



Так как температура разложения целестита (1580 °С) [5] превышает температуру обработки образца, то мы предполагаем, что данное явление связано с образованием твердого раствора. Предположительно твердый раствор в своей основе должен содержать CaO, SrSO₄ и Fe₂O₃. Все эти соединения присутствуют в образце.

Согласно термогравиметрическому анализу в диапазоне температур от 490 °С до 560 °С наблюдается дополнительная потеря массы в количестве 0,5%, что соответствует разложению Fe₂(SO₄)₃ (500–700 °С) [5]. Это совпадает с аналитическими данными: количество Fe в пересчете на Fe₂(SO₄)₃ составляет около 0,33–0,35%. Если принять, что сульфат железа полностью разлагается на оксид железа и серный ангидрид, то потеря массы должна составить 0,25–0,30%.

Возможно, образование этого раствора является объяснением наличия у отожженного при 1000 °С образца розоватого цвета. Интенсивность окраски образца увеличивается в интервале температур 600 – 1200 °С.

Таким образом, показано:

– фазовый состав материалов, полученных на основе фосфогипса путем обжига при 1000 °С, состоит из ангидрита и оксида кальция. Фаза целестина пропадает вследствие образования твердых растворов;

– отожженный материал имеет полидисперсную структуру гранул с диаметром от 1 до 100 мкм с тремя максимумами: 2, 10 и 40 мкм, что обуславливает высокую прочность получаемых на основе данного материала композиционных материалов (предел прочности при сжатии от 25 до 40 МПа).

Список литературы

1. *Иваницкий В. В., Классен П. В., Новиков А. А. и др.* Фосфогипс и его использование. М.: Химия, 1990. 224 с.
2. *Мещеряков Ю. Г., Федоров С. В.* Энергосберегающие технологии переработки фосфогипса и фосфополугидрата // *Строительные материалы*. 2005. № 11. С. 56–57
3. *Игленкова М. Г., Родина А. А., Решетов В. А.* Физико-химические закономерности получения композитов на основе фосфогипса – многотоннажного отхода минеральных удобрений // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»: в 4 т. Т. 2. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. 704 с.
4. *Игленкова М. Г., Родина А. А., Решетов В. А.* Влияние внешней нагрузки при формировании образцов фосфогипса, обожженного при 1000 °С, на их прочностные характеристики // *Химия и химическое образование*: 5-й Междунар. симпозиум. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2011. С. 226–228.
5. *Краткий справочник физико-химических величин* / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.

УДК 541.1:631.8:658.567

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

М. Г. Игленкова, А. А. Родина, В. А. Решетов, С. Б. Ромаденкина

Саратовский государственный университет
E-mail: igla-8@mail.ru

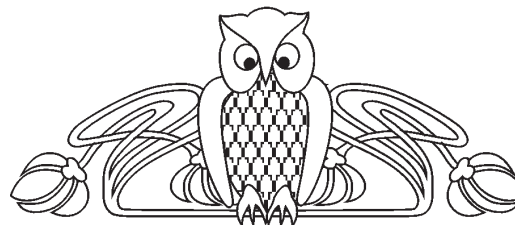
Выявлены взаимные связи между физико-химическими (температура термообработки, водостойкость, коэффициент размягчения, химические добавки (MgO, CaO, SrO, BaO), условия прессования) и эксплуатационными показателями композиционных материалов на основе фосфогипса.

Ключевые слова: фосфогипс, композиционные материалы, термообработка, прессование, кондиционирование.

The Interdependence of Physical and Chemical and Operational Parameters of Composites Based on Phosphogypsum

M. G. Iglenkova, A. A. Rodina, V. A. Reshetov, S. B. Romadenkina

The mutual relationships between physical and chemical (heat treatment temperature, water resistance, coefficient of softening,



chemical additives (MgO, CaO, SrO, BaO), conditions of pressing) and operational characteristics of composite materials on the basis of phosphogypsum have been discovered.

Key words: phosphogypsum, composite materials, heat treatment, extrusion, air conditioning.

Проблема переработки фосфогипса остро стоит перед многими странами, имеющими большие запасы природных ресурсов (гипс, сера). Это связано с тем, что на данный момент предлагаемые технологии переработки фосфогипса в полезные продукты являются по коммерческим соображениям невыгодными по сравнению с использованием аналогичного природного сырья.



