

Badania cementu anhydrytowego otrzymanego z fosfogipsu

Investigation of anhydrite cement produced from phosphogypsum

1. Wprowadzenie

Cement portlandzki jest najczęściej używanym materiałem budowlanym. Trzeba zaznaczyć, że przemysł materiałów budowlanych jest jednym z najbardziej energochłonnych przemysłów. Tak wysokie koszty energii zmuszają konsumentów do poszukiwania tańszych spoiw. Siarczany i anhydryt spełniają ten warunek. W wielu krajach te spoiwa są produkowane z fosfogipsu (1-6). Zastosowanie fosfogipsu jest także ważne dla ochrony środowiska. Fosfogips – dwuwodny siarczan wapnia jest odpadem powstałym przy produkcji kwasu fosforowego z apatytów. Materiał ten zawiera przeważnie dużą ilość zanieczyszczeń fosforowych. Z tego powodu różne metody usuwania tych zanieczyszczeń muszą być stosowane przed rozpoczęciem procesu obróbki termicznej stosowanego do produkcji spoiw anhydrytowych, przede wszystkim metody neutralizacji zanieczyszczeń fosfogipsu (7-9) i inne metody (wymywanie, termiczna i chemiczna ekstrakcja (1)).

Różni autorzy wskazują na różne temperatury produkcji anhydrytu. Sing i Garg (1) prażyli fosfogips w temperaturze 500, 600, 700, 800, 900 i 1000°C i ustalili, że stabilny anhydryt można wyprodukować w 1000°C.

Ustalono także, że aktywatory chemiczne (siarczan sodu, siarczan żelaza i amonu, chromian potasu, chlorek i wodorotlenek wapniowy) zwiększają znacznie wytrzymałość na ściskanie cementu anhydrytowego (10). Evencik i Novikova (5) ustalili, że prażenie gipsu w temperaturach w zakresie 500 – 700°C daje anhydryt nierozpuszczalny, który nie ulega hydratacji w normalnych warunkach. W celu aktywacji procesu hydratacji wymagane są niektóre dodatki (wapno, MgO, Na₂SO₄).

Anhydryt można aktywować przez wspólny przemiał z dodatkami lub stosując mieszanie (1,5,10) z ich roztworami wodnymi w trakcie produkcji zapraw (2,3,10). Pewne zanieczyszczenia zawarte w fosfogipsie (5) lub dodatki wprowadzone przed procesem prażenia mogą mieć również korzystny wpływ (11, 12). Patent amerykański

1. Introduction

Portland cement is the most commonly used building material. It is important to notice that the building industry is one of the most energy consuming industry. Thus high energy costs are forcing producers to look for cheaper binders and anhydrite cement may be one of them. The phosphogypsum is used for its production in many countries (1-6). The use of phosphogypsum is very important for the environmental issues, as well. The phosphogypsum – dihydrate calcium sulphate is waste material of phosphoric acid production from the apatites. Most often this material contains relatively high percentage of phosphate impurities. For this reason various methods of neutralization of these impurities must be applied before thermal processing for the production of the anhydrite binders. Several methods of impurities neutralizing of phosphogypsum is known (7-9) and also additional treatment e.g. washing, thermal or chemical extraction are applied (1).

Various authors pointed out different temperatures of anhydrite production. Sing and Garg (1) have calcined phosphogypsum at the temperatures of 500, 600, 700, 800, 900, and 1000°C and have established that the anhydrite cement of stable properties can be produced by calcining at temperature of 1000°C. It was also found that the chemical activators (sodium sulphate, ferrous sulphate, ammonium sulphate, potassium dichromate, calcium chloride and calcium hydroxide) highly improved the compressive strength of anhydrite cement (10). Evencik and Novikova (5) established that when gypsum had been calcined at the temperature range of 500-700°C insoluble anhydrite is formed, and it did not harden at the normal conditions. In order to activate the process of hardening some additions (lime, MgO, Na₂SO₄) were required.

Anhydrite can be activated by co-grinding with additives (1, 5, 10) or mixed with their water solution, during mortar production (2, 3, 10). Some natural impurities of phosphogypsum (5) or additives added before the burning process have also advantageous effect (11, 12). The American patent (11) gives the composition of the mixture of raw materials, which calcined at 900-950°C give the fast

(11) podaje skład mieszaniny surowcowej, która prażona w 900 – 950°C pozwala na produkcję szybkowiążącego spoiwa, o bardzo dobrej jakości: wytrzymałość na ściskanie suchych próbek po 28 dniach wynosi od 51 do 72 MPa. Głównym składnikiem był fosfogips, po neutralizacji, z dodatkami gliny, wapna z dodatkiem pulpy szklanej lub pulpy kwasu fluorokrzemowego, także po neutralizacji. Uzyskano doświadczalnie szybkoztwardniejące spoiwo anhydrytowe (12) w wyniku prażenia w 900°C mieszaniny złożonej z fosfogipsu, po neutralizacji wapnem, pyłu wielkopieczowego, mielonego szkła oraz gliny, którą zmielono do powierzchni właściwej wynoszącej 600 m²/kg.

W przemyśle budowlanym cement anhydrytowy może być stosowany jako spoiwo (3, 10, 12-14), także z dodatkami pucolanowymi (15, 16). Anhydryt ten można także stosować jako zamiennik gipsu w cemencie portlandzkim (17-19).

Przeprowadzone doświadczenia miały na celu zbadanie wpływu składu mieszaniny surowcowej wytwarzanej z fosfogipsu, po neutralizacji, z dodatkami zasadowymi oraz temperatury jego prażenia na właściwości cementu anhydrytowego.

