

На правах рукописи



МИХАЙЛОВ Юсеф Ибрагим Маях

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЯЧЕЙСТЫХ И ПЛОТНЫХ БЕТОНОВ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ФОСФОГИПСОВ

Специальность: 05.23.05.- Строительные материалы
и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Диссертация является рукописью

Работа выполнена в Винницком университете.

Научный руководитель - кандидат технических наук, доцент
Сердюк В.Р.

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор
Ератчун В.И. ;

кандидат технических наук, доцент
Шинкевич Е.С.

Ведущая организация - корпорация "Укрстройматериалы", г.Киев

Защита состоится "22" ноября 1994 года
в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного совета
Д 068.41.01 в Одесской государственной академии строительства
и архитектуры по адресу : 270029, г. Одесса, ул. Дидрихсона, 4,
зд. 210. /главный корпус/ .

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
академии по адресу : 270029, г. Одесса, ул. Дидрихсона, 4 .

ОГАСА .

Автореферат разослан "21" сентября 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
к.т.н., доцент

Малыхова Н.А. Малахова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производство строительных материалов является одной из наиболее материало- и энергоемких отраслей промышленности.

Одним из перспективных направлений, при выполнении сложных задач строительного комплекса страны, может быть использование побочных продуктов промышленности, в частности, фосфогипсов. Фосфогипсы являются многотоннажными отходами производства минеральных удобрений. Поточный их выход составляет 4 - 6 тонны на 1 тонну P_2O_5 . В республиках бывшего СССР в отвалах накопилось 275 млн. тонн фосфогипсов. В целом по народному хозяйству использовалось только 17,5 % поступающих в отвал фосфогипсов. Накопленный опыт производства и результаты многочисленных научных исследований показывают, что имеются возможности с повышением водостойкости вяжущих и строительных материалов на его основе.

В связи с резким дефицитом топливо-энергетических и других ресурсов, особое значение приобретают исследования, направленные на разработку технических решений по производству эффективных фосфогипсодержащих безобжиговых вяжущих, ячеистых и плотных бетонов на их основе.

Цель работы. Разработка теоретических и практических основ производства безобжиговых вяжущих с использованием фосфогипса, ячеистых и плотных бетонов на его основе.

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

- проведение санитарно-гигиенических исследований фосфогипсов, других сырьевых материалов;

- разработка составов и определения рациональных технологических параметров производства безобжиговых вяжущих на основе фосфогипса ;

- исследование свойств безобжигового фосфогипсового вяжущего с активными минеральными добавками ;

- оптимизация составов стеновых материалов плотной и ячеистой структуры с использованием фосфогипсового вяжущего ;

- определение физико-механических свойств и оценка эксплуатационной стойкости стеновых материалов ;

- оценка технико-экономической эффективности производства и применения строительных материалов с использованием фосфогипсов.

На защиту выносятся :

- теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности получения на основе фосфогипсов безобжигового вяжущего ;

- составы гидравлических вяжущих, закономерности изменения физико-механических и эксплуатационных свойств ;

- результаты исследований структуры вяжущего во взаимосвязи с параметрами среды твердения и активными минеральными добавками ;

- технология производства стеновых материалов плотной и ячеистой структуры, исходные данные для проектирования производственного цеха по изготовлению стеновых материалов ;

- данные изучения физико-технических и эксплуатационных показателей ячеистых и плотных стеновых материалов на основе безобжигового фосфогипсового вяжущего с активными минеральными добавками ;

- результаты опытно-промышленного опробования технологии производства вяжущего, стеновых материалов и оценки технико-

экономической эффективности их производства.

