

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

На правах рукописи

ЛЕВИЦКАЯ КСЕНИЯ МИХАЙЛОВНА

**СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОАНГИДРИТА
И ЗАКЛАДОЧНЫЕ СМЕСИ НА ИХ ОСНОВЕ**

2.1.5 – Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Алфимова Наталия Ивановна

Белгород 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	13
1.1 Однокомпонентные вяжущие на основе фосфогипса.....	15
1.1.1 Гипсовые вяжущие α -модификации.....	15
1.1.2 Гипсовые вяжущие β -модификации.....	17
1.1.3 Ангидритовые вяжущие.....	17
1.2 Многокомпонентные вяжущие на основе фосфогипса.....	18
1.2.1 Щелочеактивированные вяжущие.....	18
1.2.2 Композиционные вяжущие.....	19
1.3 Сульфатно-шлаковые вяжущие.....	23
1.3.1 Особенности механизма твердения сульфатно-шлаковых вяжущих.....	24
1.3.2 Сырьевые материалы для производства сульфатно-шлакового вяжущего.....	27
1.3.3 Свойства сульфатно-шлакового вяжущего.....	33
1.4 Выводы по главе 1.....	40
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ	43
2.1 Методы исследований.....	43
2.2 Характеристика применяемых материалов.....	49
2.3 Изготовление вяжущих.....	53
2.4 Обработка результатов исследования.....	54
2.5 Выводы по главе 2.....	55
3 КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ФОСФОГИПСОВ И ФОСФОАНГИДРИТОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫХ ВЯЖУЩИХ	57
3.1 Исследование особенностей фосфогипсов.....	61
3.1.1 Химический и элементный состав фосфогипсов.....	61
3.1.2 Минеральный состав фосфогипсов.....	63
3.1.3 Рамановская спектроскопия фосфогипсов.....	65
3.1.4 Термический анализ фосфогипсов.....	67

3.1.5 Морфология поверхности частиц фосфогипсов.....	68
3.1.6 Удельная площадь поверхности частиц фосфогипсов.....	71
3.1.7 pH фосфогипсов.....	74
3.2 Характеристики фосфоангидритовых вяжущих в зависимости от температуры обжига и источника фосфогипса.....	75
3.2.1 Рентгенофазовый анализ фосфоангидритовых вяжущих.....	77
3.2.2 ИК-спектроскопия фосфогипсов.....	81
3.2.3 Морфология поверхности частиц фосфоангидритовых вяжущих.....	82
3.2.4 Удельная поверхность, удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам фосфоангидритовых вяжущих.....	85
3.2.5 pH фосфоангидритовых вяжущих.....	88
3.2.6 Физико-механические характеристики фосфоангидритовых вяжущих в зависимости от температуры обжига.....	90
3.2.7 Анализ морфологии новообразований фосфоангидритовых вяжущих.....	92
3.3 Выводы по главе 3.....	93
4 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СВОЙСТВА СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫХ ВЯЖУЩИХ	95
4.1 Влияние рецептурно-технологических параметров на расплыв теста сульфатно-шлаковых вяжущих.....	98
4.2 Влияние рецептурно-технологических параметров на pH водной вытяжки сульфатно-шлаковых вяжущих.....	101
4.3 Влияние рецептурно-технологических параметров на среднюю плотность камня на основе сульфатно-шлаковых вяжущих.....	104
4.4 Влияние рецептурно-технологических параметров на предел прочности при сжатии камня на основе сульфатно-шлаковых вяжущих	111
4.5 Анализ морфологии и вида новообразований.....	122
4.5.1 Анализ морфологии новообразований.....	122

4.5.2 Рентгенофазовый анализ	130
4.5.3 Термический анализ.....	135
4.6 Исследование возможности получения бесцементного сульфатно-шлакового вяжущего с повышенным содержанием фосфоангидритового вяжущего.....	136
4.6.1 Анализ морфологии новообразований бесцементных избыточно-сульфатно-шлаковых вяжущих.....	138
4.7 Определение сроков схватывания рациональных составов сульфатно-шлаковых вяжущих	143
4.8 Исследование физико-механических характеристик рациональных составов сульфатно-шлаковых вяжущих.....	144
4.9 Выводы по главе 4.....	146
5 ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	149
5.1 Разработка составов закладочных смесей с использованием сульфатно-шлаковых вяжущих.....	149
5.2 Исследование микроструктуры закладочных смесей.....	152
5.3 Разработка нормативно-технической документации.....	155
5.4 Внедрение результатов исследования.....	155
5.5 Сравнение экономической эффективности разработанных составов.....	158
5.6 Сравнительный расчет выбросов углекислого газа при производстве сульфатно-шлаковых вяжущих и портландцемента.....	159
5.7 Выводы по главе 5.....	161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	162
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	165
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	184
Приложение А Протоколы испытаний по определению удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН).....	184

Приложение Б	Титульный лист технологического регламента на производство сульфатно-шлакового вяжущего с использованием фосфоангидрита.....	188
Приложение В	Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-052-2025 «Закладочные смеси на основе сульфатно-шлаковых вяжущих. Технические условия».....	189
Приложение Г	Акт выпуска опытной партии сульфатно-шлакового вяжущего с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе.....	190
Приложение Д	Протокол о намерениях.....	191
Приложение Е	Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс	192
Приложение Ж	Уведомление о приеме и регистрации заявки на патент	193

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Одной из глобальных задач, стоящих перед исследователями всего мира, является поиск рациональных путей экономии энергоресурсов и снижения выбросов CO_2 в строительстве. Сульфатно-шлаковые вяжущие (СШВ) являются одним из видов вяжущих, которые отличаются низкими выбросами CO_2 при производстве. Основным сырьем для них служит доменный гранулированный шлак (75...85 %), для активации твердения шлака используется гипс или ангидрит (сульфатный активатор) в количестве 10–20 %, а также до 2 % оксида кальция или 5 % портландцемента (щелочной активатор). В результате взаимодействия указанных компонентов образуется камень, состоящий преимущественно из этtringита и гидросиликатов кальция. Дополнительным преимуществом СШВ является возможность использования в качестве сульфатного компонента фосфоангидритовых вяжущих (ФАВ), полученных обжигом фосфогипса (ФГ) – одного из наиболее крупнотоннажных отходов производства ортофосфорной кислоты и удобрений из фосфатных пород, ежегодные объемы которого исчисляются сотнями миллионов тонн по всему миру. Отличия в свойствах фосфогипсов различных промышленных предприятий, которые определяются видом фосфатной породы и технологическим режимом её обработки, будут отражаться на свойствах ФАВ, что, в свою очередь, будет оказывать влияние на процессы структурообразования СШВ.

В этой связи разработка рациональных составов сульфатно-шлаковых вяжущих и товарной продукции на их основе, с учетом генетически обусловленных структурно-морфологических и вещественных характеристик фосфогипсов и полученных из них ФАВ, является актуальной задачей, решение которой позволит повысить процент утилизации ФГ, снизить экологический прессинг и расширить минерально-сырьевую базу промышленности стройматериалов ряда регионов.

Работа выполнена в рамках проекта, реализуемого на платформе НОЦ мирового уровня «Инновационные решения в АПК», г. Белгород; Гос. задания Минобрнауки РФ (FZW-2021-0017, FZWG-2024-0001).

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день в мире проведен большой объем исследований, направленных на изучение возможности использования в качестве сульфатного компонента СШВ фосфогипса как в форме дигидрата сульфата кальция, так и в форме полугидрата и ангидрита. Наиболее стабильные результаты достигались при использовании ФГ в форме ангидрита, что объяснялось удалением при обжиге примесей, негативно влияющих на процессы структурообразования. Однако во всех исследованиях при получении СШВ использовался фосфогипс, взятый из отдельного конкретного источника, в связи с чем недостаточно изученными остаются вопросы влияния генетически обусловленных характеристик ФГ на процессы структурообразования и свойства СШВ и продукции на их основе.

Цель исследования. Разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе.

Для достижения указанной цели решались **следующие задачи:**

– изучение влияния генетически обусловленных характеристик фосфогипсов двух различных промышленных предприятий и температуры обжига на свойства фосфоангидритовых вяжущих;

– изучение влияния рецептурно-технологических параметров изготовления (вид ФГ, температура получения ФАВ, соотношения сульфатного и щелочного компонентов) на физико-механические характеристики сульфатно-шлаковых вяжущих;

– установление закономерностей структурообразования сульфатно-шлаковых вяжущих в зависимости от вида ФАВ и соотношения компонентов в смеси;

– разработка составов и технологии производства сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием ФАВ и закладочных смесей на их основе. Подготовка нормативно-технических документов для промышленной апробации результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Научная новизна исследования. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение сульфатно-

шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на его основе. Установлено, что наиболее рациональным, с позиции соотношения энергетических затрат и достигаемых физико-механических свойств СШВ, является получение ФАВ обжигом при температуре 800 °С, что обеспечивает уплотнение поверхности частиц ФАВ, необходимое для минимизации водопотребности, без существенного снижения активности и размолоспособности. Снижение температуры получения ФАВ до 600 °С ведёт к повышению водопотребности за счёт более рыхлой и пористой поверхности частиц, а повышение до 1000 °С – ухудшает размолоспособность и гидратационную активность ввиду её избыточного уплотнения. При использовании 2-х частей кварцевого заполнителя разработанные СШВ позволяют получать закладочные смеси с прочностью 15–19 МПа при твердении в условиях повышенной влажности в температурном интервале 20–40 °С.

Предложена феноменологическая модель процессов структурообразования СШВ, ключевыми факторами которых являются рН ФАВ и соотношение компонентов в системе, определяющие преобладающие механизмы активации шлака, а также блокирующие факторы. При максимальном содержании ПЦ (7 % от ДГШ) и минимальном ФАВ (15 % от ДГШ) в системе создаются наиболее благоприятные условия для щелочной и сульфатной активации шлака с высвобождением ионов Si^{4+} и Al^{3+} , взаимодействующих с избытком SO_4^{2-} , что обеспечивает быстрый набор прочности до 7 сут за счёт образования этtringита и CSH , с последующим замедлением процесса ввиду блокирования поверхности ДГШ новообразованиями. Снижение количества ПЦ ($\approx 3,5$ % от ДГШ) уменьшает его собственный вклад в упрочнение системы, но вне зависимости от рН и количества ФАВ, приводит к превалированию блокировки новообразованиями поверхности ДГШ над активацией, что отрицательно сказывается на прочности СШВ на всем периоде твердения. При отсутствии ПЦ в системе преобладающее значение обретает сульфатная активация ДГШ, что обеспечивает низкую степень блокировки его поверхности и длительный период равномерного набора прочности, итоговые значения которой, в том числе, зависят от рН и количества ФАВ.

Установлено, что при отсутствии портландцемента в составе сульфатно-

шлаковых вяжущих, изготовленных с использованием ФАВ с высоким рН (11,9 – 12,4), активация ДГШ обеспечивается преимущественно за счет сульфатного компонента, что существенно замедляет процессы структурообразования и вплоть до 28 сут предопределяет низкие физико-механические характеристики бесцементных составов по отношению к содержащим ПЩ. Однако более плавное течение процессов структурообразования в итоге способствует формированию плотной, малопроницаемой матрицы, состоящей из капсулированных наноразмерных CSH и этtringита с плотно интегрированными в неё непрореагировавшими зернами ДГШ, что обеспечивает достижение бесцементными СШВ к 90 сут прочности на сжатие более 50 МПа. При этом увеличение в составе доли ФАВ с 25 до 40 % не оказывает значимого отрицательного влияния на прочность бесцементных СШВ и закладочных смесей на их основе.

Теоретическая и практическая значимость работы. Дополнены теоретические представления о влиянии генетически обусловленных характеристик фосфоангидритовых вяжущих и рецептурных параметров изготовления на процессы структурообразования и физико-механические характеристики СШВ и закладочных смесей на их основе.

Установлены закономерности влияния рецептурно-технологических факторов, а именно: количество портландцемента, вид ФГ, температура получения ФАВ и его содержание, на рН среды СШВ непосредственно после затворения, водопотребность, среднюю плотность и предел прочности при сжатии в возрасте 2, 7, 28 и 90 сут, которые позволяют рационализировать состав СШВ и закладочных смесей на их основе с учетом минимальных энергетических и материальных затрат при достижении максимальных физико-механических характеристик конечных изделий.

Доказана возможность получения цементных СШВ с активностью 24–27 МПа и бесцементных СШВ с повышенным содержанием ФАВ (до 40 %), с активностью 33,5 МПа.

Разработаны составы закладочных смесей на основе сульфатно-шлаковых вяжущих с пределом прочности при сжатии 5–19 МПа. Предложена принципиальная

технологическая схема получения СШВ с использованием в качестве сульфатного компонента фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе.

Методология работы и методы исследований. Методологическая основа работы базируется на разносторонних подходах, заключающихся в предварительном комплексном анализе фосфогипсов, взятых из двух различных промышленных предприятий, изучении влияния его генетически обусловленных характеристик и температуры обжига на свойства фосфоангидритовых вяжущих и, как следствие, процессы структурообразования и физико-механические свойства СШВ и закладочных смесей на их основе.

Методическая основа работы базируется на применении современных подходов и оборудования: оптического и электронного микроскопов, ИК-спектроскопии, качественного и количественного, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, метода воздухопроницаемости при определении удельной поверхности, метода объемной адсорбции газа при определении структурных характеристик, физико-механических методов испытаний свойств строительных материалов и др.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснованное и экспериментально подтвержденное технологическое решение, обеспечивающее получение сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе;
- феноменологическая модель процесса структурообразования СШВ, ключевыми факторами которого являются рН ФАВ и соотношение компонентов в системе, определяющие механизмы активации шлака, а также блокирующие факторы;
- закономерности влияния рецептурно-технологических параметров на физико-механические свойства СШВ;
- механизм процессов структурообразования бесцементных СШВ, изготовленных с использованием ФАВ с высокими рН;
- рациональные составы сульфатно-шлаковых вяжущих и закладочных смесей на их основе;

– технология получения сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе. Результаты апробации.

Степень достоверности результатов работы обеспечивается использованием современных методов исследований на аттестованном оборудовании в рамках стандартных и специализированных методик испытаний и сопоставлением результатов с полученными другими авторами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих научно-технических конференциях: Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященной 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова (г. Белгород, 2023); VIII Всероссийской научно-практической конференции (г. Владивосток, 2023); XI Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» (п. Романтик, 2023); IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Старый Оскол, 2023); Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова (г. Белгород, 2023, 2024 г.); XX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Старый Оскол, 2024); внутривузовском конкурсе инновационных проектов «Кубок молодых инноваторов БГТУ им. В. Г. Шухова» (диплом 2-й степени, 2023, 2024 гг.)

Внедрение результатов исследований. Выпуск опытно-промышленных партий СШВ и закладочных смесей производился на базе ООО «Строитель». С ООО «ФИНТ» подписан протокол о намерениях создания технологического комплекса для производства СШВ.

В рамках внедрения результатов работы разработаны технологический регламент на производство сульфатно-шлакового вяжущего с использованием фосфоангидрита и стандарт организации СТО 02066339-052-2025 «Закладочные смеси на основе сульфатно-шлаковых вяжущих. Технические условия».

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных лабораторных исследований используются в учебном процессе

при подготовке студентов магистратуры, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в центральных рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ (К1), 2 статьи в международных изданиях, индексируемых в МБД Scopus (Q1) и WoS (Q2) (К1).

Личный вклад автора. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования в качестве сульфатного компонента фосфоангидрита, полученного обжигом ФГ – отходов двух различных промышленных предприятий, для получения сульфатно-шлаковых вяжущих, в том числе бесцементных, а также закладочных смесей на их основе. Осуществлены планирование и реализация экспериментальных исследований исходя из поставленных задач; проведен анализ полученных результатов; сформированы общие выводы и предложены рекомендации к дальнейшему использованию и реализации полученных результатов. Принято участие в апробации результатов исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 170 наименований. Работа изложена на 193 страницах, включает 59 рисунков и 31 таблицу.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Изделия из гипса (гипсокартон, блоки, штукатурка и др.) широко востребованы на рынке строительных материалов, что обусловлено простотой их изготовления, а также хорошими физико-механическими свойствами (огнестойкость, низкая звуко- и теплопроводность, легкий вес и др.) [1–8]. Также необходимо отметить, что производство гипсовых вяжущих, в сравнении с портландцементом, осуществляется при более низких энергетических затратах и не сопровождается выбросами вредных примесей и CO_2 в окружающую среду [3-4, 9].

В основном для производства гипсовых вяжущих используется природный гипсовый камень, однако в странах, где месторождения природного гипса ограничены, в качестве альтернативного источника для производства гипсовых вяжущих используются гипсосодержащие отходы различных промышленных предприятий, такие как: фосфогипс, цитрогипс, FGD-гипс, отходы керамических производств и пр. [10–16 и др.].

Фосфогипс (ФГ) является одним из наиболее крупнотоннажных отходов производства ортофосфорной кислоты и фосфатных удобрений из фосфатной породы – ежегодно в мире образуется порядка 300 млн т данного отхода, при этом только 14 % утилизируется, остальные объемы либо складировются, либо сбрасываются в водоемы, нанося ущерб окружающей среде [10, 11, 17–23].

Несмотря на то, что фосфогипс по минеральному составу представляет собой дигидрат сульфат кальция и может рассматриваться в качестве альтернативы природному гипсовому камню, широкомасштабность его переработки сдерживается невозможностью получения с помощью традиционных режимов и оборудования качественных гипсовых вяжущих и, как следствие, изделий на их основе. Это обусловлено особенностями данного сырья: непостоянством вещественного состава, дисперсностью, повышенной влажностью, которые предопределяются генезисом исходного сырья (фосфатной породы) и способом производства ортофосфорной кислоты [10, 23].

Добыча и переработка фосфатов осуществляется во многих странах [23–27]. Наиболее крупными производителями являются Китай, Марокко и США, Россия занимает четвертое место (таблица 1). Согласно прогнозам, мировые мощности по производству фосфатов с точки зрения содержания P_2O_5 к 2027 году увеличатся до 69,1 млн т по сравнению с 63,6 млн т в 2023 году. В Бразилии, Казахстане, Мексике, Марокко и России продолжается расширение мощностей по производству фосфоритной руды, которое, как ожидается, будет завершено к 2026 году [27].

Таблица 1.1 – Добыча фосфатов в мире (млн т) по годам

№ п.п.	Страна*	2020 г.	2021 г.	2022 г.	2023 г.	2024 г.
1	Китай	90,000	90,000	85,000	105,000	110,000
2	Марокко и Западная Сахара	37,000	38,100	40,000	33,000	30,000
3	США	24,000	21,600	21,000	19,600	20,000
4	Россия	13,000	14,000	13,000	13,000	14,000
5	Иордания	9,200	10,000	10,000	11,500	12,000
6	Саудовская Аравия	6,500	9,200	9,000	9,900	9,500
7	Бразилия	5,500	6,000	5,500	5,820	5,300
8	Египет	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
9	Перу	4,000	4,200	4,200	4,700	5,000
10	Тунис	4,000	3,730	4,000	3,600	3,300
11	Сенегал	3,500	2,430	3,000	2,400	2,500
12	Израиль	2,800	2,100	2,600	2,310	2,300
13	Австралия	2,700	2,500	2,500	2,500	2,500
14	Вьетнам	4,700	4,500	4,500	2,500	2,600
15	Южная Африка	2,100	2,130	1,600	1,720	2,200
16	Сирия	–	–	–	0,800	2,000
17	Алжир	1,300	1,400	1,800	2,000	2,000
18	Того	0,800	1,000	1,500	1,610	1,500
19	Казахстан	1,500	1,500	1,500	1,500	1,700
20	Индия	1,500	1,400	1,400	1,800	1,600
21	Финляндия	1,000	0,900	1,000	0,906	0,900
22	Узбекистан	0,900	0,900	0,900	0,800	0,900
23	Турция	0,600	0,900	0,800	0,960	0,800
24	Мексика	0,600	0,488	0,450	0,439	0,360
25	Другие страны	1,000	1,950	1,600	0,730	0,770

*Страны выставлены в порядке убывания объема добычи фосфатной породы по данным за 2024 г.

Одним из наиболее перспективных направлений, которое может позволить утилизировать ФГ в больших объемах, является производство одно- и многокомпонентных гипсовых вяжущих и изделий на их основе [28, 29].

1.1 Однокомпонентные вяжущие на основе фосфогипса

1.1.1 Гипсовые вяжущие α -модификации

Анализ литературных источников показал, что производство высокопрочного гипсового вяжущего α -модификации осуществляется путем *синтеза в солевых растворах* (Na_2SO_4 , CaCl_2 , H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) при температурах от 80 до 98 °С, для ускорения и обеспечения синтеза кристаллов необходимой морфологии используются различные модификаторы (малеиновая кислота, L-аспарагиновая кислота, цитрат натрия, сукцинат натрия) [30–38]. Сущность процесса состоит в следующем: раствор солей и модификатора предварительно нагревается на паровой бане, после чего к нему добавляется заданное количество фосфогипса и температура суспензии доводится до заданного значения (80–98 °С), после чего осуществляется перемешивание суспензии с заданной скоростью, протекает реакция дегидратации, далее с определенными временными промежутками осуществляется отбор суспензии и фильтрация. Полученный осадок трижды промывается кипящей водой и обрабатывается чистым этанолом, после чего отправляется на сушку в шкаф.

Вяжущее, полученное данным способом, имеет предел прочности на изгиб 1,5–10,7 МПа и предел прочности при сжатии 6–38,3 МПа. Помимо использования модификаторов, повысить качество конечного продукта позволяет предварительное удаление из фосфогипса примесей различными методами [30, 34].

Не смотря на высокие физико-механические характеристики получаемого данным способом вяжущего, к его недостаткам нужно отнести потребность в большом количестве химических реагентов и, как следствие, образование вторичных отходов, необходимость в специальном оборудовании, а также жесткий контроль на всех стадиях процесса, что делает его крайне сложным для исполнения в условиях реального производства. Также необходимо отметить, что данный способ синтеза рассматривается только в Китае.

В качестве способа получения высокопрочного вяжущего α -модификации из фосфогипса, рассматривается также синтез при повышенном атмосферном

давлении и температуре (*автоклавная обработка*) [39–44]. В частности, в работе [39] из фосфогипса, взятого с Воскресенского завода минеральных удобрений (г. Воскресенск, Россия) было получено вяжущее с пределом прочности при сжатии 12 МПа, при этом использование пластификатора СЗ в количестве 0,5–1% позволило повысить его прочность до 17,6–21 МПа. Использование различного рода модификаторов (тарترات калия-натрия, янтарной кислоты, сульфата калия, сульфата алюминия, сукцинат натрия, цитрата калия) [43, 44], оказывающих положительное влияние на морфологию кристаллов при синтезе в автоклавах, позволяет получить вяжущее с пределом прочности на изгиб более 4,5 МПа и при сжатии – более 30 МПа [43].

Исследования, направленные на изучение возможности получения α -полугидрата из фосфогипса при повышенном атмосферном давлении и температуре проводились только российскими, белорусскими и китайскими учёными. Количество данных исследований крайне ограничено, что, вероятнее всего, связано с высокими энергетическими затратами, длительностью процесса и необходимостью приобретения и обслуживания автоклавов.

Также синтез α -полугидрата возможен *гидротермальным методом*, суть которого заключалась в том, что в очищенный от примесей путем промывки и просеянный фосфогипс (завода по производству удобрений в г. Цзиюань провинции Хэнань, Китай) в массовом соотношении 1:5 добавляли в деионизированную воду и хорошо перемешивали. Синтез α -полугидрата протекал при скорости перемешивания 300 об/мин и температуре реакции 130 °С в течении 4 часов. После завершения реакции продукт извлекали и подвергали механическому обезвоживанию, а затем вымачивали в спирте для прекращения его гидратации. Далее осуществлялась сушка α -полугидрата в сушильном шкафу при 50 ± 5 °С. Полученное вяжущее отличалось низкими значениями прочности при сжатии, однако использование модификатора – янтарной кислоты (концентрация 4 мМ) позволило повысить данный показатель до 27,4 МПа [45].

1.1.2 Гипсовые вяжущие β -модификации

Обжиг при температуре до 120–200 °С является основным способом получения гипсовых вяжущих β -модификации, которое отличается повышенной водопотребностью и, как следствие, невысокой прочностью 8–10 МПа. Использование различных пластификаторов позволяет снизить количество воды затворения и повысить прочность до 29 МПа [46–55]. Также зачастую требуется использование добавок, регулирующих (замедляющих) сроки схватывания. Повысить качество конечного продукта возможно с помощью предварительной промывки фосфогипса и его помола после обжига или предварительного прессования при повышенных давлениях.

В отличие от метода солевых растворов, который изучался только в Китае, обжиг, как способ получения вяжущих из фосфогипса, имеет более широкую географию изучения по странам (Россия, Беларусь, Китай, Бразилия, Литва, США).

1.1.3 Ангидритовые вяжущие

К ангидритовым вяжущим веществам относится собственно ангидритовое вяжущее (или цемент) и высокообжиговый гипс (эстрих-гипс). Данный вид вяжущего является гидравлическим и набирает прочность в течении 28 суток. Ангидритовый цемент получают путем помола с активаторами твердения природного ангидрита или обожжённого при температуре 600–700 °С дигидрата. Эстрих-гипс – путем обжига при температуре 800–1000 °С дигидрата и его последующего помола, при этом активатор твердения (СаО) в количестве 2–3 % образуется в процессе обжига при разложении сульфата и карбоната кальция [56]. Анализ литературных источников показал, что понятие «эстрих-гипс» в зарубежной литературе отсутствует, а в отечественной используется крайне редко, зачастую вяжущие, полученные из дигидрата сульфата кальция путем обжига при температуре более 500 °С, называются ангидритовыми.

Ангидритовое вяжущее из фосфогипса в основном получают путем *обжига* при температуре 500–1100 °С. Предел прочности при сжатии такого вяжущего лежит в широких пределах от 9,5 до 55 МПа [57–65]. Существенному повышению прочности вяжущего способствует использование различных модификаторов и механоактивации [57], также положительное влияние на качество конечного продукта оказывает предварительная очистка ФГ от примесей.

Помимо обжига, ангидритовые вяжущие можно получить в *автоклавах* при определенных режимах. В исследовании [41] авторами было установлено, что обработка фосфогипса (г. Сянфань, провинции Хубэй, Китай) при температуре 180 °С и давлении пара 0,80 МПа в течении 8 часов способствует образованию ангидрита.

На базе Белгородского государственного технологического университета им В.Г. Шухова разработана технология получения ангидритового вяжущего путем обработки фосфогипса (г. Гебес, Тунис) *серной кислотой* с последующей нейтрализацией ее СаО. Авторы отмечают, что в зависимости от условий, получаемое вяжущее может быть многофазным и состоять не только из ангидрита, но и полугидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 - 6,3-100 \%$; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - 0-21,1 \%$). Предел прочности при сжатии, полученного таким способом вяжущего, составляет 6–10 МПа, на изгиб – 1,5–2,5 МПа [66].

1.2 Многокомпонентные вяжущие на основе фосфогипса

1.2.1 Щелочеактивированные вяжущие

Щелочеактивированные вяжущие в настоящее время рассматриваются как альтернатива портландцементу, их использование обеспечивает определенное решение экологических проблем рационального природопользования и энергосбережения. Производство данного вида вяжущих осуществляют путем щелочной активации алюмосиликатного сырья природного и техногенного происхождения высокощелочными растворами гидроксидов, силикатов или карбонатов. К щелочеактивированным вяжущим также относятся геополимеры,

которые получают из природного метаксаолина или летучей золы с низким содержанием кальция [67].

Анализ литературных источников показал, что использование ФГ в составе щелочеактивированных вяжущих позволяет получить композиты с прочностью на сжатие в возрасте 28 суток от 30 до 79 МПа [68–76]. Также необходимо отметить, что помимо использования ФГ в естественном состоянии (дигидрата сульфата кальция) [68–76], рассматривалось получение геополимеров с ФГ в форме β -полуhydrата, в данном случае для регулирования сроков схватывания использовался замедлитель – лимонная кислота [76].

Фосфогипс в щелочеактивированных вяжущих выступает в качестве источника щелочи. В качестве положительных эффектов использования в составе щелочеактивированных вяжущих ФГ авторы выделяют:

- снижение аутогенной усадки и усадки при высыхании за счет эттрингита, образующегося в системе;
- снижение пористости и повышение плотности;
- формирование более однородной структуры композита;
- увеличение степени полимеризации продуктов C–S(A)–H;
- замедление периода ускорения процесса гидратации;
- сокращение сроков схватывания.

1.2.2 Композиционные вяжущие

Многочисленные исследования показали, что основными проблемами β -полуhydrата фосфогипса являются: низкая прочность и водостойкость, обусловленные их повышенной водопотребностью. Одним из путей устранения этих недостатков является создание композиционных вяжущих (КВ), которые представляют собой системы, получаемые путем смешения в определенных процентных соотношениях тонкодисперсных минеральных компонентов (фосфогипса, золы, шлака, цемента, опоки, трепел и т.д.), а также, при

необходимости, различных химических модификаторов, регулирующих водопотребность и сроки схватывания КВ [77–85].

В зависимости от вида, количества компонентов и условий твердения прочность на сжатие получаемого композита в возрасте 28 суток составляет от 2 до 72 МПа, коэффициент размягчения до 0,85 [85–96].

Фосфогипс в составе композиционных вяжущих вводится как в виде дигидрата, так и в виде β -полуhydrата. Во втором случае, для регулирования водопотребности и сроков схватывания, использовались суперпластификаторы и замедлители схватывания [85–87, 89]. Содержание ФГ в составе композиционных вяжущих варьируется в широких пределах от 10 до 87,5 %.

Данный вид вяжущих имеет гидратационный тип твердения, поэтому физико-механические характеристики композитов фиксируются через 2 ч, 3 сут, 7 сут и 28 сут. Авторами [88] также было установлено, что композиционные вяжущие, состоящие из фосфогипса, золы-уноса, портландцемента и суперпластификатора на основе поликарбоксилатного эфира, продолжают набирать прочность после 28 суток и к 90 суткам их прочность возрастает в 1,2–1,5 раза, а к 180 суткам – 1,3–2 раза. В работе [96] известково-зольное вяжущее, содержащее в своем составе 8 % β -полуhydrата фосфогипса, продолжает набирать прочность после 28 суток твердения, в данном исследовании также выявлено положительное влияние твердения композита в условиях повышенной влажности 90 % и температуре 45 °С.

В зарубежной литературе отдельно выделяют суперсульфатированный/суперсульфатный цемент (ССЦ) (Supersulfated/Super sulfate cement (SSC)), который, исходя из его состава, также можно отнести к композиционным вяжущим, твердеющим после затворения водой. ССЦ является разновидностью экологически чистого цемента и представляет собой необожженное вяжущее с низким содержанием портландцементного клинкера или без него. Обычно ССЦ состоит из 75–85 % измельченного доменного гранулированного шлака, 10–20 % сульфатного компонента (дигидрат гипса, фосфогипса др.) и 1–5 % щелочного активатора (цементный клинкер, гидроксид

кальция, известь и др.). Данный вид цемента, помимо экологичности, отличается высокими физико-механическими характеристиками (особенно на позднем сроке), низким тепловыделением при гидратации, а бетон на ССЦ характеризуется отличной стойкостью к воздействию щелочей сульфатов [98].

Анализ литературных источников показал, что прочность на сжатие ССЦ с фосфогипсом в возрасте 28 суток составляет 40–50 МПа, 90 суток – 55–60 МПа, обжиг и обработка ФГ раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ оказывает положительное влияние на свойства (пористость, плотность, прочность) конечного продукта, что обусловлено нейтрализацией вредных примесей, находящихся в составе ФГ [99–103].

Кроме перечисленных выше достоинств ССЦ, характерных для вяжущих на природном гипсе, ССЦ с ФГ отличается более высокой стойкостью к проникновению ионов хлорида по сравнению с бетонами на портландцементе. Однако высокий коэффициент карбонизации ограничивает их использование в промышленных условиях (с высоким содержанием CO_2) [103].

Российским аналогом суперсульфатированных цементов является сульфатно-шлаковый цемент. Состав и технология нового вида цемента была предложена П.П. Будниковым, именно он в 1928 году установил возможность активации доменных гранулированных шлаков серноокислым кальцием при условии наличия щелочной среды и предложил состав безклинкерного шлакового цемента, который состоял из шлака (85–90 %), ангидрита (5–8 %) и обожженного доломита (5–8 %). Позже он предложил состав гипсового шлакового цемента (сульфатно-шлаковый цемент), состоящего из 75–85 % шлака, 10–15 % двухводного гипса или ангидрита, до 2 % оксида кальция или 5% портландцементного клинкера [104].

Анализ литературных источников показал довольно ограниченное число работ, направленных на разработку и исследования сульфатно-шлаковых вяжущих и, в частности, с использованием в качестве сульфатного компонента фосфогипса, в РФ в настоящее время. На платформе научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU, по запросу «сульфатно-шлаковые вяжущие» было найдено незначительное количество научных публикаций и авторефератов диссертаций,

авторами которых являются сотрудники в основном трех ВУЗов РФ: Уфимского государственного нефтяного технического университета, Петербургского государственного университета путей сообщения Императора Александра I и Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, направленных на изучение возможности использования фосфогипса в качестве компонента ССЦ [11, 104–109]. Фосфогипс, который использовался в данных работах [11, 104–109] был взят из одного источника – Мелеузовского АО «Минудобрения» (ФГ) (г. Мелеуз, Республика Башкортостан).

Таким образом, фосфогипс может использоваться для широкой номенклатуры одно- и многокомпонентных вяжущих (Рисунок 1.1), прочность которых варьируется в широких пределах от 3 до 80 МПа.



Рисунок 1.1 – Одно- и многокомпонентные вяжущие с использованием фосфогипса

Из приведенной номенклатуры вяжущих, изготовленных с использованием фосфогипса, наименее изученными в РФ являются суперсульфатированные цементы/сульфатно-шлаковые вяжущие. В рамках взятого курса на всестороннее ресурсосбережение и снижение выбросов CO_2 , данный вид вяжущего имеет большие перспективы, так как он на 80–100 % может состоять из отходов, при этом физико-механические характеристики ССЦ не уступают портландцементу, а выбросы CO_2 и энергозатраты, связанные с производством, значительно ниже.

1.3 Сульфатно-шлаковые вяжущие

Как уже отмечалось ранее, в России технология и состав сульфатно-шлакового вяжущего были предложены П.П. Будниковым в 1928 году, однако европейский аналог данного вида вяжущего – суперсульфатированный цемент, появился значительно раньше. Первый патент на данный вид вяжущего был получен в 1909 году в Германии Гансом Кюлем (Hans Kühl), именно он впервые обнаружил возможность активации молотого доменного гранулированного шлака сульфатами кальция [110]. На тот момент основным требованием, предъявляемым к шлакам, пригодным для производства данного вида вяжущего, являлся их химический состав – шлаки должны были быть основными (т.е. с высоким содержанием $\text{CaO}+\text{MgO}$), при этом содержание оксида алюминия должно было быть в пределах 14–15 % [111]. При таком химическом составе шлаков обеспечивались высокие механические характеристики СШВ. Обладая сопоставимой прочностью камня, по сравнению с обычным портландцементом, ССЦ отличается повышенной сульфатостойкостью и низкой теплотой гидратации [111, 112].

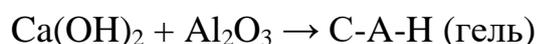
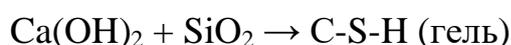
После Второй мировой войны, из-за нехватки портландцемента, суперсульфатированный цемент получил широкое распространение в Германии и Великобритании, на него был разработан стандарт, однако после изменения технологии производства чугуна, которое привело к снижению содержания оксида алюминия ниже допустимых значений, стандарт на СШВ был отменен и на смену данному виду цемента пришел шлакопортландцемент [111].

В настоящее время, в условиях повышенного внимания к экологическим аспектам и вопросам рационального природопользования, суперсульфатированные цементы¹ вновь привлекли внимание европейской научной общественности. На ССЦ разработан актуальный стандарт [113], в России стандарт на данный вид вяжущего отсутствует, и, как отмечалось ранее, объем исследований крайне ограничен.

¹ Для удобства восприятия материала и во избежание путаницы далее в работе используется понятие, введенное П.П. Будниковым – сульфатно-шлаковые вяжущие (СШВ).

1.3.1 Особенности механизма твердения сульфатно-шлаковых вяжущих

Твердение и набор прочности данного вида вяжущих происходит в значительной степени за счет целенаправленного образования этtringита. После затворения СШВ водой на первой стадии начинает происходить растворение сульфатного и клинкерного (щелочного) компонентов с образованием ионов OH^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , а также незначительного количества Al^{3+} , Si^{4+} и т. д., после чего образуется небольшое количество геля гидросиликата кальция (С-S-H) и геля гидроалюмината кальция (С-A-H):



Гель гидроалюмината кальция дополнительно может реагировать с ионами SO_4^{2-} с образованием этtringита (AFt ; $\text{C}_3\text{F} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$):



Графическое изображение процесса гидратации СШВ представлено на рисунке 1.2.

В случае большого содержания ионов SO_4^{2-} в системе, этtringит может образоваться при взаимодействии сульфат ионов, алюминатной фазой шлака и гидроксидом кальция (СН):



Объем образовавшегося в системе этtringита будет зависит от ряда факторов: рН в поровом пространстве раствора, содержания Al_2O_3 в шлаке, условий твердения (температура, влажность), типа и содержания щелочного активатора и др.

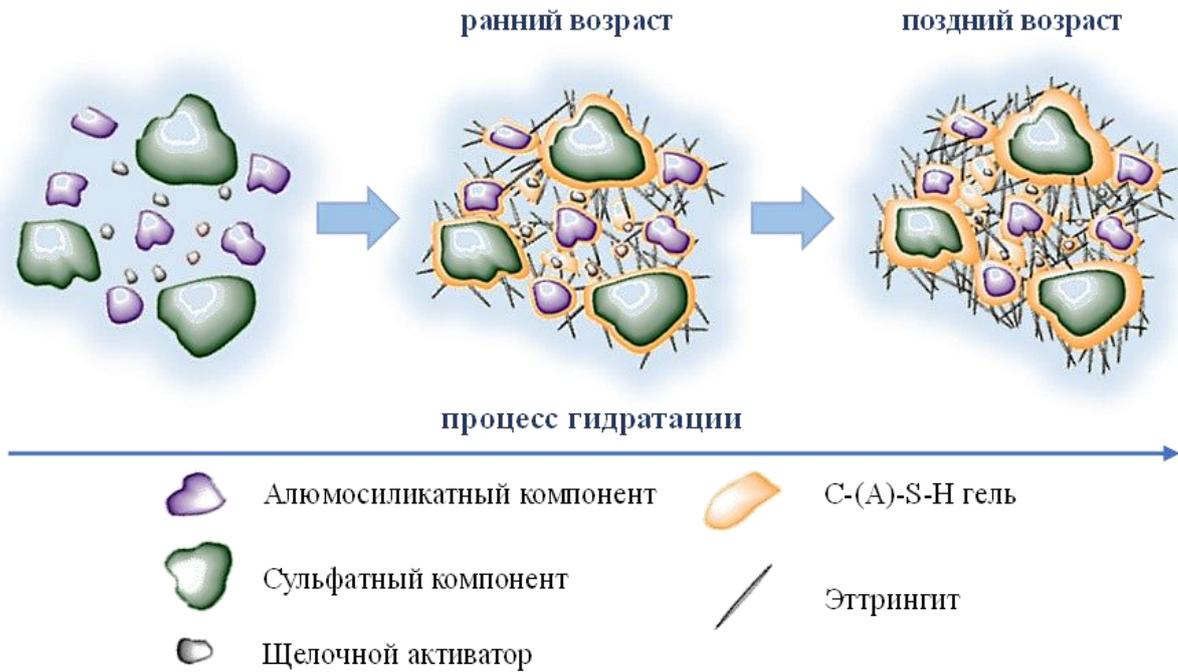


Рисунок 1.2 – Процесс гидратации сульфатно-шлаковых вяжущих

Для растворения шлака необходимо создать определённую щелочность среды. Определяющим фактором, который будет оказывать влияние на образование этtringита и, как следствие, раннюю прочность СШВ, является рН раствора. При высоком рН содержание сульфат ионов в системе будет относительно низким, что будет способствовать образованию большого количества фаз C-S-H и C-A-H с последующим образованием моносульфата алюмината кальция (AFm; $C_3F \cdot C\bar{S} \cdot 12H$):



При низком рН разложение шлака будет замедленным и, как следствие, образование этtringита будет протекать очень медленно, что отрицательно скажется на прочности СШВ.

рН, который обеспечивает оптимальное протекание процессов твердения СШВ лежит в пределах 10,8 до 12,5 [98].

Еще одним определяющим фактором, напрямую влияющим на скорость образования и количество этtringита в системе твердеющего СШВ, как уже отмечалось ранее, является содержание Al_2O_3 в шлаке. Начальная скорость растворения шлака, кроме рН среды, имеет прямую зависимость от количества

оксида алюминия в его составе. У СШВ, изготовленного с использованием низкоалюминатного шлака, образуется меньшее количество этtringита, что отрицательно сказывается на его прочности. Рекомендованное минимальное значение содержания оксида алюминия в шлаке должно составлять не менее 13 % [98, 111–113].

Известно множество попыток оценить шлаки с помощью различных модулей [112], которые определяли исходя из количества оксидов, входящих в состав шлака. При оценке степени пригодности шлака для производства сульфатно-шлакового вяжущего наиболее широко используется соотношение суммы оксидов кальция, магния и алюминия к оксиду кремния: $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$, которое должно быть не менее 1.

Условия твердения СШВ также оказывают значительное влияние на свойства получаемого камня. В первую очередь это обусловлено влиянием температуры и влажности на стабильность этtringита. В раннем возрасте этtringит стабилен при температуре равной 25 °С и влажности 11–100 %. При повышении температуры до 50–70 °С он становится нестабильным и, при карбонизации под воздействием CO_2 , может переходить в моносulfат [98]. При снижении относительной влажности прочность СШВ падает. Также были проведены исследования по определению влияния типа воды (водопроводная, морская) на твердения СШВ. Авторы [114] отмечают, что на ранних сроках (3–7 суток) тип воды не оказывает влияние на прочность, негативное влияние морской воды начинает проявляться на более поздних сроках твердения (90 суток).

Большое влияние на гидратацию СШВ оказывает тип и количество сульфатного компонента. Низкое содержание сульфата кальция (менее 10 %) и, как следствие, сульфат ионов может привести к образованию моносulfата алюминия, в то же время при чрезмерном содержании – происходит пересыщение системы этtringитом, который выпадая в осадок покрывает поверхность частиц шлака. Также повышенное содержание этtringита в системе может привести к растрескиванию и снизить прочность конечного продукта.

Новообразования сульфатно-шлакового вяжущего в первые часы гидратации представлены в основном крупными кристаллами этtringита, которые

обеспечивают начало схватывания и отвечают за раннюю прочность системы. Далее между зернами этtringита на поверхности зерен шлака начинают формироваться волокнистые или пластинчатые фазы CSH. Этtringит отвечает за прирост прочности системы в ранние сроки, в то время как CSH-фазы отвечают за набор прочности системы во все сроки твердения. Рост новообразований способствует постепенному уплотнению системы за счет прорастания AFt в CSH и заполнения им порового пространства [98, 111].

Многие исследователи отмечают, что ввиду особенностей структурообразования, цементный камень из СШВ, по сравнению с обычным портландцементным, отличается большими значениями общей пористости и, в частности, повышенным содержанием гелевых пор, однако меньшим содержанием капиллярных пор среднего размера (50–100 нм). Это предопределяет его меньшую проницаемость и большую стойкость в агрессивных средах по сравнению с обычным портландцементом [98].

1.3.2 Сырьевые материалы для производства сульфатно-шлакового вяжущего

Алюмосиликатный компонент. Как уже отмечалось ранее, основным компонентом сульфатно-шлакового вяжущего является шлак, его доля в смеси составляет до 85 % по массе. Чаще всего для производства СШВ используется доменный гранулированный шлак (ДГШ) [108, 115–134]. При этом большое значение имеет химический состав шлака, который оказывает значительное влияние на прочностные характеристики конечного продукта. Так СШВ на основе шлака с высоким содержанием Al_2O_3 и CaO отличается быстрой реакционной способностью и более высокими показателями прочности на сжатие [111].

В настоящее время рассматривается возможность частичной или полной замены ДГШ на другие виды шлаков, такие как: фосфатный шлак [129], кислородно-конвертерный шлак [130], ферроникелевый шлак [129]. В работе [131] 5 % ДГШ заменяется на кварцевый порошок, а в работе [134] рассматривается

возможность замены до 20 % ДГШ метаксаолином. И, если кварцевый порошок выступает как инертный компонент, то метаксаолин участвует в процессах гидратации и при замене им 5 % низкоглиноземистого шлака оказывает положительное влияние на физико-механические характеристики СШВ. Авторы [134] отмечают, что оксид алюминия, входящий в состав метаксаолина, вступает в реакцию с сульфатом кальция с образованием эттрингита, что способствует уплотнению цементной матрицы и увеличению прочности на сжатие с 23 до 44 МПа.

Также в ряде работ в качестве алюмосиликатного сырья рассматривается вулканическая пемза [134, 135].

Необходимо отметить, что СШВ на основе высокоглиноземистого доменного гранулированного шлака отличаются наибольшими показателями предела прочности при сжатии, однако частичная или полная его замена на другие виды сырья позволит существенно расширить сырьевую базу для производства сульфатно-шлакового вяжущего, снизить его себестоимость, энергоемкость и логистические расходы.

Помимо химического состава, большое влияние на свойства СШВ оказывает дисперсность алюмосиликатного компонента. Рост удельной поверхности алюмосиликатного компонента повышает его реакционную способность, что положительно отражается на прочности СШВ как на ранних, так и на поздних сроках твердения [134].

Сульфатный компонент. В основном для производства СШВ сульфатный компонент используется в виде дигидрата сульфата кальция, ангидрита и реже в виде полугидрата. Если изначально использовалось природное гипсосодержащее сырье [114–118, 131, 132], то сейчас все больше исследований направлено на поиск возможности использования в качестве источника сульфата кальция гипсосодержащие отходы промышленности [11, 99, 100, 102, 103, 105–109, 119–139], в частности фосфогипса [11, 99, 100, 102, 103, 105–109, 119–130] – как одного из самых крупнотоннажных в мире. При этом рассматривалось использование фосфогипса как в форме дигидрата сульфата кальция [99, 108,

119–122, 124, 125], так и в формах полугидрата [99, 123, 129, 133] и ангидрита [99, 100, 102, 103, 129].

Так в исследовании [99] авторы показали, что СШВ, полученный с использованием термообработанного фосфогипса, имеет более высокие физико-механические характеристики по отношению к СШВ, изготовленному с использованием дигидрата. При этом температура и длительность термообработки также отражается на свойствах СШВ. Наилучшие показатели прочности на ранней (3 суток – 20,3 МПа) и поздней стадиях (90 суток – 53,9 МПа) были достигнуты при использовании ФГ, термообработанного при температуре 600 °С в течении 2 часов. Наиболее коротким началом (55 мин) и концом (325 мин) схватывания обладал СШВ, полученный при использовании ФГ, термообработанного при температуре 350 °С в течении 2 часов.

В качестве положительного момента использования полугидрата, кроме более коротких сроков схватывания, можно отметить ощутимо меньшие энергетические затраты на его получение путем обжига в сравнении с ангидритом.

Также отмечается, что использование фосфогипса способствует образованию этtringита на более поздних сроках твердения, что при его оптимальном содержании обеспечивает формирование более плотной структуры композита по отношению к СШВ, изготовленному с использованием природного гипсового сырья [98]. Однако необходимо отметить, что фосфогипс, являясь отходом производства, отличается не только непостоянным химическим составом, но и содержит большое количество примесей, которые могут существенно влиять на процесс гидратации СШВ. Так в ряде исследований было установлено, что растворимый фосфор может налипать на поверхность частиц СШВ, тем самым замедляя его гидратацию [98].

При обжиге фосфогипса вредные примеси удаляются и использование его в виде ангидрита и полугидрата не отражается на процессе гидратации. В то же время использование ФГ в виде дигидрата будет требовать дополнительных исследований по установлению влияния примесей на процессы гидратации СШВ и разработки мероприятий по нейтрализации их негативного влияния. Например,

в работе [102] показано, что нейтрализация ФГ 4-% раствором извести положительно сказывается на физико-механических характеристиках СШВ, а также способствует ускорению начала гидратации.

Щелочной активатор. Основным активатором, который используется для производства СШВ является портландцементный клинкер [99, 100, 102, 103, 115, 116, 120–122] или товарный портландцемент [117, 119, 127, 129–132, 134, 135]. Также известны исследования по применению негашеной [40, 41] и гашеной извести [123, 126] и ее мелких остатков [105, 108, 109], а также клинкера высокобелитового сульфоалюминатного цемента [118]. Кроме того, в качестве щелочного активатора рассматривались некоторые техногенные продукты, содержащие в своем составе большое количество СаО, такие как: твердые остатки содового производства [105, 108, 109], стальной шлак [124, 125, 135] и карбидный шлак [133], а также красный шлак (твёрдые отходы процесса Байера, промышленного процесса обработки боксита для поставки оксида алюминия как сырья для электролиза алюминия) в сочетании с гидроксидом кальция [126].

Как уже отмечалось ранее, большое значение имеет количество щелочного активатора в системе. В частности, его чрезмерное количество может привести к растрескиванию цементного камня за счет интенсивного образования этtringита. При использовании низкоактивных шлаков, для интенсификации процессов гидратации, рекомендуется применять более сильные активаторы, поскольку они повышают рН порового раствора и таким образом способствуют его более активному растворению.

На основе собранной информации о составах СШВ, была сформирована сводная таблица 1.2. Анализ приведённых в ней результатов позволяет сделать вывод, что наиболее часто в качестве алюмосиликатного сырья рассматривается доменный гранулированный шлак, в качестве сульфатного компонента – фосфогипс различных модификаций, а в качестве щелочного активатора – портландцементный клинкер.

Таблица 1.2 – Вещественный состав известных СШВ

Содержание (% масс) и вид алюмосиликатного компонента	Содержание (% масс) и вид сульфатного компонента	Содержание (% масс) и вид щелочного компонента	Содержание (% от массы основных компонентов) и вид добавки	Источник
79–84,5 % доменный гранулированный шлак	15 % природный гипс	0,5; 1; 3; 5 % портландцементный клинкер	1% по массе нанокремнезем, поликарбоксилатный суперпластификатор	[115]
82; 84 % доменный гранулированный шлак	15 % природный гипс	1; 3 % портландцементный клинкер	1; 3% по массе нанокремнезем, суперсульфатированный нафталин	[116]
85 % доменный гранулированный шлак	10 % ангидрит, полученный обжигом природного гипса	5 % портландцемент	–	[117]
80 % доменный гранулированный шлак	15 % природный ангидрит	5 % клинкер высокобелитного сульфоалюминатного цемента	–	[118]
50 % доменный гранулированный шлак	46 % фосфогипс (дигидрат)	4 % портландцемент	–	[119]
80 % доменный гранулированный шлак	15% фосфогипс (дигидрат)	5 % портландцементный клинкер	–	[120]
80 % доменный гранулированный шлак	20% фосфогипс (дигидрат)	5 % (от основной массы) цементная пыль	–	[105], [108]
		5 % (от основной массы) мелкие остатки гашения извести		
		10 % (от основной массы) твердые остатки содового производства		
82 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (дигидрат, нейтрализованный известью)	3 % портландцементный клинкер	–	[121]
80 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (полугидрат)	5 % портландцементный клинкер	–	[122]
80 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (дигидрат, полугидрат, ангидрит)	5 % портландцементный клинкер	–	[99]

Содержание (% масс) и вид алюмосиликатного компонента	Содержание (% масс) и вид сульфатного компонента	Содержание (% масс) и вид щелочного компонента	Содержание (% от массы основных компонентов) и вид добавки	Источник
81 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (ангидрит, нейтрализованный известью дигидрат)	3 % портландцементный клинкер	1 % алюминатный цемент	[102]
85 % доменный гранулированный шлак	10 % фосфогипс (ангидрит)	5 % портландцементный клинкер	–	[114]
85 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (ангидрит)	8 % от массы портландцементный клинкер	–	[100], [103]
70–95 % доменный гранулированный шлак	0–25 % фосфогипс (полугидрат)	5; 10 % гашеная известь	–	[123]
42,5–50 % доменный гранулированный шлак	45 % фосфогипс (дигидрат)	7,5–15 % стальной шлак 5 % портландцементный	–	[124]
45 % доменный гранулированный шлак	45 % фосфогипс (дигидрат)	10 % стальной шлак	1; 3; 5; 7; 9 % затравки этtringита	[125]
68,5 % доменный гранулированный шлак	20 % десульфуризационный гипс (дигидрат)	10 % красный шлам 1,5 % гидроксид кальция	синтезированные методом спекания монокальциевые силикаты	[126]
75 % доменный гранулированный шлак	20 % десульфуризационный гипс (полугидрат)	5 % портландцемент	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1% глюконата натрия, тартрата натрия, цитрата натрия, лактата натрия	[127]
75 % доменный гранулированный шлак	20 % десульфуризационный гипс (полугидрат)	5 % портландцемент	1; 2 % лактата натрия	[128]
75 % доменный гранулированный шлак	15 % фосфогипс (ангидрит, полугидрат)	10 % портландцемент	замедлители схватывания 0,1 % бура 0,2 % винная кислота	[129]
65 % доменный гранулированный шлак + 10 % фосфатный шлак				
60; 70 % доменный гранулированный шлак 10; 20 % кислородно-конвертерный шлак	20 % десульфуризационный гипс	0,5–3 % (от основной массы) портландцемент	–	[130]
77; 78; 79; 80 % доменный гранулированный шлак 5 % кварцевый порошок	10 % природный гипс	5 % портландцемент	0; 1; 2; 3 % нанокремнезем, нафталиновый суперплатификатор	[131]
60–80 % доменный гранулированный шлак 0–20 % метаксаолин	15 % ангидрит, полученный обжигом природного гипса	5 % портландцемент	–	[132]

Содержание (% масс) и вид алюмосиликатного компонента	Содержание (% масс) и вид сульфатного компонента	Содержание (% масс) и вид щелочного компонента	Содержание (% от массы основных компонентов) и вид добавки	Источник
67,5; 77,5 % ферроникелевый шлак	15; 25 % Фосфогипс (полугидрат)	7,5 % карбидный шлак	–	[133]
70, 75 % вулканическая пемза	5, 10 % ангидрит (как побочный продукт производства плавиковой кислоты)	20 % негашеная известь	–	[134]
		20 % портландцемент		
65 % вулканическая пемза	15 % ангидрит (как побочный продукт производства плавиковой кислоты)	20 % негашеная известь	–	[135]

1.3.3 Свойства сульфатно-шлакового вяжущего

Скорость гидратации и теплота выделения. Согласно требованиям стандарта EN 15743 [113] начало гидратации должно составлять более 75, 60 и 45 мин для классов прочности 32,5 Н, 42,5 Н и 52,5 Н соответственно. Зачастую начало схватывания СШВ значительно длиннее, чем у портландцемента и, согласно исследованиям, составляет от 1 до 10 часов [98, 114, 122].

Так же, как и у портландцемента, процесс гидратации сульфатно-шлакового вяжущего состоит из пяти периодов [98, 140]:

I – преиндукционный – характеризуется растворением алюминатов и сульфатов из состава СШВ в воде и ростом теплоты гидратации в данный период (2–3 ч);

II – индукционный – характеризуется формированием на поверхности шлака гидратной пленки из новообразований, снижением растворимости алюминатов из-за присутствия сульфатов, и, как следствие, резкого снижения тепловыделения (18–21 ч);

III – период ускоренного твердения – характеризуется ростом щелочности системы и разрушением поверхности шлака под действием OH^- , вследствие чего образуется большое количество активных SiO_2 и Al_2O_3 и, как следствие, ионов Al^{3+}

и Si^+ , что в свою очередь приводит к образованию геля CSH и CАН, и под действием SO_4^{2-} – этtringита (9–11 ч);

IV – период замедления – характеризуется ростом продуктов гидратации и уплотнением структуры, при этом интенсивность гидратационного тепловыделения снижается (20–23 ч);

V – период стабилизации – характеризуется дальнейшим уплотнением структуры, что препятствует проникновению воды в глубь системы и участию ее в процессах гидратации, и приводит к медленному стабильному течению процесса гидратации (более 12 ч).

Особенности процесса гидратации сульфатно-шлакового вяжущего определяют более низкое общее количество выделяющейся теплоты, по сравнению с портландцементом [98, 111, 112].

Для ускорения начала схватывания ряд исследователей рассматривали введение в состав СШВ активаторов твердения, таких как: затравки этtringита [124], алюмосиликатный цемент [102], нанокремнезем [115, 131].

Так, в частности, авторами [125] показано, что введение в систему (состоящую из ДГШ (45 %), стального шлака (45 %) и фосфогипса в форме дигидрата (10 %)) затравок этtringита, синтезированных методом отдельных стадий зародышеобразования и старения, в количестве 1, 3, 5, 7, 9 %, способствует сокращению как начала, так и конца схватывания. Например, введение 7 % затравки AFt сократило время окончательного схватывания с 1625 минут до 1030 минут, при этом тепловыделение за 24 часа увеличилось на 648 % по сравнению с эталоном, что свидетельствует о положительном влиянии затравок на процессы гидратации. Если затравки этtringита начинают влиять на скорость гидратации на ранних стадиях, то нанокремнезем проявляет себя на более поздних сроках твердения [115, 131].

