

Михеенков М. А., канд. тех. наук, Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н. Ельцина

## ВЛИЯНИЕ ПРЕССОВАНИЯ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ НА СНИЖЕНИЕ ЭНЕРГОЗАТРАТ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА



Mikheenkov, M. A., Cand. Eng. Sc., Ural Federal University named after the First President of Russia  
B. N. Yeltsin

## INFLUENCE OF COMPACTING RAW MIX ON REDUCTION OF POWER CONSUMPTION FOR CEMENT PRODUCTION

### Аннотация

Представлены результаты изучения влияния прессования на снижение энергозатрат при производстве цемента, приведены результаты эксплуатации опытно-промышленного участка по производству искусственного гипсового камня методом прессования.

**Ключевые слова:** цемент; энергозатраты; прессование.

Наши исследования посвящены влиянию прессования на физико-механические свойства вяжущих веществ, которые основаны на достижениях механохимии в области активации кристаллических материалов с целью повышения их реакционной способности и базируются, в основном, на работах академика В. В. Болдырева.

До последнего времени исследователи полагали, что активация силикатных материалов путем их тонкого помола до высоких удельных поверхностей повышает их реакционную способность. В ряде работ В. В. Болдырева [1, 2, 3, 4] указывается, что повышение реакционной способности в большей степени связано с изменением не дисперсионного состава, а внутренней энергии активированного материала. Применительно к вяжущим материалам это положение имеет решающее значение, поскольку увеличение удельной поверхности вяжущих материалов приводит к увеличению их водопотребности и, в конечном счете, к снижению прочности. Особенно данное положение важно для гипсовых вяжущих.

Повышение реакционной способности вяжущих материалов связано с увеличением количества и изменением типа дефектов в их кристаллической решетке [5, 6, 7], образующихся, в основном, в результате механического воздействия [8]. Эти дефекты приводят к изменению запаса свободной энергии за счет как энтальпийного, так и энтропийного факторов, которое может быть определено через понятие активности  $A_T^x$ , введенное Г. Хюттингом [9],

$$\Delta A_T^x = \Delta G_T^x - \Delta G_T, \quad (1)$$

### Abstract

The results of studying the influence provided by compacting on the reduction of power consumption for cement production, presented are the results of operation of the site for the production of synthetic gypsum by method of compaction.

**Key words:** cement; power consumption; compacting.

Our investigations are focused on the effects provided by compacting on the physico-mechanical properties of binding materials. They are based on mechanochemistry achievements in the field of crystalline materials activation with a goal of increasing their reactivity, and mainly based on the works of the academician V. V. Boldyrev.

Until recently, researchers believed that the activation of silicate materials by their fine grinding to high specific surface area increases their reactivity. A number of studies by V. V. Boldyrev [1, 2, 3, 4] indicated that increase in reactivity is rather based on the internal energy of the material being activated, than on the change in the particle size distribution. With respect to the binding materials, this provision is crucial, since an increase in specific surface area of binding materials leads to the increase of their water demand and, finally, decrease of their strength. This provision is particularly important for gypsum-based binding materials.

Increase of reactivity of binding materials due to the increase in quantity and change in the type of defects in their crystal lattice [5, 6, 7] is formed mainly as a result of mechanical action [8]. These defects lead to a change in free energy reserve due to both, enthalpy and entropy factors, which can be determined through the concept of activity, introduced by G. Hutting [9],

$$\Delta A_T^x = \Delta G_T^x - \Delta G_T, \quad (1)$$

where  $\Delta G_T^x$  — free energy of activated material,  $\Delta G_T$  — free energy of non-activated material,  $\Delta A_T^x$  — activity of the material. As can be seen from the formula, activity has the same dimension as of free energy. Activity coefficient



где  $\Delta G_T^x$  — свободная энергия активированного материала,  $\Delta G_T$  — свободная энергия неактивированного материала,  $\Delta A_T^x$  — активность материала. Как видно из приведенной формулы, активность имеет размерность, такую же, как и свободная энергия. Более наглядным показателем степени активности материала может являться коэффициент активности, равный

$$K_A = \frac{(\Delta G_T^x - \Delta G_T)}{\Delta G_T} 100\%. \quad (2)$$

В ряде источников приводятся данные, подтверждающие изменение свободной энергии и реакционной способности механически обработанных кристаллических веществ, сводящиеся к определению термических эффектов на кривых ДТГА и иногда типов дефектов, возникающих при обработке.

В исследованиях [10, 11, 12] изменение свободной энергии определяется путем измерения площади пиков эндоэффектов на дифференциальной кривой термограмм, соответствующих отжигу дефектов, образовавшихся в кристаллической решетке твердого тела в результате механической обработки.

