

ЭЛЕМЕНТЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

И.Г.Якимкина, Т.М.Худякова, Н.О.Джакипбекова
ЮКГУ им.М.Ауезова, г.Шымкент

Гипсовые вяжущие материалы и изделия на их основе являются перспективными материалами для широкого использования в строительстве. Сырьем для производства гипсовых вяжущих служит, как правило, природный гипс. Однако, в настоящее время большое число исследований посвящено вопросам получения гипсовых вяжущих из гипсосодержащих отходов различных производств (фосфогипс, борогипс, титаногипс, витаминный гипс и др.). Актуальность этих исследований обусловлена тем, что вопросы экологии, ресурсо- и энергосбережения выходят на первый план.

Из известных способов использования фосфогипсовых отходов с целью получения строительных материалов [1,2] наиболее перспективным является способ, позволяющий утилизировать фосфогипс в его естественном состоянии без предварительной отмывки от вредных примесей. В основу исследования была положена научная концепция использования фосфогипсовых отходов в качестве активного компонента в композиционном вяжущем, а не в качестве наполнителей, как это было ранее. «Пробуждение» вяжущих свойств двуводного гипса возможно в случае создания необходимых для этого условий. Достигается это сочетанием его с такими компонентами, как негашеная известь, глиноземистый цемент, микрокремнезем.

В исследованиях использовали фосфогипс-дигидрат-отход производства экстракционной фосфорной кислоты ТОО «Завод минеральных удобрений» (г.Тараз), получаемой путем сернокислотного разложения Каратауского фосфоритового концентрата по дигидратной технологии. Фосфогипс в высушенном состоянии представляет собой мелкодисперсный порошок, в котором преобладают частицы величиной от 20 до 200 мкм; рН средней пробы фосфогипса колеблется от 2,7 до 3,5. Плотность составляет от 2,3 до 2,56 г/см³, удельная поверхность, определяемая методом воздухопроницаемости, равна 336 м²/кг.

В качестве известкового компонента использовалась известь Сас-Тюбинского цементного завода. Известь при рассмотрении под микроскопом в иммерсионных препаратах просматривается в виде бесцветных тонкодисперсных частиц с размерами, не превышающими 3-5 микрон. Это указывает на то, что известь представлена, в основном, оксидом кальция. По данным химического анализа, в извести в небольших количествах присутствуют CaCO₃ и кремнистые соединения, %: SiO₂-6,5; Al₂O₃+TiO₂-0,8; Fe₂O₃-1,9; CaO-84,2; MgO-0,4; SO₃-0,4; п.п.п.-0,9.

Минералогический состав извести представляет собой: оксид кальция – 80-85%; кальцит – 8%; кремнистые соединения – 5%; гематит – 2%. Содержание активных оксидов CaO и MgO – 84,6%. По содержанию активных CaO+MgO, SiO₂, п.п.п. и непогасившихся зерен извести относится к первому сорту; по скорости гашения – к быстрогасящейся. В качестве микро-

кремнезема использовался диатомит Инзенского месторождения. Диатомиты состоят в основном из водного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Содержание SiO_2 колеблется от 70 до 90%, гидратной воды – от 3 до 8%. Свойства диатомита зависят не только от общего содержания кремнезема, но, в основном, от содержания активного кремнезема, способного химически взаимодействовать с другими веществами.

В работе использовался глиноземистый цемент – быстро твердеющее в воде и на воздухе высокопрочное вяжущее вещество, основными минералами которого являются: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

Компонентный состав и свойства композиционного материала на основе фосфогипса представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Компонентный состав и свойства композиционного материала

Состав	Компоненты, %				Активность вяжущего, МПа					
	фосфогипс	глиноземистый цемент	известь негашеная	диатомит	$R_{из}$			$R_{сж}$		
					28 сут.	3 мес.	6 мес.	28 сут.	3 мес.	6 мес.
1	50	20	28	2	5,3	6,1	6,6	21,9	22,6	24,2
2	50	25	23	2	5,7	6,3	6,8	22,6	23,9	25,6
3	50	30	18	2	6,3	7,0	7,3	23,8	25,3	27,0

Каждый компонент композиции выполняет строго отведенную ему роль. Все они взаимосвязаны в общем процессе создания наноструктуры композиционного материала, с учетом их функционального назначения и свойств атомов.

