

отражающих изменения структуры бетона в процессе эксплуатации, создает необходимые предпосылки для разработки методики оперативного контроля (оценки) состояния и прогнозирования долговечности бетона покрытий.

Список цитированных источников

1. Горчаков, Г.И., Каткин, М.М., Скрамтаев, Б.Г. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений – М.: Стройиздат. 1965 – 195 с.
2. Дементьев, Г.К. Условие долговечности бетона и железобетона – Куйбышев: Куйбышевское книгоиздат, 1955 – 120 с.
3. Попов, Н.Д., Невский, В.А. К вопросу об усталости бетона при многократных циклах чередующихся воздействий окружающей среды: тр. МИСИ им. В.В. Куйбышева. – Сб № 15. – М., 1957. – С. 73–90.
4. Конопленко, А.И. К вопросу теории морозостойкости бетона: сборник трудов Ростовского инженерно-строит. института – Ростов-на-Дону. 1958 – Вып. XII.
5. Collins A. The destruction of concrete by frost, Institute of Civil Engineers 1944 nov.p.5412
6. Powers T. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete J Am Coner Inst., 1945, № 4, v. 16.
7. Powers T., Helmuth R. Theory of volume changes in hardened portland – cement paste during freezing / Proceedings Hig way Research Board, 1953, v. 32.
8. Москвин, В.М., Подьяльный, А.М. Морозостойкость бетона в напряженном состоянии. Бетон и железобетон – 1960 – № 2 – С. 58–64
9. Батяновский, Э.И. Влияние многократных механических нагрузок на свойства тяжелого бетона / Э.И. Батяновский, А.И. Бондарович, П.В. Рябчиков // Строительная наука и техника. – 2007. – № 1(10). – С. 12–22
10. Берг, О.Я. Высокопрочный бетон / О.Я. Берг, Е.Н. Щербаков, Г.Н. Писанко – М.: Стройиздат, 1971. – 208 с.

УДК 666.311

ФОСФОГИПСОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

Повидайко В.Г.

Введение. На предприятиях по производству фосфорных минеральных удобрений в огромных количествах скапливаются фосфогипсовые отходы. На Гомельском химическом заводе скопилось более 14 млн. тонн фосфогипса. На Волховском алюминиевом заводе в накопителе находится более 20 млн. тонн фосфогипса и он занимает 170 га земли. На Череповецком ОАО «Аммофос», крупнейшем в Европе и одном из крупнейших предприятий в мире, ежегодно сбрасывается в шламохранилища около 3,8 млн. тонн фосфогипсовых отходов. Иногда предприятиям не представляется возможным определить точное количество скопившихся фосфогипсовых отходов. В значительных количествах фосфогипсовые отходы имеются на Воскресенском ПО «Минудобрения», на предприятиях Украины в городах Ровно, Сумы и др. На одну тонну экстракционной ортофосфорной кислоты образуется 4...6 тонн фосфогипсовых отходов в зависимости от исходного сырья и технологии получения [1]. Предприятия несут значительные затраты на удаление и складирование отходов, которые включают расходы на транспортировку их в отвалы, устройство экранов, нейтрализацию образующихся при хранении фосфогипса сточных вод и др.

Проблемы утилизации фосфогипсовых отходов. Степень переработки фосфогипсовых отходов остается низкой. Обусловлено это экономическими и техническими факторами. Для получения экологически чистого материала

фосфогипсовые отходы необходимо подвергать отмывке и нейтрализации. Процесс отмывки фосфогипса достаточно трудоемкий. Для него требуются репульпаторы, вакуум-фильтры и другое вспомогательное оборудование. Дополнительные технологические операции и оборудование приводят к удорожанию фосфогипсового вторичного сырья по сравнению с природным гипсовым камнем. Кроме того, после отмывки фосфогипса возникает острая проблема очистки используемой воды. На что также требуются дополнительные расходы.

