Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Р. Э. СИМАНОВСКАЯ и С. Я. ШПУНТ

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 17 XI 1954)

В настоящей работе кратко излагаются результаты изучения влияния фосфатов на процесс разложения основного компонента портландцементной шихты, на процесс образования клинкерных минералов и на качество цемента (Р. Э. Симановская), а также результаты физико-химических исследований в области установления диаграмм плавкости ряда систем в присутствии фосфатов (С. Я. Шпунт)*.

О вредном влиянии фосфатов на качество портландцемента имеются упоминания в работах С. Д. Окорокова ([1]), Ю. М. Бутта ([2]) и других исследователей; С. Д. Макашев ([3]) считает пятиокись фосфора замедлителем процесса образования клинкерных минералов; Н. А. Торопов, А. И. Борисенко и П. В. Широкова ([4]) нашли, что в системе $3CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot P_2O_5$ при 1450° при определенных концентрациях трехкальциевого фосфата наблюдается распад трехкальциевого силиката; Л. Д. Ершов ([5]) обращает внимание на то, что содержание P_2O_5 в портландцементе 0,2—0,3% делает его высокопрочным, большее же количество P_2O_5 ведет к снижению прочности, а затем к полному разрушению цементных образцов.

Исследовалась портландцементная шихта, состоявшая из смеси прокаленного при 750—800° фосфатизированного гипса**, чернобурой глины Подольского месторождения, высококремнеземистой корректирующей добавки и металлургического кокса, служащего восстановителем. Шихта характеризовалась коэффициентом насыщения к.н. =0,70—93***; силикатным модулем $n = 2{,}0—2{,}1$; глиноземным модулем $p = 1{,}3—1{,}4$. Содержание пятиокиси фосфора в шихте составляло 1,5%, в клинкере 3% P_2O_5.

Влияние пятиокиси фосфора на процесс разложения сульфата кальция. Исходя из суммарной реакции разложения сульфата кальция в присутствии восстановителя $2CaSO_4 + C = 2CaO + CO_2$, мы должны получить содержание углерода в фосфатизированной шихте 0,5 моля С на 1 моль $CaSO_4$ шихты. Но присутствие в шихте таких компонентов, как P_2O_5, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, а также колебания состава газовой фазы в условиях практического ведения процесса приводят к тому, что в каждом конкретном случае оптимальная норма углерода должна быть определена экспериментальным путем.

---

* В экспериментальной работе принимали участие З. В. Водзинская и З. И. Кокина.

** В дальнейшем прокаленный фосфатизированный гипс будем называть фосфатизированным ангидритом, а шихту, изготовленную на нем, фосфатизированной шихтой.

*** к. н.— коэффициент насыщения кремнезема известью — характеризует предполагаемые соотношения трехкальциевого и двухкальциевого силиката (C_3S и C_2S) в клинкере.

Установлено, что содержание углерода в фосфатизированной шихте должно соответствовать 120—130% условной стехиометрической нормы, согласно приведенному уравнению; при этом обжиг следует вести в слабо окислительной среде, близкой к нейтральной.

Кривые разложения сульфата кальция из шихты, содержащей пятиокись фосфора в количествах 1,5 и 7,5% (в клинкере около 3 и 15% P_2O_5), с очевидностью показывают, что фосфаты не оказывают влияния на диссоциацию сульфата кальция (см. рис. 1). Продукты разложения представляют собою спеки. На стадии процесса разложения действие фосфатов обнаруживается лишь в том случае, если обжиг шихты проходит по каким-либо причинам в отсутствие восстановителя или при его недостатке. В этих условиях обжига шихта преждевременно плавится, что при работе в промышленной печи приводит к образованию колец, сваров, настылей.

Таблица 1

Содерж. кокса в фосфатизир. шихте в %	Т-ра плавления или спекания в °С	Состояние продуктов обжига
0,0	1300	Расплав
2,0	1350	»
3,2	1450	»
4,0	1450	Частично расплав

Физико-химические исследования в области установления части диаграммы плавкости системы химически чистых $CaSO_4$ — CaO показали, что температура плавления смесей, содержащих CaO от 12 до 40%, составляет 1360—1380°. В системе $CaSO_4$ — CaO некоторые смеси в присутствии 2% P_2O_5 обнаруживают тенденцию к снижению температуры плавления до 1300°.

