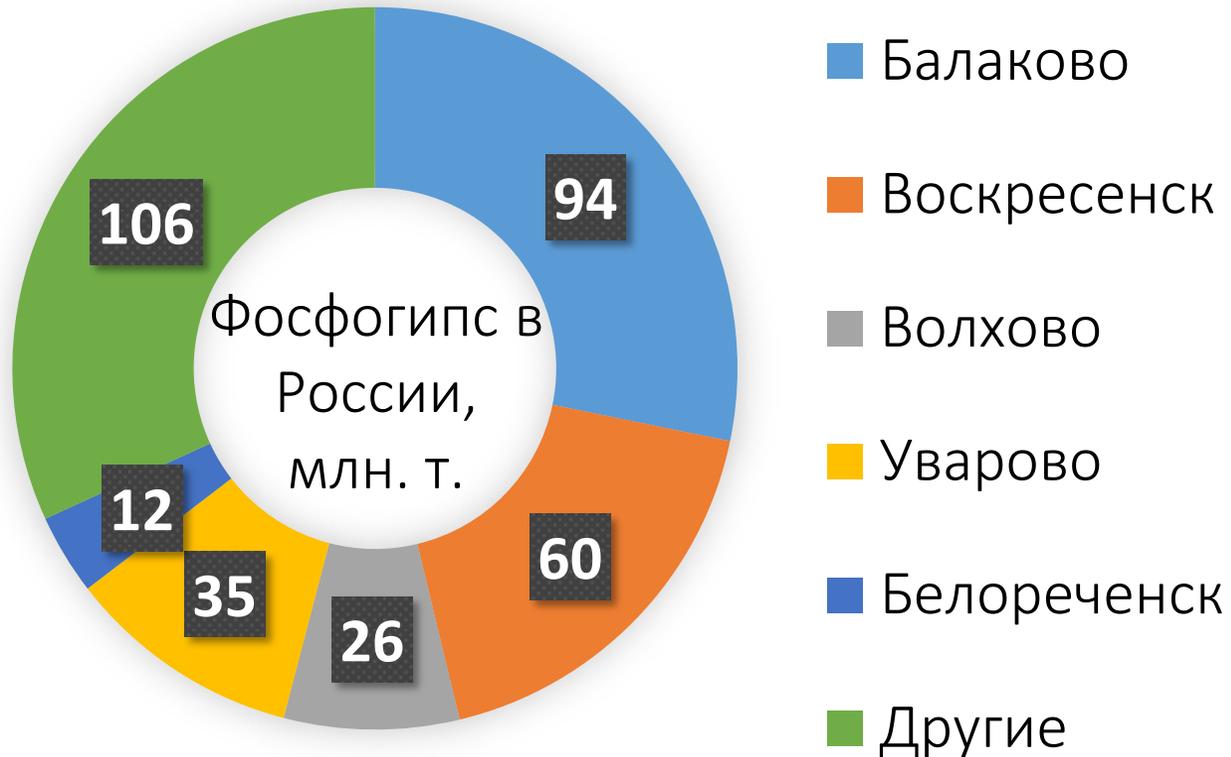


Исследование структурообразующей роли фосфогипса при получении безобжиговых бесцементных строительных композитов

Ольга Кукина^{}, Андрей Еремин, Дмитрий Шуваев*

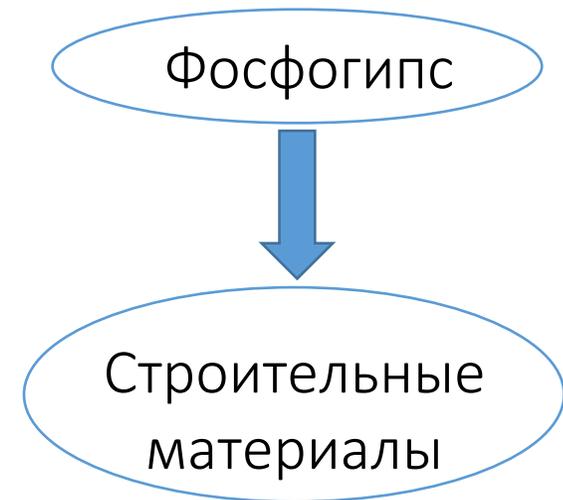
**FSBEI of Higher Education "Voronezh State Technical University", Moscovskiy
prospect, 14, Voronezh, 394026, Russia**

Актуальность



Площади занимаемые отвалами фосфогипса составляют 1500 гектар плодородных земель

- Из 20 млн. т. получаемого ежегодно фосфогипса, применение находит только 0,3 млн. т. или 1,5 %



Цель и задачи исследования

Цель исследования – разработка безобжиговой технологии получения мелкоштучных стеновых материалов, которая должна привести к снижению стоимости изделий с использованием фосфогипса дигидрата, решению экологических проблем его утилизации, сокращению сроков подбора составов в технологии получения композиционных строительных материалов (КСМ).

Задачи исследования (начало):

- 1. Провести анализ теоретических и практических результатов исследований процессов твердения строительных композиционных материалов с использованием дисперсных минеральных компонентов по безобжиговой технологии;
- 2. Развить теорию структурообразования в системах твердения и разработать методику раннего прогнозирования свойств композиционных строительных материалов, получаемых с применением дисперсных минеральных компонентов, используя современное оборудование и компьютерные программные продукты;

Задачи исследования (продолжение):

- 3. Определить характеристики фосфогипса дигидрата после хранения его в отвалах более 20-ти лет;
- 4. На основе разработанной теории структурообразования и методики раннего прогнозирования свойств композиционных строительных материалов исследовать влияние технологических параметров получения безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала на заданные эксплуатационные свойства стеновых материалов и изделий из него;
- 5. Обосновать и спроектировать состав безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала с требуемыми эксплуатационными свойствами;
- 6. Разработать безобжиговую технологию получения мелкоштучных стеновых материалов на основе дисперсного многотоннажного отхода фосфогипса.

Научная новизна работы (начало)

- 1. Обоснованы теоретические параметры безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала, отличающегося тем, что учитывается способность минеральных сырьевых компонентов к проявлению самостоятельной химической активности, самодиспергированию, экзотермии процессов гидратации, кристаллизации и самоорганизации в условиях термодинамической неустойчивости, изменение фазового состояния в системах твердения «фосфогипс – известь – сульфат – водные пленки».
- 2. Установлены особенности характеристик фосфогипса дигидрата за годы хранения его в отвалах более 20-ти лет, проявляющиеся в нейтральности водных вытяжек, изменению морфологии и проявлении вяжущих свойств при получении композитов с его использованием.

Научная новизна работы (продолжение)

- 3. Разработана методика раннего прогнозирования структурной прочности композиционных строительных материалов, отличающаяся учетом энергии дегидратации, определяемой по первым эндоэффектам при термической диагностике сырьевых дисперсных компонентов.
- 4. Разработана методика проектирования безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала, отличающегося учетом влияния энергии дегидратации исходных компонентов смеси безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала на прочностные свойства мелкоштучных стеновых материалов с применением дисперсного многотоннажного отхода фосфогипса.

Научная новизна работы (окончание)

- 5. Выявлен диапазон варьирования технологических параметров и исследовано влияние их на прочностные свойства композиционных строительных материалов, получена аналитическая зависимость, построено регрессионное уравнение, включающее энергию связи, всестороннее обжатие молекул, описывающие физическое взаимодействие между частицами в процессе структурообразования известково-песчаного фосфогипсового материала.
- 6. Разработана безобжиговая технология получения мелкоштучных стеновых материалов на основе дисперсного многотоннажного отхода фосфогипса.

Теоретическая значимость

Разработка дополненной теории структурообразования композиционных строительных материалов с применением дисперсных минеральных компонентов, методики раннего прогнозирования заданных свойств композиционных строительных материалов на основе энергии дегидратации сырьевых минеральных компонентов, определяемой с использованием современной дифференциальной сканирующей калориметрии и компьютерных программных продуктов, получении аналитической зависимости прочности безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала от времени перемешивания сырьевой смеси, прессового давления и температуры сырьевой смеси с применением центрального двухфакторного эксперимента с центральным ротатбельным планированием, рандомизацией по таблицам случайных чисел, генерируемых математическим пакетом MATLAB.