2. Metody

Oznaczenie składu chemicznego stosowanych materiałów przeprowadzono metodami klasycznej analizy, zgodnej z odpowiednimi normami (20, 21), natomiast skład fazowy zbadano rentgenograficznie, stosując aparat DRON-6, promieniowanie CuK α , z filtrem Ni. Refleksy na rentgenogramach identyfikowano za pomocą bazy danych PDF-2 (22). Do analizy termicznej, obejmującej równocześnie różnicową kalorymetrię skaningową oraz termogravimetrię stosowano aparat Netzscha STA 409 PC, przy czym szybkość wzrostu temperatury wynosiła 10° na minutę. Badania obejmowały zakres do 1000°C, w atmosferze powietrza. Stosowano tygle platynowe. Oznaczano także pH zawiesin wodnych, w których stosunek w/s wynosił 10. Mikrostrukturę preparatów badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego FEI QUANTA 200 FEG. Do oznaczania powierzchni właściwej proszków stosowano metodę Blaine'a. Materiały mielono w laboratoryjnym młynku ceramicznym. Do spektroskopii w podczerwieni stosowano aparat Perkina Elmera, przy czym pastylki formowano w próżni, dodając 200 mg KBr do 1 g badanego materiału. Właściwości mechaniczne materiału badano na próbkach 2x2x2 cm, sporządzonych z zaczynu o normalnej konsystencji, stosując prasę ELE Auto Test. Czas wiązania mierzono aparatem Vicata.

3. Materiały

Stosowano fosfogips, który stanowił product uboczny z produkcji kwasu fosforowego w Zakładach Chemicznych "Lifosa" w Kadainiai. Był on hałdowany po przerobieniu apatytów z półwyspu Kola w Rosji. Średni skład chemiczny fosfogipsu był następujący [w %]: CaO – 31,5; SO₃ – 46,0; R₂O₃ – 1,0; P₂O₅ [całkowity] – 0,6; P₂O₅ [rozpuszczalny w wodzie] – 0,10; F – 0,14, inne – 0,4; straty pra-

setting anhydrite binder of high quality: the compressive strength of dry samples after 28 days are in the range of 51-72 MPa. The main component was the neutralized phosphogypsum and the additives: clay and calcium including neutralized glass pulp or a neutralized pulp of silicofluoric acid. During the investigation (12) the rapid hardening anhydrite binder was obtained after the phosphogypsum had been neutralized with lime, then mixed with the furnace dust, grounded glass, and of clay, and was calcined at the temperature of 900°C, and then ground to the specific surface area equal 600 m²/kg.

In the building industry anhydrite cement can be used as a binder (3, 10, 12, 13, 14) also with pozzolanic additions (15, 16). This anhydrite can be also used, replacing gypsum in Portland cement (17-19).

The aim of the investigation was to determine the influence of compositions of the raw materials composed from neutralized phosphogypsum with alkaline additives, and its calcining temperature on the properties of anhydrite cement.

2. Methods

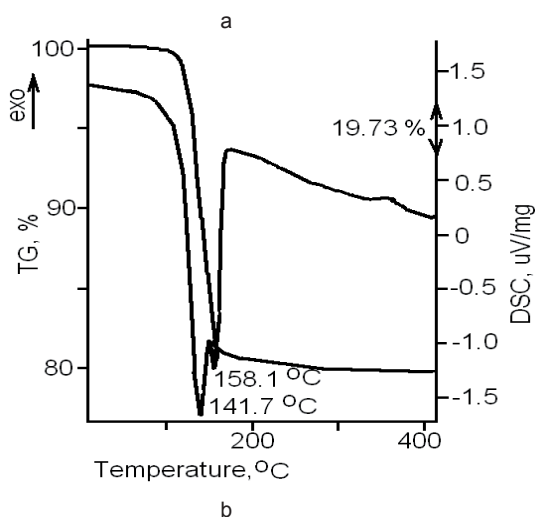
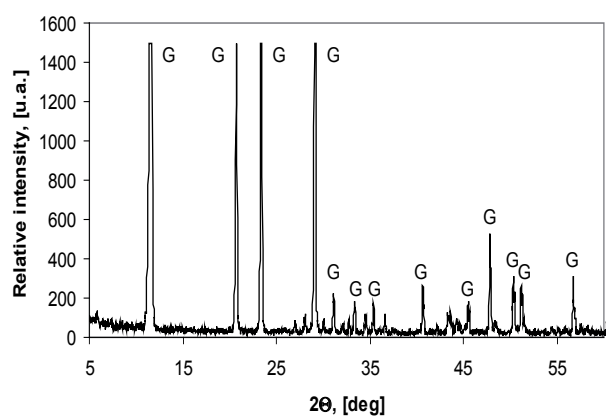
A chemical composition of materials was determined by classical analysis according to the standards (20, 21). The X-ray diffraction analysis was also applied, the X-ray diffractometer DRON-6, with CuK α radiation and Ni filter. The X-ray diffraction patterns were identified using PDF-2 data base (22). Simultaneous thermal analysis (STA: differential scanning calorimetry – DSC and thermogravimetry – TG) of raw materials was applied and in Netzsch instrument STA 409 PC, using a heating rate of 10°C/min. The temperature ranged from 200°C up to 1000°C in air atmosphere. The ceramic sample handlers and crucibles of Pt-Rh were used. The pH of water suspension with the w/s ratio of water to solid material equal 10 was measured. For the scanning electron microscopy (SEM) of the materials FEI QUANTA 200 FEG microscope was used. The specific surface area was determined with the Blaine method. Materials were ground in the laboratory ceramic ball mill.

Infrared spectral analysis of molecular absorption spectroscopy was conducted with the spectrometer Perkin Elmer FT-IR System. The tablet compressed in the vacuum molding machine was used for the study (1 g of investigated substance was mixed with 200 mg of KBr).

In order to examine the mechanical characteristics of the anhydrite cement 2 x 2 x 2 cm cubes were formed from the cement paste, of normal consistency. They were compressed with the press ELE AutoTest. The setting time was determined using Vicat apparatus.