Согласно исследованиям [13, 14], изменение запаса внутренней энергии проявляется в выделении дополнительного тепла либо в смещении точки фазового превращения в сторону низких температур.

В работе [15] приводятся данные по влиянию различных видов механической обработки на термический распад перхлората аммония. Статическое прессование при 20 МПа приводит к смещению экзопика, соответствующего превращению ромбической модификации в кубическую, с 240 до 850 °С, а эндопик, соответствующий термическому разложению, смещается в сторону более низких температур (с 330 до 310 °С).

В соответствии с первым и вторым законами термодинамики, работу, затраченную на получение любого минерального вяжущего вещества, можно выразить общим выражением

$$\delta A = TdS - dU - PdV, \quad (3)$$

где  $\delta A$  — работа, затраченная на получение минерального вяжущего вещества;  $T$  — температура;  $dS$  — изменение энтропии;  $dU$  — изменение внутренней энергии;  $P$  — давление;  $dV$  — изменение объема.

Исходя из данного выражения, работу, затраченную на получение минеральных вяжущих веществ, можно уменьшить за счет увеличения вклада механической энергии ( $PdV$ ) и внутренней энергии системы ( $dU$ ). Поскольку кристаллические материалы являются конденсированными системами и у них при прессовании  $dV \rightarrow 0$ , то и вклад механической энергии тоже  $\rightarrow 0$ . Следовательно, общую работу, затраченную на получение минеральных вяжущих веществ, можно уменьшить только за счет увеличения внутренней энергии.

can be used as a more demonstrative index of the activity of the material, calculated as

$$K_A = \frac{(\Delta G_T^x - \Delta G_T)}{\Delta G_T} 100\%. \quad (2)$$

Information confirming the changes in free energy and reactivity of mechanically treated crystalline substances are provided in several sources. Generally, such information comes to determination of the thermal effects on differential curves of thermo-gravimetric analysis, and sometimes the types of defects caused by the treatment.

In the research works [10, 11, 12], changes in free energy are defined by means of measuring the peak areas of endothermal effects on a differential thermograph curve corresponding to annealing of defects being formed in a crystal lattice of a solid matter as a result of mechanical treatment.

In accordance with the works [13, 14], changes in reserve of the internal energy are exerted in the release of additional heat, or in a shift of phase transformation to lower temperatures.

The source [15] provides data on the influence of different mechanical treatment methods onto the thermal disintegration of ammonium perchlorate. Static compacting at 20 MPa results in a shift of the exothermal peak leading to a transition of the orthorhombic modification into a cubic one from 240 to 850 °C, and the endothermic peak corresponding to a thermal disintegration, shifts to lower temperatures (from 330 to 310 °C).

In accordance with the first and second laws of thermodynamics, the work done to produce any mineral binding material, can be expressed with the following formula

$$\delta A = TdS - dU - PdV, \quad (3)$$

where  $\delta A$  — work done to produce mineral binding material;  $T$  — temperature;  $dS$  — entropy change;  $dU$  — internal energy change;  $P$  — pressure;  $dV$  — volume change.

On the basis of this formula, the work done to produce mineral binding materials can be reduced by increasing the contribution of mechanical energy ( $PdV$ ) and internal energy of the system ( $dU$ ). As crystalline materials are condensed systems, their  $dV \rightarrow 0$  when being compacted, and respectively the contribution of mechanical energy also  $\rightarrow 0$ . Therefore, the total work done to produce mineral binding materials can be reduced by increasing the internal energy only.

After we had established that compacting calcium sulfate dehydrate before thermal treatment leads to a shift of endothermic effects peak when gypsum dehydrate is transformed to hemihydrate [16], it becomes possible to determine the absolute value of the internal energy supply change through the shift of the temperatures of endothermic effect. When standard values of enthalpy and entropy are equally taken, the value is expressed as follows:



После того как нами было установлено, что прессование дигидрата сульфата кальция перед термической обработкой приводит к смещению пиков эндоэффектов при переводе гипса дигидрата в полугидрат [16], по смещению температуры эндоэффектов было определено абсолютное значение изменения запаса внутренней энергии, которое при допущении равенства стандартных значений энтальпии и энтропии выглядит следующим образом:

$$\Delta U = \int_{298}^{T_1} \Delta C_{p1} dT - \int_{298}^{T_2} \Delta C_{p2} dT + \Delta S_{298}^0 (T_2 - T_1) + T_2 \int_{298}^{T_2} (\Delta C_{p2} dT / T_2) - T_1 \int_{298}^{T_1} (\Delta C_{p1} dT / T_1) \quad (4)$$

где  $\Delta U$  — изменение внутренней энергии от прессования;  $\Delta C_{p1}$ ,  $\Delta C_{p2}$  — удельные теплоемкости соответственно непрессованного и прессованного материалов;  $\Delta S_{298}^0$  — стандартная энтропия материала;  $T_2$ ,  $T_1$  — температуры начала какого-либо физико-химического процесса, например начала спекания сырьевой смеси прессованного и непрессованного материала.

