

УДК 691.328

## БЕЗВИПАЛЮВАЛЬНІ ФОСФОГІПСОВІ В'ЯЖУЧІ

### NON-FIRING PHOSPHOGYPSUM BINDERS

Дворкін Л.Й., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0001-8759-6318, Бордюженко О.М., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-3686-5121, Жук А.П., Калашніков А.В. (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

Dvorkin L., doctor of technical sciences, professor, ORCID: 0000-0001-8759-6318, Bordiuzhenko O., candidate of technical sciences, associate professor, ORCID: 0000-0003-3686-5121, Zhuk A., Kalashnikov A. (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

Наведено результати досліджень фосфогіпсових в'язучих, що не потребують попереднього випалювання. Встановлено, що такі в'язучі після попередньої механічної активації та нейтралізації вапном здатні за умов пресування до твердіння та подальшого зростання міцності у часі. Досліджено вплив різних факторів, що впливають на міцність і водостійкість отриманих композитів, зокрема введення хімічних добавок та заповнювачів.

The article is devoted to the issues of obtaining pressed building materials based on dihydrate phosphogypsum. Dihydrate phosphogypsum after mechanical activation in a ball mill acquires the ability to harden in pressed specimens. After activation of dihydrate phosphogypsum in a ball mill and its pressing at a pressure of 30 MPa, the strength of specimens increases by 6...8 times compared to non-activated specimens and reaches 25...30 MPa.

There is found the influence of various chemical admixtures on binding properties of activated phosphogypsum and there are shown possibilities of water resistance improvement and increasing of other properties characterizing this material. There is studied an effect of aggregates on the building and technical properties of artificial stone made of phosphogypsum and peculiarities of its structure and change under the influence of different factors.

The results of the performed researches allow to consider that one of the application directions of dihydrate phosphogypsum binders can be reception on their basis of wall products. Strength indicators of dihydrate phosphogypsum binders, their water resistance allow to make products for internal walls, and partitions that are not subject to systematic moistening.

**Ключові слова:** Дигідратний фосфогіпс, безвипалювальні в'язучі, стиснення, водостійкість, міцність.

Dihydrate phosphogypsum, non-firing binders, compression, water resistance, strength.

**Вступ. Аналіз досліджень.** Пошук шляхів економії ресурсів, економії палива та енергії, раціональне використання промислових відходів є основними напрямками розвитку технології будівництва.

До найбільших обсягів відходів можна віднести фосфогіпс (ФГ), що утворюється при обробці природних фосфатів сірчаною кислотою при виробництві мінеральних добрив. Основний напрямок його переробки – виробництво гіпсових в'язучих. Розроблені для цього технології передбачають після попередньої нейтралізації ФГ його випал і подрібнення, що вимагає значних витрат енергії та утворення великої кількості стічних вод.

Пріоритет у розробці технологій безвипалювальних фосфогіпсових в'язучих належить академіку П.П. Буднікову. У 1924 р. він встановив [1], що після подрібнення з різними добавками ( $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та ін.) і змішування з водою дигідрат гіпсу набуває здатності до твердіння і при цьому досягає значної міцності (до 4 МПа на міцність при згині). Подальші дослідження показали можливість отримання безвипалювального в'язучого шляхом тонкого подрібнення його в кульовому млині сухим і вологим способом без будь-яких активуючих добавок [2]. Істотним недоліком такої технології отримання гіпсових в'язучих без випалу є необхідність високої тонкості подрібнення. Як показано в [2], для отримання гіпсових в'язучих міцністю понад 10 МПа прохід гіпсу через сито розміром 10 000 отворів/см<sup>2</sup> має становити не менше 70%.

У роботі [3] експериментально встановлено можливість отримання міцних та водостійких пресованих композицій із застосуванням хімічних добавок на основі карбамідоформальдегідної смоли. Відзначається також позитивна роль наповнювачів (цеолітного порошку, бокситного шламу, кислої золи, доменного шлаку, кремнеземистого пилу, випаленої породи) у формуванні більш щільної, міцної та водостійкої структури пресованого гіпсового каменю. Існують також різноманітні дослідження, що показують можливість використання фосфогіпсу у виробництві в'язучих та для екструдованих виробів [4-8].

Незважаючи на те, що на сьогодні проведено певний обсяг досліджень, технологію дигідратного фосфогіпсового в'язучого не можна вважати достатньо вивченою і розробленою.

