

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ СЕМИНАР

**ВОПРОСЫ ВНЕДРЕНИЯ НОРМ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И
СТАНДАРТОВ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА
В ОБЛАСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА**

(г. Минск, БНТУ — 22–23.05.2013)

УДК 666.311

**ПОЛУЧЕНИЕ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ФОСФОГИПСА-ПОЛУГИДРАТА**

ПОВИДАЙКО В.Г.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Для получения стеновых материалов на основе фосфогипса-полугидрата необходимо было решить задачи по его нейтрализации и получению прочных и долговечных композиций. При этом целью исследований являлась разработка композиций и технологии получения стеновых материалов непосредственно из фосфогипсового отхода, исключая дорогостоящие процессы отмывки или обжига и используя лишь его нестабильные вяжущие свойства. В исследованиях использовали фосфогипс-полугидрат Череповецкого ПО «Аммофос». Проводились также постановочные исследования на основе фосфогипса-полугидрата Гомельского химического завода, полученного при выпуске опытных партий ортофосфорной кислоты в полугидратном режиме.

Наличие в фосфогипсе-полугидрате остатков ортофосфорной кислоты, соединений фтора и других примесей, а также низкое значение водородного показателя, не позволяют его использовать без предварительной нейтрализации. Опробованы различные виды нейтрализующих добавок: гидроксиды, карбонаты, пуццолановый портландцемент, щелочная вода, полученная при электролизе и др.

Добавки вводились в виде водного раствора в соотношении по массе добавка: вода от 1:1 до 1:2. Смесь фосфогипса-полугидрата с нейтрализующей добавкой перемешивалась при водотвердом отношении 0,3 в течение 1...2 мин и затем подвергалась механоактивации в дисковых или цилиндрических истирающих устройствах. Формование образцов-цилиндров диаметром и высотой 30 мм осуществляли путем кратковременной вибрации в течение 5 с. В опытах использовали как свежееобразованный фосфогипс-полугидрат сразу после съема его с вакуум-фильтра, так и подсушенный. В целях удобства проведения исследований (для консервации и предотвращения дальнейшей гидратации) фосфогипс-полугидрат предварительно подсушивался на воздухе при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ до остаточной влажности 1...3 %. Содержание кристаллизационной влаги в нем составляло 9...12 %. Из каждой партии фосфогипса-полугидрата изготавливали контрольные образцы. Испытания образцов осуществляли в возрасте 1 и 28 суток при хранении в воздушно-сухих условиях. Наиболее низкое значение прочности имели образцы с карбонатными добавками, вследствие выделения в твердеющем материале углекислого газа, образующегося при взаимодействии карбонатов с остатками ортофосфорной кислоты.

Наиболее рациональной признана добавка гашеной извести. Опыты показали, что для нейтрализации фосфогипса-полугидрата достаточно добавить 1...2 % извести, но при этом наблюдается удлинение сроков схватывания и особенно низкая прочность при сжатии образцов в начальный период твердения. Замедление схватывания может быть обусловлено уменьшением растворимости полугидрата сульфата кальция при введении ионов кальция и, кроме того, образованием малорастворимых ди- и трикальцийфосфатов, которые адсорбируясь на активных точках, замедляют рост зародышей новой фазы. Значительно улучшаются вяжущие свойства фосфогипса-полугидрата при увеличении дозировки извести, наблюдается сокращение сроков схватывания и увеличение прочности образцов. Гашеная известь является недорогим и недефицитным материалом и в тоже время эффективным нейтрализатором остатков ортофосфорной кислоты и других примесей фосфогипса, связывая их в труднорастворимые соединения: фосфаты, фториды и сульфаты кальция, а также повышает водородный показатель смеси (до 12,5 при введении извести 7 % и более). Однако с повышением

содержания извести снижается водостойкость и морозостойкость фосфогипсовых образцов. Среди различных добавок, улучшающих эти показатели, наиболее целесообразной можно считать добавку молотого гранулированного шлака. Это особенно удобно для использования фосфогипса-полугидрата Череповецкого ПО «Аммофос», поскольку на месте имеется доменный гранулированный шлак Череповецкого металлургического комбината (ОАО «Северсталь»).

Известны составы смесей, содержащие в композиции с фосфогипсом–полугидратом добавки извести и шлака. Но высокая водопотребность этих композиций ($V/T=0,4...0,7$) и низкая прочность получаемого камня, обусловленная низкой активностью фосфогипса-полугидрата и недостаточной степенью измельчения шлака (до удельной поверхности $500...1000 \text{ см}^2/\text{г}$), сдерживает их широкое применение. Такие составы рекомендовались преимущественно для заполнения объемов выработанных шахт.

