

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Белгород – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
**Алфимова Наталия Ивановна**

Официальные оппоненты: **Петропавловская Виктория Борисовна**,  
доктор технических наук, доцент  
ФГБОУ ВО «Тверской государственной  
технической университет», профессор  
кафедры «Производство строительных  
изделий и конструкций»

**Пыкин Алексей Алексеевич**,  
кандидат технических наук, доцент  
ФГБОУ ВО «Брянский государственный  
инженерно-технологический университет»,  
доцент кафедры «Производство строительных  
конструкций»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Ижевский государственный  
технический университет  
им. М.Т. Калашникова»

Защита состоится «01» июля 2025 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте [https://gos\\_att.bstu.ru/dis/Levickaya](https://gos_att.bstu.ru/dis/Levickaya)

Автореферат разослан «14» мая 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Суслов Денис Юрьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Одной из глобальных задач, стоящих перед исследователями всего мира, является поиск рациональных путей экономии энергоресурсов и снижения выбросов CO<sub>2</sub> в строительстве. Сульфатно-шлаковые вяжущие (СШВ) являются одним из видов вяжущих, которые отличаются низкими выбросами CO<sub>2</sub> 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 фосфоангидридных 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 предопределяются 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  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , взаимодействующих с избытком  $\text{SO}_4^{2-}$ , что обеспечивает быстрый набор прочности до 7 сут за счёт образования этtringита и  $\text{CSH}$ , 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 сульф-

фатная 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 этрингита 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 (K1), 2 статьи в международных изданиях, индексируемых в МБД Scopus (Q1) и WoS (Q2) (K1).

**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.

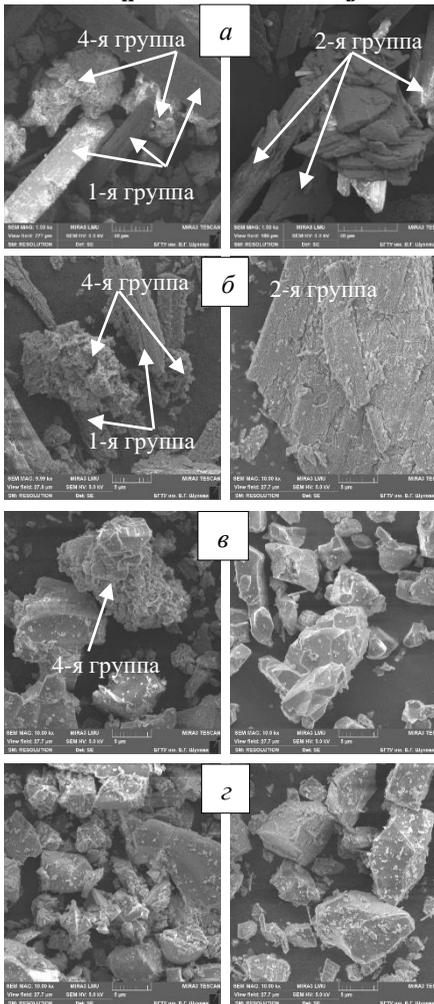
## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Фосфогипс относится к крупнотоннажным отходам производства, проблема утилизации которого актуальна для многих стран мира. Из-за разнообразия исходных фосфатных пород и технологических режимов их переработки ФГ имеют существенные различия между собой. Особенности каждого отдельного ФГ (химический состав, морфология частиц, примеси и т.д.) могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на свойства ФАВ и, как следствие, СШВ, изготовленных с его использованием.

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.

В качестве объектов исследования выступали ФГ, являющиеся отходами производств двух заводов:

1. Фосфогипс ООО «ПГ «Фосфорит» ГК «Еврохим» (г. Кингисепп) – ФГ<sub>к</sub>. Источники сырья – апатитовый концентрат Ковдорского месторождения ультраосновных щелочных пород с карбонатитами, а также фосфориты Каратауского фосфоритоносного бассейна (Республика Казахстан).



**Рисунок 1** – Морфология частиц ФГ (а) до обжига и после обжига при температуре 600(б), 800(в) и 1000 °С (з)

жигу 600 °С (рисунок 1, б), вне зависимости от источника фосфогипса, схожа с

2. Фосфогипс ЗАО «ФосАгро АГ» (г. Балаково) – ФГ<sub>б</sub>. Источник сырья – Хибинское месторождение щелочных пород Кольского полуострова с апатит-нефелиновыми залежами.

