

МИНИСТЕРСТВА ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО-СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Мухторова Нигора Бахрамовна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
СУЛЬФОАЛЮМИНАТНО-СИЛИКАТНОГО ЦЕМЕНТА ИЗ  
ЗОЛОШЛАКОВ ТЭС И ОТХОДОВ ФОСФОГИПСА ХИМИЧЕСКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра по специальности  
5А85100 - Защита окружающей среды (по отраслям)

Научный руководитель:

д.т.н., проф. Атакузиев Т.А.

Работа рассмотрена и допускается к защите  
зав. Кафедрой «Промышленная экология»  
к.х.н., доц. Турсунов Т.Т.

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Зав. кафедры                      Турсунов Т.Т.

Декан факультета ТНВ, доц.

Исмаилова Л.А.

**ТАШКЕНТ – 2011**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение: актуальность темы, цель и задачи практическая ценность работы.....	
Глава 1. Литературный обзор	
1.1. Получение гипсовых вяжущих из фосфогипса.....	
1.2. Использование фосфогипса в качестве минерализатора цементной плиты.....	
1.3. Применение фосфогипса в качестве регулятора срока схватывания цементов.....	
1.4. Переработка фосфогипса на сульфат аммония.....	
1.5. Методы комплексной переработки фосфогипса.....	
1.6. Получение $SO_2$ и извести путем восстановления фосфогипса углеродом.....	
1.7. Получение серной кислоты и цемента из фосфогипса.....	
Глава II. Экспериментальная часть.	
2.1. Характеристика исходного сырья и методика исследования	
2.1.1. Характеристика исходного сырья.....	
2.1.2. Методика исследования.....	
Глава III. Получение сульфатсодержащих клинкеров различного минералогического состава	
3.1. Расчеты сырьевых шихт. Подготовка сырьевых шихт с равными КН и сульфоалюминатным модулем.....	
3.2. Определение оптимальной температуры обжига шихт в зависимости от содержания золы.....	
3.3. Определение степени разложение сульфата кальция сырьевых шихт в зависимости от температуры обжига и состава сырьевых шихт.....	
3.4. Исследование реакционной способности сырьевых компонентов и сырьевых смесей с разными КН.....	

3.5. Исследование процессов минералообразования от 873 до 1623 К в зависимости от минералогического состава .....	
3.6. Получение в лабораторных условиях сульфатсодержащего цемента с использованием золы (для сравнения каолиновой глины) как алюмосиликатного материала.....	
3.7. Физико-химическое исследование сульфатсодержащих цементов полученных в лабораторных условиях.	
3.7.1. Свойства цементов на основе золы.....	
3.7.2.. Рентгенографическое исследование гидратированных сульфатсодержащих цементов, полученных на основе золы.....	
3.7.3. Прочность при твердении цементов на основе глины.....	
3.8. Исследование свойств цементов, синтезированных при различных значениях сульфосиликатного модуля	
3.8.1. Определение нормальной плотности, сроков схватывания, скорости гидратации и марки цементов.....	
3.8.2. Исследование строительно-технических свойств цементов.....	
3.8.3. Исследование физико-химических свойств гидратированных цементов.....	
Выводы.....	
Список использованной литературы.....	

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных задач второго экономических реформ в Узбекистане в условиях формирования и развития рыночных экономических отношений, как подчеркнул Президент Узбекистана И.А.Каримов, является «...наиболее полное освоение собственных ресурсов при обеспечении экономической чистоты производства. Узбекистан, как ни одна страна Центральной Азии, располагает развитым научно-техническим потенциалом, сильной экспериментальной и производственной базой. Мы обязаны поставить их на службу интересам республики и народа» [1]. Действительно, за последние 10-15 лет произошли и происходят коренные изменения в различных отраслях народного хозяйства, в том числе и в промышленности строительных материалов и стройиндустрии республики. Поэтому, одной из глобальных проблем цементной отрасли республики является снижения удельного расхода условного топлива и электроэнергии, решение которой связано с разработкой и внедрением энергосберегающих технологии производства цемента, эффективных составов цемента, с использованием местных минеральных и техногенных сырьевых ресурсов.

**Актуальность работы.** Одним из эффективных путей увеличения выпуска цемента является интенсификация процесса обжига клинкера , а повышение качества достигается применением модифицирующих веществ.

Использование различных отходов производства, содержащих соединения фосфора, серы, фтора, титана и других цветных металлов вызывает необходимость подобного исследования их влияния на процессы клинкерообразования и свойства клинкера и цемента на его основе. Утилизация отходов позволяет также решить проблему охраны окружающей среды, которая является в настоящее время одной из актуальных проблем республики Узбекистан.

Получение высокоалюминатного сульфатсодержащего цемента становится невозможным, так как высокоалюминатные глины дефицитны и

география их нахождения ограничены. Кроме того, введение в сырьевую смесь на основе запесоченных ангренских золошлаков и ангренских каолиновых глин для сравнения резко снижает содержание глинозема, что ведет к получению клинкера с содержанием  $C_4A_3\bar{S}$  в пределах 4-6%, а при получении сульфоалюминатно-белитовых клинкеров содержание  $C_4A_3\bar{S}$  составляет 10-20%. Введение в состав этих клинкеров термообработанного запесоченного фосфогипса способствует образованию больших количеств ГСАК, диоксид кремния, при этом остаётся вне реакции. Предлагаемая технология позволяет на основе запесоченного фосфогипса и ангренских золошлаков и запесоченных глин получить активные сульфатсодержащие цементы с введением термообработанного фосфогипса при помоле клинкера, что снижает расход топлива на 10% и повышает производительность мелниц в 1,3 раза по сравнению с такими показателями цементов полученных по ранее разработанной технологии.

**Задачами исследования** являлись изучение процессов твердения сульфатсодержащих цементов с введением большого количества термообработанного нейтрализованного и термообработанного фосфогипса при помоле сульфатсодержащего клинкера; изучение основных строительно-технических свойств разработанных вяжущих.

**Научная новизна.** Впервые изучена возможность применения нейтрализованных и термообработанных фосфогипсов в качестве добавок сульфоалюминатно-белитовый клинкер, полученного при термическом разложении фосфогипса с целью получения сернистого газа ( $SO_2$ ) и высокоактивных сульфатсодержащих цементов.

Впервые разработана энерго- и ресурсосберегающая технология, принципиально отличающийся от прежних работ, значительно превосходящих по прочности как протландцемента, так известных сульфоалюминатно-силикатных цементов разработанных в ТХТИ.

**Объект и предмет исследования.** Объектами исследования являются ангренские золо-шлаки и каолиновые глины, известняки Каратайского месторождения, Каратауский фосфогипс с отвала предприятия «Аммофос-Максам» города Алмалыка, нейтрализованный и термообработанный при 800°С фосфогипс. Предмет исследования составляет выявление физико-химических процессов формирования сульфатсодержащего цементного камня и разработка ресурсо- и энергосберегающей технологии получения высокоактивного цемента, на основе клинкера низкотемпературного обжига при производстве SO<sub>2</sub> и САБ клинкера и нейтрализованного и термообработанного фосфогипса при 800°С.

**Методы исследования.** Химические, физико-химические (рентгенофазовый, термографический, микроскопический) и физико-механические методы.

**Практическая ценность.** В результате разработана высокоэффективная технология производства сульфатсодержащего цемента с введением при помоле нейтрализованного и термообработанного при 800°С фосфогипса, определены основные строительно-технические свойства цементов и области их применения. Показана целесообразность использования термообработанных фосфогипсовых отходов в качестве добавки при помоле сульфатсодержащего клинкера.

**Степень изученности проблемы.** Проблема получения цементов на основе фосфогипса по низкотемпературной технологии достаточно хорошо изучено под руководством проф. Т.А.Атакузиева в ТашПИ и затем в ТХТИ. Такие цементы получили особое признание в Японии, Англии, России, Узбекистане, на Украине, где разновидности этих цементов получают в промышленных масштабах. К сожалению в Узбекистане эти работы остановились на уровне многократных промышленных опытов. Тем не менее эти виды цементов нуждаются ещё в улучшение некоторых свойств и возможность их получения из разных отходов промышленности снижая

энергетические затраты с использованием фосфогипса в больших количествах. Тем самым улучшая экологическую обстановку в этом районе.

**Цель работы** состояла в разработке состава, технологии получения сульфатсодержащих цементов с введением нейтрализованных и термообработанных фосфогипсов при 800°С при помоле клинкера, что обеспечивает снижение расхода топлива, увеличение производительности мельниц, улучшение технико-экономических показателей, а также улучшение строительно-технических свойств разработанных цементов.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Получение гипсовых вяжущих из фосфогипса.

Для получения гипсовых вяжущих хорошего качества из фосфогипса должны быть удалены различные примеси ( $P_2O_5$ , F,  $Na_2O$ , остатки серной кислоты и органические вещества).

Поэтому в литературе имеется много работ [2-5], посвященных повышению качества фосфогипса. Этими авторами предлагается очистка фосфогипса от вредных примесей различными добавками ( $CaO \cdot H_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $MgO \cdot H_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , цементная пыль, концентрированная серная кислота и т.д.). При этом получается фосфогипс с минимальными содержаниями фтора и фосфора, что позволяет применить его для получения гипсового вяжущего или для комбинированного способа получения серной кислоты и портландцемента. Предлагаются различные схемы очистки и переработки фосфогипса. Принципиально все схемы очистки выглядят одинаково. Фосфогипсовый шлам отделяют от крупных частиц флотацией или в циклоне, а затем материал поступает в вакуум-фильтр или вакуум-сгуститель. После этого материал автокловирруется, сушится и гранулируется.

Первые попытки переработать фосфогипс на гипсовое вяжущее были сделаны в 1930 годах П.П.Будниковым, М.И.Гершманом и С.М.Рояком. [6-8]. Они пришли к выводу о целесообразности производства гипсового вяжущего из фосфогипса из-за того, что присутствующая фосфорная кислота замедляет сроки схватывания готового продукта (П.П.Будников), механические свойства строительного фосфогипса чрезвычайно низки и он может быть использован только в качестве добавки (30-35%) к строительному гипсу (М.И.Гершман, С.М.Рояк).

П.П.Будников получил ангидритный цемент из фосфогипса обжигом его при  $600-700^\circ C$  и последующим помолом в смеси с 3-5% доломита, обожженного при  $900^\circ C$ .

С.М.Рояк и М.И.Гершман получили эстрихгипс во вращающейся печи при температуре 1100-1150°С из Вятского и Воскресенского фосфогипса. Пределы прочности при растяжении и сжатии лучших образцов после 28-дневного хранения во влажной атмосфере составляли соответственно 36 и 450 кг/см<sup>2</sup>.

Авторами [9,10] изучен процесс получения фосфоангидритового цемента из фосфогипса. Ими было предложено обжигать фосфогипс при 650-800 °С в течение 2 часов с последующей добавкой возбuditелей гидратации (сульфата или гидросульфата натрия, бисульфата калия или же фосфогипса). Указанные авторы установили, что комбинированные добавки (известь, портландцемент или известь - гидравлическая добавка) придают фосфоангидритовому цементу гидравлические свойства и повышают его водостойкость.

Н.Ф.Гордашевский с сотрудниками [11], Г.О.Григорян с сотрудниками и другие авторы [12-14] разработали технологическую схему переработки фосфогипса в высокопрочный гипс. В фосфогипсовый шлам они добавляли поверхностно-активные вещества (0,1 - 0,3% к весу гипса), смесь подвергали термической обработки в условиях, обеспечивающих переход двуводного гипса в  $\alpha$ -полугидрат, после чего основное количество воды механически отделяли, а массу влажного вяжущего высушивали до получения порошкообразного материала. Фосфогипс предварительно отмывался от растворимых солей фосфора и фтора.

М.А.Ахмедовым и др. [15] исследована возможность переработки каратауского фосфогипса на гипсовое вяжущее повышенной прочности. Для параллельного исследования в качестве сравнения был взят апатитовый фосфогипс. Результаты исследований показали, что для хорошей кристаллизации каратауского фосфогипса в  $\alpha$  - полугидрат, нет необходимости вводить регуляторы кристаллизации полугидрата, так как в каратауском фосфогипсе имеется ряд примесей, способствующих

кристаллизации полугидрата сульфата кальция. Полученные гипсовые вяжущие имели высокую марочную прочность 200 и 300 кг/см<sup>2</sup>. Эти авторы также указывают на необходимость предварительной отмывки фосфогипса растворимых соединений фосфора и фтора.

Авторами [16] изучена возможность использования фосфогипса – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты Среднеуральского медеплавильного завода для получения строительного гипса. Предварительная нейтрализация остаточной фосфорной кислоты стабилизировала сроки схватывания гипсового теста и практически не влияла на прочность. При оптимальных условиях обезвоживания до содержания кристаллизационной влаги 6,2 – 6,4% получен материал, соответствующий 1 сорту строительного гипса (ГОСТ 125-70).

На основе фосфогипсового вяжущего получили водостойкий материал Б.И.Врублевский и Ю.А.Комар [17]. Для этой цели они добавляли карбамидные смолы в фосфогипсовое вяжущее.

Фосфогипс подвергается промывке и гранулометрической классификации, при которой из шлама удаляется 10-15% наиболее мелких частиц. Далее этот фосфогипс перерабатывают на полугидрат или ангидрит, из которых формируют перегородочные плиты.

Из приготовленного таким образом шлама формируют плиты, которые затем подвергаются сушке.

## **1..2. Использование фосфогипса в качестве минерализатора цементной плиты.**

Влияние гипса на процессы обжига различных цементов и клинкерных минералов изучало много советских исследователей из СНГ [18-20]. Они пришли к выводу, что гипс является хорошим ускорителем реакций – образований клинкерных минералов и цементов различных составов.

В.Волков и другие [21] исследовали действие фосфогипса на спекание сырьевых смесей, полученных на болгарских цементных заводах. Они

установили, что малые количество фосфогипса, добавляемые в сырьевую смесь портландцемента, улучшают физико-механические свойства последнего.

В.Д.Аникеев и другие [22] изучали характер влияния фосфогипса на процесс клинкерообразования шлама завода «Гигант» при различной его дзировке и при температурах 1100°, 1200°, и 1300°С. Эти авторы показали, что при добавке в шлам фосфогипса температура клинкерообразования снижается и процесс связывания извести ускоряется. На основании данных химического, петрографического и рентгенофазового анализов они определили, что фосфогипс более активен, чем гипс: в спеках получаемых обжигом шлама при 1300°С с добавлением 4-5% фосфогипса содержалось 1,38 и 1,08% СаО<sub>своб.</sub>: при той же температуре и добавке такого же количества гипса - 11,72 и 6,17 СаО<sub>своб.</sub>, а в шламе без добавки минерализатора – 12,18 СаО<sub>своб.</sub>

П.П.Будников и Л.А.Кройчук [23] также указывали на минерализующее действие фосфогипса в процессе клинкерообразования. Кроме того, они установили, что при этом на футеровке вращающейся печи образуется равномерная обмазка и полученный клинкер легче размалывается, а марка цемента возрастает до 600. Помимо того, они определили, что при добавке гипса или фосфогипса к клинкеру содержание алита в нем увеличивается и полученный цемент переходит в разряд быстротвердеющих и высокопрочных.

Авторы [24] изучали влияние фосфогипса на процессе обжига сырьевой смеси завода «Гигант» при 1100 – 1300°С. Они показали, что минерализующее действие фосфогипса оказывает положительно влияет на процесс минералообразования.

### 1.3. Применение фосфогипса в качестве регулятора срока схватывания цементов.

Регулирование сроков схватывания портландцемента было впервые применено при исследовании явления ложного схватывания в процессе твердения раствора. При использовании фосфогипса, полученного в процессе дегидратации, примеси в нем существенно замедляли схватывание теста и несколько снижали прочность цементного раствора в ранние сроки гидратации. Было установлено, что ложное схватывание теста не зависит от свойств портландцемента, содержащего фосфогипс, а вызвано дегидратацией гипса в цементе и его аэрацией. Содержащийся в фосфогипсе растворимый  $P_2O_5$  осаждается на поверхности кристаллов, замещая в кристаллической решетке гипса группу  $SO_3$ . Эти растворимые примеси постепенно проникают в водную фазу цементного теста при растворении фосфогипса и влияют на гидратацию портландцемента.

Растворимый в воде фтор имеет тенденцию более сильно замедлять схватывание.

Об отрицательном влиянии растворимой формы  $P_2O_5$  на гидратацию портландцемента отмечают и другие авторы [25].

Авторы работы [24] исследовали влияние гипса и фосфогипса (в сравнении) на гидравлические свойства клинкерных минералов и установили, что при введении в них фосфогипса вместо гипса прочностные свойства всех клинкерных минералов повышается начиная с 7 суток твердения. Наиболее благоприятно фосфогипс воздействует на прочностные свойства  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ .

Авторами [26,27] также подтверждена возможность использования фосфогипса в качестве регулятора срока схватывания портландцемента.

Каждая примесь фосфогипса, если она содержится в цементе химического реагента, ускоряет нарастание трехсуточной прочности.

Замедляющее действие нерастворимого  $P_2O_5$  замещенного в кристаллической решетке, сильнее, чем  $P_2O_5$ , сорбированного на поверхности. Таково же действие растворимых примесей.

Органические примеси фосфогипса не влияют на схватывание и процесс нарастания прочности портландцемента.

К.Мураками [28] изучал влияние отдельных примесей фосфогипса на гидратацию клинкерных минералов портландцемента. Им установлено, что примеси фосфогипса замедляют главным образом только реакцию гидратации  $C_3S$ .

#### **1.4. Переработка фосфогипса на сульфат аммония.**

О получении сульфата аммония из фосфогипса указывается в работах [29 - 31]. Рассматриваются два метода производства сернокислого аммония: в газовой и жидкой фазе.

1. По методу в газовой фазе идет реакция по стехнометрическому уравнению:



Этот метод требует перемещение шихты, что вызывает около 40% потери двуокиси водорода и представляет большие эксплуатационные трудности.

2. По методу в жидкой фазе идет реакция, согласно уравнению:



Этот метод получения сульфата аммония допускает сооружение установки непрерывного действия, работающей под атмосферным давлением и позволяющей применение двуокиси углерода из топочных газов. Этот метод исследовался в НИУИФ и, согласно экспериментальным данным, показывал следующие показатели расхода из 1 т аммония: 1,4 тонны сухого гипса; 1,83 тонны 40%-ного раствора углекислого аммония; 0,24 тонны пара (3 ата); 3,3 м<sup>3</sup> технологической воды и 3,5 м<sup>3</sup> охлаждающей воды, а также 139 квт-ч электроэнергии.

Австрийской фирмой Пауэр-Газ смонтирована промышленная установка по переработке фосфогипса на сульфат аммония с суточной производительностью 440 т. Полученный сульфат аммония предлагается использовать для следующих целей:

а) для продажи как прямое азотное удобрение;

б) для получения нитрат-сульфата аммония в качестве прямого азотного удобрения;

в) как сульфатный продукт для внутренней циркуляции в процессе производства нитрофосфата с целью получения высококонцентрированных удобрений. Отмечается, что преимущество процесса нитрофосфат-сульфат аммония в том, что в зависимости от состава удобрения сокращается или вообще исключается расходование серы, а  $P_2O_5$  продукта имеет 100%-ную растворимость.

В работе [30] указывается, что метод переработки фосфогипса на сульфат аммония может приниматься во внимание сторонами, имеющими фосфорит, но лишенными серного сырья и использующими сернистый аммоний в качестве азотного удобрения.

### **1.5. Методы комплексной переработки фосфогипса.**

Методы комплексной переработки фосфогипса заключается в извлечении серы путем восстановления (используя различные восстановители) с попутным получением различных продуктов. Основные способы, применяемые для извлечения серы таким способом можно классифицировать на три группы:

1. Извлечение элементарной серы путем восстановления сульфата до сульфида, получение  $H_2S$  из сульфида, а затем его переработка в серу.

2. Получение  $SO_2$  и извести путем восстановления фосфогипса углеродом.

3. Получение серной кислоты и цемента из фосфогипса в присутствии клинкерообразующих добавок.

#### 4. Получение сульфида кальция из фосфогипса.

Развития восстановления сульфата кальция до сульфида производится при температурах 800-1000°C. В качестве топлива может использоваться любой уголь, нефть или природный газ. Основное уравнение для этой реакции может быть написано следующим образом:



В работе [32] упоминается о двух способах получения сульфида кальция. Метод Elcor и метод Kellog. Результаты полученные при работе способом Kellog использованы как направляющие при оценке способов этого типа. Основные проблемы при конструировании заводов по получению сульфида кальция заключается в обеспечении подходящей системы извлечения тепла проблемы избежания коррозии и в обработке самых мельчайших частичек  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaS}$ . Преимуществом этого процесса является то, что серу, полученную этим способом, можно перевозить с относительно низкой стоимостью. Для этого необходимо, чтобы как  $\text{CaSO}_4$ , так и топливо были дешевыми.

Сотрудники НИУИФ [33] исследовали процесс восстановления фосфогипса до сульфида кальция твердым (углеродом кокса) и газовым (окисью углерода) восстановителями. Процесс изучался на лабораторной установке в неподвижном слое и на опытной установке в 7-метровой барабанной печи. На лабораторной установке было определено, что при норме углерода 2,5 моля на один моль сульфата кальция, температуре 1000°C за 10 мин. Степень восстановления достигает 93%.

В барабанной печи при этих условиях продукт налипал на стенки и степень восстановления была невысокой. При температуре же 950-980 °C и содержание углерода 4 моля на 1 моль  $\text{CaSO}_4$  получался продукт с содержанием сульфида кальция 72%.

При изучении восстановления фосфогипса окисью углерода установлено, что при температуре 950 °С, скорости потока окиси углерода 0,0226 м/сек, концентрации ее 56 %, времени процесса 20 мин. Выход сульфида кальция равен 92%. Изменение параметров в сторону увеличения температуры, концентрации окиси углерода и времени не приводит к повышению выхода сульфида кальция.

Кимлет предлагает сложный способ одновременного получения серы и портландцемента путем обжига гипсосодержащих материалов (в том числе и фосфогипса) во вращающейся печи в восстановительной среде, содержащей окись углерода, при температуре 1000 °С. При этом получают огарки, содержащие CaS, повторный обжиг которых в другой печи в окислительной среде при 1450 °С приводит к окислению SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> и получению клинкера, а из печных газов получают серу и сероводород.

### **1.6. Получение SO<sub>2</sub> и извести путем восстановления фосфогипса углеродом.**

Полная термическая диссоциация фосфогипса наступает при 1450 °С и нагревании в течение двух часов [32]. Поэтому прямое термическое разложение фосфогипса на сернистый газ и известь требует большой затраты энергии и является экономически невыгодным.

Авторы работы [33] изучали разложение фосфогипса на известь и сернистый газ в присутствии твердых восстановителей металлургического кокса из Воркутинского угля. Ими установлено, что оптимальная температура разложения фосфогипса 1200-1250°С, а оптимальное содержание восстановителя в шихте составляет 4,9 – 5,1%. В этих условиях основная масса серы выделяется за 15-20 минут.

А.М.Раздорских с сотрудниками [34] изучали в опытной вращающейся 7-метровой печи процесс разложения фосфогипса на известь и сернистый газ. Определен оптимальный режим разложения фосфогипса% температура

разложения 1200 °С, содержание кокса в шихте 5,2% по отношению к сульфату кальция.

При этих условиях достигалась степень разложения 98%. Получена известь с содержанием 70% окиси кальция и сернистый газ с 1,5 – 2% SO<sub>2</sub> из-за наличия подсосов. Теоретически концентрация SO<sub>2</sub> в газе при разложении фосфогипса составляет 9-10%. Для увеличения содержания SO<sub>2</sub> в газе в процессе разложения фосфогипса предлагается использовать кислород при сжигании топлива.

Известен способ получения из фосфогипса извести и сернистого газа в двухступенчатом реакторе в отличии от вышеуказанных работ. По этому способу дробленный ангидрит, гипс или фосфогипс подается на верхнюю стадию реактора, где он подогревается горячими газами, поднимающимися с нижней стадии. Далее материал опускается в нижнюю ступень, где опять подогревается и реагирует до получения извести и двуокиси серы.

Природный газ и подогретый воздух подается в нижнюю ступень, где происходит частичное сжигание газа для восстановления получения тепла для реакции. Известь удаляется из нижнего слоя, а двуокись серы выходит из верхнего слоя. Отходящие газы очищаются от пыли и воды., а двуокись серы проходит в обычную установку каталитической конверсии для производства серной кислоты.

### **1.7. Получение серной кислоты и цемента из фосфогипса.**

Впервые вопрос о комплексном использовании фосфогипса с целью получения серной кислоты и портландцемента изучали в НИУИФе в 1983 году. С.И.Вольфович и А.И.Логинова [35]. В опубликованной ими работе были помещены ориентировочные данные о степени диссоциации фосфогипса, полученного из фосфатов различных месторождений в присутствии цементообразующих добавок.

Позднее эта работа была продолжена сотрудниками НИУИФ [36]. Лабораторными исследованиями было установлено, что в присутствии

фосфатов кальция реакции образования и кристаллизации минералов-силикатов нарушаются, так как алит подвергается распаду с выделением двухкальциевого силиката и свободной окиси кальция. Для нормального ведения процесса в присутствии фосфатов сырьевая смесь должна была характеризоваться заданным низким коэффициентом насыщения (не более 0,83). Лабораторные эксперименты были подтверждены на полупромышленной установке НИУИФ при использовании вращающейся печи длиной 7м. Результаты полупромышленных испытаний показали получения цементного клинкера из смесей, содержащихся в клинкере до 3%  $P_2O_5$ .

В Польше также осуществляли экспериментальное производство кислоты и клинкера из смеси фосфогипса и ангидрита. При этом получался портландцементный клинкер с содержанием 0,7%  $P_2O_5$ . Результаты опытов показали, что примесь фосфогипса с таким содержанием пятиоксида фосфора не вызывает нарушений в печном процессе, а физические свойства получаемого клинкера, не отклоняется от свойств клинкера, получаемого при работе на одном ангидрите.

В работе [36] также использована смесь ангидрита или природного гипса с фосфогипсом в качестве компонента шихты, подвергаемой восстановлению коксом при комбинированном производстве цемента и серной кислоты. Количество фосфогипса в смеси составляло 20-80%, а  $P_2O_5$  и F – 0,5 – 2,5 и 0,5 – 1% соответственно. Полученный портландцемент с содержанием 0,58%  $P_2O_5$  имел через 28 суток твердения прочности 540 кг/см<sup>2</sup>, а цемент, полученный на одном ангидрите или гипсе имел прочность 400 кг/см<sup>2</sup>.

В ГДР были проведены промышленные опыты по получению цемента и серной кислоты из фосфогипса и ангидрита (для сравнения) [37]. Для опытов был использован фосфогипс, содержащий в среднем 0,18% F и 1,5%  $P_2O_5$ . Мощность промышленной установки составляла 175 т. клинкера и серной

кислоты в сутки на базе ангидрита. Прочность полученных цементов на основе фосфогипса и ангидрита была соответственно  $423 \text{ кг/см}^2$  и  $468 \text{ кг/см}^2$  после 28 суток твердения.

Фосфогипс получают в виде шлама в процессе серно - кислотной переработки природных апатитов и фосфоритов в фосфорную кислоту и фосфорную удобрения. В зависимости от условий производство в осадке может получаться дигидрат сульфата кальция или ангидрид. В фосфогипсе в виде примесей содержится кремнезём. [38].

В последние годы появилось много предложений по использованию, а также по переработке фосфогипса с целью получения новых продуктов. Современные методы утилизаций фосфогипса, разработанные учеными СНГ и зарубежными пока не нашли мирового применение. В связи с этим большое значение приобретают работы по созданию новой прогрессивной энергосберегающей технологий, предусматривающей выпуск высокоэффективных цементов и использование отходов.

Т.А.Атакузиным и др. было показано, что для получения, сульфатсодержащих цементов могут применяться каолиновые глины, бокситы, золы повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , алунисты и др. породы, содержащие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в которых составляет не менее 20 %, а  $\text{SiO}_2$  не более 65%. Температура обжига САС цемента зависит от природы глиноземсодержащего компонента. Реакций минералообразования в шихтах на основе алунистов, бокситов, и каолинов завершаются при  $1250^\circ\text{C}$  . а на основе топливных зол при  $1300^\circ\text{C}$ . [39]. Суть новой тепло- и энергосберегающей технологий заключается в получении из фосфогипсов при относительно низких температурах сульфоалюминатно-силикатного (САС) и сульфоалюминатно-белитового (САБ) клинкеров и на их основе высокоактивных и специальных цементов [40].

Замена части глинистого компонента топливными золами, наряду с экологическим эффектом, позволяет сократить расход природной глины,

снизить влажность сырьевого шлама, а также улучшить строительно-технические свойства цемента [41].

Химический состав зол и шлаков различен и зависит от состава топлива. Большинство зол содержит значительное количество оксидов железа и алюминия. В некоторых золах много СаО. Золой могут использоваться без дополнительного помола, что сокращает расход электроэнергии помола сырья.

В настоящее время золы ТЭС в качестве сырьевого компонента используются на Ангарском, Сланцевском (Россия), Навоинском заводах, а в качестве корректирующей добавки на Кантском, Тимлюйском и других заводах .

Ввод в сырьевую смесь топливных золошлаков вместо глинистого компонента интенсифицирует процесс спекания клинкера за счет образования первичной жидкой фазы, а также модифицирования ее структуры и свойства благодаря присутствию в смеси несгоревшего угля.

Восстановительная среда на завершающем этапе клинкерообразования при максимальных температурах нежелательно в связи с тем, что она оказывает отрицательное влияние на оптимальную кристаллизацию клинкерных фаз и свойств цемента.

Следовательно, восстановление окиси железа до закиси в присутствии в жидкой фазе двухкислотных ионов железа требуется лишь, на этапе образования первичной жидкой фазы за счет плавления золошлакового компонента при температурах более низких, чем температура завершения процесса клинкерообразования. На завершающей стадии обжиг клинкера должен проходить в окислительной среде [42].

Целесообразно использовать золы и золошлаки по разработанной в НИИ цемента технологии [43], показано техногенные материалы в их естественном состоянии непосредственно в подготовительные золы печей о холодного конца. При этом одновременно увеличивается

производительность печей и снижается расход тепла [44] Зафиксировано интенсифицирующее разложения карбонатного компонента является следствием наличия влаги внутри резервного пространстве зол гидроудаления [45], сохраняющейся до 800°C и приводящей своем испарении к гидролизу обжигаемых реагентов и к ускорению реакций декарбонизации в основной шихте.

К моменту интенсивного алитообразования размеры кристаллов продуктов твердофазового синтеза, в частности  $C_2S$  в смесях на порядок меньше, чем в рядовой шихте, т.е. структура твердофазовых новообразований в смесях с техногенными материалами - микрокристаллическая. Это ускоряет процесс алитообразования, который лимитируется скоростью растворения  $C_2S$  и  $CaO$  в жидкой фазе, определяемой в свою очередь, размерами растворяющихся кристаллов и структурными свойствами расплава.

В смесях с золой эффективные расплавы появляются на 35-40 градус раньше по сравнению с беззолной шихтой, с образованиями на зернах основной шихты дополнительных модифицированных жидких пленок, активизируя процесс усвоения извести.

Совокупность указанных факторов приводит и ускорению синтеза алита с завершением процесса клинкерообразования на 25-30 градусов раньше, чем в рядовой шихте.

Увеличение общего количества клинкерного расплава в золосодержащих шихтах, а также его модифицирование за счет наличия в золах микропримесей, оказывает положительное влияние не только на кинетику процесса обжига, но и определяет более благоприятную микроструктуру кристаллизирующихся из расплава клинкерных минералов – кристаллы алита получают более правильной формы с четкими ограничениями, уменьшается количество сросшихся кристаллов и включения в них белита.

Оптимальное количество золы, которое может быть введено в печь, лимитируются химическим составом сырья конкретного завода. Для основных зол этот предел достигает 30%, а для кислых зол – до 10% в расчете на прокаленное вещество.

При введении зол кислого состава в большем количестве снижается содержание в клинкере минералов силикатов. Это можно компенсировать либо путем повышения основности обжигаемой шихты или введением в печь наряду с золой, другого техногенного материала состав которого обеспечивает нормализацию химико – минералогического состава клинкера.

Наличие в ряде зол несгоревшего углерода, затем выгорающего в печи, ещё в большей степени повышает их эффективность по экономии тепло энергетических ресурса [46].

Из шихты, содержащей 20-27% золы кузнецких углей, известник и минерализаторах; был получен ряд клинкеров при температуре 1300-1350°С. Вместо ожидаемых по расчетам высокоалюминатных белитовых клинкеров, получены высокоалитовые содержащие около 10-15% сульфалюмината кальция и примерно столько же клинкерного стекла.

Цементы из этих клинкеров имеют достаточную активность и сроки схватывания, соответствующие требованиям ГОСТ, по скорости твердения, они близки к быстротвердеющим.