Научная новизна. Теоретически обоснована и практически подтверждена возможность получения безобжигового гидравлического вяжущего с применением фосфогипсов, определены составы полифункциональных активных минеральных добавок; установлено, что обработка золы-уноса фосфогипсом обеспечивает химическую ее активность, а опоковидный мергель, за счет карбонатной составляющей, обеспечивает более глубокую нейтрализацию серной и фосфорной кислот, содержащих в фосфогипсе. Кремнезем активной формы обеспечивает дополнительную гидравлическую активность фосфогипсо-известковой составляющей вяжущего. На плотных и ячеистых материалах установлены основные закономерности изменения реологических свойств масс, кинетики гидратации и структурообразования вяжущего, прочностных характеристик материалов. Исследована динамика роста структурной прочности плотных и ячеистых стеновых материалов, показано, что введение в ячеистый бетон немолотого песка прерывает сплошность капиллярной структуры и положительно сказывается на эксплуатационных свойствах материала.

Практическая ценность работы.

Разработано безобжиговое вяжущее на основе фосфогипса, характеризующееся высокой стабильностью физико-механических свойств и эффективной ресурсосберегающей технологией его производства. Доказана возможность получения стеновых материалов плотной и ячеистой структуры; разработаны технические условия (ТУ 21 Украина, 521-92 "Камни из фосфогипсозольных бетонов стеновые"; технологические схемы производстве плотных и ячеистых бетонов с использованием безобжигового вяжущего на основе фосфогипса;

проведены санитарно-гигиенические исследования фосфогипсов, в том числе и на содержание естественных радионуклидов, проведено обобщение по этому показателю для наиболее крупных стран мира - поставщиков и переработчиков фосфоритного сырья.

А п р о б а ц и я р а б о т ы . Основные положения работы докладывались на научно-технической конференции "Научно-технический прогресс в строительстве", Винница, 1992 ; республиканской научно-технической конференции "Социально-экономические аспекты и ресурсосбережение на автомобильном транспорте", Винница, 1992 ; международном семинаре "Анализ и оптимизация грубогетерогенных композиционных материалов", Одесса, 1993 ; межгосударственном семинаре "Принятие рецептурно-технологических решений по экспериментально-статистическим моделям", Одесса, 1994.

П у б л и к а ц и и . По результатам исследований опубликовано 3 печатных работы.

О б ъ е м р а б о т ы . Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованной литературы из 150 наименований и приложений. Объем основного машинописного текста 159 страниц, включая 28 таблиц и 29 рисунков.

Диссертационная работа выполнялась, как конкурсный проект, в соответствии с приказом Госстроя Украины № 45 от 22.04.1992 г. и научным направлением Винницкого государственного технического университета. Результаты полученные в диссертации использовались при выполнении госбюджетной темы : "Разработка технологии изготовления неавтоклавных газобетонов из фосфогипса и золошлаков (Гос. рег. № UA 01003324 P) .

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Из-за большой энергоемкости традиционные методы переработки фосфогипсов с использованием отмывки, нейтрализации, сушки и обжига исходного продукта представляются не всегда рациональными при решении задачи утилизации отходов.

Многочисленные работы исследователей доказывают возможность использования фосфогипсов (дигидрат, полудигидрат) в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих, добавки в цементной промышленности, производстве строительных материалов, дорожном строительстве, а также в других отраслях народного хозяйства.

Фазовый и зернистый состав фосфогипсов зависит от химико-минералогического состава сырья и параметров технологического процесса производства фосфорной кислоты и может изменяться в определенных пределах.

Предприятия Украины по производству минеральных удобрений приобретают фосфорсодержащее сырье в России, оснащены, как правило, одним и тем же технологическим оборудованием. Многочисленные исследования проведенные ранее и проведенные нами подтверждают высокую стабильность химических составов фосфодигидрата, фосфодигидрата предприятий России и Украины. Это позволяет утверждать, что фосфогипсы являются не просто отходами, а достаточно стабильным попутным продуктом. РФА, ДТА, проведенные нами, подтверждают это.

Наличие примесей в составе фосфогипса, в частности, водорастворимых соединений фтора, вызывает необходимость снимать их содержание в фосфогипсе при производстве фосфорной кислоты, либо удалять их многократной промывкой. Многочисленные исследования

подтверждают, что отсутствует необходимость в удалении фтора приведенными выше способами, поскольку при контакте с известью водорастворимые соединения фтора связываются в труднорастворимые термостойкие соединения, например, CaF_2 .

