

## **ФОСФОГИПСОВЫЕ СТЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

**Повидайко В.Г.**, ст. науч. сотр., **Юхневский П.И.**, д-р техн. наук, доцент (БНТУ)

**Аннотация.** Разработаны композиции и технология производства стеновых материалов из фосфогипсовых отходов, исключая дорогостоящие процессы обжига и отмывки. Фосфогипсовые отходы подвергаются механоактивации в дисковых или цилиндрических истирающих устройствах, а нейтрализация отходов осуществляется гашеной известью. Для повышения прочности и водостойкости изделий используются добавки шлака и цемента. На основе фосфогипсовых композиционных материалов рекомендуется изготавливать мелкоштучные стеновые изделия для малоэтажного строительства.

Применение фосфогипсовых отходов в качестве исходного сырья в производстве гипсовых вяжущих и изделий на их основе сдерживается. Обусловлено это экономическими и техническими причинами. Содержащиеся в отходах примеси в виде остатков ортофосфорной кислоты и соединений фтора существенно изменяют их свойства по сравнению с природным гипсовым сырьем. Примеси оказывают негативное влияние при получении гипсовых вяжущих веществ из фосфогипса – снижают прочностные показатели, замедляют сроки схватывания, увеличивают нормальную плотность, а содержание их в фосфогипсе превышает требования санитарно-гигиенических норм. При использовании фосфогипса в качестве сырья возникает необходимость его отмывки от примесей и нейтрализации. Это требует применения дополнительного технологического оборудования (вакуум-фильтров, репульпаторов, насосов и др.), что приводит к удорожанию изделий из фосфогипса по сравнению с аналогичной продукцией из природного гипсового сырья.

В этой связи в Научно-исследовательской и испытательной лаборатории бетонов и строительных материалов БНТУ проведены исследования получения стеновых материалов непосредственно из фосфогипсовых отходов, исключая дорогостоящие процессы обжига и отмывки. В исследованиях использовали фосфогипс-полугидрат и фосфогипс-дигидрат АО «ФосАгро-Череповец» (до 2012 г. Череповецкого ОАО «Аммофос») и ОАО «Гомельский химический завод».

Несмотря на то, что в процессе экстракции ортофосфорной кислоты в полугидратном режиме образуется фосфогипс-полугидрат (полугидрат сульфата кальция  $\alpha$  - модификации) использовать его в качестве готового вяжущего вещества не представляется возможным. Обусловлено это тем, что фосфогипс-полугидрат образуется в качестве попутного продукта в результате реакции разложения апатитового концентрата серной кислотой с образованием продукционной ортофосфорной кислоты. В результате длительного воздействия ортофосфорной кислоты в экстракторе на фосфогипс-полугидрат,

образуется «пассивированный» полугидрат, обладающий слабовыраженными вяжущими свойствами. При затворении фосфогипса-полугидрата водой происходит медленное его схватывание, а затвердевший искусственный камень имеет низкие и нестабильные прочностные показатели.

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.

Наличие в фосфогипсе-полугидрате вредных 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 свежесформованный 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 %. 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 центрах, 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 изве-

сти 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 АО «ФосАгро-Череповец», поскольку на месте имеется доменный гранулированный шлак Череповецкого металлургического комбината (ПАО «Северсталь»), а также выгодно с точки зрения использования фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод» и гранулированного шлака ОАО «Гомельский литейный завод «ЦЕНТРОЛИТ».

Известны составы смесей, содержащие в композиции с фосфогипсом-полугидратом добавки извести и шлака. Но высокая водопотребность этих композиций ( $V/T=0,4\dots0,7$ ) и низкая прочность получаемого камня, обусловленная низкой активностью фосфогипса-полугидрата и недостаточной степенью измельчения шлака (до удельной поверхности  $500\dots1000 \text{ см}^2/\text{г}$ ), 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 тыс.  $\text{см}^2/\text{г}$ , 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 тыс.  $\text{см}^2/\text{г}$ . Наиболее высокую прочность 28...30 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 0,62...0,69.