Также на скорость гидратации и тепловыделение оказывает влияние удельная поверхность сульфатно-шлакового вяжущего. В исследовании [136] было установлено, что процесс гидратации СШВ можно ускорить путем его измельчения. Увеличение удельной поверхности СШВ с $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ до $500 \text{ м}^2/\text{кг}$

способствует существенному сокращению времени индукционного периода и росту тепловыделения – с 75,76 Дж/г до 108,70 Дж/г, что свидетельствует об ускорении процесса гидратации.

Предел прочности при сжатии. Согласно литературным данным, предел прочности при сжатии СШВ камня лежит в широких пределах от 20 до 90 МПа. При этом в начальный период твердения СШВ, по сравнению с обычным портландцементом, отличается более низким набором прочности, которая на 3 суток в среднем составляет порядка 5 МПа. Медленный набор прочности на ранних сроках (3–7 суток) в первую очередь обусловлен низкой реакционной способностью шлака по сравнению с клинкерными минералами. Однако к 28 суткам предел прочности СШВ достигает значений портландцемента [98]. Ранее уже отмечались факторы, влияющие на значение прочности СШВ: вид алюмосиликатного сырья, его химический состав и удельная поверхность [115, 136]; вид и количество щелочного активатора; условия твердения (температура и влажность) [117].

Введение в состав затравок этtringита и нанокремнезема, положительно отражается не только на сроках схватывания, но и способствует росту прочности СШВ [125, 131]. В частности, введение 1 %, 3 %, 5 %, 7 % и 9 % затравки AFt привело к росту прочности СШВ в возрасте 3 суток с 0,6 МПа до 4,5 МПа; 7,6 МПа; 11,1 МПа; 15,7 МПа и 18,3 МПа соответственно. За 28 суток прочность увеличилась с 27,0 МПа до 38,9 МПа; 40,5 МПа; 45,1 МПа; 68,0 МПа и 68,7 МПа. Через 90 дней прочность возросла с 47 МПа до 63 МПа; 64 МПа; 62 МПа; 88 МПа и 94 МПа соответственно [125]. Авторы [125] отмечают, что максимальный процентный прирост прочности наблюдается на 3 суток и со временем постепенно снижается.

При использовании в качестве активатора твердения нанокремнезема в количестве 1 %, 2 % и 3 %, имеет место аналогичная картина: максимальный прирост прочности наблюдается на первые сутки твердения и составляет 71 %, 600 % и 949 % соответственно. В то же время через 90 дней прирост по сравнению с СШВ без нанокремнезема составил 35 %, 82 % и 106 % соответственно [131].

Стойкость в агрессивных средах. Сульфатно-шлаковые вяжущие обладают более высокими показателями сульфатостойкости по сравнению с портландцементом [100, 120, 122, 127]. В первую очередь это обусловлено тем, что продукты гидратации портландцемента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и алюминаты вступают во взаимодействие с ионами (SO_4^{2-}) агрессивной среды с образованием гипса и этtringита, расширение которых приводит к возникновению внутренних напряжений и растрескиванию цементного камня и, как следствие, снижению его механических характеристик. В то же время СШВ отличается низким содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и высоким содержанием сульфатов и алюминатов, обеспечивающих контролируемое образование этtringита, что предотвращает отрицательное воздействие поступающих извне сульфат ионов. Также выявлено [122, 127], что СШВ проявляет себя лучше при воздействии кислотно-сульфатной агрессивной среды ($\text{HCl-Na}_2\text{SO}_4$).

Так [122] установлено, что в портландцементе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает в реакцию с ионами H^+ и SO_4^{2-} с образованием определенного количества гипса, расширение которого приводит к растрескиванию и разрушению цементного камня. В то же время несмотря на то, что под воздействием комбинированной агрессивной среды в СШВ этtringит разлагается, а CSH декальцинируется с образованием гипса, вызывая отслоение и повреждение, распределение пор по размерам у СШВ оказывается более благоприятным, чем у портландцемента, и обеспечивает лучшую стойкость в условиях кислотно-сульфатной коррозии.

В то же время сульфатно-шлаковое вяжущее, по сравнению с портландцементом, отличается более низкой стойкостью к воздействию сульфатов магния [100]. В первую очередь это связано со снижением pH среды под воздействием $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что приводит к уменьшению образования этtringита и стимулированию декальцинации CSH с высвобождением $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В ходе этого процесса происходит полное замещение ионов Ca^+ ионами Mg^+ с образованием фаз M-S-H, которые отличаются низкими значениями механической прочности. При этом в цементирующей матрице наблюдается увеличение количества гипса и брусита ($\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), вызывающих коагуляцию пор и замедляющих

дальнейшую деструкцию. В системе СШВ коррозионные процессы протекают более активно из-за низкого содержания портландита, что снижает образование брусита, выполняющего роль кольматанта, замедляющего проникновение ионов магния, запускающих процесс декальцинации CSH. При этом авторы [100] отмечают, что увеличение содержания активаторов твердения делает СШВ ещё более восприимчивым к данному виду коррозии.

Сульфатно-шлаковое вяжущее, по сравнению с портландцементом, также имеет более высокие показатели стойкости к проникновению ионов хлора [103]. Это обусловлено тем, что матрица СШВ, состоящая в основном из ДГШ, отличающегося более низкой электропроводимостью, по сравнению с портландцементных клинкером, предопределяет низкую степень проникновения хлорид-ионов. Авторы [103] отмечают, что глубина проникновения хлорной агрессивной среды на 90 % ниже, чем у обычного портландцемента.

Также в работах [108, 109] показано, что изделия на основе сульфатно-шлаковых вяжущих определённого состава, по сравнению с изделиями на основе портландцемента и шлакопортландцемента, обладают наилучшей стойкостью в агрессивной органической среде животноводческих помещений.

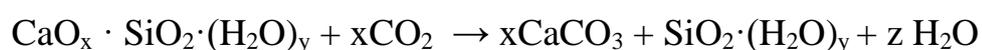
Морозостойкость. Сульфатно-шлаковое вяжущее отличается более низкими значениями по морозостойкости по сравнению с обычным портландцементом. Ряд исследователей придерживается мнения, что в первую очередь это связано с его восприимчивостью к карбонизации и образованию CaCO_3 в виде нестабильного арагонита во время циклов попеременного замораживания и оттаивания. Также высказывается предположение, что кристаллические фазы камня на основе СШВ значительно различаются по коэффициенту расширения/сжатия при изменении температуры, что может привести к несоответствию объемов кристаллической и гелевой фаз при замораживании и оттаивании. Повысить морозостойкость СШВ можно за счет уплотнения его структуры – уменьшения предельного размера пор и увеличения содержания микропор (<20 нм) [116, 128].

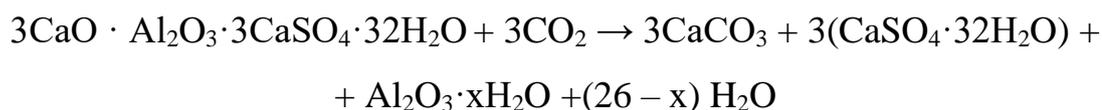
В работе [128, 129] установили возможность повышения плотности и, как следствие, морозостойкости СШВ за счет введения в их состав слабых солей

(лактат натрия (60 % раствор), глюконат натрия, тартрат натрия и цитрат натрия). Принцип действия слабых солей базируется на динамическом регулировании pH порового пространства сульфатно-шлаковых вяжущих – высокое значение pH на ранней стадии гидратации обеспечивает быстрое растворение шлака и гипса, однако для дальнейшего устойчивого роста AFt по ходу реакции pH должен снижаться до определенного значения. Авторы [129] отмечают, что введение в состав СШВ слабых солей обеспечивает регулирование pH порового пространства с образованием большего количества продуктов гидратации, что предопределяет снижение пористости системы и, как следствие, способствует повышению морозостойкости.

В работе [116] показано, что введение в состав СШВ нанокремнезема также способствует повышению его морозостойкости. За счет уменьшения соотношения капиллярных пор и пор воздухововлечения обеспечивается формирование более оптимальной пористости системы, что обеспечивает снижение внутренних напряжений в ходе попеременного замораживания и оттаивания.

Карбонизация. Одним из основных недостатков сульфатно-шлакового камня является его склонность к быстрой карбонизации [100, 121, 126, 128]. Как указывалось ранее, щелочной компонент, входящий в состав СШВ, способствует растворению шлака, увеличивая концентрацию ионов Ca^{2+} , Al^{3+} и SiO_4^{2-} , а гипс связывает ионы SiO_4^{2-} и Ca^{2+} в результате чего образуется этtringит и C–S–H. Однако расход щелочи на активацию шлака снижает щелочность порового пространства камня, делая его более восприимчивым к карбонизации [128]. Из-за низкого содержания в СШВ портландита pH гидратной системы находится в пределах 11,5–12,0 [112]. При таком значении pH продукты гидратации (гель CSH и этtringит) реагируют непосредственно с CO_2 . Для гелей CSH карбонизация представляет собой постепенный процесс декальцинации:





В итоге скорость процесса карбонизации СШВ оказывается значительно выше, чем у портландцемента. При карбонизации портландцемента наблюдается прирост прочности, в то время как у СШВ – снижение. Это обусловлено тем, что карбонизация продуктов гидратации СШВ приводит к ухудшению его микроструктуры за счет уменьшения мольного объема твердого вещества и роста общей пористости системы [119].

В настоящее время существует два основных пути защиты сульфатно-шлаковых вяжущих от карбонизации: первый заключается в защите поверхности от внешнего воздействия путем нанесения различных покрытий; второй предполагает использование различных минеральных и химических добавок [115, 116, 127, 128, 131], которые оказывают положительное влияние на микроструктуру СШВ, снижая его проницаемость.

Выбросы CO_2 . Как известно, источниками CO_2 при производстве портландцемента являются: сырьевые компоненты портландцементного клинкера (CaCO_3 , MgCO_3 [98, 137–140]); топливо, затрачиваемое на процесс обжига и генерацию электроэнергии, используемой для помола сырья и конечного продукта; другие технологические нужды.

В работе [98] приведен расчет, в котором сравниваются выбросы CO_2 при производстве портландцемента и сульфатно-шлакового вяжущего. Так авторы [98] отмечают, что общие выбросы углекислого газа на одну тонну портландцементного клинкера ($P_{\text{ПЦ}}$) составляют $\approx 765,2$ кг и рассчитываются исходя из суммы выбросов, образующихся при производстве клинкера ($P_{\text{К}}$) и при его помоле ($P_{\text{П}}$) (таблица 1.3):

$$P_{\text{ПЦ}} = 95\% \cdot P_{\text{К}} + P_{\text{П}} = 0,95(533,13 + 11,15 + 0,08 + 202,3 + 35,06) + 21,811 = \\ = 0,95 \cdot 782,49 + 21,811 = 765,1765 \text{ кг } \text{CO}_2/\text{т}$$

Таблица 1.3 – Выбросы CO₂ на 1 т портландцементного клинкера

Источник	Количество CO ₂ кг/на тонну цемента
Сырье	
Разложение карбонатных минералов	533,13
Сжигание органического углерода	11,15
Разложение цементной пыли	0,08
Топливо/энергия	
Электроэнергия на обжиг	35,06
Сжигание угля при обжиге	202,3
Электроэнергия на помол портландцементного клинкера	21,811

При этом выбросы CO₂ при производстве СШВ будут представлять из себя сумму выбросов, образующихся в ходе производства портландцемента, с учетом его 5 % содержания в составе СШВ и выбросов, образующихся при помоле ДГШ (Р_{ДГШ}), которые с учетом его содержания в смеси 80 % составляют 28 кг CO₂/т :

$$P_{\text{СШВ}} = 5 \% \cdot (P_{\text{К}} + P_{\text{П}}) + P_{\text{ДГШ}} = 0,05 \cdot (782,49 + 21,811) + 28 = 68,215 \text{ кг CO}_2/\text{т}$$

Необходимо отметить, что выбросы CO₂ при помоле 15 % гипса не учитываются, что обусловлено его меньшей твердостью и значительно более быстрым помолом в сравнении с портландцементным клинкером. Даже с учётом такого упрощения из расчета видно, что выбросы углекислого газа при производстве сульфатно-шлакового вяжущего на 91 % ниже, чем при производстве портландцемента. В совокупности с возможностью использования для производства СШВ отходов это делает данный вид цемента более предпочтительным с точки зрения экологии, рационального природопользования и энергосбережения, а также в соответствии с Приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации.

1.4 Выводы по главе 1

1. Проблема накопления и переработки фосфогипса носит глобальный характер и актуальна для большинства стран мира, в том числе и для России. Так как ФГ состоит в основном из дигидрата сульфата кальция, он рассматривается в качестве альтернативы природному гипсовому камню при производстве широкой

номенклатуры одно- и многокомпонентных вяжущих, свойства которых варьируются в широком диапазоне в зависимости от источника фосфогипса. Однако не смотря на большой объем исследований и широкую номенклатуру вяжущих, как таковых исследований, направленных на изучение влияния генетически обусловленных текстурно-морфологических особенностей фосфогипса на свойства конечного продукта, не проводилось. Зачастую все исследования направлены на изучение возможности применения ФГ из отдельно взятого источника в качестве сырья для конкретного вида вяжущего.

2. Сульфатно-шлаковое вяжущее благодаря тому, что оно в значительной степени изготавливается из распространённых крупнотоннажных техногенных отходов (шлак, фосфогипс и т.д.) соответствует технологическим приоритетам РФ и имеет перспективы внедрения в практику строительства. Это, с учетом крайне ограниченного числа исследований, сделанными в последнее время в данном направлении российскими учеными, делает разработки в области СШВ крайне актуальными.

3. Несмотря на ряд недостатков, таких как: пониженная морозостойкость и высокая склонность к карбонизации, бетоны на сульфатно-шлаковых вяжущих обладают рядом существенных достоинств, к которым можно отнести: высокую стойкость в условиях сульфатной (кроме сульфата магния) и хлоридной коррозии и низкую теплоту гидратации, что делает возможным использование таких бетонов в массивных морских, гидротехнических и очистных сооружениях. Также СШВ, в сравнении с портландцементом, отличается меньшими (на 91 %) выбросами CO_2 при его производстве. Все это, в совокупности с возможностью использования в качестве алюмосиликатного, сульфатного и щелочного компонентов отходов различных производств, делает данный вид цемента более предпочтительным с точки зрения экологии, рационального природопользования и энергосбережения.

4. Если ранее к шлаку для его производства СШВ предъявлялись требования по достаточно высокому минимальному содержанию оксида алюминия, то современные исследования подтверждают возможность получения СШВ с высокими механическими характеристиками из шлака с содержанием оксида

алюминия менее 10 %. Кроме того, доменный гранулированный шлак может быть частично или полностью заменён другими видами алюмосиликатного сырья, что обеспечивает существенное расширение сырьевой базы сульфатно-шлаковых вяжущих и актуализирует перспективу дальнейших исследований, направленных на поиск новых нетрадиционных видов алюмосиликатного сырья природного и техногенного генезиса.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1 Методы исследований

Экспериментально-аналитической основой в процессе выполнения научных исследований являлось использование комплексного подхода при анализе сырьевых материалов, синтезируемых на их основе вяжущих и изделий. Высокая степень достоверности полученных данных в рамках исследований достигалась за счет строгого соблюдения требований в процессе применения стандартных методов, средств измерений и уникальных методик, а также благодаря привлечению современного инструментально-аналитического оборудования, сосредоточенного в следующих научных лабораториях на базе Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова:

- центр высоких технологий (ЦВТ);
- кафедра строительного материаловедения, изделий и конструкций;
- кафедра материаловедения и технологии материалов;
- кафедра теоретической и прикладной химии;
- кафедра технологии цемента и композиционных материалов.

А также на базе Белгородского государственного национального исследовательского университета:

- инжиниринговый центр;
- лаборатория перспективных материалов и технологий.

Апробация и корректировка результатов исследования проводилась на площадках ООО «Строитель» и ООО «ФИНТ» (г. Белгород).

Для определения состава сырьевых и синтезированных материалов применялся комплекс аналитических методов: РФА, РЭМ, ДТА. Физико-механические и химические показатели сырьевых материалов оценивали по стандартным методикам.

Рентгенофлуоресцентный анализ исследуемых образцов осуществлялся с помощью рентгеновской рабочей станции WorkStation ARL 9900 (Thermo Fisher Scientific Inc., Швейцария) (рисунок 2.1), с использованием излучения Со-анода.

Исследование фазового состава образцов осуществлялся с помощью дифрактометра высокого разрешения «Ultima IV» Rigaku (Rigaku, Япония) (рисунок 2.2), которое проводилось методом рентгеновской дифракции в излучении $\text{Cu-K}\alpha$ (длина волны $\lambda = 0.154178$ нм) с использованием щелей Соллера. Съемка дифракционного спектра для фазового анализа проводилась по схеме θ - 2θ сканирования с фокусировкой по Брегу-Брентано в интервале углов $5 - 100$ град. 2θ . Съемка осуществлялась в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,02$ град, скоростью 2 град/мин, рабочее напряжение 40 кВ, ток 100 мА.



Рисунок 2.1 – Рентгеновская рабочая станция WorkStation ARL 9900



Рисунок 2.2 – Дифрактометр высокого разрешения «Ultima IV» Rigaku

Выявление особенностей микроструктуры частиц исходного фосфогипса и синтезированных вяжущих, а также особенностей морфологии новообразований осуществлялось с помощью *растровой электронной микроскопии* (РЭМ). В качестве инструментария был использован сканирующий электронный микроскоп Mira 3 FesSem (Tescan, Чехия) (рисунок 2.3), работающий в режиме высокого вакуума (In-Beam) с использованием катода Шоттки высокой яркости. Напыление образцов осуществлялось хромом.

Дифференциальный термический анализ осуществлялся на термоанализаторе STA 449 F1 JUPITER (Netzsch, Германия) (рисунок 2.4), который предназначен для проведения синхронного термического анализа. Синхронный термический анализ

(СТА) включает в себя: термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

Измерение удельной поверхности порошкообразных твердофазных компонентов проводилось на многофункциональном измерительном приборе ПСХ-12 (SP). (Россия).



Рисунок 2.3 – Сканирующий электронный микроскоп Mira 3 FesSem



Рисунок 2.4 – Термоанализатор STA 449 F1 Jupiter NETZSCH

Измерение удельной площади поверхности/распределения пор по размерам осуществлялось с помощью автоматического прибора BELSORP miniX (Microtrac-BEL Corp., Япония) (рисунок 2.5), который позволяет измерять удельную площадь поверхности от 0,01 м²/г, а также распределение пор по размерам от 0,7 до 500 нм. Программное обеспечение для анализа (BELMasterTM7) обеспечивает: построение изотерм адсорбции-десорбции; измерение удельной поверхности по методу БЭТ; автоматический анализ БЭТ; измерение удельной поверхности по методу Ленгмюра; определение распределения пор по размерам по методам: Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН), Доллимора-Хила (ДН), Кренстона и Инкли и т.д.

ИК-спектральный анализ твердофазных компонентов с целью выявления их структурных различий осуществлялся с использованием ИК-спектрометра VERTEX 70 с программным обеспечением OPUS.

Спектроскопия комбинационного рассеяния *методом рамановской спектроскопии* проводилась на высокочувствительной высокоразрешающей волоконно-оптической системе рамановской спектроскопии i-Raman Plus, особенностью которой является уникальная комбинация широкого спектрального

диапазона и высокого разрешения с настройкой измерения в диапазоне от 65 см^{-1} до 4200 см^{-1} (рисунок 2.6).



Рисунок 2.5 – Анализатор удельной площади поверхности и распределения пор по размерам Microtrac Belsorp miniX.



Рисунок 2.6 – Система рамановской спектроскопии i-Raman Plus

Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН) проводилось с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс».

Определение pH осуществлялось с использованием pH-метра милливольтметра pH-150M (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь) (Рисунок 2.7).

Водопотребность по распылу определялась с помощью мини-конуса. Изготовление сульфатно-шлаковых вяжущих в рамках запланированного эксперимента, осуществлялось при равном водотвердом отношении – 0,35, которое было принято на основании результатов анализа литературных источников. С целью контроля влияния различных варьируемых

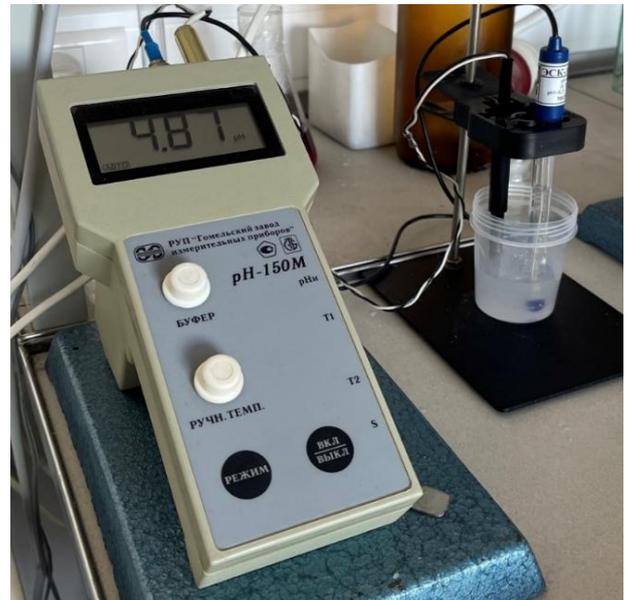


Рисунок 2.7 – pH-метр милливольтметр pH-150M

параметров на водопотребность СШВ использовался нестандартный сравнительный метод, не требующий большого объема смеси. В качестве характеристики водопотребности выступал диаметр расплыва смеси на увлажнённом стеклянном основании после снятия металлического мини-конуса (диаметр нижнего основания 40 мм, верхнего основания 20 мм, высота 60 мм) и пятикратного встряхивания на стандартном встряхивающем столике, применяемом при определении активности портландцементов. Измерение диаметра расплыва производилось в двух взаимно перпендикулярных направлениях, за итоговое значение принималось их среднее арифметическое в миллиметрах. Полученная величина позволяет наглядно сравнить водопотребность исследуемых составов, но не может быть напрямую конвертирована в аналогичные показатели, измеренные по другим методикам.

Для определения *динамики набора прочности*, а также определения наличия возможных внутренних деформаций образцов вяжущих неразрушающим методом контроля был использован ультразвуковой прибор – бетоноскоп УК-14ПМ (рисунок 2.8).

Определение воздушной усадки производили на лабораторном устройстве, разработанном в БГТУ им. В.Г. Шухова (рис. 2.9).



Рисунок 2.8 – Бетоноскоп УК-14ПМ



Рисунок 2.9 – Устройство для определения деформационной усадки

Для определения *динамического изменения вязкости* был использован ротационный вискозиметр Rheotest RN4.1 (RheoTest, Германия) (рисунок 2.10).

Для имитации реальных условий твердения вяжущих и закладочных смесей на их основе была использована водяная баня LOIP LB-163 (рисунок 2.11).



Рисунок 2.10 – Ротационный вискозиметр Rheotest RN4.1



Рисунок 2.11 – Водяная баня LOIP LB-163 (ЛАБ-ТБ-6/24-ВК)

Смешение составов для изготовления вяжущих осуществлялось на турбулентном смесителе С 2.0 «Вибротехник» (Россия) (рисунок 2.12).

Смешение составов для изготовления закладочных смесей осуществлялось на лабораторном планетарном смесителе «МИКС-Ц» (Россия) (рисунок 2.13).

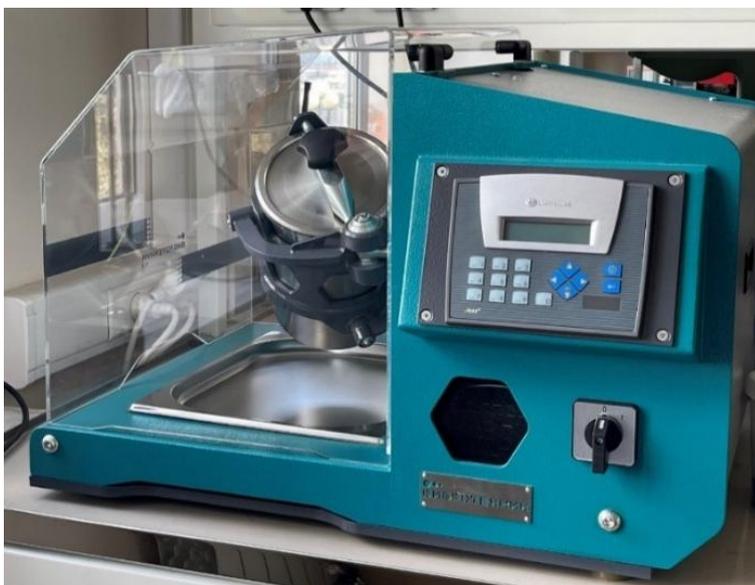


Рисунок 2.12– Смеситель турбулентный С 2.0 «Вибротехник»



Рисунок 2.13 – Смеситель лабораторный планетарный «МИКС-Ц»

Для определения *нормальной густоты* использовался прибор Вика ОГЦ-1 (рисунок 2.14).

Определение *сроков схватывания* проводилось на автоматическом приборе Вика E044N Vicatronic (Matest, Италия) (рисунок 2.15).



Рисунок 2.14 – Прибор Вика ОГЦ-1

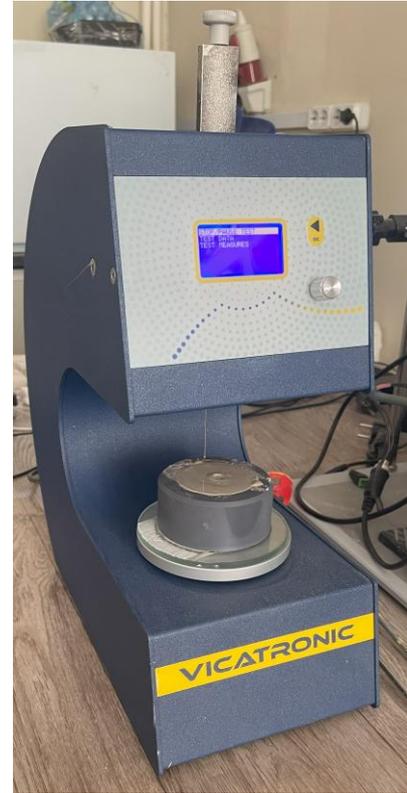


Рисунок 2.15 – Автоматический прибор Вика E044N Vicatronic

Активность вяжущего определялась по ГОСТ 30744-2001.

Испытание образцов на прочность осуществлялось с помощью лабораторного прессы нагрузкой 10 т.

2.2 Характеристика применяемых материалов

В качестве контроля выступал *природный гипсовый камень* (ПГК) Шедокского месторождения, РФ.

Вода для проведения лабораторных исследований использовалась водопроводная, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732-2011.

Портландцемент ЦЕМІ 42,5Н (ОАО «Новоросцемент»), удовлетворяющий требованиям ГОСТ 31108-2020. Химический состав портландцемента приведен в таблице 2.1, уровень рН – 11,89.

Шлак доменный гранулированный (ДГШ) производства ПАО «Северсталь», удовлетворяющий требованиям ГОСТ 3476-2019, ТУ 14-105-620-09, ТУ 14-105-863-09, ТУ 14-105-864-09. Химический состав шлака приведен в таблице 2.1. Насыпная плотность шлака – 997 кг/м³. Модуль крупности шлака – 1,11. Данный шлак относится к низкоосновным (модуль основности $\approx 0,9$). рН – 10,71.

Таблица 2.1 – Химический состав ЦЕМІ 42,5Н (ОАО «Новоросцемент») и шлака доменного гранулированного (ПАО «Северсталь»)

Вид сырья	Содержание оксидов в % по массе					
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	другие
ЦЕМІ 42,5Н	21,90	66,10	5,20	0,80	4,40	1,60
ДГШ	36,46	32,07	13,65	12,50	–	5,32

Исследование морфологии частиц ДГШ показало, что он в основном состоит из острогранных изотропных частиц с высокоразвитой пористой поверхностью, также в небольших количествах присутствуют шаровидные зерна шлакового стекла (рисунок 2.16).

Анализ термограмм шлака (рисунок 2.17) показал наличие в его составе гидросиликатов кальция, дегидратация которых происходит в интервале температур 80–700 °С. Слабо проявленный эндоэффект с максимумом в области 500 °С может свидетельствовать о присутствии в шлаке незначительного количества Ca(OH)₂. Эндоэффект в районе температур 730–800 °С (с максимумом при 764 °С) соответствует диссоциации кальцита. При этом, исходя из указанной температуры разложения, содержание его в шлаке составляет порядка 2–3 % [142].

Сильный экзоэффект в интервале температур 850–950 °С (с максимумом при 900 °С) связан с кристаллизацией шлакового стекла (мелилита), также он может быть связан с переходом обезвоженных низкоосновных гидросиликатов кальция в волостанит [142].

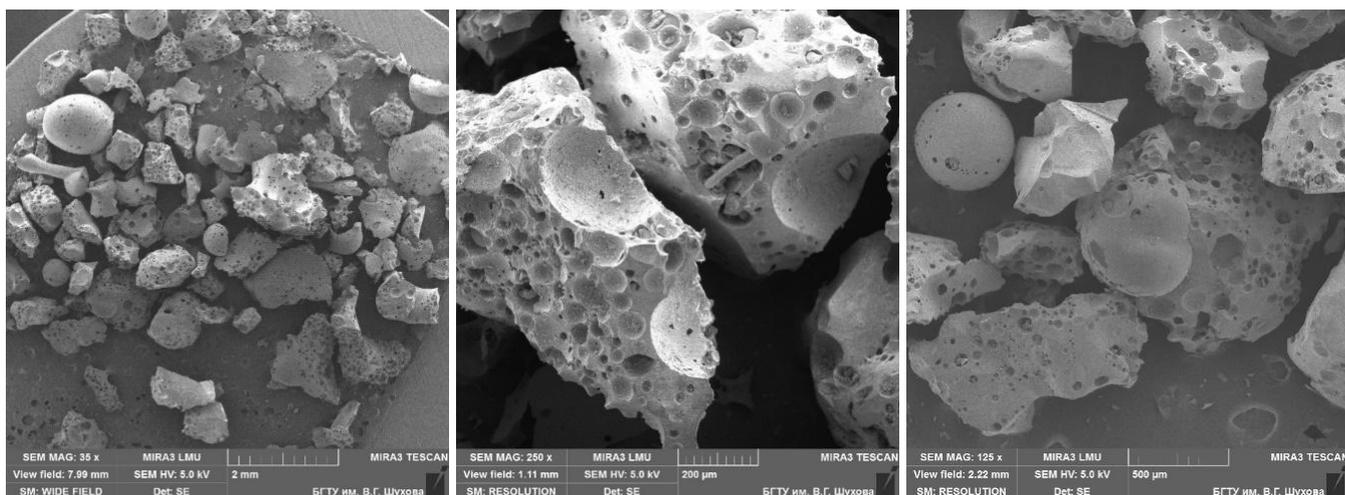


Рисунок 2.16 – Морфология частиц шлака

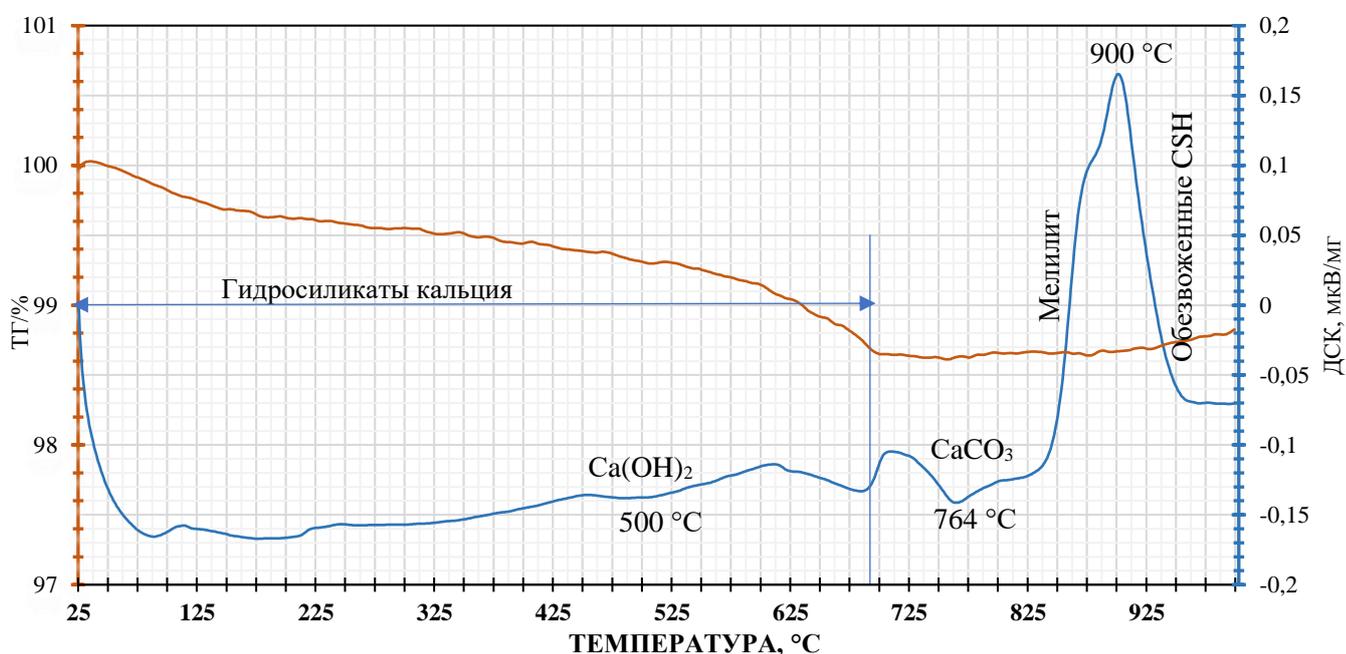


Рисунок 2.17 – Термограмма доменного гранулированного шлака

Результаты рентгенофазового анализа доменного гранулированного шлака согласуются с результатами термического анализа. Плотность пиков на дифрактограмме (рисунок 2.18) затрудняют их идентификацию, однако можно четко выделить область шлакового стекла (мелилита) и гидросиликатов кальция тоберморитовой группы.

По классификации Волженского А.В. и Виноградова Б.Н. [141] рекомендуемыми условиями твердения вяжущих на основе шлаков с модулем основности $> 0,6$ и содержанием $Al_2O_3 > 10\%$ являются: нормальное твердение, пропаривание, автоклавная обработка; оптимальная активизация – сульфатно-

щелочная. Таким образом, он может быть использован в качестве компонента для производства сульфатно-шлаковых вяжущих.

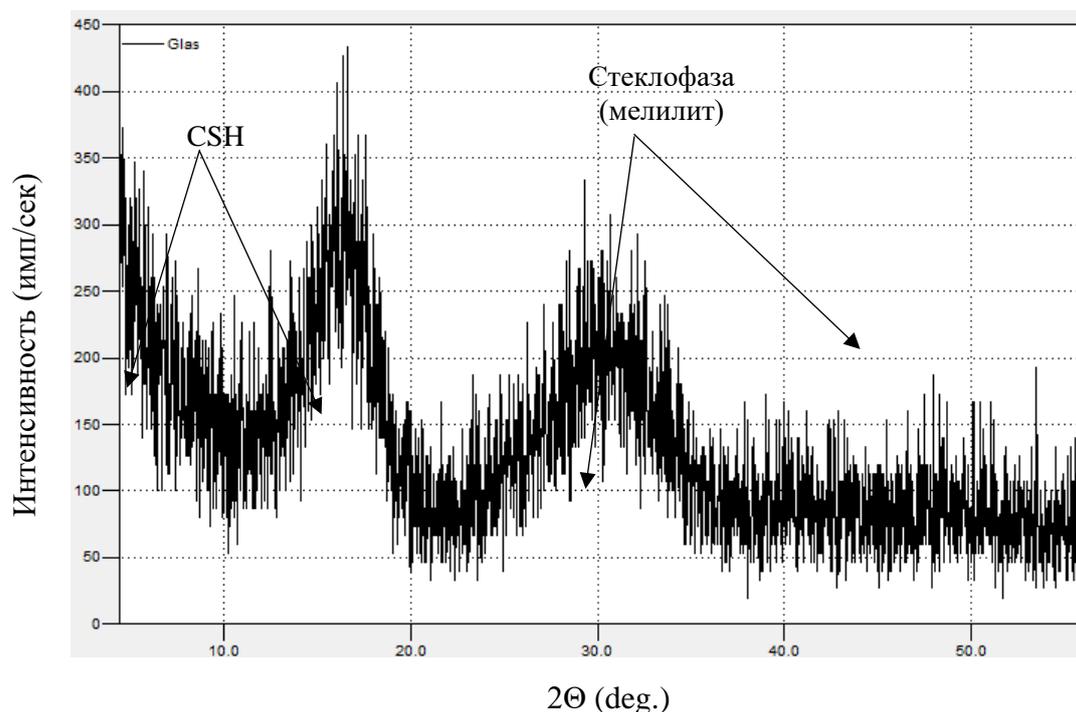


Рисунок 2.18 – Дифрактограмма доменного гранулированного шлака

Кварцевый песок Воронежского месторождения (ООО «Формматериалы») по ГОСТ 8736-2014 с модулем крупности 1,4, характеристики которого представлены в таблице 2.2, использовался в качестве заполнителя при изготовлении закладочных смесей.

Таблица 2.2 – Характеристики песка Воронежского месторождения

Показатель	Значение
Насыпная плотность (в неуплотненном состоянии), кг/м ³	1310
Истинная плотность, кг/м ³	2655
Класс песка	I
Содержание глины в комках	отсутствуют
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	Не более 0,5
Влажность, %	Не более 5
Содержание радионуклидов Аэфф, Бк/кг	Не менее 9,3
Содержание посторонних примесей	отсутствуют
Цвет	желтый
Модуль крупности	1,4

Для определения активности вяжущих использовался песок стандартный полифракционный для испытаний цемента по ГОСТ 6139-2003 (ООО «ЕВРОСТРОЙКОМПЛЕКТ», Россия).

2.3 Изготовление вяжущих

Синтез фосфоангидритового вяжущего осуществляется путем обжига в лабораторной муфельной печи (рисунок 2.19). Предварительно фосфогипс высушивается в естественных условиях лаборатории (влажность воздуха 14–18 %, температура 20 ± 2 °С), далее исключаются крупные каменистые включения, после чего сырье засыпается в форму из нержавеющей стали (масса навески 400 г) и помещается в муфельную печь (рисунок 2.20). Для получения фосфоангидритового вяжущего сырье выдерживается определенное время после достижения заданной температуры. Режим выдерживания выбирается согласно заранее спланированной матрице проведения эксперимента.

После обжига фосфоангидритовое вяжущее подвергалось помолу в шаровой мельнице в керамическом барабане с мелющими керамическими телами (рисунок 2.21) в заданный период времени с контролем удельной площади поверхности на многофункциональном измерительном приборе ПСХ-12 (SP).



Рисунок 2.19 – Лабораторная муфельная печь для изготовления ФАВ



Рисунок 2.20 – Форма из нержавеющей стали для получения ФАВ



Рисунок 2.21 – Шаровая мельница

Изготовление образцов для определения физико-механических характеристик сульфатно-шлаковых вяжущих осуществлялось в формах-кубах 6ФК-20 (20×20×20 мм), после полного схватывания образцы расформовывались, маркировались и отправлялись для набора прочности в камеру нормального твердения.

2.4 Обработка результатов исследования

Изучение влияния рецептурно-технологических параметров на свойства сульфатно-шлаковых вяжущих осуществлялось с помощью метода математического планирования эксперимента.

При проведении экспериментов в зависимости от условий задачи все факторы (входные параметры – X_1 , X_2 , X_3) варьировались на трех уровнях – основном (0), нижнем (-1) и верхнем (+1), отстоящих от основного уровня на определенную величину (интервал варьирования Δx_i). Эксперименты проводили по некомпозиционному трехуровневому плану, который описывается матрицей планирования Бокса-Бенкина (таблица 2.3).

Результаты опытов обрабатывают с использованием методов математической статистики, получая при этом алгебраические уравнения, отражающие связь между исследуемыми свойствами и исходными факторами (2.1).

Уравнения регрессии получали путем статистической компьютерной обработки экспериментальных данных с помощью программ для работы с электронными таблицами *Microsoft Excel*.

Таблица 2.3 – Матрица варьирования

№	Значения факторов кодированный вид		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1
9	+1	0	0
10	-1	0	0
11	0	+1	0
12	0	-1	0
13	0	0	+1
14	0	0	-1
15	0	0	0

Уравнение регрессии трехфакторного эксперимента имеет вид:

$$\bar{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1^2 + b_5X_2^2 + b_6X_3^2 + b_7X_1X_2 + b_8X_1X_3 + b_9X_2X_3 \quad (2.1)$$

Для построения графиков зависимостей выходных параметров от варьируемых факторов использовался *SigmaPlot* – программа для анализа и визуализации научных и статистических данных.

2.5 Выводы по главе 2

1. Экспериментально-аналитической основой в процессе выполнения научных исследований является использование комплексного подхода при анализе сырьевых материалов и синтезируемых на их основе вяжущих систем. Высокая степень достоверности полученных данных в рамках исследований достигается за счет строгого

соблюдения требований в процессе использования стандартных методов и средств измерений и уникальных методик, а также благодаря применению современного инструментально-аналитического оборудования, сосредоточенного в научных лабораториях и структурных подразделениях на базе БГТУ им. В.Г. Шухова и НИУ БелГУ.

2. Использование современного аналитического инструментария, а именно: рентгеновской дифрактометрии, РЭМ-микроскопии, ДТА, ИК и рамановской спектроскопии позволило проводить научные исследования на высоком уровне и получить достоверные данные о структурно-морфологических, химических, физико-механических, гранулометрических и других особенностях сырьевых компонентов и синтезируемых материалов.

3. Достоверность и точность экспериментальных данных, полученных в рамках проводимых исследований, обеспечивается комплексным использованием стандартизированных и современных адаптированных методик оценки на все используемые сырьевые компоненты и получаемые материалы, которые обеспечивают требуемое количество экспериментальных образцов и повторных испытаний, а также за счет применения современного высокотехнологичного оборудования.

3 КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ФОСФОГИПСОВ И ФОСФОАНГИДРИТОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Анализ литературных источников показал возможность получения различных одно- и многокомпонентных вяжущих на основе фосфогипса или с его использованием в составе. Однако использование фосфогипса в производственном процессе в промышленных масштабах крайне ограничено. В первую очередь это обусловлено текстурно-морфологическими особенностями ФГ, которые меняются от источника к источнику и, даже при примерно равных рецептурно-технологических параметрах получения, характеристики вяжущих и физико-механические свойства изделий на их основе могут изменяться в широких диапазонах. В свою очередь, текстурно-морфологические особенности фосфогипса определяются особенностями исходного сырья и технологического процесса, в ходе которого он образовался.

Как уже отмечалось ранее, фосфогипс является первичным побочным продуктом, образующемся при производстве ортофосфорной кислоты и промежуточным продуктом в производстве фосфатных удобрений из фосфатной породы (фосфорит, апатит)) [17–22]. Фосфатная порода – это минеральное сырье, в состав которого входит фосфор, в основном она встречается в морских осадочных отложениях, магматических породах и гуано. Примерно 75 % мировых ресурсов фосфатов приходится на осадочные морские отложения, 20–25 % – на магматические, метаморфические и выветрелые отложения, 2–3 % – биогенные отложения (скопления гуано птиц и летучих мышей) [143–147]. Крупнейшие осадочные месторождения находятся в Северной Африке, на Ближнем Востоке, в Китае и США, значительные магматические – в Бразилии, Канаде, Финляндии, России и Южной Африке [148]. Гуано, несмотря на высокое содержание фосфатов, не может использоваться в глобальном масштабе, поскольку его объемы достаточно ограничены [23].

Существует два основных способа получения ортофосфорной кислоты из фосфатной руды [149]:

– мокрый способ (получается путем разложения фосфатов под действием сильных минеральных кислот);

– сухой способ (при нагреве в печи фосфор, содержащийся в породе, переходит в паровой поток, с образованием путем гидратации на воздухе пятиоксида фосфора).

Наиболее распространенным из вышеперечисленных является мокрый способ [23, 149, 150], данным способом производится порядка 90 % ортофосфорной кислоты, по сравнению с сухим способом, мокрый отличается меньшими энергозатратами и стоимостью [151].

В России основным сырьем для производства ортофосфорной кислоты и фосфатных удобрений является апатитовый концентрат Хибинского и Ковдорского месторождений. При разложении апатита, наряду с ортофосфорной кислотой, в зависимости от температуры процесса в осадок может выпасть дигидрат, полуводный или обезвоженный сульфат кальция [152]. Также в последнее время используются фосфориты месторождения Каратау (Казахстан), которые на ряде предприятий РФ, в определенных пропорциях добавляются к апатитам. В отличие от апатитов, которые имеют вулканогенное происхождение, фосфориты имеют органическое происхождение, что предопределяет наличие в них примесей глауконита, лимонита, кальцита, доломита, магнезиальных силикатов, алюмосиликатов, полевых шпатов, кварца и органических веществ [153].

Как следствие, исходная фосфатная порода будет предопределять количество и состав примесей в фосфогипсе – основными примесями в апатитовом фосфогипсе являются остатки фторкальцийфосфата, фторида кальция, ортофосфорной кислоты и ее соединений, кремнефториды, кремнегель, сульфаты железа, алюминия, РЗЭ, серная кислота и ее щелочные соли, а в случае использования фосфоритового сырья к вышеперечисленным добавляются карбонаты, сернистые соединения, алюмосиликаты, оксиды железа, а также ряд органических соединений [152, 153].

Таким образом, на первом этапе при рассмотрении возможности использования фосфогипса в качестве сырья для производства одно- или многокомпонентного вяжущего целесообразно исследовать и учитывать

генетически обусловленные текстурно-морфологические особенности ФГ. Причинно-следственная связь между генетически обусловленными характеристиками фосфогипса и физико-механическими свойствами вяжущих скорее всего будет проявляться и при использовании ФГ в качестве компонента сульфатно-шлаковых вяжущих.

Так как фосфогипс или вяжущее (полугидрат, ангидрит) на его основе принимает непосредственное участие в процессах гидратации СШВ, то логично предположить, что изменение его характеристик будет оказывать влияние на рН порового пространства, количество и скорость образования этtringита и, как следствие, физико-механические свойства затвердевшего СШВ [98, 99]. Однако ранее исследования по сопоставлению, и как следствие, выявлению влияния генетически обусловленных особенностей фосфогипсов, взятых из различных источников и отличающихся друг от друга, на свойства СШВ не проводились ни российскими, ни зарубежными исследователями. В то же время, проведение таких исследований имеет большое практическое значение, как с позиции выявления значимых факторов, оказывающих воздействие на свойства СШВ, так и с позиции рационализации рецептурно-технологических параметров изготовления сульфатно-шлаковых вяжущих и изделий на их основе с учетом данных факторов.

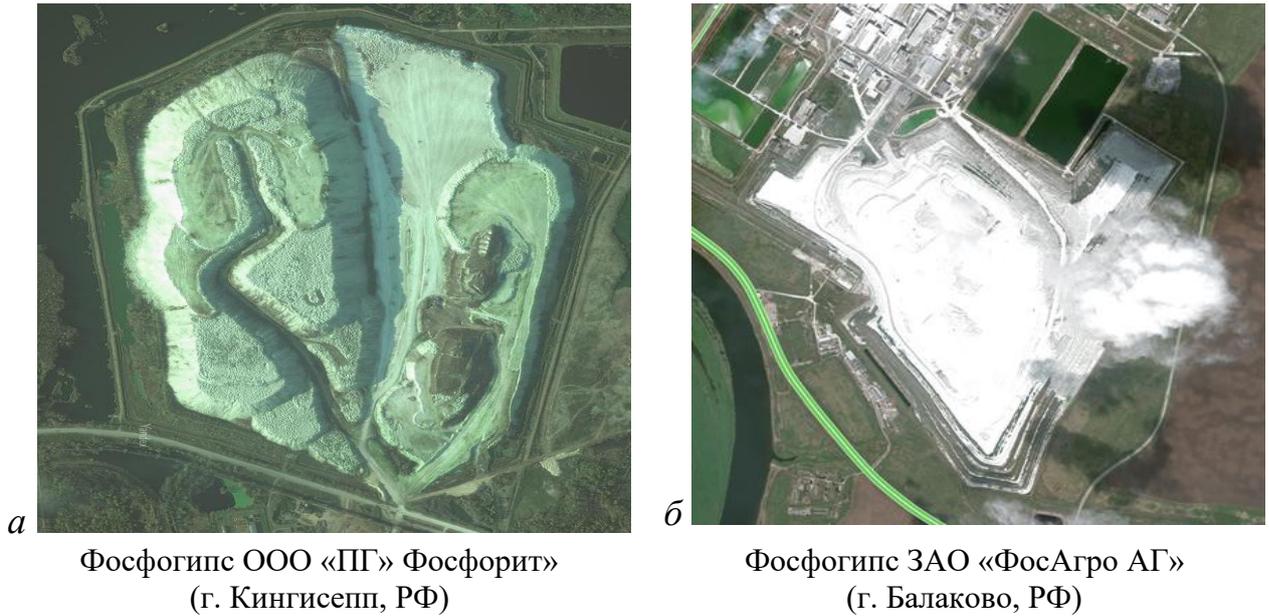
Основываясь на вышеизложенном, *рабочей гипотезой* исследований стало предположение о том, что выявление и учёт значимых генетических особенностей исходных фосфогипсов на этапе изготовления фосфоангидрита и последующего получения сульфатно-шлаковых вяжущих, позволит обеспечить равную эффективность использования сырья из разных источников для решения всевозможных задач, в том числе получения закладочных смесей.

Для подтверждения предположения о влиянии текстурно-морфологических характеристик сульфатного компонента на свойства СШВ, в качестве объектов исследования были выбраны фосфогипсы, являющиеся побочным продуктом производства двух заводов, использующих фосфатную породу различных месторождений (рисунок 3.1) [154]:

1. Фосфогипс ООО «ПГ» Фосфорит» ГК «Еврохим» (г. Кингисепп, РФ) – ФГ_к (рисунок 3.1, а). Источником сырья для производства ортофосфорной кислоты на

ООО «ПГ» Фосфорит» ГК «Еврохим» является апатитовый концентрат Ковдорского месторождения (РФ) (таблица 3.1), а также фосфориты Каратауского фосфоритоносного бассейна (Республика Казахстан) (таблица 3.2).

2. Фосфогипс ЗАО «ФосАгро АГ» (г. Балаково, РФ) – ФГБ (рисунок 3.1, б). Источником сырья для производства ортофосфорной кислоты на ЗАО «ФосАгро АГ» является Хибинское месторождение щелочных пород Кольского полуострова (РФ) (таблица 3.1).



а Фосфогипс ООО «ПГ» Фосфорит»
(г. Кингисепп, РФ)

б Фосфогипс ЗАО «ФосАгро АГ»
(г. Балаково, РФ)

Рисунок 3.1 – Хранилища фосфогипсов

Таблица 3.1 – Химический состав апатитов различных месторождений [152]

Месторождение апатитового концентрата	Содержание, % по масс.					
	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	P_2O_5	P_2O_3	CaF_2	РЗЭ	Нерастворимый остаток
Хибинское	45,4–75,8	34,7	7,6	3	1,08	5,8
Ковдорское	46,8–78,6	40	0,7–1	3–7,3	1,21	3,7

Таблица 3.2 – Химический состав фосфоритов Каратау [152]

Содержание, % по масс.							
CaO	P_2O_5	MgO	CO_2	F	Al_2O_3	Fe_2O_3	Нерастворимый остаток
42	26	5	3,1	2,8	1,3	1,3	8

Отбор проб для исследования осуществлялся представителями заводов из разных участков хранилища в биг-бэги. Усреднение вещественного состава предоставленных фосфогипсов осуществлялось путем периодического перемешивания в ходе предварительной сушки в естественных условиях лаборатории. Также в качестве контроля проводилось сравнение фосфогипсов с природным гипсовым камнем (ПГК) Шедокского месторождения и природным ангидритом.

Исходя из того, что фосфогипс может содержать в себе некоторое количество радиоактивных элементов, содержание которых варьируется в широком диапазоне в зависимости от состава фосфатной породы [22, 154, 155], на первом этапе были проведены исследования по измерению удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРА), которые показали, что оба исследуемых фосфогипса относятся к материалам с 1-м классом безопасности (до 370 Бк/кг) и могут быть использованы при производстве всех видов строительных материалов (см. Приложение А).

3.1 Исследование особенностей фосфогипсов

3.1.1 Химический и элементный состав фосфогипсов

Анализ результатов химического состава ФГ, взятых из двух различных источников и природного гипсового камня (таблица 3.3), взятого для сравнения, показал, что набор оксидов и элементов в ФГ закономерно шире, чем у ПГК, при этом, вне зависимости от происхождения гипсосодержащего сырья, основными оксидами является CaO и SO_3 . Также необходимо отметить наличие существенного отличия по процентному содержанию оксидов в зависимости от источника ФГ. В частности, в обоих образцах присутствуют оксид фосфора и оксид кремния, однако в ФГ_к содержание P_2O_5 составляет 1,58 % от массы, а SiO_2 – 1,27 % от массы, что соответственно в 2,3 и 9,7 раз больше, чем в ФГ_б. Такое отличие объясняется большим количеством кремнеземистых пород в исходном фосфорите Каратауского месторождения [152, 153].

Таблица 3.3 – Химический и элементный составы фосфогипсов и природного гипсового камня

ФГ _к						ФГ _б						ПГК (Контроль)					
Оксид	Содержание в % от массы	Стандартное отклонение, %	Элементы	Содержание в % от массы	Стандартное отклонение, %	Оксид	Содержание в % от массы	Стандартное отклонение, %	Элементы	Содержание в % от массы	Стандартное отклонение, %	Оксид	Содержание в % от массы	Стандартное отклонение, %	Элементы	Содержание в % от массы	Стандартное отклонение, %
CaO	47,03	0,25	Ca	33,62	0,18	SO ₃	48,84	0,25	Sx	19,56	0,10	SO ₃	49,83	0,25	Sx	19,95	0,10
SO ₃	46,85	0,25	Sx	18,76	0,10	CaO	46,44	0,25	Ca	33,21	0,18	CaO	49,62	0,25	Ca	35,48	0,18
P ₂ O ₅	1,58	0,06	Px	0,69	0,03	SrO	2,52	0,08	Sr	2,13	0,07	MgO	0,13	0,01	Mg	0,08	0,004
SiO ₂	1,27	0,06	Si	0,59	0,07	P ₂ O ₅	0,68	0,03	Px	0,30	0,02	SrO	0,12	0,01	Sr	0,10	0,005
SrO	1,05	0,05	Sr	0,89	0,04	CeO ₂	0,36	0,02	Ce	0,29	0,02	PdO	0,09	0,03	Pd	0,08	0,03
F	0,98	0,17	F	0,98	0,17	PuO ₂	0,17	0,01	Pu	0,15	0,01	SiO ₂	0,07	0,004	Si	0,03	0,002
Al ₂ O ₃	0,32	0,02	Al	0,17	0,01	MgO	0,15	0,01	Mg	0,09	0,01	Al ₂ O ₃	0,04	0,002	Al	0,02	0,001
CeO ₂	0,22	0,01	Ce	0,18	0,01	SiO ₂	0,13	0,01	Si	0,06	0,004	Ag ₂ O	0,03	0,01	Ag	0,03	0,01
MgO	0,21	0,01	Mg	0,12	0,01	Fe ₂ O ₃	0,12	0,01	Fe	0,09	0,004	ThO ₂	0,02	0,01	Th	0,01	0,01
Na ₂ O	0,10	0,02	Na	0,08	0,01	Na ₂ O	0,12	0,02	Na	0,09	0,014	PtO ₂	0,02	0,002	Pt	0,01	0,002
Fe ₂ O ₃	0,09	0,01	Fe	0,06	0,003	La ₂ O ₃	0,12	0,01	La	0,10	0,007	TiO ₂	0,01	0,002	Ti	0,007	0,001
Nd ₂ O ₃	0,08	0,01	Nd	0,07	0,005	Nd ₂ O ₃	0,11	0,01	Nd	0,10	0,005	Другие	0,02	–	–	–	–
PuO ₂	0,07	0,01	Pu	0,06	0,005	Al ₂ O ₃	0,07	0,003	Al	0,04	0,002						
La ₂ O ₃	0,05	0,01	La	0,05	0,006	K ₂ O	0,07	0,003	K	0,06	0,003						
Другие	0,1	–	–	–	–	Другие	0,1	–	–	–	–						

Разница по оксидам и их процентному содержанию в ФГ в дальнейшем может отражаться на процессах структурообразования и, как следствие, физико-механических свойствах вяжущих на их основе.

3.1.2 Минеральный состав фосфогипсов

Анализ профилей рентгеновских рефлексов ФГ_Б, ФГ_К (рисунок 3.2) показал наличие всех отражений, соответствующих $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с незначительным смещением (значение d) по отношению к пикам $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, взятого из базы данных.

