



Деревянко В. Н.



Кондратьева Н. В.



Гришко А. Н.

Деревянко В. Н., д. т. н., профессор,
Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций,
Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская
государственная академия строительства и архитектуры»,
ул. Чернышевского 24-а, 49600, Днепр, Украина,
✉ derev@mail.pgasa.dp.ua ☎ +38(0562) 47-16-22

Кондратьева Н. В., к. т. н., доцент,
Кафедра химической технологии вяжущих материалов,
Государственное высшее учебное заведение «Украинский
государственный химико-технологический университет»,
просп. Гагарина 8, 49005, Днепр, Украина,
✉ kondratyeva_n@i.ua ☎ +38(0562) 47-05-66

Гришко А. Н., к. т. н., доцент,
Кафедра эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии
строительства, Днепровский государственный аграрно-экономиче-
ский университет, ул. Сергея Ефремова 25, 49600, Днепр, Украина,
✉ gryshko.anna0101@gmail.com ☎ +38(0562) 713-51-37

V. Derevianko, Doctor of Technical Science, Professor,
Department of Technology of Construction Materials,
Products and Designs, State Institution of Higher Education
«Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture»,
24-a Chernyshevsky St., 49600, Dnipro, Ukraine,
✉ derev@mail.pgasa.dp.ua ☎ +38(0562) 47-16-22

N. Kondratyeva, Candidate of Science (Engineering), Associate Professor,
Department of Chemical Engineering and Binding Materials,
State Higher Educational Establishment «Ukrainian State
University of Chemistry and Chemical Technology»,
8 Gagarin prosp., 49005, Dnipro, Ukraine,
✉ kondratyeva_n@i.ua ☎ +38(0562) 47-05-66

H. Hryshko, Candidate of Science (Engineering), Associate Professor,
Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction
Technology, Dnipro State Agrarian-Economic University,
25 Serhii Efremov St., 49600, Dnipro, Ukraine,
✉ gryshko.anna0101@gmail.com ☎ +38(0562) 713-51-37

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ГИПСОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ ГІПСОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ФОСФОГІПСУ

PECULIARITIES OF PHOSPHOGYPSUM-BASED GYPSUM SYSTEMS HYDRATION PROCESSES

Аннотация. Вяжущие вещества на основе фосфогипса имеют значительно меньшую прочность, вследствие структуры кристаллов и наличия различных вредных веществ. В данной статье рассматривается влияние различных добавок (известки, карбоната кальция и молотого песка) на гипсовое вяжущее, полученного из фосфогипса. Физико-механические свойства полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на основе нейтрализованного фосфогипса соответствует марке ГВФ-4.

Ключевые слова: гидратация, гипсовая система, фосфогипс, гипсовое вяжущее, предел прочности при сжатии, сроки схватывания, нормальная плотность.
Анотація. В'яжучі речовини на основі фосфогіпсу мають значно меншу міцність, внаслідок структури кристалів і наявності різних шкідливих речовин. В даній статті розглядається вплив різних домішок (вапна, карбонату кальцію і меленого піску) на гіпсове в'язуче, одержане із фосфогіпсу. Фізико-механічні властивості полугідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на основі нейтралізованого фосфогіпсу відповідають марці ГВФ-4.

Ключові слова: гідратація, гіпсова система, фосфогіпс, гіпсове в'язуче, межа міцності на стиск, строки тужавлення, нормальна густина.
Annotation. Strength of phosphogypsum-based binders is much lower due to the crystals structure and various hazardous substances present. This article describes the impact of various additives (lime, calcium carbonate and crushed sand) on gypsum binder made of phosphogypsum. Physical and mechanical properties of the neutralized phosphogypsum-based hemihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ correspond to GVF-4 Grade.

Key words: hydration, gypsum system, phosphogypsum, gypsum binder, ultimate compressive strength, setting time, standard consistency.

Постановка проблемы

Механизм образования гидратных соединений в реальных условиях, как считают многие исследователи, протекает по смешанной схеме, т. е. одновременно, по схеме Ле Шателье (с растворением части вещества в воде, с последующей гидратацией его и переходом в осадок гидрата) и топохимически, т.е. по схемам В. Михаэлиса и А. А. Байкова, (с прямым присоединением воды к твердой фазе).