Практическая значимость (начало)

- Разработка технологии формования безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала, получаемого из отхода Уваровского химического завода Тамбовской области, которая позволяет производить ресурсосберегающие эффективные стеновые материалы для низко- и среднетарочных стеновых и мелкоштучных блоков, перегородочных плит;
- Разработка композиционных составов с заданными эксплуатационными свойствами, использующие дисперсный многотоннажный отход фосфогипс, что снижает стоимость стеновых материалов, решает экологические проблемы утилизации фосфогипса;

Практическая значимость (продолжение)

- Разработка рекомендаций по применению методики раннего прогнозирования заданных эксплуатационных свойств композиционных материалов, полученных по безобжиговой технологии, с использованием современного оборудования и компьютерных программных продуктов;
- Обоснование технико-экономической эффективности применения разрабатываемой безобжиговой технологии получения мелкоштучных стеновых материалов на основе дисперсного многотоннажного отхода фосфогипса.
- Подготовлена рукопись учебного пособия для магистров по направлению [«Строительство. Программа: Прогрессивные конструкции фундаментов в промышленно-гражданском строительстве»](#).

Анализ существующих исследований

Анализ теоретических и практических результатов исследований перечисленных Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау, Х.С. Воробьева, П.Ф. Гордашенского, В.В. Иваницкого, Ю.Г. Мещерякова, В.И. Соломатова, В. Сатава, В. Смита, С.Н. Стонис, А.В. Феронской, А.Ф. Полака, И.М. Ляшкевича, И.В. Недосеко и др. показал, что применение фосфогипса дигидрата в качестве исходного материала для переработки по традиционным технологиям не привели к широкому использованию фосфогипса из-за высоких энергетических затрат в 2 – 3 раза превышающих энергозатраты по сравнению с переработкой обычного гипсового камня, что было связано с наличием фосфорной кислоты, водорастворимых соединений фосфора, фтора в виде механических включений или соединений, входящих в состав кристаллической решетки фосфогипса дигидрата в виде твердых растворов в пробах фосфогипса, что делало получаемый материал дорогостоящим и энергозатратным.

Рабочая гипотеза (начало)

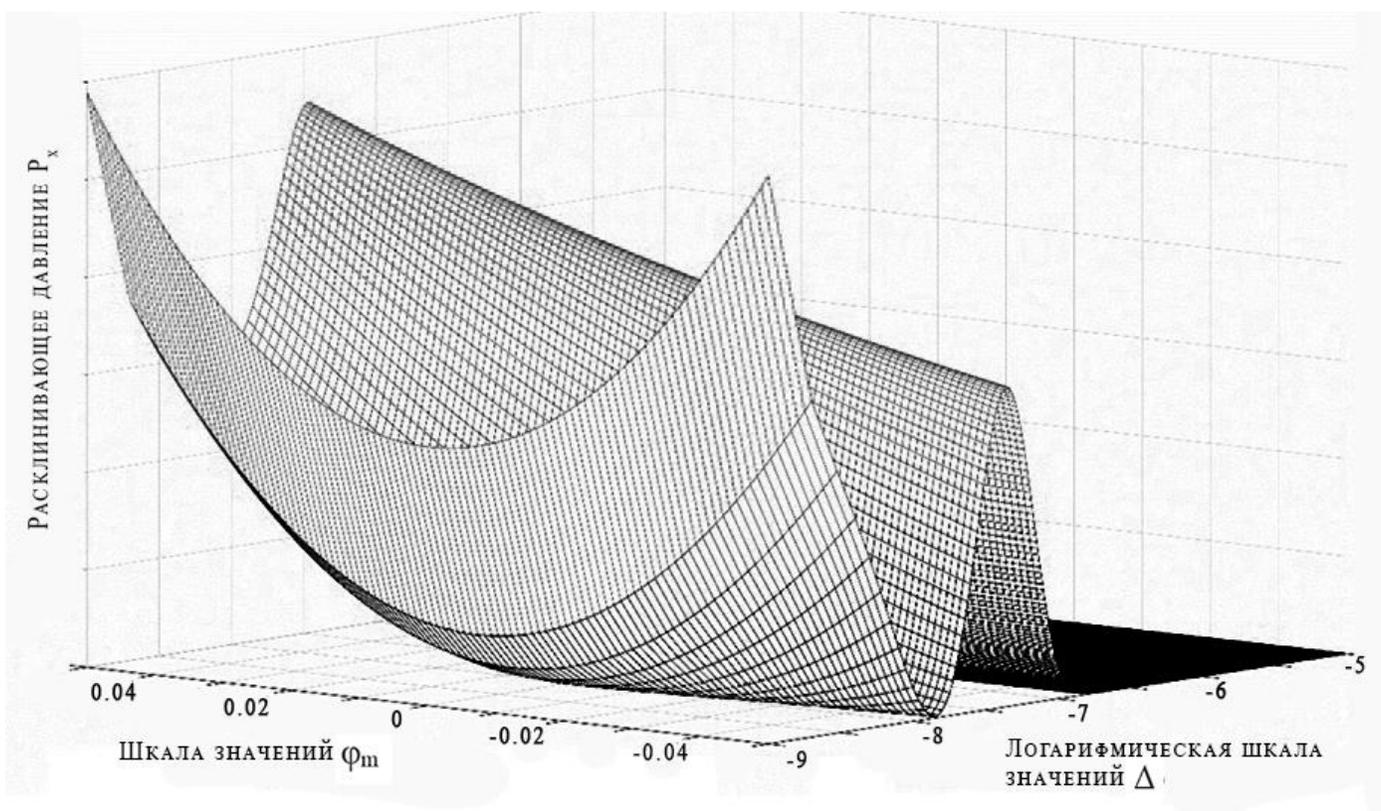


Рис.1 Изменение расклинивающего давления в зависимости от толщины водной пленки для гидрофильных частиц

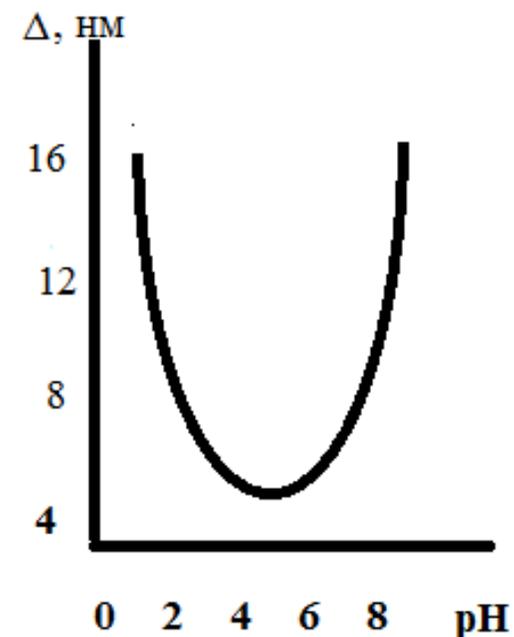
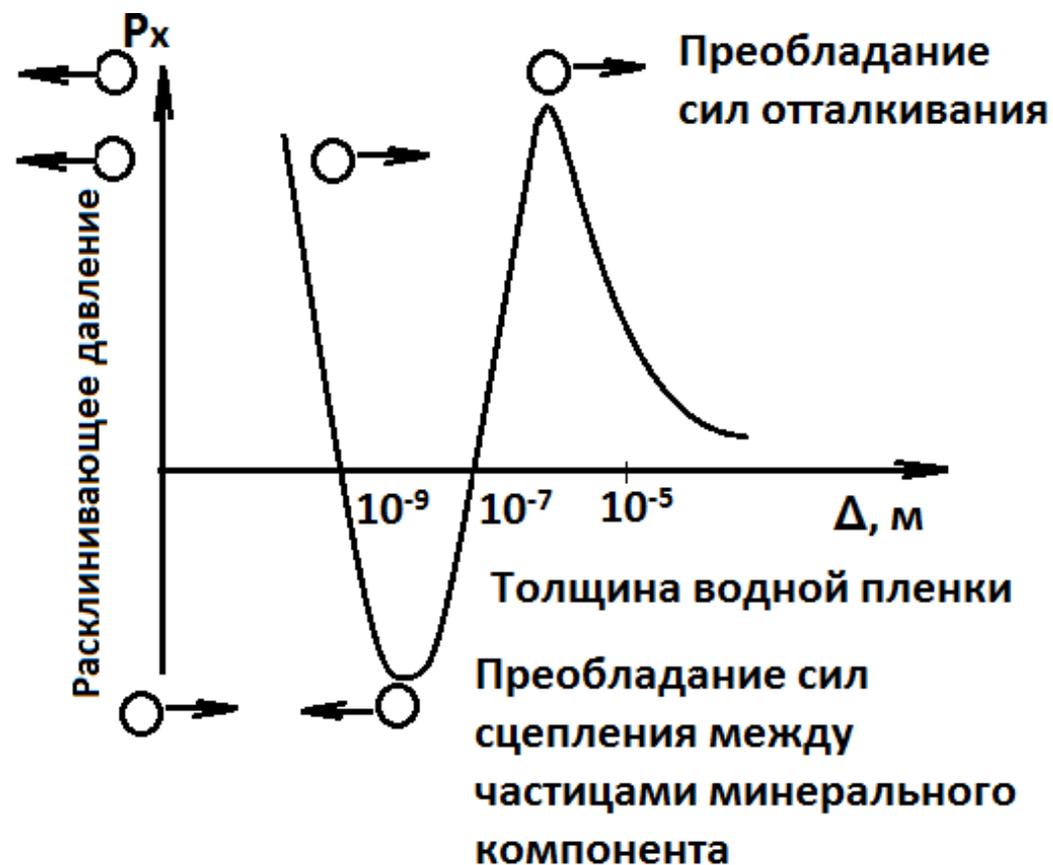


Рис. 2 Зависимость толщины граничного слоя на частицах кварца от рН

Рабочая гипотеза (продолжение)



При перемешивании компонентов сырьевых смесей вода адсорбируется в виде пленок на гидрофильных частицах. Максимальные прочностные показатели у получаемых материалов достигаются при толщинах водных пленок $10^{-7} \text{ м} > \Delta > 10^{-9} \text{ м}$.

