

М. В. Новик, аспирант; А. А. Мечай, доцент; А. А. Сакович, доцент

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО ВОДОСТОЙКОГО ЭСТРИХ-ГИПСА ДЛЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Increasing of hardness and water-resistance of high-burning gypsum binding materials on the basis of phosphogypsum using additions, which enhance solubility of anhydrite and form insoluble compounds, which protecting dihydrate sulphate calcium from solution was the aim of the work. Phosphogypsum, chalk and different additions such as silica gel, aluminium sulphate, sodium fluoride are used in the capacity of raw materials. The hardness of binding materials with additions-activators is higher than the hardness of control binding materials in 2–4 times in the age of 28 days. The analysis of products of hydration of high-burning gypsum binding materials allowed to establish significant increasing of grade of anhydrite hydration in the presence of activators of hardening. The formation of insoluble compounds of calcium hydroxide interaction with activators enables forming of firm water-resistant structure.

Введение. В настоящее время в отвалах ОАО «Гомельский химический завод» накопилось свыше 17 млн. т фосфогипса (отход производства экстракционной фосфорной кислоты), который представляет опасность для экологии Гомельского региона.

К наиболее перспективным направлениям утилизации фосфогипса относится использование его в производстве гипсовых вяжущих материалов, в частности в производстве высокообжигового гипсового вяжущего (ВГВ). Производство такого типа вяжущего в настоящее время в странах СНГ отсутствует, в том числе и по причине острого дефицита природного гипсового сырья, что связано с недостаточным количеством доступных месторождений. В то же время потребность в высокообжиговом гипсовом вяжущем в последние годы существенно возросла в связи с развитием производства сухих строительных смесей. Годовая потребность белорусского строительного комплекса в эстрих-гипсе составляет около 50 тыс. т, а покрывается она в основном за счет использования цемента и строительного (или высокопрочного) гипса, которые обладают недостаточными теплоизолирующими свойствами и низкой водостойкостью соответственно.

Анализ литературы позволяет выделить два направления в этой области. Первое направление характеризуется получением ангидритовых вяжущих и эстрих-гипса путем совместного помола обожженного фосфогипса и различных добавок, интенсифицирующих твердение, например ангидритовой породы, обожженного глиногипса, доменного шлака, гипсового камня, каустического доломита, сульфатов щелочных металлов, извести и т. д. [1, 2]. Для второго направления характерным является совместный обжиг фосфогипса с другими компонентами (фтор-, кальций-, натрийсодержащие добавки) [3–5]. Известные в настоящее время технологии переработки фосфогипса на вяжущие материалы (α - и β -полугидраты) не обеспечивают эффективного решения проблемы его утилизации.

Они громоздки, требуют предварительной подготовки фосфогипса, а именно отмытки от кислых примесей или их предварительной нейтрализации.

Основной проблемой при использовании высокообжиговых гипсовых вяжущих является интенсификация процесса гидратации нерастворимого ангидрита, которая протекает в технически реальные сроки только в том случае, если он измельчен до частиц размером 10 нм или если его активизацию обеспечивают добавки-интенсификаторы твердения, которые вводят при помоле или в воду затворения. Ускорение твердения ангидрита могут вызвать вещества, которые или повышают растворимость гидратирующейся твердой фазы, или способствуют образованию зародышей гидратной фазы [6]. Исходя из вышеизложенного, целью данной работы являлось повышение прочности и водостойкости продуктов твердения высокообжиговых гипсовых вяжущих на основе фосфогипса за счет использования добавок, которые ускоряют процесс гидратации ангидрита вследствие увеличения его растворимости. Кроме того, предполагалось, что при взаимодействии добавок-интенсификаторов с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуются нерастворимые соединения, способствующие формированию плотной водостойкой структуры.

