

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ / CONSTRUCTION MATERIALSDOI: <https://doi.org/10.18454/mca.2017.08.2>Золотухин С.Н.¹, Кукина О.Б.², Абраменко А.А.³¹Профессор, кандидат технических наук, ²доцент, кандидат технических наук, ³аспирант, Воронежский государственный технический университет**ЭФФЕКТИВНЫЕ БЕЗОБЖИГОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА***Аннотация*

Приведены физические и физико-химические предпосылки для создания технологии получения безобжиговых строительных материалов и изделий на основе фосфогипса. С использованием современного компьютеризированного метода дифференциальной сканирующей калориметрии разработана методика и предложена технология получения безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала ИПФМ. Рассмотрена структура ИПФМ. Подтверждены и дополнены концепции создания строительных композитов на основе дисперсных материалов. Установлено, что при определенной толщине водной пленки на поверхности дисперсных материалов, термодинамически неустойчивом состоянии, наличия внешних полей, повышенных температурах и определенном рН можно получать дешевые водостойкие безобжиговые строительные композиты на основе дисперсных материалов. Результаты исследований ИПФМ показали, что такой материал является эффективным для формирования низко-, среднemarочных стеновых, мелкоштучных блоков, перегородочных плит и перемычек.

Ключевые слова: фосфогипс, строительный безобжиговый композит, технология.

Zolotuhin S.N.¹, Kukina O.B.², Abramenko A.A.³¹Professor, PhD in Engineering, ²Associate Professor, PhD in Engineering, ³ Postgraduate Student, Voronezh State Technical University**EFFECTIVE UNBURNED BUILDING MATERIALS BASED ON PHOSPHOGYPSE***Abstract*

Physical and chemical background for the development of technology for the production of non-combustible building materials and products based on phosphogypsum are given in the paper. Using the modern computerized method of differential scanning calorimetry, the technique and the technology for obtaining a non-combustible lime-sand phosphogypsum LSPG material were proposed. The structure of LSPG is considered, the concepts of creating building composites based on dispersed materials are confirmed and supplemented. It has been established that at a certain thickness of the water film on the surface of dispersed materials, thermodynamically unstable state, the presence of external fields, elevated temperatures and a certain pH, it is possible to obtain cheap water-resistant non-burning construction composites based on dispersed materials. The results of the LSPG studies have shown that such material is effective for forming low-, medium-sized walls, small pieces, partitions and bridges.

Keywords: phosphogypsum, building unburned composite, technology.

Email авторов / Author email: ser6812@yandex.ru, lgkkn@rambler.ru, abramenko_aa@mail.ru

В современной строительной промышленности фосфогипс используется в качестве одного из компонентов вяжущего, гранулометрической добавки, в производстве бесцементных, битумоминеральных композициях, в производстве стеновых изделий, пенобетона [1, С. 60, 2, С. 46].

В настоящее время авторами статьи разрабатывается технология безобжиговых строительных материалов на основе фосфогипса, требующая корректировки для запуска производства стеновых перегородок в промышленных объемах. Преимущество разрабатываемой технологии над существующими в более низких трудо-, энерго-, времязатратах, а также снижение стоимости конечного материала за счет применения дешевых компонентов смеси [3].

Фосфогипс, является крупнотоннажным отходом производства серной кислоты. Несмотря на значительное количество разработок по утилизации фосфогипса из 20 млн. т. его, получаемого ежегодно, находит применение только 0,3 млн.т. или 1,5 %, остальное удаляется с территории предприятий как отход, что связано со значительными затратами труда и финансовых средств [4, 256 с.].

Известно, что содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в фосфогипсе дигидрате составляет 80 ... 98 %, а содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в предварительно высушенном до постоянной массы гипсовом камне должно быть, согласно ГОСТ 4013 - 82, не менее 95, 90, 80 и 70 % соответственно для 1, 2, 3 и 4-го сортов.

Из-за высокого содержания двухводного гипса в фосфогипсе дигидрате многочисленные исследования по его переработке были направлены на получение гипса по классическим технологиям: обжиг, варка в гипсоварочных котлах, автоклавирование. Эти исследования не привели к широкому использованию фосфогипса. Отход фосфогипса продолжает храниться в отвалах, что требует большого количества земли и является экологической проблемой.