Анализ полной ширины на полувысоте (FWHM) дифракционного пика является эффективным методом для определения размера кристаллита и оценки степени кристалличности. Расчетные данные 15 дифракционных пиков исследуемых образцов фосфогипсов позволили установить, что значения интенсивности (I) и полуширины (FWHM) в рамках одного пика неодинакова (рисунок 3.2). В частности, для основного пика у ФГ_К $d = 7,686$, $I = 15553$, FWHM = 0,042; у ФГ_Б $d=7,560$, $I=474931$, FWHM =0,083 (рисунок 3.2).

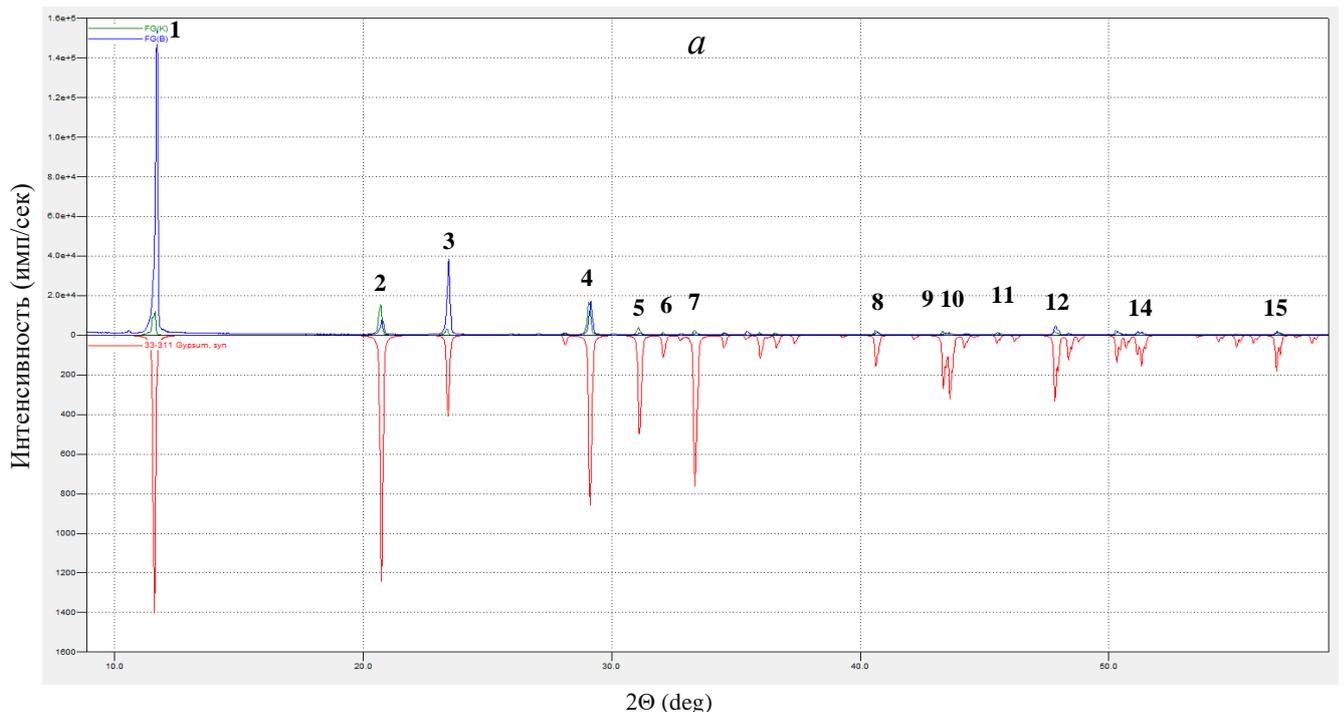


Рисунок 3.2 (а) – Отражения, соответствующие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (начало)

■ ФГ_К; ■ ФГ_Б; ■ Гипс из базы данных (33-311)

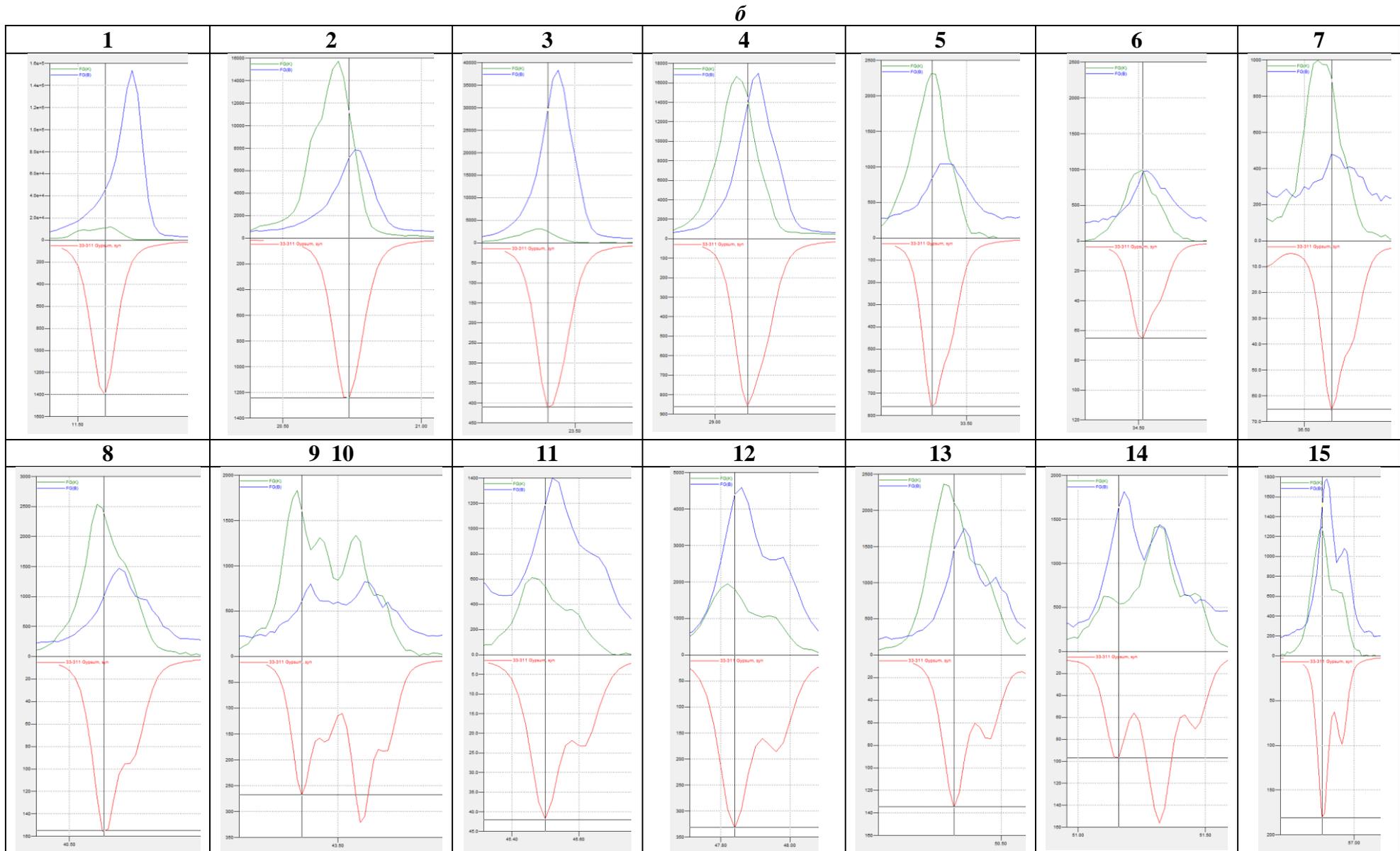


Рисунок 3.2 (б) – Отражения, соответствующие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (номера см. рисунок 3.2 (а)) (окончание)

Таблица 3.4 – Характеристики основных отражений, соответствующих $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на рентгенограммах фосфогипсов

№ см. рис. 3.2	2-theta(deg)		d(ang.)		I (cps)		FWHM(deg)	
	ФГ _к	ФГ _б						
1	11,502	11,695	7,686	7,560	15553	474931	0,042	0,083
2	20,699	20,770	4,287	4,273	50138	22434	0,094	0,135
3	23,369	23,441	3,803	3,791	9547	119516	0,131	0,110
4	29,081	29,155	3,068	3,060	54645	53975	0,131	0,120
5	33,354	33,390	2,684	2,681	7207	2437	0,165	0,168
6	34,497	34,536	2,597	2,594	3099	2197	0,156	0,152
7	36,540	36,623	2,457	2,451	3815	879	0,128	0,108
8	40,606	40,684	2,219	2,215	9423	4382	0,122	0,131
9	43,310	43,381	2,087	2,084	6935	1843	0,112	0,138
10	43,588	43,640	2,074	2,072	4618	2098	0,120	0,124
11	45,461	45,530	1,993	1,990	662	4349	0,108	0,114
12	47,820	47,854	1,900	1,899	7691	17339	0,118	0,112
13	50,292	50,354	1,812	1,810	9103	6134	0,138	0,120
14	51,122	51,183	1,785	1,783	2031	5682	0,161	0,107
15	56,733	56,779	1,621	1,620	5015	6512	0,148	0,127

Смещение межплоскостных расстояний и, в особенности, разница в значениях интенсивности и полуширины пиков может свидетельствовать о различиях в кристаллической решетке и размерах кристаллитов. Так, согласно данным П.Ф. Гордашевского [152], при определении ряда характеристик различных разновидностей сульфата кальция было установлено, что температура их дегидратации и интенсивности рефлекса $0,758 \text{ \AA}$ «согласовано» от крупнокристаллических разновидностей к мелкокристаллическим. Следовательно, из двух исследуемых образцов, ФГ_к, отличающийся наименьшей интенсивностью рефлекса №1 (таблица 3.4, рисунок 3,2), имеет меньший размер кристаллов и, вероятнее всего, отсоединение воды у него будет идти при более низких температурах.

3.1.3 Рамановская спектроскопия фосфогипсов

Споры относительно модификаций сульфата кальция в системе $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ведутся постоянно, однако,

в последнее десятилетие достигнуто некое согласие относительно четырех фаз, стабильных (или метастабильных, соответственно) при комнатной температуре: гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат); бассанит – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полугидрат); ангидрит III – CaSO_4 (растворимый ангидрит, $\gamma\text{-CaSO}_4$); ангидрит II – CaSO_4 (нерастворимый ангидрит или природный ангидрит, $\beta\text{-CaSO}_4$) [156].

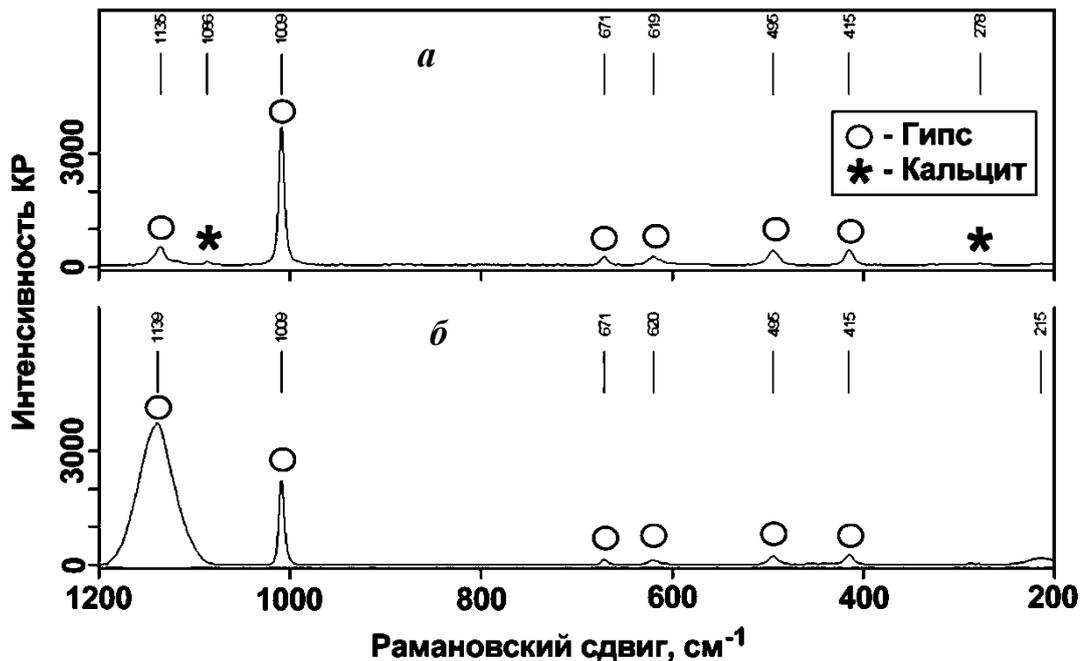


Рисунок 3.3 – Рамановские спектры: *а* – ФГК; *б* – ФГБ

Именно на выявление присутствия данных фаз в ФГ_К и ФГ_Б было направленно исследование, проведенное с помощью Рамановской спектроскопии (рисунок 3.3), а также было выполнено сопоставление с результатами других исследователей (таблица 3.4).

Анализ рамановских спектров обоих образцов фосфогипса (рисунок 3.3, таблица 3.5) показал, что в большей степени они представлены дигидратом сульфата кальция с вероятным присутствием небольшого количества ангидрита. Также можно отметить совпадение по всем спектрам, присущим фосфогипсу, данные по которому взяты из литературного источника [157].

Также необходимо отметить, что на спектрограммах ФГ_К были обнаружены пики, соответствующие кальциту (CaCO_3) – 278, 1086 (см^{-1}) (рисунок 3.3, а). Как уже отмечалось ранее, присутствие примесей карбоната кальция для фосфогипса, полученного при использовании фосфоритов, является типичным [152, 153].

Помимо этого, ФГ_к перед укладкой в хранилище нейтрализуется известковым молоком, что также может быть причиной присутствия CaCO₃.

Таблица 3.5 – Волновые числа (см⁻¹) рамановских мод гипса, бассанита и ангидрида III, II и фосфогипса

Гипс	Бассанит	Ангидрит (III)	Ангидрит (II)	ФГ [157]	ФГ _к	ФГ _б
По литературным данным [156]						
211					209	214
415	430	422	417	415	415	415
493	489	491	499	495	495	495
619	629	632	628	620	619	620
670	668	676	675	673	671	671
1008	1006(1016)	1028	1017	1009	1009	1009
1135	1129	1145	1129	1139	1135	1139

3.1.4 Термический анализ фосфогипсов

Анализ дериватограмм (рисунок 3.4) показал, что для всех видов гипсосодержащего сырья, вне зависимости от его генезиса, характерны фазовые превращения, лежащие в приблизительно равных температурных интервалах. На дериватограммах образцов как ФГ, так и природного гипсового камня, присутствует двойной эндотермический эффект. Первый эндотермический пик связан с удалением кристаллизационной воды при дегидратации двуводного гипса, второй – с удалением оставшейся влаги. В случае ФГ_к удаление 1,5 молекулы H₂O происходит при температуре на 3,5 °С (156,1 °С) ниже, чем для образца ФГ_б (159,6 °С), что является вполне закономерным и согласуется с предположениями, сделанными при анализе рентгенограмм фосфогипсов (см. п.п. 3.1.2). При этом у природного гипсового камня, взятого для сравнения, указанное превращение происходит при температуре 152,0 °С. Образование β-обезвоженного полугидрата сульфата кальция, в случае ПГК, происходит также при более низкой температуре – 170,3 °С.

Также на дериватограммах образцов фосфогипса наблюдается экзотермический пик при температурах 435,6 °С и 436 °С, который свидетельствует о перестройке кристаллической решетки с образованием нерастворимого

ангидрита. У природного гипсового камня нерастворимый ангидрит образуется при более низких температурах – 353,6 °С.

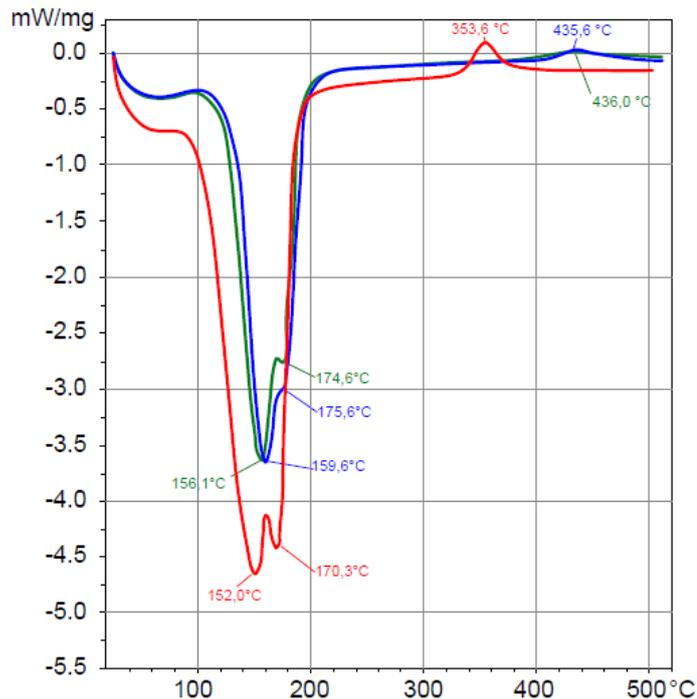


Рисунок 3.4 – Термический анализ фосфогипса

— FG_К; — FG_Б; — ПК

Таким образом, из результатов термического анализа видно, что фазовые превращения у фосфогипсов протекают примерно при равных температурах, однако при бóльших по сравнению с природным гипсовым камнем. В частности, разница в температурах при образовании нерастворимого ангидрита составляет ≈ 79 °С, это связано с тем, что фосфогипс в ряду разновидностей сульфатов кальция принадлежит к крупнокристаллической группе и, следовательно, для его дигидратации необходима более высокая температура [152].

3.1.5 Морфология поверхности частиц фосфогипсов

Морфология поверхности частиц фосфогипса во многом зависит от производственного процесса, гранулометрического состава фосфатной породы, концентрации ортофосфорной кислоты в шламе реактора (более высокая скорость реакции и, соответственно, выше подвижность ионов) и отношение твердое/жидкое.

Согласно данным, представленным в работе [23], выделяются пять морфологических групп фосфогипса:

- *ромбический тип (1-я группа)* характеризуется кристаллами игольчатой формы с равномерным распределением тонких иглок и удлиненных пластинок с размерами от 10 до 120 мкм и размером кристаллитов обычно от 400 до 550 нм;
- *мелкоромбический тип (2-я группа)* характеризуется текстурой мелких агломерированных игл размером 5–30 мкм и размером кристаллитов от 70 до 300 нм;
- *кластерный тип (3-я группа)* можно охарактеризовать как поликристаллические агрегаты, расположенные неупорядоченно. Кристаллы имеют тенденцию образовывать сгустки, которые иногда называют «розовым песком»;
- *агрегатный короткоигольчатый тип (4-я группа)* существенно отличается от других групп, для него характерно наличие мелких зерен, которые обычно имеют округлую, камневидную форму;
- *агрегатный тип с короткой иглой (5-я группа)* состоит из очень тонких игольчатых кристаллов.

Морфологию частиц фосфогипса необходимо учитывать при использовании его в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих и строительных материалов на их основе. Для производства вяжущих и гипсокартона наиболее приемлемым является фосфогипс, относящийся к 1, 2 и 5 морфологическим группам. 3-я и 4-я группы в основном используются в цементной промышленности, в качестве аналога природного гипса, а также в сельском хозяйстве [23].

Анализ морфологии исследуемых фосфогипсов позволил выявить, что ФГ_к (рисунок 3.5, а) состоит из довольно плотных игольчатых кристаллов, на фоне которых встречаются конгломераты, представляющие собой зерна камневидной формы с высокоразвитой поверхностью, размер которых варьируется в широких пределах от нескольких миллиметров до 400 мкм. В то же время ФГ_б (рисунок 3.5, б) состоит из более укороченных игольчатых кристаллов, на фоне которых наблюдаются агломераты игл размером 100–400 мкм. Поверхность игл довольно развита, часть игл имеют слоистое строение.

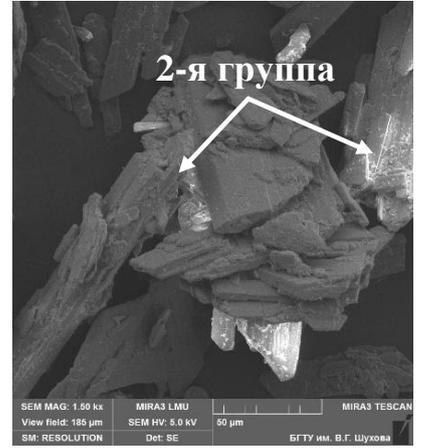
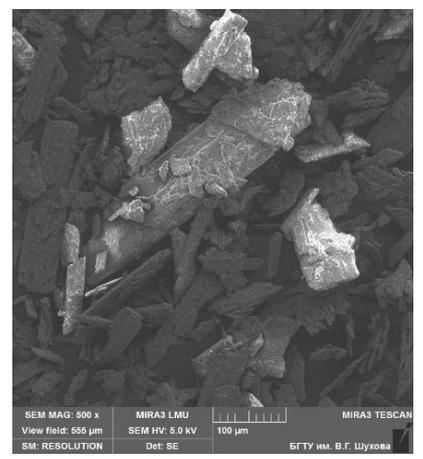
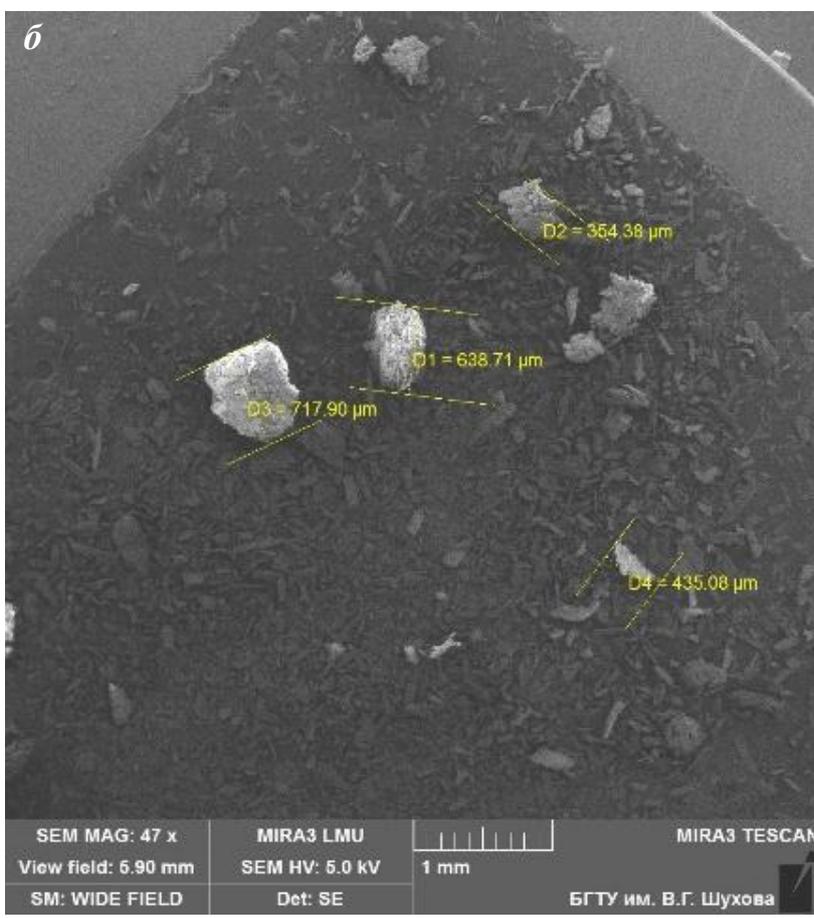
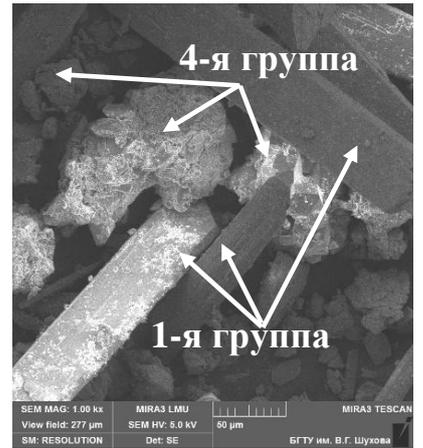
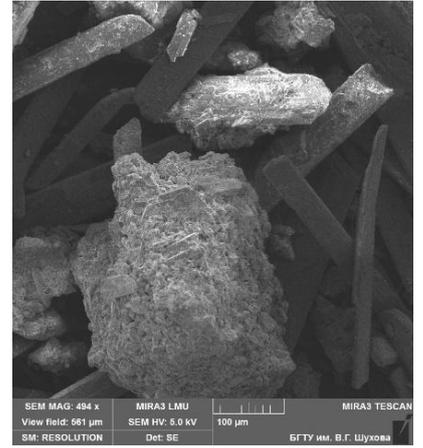


Рисунок 3.5 – Морфология поверхности частиц фосфогипса: *а* – ФГК; *б* – ФГБ

Основываясь на морфологических особенностях исследуемого сырья и выделяемых морфологических группах можно сделать заключение, что $\Phi\Gamma_K$ представляет собой смесь 1-й (ромбический тип) и 4-й (агрегатный короткоигольчатый тип) групп, а $\Phi\Gamma_B$ относится ко 2-ой группе (мелкоромбический тип).

Для сравнения было проведено исследование морфологии поверхности природного гипсового камня (рисунок 3.6). Частица гипсового камня, в отличие от фосфогипса, имеет плотную поверхность, высокая развитость которой обусловлена механическим воздействием при расколе.

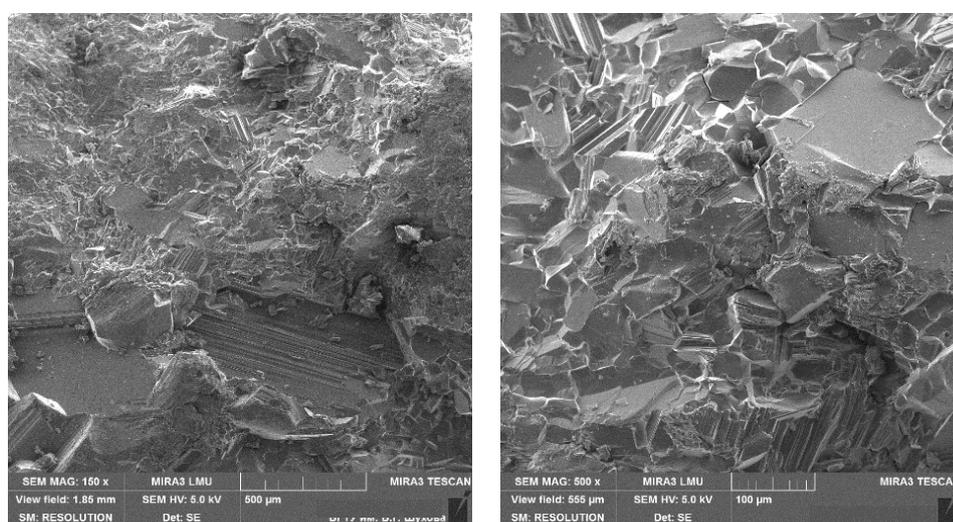


Рисунок 3.6 – Морфология поверхности природного гипсового камня

3.1.6 Удельная площадь поверхности частиц фосфогипсов

Визуально исследуемые образцы фосфогипса представляют собой песчаный материал, состоящий из мелких частиц и их крупных конгломератов, образовавшихся посредством агломерации частиц в ходе хранения в условиях повышенной влажности. В ряде случаев при приложении незначительных усилий происходит разрушение конгломератов. На рисунке 3.7 представлены конгломераты $\Phi\Gamma$, отобранных из фракции более 5 мм. Конгломераты имеют отличия по морфологии, так конгломерат $\Phi\Gamma_K$ имеет угловатую форму и пористую структуру (рисунок 3.7, а), в то время как для конгломерата $\Phi\Gamma_B$ характерна округлая форма с окатанной гладкой поверхностью (рисунок 3.6, б).



а

б

Рисунок 3.7 – Внешний вид конгломератов (а) ФГ_к и (б) ФГ_б фракции более 10 мм

Также визуально прослеживается разница в цвете исследуемых фосфогипсов, так ФГ_б имеет белый цвет, в то время как ФГ_к имеет желтовато-серый оттенок (рисунок 3.7), что, вероятнее всего, связано с различием в количестве и виде примесей в исходном сырье, а также степени промывки и условиях хранения.

Согласно результатам, полученным методом объемной адсорбции газа (вне зависимости от метода ВЕТ или ВЖ) (таблица 3.6), ФГ_к по сравнению с ФГ_б имеет бóльшие значения удельной площади поверхности, это обусловлено тем, что при примерно равном общем объеме пор (ФГ_к = 0,061/0,082 см³/г и ФГ_б = 0,067/0,084 см³/г), средний диаметр пор частиц ФГ_к (13,92/19,171 нм) меньше, чем у ФГ_б (16,96/21,397 нм).

Таблица 3.6 – Удельная поверхность, площадь поверхности и распределение пор по размерам гипсосодержащего сырья

Параметры	Вид гипсосодержащего сырья		
	ФГ _к	ФГ _б	ПГК
ВЕТ plot			
Удельная площадь поверхности, м ² /кг	17458	15773	14413
Общий объем пор (ρ/ρ ₀ =0.9900), см ³ /г	0,061	0,067	0,053
Средний диаметр пор, нм	13,92	16,96	14,76
ВЖ plot			
Удельная площадь поверхности, м ² /кг	17172	15717	14912
Общий объем пор, см ³ /г	0,082	0,084	0,072
Средний диаметр пор, нм	19,171	21,397	19,293
Преобладающий диаметр пор, нм	3,7638	3,7601	2,2046
Метод воздухопроницаемости слоя			
Удельная поверхность, м ² /кг	163,5	183,9	—

В то же время значения удельной поверхности, полученные методом воздухопроницаемости для $\Phi\Gamma_B$ составляют $183,9 \text{ м}^2/\text{кг}$, а для $\Phi\Gamma_K$ – $163,5 \text{ м}^2/\text{кг}$ (таблица 3.6), что коррелируется с результатами растровой электронной микроскопии (рисунок 3.5) и свидетельствует о меньшем размере частиц $\Phi\Gamma_B$.

Аналогичные характеристики были определены для природного гипсового камня, анализ которых показал, что в сравнении с фосфогипсами, ПГК обладает меньшими значениями удельной площади поверхности и общего объема пор, определённых как по ВЕТ, так и по ВЖН методу (таблица 3.6).

Также было выявлено, что график, отображающий объем пор, соответствующий конкретному диаметру, у обоих фосфогипсов носит полимодальный характер, а у природного гипсового камня – одномодальный (рисунок 3.8). При этом для $\Phi\Gamma_K$ характерно четыре пика, два наиболее интенсивных пика соответствуют размерам пор $3,7638 \text{ нм}$ (преобладающий размер пор см. таблица 3.6) и $2,2163 \text{ нм}$, два менее интенсивных – соответствуют размерам частиц $1,9269 \text{ нм}$ и $2,4787 \text{ нм}$. Это вероятнее всего связано с тем, что данный фосфогипс состоит из частиц, относящимся к двум разным морфологическим группам (см. рисунок 3.5, а).

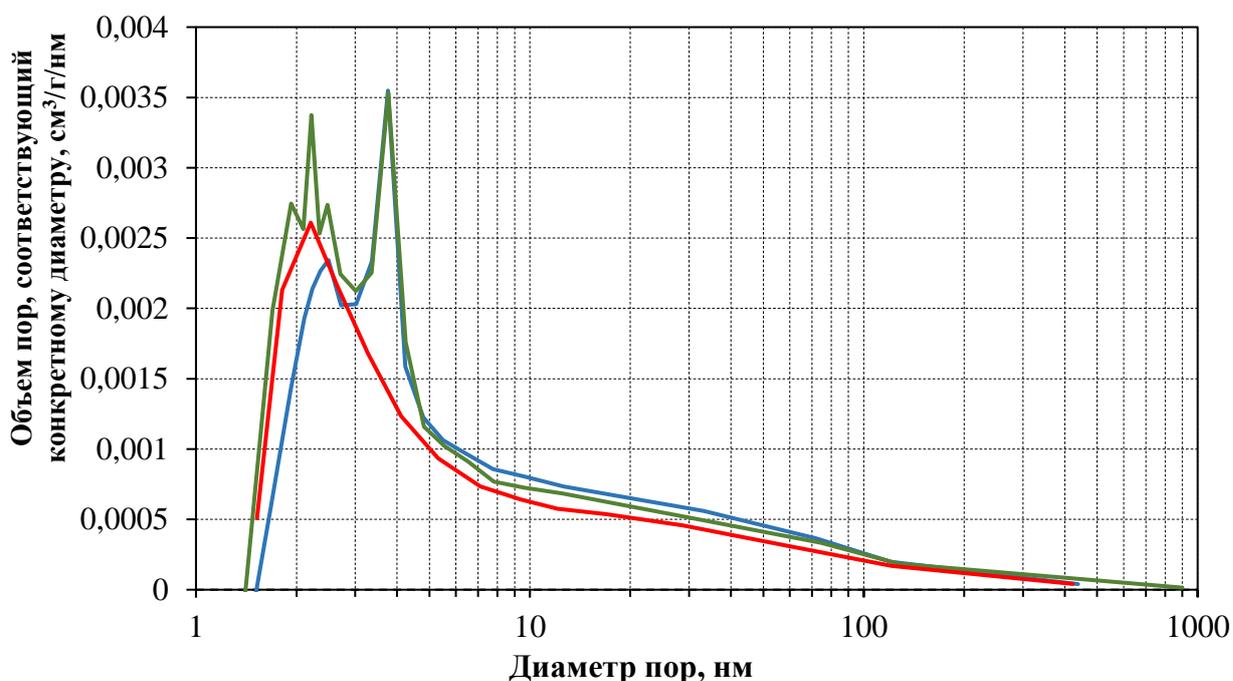


Рисунок 3.8 – Объем пор, соответствующий конкретному диаметру:

— $\Phi\Gamma_K$; — $\Phi\Gamma_B$; — ПГК

Для ФГ_Б характерно два пика, соответствующих размеру пор 3,7638 нм (преобладающий размер пор см. таблица 3.6) и 2,4951 нм, а для природного гипсового камня – один пик, соответствующий размеру пор 2,2046 нм (преобладающий размер пор см. таблица 3.6).

Гранулометрия исходного сырья и, в частности, развитость и пористость частиц будет отражаться на количестве воды затворения, необходимой для обеспечения необходимой консистенции теста и, как следствие, прочности камня на его основе.

3.1.7 рН фосфогипсов

рН гипсосодержащего сырья оказывает большое влияние на процессы гидратации вяжущих и, как следствие, физико-механические характеристики конечных изделий, поэтому были установлены рН для каждого фосфогипса и проведено сравнение с показателями природного гипсового камня, взятого за контроль (рисунок 3.9).

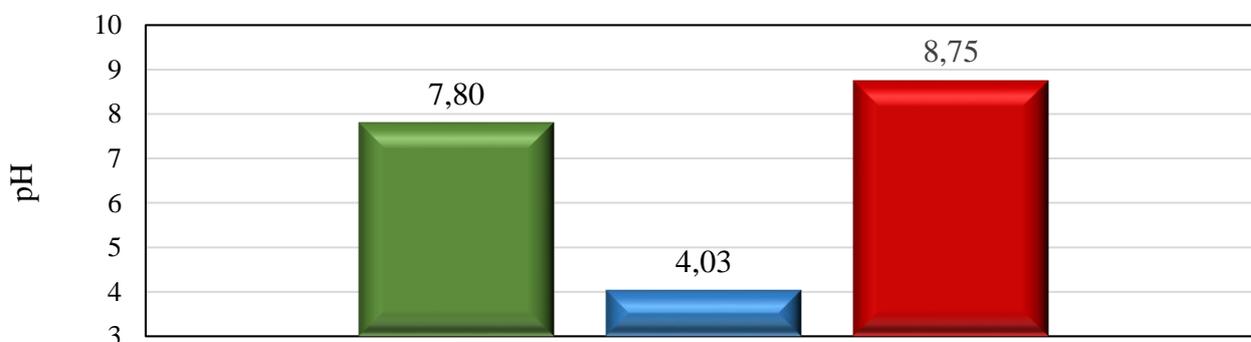


Рисунок 3.9 – рН гипсосодержащего сырья

■ ФГ_К; ■ ФГ_Б; ■ ПГК

Анализ результатов показал, что природный гипсовый камень отличается бóльшим рН = 8,75 по сравнению с исследуемыми фосфогипсами. При этом рН ФГ_К составляет 7,8 и близок к нейтральному, а ФГ_Б является кислым с рН = 4,03, что может свидетельствовать об отсутствии стадии нейтрализации ФГ_Б известковым молоком перед хранением.

3.2 Характеристики фосфоангидритовых вяжущих в зависимости от температуры обжига и источника фосфогипса

Как уже отмечалось ранее, для производства СШВ сульфатный компонент может быть как в форме дигидрата, так и в формах полугидрата и ангидрита. Однако ряд исследователей отмечают [99, 102], что использование ангидрита из фосфогипса (фосфоангидритовое вяжущее, далее по тексту ФАВ) позволяет получить СШВ с более высокими физико-механическими характеристиками, что в первую очередь объясняется удалением нежелательных примесей при температуре выше 600 °С, наличие которых отрицательно сказывается на процессах структурообразования.

Поэтому была рассмотрена возможность получения фосфоангидрита из исследуемых фосфогипсов при температурах обжига 600, 800 и 1000 °С и изучено как источник фосфогипса и изменение температуры влияют на их характеристики.

Фосфоангидритовые вяжущие изготавливались путем обжига в муфельной печи исследуемых фосфогипсов, которые предварительно просеивались через сито №1,25. Длительность выдерживания в печи после достижения заданной температуры составляла 60 минут, ФАВ извлекалось из печи после полного остывания, после чего при равной загрузке по массе осуществлялся помол в шаровой мельнице до достижения им удельной поверхности порядка 320–350 м²/кг.

Визуальная оценка ФАВ после обжига позволила установить, что и температура, и вид фосфогипса оказывают влияние на цвет фосфоангидритового вяжущего (таблица 3.7). Так, при обжиге ФГ_к получается вяжущее серого цвета местами с зеленоватым оттенком, в большей степени проявляющимся при увеличении температуры обжига. В то же время цвет фосфоангидритового вяжущего, полученного путем обжига ФГ_б, в зависимости от температуры, меняется от нежно-кремового до кремово-коричневого, при этом наибольшей интенсивностью обладает ФАВ_б, полученное при температуре 800 °С, а наименьшей – при 600 °С. Это может свидетельствовать о различии примесей, присутствующих в исследуемых образцах фосфогипсов и их поведении при изменении температуры обжига.

Таблица 3.7 – Внешний вид ФАВ в зависимости от температуры обжига и вида фосфогипса

		ФАВ _К	ФАВ _Б
Температура обжига	600 °С		
	800 °С		
	1000 °С		

*Далее по тексту использовались сокращения ФАВ_К⁶⁰⁰, ФАВ_К⁸⁰⁰, ФАВ_К¹⁰⁰⁰, ФАВ_Б⁶⁰⁰, ФАВ_Б⁸⁰⁰, ФАВ_Б¹⁰⁰⁰, где верхний индекс – это температура обжига фосфогипса при получении фосфоангидрита (600, 800 и 1000 °С), а нижний индекс – это начальная буква города, в котором расположен источник фосфогипса (Кингисепп, Балаково).

Также необходимо отметить, что при обжиге обоих ФГ при температуре 800 и 1000 °С происходило спекание частиц и формирование черепка, который легко разрушался при приложении незначительных внешних воздействий. С ростом температуры обжига прочность черепка увеличивалась, что, вероятно, обусловлено увеличением степени спекания частиц ФГ.

Повышение температуры обжига до 800 и 1000 °С также способствовало снижению удельной поверхности ФАВ и увеличению времени на помол, необходимым для достижения вязущим заданной удельной поверхности (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Зависимость удельной поверхности ФАВ и времени на помол от температуры обжига и вида фосфогипса

Параметры	Вид фосфогипса и температура обжига					
	ФГ _К			ФГ _Б		
	600 °С	800 °С	1000 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
Удельная поверхность, м ² /кг после обжига	214,6	37,3	29,1	242,3	143	14,7
Время помола, мин	1	23	49	0,5	15	47
Удельная поверхность, м ² /кг после помола	319,8	330,2	341,8	345,6	324,8	347,8

Анализ полученных результатов показал, что ФАВ, полученные путем обжига при 600 °С (таблица 3.8), отличаются большими значениями удельной поверхности (на $\approx 31,5$ %), определенной методом воздухопроницаемости слоя, чем исходные ФГ (таблица 3.8), это может свидетельствовать о частичном разрушении присутствующих конгломератов (рисунок 3.6) в ходе нагрева при указанной температуре. В то же время фосфоангидритовые вязущие, полученные при температуре 800 и 1000 °С имеют существенно меньшие значения удельной поверхности, как в сравнении с ФАВ, полученными при 600 °С, так и по отношению к исходным ФГ (таблица 3.6). Также с ростом температуры наблюдается увеличение затрат времени на помол до достижения заданной удельной поверхности. Так, после обжига ФГ при 600 °С заданная удельная поверхность (320–350 м²/кг) ФАВ_К⁶⁰⁰ была достигнута за 1 минуту, а ФАВ_Б⁶⁰⁰ – 30 сек. В то же время ФАВ_К⁸⁰⁰ и ФАВ_Б⁸⁰⁰ достигли указанной удельной поверхности

после 23 и 15 минут помола соответственно, а ФАВ_K^{1000} и ФАВ_B^{1000} – 49 и 47 минут помола соответственно.

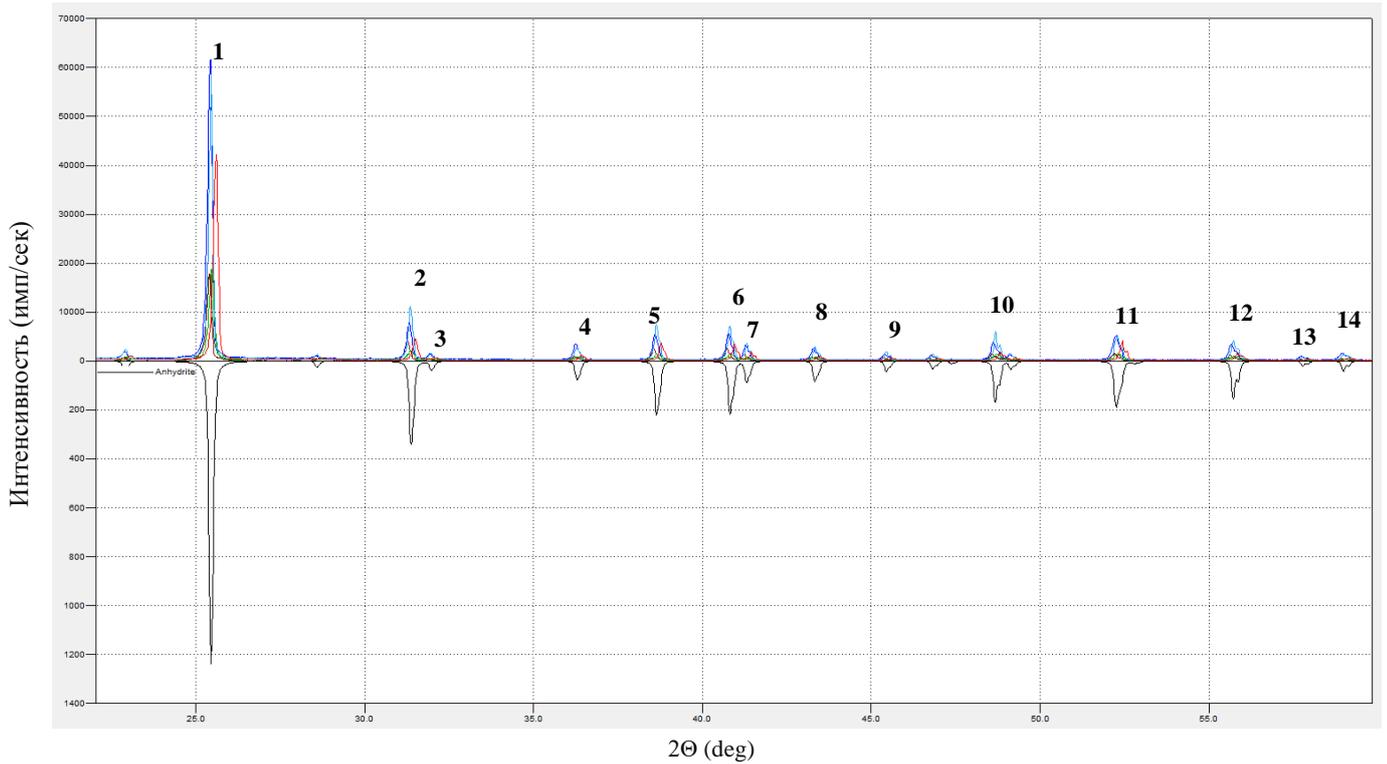
Таким образом, можно сделать вывод, что повышение температуры обжига будет способствовать росту энергетических затрат на производство фосфоангидритовых вяжущих не только с позиции затрат на сам обжиг, но и с позиции затрат на помол, при этом чем выше будет температура обжига, тем выше энергетические затраты.

3.2.1 Рентгенофазовый анализ фосфоангидридовых вяжущих

Анализ рентгенограмм фосфоангидридовых вяжущих (рисунок 3.10) показал, что вне зависимости от вида фосфогипса, используемого для их получения, наименьшей интенсивностью (I) 14 основных пиков, соответствующих CaSO_4 и наибольшим значением их полуширин (FWHM), по большей части отличаются ФАВ , полученные при температуре обжига $600\text{ }^\circ\text{C}$.

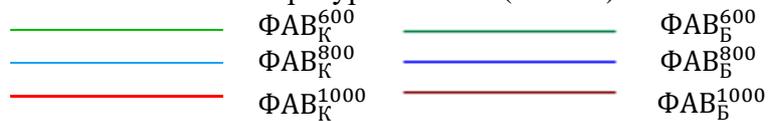
Обжиг фосфогипса при температурах 800 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ способствует увеличению степени кристалличности и размеров кристаллитов ФАВ , о чем свидетельствует уменьшение полуширин основных пиков. При этом, в случае ФАВ_K , наименьшими значениями полуширины и наибольшей интенсивностью основных пиков отличаются вяжущие, полученные при $800\text{ }^\circ\text{C}$, обжиг при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ способствует незначительному уширению и снижению интенсивности пиков. В случае ФАВ_B наименьшим значением полуширин отличаются вяжущие, полученные при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, однако интенсивность их значительно ниже, чем у ФАВ_B^{800} .

Так же необходимо отметить, что вне зависимости от температуры обжига, ФАВ_K по отношению к ФАВ_B отличаются большей интенсивностью и меньшей полушириной основных пиков, что говорит о большей степени кристалличности первых, что и предопределяет большие затраты времени, необходимые на помол данных вяжущих по отношению ФАВ_B (таблица 3.8).



№	T, °C	d(ang.)		I (counts)		FWHM (deg)		№	T, °C	d(ang.)		Height (counts)		FWHM (deg)	
		ФАВ _К	ФАВ _Б	ФАВ _К	ФАВ _Б	ФАВ _К	ФАВ _Б			ФАВ _К	ФАВ _Б	ФАВ _К	ФАВ _Б	ФАВ _К	ФАВ _Б
1	600	3,494	3,503	13743	12123	0,156	0,197	8	600	2,085	2,087	615	468	0,213	0,328
	800	3,495	3,498	42974	45064	0,126	0,150		800	2,085	2,088	2338	2015	0,114	0,139
	1000	3,476	3,503	30492	13428	0,147	0,133		1000	2,080	2,091	765	612	0,132	0,131
2	600	2,849	2,858	1499	1065	0,170	0,212	9	600	1,867	2,003	1086	162	0,202	0,370
	800	2,850	2,853	8747	5867	0,119	0,145		800	1,868	1,996	5536	941	0,097	0,151
	1000	2,836	2,857	3341	3172	0,142	0,110		1000	1,864	1,998	1584	570	0,114	0,117
3	600	2,789	2,804	1499	181	0,170	0,288	10	600	1,868	1,870	1086	737	0,202	0,313
	800	2,798	2,803	942	848	0,121	0,121		800	1,869	1,871	5536	3288	0,097	0,139
	1000	2,787	2,804	367	236	0,146	0,160		1000	1,864	1,872	1584	1278	0,113	0,118
4	600	2,474	2,480	506	434	0,278	0,356	11	600	1,748	1,750	1226	1207	0,185	0,234
	800	2,474	2,476	2051	2630	0,133	0,135		800	1,748	1,749	4708	4236	0,134	0,178
	1000	2,465	2,479	826	776	0,152	0,115		1000	1,746	1,753	808	656	0,170	0,170
5	600	2,327	2,333	971	550	0,191	0,285	12	600	1,647	1,651	676	455	0,307	0,477
	800	2,327	2,330	6537	4535	0,106	0,133		800	1,648	1,649	3647	2991	0,133	0,155
	1000	2,319	2,332	3001	2044	0,124	0,128		1000	1,644	1,651	1439	954	0,137	0,160
6	600	2,208	2,211	909	574	0,216	0,301	13	600	1,594	1,598	112	82	0,440	0,510
	800	2,208	2,211	5922	4792	0,118	0,133		800	1,594	1,596	654	647	0,132	0,163
	1000	2,201	2,213	2787	2098	0,119	0,124		1000	1,591	1,598	299	193	0,131	0,142
7	600	2,181	2,185	579	355	0,165	0,220	14	600	1,565	1,566	250	180	0,354	0,517
	800	2,182	2,184	2990	2660	0,101	0,121		800	1,564	1,566	1094	1236	0,162	0,178
	1000	2,176	2,187	1444	1141	0,113	0,103		1000	1,561	1,567	564	308	0,132	0,202

Рисунок 3.10 – Рентгенофазовый анализ фосфоангидритовых вяжущих в зависимости от температуры обжига (начало):



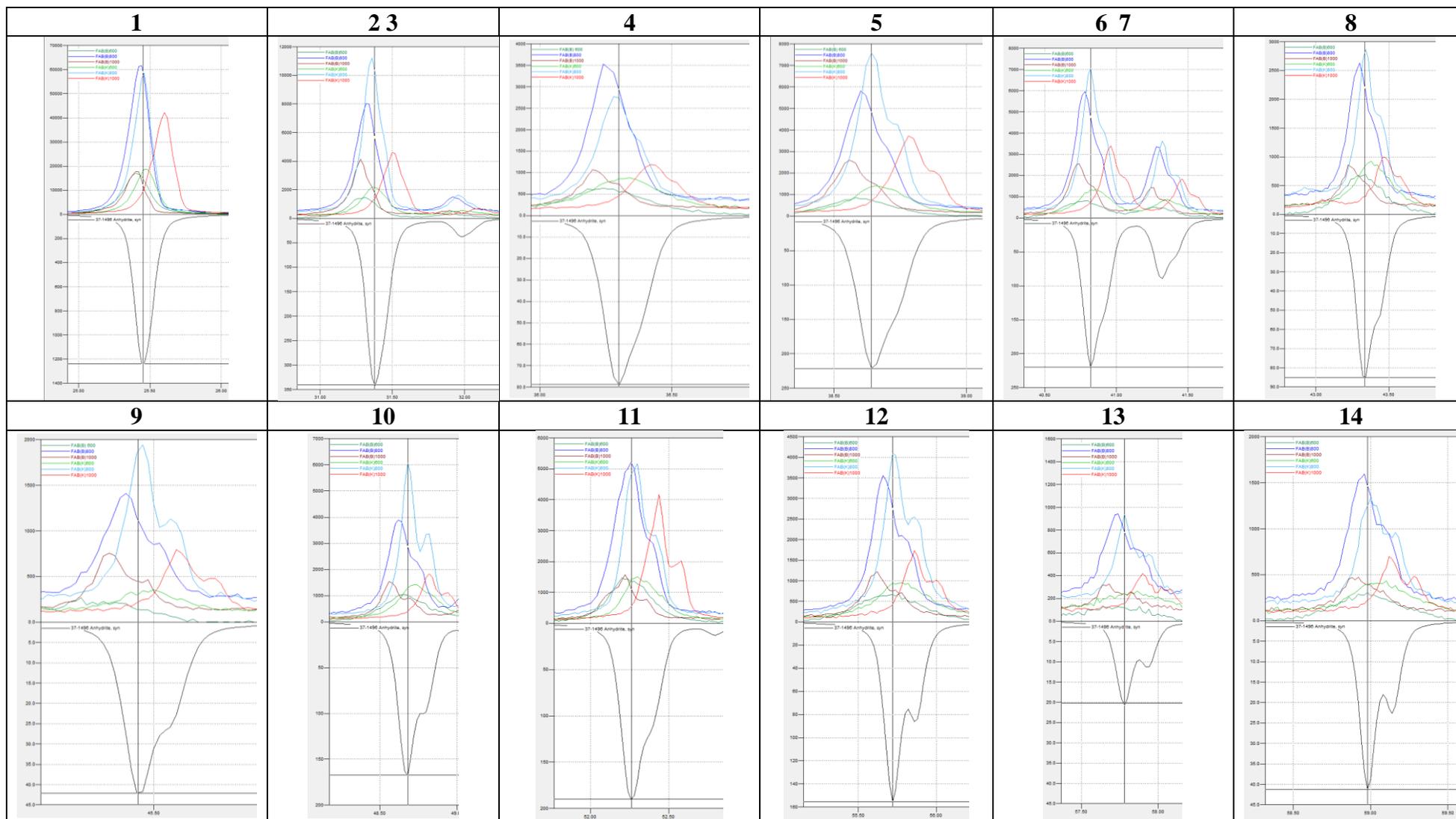
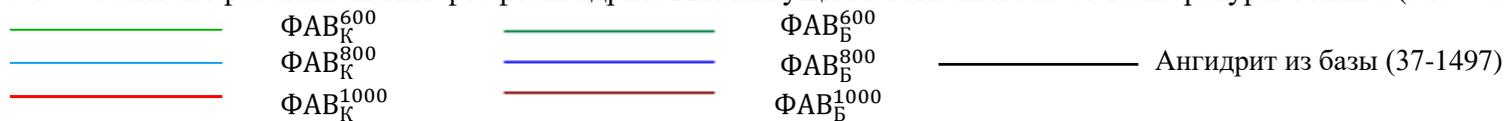


Рисунок 3.10 – Рентгенофазовый анализ фосфоангидритовых вяжущих в зависимости от температуры обжига (окончание):



3.2.2 ИК-спектроскопия фосфогипсов

Анализ ИК-спектрограмм фосфоангидритовых вяжущих показал наличие у обоих ФАВ полос поглощения, соответствующих CaSO_4 (рисунок 3.11). Помимо этого, на спектрограммах ФАВ_K^{800} были обнаружены полосы поглощения, соответствующие CaCO_3 ($1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3643 см^{-1}). Полосы поглощения, соответствующие CaCO_3 также были обнаружены на спектрограммах ФАВ_K^{600} , а $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – на спектрограммах ФАВ_K^{1000} (рисунок 3.11, а).

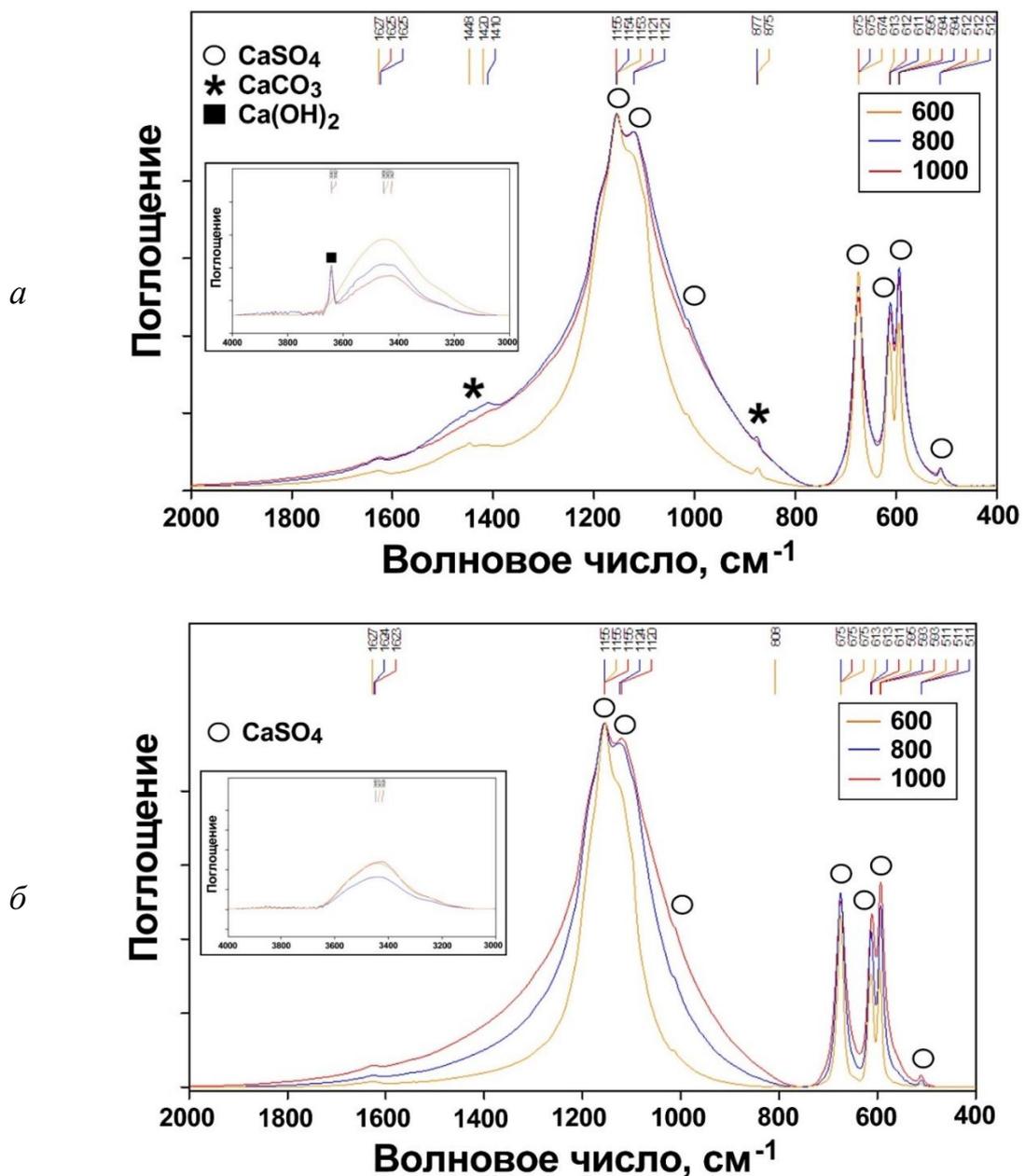


Рисунок 3.11 – ИК-спектры ФАВ_K (а) ФАВ_B (б)

Полученные результаты дают основание полагать, что обжиг ФГ_K при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ способствует частичному, а при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ полному разложению карбоната кальция с последующим образованием гидроксида кальция, в то же время температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$ не достаточно для начала процесса декарбонизации.