Гипсовые вяжущие вещества полученные из фосфогипса без предварительной обработки имеют низкие физико-механические показатели по сравнению с вяжущими полученными из природного сырья. Это связано с их высокой удельной поверхностью, что в свою очередь, ведет к повышению водопотребности. Кроме того, в фосфогипсе присутствуют также соединения фтора и фосфора, которые отрицательно влияют на

конечную прочность. Поэтому нейтрализация этих соединений и уменьшение водопотребности гипсового вяжущего полученного из фосфогипса является приоритетной задачей.

На основании предварительных исследований нами предложена научная гипотеза, заключающаяся в сухой нейтрализации фосфорных и фтористых соединений фосфогипса активированной смесью кремнезема и карбоната кальция для производства гипсовых вяжущих на основе фосфогипса [7, 9].

Анализ последних исследований и публикаций

Предпосылкой к прямому присоединению воды больше, и связывают это с реакционной способностью вяжущих веществ при взаимодействии с водой.

Похожие мнения высказывают П. Ф. Рындин, А. М. Сорочкин, А. Ф. Щуров, а также В. Кронерт и П. Хауберт.

Гипсовые вяжущие, полученные из гипсосодержащих отходов различных отраслей промышленности, содержат в своем составе как исходное гипсосодержащее сырье, так и неорганические и органические примеси (растворимые и малорастворимые) [1].

Наибольшее влияние на свойства вяжущих веществ оказывают оксиды фосфора (P_2O_5) и соединений фтора (F), а также загрязненность соединениями редкоземельных металлов (^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K), кислотами (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF, H_2SiF_6) и их солями. Дополнительные трудности при переработке создает влажность отходов 20÷40% [2].

Фосфорная кислота и фосфаты замедляют схватывание и процесс гидратации полученных из фосфогипса вяжущих веществ. По замедляющему эффекту примеси можно расположить, используя теорию Р. Э. Симановской, следующим образом: $Na_3PO_4 > CaRO_3 > NaHPO_4 > NaH_2PO_4 > H_3PO_4$. [3].

Редкоземельные элементы также замедляют процесс гидратации.

Важной характеристикой гипсосодержащих отходов является их зерновой состав и форма зерен сульфата кальция, которые определяют не только их качество как промышленного сырья, но и условия технологического процесса, в первую очередь, скорость фильтрации при разделении твердой и жидкой фаз.

На практике [4] имеет место смешанная кристаллизация, зависящая от природы и концентрации примесей. Химический состав и свойства природного гипса и фосфогипса представлены в таблицах 1 и 2.

Что касается процесса твердения фосфогипсовых вяжущих веществ, то, в соответствии с теорией П. Ф. Гордашевского [1, 4], процесс гидратации и кристаллизации протекает несколько иначе, чем у гипсовых вяжущих, полученных из природного гипса. При твердении фосфогипсовых вяжущих веществ основная масса кристаллов двуводрата кальция образуется не в пространстве, окружающем материнское вещество, а внутри его, заполняя образовавшиеся там полости в результате дегидратации. Это является одной из причин более низкой прочности фосфогипсового вяжущего.

В целом, процесс твердения вяжущих из фосфогипса с учетом изложенных выше особенностей в основном схож с процессом твердения гипсовых вяжущих из природного сырья.

Отсутствие корреляции величин нормальной плотности вяжущего из фосфогипса с прочностными показателями можно было бы до некоторой степени объяснить принадлежностью его к крупнокристаллической разновидности, обладающей правильной формой кристаллизации, а потому и недостаточно прочными связями между отдельными кристаллическими новообразованиями.

Однако свойства вяжущих из фосфогипса резко отличаются от свойств вяжущих, получаемых в аналогичных условиях из природного сырья подобной кристаллической разновидности. Это свидетельствует о том, что в фосфогипсе содержатся примеси, изменяющие свойства вяжущих по сравнению со свойствами вяжущего из природного гипсового камня. Наиболее заметными примесями в фосфогипсе, влияющими на свойства вяжущего, являются соединения фосфора, фтора, редкоземельных элементов, кремния, магния, железа и алюминия.

Влияние фосфатов на свойства вяжущего. Зарубежные исследователи все примеси, имеющиеся в фосфогипсе, в том числе и соединения фосфора, считают вредными, а поэтому предлагают их удалять отмывкой или обезвреживать нейтрализацией [2]. Имеются данные о том, что присутствие фосфорной кислоты в количестве 0,1% повышает предел прочности гипсовой отливки на сжатие и несколько снижает прочность при растяжении.