**Матеріали та методи досліджень.** Дослідження проводили з використанням ФГ рівненського ВАТ «Азот», який утворився при виробництві фосфорної кислоти дигідратним методом.

Хімічний склад ФГ наведено в табл. 1. Згідно даних табл. 1, ФГ відповідає вимогам ДСТУ БВ 2.7-1-93 до звичайного ФГ.

Таблиця 1

Хімічний склад фосфогіпсу

Позначення	Вміст, % по масі					
	$CaSO_4$	Фосфати по $P_2O_5$	Водорозчинні фосфати по $P_2O_5$	Фториди	Водорозчинні фториди	Вологість, %
ФГ-1	92	1.4	1.1	0.2	0.2	43
ФГ-2	91	1.1	0.9	0.4	0.15	32
ФГ-3	90	1.2	1.0	0.1	0.1	29
ФГ-4	94	1.3	1.1	0.3	0.1	31

Для нейтралізації кислих домішок у ФГ використовували мелене негашене вапно в кількості 8,0...8,5% з активністю 85% за CaO. Для характеристики ФГ ми використовували показники питомої поверхні, визначені методом повітропроникності по Блейну. Аутогезію частинок ФГ оцінювали в рихлому насипному стані методом відриву диска з липкою змазкою, площа відриваючої поверхні 123 мм<sup>2</sup>, маса диску 3,9 г. Зусилля відриву визначали по показникам шкали торзійних ваг з ціною поділки 1 мг і границею вимірювання 500 мм. Основні конструкційно-технічні властивості в'язучих і сумішей на їх основі досліджено відомими стандартизованими та іншими перевіреними методами.

**Результати досліджень та їх аналіз.** Враховуючи, що сила зчеплення частинок ФГ повинна відігравати важливу роль при структуроутворенні дигідратного фосфогіпсового в'язучого, в нашій роботі виконані спеціальні дослідження по визначенню сили зчеплення або аутогезії частинок [9]. Відповідно до теоретичних уявлень [9] аутогезія дисперсних матеріалів пов'язана з величиною їх поверхневої енергії:

$$F_A = 2\pi \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2} (\sigma_d - \sigma_s), \quad (1)$$

де  $F_A$  – міцність зчеплення частинок;  $d_1, d_2$  – розмір частинок;  $\sigma_d$  – поверхневий натяг твердих частинок на межі з дисперсним середовищем;  $\sigma_s$  – те саме на межі контакту твердих частинок.

Результати експериментів наведені на рис. 1. З них випливає, що величина аутогезії ФГ досить значна і перебуває в інтервалі 15...30 Па, збільшуючись зі зростанням його поверхні. Нейтралізація ФГ вапном (ФГН) призводить до деякого збільшення аутогезії.

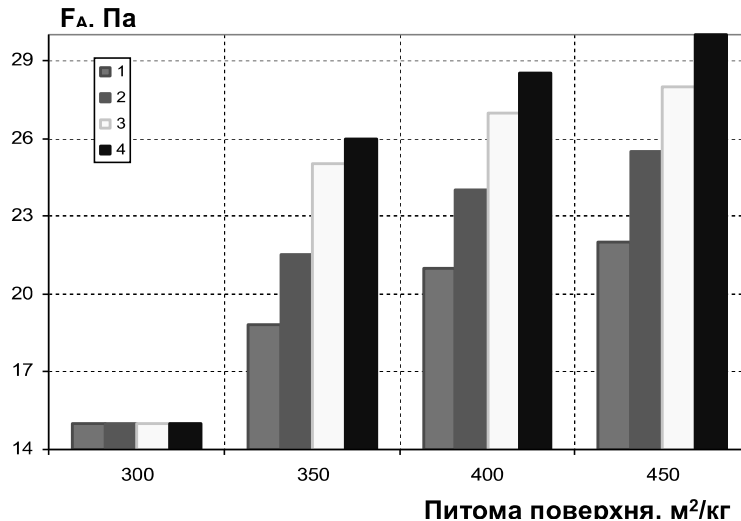


Рис. 1. Значення аутогезії частинок фосфогіпсу різної дисперсності  
1 – ФГ-1; 2 – ФГ-2; 3 – ФГН-1; 4 – ФГН-2

Дигідратний фосфогіпс без спеціальної обробки має відносно низьку здатність до твердіння в пресованих зразках після попереднього або наступного висушування. У табл. 2 наведені значення міцності зразків-циліндрів діаметром і висотою 25 мм, сформованих на гідравлічному пресі при різних тисках. Згідно з цими даними, більш високі показники міцності зразків досягаються шляхом нейтралізації ФГ вапном і збільшення його питомої поверхні.