Как следует из выражения (4), внутренняя энергия при прессовании может изменяться за счет как энтропийного, так и энтальпийного факторов. В случае увеличения энтальпийного фактора увеличивается степень кристалличности минералов сырьевой смеси, что приводит к повышению температуры протекания твердофазных реакций, например температуры начала спекания сырьевой смеси. При увеличении же энтропийного фактора увеличивается степень дефектности минералов сырьевой смеси, что приводит к снижению температуры протекания твердофазных реакций. Следовательно, сырьевую смесь перед обжигом следует прессовать при давлениях, обеспечивающих наибольшую степень дефектности минералов сырьевой смеси.

Сырьевые смеси для получения цементов имеют полиминеральный состав, и вследствие различия прочностей минералов они не имеют ярко выраженных зон повышенной кристалличности и дефектности. Степень кристалличности можно определить по данным рентгенофазового анализа (РФА) по известной методике:

$$K = \frac{I_x \cdot 100}{U_x} / \frac{I_0}{U_0}, \quad (5)$$

где  $K$  — степень кристалличности, %;  $I_0$  — интенсивность рефлексов эталонной (необработанной) пробы;  $U_0$  — основание линии рефлекса эталона;  $U_x$  — основание линии рефлекса обработанной пробы;  $I_x$  — интенсивность рефлексов обработанной пробы.

На рис. 1 приведены данные по степени кристалличности основных минералов сырьевой смеси для приготовления портландцемента в зависимости от давления прессования.

Таким образом, кальцит и кварц как более прочные минералы имеют одну зону повышенной кристалличности, а галлуазит — две. Как было установлено

$$\Delta U = \int_{298}^{T_1} \Delta C_{p1} dT - \int_{298}^{T_2} \Delta C_{p2} dT + \Delta S_{298}^0 (T_2 - T_1) + T_2 \int_{298}^{T_2} (\Delta C_{p2} dT / T_2) - T_1 \int_{298}^{T_1} (\Delta C_{p1} dT / T_1) \quad (4)$$

where  $\Delta U$  — change of internal energy caused by compacting;  $\Delta C_{p1}$ ,  $\Delta C_{p2}$  — specific heat capacities of non-compacted and compacted materials respectively;  $\Delta S_{298}^0$  — standard entropy of material;  $T_2$ ,  $T_1$  — temperature of the start of a certain physico-chemical process, for example, the start of clinkering of compacted and non-compacted material.

As it follows from the expression (4), the internal energy can change due to both entropy and enthalpy factors when being compacted. In case the enthalpy factor increases, the crystallinity degree of minerals composing the raw material mixture increases, which leads to the increase of temperature of solid-phase reactions, for example, the temperature at the start of the raw material mixture clinkering. When the entropy factor increases, the quantity of defects in minerals of the raw material mixture increases, and this leads to the decrease of solid-phase reactions temperature. Therefore, raw material mixture before clinkering should be compacted at pressure ensuring the maximal rate of defects in minerals content of the raw material mixture.

Raw mixture for cement production have a poly-mineral composition, and no strongly marked zones of increased crystallinity or defect structure, due to the difference in the minerals strength. The degree of crystallinity can be detected based on the data of X-ray phase analysis, according to a known method:

$$K = \frac{I_x \cdot 100}{U_x} / \frac{I_0}{U_0}, \quad (5)$$

where  $K$  — degree of crystallinity, %;  $I_0$  — reflex intensity of the reference (untreated) sample;  $U_0$  — reference reflex baseline;  $U_x$  — reflex baseline of the treated sample;  $I_x$  — reflex intensity of the treated sample.

Fig. 1 demonstrates the data on degree of crystallinity of main minerals of the raw mixture for the production of Portland cement as a function of compacting pressure.

Thus, calcite and quartz being minerals with higher strength, have one zone of increased crystallinity, and two zones for halloysite. As we found earlier, decrease in the degree of crystallinity is caused by accumulation of defects in a crystalline lattice with the increase of compacting pressure. When compacting pressure exceeds strength of crystalline structure, its destruction takes place. Because defects of the crystalline lattice are centres for stress concentration, destruction process goes along the defects and accompanied with a drastic decrease in their quantity. After destruction of crystals, degree of the crystals crystallinity drastically increases. Based on the data provided earlier, it is reasonable to carry out compacting of the raw mixture for production of Portland cement at a pressure of 150 MPa, because at this pressure a zone of increased defects is observed in all minerals. Therefore, compacting at this pressure should lead to decrease of the clinkering temperature of the raw mixture.