Основная часть. На кафедре химической технологии вяжущих материалов проведены исследования по получению высокообжиговых гипсовых вяжущих с использованием в качестве сырьевых материалов фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод», карбонатных пород (мела) и различных добавок-интенсификаторов твердения вяжущего.

В качестве добавок использовались содовый плав (отход производства капролактама), кремнегель (отход производства фторида алюминия), технические сульфат алюминия и фторид натрия.

Химический состав сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Химический состав сырьевых материалов

Сырье	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	F _{общ}	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	п.п.п
Фосфогипс	0,8	0,4	0,07	33,32	1,20	41,60	0,33	0,28	1,50	0,0	20,94
Мел	3,83	0,2	0,0	52,84	0,35	0,23	0,6	0,0	0,0	0,45	40,1

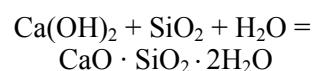
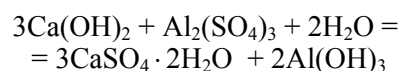
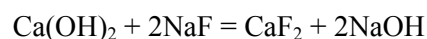
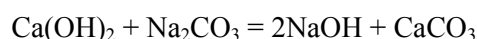
Фосфогипс – отход производства экстракционной фосфорной кислоты. По содержанию дигидрата сульфата кальция фосфогипс соответствует требованиям ГОСТа, предъявляемым к гипсовому сырью первого сорта. Насыпная плотность фосфогипса натуральной влажности колеблется в пределах 900–960 кг/м³, высушенного – 580–620 кг/м³. Удельная поверхность высушенного продукта составляет около 280 м²/кг. Основную массу сухого фосфогипса составляют частицы от 20 до 200 мкм. В отвальном фосфогипсе, который в течение длительного времени подвергался воздействию атмосферных осадков, кислые примеси практически не содержатся и его pH равен 6,8–7.

Мел является одним из представителей карбонатных пород. Это мягкая, рыхлая, легко распускающаяся в воде порода, состоящая в основном из мельчайших частиц кальцита. Карбонат кальция способствует нейтрализации кислотных фтор- и фосфорсодержащих соединений в составе фосфогипса и переводу их в нерастворимые и нелетучие вещества при приготовлении сырьевой смеси. При обжиге фосфогипса в смеси с мелом CaCO₃ подвергается декарбонизации, а образующийся CaO является активатором твердения ангидрита.

Основными компонентами содового плава являются Na₂CO₃ и NaOH, диапазон которых составляет 88,4 и 7,70% соответственно. Кремнегель состоит в основном из аморфного SiO₂ (80–92%) и содержит от 2 до 11% AlF₃.

Получение эстрих-гипса осуществлялось при температуре обжига 900–1100°C. Содержание мела в сырьевой смеси варьировалось в пределах 0–10%. Дозировка добавок в составе композиции изменялась от 0 до 5%. Водопотребность вяжущего составляла 22–24%. В качестве контрольного образца использовался обожженный фосфогипс без активаторов твердения. Предварительными исследованиями установлено, что с повышением температуры обжига прочность затворенных образцов эстрих-гипса увеличивается. Это объясняется тем, что обеспечивается более полное разложение карбонатного компонента с образованием CaO. Поэтому далее будут рассматриваться составы вяжущих, полученные обжигом сырьевой смеси при температуре 1100°C. Добавки-интенсификаторы вводились в состав вяжущего на стадии помола или затворения.

При затворении водой высокообжиговых гипсовых вяжущих происходит гидратация ангидрита и выделяющиеся кристаллы двухводного сульфата кальция формируют каркас структуры. Образующийся Ca(OH)₂ является активатором процесса гидратации ангидрита, а также взаимодействует с вводимыми добавками по следующим реакциям:



При взаимодействии Ca(OH)₂ с карбонатом натрия и фторидом натрия образуются нерастворимые соединения, которые способствуют уплотнению твердеющей системы, что приводит к росту прочности и водостойкости. Также образующийся NaOH увеличивает растворимость ангидрита, что ускоряет процесс его гидратации, способствуя набору прочности в ранние сроки твердения. Таким образом, продукты взаимодействия в данном случае выполняют, с одной стороны, коагулирующую функцию, а с другой – способствуют более интенсивной гидратации ангидрита.