Рис. 3 Изменение расклинивающего давления в зависимости от толщины водной пленки (теория ДЛФО)

Рабочая гипотеза (продолжение)

Для области малых электрических потенциалов суммарная энергия взаимодействующих частиц будет равна:

$$U(h, \varphi_m) = 2\varepsilon_0\varepsilon\chi(\varphi_\delta + \varphi_m)^2 e^{-\chi h} - \frac{A}{12\pi h^2}, \quad (1)$$

где φ_δ – электрический потенциал диффузного слоя;

φ_m – потенциал, учитывающий индукционное взаимодействие и дисперсионные силы межмолекулярного взаимодействия;

χ – величина, обратная толщине диффузного слоя;

h – расстояние между частицами;

ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;

ε_0 – электрическая постоянная;

A – константа Гамакера, которая связана с константой Ван-дер-Ваальса

Рабочая гипотеза (продолжение)

A_B следующим уравнением:

$$A = \frac{\pi^2 N_A^2 A_B}{v_m}$$

Здесь N_A – постоянная Авогадро; v_m – молярный объем.

При больших потенциалах и расстояниях между частицами эта энергия определяется уравнением:

$$U(h) = \frac{64c_0RT}{\chi} \gamma^2 e^{-\chi h} - \frac{A}{12\pi h^2}, \quad (2)$$

где c_0 – концентрация противоионов в дисперсионной среде;

γ – постоянная, определяемая величиной φ_δ .

Особое место в формировании структуры композиционных строительных материалов принадлежит воде. При температуре 65 ... 70 °С и изменении рН водных вытяжек от 2 до 8 водные пленки резко меняют свою толщину. При этих же температурах резко повышается проникающая способность воды.

Природа взаимодействия высокодисперсных коллоидных систем

1. На поверхности минеральной частицы образуется водная пленка

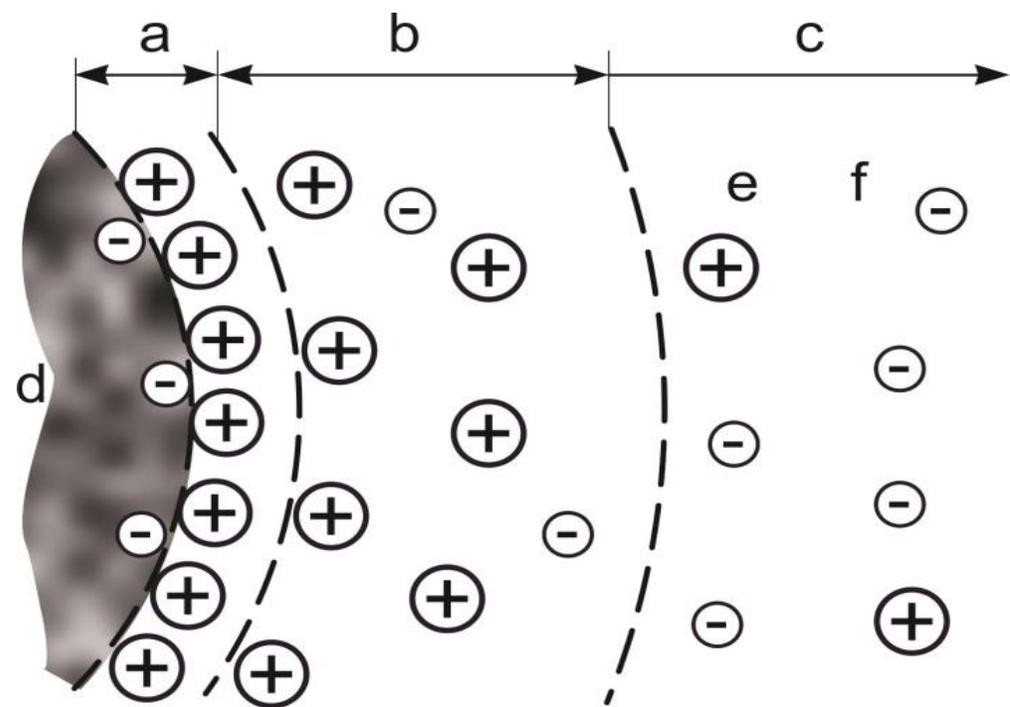
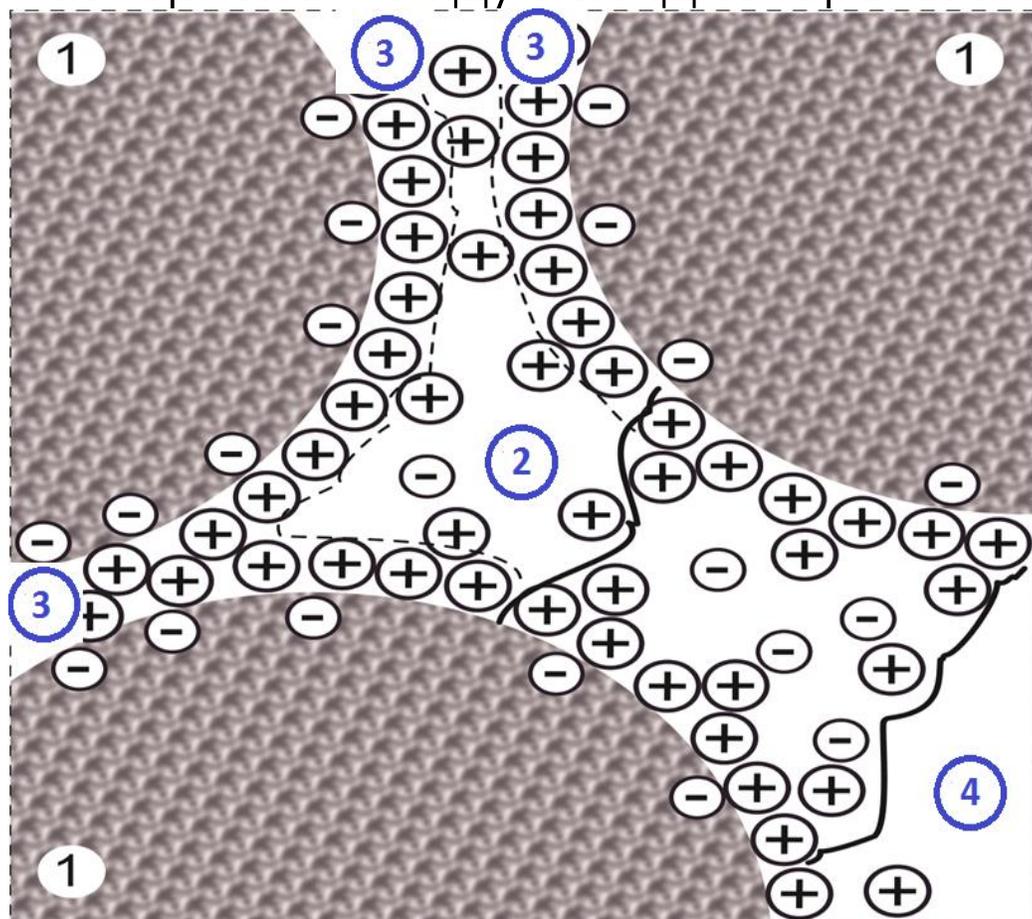


Рис. 4 Строение водной пленки вблизи минеральной частицы коллоидного размера

d – коллоидная частица с отрицательным зарядом;
 a - область адсорбционного слоя, занятая связанной водой, $a = 10^{-9}$ м;
 b - диффузная часть двойного электрического слоя, занятая осмотически-поглощенной водой, $b = 10^{-9} - 10^{-7}$ м;
 c – область за пределами двойного электрического слоя, занятая свободной водой, $c > 10^{-7}$ м.