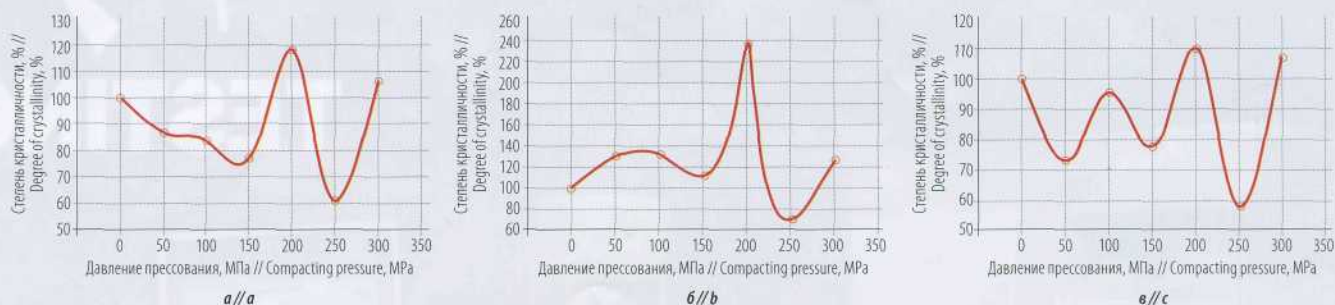


Рис. 1. Степень кристалличности основных минералов сырьевой смеси для приготовления портландцемента в зависимости от давления прессования: а — кальцит; б — кварц; в — галлуазит

Fig. 1. Degree of crystallinity of main minerals of the raw mixture for the production of Portland cement as a function of compacting pressure: a — calcite; b — quartz; c — halloysite

нами ранее, уменьшение степени кристалличности связано с накоплением дефектов в кристаллической решетке при увеличении давления прессования. При превышении же давления прессования прочности кристаллов происходит разрушение кристаллов. Поскольку дефекты кристаллической решетки являются концентраторами напряжений, разрушение происходит по дефектам и сопровождается резким уменьшением их количества. После разрушения кристаллов происходит резкое увеличение степени кристалличности кристаллов. Исходя из приведенных данных, сырьевую смесь для получения портландцемента целесообразно прессовать при давлении 150 МПа, так как при этом давлении у всех минералов наблюдается зона повышенной дефектности, следовательно, прессование при этом давлении должно привести к снижению температуры обжига сырьевой смеси.

Между тем результаты экспериментальных исследований показали, что это не совсем так, поскольку, помимо формирования в кристаллах сырьевой смеси зон дефектности и кристалличности, на процесс влияет и ряд других факторов, приводящих к монотонному снижению температуры обжига при увеличении давления прессования. В работе Т. В. Кузнецовой [17] показано, что синтез алюминатных и сульфоалюминатных цементов протекает при более низких температурах, чем получение портландцемента и без образования жидкой фазы. Синтез минералов лимитируют процессы диффузии твердофазных реакций. Прессование сырьевой смеси при высоких давлениях обеспечивает разрушение ее частиц при одновременном их сближении вплоть до установления межатомарных связей и облегчает протекание процессов диффузии при обжиге. Суммарно все эти факторы обеспечивают монотонное снижение температуры обжига при увеличении давления прессования сырьевой смеси.

Из-за низкой температуры образования и высоких физико-механических свойств нами в первую очередь изучалось влияние прессования на синтез сульфоалюминатных цементов состава  $C_3A_3C\bar{S}$ . При проведении данной работы обжигу подвергалась сырьевая смесь, рассчитанная по модульным характеристикам на получение заданного минералогического

Meanwhile, the results of the experimental studies showed that this is not exactly so, because the process is not only influenced by formation of defects and crystalline zones in crystals of the raw mixture, but also by several other factors which lead to a steady decrease of clinkering temperature while the compacting pressure increases. As shown in the work of T. V. Kuznetsova [17], synthesis of aluminate and sulfoaluminate cements proceeds at lower temperatures than the synthesis of Portland cement, without the formation of a liquid phase. Synthesis of minerals is limited by diffusion processes of solid-state reactions. Compacting of the raw mixture at high pressure ensures the destruction of its particles as well as their simultaneous approach, to the extent of interatomic bonds formation, and facilitates the progress of diffusion processes during the clinkering. All these factors together ensure the monotonic decrease in clinkering temperature, with increasing compaction pressure of the raw mixture.

