимый ангидрит.

Небольшой эндотермический эффект при 580⁰С показывает о дегидратации глинистых минералов, содержащихся в породе. Эндотермический эффект при 778⁰С, 858⁰С показывает процесс декарбонизации MgCO_3 и CaCO_3 , соответственно.

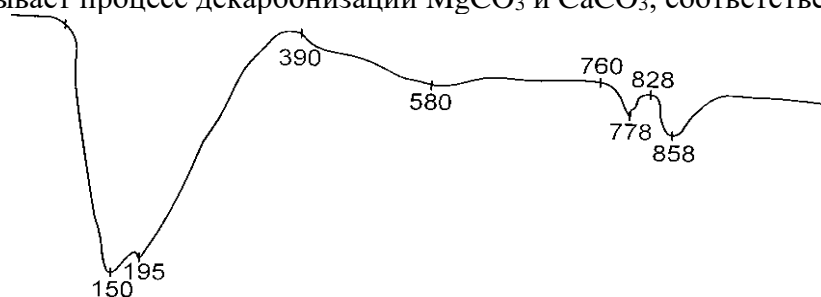


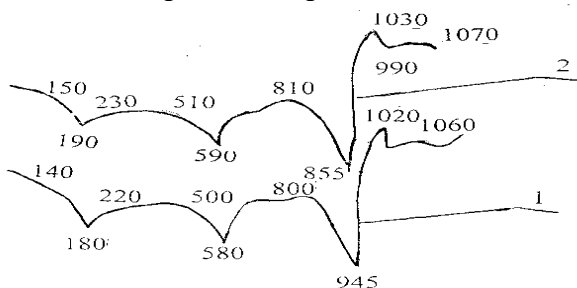
Рис.1. Термограмма глинокарбонатогипса.

Исследовалась кинетика разложения глинокарбонатогипса (ГКГ) при воздействии высоких температур в пределах 700-1300⁰С. Определялась свободная известь ($\text{CaO}_{\text{св}}$) в спеках из глиногипсокарбонатной породы.

При обжиге ГКГ при температурах 700-900⁰С обнаруживается значимое содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ (3,01-3,67%), так как интенсивно протекает декарбонизация CaCO_3 , содержащегося в породе. Дальнейшее повышение содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ (3,82-5,06%) связано с дополнительным образованием $\text{CaO}_{\text{св}}$ за счет разложения CaSO_4 .

Процесс разложения CaSO_4 в ГКГ в присутствии SiO_2 и R_2O_3 сдвигается в область более низких температур на 100-150⁰С ниже, чем начинает разлагаться чистый CaSO_4 (1200⁰С). Это связано не только с каталитическими воздействиями SiO_2 , R_2O , но и модификационным превращением при нагревании. В частности, переходом β – кварца, содержащегося в породе, в кристобаллит, что способствует снижению температуры разложе

Р:
образова
для напр
Н
сульфатс
суглинк
Т



O_2 .
жащихся в породе, способствует
 Al_2O_3 . Создаются все предпосылки

составлены шихты для получения
ырского месторождения, местных

ей приведены на рис. 2.

Рис.2. Термограмма сырьевых смесей сульфатсодержащих цементов: смеси с ГКГ.

На дериватограмме сырьевой смеси-1 имеются три эндотермических эффекта. Первый эффект с максимумом при температуре 180°C соответствует удалению воды из гипса, эндотермический эффект в интервале температур 560-580°C соответствует дегидратации каолинита. Диссоциация карбоната кальция начинается при температуре 700°C и достигает максимума при 800°C, что подтверждается максимальным содержанием CaO_{св} в спеках, обожженных при этой температуре. Присутствие в сырьевой смеси ГКГ сдвигает диссоциацию карбоната кальция в область более низких температур.

В интервале температур 1020-1060°C образуются первичные силикатные и алюминатные соединения. Наличие первичных зародышей C₂S обнаружено в спеках, обожженных при температуре 930°C.