Другим, непреодолимым препятствием для большинства стран мира при переработке фосфогипса, является наличие радиоактивных элементов и тяжелых металлов, которые находятся в прямой зависимости от их содержаний в фосфорсодержащем исходном сырье. Беспокойна оценка содержания концентрации естественных радионуклидов в составе фосфогипсов и санитарно-гигиеническое обследование фосфогипсов и материалов, полученных на их основе.

Пределное содержание радионуклидов для различных строительных материалов, в частности, в гипсе, фосфогипсе, золе-унос и добавках, представлены в табл. I.

Таблица I

Содержание естественных радионуклидов
в фосфогипсовых и других материалах

Вид материала	Страна	Удельная активность, Бк/кг			Бк/кг
		Ra^{226}	Th^{232}	K^{40}	
1	2	3	4	5	6
Фосфогипс	Украина	33	14	51	56,9
- " -	ФРГ	600	5	110	616
- " -	Англия	800	20	70	832
- " -	США	1500	7	-	1509
- " -	Польша	580 - 740	-	-	580 - 740
Гипс	Украина	38	8	196	65
Фосфорит	Иордания	707	48,3	39,8	774

продолжение таблицы I

I	1	2	3	4	5	6
Опоясидный		!	!	!	!	!
мергель	Украина	!	3,81	!	0,65	!
Зола-унос	Украина	!	70	!	115	!
					740	!
						284

Согласно требованиям РСН 356-91 Украины суммарная удельная активность естественных материалов, используемых для всех видов строительства без исключений, не должна превышать 370 Бк/кг.

С точки зрения экономии теплоэнергоресурсов, а также простоты технологии производства исследования были направлены на использование фосфогипса (дигидрата) в естественном состоянии без предварительной обработки. Отрицательные особенности фосфогипса, как сырья - наличие остатков кислот предусматривалось целенаправленно использовать в технологии его переработки для химической активации поверхности зола-унос - разруления стекло-видных оболочек на частичках зола.

Путем титрования нами было определено процентное содержание кислот в фосфогипсах снятых с фильтр-прессов Винницкого ПО "Химаром", которое колеблется в пределах 3,2 - 5,1 %.

В качестве основных сырьевых компонентов, кроме фосфогипса, использовалась зола-унос украинских ТЭС, известь-кипелка с содержанием активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ - 60 - 70 %, опоковидный мергель - широко распространенное и доступное природное сырье.

Нами предложена следующая схема производства водостойкого фосфогипсобоудерживающего вяжущего. Сырой фосфогипс смешивается с золой-унос. После предварительного выдерживания в смесь вводится опоковидный мергель, карбонаты составляющая которого обеспечи-

дает более глубокую нейтрализацию кислот фосфогипса, а кремнезем активной формы в последствии будет связываться в гидратные новообразования с известковой составляющей смеси.

Опоковидный мергель (SiO_2 - 75-96 % ; CaO - 1-10 %) является эффективной минеральной добавкой, обеспечивающей прирост цементного бетона до 15 - 20 % при дозировке 3 + 10 % .

При оптимизации составов вяжущего установлено, что отсутствие в его составе золы-уноса, при сухой технологии гомогенизации компонентов с использованием шаровых мельниц, не обеспечивает получения высоких значений прочностных характеристик и коэффициента размягчения ($R_{сж} = 10$ МПа ; $K_p = 0,51$) .

Важную роль в создании цементной связки выполняет оксиды железа, алюминия, присутствующие в золе-уноса. Для проверки этого предположения, в состав вяжущего (фосфогипс + известь) вводилась добавка красного шлама - отходы Николаевского глинозёмного завода. Прочность при сжатии образцов составляла 6,6-9,5 МПа, что вполне приемлемо для малоэтажного строительства, но при этом имели место высолы (Na_2SO_4) на поверхности образцов из-за наличия в составе шлама 2 - 4 % оксидов натрия.