Поэтому в специальных накопителях предприятий, производящих экстракционную фосфорную кислоту и минеральные удобрения, скопилось более 200 млн т фосфогипса. Фосфогипс, хранящийся под открытым небом, загрязняет атмосферу, подземные и поверхностные воды, почвенно-растительный покров вредными веществами [1].

Целью настоящей работы является установление взаимосвязей между физико-химическими и эксплуатационными характеристиками композитов из фосфогипса – многотоннажного техногенного отхода производства минеральных удобрений.

В исходном фосфогипсе в остаточном количестве содержатся фосфорная, фтороводородная, кремнефтористоводородная кислоты, что обуславливает сильноокислотную среду фосфогипса в диапазоне от 2 до 3 ед. рН, что отрицательно сказывается на вяжущих свойствах композитов [1]. Для исследований физико-механических параметров композиционных материалов исходный фосфогипс предварительно подвергался кондиционированию с использованием карбоната кальция или извести [2].

Ранее [3] нами было показано, что зависимость предела прочности образцов при сжатии от температуры термообработки в диапазоне от 25 °С до 700 °С имеет экстремальный характер с максимумом в области 180 °С.

В качестве объекта дальнейших исследований мы выбрали образец фосфогипса, нейтрализованный известью и кальцитом и термообработанный при 180 °С. К этим образцам вводились добавки: окислы кальция, магния, стронция, бария в количестве от 3 до 5% мас. Было обнаружено, что использование данных соединений приводит к изменению прочности и времени схватывания получаемых композиционных материалов на основе фосфогипса. В табл. 1 представлены результаты испытания полученных образцов на прочность при сжатии через 2 ч после затворения.

Таблица 1

Зависимость прочности при сжатии композитов на основе фосфогипса, обожженного при 180 °С, от типа и количества вводимых добавок

№	Вид добавки	Количество введенной добавки	Прочность, кгс/см ²	
			Нейтрализатор	
			мел	известь
1	–	0	28	42
2	MgO	3	14	20
3	MgO	5	11	11
4	CaO	3	25	46
5	CaO	5	21	48
6	SrO	3	23	28
7	SrO	5	14	20
8	BaO	3	11	18
9	BaO	5	8	14

Как видно из табл. 1, окись кальция в качестве добавки приводит к увеличению прочностных характеристик полученных композиционных материалов, в то время как добавки оксидов магния, стронция, бария приводят к уменьшению прочности композитов, достигая минимума при введении оксида бария. Сроки схватывания имеют противоположную тенденцию: минимальное время схватывания имели образцы с добавкой оксида кальция, максимальное – с добавкой оксида бария.

С увеличением температуры термообработки нейтрализованного фосфогипса до 1000 °С нами было получено два продукта, отличающихся друг от друга цветом. Образец, который предварительно был нейтрализован карбонатом кальция, имел серый цвет, а образец, нейтрализованный известью, имел персиковый цвет.

Серый цвет образца обусловлен наличием фосфорной кислоты в исходном продукте, при взаимодействии фосфорной кислоты и карбоната кальция образуются монокальцийфосфат и дикальцийфосфат, которые при высоких температурах разрушаются с образованием фосфорной кислоты [1].

Персиковый цвет образцу предположительно придают соединения редкоземельных элементов, в избытке содержащихся в исходном фосфогипсе [1], а также дигидрат фосфата железа [4].

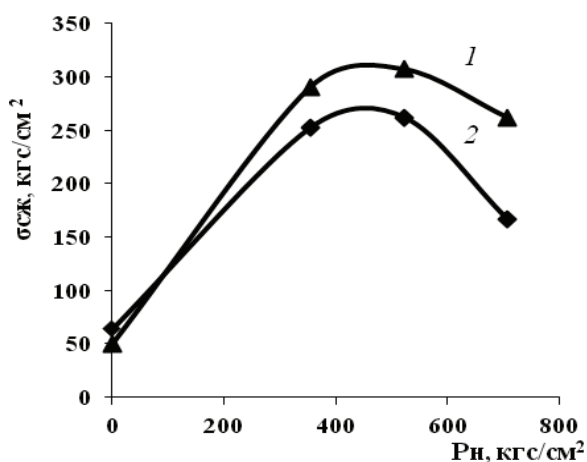
Результаты лазерного микроскопического анализа показали, что в фосфогипсе в достаточном количестве присутствует лантан, который, возможно, при воздействии высокой температуры переходит в соединения розового или красного цвета (табл. 2). Результаты масс-спектрометрического анализа обожженного при 1000 °С фосфогипса выявили присутствие в заметных количествах следующих редкоземельных элементов: CeO₂ (0,2%), Nb₂O₃ (0,1%), LaO₂ (0,14%).