3.2.3 Морфология поверхности частиц фосфоангидритовых вяжущих

Ранее было установлено, что исследуемые фосфогипсы относятся к разным морфологическим группам и для их частиц характерна достаточно развитая удельная поверхность (см. п.п. 3.1.5), естественно, что в ходе высокотемпературного воздействия при получении ФАВ протекают различные процессы, которые будут оказывать влияние на форму частиц и их поверхность. Для выявления данных изменений было проведено изучение ФАВ с помощью растрового электронного микроскопа, полученных при температурах 600 , 800 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и домолотых до удельной поверхности $330\text{--}350\text{ м}^2/\text{кг}$ (рисунок 3.12, 3.13), также в качестве контроля был взят природный ангидрит, раздробленный и домолотый до аналогичной удельной поверхности.

Анализ полученных результатов показал, что морфология частиц ФАВ, полученного при температуре обжига $600\text{ }^\circ\text{C}$, вне зависимости от источника фосфогипса (рисунок 3.12, 3.13, *a*), схожа с морфологией частиц исходных ФГ до высокотемпературного воздействия (см. рисунок 3.5). В частности, в ФАВ_K^{600} (рисунок 3.13, *a*) наблюдается наличие частиц как ромбического (1-я группа), так агрегатного короткоигольчатого типа (4-я группа). Также необходимо отметить, что для частиц ФАВ, полученных при данной температуре, характерна рыхлая высокоразвитая поверхность.

Обжиг при температурах 800 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ оказывает существенное влияние на морфологию частиц ФАВ, при этом, в зависимости от вида исходного ФГ , изменения происходят по-разному. Так, большинство частиц ФАВ_K^{800} имеет уплотненную поверхность, при этом в незначительном количестве встречаются

частицы с морфологическими признаками 4 группы, для которых характерна рыхлая высокоразвитая поверхность (рисунок 3.12, б).

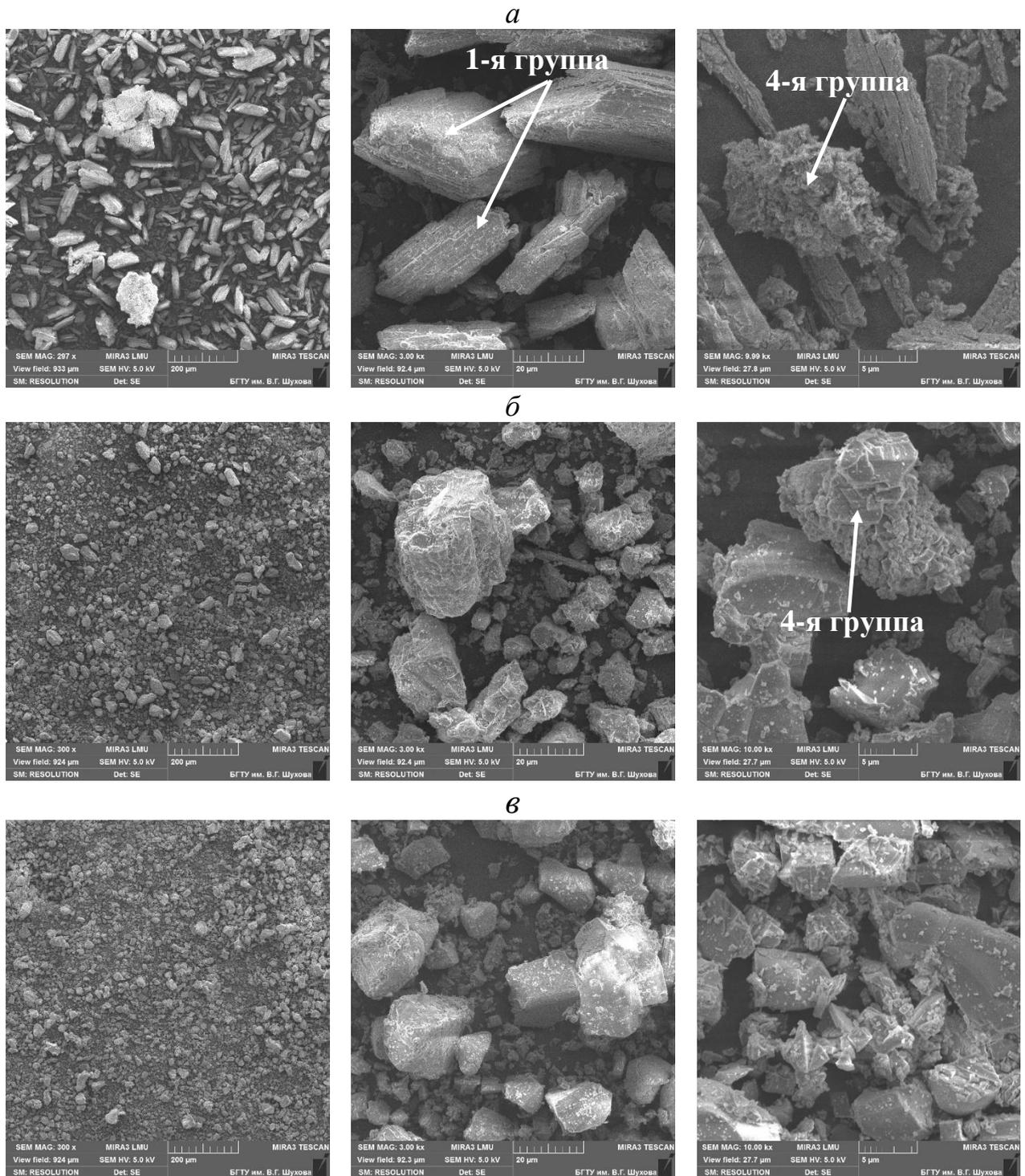


Рисунок 3.12 – Морфология частиц ФАВ_К, полученных при различной температуре обжига: а – 600 °С; б – 800 °С; в – 1000 °С

В то же время морфология частиц ФАВ_К¹⁰⁰⁰, ФАВ_Б⁸⁰⁰, ФАВ_Б¹⁰⁰⁰ схожа между собой и существенно отличается от морфологии частиц (рисунок 3.11, в, 3.12, б, в) как исходных фосфогипсов, так и обожжённых при 600 °С. У частиц, указанных ФАВ, отсутствуют характерные признаки морфологических групп, присущие

частицам исходного ФГ_Б (рисунок 3.5, б), они имеют угловатую форму, с четкими гранями и высокоразвитой уплотненной поверхностью. Также поверхность частиц ФАВ_Б, полученных при 800 °С, отличается бóльшим количеством неровных и раковистых изломов (рисунок 3.12, 3.13, б), чем поверхность частиц ФАВ_Б, полученных при температуре обжига 1000 °С.

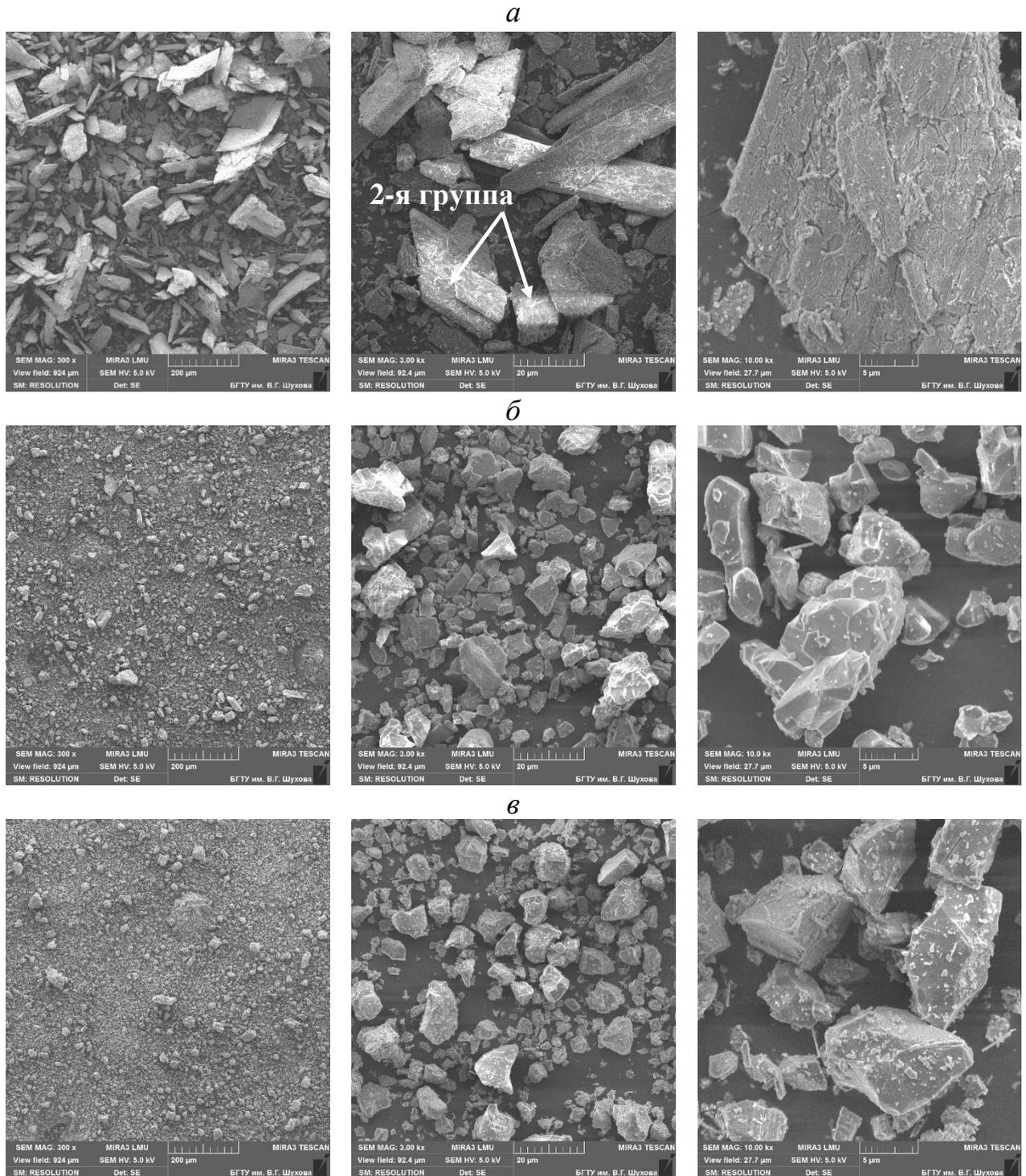


Рисунок 3.13 – Морфология частиц ФАВ_Б, полученных при различной температуре обжига:
a – 600 °С; *б* – 800 °С; *в* – 1000 °С

Форма и характер их поверхности, в данном случае, свидетельствует об оплавлении частиц ФГ и увеличению твердости: первое предопределяет уплотнение поверхности частиц, второе – увеличение времени на помол (см. таблицу 3.8).

Анализ морфологии частиц природного ангидрита (рисунок 3.14), взятого для сравнения, показал, что для него характерны частицы кубовидной и пластинчатой формы с плотной поверхностью, в некоторой степени схожие с частицами ФАВ, полученных путем обжига ФГ при температурах 800 и 1000 °С.

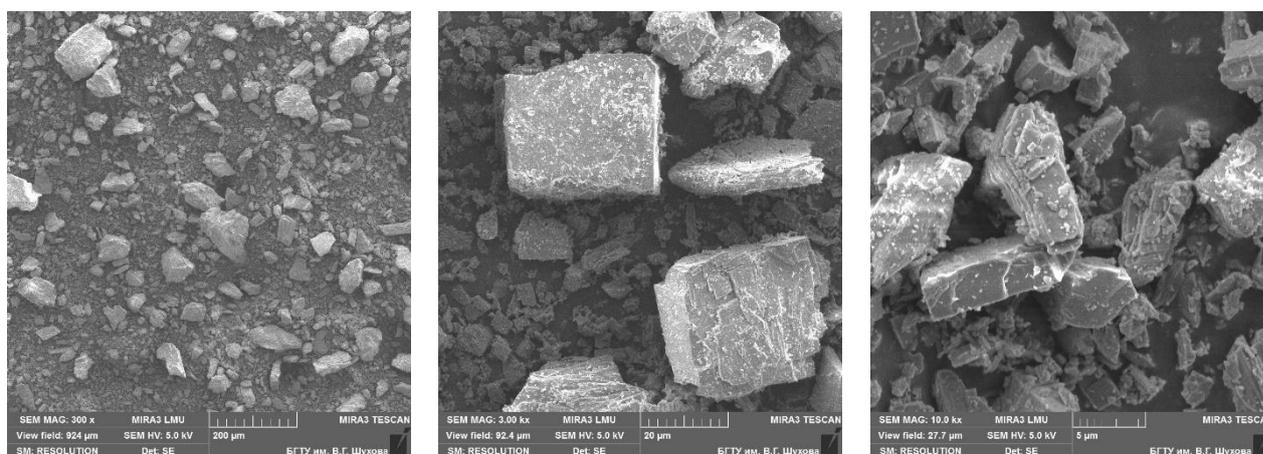


Рисунок 3.14 – Морфология частиц природного ангидрита

Так как природный ангидрит перед помолом подвергался дроблению и имел больший разброс частиц по размеру, чем ФГ, однозначно сделать вывод о влиянии генезиса гипсосодержащего сырья на форму и морфологию частиц вяжущего нельзя.

3.2.4 Удельная поверхность, удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам фосфоангидритовых вяжущих

Анализ результатов, полученных методом объемной адсорбции газа (таблица 3.9) позволил выявить ряд общих закономерностей. Так, было установлено, что, не смотря на бóльшие значения удельной поверхности (320–350 м²/кг) ФАВ по отношению к исходным фосфогипсам (см. таблицу 3.6), высокотемпературный обжиг способствует снижению удельной площади поверхности частиц, общего объема пор и их среднего диаметра. При этом

наименьшими значениями всех контролируемых параметров, вне зависимости от вида ФГ, отличаются фосфоангидритовые вяжущие, полученные при температуре 800 °С, а наибольшими – при температуре обжига 600 °С. Это подтверждает ранее сделанный вывод о том, что обжиг при температуре 800 °С способствует оплавлению и частичному спеканию частиц, уплотнению их поверхности и, как следствие, снижению удельной площади поверхности и общего объема пор (таблица 3.9). Необходимо отметить, что обжиг при 1000 °С способствует незначительному увеличению контролируемых показателей по сравнению с обжигом при 800 °С. Это можно объяснить как разницей в удельной поверхности (методом воздухопроницаемости слоя), до которой был осуществлен помол вяжущего, так и деструктивными процессами, протекающими при температуре обжига 1000 °С.

Таблица 3.9 – Удельная поверхность, площадь поверхности и распределение пор по размерам ФАВ в зависимости от температуры обжига

Параметры	ФГ _к			ФГ _б		
	600 °С	800 °С	1000 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
ВЕТ plot						
Удельная площадь поверхности, м ² /кг	2563,6	872,24	906,19	5752,7	567,13	880,94
Общий объем пор (p/p ₀ =0.9900), см ³ /г	0,0055	0,0018	0,0021	0,0136	0,0012	0,0018
Средний диаметр пор, нм	8,64	8,26	9,04	9,44	8,70	7,80
ВН plot						
Удельная площадь поверхности, м ² /кг	2156	889,3	881,6	5482,5	709,4	1005,7
Общий объем пор, см ³ /г	0,0052	0,0017	0,0020	0,0129	0,0012	0,0017
Средний диаметр пор, нм	9,73	7,54	9,10	9,38	6,65	6,77
Преобладающий диаметр пор, нм	2,4152	1,1342	1,1507	4,1984	1,9353	2,1779
Метод воздухопроницаемости слоя						
Удельная поверхность, м ² /кг	319,8	330,2	341,8	345,6	324,8	347,8

По мимо общих закономерностей, в зависимости от вида фосфогипса, есть и отличия. Так, в частности, удельная площадь поверхности ФАВ_б⁸⁰⁰ (по ВЕТ) в 10 раз, а общий объем пор (p/p₀=0.9900) в 7,7 раз ниже, чем у ФАВ_б⁶⁰⁰, в то время как для ФАВ_к⁸⁰⁰ и ФАВ_к⁶⁰⁰ разница по значениям данных параметров составляет 2,9 и 3,1 раза соответственно. Это может свидетельствовать о том, что

морфологические особенности фосфогипса и примеси, присутствующие в его составе, по-разному влияют на процессы, протекающие при высокотемпературном воздействии.

Также необходимо отметить, что обжиг оказывает существенное влияние на распределение пор по объемам, что подтверждается снижением интенсивности и изменением характера графиков, отражающего объем пор, соответствующих конкретному диаметру (рисунок 3.15), а также смещением пиков в сторону пор большего диаметра.

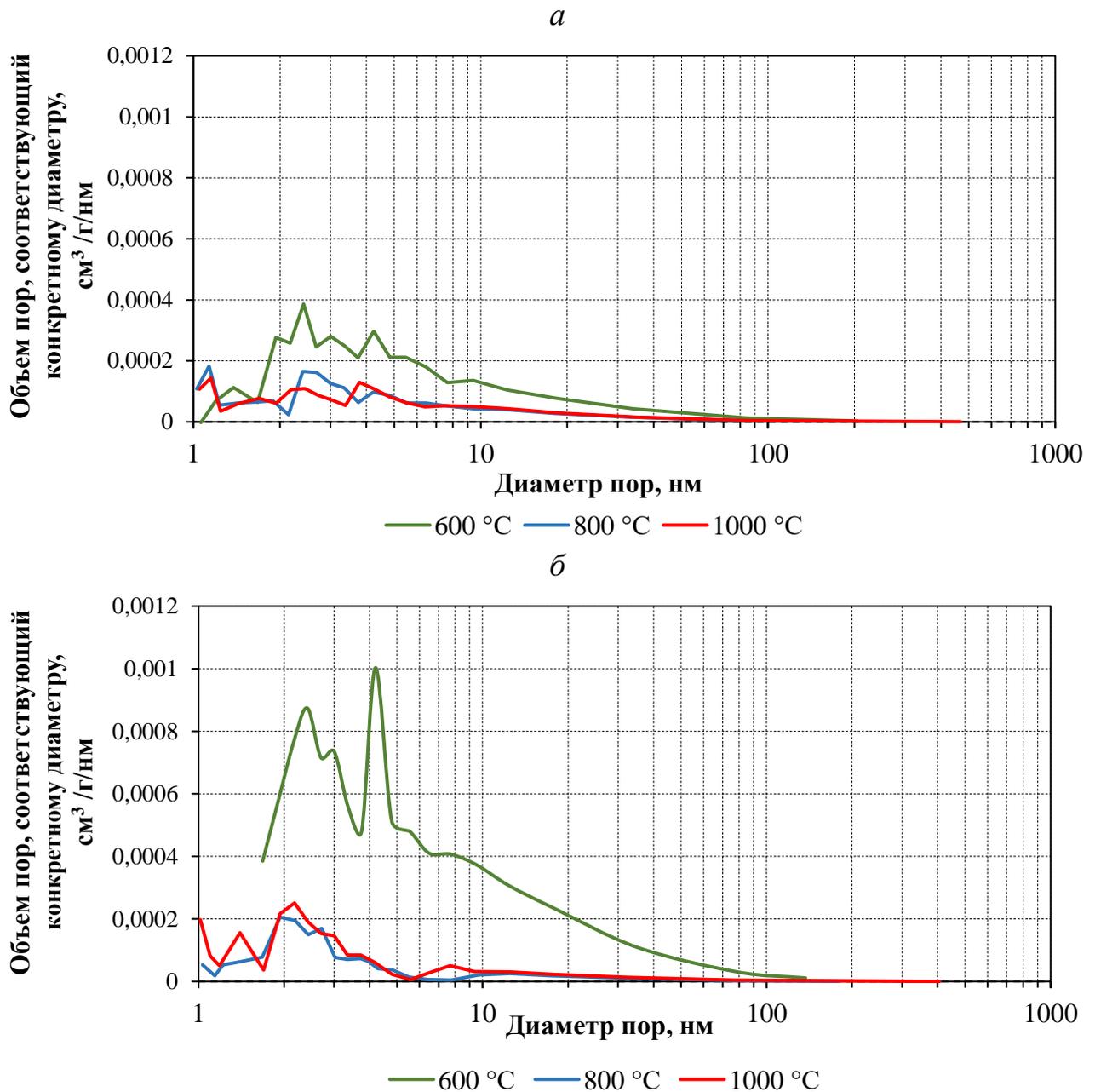


Рисунок 3.15 – Объем пор, соответствующий конкретному диаметру в зависимости от температуры обжига и вида фосфогипса: *a* – ФГ_к; *б* – ФГ_б

3.2.5 рН фосфоангидритовых вяжущих

Многочисленными исследованиями как отечественных, так и зарубежных авторов было установлено, что в ходе высокотемпературного воздействия происходит перестройка кристаллической решетки дигидрата сульфата кальция и меняется рН, а определяющими факторами, оказывающими влияние на рН продуктов обжига дигидрата сульфата кальция, является генезис гипсосодержащего сырья и температура обжига [81, 152, 158–162]. В частности, в работе [81] говорится о том, что обжиг гипса при температуре до 500 °С практически не изменяет его рН, он лежит в пределах 6,0–7,0, что объясняется схожестью структур (гексагональная слоистая) ди-, полугидрата сульфата кальция и растворимого ангидрита. Дальнейшей нагрев до 600 °С приводит к преобразованию гексагональной слоистой структуры в ромбическую островную структуру $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ и росту рН. При дальнейшем увеличении температуры до 800 °С, присутствующие в гипсе примеси доломита разлагаются на периклаз и кальцит, что способствует дальнейшему увеличению рН.

Исходя из того, что кислотность среды оказывает большое влияние на процессы гидратации, структурообразование, твердение ангидритов и СШВ, изготовленных с их использованием и учитывая тот факт, что рН исходных ФГ_к и ФГ_б существенно отличаются друг от друга (см. рисунок 3.9), представляется важным определить рН фосфоангидритовых вяжущих и их изменение в зависимости от температуры обжига.

Анализ рН фосфоангидритовых вяжущих, полученных из исследуемых фосфогипсов при температурах обжига 600, 800 и 1000 °С показал (рисунок 3.16), что ФАВ имеют бóльшие значения рН по отношению к исходным фосфогипсам (см. рисунок 3.9). Так, обжиг ФГ_к в указанном интервале температур привел к переходу рН из нейтрального к щелочному, а ФГ_б – из кислого к нейтральному.

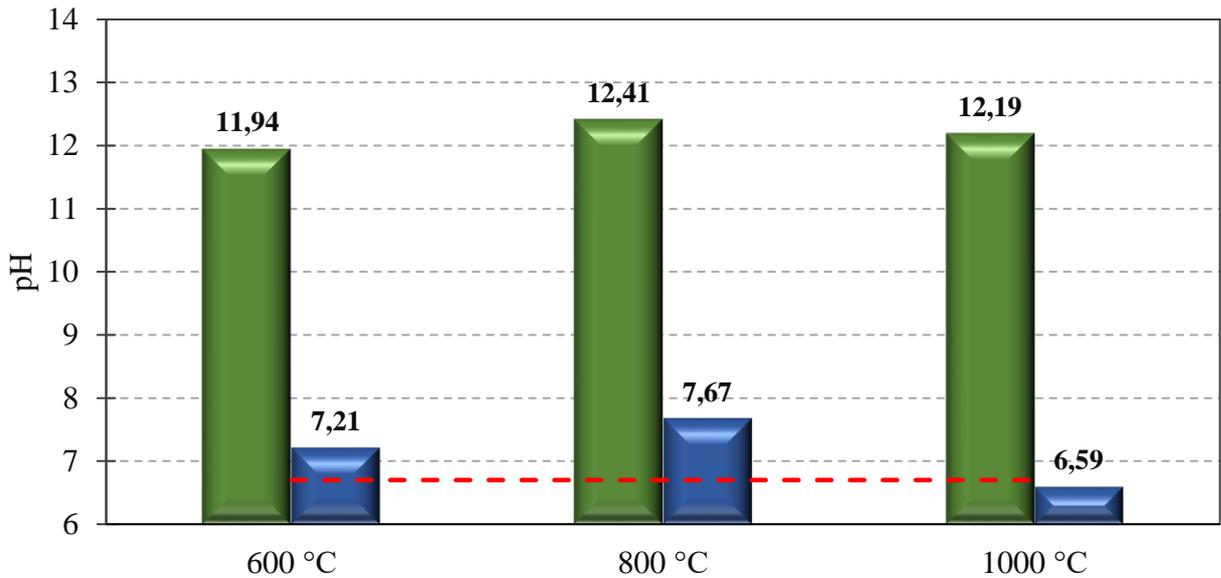


Рисунок 3.16 – pH ФАВ_к (■) и ФАВ_б (■) в зависимости от температуры обжига и pH природного ангидрита взятого для сравнения (— —)

Вне зависимости от вида исходного фосфогипса, максимальный pH характерны для ФАВ, полученных при температуре 800 °C; минимальный pH характерен для ФАВ_к, полученных обжигом при температуре 600 °C, а для ФАВ_б – 1000 °C. При этом прирост pH у ФАВ_к, по отношению к значениям исходного ФГ_к (рисунок 3.9), в зависимости от температуры обжига 600, 800, 1000 °C составил – 4,14; 4,61; 4,39, в то время как ФАВ_б отличается меньшим приростом pH, величина которых составила – 3,18; 3,64 и 2,56 соответственно. Разница в приросте pH между фосфоангидритовыми вяжущими вероятнее всего связана с тем, что при получении ФАВ_к, помимо удаления остатков ортофосфорной кислоты и перестройки кристаллической решетки, кальцит, присутствующий в составе ФГ_к, разлагается до CaO с последующим переходом в гидроксид кальция, повышая pH, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Необходимо отметить, что pH всех ФАВ_к существенно превышают, а ФАВ_б очень близки, а в случае ФАВ_к⁶⁰⁰ ниже pH природного ангидрита (6,7), взятого за контроль.

Также на данном этапе исследований можно предположить, что затвердевшие ФАВ_б, скорее всего будут иметь большую прочность по отношению к ФАВ_к. В то же время высокий pH ФАВ_к дает основание предположить

возможность исключения щелочного активатора (клинкерного компонента) из состава СШВ при использовании данного фосфоангидритового вяжущего.

3.2.6 Физико-механические характеристики фосфоангидритовых вяжущих в зависимости от температуры обжига

С целью определения влияния температуры обжига на физико-механические характеристики фосфоангидритовых вяжущих были заформованы образцы кубы размером $2 \times 2 \times 2$ см и определены средняя плотность и предел прочности при сжатии в возрасте 2, 7, 28 суток (таблица 3.10).

Изготовление образцов для ФАВ, полученных при температурах 800 и 1000 °С (вне зависимости от вида фосфогипса) осуществлялось при равном количестве воды затворения ($V/T=0,25$), при этом осуществлялся контроль изменения вязкости смеси по расплыву мини-конуса.

В случае ФАВ, полученных при температуре 600 °С, количество воды затворения было существенно увеличено ($V/T=0,54$), что связано с высокими значениями пористости ФАВ_Б, которые исключали возможность укладки массы в форму при $V/T=0,25$. При этом количество воды затворения было подобрано таким образом, чтобы расплыв мини-конуса лежал в пределах меньшего (50 мм) и большего значения (74 мм) для ФАВ, полученных при температурах обжига 800 и 1000 °С.

Анализ полученных результатов показал, что максимальным значением водопотребности отличаются ФАВ_Б⁶⁰⁰, которые при значительно бóльших значениях $V/T=0,54$ имеют меньшие значения расплыва мини-конуса, как по отношению к ФАВ_Б⁸⁰⁰ и ФАВ_Б¹⁰⁰⁰, изготовленных при меньших значениях $V/T=0,25$, так и по отношению к ФАВ_К⁶⁰⁰, что обусловлено морфологическими особенностями частиц ФАВ_Б⁶⁰⁰, а именно большей развитостью их поверхности (см. рисунок 3.13, *а*) и, как следствие, бóльшими значениями удельной площади поверхности и общего объема пор (см. таблица 3.9, рисунок 3.15, *б*).

Таблица 3.10 – Реологические и физико-механические характеристики ФАВ в зависимости от вида фосфогипса и температуры обжига при заданных значениях В/Т

Вид ГСС	Температура обжига	В/Т	Расплав мини-конуса, мм	Средняя плотность, кг/м ³			Предел прочности при сжатии, МПа		
				время твердение, сут.					
				2	7	28	2	7	28
ФГ _к	600 °С	0,54	75,6	1274	1352	1487	–	–	8,24
	800 °С	0,25	50,8	1717	1814	1916	–	2,79	25,77
	1000 °С	0,25	53,6	1787	1915	1971	–	12,13	26,41
ФГ _б	600 °С	0,54	57,5	1237	1297	1235	–	–	3,00
	800 °С	0,25	74,7	1881	1905	2028	–	4,41	46,28
	1000 °С	0,25	72	1771	1881	1930	–	3,59	40,24
Природный ангидрит		0,25	70,2	1811	1732	1838	–	3,00	17,44

Также необходимо отметить, что ФАВ_б, полученные при температурах обжига 800 и 1000 °С, при одинаковом В/Т имеют больший расплав мини-конуса, чем ФАВ_к, это также объясняется различием в значениях удельной площади поверхности частиц и общего объема пор (см. таблица 3.9, рисунок 3.14) и дает основания полагать, что СШВ, приготовленные с их использованием, будут отличаться меньшей водопотребностью.

Анализ изменения физико-механических характеристик ФАВ показал, что все вяжущие, вне зависимости от температуры их получения, отличаются медленным набором прочности – основной набор происходит, вероятнее всего, после 14 суток. При этом прочность ФАВ, полученных при 600 °С, даже к 28 суткам крайне мала, что в первую очередь обусловлено высоким значением В/Т. Также необходимо отметить, что ФАВ_б, полученные при 800 и 1000 °С как по отношению к ФАВ_к и камню, полученному путем затворения молотого природного ангидрита, отличаются большими показателями средней плотности и прочности на сжатие.

3.2.7 Анализ морфологии новообразований фосфоангидритовых вяжущих

Анализ морфологии новообразований фосфоангидритовых вяжущих, полученных при температурах обжига 800 и 1000 °С показал, что в случае ФАВ_К с ростом температуры обжига наблюдается уменьшение, а в случае ФАВ_Б – увеличение сегмента новообразований (рисунок 3.16, *а, б*). При этом, вне зависимости от температуры обжига, микроструктура камня на основе ФАВ_Б более плотная, а у ФАВ_Б⁸⁰⁰ прослеживаются системы игольчатых новообразований, формирующих плотную сетку (рисунок 3.16, *б*).

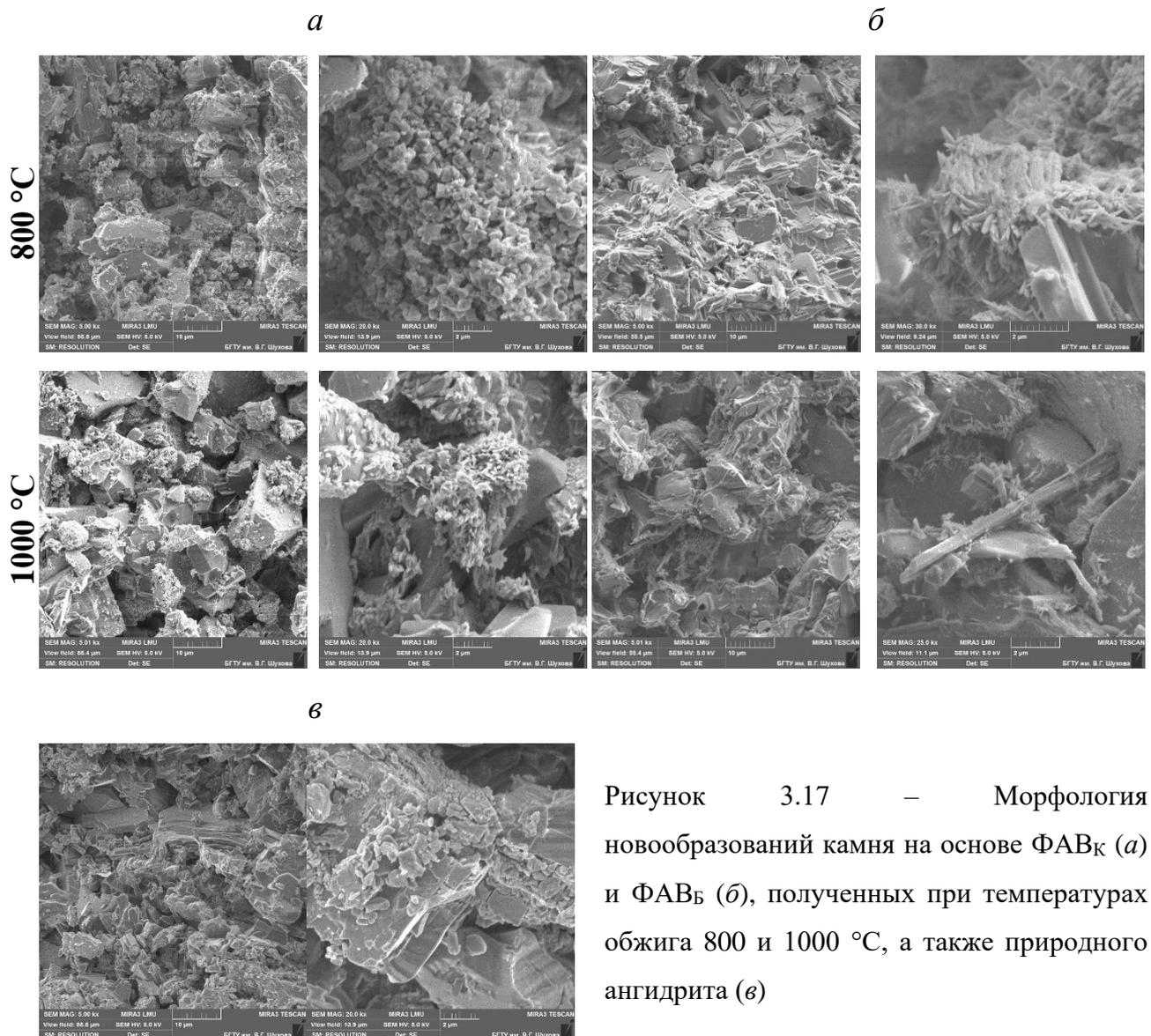


Рисунок 3.17 – Морфология новообразований камня на основе ФАВ_К (*а*) и ФАВ_Б (*б*), полученных при температурах обжига 800 и 1000 °С, а также природного ангидрита (*в*)

Для сравнения был сделан анализ микроструктуры затвердевшего камня, полученного путем затворения молотого природного ангидрита, который позволил установить, что морфология его новообразований (рисунок 3.17, в) в большей степени схожа с морфологией образования камня, полученного на основе ФАВ_к (рисунок 3.17, а).

3.3 Выводы к главе 3

1. Выделяют два основных фактора, оказывающих существенное влияние на свойства фосфогипса: первый – это источник фосфатной породы, от которого зависит количество, вид примесей и рН; второй – это технологический режим производства кислоты, который в большей степени оказывает влияние на морфологические особенности частиц (размер и форму кристаллов, удельную площадь поверхности и пористость). Все это по отдельности и в совокупности оказывает влияние на свойства фосфоангидритовых вяжущих и, как следствие, будет оказывать влияние на свойства сульфатно-шлаковых вяжущих.

2. Частичная замена апатитового концентрата Ковдорского месторождения на фосфориты Каратау обуславливает более высокое содержание оксидов фосфора и кремния и наличие кальцита в составе ФГ_к, а также, в совокупности с режимом производства, объясняет тот факт, что данный фосфогипс представлен частицами, относящимся к двум разным морфологическим типам – 1-й (ромбический) и 4-й (агрегатный короткоигольчатый). В то же время ФГ_б, который образуется при производстве кислоты из апатитового концентрата Хибинского месторождения относится ко 2-ой морфологической группе (мелкоромбический тип) и, по сравнению с ФГ_к, имеет меньшие значения удельной площади поверхности и общего объема пор.

3. Выявлены существенные различия в рН исследуемых фосфогипсов. ФГ_б является кислым и его рН = 4,03, в то же время рН ФГ_к близок к нейтральному (рН = 7,8), это дает основание полагать, что, в отличие от ФГ_б, перед хранением ФГ_к нейтрализуется путем обработки известковым молоком.

4. Генетически обусловленные различия между исследуемыми фосфогипсами, а также температура обжига, закономерно обуславливают различия между фосфоангидритовыми вяжущими, полученными на их основе. Наиболее значимыми факторами, которые изменяются в зависимости от вида ФГ и температуры его обжига и могут оказывать влияние на свойства сульфатно-шлаковых вяжущих, является удельная площадь поверхности частиц и рН.

5. Установлено, что морфология частиц ФАВ, полученных при температуре обжига 600 °С, вне зависимости от источника фосфогипса, схожа с морфологией частиц исходных ФГ до высокотемпературного воздействия. Обжиг при более высокой температуре (800 и 1000 °С) способствует оплавлению частиц, уплотнению их поверхности, как следствие, снижению пористости и значений удельной площади поверхности. С ростом температуры обжига закономерно увеличивается твердость частиц и, как следствие, затраты времени на помол.

6. Выявлено, что обжиг ФГ способствует росту рН, при этом рН ФГ_к после обжига переходит от нейтрального к щелочному (11,94–12,41), а ФГ_б – от кислого к нейтральному (6,59–7,67). Вне зависимости от вида исходного фосфогипса, максимальные значения рН характерны для ФАВ, полученных при температуре 800 °С. При этом значительно бóльшие показатели рН ФАВ_к обусловлены, не только выгоранием остатков кислоты, но и декарбонизацией примесей кальцита, присутствующих в ФГ_к.

4 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СВОЙСТВА СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Как уже отмечалось ранее, структурообразование и набор прочности сульфатно-шлаковых вяжущих в значительной степени происходит за счет целенаправленного образования этtringита. Многочисленными исследованиями было установлено, что на объем этtringита, образующегося при гидратации СШВ, влияет большое количество факторов: рН в поровом пространстве раствора, содержание Al_2O_3 в шлаке, условия твердения (температура, влажность), тип и содержание щелочного активатора [98, 111–113]. При этом определяющим фактором, который будет оказывать влияние на образование этtringита и, как следствие, раннюю прочность СШВ является рН раствора. Согласно результатам ранее проведенных исследований, верхний предел рН должен составлять 12,5 [98, 99], относительно нижнего предела – единого мнения нет, в литературных источниках было найдено два значения: 10,5 [99] и 10,8 [98].

Необходимый уровень рН раствора СШВ обеспечивается за счет введения в их состав щелочного (клинкерного) компонента и регулируется путём изменения его количества. Однако представленные в Главе 3 результаты исследования рН фосфогипсов различных промышленных предприятий (рисунок 3.9) и фосфоангидритовых вяжущих (рисунок 3.15), полученных на их основе, дают основание предполагать, что сульфатный компонент тоже будет оказывать значительное влияние на рН СШВ. При этом в зависимости от вида фосфогипса, при прочих равных условиях (количество ДГШ и ПЦ в составе СШВ), величина рН может как увеличиваться, так и снижаться, оказывая как положительное, так и отрицательное влияние на процессы структурообразования СШВ.

В связи с чем была запланирована трехуровневая матрица (таблица 4.1), где качестве факторов варьирования были приняты: содержание фосфоангидритового вяжущего (X_1) и портландцемента (X_2) в процентном отношении от массы доменного гранулированного шлака и температура обжига фосфогипса (X_3) при получении ФАВ (таблица 4.2). Все выбранные факторы будут оказывать влияние

на рН раствора СШВ, процессы структурообразования и, как следствие, физико-механические характеристики затвердевших СШВ [163].

Таблица 4.1 – Условия планирования эксперимента

Факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Код. вид	-1	0	+1	
Содержание ФАВ, % от ДГШ	X ₁	15	20	25	5
Содержание ПЦ, % от ДГШ	X ₂	0	3,5	7	3,5
Температура обжига ФГ, °С	X ₃	600	800	1000	200

Таблица 4.2 – Матрица варьирования

№ п.п.	Значения факторов					
	Кодированный вид			Натуральный вид		
	X ₁	X ₂	X ₃	Содержание ФАВ, % от ДГШ	Содержание ПЦ, % от ДГШ	Температура обжига ФГ, °С
1	+1	+1	+1	25	7	1000
2	+1	+1	-1	25	7	600
3	+1	-1	+1	25	0	1000
4	+1	-1	-1	25	0	600
5	-1	+1	+1	15	7	1000
6	-1	+1	-1	15	7	600
7	-1	-1	+1	15	0	1000
8	-1	-1	-1	15	0	600
9	+1	0	0	25	3,5	800
10	-1	0	0	15	3,5	800
11	0	+1	0	20	7	800
12	0	-1	0	20	0	800
13	0	0	+1	20	3,5	1000
14	0	0	-1	20	3,5	600
15	0	0	0	20	3,5	800

В качестве контролируемых выходных параметров выступали:

- рН раствора СШВ после затворения (рН);
- расплыв мини-конуса теста из СШВ при количестве воды затворения 35 % (D);
- средняя плотность образцов, высушенных до постоянной массы в сушильном шкафу, в возрасте 2 суток ($\rho_{(2)}^{cp}$), 7 суток ($\rho_{(7)}^{cp}$), 28 суток ($\rho_{(28)}^{cp}$), 90 суток ($\rho_{(90)}^{cp}$);
- предел прочности при сжатии образцов, высушенных до постоянной массы в сушильном шкафу, в возрасте 2 суток ($R_{сж(2)}$), 7 суток ($R_{сж(7)}$), 28 суток ($R_{сж(28)}$), 90 суток ($R_{сж(90)}$).

Сульфатно-шлаковые вяжущие изготавливались путем тщательного перемешивания всех компонентов, масса ДГШ в смеси была постоянной, содержание ФАВ и ПЦ варьировалось согласно плану эксперимента (таблица 4.2.). Перед смешением доменный гранулированный шлак и ФАВ мололись в шаровой мельнице до удельной поверхности порядка 320–350 м²/кг.

Формование образцов-кубов размером 2×2×2 см осуществлялось при равном В/Т = 0,35. Для контроля влияния температуры и соотношения компонентов в смеси на ее водопотребность, осуществлялся контроль расплыва мини-конуса после пятикратного встряхивания на встряхивающем столике (см. Глава 2).

Эксперимент проводился параллельно для ФАВ, полученных путем обжига ФГ_К и ФГ_Б. Значения полученных контролируемых параметров приведены в таблицах 4.3 и 4.4.

Таблица 4.3. – Значения контролируемых параметров для СШВ_К

Номер см. табл. 4.2	Средние значения контролируемых параметров									
	рН	Расплав мини- конуса, мм	Средняя плотность сухих образцов, кг/м ³				Предел прочности при сжатии сухих образцов, МПа			
			в зависимости от времени твердения, сут.							
			2	7	28	90	2	7	28	90
1	11,76	98,0	1590	1737	1722	1783	6,13	17,25	15,50	27,17
2	11,58	61,9	1733	1605	1776	1898	13,21	18,98	16,68	32,56
3	11,62	94,7	1475	1624	1847	2029	2,13	6,21	16,23	52,50
4	11,24	74,4	1584	1657	1800	2013	2,00	14,62	21,12	54,58
5	11,67	96,1	1638	1787	1813	1826	8,85	13,00	18,88	28,00
6	11,54	69,0	1755	1773	1816	1865	14,75	14,00	29,54	47,50
7	11,46	90,0	1513	1567	1706	1835	1,50	2,66	13,85	40,00
8	11,08	70,9	1632	1614	1776	1987	0,53	2,31	18,00	51,13
9	11,80	80,0	1753	1852	1858	1900	9,25	17,00	23,58	26,74
10	11,64	73,9	1773	1855	1786	1902	7,13	14,25	18,18	31,71
11	11,75	79,7	1806	1869	1812	1871	14,29	13,00	23,17	38,88
12	11,65	86,4	1589	1701	1797	1983	2,56	9,79	22,48	50,00
13	11,67	95,8	1609	1640	1651	1763	7,50	8,00	10,83	24,13
14	11,52	70,0	1726	1720	1676	1908	9,02	14,36	13,00	33,02
15	11,77	86,4	1721	1791	1778	1766	7,05	11,66	14,42	25,00

Таблица 4.4 – Значения контролируемых параметров для СШВ_Б

Номер см. табл. 4.2	Средние значения контролируемых параметров									
	рН	Расплав мини- конуса, мм	Средняя плотность сухих образцов, кг/м ³				Предел прочности при сжатии сухих образцов*, МПа			
			в зависимости от времени твердения, сут.							
			2	7	28	90	2	7	28	90
1	11,57	94,5	1634	1800	1737	1847	9,90	12,13	17,15	29,5
2	11,57	59,8	1608	1746	1755	1803	9,50	11,25	16,88	31,75
3	10,47	100,9	1519	1712	1770	1910	–	–	3,66	19,11
4	10,63	56,1	1545	1632	1713	1839	–	–	4,58	21,01
5	11,58	95,8	1588	1738	1793	1823	8,00	17,13	27,00	32,96
6	11,54	72,2	1645	1726	1767	1811	10,76	14,73	31,25	39,25
7	10,70	105,2	1654	1629	1684	1864	–	–	4,25	24,25
8	10,61	93,9	1611	1634	1669	1863	–	–	7,54	36,58
9	11,50	92,8	1620	1734	1729	1855	5,00	8,01	16,28	20,91
10	11,49	92,0	1668	1756	1693	1840	4,39	10,11	11,31	18,41
11	11,55	96,8	1658	1870	1836	1796	6,66	14,50	21,91	30,00
12	10,69	100,3	1681	1617	1732	1780	–	–	6,16	18,41
13	11,50	96,8	1584	1695	1689	1811	6,75	8,81	12,67	16,96
14	11,51	66,1	1618	1689	1720	1788	7,37	8,13	16,67	26,05
15	11,43	95,3	1684	1691	1694	1810	4,29	6,38	14,04	24,43

*Отсутствие значения свидетельствует о том, что предел прочности при сжатии состава в данном возрасте был слишком низкий для его определения при помощи пресса.

4.1 Влияние рецептурно-технологических параметров на расплав теста сульфатно-шлаковых вяжущих

После статистической компьютерной обработки экспериментальных данных, были получены уравнения регрессии, позволяющие описать влияние варьируемых факторов на расплав мини-конуса СШВ:

$$D_K = 82,21 + 0,91X_1 - 1,17X_2 + 12,84X_3 - 4,22X_1^2 + 1,88X_2^2 + \quad (4.1)$$

$$+ 1,73X_3^2 - 1,68X_1X_2 + 1,28X_1X_3 + 2,98X_2X_3 \quad (R^2 = 0,97)$$

$$D_B = 94,23 - 5,50X_1 - 3,73X_2 + 14,51X_3 - 1,57X_1^2 + 4,58X_2^2 - \quad (4.2)$$

$$- 12,52X_3^2 + 3,55X_1X_2 + 5,58X_1X_3 + 0,28X_2X_3 \quad (R^2 = 0,95)$$

Полученные модели достаточно хорошо описывают изучаемую систему, о чём свидетельствует высокий коэффициент среднеквадратического отклонения (R^2).

Анализ полученных уравнений регрессии показал, что при нулевых значениях всех факторов, диаметр расплыва мини-конуса СШВ_Б на 12 мм больше, чем при использовании СШВ_К. Данное различие объясняется тем, что ФАВ_Б⁸⁰⁰ по сравнению с ФАВ_К⁸⁰⁰ имеет меньшее значение удельной площади поверхности и общего объема пор (см. таблица 3.11) и, как следствие, обладает меньшими показателями водопотребности.

Также анализ уравнений регрессии (4.1, 4.2) позволил установить, что в обоих случаях наиболее значимым фактором, влияющим на расплыв мини-конуса, является температура обжига фосфогипса (X_3) – чем она выше, тем больше расплыв. Это можно объяснить существенным влиянием температуры обжига на морфологию поверхности частиц (см. п. 3.3.2). Для частиц ФАВ, полученного при 600 °С, характерна рыхлая высокоразвитая поверхность, в то время как поверхность частиц ФАВ, полученных при 800 и 1000 °С – уплотненная.

Анализ номограмм (рисунок 4.1), построенных после обработки уравнений регрессий показал, что в случае использования ФАВ_К (рисунок 4.1, *a*), при всех рассматриваемых температурах обжига ФГ, графики зависимостей имеют схожий профиль с незначительными отличиями.

В частности, вне зависимости от температуры обжига ФГ_К, у бесцементных СШВ_К, с увеличением содержания ФАВ_К в смеси, диаметр расплыва увеличивается. Однако при наличии портландцемента, СШВ_К меняет характер поведения контролируемого параметра – при содержании ФАВ_К в смеси 15–22,5 % от ДГШ расплыв мини-конуса увеличивается, а при дальнейшем увеличении содержания фосфоангидритового вяжущего – незначительно снижается (рисунок 4.1, *a*).

Также необходимо отметить, что при использовании ФАВ_К⁶⁰⁰, вне зависимости от его доли в смеси, увеличение доли ПЦ в СШВ_К ведет к уменьшению расплыва (рисунок 4.1, *a*), а при использовании ФАВ_К¹⁰⁰⁰ наблюдается обратная

зависимость – с увеличением доли ПЦ расплыв увеличивается (рисунок 4.1, *а*). В тоже время, при использовании ФАВ_K^{800} , увеличение доли портландцемента в смеси практически не оказывает влияние на контролируемый параметр (рисунок 4.1, *а*).

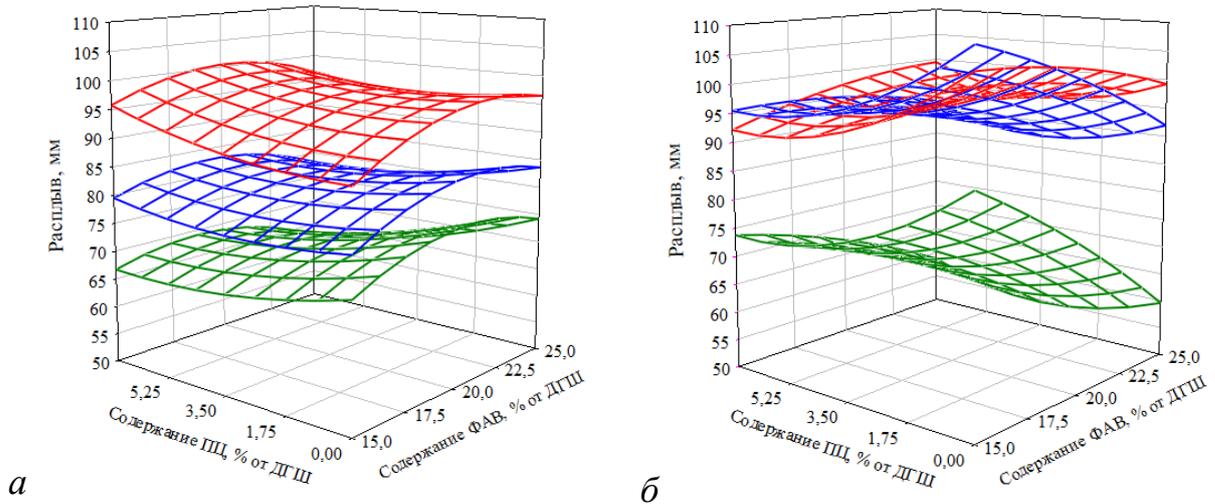


Рисунок 4.1 – Влияние содержания ФАВ_K (*а*), ФАВ_B (*б*) и ПЦ, % от ДГШ на расплыв мини-конуса СШВ в зависимости от температуры обжига ФГ:

■ – 600 °С; ■ – 800 °С; ■ – 1000 °С

Анализ номограмм зависимости расплыва мини-конуса СШВ_Б от варьируемых факторов позволил выявить (рисунок 4.1, *б*), что при любой температуре обжига при 15 %-ом содержании ФАВ в составе СШВ увеличение доли ПЦ в смеси приводит к снижению расплыва, а при 25 %-м содержании ФАВ_B^{600} увеличение доли ПЦ в смеси не отражается на расплыве (рисунок 4.1, *б*), в то время как при использовании ФАВ_B^{800} и ФАВ_B^{1000} (рисунок 4.1, *б*) увеличение содержания портландцемента до $\approx 3,5$ % способствует снижению, а при дальнейшем увеличении – повышению расплыва.

Максимальные значения D , вне зависимости от температуры обжига, наблюдаются у бесцементных СШВ_Б с минимальным содержанием ФАВ в смеси (15 % от ДГШ) (рисунок 4.1, *б*).

Также необходимо отметить, что у СШВ_К с увеличением температуры обжига на каждые 200 °С фосфогипса наблюдается равномерное, примерно равное, увеличение диаметра расплыва – на 13 мм. В то же время расплыв СШВ_Б, изготовленного с использованием ФАВ_B^{800} и ФАВ_B^{1000} , лежит в узких диапазонах и в среднем составляет 98,5 и 99 мм соответственно, а средний диаметр расплыва для вяжущих, изготовленных с использованием ФАВ_B^{600} , составляет 71 мм.

Таким образом получается, что у СШВ_К⁶⁰⁰ (рисунок 4.1, а) и СШВ_Б⁶⁰⁰ (рисунок 4.1, б), а также СШВ_К¹⁰⁰⁰ (рисунок 4.1, а) и СШВ_Б¹⁰⁰⁰ (рисунок 4.1, б), результаты расплыва лежат в примерно равных диапазонах, в тоже время расплав СШВ_Б⁸⁰⁰, как уже отмечалось ранее, в среднем на 12 мм больше, чем расплав СШВ_К⁸⁰⁰. Это свидетельствует о том, что исходные характеристики фосфогипсов и температура обжига влияет на характеристики ФАВ (удельную площадь поверхности, общий объем пористости, форму, размер и морфологию частиц), получаемых путем помола (см. п. 3.2.2, 3.2.3), что в свою очередь отражается на гранулометрии и водопотребности СШВ и, как следствие, будет отражаться на физико-механических характеристиках конечных изделий.

4.2 Влияние рецептурно-технологических параметров на рН водной вытяжки сульфатно-шлаковых вяжущих

После статистической компьютерной обработки экспериментальных данных, были получены уравнения регрессии, позволяющие описать влияние варьируемых факторов на рН раствора СШВ после затворения:

$$\begin{aligned} \text{pH}_K = 11,76 + 0,06X_1 + 0,13X_2 + 0,12X_3 - 0,04X_1^2 - 0,06X_2^2 - \\ - 0,17X_3^2 - 0,02X_1X_2 - 0,06X_2X_3 \end{aligned} \quad (\mathbf{R^2 = 0,96}) \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{pH}_B = 11,49 - 0,02X_1 + 0,47X_2 - 0,01X_1^2 - 0,39X_2^2 + 0,03X_1X_2 - \\ - 0,04X_1X_3 + 0,01X_2X_3 \end{aligned} \quad (\mathbf{R^2 = 0,99}) \quad (4.4)$$

Полученные модели достаточно хорошо описывают изучаемую систему, о чём свидетельствует высокий коэффициент среднеквадратического отклонения (R^2).

Анализ уравнений регрессии показал, что вне зависимости от вида ФАВ, наиболее значимым из трех варьируемых факторов, влияющим на рост рН является содержание портландцемента в смеси (X_2). Это связано с тем, что из всех компонентов системы именно ПЦ имеет наибольшее значение рН и способен к достаточно активному гидролизу с выделением $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Именно поэтому при использовании ФАВ_Б, обладающего меньшими значениями рН (см. рисунок 3.15),

изменение содержания портландцемента будет оказывать большее влияние на значение контролируемого параметра системы, чем при использовании ФАВ_K , о чем свидетельствует величина коэффициента $0,47X_2$ (уравнение 4.3). При этом увеличение доли ФАВ_K (фактор X_1) в системе способствует росту рН, в то время как при использовании ФАВ_B наблюдается более слабая, но обратная зависимость. Также необходимо отметить, что при использовании ФАВ_B , температура обжига фосфогипса (фактор X_3) практически не влияет на величину контролируемого параметра – его коэффициент равен $0,003$, ввиду чего данный фактор был исключен из уравнения регрессии 4.4.