В качестве активаторов твердения вяжущего широко используют и различные сульфаты, которые обеспечивают ускоренную кристаллизацию дигидрата сульфата кальция из раствора и способствуют образованию зародышей кристаллогидратной фазы CaSO₄ · 2H₂O. Образующийся в результате взаимодействия Ca(OH)₂ и Al₂(SO₄)₃ гелеобразный гидроксид алюминия в виде пленки покрывает кристаллы двухводного гипса, препятствуя их растворению. Низкоосновные гидросиликаты кальция, являющиеся продуктами взаимодействия Ca(OH)₂ с аморфным SiO₂, формируют прочный водостойкий каркас, что также способствует уплотнению твердеющей системы.

Физико-механические свойства оптимальных составов высокообжиговых гипсовых вяжущих с различными добавками-активаторами представлены в табл. 2.

Физико-механические свойства эстрих-гипса

Добавка	Содержание добавки, мас. %	Состав сырьевой смеси вяжущего, мас. %		Прочность на сжатие, МПа		Коэффициент водостойкости (K_B)
		Фосфогипс	Мел	В возрасте 3 сут	В возрасте 28 сут	
Содовый плав	2	95	5	19,5	27,0	0,5
Кремнегель	1	95	5	9,2	19,0	1,3
Сульфат алюминия	0,5	95	5	25,8	36,5	0,5
Фторид натрия	1	95	2,5	33	52,8	0,6
Фторид натрия	2	95	2,5	20,9	30,4	1
Сульфат алюминия Фторид натрия	0,5 1	95	5	28,3	37,4	0,8
Отсутствует	0	100	0	4,8	10,1	0,4

Оптимальное соотношение прочности и водостойкости показали составы вяжущих с добавкой фторида натрия при его дозировке от 0 до 2%. Добавка вводилась на стадии затворения вяжущего. Результаты определения прочности образцов на сжатие представлены на рис. 1–3.

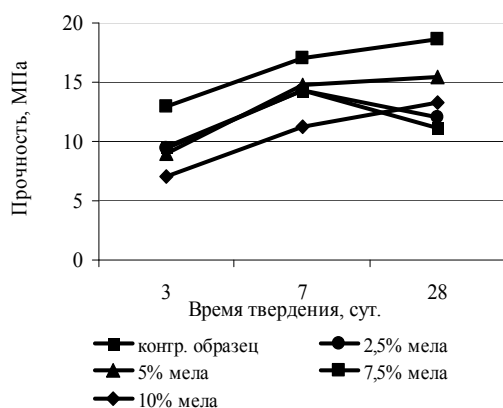


Рис. 1. Зависимость прочности образцов от времени твердения при дозировке NaF 0%

Как видно из представленной зависимости, прочность контрольных образцов в возрасте 28 сут составляет 10–11 МПа. Общий уровень прочности образцов, которые содержат в сырьевой смеси мел, выше и составляет 13–19 МПа. При обжиге фосфогипса в смеси с мелом карбонат кальция декарбонизируется и образующийся оксид кальция выполняет роль активатора гидратации ангидрита, что и приводит к незначительному росту прочности.

Наибольший уровень прочности показывают образцы с содержанием NaF 1%. Как видно из представленных зависимостей, ВГВ показывают максимальную прочность уже в 7-суточном воз-

расте. Прочность образцов с добавкой фторида натрия превышает прочность контрольных образцов в 2–4 раза.