Схема взаимодействия высокодисперсных коллоидных систем

2. Минеральные частицы встраиваются в пространство композиционного материала между полидисперсными частицами больших размеров



- 1 - частица минерального компонента;
- 2 - места термодинамической нестабильности;
- 3 - область адсорбционного слоя (ДЭС), имеющая водородные связи и занятая связанной водой;
- 4 - пора с воздухом.

Рис.5 Фрагмент структуры в минеральных безобжиговых композиционных материалах

Исследование физико-механических, физико-химических и вяжущих свойств сырьевых компонентов

Исследование изменений свойств фосфогипса дигидрата при хранении с 1998 г по 2017 г

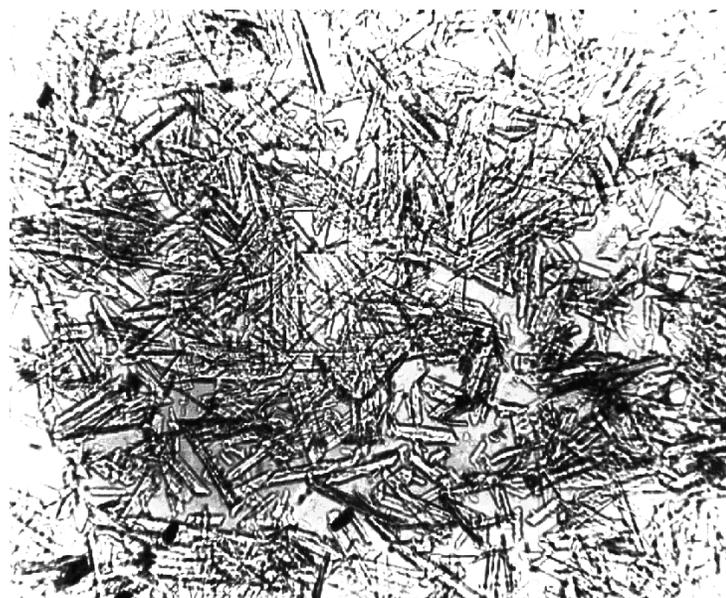


Рис. 6 Кристаллы фосфогипса дигидрата при увеличении 300:1

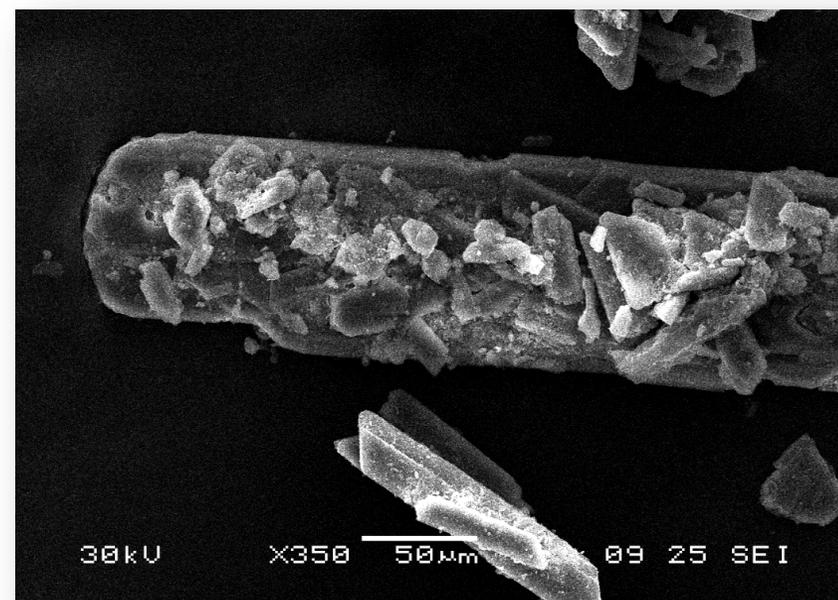


Рис. 7 Лежалый фосфогипс в 2017 году увеличение 1:350

Исследование изменений свойств фосфогипса при хранении с 1998 г. по 2017 г.

Таблица 1. Химический состав фосфогипса дигидрата в 1998 г.

Формула оксида	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ водн.	F ⁻	Na ₂ O	R ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	H ₂ O
Массовая доля, %	27,18	43,17	6,00	3,20	0,23	0,07	2,35	0,04	1,74	15,5

Таблица 2. Химический состав лежалого фосфогипса дигидрата в 2017 г.

Формула оксида	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅ общ.	SrO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	FeO	CuO	SiO ₂	ZrO ₂
Массовая доля, %	38,12	51,90	1,39	2,57	0,57	0,21	0,62	0,97	0,43	2,18	1,04

Исследование изменений свойств фосфогипса при хранении с 1998 г. по 2017 г.

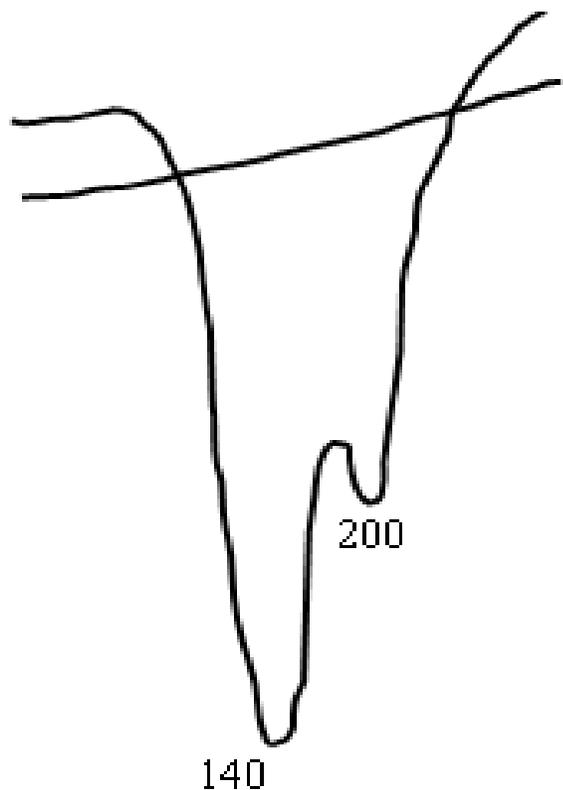


Рис. 7 Кривая дифференциально-термического анализа (1998 г.)

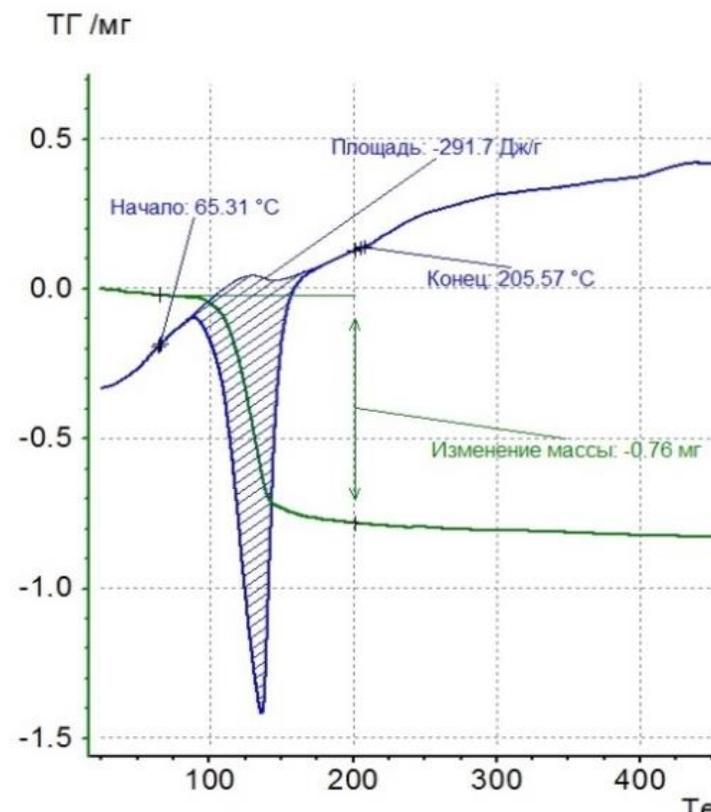


Рис. 8 Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии (2017 г.)

Исследование изменений свойств фосфогипса при хранении с 1998 г. по 2017 г.