3. Materials

Dihydrate phosphogypsum, which was used in the experiments, is a by-product in the Kedainiai Chemical Plant "Lifosa". It was dumped during the manufacture of phosphoric acid from the mineral apatite, from Kola peninsula, Russia.



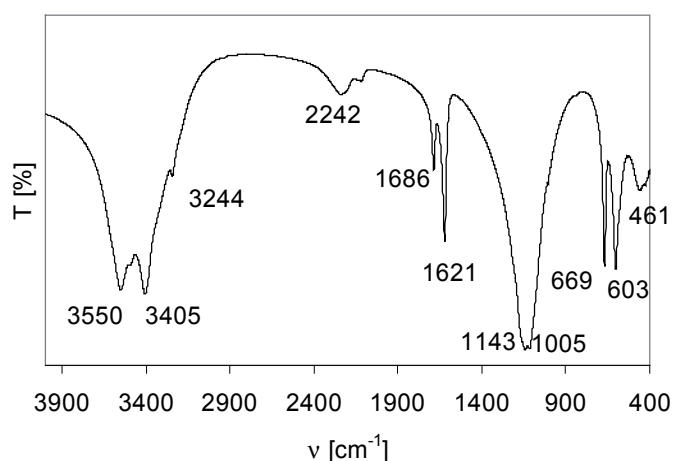
Rys. 1. Dyfraktogram [G-piki gipsu] (a) i krzywe termiczne [TG-dolna, DSC-górna] (b)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern [G-gypsum] (a), STA curves (TG – 1, DSC – 2) of the phosphogypsum (b)

zenia – 19,73; nierozpuszczalne w HCl 0,2. pH zawiesiny wodnej – 4,7. Powierzchnia właściwa wynosiła 100 m²/kg.

Fosfogips neutralizowano zawiesiną wapienną zgodnie z metodą podaną w pracach (7,8) uzyskując pulpę o pH 8,5–9,5 o stosunku fosfogipsu do wody równym 1. Pulpę filtrowano. Dyfraktogram i krzywe termiczne wysuszonego fosfogipsu, które pokazano na rysunku 1 wykazały tylko obecność gipsu.

Widmo w podczerwieni pokazane na rysunku 2 zawiera pasma w zakresie 3600 – 3200 cm⁻¹ oraz w zakresie 1680 – 1620 cm⁻¹, typowe dla gipsu (23). Stanowi to pełną korelację z dyfraktogramem pokazanym na rysunku 1a. W celu neutralizacji fosfogipsu stosowano wapno o zawartości CaO = 96% i powierzchni właściwej 320 m²/kg z zakładu w Reachim, w Rosji. Gлина była z miejscowości Pasamine, a jej skład chemiczny był następujący (%): SiO₂ – 56,65; Al₂O₃ – 15,12; Fe₂O₃ – 5,00; CaO – 6,02; MgO – 4,92; Na₂O – 0,4; K₂O – 2,10; inne – 0,40; straty prażenia – 9,47; pH 8,2–8,3. Powierzchnia właściwa 670 m²/kg. Dyfraktogram wykazał, że glina zawiera głównie kwarc i muskowit, a w małych ilościach filipsyt, illite, kalcyt i dolomit.



Rys. 2. Widmo w podczerwieni fosfogipsu

Fig. 2. FT-IR spectrum of the phosphogypsum

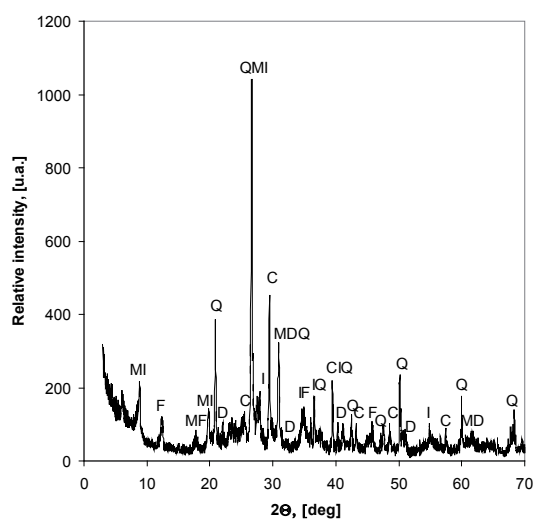
The average chemical composition of the phosphogypsum was the following (in %): CaO – 31,5; SO₃ – 46,0; R₂O₃ – 1,0; P₂O₅ total – 0,6; P₂O₅ water-soluble – 0,10; F – 0,14; other – 0,4; loss on ignition 19,73; insoluble in HCl 0,2. The pH of the water suspension – 4,7. The specific surface area – 100 m²/kg.

Phosphogypsum was neutralized in lime suspension (lime/water ratio – 0,004) according to the procedure given in (7, 8) to pulp pH 8,5–9,5 of phosphogypsum with ratio of water and gypsum (W/G = 1). Pulp was filtered. The X-ray diffraction pattern and STA curves of the dried phosphogypsum revealed the composition of calcium sulphate dihydrate (Fig. 1).

