

УДК 691.5

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФОГИПСА В СИСТЕМАХ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ – ВЯЖУЩЕЕ ЭТТРИНГИТОВОГО ТИПА***Асп. Ожигицко О.А., д.т.н. Савицкий Н.В.**ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры»*

Актуальность. В последнее время все больше внимания уделяется вопросам экологии, чистоты окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Одним из методов рационализации использования строительных материалов является замена природных гипса и ангидрита отходом химической промышленности фосфогипсом. Фосфогипс на сегодняшний день является основным источником загрязнения окружающей среды в районах размещения производств минеральных удобрений на территории Украины (города Армянск, Сумы, Ровно). Согласно [1] при сернокислотном методе вскрытия апатитового концентрата на 1 т H_3PO_4 в зависимости от сырья и принятой технологии образуется 4,3—5,8 т фосфогипса. Применение в качестве сырья фосфогипса позволит уменьшить количество занимаемых этим материалом площадей (иногда даже пригодных для ведения сельскохозяйственных работ), снизить его отрицательное воздействие на окружающую среду, а также сохранить запасы природного гипса.

Целью исследований является определение возможности применения фосфогипса как источника сульфатов в многокомпонентных системах портландцемент – вяжущее эттрингитового типа.

Изложение основного материала. Изучение систем портландцемент – алюминатный цемент – ангидрит продемонстрировало возможность их применения как нормально схватывающегося, но быстротвердеющего строительного материала [2,3]. Данные о применении фосфогипса, как источника сульфатов в подобных системах, очень немногочисленны, что не позволяет в полной мере судить о возможности его использования.

Исследовано влияние замены ангидрита фосфогипсом на свойства системы портландцемент – вяжущее эттрингитового типа. Кроме различного химического и минералогического состава, данные два типа сульфата кальция характеризуются также различной тонкостью помола: ангидрит – 4031 $\text{см}^2/\text{г}$, фосфогипс – 4726 $\text{см}^2/\text{г}$ (по Блейну или ПСХ).

Для более полного исследования влияния этого параметра на свойства системы было рассмотрено два типа систем – с двумя различными алюминатными цементами. Оба эти цемента имеют практически одинаковый химический и минералогический составы (табл. 1 – 2). Их принципиальное различие заключается в тонкости помола цемента: удельная поверхность (по Блейну или ПСХ) алюминатного цемента № 1 равна 3307 $\text{см}^2/\text{г}$, а алюминатного цемента № 2 – 4528 $\text{см}^2/\text{г}$.

Таблица 1

Химический состав алюминатных цементов

Наименование	Содержание основных оксидов, %								
	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
Алюминатный цемент № 1	39,9	37,2	4,2	15,96	1,88	0,6	0,06	0,1	0,1
Алюминатный цемент № 2	39,5	38,26	4,25	15,26	1,9	0,57	<п.о.	0,13	0,13

Таблица 2

Минералогический состав алюминатных цементов

Наименование	Минералогический состав, %					
	CA	$C_{12}A_7$	C_4A_3S	C_2S	C_2AS	C_4AF
Алюминатный цемент № 1	50,2	7,05	0,81	7,2	6,45	11,25
Алюминатный цемент № 2	50,4	7,06	0,81	7,3	6,5	11,1

Испытание производилось на образцах-балочках 4x4x16 см, постоянно сохраняющихся в стабильных воздушно-влажностный условиях при температуре $T = 20 \pm 2^\circ C$ и относительной влажности воздуха $RH = 50 \pm 5\%$).

Основным параметром исследования было принято значение прочности на сжатие цементных образцов в 8 часовом возрасте. Также было принято во внимание изменение прочности на сжатие цементных образцов на более поздних сроках (до 28 суток).

Результаты изучения прочности на сжатие систем портландцемент – алюминатный цемент № 1 – сульфат кальция представлены на рисунке 1.

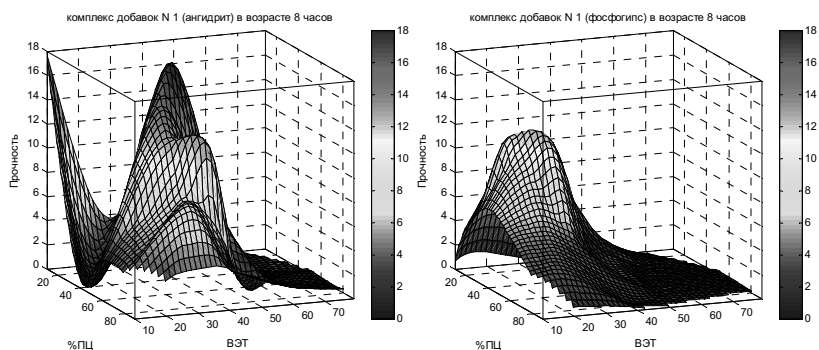


Рис. 1. Прочность на сжатие в возрасте 8 часов систем портландцемент – вяжущее эттрингитового типа с алюминатным цементом № 1 а) системы с ангидритом, б) системы с фосфогипсом

Как видно из диаграммы, максимальная прочность систем с ангидритом несколько выше максимальной прочности систем с фосфогипсом (на 4 МПа). Следует также отметить, что состав систем, обеспечивающих максимальную прочность, не одинаков. В случае системы с ангидритом самым прочным составом является состав 40 ПЦ / 60 ВЭТ 40, в то время как для систем с фосфогипсом это состав 35 ПЦ / 65 ВЭТ 25. На более поздних сроках (7 и 28 суток) намеченные тенденции изменения прочности в зависимости от состава системы практически не изменяются. Максимальная прочность, достигнутая системами в 28 суточном возрасте – 55,3 МПа для систем с ангидритом и 33,5 МПа для систем с фосфогипсом.