Между частицами дисперсных систем, какими являются известь, цемент, супеси, фосфогипс действуют определенные силы, определяющие своеобразие возбужденных состояний этих систем [5, С.11].

Частицы, располагающиеся на поверхности, оказываются в существенно другом состоянии, чем находящиеся в ее внутренних областях; отличается и характер взаимодействий, в которых они участвуют. Электростатические и гравитационные взаимодействия зависят от масс, величины зарядов частиц их образующих, расстояния между частицами и среды взаимодействия. Реализуются эти взаимодействия посредством чередующихся полей притяжения и

отталкивания, образующихся вокруг частиц, входящих в структуру композиционных строительных материалов КСМ. Внешние поля ВП, образующиеся вокруг минеральных компонентов МК КСМ, имеют большое влияние на свойства получаемых материалов. Частицы МК (известки, цемента, гипса, песка, глины, шлама, шлака, фосфогипса и т. п.), как объект исследования КСМ, также многоструктурны, обладают большим числом собственных структур, имеющих собственные поля притяжения и отталкивания, которые, налагаясь друг на друга, образуют структуры внешних и внутренних полей частиц. Такая структурная иерархия обуславливает своеобразие возбужденных состояний, в котором находится структура КСМ в целом, так как наряду с внутренними состояниями отдельных структур существуют относительные движения этих структур, интенсивность и характер которых и определяют свойства получаемых материалов.

Вода легко входит во взаимодействие с ВП составляющих КСМ, переходя в пленочное состояние. При этом под воздействием ВП нарушается термодинамическое равновесие структуры КСМ, и идет перестройка как ВПМК, так и воды с получением термодинамически стабильного состояния системы в целом [6, 398 с.], [7, С.26]. [8, С. 320].

В гидрофильных дисперсных системах при медленном сближении частиц дисперсной фазы прослойка жидкости между ними вначале будет уменьшаться без затраты работы и изменения свободной энергии системы ΔF (рис. 1). Однако, начиная с некоторого расстояния $\Delta = 2\delta$ (δ – величина водной оболочки вокруг каждой из частиц), необходимо учитывать силы межмолекулярного взаимодействия дисперсионной среды и дисперсной фазы [6, 398 с.].