На основании полученных уравнений регрессии были построены зависимости рН от варьируемых факторов (рисунок 4.2). Анализ номограмм показал, что в случае использования ФАВ_K , рН системы изменяются не значительно и лежат в пределах $11,08$ – $11,80$, в то время как для ФАВ_B данный диапазон шире и составляет $10,61$ – $11,57$.

При использовании ФАВ_K , при всех температурах обжига, минимальное рН наблюдается у СШВ с 15% содержанием ФАВ_K ($X_1 = -1$) без портландцемента ($X_2 = -1$), максимальное – при содержании $\text{ФАВ}_K = 25\%$ ($X_1 = +1$) и ПЦ = 7% ($X_2 = +1$) (рисунок 4.2, а).

При этом увеличение температуры обжига при получении ФАВ_K способствует росту щелочности СШВ_к (рисунок 4.2, а). Вне зависимости от содержания ФАВ и ПЦ, наименьшее рН характерно для СШВ_к, изготовленных с ФАВ_K^{600} (рисунок 4.2, а). В тоже время наибольшее рН характерно для СШВ_к, изготовленных с использованием ФАВ_K^{800} и содержании портландцемента 7% от ДГШ (рисунок 4.2, а). При более низком содержании портландцемента или его отсутствии, рН СШВ_к, изготовленных с использованием ФАВ_K , полученных при 800 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ имеют примерно равное значение (рисунок 4.2, а).

Зависимости рН от варьируемых факторов в случае использования ФАВ_B отличаются от ФАВ_K . Так, при отсутствии в системе портландцемента и с увеличением в системе доли ФАВ_B наблюдается снижение рН. При этом чем выше температура обжига, тем больше заметна данная тенденция (рисунок 4.2, б).

Минимальные значения контролируемого параметра ($pH = 10,51$) характерны для СШВ_Б, не содержащих в своем составе ПЦ ($X_2 = -1$) с 25 %-м ($X_1 = +1$) содержанием ФАВ_Б¹⁰⁰⁰ ($X_3 = +1$) (рисунок 4.32, б). Это является вполне закономерным и объясняется более низкими значениями pH (6,59) ФАВ_Б¹⁰⁰⁰ по отношению к ФАВ_Б, полученных при температурах 600 и 800 °С (см. рисунок 3.15).

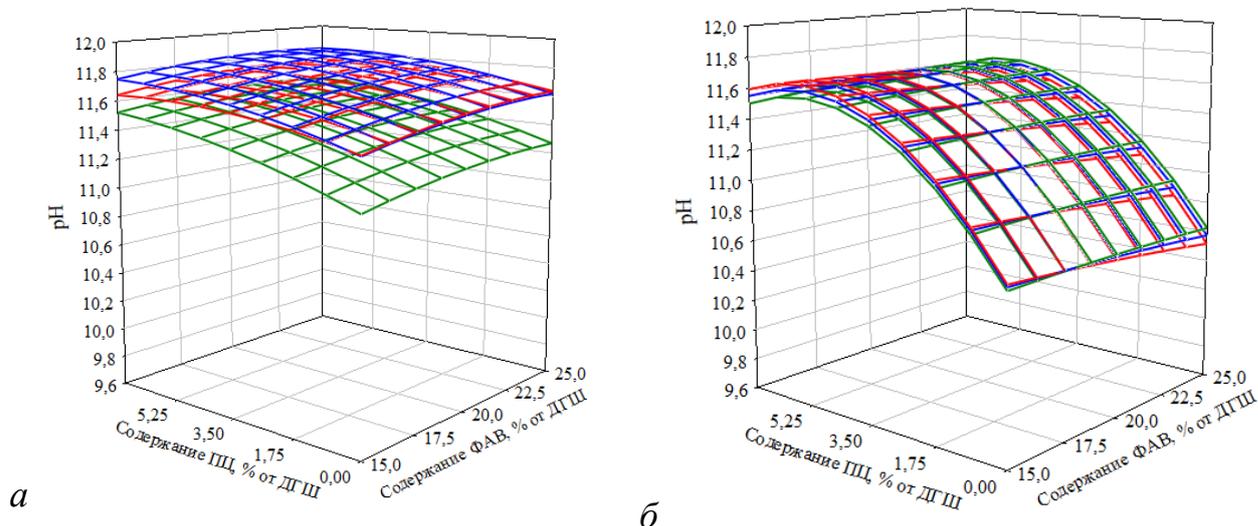


Рисунок 4.2 – Влияние содержания ФАВ_к (а), ФАВ_б (б) и ПЦ, % от ДГШ на pH водной вытяжки СШВ в зависимости от температуры обжига ФГ:

■ – 600 °С; ■ – 800 °С; ■ – 1000 °С

Также, как и в случае с ФАВ_к, при использовании ФАВ_б, вне зависимости от его содержания и температуры получения, увеличение содержания портландцемента в СШВ_б способствует росту контролируемого параметра (рисунок 2, б). Однако необходимо отметить, что в случае с ФАВ_б наблюдается более существенный прирост контролируемого параметра при увеличении содержания портландцемента от 0 до 5,25 % – примерно на 11,5 %.

На основании выявленных зависимостей и существенных отличий в профилях графиков, отображающих зависимость контролируемого параметра от варьируемых факторов, можно сделать вывод, что особенности отдельно взятых фосфогипсов, предопределяемые генезисом сырья, оказывают существенное влияние на pH фосфоангидритовых вяжущих и, как следствие, сульфатно-шлаковых вяжущих, изготовленных с их использованием. На данном этапе исследований можно предположить, что, вероятнее всего, СШВ, изготовленные

с ФАВ_к, будут набирать прочность даже при отсутствии в составе щелочного компонента, так как рН СШВ_к, даже без содержания в их составе ПЦ, лежат в пределах, необходимых для обеспечения активации шлака и процессов структурообразования. В то время как при использовании ФАВ_б отсутствие в СШВ портландцемента является критическим, так как рН бесцементных составов №3, 4, 7, 8, 12 (см. таблицу 4.4.) лежит близко или ниже допустимого предела (10,5; 10,8), определенного другими исследователями [99, 114] как необходимого для протекания процессов структурообразования СШВ. Скорее всего бесцементные СШВ_б будут отличаться низкой прочностью или даже полным ее отсутствием в ранний период твердения.

4.3 Влияние рецептурно-технологических параметров на среднюю плотность камня на основе сульфатно-шлаковых вяжущих

Для выявления закономерностей, описывающих влияние варьируемых факторов на среднюю плотность и установления возможного их изменения с течением времени, было произведено сопоставление и анализ уравнений регрессии, полученных путем компьютерной статистической обработки экспериментальных данных значений средней плотности в возрасте 2, 7, 28 и 90 суток. При этом для облегчения восприятия, наиболее значимые факторы были выделены красным цветом, наименее значимые – фиолетовым (уравнения 4.5–4.12).

Все полученные модели достаточно хорошо описывают изучаемую систему, о чём свидетельствуют высокие коэффициенты среднеквадратических отклонений ($R^2 = 0,8–0,97$).

$$\rho_{K(2)}^{cp} = 1746,24 - 17,60X_1 + 72,90X_2 - 60,50X_3 + 10,44X_1^2 - 55,06X_2^2 - 85,06X_3^2 + 2,00X_1X_2 - 2,00X_1X_3 - 4,00X_2X_3 \quad (R^2 = 0,97) \quad (4.5)$$

$$\rho_{K(7)}^{cp} = 1817,26 - 18,38X_1 + 54,52X_2 - 7,68X_3 + 29,68X_1^2 - 38,82X_2^2 - 47,60X_1X_2 + 8,65X_1X_3 + 20,40X_2X_3 \quad (R^2 = 0,95) \quad (4.6)$$

$$\rho_{K(28)}^{cp} = 1760,94 + 10,44X_1 + 1,29X_2 - 10,43X_3 + 65,39X_1^2 + 48,04X_2^2 - 93,23X_3^2 - 37,04X_1X_2 + 8,35X_1X_3 - 4,25X_2X_3 \quad (R^2 = 0,89) \quad (4.7)$$

$$\rho_{K(90)}^{cp} = 1846,90 + 20,93X_1 - 60,47X_2 - 43,64X_3 + 34,14X_1^2 + 59,82X_2^2 - 31,40X_3^2 - 28,81X_1X_2 + 11,47X_1X_3 - 2,23X_2X_3 \quad (R^2 = 0,81) \quad (4.8)$$

$$\rho_{B(2)}^{cp} = 1664,84 - 24,18X_1 + 12,35X_2 - 4,77X_3 - 16,40X_1^2 + 9,40X_2^2 - 58,67X_3^2 + 26,13X_1X_2 + 1,75X_1X_3 - 6,05X_2X_3 \quad (R^2 = 0,84) \quad (4.9)$$

$$\rho_{B(7)}^{cp} = 1725,27 + 14,10X_1 + 65,60X_2 + 14,70X_3 + 11,17X_1^2 + 9,67X_2^2 - 41,83X_3^2 + 0,13X_1X_2 + 15,88X_1X_3 - 1,13X_2X_3 \quad (R^2 = 0,80) \quad (4.10)$$

$$\rho_{B(28)}^{cp} = 1721,25 + 9,74X_1 + 31,96X_2 + 9,94X_3 - 16,91X_1^2 + 56,36X_2^2 - 23,17X_3^2 - 24,68X_1X_2 - 0,31X_1X_3 - 8,15X_2X_3 \quad (R^2 = 0,86) \quad (4.11)$$

$$\rho_{B(90)}^{cp} = 1799,33 + 5,30X_1 - 17,60X_2 + 15,10X_3 + 50,83X_1^2 - 8,67X_2^2 + 2,83X_3^2 - 0,75X_1X_2 + 12,75X_1X_3 - 2,00X_2X_3 \quad (R^2 = 0,88) \quad (4.12)$$

Анализ уравнений регрессии позволил выявить ряд закономерностей. В частности, вне зависимости от вида ФГ, при нулевых значениях всех факторов наблюдается снижение средней плотности СШВ в возрасте 28 суток по отношению к 7 суткам с последующим увеличением в возрасте 90 суток. Это может свидетельствовать о протекании процессов перекристаллизации. Наибольшие изменения средней плотности в рассмотренном временном интервале наблюдаются у СШВ_к. Также необходимо отметить, что средняя плотность СШВ_к в нулевых точках в возрасте 2 и 7 суток примерно на 5 %, а в возрасте 28 и 90 суток примерно на 2,5 % выше, чем средняя плотность аналогичного состава СШВ_б.

Среди общих закономерностей для обоих видов СШВ можно отметить положительное влияние увеличения количества ПЦ в системе на показатели средней плотности образцов в возрасте 2, 7 и 28 суток и отрицательное в возрасте 90 суток.

Помимо этого, сопоставление уравнений регрессии показало, что величина, значимость варьируемых факторов и характер их влияния (положительный или отрицательный) на среднюю плотность, а, следовательно, и на процессы структурообразования, изменяется не только с течением времени, но и в зависимости от вида фосфогипса, используемого для изготовления ФАВ.

С помощью полученных уравнений регрессии были построены номограммы зависимости средней плотности сульфатно-шлаковых вяжущих от варьируемых факторов и времени твердения (рисунок 4.3).

Анализ полученных номограмм позволил сделать вывод, что вид фосфогипса оказывает влияние на характер влияния варьируемых факторов на контролируемый параметр, что выражается в разнице профилей номограмм (рисунок 4.3, *а* и *б*). В то же время в рамках каждого отдельно взятого СШВ при изменении температуры обжига профиль номограмм имеет схожий характер, однако существенно меняется в зависимости от времени твердения.

Также необходимо отметить, что, вне зависимости от вида ФАВ, с течением времени наблюдается нарастание средней плотности сульфатно-шлаковых вяжущих (рисунок 4.3), что может свидетельствовать о связывании присутствующей в системе воды с образованием этtringита и других гидратных соединений.

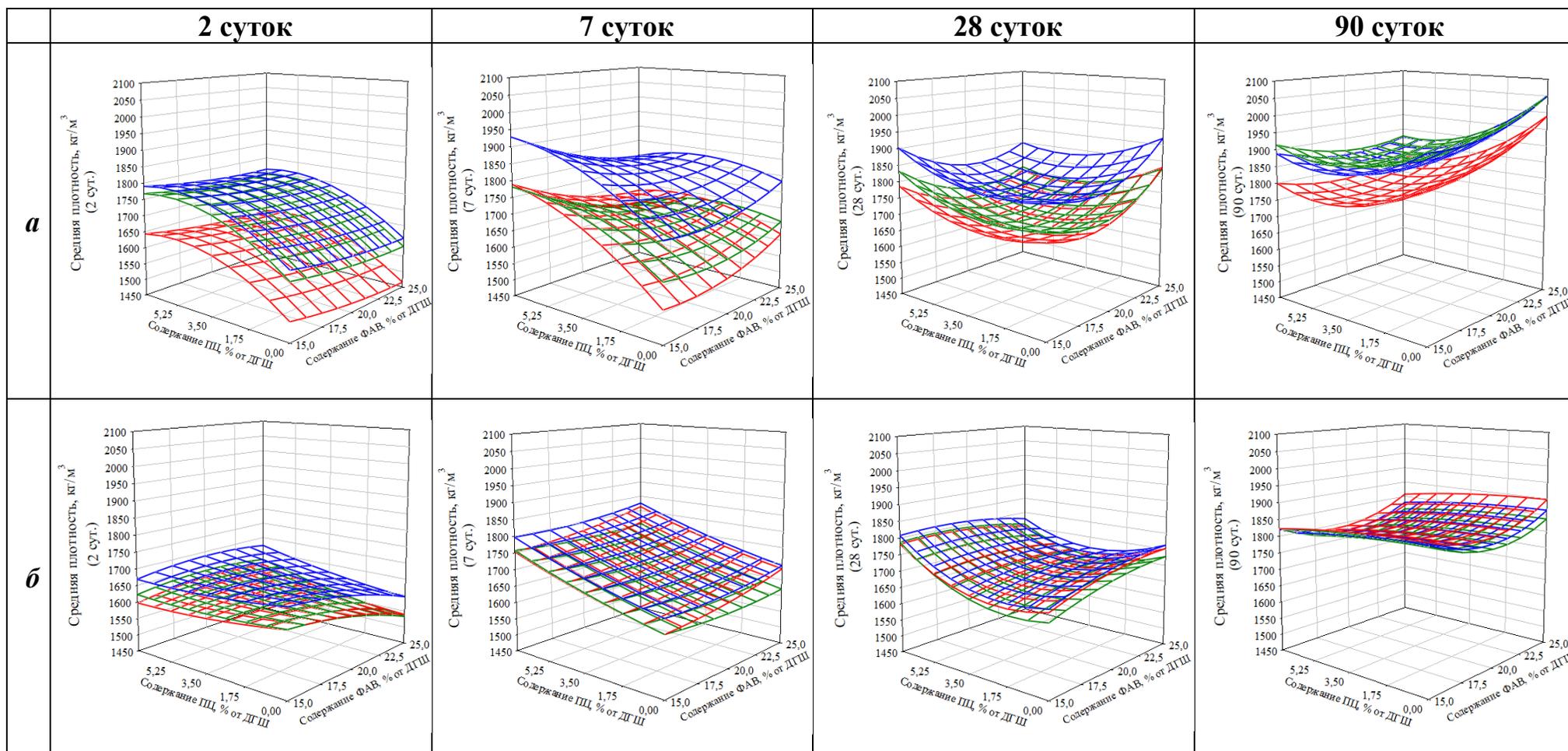


Рисунок 4.3 – Влияние содержания ФАВ_к (*a*), ФАВ_б (*б*) и ПЦ, % от ДГШ на значение средней плотности камня на основе СШВ в возрасте 2, 7, 28, 90 суток

в зависимости от температуры получения ФАВ:

■ – 600 °С; ■ – 800 °С; ■ – 1000 °С

При анализе влияния температуры получения ФАВ_к на среднюю плотность, было установлено, что вне зависимости от времени твердения, наибольшими показателями средней плотности обладает СШВ, изготовленные с использованием ФАВ, полученном при 800 °С, наименьшими – при 1000 °С. При этом показатели средней плотности СШВ_к⁶⁰⁰ занимают промежуточное значение, в возрасте 7 и 28 суток их показатели близки к показателям СШВ_к¹⁰⁰⁰, а в возрасте 90 суток сравниваются, а при определенном содержании ПЦ в смеси незначительно превышают показатели СШВ_к⁸⁰⁰ (рисунок 4.3, а).

В случае СШВ_б, наибольшими значениями средней плотности на 2, 7 и 28 суток обладают вяжущие, изготовленные с использованием ФАВ_б⁸⁰⁰, а на 90 суток – с использованием ФАВ_б¹⁰⁰⁰. При этом межплоскостные расстояния в случае СШВ_б (рисунок 4.3, б) значительно меньше, чем у СШВ_к (рисунок 4.3, а). Это свидетельствует о том, что в случае использования ФАВ_к, температура его получения оказывает более сильное влияние на изменение средней плотности СШВ, о чем также свидетельствуют более высокие значения коэффициента X_3 в уравнениях регрессии 4.5–4.8.

Также было установлено, что вне зависимости от температуры получения, содержания и вида ФАВ, наибольшие значения средней плотности в возрасте 2, 7 и 28 суток характерны для СШВ с 7 %-м содержанием портландцемента. Однако к 90-м суткам наблюдается существенный прирост средней плотности у СШВ, не содержащих в своем составе ПЦ и ее значения начинают превышать показатели средней плотности вяжущих с максимальным содержанием цемента в своем составе.

Сопоставление значений средней плотности СШВ⁸⁰⁰ в крайних и средних точках номограмм (15, 20, 25 % ФАВ и 0, 3,5, 7 % ПЦ от ДГШ) (рисунок 4.4, таблица 4.5) позволило установить, что вне зависимости от вида ФАВ, наибольший прирост средней плотности к 90 суткам наблюдается у бесцементных СШВ с максимальным (25 % от ДГШ) содержанием ФАВ в своем составе. Для ФАВ_к⁸⁰⁰ данный прирост составил – 21,5 %, а для ФАВ_б⁸⁰⁰ – 14,5 %. При этом бесцементные СШВ_к (рисунок 4.4, а), по отношению к СШВ_б (рисунок 4.4, б), отличаются бóльшим процентным приростом средней плотности на всем периоде твердения, что может свидетельствовать о положительном влиянии на процессы

структурообразования более высоких значений pH ФАВ_к по отношению к ФАВ_б (см. рисунок 3.18) и, как следствие, pH раствора вяжущих на их основе (рисунок 4.2).

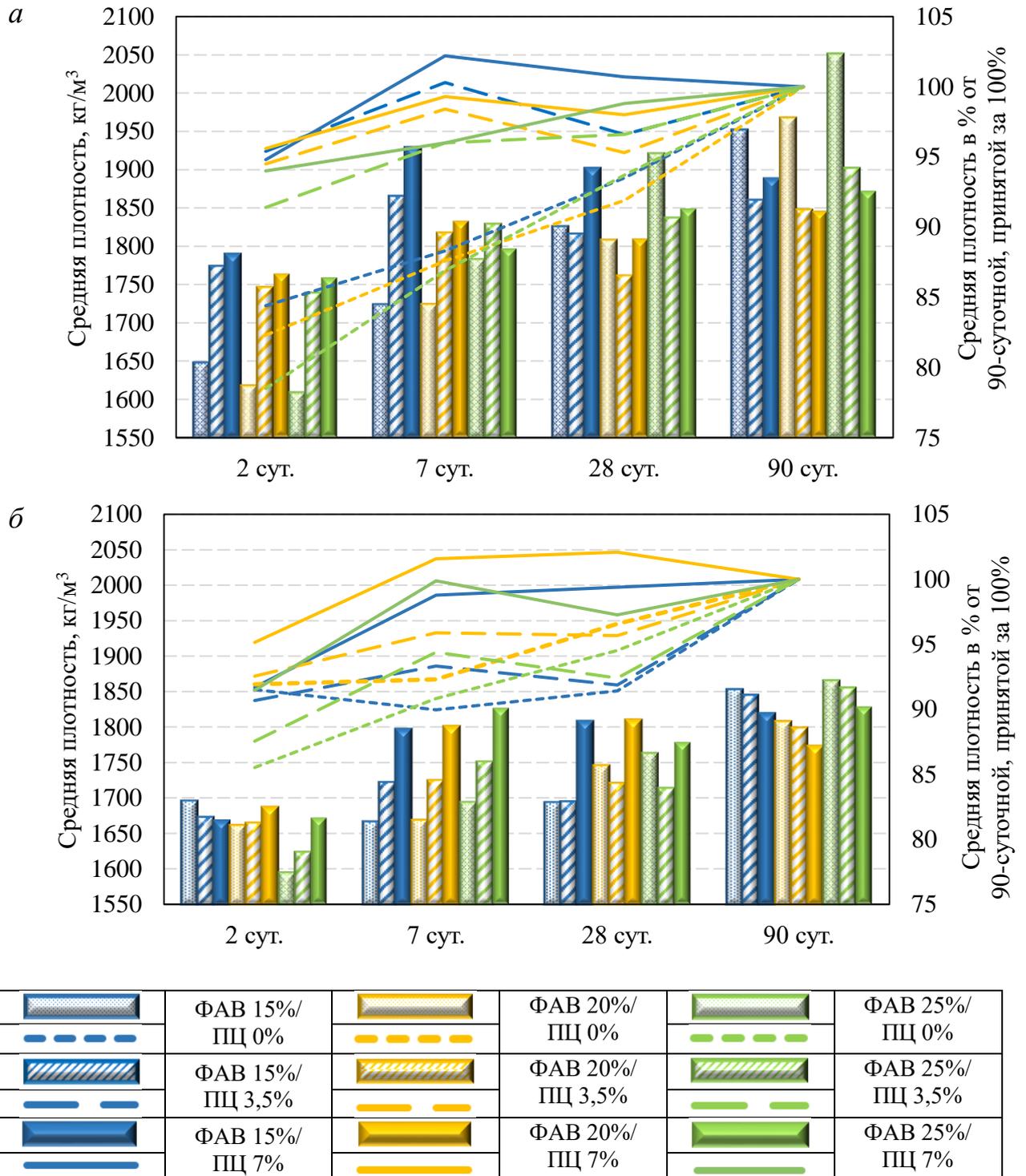


Рисунок 4.4 – Значения средней плотности СШВ⁸⁰⁰ и ее значения в % от 90-суточной, принятой за 100 % и в зависимости от состава СШВ и вида фосфоангидритового вяжущего:

а – ФАВ_к, *б* – ФАВ_б

Таблица 4.5. – Средняя плотность СШВ⁸⁰⁰ в зависимости от состава и вида ФАВ и времени твердения

Содержание в % от ДГШ		Средняя плотность (кг/м ³) в зависимости от времени и вида ФАВ (Средняя плотность в % от 90суточной, принятой за 100 %)							
ПЦ	ФАВ	2 сут,		7 сут,		28 сут,		90 сут,	
		ФАВ _К ⁸⁰⁰	ФАВ _Б ⁸⁰⁰	ФАВ _К ⁸⁰⁰	ФАВ _Б ⁸⁰⁰	ФАВ _К ⁸⁰⁰	ФАВ _Б ⁸⁰⁰	ФАВ _К ⁸⁰⁰	ФАВ _Б ⁸⁰⁰
0	15	1648 (84,4)	1696 (91,5)	1724 (88,3)	1667 (90,0)	1826 (93,5)	1694 (91,4)	1952 (100)	1853 (100)
	20	1618 (82,3)	1662 (91,9)	1724 (87,6)	1669 (92,3)	1808 (91,9)	1746 (96,6)	1967 (100)	1808 (100)
	25	1609 (78,5)	1595 (85,5)	1783 (86,9)	1694 (90,8)	1921 (93,7)	1763 (94,5)	2051 (100)	1865 (100)
3,5	15	1774 (95,4)	1673 (90,7)	1865 (100,3)	1722 (93,3)	1816 (96,6)	1695 (91,9)	1860 (100)	1845 (100)
	20	1746 (94,5)	1665 (92,6)	1817 (98,4)	1725 (95,9)	1761 (95,3)	1721 (95,7)	1847 (100)	1799 (100)
	25	1739 (91,4)	1624 (87,5)	1829 (96)	1751 (94,4)	1837 (96,6)	1714 (92,4)	1902 (100)	1855 (100)
7	15	1790 (94,8)	1668 (91,7)	1929 (102,2)	1797 (98,8)	1902 (100,7)	1808 (99,4)	1888 (100)	1819 (100)
	20	1764 (95,6)	1687 (95,1)	1833 (99,3)	1801 (101,6)	1810 (98)	1810 (102,1)	1846 (100)	1773 (100)
	25	1759 (94)	1672 (91,5)	1797 (96)	1826 (99,9)	1849 (98,8)	1778 (97,3)	1872 (100)	1828 (100)

При максимальном содержании в СШВ портландцемента, незначительно бóльшим приростом средней плотности, в течении всего периода твердения, отличаются вяжущие, изготовленные с использованием ФАВ_Б (рисунок 4.4), однако с увеличением доли цемента в системе наблюдается снижение этой разницы.

Также необходимо отметить, что при 15 % содержании ФАВ_К⁸⁰⁰ и 20 % ФАВ_Б⁸⁰⁰ и максимальном содержании ПЦ (7 % от ДГШ) в системе, в период от 7 до 90 суток наблюдается незначительное снижение средней плотности на 2,2 и 1,6 % соответственно (таблица 4.5), что может свидетельствовать о перекристаллизации новообразований.

Полученные результаты дают основание полагать, что при отсутствии в составе СШВ портландцемента и использования менее щелочного сульфатного компонента (ФАВ_Б), процессы структурообразования и твердения протекают значительно медленнее, о чем свидетельствуют более низкие значения средней плотности в возрасте 2, 7, а в случае СШВ_Б и 28 суток.

Разница в значениях средней плотности между СШВ_К и СШВ_Б может также свидетельствовать не только о различиях в скорости протекания процессов

структурообразования, но и о разнице в видах и количестве новообразований. В частности, более высокие показатели средней плотности СШВ_к в возрасте 90 суток дают основание предполагать, что введение в систему ФАВ_к с более высоким рН, обеспечивает образование большего количества этtringита и гидратных соединений.

4.4 Влияние рецептурно-технологических параметров на предел прочности при сжатии камня на основе сульфатно-шлаковых вяжущих

Для выявления закономерностей, описывающих влияние варьируемых факторов на предел прочности при сжатии и установления возможного их изменения с течением времени, было произведено сопоставление и анализ уравнений регрессии, полученных путем компьютерной статистической компьютерной обработки экспериментальных данных значений прочности на сжатие в возрасте 2, 7, 28 и 90 суток. При этом для облегчения восприятия, также как и для средней плотности, наиболее значимые факторы были выделены красным цветом, наименее значимые – фиолетовым (уравнения 4.13–4.20).

Все полученные модели достаточно хорошо описывают изучаемую систему, о чём свидетельствуют высокие коэффициенты среднеквадратических отклонений ($R^2 = 0,94–0,99$).

Анализ уравнений регрессии позволил выявить ряд закономерностей. В частности, при нулевых значениях всех факторов с течением времени наблюдается непрерывный рост прочности на сжатие и, вне зависимости от времени твердения, лидером во всём рассмотренном временном интервале является СШБ_к.

Увеличение доли портландцемента в составе СШВ (X_2) положительно сказывается на величине контролируемого параметра до 28 суток. При этом для СШВ_б данный фактор является наиболее значимым на всем периоде твердения (уравнение 4.17–4.20). В случае СШВ_к положительное влияние количества ПЦ (X_2) с течением времени от 2 до 28 суток снижается, а в возрасте 90 суток приобретает отрицательное значение – чем выше доля цемента в смеси, тем ниже значения прочности на сжатие.

$$R_{K(2)}^{CK} = 8,68 - 0,03X_1 + 4,83X_2 - 1,37X_3 - 0,91X_1^2 - 0,67X_2^2 - 0,84X_3^2 - 0,76X_1X_2 - 0,22X_1X_3 - 1,73X_2X_3 \quad (R^2 = 0,97) \quad (4.13)$$

$$R_{K(7)}^{CK} = 13,60 + 2,08X_1 + 5,31X_2 - 0,69X_3 + 1,04X_1^2 + 0,53X_2^2 - 4,49X_3^2 - 0,26X_1X_2 - 0,62X_1X_3 + 0,10X_2X_3 \quad (R^2 = 0,97) \quad (4.14)$$

$$R_{K(28)}^{CK} = 17,28 - 0,53X_1 + 1,21X_2 - 2,31X_3 + 2,88X_1^2 + 4,83X_2^2 - 6,09X_3^2 - 2,72X_1X_2 + 1,09X_1X_3 - 0,35X_2X_3 \quad (R^2 = 0,84) \quad (4.15)$$

$$R_{K(90)}^{CK} = 28,75 - 0,47X_1 - 7,4X_2 - 4,70X_3 - 0,47X_1^2 + 14,74X_2^2 - 1,12X_3^2 - 3,97X_1X_2 + 2,89X_1X_3 - 1,46X_2X_3 \quad (R^2 = 0,98) \quad (4.16)$$

$$R_{B(2)}^{CK} = 4,91 + 0,12X_1 + 4,48X_2 - 0,30X_3 - 0,37X_1^2 - 1,73X_2^2 + 2,00X_3^2 + 0,08X_1X_2 + 0,39X_1X_3 - 0,30X_2X_3 \quad (R^2 = 0,98) \quad (4.17)$$

$$R_{B(7)}^{CK} = 8,20 - 1,06X_1 + 6,97X_2 + 0,40X_3 + 0,41X_1^2 - 1,40X_2^2 - 0,18X_3^2 - 1,06X_1X_2 - 0,19X_1X_3 + 0,41X_2X_3 \quad (R^2 = 0,99) \quad (4.18)$$

$$R_{B(28)}^{CK} = 14,18 - 2,28X_1 + 8,80X_2 - 1,22X_3 - 0,41X_1^2 - 0,17X_2^2 + 0,46X_3^2 - 2,59X_1X_2 + 0,86X_1X_3 + 0,03X_2X_3 \quad (R^2 = 0,94) \quad (4.19)$$

$$R_{B(90)}^{CK} = 19,88 - 2,92X_1 + 4,41X_2 - 3,19X_3 + 0,92X_1^2 + 5,46X_2^2 + 2,76X_3^2 + 1,22X_1X_2 + 1,81X_1X_3 + 0,71X_2X_3 \quad (R^2 = 0,94) \quad (4.20)$$

Температура получения фосфоангидритового вяжущего (X_3) оказывает наибольшее влияние на изменение прочности на сжатие СШВ_к, о чем свидетельствуют большие значения коэффициента X_3 в уравнениях 4.13–4.16 по сравнению со значениями коэффициента в X_3 в уравнениях 4.17–4.20.

С помощью полученных уравнений регрессии были построены графики зависимости предела прочности при сжатии сульфатно-шлаковых вяжущих от варьируемых факторов и времени твердения (рисунок 4.5).

Анализ полученных номограмм позволил установить, что, вне зависимости от вида ФАВ, с течением времени прочность на сжатие (рисунок 4.5) всех сульфатно-шлаковых вяжущих растет. Также в рамках каждого отдельно взятого СШВ, профиль номограмм при изменении температуры обжига имеет схожий характер. Однако в случае СШВ_к, расстояние между характеристическими поверхностями больше, что, как уже отмечалось ранее, свидетельствует о более сильном влиянии температуры получения ФАВ на прочность при сжатии. Указанные закономерности коррелируются с закономерностями, выявленными при анализе влияния варьируемых факторов на среднюю плотность.

Сопоставление номограмм СШВ_к и СШВ_б позволило выявить, что в возрасте 2 и 7 суток их профили очень схожи и представляют собой поверхности без существенных перегибов, при этом максимальные значения прочности на сжатие (вне зависимости от содержания ФАВ и температуры его получения), характерны для вяжущих с максимальным содержанием ПЦ (7% от ДГШ), а минимальные – при отсутствии портландцемента в системе. В возрасте 28 суток у СШВ_б данные закономерности не изменяются, форма поверхности номограммы сохраняется.

В тоже время у СШВ_к, за счет существенного прироста прочности при сжатии у бесцементных СШВ_к к 28 суткам, их значения сравниваются, а в некоторых случаях превышают значения СШВ_к с максимальным содержанием ПЦ в своем составе – наблюдается прогиб номограммы в центральной области. К 90 суткам значения предела прочности при сжатии бесцементного СШВ_к превышают значения СШВ_к с максимальным содержанием ПЦ, величина прогиба в центральной части номограмм существенно увеличивается (рисунок 4.5, а).

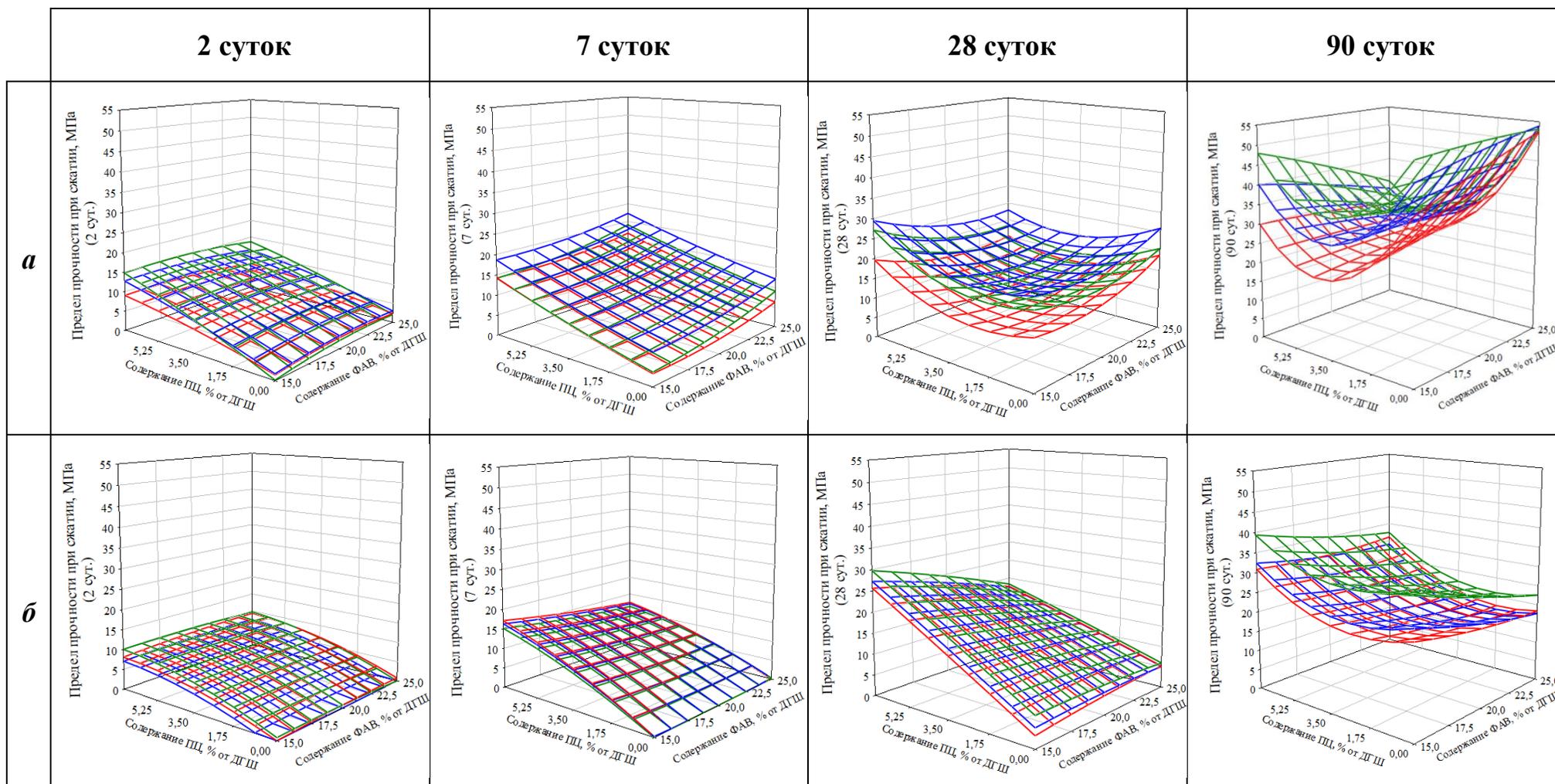


Рисунок 4.5 – Влияние содержания ФАВ_к (*a*), ФАВ_б (*б*) и ПЦ (% от ДГШ) на значение предела прочности при сжатии камня на основе СШВ в возрасте 2, 7, 28, 90 суток в зависимости от температуры получения ФАВ:

■ – 600 °С; ■ – 800 °С; ■ – 1000 °С

У СШВ_Б прогиб в центральной области номограммы появляется только в возрасте 90 суток, при этом значения прочности при сжатии бесцементных СШВ_Б в среднем на 10 МПа ниже значений СШВ_Б с максимальным содержанием ПЦ в своем составе (рисунок 4.5, б).

Температура обжига фосфогипса по-разному влияет на набор прочности СШВ_К и СШВ_Б с течением времени. Так, в случае СШВ_К в возрасте 2 и 90 суток, наибольшей прочностью отличаются вяжущие, содержащие в своем составе ФАВ_К⁶⁰⁰, а в возрасте 7 и 28 суток – ФАВ_К⁸⁰⁰. При этом СШВ_К¹⁰⁰⁰ отличаются наименьшими значениями прочности во всем рассмотренном временном интервале. Вероятнее всего это связано с тем, что с повышением температуры обжига частицы фосфоангидрита уплотняются, что в свою очередь может быть причиной снижения его реакционной и активирующей способности в системе СШВ и, как следствие, уменьшения прочности последних.

Частицы ФАВ_К⁶⁰⁰ отличаются более развитой поверхностью и пористостью (см. рисунок 3.12) и, как следствие, большей проницаемостью для воды и реакционной способностью. Это обеспечивает более интенсивное образование этtringита и рост прочности в начальный период твердения (2 суток) (рисунок 4.5, а). В тоже время избыточное интенсивное образование этtringита может способствовать блокировке поверхности частиц ДГШ и этим замедлять процесс структурообразования СШВ_К⁶⁰⁰, именно поэтому в возрасте 7 и 28 суток СШВ_К⁸⁰⁰ отличается бóльшими значениями предела прочности при сжатии. В более поздний период, вероятнее всего, происходит перекристаллизация блокирующих ДГШ новообразований, твердение вновь активируется и к 90 суткам прочность СШВ_К⁶⁰⁰ опять начинает превосходить прочность СШВ_К⁸⁰⁰.

В случае СШВ_Б прочность СШВ_Б⁶⁰⁰ практически на всем периоде твердения (за исключением 7 суток) превосходит прочность СШВ_Б⁸⁰⁰ и СШВ_Б¹⁰⁰⁰. Так как прочность и средняя плотность СШВ_Б ниже, чем у СШВ_К, можно предположить, что ФАВ_Б из-за более низких значений рН по сравнению с ФАВ_К, обеспечивает рост меньшего количества новообразований в единицу времени, за счет чего поверхность ДГШ более продолжительное время остаётся доступной для

воды и ионного обмена с поровой средой. В случае СШВ_Б, процессы структурообразования протекают более плавно во всем объеме камня, а не только вблизи поверхности частиц ДГШ и основным фактором, влияющим на их прочность, является активность ФАВ, которая, как уже отмечалось ранее, закономерно снижается с ростом температуры обжига ФГ.

Однако не смотря на то, что использование ФАВ⁶⁰⁰ позволяет получить сульфатно-шлаковые вяжущие с наибольшими показателями предела прочности при сжатии в возрасте 90 суток, высокая развитость и пористость частиц данных фосфоангидритовых вяжущих (рисунок 3.12) способствует тому, что СШВ⁶⁰⁰, в сравнении СШВ⁸⁰⁰ и СШВ¹⁰⁰⁰, отличаются значительно большей водопотребностью, о чем свидетельствуют данные о влиянии температуры обжига ФГ на расплыв мини-конуса теста сульфатно-шлаковых вяжущих (см. п. 4.1). Вероятнее всего, при равной подвижности СШВ⁶⁰⁰ будут отличаться меньшими значениями предела прочности на сжатие в сравнении с СШВ⁸⁰⁰.

Для подтверждения этого предположения был проведен дополнительный эксперимент, в ходе которого были заформованы образцы-кубы 2×2×2 см СШВ_К⁶⁰⁰, СШВ_К⁸⁰⁰ и СШВ_К¹⁰⁰⁰ с равным содержанием ФАВ (15 % от ДГШ) и ПЦ (7% от ДГШ) в системе, при этом количество воды затворения было подобрано таким образом, чтобы обеспечить равную консистенцию (расплыв по мини-конусу) сульфатно-шлакового вяжущего (таблица 4.6).

Таблиц 4.6 – Физико-механические характеристики СШВ_К равной консистенции в возрасте 90 суток.

Вид вяжущего	В/Т	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
СШВ _К ⁶⁰⁰	0,37	1795	26,67
СШВ _К ⁸⁰⁰	0,35	1844	35,72
СШВ _К ¹⁰⁰⁰	0,34	1833	30,04

Из полученных данных видно, что при равной консистенции сульфатно-шлакового теста прочность СШВ_К⁸⁰⁰ на 25,3 % выше, чем у СШВ_К⁶⁰⁰. Так как разница между значениями расплыва мини-конуса СШВ_Б⁸⁰⁰ и СШВ_Б⁶⁰⁰ при равном значении В/Т существенно больше (рисунок 4.1), то есть основания предположить, что и

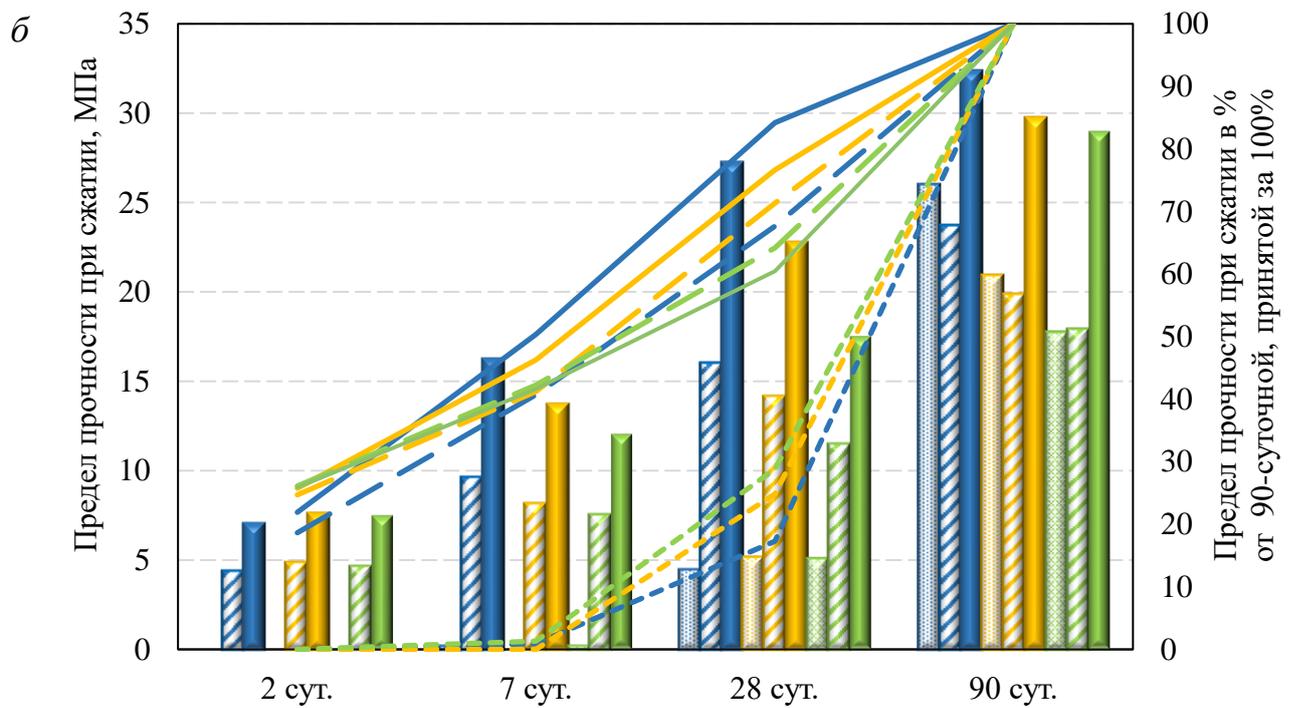
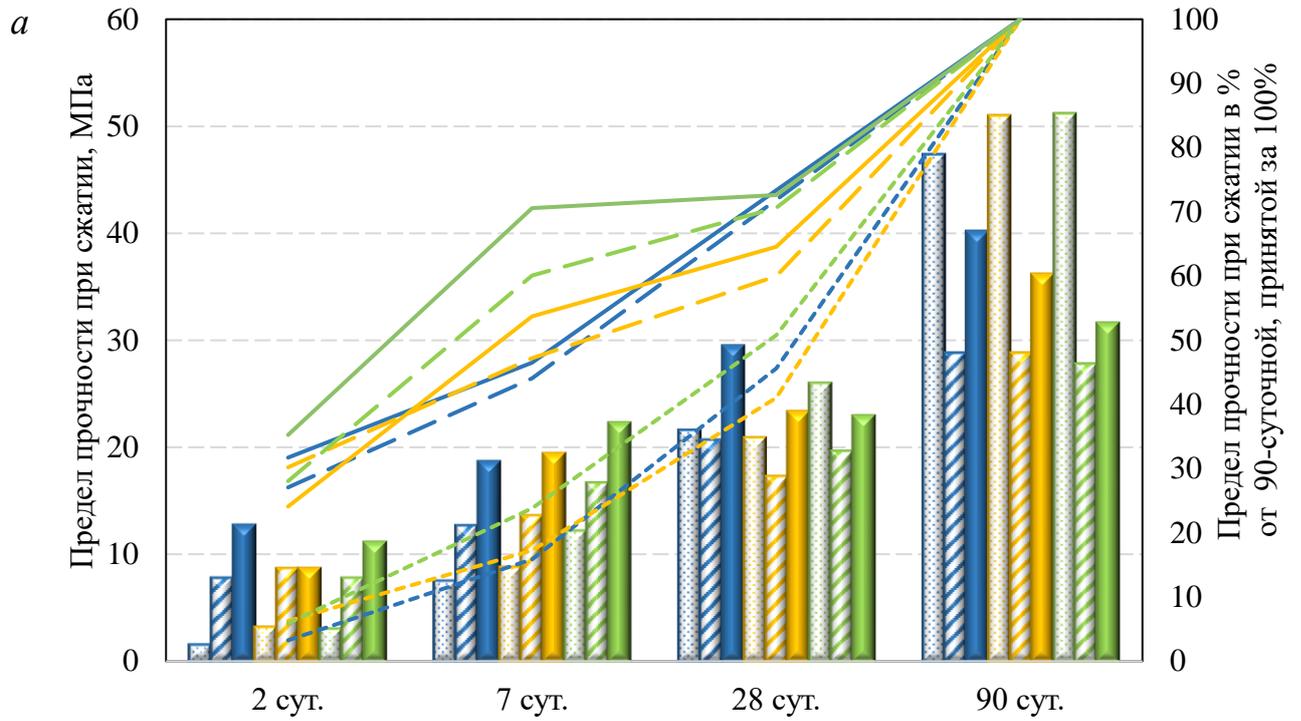
снижение прочности СШВ_Б⁶⁰⁰ по отношению к СШВ_Б⁸⁰⁰, при обеспечении равной консистенции сульфатно-шлакового вяжущего будет еще больше, чем у СШВ_К⁶⁰⁰.

Также необходимо отметить, что не смотря на снижение количества воды затворения, необходимое для обеспечения равной консистенции теста, прочность СШВ_К¹⁰⁰⁰ на 16 % ниже, чем у СШВ_К⁸⁰⁰. Исходя из энергетических затрат на обжиг и помол, а также физико-механических характеристик, можно сделать вывод, что наименее эффективным будет использование для производства СШВ фосфоангидритового вяжущего, полученного при температуре 1000 °С.

Таким образом, наиболее рациональным, с позиции энергозатрат и физико-механических свойств СШВ, является использование в качестве сульфатного компонента фосфоангидритового вяжущего, полученного при температуре обжига 800 °С. В случае применения СШВ для производства изделий из жестких смесей, малочувствительных к водопотребности компонентов (например, методом прессования), возможно также использование СШВ⁶⁰⁰, что обеспечит дополнительное снижение энергозатрат на производство ФАВ.

Так же, как и при анализе влияния варьируемых факторов на среднюю плотность, было проведено сопоставление значений прочности на сжатие в крайних и средних точках СШВ⁸⁰⁰ (рисунок 4.6, таблица 4.7), что позволило выявить ряд закономерностей. В частности, вне зависимости от вида ФАВ, с увеличением доли цемента в системе набор прочности ускоряется. Так, при максимальном содержании ПЦ в системе в возрасте 28 суток прочность, в зависимости от количества ФАВ в системе, у СШВ_К достигает значений $\approx 70\text{--}73\%$, у СШВ_Б $\approx 60\text{--}84\%$ от прочности этих же СШВ в возрасте 90 суток (таблица 4.7).

Бесцементные СШВ отличаются значительно более медленным набором прочности. У бесцементных СШВ_К к 28 суткам прочность достигает $\approx 45\text{--}50\%$ от прочности в возрасте 90 суток, при этом увеличение содержания ФАВ_К с 15 до 25 % закономерно способствует ускорению набора прочности и обеспечивает ее бóльшие значения в возрасте 90 суток (рисунок 4.6, а).



	ΦAB 15%/ ПЦ 0%		ΦAB 20%/ ПЦ 0%		ΦAB 25%/ ПЦ 0%
	ΦAB 15%/ ПЦ 3,5%		ΦAB 20%/ ПЦ 3,5%		ΦAB 25%/ ПЦ 3,5%
	ΦAB 15%/ ПЦ 7%		ΦAB 20%/ ПЦ 7%		ΦAB 25%/ ПЦ 7%

Рисунок 4.6 – Значения предела прочности при сжатии СШВ⁸⁰⁰:

a – ΦAB_к, *б* – ΦAB_б

Таблица 4.7 – Предел прочности при сжатии СШВ⁸⁰⁰ в зависимости от состава и вида ФАВ и времени твердения

Содержание в % от ДГШ		Предел прочности при сжатии МПа в зависимости от времени и вида ФАВ (Предел прочности при сжатии в % от 90суточной, принятой за 100 %)							
		2 сут,		7 сут,		28 сут,		90 сут,	
ПЦ	ФАВ	ФАВ ⁸⁰⁰ _К	ФАВ ⁸⁰⁰ _Б	ФАВ ⁸⁰⁰ _К	ФАВ ⁸⁰⁰ _Б	ФАВ ⁸⁰⁰ _К	ФАВ ⁸⁰⁰ _Б	ФАВ ⁸⁰⁰ _К	ФАВ ⁸⁰⁰ _Б
0	15	1,55 (3,37)	0 (0)	7,52 (15,9)	0,23 (0,89)	21,6 (45,6)	4,49 (17,28)	47,37 (100)	25,98 (100)
	20	3,2 (6,3)	0 (0)	8,8 (17,3)	0 (0)	20,9 (41,1)	5,20 (24,84)	50,9 (100)	20,93 (100)
	25	3,02 (5,9)	0 (0)	12,19 (23,8)	0,23 (1,30)	25,96 (50,8)	5,10 (28,80)	51,13 (100)	17,71 (100)
3,5	15	7,8 (27,1)	4,42 (18,6)	12,7 (44,1)	9,66 (40,74)	20,7 (71,9)	16,04 (67,65)	28,8 (100)	23,71 (100)
	20	8,7 (30,2)	4,91 (24,7)	13,6 (47,2)	8,20 (41,25)	17,28 (60,0)	14,18 (71,33)	28,8 (100)	19,88 (100)
	25	7,8 (28,1)	4,67 (26,1)	16,7 (60,1)	7,55 (42,23)	19,63 (70,6)	11,48 (64,21)	27,8 (100)	17,88 (100)
7	15	12,73 (31,7)	7,09 (21,9)	18,66 (46,5)	16,29 (50,34)	29,45 (73,4)	27,25 (84,21)	40,13 (100)	32,36 (100)
	20	8,7 (24,1)	7,66 (25,8)	19,4 (53,7)	13,77 (46,29)	23,30 (64,5)	22,80 (76,64)	36,1 (100)	29,75 (100)
	25	11,14 (35,3)	7,50 (25,9)	22,3 (70,6)	12,06 (41,63)	22,95 (72,6)	17,52 (60,48)	31,6 (100)	28,97 (100)

Бесцементные СШВ_Б в первые 7 суток практически не набирают прочность и основной набор происходит после 28 суток. При этом увеличение содержания ФАВ_Б в смеси практически не влияет на скорость набора прочности в начальный период твердения, однако в возрасте 90 суток предел прочности на сжатие СШВ_Б с 25 %-м содержанием фосфоангидритового вяжущего на $\approx 15\%$ и 32% ниже, чем у СШВ_Б с 20 % и 15 %-м содержанием ФАВ_Б соответственно.

При сопоставлении номограмм средних плотностей (рисунок 4.3) и предела прочности при сжатии (рисунок 4.5) были установлены общие закономерности влияния варьируемых факторов на контролируемые параметры, ряд из которых был описан выше. Однако разница в профилях номограмм, и, в частности то, что бесцементные СШВ_Б при более низких значениях предела прочности при сжатии (на 10 МПа) по отношению к вяжущим с максимальным содержанием ПЦ имеют примерно равные показатели средней плотности, может свидетельствовать о различии в характере новообразований и их прочности.

На основании выявленных закономерностей зависимости прочности от варьируемых факторов был сделан ряд предположений о протекании процессов структурообразования в сульфатно-шлаковых вяжущих. В частности, в случае использования СШВ_к с максимальным содержанием цемента (7 % от ДГШ) и фосфоангидритового вяжущего (25 % от ДГШ), которое отличается высоким рН (11,9–12,5), в системе создаются наиболее благоприятные условия для щелочной активации шлака с высвобождением большого количества ионов Si^{4+} и Al^{3+} , которые активно взаимодействуют с избытком SO_4^{2-} , присутствующем в растворе, с образованием этtringита и CSH. Это вплоть до 7 суток способствует наиболее интенсивному набору прочности. В дальнейшем, вероятнее всего, ввиду формирования избыточно плотного слоя новообразований на поверхности шлака и блокирующих ионный обмен с поровой средой, реакция начинает затухать. Поддержание темпов упрочнения системы за счёт портландцемента после 7 суток также существенно падает ввиду исчерпания основной доли клинкерного вещества и блокирования его остатков, а собственная способность фосфоангидритового вяжущего к твердению сравнительно низка во всём рассмотренном временном интервале и не может обеспечить заметное упрочнение системы.

При более низком содержании ФАВ_к в системе процессы гидратации протекают более плавно, вероятно, ввиду снижения степени щелочной активации шлака. Это мало сказывается на ранней прочности, обеспечиваемой преимущественно портландцементом, но на более поздних сроках прочность СШВ_к, содержащих в своем составе 15 % ФАВ_к, превосходит прочность СШВ_к с 25 % содержанием ФАВ_к. Также этому способствует повышение относительного содержания ДГШ в системе как основного источника ионов Si^{4+} и Al^{3+} , необходимых для упрочнения системы.

Вышесказанное позволяет предположить, что ключевым фактором, определяющим скорость и результативность твердения СШВ является обеспечение рациональной степени активации ДГШ, при которой ионный обмен между его поверхностью и жидкой фазой в поровом пространстве системы является достаточно интенсивным и продолжительным. Этому базово способствует

увеличение площади активной поверхности ДГШ за счёт роста тонкости помола (данный фактор не рассматривается в рамках данного исследования) или его количества в системе, возрастающего по мере снижения долей ФАВ и портландцемента.

Повышение рН и (или) количества ФАВ способствуют увеличению начальной скорости твердения, но увеличивают и коэффициент торможения данного процесса. Соответственно, для разных типов ФАВ, в зависимости от их генетических особенностей, рациональная степень активации ДГШ будет достигаться при различных количествах фосфоангидрита в зависимости от их рН. Так, в случае с СШВ_Б с максимальным содержанием цемента в составе, тенденция на снижение прочности при увеличении доли ФАВ_Б в системе наблюдается на более ранних сроках, что обусловлено более низкими значениями рН ФАВ_Б как одного из значимых факторов интенсификации твердения ДГШ. Это в совокупности с уменьшением эмиссии ионов, связанной с уменьшением реакционно-активной поверхности ДГШ в составе СШВ, негативно отражается на объёме новообразований и результатах процесса гидратации.

При снижении доли портландцемента в системе с 7 до $\approx 3,5$ %, обеспечивающего собственный вклад в упрочнение системы и являющегося щелочным активатором, вне зависимости от содержания ФАВ в системе, наблюдается снижение прочности. Вероятнее всего, в данном случае, содержание цемента еще недостаточно для эффективной щелочной активации шлака, при этом новообразования цементного камня, образующиеся в ходе гидратации, оседают на поверхности шлака, являющегося наиболее представительной кристаллизационной подложкой и блокируют доступ к нему. Увеличение содержания ФАВ не значительно, но также отрицательно сказывается на показателях прочности. Это может быть объяснено превалированием уменьшения активной поверхности шлака над активирующим действием ФАВ, при этом тенденция к снижению наиболее ярко выражена при использовании ФАВ_Б, что объясняется его меньшими значениями рН и меньшим вкладом в процессы активации ДГШ.