Последовательность введения компонентов в состав вяжущего предопределяет вид нейтрализатора кислот, а следовательно и различные химические процессы в начальный период и при гидратационном твердении вяжущего. В табл. 2 приведены сравнительные физико-механические характеристики вяжущего при различных видах нейтрализаторов кислот фосфодигидрата (1 - зола-унос ; 2 - опоковидный мергель ; 3 - известь-кипелка ; 4 - опоковидный мергель + красный шлам , 50 % + 50 %) .

Таблица 2

Физико-механические характеристики образцов
при раздельной нейтрализации кислот фосфогипса

Характеристика образцов	Способ нейтрализации			
	1	2	3	4
ρ_c , кг/м ³	1432	1412	1395	1420
В/Т	0,375	0,375	0,375	0,375
$R_{сж}$, МПа	8,82	8,16	5,86	9,30
$R_{из}$, МПа	3,05	2,84	2,47	3,10

Повышение пластности вяжущего и сокращение расхода фосфоди- гидрата до 25 мас. % приводит к значительному повышению прочно- стных свойств и коэффициента размягчения после тепловлажностной обработке образцов при температуре 80 - 85 °С. Результаты испы- таний приведены в табл. 3, при этом была использована предвари- тельная обработка золь-унос фосфодигидратом. Исследования пока- зали, что рН среды фосфогипса при смешивании с золой-унос с 2 повышается до 4 в течение 14 минут, а через 24 часа до 5.

Технологическая задача оптимизации рецептуры композита и прогнозирования свойств фосфогипсодержащего вяжущего была реше- на при помощи математического моделирования на ЭВМ. Поставлен- ная задача решалась с помощью математической теории эксперимента при следующих требованиях: $R_{сж} \geq 15$ МПа; $K_p > 0,7$; плотность материала $1600 \geq \rho \geq 1400$ кг/м³.

В качестве независимых переменных были приняты: содержание фосфодигидрата - X_1 ; золь-унос - X_2 ; опоквидного мергеля - X_3 . Пределы варьирования компонентов принимались на основе ре-

аультатов предварительных экспериментов, при этом содержании X_1 менялось в диапазоне 2,5 - 5 ; X_2 - 2-4 ; X_3 от 0 до 2 долей по отношению к извести .

Таблица 3

Физико-механические свойства
фосфогипсозольно-известкового вяжущего

Состав вяжущего, %				$\rho_{св}$, кг/м ³	Прочность, МПа		W, %	K_p
Фосфо-гипс	зола-унос	извест-ный мер-гель	поко-вид-ный		$R_{сж}$	$R_{из}$		
50	30	20	-	1557	17,5	3,96	12,3	0,72
50	30	10	10	1642	19,8	4,78	9,39	0,84
25	43	11	21	1670	20,1	3,45	15,3	0,76
25	43	21	11	1697	29,0	2,96	11,9	0,86

Критериями оптимизации были приняты : $R_{сж}$; $R_{изг}$; E/T ; K_p ; $\rho_{св}$ и ρ_c - средняя плотность свежеложенного и сухого материала ; W - всопоглощение ; Φ - максимальное содержание фосфогипса.

при этом был произведен последовательный регрессионный анализ в системе COMPEX . После реализации описанного плана получены результаты по всем критериям оптимизации. Так, для критерия E/T адекватная математическая модель имеет следующий вид :

$$E/T = 0,35 + 0,007X_1 - 0,02X_2 + 0,01X_3 - 0,006X_2^2 - 0,01X_3^2 + 0,006X_1 \cdot X_2 .$$

Добавка опоконидного мертеля, при прочих равных условиях (фосфогипс, зола-унос, известь - постоянные факторы), даже при

увеличении В/Т смеси с 0,35 до 0,37 обеспечивает увеличение прочности материала при сжатии с 15 до 18 МПа. Более значимым фактором на прочности материала является добавка фосфогипса (рис. 1 а).

При постоянном расходе фосфогипса добавка опоковидного мергеля обеспечивает увеличение коэффициента размягчения материала с 0,5 до 0,8. По мере увеличения в составе смеси фосфогипса и уменьшения золы-унос резко возрастает водопоглощение смеси и снижается коэффициент размягчения (рис. 1 б).