Исследования фосфогипсоизвестковошлаковых (ФГИШ) композиций, проведенные в НИИЛ БиСМ БНТУ показали, что для повышения прочности камня в $1,7...3$ раза необходим более тонкий помол шлака – до удельной поверхности не менее $4 \text{ тыс. см}^2/\text{г}$, а для снижения водосодержания смеси до $V/T = 0,3$ необходимо осуществлять механоактивацию. Увеличение тонкости помола шлака позволяет снизить его расход и соответственно увеличить содержание фосфополугидрата в вяжущей композиции, благодаря чему повышается степень утилизации фосфогипсового отхода.

Для определения в ФГИШ композициях оптимального содержания извести и шлака были изготовлены образцы, содержащие от 5 до 15 % извести и от 5 до 15 % шлака с различным сочетанием компонентов. В опытах использовали шлак измельченный до удельной поверхности $6,5 \text{ тыс. см}^2/\text{г}$. Наиболее высокую прочность $28...30 \text{ МПа}$, имели образцы, содержащие $6...8 \%$ извести и $8...10 \%$ шлака. Введение в композиции тонкомолотого шлака обеспечило получение материала повышенной водостойкости. Коэффициент размягчения образцов составлял $0,7...0,8$.

Из разработанных композиций на экспериментальной базе НИИЛ БиСМ НИЧ БНТУ изготовлены опытные партии стеновых камней и кирпича двумя способами формования: кратковременным

виброуплотнением и фильтрационным прессованием. В качестве исходного сырья использовали следующие материалы:

1. Фосфогипс-полугидрат Череповецкого ПО «Аммофос», который с целью сохранения гидратационной активности предварительно был подсушен до равновесной влажности при температуре 20 °С. При изготовлении изделий использовали фосфополугидрат двух партий с различным содержанием кристаллизационной влаги: первая партия – с содержанием H_2O крист.= 9,4 % (степень гидратации 21,8 %), вторая - H_2O крист.= 12,7 % (степень гидратации 44,2 %)

2. Доменный гранулированный шлак Череповецкого металлургического комбината, измельченный до удельной поверхности 4...6 тыс. $см^2/г$. Активность шлака составляла 320 мг/г.

3. Известь строительную воздушную негашеную кальциевую комовую быстрогасящуюся II сорта ОАО «Красносельскстройматериалы».

Процесс приготовления формовочной смеси включал следующие основные технологические операции: подготовку сырьевых материалов (предварительное измельчение фосфополугидрата, помол шлака, гашение извести); смешивание всех компонентов и механоактивацию.

Полнотелые стеновые камни размерами 390×190×188 мм и полнотелый кирпич, изготовленные вибрационным способом, имели среднюю плотность в сухом состоянии 1560...1600 $кг/м^3$, предел прочности при сжатии в возрасте 1 суток - 8,9 МПа, а в возрасте 28 суток – 9,5 МПа, коэффициент размягчения - 0,62...0,69, водопоглощение - 5...7,9 %. Средняя плотность пустотелых стеновых камней составила 1390 $кг/м^3$, предел прочности при сжатии - 4,9 МПа. Через 5 часов твердения виброформованные изделия имели прочность 0,4 МПа, достаточную для распалубки. Невысокую прочность отдельных виброформованных изделий можно объяснить использованием при их изготовлении низкоактивного фосфополугидрата (из второй партии), частично прогидратировавшего при подсушке. Для получения изделий с достаточной распалубочной и отпускной прочностью, содержание кристаллизационной влаги не должно превышать 9 %. Целесообразно использовать фосфополугидрат, в котором содержание кристаллизационной влаги находится в пределах

6,5...7,2 %. При этом не требуется дополнительно затрачивать энергию на подсушку полугидрата.

Испытания изделий, полученных путем фильтрационного пресования, показали, что их средняя плотность в сухом состоянии составляет 1720...1850 кг/м³, предел прочности при сжатии - 12,5...15,0 МПа, водопоглощение - 3...4 %.

При смешивании фосфополугидрата с добавками извести и шлака образуется трехкомпонентная вяжущая система, обладающая гидравлической активностью. В процессе ее твердения образуются труднорастворимые гидроалюминаты и гидросиликаты кальция, способствующие повышению водостойкости образцов. Добавка извести в композициях является не только нейтрализатором примесей фосфополугидрата, но и активатором твердения шлака. При смешивании фосфополугидрата со шлаком без добавки извести повышения прочности и водостойкости образцов не наблюдается. Увеличение дозировки шлака приводит лишь к пропорциональному снижению прочности образцов. Совместное твердение гипса и шлака без извести возможно только в случае использования сильно основных шлаков. Для активации твердения кислых и нейтральных шлаков необходимо дополнительно вводить щелочной компонент.