Таблица 4. рН водных вытяжек с исходным неизмельченным лежалым фосфогипсом

№	Площадь удельной поверхности фг, см ² /г	Величина рН (t = 20 °С)	Величина рН (t = 60 °С)
1	1044	7,30	7,50
2	1424	7,13	7,30
3	1896	7,25	7,40
4	2017	7,35	7,40
5	2160	7,6	7,64
6	3000	7,62	7,86
7	4000	7,71	7,82

Таблица 5. рН водных вытяжек с лежалым фосфогипсом различной площади удельной поверхности

№ сист емы	Массовые доли сухих компонентов, %	Величина рН (t = 20 °С)	Величина рН (t = 60 °С)
0	Вода, 100	6,94	7,00
1	Фосфогипс, 100	7,05	7,20
2	Фосфогипс : супесь = 50 : 50	6,64	7,18
3	Фосфогипс 60 : супесь 30 :известь 10	13,02	12,86

Определение вяжущих свойств и активности фосфогипса дигидрата Уваровского химического завода 2017 г.

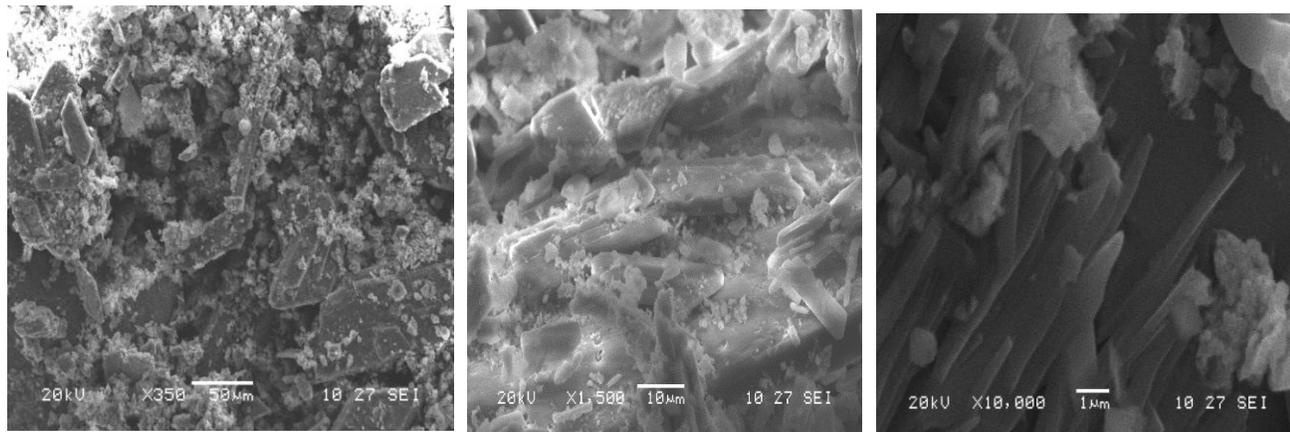


Рис. 8 Микрофотография фосфогипса, отформованного при давлении $P = 5$ МПа

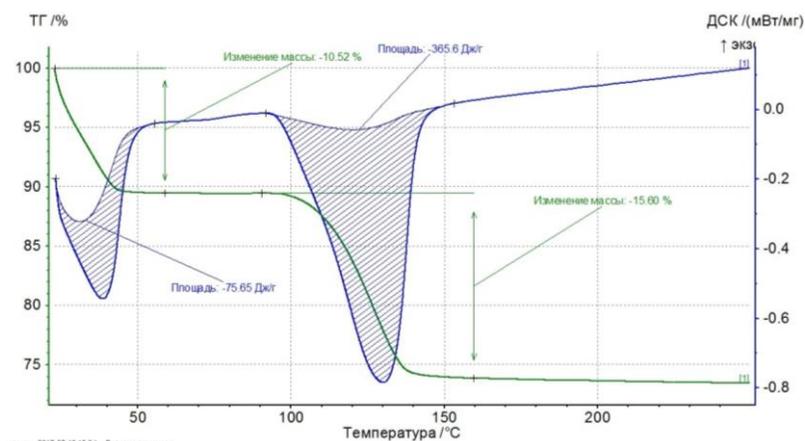


Рис. 9 ДСК фосфогипса прессованного при давлении 5 Мпа (1 сутки)

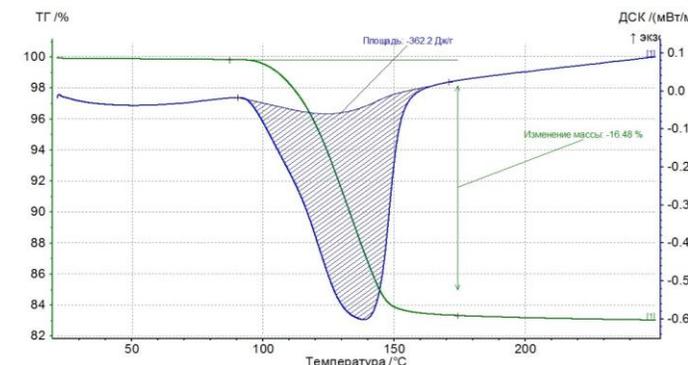


Рис. 10 ДСК фосфогипса прессованного при давлении 5 МПа (3 сутки)

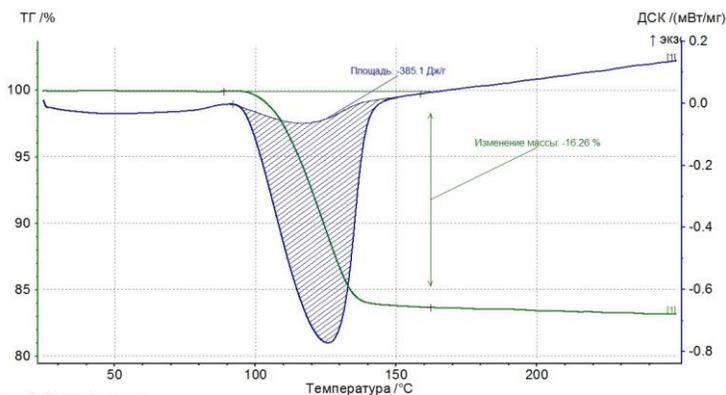


Рис. 11 ДСК фосфогипса прессованного при давлении 5 МПа (24 сутки)

Исследование исходных компонентов. Супесь.

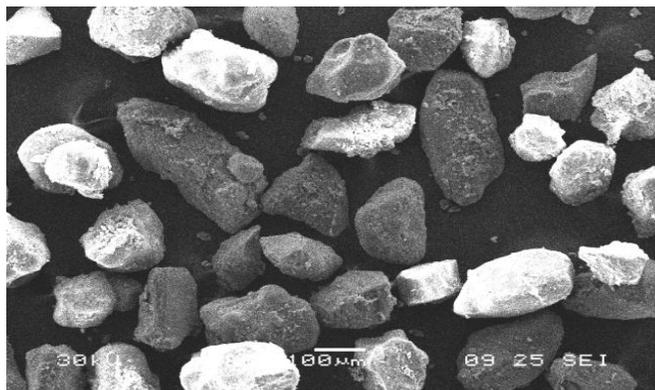


Рис. 12 Структура исходной дисперсной супеси (x350)

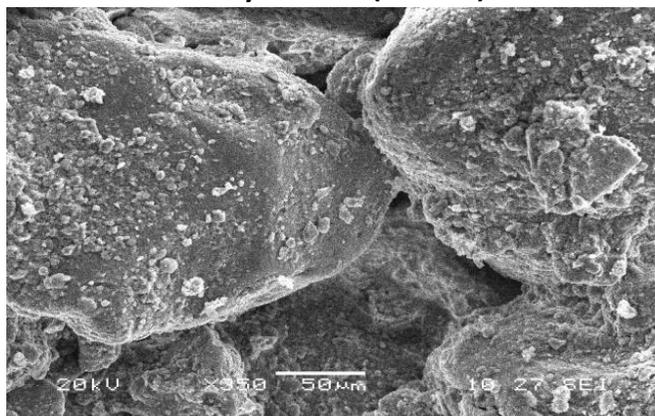


Рис. 13 Микрофотография супеси, отформованной при давлении 5 МПа (x350)

