

МРНТИ 67.09.31

А.А. Сагындыков¹ – основной автор, | ©
Б.А. Нурлыбаев², Н.Т. Карабаев³, А.К. Медетов⁴

¹Д-р техн. наук, профессор, ²Канд. техн. наук, доцент,^{3,4}Магистр, ст. преподаватель

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0002-1812-5739>, ²<https://orcid.org/0000-0002-1849-8818>,³<https://orcid.org/0000-0001-6382-6617>, ⁴<https://orcid.org/0000-0002-5814-9874>

Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати



г. Тараз, Казахстан

¹ ernur.abutalipov98@mail.ru<https://doi.org/10.55956/DIOB2736>

АНГИДРИТОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ИЗ ФОСФОГИПСА И ДОЛОМИТА

Аннотация. В работе показаны возможности переработки фосфогипса завода минеральных удобрений, где ежегодно образуется более 1 млн. т фосфогипса. Данный фосфогипс в настоящее время не используется. Авторами предложен состав и технология переработки фосфогипса в ангидритовое вяжущее с использованием активатора твердения доломита. Прочность вяжущего достигает 29,3 МПа.

Ключевые слова: фосфогипс, доломит, ангидритовое вяжущее, активатор твердения, обжиг, тонкость помола, прочность, водостойкость.



Сагындыков, А.А. Ангидритовые вяжущие из фосфогипса и доломита [Текст] / А.А. Сагындыков, Б.А. Нурлыбаев, Н.Т. Карабаев, А.К. Медетов // Механика и технологии / Научный журнал. – 2022. – №1(75). – С.71-77. <https://doi.org/10.55956/DIOB2736>

Введение. Переработка гипсосодержащих отходов химических производств к которому относится фосфогипс и расширение области их применения имеет большое значение как с экономических, так и экологических позиций. Одним из путей решения указанной проблемы является расширение номенклатуры гипсовых вяжущих, получаемых из отходов промышленности, что способствовало бы увеличению объемов применения их в строительстве. К таким видам вяжущих относятся ангидритовые вяжущие, которые в отличие от полугидратных модификаций повышают некоторые физико-механические свойства, улучшают технологичность материалов и изделий на их основе [1-3].

Условия и методы исследований. В зависимости от температурных факторов при обжиге гипса возможно образование различных кристаллических модификаций сульфата кальция: α и β полугидрата, труднорастворимого и нерастворимого ангидрита и эстрих-гипса (табл. 1).

В целях активации твердения ангидритового вяжущего вводят добавки активаторов твердения [2-3]. Учитывая недефицитность, относительно низкую стоимость и положительное влияние на структуру и свойства гипсового вяжущего было исследовано влияние добавки доломита Каратауского месторождения. Содержание оксидов в сырьевых материалах приведены в таблице 2.

Таблица 1

Минеральные фазы, плотность, растворимость в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Наименование фазы и формула	Термины	Связанная вода, %	Плотность, г/см ³	Растворение г/100 г раствора	Температура образования, °С
Двуводный сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гипсовый камень	20,92	2,31	0,21	< 40
β – полуводный сульфат кальция $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	β – полугидрат, β – гипс, низкообожженный	6,21	2,619-2,637	0,88	120...180
α – полуводный сульфат кальция $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	α – полугидрат, α – гипс	6,21	2,757	0,67	90-170
CaSO_4 II ангидрит, II растворимый ангидрит, гексагональная	α – ангидрит II	< 0,1	2,58	0,67-0,88	290 (сухая среда) 110
CaSO_4 , ангидрит II, нерастворимый ангидрит, ромбическая	Ангидритовый камень, химический ангидрит, эстрих-гипс	0	2,93-2,97	0,27	300-900

