

УДК 691.311

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАЛЫХ АРХИТЕКТУРНЫХ ФОРМ**

Т.А. Голова, А.Р. Давтян

Представлены экспериментальные данные по разработке строительных композитов на основе "лежалого" фосфогипса. Рассмотрены различные варианты композитных составов на основе фосфогипса для производства малых архитектурных форм.

Ключевые слова: малые архитектурные формы; фосфогипс; композиты на основе "лежалого" фосфогипса.

**RESEARCH OF THE PHOSPHOGYPSUM-BASED COMPOSITE MATERIALS
USED FOR THE PRODUCTION OF LANDSCAPE PRODUCTS**

T.A. Golova, A.R. Davtian

The paper presents experimental data about the development of composite building materials based on stockpiled phosphogypsum. Different variants of the phosphogypsum-based composite materials used for the production of landscape products are shown.

Keywords: landscape products; phosphogypsum; composite materials based on stockpiled phosphogypsum.

Развитие российских городов связано с изменением инфраструктуры и улучшением их архитектурного облика. Элементы архитектуры малых форм выполняют функциональное зонирование, разграничивают и украшают территорию, используются в оформлении и благоустройстве городского пространства, а именно: в массовой жилой застройке, местах спортивного и общественно-развлекательного направления, в частных домовладениях, а также в ландшафтном дизайне. Малые архитектурные формы подразделяются на декоративные (лестницы, ограды, скульптуры и др.) и утилитарные (светильники, урны, уличная мебель, детские игровые комплексы). Наиболее используемым на сегодняшний день при производстве малых архитектурных форм является гипс, однако себестоимость изделий и конструкций из него высока и неприемлема для массового применения [1, 2].

Одним из приоритетных факторов экономического развития в большинстве стран является создание малоэнергоемких строительных композитов и утилизация отходов промышленности.

Возможным решением данной проблемы может быть использование фосфогипса или строительных композитов на его основе: Использование фосфогипса определяется экономическими задачами: получение новых строительных изделий;

замена части традиционных материалов вторичными ресурсами, отходами; создание безотходных технологий производства; снижение энергозатрат и, самое важное, охрана окружающей среды [3, 4]. Физико-механические характеристики и минералогические составы таких отходов предопределяют эффективность их использования для производства малых архитектурных форм.

Фосфогипс – крупнотоннажный отход предприятий по производству фосфорных удобрений, объем которого достигает 20–22 млн т/год. В отвалах АО "Апатит" Балаковского филиала на 2014 г. находилось около 200 млн т фосфогипса, которые занимают площадь около 40 га. Складирование фосфогипса в отвалы и их обслуживание увеличивает себестоимость производимых удобрений, ухудшает экологическую обстановку в регионе.

Фосфогипс содержит от 80 до 98 % гипса и может быть отнесен к гипсовому сырью. Наличие в фосфогипсе водорастворимых фосфор- и фторсодержащих примесей усложняет его переработку по сравнению с переработкой природного гипса, и требует дополнительных операций (промывка, нейтрализация, сушка). При обычной технологии вяжущие на основе фосфогипса относятся к низкокачественным, что обусловлено высокой водопотребностью фосфогипса. Отрицательное влияние на строительные

свойства вяжущих с фосфогипсом можно снизить дополнительным помолом фосфогипса и формированием изделий методом виброукладки. Такие технологические приемы повышают качество фосфогипсового вяжущего, хотя оно остается ниже, чем у строительного гипса из природного сырья. Основной причиной ухудшения вяжущих свойств непрочного фосфогипса является образование большого количества безводного сульфата кальция, получаемого при обжиге под влиянием кислых фосфатных и фтористых соединений. Примеси фосфогипса в виде растворимых солей замедляют твердение фосфогипсовых вяжущих.

В настоящее время разработан ряд технологий получения гипсовых вяжущих из фосфогипса. Промышленное производство таких вяжущих и изделий на их основе организовано на Воскресенском и Уваровском химических заводах, Кедейнянском экспериментальном заводе. Ведущее место в разработке и промышленном применении технологии получения гипсовых вяжущих из фосфогипса принадлежит Японии, Германии, Франции [2, 5].

В зависимости от условий получения и свойств, вяжущие на основе фосфогипса подразделяются на обжиговые и безобжиговые. Обжиговые (низкотемпературные) вяжущие получают при тепловой обработке сырья при температуре 110–170 °С и атмосферном давлении. Безобжиговые (автоклавные) получают тепловой обработкой сырья при температуре 120–150 °С и избыточном давлении 0,13–0,4 МПа [6].