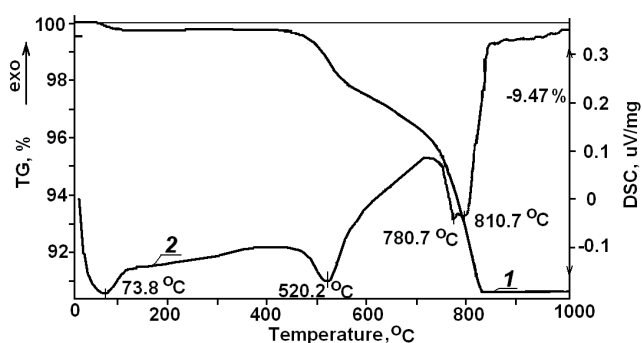
The FT-IR spectrum of phosphogypsum is presented in Fig. 2. The spectrum contains absorption bands in the 3600 – 3200 cm⁻¹ region and in the 1680 – 1620 cm⁻¹ region, which are characteristic of CaSO₄·2H₂O (23). These results confirm the data shown in Fig. 1a and Fig. 1b. Lime (free CaO = 96 %, of specific surface area – 320 m²/kg, Reachim, Russia) was used for the neutralization of phosphogypsum. Clay was from Pasamine locality. Its chemical composition was the following, %: SiO₂ – 56,65; Al₂O₃ – 15,12; Fe₂O₃ – 5,00; CaO – 6,02; MgO – 4,92; Na₂O – 0,4; K₂O – 2,10; others – 0,40; loss on ignition 9,47 (10,76). pH 8,2–8,3. The specific surface area was 670 m²/kg. The X-ray pattern (Fig. 3a) showed that clay contains, mainly quartz and muscovite, than philipsite, illite, calcite, and dolomite.

The thermography of raw materials is given in Figure 3b. The main peaks are linked with: moisture, quartz β→α transformation, dolomite and calcite decomposition.

Low-furnace dust from JSC „Paroc“ (Lithuania) which is the by-product of rock wool production has the following chemical composition: (%): SiO₂ – 39,82; CaO – 3,52; MgO – 12,68; R₂O₃ – 18,28; Na₂O – 7,20; K₂O – 5,47; loss on ignition – 13,30. pH of water suspension was 9,1–9,2. The specific surface area was 1900 m²/kg. Cristobalite, magnesite, vaterite, lisetite, anorthite were identified in the X-ray diffraction pattern (Fig. 4a).



a



b

Fig. 3. X-ray diffraction pattern [M – muscovite, I – illite, F – filipsite, Q – quartz, C – calcite,

D – dolomite], (a) STA curve (TG – 1, DSC – 2) of the clay (b)

Rys. 3. Dyfraktogram gliny; M- muskowitz, I-illite, F-filipsyt, Q-kwarc, C-kalcyt, D-dolomit (a); Krzywe termiczne: górna TG, dolna DTA (b)

Krzywe termiczne pokazano na rysunku 3b. Główne piki endo-termiczne dotyczą utraty wody wolnej, przemiany polimorficznej kwarcu: $\beta \rightarrow \alpha$ oraz rozkładu dolomitu i kalcytu.

Pył piecowy pochodził z zakładów „Paroc” na Litwie i był produktem ubocznym z produkcji wełny mineralnej. Jego skład chemiczny był następujący (%): SiO_2 – 39.82; CaO – 3.52; MgO – 12.68; R_2O_3 – 18.28; Na_2O – 7.20; K_2O – 5.47; straty prażenia – 13.30. pH zawiesiny wodnej 9.1–9.2. Powierzchnia właściwa 1900 m^2/kg . Rentgenograficznie wykryto obecność następujących faz: cristobalit, magnezyt, wateryt, lisytyt i anortyt [rysunek 4a].

Zmielone w młynie kulowym szkło butelkowe miało następujący skład, (%): SiO_2 – 71.07; Na_2O – 13.69; K_2O – 1.08; Al_2O_3 – 1.75; CaO – 7.50; Fe_2O_3 – 0.39; MgO – 4.12; Cr_2O_3 – 0.20; SO_3 – 0.20. pH 10.2–10.3.

4. Wyniki i dyskusja

Jedną z metod produkcji cementu anhydrytowego jest prażenie fosfogipsu w wysokich temperaturach, w piecu obrotowym.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD ZESTAWÓW SUROWCOWYCH

THE COMPOSITION OF THE RAW MIXTURES

Mixture No	Components/ składniki, %			
	Phosphogypsum Fosfogips	Clay Glina	Low-furnace dust Pył piecowy	Ground glass Zmielone szkło
1	100	-	-	-
2	80	15	5	-
3	80	15	-	5
4	85	10	5	-
5	85	10	-	5
6	90	5	5	-
7	90	5	-	5
8	90	5	2.5	2.5

Ground glass (green bottle glass). The waste of glass was ground in a ball mill up to the surface area of $\sim 400 \text{ m}^2/\text{kg}$. The chemical composition of the ground glass was the following (%): SiO_2 – 71.07; Na_2O – 13.69; K_2O – 1.08; Al_2O_3 – 1.75; CaO – 7.50; Fe_2O_3 – 0.39; MgO – 4.12; Cr_2O_3 – 0.20; SO_3 – 0.20. pH 10.2–10.3.

4. Results and discussion

One of the methods of the anhydrite cement production is to calcine the dihydrate phosphogypsum at the high temperature in the rotary kiln. If the correct raw material mixture composition, its granulation and the proper parameters of burning process are assuring, that the granulated anhydrite cement of high quality, without dusting during transport and packaging, could be produced.

The composition of the mixtures is shown in the Table 1. The neutralized phosphogypsum and alkaline additives had been used. The pH of additives were the following: phosphogypsum – 8.5–9.5 %; clay – 8.2–8.3 %; dust of low-furnace – 9.1–9.2 %; grounded glass – 10.2–10.3 %.

The combinations of the raw material presented in Table 1 (27–28 % of humidity) were granulated in the laboratory drum granulator-dryer (25). The granules were dried at the temperature of $100 \pm 5^\circ\text{C}$ and then calcined at the temperature of 800 or 900°C in the furnace. The duration of heating at maximum temperature was 30 min. The strength of granules was measured using the device IPG-2.

The granules were divided into 3 fractions using sieves. The compressive strength of 10 granules from every fraction were determined and their average was estimated. The results are given in the Table 2. The compressive strength of the mixture of the granules (3 – 10 mm) is presented for the comparison.