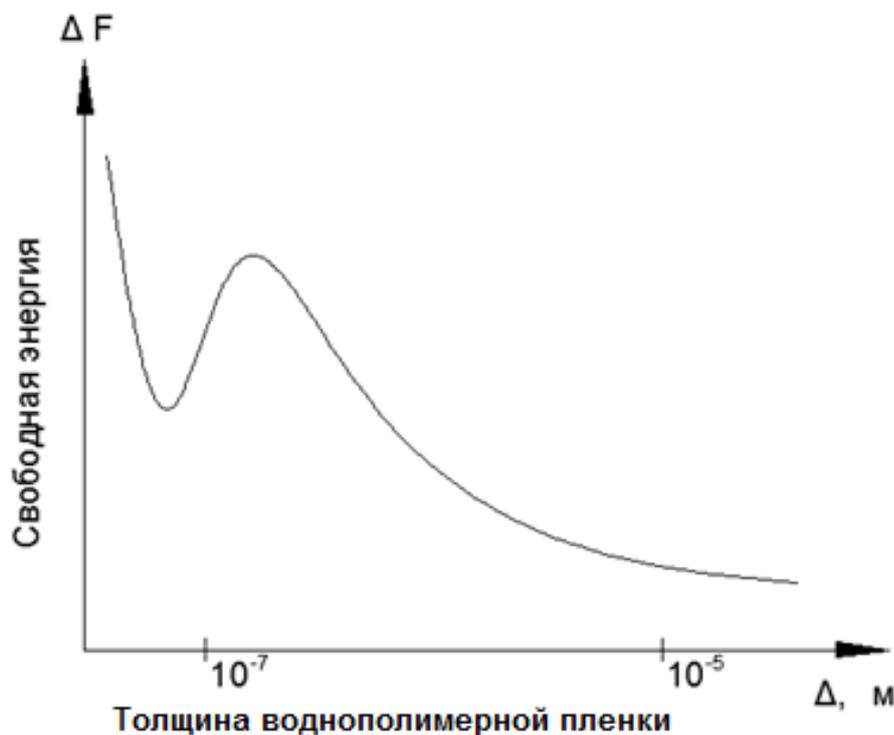


Рис.1 - Изменение свободной энергии в зависимости от толщины воднополимерной пленки для гидрофильных частиц (по данным [9])

Величина прослойки Δ зависит от степени этого взаимодействия. Так, в случае значительных сил молекулярного сцепления, способствующих сближению частиц дисперсионной среды и дисперсной фазы при $\Delta \geq 1 \cdot 10^{-7}$ м происходит образование коагуляционных контактов. Дальнейшее медленное сближение частиц вызывает увеличение избытка свободной поверхностной энергии ΔF_v , следовательно, прочность контактов самопроизвольно расти не может. Поэтому сближение частиц требует дополнительной энергии, которое в наших экспериментах создавалось за счет приложения внешнего давления, приводящего к сращиванию кристаллов и образованию прочных кристаллизационных контактов.

Стабильность такой коллоидной системы обусловлена расклинивающим давлением, возникающим в прослойке жидкости между частицами дисперсной фазы.

На рисунке 2 показано преобладание сил отталкивания между частицами дисперсных систем при $\Delta > 10^{-7}$ м. При этом частицы находятся во взвешенном состоянии.