Одним из путей расширения применения гипсовых вяжущих и, соответственно, больших объемов утилизации фосфогипса является получение вяжущих, пригодных для изготовления материалов и изделий, обладающих большей стойкостью к атмосферным температурам и светопогоде, в том числе при переменном замораживании и оттаивании. Для использования отходов лежалого фосфогипса применяют известковое молоко, приготовленное из известки строительной (по ГОСТ 9179–77, содержание (на сумму CaO+MgO) – не менее 80 %). УкрНИИЭП разработало несколько технологических схем переработки лежалого фосфогипса для производства стеновых панелей, стеновых блоков, сухих гипсовых строительных смесей, гипсовых вяжущих [2].

В мире выполнено большое количество исследований по утилизации фосфогипса, но большинство разработанных технологий и методов не используются в производстве. Лишь одна Япония использует фосфогипс полностью (около 3 млн т/год). В странах СНГ используется только 17,4 % фосфогипса от общего количества [7].

Теоретическими предпосылками использования фосфогипса в смешанном вяжущем для строительных композитов являются:

- фосфогипс – это порошковый материал с высокой удельной поверхностью, составляющей в среднем 2500–3500 см²/г и малой пористостью. Фосфогипс-дигидрат при нагревании до 120–150 °С и выше переходит в полугидратную стадию, приобретая вяжущие свойства;
- получение вяжущих на основе фосфогипса для строительных композитов и изделий на их основе способны длительное время сохранять свои прочностные и эксплуатационные свойства во влажных условиях, в том числе и при переменном замораживании и оттаивании.

Целью экспериментальных исследований являлась разработка строительных композитов на основе “лежалого” фосфогипса. Технология изготовления должна исключить дорогостоящие процессы отмывки и обжига. Данная работа проводится при поддержке “Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере” Программы “УМНИК”.

Исследования композиционных вяжущих на основе фосфогипса проводили в сертифицированной лаборатории “Эксплуатационная надежность строительных конструкций” Балаковского инженерно-технологического института (филиала Национального исследовательского ядерного университета “МИФИ”).

В экспериментальных исследованиях были изучены химические и физические свойства фосфогипса и проведены работы с ним.

При выполнении исследований использовали местные материалы: “лежалый” фосфогипс (см. таблицу 1); негашеную известь CaO; в качестве кремнеземистого компонента использовали песок Базарно-Карабулакского месторождения с низким модулем крупности $M_{кр} = 1,13$, с насыпной плотностью 1310 кг/м³, содержанием глинистых частиц 0,9 %. Жидкое натриевое стекло использовали как модифицирующую добавку, а также базальтовое волокно с диаметром нити 9–17 мкм, плотностью 2800–3000 кг/м³, $R_{раст.} = 2600–3200$ МПа.

Отвальный фосфогипс содержит намного меньше растворимых фосфатов, что позволяет избежать его отмывки. При смешивании отвального фосфогипса с 1–3 % негашеной известью происходит практически полная нейтрализация остающихся в нем кислых примесей. В экспериментах использовали соотношения фосфогипса к негашеной извести как 2:1. Гашение происходило в течение 20 мин от начала затворения. Полученное тесто

Таблица 1 – Химический состав фосфогипса (в пересчете на сухое вещество)

Массовая доля кальция в пересчете на CaO, %	Не менее 38,0	Массовая доля фосфатов в пересчете на SO ₃ , %	Не менее 57,0	Массовая доля фосфатов в пересчете на P ₂ O ₅ , %	Не более 0,70	Массовая доля кремния в пересчете на SiO ₂ , %	Не более 0,60	Массовая доля фтористых соединений в пересчете на F, %	Не более 0,40	Массовая доля натрия в пересчете на Na ₂ O, %	Не более 0,13	Массовая доля калия в пересчете на K ₂ O, %	Не более 0,12	Массовая доля алюминия в пересчете на Al ₂ O ₃ , %	Не более 0,10	Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %	Не более 0,04	Массовая доля стронция в пересчете на SrO, %	Не более 1,70	При этом массовая доля H ₂ O, %	Не более 35,0
---	---------------	---	---------------	---	---------------	---	---------------	--	---------------	--	---------------	--	---------------	--	---------------	--	---------------	--	---------------	--	---------------

pH = 2

Данные по химическому составу были предоставлены акционерным обществом «Апатит» Балаковский филиал БФ АО «Апатит».