Из фосфогипса нами было получено вяжущее со следующими показателями:

- сроки схватывания: начало – 4 мин, конец – 6 мни;
- нормальная густота – 89%; $R_{сж}$ – 3,4 МПа; $R_{изг.}$ – 2,3 МПа.

На сроки схватывания полученного вяжущего своеобразно влияет двузамещенный фосфат кальция. Фосфорная кислота замедляет процесс схватывания, а кислый фосфат кальция в такой же степени ускоряет схватывание. При концентрации более 0,5% наблюдается замедление схватывания.

Из названных фосфатов только фосфат натрия является типичным замедлителем, что противоречит существующей точке зрения, относящей двузамещенный фосфат натрия к ускорителям схватывания полугидрата сульфата кальция [3]. Наличие фосфата кальция приводит к повышению нормальной густоты гипсового теста, при этом прочность образцов практически не снижается. Это можно объяснить тем, что, благодаря изоморфности кристаллов этой соли с гипсом, они являются затравкой кристаллизации отливки с получением структур с более высокими прочностными показателями.

Влияние соединений фтора на свойства вяжущего. Вторая группа характерных для фосфогипса примесей представлена соединениями фтора, количество которых в фосфогипсе колеблется от 0,1 до 0,6% (в пересчете на фтор). По мнению ряда авторов, на свойства вяжущего фтор и его соли оказывают заметное влияние.

По данным И. М. Кольцофа, рН насыщенного раствора гексафторсиликата натрия при 26,4°C равен 3,22. Даже незначительное содержание этой соли сильно изменяет рН растворов и пульпы в результате ее гидролиза. Например, раствор, содержащий $10^{-4}M$ Na_2SiF_6 , имеет рН = 3,5. Поэтому кислая среда шлама фосфогипса

Таблица 1.

Химический состав природного гипса и фосфогипса

Вид гипса	Содержание оксидов, %							п.п.п.	
	CaO	SO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	R ₂ O			
Гипс	32,56	46,51	-	-	-	-	20,93	100%	
Фосфогипс	31,1-31,7	44,6-45,2	0,85-0,92	1,28-1,41	0,88-1,78	0,18	18,88-21,0	94,62-95,51	

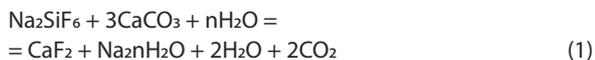
Таблица 2.

Свойства природного гипса и фосфогипса

Вид гипса	Плотность кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /кг	Размер кристаллов, мкм	Влажность шлама
Гипс	2200-2400	-	Различный	-
Фосфогипс	2320-2340	310-350	От 10-20 до 80-100	25-40

обуславливается не только недостаточно отмытой фосфорной и серной кислотами, но и наличием фтористых соединений.

С целью снижения концентраций растворимых соединений фтора в фосфогипсе целесообразно переводить его в нерастворимое соединение – CaF₂. Учитывая, что в слабкокислой среде фосфогипса из соединений фтора наиболее вероятно присутствие гексафторосиликата натрия, который легко гидролизует с образованием «свободных» ионов фтора, предложено перед обжигом нейтрализовать фосфогипс карбонатом кальция при совместном помоле. Связывание фторидов может идти по реакции:



Труднорастворимый CaF₂ не влияет на нормальную плотность и на прочность гипсовых изделий. С введением в фосфогипс CaCO₃ или Ca(OH)₂ создаются условия для связывания фтора в труднорастворимых соединениях, и прочностные показатели изменяются в меньшей степени. В таблице 3 приведены экспериментальные данные влияния добавки карбоната кальция на вяжущее, в котором содержание растворимых соединений фтора резко снижается, сдвигая равновесие в сторону образования нерастворимых соединений.

Полученные результаты дают основание утверждать, что при производстве вяжущего путем обжига фосфогипса необходимо добавлять 1-2% известняка. При этом следует учитывать, что помол после обжига дает прирост прочности. Кроме того, при помоле фосфогипса с добавкой карбонатов в результате его нейтрализации уменьшается коррозия оборудования. Практическое использование предложенной технологии возможно [3, 5] как в специально созданных цехах, так и на существующих заводах.