The obtained results show that the granules of the same composition that had been calcined at the higher temperature of 900°C

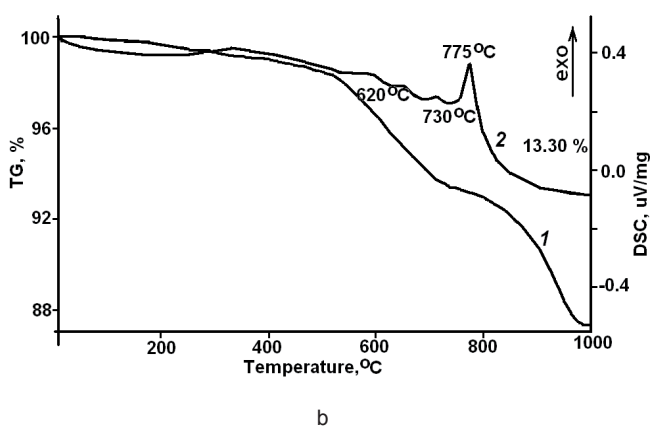
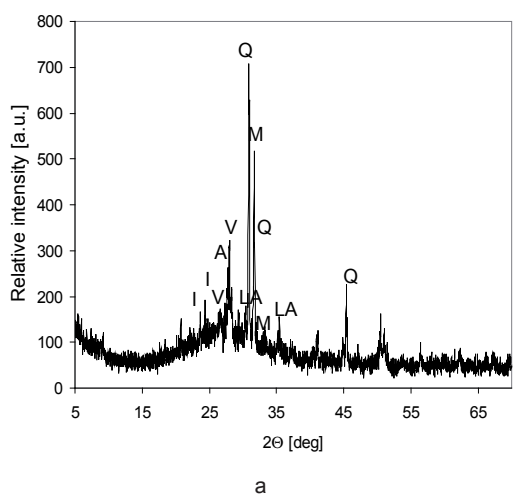


Fig. 4. X-ray diffraction pattern (a) and STA curve (TG – 1, DSC – 2) of the dust from a cupola furnace (b). Q – cristobalite, M – magnesite, V – vaterite, L – lissetite, A – anorthite

Rys.4. Rentgenogram pyłu piecowego (a): Q – kwarc, M – magnezyt, V – waterny, L – lisetyt, A – anortyt; krzywe termiczne (b)

W przypadku zastosowania prawidłowej mieszanki surowcowej i odpowiednich warunków obróbki termicznej w piecu obrotowym wówczas otrzymuje się cement anhydrytowy dobrej jakości, który nie pyli w trakcie transportu.

Skład mieszanki surowcowej podano w tabelicy 1. Stosowano fosfogips, po neutralizacji, i dodatki zasadowe. pH fosfogipsu i dodatków były następujące: fosfogips – 8,5 do 9,5; glina, 8,2 do 8,3; pył piecowy 9,1 do 9,2; zmielone szkło – 10,2 do 10,3.

Zestaw surowcowy [tabelica 1], o wilgotności 27 do 28% granulowano w laboratoryjnym granulatorze, połączonym z suszarką (25), co zapewniało wysuszenie granul w temperaturze $100 \pm 5^\circ\text{C}$. Granule prażono w piecu w temperaturze 800°C lub 900°C . Czas prażenia w maksymalnej temperaturze wynosił 30 minut. Wytrzymałość granul mierzono za pomocą urządzenia IPG-2. Granule podzielono za pomocą sit na trzy frakcje i pomiar wytrzymałości obejmował 10 granul z każdej frakcji, po czym wyliczano wartość średnią. Wyniki podano w tabelicy 2. Dla porównania podano wytrzymałość granul o wymiarach od 3 do 10 mm, przed prażeniem.

Otrzymane wyniki pokazują, że granule o tym samym składzie po prażeniu w temperaturze 900°C mają od 1,3 do 3,4 razy większą

Tablica 2 / Table 2

ŚREDNIA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PRAŻONYCH GRANUL
THE AVERAGE COMPRESSIVE STRENGTH OF CALCINED GRANULES

Mixture No	Fraction of granules	Compressive strength, N/ per granule		
		Temperature of calcination, °C		
		800	900	
2	7-10 mm	12.0	29.8	
	5-7 mm	8.9	27.0	
	3-5 mm	6.6	17.9	
3	7-10 mm	9.2	24.9	
	5-7 mm	25.5	35.1	
	3-5 mm	18.1	21.6	
4	7-10 mm	7.2	6.9	
	5-7 mm	16.7	21.3	
	3-5 mm	weak	25.1	
5	7-10 mm	7.7	19.7	
	5-7 mm	3.8	13.7	
	3-5 mm	5.7	19.5	
6	7-10 mm	21.6	40.6	
	5-7 mm	16.9	22.8	
	3-5 mm	10.1	10.3	
7	7-10 mm	16.2	24.6	
	5-7 mm	15.3	41.9	
	3-5 mm	14.3	28.9	
8	7-10 mm	6.4	22.0	
	5-7 mm	12.0	31.0	
	3-5 mm	14.1	52.5	
9	7-10 mm	9.7	41.0	
	5-7 mm	3-5 mm	weak	25.4
	3-10 mm	11.9	39.6	
10	7-10 mm	15.3	43.7	
	5-7 mm	13.9	37.7	
	3-5 mm	10.1	26.3	
11	7-10 mm	13.1	35.9	
	5-7 mm	10.1	26.3	
	3-5 mm	13.1	35.9	

had 1.3 – 3.4 times higher strength than the granules calcined at 800°C . The highest strength have granules (39.6 N/per granule) calcined at 900°C , produced from the raw mixture, with additions of 5% clay and 5% of ground glass.

The FT-IR analysis of anhydrite cement has shown that the spectra of anhydrite cement with additives and anhydrite cement without additives calcined at the temperature of 800°C and 900°C are similar (Fig. 6).

The absorption bands typical for insoluble anhydrite (at 675, 614, 595 cm^{-1}) (23, 26) are present.