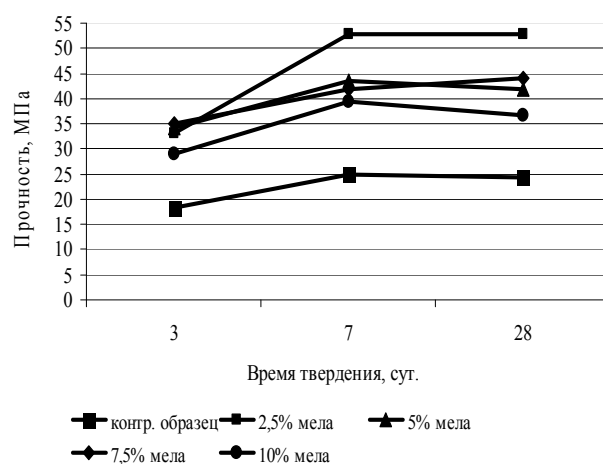


Рис. 2. Зависимость прочности образцов от времени твердения при дозировке NaF 1%

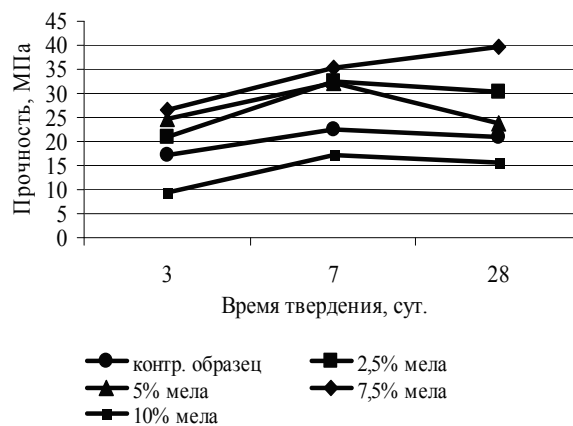


Рис. 3. Зависимость прочности образцов от времени твердения при дозировке NaF 2%

Одной из основных характеристик высокообжиговых гипсовых вяжущих является коэффициент водостойкости (K_B). Зависимость величины K_B от состава вяжущего представлена на рис. 4.

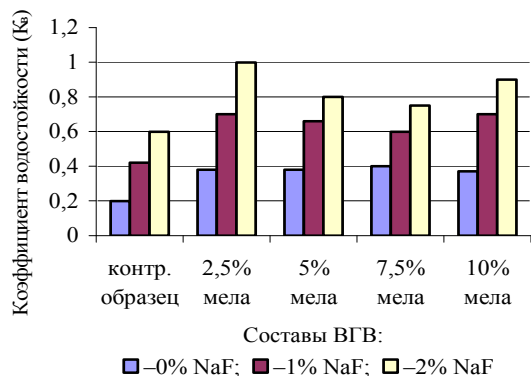


Рис. 4. Зависимость коэффициента водостойкости ВГВ от его состава

С увеличением дозировки в вяжущее NaF коэффициент водостойкости увеличивается, что связано с образованием нерастворимых соединений, которые уплотняют структуру и защищают кристаллы двуводного гипса от растворения. Составы ВГВ, не содержащие активатор твердения, имеют недостаточную величину K_B (0,3–0,36). Наибольший коэффициент водостойкости, который составляет 0,8–1, у образцов вяжущего при дозировке NaF 2%, однако общий уровень прочности является более низким. Это свидетельствует об избыточном образовании NaOH и CaF₂, которые по своей природе не являются вяжущими, что приводит к разупрочнению кристаллической твердеющей системы.

Для интерпретации полученных результатов были проведены рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов гидратации ВГВ. Рентгенограммы, представленные на рис. 5–6, позволили установить значительное увеличение степени гидратации ангидрита в присутствии активаторов твердения, а также проследить за образованием нерастворимых продуктов взаимодействия Ca(OH)₂ с активаторами, что способствует формированию плотной водостойкой структуры. Анализ рентгенограмм позволил обнаружить дифракционные максимумы, характерные для ангидрита ($d = 3,493; 2,327; 2,206; 1,749; 1,648 \text{ \AA}$), CaSO₄ · 2H₂O ($d = 4,27; 3,786; 3,059; 2,679; 2,08 \text{ \AA}$), Ca(OH)₂ и CaF₂ ($d = 1,937 \text{ \AA}$).