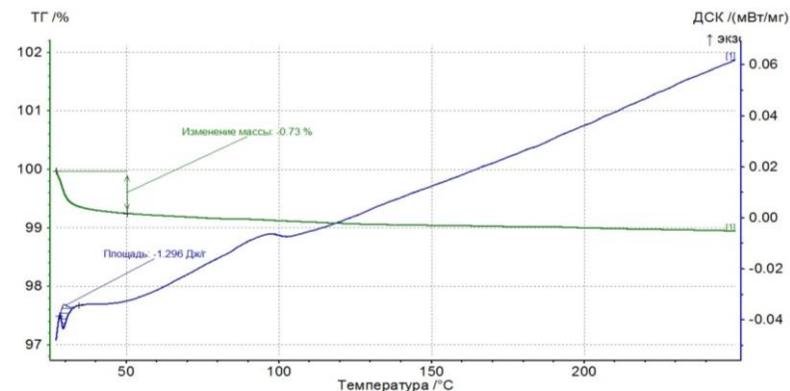


Рис. 14. ДСК исходной супеси

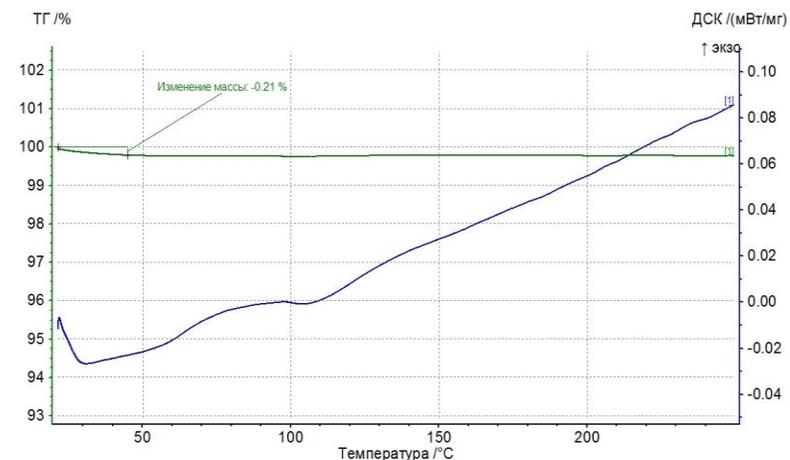


Рис. 15 ДСК супеси, прессованной по давлением 5 МПа

Исследование исходных компонентов. Известь негашеная

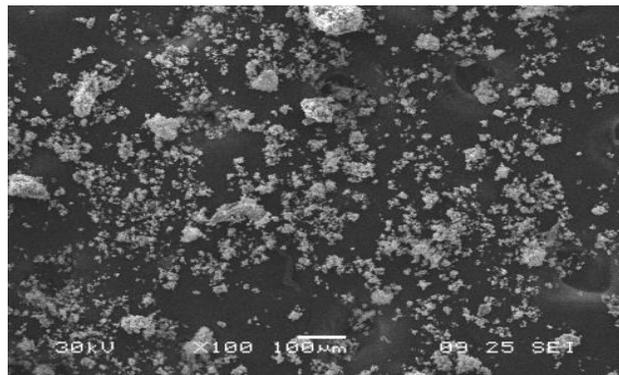


Рис. 16 Негашеная известь (x100)

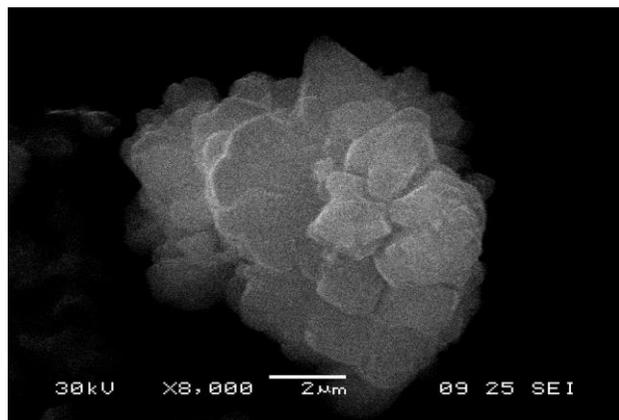


Рис. 17 Микрофотография агломерата негашеной извести (x8000)

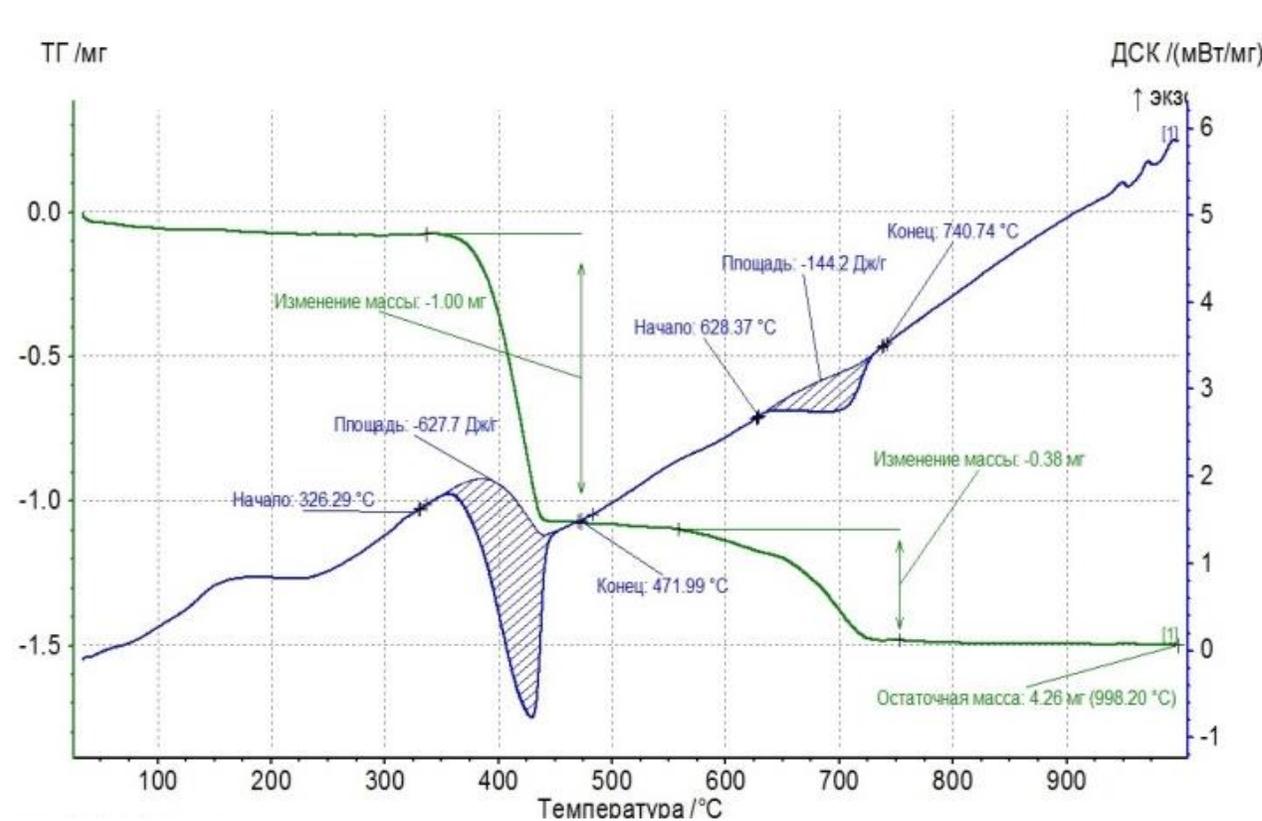


Рис. 18 Результат ДСК дисперсного исходного образца негашеной извести (энергия дегидратации 772 Дж/г)

Исследование исходных компонентов. Известь гашеная

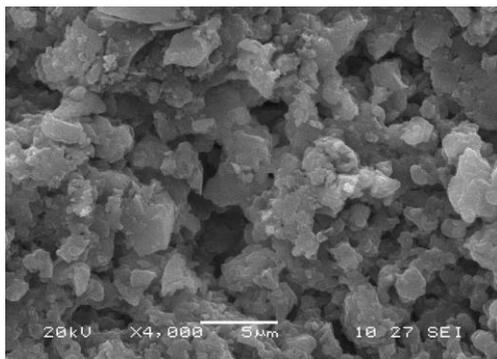


Рис. 18 Микрофотография прессованной гашеной извести, отформованной при $P = 5\text{ МПа}$

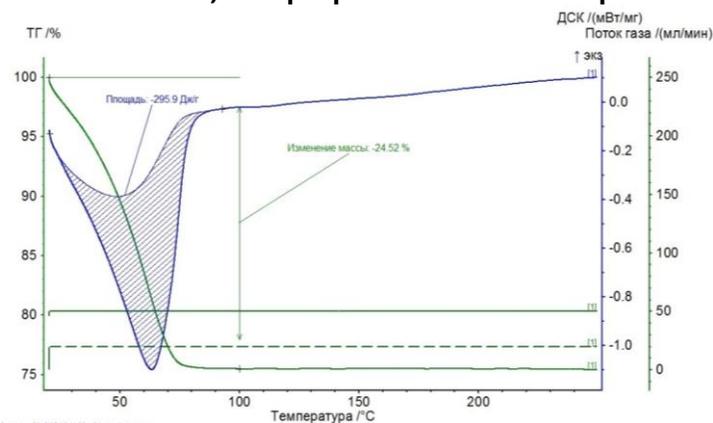


Рис. 19 ДСК гашеной извести прессованной при давлении 5 МПа (1 сутки)