As it is shown on microphotographs (Fig. 7) the crystals of anhydrite have irregular shape. For cement production the granules were ground to specific surface area of 550–560 m^2/kg . The grinding time of granules, calcined at 900°C , must be longer (for 2-4 times) because they had higher strength (Table 2). The properties of anhydrite cement are shown in Table 3.

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI CEMENT ANHYDRYTOWEGO

PROPERTIES OF ANHYDRITE CEMENT

Mixture No	W/A	Setting time, h/min		Compressive strength after days, MPa			
		Initial	Final	3	7	28	Dry samples
Calcination temperature 800°C							
1	0.33	-	-	-	-	19.02	30.88
2	0.35	-	-	-	-	2.60	7.28
3	0,35	-	-	-	-	9.14	17.30
4	0.32	-	-	-	-	9.72	13.44
5	0.32	-	-	-	-	16.24	27.74
6	0.33	8/ 23	12/ 00	4.06	4.66	14.78	29.68
7	0.32	4/ 06	7/ 29	4.16	8.56	15.04	37.30
8	0.32	7/ 07	8/ 10	2.48	9.82	13.62	35.10
Calcination temperature 900°C							
1	0.27	5/ 45	8/ 20	-	10.32	31.44	32.48
2	0.28	8/ 54	12/ 00	-	2.32	13.40	21.88
3	0.28	1/ 55	2/ 20	10.94	16.46	21.30	34.82
4	0.27	5/ 25	7/ 10	6.20	10.80	16.94	28.20
5	0.27	0/ 52	1/ 10	15.58	17.14	24.20	48.50
6	0.27	2/ 50	3/ 50	15.14	17.28	26.12	40.02
7	0.27	0/ 26	0/ 42	27.60	29.90	30.86	55.08
8	0.27	1/ 22	2/ 02	20.50	22.12	21.82	49.86

Note: W/A – water/anhydrite cement ratio

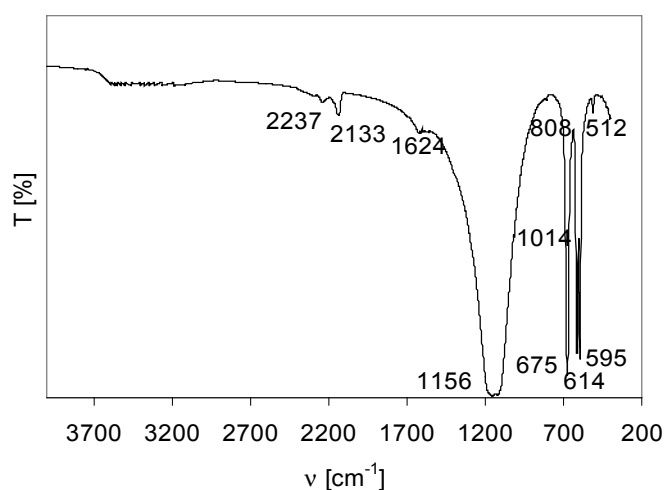


Fig. 6. FT-IR spectrum of the anhydrite cement

Rys. 6. Widmo w podczerwieni cementu anhydrytowego

wytrzymałość niż granule uzyskane w 800°C. Największą wytrzymałość mają granule prażone w 900°C, otrzymane z zestawu nr 6.

Widma w podczerwieni cement anhydrytowego były identyczne, niezależnie od składu zestawu surowcowego oraz temperatury prażenia [rysunek 6].

Na tym widmie występowały pasma nierozpuszczalnego anhydrytu (675, 614, 595 cm⁻¹) (23, 26).

One can see in Table 3 that the anhydrite calcined without additives at the temperature of 800°C, and which was mostly composed of insoluble anhydrite CaSO₄, after mixing with water did not set and harden during 7 days. Additives of ground glass and dust of low-furnace activate the hardening of the anhydrite cement, if compared to the samples without additives. The cement, which was calcined at 900°C and had less clay in its raw mix composition, had shorter setting time. The shorter setting time was caused by sodium sulphate formed during calcination (X-ray diffraction pattern in Fig. 8). The free calcium oxide from anhydrite decomposition was also an activator of anhydrite hydration.

Anhydrite cement produced from the mix calcined at the temperature of 800°C had lower compressive strength up to 3 times than the samples of anhydrite cement obtained from calcination at 900°C. According to several authors (5, 26, 27) it could be explained by the lower quantity of the ratio (W/A) required for the preparation of the paste samples. The seventh composition of the raw materials was the best for the production of the high quality anhydrite cement; it was 90% phosphogypsum; 5% clay and 5% ground glass.

5. Conclusions

1. It was established that clay, dust of low-furnace and ground glass could be used as activators for the anhydrite cement production from neutralized phosphogypsum.
2. Calcination of neutralized phosphogypsum with aforementioned additives enabled formation of soluble sodium sulphate and free calcium oxide which accelerate setting and hardening of cement.
3. The anhydrite cement, produced from raw mix calcined at 900°C, had better properties. It had the following composition: 90% phosphogypsum, 5% clay, 5% ground glass. The properties of this anhydrite cement are the following: initial setting time - 26 min, final setting time - 42 min., the compressive strength of dry samples after 28 days of hydration – 55 MPa.