Due to low formation temperature and high physical-and-mechanical performance, we first studied the effects of compacting on the synthesis of sulfoaluminate cements with the composition  $C_3A_3C\bar{S}$ . In the course of the work, a raw mixture composition which had been calculated by modular parameters with a purpose of obtaining a preset content of minerals, underwent clinkering. Based on the availability of raw material components in the region where production of artificial raw brick is launched, and conditions of the raw mixture compacting, as the lime component is considered only as an inspirational metallurgical lime consisting mainly of calcium oxide with activity of 85–90 %, apart from this, technical alumina and phosphogypsum were used. The technology of preparation of the raw mixture before clinkering was based on the accepted technology for the production of artificial gypsum brick (AGB) by compacting. The raw mixture was prepared based on calculated modular parameters, and mixed under natural moisture content. Because of the exothermic reaction, the raw mixture was heated up, and all the free water was bonded into crystalhydrates due to formation of calcium hydroxide. After cooling, water was added to the mixture necessarily to reach the optimal value for compacting, and the raw mixture was compacted at the pressure of 0, 100, 200 and 300 MPa. Burning of the compacted raw mixture was carried out at temperatures of 700, 900, 1100 and 1300 °C. The obtained samples were studied applying X-ray phase analysis.





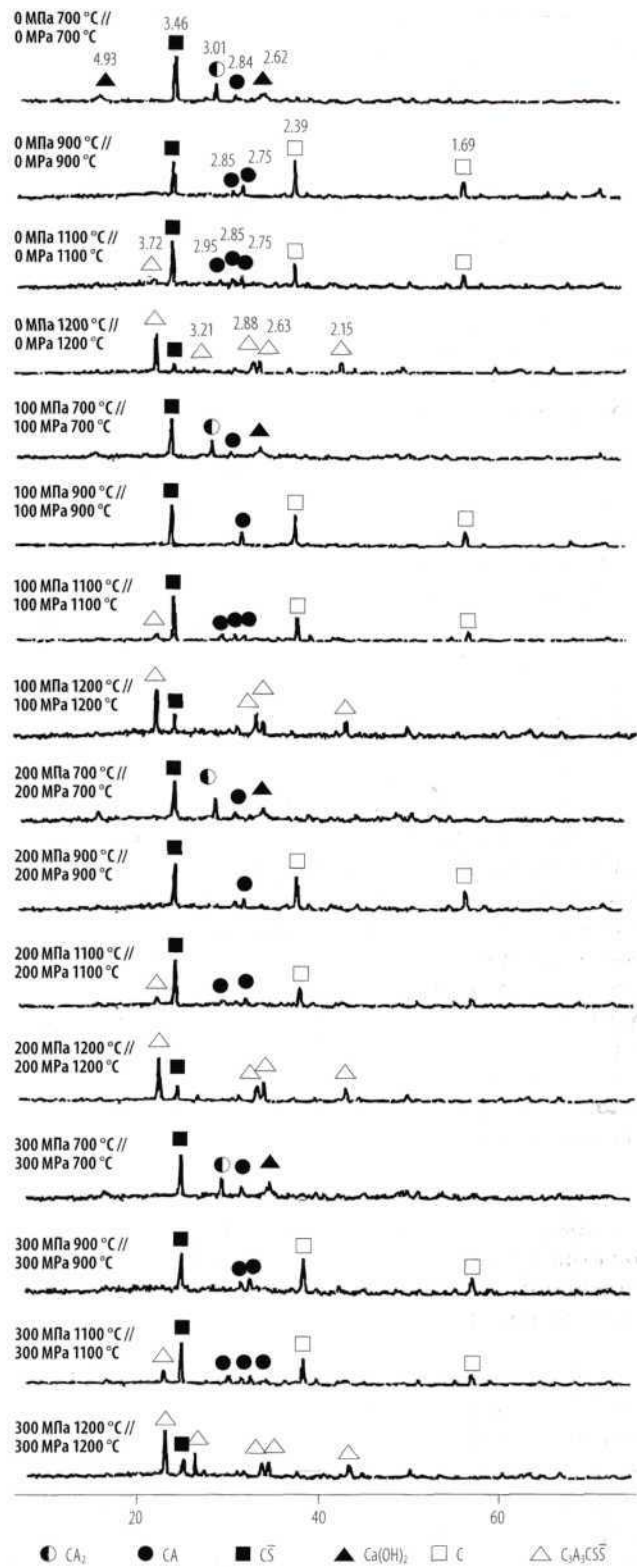
состава. Исходя из наличия сырьевых компонентов в регионе, где организовано производство искусственного сырьевого камня, и условий прессования сырьевой смеси, в качестве известкового компонента рассматривалась только аспирационная металлургическая известь, состоящая в основном из оксида кальция с активностью 85–90 %; кроме того, использовались технический глинозем и фосфогипс. Технология подготовки сырьевой смеси перед обжигом определялась принятой технологией получения искусственного гипсового камня (ИГК) прессованием. Сырьевую смесь готовили по расчетным модульным характеристикам и смешивали при естественной влажности. Вследствие экзотермической реакции сырьевая смесь разогревалась, при этом вся свободная влага связывалась в кристаллогидратную за счет образования гидроксида кальция. После охлаждения в смесь при необходимости вводилась вода до оптимального для прессования значения, и сырьевая смесь подвергалась прессованию при давлениях 0, 100, 200 и 300 МПа. Обжиг прессованной сырьевой смеси осуществляли при температурах 700, 900, 1100 и 1300 °С. Полученные образцы исследовали методами РФА.