Поскольку основные уровни факторов не совпадают с оптимальными вариантами для разных критериев, принято компромиссное решение. Поиск оптимальных рецептурно-технологических решений по комплексу полиномиальных моделей производится по двухфакторным диаграммам, путем совмещения изолиний рассматриваемых параметров на общих квадратах (рис. 2).

Оптимальное рецептурное поле при $R_{см} > 16$ МПа, $K_p > 0,7$ и максимальном содержании в составе смеси фосфогипса и золы-унос характерно для точек А и В, при расходе золы-унос по отношению к извести 3 : 1.

При соотношении основных переменных факторов $4,5 > X_1 > 2,5$; $X_2 = 3$; $2 > X_3 > 0,75$; известь = 1 полученный материал имеет следующие характеристики: $R_{см} = 16$ МПа; $K_p = 0,7$; $R_{из} = 3,7$; $W_l = 17\%$; $\rho_c = 1500 - 1600$ кг/м³; расход фосфогипса. - 710 кг/м³.

Приведенные ДТА и рентгенфазовые анализы плотного и ячеистого бетона не фиксируют четких линий, характерных для низкоосновных гидросиликатов, обеспечивающих повышенную водостойкость, но подтверждают связывание свободной извести в гидратные новообраз -

Исповържности прочности и водостойкости композита :
 прочность при сжатии / σ / ; коэффициент размягчения / δ /

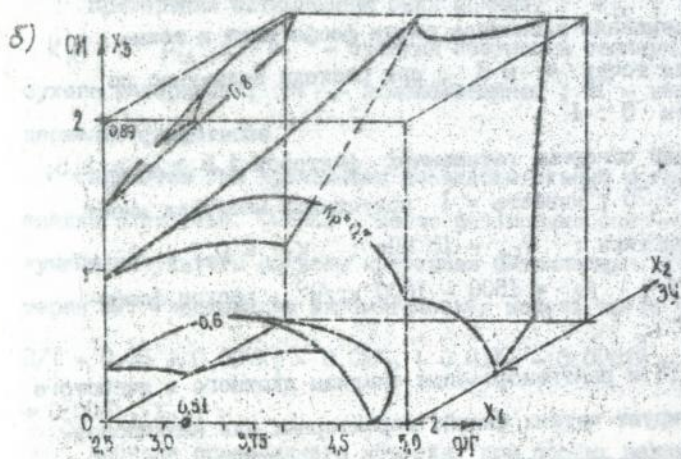
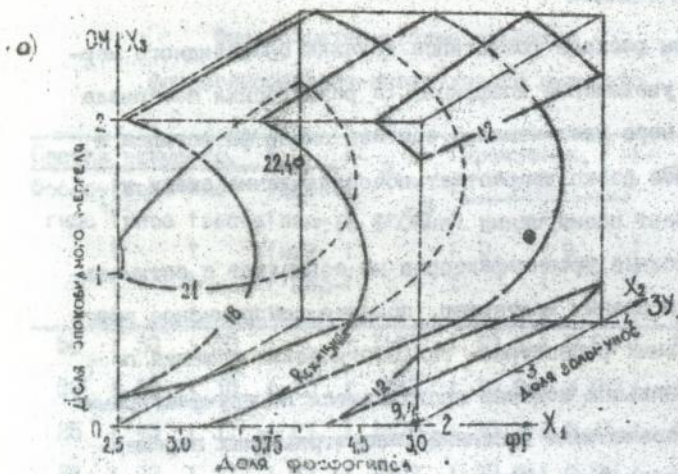


Рис. 1.