После образования некоторого количества C₂S в результате его взаимодействия с сульфатом кальция появляется сульфосиликат кальция (C₂S)₂CS[^]. На рентгенограммах спеков, обожженных при температуре 800-900°C уже обнаруживаются линии 1,75; 2,63 Å, относящиеся к белиту.

Наличие в сырьевой смеси K₂O+Na₂O и свободных сульфат ионов, вносимых в шихту глинистой составляющей и глинокарбонатогипсом способствует образованию в пределах температур 800-900°C двойных солей 2CaSO₄·K₂SO₄; CaSO₄·3Na₂SO₄, при разложении которых выделяется тонкодисперсная и химически активная CaO, что интенсифицирует процесс клинкерообразования.

Известно, что в смесях, содержащих сульфат кальция, при всех температурах обжига независимо от соотношения CaO:Al₂O₃ образуется однокальциевый алюминат. Следовательно, соединение n·Ca·CaSO₄ образуется непосредственно из оксидов. Механизм интенсифицирующего влияния извести и глинозема на образование сульфоалюмината кальция показан в химической реакции:



В спеках, обожженных из рассматриваемых сырьевых смесях обнаружено образование 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄, что подтверждается дифрактограммой (рис. 3).

Полученные клинкера представлены в основном C₄A₃S₄ и β - C₂S.

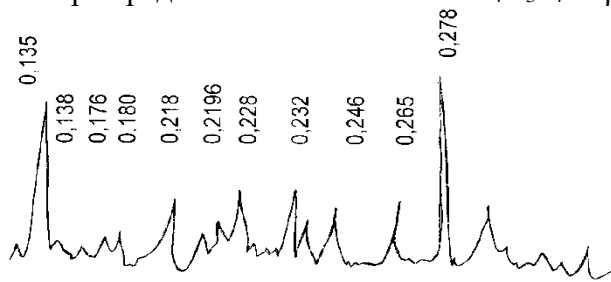


Рис.3. Дифрактограммы образцов клинкеров сульфатсодержащих цементов.

Содержание свободного оксида кальция в спеках, обожженных при 1250°C и 1300°C приведены в таблице 3.

Температура обжига, °C	Содержание глинокарбонатогипсов в смеси, %		
	5	10	15
1250	2,0	1,5	1,0
1300	1,0	0,5	0,5

В спеках, обожженных при 1250°C с содержанием ГКГ 15%, обнаруживается ангидрит с характерными линиями с межплоскостными расстояниями 2,85; 1,86; 1,48 Å.

Процесс клинкерообразования сульфатсодержащих цементов во всех смесях с различным содержанием глинокарбонатогипсов завершается при температурах 1250-1300°C, т.е. на стадии протекания твердофазовых процессов.

Выводы:

- 1) использование в производстве сульфоцемента природных ГКГ в качестве гипсовой составляющей способствует расширению сырьевой базы производства цементов;
- 2) вовлечение некондиционных гипсовых материалов в производство цемента является решением вопроса ресурсо-, энергосбережения. Так как в сырьевых смесях снижается расход основных компонентов (глины и известняка) за счет внесения глинокарбонатогипсов и сульфоклинкера синтезируются на стадии протекания твердофазовых реакций (1250-1300°C), то есть на 150° ниже, чем порландцементный клинкер;
- 3) производство сульфоцементов обеспечивает минимизацию выбросов в атмосферу CO₂;
- 4) организация выпуска сульфоцементов способствует решению выпуска безусадочных вяжущих.

Список использованной литературы:

1. Бакеев Д.М. Технология сульфатсодержащего цемента на низкоалюминатном сырье. // Авт дисс. на соиск. уч. степени к.т.н., М. 2010г.
2. Атакузиев Т.А., Кузнецова Т.В., Искандерова М.И. Цветные цементы по малоэнергоёмкой технологии. Ташкент: Фан, 1988г. 101 с.
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие. – М.: Высш.школа, 1981. – 335с., ил.