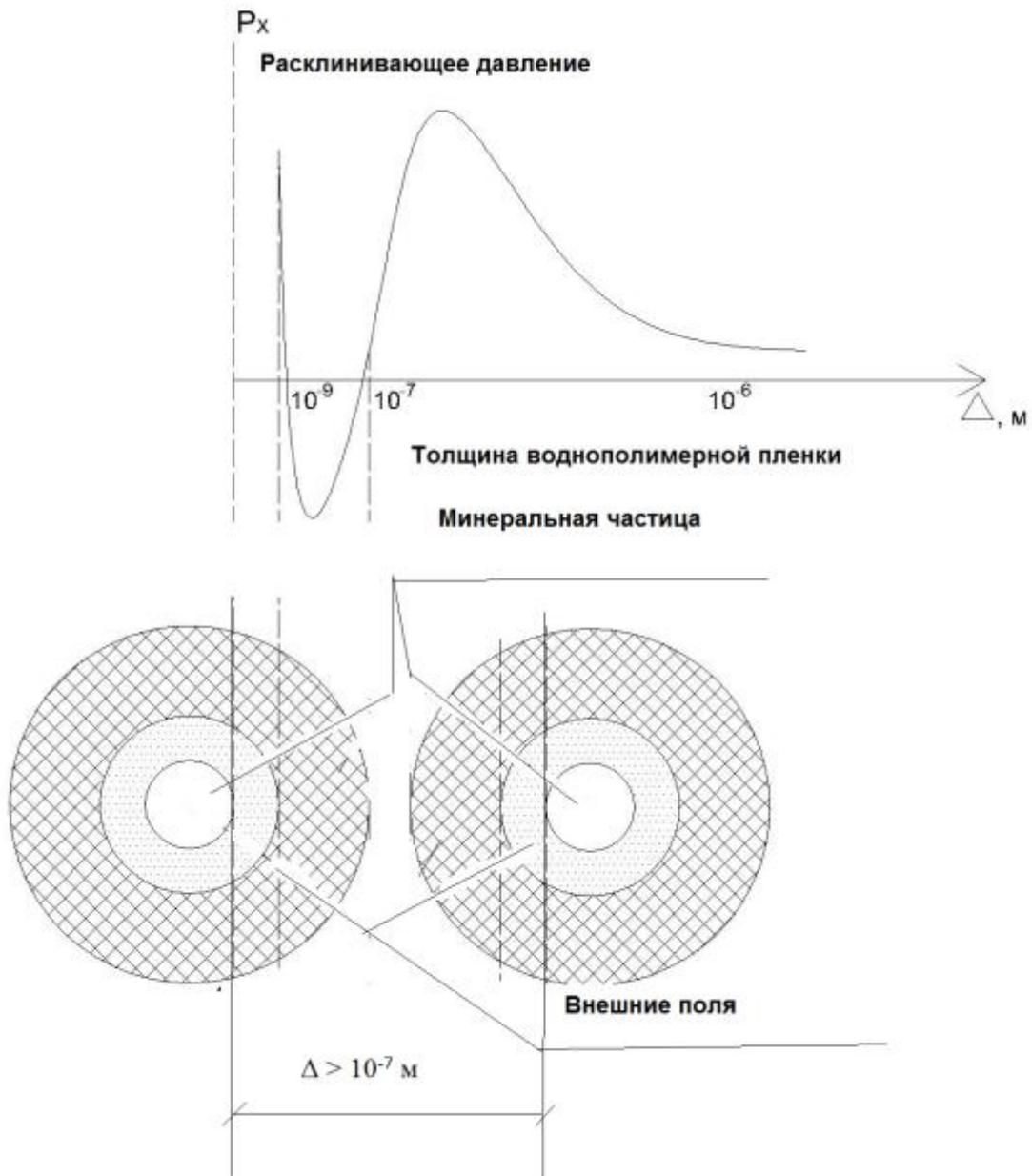


Рис. 2 - Предполагаемая модель взаимодействия внешних полей частиц дисперсных систем при толщине водной пленки $\Delta > 10^{-7}$ м с преобладанием сил отталкивания

На рисунке 3 показано преобладание сил притяжения между частицами дисперсных систем при $\Delta < 10^{-7}$ м. При этом между частицами образуются места термодинамической нестабильности.