Поиск подобласти, удовлетворяющей требованиям

$$R_{сж} \geq 15 \text{ МПа и } K_p \geq 0,7$$

и состава ксмпозита с макси зльным уровнем Φ

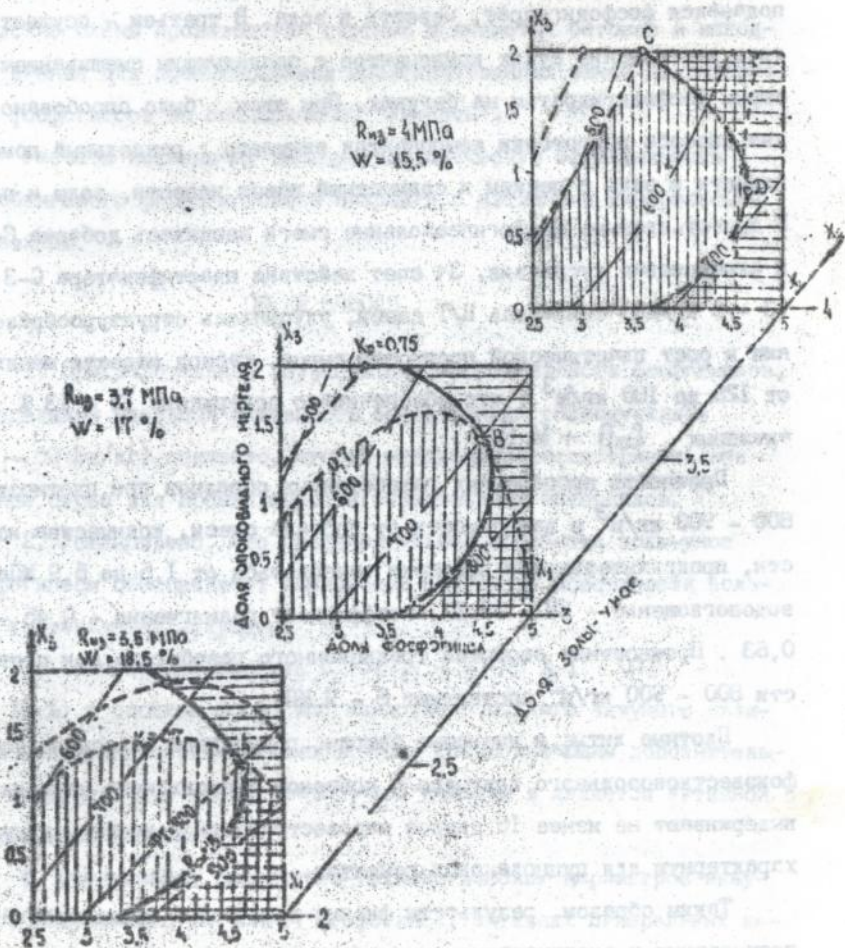


Рис. 2

зования при наличии в смеси опоковидного мергеля.

Для производства газобетона было исследовано несколько технологических схем его производства. В первом варианте проводилось совместное измельчение по мокрому способу извести, золы и фосфогипса в вибромельнице. Во втором варианте в смеситель подавался фосфодигидрат, известь и зола. В третьем - осуществлялось измельчение сухих компонентов с последующим смешиванием с сырым фосфодигидратом на бегунах. При этом было опробовано два способа подготовки компонентов вяжущего: отдельный помол извести и золы с песком и совместный помол извести, золы и песка. В приготовленные фосфогипсозольные смеси вводилась добавка С-3 и алюминиевая суспензия, за счет действия пластификатора С-3 (3 - 6 кг/м³) снижалось В/Т смеси, улучшалось структурообразование и росла пластическая прочность сырца. Расход извести менялся от 125 до 180 кг/м³, что обеспечивало содержание 12 - 13 % активных $CaO + MgO$.

Прочность пропаренных газобетонных образцов при плотности 800 - 900 кг/м³ в зависимости от состава смеси, количества извести, продолжительности пропарки колеблется от 1,5 до 5,9 МПа, водопоглощение - 28 - 55 %, коэффициент размягчения - 0,45 - 0,63. Прочностные свойства традиционного газобетона при плотности 800 - 900 кг/м³ составляют 6 - 9 МПа.

Плотные литые и ячеистые бетоны, полученные на основе фосфоизвестково-зольного вяжущего с добавкой опоковидного мергеля выдерживают не менее 15 циклов морозостойкости и имеют усадку, характерную для пуццолановых цементов.