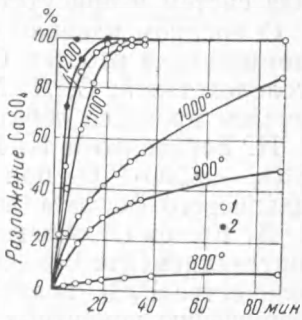


Рис. 1. Разложение сульфата кальция из фосфатизированной шихты. *1* — 3% P_2O_5 в клинкере, *2* — 15% P_2O_5 в клинкере

В системе фосфатизированный ангидрит — фосфатизированная известь, где на протекающие процессы оказывают влияние, кроме пятиокиси фосфора, другие примеси, содержащиеся в фосфатизированном ангидрите (SiO_2, R_2O_3), температура плавления при содержании CaO от 12 до 40% остается равной 1270°. Температура плавления смесей с более высокими концентрациями CaO резко повышается. В системе химически чистых $CaSO_4$ — CaS смеси при температурах 700—1200° не плавятся. Смесь фосфатизированного ангидрита, содержащего 1,8% P_2O_5, с 2,2% кокса плавится, так же как и фосфатизированный ангидрит без кокса, при температуре 1270°. При увеличении содержания кокса до 3,2% температура плавления повышается до 1420°, при более высоком содержании кокса плавления смесей не наблюдается *. Температуры плавления портландцементной фосфатизированной шихты (3% P_2O_5 в клинкере), содержащей разные количества кокса, представлены в табл. 1 (к. н. шихты 0,80; продолжительность обжига 5 мин.).

Еще более резко сказывается влияние фосфатов (3% P_2O_5 в клинкере) на температуру плавления безуглеродной фосфатизированной шихты при обжиге ее в слабоокислительной атмосфере (0,5% O_2). Продукты обжига такой шихты, полученные при температуре 1170°, в значительной степени находятся в состоянии расплава, в то время как продукты обжига ангидритовой безуглеродной шихты, полученные при более высокой температуре, около 1200°, в этих же условиях газовой фазы представляют собой слегка спекшийся материал. Ангидри-

* Все опыты проводились в токе очищенного азота.

товая безуглеродная шихта при добавке к ней соответствующего количества фосфатов ведет себя при обжиге аналогично безуглеродной фосфатизированной шихте.

Приведенные данные показывают чувствительность процесса обжига фосфатизированной шихты в стадии разложения к повышению концентрации кислорода в газовой фазе. В этом случае преждевременно выгорает кокс, количество сульфата кальция значительно возрастает в связи с идущей побочной реакцией окисления сульфида в сульфат, что содействует образованию избыточного количества жидкой фазы на первой стадии процесса. Первичный и вторичный сульфат кальция, попадая в спекающийся клинкер, не поддаются термической диссоциации, вследствие чего степень разложения фосфатизированного ангидрита низка. Если же обжиг фосфатизированной шихты вести при соблюдении основных установленных требований к содержанию углерода в шихте, к степени окислительности газовой фазы, к температуре обжига и др., то диссоциация сульфата кальция будет проходить практически полностью (см. рис. 1).

Таблица 2

Известьсодержащий компонент	P_2O_5 в клинкере в %	Т-ра обжига в °С	CaO свободн. в клинкере в %
Углекислый кальций	Отс.	1200	8,0
		1300	0,3
		1400	0,5
		1450	0,5
Углекислый кальций	3,0	1200	10,6
		1300	6,1
		1400	6,6
		1450	5,2
Сернокислый кальций	Отс.	1200	10,0
		1300	4,8
		1400	2,1
		1450	0,8
Сернокислый кальций	3,0	1300	6,5
		1400	5,9
		1450	5,8
Фосфатизированный ангидрит	3,0	1200	10,2
		1300	8,1
		1400	6,3
		1450	5,7

Примечание. Во всех опытах шихта характеризовалась к. н. = 0,91, силикатным модулем 2,0—2,1; глиноземным модулем 1,3—1,4.

Влияние пятиокиси фосфора на образование клинкерных минералов. При обжиге высоконасыщенных известью сырьевых смесей, содержащих пятиокись фосфора, значительное количество окиси кальция остается в клинкере в свободном виде, что влияет на качество цемента. Во всех опытах, поставленных на фосфоангидритовой шихте, характеризующейся коэффициентом насыщения, превышающим 0,85, полученные образцы цемента были либо очень слабы либо разрушались вследствие резкого непостоянства объема. Аналогично проходил процесс образования клинкерных минералов при обжиге шихты с к. н. выше 0,85, приготовленной на известняке или на ангидрите с добавкой трикальцийфосфата (табл. 2).