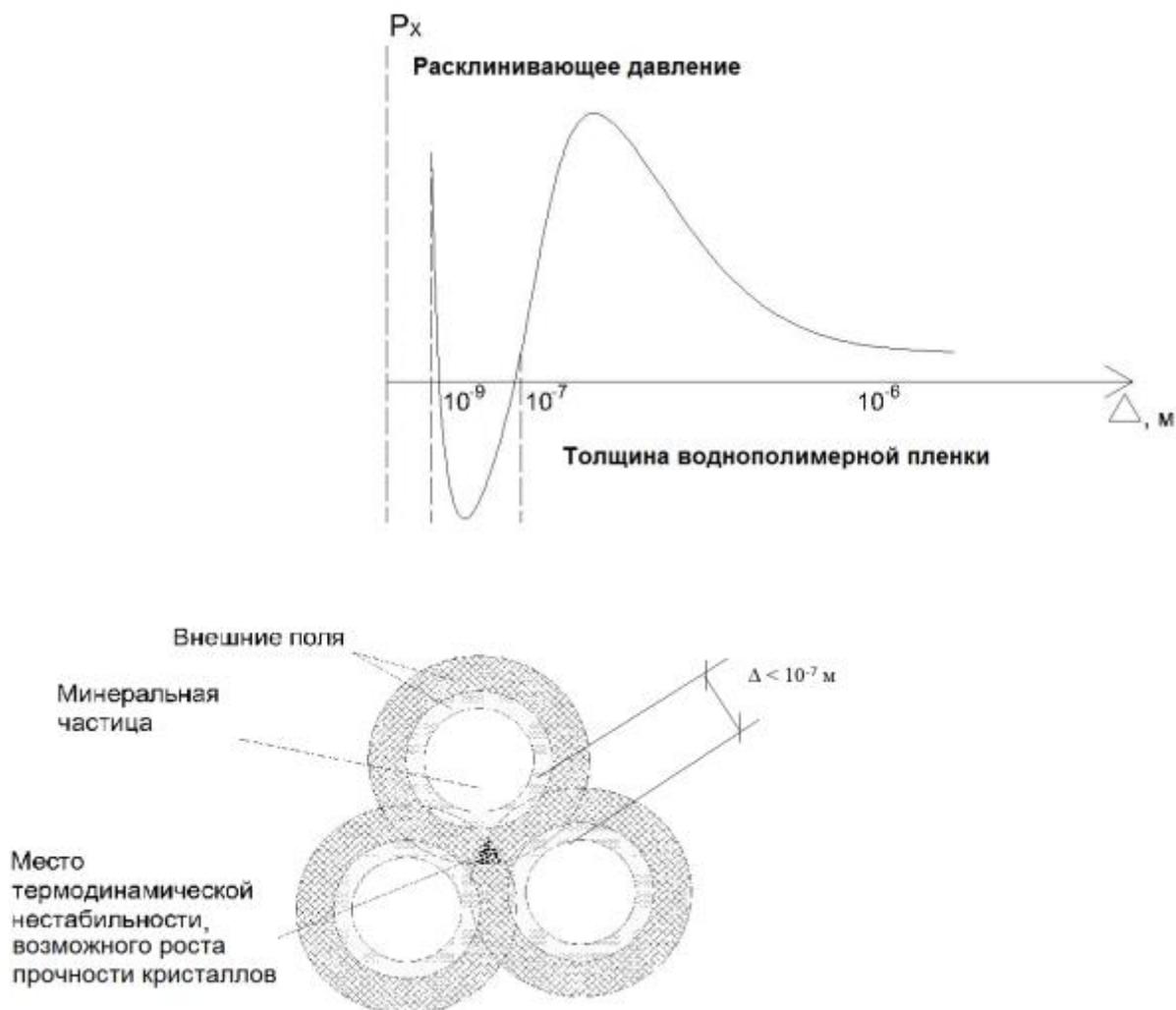


Рис. 3 - Предполагаемая модель взаимодействия внешних полей частиц дисперсных систем при толщине водной пленки $\Delta < 10^{-7}$ м с преобладанием сил притяжения

При перемешивании компонентов сырьевых смесей вода адсорбируется в виде пленки на гидрофильных частицах. Перемешивание составов с гидрофильным наполнителем возможно лишь при пленках с величиной в пределах 10^{-7} м $< \Delta < 10^{-5}$ м. В интервале 10^{-7} м $> \Delta > 10^{-9}$ м для гидрофильных наполнителей будут достигаться максимальные показатели прочности, плотности и водостойкости.

При изменении температуры водные пленки резко меняют толщину. При температуре 65 ... 70 °С толщина водных пленок резко падает до монослоя, что сказывается на снижении устойчивости гидрофильных коллоидных систем. При этих же температурах резко повышается проникающая способность воды, приводящая к разрушению МК [10, С. 26].

Обратимость температурной зависимости на устойчивость водных дисперсий свидетельствует об обратимости структурной перестройки граничных слоев. Эти свойства водных пленок должны влиять на режимы прогрева бесцементных бесклинкерных строительных композитов, а также на свойства полученных материалов при эксплуатации с различными температурными режимами.

Существует определенное значение толщины пленки, которое будет оптимальным при получении наиболее прочных и стойких КСМ, кроме того обладающих минимальной усадкой.

На изменение толщины водной пленки оказывает влияние и рН водной вытяжки. На рисунке 4 представлена зависимость изменения толщины водной пленки на поверхности зерна кварца от величины рН в интервале от 2 до 8. Причиной этого влияния является изменение дальнего действия структурных сил отталкивания, стабилизирующих дисперсию. Стабилизация дисперсий при низких рН 3 ... 6 связана с увеличением числа поверхностных ОН⁻ - групп, способных к образованию водородных связей с молекулами воды, что ведет к росту сил отталкивания. Остатки кислот и водорастворимые соединения фтора и фосфорной кислоты при традиционных способах отмывки входят в кристаллическую структуру фосфогипса дигидрата, прочно удерживаются в ней и не позволяют воде удаляться из структуры, что приводит к повышенным энергозатратам при его варке по обычным технологиям.

Введение извести меняет кислую структуру внутри кристаллической решетки камня, происходит переупаковывание нано- и микроструктуры.