Literatura / References

1. M. Sing, M. Garg, Making of anhydrite cement from waste gypsum, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 571-577 (2000).
2. A. Jarosinski, Properties of anhydrite cement obtained from apatite phosphogypsum. *Cem. Concr. Res.*, **24**, 99 (1994).
3. J. Cesniene, Influence of phosphatic impurities on the anhydrite binding material of phosphogypsum, *Ceramics – Silicaty*, **51**, 3, 153-159 (2007).
4. H. Tayibi, M. Choura, F. A. López, F. J. Alguacil, A. López-Delgado,

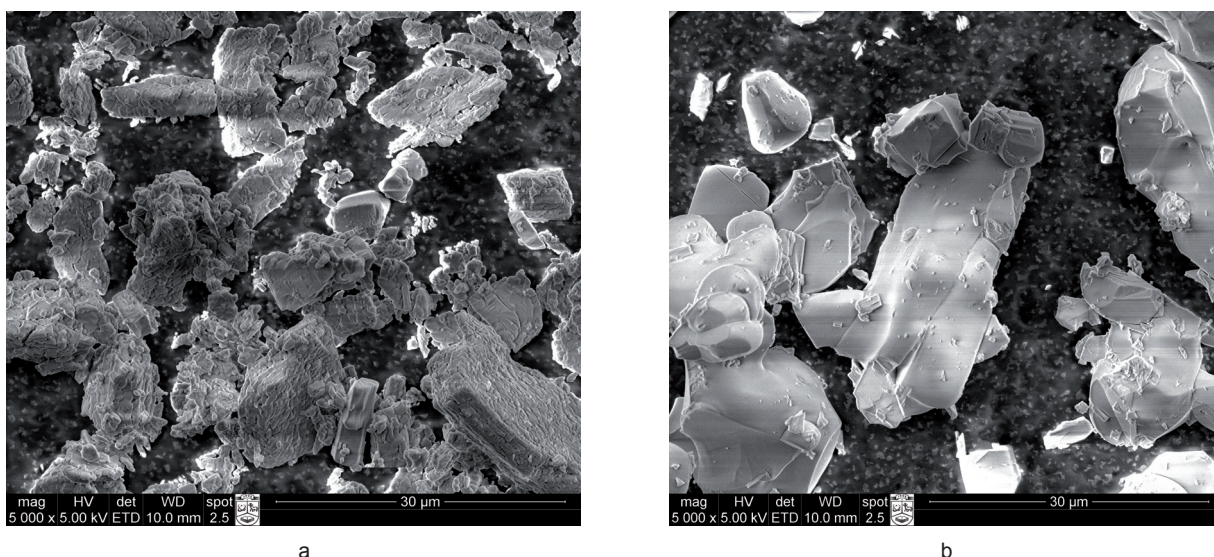


Fig. 7. SEM microphotographs of anhydrite cement calcined at temperature: a) 800°C, b) 900°C

Rys. 7. Cement anhydrytowy prażony w temperaturze: a) 800°C, b) 900°C, pod elektronowym mikroskopem skaningowym

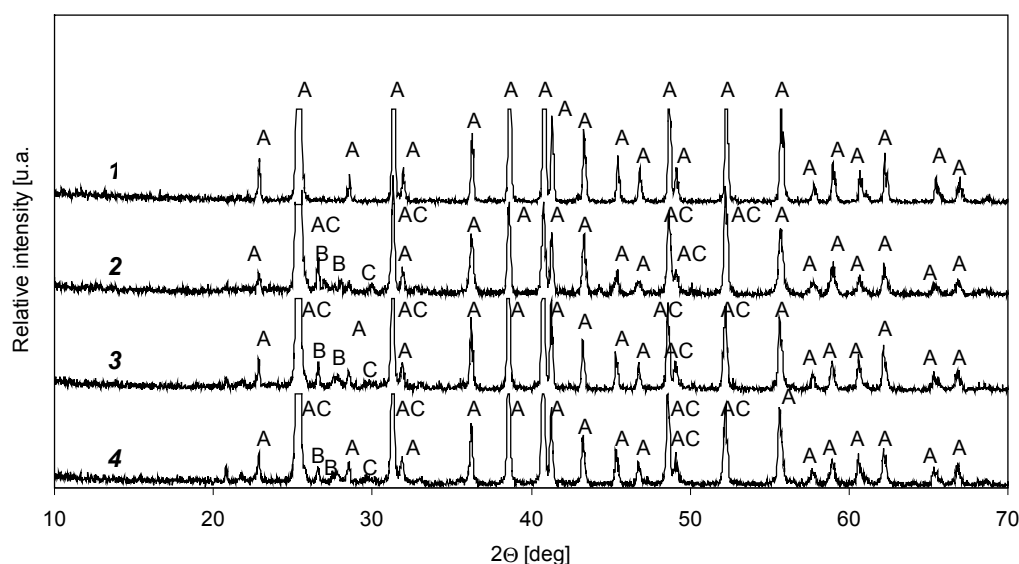


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of anhydrite cement calcined at 900 °C: 1 – sample 1, 2 – sample 4, 3 – sample 5 and 4-sample7 [composition Table 1]. A – anhydrite, B- anorthite, C – gehlenite

Rys. 8. Dyfraktogramy cementu anhydrytowego otrzymanego w 900°C; 1 próbka 1, 2 próbka 4, 3 próbka 5 i 4 próbka 7 [składy tablica 1]

Jak widać na rysunku 7 kryształy anhydrytu mają nieregularny pokrój.

W celu uzyskania cementu granule zmielono do powierzchni właściwej od 550 do 560 m²/kg. Mielenie granul prażonych w 900°C wymagało nawet czterokrotnie dłuższego czasu, ze względu na ich większą wytrzymałość [tablica 2]. Właściwości cementu anhydrytowego podano w tablicy 3.

Cement anhydrytowy otrzymany w wyniku prażenia z dodatkami w temperaturze 800°C, a składający się głównie z nierozpuszczalnego anhydrytu, nie wiązał w ciągu 7 dni. Dodatek zmielonego szkła i pyłu piecowego aktywowało jego proces hydratacji. Natomiast cement uzyskany przez prażenie zestawu surowcowego uboższego w glinę miał krótki czas wiązania. Było to prawdopodobnie spowodowane obecnością siarczanu sodu, który powstał

Environmental impact and management of phosphogypsum, *Journal of Management*, **90**, 8, 2377-2386 (2009).