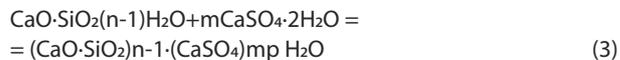
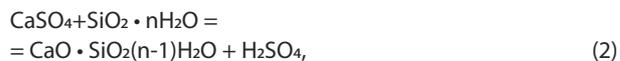
Влияние соединений редкоземельных элементов на свойства вяжущего из фосфогипса обычно рассматривается для растворимых в воде примесей и для улучшения качества вяжущих, применяется промывка, нейтрализация и другие приемы. Известно [6-14], что для апатитов характерно изоморфное замещение отдельных ионов, образующих решетку кристаллов Ca₅F(PO₄)₃ другими ионами, имеющими близкие кристаллохимические радиусы (по Гольдшмидту).

Присутствие в фосфогипсе посторонних ионов способствует формированию небольшого количества бесцветных кристаллов пластинчатой формы, с резким лучепреломлением и показателем $n_d = 1,6$. Известно [8-10, 14], что неодим (РЗЭ), обнаруживаемый в фосфогипсе, образует пентагидрат сульфата неодима Nd₂(SO₄)₃·5H₂O, который кристаллизуется в той же моноклинной сингонии, что и сульфат кальция с $n_d = 1,608$; $n_p = 1,582$. Массивные кристаллы этой соли имеют бледно-фиолетовую окраску; двойные сульфаты неодима и аммония NH₄Nd(SO₄)₂·H₂O также имеют фиолетовый цвет. Видимо, поэтому в «остаточном» веществе, выделенном из фосфогипса путем растворения гипсовой части в избытке воды, обнаруживаются темно-фиолетовые образования. Иногда отдельные части массы сохраняют форму материнского кристалла. Можно предположить, что именно наличие таких соединений фосфогипс обязан характерной светло-голубой

окраской, так как общее содержание РЗЭ в фосфогипсе в пересчете на металл достигает 0,5% и является одним из факторов, снижающий прочность вяжущего.

Особое влияние могут оказывать соединения кремния на процессы обжига и свойства вяжущих на основе фосфогипса.

В процессе гидратации образуются гидросиликаты и сульфосиликаты:



Анализируя рентгенограммы новообразований (рис. 1), можно отметить слабо выраженные импульсы сульфата кальция, n_m : 0,268; 0,306; 0,757 и гидросиликатов, n_m : 0,274; 0,330, импульса гипса в плоскости 0,429 n_m не обнаружено. Импульсы в плоскостях, n_m : 0,207; 0,216; 0,322; 0,338 свидетельствуют о наличии новой фазы. Рентгенограмма прокаленного при 1000°C продукта показывает выраженные импульсы в плоскостях, n_m : сульфата кальция 0,161; 0,197; 0,248, соответственно силиката кальция 0,276; 0,294 и кристаллита 0,403.

Сульфат кальция в высушенном материале находится в некристаллической форме, входя в состав комплекса сульфосиликата. Возможность образования этого комплексного соединения косвенно подтверждается также наличием природного минерала таумасита, имеющего состав: CaCO₃ · CaCO₃ · Ca₂O₄ · 14H₂O.

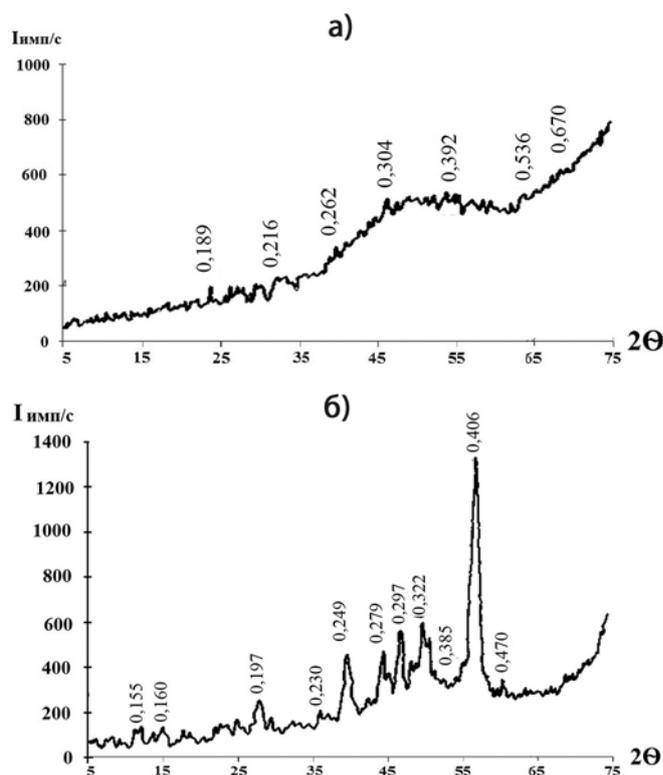


Рис. 1. Рентгенограммы: а – гипса; б – продукта взаимодействия силиката натрия и сульфата кальция

Таблица 3.