Кривая усвоения окиси кальция (см. рис. 2) отражает закономерную связь между к. н. обжигаемой шихты и содержанием в клинкере свободной окиси кальция и показывает, что для получения портландцемента из сырьевых материалов, содержащих фосфаты, рабочая шихта должна характеризоваться ограниченной областью соотношений C_3S и C_2S. По данным микроскопического анализа, в результате обжига фосфатизированной шихты установленного оптимального состава получается клинкер, состоящий из отчетливо выкристаллизованных минералов обычного портландцемента.

Влияние пятиокиси фосфора (3% P_2O_5 в клинкере) на качество цемента. Цемент, полученный из фосфатизированной шихты (к. н. = 0,80—0,83), был подвергнут физико-механическим испытаниям в малых образцах. Для сравнения таким же методом были испытаны образцы цемента, полученные в лабораторных условиях из шихты на углекислом кальции (к. н. = 0,91), и цемент завода «Красный

Октябрь», отвечающий по механической прочности марке стандарта 500. Как видно из рис. 3, результаты этих испытаний положительны. Образцы цемента, содержащие 3% P_2O_5, испытывались дополнительно после 3-летнего хранения в воде и оказалось, что прочность их несколько повысилась по сравнению с образцами 28-дневного и 3-месячного хранения.

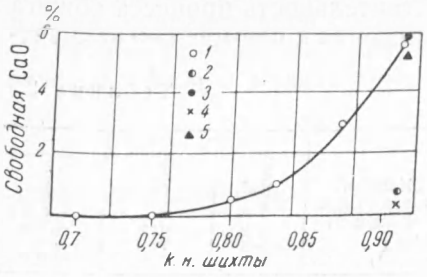


Рис. 2. Усвоение окиси кальция в зависимости от к. н. шихты. Обжиг при температуре 1450°. *1* — шихта фосфатизированная; *2* — шихта на $CaSO_4$; *3* — шихта на $CaSO_4 + 3CaO \cdot P_2O_5$; *4* — шихта на $CaCO_3$; *5* — шихта на $CaCO_3 + 3CaO \cdot P_2O_5$

Полученные в лабораторных условиях данные проверены опытами, проведенными авторами статьи в горизонтальной 7-метровой вращающейся печи, работающей по принципу противотока. В определенных условиях технологического режима из фосфатизированной шихты получено несколько тонн портландцемента, характеризующегося по механической прочности маркой стандарта 400—500. Полузаводские опыты полностью подтвердили, что присутствие фосфатов кальция в сырьевых материалах не тормозит процесса диссоциации $CaSO_4$ из цементной фосфатизированной шихты, не препятствует получению качественного портландцемента, но требует определенного состава шихты в отношении предполагаемого содержания в клинкере трехкальциевого и двухкальциевого силиката.

Все же факты, приведенные в (5), о потере прочности и разрушении цементных образцов, содержащих P_2O_5 в количестве 1—2%, закономерны. Причину разрушения образцов следует, однако, отнести не за счет содержания пятиокиси фосфора, как это утверждает автор (5), а за счет свободной окиси кальция, оставшейся в образцах клинкера в значительном количестве, так как опыты по влиянию фосфатов велись на шихте, характеризующейся высоким коэффициентом насыщения.

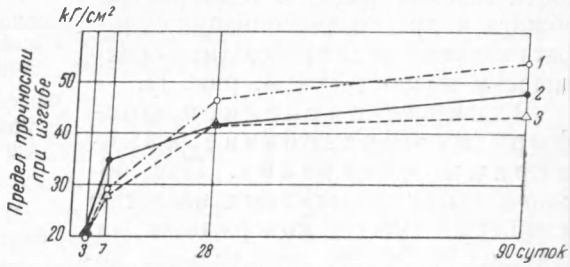


Рис. 3. Механическая прочность портландцемента при водном хранении. *1* — портландцемент на фосфатизированной шихте; *2* — на шихте из $CaCO_3$; *3* — портландцемент завода «Красный Октябрь» марки 500

Результаты исследования открывают возможность широкого применения в производстве портландцемента сырьевых материалов, загрязненных фосфатами.

Научный институт
по удобрениям и инсектофунгисидам
им. Я. В. Самойлова

Поступило
9 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Юнг (ред.), Технология вяжущих веществ, 1947. [2] Ю. М. Бутт, Технология цемента и других вяжущих материалов, 1949. [3] С. Д. Макашев, Цемент, № 4, 3 (1950). [4] Н. А. Торопов, А. И. Борисенко, П. В. Широкова, ДАН, **92**, № 5 (1953). [5] Л. Д. Ершов, Высокопрочные цементы, 1952.