При дальнейшем снижении количества портландцемента в системе от 3,5 до 0 % основным агентом, активирующим гидратацию ДГШ оказывается ФАВ. При этом в случае присутствия в системе ФАВ_Б (с более низким рН) структурообразование и твердение системы протекает преимущественно через механизм сульфатной активации. Растворение шлака под действием ионов SO_4^{2-} протекает значительно медленнее, чем в среде с высоким рН, что обуславливает более медленный и плавный набор прочности с низким коэффициентом торможения данного процесса, но и меньшие конечные показатели прочности в рассмотренном временном интервале.

В случае использования ФАВ_К (с высоким рН), вероятно, преобладающим сохраняется щелочной механизм активации. Отсутствие цемента в системе, с одной стороны, негативно сказывается на ранней прочности, но в тоже время, исключается один из факторов блокирования поверхности шлака, а также возрастает его относительное количество в системе, что снижает степень торможения твердения системы и обеспечивает наибольшую прочность в поздние сроки (90 суток).

4.5 Анализ морфологии и вида новообразований

Анализ новообразований осуществлялся с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и термического анализа образцов СШВ в возрасте 28 и 90 суток. В качестве объектов исследования выступали образцы №11, №15, №12, (таблица 4.2), содержащие 20 % ФАВ⁸⁰⁰ и соответственно 7; 3,5; 0 % ПЦ от ДГШ.

4.5.1 Анализ морфологии новообразований

Анализ микроструктуры затвердевших СШВ в возрасте 28 и 90 суток показал, что содержание портландцемента в системе и вид фосфоангидритового вяжущего влияют на количество и морфологию новообразований. Так, в частности,

для СШВ с максимальным содержанием ПЦ в системе (образец №11, 7 % от ДГШ), вне зависимости от вида ФАВ, характерна плотная структура с большим количеством продуктов гидратации (рисунок 4.8). При этом у СШВ_к (рисунок 4.8, а) по отношению к СШВ_б (рисунок 4.8, б) просматривается большее количество игольчатых и столбчатых кристаллов этtringита (AFt), которые формируют сростки в поровом пространстве и переплетаются с хлопьевидным и волокнистым CSH, образуя довольно плотную систему новообразований. Структура СШВ_б в большей степени представлена фольгоподобным и волокнистым CSH, в поровом пространстве также просматриваются столбчатые кристаллы этtringита и их сростки (рисунок 4.8, б). К 90 суткам в обоих случаях наблюдается закономерное увеличение и уплотнение структуры (рисунок 4.7) камня. При этом у СШВ_к идентифицируются достаточно большие участки CSH геля.

Таким образом, при максимальном содержании ПЦ у СШВ_к и СШВ_б наблюдаются незначительные различия в морфологии новообразований, которые, вероятнее всего, предопределяются различием в рН данных вяжущих как на начальном этапе, так и в процессе твердения.

Уменьшение содержания портландцемента в системе с 7 до 3,5 % (от ДГШ) (образец №15) способствует снижению количества новообразований. В системе просматриваются крупные зерна ДГШ, при этом увеличивается доля игольчатых новообразований этtringита, которые пересекаются с волокнистым CSH (рисунок 4.8). Необходимо отметить, что в данном случае поверхность продуктов гидратации более рыхлая, что и предопределяет меньшие значения предела прочности при сжатии СШВ с 3,5%-м содержанием ПЦ по отношению к СШВ с 7 %-м содержанием цемента. К 90 суткам у обоих вяжущих наблюдается увеличение плотности системы и доли столбчатых кристаллов этtringита (рисунок 4.8), что является основным фактором роста прочности у данных вяжущих в период от 28 до 90 суток.

Таким образом, снижение содержания портландцемента в составе СШВ с 7 до 3,5 % (от ДГШ) замедляет процессы структурообразования и способствует формированию менее плотной и прочной кристаллической структуры.

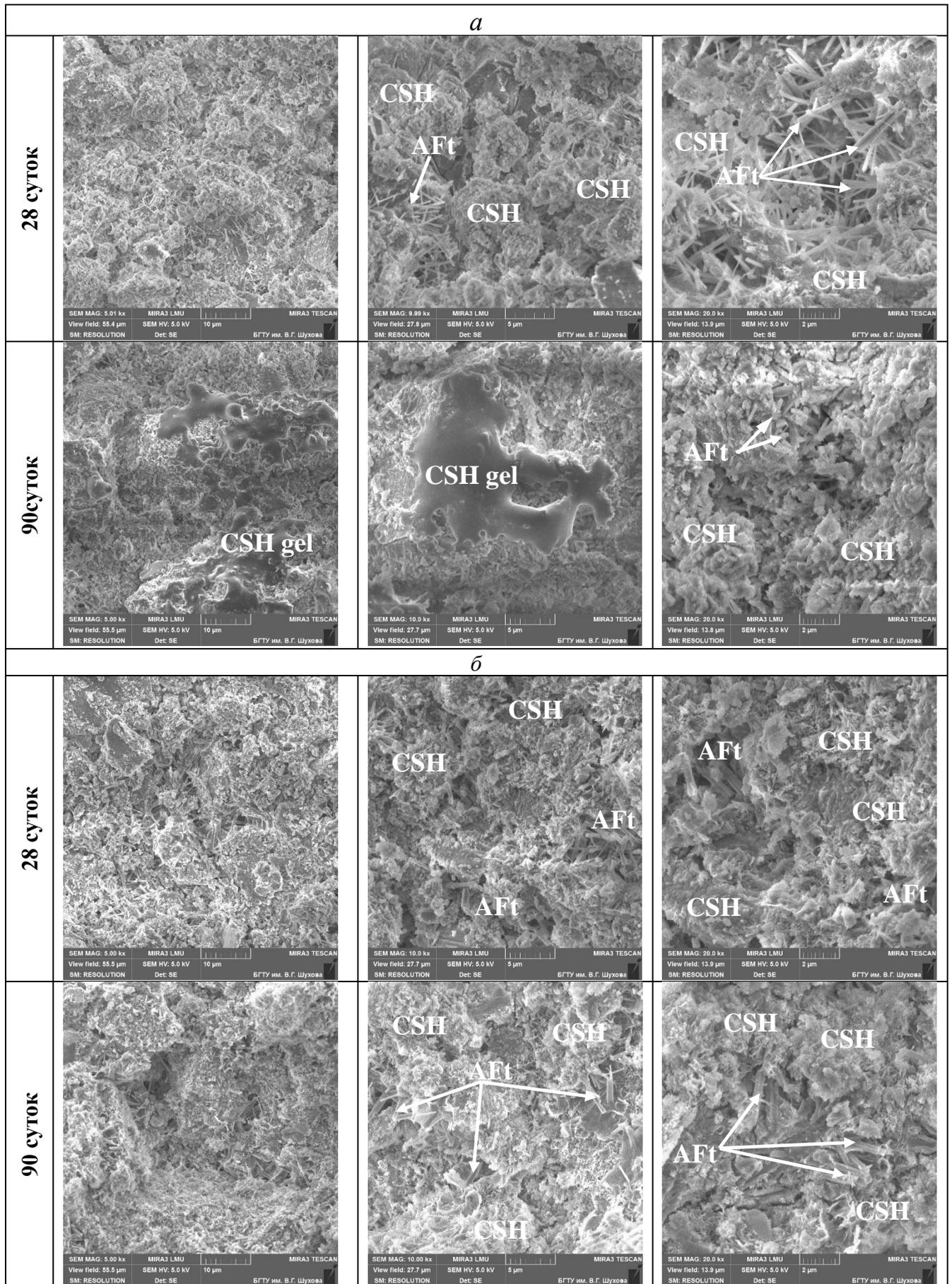


Рисунок 4.7 – Морфология новообразований СВШ_к (a) и СВШ_б, точка №11 (таблица 4.3)

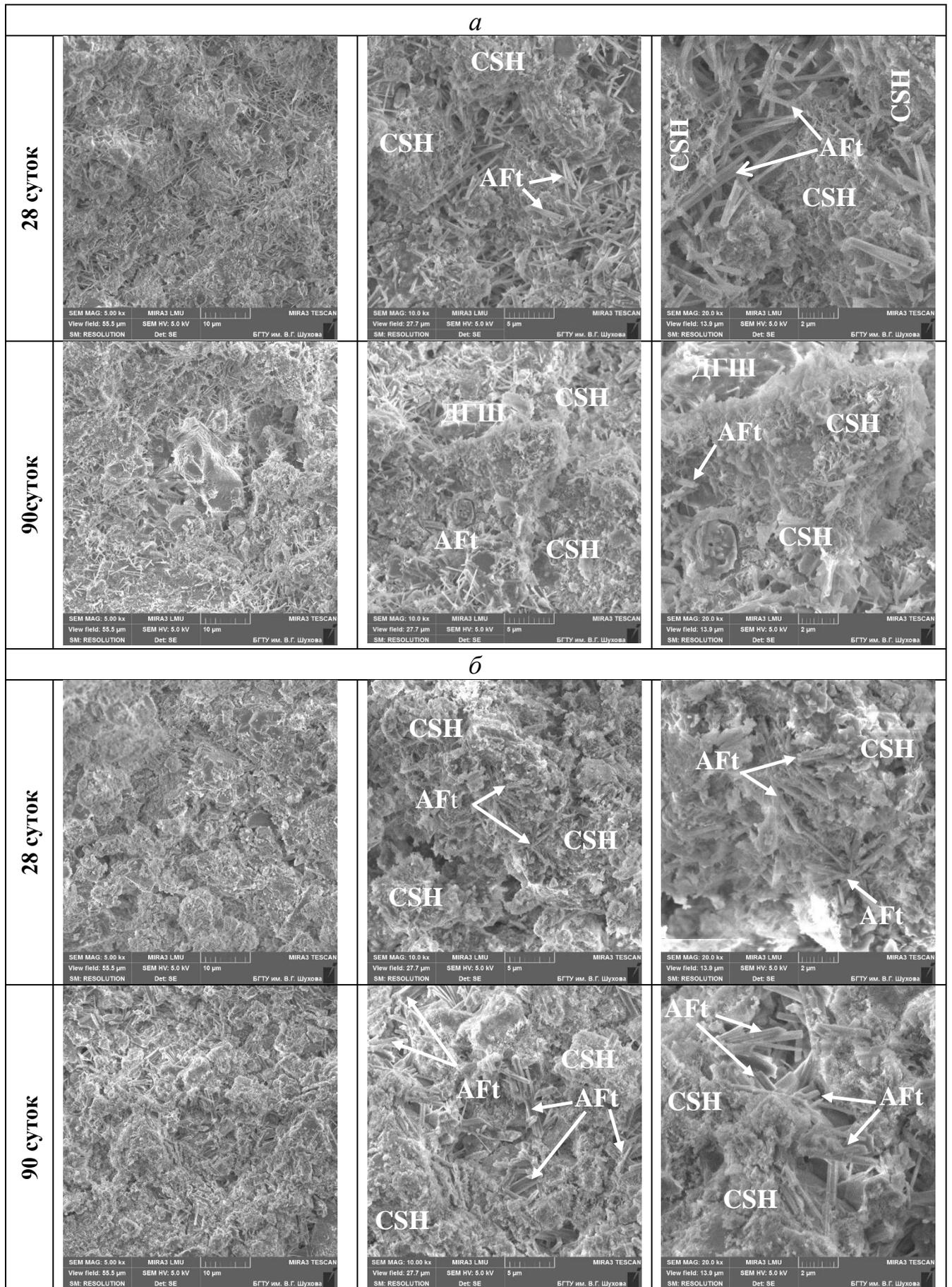


Рисунок 4.8 – Морфология новообразований СВШ_к (а) и СВШ_б (б), точка №15 (таблица 4.3)

После испытания на прочность бесцементных СШВ_к было обнаружено, что внутренняя часть образцов, твердевшая 90 суток, более темная, чем всех остальных и имеет зеленоватый оттенок (рисунок 4.9, б), при этом незначительная область по периметру имела песочно-серый цвет. Четкая граница между двумя областями просматривалась как под микроскопом, так и невооруженным глазом.

Изучение микроструктуры бесцементных СШВ_к позволило установить, что в возрасте 28 суток, по сравнению с цементными составами, они закономерно отличаются существенно меньшим количеством кристаллов этtringита и CSH, также просматривается большое количество зерен ДГШ. Необходимо отметить, что также, как и в случае с СШВ_к с 7 % содержанием портландцемента в системе (рисунок 4.7, а), изученным в возрасте 90 суток, в бесцементных СШВ_к в возрасте 28 суток идентифицируются участки CSH геля, хотя в меньших количествах.

«Темная» и «светлая» области, присутствующие в образцах СШВ_к в возрасте 90 суток были изучены отдельно, в результате чего была выявлена существенная разница в морфологии и плотности новообразований.

«Светлая область» представлена в основном волокнистыми CSH и сростками пластинчатых кристаллов карбоната кальция (СС̄). Короткие кристаллы этtringита, в данном случае, идентифицировались в небольшом количестве при большом увеличении (рисунок 4.9, б). Разрыхление поверхностного слоя сульфатно-шлаковых вяжущих является их особенностью и связано с их преждевременным высыханием, однако глубина данного слоя, как правило, не имеет тенденции к увеличению [164]. Ввиду того, что данный слой достаточно проницаем для CO₂, наличие кристаллов карбоната кальция является вполне закономерными.

При этом необходимо отметить, что хранение в камере нормального твердения ввиду ее большого объема и периодического открывания не защищает в полной мере образцы от преждевременного высыхания и карбонизации.

«Темная зона» отличается большей плотностью, при этом отдельные структурные единицы, такие как этtringит и кальцит, в ней не идентифицированы. Вероятнее всего, она в большей степени состоит из капсулированного наноразмерного CSH (рисунок 4.9, б).

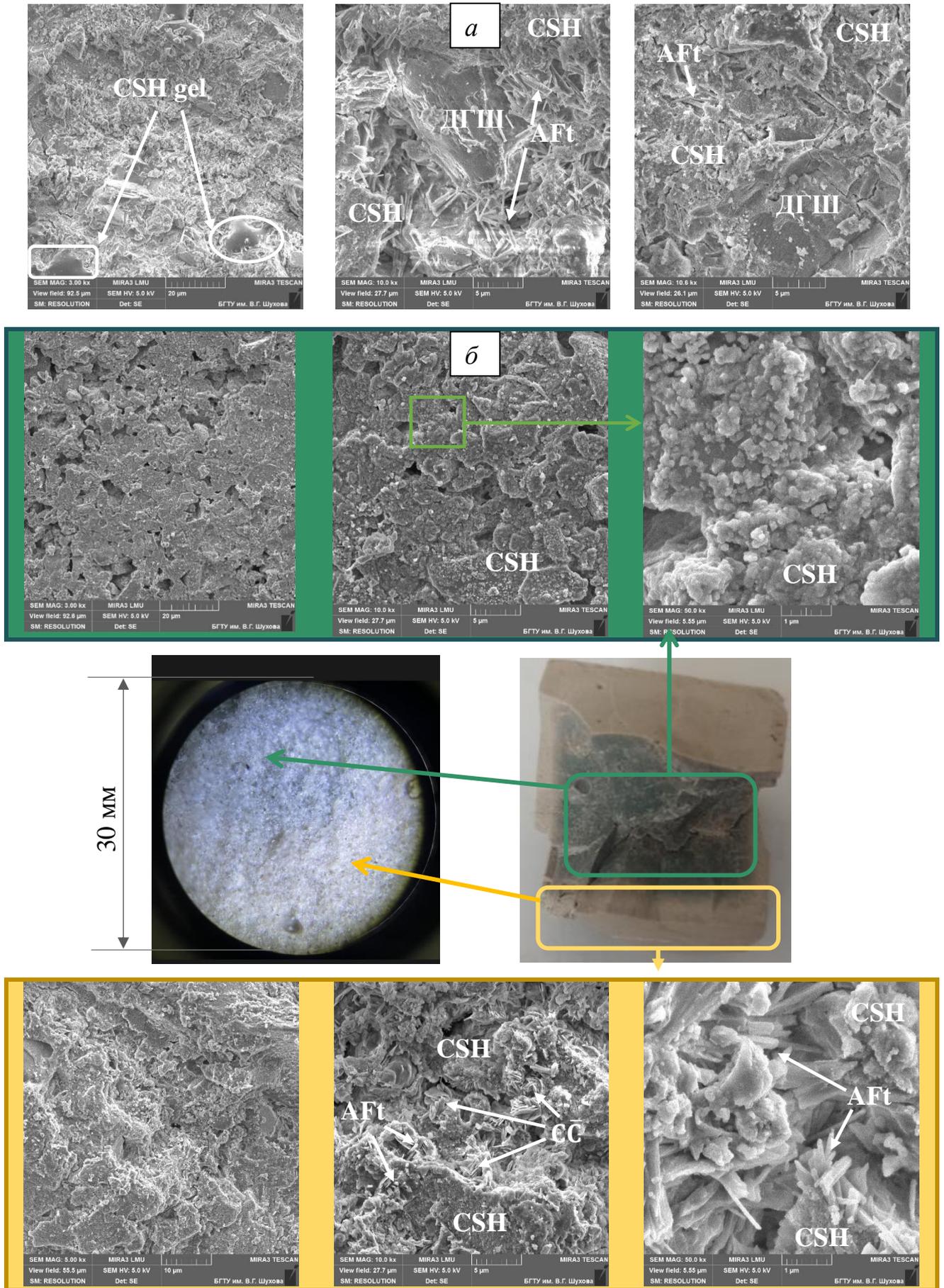


Рисунок 4.9 – Морфология новообразований СВШ_к точка №12 (таблица 4.3)

(а) 28 суток (б) 90 суток

В ряде исследований [165–167] было показано, что бетон, изготовленный с использованием ДГШ и портландцемента, при определенных условиях имеет свойство приобретать сине-зеленую окраску – в зарубежных источниках данное явление называется «greening effect». По мнению зарубежных исследователей [165–167] причиной возникновения «greening effect» может быть присутствие солей железа в шлаке.

Согласно результатам, представленным в работе [165], в ходе доменного процесса при высоких температурах соединения железа и сульфиды реагируют с образованием сульфидов железа, которые под действием кислорода частично окисляются и меняют цвет с черного на коричневый и частично остаются в высокоразвитом поровом пространстве доменного гранулированного шлака. При использовании молотого ДГШ в качестве компонента бетонной смеси в ходе гидратации, сульфиды железа, присутствующие в ДГШ, разлагаются с образованием лимонита (гидратированный оксид железа) и кристаллита сульфата железа (гидрат сульфата железа). Гидрат сульфата железа встречается в двух формах: первая форма – сидеротилат ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) имеет зеленоватый цвет; вторая форма – розенит ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) имеет сине-зеленый цвет. Именно эти два соединения отвечают за окраску влажного бетона на основе ДГШ. По мере поступления кислорода вглубь твердеющей матрицы и потерю кристаллизационной воды в результате высыхания, соли железа окисляются до трехвалентных солей, что приводит к изменению цвета с сине-зеленого на коричневый. В этом же исследовании [165] была установлена зависимость – чем выше плотность и прочность бетона на вяжущем, состоящем из ДГШ (50 %) и портландцемента (50 %), тем выше доля сине-зеленой окраски по всему объему образцов.

Таким образом, исходя из того, что бесцементные образцы СШВ_к имеют в основном объеме насыщенную зеленовато-синюю окраску и отличаются высокими показателями предела прочности при сжатии (50 МПа), можно сделать предположение, что отсутствие в системе портландцемента существенно замедлило активацию шлака и разложение сульфида железа до сульфатов железа,

о чем свидетельствуют замедленный набор прочности данных вяжущих, а также отсутствие зеленоватой окраски в образцах вплоть до 28 суток. При дальнейшем твердении бесцементных СШВ_к были созданы такие условия, которые привели к образованию сульфатов железа и формированию трудно проницаемой структуры, состоящей из плотной системы новообразований.

Анализ морфологии новообразований бесцементных СШВ_б показал, что в возрасте 28 суток он в основном представлен волокнистыми СШН, тонким слоем покрывающими поверхность зерен ДГШ (рисунок 4.10), при этом кристаллы этtringита отсутствуют, именно поэтому данное вяжущее отличается самыми низкими значениями предела прочности при сжатии. К 90 суткам наблюдается уплотнение системы и обрастание поверхности шлака новообразованиями.

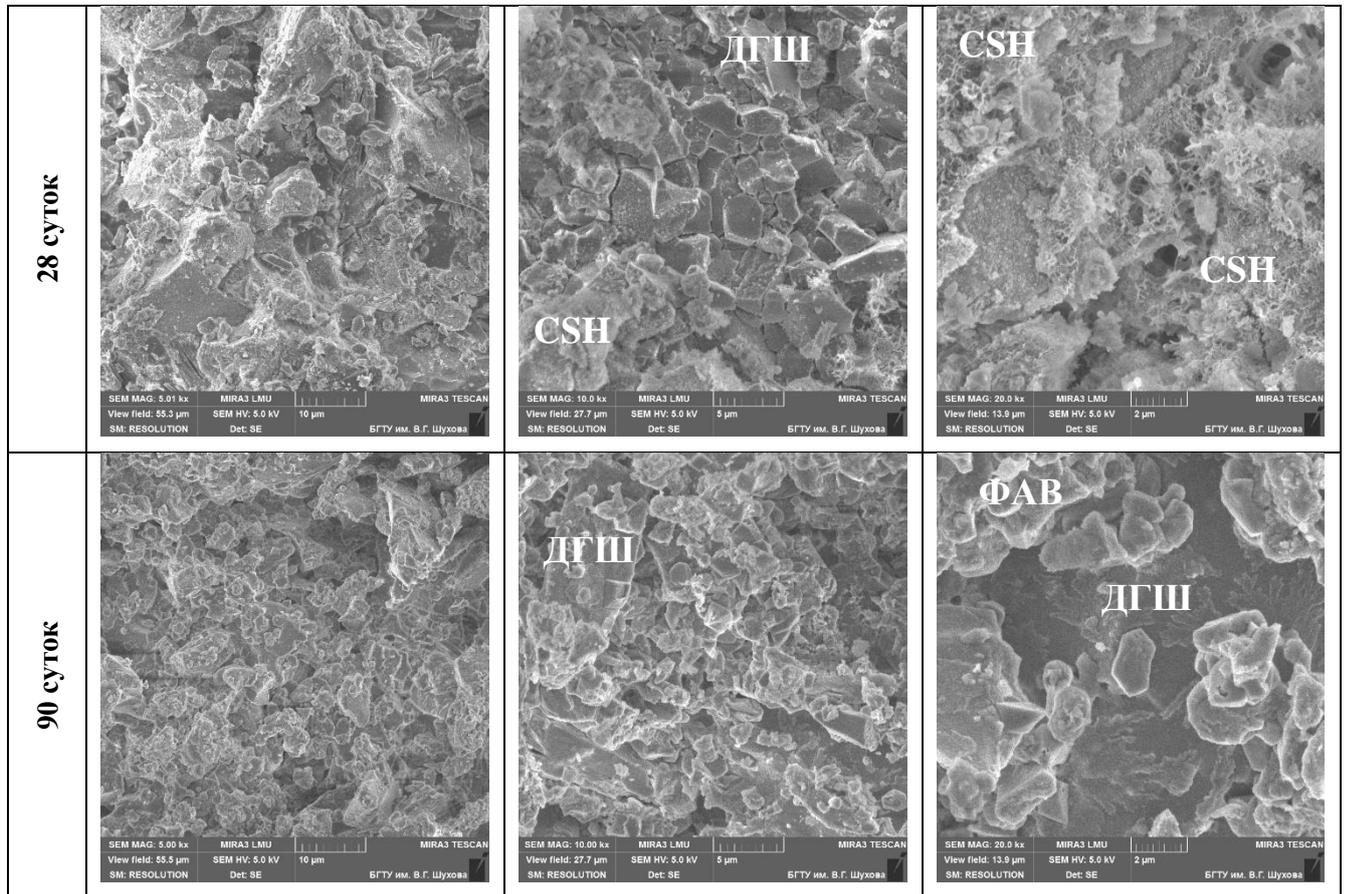


Рисунок 4.10 – Морфология новообразований СШВ_б (б) точка №12 (таблица 4.3)

Необходимо отметить, что в данном случае изменения окраса образцов не наблюдалось, что, вероятнее всего, связано с меньшими рН ФАВ_б и, следовательно, в данном случае процессы активации ДГШ протекают значительно медленнее, чем у СШВ_к.

Таким образом, исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что более медленная активация шлака при отсутствии цемента в системе существенно замедляет процессы структурообразования и набор прочности бесцементных СШВ, однако при высоких рН среды способствует формированию более однородной системы новообразований и менее проницаемой матрицы с достаточно высокими показателями предела прочности при сжатии на значительно более поздних сроках твердения.

4.5.2 Рентгенофазовый анализ

Необходимо сразу отметить, что идентификация новообразований сульфатно-шлаковых вяжущих с помощью рентгенофазового анализа крайне затруднена, особенно в части выявления гидросиликатов кальция. Это связано с тем, что используемый в качестве сульфатного компонента CaSO_4 , полученный из фосфогипса, имеет четкий и ярко выраженный основной пик, также часть его пиков пересекается или накладывается на пики этtringита и пики CSH . В связи с чем при расшифровке рентгенограмм СШВ основное внимание было направлено на установление закономерностей изменения интенсивности пиков ангидрита, этtringита и кальцита.

Так, при сопоставлении рентгенограмм СШВ_к было установлено, что у образцов (рисунок 4.11) в возрасте 90 суток, по отношению к 28 суточным, наблюдается снижение интенсивности основного пика CaSO_4 , что может свидетельствовать о том, что процессы структурообразования с участием ФАВ продолжаются и на более поздних сроках твердения (после 28 суток). Также у данных СШВ, вне зависимости от состава и времени твердения, наблюдаются ярко выраженные пики этtringита. Необходимо отметить, что у данных вяжущих уже в возрасте 28 суток также идентифицируется пик кальцита, при этом интенсивность его у СШВ_к с 7 % (от ДГШ) содержанием ПЦ с течением времени практически не изменяется (рисунок 4.11, а).

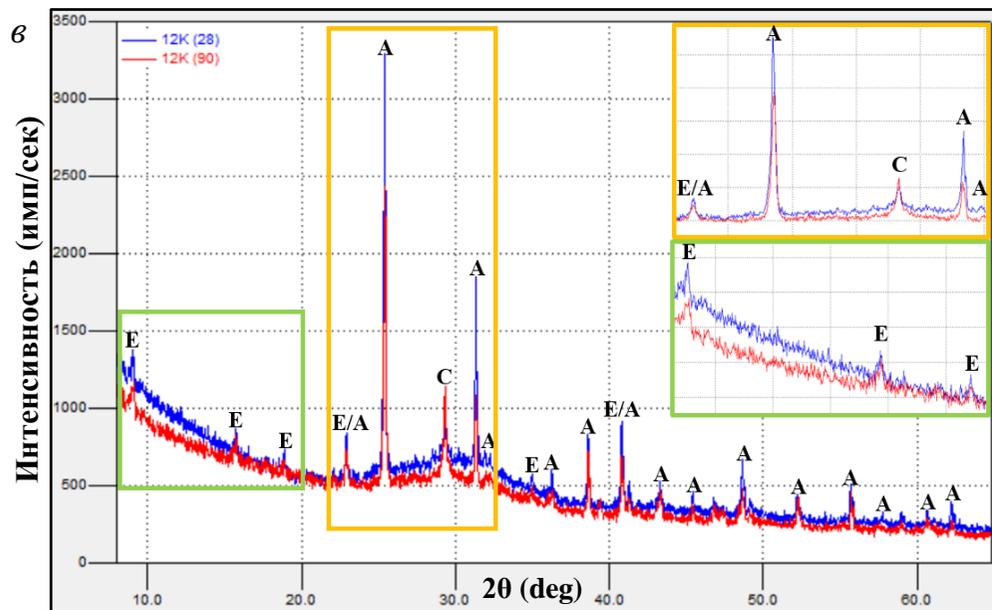
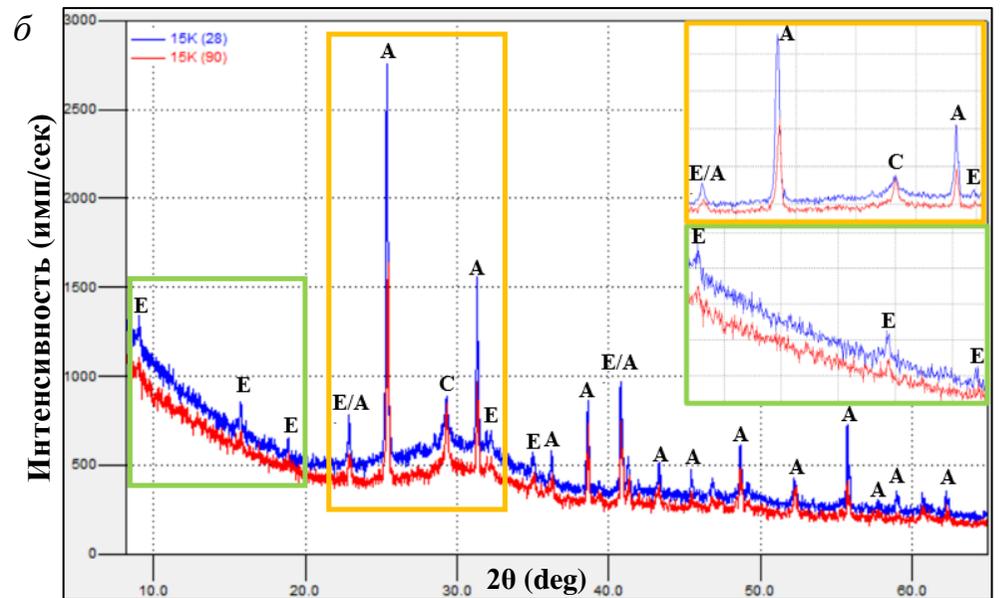
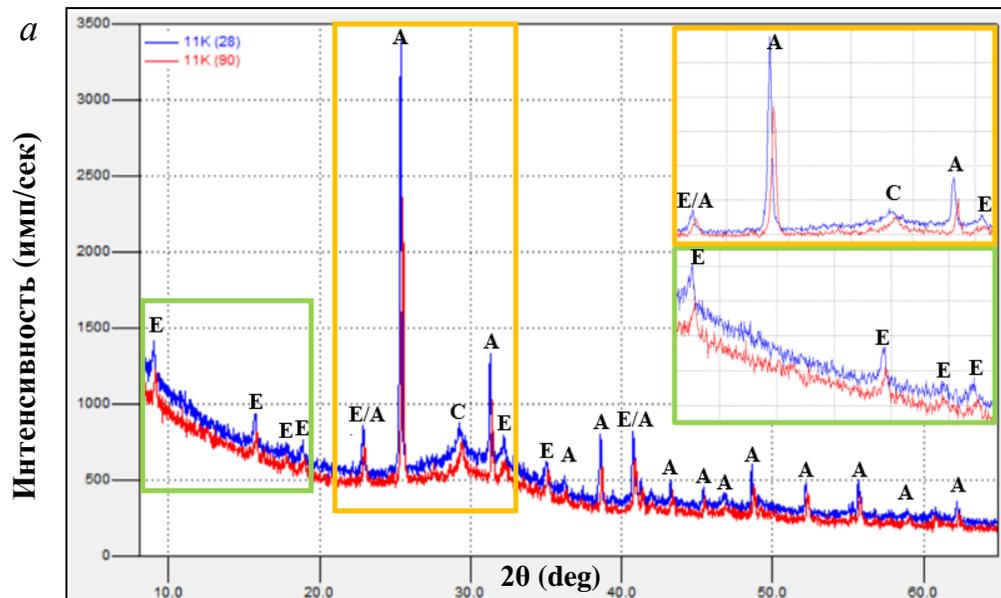
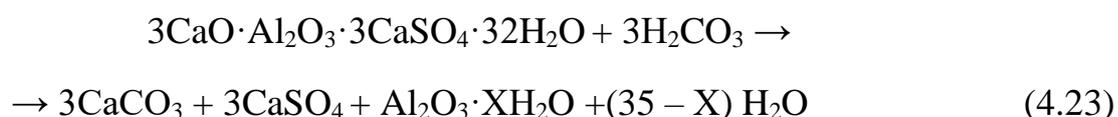


Рисунок 4.11 – Рентгенограммы СШВ_к в зависимости от состава, согласно таблице 4.3: №11 (*a*), №15 (*б*), №12 (*в*)
Е – эттрингит; **А** – ангидрит; **С** – кальцит

Механизм образования CaCO_3 в сульфатно-шлаковых вяжущих отличается от механизма его образования в цементных композитах. Согласно данным, представленным в работе [99], на первой стадии происходит карбонизация этtringита с образованием CaCO_3 и CaSO_4 (уравнение 4.23). Гели CSH и CАН карбонизируются значительно медленней на более поздней стадии с преобразованием в гель с высокой степенью полимеризации и низким C/S (уравнение 4.24), это способствует образованию капиллярных пор. В совокупности данные процессы могут приводить к потере прочности.



Однако динамика изменения прочности (рисунок 4.5) рассматриваемых СШВ и отсутствие спадов прочности к 90 суткам дает основание предположить, что, во-первых, CaCO_3 , образующийся в системе, выступает в качестве коагулянта капиллярных пор и препятствует дальнейшему проникновению углекислого газа внутрь системы. Во-вторых, CaSO_4 , образующийся при карбонизации, может далее участвовать в реакции гидратации, что согласуется с результатами и выводами, которые были ранее получены другими исследователями [99].

Необходимо отметить, что при снижении содержания щелочного компонента интенсивность пика CaCO_3 возрастает. В 90-суточном возрасте максимальный прирост интенсивности CaCO_3 наблюдается у бесцементных СШВ_к (рисунок 4.11, в).

Более интенсивные пики СШВ_к с 3,5%-м содержанием цемента (образец №15) и бесцементных СШВ_к (образец №12) объясняются тем, что в начальный период твердения они отличаются меньшими значениями средней плотности (таблица 4.3), а, следовательно, большей проницаемостью для CO_2 .

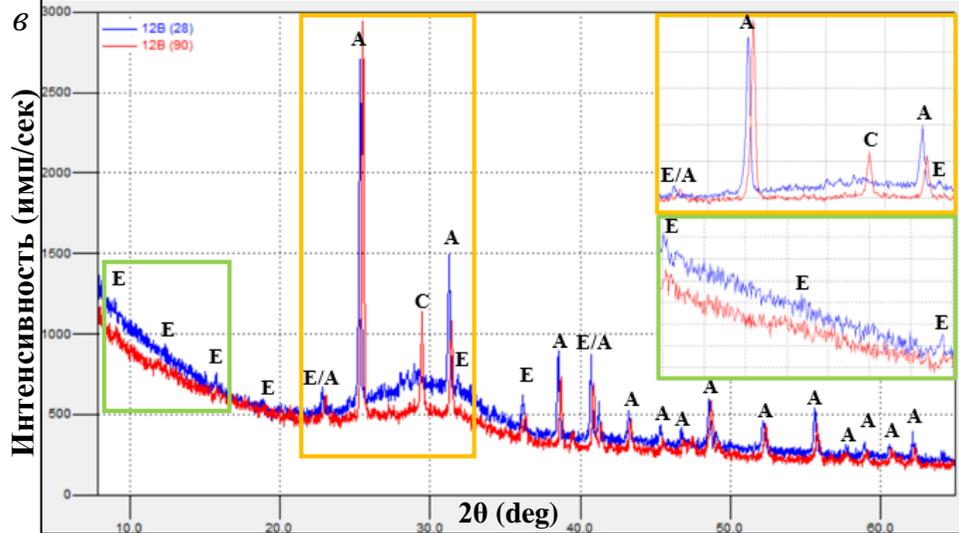
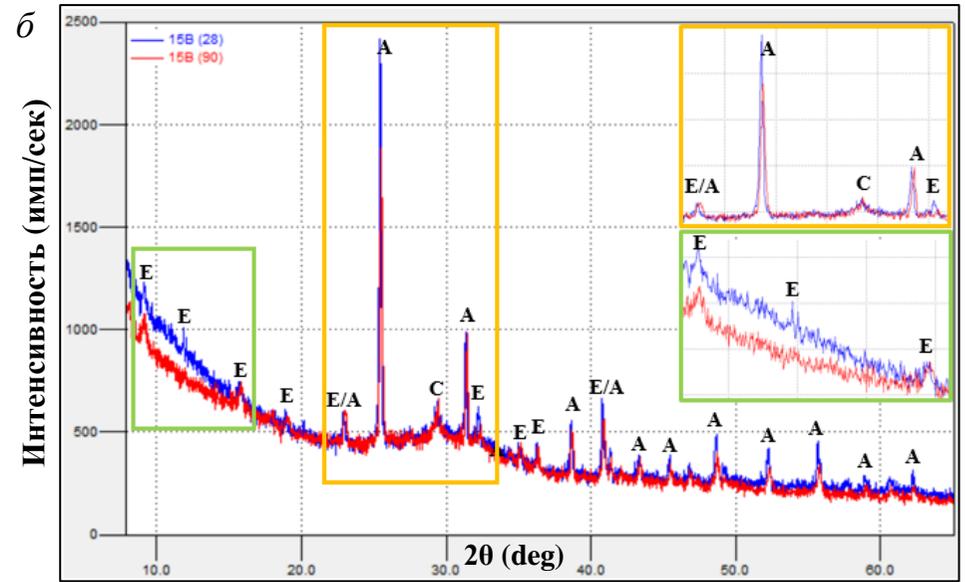
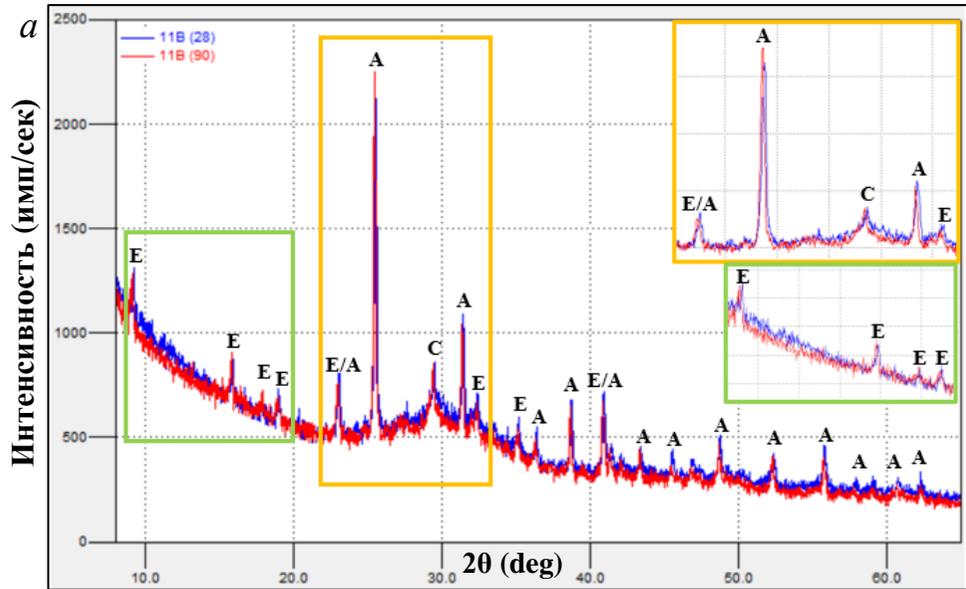


Рисунок 4.12 – Рентгенограммы СШВ_Б в зависимости от состава, согласно таблице 4.3: №11 (а), №15 (б), №12 (в)

Е – этtringит; А – ангидрит; С – кальцит

Так, при сопоставлении рентгенограмм СШВ_Б было установлено, что у образцов СШВ_Б с максимальным содержанием цемента (рисунок 4.12, *а*) и бесцементных (см. рисунок 4.12, *б*) в возрасте 90 суток, по отношению к 28 суточным, изменение интенсивности основного пика CaSO_4 практически не наблюдается, что может свидетельствовать о том, что в данных составах на поздних сроках ФАВ не участвует в процессах структурообразования. Набор прочности в этом случае происходит или за счет дальнейшего образования гидросиликатов кальция, или за счет перекристаллизации ранее возникших новообразований.

Вяжущие, содержащие в своем составе цемент (рисунок 4.12 *а, б*), отличаются более ярко выраженными пиками этtringита по сравнению с бесцементными СШВ_Б (рисунок 4.12 *в*). Это согласуется с данными, полученными при анализе морфологии новообразований СШВ_Б, в ходе которого было установлено отсутствие этtringита в матрице бесцементных СШВ_Б (рисунок 4.10).

Также необходимо отметить, что у СШВ_Б, содержащих в своем составе портландцемент (рисунок 4.12, *а* и *б*), пик кальцита проявляется уже в 28 суточном возрасте и к 90 суткам интенсивность пика кальцита практически не изменяется, что свидетельствует о затухании процессов карбонизации.

У бесцементных СШВ_Б в возрасте 28 суток пик кальцита практически не наблюдается, однако к 90 суткам он становится ярко выраженным. Это обусловлено тем, что в СШВ карбонизация в первую очередь идет по этtringиту, количество которого крайне низко. В дальнейшем, после 28 суток, карбонизация вероятнее всего идет по гидросиликатам кальция (уравнение 24), что и обуславливает появление пика кальцита. Также необходимо отметить, что на рентгенограммах бесцементных СШВ_Б (рисунок 4.12, *в*) в диапазоне углов $2\Theta = 25^\circ \dots 35^\circ$, соответствующих минералам шлака, в частности белита, наблюдается наиболее выраженное, среди всех анализируемых СШВ, снижение интенсивности пиков с одновременным расширением области, что может свидетельствовать о гидратации шлакового компонента и, вероятнее всего, именно это вносит основной вклад в прирост прочности данных вяжущих в более поздний период твердения.

4.5.3 Термический анализ

Термический анализ был применен для исследования бесцементного СШВ_к (состав №12), так как данный вид вяжущего отличался наибольшим, среди исследуемых образцов, приростом предела прочности во временном интервале твердения от 28 до 90 суток.

Анализ термограмм затвердевших бесцементных СШВ_к (рисунок 4.13), показал присутствие ярко выраженных двух эндо- и одного экзоэффектов. Первый эндоэффект лежит в интервале температур 100–500 °С и соответствует дигидратации гидросиликатов кальция и этtringита. Второй эндоэффект, который лежит в интервале температур 675–750 °С, соответствует декарбонизации кальцита. Экзоэффект лежит в интервале температур 825–950 °С и соответствует кристаллизации шлакового стекла (мелилита).

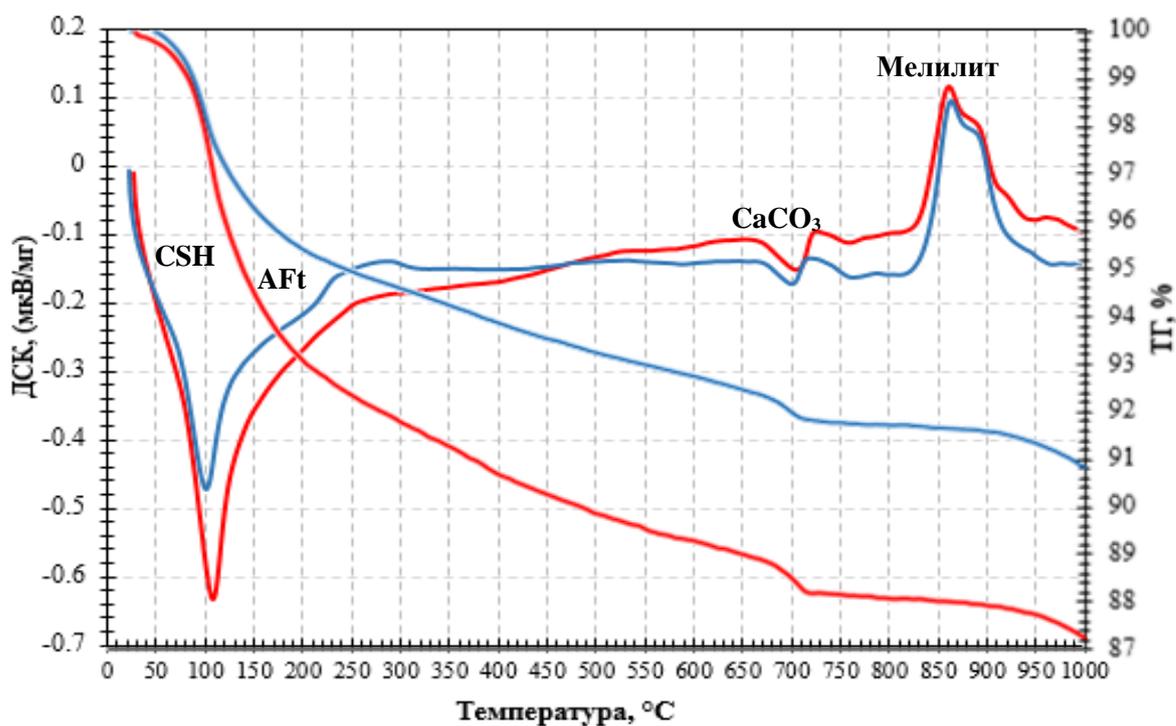


Рисунок 4.13 – Термограмма СШВ_к в зависимости от времени твердения:

— 28 суток; — 90 суток

Сопоставления ДСК показали, что процессы структурообразования у данных вяжущих продолжаются и после 28 суток, о чем свидетельствует уменьшение площади экзоэффекта и увеличение площади первого эндоэффекта у образцов,

твердевших 90 суток по отношению к 28-суточным. Также необходимо отметить, что потери массы у 90-суточных образцов составляют 12,71 %, а у 28-суточных – 9,18 %, что также свидетельствует о росте числа новообразований в рассматриваемый интервал твердения вяжущего.

При этом незначительное увеличение площади второго эндоэффекта свидетельствует об умеренном течении процессов карбонизации. В целом, если судить по ТГ, потери массы, соответствующие разложению кальцита, составляют менее 1 %, также необходимо отметить, что на точность результатов в данном случае большое влияние оказывает объем попадания в отобранную для исследований пробу области, затронутой карбонизацией.

В целом, результаты термического анализа коррелируются с результатами рентгенофазового анализа и свидетельствуют о том, что у бесцементных СШВ_к процессы структурообразования продолжаются после 28 суток твердения и шлак принимает в них активное участие.

4.6 Исследование возможности получения бесцементного сульфатно-шлакового вяжущего с повышенным содержанием фосфоангидритового вяжущего

Анализ зависимости предела прочности при сжатии СШВ_к от варьируемых факторов показал, что в бесцементных вяжущих с увеличением доли ФАВ_к⁸⁰⁰ в составе СШВ наблюдается рост прочности. В связи с чем были проведены дополнительные исследования, целью которых было установить максимально возможную дозировку фосфоангидритового вяжущего, при которой будет наблюдаться рост прочности.

В зарубежной литературе вяжущие, содержащие в своем составе шлак и сульфатный компонент в количестве 40–50 %, называются избыточно-сульфатный шлаковый цемент на основе фосфогипса (Phosphogypsum-based excess-sulphate slag cement (PESSC)) [168]. Однако необходимо отметить, что в их состав также входит щелочной компонент в виде портландцемента. Далее, по аналогии, в тексте для

сульфатно-шлаковых вяжущих, с содержанием ФАВ ≥ 40 %, применяется термин избыточно-сульфатно-шлаковые вяжущие (ИСШВ).

Для изучения влияния ФАВ_К⁸⁰⁰ на физико-механические характеристики бесцементных СШВ_К были заформованы образцы-кубы размером 2×2×2 см. Фосфоангидритовое вяжущее вводилось в количестве от 25 до 50 % от ДГШ с шагом 5 %. Предел прочности при сжатии образцов и средняя плотность определялись в возрасте 2, 7, 28, 90 суток (таблица 4.8). Исходя из того, что ранее было установлено, что чем больше в составе СШВ фосфоангидрита, тем медленнее он набирает прочность, было принято решение дополнительно определить физико-механические характеристики данных СШВ и в возрасте 180 суток (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Физико-механические характеристики бесцементных СШВ_К в зависимости от содержания ФАВ_К и времени твердения

Содержание ФАВ _К в СШВ, %	Расплав, мм	Физико-механические характеристики бесцементных СШВ _К									
		2 суток		7 суток		28 суток		90 суток		180 суток	
		$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$R_{\text{сж}}$, МПа	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$R_{\text{сж}}$, МПа	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$R_{\text{сж}}$, МПа	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$R_{\text{сж}}$, МПа	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$R_{\text{сж}}$, МПа
25	85,8	1612	2,75	1765	12,38	1888	29,25	1991	48,30	1998	46,93
30	87,7	1542	2,38	1666	7,18	1815	32,31	1917	51,10	1943	48,75
35	88,3	1591	3,21	1676	10,26	1803	29,98	1876	50,28	1867	49,51
40	89,9	1577	2,53	1664	11,28	1814	34,98	1866	48,83	1865	49,73
45	91,5	1572	2,87	1660	8,31	1811	31,46	1854	41,13	1849	39,62
50	92,0	1559	3,88	1655	8,63	1814	27,44	1834	32,25	1842	30,51

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении доли ФАВ_К все вяжущие, вне зависимости от состава, отличаются стабильным набором средней плотности и прочности при сжатии во времени. С увеличением доли ФАВ_К средняя плотность СШВ закономерно снижается, при этом прочность при сжатии при дозировке от 25 до 40 % меняется не значительно (± 3 % в возрасте 90, 180 суток). Однако СШВ_К с 45 %-ом и 50 %-ом содержанием ФАВ_К, по сравнению с остальными, отличаются меньшими значениями предела прочности при сжатии, и если в начальный период твердения (до 7 суток) данная разница не существенна,

то после 28 суток она становится более явной. В возрасте 180 суток прочность ИСШВ_к с 45 и 50 %-м содержанием ФАВ_к соответственно на 20 и 39 % ниже, чем прочность ИСШВ_к с 40 %-м содержанием ФАВ_к. Также необходимо отметить, что у всех составов в возрасте 180 суток не наблюдается существенных колебаний физико-механических свойств.

Полученные закономерности дают основание предположить, что содержание ФАВ в количестве 40 % в составе избыточно-сульфатно-шлаковых вяжущих является критическим пределом, обеспечивающим плавное течение процесса структурообразования с достаточным объемом новообразований и достижением прочности при сжатии СШВ ≈ 50 МПа. Увеличение содержания ФАВ_к сверх указанного предела приводит к снижению прочности при сжатии ИСШВ_к, что обусловлено снижением объема новообразований (гидросиликатов, этtringита) из-за уменьшения в системе количества ионов Si^{4+} и Al^{3+} , источником которых является ДГШ.

Также необходимо отметить, что увеличение дозировки ФАВ_к способствует увеличению расплыва мини-конуса, что создает незначительный резерв для повышения прочности за счет снижения количества воды затворения, необходимого для обеспечения теста нормальной консистенции.

Исходя из того, что увеличение содержания ФАВ в составе сульфатно-шлаковых вяжущих будет способствовать увеличению доли утилизации фосфогипса, одного из крупнотоннажных отходов, и полученных закономерностей изменения физико-механических свойств бесцементных сульфатно-шлаковых вяжущих, наиболее целесообразным является изготовление ИСШВ_к с 40 %-м содержанием ФАВ_к в смеси.

4.6.1 Анализ морфологии новообразований бесцементных избыточно-сульфатно-шлаковых вяжущих

При испытании бесцементных СШВ_к с повышенным содержанием ФАВ_к, во всех образцах присутствовала область с зеленовато-синим оттенком,

интенсивность цвета нарастала со временем. При этом, чем больше было в составе сульфатно-шлакового вяжущего ФАВ, тем в меньшей степени просматривается данная область у разрушенного камня в возрасте 90 суток, что вероятнее всего связано со снижением доли ДГШ как основного источника сульфатов железа, отвечающих за данную окраску.

Анализ морфологии новообразований ИСШВ_к с 40 % содержанием ФАВ в возрасте 28 суток показал присутствие как призматических утолщенных кристаллов этtringита, так и достаточно большого количества CSH, плотным слоем покрывающих поверхность частиц ДГШ (рисунок 4.14, а), к 90 суткам плотность CSH новообразований увеличивается (рисунок 4.14, б).

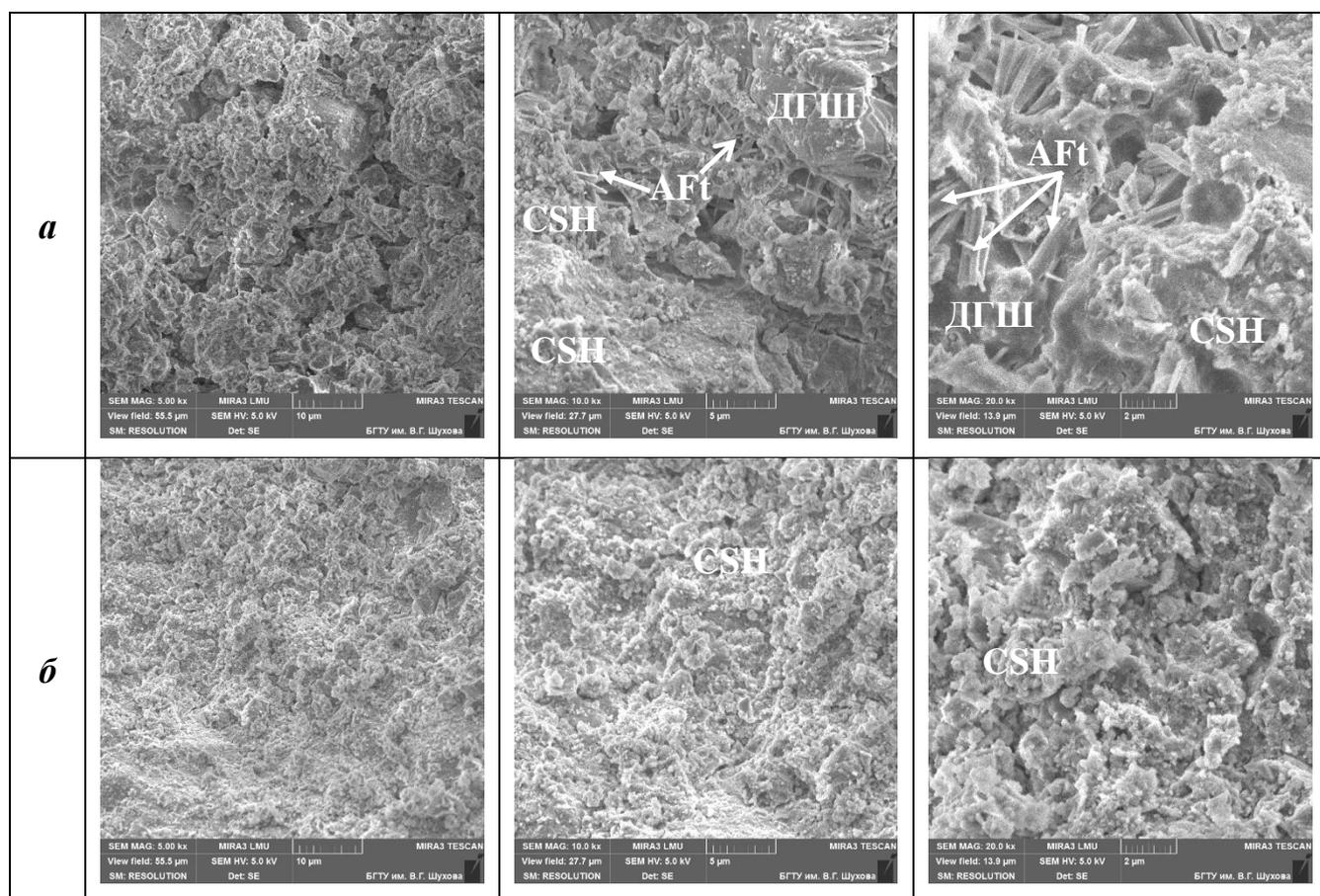


Рисунок 4.14 – Морфология новообразований ИСШВ_к с 40%-м содержанием ФАВ_к в составе в возрасте 28 (а) и 90 суток

Анализ рентгенограмм ИСШВ_к показал наличие четко выраженных пиков ангидрита и этtringита у затвердевших ИСШВ_к в возрасте 28 суток и у образцов, твердевших 90 суток дополнительно появляются пики кальцита (рисунок 4.15).