При затворении водой композиции определенного состава происходит выделение в растворе основных продуктов гидратации глиноземистого цемента в виде $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (\text{C}_3\text{AH}_{10})$, переходящего затем в более устойчивое соединение $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} (\text{C}_2\text{AH}_8)$ с выделением $\text{Al}(\text{OH})_3$. Восемиводный гидроалюминат кальция образуется в виде пластинчатых кристаллов гексагональной сингонии, а гидроксид алюминия – в виде гелевидной массы. Остальные алюминаты кальция, входящие в состав глиноземистого цемента (CA_2 , C_3A_3), а также $\beta\text{-C}_2\text{S}$, алюмоферриты ($\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$) и ферриты кальция при гидратации дают соответствующие новообразования.

При температуре свыше 30°C C_3AH_{10} и C_2AH_8 переходят в трехкальциевый гидроалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{C}_3\text{AH}_6)$.

Преобразование указанных соединений обусловлено не только температурным фактором, но в значительной степени щелочной средой, т.е. показателем pH среды. Чем выше температура и щелочность среды, тем интенсивнее идут процессы перехода C_3AH_{10} в C_3AH_6 . Образующийся шестиводный трехкальциевый алюминат в присутствии двухводного фосфогипса интенсивно реагирует с ним и образует этtringит. Этому способствует повышенная щелочность среды, которая обеспечивается присутствием в композиции извести. Скорость образования этtringита тем выше, чем больше в композиции высокоосновных гидроалюминатов кальция. При быстром протекании реакции возникающие кристаллы этtringита образуются в виде тонких волокон, пронизывая структуру материала и упрочняя ее, т.е. происходит тонкодисперсное армирование на уровне наноразмеров.

В предлагаемой композиции основные процессы перехода гидроалюминатов кальция и образование трехсульфатной формы гидросульфалюминатов с 30–31 молекулами воды происходят в ранние сроки твердения, когда структура материала только формируется и податлива к пронизыванию ее тонкими волокнами этtringита. В этот период двухводный гипс энергично связывается с C_3AH_6 , что подтверждается рентгенофазовым анализом. На дифрактограммах затвердевшей фосфогипсовой композиции четко просматривается тенденция увеличения дифракционных отражений этtringита ($d=9,8; 5,6 \text{ \AA}$) и уменьшение дифракционных отражений, принадлежащих двухводному гипсу ($d=7,63; 4,29; 3,77; 3,06; 2,87; 2,08; 1,62 \text{ \AA}$).

В это же время активный кремнезем (диатомит) интенсивно реагирует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуя гидросиликаты кальция типа $\text{CSH}(\text{В})$ в гелевидной форме. Это важно, так как из-за коллоидной дисперсности гидросиликаты кальция выступают также в роли защитных коллоидов для гипса. Гидросиликаты кальция малорастворимы, что способствует повышению водостойкости композиционных материалов. Одновременно происходит нейтрализация оксидом кальция таких вредных примесей, содержащихся в фосфогипсе, как H_3PO_4 , CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, HF . В результате химического превращения эти примеси переходят в нерастворимые и неуглевуточные фосфаты и фториды типа: $\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaF_2 , не оказывающие отрицательного влияния на свойства изделий, полученных из фосфогипсовой композиции.

Изменяя условия гидратации глиноземистого цемента (повышение температуры, увеличение рН среды, ввод различных добавок), можно влиять на размер кристаллов новообразований, их морфологию и габитус, их количество в период твердения фосфогипсовой композиции, что позволит на наноуровне создавать специальные материалы с заведомо заданными эксплуатационными свойствами.

Используя такие технологические приемы, можно получать изделия с прочностью от 21,9 до 23,8 МПа в возрасте 28 суток.

Литература

- 1 Лукашевич Н.М. Новые эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса //Обзорная информация Бел.НИИНТИ.-Минск, 1986.-220с.
- 2 Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А., Эвенчин С.Д. и др. Фосфогипс и его использование.- М.:Химия, 1990.-С.224.
- 3 Строительные материалы: учебно-справочное пособие /под ред.Г.В.Несветаева.-Ростов на Дону:Феникс, 2005.-608с.

Қорытынды

Қолдану қасиеттері алдын ала белгіленген өнім алу мақсатымен композициялық байланыстырғыштағы құралым пайда болу процестерін атомдық-молекулалық деңгейде басқаруға мүмкіндік беретін технологиялық әдіс қарастырылды.

Summary

In the given work considered the technological reception allowing on atomic-molecular level to operate by processes of forming of structure in composite binding with the purpose of reception of a product with the necessary exploitative properties.