Алюмосиликатным сырьем, используемым в работе, выступал доменный гранулированный шлак (ПАО «Северсталь»), который использовался в качестве компонента СШВ и, наряду с кварцевым фракционным песком (ООО «Формматериалы», г. Воронеж), как наполнитель при подборе составов закладочных смесей. В качестве щелочного активатора использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (ОАО «Новоросцемент»).

На первом этапе исследований был проведен комплексный анализ фосфогипсов и фосфоангидритовых вяжущих, полученных путем обжига в муфельной печи при температурах 600, 800 и 1000 °С.

Было установлено, что ФГ<sub>к</sub> по сравнению с ФГ<sub>б</sub> отличается большим содержанием оксидов фосфора и кремния, а также присутствием кальцита. При этом ФГ<sub>к</sub> представлен частицами, относящимся к двум разным морфологическим типам – 1-й (ромбический) и 4-й (агрегатный короткокоигольчатый) (рисунок 1, а). В то же время ФГ<sub>б</sub> представлен частицами, относящимися ко 2-му морфологическому типу (мелкоромбический) (рисунок 1, б) и, по сравнению с ФГ<sub>к</sub>, имеет меньшие значения удельной площади поверхности и общего объема пор.

Выявлено, что морфология частиц ФАВ, полученных при температуре обжига 600 °С (рисунок 1, б), вне зависимости от источника фосфогипса, схожа с

морфологией частиц исходных ФГ до высокотемпературного воздействия (рисунок 1, а). Увеличение температуры обжига до 800 °С (рисунок 1, в) и 1000 °С (рисунок 1, з) способствует оплавлению частиц, уплотнению их поверхности, и, как следствие, снижению пористости и удельной площади поверхности. С ростом температуры обжига закономерно увеличивается твердость частиц и, как следствие, затраты времени и энергии на помол.

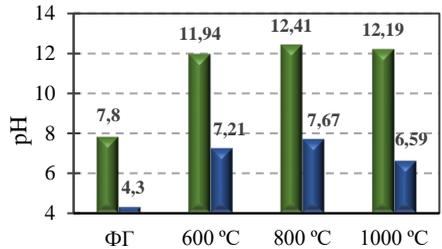
Установлено, что ФГ<sub>Б</sub> является кислым и его рН = 4,03, рН ФГ<sub>К</sub> близко к нейтральному – 7,8. Обжиг ФГ способствует росту рН – максимальные рН характерны для ФАВ, полученных при температуре 800 °С. При этом значительно большие показатели рН ФАВ<sub>К</sub> обусловлены не только выгоранием остатков кислоты, но и декарбонизацией примесей кальцита, содержащихся в ФГ<sub>К</sub>, что подтверждается наличием полос поглощения, соответствующих Ca(OH)<sub>2</sub> на ИК-спектрах ФАВ<sub>К</sub>, полученных при температурах 800 и 1000 °С (рисунок 3).

Как правило, необходимый уровень рН раствора СШВ обеспечивается за счет введения в их состав щелочного компонента и регулируется путём изменения его количества, однако полученные данные дают основание полагать, что ФАВ также будет оказывать значительное влияние на рН СШВ. При этом, в зависимости от вида ФГ, рН СШВ может как увеличиваться, так и снижаться, оказывая как положительное, так и отрицательное влияние на процессы структурообразования СШВ.

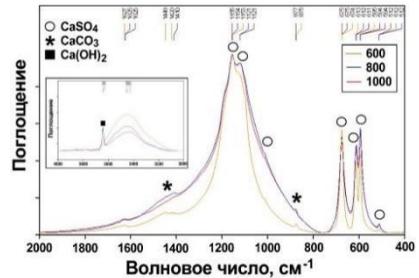
В связи с этим на следующем этапе исследований был запланирован трёхфакторный трёхуровневый эксперимент (таблица 1). Все выбранные факторы оказывают влияние на рН раствора, процессы структурообразования и, как следствие, физико-механические характеристики затвердевших СШВ.