Проведение совместно с П.И.Боженковым и Григорьевым исследования показывают, что в низкоосновных силикатных цементах необходимо стремиться к устранению взаимодействия между алюминатными и силикатными составляющими, приводящими к образованию гидравлически инертных фаз на базе структуры белита. Для устранения этого целесообразно связать глинозем в более прочные соединения, а связывается в сульфо-, фтор-, хлор-, алюминатны. Такие цементы можно получать из кислых зол каменных углей и низкокальциевых зол бурых углей [45].

Рассмотрены строительно-технические свойства цемента с добавкой кислых зол четырех ГРЭС, различающихся содержанием СаО (0.57-7.31%).

Показано, что введение кислых зол повышает нормальную плотность, однако в цементное клинкере золосодержащие цементы имеют по сравнению с обычными цементами ровную, а иногда и более высокую пластичность. Добавка золы снижает прочность цемента в ранние сроки твердения. В более поздние сроки показатели прочности золосодержащих и бездобавочных цементов выравниваются. При воздушном хранении осадочные деформации золных цементов нормального твердения меньше, чем у бездобавочного цемента, а набухание уменьшается к трем месяцам твердения. Кислые золы, связывая свободную известь, выделяющуюся при гидратации цемента положительно влияют на сульфатостойкость. Однако, повышенное содержание глинозема в золях ухудшает сульфатостойкость. Морозостойкость золных цементов значительно ниже бездобавочных как при нормальном твердении, так и после пропаривания.

Исследование влияния основных свойств зол на их поведение в цементе показывает, что с увеличением удельной поверхности добавляемой кислой золы, прочность цемента не только не возрастает, но даже падает. Однако в длительные сроки твердения, прочность цементов с более тонкодисперсными золами начинает опережать прочность цементов с грубодисперсными золами. Повышенное содержание несгоревшего топлива в кислых золах может обуславливать коррозию арматуры, что следует учитывать при нормировании допустимого содержания топливных остатков [47].

При использовании золы как гидравлической добавки, её активность тем выше, чем больше они содержат кремнеземисто-глиноземистого стекла и растворимого в НСІ кремнезема. О стеклованные зерна золы медленно реагирует с известью, но в итоге приобретает большую прочность. В первый

период гидратации зол идёт очень медленно, но в дальнейшем она ускоряется. Продуктами гидратации зол являются CSH и гидрогеленит [48].

В результате проведенных физико-химических исследований различных шламов и зол и их влияния на кинетику процесса клинкерообразования была установлена целесообразность использования золы Ангренской ГРЭС в качестве сырьевого компонента при производстве цемента и выбраны оптимальные варианты сырьевых композиций, обеспечивающих их высокую реакционную способность при клинкерообразовании. Установлено, что полная замена каолина золой Ангренской ГРЭС не ухудшило прочностные характеристики промышленных клинкеров [49].

Исследованию путей получения и фазового состава сульфатсодержащих цементов были посвящены многочисленные работы ученых СНГ и зарубежных авторов. Т.А.Рагозина, используя взаимодействие гипса с алюминатами кальция, указало на образование комплексного тройного соединения низкоосновного безводного сульфата кальция, отвечающего формуле  $n\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ , где коэффициент  $n$ , по предварительным данным, был равен. 1,6-3,6 [50].

П.П.Будников и И.П.Кузнецова [51] дали новому соединению формулу  $n(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot m(x\text{CaO} \cdot y\text{CaSO}_4)$ , в которой  $n$  близко к трем при  $m=1$ .

С.Д.Окороков и С.Л.Голышко-Вольфсон [52], а впоследствии Т.А.Рагозина и М.А.Ахмедов [18], установили, что  $n=3$ .

Т.А.Атакузиным [39] установлена последовательность и механизм процессов минералообразования в модельных системах  $\text{C-A-S}$  и  $\text{C-S-S}$ , характер и особенности синтеза  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  и  $\text{C}_5\bar{\text{S}}_2\bar{\text{S}}$ . При обжиге смесей, рассчитанных на получение этих минералов в клинкерах первоначально образуются соответственно,  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ , а затем на основе алюминатов и белитов -  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  и  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ . При 1250°C отмечается большое количество  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ , при 1300° он разлагается. Температура

возникновения  $C_5S_2\bar{S}$  на  $200^\circ\text{C}$  ниже температуры возникновения  $C_4A_3\bar{S}$ . образования сульфатных минералов лимитируется скоростью диффузии частиц  $\text{CaO}$  через слой новообразований. При наличии несвязанного  $\text{CaSO}_4$  (5-30)% интенсивность образования  $C_4A_3\bar{S}$  и  $C_5S_2\bar{S}$  растет.

При получении клинкеров в системе C-A-S-S первыми продуктами обжига являются  $C_{12}A_7, \text{CA}$  и  $C_2S$ , затем  $C_4A_3\bar{S}$  и (при температуре  $1200-1250^\circ\text{C}$ ). При разложении выделяющейся взаимодействует с алюминатами кальция с образованием дополнительного количества в отсутствие избытка  $\text{CaSO}_4$ . При большом избытке  $\text{CaSO}_4$ , спек состоит из  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_5S_2\bar{S}$ ,  $C\bar{S}$  ( $1200-1250^\circ$ ),  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_5S_2\bar{S}$ ,  $C_2S$ ,  $C\bar{S}$  ( $1250-1300^\circ\text{C}$ ), при более высокой температуре шихте плавится.

Результаты изучения гидратации  $\beta\text{-}C_2S$ ,  $\text{CA}$ ,  $C_4A_3\bar{S}$  и  $C_5S_2\bar{S}$  показали, что минералы в начальный период обладают конгруэнтной растворимости. У сульфоминералов гидролитическое разложение с выделением малорастворимых гидратированных продуктов происходит значительно быстрее. При гидратации сульфоминералов образуются новые гидраты  $3(\text{Ca})\cdot C\bar{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $16 \leq n \leq 20$ ) и  $2(C_2S)\cdot mC\bar{S}\cdot n\text{HO}$  ( $1 \geq m \geq 0,5$ ) с характерной кристаллической структурой, являющиеся переходными формам вследствие протекающих в них гидролитических процессов. Однокальциевой гидросульфоалюминат  $3(\text{CA})\cdot C\bar{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  превращается в моносульфат  $C_3A\cdot CS\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Первичными продуктами гидратации  $C_4A_3\bar{S}$  в тесте в самые ранние сроки являются такие  $3(\text{CA})\cdot CS\cdot \text{H}_2\text{O}$  и эттрингит. При продолжительном твердении  $(\text{CA})\cdot SC\cdot n\text{H}_2\text{O}$  перекристаллизироваться в эттрингит - устойчивую фазу. Количество появившегося позже (через 3 и 7 сут.)  $C_3A\cdot C\bar{S}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  не увеличивается.

Процессы твердения  $C_7S_3\bar{S}$  и  $C_5S_2\bar{S}$  в воде происходят значительно быстрее, чем  $\beta\text{-}C_2S$  и приводят к максимальной прочности.

Из литературного обзора следует что:

1. В рассмотренных работах показана возможность получения сульфатсодержащих цементов из фосфогипса.
2. Основная часть приведенных работ посвящена использованию зол, в замен глинистого компонента.
3. Однако совместное использование фосфогипса и золы для получения цемента малоизученно.
4. Поэтому большой научный и практический интерес представляют вопросы синтеза, а также вяжущие свойства полученных цементов и их физико-химическое исследование.

## Глава 11. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### 2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.

#### 2.1.1. Характеристики исходного сырья.

В качестве сырьевых материалов для получения сульфатосодержащих клинкеров использовали известняк Ахангеранского месторождения, (разложением фосфоритов Каратау), золу Ангренской ГРЭС от сжигания бурых углей Ангренского месторождения, а также каолинитовую глину Ангренского месторождения, химический состав которых приведен в табл. 2.1.

Таблица 2

№	Наименование материалов	Содержание оксидов, %											
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	П.п.п
1	Известняк ахангеранский	6,62	1,25	0,63	50,40	0,05	-	0,08	0,35	0,110	0,11	-	40,3
2	Фосфогипс алмалыкский	10,39	0,35	0,24	33,17	45,55	1,0	0,07	0,01	0,1	0,12	-	9,0
3	Зола Ангренской ГРЭС	43,63	18,81	11,20	8,13	1,71	0,03	0,65	2,45	0,60	0,71	0,78	11,18
4	Каолинитовая глина ангренская	51,60	29,00	4,62	0,28	0,2	-	0,42	0,67	0,1	1,81	-	12,02

Известняк – карбонатная порода, широко применяемая в цементной промышленности. Фосфогипс состоит в основном из двухводного сульфата кальция CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и содержит примеси неразложившегося фосфата, фосфорнокислых солей и силикатов. Количественное содержание примесей зависит от минерального состава исходного сырья, налаженности производства. Содержание фтора в фосфогипсе составляет не более 0,1-0,4%. Внешнее фосфогипса Алмалыкского химического завода легкокомкующийся материал серого цвета с шелковистым блеском. Обладает

специфическим запахом, сложенная рыхлая, текстура беспорядочная, структура мономинеральная. Малоувлажненный материал представлен комками, слагающимися в рыхлую массу смежкомковыми пустотами. В высушенном виде это мелкодисперсный порошок.

Преобладающая фракция фосфогипса частицы размером 1,6-0,4 и 0,16-0,1 мм. Содержание фракции меньше 50 мк-2-3%. Удельный вес фосфогипса, высушенного в естественных условиях составляет 2,34-2,36 г/см<sup>3</sup>; удельная поверхность колеблется от 3100 до 3500 см<sup>2</sup>/г [5].

Зола Ангренской ГРЭС представляют собой мелкодисперсные шлаки, золо-унос содержат до 16% несгоревшего угля, по химическому составу относится к кислым золам.

Использованная в работе для сравнения ангренская каолиновая глина является как бы отходом при добыче угля и запасы её практически неисчерпаемы. Глина характеризуется преобладанием частиц размером менее 0,001 мм-57%. Фракция 0,005-0,001 составляет 21%, соответственно 0,01-0,00 3%; 0,06-0,01 11%; 1-0,06 3%.

При получении смешанных цементов на основе сульфатсодержащих клинкеров использовали шиферный цемент ПО "Ахангаранцемент" марки 400, химический состав которого характеризовался содержанием оксидов, %: SiO<sub>2</sub> -22,11; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -4,53; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -5,15; CaO -65,35; MgO -1,60; SO<sub>3</sub> -0,2; п.п.п -0,4, а сумма их составляет 99,34%. Минералогический состав портландцемента следующий: C<sub>3</sub>S - 56%, C<sub>2</sub>S - 17%, C<sub>3</sub>A - 4%, C<sub>4</sub>A F - 16%.

### **2.1. 2 Методика исследования**

Физико-химическое исследование синтезированных клинкеров проводились с помощью химического, рентгено-фазового методов анализа. Содержание свободной извести определяются этилово-глицератным методом. Определение SO<sub>3</sub> проводили количественным химическим анализом.

Съёмку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-2. Излучение медной. Образцы, измельченные в агатовой ступке до полного прохождения через сито 10000 отв/см<sup>2</sup>, запрессовывали в держатель.

Определение физико-химических свойств полученных цементов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 310.1-76, ГОСТ 310.4-76. Нормальную плотность и сроки схватывания определили в тесте на приборе Вика. Предел прочности при изгибе и сжатии определяли на образцах балочках размером 0,04x 0,04x0,16 м<sup>3</sup>, изготовленных из раствора при соотношении цемент: песок 1:3 при водоцементным отношении характеризуемом размером конуса 105-110мм.

Предел прочности при изгибе измеряли на приборе МИИ-100 со скоростью нарастания нагрузки 5кгс/сек. и вычисляли как среднее арифметическое значение из двух наибольших результатов испытания трех балочек.

Предел прочности при сжатии определяли на прессе с предельной нагрузкой 20-50тс, и вычисляли как среднеарифметическое из четырех наибольших результатов испытания шести половинок балочек.

Также формовали малые образцы 0,02x0,02x0,02м<sup>3</sup> из раствора 1:3. Испытание на сжатие кубов проводили на прессе с предельной нагрузкой 10тс.

Величину линейного расширения в малых образцах определяли с помощью микрометра МК 0-25мм.

Исследования процессов гидратации и твердения цементов проводились с помощью комплекса методов. Методика подготовки образцов состояла в следующем: приготавливали цементное тесто, которое в течение суток хранилось во влажно-воздушных условиях, затем до 28 суток в воде; при помощи абсолютного спирта прекращали гидратацию; измельченную и высушенную пробу гидратированного цемента просеивали через сито с

10000 отв/см<sup>2</sup>. Подготовленные таким образом пробы подвергали рентгенофазовому анализу.

Исследовали кинетику связывания воды, путем прокаливании при температуре 1275 К в муфельной печи навески подготовленной пробы. Определив количество связанной воды, рассчитывали степень гидратации цемента и глубину гидратации.

Исследование жидкой фазы в системе цементный камень-вода, включала определение рН, что позволило наблюдать за изменениями щелочности воды с помощью рН метра рН-340.

Применение указанных методик исследования обеспечило проведение необходимого объёма запланированных экспериментов.

## Глава III. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТОСОДЕРЖАЩИХ КЛИНКЕРОВ РАЗЛИЧНОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА

### 3.1. Расчеты сырьевых шихт. Подготовка

#### сырьевых шихт с равными КН и сульфоалюминатным модулем

Для синтеза сульфатосодержащих клинкеров различного минералогического состава, были произведены расчеты сырьевых шихт при значениях коэффициента насыщения кремнезема известью  $KH=0,667$  и сульфосиликатного модуля  $n_s=0,1;0,5;1,0;1,5;2,0;2,5;3,0$ . Исходными данными при выполнении расчетов служили ранее выполненные химические анализы ахангаранского известняка, фосфогипса алмалыкского химического завода, золы Ангреной ГРЭС и для сравнения ангреной каолинитовой глины. Расчеты были выполнены по методике Атакузиева Т.А. [5]. Составы сырьевых шихт на основе золы и результаты их химического анализа представлены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1

Состав сырьевых шихт

№ шихты	$n_s$	Содержание компонентов, %			Содержание оксидов, %								
		Известняк	Фосфогипс	Зола	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	$SO_3$	$P_2O_5$	п.п.п.	проч.	$\Sigma$
1	0,1	70,55	3,44	26,0	16,39	5,79	3,38	38,85	2,05	0,04	31,68	1,82	100,0
2	0,5	65,37	12,52	22,11	15,29	5,03	2,92	38,93	6,11	0,13	29,97	1,62	100,0
3	1,0	60,18	21,60	18,22	14,19	4,26	2,47	39,0	10,17	0,23	28,26	1,42	100,0
4	1,5	55,24	29,20	14,96	13,27	3,62	2,09	39,07	13,57	0,30	26,83	1,25	100,0
5	2,0	51,50	36,79	11,71	12,34	2,98	1,72	39,13	16,97	0,38	25,4	1,08	100,0
6	2,5	48,16	42,64	9,20	11,64	2,48	1,44	39,18	19,58	0,43	24,30	0,95	100,0
7	3,0	44,31	48,49	6,70	10,93	1,99	1,15	39,23	22,19	0,49	23,19	0,83	100,0

Выполненные для сравнения расчеты сырьевых шихт на основе глины и их химический состав приводятся в табл. 3.1.2. Из таблиц видно, что содержание фосфогипса в сырьевых шихтах на основе золы колеблется от 3,4 до 48,5% при этом, количество золы составляет 6,7-26,5%. Сырьевые шихты на основе глины содержат 5,9-49,2% фосфогипса и 5,6-21,8% глины.

Содержание  $SO_3$  в сырьевых шихтах составляет 2-22% в зависимости от значения  $n_3$ .

Подготовка сырьевых шихт, включая помол каждого из сырьевых материалов в лабораторной шаровой мельницы и перемешивание компонентов сырьевой смеси.

Таблица 3.1.2

Состав сырьевых шихт

№ ших-ты	$n_3$	Содержание компонентов, %			Содержание оксидов, %								
		Извест-няк	Фосфо-гипс	Гли-на	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	$SO_3$	$P_2O_5$	п.п.п.	проч.	$\Sigma$
1	0,1	72,35	5,85	21,80	16,58	7,21	1,47	38,5	2,74	0,06	32,31	1,13	100
2	0,5	67,06	14,30	18,64	15,48	6,27	1,31	38,62	6,58	0,14	30,56	1,04	100
3	1,0	61,35	23,42	15,23	14,3	5,25	1,15	38,75	10,72	0,23	28,67	0,93	100
4	1,5	56,45	31,25	12,30	13,28	4,36	1,00	38,87	14,27	0,31	27,05	0,86	100
5	2,0	52,20	38,04	9,76	12,41	3,60	0,87	38,97	17,36	0,38	25,64	0,77	100
6	2,5	48,69	43,64	7,67	11,68	2,97	0,86	39,05	19,90	0,44	24,48	0,72	100
7	3,0	45,19	49,24	5,57	10,96	2,34	0,66	39,14	22,43	0,49	23,32	0,66	100

### 3.2. Определение оптимальной температуры обжига шихт в зависимости от содержания золы

Подготовленные сырьевые шихты обжигали в лабораторной силитовой печи температурах 1523,1573,1623,1673 К. Для определения оптимальной температуры обжига сырьевых шихт в зависимости от содержания золы, в синтезированных клинкерах определяли содержания  $CaO_{св}$ , по количеству

которого судили о законченности процессов клинкерообразования. Установлено, что для сырьевой шихты 1 при  $n_s=0,1$ , содержащей максимальное количество золы, оптимальной является температура обжига 1573 К. С увеличением  $n_s=3$ , оптимальной температурой является 1523 К.