Таблиця 2

Міцність фосфогіпсу після 7 діб твердіння

Позначення	Вологість, %		Тиск пресування, МПа	Границя міцності при стиску, МПа			
	вихідна	кінцева		Повітряно-сухе твердіння		Після висушування	
				3 доби	7 діб	3 доби	7 діб
ФГ-1	43	32.0	5	0.62	0.8	0.86	1.0
		17.2	10	0.7	0.9	1.03	1.2
		12	30	1.2	1.5	1.6	1.9
ФГ-1	15	14.9	5	0.75	0.9	0.95	1.1
		13.6	10	0.8	0.95	1.12	1.3
		12.2	30	1.7	2.0	2.06	2.4
ФГН-1	15	14.6	5	0.78	0.9	1.05	1.2
		13.1	10	0.8	1.1	1.12	1.3
		11.9	30	2.6	3.0	2.8	3.2
ФГ-2	15	14.8	5	0.8	0.95	1.04	1.2
		13.6	10	0.9	1.2	1.5	1.7
		12.1	30	2.7	3.2	3.1	3.6
ФГН-2	15	14.7	5	1.0	1.2	1.3	1.6
		13.2	10	1.1	1.4	1.8	2.2
		11.8	30	2.7	3.3	3.1	3.8

Зі збільшенням тривалості твердіння (понад 7 діб) інтенсивність зростання міцності пресованих зразків зменшується. Це підтверджується аналізом експериментальних значень коефіцієнта зростання міцності в часі. Більш помітне збільшення міцності до 180 діб спостерігається у зразків, сформованих з ФГ, нейтралізованого вапном. Це можна пояснити карбонізацією  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та позитивним впливом на процеси кристалізації штучного гіпсового каменю отриманого карбонату кальцію (табл. 3).

Таблиця 3

Зростання міцності неактивованого фосфогіпсу у часі

Позначення	Тривалість твердіння, діб				
	7	28	90	180	360
ФГ-1	1	1.06	1.08	1.12	1.12
ФГН-1	1	1.12	1.15	1.19	1.18
ФГ-2	1	1.08	1.09	1.11	1.10
ФГН-2	1	1.13	1.16	1.20	1.20

Примітка: тиск пресування 30 МПа.

У діапазоні тиску пресування від 30 до 70 МПа (рис. 2) збільшення міцності зразків майже пропорційне зростанню величини тиску. При подальшому збільшенні тиску пресування зростання міцності зразків стає менш помітним. Вже при тиску 10 МПа залишкова вода видаляється і встановлюється вологість, близька до оптимальної.