Повышение температуры вызывает ослабление сетки направленных водородных связей в воде, что уменьшает дальное действие структурных сил и приводит к снижению устойчивости дисперсий. Это свойство водных пленок может оказать большое значение при перемешивании сырьевых смесей для получения композитов [9, 178 с.].

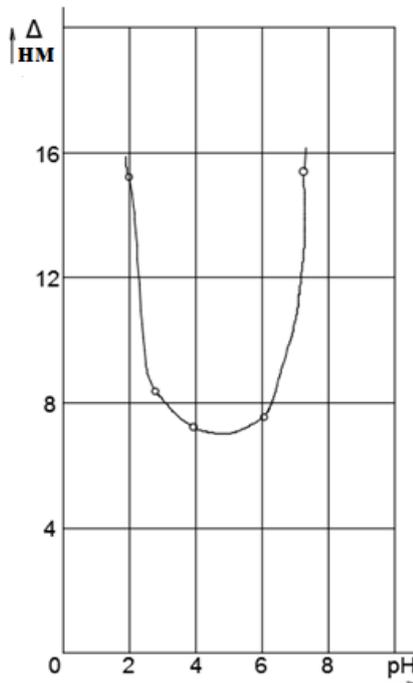


Рис. 4 - Зависимость толщины граничного слоя на частицах кварца от pH (по данным [9])

На практике реальные технологии не позволяют точно контролировать толщины пленок. Ранее по результатам ДТА на дериватографе фирмы «ПАУЛИК» было замечено, что получить прочные, химически стойкие полимербетоны можно, лишь используя такие наполнители, как андезит, известь, портландит, фосфогипс, прочно удерживающие на своих поверхностях водные пленки [10]. Кварцевый песок значительно слабее и меньше удерживает воды на своей поверхности по сравнению с названными наполнителями.

С появлением современных термических методов анализа, оснащенных программным обеспечением, авторы статьи впервые предложили точный и недорогой метод определения энергетического состояния поверхности дисперсных материалов, в частности, способность дисперсных систем удерживать адсорбированную воду, а значит, способность к структурообразованию. В работе использовали дифференциально-сканирующую калориметрию с прибором синхронного термического анализа STA 449 F5 A-0082-M (NETSCH, Германия) с программным обеспечением NETSCH Proteus. При выполнении методом дифференциально-сканирующей калориметрии проба образца принималась постоянной и равной 5...7 мг. Скорость подъема температуры составила 10 °С/мин. Диапазон температур от 30 °С до 1000 °С. Термическому анализу подвергались образцы сырьевых компонентов и КСМ.

В качестве сырьевых компонентов применялись:

- строительная негашеная известь (производитель: г.Россошь, «Придонхимстройизвесть»; расфасовано: г. Воронеж, «Стройторгсервис»);
- лежалый двуводный отвалный фосфогипс Уваровского химического завода, ликвидированного в 2000 г из-за банкротства. Площадь отвалов 6,4 км², объем достигает порядка 35 млн. т;
- супесь с удельной поверхностью 4000 – 4500 см²/г из карьера Тамбовской области Уваровского района, находящегося в непосредственной близости от залежей фосфогипса.

Формование образцов-цилиндров размером 5 × 5 см производилось при помощи гидравлического пресса ПСУ-125.

Предел прочности при сжатии образцов-цилиндров в возрасте 1, 3, 7, 14, 28 суток определяли при помощи универсальной электромеханической испытательной системы Instron 5982, погрешность по нагрузке ± 0,5 %.

Водопоглощение, водостойкость определялось по ГОСТ 6428-83, ГОСТ 8462-75.

Смесь для формования приготавливалась следующим образом: в смеситель с температурой подогрева 60 ... 80 °С насыпали и перемешивали супесь с фосфогипсом, параллельно в другой емкости горячей водой гасили известь, которую добавляли к сухим компонентам в процессе гашения. Затем все компоненты перемешивались до получения однородной массы с температурой не менее 60 °С. После чего полученная смесь прессовалась при давлении 5 МПа на образец-цилиндр. Выбор давления прессования был обоснован давлением типового оборудования по производству силикатного кирпича. Набор прочности образцов происходил в нормально влажностных условиях твердения [3].