Результаты рентгенофазового анализа синтеза сульфоалюмината кальция представлены на **рис. 2**.

На приведенных рентгенограммах хорошо видно, что с увеличением давления прессования интенсивность рентгеновских пиков синтезируемого минерала, полученного при одной и той же температуре, возрастает. На **рис. 3** представлены изолинии равных значений дифракционного максимума сульфоалюмината кальция с  $d = 3,72 \text{ \AA}$  в зависимости от давления прессования и температуры обжига сырьевой смеси.

Результаты обработки экспериментальных данных свидетельствуют, что без прессования зародыши новой фазы (интенсивность более 100 ед.) фиксируются при температуре 1050 °С, а при прессовании сырьевой смеси при давлении 300 МПа — уже при температуре 900 °С. Снижение температуры обжига прессованной смеси составляет 150 °С. Причем следует отметить, что эти результаты были получены без изотермической выдержки. Синтез сульфоалюмината кальция в прессованной смеси полностью завершается до температуры 1200 °С.

В работе [17] последовательность синтеза сульфоалюмината кальция описывается следующим образом:  $C_{12}A_7 \rightarrow CA \rightarrow C_3A_3CS$ . В условиях нашего эксперимента соединение  $C_{12}A_7$  не обнаружено во всем диапазоне температур обжига, а синтез сульфоалюмината кальция можно представить последовательностью:  $CA_2 \rightarrow CA \rightarrow (CA)_2 \rightarrow (CA)_3 \rightarrow C_3A_3CS$ . Поскольку моноалюминат кальция образуется уже при температуре 700 °С, мы изучили возможность синтеза сульфоалюмината кальция с пониженным коэффициентом насыщения по оксиду кальция и степеню насыщения по сульфату при более низких температурах и возможность насыщения цемента недостающими оксидами через гидратацию. По модульным характеристикам расчи-



**Рис. 2.** Результаты рентгенофазового анализа синтеза сульфоалюмината кальция

**Fig. 2.** Results of X-ray phase analysis of calcium sulfoaluminate synthesis

Results of X-ray phase analysis of calcium sulfoaluminate synthesis are shown in the **fig. 2**.

As it can be easily seen from the shown X-ray patterns, the intensity of X-ray peaks of the synthesized mineral



тывались сырьевые смеси на получение соединений состава  $CA_3CS$ ,  $CA_2CS$ ,  $C_2A_3CS$  с пониженным коэффициентом насыщения.

Таким образом, были установлены последовательность синтеза и фазовый состав продуктов обжига. Определен порядок взаимодействия сульфоалюминатов кальция с пониженным коэффициентом насыщения с продуктами гидратации иных клинкерообразующих минералов. Установлено, что данные соединения способны при гидратации поглощать известь и сульфаты кальция из внешних источников, формируя продукты гидратации с максимальной прочностью при стехиометрическом соотношении, близком к продуктам гидратации  $C_3A_3CS$ . Это означает, что для получения сульфоалюминатов кальция с высокими физико-механическими свойствами нет необходимости обжигать весь объем сырьевой смеси для получения  $C_3A_3CS$ . Можно обжечь прессованную сырьевую смесь из расчета получения  $C_3A_3$  или, например,  $CA_3$ , а недостающее количество сульфата кальция или оксида кальция ввести в процессе помола. При этом экономия энергоресурсов пропорциональна объему сырьевой смеси, выведенной из обжига, и может достигать 40 %.

Такой технологический подход позволяет не только сократить энергозатраты на получение сульфоалюминатного цемента, но и существенно улучшить его физико-механические свойства. В частности, путем введения в цемент недостающих компонентов в виде нерастворимого ангидрита или дигидрата и гидроксида кальция удалось существенно замедлить скорость твердения такого цемента и сделать его хорошо совместимым с обычными портландцементами за счет поглощения им гидроксида кальция, выделяющегося при гидратации портландцемента.