Химический и минералогический состав синтезированных клинкеров на основе золы представлен в табл. 3.2.1., а на основе глины в табл. 3.2.2. Сравнивая табличные данные можно отметить лишь незначительные отличия химического и минералогического состава. При  $n_s=0,1$  основную часть клинкера составляет  $\beta-C_2S$ . В данном случае максимальное содержание  $C_4AF$  и  $C_4A_3\bar{S}$  ибо с увеличением  $n_s$  они уменьшаются; минимально образование  $C_5S_2\bar{S}$ . С увеличением  $n_s$  содержание  $\beta-C_2S$  уменьшается и при  $n_s=1,0$  отсутствует, количество же  $C_5S_2\bar{S}$  наоборот, увеличивается. Однако при  $n_s=1,5$  начинается незначительное уменьшение количества  $C_5S_2\bar{S}$  за счет образование несвязанного  $CaSO_4$ , содержание которого с увеличением  $n_s$  растет.

Таблица 3.2.1

Состав полученных клинкеров на основе золы

№ шихты	$n_s$	Содержание оксидов, %							Содержание минералов, %				
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Прочие	$\beta-C_2S$	$C_4AF$	$C_4A_3\bar{S}$	$C_5S_2\bar{S}$	$C\bar{S}$
1	0,1	23,99	8,48	4,95	56,86	3,00	0,06	2,66	61,1	15,0	10,6	9,7	-
2	0,5	21,83	7,18	4,17	55,59	8,73	0,19	2,31	29,7	12,7	9,0	45,3	-
3	1,0	19,78	5,94	3,44	54,36	14,18	0,32	1,98	-	10,5	7,4	79,1	-
4	1,5	18,14	4,95	2,86	53,38	18,55	0,41	1,71	-	8,7	6,2	72,6	9,7
5	2,0	16,54	4,00	2,30	52,45	22,75	0,51	1,45	-	7,0	5,0	66,2	18,9
6	2,5	15,38	3,28	1,90	51,75	25,87	0,57	1,25	-	5,8	4,1	61,5	25,7
7	3,0	14,23	2,59	1,50	51,07	28,89	0,64	1,08	-	4,6	3,2	56,9	32,3

Сравнивая минералообразования на основе золы и глины, видно, что в золосодержащих шихтах при обжиге образуется больше  $C_4AF$  и меньше

$C_4A_3\bar{S}$ , чем в глинодержащих, что связано с завышенном содержанием  $Fe_2O_3$  и заниженным  $Al_2O_3$  в золосодержащих шихтах, относительно глины.

### **3.3. Определение степени разложение сульфата кальция сырьевых шихт в зависимости от температуры обжига и состава сырьевых шихт**

Для определения степени разложения сульфата кальция сырьевых шихт в зависимости от температуры обжига, шихты обжигали при температурах 1473,1523,1575 К, выдерживая 1 час заданную температуру. Затем проводили химических анализ сырьевых шихт и клинкеров. Степень разложения  $CaSO_4$  рассчитывали по водоизмененной формуле НИУИФ [5].

Степень разложения  $CaSO_4$  сырьевых шихт, содержащих золу Ангренской ТЭС была значительно меньше, чем при обжиге шихт, содержащих Ангренскую каолинитовую глину. Химический состав этих сырьевых шихт при одинаковых значениях КН и  $n_s$  отличается по содержанию оксидов  $Al_2O_3$ ,  $FeO_3$ . Сырьевые шихты при разных КН и  $n_s$  содержали различные количества оксидов  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ . Поэтому научали влияние каждого из этих окислов на степень разложения  $CaSO_4$ .

Установлено, что оксиды  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  при всех температурах и в различных количествах на разложение  $CaSO_4$  существенно не влияют. Степень разложения фосфогипса под воздействием  $SiO_2$  в шихте значительна. При значительных количествах  $CaO$ , несмотря на увеличения содержания  $SiO_2$ , степень разложения сульфата кальция резко замедляется. Увеличение температуры до 1300°C заметно повышает степень разложения вследствие разложения образовавшихся сульфосиликатов кальция. Повышение содержания  $CaO$  в смесях независимо от содержания алюминатов, уменьшает степень разложения ангидрита более чем в 3 раза даже при высоких температурах обжига. Поэтому шихты на основе фосфогипса и золы, содержащие до 40%  $CaSO_4$ , сернистые газы будут

выделяться совсем незначительно, так как степень разложения сульфата кальция мала.

Таблица 3.3.1

Степень разложения  $\text{CaSO}_4$  при обжиге сырьевых шихт на основе золы

№ шихты	$n_s$	Содержание $\text{SO}_3$ в сырьевой шихте, %	Содержание $\text{SO}_3$ , % при температуре обжига, К				Степень разложения $\text{CaSO}_4$ при температуре обжига, К			
			1523	1573	1623	1673	1523	1573	1623	1673
1	0,1	2,05	2,05	2,01	1,98	1,96	0	0,03	0,05	0,07
2	0,5	6,11	6,11	6,09	6,06	6,01	0	0,35	0,70	1,76
3	1,0	10,17	10,17	10,01	9,81	9,69	0	0,41	0,86	2,34
4	1,5	13,57	13,57	13,37	13,26	13,14	0	0,91	1,24	5,67
5	2,0	16,97	16,90	16,70	16,64	16,53	0,84	2,31	4,12	8,31
6	2,5	19,58	19,12	18,43	18,11	17,12	2,50	7,40	8,50	14,54
7	3,0	22,19	21,64	21,43	21,36	21,25	3,10	8,16	9,87	15,83

Таблица 3.2.2

Состав полученных клинкеров на основе глины

№ шихты	$n_s$	Содержание оксидов, %							Содержание минералов, %				
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{SO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Прочие	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	$\text{C}_4\text{AF}$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	$\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$	$\text{C}\bar{\text{S}}$
1	0,1	24,49	10,65	2,17	56,88	4,05	0,09	1,67	62,9	6,6	18,43	9,8	-
2	0,5	22,29	9,03	1,89	55,62	9,47	0,20	1,50	31,7	5,7	15,6	44,6	-
3	1,0	20,05	7,35	1,61	54,33	15,03	0,32	1,30	-	4,9	12,6	80,2	-
4	1,5	18,20	5,98	1,37	53,28	19,56	0,43	1,18	-	4,2	10,2	72,8	10,4
5	2,0	16,68	4,84	1,17	52,38	23,33	0,51	1,03	-	3,6	8,2	66,7	19,0
6	2,5	15,50	3,95	1,02	51,71	26,29	0,58	0,95	-	3,1	6,6	62,0	25,7
7	3,0	14,30	3,05	0,86	51,04	29,25	0,64	0,86	-	2,6	5,0	57,2	32,4

В табл.3.3.1. приводятся значения степени разложения  $\text{CaSO}_4$  при обжиге сырьевых шихт на основе золы с разными  $n_s$ . Видно, что с

увеличением  $n_2$  шихты и температуры обжига, степень разложения  $\text{CaSO}_4$  увеличивается, поэтому обжиг при 1673К отсутствует. Наиболее приемлемом при этом является обжиг при температурах 1523 и 1573 К.

### **3.4. Исследование реакционной способности сырьевых компонентов и сырьевых смесей с разными КН**

Для исследования реакционной способности сырьевых смесей с равными КН, проводили обжиг сырьевых смесей при температурах 875, 973, 1073, 1173, 1273, 1373, 1473, 1573 К. В полученных спеках определяли содержание своб. СаО. По изменению содержания своб. СаО в клинкерах судили о реакционной способности сырьевых смесей. Так, при  $n_s=0,1$  реакционная способность сырьевой шихты на основе золы значительно превышает реакционную способность шихты на основе глины (рис.3.4.1).

При 873 К своб.СаО отсутствует. С увеличением температуры до 973 наблюдается значительное количество своб.СаО в золосодержащей шихте, которое с повышением температуры увеличивается и при 1273 К достигает максимальной величины. Однако при 1373 К содержанием СаО своб. составляет 0,2%, что свидетельствует об окончании процесса клинкерообразования.

В глиносодержащей шихта, своб.СаО наблюдается в незначительном количестве при 973 К, с увеличением температуры его количество растет, но после 1273 К идет на спад, при 1473 отсутствует. Отсюда видно, что в золосодержащей шихте процесс клинкерообразования начинается и заканчивается при температуре на 100 градусов меньшей.

Сырьевые шихты как на основе золы так и основе глины при значениях сульфосиликатного модуля 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 обжигали в лабораторной силитовой при температуре 1573К. При достижении заданной температуры давали выдержку 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин.

В полученных клинкерах CaO не обнаружено. В золосодержащих клинкерах при  $n_s=0,1$  30 мин. Обнаружено 25% своб. CaO, а при  $n_s=2$  с выдержкой 10 мин. Зафиксировано 15,5% своб. CaO. Из этого следует, что сырьевые шихты обладают высокой реакционной способностью.

Исследовали влияние природы (химического состава) сырьевых материалов, температуры обжига, состава сырьевых смесей с разными КН и  $n_s$  на реакционную способность. О реакционной способности судили по анализу полученных клинкеров (химической, рентгенофазовой).

Изучали реакционную способность различных проб, отличающихся содержанием основных оксидов, сырьевых материалов: фосфогипса Алмалыкского химического завода, золы Ангреной ТЭС, Ангреной каолиновой глины, Ахангаранского известняка. Установлено, что реакционная способность, скорость образования сульфоминералов сульфосиликата и сульфоалюмината кальция зависит от природы сырьевых материалов. В одних случаях сульфоминералы уже начинают образовываться при 1273-1373 К (в основном сульфосиликат кальция). При использовании фосфогипса с большим содержанием  $SiO_2$  и меньшим  $SO_3$ , сульфоалюминат кальция до 1373 К не образуется: при этой же температуре при использовании фосфогипса с большим содержанием оксидов CaO,  $SO_3$  реакционная способность улучшается, процессы минералообразования ускоряются. Использование золы в сравнении с каолиновой глиной приводит к улучшению реакционной способности.

Изучали реакционную способность сырьевых шихт с разными КН и  $n_s$ . Коэффициент насыщения кремнезема известью брали 0,663-0,8. При КН=0,667 реакционная способность была выше, процессы минералообразования протекали интенсивнее с образованием при  $n_s=1,0$  сульфоалюмината, сульфосиликата кальция и четырехкальциевого алюмоферрита, а при  $n_s=1,5-3,0$  еще и ангидрита. При КН=0,8 образовывался еще и алит. В шихтах, рассчитанных на получение сульфоалюминатно-

силикатного клинкера, вначале возникают сульфосиликаты, а затем сульфоалюминаты кальция, а в шихтах рассчитанных на получение сульфоалюминатно-белитовых клинкеров без избытка ангидрита, образование сульфоалюмината кальция мешает получению сульфосиликатов кальция.

При прочих одинаковых условиях, изучали влияние температуры обжига на реакционную способность сырьевых шихт. Температура изменялась от 1273 и 1573 К. Установлено, что реакционная способность сырьевых шихт наиболее высока при 1473 и 1523 К. Повышение температуры обжига выше 1523 К начинает разлагать сульфосиликат кальция и при дальнейшем повышении температуры его количество снижается. Установлено, что минералообразование в сырьевых шихтах, не зависимо от содержания фосфогипса, при 1573 К заканчивается.

### **3.5. Исследование процессов минералообразования от 873 до 1623 К зависимости от минералогического состава**

С целью исследования процессов минералообразования при обжиге сырьевых шихт, содержащих известняк, фосфогипс и золу при  $KH=0,667$  и различных значений  $n_s$ , применяли рентгенофазовый анализ. Обжиг сырьевых шихт проводили при температурах от 873 до 1623 К с часовой выдержкой. Дифрактограммы спеков свидетельствуют о том, что в интервале температур 873-1373 К минералообразование не происходит.

На дифрактограммах клинкеров, полученных при 1473-1623 К были обнаружены пики следующих минералов с характерными межплоскостными расстояниями: сульфоалюмината кальция  $C_4A_3S$  ( $d=3,75; 2,66; 2,16; 1,62 \text{ \AA}$ ), сульфосиликата кальция  $C_5S_2\bar{S}$  ( $d=4,565; 3,94; 3,49; 3,34; 3,19; 3,12; 3,035;$

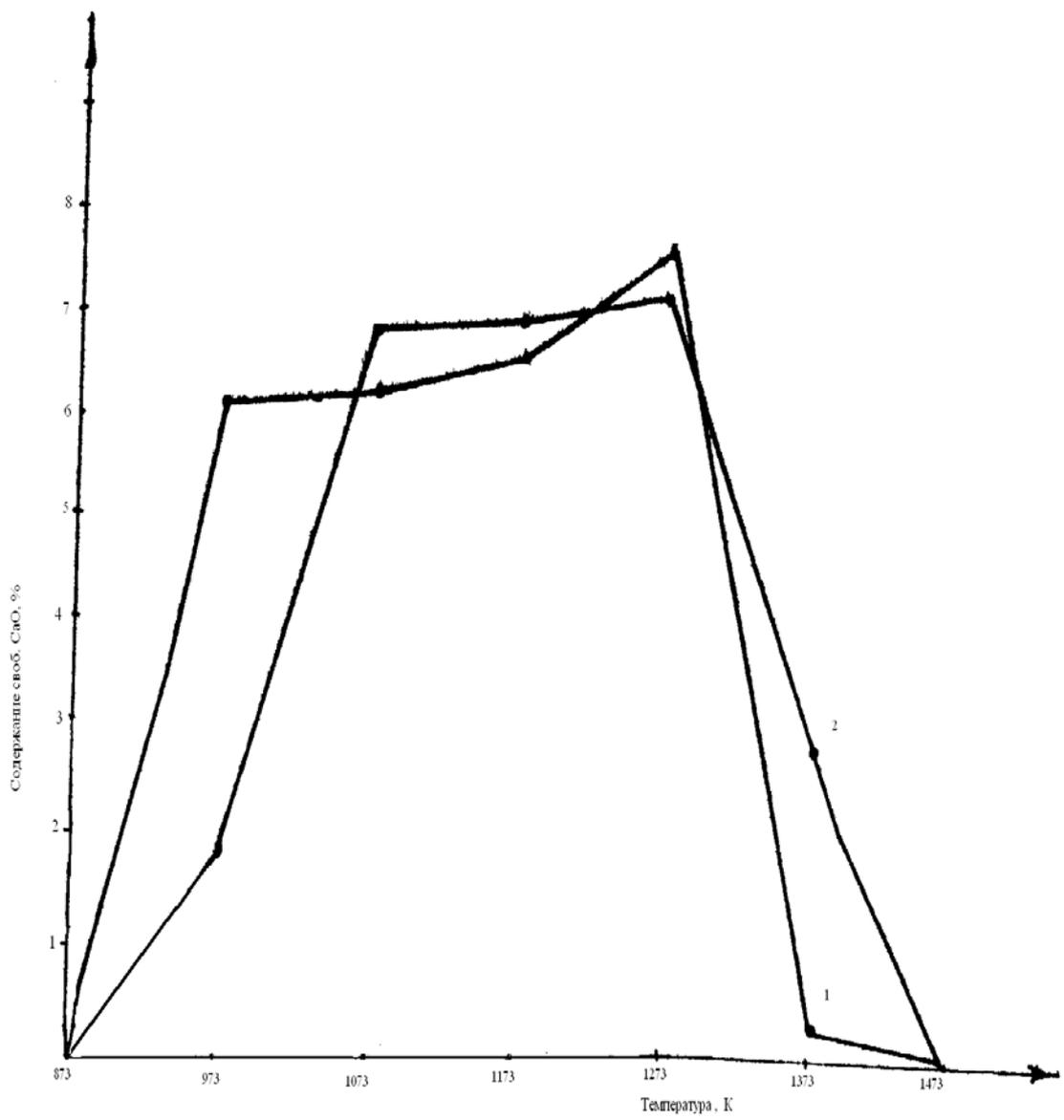


Рис. 3.4.1. Реакционная способность сырьевых шихт при  $n_s = 0,1$  на основе золы (1) и глины (2).