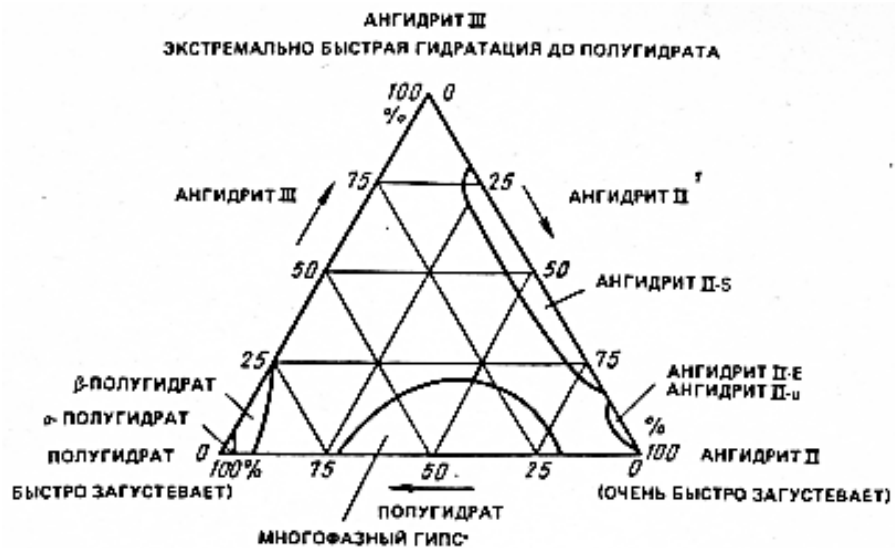


Рис. 1. Диаграмма состояния гипсового вяжущего

Таблица 2

Содержание оксидов в сырьевых материалах

Сырьевой компонент	%, масс									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	F	п.п.п
Фосфогипс	0,72	1,46	31,75	0,14	0,13	0,8	1,2	45,1	0,34	19,3
Доломит	2,6	0,4	29,8	19,7	0,3	0,28	-	0,1	-	43,1

По результатам ДТА фосфогипс дегидратируется при температуре 150°C (рис.2). При 1200°C происходит его разложение на оксид кальция и сернистый газ.

Согласно РФА содержание двухводного гипса (CaSO₄·2H₂O) в фосфогипсе достигает 95-98% (рис.3). Дополнительными кристаллическими фазами являются фосфаты, фториды, силикаты.

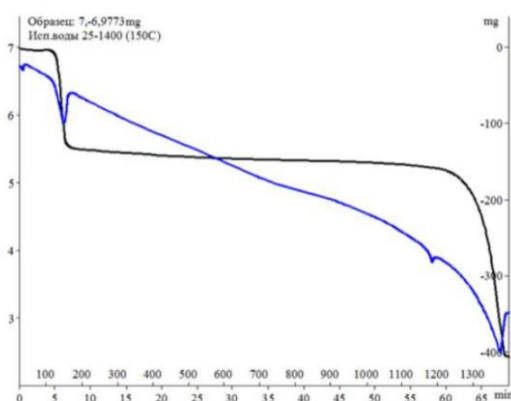


Рис. 2. Кривая ДТА фосфогипса

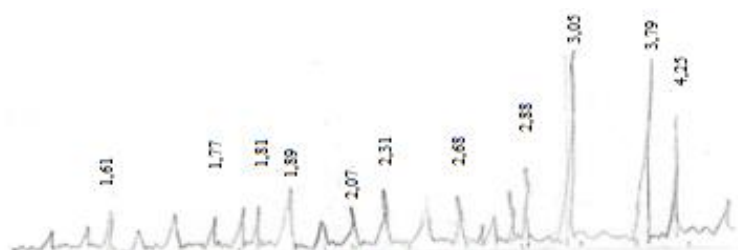


Рис. 3. Рентгенограмма фосфогипса

На кривой ДТА доломита наблюдаются два эндоэффекта, связанные с диссоциацией карбонатов (770 и 870°C) (рис.4).

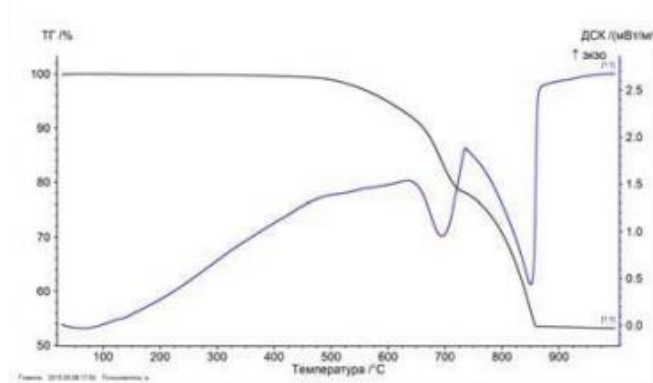


Рис 4. Дериватограмма доломита

Пользуясь данными ДТА, доломит обжигали в муфельной печи при температуре 900-950°C в течении 1,5-2 часа.

Результаты исследований. Анализ результатов влияния размеров фракции, температуры и продолжительности обжига на прочность показывает следующее:

- при обжиге фосфогипса фракции 5-10 мм прочность при сжатии полученного вяжущего при обжиговой температуре 900-950°C и его продолжительности 1,1-1,4 ч составляет 20,4 МПа. При этом количество связанной воды в ангидритовом вяжущем находится в пределах 0,1-0,3%.

- при обжиге фосфогипса фракции 20-40 мм предельная прочность при обжиговой температуре 930-950°C и времени обжига в пределах 1,6-1,9 ч составляет 19,7 МПа. Количество связанной воды - 0,2-0,3%.

Результаты исследований основных физико-механических свойств ангидритового вяжущего в зависимости от содержания обожженного доломита приведены в таблице 3.