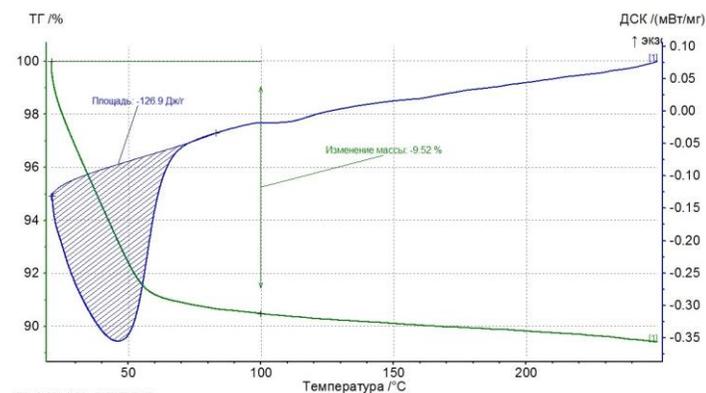


Рис. 20 ДСК гашеной извести прессованной при давлении 5 МПа (3 сутки)

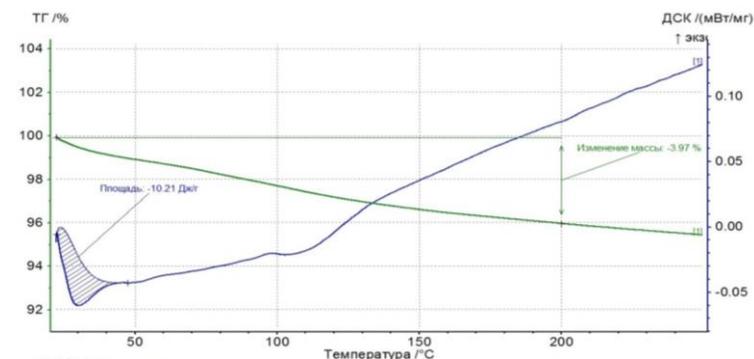


Рис. 21 ДСК гашеной извести прессованной при давлении 5 МПа (24 сутки)

Подбор составов безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала

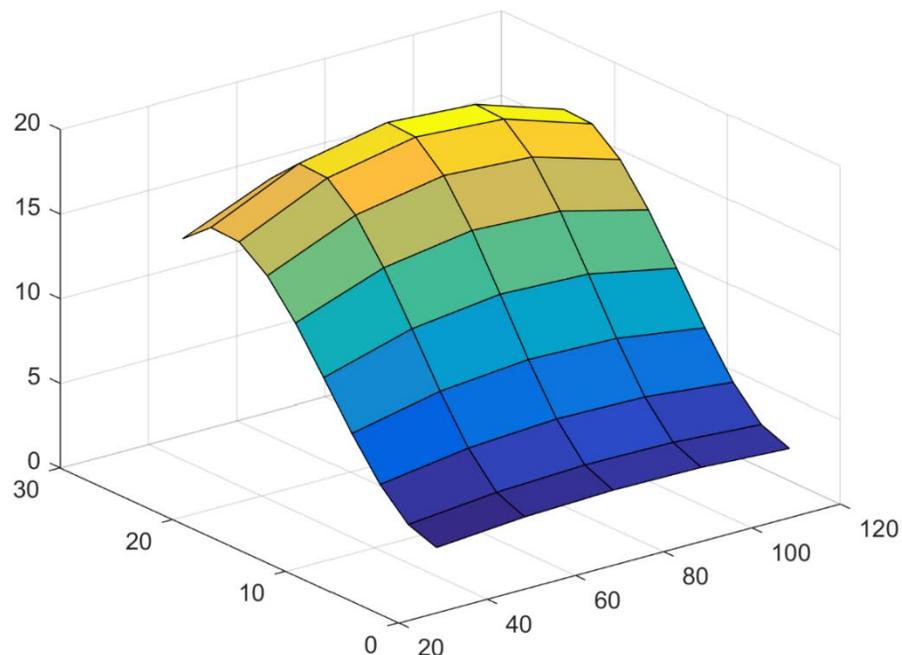
Таблица 6. Физико-механические характеристики безобжигового ИПФМ

Номер состава	Состав			Предел прочности при сжатии (28 суток), МПа	В/Т	Плотность, кг/м ³	Коэффициент водопоглощения	Коэффициент размягчения
	Известь, %	ФГ, %	Супесь, %					
1	50	50	0	2,35	0,78	1507	0,34	0,50
2	40	50	10	2,89	0,40	1513	0,31	0,38
3	30	50	20	4,05	0,46	1716	0,26	0,57
4	20	50	30	3,34	0,36	1728	0,27	0,38
5	10	50	40	4,43	0,30	1766	0,23	0,52
6	0	50	50	3,33	0,17	1788	-	-
7	40	60	0	2,03	0,60	1517	0,34	0,42
8	30	60	10	2,41	0,58	1593	0,28	0,51
9	20	60	20	4,14	0,40	1680	0,25	0,55
10	10	60	30	4,76	0,30	1734	0,23	0,63
11	0	60	40	3,96	0,15	1755	-	-
12	30	70	0	1,97	0,50	1565	0,32	0,57
13	20	70	10	3,23	0,50	1642	0,29	0,52
14	10	70	20	2,32	0,31	1657	0,28	0,56
15	0	70	30	3,50	0,20	1723	-	-

Оптимизация рецептурно-технологических факторов с применением математических методов планирования эксперимента

Полином третьей степени для описания искомой зависимости.

$$Y = K_{12} + TK_{11} + T^2K_{10} + PTK_9 + PTK_8 + PT^2K_7 + P^2K_6 + P^2TK_5 + P^2T^2K_4 + P^3K_3 + P^3TK_2 + P^3T^2K_1$$



Максимальной прочностью исследуемого материала соответствует точка оптимального решения уравнения с величинами давления 21,75 МПа и временем предварительного перемешивания 82 мин.

Рис. 22 Аппроксимационная зависимость прочности от давления прессования и времени перемешивания