**Таблица 1** – Условия планирования эксперимента

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



**Рисунок 2** – рН ФГ и ФАВ<sub>К</sub> (■), ФАВ<sub>Б</sub> (■) в зависимости от температуры обжига

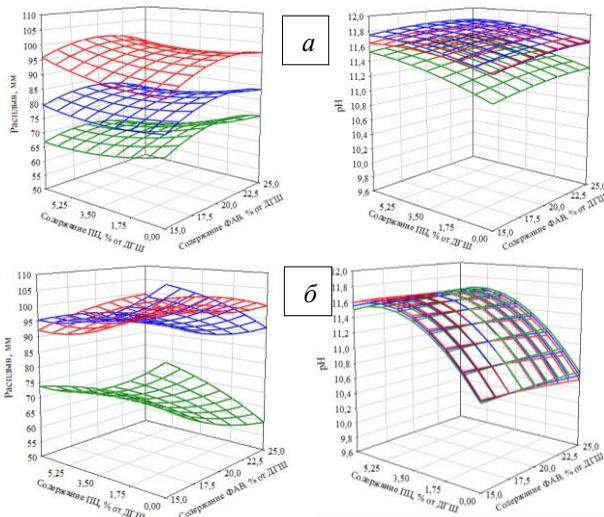


**Рисунок 3** – ИК-спектры ФАВ<sub>К</sub> в зависимости от температуры обжига

В качестве контролируемых выходных параметров выступали: рН раствора СШВ после затворения; расплыв мини-конуса теста из СШВ; средняя плотность и предел прочности сухих образцов в возрасте 2, 7, 28 и 90 сут.

СШВ изготавливались путем тщательного перемешивания всех компонентов, масса ДГШ в смеси была постоянной, содержание ФАВ и ПЦ варьировалось согласно плану эксперимента. Перед смешиванием ДГШ и ФАВ мололись в шаровой мельнице до удельной поверхности порядка 320–350 м<sup>2</sup>/кг. Формование образцов осуществлялось при равном В/Вяз. = 0,35.

В результате компьютерной обработки экспериментальных данных были получены уравнения регрессии, на основании которых построены номограммы, позволяющие оценить влияние варьируемых факторов на контролируемые параметры (рисунок 4, 5).



**Рисунок 4** – Влияние содержания ФАВ<sub>к</sub> (а), ФАВ<sub>б</sub> (б) и ПЦ (% от ДГШ) на расплыв, рН, среднюю плотность и прочность на сжатие СШВ в зависимости от температуры обжига ФГ:  
 ■ – 600 °С; ■ – 800 °С; ■ – 1000 °С

расплыв (рисунок 4), что обусловлено уплотнением поверхности и снижением пористости частиц (рисунок 1).

рН СШВ, изготовленных с использованием ФАВ<sub>к</sub>, лежат в пределах 11,08–11,80 (рисунок 4, а), в то время как рН СШВ, изготовленных с использованием ФАВ<sub>б</sub>, ощутимо ниже и лежат в более широком диапазоне 10,61–11,57 (рисунок 4, б).

Выявленные закономерности зависимости прочности и средней плотности от варьируемых факторов позволили сделать ряд предположений о протекании процессов структурообразования СШВ. В частности, было установлено,

Анализ полученных уравнений регрессии и номограмм показал, что изучаемые ФАВ по-разному влияют на контролируемые параметры, о чем свидетельствуют отличия в профилях номограмм, а также разница в степени значимости варьируемых факторов и характере (положительном/отрицательном) их влияния на контролируемые параметры.