Содержащиеся в фосфогипсовых отходах вредные примеси препятствуют их широкому использованию взамен природного гипсового сырья. Количество примесей в фосфогипсе в значительной степени зависит от исходного фосфатного сырья: апатитового концентрата или фосфорита. В процессе сернокислотного разложения фосфатного сырья примеси частично или полностью переходят в кислоту и попадают соответственно в выделяющийся в процессе экстракции осадок сульфата кальция – фосфогипс. Сульфат кальция, состоящий из мелких и различных по размеру кристаллов, обладает худшей фильтруемостью, а, следовательно, содержит больше свободной влаги и водорастворимой (неотмытой) формы P_2O_5 . Перешедшие в осадок фосфаты полуторных окислов увеличивают содержание в фосфогипсе цитратно-растворимой формы P_2O_5 . Большая часть примесей обнаруживается на поверхности кристаллов гипса и в промежутках между агломерированными кристаллами [1]. К основным примесям, которые содержатся в фосфогипсе, относятся соединения фосфора, фтора и редкоземельные элементы. Несмотря на то, что указанные примеси находятся в небольшом количестве (2...3%), они могут входить в состав кристаллической решетки сульфатов кальция и существенно влияют на свойства фосфогипса.

Исследования кристаллов фосфогипса с помощью электронного просвечивающего микроскопа ЭМВ-100АК показали, что они являются дефектными, разрушение их происходит не по плоскостям спайности.

Во многих странах мира проводились исследования по получению из фосфогипса гипсовых вяжущих α - и β -модификации и изготовлению из них строительных изделий. Наиболее значительные успехи достигнуты в Японии, не располагающей запасами природного гипсового камня, в которой отходы перерабатываются полностью. Фирмой Nissan предложено использовать полуводный фосфогипс, образующийся в процессе экстракции фосфорной кислоты в полугидратном режиме, непосредственно для производства вяжущих [1]. Патентами Японии защищены два способа переработки фосфогипса-полугидрата. Согласно первому способу α -полугидрат вводят в поток сухого воздуха и сушат при температуре $80^\circ C$ и выше, затем быстро охлаждают до температуры $20..25^\circ C$ и прибавляют к нему гашеную известь, смесь измельчают до удельной поверхности, равной примерно $3,5 \text{ тыс. см}^2/\text{г}$. По второму способу α -полугидрат, являющийся побочным продуктом в производстве фосфорной кислоты по мокрому способу и имеющий адсорбированную воду, сушат, а затем измельчают до удельной поверхности $2 \text{ тыс. см}^2/\text{г}$, после чего производят термическую обработку α -полугидрата при температуре $90^\circ C$ и выше. Наилучшие результаты достигаются при нагревании воздуха до температуры в пределах от 110 до $170^\circ C$ при длительности обработки от 5 до 30 мин. Полученное вяжущее применяют для производства гипсовых плит или сухой штукатурки [1].

Немецкая фирма «Salzgitter Industrieban GmbH» разработала технологию изготовления гипсового вяжущего β -модификации, особенностью которой явля-

ется то, что в качестве исходного гипсового сырья могут использоваться как фосфогипсовые отходы в виде дигидрата и полугидрата, так и природный гипс. При использовании в качестве сырья фосфогипса-полугидрата технологический процесс получения β -вяжущего включает следующие операции: отбор из отвалов прогидратированного полугидрата, представляющего собой кусковый продукт, транспортировку сырья в цех по производству вяжущего; предварительное измельчение материала; введение добавок; предварительную сушку; размалывание; выдерживание; обжиг и охлаждение. Другая немецкая фирма «Кнауф» разработала метод получения штукатурного гипса из фосфогипса-полугидрата. Разработанный метод получил название «Кнауф III». Процесс переработки полугидрата по этому методу включает перекристаллизацию его в кусковой продукт путем введения определенных компонентов. Благодаря специальным добавкам устраняется тиксотропия и связываются такие вредные примеси, как фосфаты, фториды и др. После промежуточного складирования окускованного фосфогипса в реакторе-силосе его подвергают обжигу во вращающейся или колосниковой печах и затем измельчают [1]. Основные недостатки приведенных способов переработки фосфогипса связаны со значительными энергозатратами на обжиг и измельчение материалов.