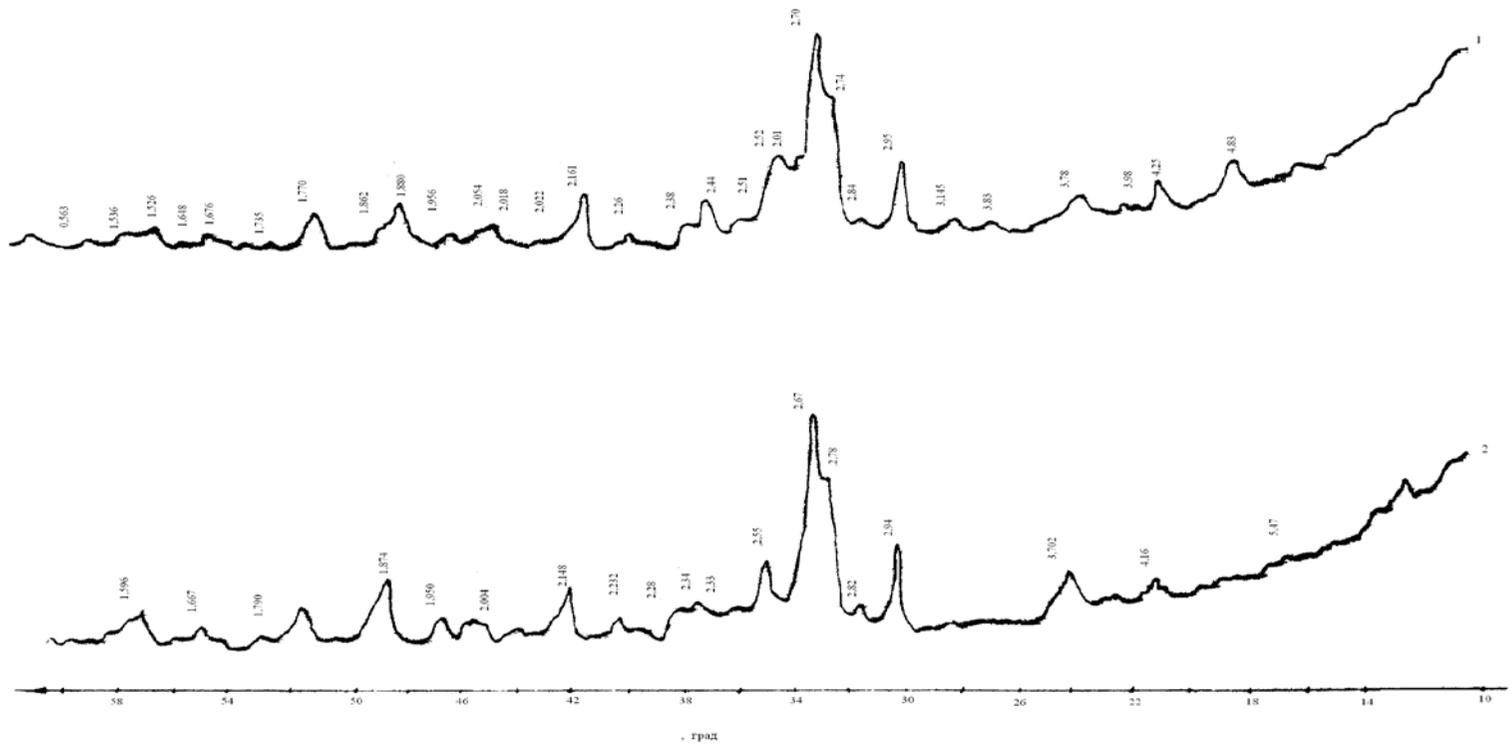


Рис.3.5.1 Дифрактограммы цемента на основе золы при  $n_s = 0?1$  (1) и гидратированного в течение суток (2).

2,98; 2,84; 2,61; 2,56; 1,89 Å), двухкальциевого силиката  $\beta$ -C<sub>2</sub>S(d=2,78; 2,73; 2,61; 2,18 Å), четырехкальциевого алюмоферрита C<sub>4</sub>AF(d=2,78; 2,67; 2,63; 2,05; 1,925 Å), ангидрита CS (d=3,49; 2,85; 2,32; 2,20; 1,86; 1,64 Å).

С увеличением  $n_s$  при температуре обжига 1523 К высота пиков указанных минералов стабильна и достигает наибольших размеров. С увеличением температуры до 1623 К интенсивность линий C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  и C<sub>5</sub>S<sub>2</sub> $\bar{S}$  начинает медленно уменьшаться за счет происходящего незначительного разложения сульфоминералов с выделением SO<sub>3</sub>. При температуре меньшей 1523 К происходит не полное минералообразование, так как сульфоалюминат кальция образуется позже сульфосиликата и в этом случае интенсивность дифракционных отражений сульфоалюмината при этом ниже. При  $n_s$  0,1; 0,5 разложение сульфоминералов даже не происходит, Но процесс минералообразования заканчивается лишь при 1575-1623 К. Это связано с тем, что сульфат кальция, присутствующий в свободном виде интенсифицирует процесс клинкерообразования.

На рис. 3.5.1. представлено дифрактограмма клинкера при  $n_s=0.1$ . синтезированного при 1623 К, на которой основную часть занимают отражения  $\beta$ -C<sub>2</sub>S с межплоскостными расстояниями d=2,74; 2,70; 2,61; 2,16; 2,054; 1,956 Å. Близки по интенсивности отражения C<sub>4</sub>AF при d=2,63 Å, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  при d=3,76 Å и C<sub>5</sub>S<sub>2</sub> $\bar{S}$  при d=2,84Å. При данном значении  $n_s$  в отсутствие несвязанного CaSO<sub>4</sub> в клинкере присутствуют в небольших количествах и алюминаты кальция C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-4,88Å; CA-2,96; 2,51 Å; C<sub>3</sub>A(d=1,88; 1,563 Å).

С увеличением  $n_s$  алюминаты кальция отсутствуют, увеличиваются интенсивность отражений 2(C<sub>2</sub>S)·C $\bar{S}$  и уменьшаются пики C<sub>4</sub>AF. При  $n_s=1$  линия  $\beta$ -C<sub>2</sub>S исчезает, а при  $n_s=1,5$  появляются отражения C $\bar{S}$  с наиболее характерным пиком при d=3,49 Å. С увеличением  $n_s$  линия C $\bar{S}$  усиливается.

### **3.6. Получение в лабораторных условиях сульфатсодержащего цемента с использованием золы (для сравнения каолинитовой глины) как алюмосиликатного материала**

Для получения в лабораторных условиях сульфатсодержащего цемента использованием золы, за основу был взят клинкер при  $n_s=0,1$ . Обжигом при 1623 К сырьевой смеси, было получено 1,5кг. цемента на основе золы и для сравнения столько же на основе глины. Дифференциально-термический анализ золосодержащей шихты свидетельствует о наличии трёх эндотермических эффектов в температурном интервале 273-1273 К. Первый двойной эффект с потерей веса 2,38% при температурах 412 К вызван удалением гигроскопической влаги. Второй эффект с потерей веса 2,64% при температуре 816 К связан с выгоранием органических примесей, в частности, угольных частиц, содержащихся в золе,

Эндотермический эффект при температуре 1204К вызван диссоциацией известняка: при этом потери веса составляет 27,54%. Общая потеря веса составляет 32,57% (3.6.1).

В синтезированный клинкер с сульфосиликатным модулем  $n_s=0,1$  добавляли фосфоангидрит с целью увеличения  $n_s$ . Фосфоангидрит был получен обжигом фосфогипса при 1373 К с часовой выдержкой. Химической состав фосфоангидрита:  $SiO_2$ -11,44;  $Al_2O_3$ -0,38;  $Fe_2O_3$ -0,26;  $CaO$ -36,41;  $SO_3$ -50,0;  $H_2O_5$ -1,1; прочие оксиды-0,44%. Дифрактограмма фосфоангидрита приведено на рис.3.6.2.

Расчетным путем определяли, сколько фосфоангидрита следует добавить к полученному клинкеру для увеличения  $n_s$ . В таблице 3.6.1. приводятся составы золосодержащих цементов при  $n_s=1,0-3,0$ , приготовленных на основе соответствующего клинкера и фосфоангидрита.

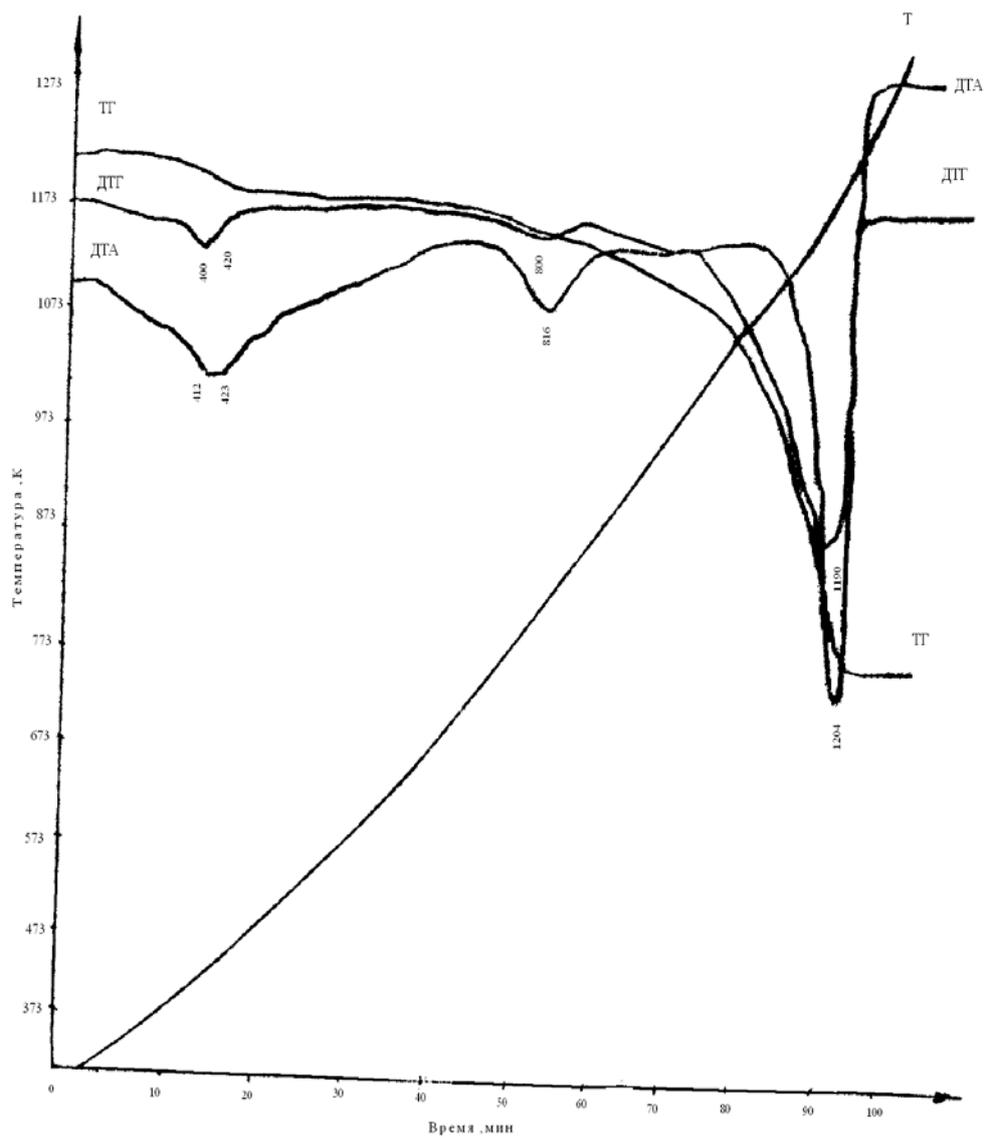


Рис. 3.6.1. Дериватограмма сырьевой золосодержащей шихты при  $n_s = 0,1$

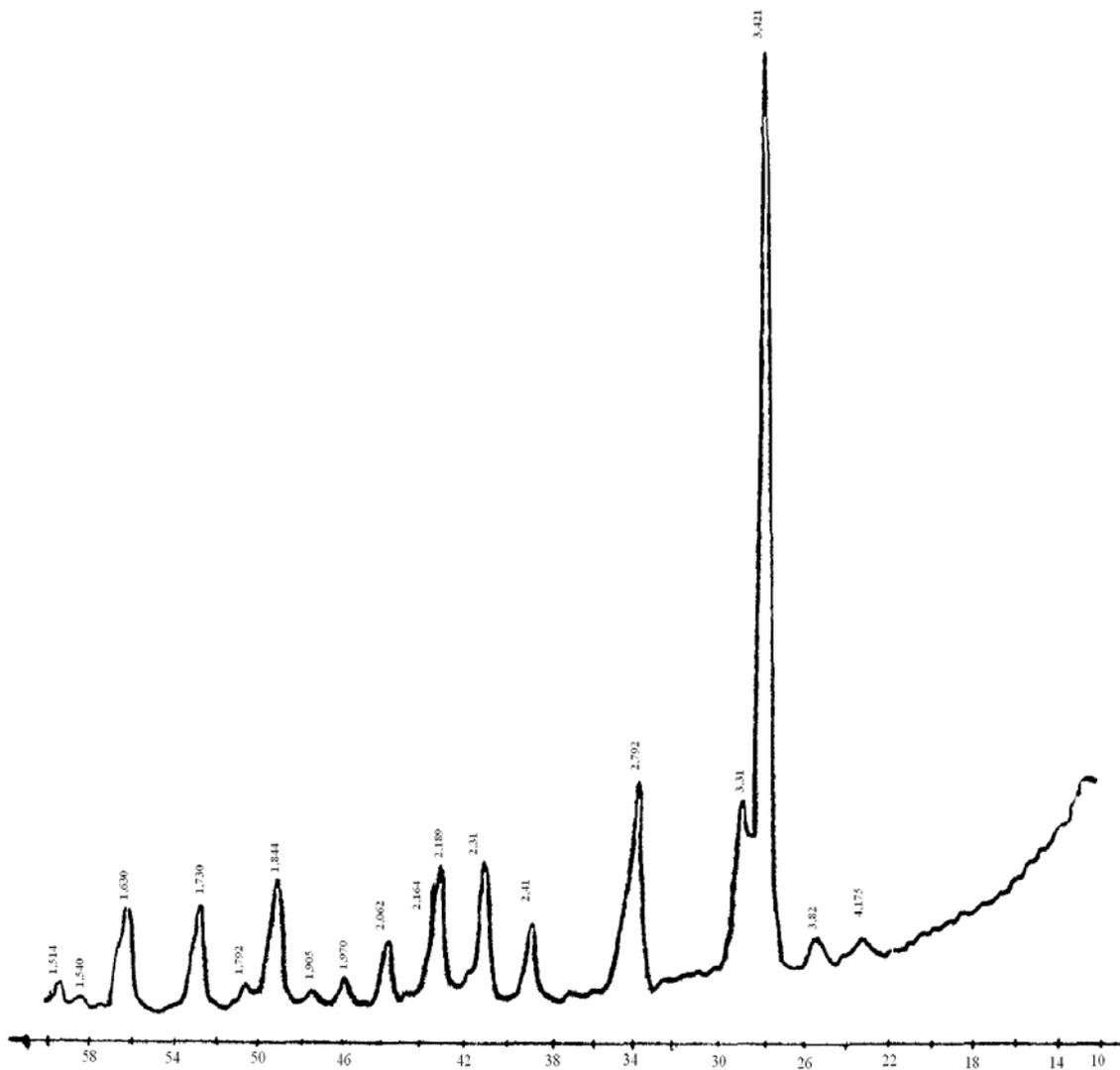


Рис. 3.6.2. Дифрактограмма фосфоангидрита.

## Составы цементов, %

№ шихты	$n_s$	Золосодержащие цементы		Глиносодержащие цементы	
		Золосодержащий клинкер ( $n_s=0,1$ )	фосфоангидрит	Глиносодержащий клинкер ( $n_s=0,1$ )	Фосфоангидрит
1	1,0	74,50	25,50	74,00	26,00
2	2,0	53,30	46,70	52,75	47,25
3	3,0	36,50	63,50	36,40	63,60

Для получения цементов с разными  $n_s$ , исходные клинкера измельчали и добавляли определенные количества тонкомолотого фосфоангидрита. Изменение таким путем минералогического состава сульфатсодержащих клинкеров, позволяет избежать разложения  $CaSO_4$ , при синтезе клинкеров с высокими значениями  $n_s$ .