Влияние добавки CaCO₃ в фосфогипсе на содержание водорастворимых фторидов и свойства полуводного гипса

Вяжущее полученное из	рН	Н/Г	Сроки схватывания		Прочность, МПа		Содержание водорастворимых фторидов, %
			начало	конец	2 ч	7 сут	
фосфогипса непромытого	2,6	1,07	8	13	1,45	3,5	0,44
фосфогипс +1% CaCO ₃	6,2	1,04	9	14	2,2	3,7	0,03
фосфогипс +2% CaCO ₃	6,9	1,04	8	15	2,1	3,2	0,02

В апатитовом концентрате обычно содержится от 5,8 до 19,9% нерастворимых примесей, в том числе переменное количество двуокиси кремния. В фосфогипсе содержание этого компонента в активной форме возрастает от 0,5 до 1,5%. Если в кислой среде кремниевая кислота как одна из весьма слабых кислот находится преимущественно в недиссоциированном состоянии, то по мере понижения кислотности среды вследствие промывки фосфогипса, степень диссоциации этой слабой кислоты повышается, и она становится более реакционноспособной. При промывке фосфогипса по достижении концентрации кислот, обеспечивающих значение pH = 5-5,5, равновесие взаимодействия сульфата кальция и кремниевой кислоты сдвигается в сторону образования сульфогидросиликатов. Этим, наряду с другими факторами, можно объяснить тот факт, что вяжущее из непромытого фосфогипса имеет более короткие сроки схватывания, чем из промытого.

Как показали работы Савинковой, фосфополугидрат можно «оживить», иначе говоря, заставить схватываться путем введения в смесь фторида натрия или бифторида аммония NH_4HF_2 . Этот факт объясняется тем, что будто при взаимодействии с гипсом образуется какая-то активная форма фторида кальция, способствующая схватыванию.

Цель статьи

Исследовать особенности процессов гидратации гипсовых систем на основе фосфогипса и разработать способ нейтрализации водорастворимых соединений фтора и фосфора.

Результаты исследований

Исследования проводились в несколько этапов: поиск оптимальных способов сухой нейтрализации (негашеной известью, карбонатом кальция и активированным кремнеземистым компонентом), получения вяжущего и определения свойств, оптимизация процесса сухой нейтрализации и режимов обжига.

Для проведения исследований был использован фосфогипс с конвейера Днепродзержинского завода минеральных удобрений ТУ У 26.5.30299063-003-2004 «Фосфогипс мелкодисперсный марки ФМГ». Содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в осушенном продукте – 91,2%; влажность гигроскопическая – 15,7%; удельная поверхность 3000 cm^2/g . Содержание фтористых и фосфорных соединений представлено в таблице 4.

Наличие примесей фосфора и фтора в фосфогипсе, указанных в таблице 4 подтверждает рентгенограмма, рисунок 2а.

Производство минеральных вяжущих является одним из наиболее энергоемких и качество готового продукта должно удовлетворять самым высоким требованиям. Относительно применения фосфогипса в качестве сырья позволяет решить две задачи: расширение сырьевой базы и улучшение экологии окружающей среды.

Водорастворимые примеси фосфора и фтора снижают физико-механические показатели вяжущих и, кроме того, не позволяют вести процесс тепловой обработки с соблюдением основных требований безопасности. Задача исследований состоит в том, чтобы максимально приблизить условие испытаний к производственным условиям и определить изменение свойств. Методики исследований, их правильное обоснованное применение, оказывают непосредственное влияние на получаемые результаты.

В данной работе основная задача, как указывалось выше, сухая нейтрализация водорастворимых примесей. Методика исследований заключалась в следующем: влажный фосфогипс перемешивался с определенным количеством активной добавки. Смесь выдерживалась в течении 48 часов. Рентгеновский анализ фосфогипса проводили до и после нейтрализации, что давало возможность судить о переходе водорастворимых P_2O_5 и F в нерастворимые соединения. Также приводилась тепловая обработка конвейерного и нейтрализованного фосфогипса для определения оптимального режима варки, токсикации процесса и качества полученного вяжущего (полугидрата сульфата кальция).