Наиболее значимым фактором, влияющим на водопотребность СШВ (контролируемую по расплыву мини-конуса), является температура обжига ФАВ – чем она выше, тем больше рас-

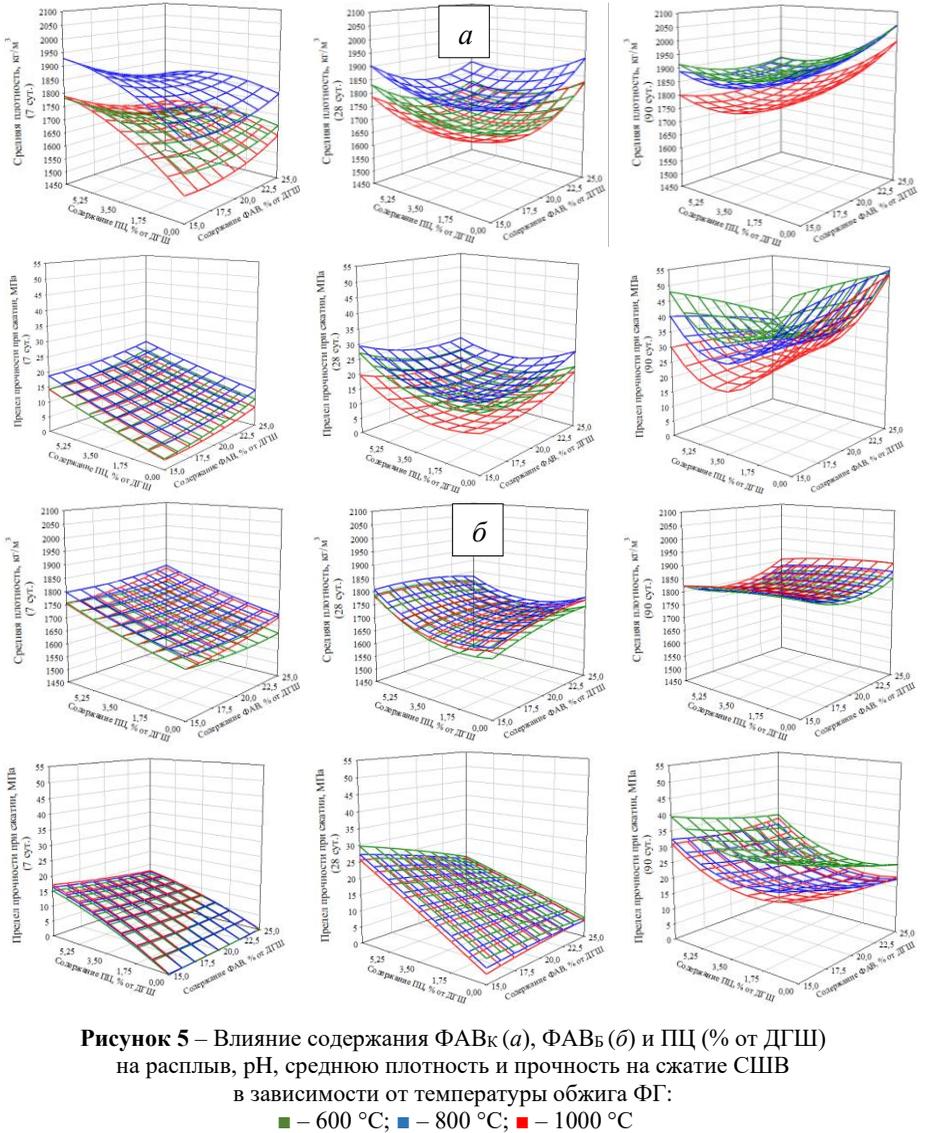
что вне зависимости от вида ФАВ, с течением времени наблюдается нарастание средней плотности СШВ (рисунок 5), что может свидетельствовать о связывании присутствующей в системе воды с образованием этtringита и CSH. При этом ключевыми факторами, которые определяют преобладающие механизмы активации и блокировки шлака, являются рН ФАВ и соотношение компонентов в системе. Так, 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 большого количества 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.

При снижении доли цемента в системе с 7 до  $\approx 3,5$  %, вносящего собственный вклад в упрочнение камня и являющегося щелочным активатором, вне зависимости от содержания ФАВ, наблюдается снижение прочности. В данном случае, вероятнее всего, количество ПЦ еще недостаточно для эффективной щелочной активации ДГШ, но при этом новообразования цементного камня формируются на поверхности частиц шлака, являющихся наиболее представленной кристаллизационной подложкой, и блокируют доступ воды к нему. Увеличение содержания ФАВ в меньшей степени, но также отрицательно сказывается на показателях прочности. Это может быть объяснено превалированием уменьшения активной поверхности шлака при снижении его доли над активирующим действием ФАВ. При этом тенденция к снижению прочности более ярко выражена при использовании ФАВ<sub>б</sub>, что объясняется его меньшими рН и вкладом в процессы активации ДГШ.