5. S. A. Evencik, A. A. Novikova, *Phosphogypsum and its use*, Moscow 1990. (in Russian)

6. B. B. Ivanitsky, Properties of the products of thermal processing of various types of gypsum materials, *Build. Mat.*, **4**, 26-27 (1985).

7. S. Stonis, A. Kaziliunas, B. Vektaris, The production of calcium sulphate β-hemihydrate, US Pat. 1224287 (1982).

8. A. Kaziliunas, V. Leskeviciene, V. Vektaris, Z. Valancius, The study of neutralization of the dihydrate phosphogypsum impurities, *Ceramics – Silicaty*, **50**, 3, 178-184 (2006).

9. M. Garg, N. Jain, Waste gypsum from intermediate dye industries for production of building materials, *Constr. Build. Mater.*, **24**, 1632-1637 (2010).

10. M. Sing, M. Garg, Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerized flooring composition, *Constr. Build. Mater.*, **19**, 1, 25-29 (2005).

w procesie prażenia [rentgenogram na rysunku 8]. Wolne wapno uzyskane w wyniku rozkładu anhydrytu w procesie prażenia także było aktywatorem.

Cement anhydrytowy uzyskany w wyniku prażenia w temperaturze 800°C miał nawet trzy razy mniejszą wytrzymałość na ściskanie niż cement prażony w 900°C. Według szeregu autorów (5, 26, 27) można to wyjaśnić mniejszym stosunkiem w/a, wymaganym do sporządzenia zaczynów.

Siódmy zestaw surowcowy okazał się najlepszy do produkcji cementu anhydrytowego najwyższej klasy; ten zestaw surowcowy zawierał 90% fosfogipsu, 5% gliny i 5% mielonego szkła.

5. Wnioski

1. Ustalono, że glina, pył piecowy i zmielone szkło mogą być stosowane jako aktywatory do produkcji cementu anhydrytowego z fosfogipsu, po neutralizacji.
2. Prażenie fosfogipsu po neutralizacji z tymi dodatkami pozwala na utworzenie siarczanu sodu i wolnego wapna, które są aktywatorem wiązania i twardnienia cementu anhydrytowego.
3. Najlepsze właściwości ma cement uzyskany w wyniku prażenia w 900°C. Zestaw surowcowy ma skład 90% fosfogipsu, 5% gliny i 5% mielonego szkła. Właściwości tego cementu anhydrytowego są następujące: czas wiązania: początek 26 minut, koniec 42 minuty; wytrzymałość na ściskanie suchych próbek 55 MPa.

11. J. Andriusiene, S. Stonis, B. Vektaris, C. Baublis, Raw mix for the production anhydrite binding material, US Pat. 1837055 (1988).
12. V. Leskeviciene, D. Nizeviciene, Anhydrite binder calcined from phosphogypsum, *Ceramics-Silikaty*, **54**, 2, 152-159 (2010).
13. A. Kazragis, A. Juknevičute, A. Gailius, E. Zalieckiene, Utilization of boon and chaff for manufacturing lightweight walling materials, *J. Environ. Engin. Landscape Manage.*, **12**, 1, 12-21 (2004).
14. J. Grandans, E. Girsh, E. Moiseeva, Self-adjusting floor based on phosphoanhydrite, *Building materials*, 12 (1989) (in Russian).
15. J. Žvironaitė, J. Kerienė, D. Makutėnienė, V. Kizinievič, The peculiarities of hardening of composite anhydrite cement pozzolana binding material with not burned natural anhydrite, *Materials Science*, **16** (2), 159-164 (2010).
16. A. Jarosinski, Cz. Ostrowski, Effect of portland cement on strength development of phosphoanhydrite-pozzolana cement, *Fizykochemiczne Problemy Mineralogii*, **31**, 137-143 (1997).[in Polish]
17. C. S. Poon, S. C. Kou, L. Lam, Z. S. Lin, Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO₄). *Cem. Concr. Res.*, **31**, 6, 873-881 (2001).
18. L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, G. Saout, Ch. Müller, Ch. Famy, Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement–calcium sulphoaluminate clinker–calcium sulphate binders, *Cem. Concr. Comp.*, **33**, 5, 551-561 (2011).
19. G. Tzouvalas, N. Dermatas, S. Tsimas, Alternative calcium sulphate-bearing materials as cement retarders, Part I. Anhydrite, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 11, 2113-2118 (2004).
20. EN 196-2. Methods of testing cement - Part 2: Chemical analysis of cement.
21. GOST 20851.2 -75. Mineral fertilizers. Methods of determination of phosphorus content (in Russian).
22. PDF – 2 International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard Newtown Square, PA 19073-3273 USA.
23. K. Nakamoto, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley & Sons, New York 1997.
24. D. Nizevičienė, V. Leškevičienė, Z. Valančius, V. Barkauskienė, Research into CO₂ emission from ceramic product burning under the method of thermal analysis, *Material Science and Applied Chemistry*, **1**, 15, 51-57 (2007).
25. A. M. Sviklas, R. Paleckienė, R. Šlinksiene, V. Paltanavičius, S. Zemleckas, V. Štreimikis, Granulation of NPKS Fertilizers Using Ammoniating Solution and Sulphuric Acid, *Fertilizers and Fertilization*, **4**, 17, 49-55 (2003).
26. M. Bacauskiene, Investigation of dehydration of acid phosphogypsum, *Chemical Technology*, **4** (13), 38–45 (1999) (in Lithuanian).
27. Ullmanns, Encyclopedia of industrial chemistry, 5th completely revised edition, Vol. A4, 1995.
28. M. Martusevicius, R. Kaminskas, J. Mituzas, The chemical technology of binding materials, Kaunas, (2002) (in Lithuanian).
29. A. Kazragis, A. Gailius, L. Valaityte, Binders on the base of gypsum either phosphogypsum and kaolin in: 14 International Baustofftagung (14 ibausil), Weimar, 0227-0230 (2000).