В таблице 1 представлены некоторые свойства безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала ИПФМ.

Таблица 1 – Свойства безобжигового ИПФМ

Номер состава	Состав			Энергия дегидратации, Дж/г	Предел прочности при сжатии (28 суток), МПа	В/Г	Плотность, кг/м ³	Коэффициент водопоглощения	Коэффициент размягчения
	Известь, %	ФГ, %	Супель, %						
1	10	60	30	173,6	4,76	0,30	1734	0,23	0,63
2	30	70	0	169,7	1,97	0,50	1565	0,32	0,57
3	50	50	0	100,1	2,35	0,78	1507	0,34	0,50

Оценка энергетической составляющей процессов дегидратации воды в процессе calorиметрического анализа показала, что у 1 состава энергия дегидратации воды составила 173,6 Дж/г, у 2 состава – 169,7 Дж/г, а у 3 состава – 100,1 Дж/г. Таким образом, величина коэффициента размягчения увеличивается с увеличением массовой доли фосфогипса в сырьевой смеси ИПФМ. При этом увеличивается плотность материала. Это говорит о существенном вкладе фосфогипса и извести при процессах структурообразовании ИПФМ.

В ходе исследований были получены опытные образцы блоков по разрабатываемой технологии, фотографии которых показаны на рисунке 5.



Рис. 5 - Фотография опытных прессованных образцов безобжигового ИПФМ

Таким образом, разрабатываемая технология формования ИПФМ позволит производить дешевые эффективные гипсовые вяжущие и изделия на их основе, которые могут быть использованы при получении конструкционных материалов для низко- и среднетяжелых стеновых и мелкоштучных блоков, перегородочных плит и перемычек.

Список литературы / References

1. Ляшкевич И.М., Раптунович Г.С., Полак А.Ф. О возможности формирования кристаллизационных структур на основе дигидрата сульфата кальция // Изв. Вузов. Сер. Стр-во и архитектура. 1985. №12. С. 60-63.
2. Петропавловская В. Б., Белов В.В., Бурьянов А. Ф. Твердеющие кристаллизационные системы на основе порошков дигидрата гипса // Строительные материалы. 2007. № 12. С. 46-47.
3. Золотухин С.Н., Савенкова Е.А., Соловьева Е.А., Ибрагим Ф., Лобосок А.С., Абраменко А.А., Драпалюк А.А., Потапов Ю.Б. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий по безобжиговой технологии: пат. С04В11/26 Рос. Федерация; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронежский ГАСУ. № 2015106177/03; заявл. 15.02.16 г.