Таблица 2 – Свойства фосфогипсового теста

Температура сушки, °С	Сроки схватывания		Группа твердения
	начало	конец	
60	14 час 20 мин	16 час 00 мин	В – медленно твердеющий
150–170	14 час 40 мин	14 час 47 мин	Б – нормально твердеющий

Таблица 3 – Физико-механические характеристики составов на фосфогипсовом вяжущем

№ состава	Масса образца, гр	Размер, см	Предел прочности, МПа	
			при сжатии	при изгибе
Состав № 1	202,5	4×16×3,9	13,2	3,0
	215	4×16×3,9	10	3,1
	207	4×16×3,9	12,9	2,9
Состав № 2	193	4×16×3,1	19,6	2,9
	257	4×16×4	19,8	3,0
Состав № 3	215	4×16×3,9	19,1	3,0
	226	4×15,6×4	16,4	2,9
	202	4×3,5×16	16,1	2,9
	218	4×16×3,9	16,3	2,8

процеживали и помещали в сушильную камеру, процесс сушки составлял 24 часа. После сушки полученный материал дробили и просеивали через сито. Свойства фосфогипсового теста приведены в таблице 2.

Необходимо отметить, что водопотребность обычного строительного гипса составляет 50–70 %, а для получения теста нормальной густоты из фосфогипсового вяжущего потребовалось 120–130 %.

Варьировали и составы смешанного вяжущего на основе фосфогипса, прошедшего гашение известью:

- состав № 1 – контрольный замес без добавок, соотношение фосфогипса и извести 2:1, количество воды 2:1;
- состав № 2 – с модифицирующей добавкой – жидкое натриевое стекло в количестве 10 % к первому составу;
- состав № 3 – жидкое натриевое стекло в количестве 5 % и базальтовое волокно в количестве 1 %.

Процентное соотношение указано по массе.

Результаты исследования свойств образцов балочек (16×4×4 см) для указанных составов, приведены в таблице 3.

Анализ полученных данных показывает, что оптимальным составом является состав № 2.

Молотая негашеная известь позволяет использовать влажный фосфогипс без его предварительной подсушки. Дополнительный помол смеси при соотношении компонентов по массе: известь негашеная молотая 10, песок – 10–15, фосфогипс – 70, жидкое стекло – 10–5.

Песок в процессе приготовления смеси не только связывает фтор, но и способствует лучшему размолу фосфогипса, что при изготовлении изделий на основе фосфогипсового вяжущего дает более плотную структуру.

Образцы через 7 суток твердения набирали прочность до 4 МПа, что свидетельствует о медленном наборе прочности.

Технология изготовления включает в себя следующие переделы: измельчение смесей и перемешивание, формование изделий, виброуплотнение и тепловлажностная обработка. Тепловлажностная

обработка заключается в выдерживании отформованных изделий в закрытом объеме при температуре 85–95 °С в течение 12–14 часов.

Таким образом, обоснована и экспериментально подтверждена возможность применения “лежалого” фосфогипса в качестве основного компонента смешанного вяжущего для строительных композитов и изделий на их основе.

Разработаны рациональные составы строительных композитов на основе смешанного вяжущего. Установлено оптимальное содержание фосфогипса в составах смешанного вяжущего.

Исследование физико-механических характеристик полученных образцов показывает, что такая добавка, как жидкое стекло влияет на повышение прочности при сжатии и изгибе.

Литература

1. *Вольфкович С.И.* Сборник работ по химической переработке гипса и фосфогипса / С.И. Вольфкович. М.: Госуд. научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1958. С. 267.
2. *Касимов А.М.* Переработка фосфогипса для предприятий стройиндустрии / А.М. Касимов, О.Е. Леонова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2004. № 6. С. 207–209.
3. *Наркевич И.П.* Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И.П. Наркевич, В.В. Печковский. М.: Химия, 1984. С. 117.
4. *Петренко Д.В.* Охрана почв от стронциевого загрязнения / Д.В. Петренко // Экол. вестник Сев. Кавказа. 2012. Т. 8. № 2. С. 55–58.
5. *Костенко А.С.* Переработка сульфатсодержащих отходов химических производств / А.С. Костенко. Киев: Наукова думка, 1989. С. 18.
6. *Мтибаа Махмуд.* Переработка фосфогипса безобжиговым способом / Махмуд Мтибаа // БГТУ им. Шухова – Белгород/<http://www.eco-oos.ru/biblio/konferencii/sovremennye-problemy-ekologii/21/>.
7. *Яшин С.О.* Технология и свойства модифицированных фосфогипсобитумных минеральных композиций / С.О. Яшин. Владикавказ: ФГАОУ ВПО Северо-Кавказский федер. ун-т, 2013.