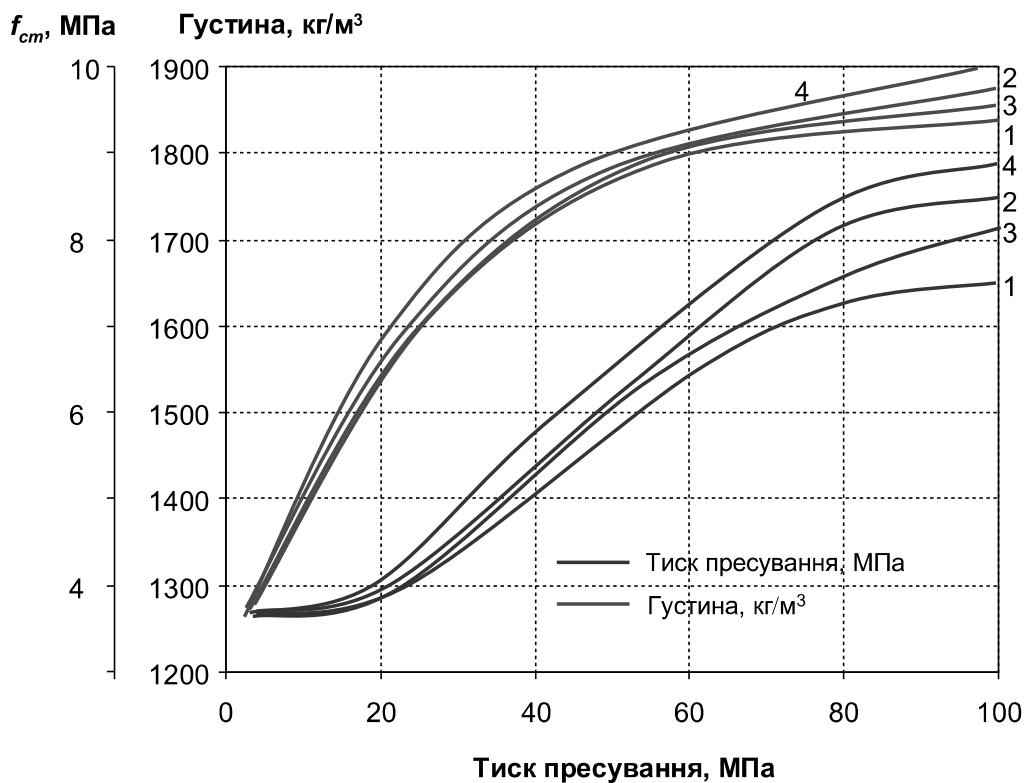


Рис 2. Залежності міцності при стиску і густини фосфогіпсу від величини тиску пресування:

1 – ФГ-1; 2 – ФГ-2; 3 – ФГН-1; 4 – ФГН-2

Підвищення тиску пресування до 100 МПа (рис. 2) призводить до збільшення міцності до 8 МПа звичайного ФГ і 9 МПа нейтралізованого ФГ (ФГН) з відповідним збільшенням густини зразків.

Вплив хімічних добавок на властивості дигідратного гіпсу та фосфогіпсових в'язучих після перших робіт у цьому напрямку [1-2] не розглядався. Водночас слід зазначити, що в цих роботах досліджувався вплив добавок на властивості гіпсового в'язучого у зразках пластичної консистенції.

Механізм впливу хімічних добавок на твердіння в'язучих і бетонів найбільш глибоко досліджено в роботах В.Б. Ратінова [10]. Для дослідження впливу хімічних добавок на міцність дигідратних фосфогіпсових в'язучих було відібрано добавки – представники чотирьох класів за В.Б. Ратіновим.

Серед добавок електролітів першого класу, що змінюють розчинність в'язучих, досліджувався вплив NaCl, як речовини, що не містить однойменні іони із в'язучим; CaCl<sub>2</sub> і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> як речовини, що містять однойменні іони.

Добавкою - представником другого класу, реагуючим з в'язучим служив Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

В якості представників добавок 3 класу – кристалічних затравок, служила добавка CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O. Представниками добавок 4 класу – органічних ПАР, служили добавки: суперпластифікатор С-3 і гідрофобна кремнійорганічна рідина ГКЖ-94. Всі добавки вводили з водою замішування. Результати дослідження наведені в табл. 4.

Аналіз отриманих експериментальних даних показує, що до добавок, що підвищують міцність ДФГВ, можна віднести добавки 1-го класу другої групи, тобто, що містять однойменні з ФГ іони, а також добавки 3-го класу – готові центри кристалізації ФГ. Добавки-прискорювачі дозволяють збільшити як ранню так і більш пізню міцність ДФГВ до 20 %, при цьому їх оптимальна концентрація знаходиться в діапазоні 1...1,5 % від маси ФГ. Характерно, що із збільшенням концентрації добавок більше 1,5 % прискорюючий ефект CaCl<sub>2</sub> і Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, починає "затухати", а для Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> змінюється зворотнім ефектом – пониженням міцності.

Водостійкість ДФГВ та композицій на його основі характеризується коефіцієнтом розм'якшення (K<sub>p</sub>). Найбільше значення коефіцієнта розм'якшення досягається для ФГ нейтралізованого вапном.

Одним із напрямів підвищення водостійкості всіх гіпсових в'язучих, у тому числі дигідратних фосфогіпсових, поряд зі зменшенням обсягу пор може бути закупорка останніх малорозчинними та нерозчинними продуктами. З цією метою досліджували вплив деяких неорганічних сполук та полімерних смол.