Получение морозостойкого и экологически чистого материала на основе фосфогипса-полугидрата в значительной степени зависит от рецептуры и технологии приготовления сырьевой смеси (способа подготовки исходных компонентов и последовательного введения их в сырьевую смесь), а также от способа формования изделий. Так, при смешивании «кислого» фосфополугидрата со шлаком может происходить выделение сероводорода вследствие взаимодействия остатков фосфорной кислоты, содержащихся в полугидрате, с соединениями серы, имеющимися в шлаке. Известно, что сероводород может образовываться при смешивании разбавленных кислот с веществами, содержащими серу и ее соединения. Для предотвращения этого негативного явления добавка шлака должна вводиться в сырьевую смесь после предварительной нейтрализации фосфополугидрата известью, либо одновременно с известью в виде гомогенной водной суспензии, что практически исключает образование и выделение сероводорода. Известь имеет более высокую растворимость по сравнению со шлаком, поэтому при смешивании этих компонентов с водой образуется раствор насыщенный гидроксидом

кальция. При смешивании известково-шлаковой водной суспензии с фосфополугидратом гидроксид кальция нейтрализует остатки фосфорной кислоты и предотвращает тем самым возможность их взаимодействия с соединениями серы. Санитарно-гигиенические исследования подтвердили возможность применения в строительстве фосфогипсоизвестковошлаковых композиций.

В производственных условиях добавку шлака целесообразно подвергать помолу совместно с негашеной комовой известью преимущественно быстро- или среднегасящейся. Это позволяет избежать предварительной подсушки шлака, поступающего с металлургических предприятий, как правило, во влажном состоянии. В процессе помола свободная влага, содержащаяся в шлаке, связывается известью вследствие частичного ее гашения с образованием гидроксида кальция, в результате чего предотвращается налипание шлака на внутренние стенки шаровой мельницы. Исключение операции подсушки сырого шлака перед помолом способствует снижению энергозатрат в производственном процессе.

Опыты показали, что для получения морозостойкого материала на основе фосфогипсоизвестковошлаковых композиций гашение известковошлаковой добавки необходимо осуществлять в присутствии небольшого количества фосфополугидрата и полученную смесь выдерживать в термосных условиях при температуре 40...60 °С. Это обеспечивает условия для предварительной гидратации трехкомпонентной вяжущей системы и образования высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция (этtringита) или других возможных новообразований в безопасный период гидратации вяжущей системы, – еще на стадии приготовления сырьевой смеси и задолго до начала формования изделий, когда вяжущая система представляет собой податливое упруго-вязко-пластичное тесто, и увеличение объема новообразований не может привести к саморазрушению материала. Термосное выдерживание материала при повышенной температуре способствует ускорению процесса гидратации вяжущей системы и роста новообразований. Кроме того, в вяжущую систему рекомендуется вводить добавки, связывающие свободную известь в труднорастворимые соединения. Тепло экзотермической реакции, выделяемое при гашении извести, позволяет поддерживать повышенную температуру смеси без дополнительных энергозатрат. Благодаря совмещению операций гашения

известии и предварительной гидратации ФГИШ вяжущей системы сокращается длительность всего технологического процесса.

По разработанному способу, предусматривающему предварительную гидратацию трехкомпонентной фосфогипсоизвестковошлаковой композиции, на Череповецком ПО «Аммофос» непосредственно из свежееобразованного фосфогипса-полугидрата изготовлены образцы вибропрессованных стеновых изделий (кирпича и камней). Исходный фосфополугидрат, отобранный с карусельного вакуум-филтра, содержал кристаллизационной влаги $H_2O_{кр.} = 6,5...7,2$ %, химически несвязанной (гигроскопической) влаги $H_2O_{гигр.} = 21,5...29$ % и примесей: $P_2O_5_{общ.} = 1,45...1,75$ %, $P_2O_5_{водо-раств.} = 0,71...0,76$ %, $F_{общ.} = 0,35...0,91$. Фосфополугидрат использовался не позднее 1 ч после отбора с вакуум-филтра. Процесс изготовления вибропрессованных стеновых изделий включал: измельчение α -фосфополугидрата сульфата кальция в мелотерке до получения частиц размерами 0,03...2 мм; совместный помол негашеной известии и доменного шлака до удельной поверхности 4...8 тыс. $см^2/г$; смешивание известковошлаковой добавки с частью фосфополугидрата и водой с температурой 80...90 °С.

Испытания виброформованных образцов на основе фосфогипсоизвестковошлаковых композиций показали, что они имеют предел прочности при сжатии 28...30 МПа, что в 1,5 раза превышает прочность контрольных образцов из механоактивированного фосфополугидрата, не содержащих добавки известии и шлака, и в 3 раза превышает прочность образцов на основе известных ФГИШ композиций, применяемых в качестве закладочных строительных смесей. Испытания на морозостойкость показали, что виброформованные образцы, изготовленные из свежееобразованного фосфополугидрата по разработанной технологии, выдерживают также как и образцы из подсушенного фосфополугидрата более 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Исследования показали, что при оптимальном содержании в свежееобразованном фосфогипсеполугидрате кристаллизационной влаги (6,2...7,2 %) и соответственно незначительном количестве дигидратной фазы, можно получить изделия достаточно высокой прочности (28...30 МПа) при обычном вибрационном способе формования.