На Воскресенском ПО «Минудобрения» внедрена технология получения из фосфогипса гипсового вяжущего α -модификации автоклавным способом. В Кедайне по технологии С.М. Стониса изготавливалось из фосфогипса β -вяжущее.

Наиболее распространенны способы получения из фосфогипсовых отходов вяжущих веществ и изделий на их основе, включающие такие трудоемкие и энергоемкие технологические операции, как отмывка, нейтрализация, сушка, обжиг и другие, вследствие чего стоимость этих материалов превышает стоимость их аналогов из природного гипсового сырья.

Производство экстракционной ортофосфорной кислоты может осуществляться как в дигидратном режиме при температуре $65...80\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и в полугидратном режиме при температуре $90...110\text{ }^{\circ}\text{C}$, в результате чего образуются отходы в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$. Значительно реже на практике применяется ангидритный режим экстракции ортофосфорной кислоты при температуре $120...140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полугидратный режим получения кислоты позволяет сократить продолжительность разложения апатитового концентрата и увеличить производительность вакуум-фильтров. Однако с повышением температуры экстракции увеличивается коррозия и интенсивный износ оборудования, и вследствие нестабильности полугидрата во время фильтрации образуются корки на фильтрационной ткани, происходит забивание трубопроводов и др.

Образующийся в процессе экстракции ортофосфорной кислоты в полугидратном режиме полугидрат сульфата кальция в виде α -модификации обладает вяжущими свойствами, будучи затворенным водой, или в состоянии естественной влажности, способен схватываться и твердеть, образуя искусственный камень. Однако его свойства существенно отличаются от гипсовых вяжущих, полученных традиционным способом. Он имеет повышенную водопотребность, продолжительные и нестабильные сроки схватывания и низкую прочность получаемого камня. Это не позволяет непосредственно использовать фосфогипс-полугидрат в качестве готового вяжущего материала без дополнительной обработки. Содержащиеся в нем примеси соединений фосфора, фтора, редкоземель-

ных элементов, кремния, магния, железа, алюминия и др. изменяют вяжущие свойства и не позволяют использовать фосфогипс-полугидрат без предварительной нейтрализации.

Проводились исследования по получению непосредственно из фосфогипс-полугидрата стеновых изделий по безобжиговой технологии [3]. Фосфогипс-полугидрат подвергался нейтрализации, затем приготавливалась фосфогипс-известковошлаковая композиция, которая подвергалась механоактивации. Формование изделий осуществлялось вибрационным способом и способом фильтрационного прессования.

Разработана технология получения водостойкого бетона из необоженного фосфогипса и известково-песчаных компонентов при теплогазовой сушке при температуре 80–120 °С [4].

Переработка фосфогипсовых отходов может быть выгодной в тех регионах, где отсутствуют запасы природного гипсового камня. Целесообразно использовать фосфогипсовые отходы Гомельского химического завода, поскольку в Республике Беларусь гипсовый камень не добывается, а завозится из Российской Федерации. Использование фосфогипса непосредственно на Гомельском химзаводе позволит существенно снизить транспортные затраты, связанные с доставкой сырья.

Перспективным направлением утилизации фосфогипсовых отходов является разработка энергосберегающих, малооперационных технологических процессов, в которых частично или полностью исключаются такие трудоемкие и энергоемкие операции, как отмывка, обжиг и помол. Необходимо создание процессов, рассчитанных на переработку загрязненного сырья, учитывающих и использующих специфику попутных продуктов и их отличие от природного гипсового камня, и вместе с тем позволяющих получать качественные и безвредные строительные материалы, отвечающих требованиям санитарно-гигиенических норм и пригодные для использования в жилищном и промышленном строительстве.