На рентгенограмме контрольного образца (рис. 5) видно, что интенсивность дифракционного максимума ангидрита наибольшая. Это свидетельствует о том, что степень его гидратации незначительна, подтверждением чему является низкая прочность образцов.

Как видно из рентгенограммы образца оптимального состава (рис. 6), гидратация ангид-

рита проходит более полно, что приводит к увеличению прочности в несколько раз. На рентгенограмме видно, что интенсивность дифракционных максимумов дигидрата сульфата кальция резко возросла, а интенсивность максимума, который соответствует ангидриту, уменьшилась в 2,5 раза. Данные РФА подтверждаются дифференциально-термическим анализом (рис. 7–8).

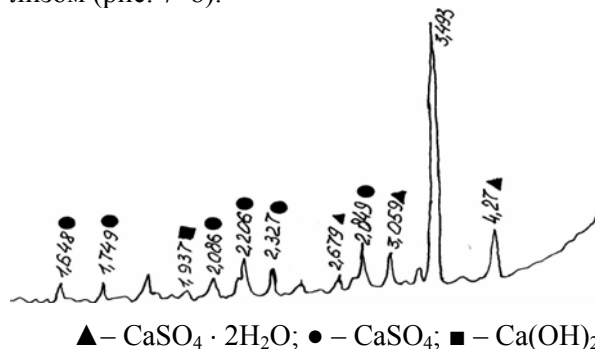


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов гидратации контрольного образца

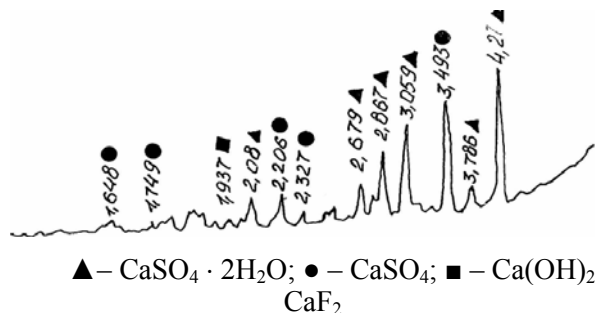


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов гидратации образца, содержащего в сырьевой смеси 5% мела при дозировке NaF 1%