При отсутствии ПЦ в системе, в случае использования ФАВ<sub>б</sub>, структурообразование и твердение системы протекает преимущественно через механизм сульфатной активации ДГШ. Растворение шлака под действием ионов  $SO_4^{2-}$  протекает менее интенсивно, что обуславливает более медленный и плавный набор прочности и её меньшие конечные показатели в рассмотренном временном интервале.

В случае использования ФАВ<sub>к</sub> ввиду более высокого рН преобладающим, вероятно, сохраняется щелочной механизм активации. Отсутствие ПЦ в системе, с одной стороны, негативно сказывается на ранней прочности, но в то же время исключается один из факторов блокирования поверхности шлака. Кроме того, возрастает относительное количество ДГШ, что снижает степень торможения твердения системы и обеспечивает наибольшую прочность в поздние сроки (90 сут).

Анализ полученных результатов также позволил сделать вывод, что в ряду 600, 800 и 1000 °С, наиболее рациональным, с позиции энергетических затрат и физико-механических свойств СШВ, является получение ФАВ обжигом при температуре 800 °С. Это обеспечивает уплотнение поверхности частиц фосфоангидрита, необходимое для снижения их водопотребности без существенного уменьшения активности и роста затрат времени и энергии на помол.

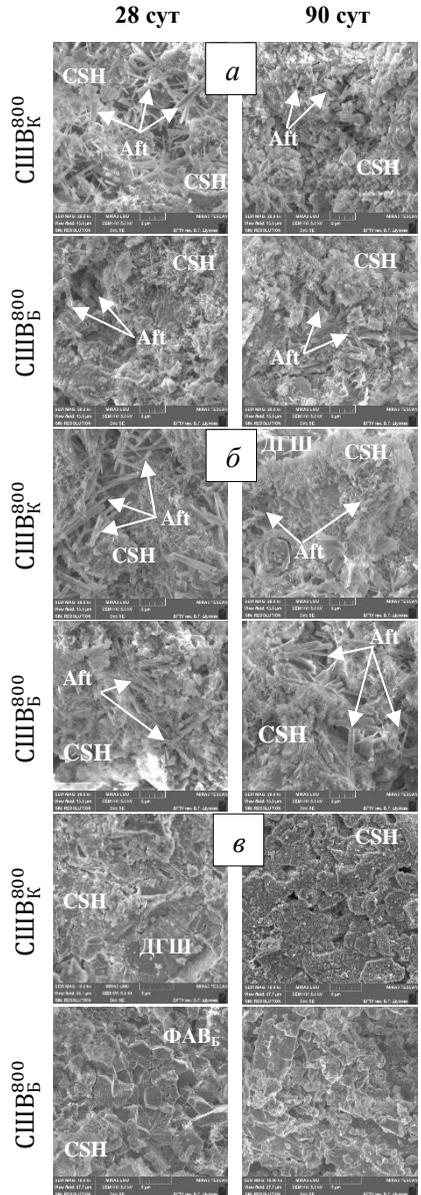


Исследование микроструктуры затвердевших СШВ, изготовленных с 20 %-м содержанием ФАВ<sup>800</sup>, показало, что к 90 сут, вне зависимости от состава вяжущих, наблюдается увеличение количества новообразований и закономерное увеличение плотности структуры. Вяжущие с максимальным содержанием цемента отличаются большим содержанием этtringита и гидросиликатов кальция (рисунок 6, а). Снижение содержания цемента в составе вяжущих замедляет про-

цессы структурообразования и способствует формированию менее плотной кристаллической структуры (рисунок 6, б).