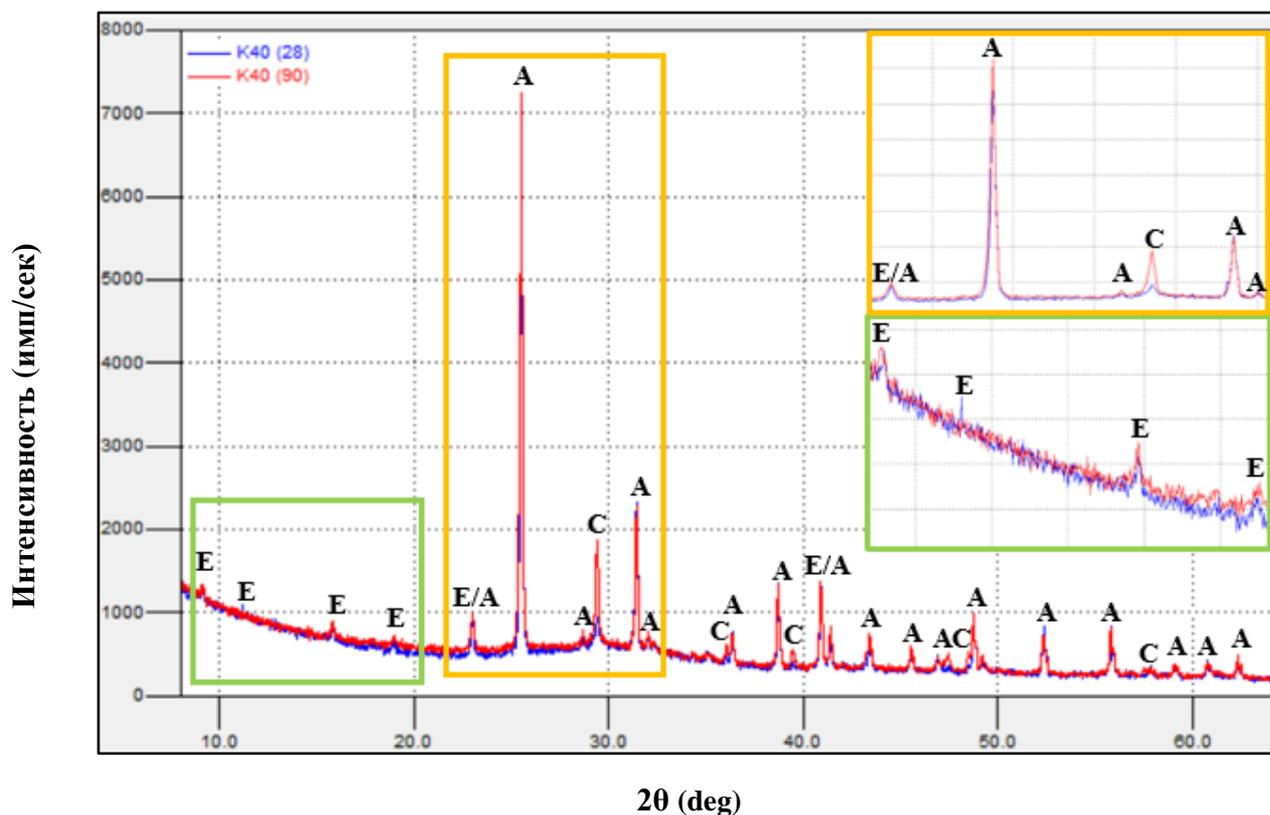


Рисунок 4.15 – Рентгенограммы ИСШВ_к с 40%-м содержанием ФАВ_к в составе в возрасте 28 (а) и 90 суток

Анализ микроструктуры ИСШВ_к в центральной части образца (рисунок 4.16, а) после 180 суток твердения показал высокую плотность новообразований с трудно различимой морфологией. На фотографиях микроструктуры, сделанной при большом увеличении ($\times 35000$), видно, что она представлена плотно упакованной системой капсулированных наноразмерных CSH, также просматривается небольшое количество тонковолокнистых гидросиликатов кальция и призматических кристаллов этtringита. При меньшем увеличении ($\times 5000$) просматриваются зерна ДГШ, интегрированные в плотную систему новообразований.

Анализ микроструктуры поверхностного слоя образцов (рисунок 4.16, б) показал, что он представлен менее плотной системой новообразований, среди которых идентифицируются призматические укрупненные и игольчатые кристаллы этtringита, CSH и хлопьеобразные кристаллы кальцита.

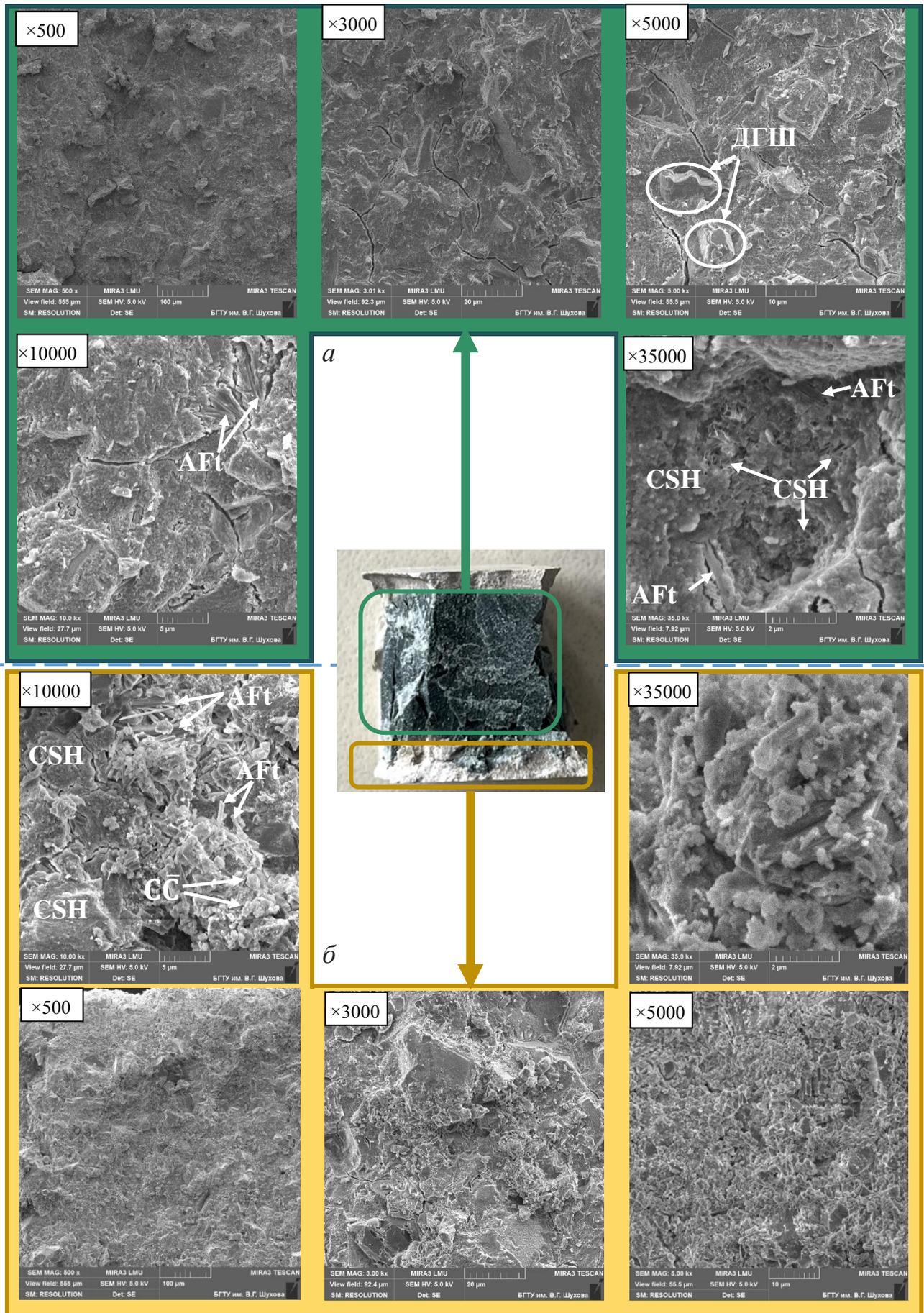


Рисунок 4.16 – Морфология новообразований ИСПВ_к с 40%-м содержанием ФАВ_к в возрасте 180 суток: *a* – центральная область; *b* – поверхностный слой

Анализ рентгенограммы образца ИСШВ_К с 40%-м содержанием ФАВ_К в возрасте 180 суток в центральной его части показал наличие пиков ангидрита и этtringита (рисунок 4.17). Интенсивность основного пика ангидрита существенно ниже, чем у образцов в возрасте 90 суток (рисунок 4.15), что свидетельствует о дальнейшем течении процессов гидратации.

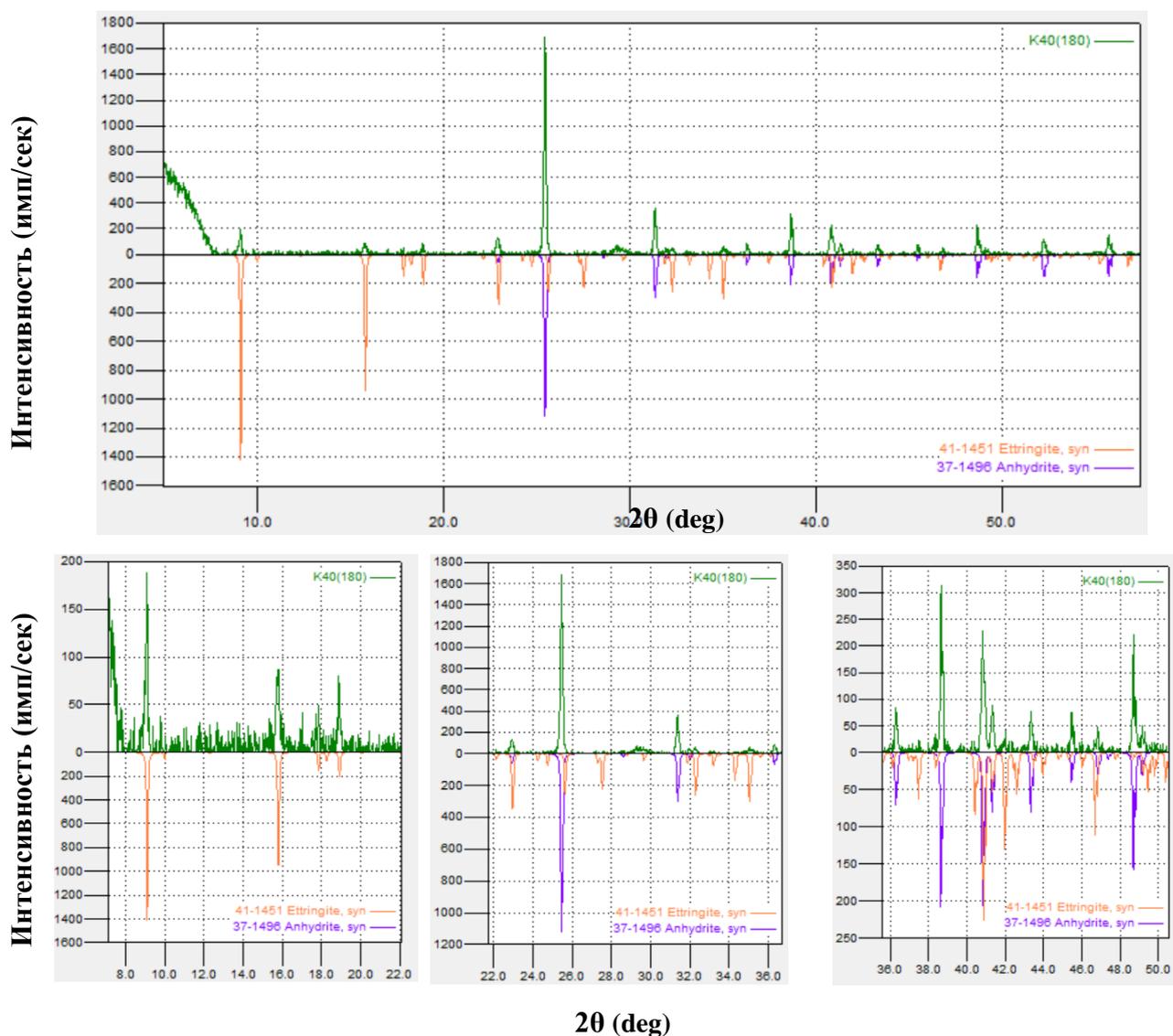


Рисунок 4.17 – Рентгенограммы центральной части образца ИСШВ_К с 40%-м содержанием ФАВ_К в составе в возрасте 180 суток

Для проведения дальнейших исследований было выбрано 3 вида наиболее рациональных вяжущих: СШВ_Б с 15 % содержанием ФАВ_Б⁸⁰⁰ и 7 % содержанием

ПЦ от ДГШ (СШВ_Б^{15/7}), СШВ_К с аналогичным содержанием ФАВ_К⁸⁰⁰ и ПЦ (СШВ_К^{15/7}) и бесцементное ИСШВ_К с 40 %-м содержанием ФАВ_К⁸⁰⁰ (ИСШВ_К⁴⁰)

4.7 Определение сроков схватывания рациональных составов сульфатно-шлаковых вяжущих

Ранее уже отмечалось, что сульфатно-шлаковые вяжущие, по сравнению с портландцементом, отличаются более длинными сроками схватывания. Согласно требованиям стандарта EN 15743 [113] начало гидратации сульфатно-шлаковых вяжущих должно составлять более 75, 60 и 45 мин для классов прочности 32,5 Н, 42,5 Н и 52,5 Н соответственно. Согласно результатам исследований [98, 121] начало схватывания данных вяжущих варьируется в широких пределах: 1...10 часов.

На приборе Вика для каждого из выбранных составов сульфатно-шлаковых вяжущих, была подобрана нормальная густота. Определение начала и конца схватывания осуществлялось на автоматическом приборе Вика E044N Vicatronic (таблица 4.9) (см. Глава 2). На основании данных, снятых с прибора, был построен график изменения глубины погружения иглы в зависимости от времени твердения СШВ (рисунок 4.18).

Таблица 4.9 – Нормальная густота и сроки схватывания сульфатно-шлаковых вяжущих

Вид сульфатно-шлакового вяжущего	Контролируемый параметр		
	Нормальная густота, %	Начало схватывания, ч:мин	Конец схватывания, ч:мин
СШВ _Б ^{15/7}	24,5	1:50	4:05
СШВ _К ^{15/7}	26	4:05	6:50
ИСШВ _К ⁴⁰	24,5	6:05	>10

Анализ полученных результатов показал, что СШВ_Б^{15/7} отличается наиболее короткими сроками схватывания среди рассматриваемых. Разрыв между началом и концом схватывания составляет 2 ч 15 мин. В тоже время начало схватывания СШВ_К^{15/7} совпадает с концом схватывания СШВ_Б^{15/7} – 4 ч 5 мин, а разрыв между

началом и концом составляет 2 ч 45 мин. Такая разница объясняется в том числе тем, что для обеспечения нормальной густоты теста СШВ_К^{15/7} требуется на 1,5 % больше воды, чем для СШВ_Б^{15/7} (таблица 4.9).

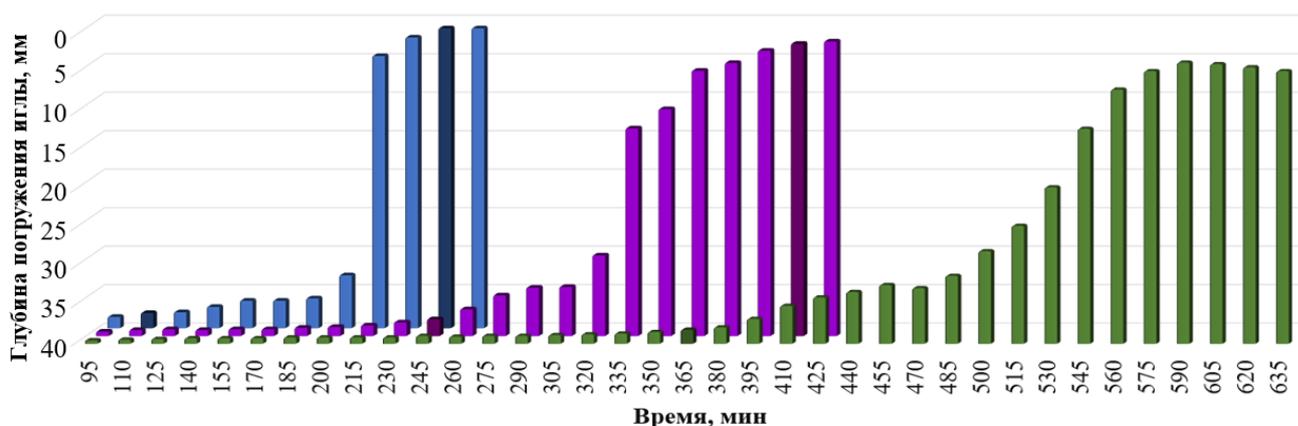


Рисунок 4.18. Изменение величины погружения иглы, автоматического прибора Вика E044N Vicatronic при определении сроков схватывания:

■ СШВ_Б^{15/7}; ■ СШВ_К^{15/7}; ■ ИСШВ_К⁴⁰

Наиболее длинными сроками схватывания, среди изучаемых вяжущих, отличается бесцементное ИСШВ_К⁴⁰: начало схватывания – 6 ч 5 мин, конец – позднее 10 ч. Это коррелирует с ранее полученными результатами и обусловлено отсутствием щелочного активатора в системе.

Отсутствие резких скачков на графиках, отображающих изменение величины погружения иглы прибора Вика, для вяжущих ИСШВ_К⁴⁰ и СШВ_К^{15/7} большой разрыв между началом и концом схватывания, свидетельствуют о том, что они отличаются более плавным течением процессов структурообразования по сравнению с СШВ_Б^{15/7}, для которого характерна более резкая фиксация структуры.

4.8 Исследование физико-механических характеристик рациональных составов сульфатно-шлаковых вяжущих

Для трех выбранных рациональных составов сульфатно-шлаковых вяжущих – СШВ_Б^{15/7}, СШВ_К^{15/7}, ИСШВ_К⁴⁰, были проведены исследования по определению их активности на образцах-балочках (40×40×160 мм), изготовленных

из раствора нормальной консистенции при соотношении компонентов 1:3 вяжущее:полифракционный песок (ГОСТ 6139-2020)). Нормальная консистенция раствора подбиралась в соответствии с ГОСТ 310.4-81, образцы хранились в камере нормального твердения (к.н.т) в течении 28 суток (20 ± 2 °С и влажности 95 ± 1 %). Также с целью рассмотрения возможности ускорения процессов твердения сульфатно-шлаковых вяжущих была заформована дополнительная серия образцов-балочек, которая твердела в течении 28 суток на водяной бане (в.б.) (см. Глава 2) при поддержании постоянной температуры 40 ± 1 °С и влажности 100 % (таблица 4.10).

Во избежание преждевременного высыхания образцов и разрыхления их поверхностного слоя, после формования образцы накрывались пленкой. Расформовка образцов производилась на третьи сутки твердения в формах под пленкой, после чего образцы помещались в эксикатор и водяную баню.

Определение средней плотности, предела прочности при изгибе и сжатии производилось после сушки образцов до постоянной массы.

Таблица 4.10 – Физико-механические характеристики раствора нормальной консистенции в возрасте 28 суток

Вид вяжущего	В/В	Расплав конуса, см	Средняя плотность, кг/м ³		Предел прочности, МПа					
					при изгибе		при сжатии			
			в зависимости от условий твердения							
			к.н.т	в.б.	к.н.т	в.б.	к.н.т	в.б.		
СШВ _Б ^{15/7}	0,35	114	2244	2286	4,8	4,7	26,8	25,6		
СШВ _К ^{15/7}	0,35	107	2251	2269	4,9	5,0	24,3	26,0		
ИСШВ _К ⁴⁰	0,33	112	2273	2366	5,3	6,0	33,5	43,5		

Также дополнительно для данных вяжущих были определены: водопоглощение по массе и коэффициенты размягчения. Для этого были изготовлены образцы-кубы вяжущих (30×30×30 мм) при нормальной густоте сульфатно-шлакового теста (таблица 4.9) и после хранения в течении 28 суток в камере нормального твердения были определены обозначенные характеристики по соответствующим методикам (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Водопоглощение и коэффициент размягчения сульфатно-шлаковых вяжущих в зависимости от состава

Контролируемый параметр	Вид вяжущего		
	СШВ _Б ^{15/7}	СШВ _К ^{15/7}	ИСШВ _К ⁴⁰
Водопоглощение по массе, %	6,9	7,7	8,0
Коэффициент размягчения	1,01	0,99	0,98

Анализ полученных результатов показал, что исследуемые вяжущие являются водостойкими, отличаются низкими значениями водопоглощения и, как следствие, высокими значениями коэффициента размягчения. При этом значение коэффициента размягчения СШВ_Б^{15/7} более 1 дает основание полагать, что погружение в воду активизирует процессы структурообразования за счет присутствия в системе некоего резерва не вступивших в реакцию компонентов. В целом можно сделать вывод, что условия повышенной влажности являются оптимальными условиями для твердения СШВ вне зависимости от их состава.

4.8 Выводы по главе 4

1. Установлены закономерности влияния рецептурно-технологических факторов, а именно: содержание портландцемента, вид ФГ, температура получения ФАВ и его содержание, на рН среды СШВ непосредственно после затворения, водопотребность, среднюю плотность и предел прочности при сжатии в возрасте 2, 7, 28 и 90 суток, которые позволяют рационализировать состав СШВ и закладочных смесей на их основе с учетом минимальных энергетических и материальных затрат при достижении максимальных физико-механических характеристик конечных изделий.

2. Установлено, что наиболее рациональным, с позиции соотношения энергетических затрат и достигаемых физико-механических свойств СШВ, является получение ФАВ обжигом при температуре 800 °С, что обеспечивает уплотнение поверхности частиц ФАВ, необходимое для минимизации водопотребности, без существенного снижения активности и размолоспособности.

Снижение температуры получения ФАВ до 600 °С ведёт к повышению водопотребности за счёт более рыхлой и пористой поверхности частиц, а повышение до 1000 °С ухудшает размолоспособность и гидратационную активность ввиду её избыточного уплотнения.

3. Предложена феноменологическая модель процессов структурообразования СШВ, ключевыми факторами которых являются рН ФАВ и соотношение компонентов в системе, определяющие преобладающие механизмы активации шлака, а также блокирующие факторы. При максимальном содержании ПЦ (7 % от ДГШ) и минимальном ФАВ (15 % от ДГШ) в системе создаются наиболее благоприятные условия для щелочной и сульфатной активации шлака с высвобождением ионов Si^{4+} и Al^{3+} , взаимодействующих с избытком SO_4^{2-} , что обеспечивает быстрый набор прочности до 7 сут за счёт образования этtringита и CSH , с последующим замедлением процесса ввиду блокирования поверхности ДГШ новообразованиями. Снижение количества ПЦ ($\approx 3,5$ % от ДГШ) уменьшает его собственный вклад в упрочнение системы, но вне зависимости от рН и количества ФАВ, приводит к превалированию блокировки новообразованиями поверхности ДГШ над активацией, что отрицательно сказывается на прочности СШВ на всем периоде твердения. При отсутствии ПЦ в системе преобладающее значение обретает сульфатная активация ДГШ, что обеспечивает низкую степень блокировки его поверхности и длительный период равномерного набора прочности, итоговые значения которой, в том числе, зависят от рН и количества ФАВ.

4. Установлено, что при отсутствии портландцемента в составе сульфатно-шлаковых вяжущих, изготовленных с использованием ФАВ с высоким рН (11,9–12,4), активация ДГШ обеспечивается преимущественно за счёт сульфатного компонента, что существенно замедляет процессы структурообразования и вплоть до 28 сут предопределяет низкие физико-механические характеристики бесцементных составов по отношению к содержащим ПЦ. Однако более плавное течение процессов структурообразования в итоге способствует формированию плотной, малопроницаемой матрицы,

состоящей из капсулированных наноразмерных CSH и этtringита с плотно интегрированными в неё непрореагировавшими зернами ДГШ, что обеспечивает достижение бесцементными СШВ к 90 сут прочности на сжатие более 50 МПа. При этом увеличение в составе доли ФАВ с 25 до 40 % не оказывает значимого отрицательного влияния на прочность бесцементных СШВ и закладочных смесей на их основе.

5. Доказана возможность получения цементных СШВ с активностью 24–27 МПа и бесцементных СШВ, с повышенным содержанием ФАВ (до 40 %), с активностью 33,5 МПа.

5 ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основываясь на результатах исследований, полученных при определении активности выбранных составов сульфатно-шлаковых вяжущих, а также ориентируясь на основные особенности сульфатно-шлаковых вяжущих (пониженное тепловыделение, что дает возможность формирования крупного массива; ускоренное структурообразование при температуре порядка 40 °С и повышенной влажности; стойкость к воздействию грунтовых и подземных вод с высокой концентрацией сульфатов; склонность к карбонизации) одной из целесообразных областей является использование их в качестве связующего при производстве закладочных смесей.

Разработка составов закладочных смесей производилась в рамках технического задания ООО «Строитель» индустриального партнера «Создание комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов промышленных предприятий», реализуемого на платформе Научно-образовательного центра мирового уровня «Инновационные решения в АПК», в рамках которого, в том числе, выполнялась данная работа.

Основными пунктами технического задания выступал подбор состава закладочных смесей с использованием ранее выбранных рациональных составов сульфатно-шлаковых вяжущих. Критерием выбора заполнителя выступала его доступность и экономичность. Основным требованием к закладочным смесям выступало обязательное достижение ими предела прочности при сжатии в возрасте 28 суток – 5–15 МПа, при этом закладочная смесь должна была иметь достаточную подвижность для обеспечения ее транспортировки к месту закладки.

5.1. Разработка составов закладочных смесей с использованием сульфатно-шлаковых вяжущих

По согласованию с ООО «Строитель» было выбрано три варианта заполнителя для закладочных смесей:

- кварцевый песок, характеристики которого приведены в Главе 2 (КП);
- доменный гранулированный шлак (ДГШ);
- доменный гранулированный шлак + кварцевый песок в пропорции 1:1(ДГШ:КП).

Соотношение вяжущее: заполнитель было принято 1:2.

Подбор количества воды затворения осуществлялся из необходимости обеспечения расплыва смеси по вискозиметру Суттарда 190–210 мм. После подбора необходимого количества воды затворения на ротационном вискозиметре определялась вязкость смеси.

Для контроля усадки формовались образцы в виде цилиндрических балочек (23 см длина и 3 см диаметр). Также параллельно на этих образцах осуществлялся контроль изменения прочности ультразвуковым методом.

Для определения физико-механических характеристик формовались образцы-кубы (70×70×70 мм). Контроль средней плотности, предела прочности при сжатии, усадки и скорости прохождения ультразвука осуществлялся в возрасте 7, 28 и 90 суток. Прочности при сжатии указаны с учетом масштабного коэффициента.

Выбор условий твердения образцов закладочных смесей осуществлялся по согласованию с индустриальным партнером – в камере нормального твердения и на водяной бане при поддержании постоянной температуры 40 ± 1 °С. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 5.1.

Анализ полученных результатов показал, что частичная или полная замена кварцевого заполнителя на ДГШ ведет к снижению средней плотности и прочности закладочных смесей. Наиболее негативно замена кварцевого заполнителя на ДГШ проявляется при использовании ИСШВ_К⁴⁰ и усугубляется твердением на водяной бане. Данные составы не рекомендуются к производству.

Как известно, существенная усадка закладочных смесей может привести к образованию пустот и, как следствие, возможности обрушения и прорывов рассолов из водоносного горизонта [169]. Исходя из полученных результатов по изменению показателей усадки с течением времени, можно сделать вывод, что исследуемые вяжущие относятся к безусадочным.

Таблица 5.1 – Характеристики составов закладочных смесей, в зависимости от состава и условий твердения

Вид вяжущего	Вид заполнителя	В/Вяз	Характеристики смеси			Условия твердения	Характеристики закладки											
							Средняя плотность, кг/м ³			Предел прочности при сжатии, МПа			Усадка, мм/м			Скорость ультразвука, м/с		
			Распыль по Суттарду, мм	Пределное напряжение сдвига, Па	Водоотделение, %		в зависимости от времени твердения, сут.											
							7	28	90	7	28	90	7	28	90	7	28	90
СШВ ^{15/7} _Б	КП	0,60	210	75,5	3,5	к.н.т	2109	2096	2107	10,80	15,10	19,84	-0,32	-0,14	0,09	2748	3054	3177
						в.б.	2041	2045	2065	9,90	16,35	19,32	-0,09	0,10	0,11	2825	2955	3220
	КП + ДГШ	0,68	205	96,3	2,6	к.н.т	1848	1877	1887	5,50	8,23	13,28	0,17	0,08	0,07	2410	2660	2815
						в.б.	1882	1900	1927	5,83	9,58	14,89	0,20	0,19	0,19	2512	2631	2900
	ДГШ	0,83	210	169,4	3,0	к.н.т	1642	1668	1742	4,94	5,95	9,14	-0,25	-0,04	0,22	2106	2623	2812
						в.б.	1726	1773	1751	3,60	7,51	8,71	-0,04	0,12	0,25	2216	2552	2815
СШВ ^{15/7} _К	КП	0,60	200	80,5	4,8	к.н.т	2180	2106	2111	7,22	12,90	18,09	-0,78	-0,09	0,05	2748	2966	3181
						в.б.	1860	2058	2005	7,24	13,98	18,73	-0,21	0,03	0,10	2855	3001	3195
	КП + ДГШ	0,65	190	99,7	2,6	к.н.т	1901	1919	1920	5,10	8,09	8,53	-0,06	-0,10	-0,01	2402	2581	2719
						в.б.	1819	2024	1997	5,91	7,83	8,39	0,02	0,08	0,07	2635	2819	2818
	ДГШ	0,78	190	175,4	2,2	к.н.т	1778	1766	1922	2,72	5,00	8,98	-0,15	-0,12	0,04	2268	2512	2650
						в.б.	1696	1817	1803	3,75	6,35	7,62	-0,13	0,03	0,05	2499	2597	2623
ИШВ ⁴⁰ _К	КП	0,55	190	95,2	4,8	к.н.т	2009	2098	2149	4,60	14,29	24,96	-0,12	0,30	0,31	2478	3053	3434
						в.б.	1976	2045	2075	7,33	18,81	25,10	0,03	0,35	0,34	2829	3367	3579
	КП + ДГШ	0,65	190	107,2	4,4	к.н.т	1864	1924	1931	5,74	12,68	14,12	-0,38	0,29	0,29	1598	2879	3129
						в.б.	1874	1841	1890	2,08	1,27	2,26	0,19	0,30	0,31	1138	1125	1269
	ДГШ	0,80	190	161,3	3,9	к.н.т	1794	1714	1728	0,22	3,13	7,67	0,08	0,11	0,21	1121	2341	2654
						в.б.	1646	1621	1655	0,31	1,09	1,82	0,13	0,02	0,19	1102	1254	1201

< 5 МПа
 ≥ 5–10 МПа
 ≥ 11–15 МПа
 >15 МПа

Так, если в первый период твердения (7 суток) у основной части образцов наблюдается незначительная усадка, которая, вероятнее всего, вызвана испарением влаги, то к 28, а у ряда составов к 90 суткам, она компенсируется незначительным расширением, что является положительным свойством для закладочных смесей. Необходимо отметить, что наибольшее расширение в возрасте 90 суток наблюдается у закладочных смесей с использованием ИСШВ_к⁴⁰, что, вероятнее всего, связано с бóльшим количеством этtringита, образующегося в системе при отсутствии портландцемента.

Анализ результатов контроля прочности с помощью ультразвука показал увеличение скорости прохождения ультразвука с течением времени и отсутствие спадов.

5.2. Исследование микроструктуры закладочных смесей

Для выявления факторов, оказывающих негативное влияние на прочность закладочных смесей, был проведен анализ микроструктуры образцов в возрасте 28 суток, изготовленных при частичной замене кварцевого песка на доменный гранулированный шлак (КП+ДГШ (1:1)) (таблица 5.1), при этом особое внимание было уделено контактной зоне между сульфатно-шлаковым камнем и заполнителем.

Анализ микроструктуры показал, что вне зависимости от вида используемого вяжущего, для всех образцов характерна довольно развитая система игольчатых кристаллов этtringита и хлопьеобразных гидросиликатов кальция плотным слоем покрывающим частицы кварцевого песка (рисунок 5.1–5.3). В тоже время между сульфатно-шлаковым камнем и доменным гранулированным шлаком наблюдалось частичное нарушение контактной зоны (рисунок 5.1–5.3). При этом в ряде случаев на поверхности шлака просматривается система новообразований, отделённая от основной части сульфатно-шлакового камня полостью.

Стоит предположить, что нарушение контактной зоны между ДГШ (заполнитель) и сульфатно-шлаковым камнем обусловлено особенностями

процессов структурообразования СШВ, а именно образованием этtringита на первой стадии твердения, а также тем, что ДГШ даже как наполнитель может участвовать в процессах гидратации, выполняя как роль подложки для новообразований, так и быть дополнительным источником ионов Si^{4+} и Al^{3+} . В совокупности, это может привести к тому, что именно на поверхности ДГШ как наполнителя будет формироваться первичная система новообразований, в то время как в общей массе процессы будут протекать медленнее. Разница в объемном расширении этtringита, который образовался на поверхности ДГШ и тем, который образовался позже в общей массе сульфатно-шлакового вяжущего, вероятнее всего, и способствует появлению полостей и нарушению контактной зоны.

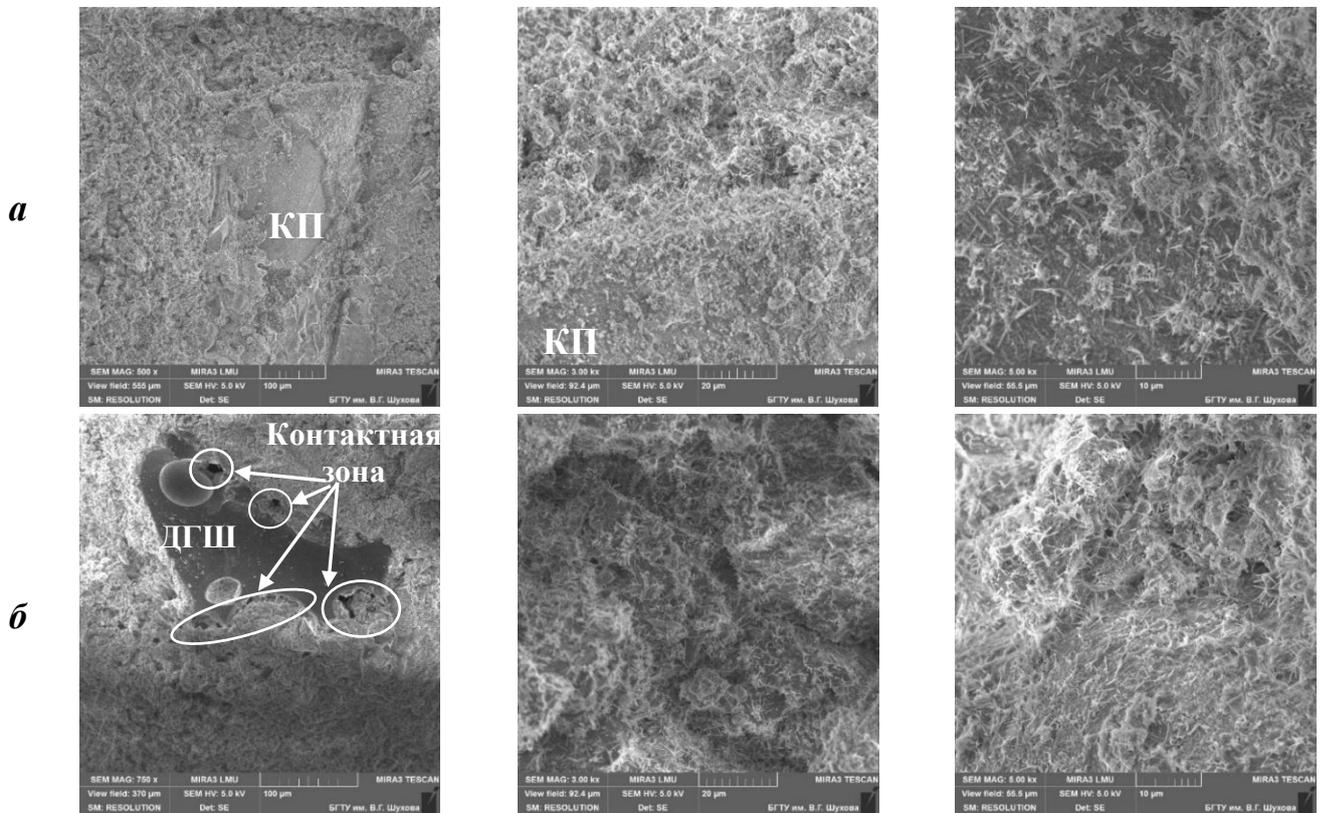


Рисунок 5.1 – Микроструктура закладочных смесей, изготовленных с использованием СШВ_Б^{15/7}, в зависимости от условий твердения: к.н.т (а), в.б. (б)

Как уже отмечалось ранее, наиболее негативно замена кварцевого наполнителя на ДГШ проявляется при использовании ИСШВ_К⁴⁰, что, вероятнее всего, связано с тем, что данные вяжущие отличаются самым медленным набором прочности из рассматриваемых и, как следствие, хуже сопротивляются негативному воздействию вышеописанных процессов.

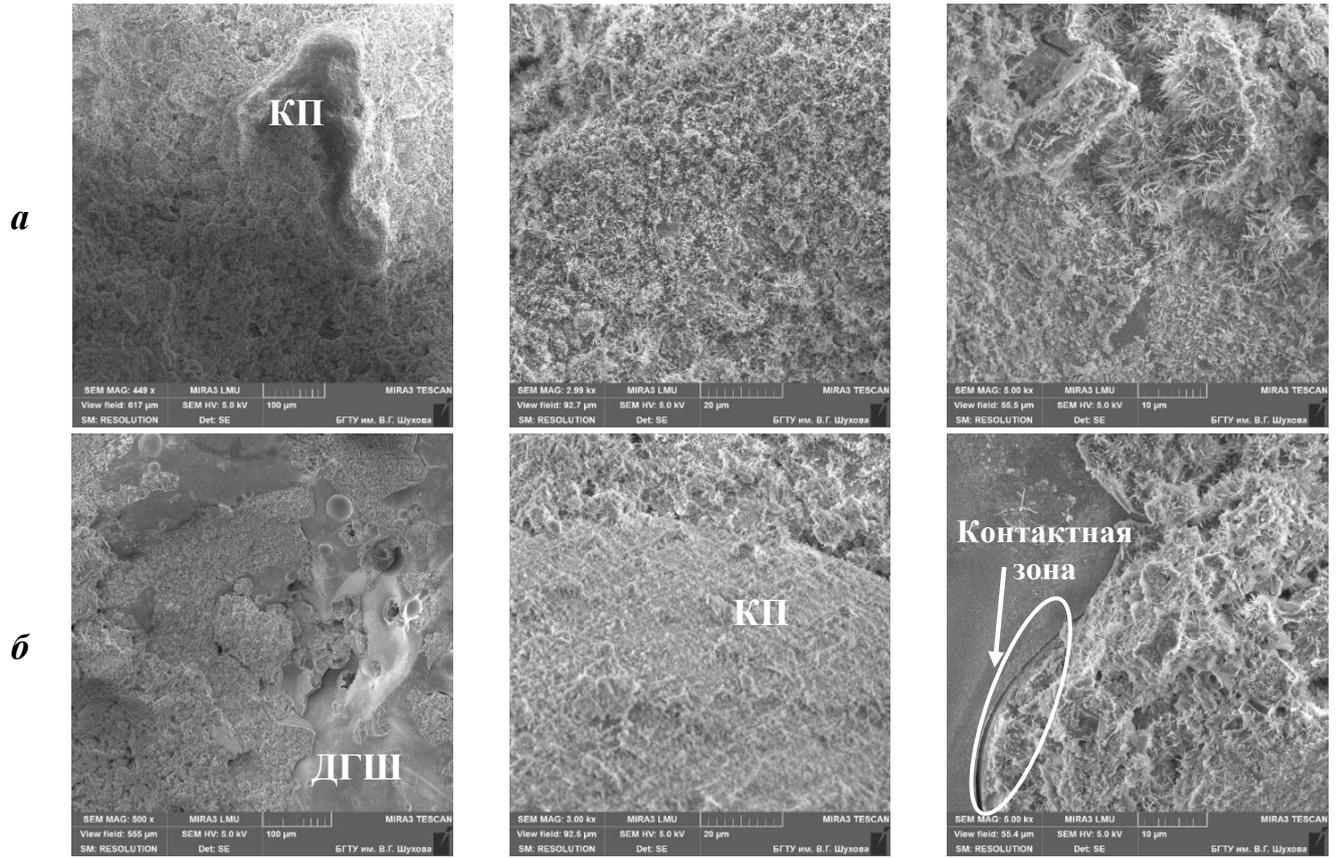


Рисунок 5.2 – Микроструктура закладочных смесей, изготовленных с использованием СШВ_К^{15/7}, в зависимости от условий твердения: к.н.т (а), в.б. (б)

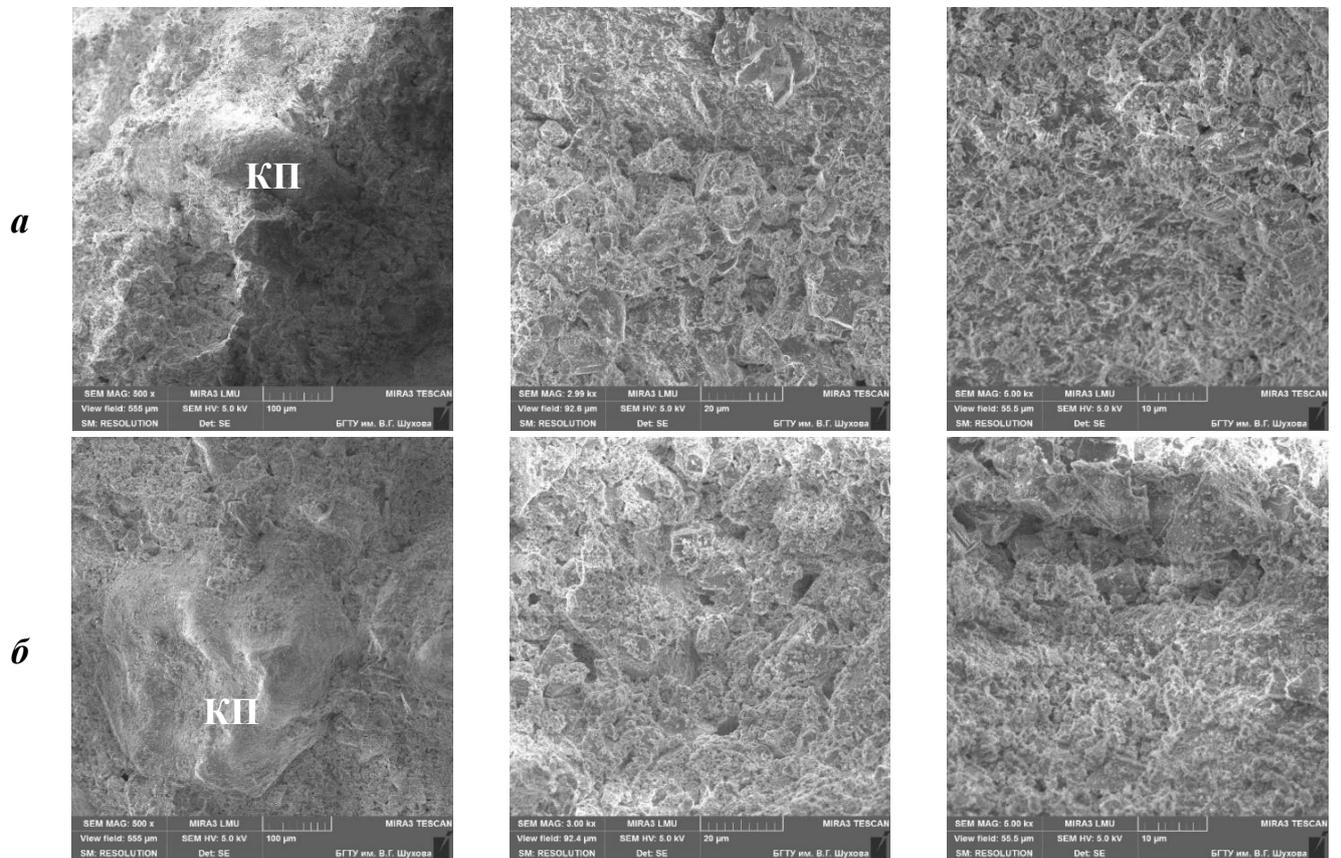


Рисунок 5.3 – Микроструктура закладочных смесей, изготовленных с использованием ИСШВ_К⁴⁰, в зависимости от условий твердения: к.н.т (а), в.б. (б)

Существенной разницы между характером новообразований образцов, хранившихся в камере нормального твердения и на водяной бане выявлено не было.

Необходимо отметить, что, вероятнее всего, негативное воздействие на прочность при полной или частичной замене кварцевого заполнителя на ДГШ, также обуславливается необходимостью увеличения количества воды затворения, требуемой для обеспечения необходимой подвижности смеси и изменением гранулометрии заполнителя.

5.3 Разработка нормативно-технической документации

Для широкомасштабного внедрения результатов научно-исследовательской работы, разработаны следующие нормативно-технические документы:

- технологический регламент на производство сульфатно-шлакового вяжущего с использованием фосфоангидрита (приложение Б);
- стандарт организации СТО 02066339-081-2025 «Закладочные смеси на основе сульфатно-шлаковых вяжущих. Технические условия» (приложение В).

Подана заявка на патент от 07.04.2025 г. с регистрационным номером № 2025108511 «Смесь для бесцементного сульфатно-шлакового вяжущего» (Приложение Ж).

5.4 Внедрение результатов исследования

Предложена принципиальная технологическая схема производства сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе (рисунок 5.1).

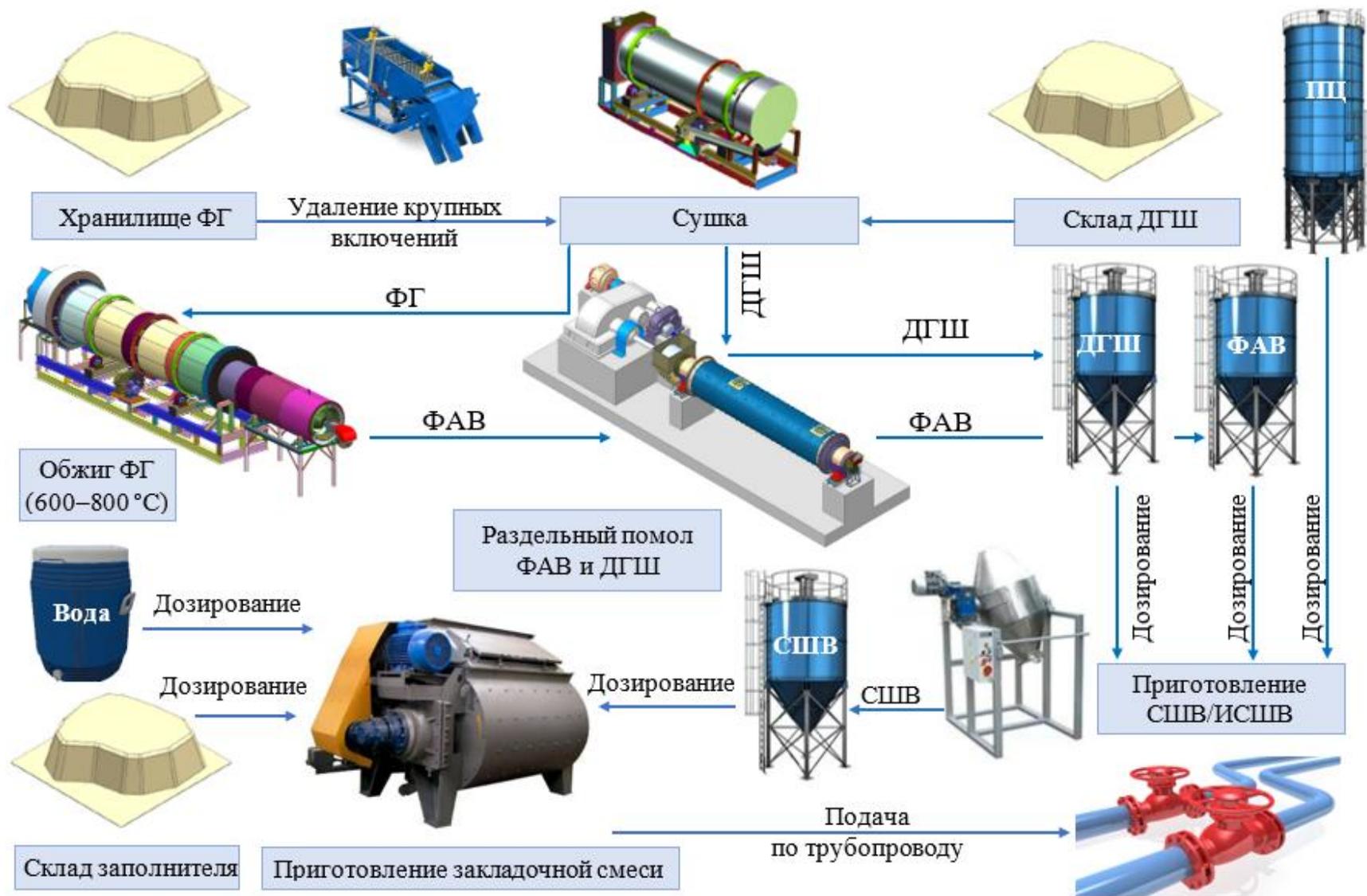


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема производства закладочных смесей на основе сульфатно-шлаковых вяжущих

Последовательность операций при производстве закладочных смесей можно разделить на три основных передела. Первый – производство фосфоангидрита; второй – изготовление сульфатно-шлакового вяжущего; третий – изготовление закладочных смесей.

Фосфоангидрит изготавливают путем обжига фосфогипса в двухконтурной установке при температуре 600–800 °С. Для обеспечения более однородного и качественного обжига, фосфогипс рекомендуется предварительно высушить в сушилке и удалить из него крупные включения (просеивание через вибросито/дробление в щековой дробилке). После обжига осуществляется помол фосфоангидрита в шаровой мельнице до удельной поверхности порядка 320–350 м²/кг, после чего ФАВ отправляется в накопительный силос.

Доменный гранулированный шлак также предварительно сушат в сушилке и далее осуществляют помол в шаровой мельнице до удельной поверхности порядка 320–350 м²/кг и отправляют в накопительный силос.

Изготовление сульфатно-шлакового вяжущего осуществляется путем смешивания всех сухих компонентов (доменный гранулированный шлак, ангидрит, портландцемент (при необходимости)) в заданных пропорциях в планетарном смесителе, после чего готовое СШВ отправляется в накопительный бункер.

Изготовление закладочных смесей осуществляется путем перемешивания всех предварительно дозированных в заданных пропорциях сухих компонентов (СШВ, заполнитель) с водой в бетоносмесителе, после чего закладочная смесь подается в трубопровод на закладку.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных лабораторных исследований используются в учебном процессе при подготовке студентов магистратуры, обучающихся по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство», образовательной программы «Эффективные композиты для зеленого строительства», что отражено в рабочей программе дисциплины «Технологии эффективных композитов для зеленого строительства» (приложение Е).

5.5 Сравнение экономической эффективности разработанных составов

Расчет экономической эффективности осуществлялся путем сопоставления затрат на сырьевые материалы для производства закладочных смесей на шлакопортландцементе и на сульфатно-шлаковых вяжущих. Расчет расхода материалов и их стоимости производился на 1 м³ смеси, вяжущее и заполнитель брались в пропорции 1:2. Для сравнения был взят состав закладочной смеси ООО «Корпанга» Яковлевский ГОК представленный в работе [170].

Стоимость ЦЕМ П/АШ 32,5Н по данным официального сайта ЗАО «Белгородский цемент» на начало 2025 года составляет – 7000 руб/т.

Стоимость молотого доменного гранулированного шлака – 1250 руб/т.

Стоимость СШВ, с учетом стоимости фосфогипса и затрат на получение фосфоангидрита (обжиг, помол), составляет – 1700 руб/т.

Стоимость ИСШВ, с учетом стоимости фосфогипса и затрат на получение фосфоангидрита (обжиг, помол), составляет – 1200 руб/т.

Стоимость кварцевого песка – 210 руб/т.

Стоимость шлака (заполнитель) – 600 руб/т.

Стоимость воды принято из расчета среднего значения по Белгородской области – 47,72 руб/м³.

Стоимость 1 м³ закладочных смесей исходя из расходов компонентов, представленных в таблице 5.2 и указанных цен на сырьевые компоненты представлена в таблице 5.3.

Таблица 5.2 – Количество компонентов бетонной смеси на 1м³ замеса

Вид вяжущего	Расход компонентов			
	Вяжущее, кг	Заполнитель, кг		Вода, м ³
		Кварцевый песок, кг	Шлак, кг	
СШВ _Б ^{15/7}	654	1308	–	0,392
СШВ _К ^{15/7}	654	1308	–	0,392
ИСШВ _К ⁴⁰	654	1308	–	0,360
ЦЕМ П/АШ 32,5Н	400	1200	260	0,440

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что замена шлакопортландцемента на сульфатно-шлаковые вяжущие будет способствовать существенному снижению стоимости закладочных смесей. При использовании СШВ^{15/7} стоимость закладочных смесей снизится 56,5 %, при использовании ИСШВ⁴⁰ – на 66,7 %. Необходимо отметить, что в случае СШВ стоимость является приближенной, так как учитывались только энергетические затраты и затраты на сырье. Однако достаточно высокое процентное снижение цены конечного продукта дает основание полагать, что использование СШВ для производства закладочных смесей будет иметь существенный экономический эффект.

Таблица 5.3 – Стоимость 1 м³ закладочной смеси

Вид вяжущего	Цена, с учетом расхода (руб)				Цена за 1 м ³ (руб)
	Вяжущее	Заполнитель, кг		Вода	
		Кварцевый песок	Шлак		
СШВ _Б ^{15/7}	1111,8	274,7	–	18,61	1405,1
СШВ _К ^{15/7}	1111,8	274,7	–	18,61	1405,1
ИСШВ _К ⁴⁰	784,8	274,7	–	17,18	1076,7
ЦЕМ II/АШ 32,5Н	2800	252	156	21,0	3229

5.6 Сравнительный расчет выбросов углекислого газа при производстве сульфатно-шлаковых вяжущих и портландцемента

В Главе 1 был приведен приблизительный расчет выбросов CO₂ при производстве портландцемента, который составил 765,18 кгCO₂/т. Для сравнения, по аналогичному алгоритму, представленному в работе [98], был произведен расчет выбросов CO₂ при производстве СШВ^{15/7} и ИСШВ⁴⁰.

Изготовление фосфоангидрита осуществляется путем обжига ФГ при температуре 800 °С, что на 45 % ниже, чем при получении портландцементного клинкера. Кроме всего прочего, разложение ФГ идет без выделения углекислого газа в окружающую среду, поэтому выбросы CO₂ от обжига сырья из расчетов исключаются. Также исключается электроэнергия на помол ФАВ, так как в

сравнении с портландцементом она будет ничтожно мала из-за существенно меньшей твердости и более высокой дисперсности фосфоангидрита в сравнении с портландцементным клинкером (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Выбросы CO₂ при производстве 1 т фосфоангидрита

Источник	Количество CO ₂ кг/на тонну фосфоангидрита
Топливо/энергия	
Электроэнергия на обжиг	18,28
Сжигание угля при обжиге	111,265
Итого	129,545

Общие выбросы CO₂ при производстве СШВ (5.1) будут складываться из суммы выбросов, образующихся:

– в ходе производства портландцемента, с учетом его содержания 5,7 % в общей массе СШВ;

– при помоле ДГШ, с учетом его содержания 82 % в общей массе СШВ и коэффициента выбросов измельченного шлака – 35 кгСО₂/т [98]

– выбросы на обжиг фосфоангидрита с учетом его содержания 12,3 %.

$$P_{\text{СШВ}} = 0,057 \cdot (782,49 + 21,811) + 0,82 \cdot 35 + 0,123 \cdot 129,545 = 90,48 \text{ кг CO}_2/\text{т} \quad (5.1)$$

Выбросы CO₂ при производстве ИСШВ (5.2) будут представлять из себя сумму выбросов, образующихся в ходе производства:

– при помоле ДГШ, с учетом его содержания 60 % в общей массе ИСШВ и коэффициента выбросов измельченного шлака – 35 т СО₂/т [98].

– выбросы на обжиг фосфоангидрита с учетом его содержания 40 %:

$$P_{\text{ИСШВ}} = 0,60 \cdot 35 + 0,4 \cdot 129,545 = 72,82 \text{ кг CO}_2/\text{т} \quad (5.2)$$

Даже при относительно простом расчете, в сравнении с портландцементом, производство сульфатно-шлаковых вяжущих отличается меньшими выбросами CO₂ в окружающую среду на 88,18 %, а бесцементных избыточно-сульфатно-шлаковых вяжущих на 90,5 %.

Таким образом, производство сульфатно-шлаковых вяжущих и бесцементных избыточно-сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием

фосфоангидрита будет нести в себе существенный экономический и экологический эффекты. При этом экологический эффект будет складываться из возможности переработки отходов производства и высвобождения занятых под хранилища площадей, а также существенного снижения выбросов CO_2 в окружающую среду.

5.7 Выводы по главе 5

1. Для широкомасштабного внедрения результатов работы разработаны следующие нормативные и технические документы:

- технологический регламент на производство на производство сульфатно-шлакового вяжущего с использованием фосфоангидрита;
- стандарт организации СТО 02066339-081-2025 «Закладочные смеси на основе сульфатно-шлаковых вяжущих. Технические условия».

2. Разработаны составы закладочных смесей на основе сульфатно-шлаковых вяжущих с пределом прочности при сжатии 5–19 МПа. Предложена принципиальная технологическая схема производства сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе. Промышленная апробация основных результатов работы проведена на ООО «Строитель» (г. Белгород) (Приложение Г), с ООО «ФИНТ» подписан протокол о намерениях создания технологического комплекса для производства СШВ (Приложение Д).