Из разработанных композиций на экспериментальной базе НИИЛ БиСМ 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 АО «ФосАгро-Череповец» (Череповецкого ОАО «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  $\text{H}_2\text{O}$  крист.= 9,4 % (степень гидратации 21,8 %), вторая -  $\text{H}_2\text{O}$  крист.= 12,7 % (степень гидратации 44,2 %).

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

3. Известь строительную воздушную негашеную кальциевую порошкообразную без добавок 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 390x190x188 мм и полнотелый кирпич, изготовленные вибрационным способом, имели среднюю плотность в сухом состоянии 1560...1600 кг/м<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии - 4,9 МПа. Через 5 часов твердения виброформованные изделия имели прочность 0,4 МПа, достаточную для распалубки. Для получения изделий с достаточной распалубочной и отпускной прочностью, содержание кристаллизационной влаги не должно превышать 9 %. Целесообразно использовать свежесформованный фосфополугидрат сразу после съема с вакуум-фильтра, 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 прессования, показали, что их средняя плотность в сухом состоянии составляет 1720...1850 кг/м<sup>3</sup>, 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» фосфополу-

гидрата со шлаком может происходить выделение сероводорода вследствие взаимодействия остатков ортофосфорной 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. При смешивании известково-шлаковой водной суспензии с фосфополугидратом гидроксид кальция нейтрализует остатки ортофосфорной кислоты и предотвращает тем самым возможность их взаимодействия с соединениями серы.

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.

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 гидросульфатоалюмината 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. Благодаря совмещению операций гашения извести и предварительной гидратации ФГИШ вяжущей системы сокращается длительность всего технологического процесса.

По разработанному способу, предусматривающему предварительную гидратацию трехкомпонентной фосфогипсоизвестковошлаковой композиции, на АО «ФосАгро-Череповец» (Череповецком ОАО «Аммофос») непосредственно из свежееобразованного фосфогипса-полугидрата изготовлены образцы вибропрессованных стеновых изделий (кирпича и камней). Исходный фосфополугидрат, отобранный с карусельного вакуум-фильтра, содержал кристаллизационной влаги  $H_2O_{кр.} = 6,5-7,2 \%$ , химически несвязанной (гигроскопической) влаги  $H_2O_{гигр.} = 21,5-29 \%$  и примесей:  $P_2O_{5общ.} = 1,45-1,75 \%$ ,  $P_2O_{5водораств.} = 0,71-0,76 \%$ ,  $F_{общ.} = 0,35-0,91$ . Фосфополугидрат использовался не позднее 1 ч после отбора с вакуум-фильтра. Процесс изготовления вибро-

прессованных стеновых изделий включал: измельчение  $\alpha$ -фосфополуhydrата сульфата кальция в мелотерке до получения частиц размерами 0,03-2 мм; совместный помол негашеной извести и доменного шлака до удельной поверхности 4-8 тыс. см<sup>2</sup>/г; смешивание известковошлаковой добавки с частью фосфополуhydrата 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 фосфополуhydrата, не содержащих добавки извести 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 фосфополуhydrата по разработанной технологии, выдерживают более 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Исследования показали, что при оптимальном содержании в свежееобразованном фосфогипсе-полуhydrате 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.

Разработаны композиции с добавлением портландцемента, в которых исключается возможность образования саморазрушающихся систем на основе этtringита. В сырьевую смесь вводятся нейтрализующие и активирующие добавки. Смесь подвергается механоактивации в дисковых или цилиндрических истирающих устройствах. Благодаря использованию портландцемента и добавок повышается водостойкость композиций на основе фосфогипса-дигидрата. Формование изделий осуществлялось как вибрационным способом, так и способом фильтрационного прессования. Образцы на основе фосфогипса-дигидрата, изготовленные методом вибрационного формования, имеют предел прочности при сжатии 1,8 – 3,9 МПа, среднюю плотность - 1200 – 1260 кг/м<sup>3</sup>, морозостойкость – более 25 циклов. Предел прочности при сжатии образцов, изготовленных методом фильтрационного прессования, составляет 8-10 МПа, средняя плотность – 1600-1700 кг/м<sup>3</sup>, морозостойкость – более 25 циклов. По разработанной технологии рекомендуется изготавливать мелкоштучные стеновые изделия (кирпич и камни) для малоэтажного строительства.