Физико-химические исследования процессов структурообразования безобжигового ИПФМ

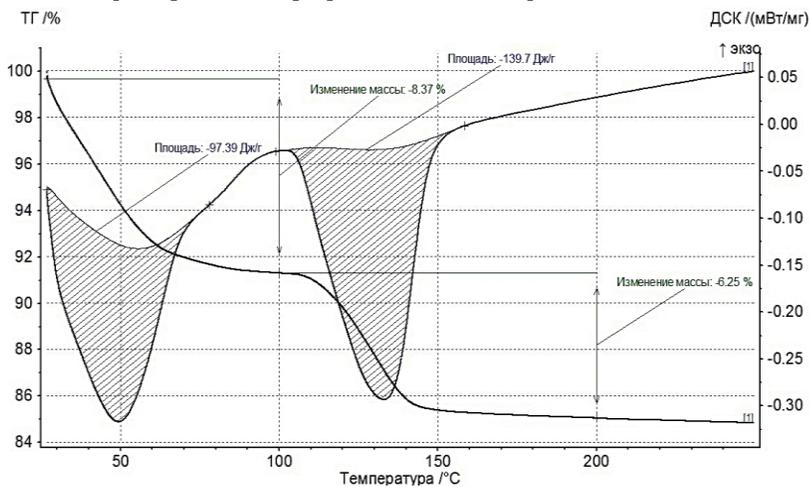


Рис. 23 ДСК ИПФМ на 1-е сутки

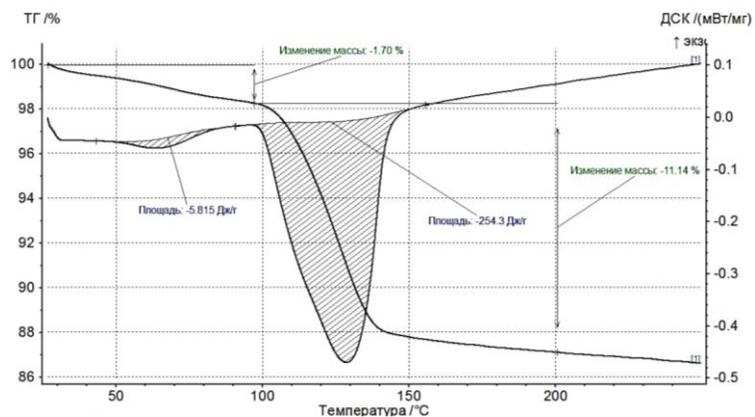


Рис. 24 ДСК ИПФМ на 3-е сутки

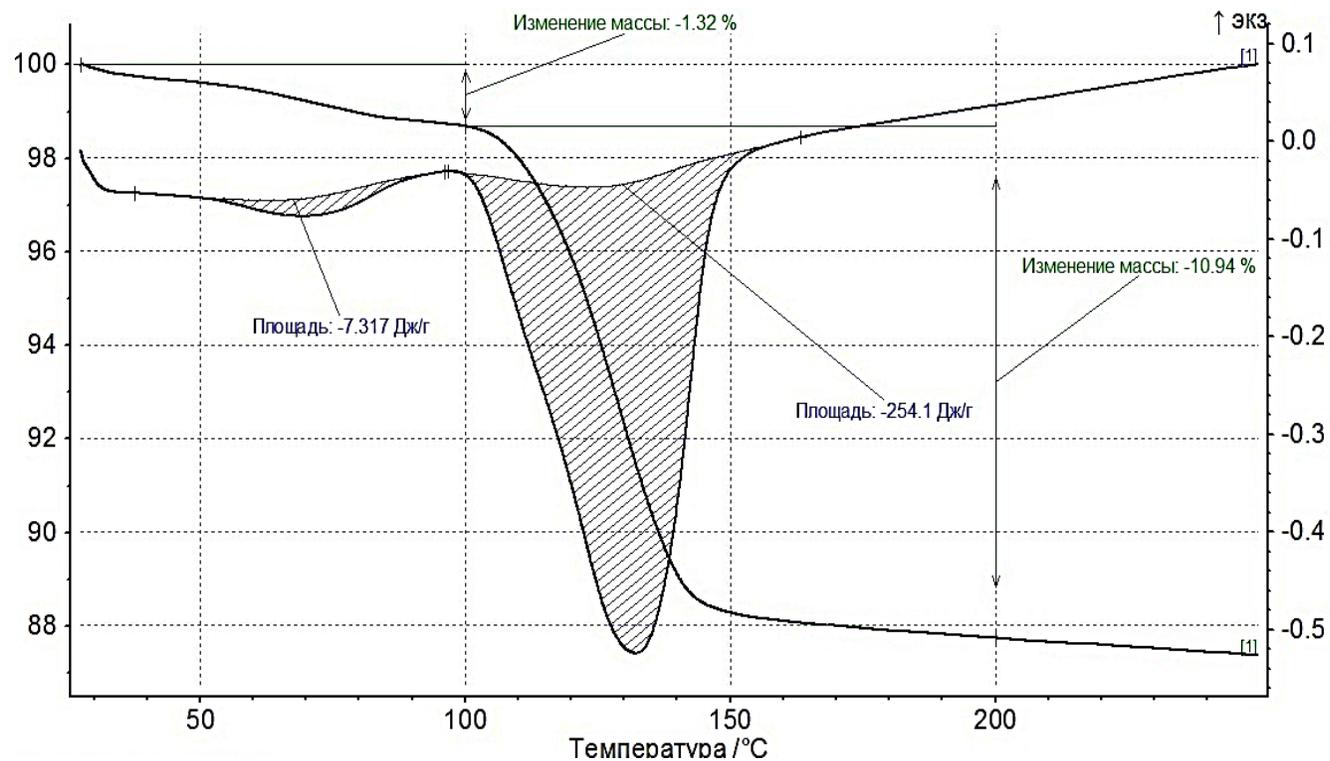


Рис. 25 ДСК ИПФМ на 21-е сутки

Физико-химические исследования процессов структурообразования безобжигового ИПФМ

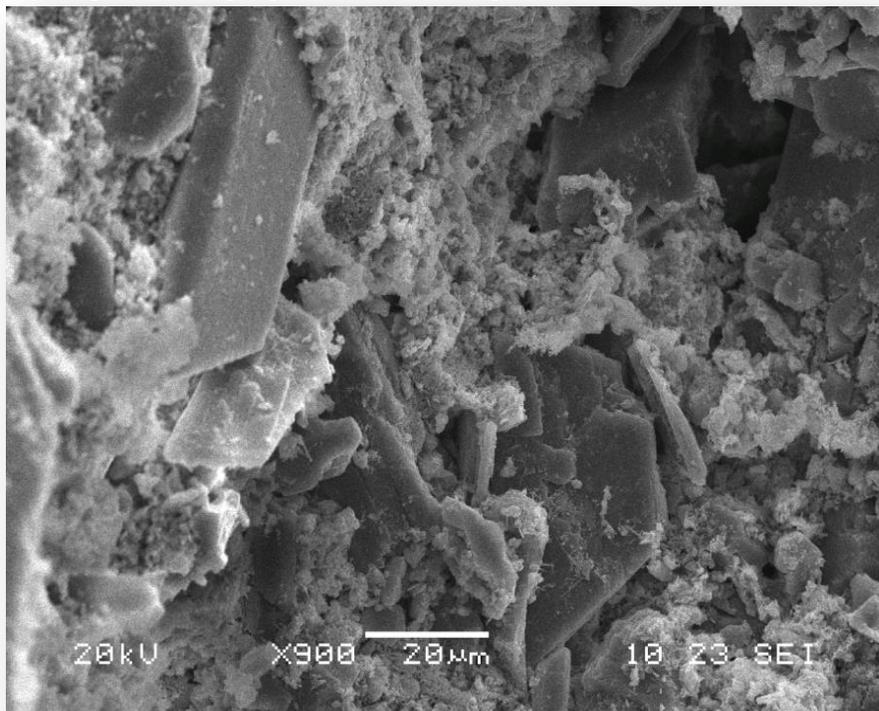


Рис. 26 Микроструктура безобжигового ИПФМ

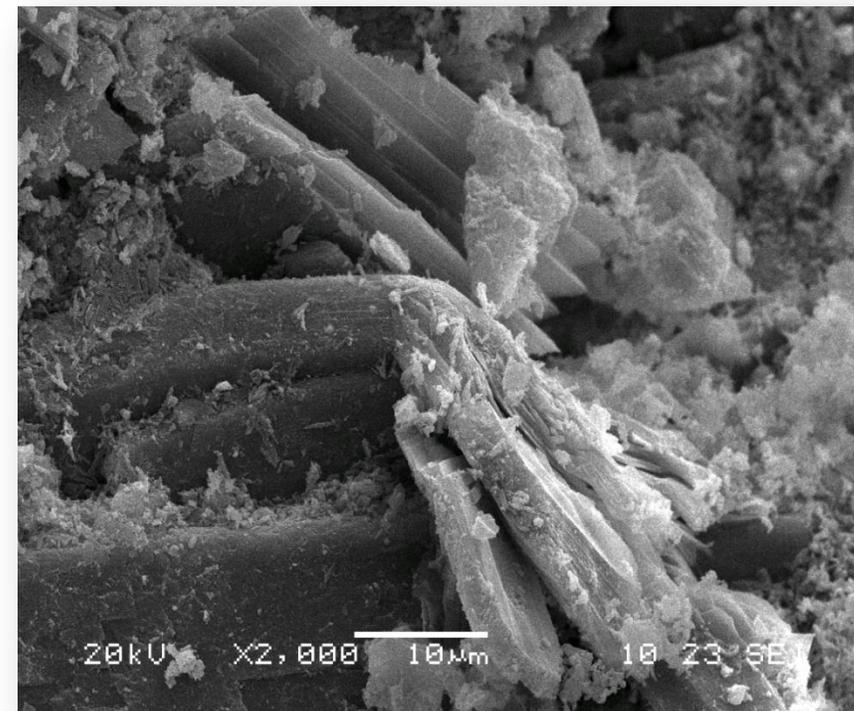


Рис. 27 Контакты примыкания, срастания, прорастания между отдельными кристаллами различных фаз

Получение лабораторных образцов



Рис. 34. Лабораторные образцы

Получение промышленных образцов



Рис. 35. Полублоки



Рис. 36. Кондор



Рис. 37. Кирпич типа
«ЛЕГО»

- Прочность полублоков 3,5 – 5 МПа;
- Прочность кирпича на основе известково-песчаного фосфогипсового материала 3 – 3.5 МПа.

Выводы

1. За время хранения с 1998 г. по 2017 г. фосфогипс изменил свои физико-химические показатели;
2. Фосфогипс постоянно проявляет вяжущие свойства;
3. Основной вклад извести в прочность композита, связан с её высокой дисперсностью и способностью занимать термодинамически нестабильные места, способствуя созданию более плотных упаковок и росту кристаллизационных контактов через уменьшение толщины водных пленок;
4. Прочность материалов, полученных по безобжиговой технологии достигается только за счет самоорганизации структуры;
5. Зафиксирован эффект изменения толщин водных пленок в зависимости от pH среды;
6. Повышение температуры смеси более 60 °С позволяет перемешивать и формовать жесткие смеси;
7. Подобраны составы известково-песчаного фосфогипсового материала;
8. Исследовано влияние технологических факторов на свойства получаемых композитов;
9. Разработана и апробирована безобжиговая технология прямого получения стеновых материалов из известково-песчаного фосфогипсового материала.