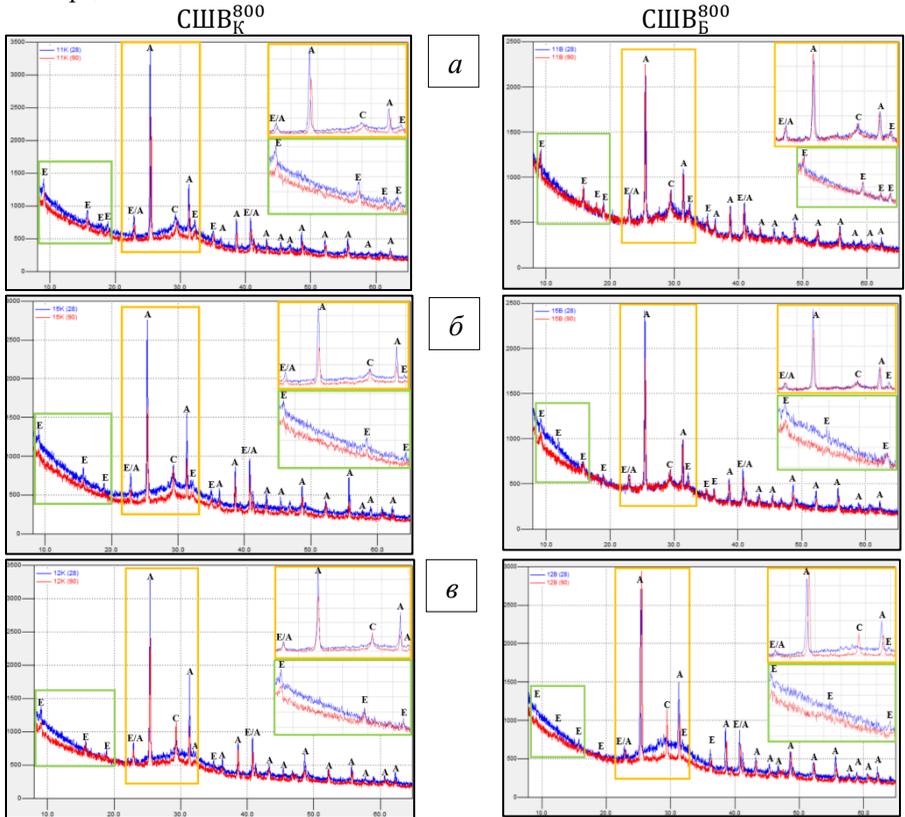
Максимальные различия в морфологии новообразований наблюдаются у бесцементных вяжущих (рисунок 6, в). Так, в возрасте 28 сут камень СШВ<sub>Б</sub> в основном представлен волокнистыми СШН, тонким слоем покрывающими поверхность зерен ДГШ, также просматриваются частицы ФАВ, к 90 сут наблюдается незначительное уплотнение системы и обрастание поверхности шлака новообразованиями. В то же время микроструктура бесцементных СШВ<sub>К</sub> характеризуется большим количеством новообразований в возрасте 28 сут, плотность которых существенно увеличивается со временем и к 90 сут происходит формирование плотной матрицы, состоящей из капсулированных наноразмерных СШН и этtringита.

Также необходимо отметить, что внутренняя часть образцов данных вяжущих отличалась более темным цветом с синевато-зеленоватым оттенком, что нередко наблюдается у шлакосодержащих композитов. Ряд исследователей связывают данное явление с присутствием сульфидов железа в шлаке, разлагающихся при гидратации с образованием, в том числе сульфатов железа, которые в случае формирования плотной трудно проницаемой для кислорода матрицы не окисляются, придавая затвердевшему камню синевато-зеленоватый оттенок. При этом поверхностный слой образцов данных вяжущих имел песочно-серый цвет и отличался менее плотной системой новообразований, представленной, в том числе кристаллами карбоната кальция.



**Рисунок 6** – Морфология новообразований СШВ с 20%-м содержанием ФАВ<sup>800</sup> (% от ДГШ), в зависимости от времени твердения и содержания ПЦ: а – 7 %; б – 3,5 %; в – 0 % от ДГШ

На рентгенограммах СШВ (рисунок 7) были идентифицированы пики, отвечающие трем основным фазам: ангидрит, этtringит и кальцит. Сопоставление рентгенограмм вяжущих в возрасте 28 и 90 сут показало, что, в основном, наблюдается снижение интенсивности пиков  $\text{CaSO}_4$ , что является дополнительным подтверждением участия ФАВ в процессах структурообразования и на более поздних сроках твердения.