З неорганічних добавок помітний ефект показують силікати лужних металів, які підвищують K<sub>p</sub> до 0.75 (табл. 5), без істотного зниження міцності. В даному випадку підвищення водостійкості можна пояснити хімічною взаємодією силікатів лужних металів із сульфатом кальцію з

утворенням гелеподібного (кремнегель) осаду, що кольматує поровий простір штучного гіпсового каменю.

Таблиця 4

Вплив хімічних добавок на міцність дигідратного фосфогіпсового в'язучого

№	Хімічна добавка	Вміст, % за масою	Міцність при стиску, $f_{cm}$ , МПа у віці (діб)		
			1	7	28
1	NaCl	0.5	22.5	27.8	29.6
		1	16.6	19.7	21.4
		1.5	13.5	15.1	17.2
		2	9.8	12.4	13.1
2	CaCl <sub>2</sub>	0.5	23.4	29.3	32.2
		1	24.5	31.5	34.1
		1.5	25.3	33.4	34.8
		2	26.8	34.1	35.1
3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	24.1	29.9	31.5
		1	24.9	31.4	32.8
		1.5	22.3	26.5	28.9
		2	19.8	24.4	26.7
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5	24.8	30.2	33.4
		1	25.7	31.8	35.8
		1.5	27.4	32.9	35.5
		2	26.3	31.5	35.1
4	CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	0.5	23.4	28.6	29.1
		1	23.8	28.8	31.4
		1.5	24.1	27.1	30.3
		2	23.3	27.8	28.8
5	С-3	0.5	21.3	25.6	27.1
		1	18.9	22.3	24.5
6	ГКЖ-94	0.1	20.3	23.3	23.9
		0.2	16.5	18.9	19.5

Заслужують також на увагу добавки водорозчинних карбонатів, фосфатів і фторидів. Зазначені добавки підвищують водостійкість ДФГВ, а при оптимальній концентрації і механічну міцність. Деяке підвищення водостійкості ДФГВ досягається також обробкою його гідрофобними кремнійорганічними рідинами.

Також вивчали зміну формувальних властивостей, міцності, водостійкості та усадочних деформацій дигідратних фосфогіпсових в'язучих та дигідратних фосфогіпсо-цементно-зольних в'язучих при введенні до їх складу кварцового та керамзитового піску. Виготовляли зразки-циліндри розміром  $d=h=25$  мм шляхом пресуванням при тиску 30 МПа. Застосовували два види кварцового піску: дуже дрібний ( $M_k = 1.3$ ) та середній ( $M_k = 2.1$ ); а також керамзитовий ( $M_k = 2.3$ ), насипна густина якого склала  $800 \text{ кг/м}^3$ .

Вплив неорганічних добавок на міцність та водостійкість ДФГВ  
(активація у кульовому млині)

Вид добавки	Вміст у % за масою	Границя міцності при стиску, МПа у віці, діб			Коефіцієнт розм'якшення $K_p$ у віці, діб		
		1	7	28	1	7	28
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2	24.6	31.2	34.5	0.63	0.68	0.72
	4	25.3	33.6	35.1	0.66	0.71	0.75
	6	25.8	34.1	35.3	0.68	0.73	0.76
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	25.9	31.5	34.8	0.61	0.65	0.68
	3	26.1	32.3	35.1	0.63	0.68	0.71
	4	27.8	34.4	36.2	0.65	0.7	0.72
	5	27.6	34.8	36.4	0.67	0.72	0.73
KF	2	24.3	29.6	31.3	0.63	0.68	0.7
	4	24.8	31.3	32.7	0.66	0.69	0.72
	5	27.6	31.4	32.9	0.68	0.71	0.72
Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2	25.4	29.8	32.8	0.65	0.69	0.73
	4	24.8	30.7	33.3	0.67	0.72	0.75
	5	25.2	30.9	33.4	0.69	0.73	0.75
ГКЖ - 10	1	23.9	28.8	31.1	0.61	0.64	0.67
	2	25.2	29.2	32.7	0.65	0.69	0.71

Вивчали формувальні властивості композиційного в'яжучого. Критерієм формувальних властивостей була міцність при стиску зразків відразу після пресування.

Відформовані зразки-циліндри тверділи у повітряно-сухих умовах. Через різні терміни визначали їх об'ємні деформації, границю міцності при стиску та коефіцієнт розм'якшення ( $K_p$ ). Для всіх складів досліджуваних матеріалів характерні незначні деформації усадки, що не перевищують 0.01%.