Что касается систем, на основе алюминатного цемента № 2, то в этом случае наблюдается обратное явление – прочнее оказываются системы с фосфогипсом, как источником сульфатов (рис. 2). Разница максимальной прочности в 8 часовом возрасте составляет 5 МПа. На более поздних сроках (7 и 28 суток) разница между максимальными и минимальными значениями прочности систем с АЦ № 2 менее значительна. Намеченные тенденции изменения прочности в зависимости от состава системы практически не изменяются с течением времени. Максимальная прочность, достигнутая системами в 28 суточном возрасте – 43,2 МПа для систем с ангидритом и 44,6 МПа для систем с фосфогипсом.

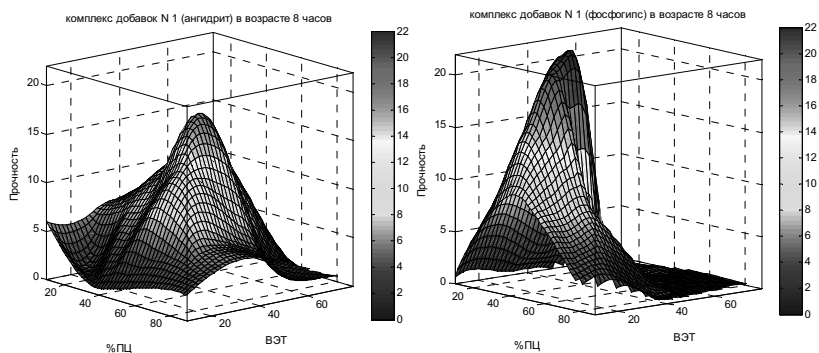


Рис. 2. Прочность на сжатие в возрасте 8 часов систем портландцемент – вяжущее этtringитового типа с алюминатным цементом № 2
а) системы с ангидритом, б) системы с фосфогипсом

Необходимо отметить, что составы систем, обеспечивающих максимальную прочность в случае систем портландцемент – алюминатный цемент № 1 – ангидрит и портландцемент – алюминатный цемент № 2 – фосфогипс, абсолютно идентичны (40 ПЦ / 60 ВЭТ 40). Возможно, это связано с тем, что именно этот состав обеспечивает стехиометрическое соотношение между всеми компонентами системы. Кроме этого, на свойства системы влияет такой параметр, как растворимость ее компонентов [4]. В случае системы портландцемент – алюминатный цемент № 1 – фосфогипс

ввиду того, что сульфат кальция растворяется быстрее, чем алюминатный цемент, имеем систему с избыточным количеством сульфатов. После связывания всех алюминат ионов, сульфаты начинают взаимодействовать с уже сформировавшимся этtringитом с образованием моносульфоалюмината кальция, фазы AFm. В случае системы портландцемент – алюминатный цемент № 2 – ангидрит из-за достаточно медленного растворения сульфата кальция в системе обнаруживается недостаток сульфатов для связывания всех алюминатов с образованием этtringита, обеспечивающего высокую прочность системы. В случае же двух других систем, а именно системы портландцемент – алюминатный цемент № 1 – ангидрит и системы портландцемент – алюминатный цемент № 2 – фосфогипс кинетика растворимости алюминатного цемента и сульфата кальция примерно совпадают благодаря соотношению их активности и тонкости помола. В результате находящиеся в растворе ионы соответствуют стехиометрическому соотношению, необходимому для образования этtringита как основного гидрата и его быстрой стабилизации. Таким образом, достижение максимальной прочности системами портландцемент – вяжущее этtringитового типа возможно только в случае, если степень и скорость растворимости алюминатного цемента и сульфата кальция примерно одинаковы. Что касается фосфогипса, то его применение в составе систем портландцемент – вяжущее этtringитового типа возможно при условии тщательного подбора всех компонентов согласно их тонкости помола.

Выводы. Выполнено исследование возможность применения фосфогипса как источника сульфатов в системах портландцемент – вяжущее этtringитового типа и оценка основных свойств данных систем.

Установлено, что фосфогипс может быть применен в виде сульфата кальция в составе исследуемых систем только при тщательном подборе тонкости помола всех компонентов системы.

В ходе исследования было также установлено, что для получения высокой прочности системы необходимо обеспечить одинаковую степень и скорость растворимости алюминатного цемента и сульфата кальция.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Сотрудничество для решения проблемы отходов. Матер. IV Междунар. конф. – X., 2007. – 336 с.
2. Ожищенко О.А., Савицкий Н.В. К вопросу об ускорении портландцемента вяжущими этtringитового типа // Строительство, материаловедение, машиностроение // Сб. науч. трудов. Вып. 58, - Дн-вск, ГВУЗ «ПГАСА», 2011. – 772 с.
3. Савицкий Н.В., Ожищенко О.А. Ускорение процесса твердения портландцемента вяжущими этtringитового типа // Проблемы современного бетона и железобетона // Сб. науч. трудов. Вып. 74, кн.2, Одесса, ОГАСА, 2011.– 751 с.
4. Lamberet, S. Durability of ternary binders based on portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate. Thèse: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL, 2005. – 212 p