Технология получения фосфогипсового композиционного материала. В Научно-исследовательской и испытательной лаборатории бетонов и строительных материалов БНТУ проведены исследования по получению композиционного фосфогипсового материала. В качестве основного сырьевого компонента использовался фосфогипс-дигидрат Гомельского химического завода. Фосфогипс был получен в процессе экстракции ортофосфорной кислоты из смеси апатитов Кировского (50%) и Ковдорского (50%) месторождений. Предварительно фосфогипс-дигидрат подвергался нейтрализации с целью получения экологически безопасного материала. Опробованы различные виды нейтрализующих добавок. Наиболее эффективной добавкой является гашеная известь, которая связывает примеси в труднорастворимые соединения и препятствует их выделению в окружающую среду, а также снижает негативное влияние примесей на процессы гидратации и твердения композиционного материала. Затем приготавливалась сырьевая композиция с низким водотвердым отношением 0,3...0,33, которая подвергалась механоактивации в дисковых или цилиндрических истирающих устройствах. В сырьевую смесь вводились добавки; повышающие водостойкость и улучшающие свойства фосфогипсового композиционного материала. В процессе механоактивации происходит разрушение дефектных кристаллических агрегатов фосфогипса, глубокая нейтрализация и равномерное перераспределение компонентов по всему объему. Благодаря введению добавок и

гомогнизации смеси при низком водосодержании повышается водостойкость и прочность твердеющих композиций. Содержание фосфогипса составляет 78...83%. Формование образцов осуществлялось вибрационным способом. Готовый композиционный материал имеет среднюю плотность 1437...1633 кг/м³, предел прочности при сжатии – 2,5...4,0 МПа. При изготовлении образцов способом фильтрационного прессования предел прочности при сжатии образцов повысится в 1,5...2 раза. При необходимости в сырьевую смесь может вводиться наполнитель, опилки и др. Для повышения ударной прочности может вводиться волокнистый наполнитель. Особенность разработанной технологии состоит в том, что фосфогипсовый композиционный материал изготавливают исключая энергоемкие процессы обжига или сушки. На основе двуводного фосфогипса проблематично получить высокопрочные изделия, поэтому целесообразно изготавливать фосфогипсовые стеновые камни и блоки марок по прочности 25 и 35 в соответствии с СТБ 1008-95 «Камни бетонные стеновые. Общие технические условия». Для нужд широкого строительства требуются также материалы невысокой марки. Фосфогипсовые стеновые материалы рекомендуется применять для малоэтажного строительства.

Заключение. Разработана технология изготовления фосфогипсового композиционного материала, включающего 78...83% фосфогипса и добавки. Сырьевая смесь подвергается нейтрализации и механоактивации. Образцы, изготовленные вибрационным способом, имеют марки по прочности 25 и 35. По разработанной технологии рекомендуется изготавливать фосфогипсовые стеновые материалы (камни, блоки), преимущественно для малоэтажного строительства

Список цитированных источников

- 1 Фосфогипс и его использование / В В Ивалицкий, П.В. Классен, А.А. Новиков (и др.) – М.: Химия, 1990. – 224 с
- 2 Ляшкевич, И.М. Эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса – Мн.: Выш. шк., 1989. – 160 с
- 3 Повидайко, В.Г. Фосфогипсовые стеновые материалы / В.Г. Повидайко, И.М. Ляшкевич // Архитектура и строительство – 1995 – № 2. – С. 42.
- 4 Волженский, А.В., Карпова, Т.А., Чистов, Ю.Д., Гусарова (Ермакова), Г.А. Известково-пуццолановый микробетон с необожженным фосфогипсом // Семинар ВДНХ СССР – Научные разработки МИСИ им. В.В. Куйбышева для выставки «Достижения ученых высшей школы в научно-исследовательской работе» – М., 1987. – С. 13.

УДК 666.844

ТЕХНОЛОГИЯ ЭСТРИХ-ГИПСА ДЛЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Новик М.В., Мечай А.А.

Введение. В настоящее время в области переработки фосфогипса преуспели такие страны, как Япония, Германия, Франция, США. Например, в Японии из фосфогипса производят 25 наименований строительных изделий и материалов – гипсовые ваяющие, штукатурки, строительные смеси, клеи, облицовочную плитку, блоки, перегородки и т. д. В странах СНГ и ряде стран Евросоюза фосфогипс сейчас не перерабатывается и сбрасывается в отвалы. В связи с тем, что