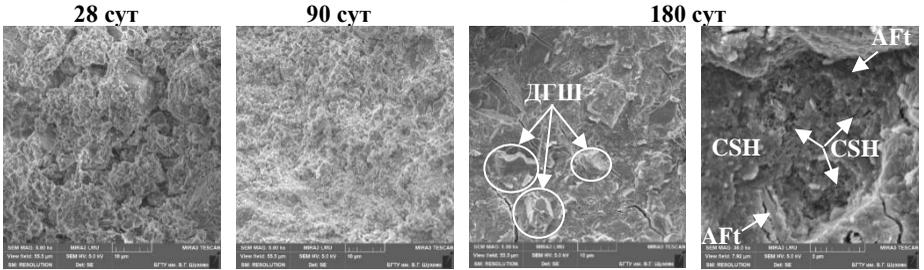


**Рисунок 7** – Рентгенограммы СШВ с 20%-м содержанием ФАВ<sup>800</sup> (% от ДГШ), в зависимости от времени твердения и содержания ПЦ (% от ДГШ):  
*а* – 7 %; *б* – 3,5 %; *в* – 0 %

Было установлено, что интенсивность пиков этtringита практически не меняется с течением времени, но зависит от вида ФАВ и количества ПЦ. При этом интенсивность пика кальцита увеличивается с течением времени и тем сильнее, чем меньше рН системы, зависящего от содержания ПЦ и вида ФАВ.

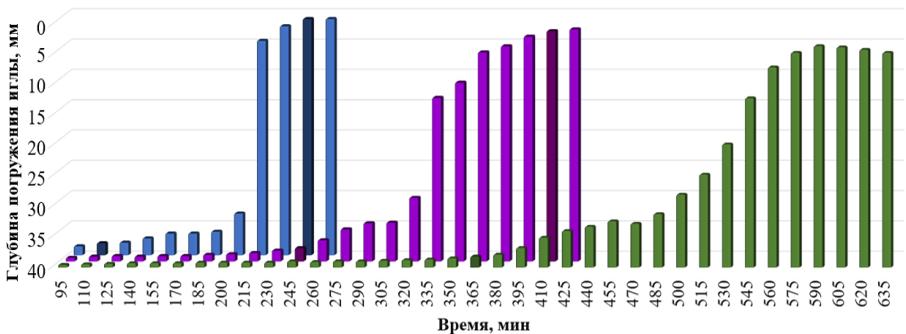
Исходя из того, что отсутствие цемента в ранее рассмотренных бесцементных СШВ<sub>К</sub> не приводило к снижению прочности (рисунок 4, *а*), был проведен дополнительный эксперимент по изучению влияния избыточного содержания ФАВ<sub>К</sub><sup>800</sup> (25...50 % от ДГШ) на прочность. Было установлено, что увеличение содержания

ФАВ до 40 % в составе сульфатно-шлаковых вяжущих не оказывает негативного влияния на прочность. Анализ микроструктуры избыточно-сульфатного вяжущего с 40%-м содержанием ФАВ<sup>800</sup> (ИСШВ<sub>К</sub><sup>40</sup>) показал, что с течением времени происходит нарастание плотности структуры и к 180 сут она представлена плотно упакованной системой капсулированных наноразмерных CSH с небольшим количеством тонковолокнистых CSH и призматических кристаллов этtringита (рисунок 8), а также плотно интегрированными в нее зернами ДГШ.



**Рисунок 8** – Морфология новообразований ИСШВ<sub>К</sub><sup>40</sup> в зависимости от времени

Для проведения дальнейших исследований было выбрано 3 вида наиболее рациональных вяжущих: СШВ<sub>Б</sub><sup>15/7</sup> и СШВ<sub>К</sub><sup>15/7</sup> с 15%-м содержанием ФАВ<sup>800</sup> и 7%-м содержанием ПЦ от ДГШ и ИСШВ<sub>К</sub><sup>40</sup>. Для них были определены нормальная густота, сроки схватывания (рисунок 9) и активность на образцах-балочках (40×40×160 мм) (таблица 2). Хранение образцов осуществлялось в камере нормального твердения (к.н.т), а также на водяной бане (в.б.) при температуре 40 °С (имитация условий в подземных выработках), обеспечивающей повышение активности бесцементных вяжущих и практически не отражающееся на активности вяжущих, содержащих цемент.