Таким образом, результаты физико-химических исследований, прочностных и эксплуатационных характеристик разработанного ма-

териала подтвердили раннее высказанную рабочую гипотезу о возможности повышения водостойкости фосфогипсосодержащих композиций и разработки на их основе стеновых материалов для малоэтажного строительства.

На основании результатов исследований разработаны технологические схемы производства плотных и ячеистых бетонов и исходные данные для проектирования производственных линий по переработке фосфогипсов на Винницком ПО "Химпром".

Расчеты показывают высокую экономическую эффективность безобжигового фосфогипсового вяжущего с активными минеральными добавками.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Предварительное изучение составов и свойств фосфогипсов, определения удельной активности естественных радионуклидов (50 - 60 Бк/кг) показало, что их необходимо рассматривать как ценное сырье для промышленности строительных материалов.

2. Установлено, что предварительная обработка золы-уноса фосфогипсом обеспечивает химическую активацию поверхности золы-уноса, составляющей вяжущего.

3. Споковидный мергель (SiO_2 - 75-96 % ; CaO - I - 10 %) в составе фосфогипсизвестково-золяного вяжущего является полифункциональным компонентом, обеспечивающим дополнительную нейтрализацию кислот карбонатом кальция и является активной минеральной добавкой.

4. Оптимизация рецептурно-технологических параметров вяжущего, полученного на основе фосфогипса, активных минеральных добавок, извести позволила получить материал с коэффициентом раз-

мгачення 0,82 - 0,84 и прочностью при сжатии до 30 МПа после тепловлажностной обработки.

5. Установлено, что предварительная выдержка вяжущего до пропарки в течение 6 - 8 часов и температуре тепловлажностной обработки 80 - 85 °С исключают образование этрингита и, как следствие - появление трещин.

6. Рентгеноструктурным и термографическим методами анализа установлено наличие в составе новообразований низкоосновных гидросиликатов $C-S-H$ (В), гидрогранатов и гидросолей.

7. Полученные составы бетонов являются химически стабильным материалом, по токсиколо-гигиеническим показателям относятся к материалам малозагрязненным (IV класс опасности) и рекомендуются к применению в строительстве зданий групп "А", "Б" и "В", как соответствующие гигиеническим требованиям.

8. Разработаны технические условия (ТУ 21 Украина, 521-92), технологические схемы производства плотных и жирных бетонов на основе фосфогипса.

9. Виданы исходные данные ПО "Химпром" для проектирования цеха по производству стеновых материалов.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах.

1. Сердюк В.Р., Майах Мизхер. Фосфогипсовые отходы в производстве ячеистого бетона // Строительные материалы и конструкции. - 1993. - № 2. - С. 27 - 29.
2. Сердюк В.Р. Майах Мизхер. Безвипалювальні низькомарочні цементні на основі фосфогіпсу // Вісник ЕПІ. - 1994. - М І. - С. 36 - 38.

3. Майх Мизхер, Сердюк В.Р. Полифункциональный компонент в
одностадийной технологии фосфолипсовых изделий // Анализ
и оптимизация грубогетерогенных композиционных материалов :
Тез. докл. международного семинара 21 - 23 декабря 1993. -
Одесса, 1993. - С. 90

NAYAN M.Y. The development and study of cellular stiff concrete with modified phosphogypsum bases.

The thesis for the master's degree in technical sciences on the speciality 05.23.05 - building materials and products, Odessa State Academy of building and architecture, Odessa, 1994.

The author defends the developed by him technique of the baseless hydraulic binders production on the bases of phosphogypsum. There are also the results of the experimental studies of materials properties, obtained on the basis of suggested binder. It's found that the concentration of natural radionuclides in the local phosphogypsum is not higher than the norms of radiation.

The author suggests technological schemes of wall materials production from stiff and cellular concrete with the above mentioned binding material. The optimization of the composition of these concretes according to their strength, water-resistance and concentration of phosphogypsum is made. The results of this work will help to utilize the wastes of the chemical industry and decrease the costs of wall materials for low buildings.

1571128

AB 31.116

AB 31.116

[Faint, illegible text from the reverse side of the page, appearing as bleed-through.]