### 3.7. Физико-химические исследование сульфатсодержащих цементов полученных в лабораторных условиях

#### 3.7.1. Свойства цементов на основе золы

Для определения прочности при сжатии цементов с разными  $n_s$  на основе золы были отформованы кубы. По результатам испытаний через 1,3,7,14,28 суток были построены графики зависимости прочности цементов от времени твердения. На рис.3.7.1.1. кривая 4 характеризует прочность измельченного клинкера ( $n_s=0,1$ ). Кривая 4 на других графиках соответствует изменению прочности цемента  $n_s=1,0$  (рис.3.7.1.2),  $n_s=2,0$  (рис.3.7.1.3),  $n_s=3,0$  (рис.3.7.1.4.). Сопоставлены указанные кривые, видно, что с увеличением  $n_s$ , прочность уменьшается.

На основе полученных сульфатсодержащих цементов были приготовлены смешанные цементы. При этом за основу был взят и портландцемент ПО «Ахангаранцемент» марки 400. Кривая зависимости прочности его от времени твердения приведена на рис.3.7.1.2.. Смешанные

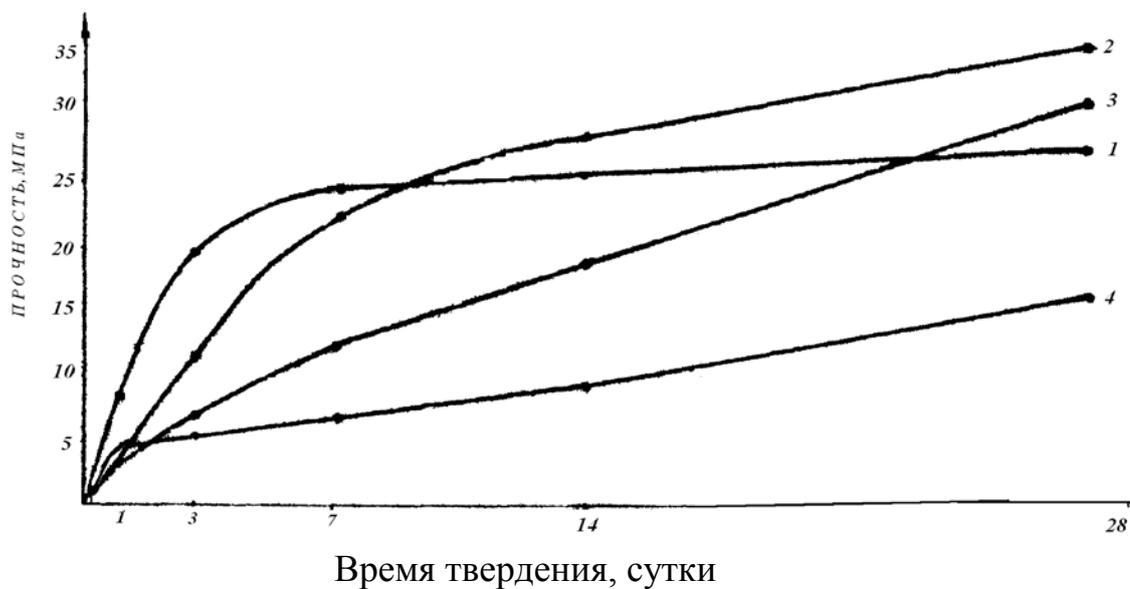


Рис. 3.7.1.1 Зависимость прочности смешанных цементов, содержащих 10% (1), 30% (2), 50% (3) сульфоклинкера при  $n_s = 0,1$  (4), от времени твердения.

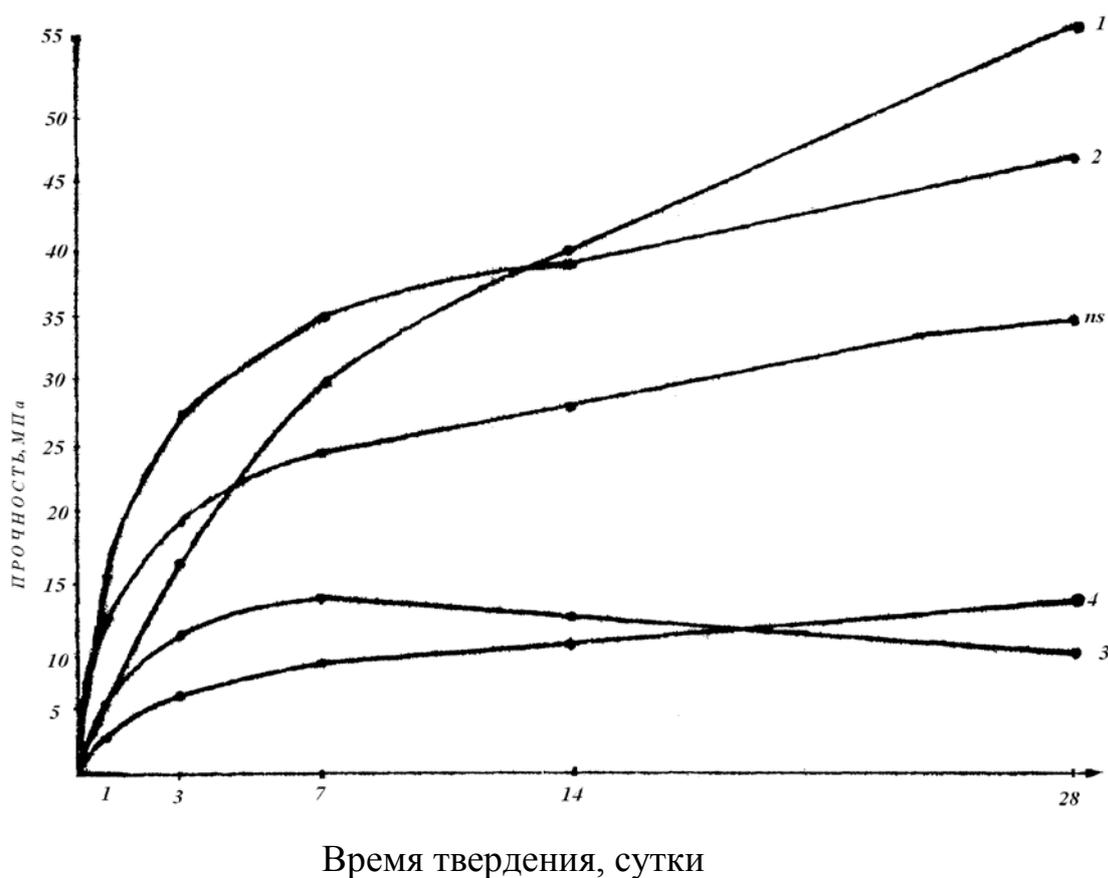


Рис. 3.7.1.2 Зависимость прочности портландцемента (ПЦ) и смешанных цементов, содержащих 10% (1), 30% (2), 50% (3) сульфоклинкера при  $n_s = 1,0$  (4) от времени твердения.

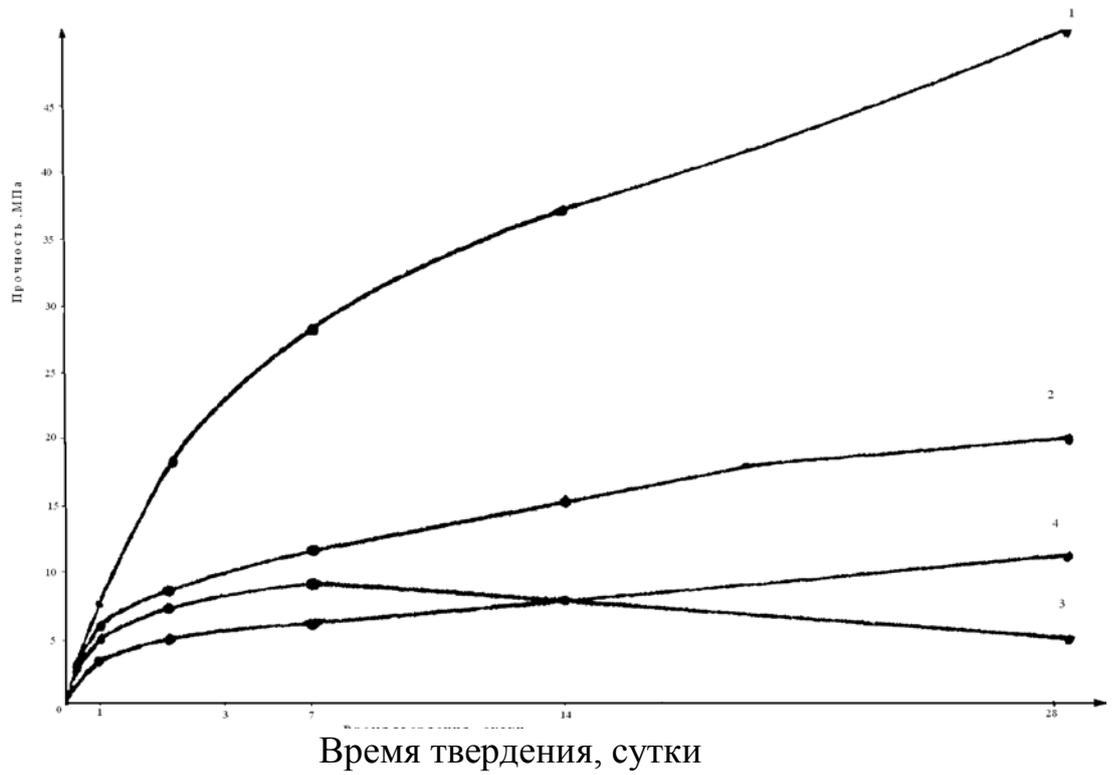


Рис. 3.7.1.3 Зависимость прочности смешанных цементов, содержащих 10%(1),30% (2), 50% (3) сульфоклинкера при  $n_s = 2,0$  от времени твердения

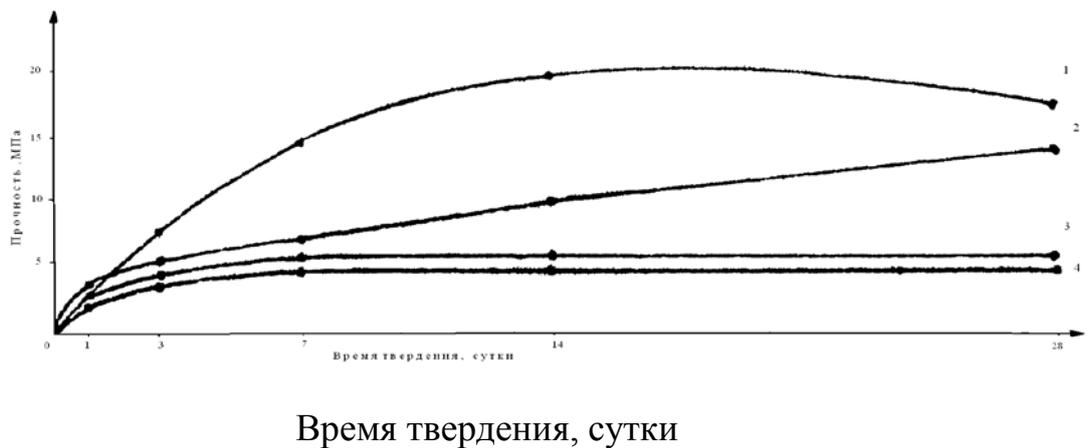


Рис. 3.7.1.4 Зависимость прочности смешанных цементов, содержащих 10% (1), 30% (2), 50% (3) сульфоклинкера при  $n_s = 3,0$  (4), от времени твердения.

цементы были получены перемешиванием 10, 30, 50% сульфатсодержащих цементов с при  $n_s=0,1; 1,0; 2,0; 3,0$  с портландцементом. Представленные на рис.3.7.1.1. кривые свидетельствует о более высокой прочности смешанных цементов в сравнении с сульфатсодержащим ( $n_s=0,1$ ), 30% добавка которого в ПЦ особенно эффективна. Следует отметить, что 10% добавка увеличивает прочность, а 50% добавка хоть и создает прочную структуру, но она уступает цементу с 30% добавкой (35 МПа).

Смешанные цементы, содержащие добавки сульфоцемента с сульфосиликатным модулем  $n_s=1,0$ , характеризуется повышенной прочностью при твердении (рис.3.7.1.2). Наиболее высока прочность при твердении смешанных цементов с 10% добавкой – 60 МПа в 28-суточном возрасте. Увеличение содержание добавки до 30% приводит к некоторому снижению прочности (48 МПа), однако она значительно превышает прочность портландцемента. 50%-ная добавка снижает прочность в 28 суточном возрасте. На рис.3.7.1.3 приведена зависимость прочности смешанных цементов, содержащих сульфоклинкера при  $n_s=2,0$  от времени твердения.

На рисунке видна существенная разница между прочностью при твердении цемента с 10% добавкой (50МПа) и с 30% добавкой (20МПа). С увеличением доли добавки до 50%, прочность снижается и в 28 суточном возрасте уступает исходному цементу.

Смешанные цементы, содержащие добавки сульфоклинкера при  $n_s=3,0$  обладают низкой прочностью, хотя и здесь добавка повышает прочность.

Сопоставляя полученные результаты, видно, что использование синтезированных клинкеров в качестве добавки к портландцементу, повышении его прочность. При этом особенно эффективна 10% добавка сульфатсодержащих цементов с сульфосиликатным модулем 1,0 и 2,0. Увеличение содержания добавки до 30 и 50% снижает прочность твердеющей структуры. К этому же приводит и увеличение  $n_s$  до 3,0.

### 3.7.2. Рентгенографическое исследование гидратированных сульфатсодержащих цементов, полученных на основе золы

Дифрактограмма гидратированного в течение суток клинкера при  $n_s=0,1$  приведено на рис.3.5.1 свидетельствует об уменьшении интенсивности линии  $\tilde{N}_4\tilde{A}_3\bar{S}$  и исчезновении линий  $C_{12}A_7$  и  $C_4AF$ . Дифракционные отражения  $\beta-C_2S$  и  $2(C_2S)\cdot C\bar{S}$  остаются без изменений.

Дифрактограммы гидратированных цементов при  $n_s=1,0$  через 1,7,28 суток твердения, приведен на рис.3.7.2.1. Видно, что в суточном возрасте наибольшей интенсивностью обладает пик с межплоскостным расстоянием  $3,51\text{\AA}$ , относящийся к минералу  $CaSO_4$  фосфоангидрита.

К суточному возрасту его интенсивность значительно снижается, а другие пики этой линии отсутствуют. На дифрактограмме суточного возраста уже присутствуют отражения этtringита ( $d=5,61; 3,88; 2,56; 2,209\text{\AA}$ ), однако интенсивность их очень мала. К семи суточному возрасту они усиливаются и в дальнейшем не увеличиваются.

На рис.3.7.2.2 приведены рентгенограммы цементов при  $n_s=2,0$ , гидратированных 1,7,28 суток. Здесь интенсивность отражений  $CaSO_4$  к семи суткам уменьшается незначительно. Интенсивность отражений этtringита меньше, чем при твердении цементов с меньшим сульфосиликатным модулем. Очевидно, это связано с тем, что с увеличением доли фосфоангидрита, уменьшается содержание алюминатов, которые идут на образование этtringита и  $CaSO_4$  остается в избытке.