Таблица 3

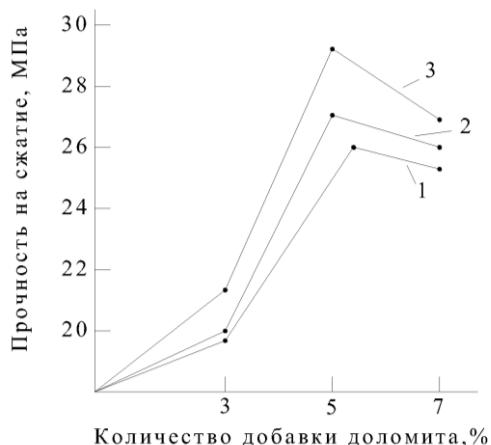
Физические и прочностные характеристики вяжущих

Количество добавки, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность при сжатии, МПа	Плотность, кг/м ³	Коэффициент размягчения	Водопоглощение, %
		начало	конец				
-	35	2,20	5,20	19,7	1720	0,47	13,8
3	35	2,10	4,50	26,5	1740	0,51	13,4
5	34	1,50	4,30	29,3	1750	0,54	12,7
7	34	1,30	4,00	27,6	1745	0,53	13,1

Для выявления оптимальной температуры обжига были проведены эксперименты, связанные с обжигом фосфогипсового сырья в интервале температур 850-950 °C и определением прочностных характеристик. Высокие показатели прочности (29,3 МПа) вяжущих получены при температуре 950 °C (рис.5).

Анализ полученных данных показывает, что оптимальная добавка доломита составляет 5% от массы фосфогипсового вяжущего. При этом количестве обожженного доломита наблюдается снижение водопотребности с 35% до 34%. Также происходит ускорение сроков схватывания с 2 ч 20 мин до 1,5 ч. Введение доломита в состав ангидритового вяжущего способствует

повышению прочностных характеристик с 19,7 МПа до 29,3 МПа по сравнению с контрольными образцами без добавок (рис.5). Наблюдается рост средней плотности с 1720 до 1750 кг/м³, при этом коэффициент размягчения изменяется с 0,47 до 0,54. Водопоглощение снижается с 13,8% до 12,7%.



1 - температура обжига 850°C; 2 - 900°C; 3 - 950°C

Рис. 5. Влияние добавки доломита на прочность ангидритового вяжущего

Для выявления оптимального измельчения ангидритового вяжущего, проведены исследования влияния тонкости помола на основные физико-технические свойства ангидритового вяжущего и гипсового камня на его основе (табл.4).

Синтезированное ангидритовое вяжущее до необходимой степени дисперсности измельчалось в лабораторной шаровой мельнице и контролировалось остатком на сите № 008. Совместный помол обожженного фосфогипса производился в присутствии активизатора твердения доломита в количественном соотношении 5% от массы. Время размол изменялось от 30 до 150 минут.

Таблица 4

Результаты определения прочности, плотности и коэффициента размягчения от продолжительности размол

Время, мин	Остаток на сите №008, %	Нормальная густота, %	Время схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа, сут			Плотность, кг/м ³	K _{разм}
			начало	конец	3	7	28		
30	14,0	33,5	2,20	5,20	11,6	14,7	22,1	1729	0,53
40	11,6	34,5	2,00	4,50	12,3	15,8	25,4	1738	0,54
50	9,3	34,0	1,40	4,30	13,6	16,9	26,5	1750	0,54
70	7,0	34,0	1,35	4,00	15,6	18,5	28,2	1752	0,55
120	3,8	35,0	1,15	3,15	16,0	19,5	29,3	1755	0,55
150	2,1	35,0	1,30	3,30	15,9	19,2	28,4	1735	0,54

Самонивелирующая поверхность достигается при содержании воды в количестве 36-38%, которая позволяет использование их в составах для устройства полов.

Обсуждение научных результатов. Повышение степени размола вяжущего способствует сокращению времени схватывания с 2 ч 20 мин до 1 ч 30 мин. Оптимальная тонкость размола композиции, при котором наблюдается прочность фосфогипсового камня при сжатии 29,3 МПа, составляет 4-7% на сите №008. При увеличении степени помола вяжущего не наблюдается повышение прочности полученного гипсового камня, это характеризуется увеличением водопотребности вяжущего, в связи с увеличением его удельной поверхности. Также увеличение степени измельчения вяжущего, характеризуемого остатком на сите 008 – в количестве с 3,8% до 2,1%, приводит к значительному налипанию измельчаемого материала к стенкам шаровой мельницы и мелющим телам и укрупнению размеров частиц материала. К уменьшению производительности шаровой мельницы также приводит увеличение времени размола с 120 до 150 мин, вследствие увеличения избыточной поверхностной энергии материала. Оптимальное время помола составляет 70 мин.