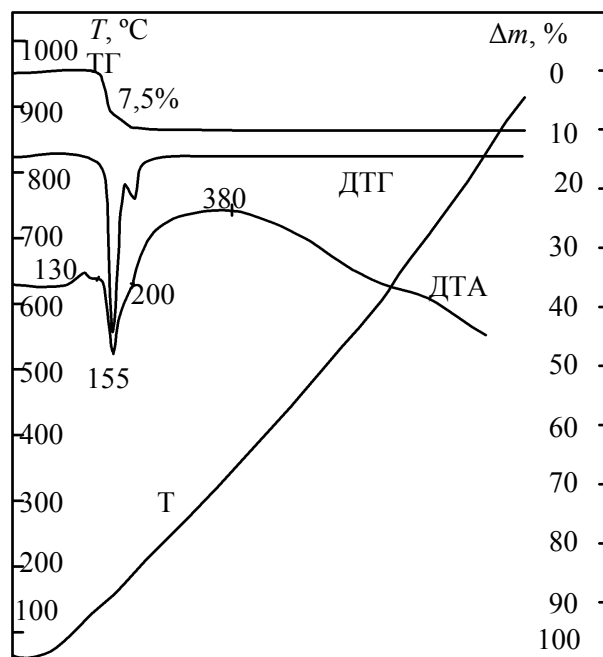


Рис. 7. Дериватограмма контрольного образца

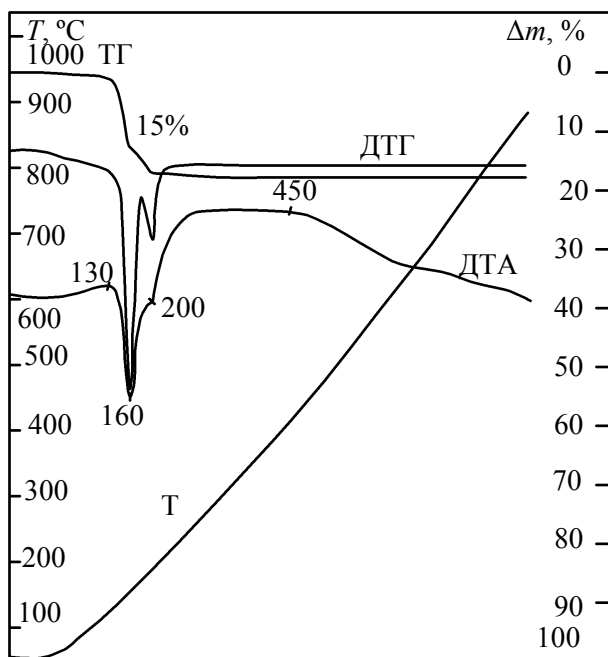


Рис. 8. Дериватограмма образца, содержащего в сырьевой смеси 5% мела при дозировке NaF 1%

Как видно из дериватограмм, потеря массы у образца, содержащего добавку-активатор, в интервале температур 130–200°C в 2 раза выше, чем у контрольного, что свидетельствует о повышенном содержании $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за счет большей степени гидратации ангидрита.

Заключение. В результате целенаправленного воздействия на процесс формирования структуры гипсового камня за счет введения в вяжущее добавок, изменяющих состав продуктов гидратации и физико-механические свойства твердеющей системы, получены высокообжиговые гипсовые вяжущие повышенной прочности и достаточной водостойкости.

Проведенные рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов гидратации высокообжиговых гипсовых вяжущих позволили установить увеличение степени

гидратации ангидрита в присутствии активаторов. Образование нерастворимых соединений способствует уплотнению твердеющей системы, что приводит к росту прочности и формированию плотной водостойкой структуры.

Получены составы вяжущих со следующими физико-механическими характеристиками: прочность на сжатие в возрасте 3 сут – 19–33 МПа, в возрасте 28 сут – 27–52 МПа; K_b – 0,6–1; сроки схватывания: начало – 1–1,5 ч, конец – 5–6 ч.

Разработанные вяжущие по своим показателям удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сухим строительным смесям для устройства самонивелирующихся полов, и могут использоваться в их составе вместо дорогостоящего цемента или высокопрочного гипса.

Литература

1. Кузьменков, М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Минск: БГТУ, 2003. – 238 с.
2. Габададзе, Т. Г. Высокопрочные ангидритовые вяжущие из различного сырья и отходов промышленности / Т. Г. Габададзе, И. Ш. Суладзе, Д. А. Гаситашвили // Строительные материалы. – 1985. – № 10. – С. 21–27.
3. Сычева, Л. И. Выпуск ангидритового вяжущего из фосфогипса / Л. И. Сычева, М. В. Ануфриев // Цемент. – 1993. – № 5–6. – С. 60–62.
4. Ферронская, А. В. Гипсовые вяжущие, материалы и изделия на их основе. Справочник / А. В. Ферронская. – М.: Высш. шк., 2002. – 345 с.
5. Самонивелирующиеся стяжки под полы на основе ангидритового вяжущего из фосфогипса / Ю. Я. Гранданс [и др.] // Строительные материалы. – 1989. – № 12. – С. 17.
6. Вопросы твердения ангидритовых вяжущих / Е. В. Сулимова [и др.] // Строительные материалы. – 1993. – № 7. – С. 25–26.