4. Шмелев Г.Д. Эффективные фосфогипсовые композиции для строительных изделий из многотоннажных техногенных отходов химического производства: Дис... канд. техн. наук. – Воронеж. – 1998. – 256 с.
5. Калашников В.И., Суздальцев О.В., Дрянин Р.А., Сехпосян Г.П. Роль дисперсных и тонкозернистых наполнителей в бетонах нового поколения / В.И. Калашников, О.В. Суздальцев, Р.А. Дрянин, Г.П. Сехпосян // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2014. – № 7 (667). – С. 11-21.
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.П. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
7. Кафтаева М.В., Рахимбаев Ш.М. Влияние гипса на микроструктуру и долговечность автоклавных газосиликатов / М.В. Кафтаева, Ш.М. Рахимбаев // Технологии бетонов. – 2015. – № 1 – 2. – С. 26 – 29.
8. Рахимбаев Ш.М., Рахимбаев И.Ш. Термодинамический анализ гидратации гипсовых вяжущих / Ш.М. Рахимбаев, И.Ш. Рахимбаев // В сборнике: Наукоемкие технологии и инновации Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения). – 2014. – С. 320 – 324.
9. Золотухин С.Н. Эффективные карбамидные полимербетоны для животноводческих помещений: Дис... канд. техн. наук. – Воронеж. – 1990. – 178 с.
10. Золотухин С.Н. К вопросу о структурообразовании и технологии некоторых эффективных композиционных строительных материалов / С.Н. Золотухин // Строительные материалы. – 1993. – № 5. – С. 26.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Lyashkevich I.M., Raptunovich G.S., Polak A.F. O vozmozhnosti formirovaniya kristalizatsionnykh struktur na osnove dvugidrata sulfata kaltsiya [On Possibility of Forming Crystallization Structures Based on Calcium Sulfate Dihydrate] // News of Higher Educational Establishments. Building. 1985. No. 12. P. 60-63. [In Russian]
2. Petropavlovskaya V.B., Belov V.V., Burianov A.F. Tverdeyushchiye kristalizatsionnye sistemy na osnove poroshkov dvuvodnogo gipsa [Solidifying Crystallization Systems Based on Gypsum Powder] // Building Materials. 2007. No. 12. P. 46-47. [In Russian]
3. Zolotukhin S.N., Savenkova E.A., Solovyova E.A., Ibrahim F., Lobosok A.S., Abramenko A.A., Drapalyuk A.A., Potapov Yu.B. Siryevaya smes dlia izgotovleniya stroitelnykh izdeliy po bezobzhigovoy tekhnologii [Raw Material Mixture for Manufacturing of Building Products for Non-firing Technology]: pat. C04B11/26 Rus. Federation; applicant and patent holder of SEI HE Voronezh State Automated Information System. No. 2015106177/03; claimed on February 15, 16 [In Russian]
4. Shmelev G.D. Effektivniye fosfogipsoviye kompozitsii dlia stoitelnykh izdeliy iz mnogotonazhnykh tekhnogennykh otkhodov khimicheskogo proizvodstva [Effective Phosphogypsum Compositions for Building Products from Large-tonnage Technogenic Wastes of Chemical Production:] Doctoral thesis in engineering sciences. - Voronezh. - 1998. - 256 p. [In Russian]
5. Kalashnikov V.I., Suzdaltsev O.V., Dryanin R.A., Sekhposyan G.P. Rol dispersnykh i tonkozernistykh napolniteley v betonakh novogo pokoleniya [Role of Disperse and Fine-grained Fillers in New-generation Concretes] / V.I. Kalashnikov, O.V. Suzdaltsev, RA Dryanin, G.P. Sekhposian // News of Higher Educational Establishments. Building. - 2014. - No. 7 (667). - P. 11-21. [In Russian]
6. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.P. Poverkhnostniye sily [Surface Forces.] Moscow: Nauka, 1985. 398 p. [In Russian]
7. Kaftaeva M.V., Rakhimbaev Sh.M. Vliyaniye gipsa na mikrostrukturu i dolgovechnost avtoklavnykh gazosilikatov [Effect of Gypsum on Microstructure and Longevity of Autoclave Gas Silicates] / M.V. Kaftaeva, Sh.M. Rakhimbaev // Technologies of concrete. - 2015. - No. 1 - 2. - P. 26-29. [In Russian]
8. Rakhimbayev Sh.M., Rakhimbaev I.Sh. Termodinamicheskiy analiz gidratatsii gipsovykh vyazhushchikh [Thermodynamic Analysis of Hydration of Gypsum Binders] / Sh.M. Rakhimbayev, I.Sh. Rakhimbaev // Collection of works: High technology and innovation Jubilee International Scientific and Practical Conference, dedicated to the 60th anniversary of the BSTU. Named after V.G. Shukhova (XXI scientific readings). - 2014. - P. 320 — 324. [In Russian]
9. Zolotukhin S.N. Effektivniye karbamidniye polimerbetony dlia zhivotnovodcheskikh pomescheniy [Effective Carbamide Polymer Concrete for Livestock Buildings]: PhD thesis in Engineering - Voronezh. - 1990. - 178 p. [In Russian]
10. Zolotukhin S.N. K voprosu o strukturoobrazovanii i tekhnologii nekotorykh effektivnykh kompozitsionnykh stroitelnykh materialov [On Issue of Structure Formation and Technology of Some Effective Composite Building Materials] / S.N. Zolotukhin // Building Materials. - 1993. - No. 5. - P. 26. [In Russian]