Аналіз отриманих результатів показав, що дигідратно-фосфогіпсові в'яжучі чутливі до зменшення кількості заповнювача. Якщо введення однієї об'ємної частини знижує міцність в'яжучого на 23.5%, то введення 2-х частин – знижує міцність на 42.4%. При зменшенні крупності піску спостерігається тенденція зменшення міцності у ранньому віці, але до 28 діб міцність вже вирівнюється. Найкращий результат показує заповнювач у вигляді кварцового піску з модулем крупності 1,3.

Міцність пресованих композитів на основі ДФГВ через 1 добу становить приблизно 70...80% від міцності через 28 діб, а через 7 діб – 80...90%. Міцність композитів через 1 рік твердіння у повітряно-сухих умовах збільшується порівняно з міцністю у віці 28 діб приблизно на 10%.

Результати виконаних досліджень дозволяють вважати, що одним із напрямків застосування дигідратних фосфогіпсових в'яжучих (ДФГВ) може бути одержання на їх основі стінових виробів. Міцнісні показники ДФГВ, їх водостійкість дозволяють виготовляти вироби для внутрішніх стін, перегородок які не підлягають систематичному зволоженню.



## **Висновки:**

1. Дигідратний фосфогіпс за умов механічній активації в кульовому млині набуває здатності до твердіння в пресованих зразках. Експериментально встановлено значення аутогезії частинок ФГ різної дисперсності.

2. Встановлено залежності міцності та щільності зразків від тиску стиснення. Розглянуто вплив хімічних домішок на властивості дигідратних фосфогіпсових в'язучих. Ефективним засобом підвищення водостійкості пресованого дигідратного фосфогіпсу є додавання солей лужних металів, завдяки чому коефіцієнт водостійкості підвищується до 0,7...0,75 без істотного зниження міцності.

3. Встановлено вплив заповнювачів різних типів на міцність і коефіцієнт водонепроникності дигідратних фосфогіпсових в'язучих. Визначено, що найкращий результат показує заповнювач у вигляді кварцового піску з модулем крупності 1,3.

1. Будников П.П. Известия Иваново-Вознесенского политехнического института, № 1, 32, 1924. – 287 с.

P. Budnikov (1924) News of the Ivanovo-Voznesensky Polytechnic Institute, 1 (32), 287.

2. Будников П.П., Гулинова Л.Г., Торчинская С.А. Укр. хим. журн.– 21, № 2, 1955. – с. 274-282.

P. Budnikov, L. Gulinoва, S. Torchinskaya (1955) Ukr. chem. journal, 21 (2), 274-282.

3. Дорошенко А. Ю. Прессованный гипс модифицированный гидрофобными добавками. // Ресурсосбережение и экология промышленного региона: Тезисы докладов международной конференции. – Макеевка, 1995. – С. 60-61.

A. Doroshenko (1995) Pressed gypsum modified with hydrophobic additives, Resource saving and ecology of the industrial region: Abstracts of the reports of the international conference, Makeevka, 60-61.

4. V. Pereira, R. Geraldo, T. Cruz, G. Camarini (2021) Valorization of industrial by-product: Phosphogypsum recycling as green binding material, Cleaner Engineering and Technology, 5, 100310.

5. T. Kuryatnyk, C. Angulski da Luz, J. Ambroise, J. Pera (2008) Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder, Journal of Hazardous Materials, 160 (2–3), 681-687.

6. T. Mashifana (2019) Chemical treatment of phosphogypsum and its potential application for building and construction, Procedia Manufacturing, 35, 641-648.

7. A. Rashad (2017) Phosphogypsum as a construction material, Journal of Cleaner Production, 166, 732-743.

8. L. Dvorkin, N. Lushnikova, M. Sonebi (2018) Application areas of phosphogypsum in production of mineral binders and composites based on them: a review of research results, MATEC Web Conf., 149, 01012.

9. Блохин Ю.Н., Бондаренко М.В., Катунина А.Б. // Тр. НИУИФ. М.: НИУИФ. 1953. Вып. 243. – С. 33-38.

Yu. Blokhin, M. Bondarenko, A. Katunina (1953) Proceedings of NIUIF, Moscow: NIUIF (243), 33-38.

10. Ратинов В.Б., Роземберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

V. Ratinov, T. Rozemberg (1989) Concrete admixtures. – М.: Stroyizdat.