Для реализации предлагаемой технологии на территории одного из химических заводов пущен первый опытно-промышленный участок производства искусственного гипсового камня (ИГК) методом прессования (см. рис. 4).

В настоящее время полностью реализован первый этап проекта — освоено производство ИГК и проводятся работы по реализации второго этапа проекта — освоению производства гипса (в том числе повышенной водостойкости) с использованием ИГК. Оборудование участка позволяет также изготавливать методом прессования сырьевые брикеты для производства сульфатированных цементов с пониженной энергоемкостью. Освоение производства гидравлических вяжущих прессованием является третьим этапом проекта. Комплект такого оборудования по подготовке сырьевой смеси прессованием, вместе с обжиговой печью и помольным комплексом, может использоваться как мини-завод по производству цемента.

Реализация данного проекта и его распространение позволят сократить воздействие техногенных

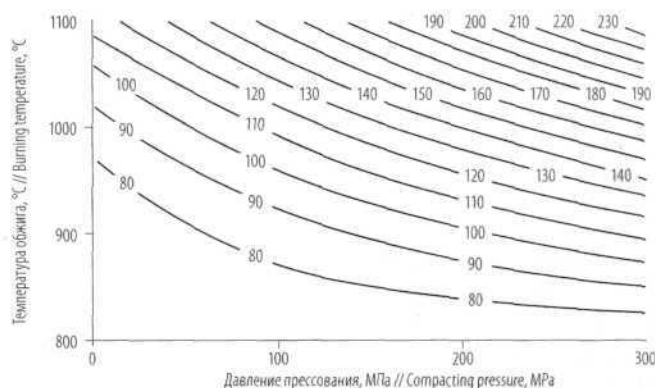


Рис. 3. Изолинии равных значений дифракционного максимума сульфоалюмината кальция с  $d = 3.72 \text{ \AA}$  в зависимости от давления прессования и температуры обжига сырьевой смеси

Fig. 3. Isolines of equal values of the diffraction maximum of calcium sulfoaluminate with  $d = 3.72 \text{ \AA}$  depending on the compacting pressure and temperature of the raw mixture burning

obtained under the same temperature, increases with increasing compaction pressure. Fig. 3 demonstrates isolines with equal values of the diffraction maximum of calcium sulfoaluminate with  $d = 3.72 \text{ \AA}$  depending on the compaction pressure and temperature of burning the raw mixture.

Results of analysis of the experimental data demonstrate that new phase nuclei (with intensity over 100 units) can be found at a temperature of  $1,050 \text{ }^\circ\text{C}$  — without compacting, and they are found at a temperature of  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , at a pressure of  $300 \text{ MPa}$  — when the raw mixture is compacted. Decrease of burning temperature of the compacted raw mixture is  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . It should be stressed that these results were obtained without the isothermal extracts. Synthesis of calcium sulfoaluminate in a compacted raw mixture is fully completed at a temperature below  $1,200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

The sequence of calcium sulfoaluminate synthesis is described in the work [17] as follows:  $C_{12}A_7 \rightarrow CA \rightarrow C_3A_3CS$ . Under conditions of our experiment, the compound  $C_{12}A_7$  is not found within the whole range of burning temperature, and calcium sulfoaluminate synthesis can be represented with the following sequence:  $CA_2 \rightarrow CA \rightarrow (CA)_2 \rightarrow (CA)_3 \rightarrow C_3A_3CS$ . Since calcium monoaluminate is formed at temperature of  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  already, we studied the possibility of calcium synthesizing sulfoaluminate with a low saturation of calcium oxide, and the degree of saturation of sulfate at lower temperature, and also a possibility of cement saturation with missing oxides through hydration. Raw mixtures for production of compounds  $CA_3CS$ ,  $CA_2CS$ ,  $C_2A_3CS$  with low coefficient of saturation were calculated on the basis of modular parameters.