В качестве активной добавки применяли: негашеную известь, молотый песок с удельной поверхностью 2000-2500 cm^2/g , карбонат кальция, а также смеси указанных компонентов.

Сравнение проводили по количеству водорастворимых соединений фосфора и фтора фосфогипса до и после нейтрализации и физико-механическим свойствам вяжущих веществ, полученных на основе фосфогипса конвейерного и нейтрализованного.

При варке фосфогипса конвейерного фосфогипса наблюдается сильное выделение летучих примесей фтора и это не позволяет вести технологический процесс в производственных условиях.

Вяжущее имеет высокую водопотребность, а прочностные показатели соответствуют марке Г2-Г3

Таблица 4.

Содержание фторидов и фосфатов на осушенный продукт в исследуемом фосфогипсе

№ пп	Наименование показателя	Согласно ДСТУ Б В.2.7-1-93	Фактическое значение
1	Содержание общего фосфора (в пересчете на P_2O_5), % по массе, не более	1,5	1,0
2	Содержание водорастворимых фосфатов (в пересчете на P_2O_5), % по массе, не более	1,2	1,2
3	Содержание фторидов (в пересчете на F), % по массе, не более	0,4	0,37
4	Содержание водорастворимых фторидов (в пересчете на F), % по массе, не более	0,3	0,20

Таблица 5.

Влияние CaO на конечные характеристики фосфогипса

Фосфогипс, %	CaO, %	Прочность через 2 часа, МПа		В/Г	Сроки схватывания, мин ^{сек}	
		изгиб	сжатие		нач.	кон.
100	0	2,3	3,4	0,90	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	1	1,5	2,4	0,75	6 ⁰⁰	10 ⁰⁰
100	3	1,3	2,1	0,83	7 ³⁰	18 ⁰⁰
100	5	0,7	1,3	0,80	10 ⁰⁰	22 ⁰⁰

(табл. 5-7), что значительно ограничивает область применение полученного полугидрата сульфата кальция.

Результаты исследований показали, что последовательное введение негашеной извести, кремнеземистого компонента и карбоната кальция снижает выделение летучих примесей фтора (табл. 5-8) и повышает прочность затвердевшего вяжущего.

Теоретически анализ перехода водорастворимых P_2O_5 и F в нерастворимые соединения позволил сделать предположения, что с целью большей эффективности нейтрализации указанных примесей следует применить комплекс компонентов.

В качестве такого комплекса выбрано смесь активированного кремнезема и карбоната кальция (табл. 8). Прочностные показатели соответствуют марке вяжущего Г-4 и есть вероятность при оптимизации режима варки нейтрализованного фосфогипса повысить ее до Г-5-Г-6. Также отсутствует запах при варке.

Рентгеновский анализ показал у нейтрализованного фосфогипса (рис. 2 б), образуются новые соединения по сравнению с обычным фосфогипсом (рис. 2 а).

На рентгенограмме а) можно отметить: $CaCO_3$ – 0,244; 0,191; 0,186; 0,148; 0,141; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,756; 0,429; 0,372; $CaSO_4$ – 0,246; 0,219; 0,164; 0,159; 0,148; 0,142; 0,127; P_2O_5 – 0,315; 0,372; 0,244; Na_2SiF_6 – 0,196; 0,166; 0,139.

То на рентгенограмме б) присутствуют нерастворимые соединения фтора и фосфора: SiO_2 – 0,331; 0,228; 0,163; 0,205; CaF_2 – 0,316; 0,193; 0,137; $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,762; 0,303; 0,262; следы гидросиликатов 0,330; 0,270.