Образцы, полученные путем обжига фосфогипса при 1000 °С, были подвергнуты дальнейшим исследованиям на основные показатели, устанавливаемые для вяжущих веществ. Обнаружено, что водопотребность образцов составляет 0,38, сроки схватывания лежат в границах: начало – 16 ч, конец – 23 ч, прочность через 28 сут в условиях нормального хранения (температура 20 ± 2 °С, влажность 95%) 50 кгс/см² и 65 кгс/см² для «персикового» и «серого» образцов соответственно, коэффициент размягчения равен единице.

Известно, что воздействие внешней нагрузки на формируемые образцы (прессование) положительно сказывается на общих физико-механических свойствах получаемых образцов [5]. Поэтому дальнейшие исследования образцов фосфогипса, отожженных при 1000 °С проводились в условиях прессования. Так нами была обнаружена оптимальная внешняя нагрузка в количестве 524 кгс/см²,



которая позволяет получать высокопрочные образцы с прочностью порядка 250–300 кгс/см² (28 сут нормального хранения) (рисунок) [6].



Зависимость предела прочности при сжатии образцов фосфогипса, обожженного при 1000 °С, от оказываемого внешнего воздействия при прессовании: 1–CaO, 2–CaCO₃

Как видно из рисунка, при превышении внешней нагрузки в 524 кгс/см² происходит ухудшение прочностных характеристик получаемых образцов.

Дополнительное введение добавок в фосфогипс, обожженный при 1000 °С, в применении совместно с прессованием показало сходные зависимости влияния добавок на прочность образцов, обнаруженные для фосфогипса, обожженного при 180 °С, но за счет дополнительного прессования образцов в момент формирования композиционного материала удалось повысить прочность конечного продукта примерно в 10 раз (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость прочности при сжатии композитов от типа и количества вводимых добавок в условиях прессования

№	Вид добавки	Количество введенной добавки	Прочность, кгс/см ²	
			мел	известь
1	–	0	255	297
2	MgO	3	108	113
3	MgO	5	96	108
4	CaO	3	269	417
5	CaO	5	249	382
6	SrO	3	48	54
7	SrO	5	31	35
8	BaO	3	74	96
9	BaO	5	14	57

Выводы:

1) установлены взаимосвязи между физико-химическими (температура, водостойкость, коэффициент размягчения, концентрация химических добавок, агентов нейтрализации) и эксплуатационными (условия прессования, предел прочности при сжатии, сроки схватывания) показателями композитов, полученных из фосфогипса;

2) показано, что максимальные эксплуатационные параметры композитов имеют следующие физико-механические показатели: температура обжига – 1000 °С, внешнее давление прессования – 524 кгс/см², концентрация оксида кальция – 3%;

3) доказано, что розовый цвет композитов, полученных из нейтрализованного известью фосфогипса при 1000 °С, обуславливается присутствием соединений редкоземельных элементов: лантана, церия, неодима.

Список литературы

1. *Иваницкий В. В., Классен П. В., Новиков А. А. и др.* Фосфогипс и его использование. М., 1990. 224 с.
2. *Игленкова М. Г.* Применение карбоната кальция для нейтрализации фосфогипса с целью снижения класса опасности // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии.* Саратов, 2010. С. 338–339.
3. *Игленкова М. Г., Родина А. А., Решетов В. А., Романденкина С. Б.* Зависимость прочности фосфогипсовых вяжущих материалов от температуры термообработки и гранулометрического состава // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер.* 2012. Т. 12. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. С. 60–62.
4. *Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М.* Термограммы неорганических фосфатных соединений : справочник / отв. ред. И.В. Тананаев. Л., 1984. 333 с.
5. *Болдырев А. С., Золотов П. П., Люсов А. Н. и др.* Строительные материалы : справочник. М., 1989. 587 с.
6. *Игленкова М. Г., Родина А. А., Решетов В. А.* Влияние внешней нагрузки при формировании образцов фосфогипса, обожженного при 1000 °С, на прочностные характеристики // *Химия и химическое образование : 5-й Междунар. симпозиум.* Владивосток, 2011. С. 226–228.