При гидратации цемента с  $n_s=3,0$  наблюдается аналогичная картина. В течение 28 суток твердения интенсивность отражений  $C\bar{S}$  существенно не изменяясь, остается наибольшей на рентгенограммах. При этом отражения  $\tilde{N}_4\tilde{A}_3\bar{S}$  уменьшается, а линия этtringита не усиливается. Это позволяет предположить образование низкосульфатной формы гидросульфоалюмината

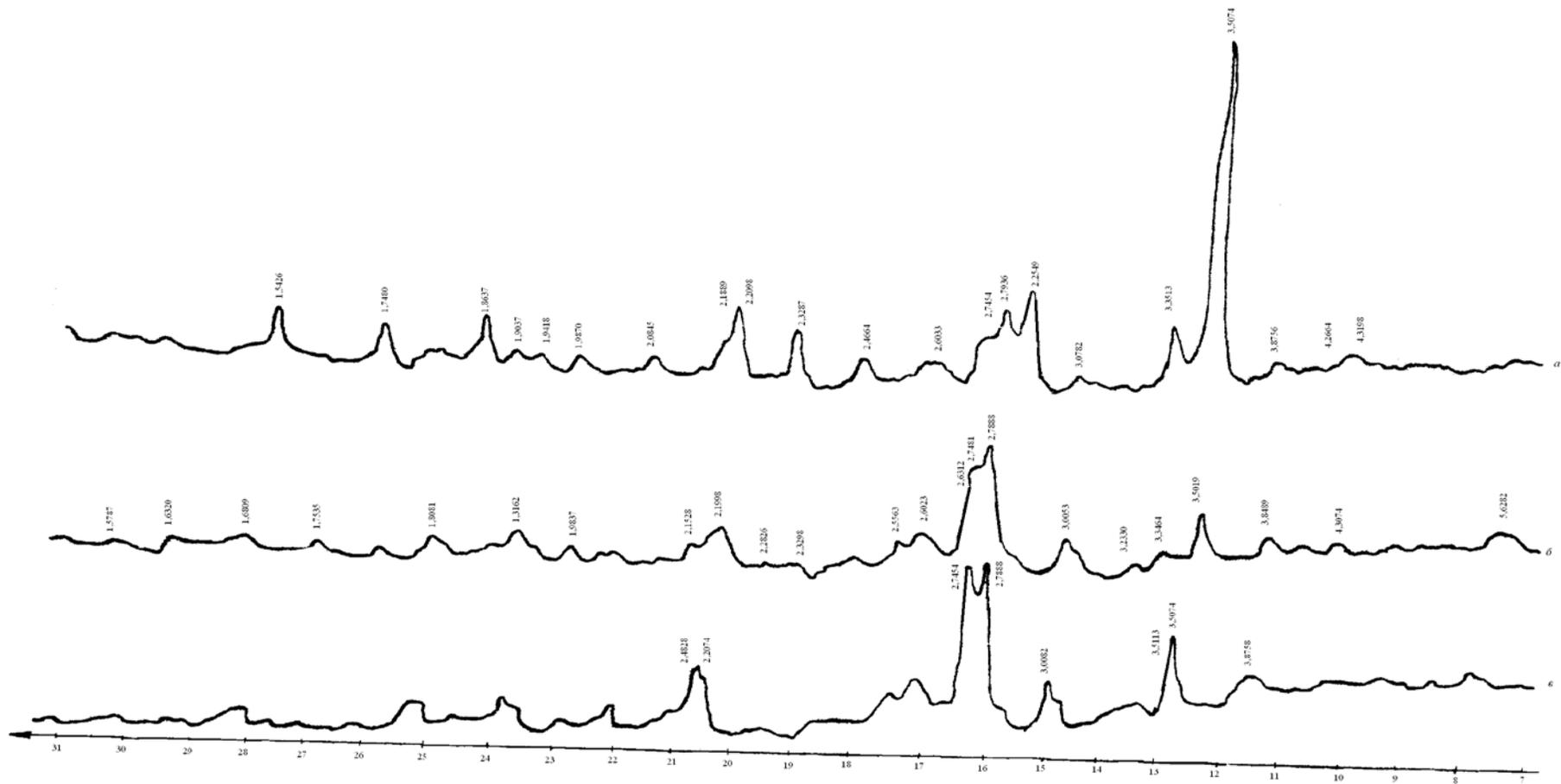


Рис. 3.7.2.1. Дифрактограммы цемента при  $ns = 1,0$ , гидратированных 1 (а), 7 (б), 28 (в) суток

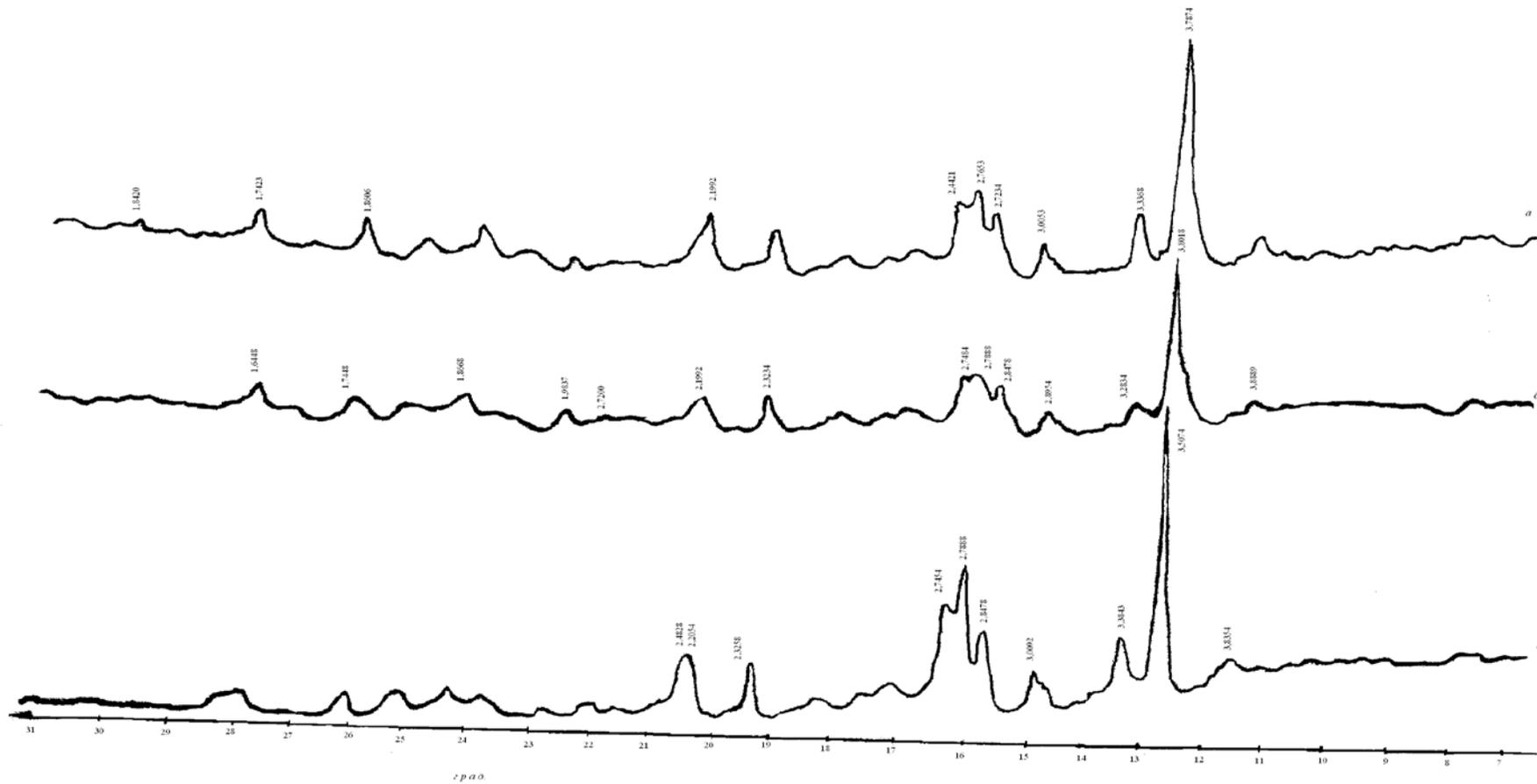


Рис. 3.7.2.2. Дифрактограммы цементов при  $n_s = 2,0$ , гидратированного 1 (а), 7 (б), 28 (в) суток

кальция. И действительно, интенсивность отражений этого минерала ( $d=2,87\text{\AA}$ ) наблюдается в суточном возрасте и увеличивается в течение времени твердения (рис.3.7.2.3).

Сопоставляя результаты рентгенофазового анализа с прочностными характеристиками, можно объяснить снижение прочности цементных образцов с увеличением сульфосиликатного модуля. Это связано с образованием при твердении инзкосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . При образовании по высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция – этtringита  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , прочность гидратированных цементов высока.

### **3.7.3. Прочность при твердении цементов на основе глины**

Прочность при сжатии цементных образцов на сульфатсодержащих цементов на основе глины изменяется следующим образом: при  $n_s=0,1$  низка, при  $n_s=1,0$  и  $n_s=2,0$  увеличивается, при  $n_s=3,0$  уменьшается (кривые 4 на рис.3.7.3.1 – 3.7.3.2).

Твердение смешанных цементов содержащих сульфоклинкер при  $n_s=0,1$  (рис.3.7.3.1) характеризуется увеличением прочности. Добавки с увеличением сульфатсодержащего цемента при  $n_s=1,0$  значительно повышают прочность при сжатии. При этом наиболее эффективна 10%-ная добавка, так как при этом создается прочность 55 МПа в 28 суточном возрасте, что значительно выше прочности исходного портландцемента (рис.3.7.3.2).

Сравнивая рис.3.7.1.1. – 3.7.1.4 и 3.7.3.1 – 3.7.3.2, видно, что прочность при твердении смешанных цементов, полученных на основе золы – выше прочности цементов, полученных из глиносодержащей шихты.

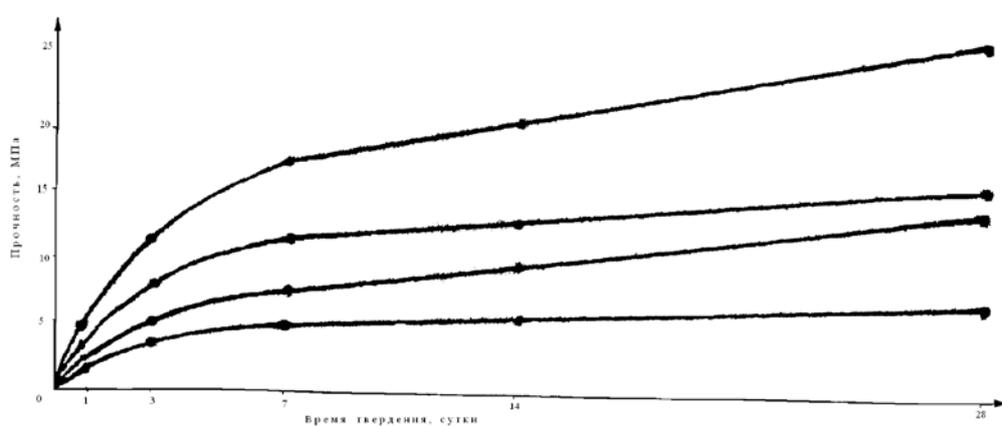


Рис.3.7.3.1 Зависимость прочности смешанных цементов, содержащих 10% (1), 30% (2), 50% (3) сульфоклинкера при  $n_s = 0,1$  (4), от времени твердения.

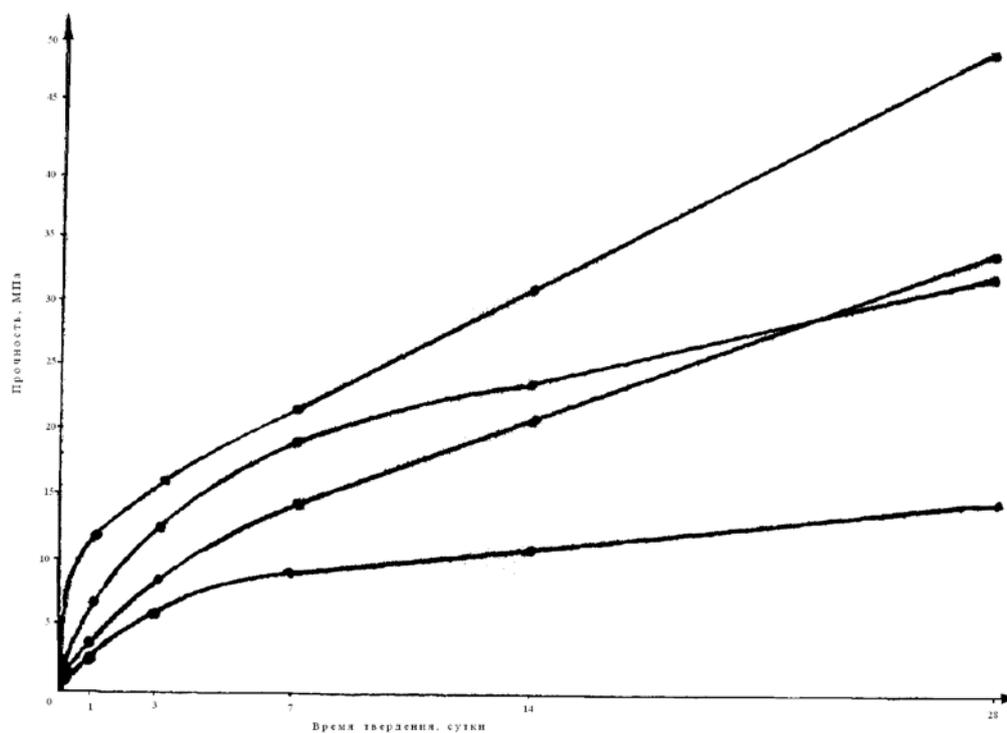


Рис. 3.7.3.2 Зависимость прочности смешанных цементов, содержащих 10% (1), 30% (2), 50% (3) сульфоклинкера при  $n_s = 1,0$  (4), от времени твердения.

### 3.8. Исследование свойств цементов, синтезированных при различных значениях сульфосиликатного модуля.

#### 3.8.1. Определение нормальной плотности, сроков схватывания, скорости гидратации и марки цементов.

Исследование свойств цементов как на основе золы (табл. 3.8.1.1) так и для сравнения на основе глины, (табл. 3.8.1.2.) синтезированных при различных значениях сульфосиликатного модуля.

таблица 3.8.1.1

Свойства цементов на основе золя

		Нормальная плотность	Сроки схватывания Час.мин.		Прочность при снятии в 28 сут. МПа	марка
			начало	конец		
1	0,1	34	0-50	2-15	48,3	400
2	0,5	33	0-55	2-25	50,6	500
3	1,0	32	0-35	2-10	57,4	500
4	1,5	31	0-35	1-55	48,7	400
5	2,0	31	0-30	1-45	42,6	400
6	2,5	30	0-15	1-05	40,3	400
7	3,0	28	0-10	0-40	38,1	300

Из табл.3.8.1.1 видно, что нормальная плотность при затворении цементов с увеличением  $n_s$  уменьшается от 34 до 28 % сроки схватывания укорачиваются, особенно начало. При  $n_s = 0,1$  для затворения требуется 34% воды при этом начало схватывания наступает через 50 мин, а конец лишь через 2 часа 35 минут. При  $n_s = 3,0$  водопотребность минимальна, начало схватывания наступает через 10 мин., а конец через 40 мин. После затворения водой.

Прочность при сжатии в 28 суточном возрасте с увеличением  $n_s$  до 1,0 увеличивает и достигает 57,4 МПа. дальнейшее увеличение  $n_s$  приводит к

снижению прочности. Наименьшей является прочность при твердении цемента сульфосиликатный модуль которого 3,0. Марка полученных цементов составляет 300-500. Цементы при  $n_s = 0,5; 1,0$  обладают как повышенной прочностью, так и достаточно длинными сроками схватывания. Из табл. 3.8.1.2 видно, что при затворении цементов на основе глины, нормальная плотность с увеличением  $n_s$  уменьшается от 27 до 23%, сроки схватывания укорачиваются. При  $n_s = 0,1$  для затворения требуется 27% воды, при этом начало схватывания наступает через 55 минут, а конец через 1 час 35 минут. С увеличением  $n_s$  до 3,0 нормальная плотность уменьшается до 23%, начало схватывания наступает через 10 минут, а конец через 25 минут после затворения.

таблица 3.8.1.2

Свойства цементов на основе глины.

№	$n_s$	Нормальная плотность %	Сроки схватывания Час.мин.		Прочность при сжатии в 28 сут., МПа	Марка
			начало	конец		
1	0,1	27	0 - 55	1 - 35	46,8	400
2	0,5	27	0 - 40	1 - 15	51,9	500
3	1,0	26	0 - 35	1 - 05	60,7	600
4	1,5	25	0 - 30	1 - 00	50,4	500
5	2,0	24	0 - 25	0 - 50	47,6	400
6	2,5	24	0 - 15	0 - 45	43,7	400
7	3,0	23	0 - 10	0 - 25	40,5	400

Прочность при сжатии в 28 суточном возрасте с увеличением  $n_s$  до 1,0 увеличивается и достигает 60,7 МПа. Увеличение  $n_s$  до 3,0 снижает прочность при твердении цемента. Марка полученных цементов составляет 400-600. Цементы при  $n_s = 0,5; 1,0; 1,5$  в 28 суточном возрасте обладают повышенной прочностью.

Сравнивая таблицы 3.8.1.1. и 3.8.1.2 видно, что нормальная густота цементов на основе глины значительно ниже золосодержащих цементов. Сроки схватывания, особенно конец в глиносодержащих цементах короче, прочность незначительно ниже чем в золосодержащих цементах.

### 3.8.2. Исследование строительно-технических свойств цементов.

С целью степени деформаций, возникаемых при усадке при расширении цементных образцов при твердении, определяли линейное расширение. В табл. 3.8.2.1. приведены результаты замеров объемных деформаций при твердении цементов на основе золы.

таблица 3.8.2.1.