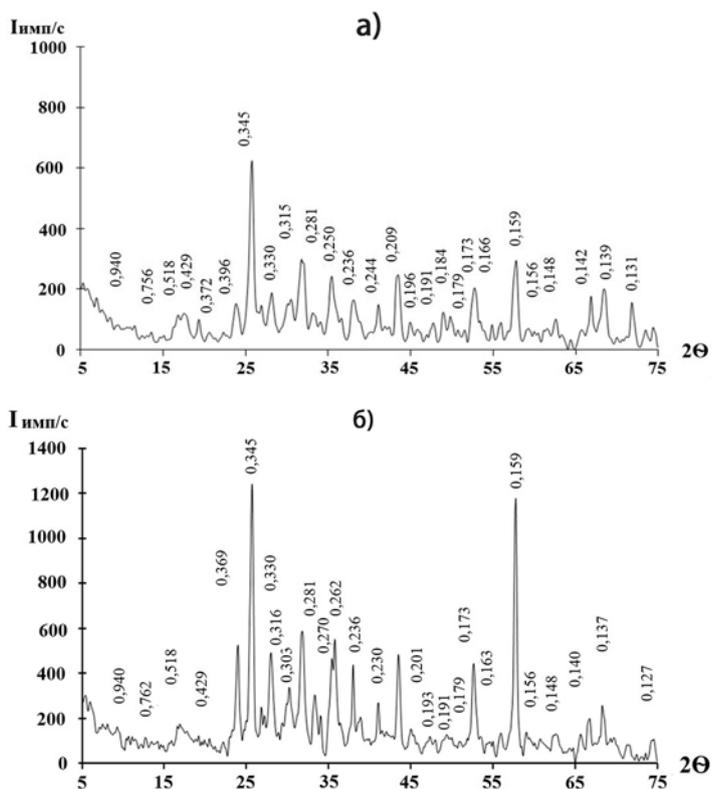


Рис. 2. Рентгенограмма фосфогипса: а – конвейерного; б – нейтрализованного

Таблица 6.

Влияние молотого песка на конечные характеристики фосфогипса

Фосфогипс, %	Песок, %	Прочность через 2 часа, МПа		В/Г	Сроки схватывания, мин ^{сек}	
		изгиб	сжатие		нач.	кон.
100	-	2,3	3,4	0,9	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	5	2,2	3,5	0,8	3 ³⁰	5 ⁰⁰
100	10	2,5	3,7	0,8	4 ⁰⁰	5 ⁰⁰
100	15	2,4	3,6	0,83	5 ⁰⁰	6 ³⁰

Таблица 7.

Влияние карбоната кальция на конечные характеристики фосфогипса

Фосфогипс, %	Карбонат кальция, %	Прочность через 2 часа, МПа		В/Г	Сроки схватывания, мин ^{сек}	
		изгиб	сжатие		нач.	кон.
100	-	2,3	3,4	0,9	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	1	2,2	3,6	0,75	5 ⁰⁰	7 ⁰⁰
100	2	2,0	3,4	0,76	5 ³⁰	10 ⁰⁰
100	3	1,9	3,4	0,78	5 ³⁰	9 ³⁰

Таблица 8.

Влияние песка и карбоната кальция на конечные характеристики фосфогипса

Фосфогипс, %	Песок, %	Карбонат кальция, %	Прочность через 2 часа, МПа		В/Г	Сроки схватывания, мин ^{сек}	
			изгиб	сжатие		нач.	кон.
100	0	0	2,3	3,4	0,9	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	10	1	2,2	4,3	0,73	4 ³⁰	7 ⁰⁰
100	15	1	1,8	3,1	0,72	5 ³⁰	10 ⁰⁰
100	10	0,5	2,5	3,3	0,74	4 ⁰⁰	5 ³⁰
100	10	1,5	2,4	3,3	0,76	5 ³⁰	10 ⁰⁰
100	15	1,5	2,5	3,6	0,76	5 ³⁰	8 ⁰⁰
100	5	1,5	2,1	3,2	0,77	5 ⁰⁰	9 ⁰⁰
100	5	1	2,0	3,3	0,82	4 ⁰⁰	8 ³⁰

Содержание фторидов и фосфатов на осушенный продукт в исследуемом фосфогипсе

№ пп	Наименование показателя	Согласно ДСТУ Б В.2.7-2-93	Фактическое значение
1	Содержание общего фосфора (в пересчете на P ₂ O ₅), % по массе, не более	1,5	0,50
2	Содержание водорастворимых фосфатов (в пересчете на P ₂ O ₅), % по массе, не более	0,15	0,05
3	Содержание фторидов (в пересчете на F), % по массе, не более	0,4	0,05
4	Содержание водорастворимых фторидов (в пересчете на F), % по массе, не более	0,03	0,00

После нейтрализации комплексной добавкой, состоящей из кремнеземистого компонента и карбоната кальция, был проведен химический анализ по определению содержания водорастворимых соединений фтора и фосфора. Результаты приведены в таблице 9.

Малое содержание водорастворимых соединений фосфора и фтора позволяет переклассифицировать полученный продукт в фосфогипс кондиционный.