Удельная поверхность, которая определена по методу воздухопроницаемости достигает значений 450-500 м²/кг и соответствует оптимальной тонкости помола, с остатком на сите № 008 5-7%.

Твердение исследуемого ангидритового вяжущего происходит в результате процесса гидратации растворенного ангидрита и его связывания с силикатными компонентами фосфогипса. Это достигается путем введения специальных добавок предназначенных для активации твердения.

Выявлено, что при введении доломита находящийся в нем оксид кальция оказывает большее влияние чем оксид магния.

Активатор твердения в виде обожженного доломита способствует ускорению процессов твердения и превращения его в дигидрат кальция.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали перспективность применения доломита Каратауского месторождения в составе ангидритового вяжущего из фосфогипса, а также определена оптимальная температура, продолжительность обжига и помола. Полученные вяжущие могут применены в составе композиции сухих смесей и наливных полов.

Список литературы

1. Мещеряков, Ю.Г. Создание технологического кластера по глубокой переработке фосфогипса и фосфополугидрата с извлечением редкоземельных элементов и производством строительных материалов [Текст] / Ю.Г. Мещеряков, С.В. Федоров // Материалы IX международной научно-практической конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». - М., 2018. - С.120-123.
2. Ануфриев, М.В. Технология и свойства ангидритового вяжущего из фосфогипса [Текст] / М.В. Ануфриев // Автореф. дис... канд. техн. наук. – М.: 1994. - 22 с.
3. Ткачева, О.А. Гидратация и твердение ангидритового вяжущего на основе фосфогипса [Текст] / О.А. Ткачева // Автореф. дис... канд. техн. наук. – М., 1997. - 23 с.

Материал поступил в редакцию 07.02.22.

А.А. Сағындықов, Б.А. Нұрлыбаев, Н.Т. Қарабаев, А.К. Медетов

М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз қ., Қазақстан

ФОСФОГИПС ЖӘНЕ ДОЛОМИТТЕН АЛЫНҒАН АНГИДРИТ БАЙЛАНЫСТЫРҒЫШТАРЫ

Аңдатпа. Жұмыста жыл сайын 1 млн. т астам фосфогипс түзілетін минералды тыңайтқыштар зауытының фосфогипсін өңдеу мүмкіндіктері көрсетілген. Бұл фосфогипс қазіргі уақытта пайдаланылмайды. Авторлар доломитті қатайту активаторы ретінде қолдана отырып, фосфогипсті ангидрит байланыстырғышын өңдеудің құрамы мен технологиясын ұсынды. Тұтқырдың беріктігі 29,3 МПа-ға жетеді.

Тірек сөздер: фосфогипс, доломит, ангидритті тұтқыр, қатайту активаторы, күйдіру, ұсақтау, беріктік, суға төзімділік.

A.A. Sagyndykov, B.A. Nurlybayev, N.T. Karabaev, A.K. Medetov

M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan

ANHYDRITE BINDERS FROM PHOSPHOGYPSUM AND DOLOMITE

Abstract. The paper shows the possibilities of processing phosphogypsum of a mineral fertilizer plant, where more than 1 million tons of phosphogypsum are produced annually. This phosphogypsum is not currently in use. The authors proposed the composition and technology of processing phosphogypsum into anhydrite binder using a dolomite hardening activator. The strength of the binder reaches 29.3 MPa.

Keywords: phosphogypsum, dolomite, anhydrite binder, hardening activator, firing, fineness of grinding, strength, water resistance.

References

1. Meshcheryakov Yu.G., Fedorov S.V. Sozdaniye tekhnologicheskogo klastera po glubokoy pererabotke fosfogipsa i fosfopolugidrata s izvlecheniyem redkozemel'nykh elementov i proizvodstvom stroitel'nykh materialov [Creation of a technological cluster for the deep processing of phosphogypsum and phosphohemihydrate with the extraction of rare earth elements and the production of building materials] // Proceedings of the IX International Scientific and Practical Conference "Improving the efficiency of production and use of gypsum materials and products." - Moscow, 2018. - P.120-123. [in Russian].
2. Anufriev M.V. Tekhnologiya i svoystva ангидритового вязгущего из фосфогипса [Technology and properties of anhydrite binder from phosphogypsum] // Author. dis... Cand. Tech. Sciences. - Moscow: 1994. - 22 p. [in Russian].
3. Tkacheva O.A. Gidratatsiya i tverdeniye ангидритового вязгущего на основе фосфогипса [Hydration and hardening of anhydrite binder based on phosphogypsum] // Abstract of the thesis. dis... Cand. Tech. Sciences. - Moscow, 1997. - 23 p. [in Russian].