Линейное расширение, %

№	$n_s$	Время твердения						
		1 час	6 час	1 Сут.	3сут.	7 сут.	28 сут.	90 сут.
1	0,1	0	-0,07	-0,09	0,06	0,15	0,17	0,17
2	0,5	0	-0,04	-0,03	0,21	0,34	0,39	0,40
3	1,0	0,03	0,07	0,16	0,46	0,62	1,37	1,39
4	1,5	0,06	0,14	0,21	0,48	1,18	1,43	1,47
5	2,0	0,09	0,19	0,37	0,49	1,99	1,57	1,59
6	2,5	0,13	0,21	0,39	0,63	1,86	2,17	2,16
7	3,0	0,34	0,68	0,81	0,97	2,14	3,43	3,41

Как видно из табл. 3.8.2.1. твердение цементов при  $n_s = 0,1$  и  $0,5$  сопровождается усадкой в течении суток, в дальнейшем коипенсируемой расширением. С увеличением величины сульфосиликатного модуля, линейное расширение увеличивается и принимает небольшие значения при  $n_s = 3,0$ . Основной рост превращения объёма наблюдается к семисуточному возрасту твердения цементов. К 28 суткам наблюдается незначительное увеличения расширения. Замеры, произведение через три месяца твердения цементных образцов, свидетельствуют о том, что величина линейного расширения не изменяется после 28 суток.

Результаты определения величины линейного расширения при твердении цементов на основе глины приведены в табл. 3.8.2.2..

Табл.3.8.2.2.

Линейное расширение, %

№	$n_s$	Время твердения						
		1 час	6 час	1 Сут.	3сут.	7 сут.	28 сут.	90 сут.
1	0,1	0,03	-0,09	-0,01	0,03	0,09	0,12	0,11
2	0,5	0,01	-0,06	-0,03	0,09	0,14	0,17	0,17
3	1,0	0	0,03	0,06	0,15	0,19	0,21	0,22
4	1,5	0	0,06	0,11	0,19	1,21	0,29	0,30
5	2,0	0,07	0,09	0,18	0,24	1,29	0,34	0,33
6	2,5	0,12	0,18	0,27	0,37	0,41	0,58	0,59
7	3,0	0,26	0,38	0,44	0,63	0,84	1,03	1,04

Твердение цементов при  $n_s$  0,1 и 0,5 в течение суток сопровождается усадкой, которая в дальнейшем компенсируется расширением. Линейное расширение увеличивается с ростом сульфосиликатного модуля и с временем твердения. К семисуточному возрасту формируется в основном расширенная структура, в 28 суточном возрасте происходит лишь незначительное приращение объема, которое содержится до трех месяцев.

Сравнивая кинетику линейного расширения при твердений цементов на основе золы и на основе глины, видно, что золосодержащие цементы характеризуются интенсивным расширением, при этом достигается более высокие значения величины линейного расширения.

Определений усилий самоупругения, возникаемых при твердении цементов как на основе золы, так и на основе глины, позволило установить, что при  $n_s = 0,1; 0,5$  они отсутствуют, при  $n_s = 1,0$  фиксируется незначительное самоупругение, которое с увеличением  $n_s$  растет. При  $n_s = 1,5$  цементы можно отнести к самоупругаемым марки 20, при  $n_s = 3$ , соответственно, марки 40.

### 3.8.3. Исследование физико-химических свойств гидратированных цементов.

Физико-химическое исследование гидратированных цементов проводили по двум направлениям. Это определение химически связанной воды при твердении цементов и анализ содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидратированных образцах.

Исследование кинетики связывания воды в процессе твердения цементов позволяет характеризовать их гидравлическую активность. С этой целью определяли содержание связанной воды при твердении цементов как на основе золы (табл. 3.8.3.1.) так и на основе глины (табл. 3.8.3.2.).

Из табл. 3.8.3.1. видно, что после затворения цемента водой начинается образования гидратов. Уже через час взаимодействия цементов с водой количество связанной воды составляет 2,3-6,4%. С течением времени твердения связывание воды усиливаются и достигает к 28 суточному возрасту 21,3-26,4%. В течение дальнейших двух месяцев эта величина увеличивается. С увеличением  $n_s$  связывание воды усиливается, что свидетельствует об образовании гидратов с большим количеством воды.

таблица 3.8.3.1.

Содержание связанной воды, %

Номер цемента	$n_s$	Время твердения						
		1 час	6 час	1 сут.	3сут.	7 сут.	28 сут.	90 сут.
1	0,1	3,1	4,2	8,8	12,0	18,1	21,2	21,5
2	0,5	2,3	5,8	9,0	12,3	18,6	22,8	22,2
3	1,0	3,9	6,7	9,4	12,8	18,9	24,1	24,8
4	1,5	4,6	7,4	10,1	13,6	19,0	24,7	25,3
5	2,0	5,6	8,1	10,3	13,9	19,3	24,9	25,8
6	2,5	5,8	9,3	10,8	14,1	19,7	25,1	26,0
7	3,0	6,4	10,6	11,0	14,7	20,0	26,4	27,6

Связывание воды при твердении цементов на основе глины происходит аналогично. Через час взаимодействия цемента с водой

количество связанной воды составляет 2,0-5,1%. С течением времени твердения, связывание воды интенсифицируется и достигает к 28 суточному возрасту 20,4-26,1%, к трехмесячному возрасту твердения, соответственно, 20,6-26,4%.

Сравнивая таблицы 3.8.3.1. и 3.8.3.2. видно, что твердение цементов на основе золы характеризуется более активным связыванием воды.

Табл. 3.8.3.2.

Содержание связанной воды, %

Номер цемента	$n_s$	Время твердения						
		1 час	6 час	1 сут.	3сут.	7 сут.	28 сут.	90 сут.
1	0,1	2,0	3,6	6,3	10,1	16,3	20,4	20,6
2	0,5	2,8	3,9	7,1	10,9	16,8	21,2	21,7
3	1,0	3,3	4,6	7,3	11,4	17,1	21,8	22,0
4	1,5	3,6	5,1	8,4	12,6	17,7	22,7	22,9
5	2,0	4,2	5,3	8,6	13,7	18,0	24,1	24,3
6	2,5	4,8	6,2	8,8	14,0	18,9	25,5	25,8
7	3,0	5,1	6,9	9,2	15,2	20,1	26,1	26,4

Определение химически связанной воды в гидратированных цементах свидетельствует об их высокой гидравлической активности. Уже в первые сутки начинаются интенсивное связывание воды. Степень гидратации с увеличением возраста твердения увеличивается и достигает в 28 суточном возрасте 64-98% в зависимости от  $n_s$ . Глубина гидратации составляет при этом 1,20-3,05.мкм.

Определение содержания  $\text{Ca(OH)}_2$  в гидратированных цементах, позволило определить возможность выщелачиваний при твердении сульфатсодержащих цементов. В табл. 3.8.3.3. приведены значения  $\text{Ca(OH)}_2$  образовавшегося при твердении цементов на основе золы.

таблица 3.8.3.3.

Содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидратированных цементах.

Номер цемента	$n_s$	Время твердения						
		1 час	6 час	1 Сут.	3сут.	7 сут.	28 сут.	90 сут.
1	0,1	0,9	1,2	1,7	2,3	3,6	3,9	4,1
2	0,5	0,4	0,9	1,2	1,6	1,9	2,3	2,7
3	1,0	0,3	0,7	1,0	1,4	1,7	2,1	2,4
4	1,5	0,1	0,1	0,3	0,5	0,5	0,8	0,8
5	2,0	-	-	0,2	0,4	0,3	0,1	0,1
6	2,5	-	-	-	0,1	0,1	0,2	0,1
7	3,0	-	-	-	-	-	-	-

Табличные данные свидетельствуют об уменьшении содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидратированных цементах с увеличением  $n_s$ . При  $n_s = 0,1$  содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидратированных цементах максимальна. Аналогично при  $n_s = 0,5, 1,0, 1,5$  уже в течении часа гидратации образуется портландит, содержание которого увеличивается во времени. При  $n_s = 2$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$  фиксируется лишь в суточном возрасте, при  $n_s = 2,5$  соответственно о связывании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в присутствии ангидрита  $\text{CaSO}_4$  с образованием гидросульфоалюминатов кальция.

## ВЫВОДЫ

1. Обоснована эффективность путей увеличения выпуска цемента, интенсифицируя процесса обжига клинкера, снижая его температуру, используя промышленные отходы, как основного компонента цементной сырьевой смеси и улучшение экологической проблемы.

2. Предложена технология получения клинкера с содержанием  $C_4A_3\bar{S}$  на основе ангренской каолиновой глины и золошлаков с содержанием  $C_4A_3\bar{S}$

3. Предлагаемая технология позволяет на основе запесоченного фосфогипса и ангренских золошлаков и запесоченных шлин получить сульфатсодержащие цементы с введением термообработанного фосфогипса при помолу клинкера, что снижает расход топлива на 10% и повышает производительность мельниц в 1,3 раза по сравнению с такими показателями цементов полученных по ранее разработанной технологии.

4. Впервые изучена возможность применения нейтрализованных и термообработанных фосфогипсов в качестве добавок сульфоалюминатно-белитовый клинкер, полученного при термическом разложении фосфогипса с целью получения сернистого газа и высокоактивных сульфатсодержащих цементов.

5. Впервые разработана энерго- и ресурсосберегающая технология, принципиально отличающаяся от прежних работ, так известных сульфоалюминатно- силикатных цементов разработанных в ТКТИ.

## Литература

1. И.А.Каримов «Узбекистан – устремленный в 21 век» - Т.,: «Узбекистан» 2000. 352 с.
2. В.А.Зайцев, В.И.Родин, А.А.Новиков и др.  
«Химическая промышленность» №1, 36,1974
3. П.Ф.Гордашевский, «Строительные материалы», № 12,24,1964 г
4. Н.Комагаускас, Л.Гудинавичите, сб. «Труды Вильнюсского НИИ строительных материалов», вып.1, Вильнюс, 1964г.
5. П.Ф.Гордашевский, «Труды республиканского НИИ местных строительных материалов», №26, 14, 1963 г.
6. П.П.Будников, «Гипс, его исследование и применение», Госхимиздат, 1943.
7. С.И.Рояк, И.И Гершман, журнал «Химическая промышленность», № 5,6,1933.
8. И.И Гершман, «Гипс и фосфогипс», труды НИУНФ, вып. 101, Гщсхимиздат, 1933.
9. П.Ф.Гордашевский, И.И.Бройдо, М.М.Столовицкая, «Строительные материалы» , № 7, 1962.
10. В.И.Березовский, «Ангидритовый цемент из фосфогипса», «Беларусь», Минск, 1964.
11. П.Ф.Гордашевский, В.В.Иваницкий, «Строительныу материалы», № 8, 1971.
12. Г.И.Григорян, С.С.Карахнян, Л.Г.Башнова «Армянский химический журнал», 22, №19,1969
13. Г.И.Григорян, С.С.Карахнян, Л.Г.Башнова «Армянский химический журнал», 23, №10,1970
14. Г.И.Григорян, С.С.Карахнян, Л.Г.Башнова, авторское свидетельство СССР, Кл.80 в 6/01 (соч.в), № 2456306 заявл. 15.04.17.опубл.22.10.69

15. М.А.Ахмедов, К.Э.Саркисян, П.Ф.Гордашевский, В.В.Иваницкий. «Строительство и архитектура Узбекистана», № 7, 1975.
16. С.Б.Ломовцова, С.А.Никитина, М.А.Бурматов, сб. «5-я научно-техническая конференция Уральского политехнического института, 1956, Тезисы докладов секции хим.-технологич. Фак. Вып.№, Свердловск, 1976.
17. Б.И.Врублевский, Ю.Ф.Комар «Изб.высш.учебных заведений», «Строительство и архитектура» № 8, 1975
18. Т.А.Рагозина, Н.А.Ахмедов «Узбекский химический журнал», №4, 1962.
19. Н.А.Ахмедов, Т.А.Рагозина, «Вопросы использования материального и растительного сырья Средней Азии», Издательство АН Узбекистана, Ташкент, 1962.
20. А.Ахмедов, Т.А.Рагозина, «Узбекский химический журнал», №1, 1963.
21. В.Волков, Н.Табакова, Т.Нунева «Строительные материалы и силикатная промышленность», 10, № 4, 1969
- 22.. В.Д.Аникеев и др. «Цемент» № 3, 1964.
23. П.П.Будников, Л.А.Кройчук, «Х- Всесоюз.химич. об-ства им.Д.И.Менделеева», 10, № 5, 1965.
24. Л.А.Кукина, Т.Н.Кешимян, В.Г.Савельев, «Труды МХТН им. Д.И.Менделеева», вып. 68, 1971.
25. Ю.М.Бутт, «Технология цемента и других вяжущих материалов», Промстройиздат, Москва, 1949.
26. П.С.Канцепольский, М.А.Ахмедов и др. «Строительство и архитектура Узбекистана» № 5, 7, 1972.
27. Г.Багачев. «Строительные материалы и силикатная промышленность», №9,3, 1972.
28. К.Мураками. У-международный конгресс по химии цемента. Москва, Стройиздат, 1973.

29. А.М.Дубовицкий, А.И.Терешевский. «Технология минеральных удобрений». Госхимиздат, Москва, 1947.
30. Г.Хвалибург «Pizemysecheiczuy» № 4, 174, 1966
31. Е.П.Парфенов, Л.И. Раздорских, В.И.Дегтева. «Тезисы докладов IХ Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений», 1, Пермь, 197.
32. Д.Я.Итктна, М.Г.Пастухова. «Труды НИУИФ» вып. 160, Москва, 1958.
33. Ю.И.Бернацкий, В.А.Найденова. «Труды НИУИФ», вып. 160. Госхимиздат, Москва, 1960.
34. Л.М.Раздорских, В.И.Дегтева, Л.Н.Колесникова и др. «Тезисы докладов IХ Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений», 1, 1974.
35. С.И. Вольфович , А.И.Логинова «Гипс и фосфогипс», Труды вып. 101, Госхимиздат, Москва, 1963.
36. Р.З.Симиловская, З.В.Водаинская, З.Ф.Коротова. «Гипс и фосфогипс». Труды НИУИФ, вып. 160, 47, Москва, 1958.
37. В.Гатт, М.А.Смит У1- Международный конгресс по химии цемента 1, Стройиздат, Москва, 1976.
38. Пащенко А.А., Сербин В.П. Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев, Вища школа, 1985, 439 с.
39. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс, Ташкент, ФАН, 1980, 172 с.
40. Атакузиев Т.А. Физико-химическое исследование сульфатсодержащих цементов и разработка низкотемпературной технологии их получения – Ташкент, ФАН, 1983, 127 с.
41. Киселев А.В., Гальперина Т.Я., Агеенко В.Е., Аллилуева Е.И., Семячнина Н.А. Использование отходов производства - важный фактор экономии ресурсов и охрана природы. В ж. Цемент, №9, 1985, С.8.

42. Шарипов Т.Я., Нудельман Б.И. Особенности спекания клинкера на сырьевых смесей, содержащих топливные зола шлаки-В ж. Цемент №2, 1985, с.12-13.
43. Кравченко И.В., Ковалева И. Е. Авт. свид. 576751.-Бюллетень изобретений, 1979, №2.
44. Кравченко И. В., Ковалева И. Е. Горбачевич И. Д., Жарко В. И. Дополнительное питание вращающихся печей – эффективный способ повышения их производительности-В ж. Цемент, №2, 1979.
45. Боженков Н. И. комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов. Л.-М., Госстрой издат, 1963
46. Кравченко И. В., Ковалева И. Е., Долбидова И. Б., Абрамова Н. Ф. Снижение расхода тепла на обжиг клинкера при использовании расходов ТЭС-В ж. Цемент, №10, 1984, с.20-21.
47. Болдырев А.С., Хохлов В.К. Пути экономии топлива в цементной промышленности – М., Стройиздат, 1983, 87 с.
48. Козлова В. К., Овчаренко Г. И. Минералогический состав цементов, получаемых на основе отходов производства-В ж. Цемент №8, 1985, с.4-5.
49. Сапожникова Н.И., Шейкина Т.Ю., Кожеватова В.М. Использование золошлаковых отходов Ангренской ГРЭС в качестве корректирующего компонента цементной сырьевой смеси – В сб. «Труды ВНИИ цементной промышленности». 1983, №68, с. 105-107.
50. Рагозина Т.А. ЖПХ. Т.30, №11, 1957, с.1682.
51. Будников П.П., Кузнецова И.П. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. XXXVI, М., 1961, с.129.
52. Окорочков С.Д., Голышко-Вольфсон С.Л., Яркина Т.Н., Чепик С.А.// ЖПХ, 35, №2, 1962, с.256.