Выводы

Проведенные исследования показали, что фосфогипс марки ФМГ Днепродзержинского завода минеральных удобрений ТУ У 26.5.30299063-003-2004 «Фосфогипс мелкодисперсный ФМГ» после обжига имеет следующие свойства: предел прочности при сжатии 3,4 МПа и изгибе 2,3 МПа. Но при варке в атмосферу вы-

деляются летучие примеси фосфорных соединений, что недопустимо санитарно-гигиеническими нормами. Введение молотого песка и карбоната кальция в качестве нейтрализаторов водорастворимых примесей фосфора и фтора позволяет значительно снизить количество водорастворимых фосфорных соединений, а водорастворимые примеси фтора исчезают полностью – таблица 6, что позволяет использовать фосфогипс для получения вяжущих, которые можно использовать в гражданском строительстве. Кроме того, при данном методе нейтрализации практически отсутствуют выделения фтористых соединений при тепловой обработке, а физико-механические свойства полугидрата CaSO₄ · 0,5H₂O на основе нейтрализованного фосфогипса соответствует марки ГВФ-4.

Литература:

- Гордашевский П. Ф. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов / П. Ф. Гордашевский, Ф. В. Долгоров. – Москва: Стройиздат, 1987. – 104с.
- Воробьев Х. С. Состояние и перспективы использования вторичных продуктов и отходов промышленности в производстве строительных материалов / Х. С. Воробьев // Строительные материалы. – 1985. – № 10. – С. 6-7.
- Бут В. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. / Бут В.М., Тимашев В. В. – Москва: Высш. школа, 1973. – 504с.
- Гордашевский П. Ф. Фосфогипсовое вяжущие повышенной водостойкости и область его применения. / П. Ф. Гордашевский, В. П. Плентев, В. И. Данилов // Строительные материалы. – 1980 – № 2. – С. 22-23.
- Deutsches Patentamt DE1246508, Deutsche Kl. 80b-6/01, C04 B 11/024. Verfahren zur Verbesserung der Guete des bei der nassen Phosphorsauregewinnung als Nebenprodukt anfallenden Gipses / Yamaguchi Taro; Erfinder: Yamaguchi Taro; Anmelder: Onoda Cement Company, Limited. – Anmeldenummer: DE19610008303 19611012 ; Anmeldetag 12.10.1961; Auslegungstag: 03.08.1967.
- А.с. 745879 СССР, МКИЗ С 04 В 11/02. Способ получения вяжущего / Гордашевский П.Ф., Иваницкий В.В. (СССР) // Открытия. Изобретения. – 1973. – С.24.
- Хабаческу В. Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных: перевод с английского Е.Э. Григорьевой / В. Н. Хабаческу // Успехи химии. – 80 (8). – 2011. – С. 739 – 760
- Бадамшина Э. Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова, Я. И. Эстрин // Успехи химии. – 79 (11). – 2010. – С. 1028 – 1064
- Бурьянов А. Ф. Эффективные гипсовые материалы и изделия с использованием ультрадисперсных алюмосиликатных добавок у углеродных наномодификаторов: автореф. дис. на соискание степени доктора тех. наук: спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия / А. Ф. Бурьянов. – Москва, 2012. – 37 с.
- Cheng C. Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications / Chong Cheng, Shuang Li, Arne Thomas, Nicholas A. Kotov, Rainer Haag // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117 (3). – Iss. 3. – P. 1826-1914.
- Derevianko V. N. Investigation of nanomodified hemihydrate calcium sulfate hydration processes / V. N. Derevianko, N. V. Kondratieva, N. V. Sanitskiy, H. M. Hryshko // Meridian Ingenieresc. Journal of Technical University of Moldova and Moldavian Engineering Association. – Moldova : Technical University of Moldova, 2016. – Vol. 4. – P. 37 – 41.
- Derevianko V. Study of impact factors and the mechanism of process of gypsum binder hydration in the presence of nanomodifiers / Victor Derevianko, Natalia Kondratieva, Hanna Hryshko // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – Kyiv : Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2018. – Vol. 6 (1). – No 1. – P. 92 – 100.
- Деревянко В. Н. Исследование влияния добавок фосфогипса и раствора железного купороса на механизм твердения магнезиально – бишофитной композиции / В. Н. Деревянко, А. А. Максименко, А. Н. Гришко // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Д. : ПГАСА, 2015. – № 11. – С. 52 – 60.