Thus, the sequence of synthesis and phase composition of calcined products were determined. The procedure of calcium sulfoaluminates (with low coefficient of saturation) interaction with products of other clinker-forming minerals with hydration products was also determined. It was found that these compounds are capable of capturing lime and calcium sulfates from external sources in the course of hydration, forming hydration products with maximal strength at the stoichiometric ratio close to that of prod-



отходов на окружающую среду при одновременном сокращении потребления энергоресурсов для нужд цементной промышленности, улучшении физико-механических свойств портландцемента и гидравлических сульфатированных вяжущих. ♦

### Литература // References

1. Boldyrev, V.V. The effects of various kind of preliminary treatment on topochemical reactions // *Reactions Kinetics on Heterogeneous Chemical Systems* / Ed. P. Barret. Amsterdam, 1975. P. 598–618.
2. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск, 1963. — 246 с.
3. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения // *Кинетика и катализ*. 1960. Т. 1. № 37. Вып. 2. С. 203–207.
4. Boldyrev, V.V. Influence des défauts cristallins sur la vitesse de décomposition thermique des solides // *Bull. Soc. Chem.* 1969. N 4. P. 1054–1060.
5. Болдырев В.В. О некоторых особенностях механизма реакций термического распада твердых тел // *Кинетика и катализ*. 1967. Т. 8. Вып. 5. С. 1179–1185.
6. Boldyrev, V.V. The Control Reactivity of Solids // *Ann. Rev. Material Sci. California USA*, 1979. Vol. 9. P. 455–469.
7. Boldyrev, V.V., Bulens, M., Delmon, B. The Control of Reactivity of Solids [Text]/V. V. Boldyrev // Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., 1979. P. 116.
8. Shrader, R., Hoffman, B., Shrader, R. Änderung der Reaktionsfähigkeit von Festkörpern durch vorhergehende mechanische berbeitung // *In. Festkörperchemie. Beitrage aus Forshtung und Praxis*. Leipzig, 1973. S. 497–522.
9. Hutting, G. Zwischenzustande bei Reacrionen im festen Zustand und ihre Bedeutung fur die Katalyse // *Ibid.* S. 523–547.
10. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., 1961. — 270 с.
11. Wendlant, W.W. *Thermal Methods of Analysis*. New York, 1974. — 404 p.
12. Sestak, J., Satawa, V., Wendlant, W. The study of heterogeneous processes by thermal analysis / *Thermochemica Acta*, 1973. Vol. 7. P. 333–556.
13. Imai, H., Senna, M., Energy storage and liberation of vibro-milled  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49 (8). P. 4423.
14. Senna, M. Difference in the transformation processes of pressed and vibro-milled  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// *Ibid.* P. 4580.
15. Pai Verneker, V.R., Rajeshwar, K. Effect of prior mechanical and thermal treatment on the thermal decomposition and sublimation of cubic ammonium perchlorate // *J. Phys. Chem. Solids*, 1976. Vol. 37. P. 63–66.
16. Михеенков М.А. Изменение рН дигидрата сульфата кальция при прессовании // *Изв. вузов. Сер. «Строительство и архитектура»*. 2010. № 1. С. 27–36.
17. Кузнецова Т.В. *Алюминатные и сульфоалюминатные цементы*. М., 1986. — 209 с.



Рис. 4. Общий вид участка по производству искусственного гипсового камня

Fig. 4. General view of a line for production of artificial gypsum brick

ucts of  $C_3A_3CS$  hydration. It means that there is no need in burning the whole volume of the raw mixture in order to produce  $C_3A_3CS$  for obtaining calcium sulfoaluminates with good physical-and-chemical properties. It is possible to burn a compacted raw mixture at the rate of obtaining  $C_3A_3$  or, for example,  $CA_3$ , and to introduce the missing quantity of calcium sulfate or oxide through grinding. In such a case, energy saving rate is proportional to the volume of the raw mixture eliminated from burning, and it may reach 40 %.

This technological approach does not only help to reduce energy consumption required to produce sulfoaluminate cement, but also to improve its physico-mechanical properties considerably. In particular, by introducing into the cement lacking components in the form of insoluble anhydrite or dihydrate and calcium hydroxide which could significantly slow the rate of hardening of the cement and make it highly compatible with conventional Portland cement due to the absorption of calcium hydroxide produced during the hydration of Portland cement.

The first experimental-industrial line for production of artificial gypsum brick (AGB) by applying compacting method (see fig. 4) has been launched on the territory of a chemical plant with the purpose of implementing the suggested technology.

Presently, the first stage of the project has been fully implemented: production of AGB is mastered. Currently, works on implementation of the second stage of the project aimed at mastering gypsum production (including that with increased water resistance) with the use of AGB are in progress. Equipment used at the line also enables the manufacturing of raw materials briquettes for the production of sulfated cement, with reduced energy consumption, by applying compacting method. The third stage of the project consists of mastering the production of hydraulic binding materials by applying compaction method. Such sets of equipment for the preparation of raw mixture by means of compacting, together with a kiln and grinding unit, can be used as a mini-plant for cement production.

Implementation of this project and its duplication will reduce the load of technogenic waste on the environment, with the simultaneous reduction of energy consumption in cement industry, improvement of physico-mechanical properties of Portland cement and hydraulic sulfated binding materials. ♦