3. Показано, что изготовление сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе будет иметь существенный экономический и экологический эффекты. При этом экономический эффект будет заключаться в снижении себестоимости на производство вяжущих, расширении сырьевой базы регионов, для которых характерна проблема накопления гипсосодержащих отходов. Экологический эффект будет складываться из возможности утилизации отходов производства, высвобождении площадей занимаемым ими, снижении экологической нагрузки, а также существенного снижения объемов выброса CO_2 при производстве СШВ по сравнению с портландцементом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Дополнены теоретические представления о влиянии генетически обусловленных характеристик фосфоангидритовых вяжущих и рецептурных параметров изготовления на процессы структурообразования и физико-механические характеристики СШВ и закладочных смесей на их основе.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на его основе. Установлено, что наиболее рациональным, с позиции соотношения энергетических затрат и достигаемых физико-механических свойств СШВ, является получение ФАВ обжигом при температуре 800 °С, что обеспечивает уплотнение поверхности частиц ФАВ, необходимое для минимизации водопотребности, без существенного снижения активности и размолоспособности. Снижение температуры получения ФАВ до 600 °С ведёт к повышению водопотребности за счёт более рыхлой и пористой поверхности частиц, а повышение до 1000 °С – ухудшает размолоспособность и гидратационную активность ввиду её избыточного уплотнения. При использовании 2-х частей кварцевого заполнителя разработанные СШВ позволяют получать закладочные смеси с прочностью 15–19 МПа при твердении в условиях повышенной влажности в температурном интервале 20–40 °С.

Предложена феноменологическая модель процессов структурообразования СШВ, ключевыми факторами которых являются рН ФАВ и соотношение компонентов в системе, определяющие преобладающие механизмы активации шлака, а также блокирующие факторы. При максимальном содержании ПЦ (7 % от ДГШ) и минимальном ФАВ (15 % от ДГШ) в системе создаются наиболее благоприятные условия для щелочной и сульфатной активации шлака с высвобождением ионов Si^{4+} и Al^{3+} , взаимодействующих с избытком SO_4^{2-} , что обеспечивает быстрый набор прочности до 7 сут за счёт образования этtringита и CSH, с последующим замедлением процесса ввиду блокирования поверхности

ДГШ новообразованиями. Снижение количества ПЦ ($\approx 3,5$ % от ДГШ) уменьшает его собственный вклад в упрочнение системы, но вне зависимости от рН и количества ФАВ, приводит к превалированию блокировки новообразованиями поверхности ДГШ над активацией, что отрицательно сказывается на прочности СШВ на всем периоде твердения. При отсутствии ПЦ в системе преобладающее значение обретает сульфатная активация ДГШ, что обеспечивает низкую степень блокировки его поверхности и длительный период равномерного набора прочности, итоговые значения которой, в том числе зависят от рН и количества ФАВ.

Установлено, что при отсутствии портландцемента в составе сульфатно-шлаковых вяжущих, изготовленных с использованием ФАВ с высоким рН (11,9 – 12,4), активация ДГШ обеспечивается преимущественно за счет сульфатного компонента, что существенно замедляет процессы структурообразования и вплоть до 28 сут предопределяет низкие физико-механические характеристики бесцементных составов по отношению к содержащим ПЦ. Однако более плавное течение процессов структурообразования в итоге способствует формированию плотной, малопроницаемой матрицы, состоящей из капсулированных наноразмерных CSH и этtringита с плотно интегрированными в неё непрореагировавшими зернами ДГШ, что обеспечивает достижение бесцементными СШВ к 90 сут прочности на сжатие более 50 МПа. При этом увеличение в составе доли ФАВ с 25 до 40 % не оказывает значимого отрицательного влияния на прочность бесцементных СШВ и закладочных смесей на их основе.

Установлены закономерности влияния рецептурно-технологических факторов, а именно: содержание портландцемента, вид ФГ, температура получения ФАВ и его содержания, на рН среды СШВ непосредственно после затворения, водопотребность, среднюю плотность и предел прочности при сжатии в возрасте 2, 7, 28 и 90 сут, которые позволяют рационализировать состав СШВ и закладочных смесей на их основе с учетом минимальных энергетических и материальных затрат при достижении максимальных физико-механических

характеристик конечных изделий.

Доказана возможность получения цементных СШВ с активностью 24–27 МПа и бесцементных СШВ с повышенным содержанием ФАВ (до 40 %) с активностью 33,5 МПа.

Разработаны составы закладочных смесей на основе сульфатно-шлаковых вяжущих с пределом прочности при сжатии 5–19 МПа. Предложена принципиальная технологическая схема получения СШВ с использованием в качестве сульфатного компонента фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству вяжущих и закладочных смесей, а также могут быть использованы в учебном процессе при подготовке магистров по направлению «Строительство».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении изучения возможности повышения эффективности сульфатно-шлаковых вяжущих за счет увеличения удельной поверхности компонентов, ускорения процессов твердения, а также расширения номенклатуры изделий на их основе, в том числе работающих в условиях сульфатной агрессии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей редакцией А.В. Ферронской. Изд-во АСВ, 2004. – 488 с.
2. *Волженский, А.В.* Гипсовые вяжущие и изделия / А.В. Волженский, А.В. Ферронская. М.: Стройиздат, 1974. – 238 с.
3. *Ферронская, А.В.* Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ / А.В. Ферронская // Строительные материалы. – 2000. – № 2. – С. 26–28.
4. *Бурьянов, А.Ф.* Гипс, его исследование и применение – от П.П. Будникова до наших дней / А.Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 40–44.
5. Облегченные гипсовые составы с пористыми наполнителями / В.Б. Петропавловская, М.Ю. Завадько, Т.Б. Новиченкова, К.С. Петропавловский // Строительные материалы. – 2021. – № 10. – С. 37–43. – DOI: 10.31659/0585-430X-2021-796-10-37-43.
6. Математическое моделирование влияния сырьевых компонентов на прочность гипсодревесного композита / Н.П. Лукутцова, А.А. Лукаш, А.А. Пыкин [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 2. – С. 51–58
7. Влияние вида пенообразователя на микроструктуру и свойства гипсового камня / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, С.Н. Головин, Е.С. Шохов // Вестник ВСГУТУ. – 2022. – № 1(84). – С. 57–61. – DOI 10.53980/24131997_2022_1_57
8. Математические модели зависимости структурных и деформационно-прочностных свойств гипсодревесного композита от компонентного состава / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, А.А. Лукаш [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2023. – № 7. – С. 17–26. – DOI 10.34031/2071-7318-2023-8-7-17-26
9. Development of sustainable water-resistant binder with FGD gypsum & fly ash, and its environmental impact evaluation via carbon footprint and energy consumption analysis / N. Jain, S. Maiti, M.J. Aakriti, D. Sondhi // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2024. – Vol. 37. – 101376. – DOI: 10.1016/j.scp.2023.101376.
10. Обзорный анализ способов получения вяжущих из гипсодержащих отходов промышленных производств / Н.И. Алфимова, С.Ю. Пириева,

М.Ю. Елистраткин [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 11. С. 8–23. – DOI:10.34031/2071-7318-2020-5-11-8-23.

11. Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве стеновых изделий / Р.Н. Мирсаев, В.В. Бабков, С.С. Юнусова [и др.]. М.: Химия, 2004. – 177 с.

12. Утилизация фосфогипса в производстве строительных изделий / Д.Д. Бабаев, К.С. Петропавловский, В.А. Данякин [и др.] // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия: Строительство. Электротехника и химические технологии. – 2023. – № 1(17). – С. 5–13. – DOI: 10.46573/2658-7459-2023-1-5-13.

13. *Недосеко, И.В.* Гипсовые композиции из отходов промышленности и изделия на их основе : диссертация ... доктора технических наук : 05.23.05. / Недосеко Игорь Вадимович. – Уфа, 2002. – 303 с.

14. *Пириева, С.Ю.* Прессованные плиты пазогребневые с использованием цитрогипса : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Пириева Севда Юнисовна, 2023. – 196 с.

15. *Петропавловская, В.Б.* Формирование структуры и свойств в конденсационных системах безобжиговых строительных гипсовых композитах; дис... д-р техн. наук / Петропавловская Виктория Борисовна. – Тверь. 2021. – 324 с.

16. Ресурсосберегающие безобжиговые гипсовые композиты / В.Б. Петропавловская, В.В. Белов, Т.Б. Новиченкова [и др.] // Строительные материалы. – 2015. – № 6. – С. 79–81.

17. *Мещеряков, Ю.Г.* Проблемы промышленной переработки фосфогипса в РФ, состояние и перспективы / Ю.Г. Мещеряков, С.В. Федоров // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 6–2. – С. 273–276.

18. *Мещеряков, Ю.Г.* Промышленная переработка фосфогипса / Ю.Г. Мещеряков, С.В. Федоров. – СПб.: Стройиздат СПб, 2007. – 104 с.

19. *Бурьянов, А.Ф.* К вопросу получения искусственного гипсового камня из фосфогипса / А.Ф. Бурьянов, Э.В. Полумиев // Эксперт: теория и практика. – 2023. – № 1(20). – С. 55–58. – DOI: 10.51608/26867818_2023_1_55.

20. One-step wet-process phosphoric acid by-product CaSO_4 and its purification / K. Fang, L. Xu, M. Yang [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2023. – Vol. 309. – 123048. – DOI: 10.1016/j.seppur.2022.123048.

21. *Rashad, A.M.* Phosphogypsum as a construction material / A.M. Rashad // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 166. – Pp. 732–743. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049.

22. *Иващенко, Т.Г.* Фосфоритный фосфогипс: свойства, основные направления переработки и эколого-гигиеническая оценка / Т.Г. Иващенко, И.П. Крайнов // Экология и промышленность. – 2009. – №1(18). – С. 59–64.

23. Phosphogypsum circular economy considerations: A critical review from more than 65 storage sites worldwide / E. Bilal, H. Bellefqih, V. Bourgier [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 414. – 137561. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137561.

24. Mineral Commodity Summaries, 2022. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Pp. 124–125. [Интернет ресурс: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>].

25. Mineral Commodity Summaries, 2023. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Pp. 132–133. [Интернет ресурс: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023.pdf>].

26. Mineral Commodity Summaries, 2024. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Pp. 133–134. [Интернет ресурс: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024.pdf>].

27. Mineral Commodity Summaries, 2025. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Pp. 134–135. [Интернет ресурс: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025.pdf>].

28. *Левицкая, К.М.* Использование фосфогипса как сырья для производства однокомпонентных вяжущих / К.М. Левицкая, Н.И. Алфимова, А.Ф. Бурьянов // Региональная архитектура и строительство. – 2024. – №1. – С. №1 (58). – С. 82–98. DOI: 10.54734/20722958_2024_1_82 (K1, RSCI)

29. *Алфимова, Н.И.* Использование фосфогипса как сырья для производства многокомпонентных вяжущих и сульфоалюминатных цементов / Н.И. Алфимова,

К.М. Левицкая, А.Ф. Бурьянов // Региональная архитектура и строительство. –2024. – №2 (59). – С. 30–46. DOI: 10.54734/20722958_2024_2_30

30. Efficient removal of impurities from phosphogypsum during preparation of α -hemihydrate gypsum / Q. Guan, Y. Zhou, W. Yu [et al.] // Minerals Engineering. – 2023. – Vol. 201. – 108203. – DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108203.

31. Properties of β -HPG pastes in the presence of α -HPG prepared from phosphogypsum / H. Qi, B. Ma, H. Tan [et al.] // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 334. – 127414. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127414.

32. *Li, X.* Conversion of phosphogypsum into α -hemihydrate in the presence of potassium acid phthalate and Ca^{2+} : Experimental and DFT studies / X. Li, W. Gao // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 652. – 129906. – DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.129906.

33. L-aspartic acid: A crystal modifier for preparation of hemihydrate from phosphogypsum in CaCl_2 solution / X. Li, Q. Zhang, Z. Shen [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2019. – Vol. 511. – Pp. 48–55. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.01.027

34. *Li, X.* Preparation of α -hemihydrate gypsum from phosphogypsum in glycerol and Na_2SO_4 mixed solutions under atmospheric pressure / X. Li, Y. He // Journal of Crystal Growth. – 2021. – Vol. 568–569. – 126184. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126184.

35. Preparation of α -hemihydrate gypsum from phosphogypsum in recycling CaCl_2 solution / W. Lu, B. Ma, Y. Su [et al.] // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 214. – Pp. 399–412. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.148.

36. Synthesis of α -hemihydrate gypsum from cleaner phosphogypsum / B. Ma, W. Lu, Y. Su [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 195. – 396e405. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.228.

37. *Mi, Y.* Utilization of phosphogypsum for the preparation of α -calcium sulfate hemihydrate in chloride-free solution under atmospheric pressure / Y. Mi, D. Chen, S. Wang // Journal Chemical Technology and Biotechnology. – 2018. – Vol. 93 (8). – Pp. 2371–2379. – DOI: 10.1002/jctb.5584.

38. Insight into the effect of maleic acid on the preparation of α -hemihydrate gypsum from phosphogypsum in Na_2SO_4 solution / X. Li, Q. Zhang, B. Ke [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2018. – Vol. 493. – Pp. 34–40. – DOI:10.1016/j.jcrysgro.2018.04.025.

39. Сучков, В.П. Микроскопические исследования процесса перекристаллизации фосфогипса / В.П. Сучков, А.Е. Коршунов, А.А. Мольков // *Альманах мировой науки*. – 2015. – № 1-4(1). – С. 119–121.

40. Сапелин, Н.А. Получение гипсового вяжущего α -модификации из природного сырья и фосфогипса / Н.А. Сапелин, В.Н. Хохлов // *Сухие строительные смеси*. – 2011. – №6. – С. 25–27.

41. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum / J. Yang, W. Liu, L. Zhang [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23. – Pp. 687–693. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.02.011.

42. Губская, А.Г. Производство гипсового вяжущего и изделий из природного и техногенного сырья в Республике Беларусь / А.Г. Губская, Е.Я. Подлuzский, В.С. Меленько // *Строительные материалы*. – 2008. – №3. – С. 73–75.

43. Effect of modifiers on crystalizing habit and mechanical strength of α -hemihydrate gypsum prepared from PG by an autoclaved method / D. Liu, Q. Wang, G. Xu [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 366. – 130114. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130114.

44. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders / M. Garg, N. Jain, M. Singh // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23(10). – Pp. 3138–3143. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.06.024.

45. Effect of succinic acid on the preparation of α -HH and its hydration properties / M. Gou, J. Zhao, L. Zhou [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2023. – Vol. 617. – 127286. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2023.127286.

46. Influence of calcination and GGBS addition in preparing β -hemihydrate synthetic gypsum from phosphogypsum / L. Zhang, K.H. Mo, T.H. Tan [et al.] // *Case Studies in Construction Materials*. – 2023. – Vol. 19. – e02259. – DOI: 10.1016/j.cscm.2023.e02259

47. Study on physical and chemical characteristics of β -hemihydrate phosphogypsum / X. Chen, Y. Liu, Q. Wu [et al.] // *Case Studies in Construction Materials*. – 2022. – Vol. 17. – e01461. – DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e01461.

48. Recycling of phosphogypsum to prepare gypsum plaster: Effect of calcination temperature / W. Cao, W. Yi, J. Peng [et al.] // *Journal of Building Engineering*. – 2022. – Vol. 45. – 103511. – DOI:10.1016/j.jobbe.2021.103511.

49. Preparation of eco-friendly lightweight gypsum: Use of beta-hemihydrate phosphogypsum and expanded polystyrene particles / Z. Jin, B. Ma, Y. Su [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 297. – 123837. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123837.

50. Utilization of hemihydrate phosphogypsum for the preparation of porous sound absorbing material / B. Ma, Z. Jin, Y. Su [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 234. – 117346. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117346.

51. Calcination parameters on phosphogypsum waste recycling / R.H. Geraldo, A.R.D. Costa, J. Kanai [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 256. – 119406. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119406.

52. Technological properties of phosphogypsum binder obtained from fertilizer production waste / G. Bumanis, J. Zorica, D. Bajare [et al.] // *Energy Procedia*. – 2018. – Vol. 147. – Pp. 301–308. – DOI: 10.1016/j.egypro.2018.07.096.

53. *Garg, M.* Modifications in water resistance and engineering properties of β -calcium sulphate hemihydrate plaster-superplasticizer blends / M. Garg, A. Pundir, R. Singh // *Materials and Structures*. – 2016. – Vol. 49. – Pp. 3253–3263. – DOI: 10.1617/s11527-015-0717-0.

54. Зависимости прочности фосфогипсовых вяжущих материалов от температуры термообработки и гранулометрического состава / М.Г. Игленкова, А.А. Родина, В.А. Решетов [и др.] // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 60–63.

55. *Михеенков, М.А.* Прессование как способ повышения физико-механических свойств гипсового вяжущего / М.А. Михеенков // *Вестник МГСУ*. – 2009. – № 3. – С. 173–182.

56. Upcycling of phosphogypsum as anhydrite plaster: The positive effect of soluble phosphorus impurities / W. Cao, W. Yi, J. Peng [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 72. – 130824. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2023.130824

57. Левашова, А.К. Влияние природы пластификатора на свойства ангидритового вяжущего / А.К. Левашова, Л.И. Сычева // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30, № 7(176). – С. 58–60.

58. Левашова, А.К. Изучение вяжущих свойств продуктов дегидратации фосфогипса / А.К. Левашова, Л.И. Сычева // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015. – Т. XXIX, № 7. – С. 47–49.

59. Ангидритовые вяжущие из фосфогипса и доломита / А.А. Сагындыков, Б.А. Нурлыбаев, Н.Т. Карабаев, А.К. Медетов // *Механика и технологии*. – 2022. – № 1(75). – С. 71–77. – DOI: 10.55956/DIOB2736

60. Манкеевич, Я.В. Влияние механоактивации фосфогипсовой сырьевой смеси на гидратацию и твердение ангидритового вяжущего / Я.В. Манкеевич, Л.И. Сычева // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – Т. 28, № 8(157). – С. 61–64.

61. Зависимости прочности фосфогипсовых вяжущих материалов от температуры термообработки и гранулометрического состава / М.Г. Игленкова, А.А. Родина, В.А. Решетов [и др.] // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 60–63.

62. *Leškevičienė, V. Anhydrite binder calcined from phosphogypsum / V. Leškevičienė, D. Nizevičienė // Ceramics - Silikáty*. – 2010. – Vol. 54(2). – Pp. 152–159.

63. Сакович, А.А. Переработка фосфогипса на ангидритовое вяжущее и сульфоалюминатную добавку к цементу / А.А. Сакович, А.А. Мечай, М.В. Новик // *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 3. Химия и технология неорганических веществ*. – 2008. – Т. 1, № 3. – С. 134–138.

64. Новик, М.В. Получение высокопрочного водостойкого эстрих-гипса для сухих строительных смесей / М.В. Новик, А.А. Мечай, А.А. Сакович // *Труды*

Белорусского государственного технологического университета. Серия 3. Химия и технология неорганических веществ. – 2008. – Т. 1, № 3. – С. 139–143

65. *Singh, M.* Making of anhydrite cement from waste gypsum / *M. Singh, M. Garg* // *Cement and Concrete Research*. – 2000. Vol. 30(4). – Pp. 571–577. – DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00209-X

66. Чернышева, Н.В. Получение гипсового вяжущего из фосфогипса Туниса / *Н.В. Чернышева, С.В. Свергузова, Г.И. Тарасова* // *Строительные материалы*. – 2010. – №7. – С. 28–30.

67. A literature review of the latest trends and perspectives regarding alkali-activated materials in terms of sustainable development / *A. Ślosarczyk, J. Fořt, I. Klapiszewska [et al.]* // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 25. – Pp. 5394–5425. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.07.038.

68. Effects of the phosphogypsum on the hydration and microstructure of alkali activated slag pastes / *M. Wu, W. Shen, X. Xiong [et al.]* // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 368. – 130391. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130391.

69. Valorization of phosphogypsum waste through acid geopolymer technology: synthesis, characterization, and environmental assessment / *H. Majdoubi, R. Makhlouf, Y. Haddaji [et al.]* // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 371. – 130710. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130710.

70. Mechanical properties and microstructure of ternary alkali activated system: Red brick waste, metakaolin and phosphogypsum / *M. Statkauskas, D. Vaičiukynienė, A. Grinys [et al.]* // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 387. – 131648. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.1316

71. The mechanical properties and sustainability of phosphogypsum-slag binder activated by nano-ettringite / *J. Wang, X. Deng, H. Tan [et al.]* // *Science of The Total Environment*. 2023. 166015. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.16601

72. Effects of phosphogypsum substitution on the performance of ground granulated blast furnace slag/fly ash-based alkali-activated binders / *Y. Feng, Z. Xue, B. Zhang [et al.]* // *Journal of Building Engineering*. – 2023. – Vol. 70. – 106387. – DOI: 10.1016/j.job.2023.106387

73. A novel binder prepared from municipal solid waste incineration fly ash and phosphogypsum / S. Wang, C. Xue, Q. Zhao [et al.] // Journal of Building Engineering. – 2023. – Vol. 71. – 106486. – DOI: 10.1016/j.jobe.2023.106486

74. Shrinkage mitigation of alkali-activated fly ash/slag mortar by using phosphogypsum waste / Y. Zheng, D. Xuan, B. Shen [et al.] // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 375. – 130978. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130978

75. Investigation on properties and mechanism of non-calcined Bayer red mud-phosphogypsum cementitious binder / J. Xu, F. Xu, Y. Wu [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 379. – Part 1. – 134661. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134661.

76. Alkali-activated binders based on ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum / K. Gijbels, R.I. Iacobescu, Y. Pontikes [et al.] // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 215. – Pp. 371–380. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.194.

77. Гипсовые композиции, модифицированные портландцементом и металлургической пылью / Г.И. Яковлев, А.Ф. Гордина, И.С. Полянских [и др.] // Строительные материалы. – 2017. – № 6. – С. 76–79.

78. Гипсовые композиции с тонкодисперсными техногенными модификаторами / А.Ф. Гордина, И.С. Полянских, Г.И. Яковлев [и др.] // Интеллектуальные системы в производстве. – 2015. – № 3(27). – С. 101–105.

79. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры / А.Ф. Гордина, Г.И. Яковлев, И.С. Полянских [и др.] // Строительные материалы. – 2016. – № 1-2. – С. 90–95.

80. Разработка многокомпонентного гипсоцементного вяжущего с применением метода математического планирования эксперимента / Е.Н. Лесниченко, Н.В. Чернышева, М.Ю. Дребезгова [и др.] // Строительные материалы и изделия. – 2022. – Т. 5, № 2. – С. 5–12. – DOI: 10.58224/2618-7183-2022-5-2-5-12.

81. Состав и реологические свойства формовочных смесей на композиционном гипсовом вяжущем / Н.В. Чернышева, В.С. Лесовик,

М.Ю. Дребезгова [и др.] // Строительные материалы. – 2021. – № 8. – С. 45–52. – DOI: 10.31659/0585-430X-2021-794-8-45-5.

82. *Клименко, В.Г.* Многофазовое гипсовое вяжущее: монография / В.Г. Клименко; Белгор. гос. технол. у-н, Белгор. инж.-экон ин-т. Белгород: изд-во БГТУ, 2010. – 198 с.

83. *Изотов, В.С.* Комплексная добавка для повышения эффективности гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / В.С. Изотов, Р.Х. Мухаметрахимов, А.Р. Галаутдинов // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С. 70–73.

84. *Рахимов, Р.З.* Композиционные гипсовые вяжущие с использованием керамзитовой пыли и доменных шлаков / Р.З. Рахимов, М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин // Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 13–16.

85. Influence of cement on properties of calcined phosphogypsum based composite cementitious materials / F. Deng, J. Ye, Y. Liu [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 24. – Pp. 3145–3156. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.03.194.

86. Utilization of tricalcium aluminate as modifier on phosphogypsum-based full solid-waste cementitious material / P. Chen, B. Ma, H. Tan [et al.] // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 377. – 131034. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131034.

87. Improving the mechanical property and water resistance of β -hemihydrate phosphogypsum by incorporating ground blast-furnace slag and steel slag / P. Chen, B. Ma, H. Tan [et al.] // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 344. – 128265. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128265.

88. Hydration mechanism and thermodynamic simulation of ecological ternary cements containing phosphogypsum / J. Hou, X. He, X. Ni [et al.] // Materials Today Communications. – 2022. – Vol. 33. – 104621. – DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.104621.

89. Mechanical strength, water resistance and drying shrinkage of lightweight hemihydrate phosphogypsum-cement composite with ground granulated blast furnace slag and recycled waste glass / L. Zhang, K.H. Mo, S.P. Yap [et al.] // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 345. – 128232. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2022.128232.

90. *Bagdasarov, A.S.* The use of industrial waste for the production of slag-lime-gypsum binder / A.S. Bagdasarov, A.I. Nesterenko // Engineering Bulletin of the Don. – 2020. – No. 3 (63). – P. 35.

91. Production of gypsum puzzolanic binder with increased water resistance / A.V. Strakhov, Yu.G. Ivashchenko, S.A. Evstigneev [et al.] // Technical regulation in transport construction. – 2016. – No. 2(16). URL: trts.esrae.ru/ru/31-160 (date of access: 08/09/2023).

92. *Kaptyushina, A.G.* Designing the composition of a composite non-firing binder based on technogenic wastes of the Cherepovets industrial hub and researching its technical characteristics / A.G. Kaptyushina, G.V. Bondarenko // Chemical industry today. – 2011. – No. 11. – Pp. 37–41.

93. Sulfate-slag binders of increased strength and durability / L.I. Dvorkin, O.L. Dvorkin, A.V. Mironenko [et al.] // Dry building mixes. – 2011. – No. 3. – Pp. 36–38.

94. *Garg, M.* Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders / M. Garg, N. Jain, M. Singh // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23(10). – Pp. 3138–3143. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.06.024.

95. *Huang, Y.* Investigation on phosphogypsum-steel slag-granulated blast-furnace slag-limestone cement / Y. Huang, Z.S. Lin // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24(7). – Pp. 1296–1301. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.006.

96. Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder / T. Kuryatnyk, C.A. da Luz, J. Ambroise [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 160(2–3). – Pp. 681–687. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.014.

97. *Min, Y.* Activation of fly ash–lime systems using calcined phosphogypsum / Y. Min, Jueshi Q., Ying P. // Construction and Building Materials. – 2008. – Vol. 22(5). – Pp. 1004–1008. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2006.12.005.

98. *Wu, Q.* Research status of super sulfate cement / Q. Wu, Q. Xue, Z. Yu // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 294. – 126228. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126228.

99. *Liu, S.* Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement / S. Liu, J.

Ouyang, J. Ren // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 24320. – 118226. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118226.

100. Durability of phosphogypsum-based supersulfated cement mortar against external attack by sodium and magnesium sulfate / S.R. Pinto, da Luz C.A., G.S. Munhoz [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2020. – Vol. 36. – 106172. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106172.

101. Application of lime neutralised phosphogypsum in supersulfated cement / S. Liu, P. Fang, J. Ren [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 272. – 122660. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122660.

102. *Liu, S.* Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement / S. Liu, L. Wang, B. Yu // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 21430. – Pp. 9–16. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.052.

103. *Pinto, S.R.* Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbonation and chloride ingress / S.R. Pinto, C.A. da Luz, G.S. Munhoz [et al.] // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 263. – 120640. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120640.

104. *Дворкин, Л.И.* Строительные вяжущие материалы / Л.И. Дворкин. – Ровно: НУВХП, 2019. – 622 с.

105. *Ямалтдинова, Л.Ф.* Сульфатно-шлаковые вяжущие и бетоны на их основе : специальность 05.23.05 "Строительные материалы и изделия" : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Ямалтдинова Лилия Фаатовна. – Санкт-Петербург, 2000. – 42 с.

106. *Ямалтдинова, Л.Ф.* Активированные шлаковые вяжущие и бетоны на их основе : специальность 05.23.05 "Строительные материалы и изделия" : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ямалтдинова Лилия Фаатовна. – Санкт-Петербург, 1994. – 21 с.

107. *Мурсаев, Р.Н.* Многотоннажные отходы химической промышленности в составах шлаковых вяжущих и бетонов на их основе : специальность 05.23.05 "Строительные материалы и изделия" : автореферат диссертации на соискание

ученой степени кандидата технических наук / Мирсаев Рамиль Нурыевич. – Самара, 1998. – 21 с.

108. *Татарова, С.Е.* Модифицированный бетон с повышенной стойкостью в органических средах для полов сельскохозяйственных зданий и дорожных покрытий : специальность 05.23.05 "Строительные материалы и изделия" : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Татарова Светлана Евгеньевна. – Санкт-Петербург, 2004. – 23 с.

109. *Казанская, Л.Ф.* Деструкция бетона на основе сульфатно-шлаковых вяжущих в агрессивных средах животноводческих комплексов / Л.Ф. Казанская, О.М. Смирнова // Строительство и реконструкция. – 2023. – № 2(106). – С. 112–122. – DOI: 10.33979/2073-7416-2023-106-2-112-122.

110. *Kühl, H.* Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke, German Patent No. 237777, December 23, 1908.

111. Advances in alternative cementitious binders / M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41(12). – Pp. 1232–1243. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.

112. Суперсульфатированные цементы: обзорный анализ особенностей свойств, сырья, перспектив производства и применения / Н.И. Алфимова, К.М. Левицкая, М.Ю. Елистраткин [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2024. – №7. – С. 8–24. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-8-24

113. EN 15743, Supersulfated cement-composition, specification and conformity criteria, European Committee for Standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2010.

114. *Erdem, E.* The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum / E. Erdem, H. Ölmez // Cement and Concrete Research. – 1993. – Vol. 23, Issue 1. – Pp.115–121. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90141-U.

115. Effects of nanosilica on supersulfated cements of different clinker-activation degree / T. Cai, P. Hou, H. Chen [et al.] // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 365. – 130118. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130118.

116. Improving the frost-resistance performance of supersulfated cement by reducing the crystalline-to-gel ratio through the addition of nano-SiO₂ / R. Wang, B. Li,

H. Chen [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 424. – 135872. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135872.

117. *Angulski da Luz, C.* Influence of curing temperature on the process of hydration of supersulfated cements at early age / C. Angulski da Luz, R.D. Hooton // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – Vol. 77. – Pp. 69–75. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.07.002.

118. Hydration mechanism of calcium sulfoaluminate-activated supersulfated cement / Z. Sun, S. Nie, J. Zhou [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 333. – 130094. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130094.

119. The impact of carbonation at different CO₂ concentrations on the microstructure of phosphogypsum-based supersulfated cement paste / Y. Xie, T. Sun, Z. Shui, C. Ding, W. Li // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 340. – 127823. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127823.

120. Comparing study on the evolution characteristics of performance and microstructure between Portland slag cement and supersulfated cement under chemical attacks / L. Wang, Z. Gao, F. Gao [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. – 425. – 135969. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135969.

121. Carbonation of supersulfated cement concrete after 8 years of natural exposure / B. Yu, Z. Fang, Y. Gao [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2023. – Vol. – 142. – 105165. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105165.

122. Deterioration mechanism of supersulfated cement paste exposed to sulfate attack and combined acid-sulfate attack / S. Chang, F. Gao, L. Wang [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 414. – 134978. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.134978.

123. Hydration behavior and strength development of supersulfated cement prepared by calcined phosphogypsum and slaked lime / Y. Liao, J. Yao, F. Deng [et al.] // *Journal of Building Engineering*. – 2023. Vol. –80. – 108075. – DOI: 10.1016/j.job.2023.108075.

124. Greener phosphogypsum-based all-solid-waste cementitious binder with steel slag activation: Hydration, mechanical properties and durability / G. Ouyang, Z. Li, T.

Sun [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 443. – 140996. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.140996.

125. Effects of ettringite seed on the hydration and properties of supersulphated phosphogypsum-slag cement / M. Li, X. Deng, S. Jian [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 452. – 142105. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.142105.

126. Early-age carbonation mitigation of SSC by CxS minerals: Mechanism and Performances / J. Wang, X. Li, R. Sun [et al.] // Construction and Building Materials. – 2024. – Vol. 430. – 136391. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136391

127. The influence of different kinds of weak acid salts on the macro-performance, micro-structure, and hydration mechanism of the supersulfated cement / J. Xing, Y. Zhou, Z. Peng [et al.] // Journal of Building Engineering. – 2023. – Vol. 66. – 105937. – DOI: 10.1016/j.jobbe.2023.105937.

128. The impediment and promotion effects and mechanisms of lactates on the hydration of supersulfated cements – Aiming at a performance enhancement / Z. Peng, Y. Zhou, J. Wang [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 341. – 130751. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130751.

129. *Singh, M.* Calcium sulfate hemihydrate activated low heat sulfate resistant cement / M. Singh, M. Garg // Construction and Building Materials. – 2002. – Vol. 16(3). – Pp. 181–186. – DOI: 10.1016/S0950-0618(01)00026-5.

130. Impact of basic oxygen furnace slag on the hydration microstructure, mechanical properties, and carbon emissions of supersulfated cement / W. Chen, Y. Li, Y. Zhou [et al.] // Construction and Building Materials. – 2024. – Vol. 432. – 136673. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136673.

131. GGBS hydration acceleration evidence in supersulfated cement by nanoSiO₂ / B. Li, P. Hou, H. Chen, P. Zhao [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2022. – Vol. 132. – 104609. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104609.

132. *Pimenta, S.* The use of metakaolin as a source of alumina in supersulfated in cements order to increase the formation of ettringite / S. Pimenta, C. Angulski da Luz, F. Pelisser // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2023. – Vol. 148. – Pp. 3301–3309. – DOI: 10.1007/s10973-023-12005-7.

133. Hydration and compressive strength of supersulfated cement with low-activity high alumina ferronickel slag / Y. Wang, Y. Hu, X. He [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2023. – Vol. 136. – 104892. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104892.

134. *Cabrera-Luna, K.* Influence of quicklime and Portland cement, as alkaline activators, on the reaction products of supersulfated cements based on pumice / K. Cabrera-Luna, P. Perez-Cortes, J.I. Escalante Garcia // *Cement and Concrete Composites*. – 2024. Vol. 146. – 105379. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105379.

135. *Cabrera-Luna, K.* Pumice-based supersulfated cements in mortars: Effects of pumice fineness and activator ratio on physical and environmental characteristics / K. Cabrera-Luna, P. Perez-Cortes, J.I.E. Garcia // *Construction and Building Materials*. 2022. – Vol. 342. – Part A. – 127947. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127947.

136. Influence of fineness on hydration kinetics of supersulfated cement / S. Liu, L. Wang, Y. Gao [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2015. – Vol. 605. – Pp. 37–42. – DOI: 10.1016/j.tca.2015.02.013.

137. Estimation of CO₂ emissions from China's cement production: Methodologies and uncertainties / J. Ke, M. McNeil, L. Price [et al.] // *Energy Policy*. – 2013. – Vol. 57. – Pp. 172–181. – DOI: 10.1016/j.enpol.2013.01.028.

138. *Anand, S.* Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO₂ emissions from the cement industry / S. Anand, P. Vrat, R.P. Dahiya // *Journal of Environmental Management*. – 2006. – Vol. 79 (4). – Pp. – 383–398. – DOI: 10.1016/j.jenvman.2005.08.007.

139. Analysis on differences of carbon dioxide emission from cement production and their major determinants / T. Gao, L. Shen, M. Shen [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – Vol. 103. – Pp. 160–170. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.026.

140. Mechanical properties of reactive powder concrete containing high volumes of ground granulated blast furnace slag / H. Yazıcı, M.Y. Yardımcı, H. Yiğiter [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2010. – Vol. 32(8). – Pp. 639–648. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.07.005.

141. Бетоны и изделия на шлаковых и зольных цементах. (При твердении в пропарочных камерах и автоклавах) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, Б.Н. Виноградов и др. ; под ред. А.В. Волженского. М.: Госстройиздат, 1963. – 362 с.

142. *Иванов, И.М.* Молотый гранулированный доменный шлак: состав, активация и повышение эффективности / И.М. Иванов, Л.Я. Крамар, А.А. Мясникова // Цемент. – №6. – 2020. – С. 96–105.

143. *Abouzeid, A.-Z.M.* Physical and thermal treatment of phosphate ores – An overview / A.-Z.M. Abouzeid // International Journal of Mineral Processing. – 2008. – Vol. 85(40). – Pp. 59–84. – DOI:10.1016/j.minpro.2007.09.001.

144. *Pufahl, P.K.* Sedimentary and igneous phosphate deposits : formation and exploration : an invited paper / P.K. Pufahl, L.A. Groat // Economic Geology. – 2017. – Vol. 112. – Pp. 483–516. – DOI:10.2113/econgeo.112.3.483.

145. *Straaten, P.V.* Rocks for Crops: Agrominerals of sub-Saharan Africa // P.V. Straaten (CD), ICRAF, Nairobi, Kenya, 2002. – 338p.

146. *Manning, D.A.C.* Phosphate minerals, environmental pollution and sustainable agriculture / D.A.C. Manning // Elements. – 2008. – Vol. 4. – Pp. 105–108. – DOI:10.2113/GSELEMENTS.4.2.105.

147. *Straaten, P.V.* Agrogeology, The Use of Rocks for Crops // P.V. Straaten. – Enviroquest (pub.), (Chapter 4), 2007. – Pp. 87–164.

148. Mineral Commodity Summaries, 2022. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Pp. 124–125. [Интернет ресурс: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>]

149. *da Silva, G.A.* Environmental performance comparison of wet and thermal routes for phosphate fertilizer production using LCA – A Brazilian experience / G.A. da Silva, L.A. Kulay // Journal of Cleaner Production. – 2005. – Vol. 13(13–14). – Pp. 1321–1325. – DOI:10.1016/j.jclepro.2005.05.004.

150. Application prospect of advanced oxidation technology in wet process phosphoric acid production / X. Liu, F. Wu, G. Qu [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 10(6). – 108868. – DOI:10.1016/j.jece.2022.108868.

151. Acid stable layer-by-layer nanofiltration membranes for phosphoric acid purification / S. Xu, R. He, C. Dong [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2022. – Vol. 644. – 120090. – DOI:10.1016/j.memsci.2021.120090.

152. *Гордашевский, П.Ф.* Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов / П.Ф. Гордашевский, А.В. Долгорев – М.: Стройиздат, 1987. – 105 с.

153. *Ахмедов, М.А.* Фосфогипс. Исследование и применение / М.А. Ахмедов, Т.А. Атакузиев. – Ташкент. – 1980. – 156 с.

154. The Use of Phosphogypsum as a Source of Raw Materials for Gypsum-Based Materials / К. Levickaya, N. Alfimova, I. Nikulin [et al.] // Resources. – 2024. – Vol. 13. – 69. DOI:10.3390/resources13050069

155. *Rutherford, P.M.* Environmental impacts of phosphogypsum / P.M. Rutherford, M.J. Dudas, R.A. Samek // Science of The Total Environment. – 1994. – Vol. 149, Iss. 1–2. – Pp. 1–38. – DOI:10.1016/0048-9697(94)90002-7.

156. *Schmid, T.* Insights into the CaSO₄–H₂O System: A Raman-Spectroscopic Study / T. Schmid, R. Jungnickel, P. Dariz // Minerals. – 2020. – Vol. 10. – 115. – DOI:10.3390/min10020115

157. *Berenblut, B.* A comparison of the Raman spectra of anhydrite (CaSO₄) and gypsum (CaSO₄·2 H₂O) / B. Berenblut, P. Dawson, G. Wilkinson // Spectrochim. Acta A. – 1973. – Vol. 29. – Pp. 29–36.

158. *Msila, X.* Raman spectroscopic study of phosphogypsum thermal reduction with the carbonaceous material / X. Msila, W. Barnard, D.G. Billing // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – Vol. 149. – Pp. 317–322. – DOI:10.1016/j.saa.2015.04.017

159. *Клименко, В.Г.* Влияние pH жидкости затворения на прочностные свойства гипсовых вяжущих / В.Г. Клименко, В.И. Павленко, С.К. Гасанов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 5. – С. 16–20.

160. *Klimenko, V.G.* The Role of pH Medium in Forming Binding Substances on Base of Calcium Sulphate / V.G. Klimenko, V.I. Pavlenko, S.K. Gasanov // Middle East Journal of Scientific Research. – 2013. – Т. 17. – № 8. – С. 1169–1175.

161. *Фишер, Х.-Б.* Влияние активаторов твердения на свойства природного ангидрита / Х.-Б. Фишер, Б.Б. Второв // II Международное совещание по химии и технологии цемента, 4–8 декабря 2000 г., РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: Том. 2. – С. 53–61.

162. *Fischer, H.-B.* Möglichkeiten der Darstellung des Gipskristallhabitus / H.-B. Fischer, B. Gatlmann, M. Hill // Univ. Weimar. – 1996. – № 42. – Pp. 101–106.

163. Effect of phosphogypsum origin and calcination temperature on characteristics of supersulfated cements / N. Alfimova, K. Levickaya, I. Nikulin [et al.] // Journal of Composites Science. – 2025. – Vol. 025 (9). – 146. – DOI:10.3390/jcs9040146

164. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. 2 изд. Киев: Вища шк., Главное изд-во, 1985. 440 с.

165. *Sioulas, B.* The coloration phenomenon associated with slag blended cements / B. Sioulas, J.G. Sanjayan // Cement and Concrete Research. – 2001. – Vol. 31. – Iss. 2. – Pp. 313–320. – DOI: 0.1016/S0008-8846(00)00371-9

166. Greening effect of concrete containing granulated blast-furnace slag composite cement: Is there an environmental impact / J. Couvidat, C. Diliberto, E. Meux [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2020. – 113. – 103711. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103711.

167. Greening effect in slag cement materials / D. Le Cornec, Q. Wang, L. Galois [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2017. – Vol. 84. – Pp. 93–98. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.08.017

168. Simultaneous enhanced phosphorus removal and hydration reaction: Utilisation of polyaluminium chloride and polyaluminium ferric chloride to modify phosphogypsum-based excess-sulphate slag cement / Z. Wang, T. Sun, G. Ouyang [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 476. – 143712. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.143712.

169. *Андреев, М.Н.* Обоснование технологии разработки подкарьерных запасов кимберлитовых трубок в условиях МГОК АК "АЛРОСА" : диссертация ... кандидата технических наук : 25.00.22 / Андреев Максим Николаевич; [Место защиты: С.-Петербург. гос. гор. ун-т]. – Санкт-Петербург, 2011. – 138 с.

170. *Рыжих, В.Д.* Закладочные твердеющие смеси с направленным структурообразованием : диссертация ... кандидата технических наук: 2.1.5. / Рыжих Владислав Дмитриевич; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» ; Диссовет 24.2.276.02 (Д 212.014.07)]. – Белгород, 2024. – 201 с

ПРИЛОЖЕНИЯ**Приложение А. Протоколы испытаний по определению удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН)****ЦЕНТР «РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА»**

ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА им. В. Г. ШУХОВА»

Юридический адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, дом 46
учебный корпус №2 (лабораторный корпус), каб. 331;
сайт: www.bstu.ru/structure/subdivisions/centres/rm; e-mail: yrndo@mail.ru;
тел.: +7(4722) 309901 доб. 16-79

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № ЕРН-01.05.24

по определению удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН)
от 06.05.2024

Описание пробы: Фосфогипс

Место отбора пробы: -

АКТ отбора: -

Производитель: ЗАО «ФосАгро АГ», РФ, г. Балаково.

Заказчик: БГТУ им. В. Г. Шухова, Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.

Дата доставки пробы: 03.05.2024

Дата измерения: 06.05.2024

Климатические условия эксплуатации: Температура (**21,0°C**); Влажность (**49,5%**); Давление (**99,2 кПа**); Частота сети (**50 Гц**); Напряжение в сети (**219 В**).

Средства измерения:

Комплекс спектрометрический «ПРОГРЕСС» завод. № 0693, свидетельство о поверке № С-ВОб/02-05-2024/336248743 действительно до 01.05.2025.

Весы электронные настольные МК-3.2 завод. № 231328.

Термогигрометр цифровой ТГЦ-МГ4.01, завод. № 478.

Барометр - aneroid, завод. № 112.

Прибор для комплексного измерения величин электроустановок С.А.6115N, завод. №119807DDH.

Геометрия измерения: *Сосуд «Маршелли» 1 л.*

Нормативно-техническая документация, использованная при проведении измерений:

Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс». МВИ № 40090.3Н700

ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов».

Результаты измерений и расчет удельной эффективной активности представительных проб приведены в табл. 1-2:

Таблица 1

Номер навески (i)	Измеренные значения удельной активности, Бк/кг			Измеренные значения погрешности, Бк/кг		
	A_{iRa}	A_{iTh}	A_{iK}	Δ_{iRa}	Δ_{iTh}	Δ_{iK}
Средние значения пяти представительных проб	28	27	<40	8	9	-

Таблица 2

Расчетная* удельная эффективная активность ЕРН, Бк/кг	Расчетная** абсолютная погрешности
$A_{эфф.} = A_{Ra} + 1,31 \cdot A_{Th} + 0,085 \cdot A_K$	$\Delta = \sqrt{\Delta_{Ra}^2 + 1,7 \cdot \Delta_{Th}^2 + 0,007 \cdot \Delta_K^2}$
63,4	14,6

* - Согласно п. 3 ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов»

** - Согласно п. 4.2.5.3 ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов»

$$A_{эфф.м} = A_{эфф} + \Delta \Rightarrow 78 \text{ Бк/кг}$$

где, $A_{эфф.м}$ – результат определения удельной эффективной активности ЕРН в контролируемом материале;

$A_{эфф.}$ – значение удельной эффективной активности ЕРН;

Δ – абсолютная погрешность.

Примечание. Результаты измерений, расчеты, приведенные в настоящем протоколе, относятся только к объектам, прошедшим измерения.

МНЕНИЯ И ТОЛКОВАНИЯ

Согласно ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» (Приложение А), исследуемый образец классифицируется по следующим критериям:

Критерии для принятия решения об использовании строительных материалов согласно гигиеническим нормативам

Удельная эффективная активность (Аэфф) Бк/кг	Класс материала	Область применения
До 370	I	Все виды строительства
Св. 370 до 740	II	Дорожное строительство в пределах населенных пунктов и зон перспективной застройки, строительство производственных сооружений
От 740 до 1500	III	Дорожное строительство вне населенных пунктов
Св. 1500 до 4000	IV	Вопрос об использовании материала решается по согласованию с Госкомсанэпиднадзором

ОКОНЧАНИЕ ПРОТОКОЛА

ЦЕНТР «РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА»

ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА им. В. Г. ШУХОВА»

Юридический адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, дом 46
учебный корпус №2 (лабораторный корпус), каб. 331;
сайт: www.bstu.ru/structure/subdivisions/centres/rm; e-mail: yrndo@mail.ru;
тел.: +7(4722) 309901 доб. 16-79

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № ЕРН-02.05.24

по определению удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН)
от 06.05.2024

Описание пробы: Фосфогипс

Место отбора пробы: -

АКТ отбора: -

Производитель: ООО «ПГ»Фосфорит», РФ, г. Кингисепп.

Заказчик: БГТУ им. В. Г. Шухова, Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.

Дата доставки пробы: 03.05.2024

Дата измерения: 06.05.2024

Климатические условия эксплуатации: Температура (**21,0°C**); Влажность (**49,5%**); Давление (**99,2 кПа**); Частота сети (**50 Гц**); Напряжение в сети (**219 В**).

Средства измерения:

Комплекс спектрометрический «ПРОГРЕСС» завод. № 0693, свидетельство о поверке № С-ВОб/02-05-2024/336248743 действительно до 01.05.2025.

Весы электронные настольные МК-3.2 завод. № 231328.

Термогигрометр цифровой ТГЦ-МГ4.01, завод. № 478.

Барометр - анероид, завод. № 112.

Прибор для комплексного измерения величин электроустановок С.А.6115N, завод. №119807DDH.

Геометрия измерения: Сосуд «Маринелли» 1 л.

Нормативно-техническая документация, использованная при проведении измерений:

Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс». МВИ № 40090.3Н700

ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов».

**Результаты измерений и расчет удельной эффективной активности
представительных проб приведены в табл. 1-2:**

Таблица 1

Номер навески (i)	Измеренные значения удельной активности, Бк/кг			Измеренные значения погрешности, Бк/кг		
	A_{iRa}	A_{iTh}	A_{iK}	Δ_{iRa}	Δ_{iTh}	Δ_{iK}
Средние значения пяти представительных проб	<7	<8	<40	-	-	-

Таблица 2

Расчетная* удельная эффективная активность ЕРН, Бк/кг	Расчетная** абсолютная погрешности
$A_{эфф.} = A_{Ra} + 1,31 \cdot A_{Th} + 0,085 \cdot A_K$	$\Delta = \sqrt{\Delta_{Ra}^2 + 1,7 \cdot \Delta_{Th}^2 + 0,007 \cdot \Delta_K^2}$
0,0	13,0

* - Согласно п. 3 ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов»

** - Согласно п. 4.2.5.3 ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов»

$$A_{эфф.м} = A_{эфф} + \Delta \Rightarrow 13 \text{ Бк/кг}$$

где, $A_{эфф.м}$ – результат определения удельной эффективной активности ЕРН в контролируемом материале;

$A_{эфф.}$ – значение удельной эффективной активности ЕРН;

Δ – абсолютная погрешность.

Примечание. Результаты измерений, расчеты, приведенные в настоящем протоколе, относятся только к объектам, прошедшим измерения.

МНЕНИЯ И ТОЛКОВАНИЯ

Согласно ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» (Приложение А), исследуемый образец классифицируется по следующим критериям:

Критерии для принятия решения об использовании строительных материалов согласно гигиеническим нормативам

Удельная эффективная активность (Аэфф) Бк/кг	Класс материала	Область применения
До 370	I	Все виды строительства
Св. 370 до 740	II	Дорожное строительство в пределах населенных пунктов и зон перспективной застройки, строительство производственных сооружений
От 740 до 1500	III	Дорожное строительство вне населенных пунктов
Св. 1500 до 4000	IV	Вопрос об использовании материала решается по согласованию с Госкомсанэпиднадзором

ОКОНЧАНИЕ ПРОТОКОЛА

**Приложение Б. Титульный лист технологического регламента на
производство сульфатно-шлакового вяжущего с использованием
фосфоангидрита**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**
(БГТУ им. В.Г. Шухова)



УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
д-р техн. наук, проф.
Евтушенко Е.И.
«25» декабря 2024 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на производство сульфатно-шлакового вяжущего
с использованием фосфоангидрита**

Согласовано:
Директор ООО «ФИНТ»
канд. физ.-мат. наук

Никулин И.С.
«13» декабря 2024 г.

Разработано:
к.т.н., доц. каф. СМИиК

Алфимова Н.И.
«23» декабря 2024 г.

Левицкая К.М.
«25» декабря 2024 г.

**Приложение В. Титульный лист стандарта организации
СТО 02066339-052-2025 «Закладочные смеси на основе
сульфатно-шлаковых вяжущих. Технические условия».**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова»

Стандарт организации



УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
д-р техн. наук, проф.
Евтушенко Е.И.
«14» *август* 2025 г.

**ЗАКЛАДОЧНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФАТНО-ШЛАКОВЫХ ВЯЖУЩИХ
Технические условия
СТО 02066339-081-2025**

Согласовано:

Директор ООО «ФИНТ»

канд. физ.-мат. наук

[Signature] Никулин И.С.

«10» *август* 2025 г.

Разработано:

к.т.н., доц. каф. СМИиК

[Signature] Алфимова Н.И.

«10» *август* 2025 г.

[Signature] Левицкая К.М.

«10» *август* 2025 г.

**Приложение Г. Акт выпуска опытной партии сульфатно-шлакового
вяжущего с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их
основе**

**Общество с ограниченной ответственностью
ООО «Строитель»**

308018, г. Белгород, ул. Корочанская д. 493-Б
ИНН 3123304477 КПП 312301001 ОГРН 1123123012781
e-mail: konsalt-af.ru@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «Строитель»
А.А. Титенко
«10» 02 2025 г.



**АКТ
выпуска опытной партии сульфатно-шлакового вяжущего
с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе**

г. Белгород

«10» 02 2025 г.

Комиссия в составе: представитель от ООО «Строитель»
директор А.А. Титенко
представитель ООО «ФИНТ»
канд. физ.-мат. наук, директор И.С. Никулин
представители от БГТУ им. В.Г. Шухова
канд. техн. наук, доцент Н.И. Алфимова
К.М. Левицкая

участвовала в выпуске опытной партии сульфатно-шлакового вяжущего
с использованием фосфоангидрита и закладочных смесей на их основе.

Представитель от ООО «Строитель»
директор



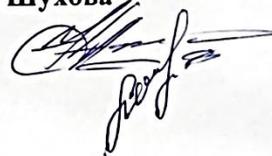
А.А. Титенко

Представитель от ООО «ФИНТ»
канд. физ.-мат. наук, директор



И.С. Никулин

Представители от БГТУ им. В.Г. Шухова
канд. техн. наук, доцент



Н.И. Алфимова

К.М. Левицкая

Приложение Д. Протокол о намерениях

ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

г. Белгород

«19» февраля 2025 г.

В диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия Левицкой Ксении Михайловны на тему: «Сульфатно-шлаковые вяжущие с использованием фосфоангидрита и закладочные смеси на их основе» (научный руководитель, канд. техн. наук, доцент Алфимова Н.И.) разработаны рациональные составы сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита исходя из особенностей исходных фосфогипсов и температуры обжига при получении фосфоангидрита.

В связи с вышеизложенным, мы, нижеподписавшиеся директор ООО «Фонд инновационных наукоемких технологий» канд. физ-мат. наук. И.С. Никулин и представитель ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» первый проректор, д-р техн. наук, профессор Е.И. Евтушенко, составили настоящий протокол о том, что полученные результаты будут использованы при разработке технологического комплекса для получения сульфатно-шлаковых вяжущих с использованием фосфоангидрита, апробации и внедрения технологии их получения.

Директор
ООО «ФИНТ»
канд. физ.-мат. наук

Никулин И.С.

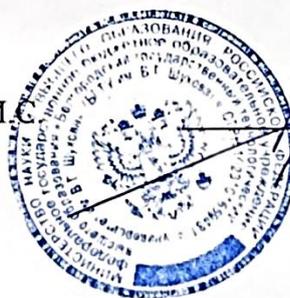
«19» февраля 2025 г.



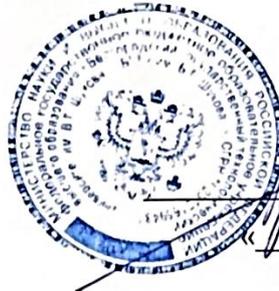
Первый проректор
БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р техн. наук, проф.

Евтушенко Е.И.

«19» февраля 2025 г.



**Приложение Е. Справка о внедрении результатов
научно-исследовательской работы в учебный процесс**



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
д-р техн. наук, проф.

Евтушенко Е.И.

« 3 » апреля 2025 г

СПРАВКА

о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс

Теоретические положения диссертационной работы Левицкой К.М. на тему: «Сульфатно-шлаковые вяжущие с использованием фосфоангидрита и закладочные смеси на их основе», используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» при подготовке студентов магистратуры, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство», образовательной программы «Эффективные композиты для зеленого строительства», что отражено в рабочей программе дисциплины «Технологии эффективных композитов для зеленого строительства».

Директор инженерно-строительного
института, д-р техн. наук, профессор

В.А. Уваров

Зав. кафедрой строительного
материаловедения, изделий и конструкций,
член корр. РААСН,
д-р техн. наук, профессор

В.С. Лесовик

Приложение Ж. Уведомление о приеме и регистрации заявки на патент

Форма № 94 ИЗ,ПМ,ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП - 3, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

07.04.2025	W25021276	2025108511
<i>Дата поступления (дата регистрации)</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ (дата регистрации) оригиналов документов заявки	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №
(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу		
<input type="checkbox"/> (86) Регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установленные изобретателем (патентом)	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ (почтовый адрес, фамилия и инициалы или наименование адреса) 308015, г. Белгород, ул. Победы д. 85, НИУ "БелГУ", Крылова Анна Сергеевна (308015, g. Belgorod, ul. Pobedy d. 85, NIU "BelGU", Krylova Anna Sergeevna)	
<input type="checkbox"/> (87) (номер и дата международной публикации международной заявки)	Телефон: 89611766669 Факс: Адрес электронной почты: krylova_a@bseu.ru	
<input type="checkbox"/> (96) (номер европейской заявки и дата ее подачи)	АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ (заполняется при подаче заявки на секретные изобретения)	
<input type="checkbox"/> (97) (номер и дата публикации европейской заявки)		
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента на изобретение	В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ Смесь для бесцветного сульфатно-плакового вяжущего		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) физического лица или наименование юридического лица (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, название страны и почтовый индекс) Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Белгородский государственный национальный исследовательский университет" (НИУ "БелГУ") (federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Belgorodskii gosudarstvennyi natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU "BelGU")) 308015, Белгородская область, г. Белгород, ул. Победы, 85 (308015, Belgorodskaya oblast, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85)	ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ ОГРН 1 02 31 01 66451 9 КПП 31 23 01 001 ИНН 31 23 03531 2 СНИЛС ДОКУМЕНТ (вид, серия, номер) КОД СТРАНЫ (если он установлен) RU	
<input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является: <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком исполнитель работ (указать наименование) <input checked="" type="checkbox"/> исполнителем работ по: <input checked="" type="checkbox"/> государственному контракту <input type="checkbox"/> муниципальному контракту <input type="checkbox"/> согласно предоставлению субсидии <input type="checkbox"/> гранту <input checked="" type="checkbox"/> государственному заданию <input type="checkbox"/> инициативному заданию заказчик работ (указать наименование) Минобр России		

Общее количество документов в листах	21	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия (для промышленного образца)		Автоматизированная система
Количество платёжных документов	1	

Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web