**Рисунок 9** – Изменение величины погружения иглы автоматического прибора

Вика Е044N Vicatronic при определении сроков схватывания:

■ СШВ<sub>Б</sub><sup>15/7</sup>, НГ=24,5 % ■ СШВ<sub>К</sub><sup>15/7</sup> НГ=26 % ■ ИСШВ<sub>К</sub><sup>40</sup> НГ=24,5 %

**Таблица 2** – Физико-механические характеристики раствора нормальной консистенции в возрасте 28 сут

Вид вяжущего	В/Вяз.	Расплав конуса, мм	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>		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 <sub>Б</sub> <sup>15/7</sup>	0,35	114	2244	2286	4,8	4,4	26,8	25,6		
СШВ <sub>К</sub> <sup>15/7</sup>	0,35	107	2251	2269	4,9	4,3	24,3	26,0		
ИСШВ <sub>К</sub> <sup>40</sup>	0,33	112	2273	2366	5,3	6,0	33,5	43,5		

На основе указанных вяжущих были разработаны составы и исследованы свойства закладочных смесей при соотношении вяжущее:заполнитель 1:2 с тремя вариантами заполнителя: КП, ДГШ и КП+ДГШ (1:1) (таблица 3).

**Таблица 3** – Свойства и физико-механические характеристики закладочных смесей

Вид вяжущего	Вид заполнителя	В/Вяз	Характеристики смеси			Условия твердения	Характеристики затвердевших закладочных смесей								
			Расплав по Суттарду, мм	Предельное напряжение сдвига, Па	Водоотделение, %		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>			Предел прочности при сжатии, МПа			Усадка, мм/м		
							в зависимости от времени твердения, сут.								
			7	28	90		7	28	90	7	28	90			
СШВ <sub>Б</sub> <sup>15/7</sup>	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
						в.б.	2041	2045	2065	9,90	16,35	19,32	-0,09	0,10	0,11
	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
						в.б.	1882	1900	1927	5,83	9,58	14,89	0,20	0,19	0,19
	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
						в.б.	1726	1773	1751	3,60	7,51	8,71	-0,04	0,12	0,25
СШВ <sub>К</sub> <sup>15/7</sup>	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
						в.б.	1860	2058	2005	7,24	13,98	18,73	-0,21	0,03	0,10
	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
						в.б.	1819	2024	1997	5,91	7,83	8,39	0,02	0,08	0,07
	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
						в.б.	1696	1817	1803	3,75	6,35	7,62	-0,13	0,03	0,05
ИСШВ <sub>К</sub> <sup>40</sup>	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
						в.б.	1976	2045	2075	7,33	18,81	25,10	0,03	0,35	0,34
	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
						в.б.	1874	1841	1890	2,08	1,27	2,26	0,19	0,30	0,31
	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
						в.б.	1646	1621	1655	0,31	1,09	1,82	0,13	0,02	0,19



Предложена принципиальная технологическая схема производства СШВ с использованием ФАВ и закладочных смесей на их основе, мало отличающаяся от традиционных схем, что минимизирует затраты на ее организацию на базе существующих производств (рисунок 11).

Показано, что изготовление СШВ с использованием ФАВ и закладочных смесей на их основе будет обеспечивать 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, высвобождения площадей, снижения экологической нагрузки, а также существенного уменьшения объемов выброса  $\text{CO}_2$  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  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , что обеспечивает уплотнение поверхности частиц ФАВ, необходимое для минимизации водопотребности, без существенного снижения активности и размолосопособности. Снижение температуры получения ФАВ до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ведёт к повышению водопотребности за счёт более рыхлой и пористой поверхности частиц, а повышение до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  – ухудшает размолосопособность 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  $^\circ\text{C}$ .

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  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , взаимодействующих с избытком  $\text{SO}_4^{2-}$ , 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 СШН 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-шла-

ковых 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 НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

### *В отечественных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ*

1. **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 (**К1, RSCI**)

2. **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 (**К1, RSCI**)

3. **Алфимова, Н.И.** Суперсульфатированные цементы: обзорный анализ особенностей свойств, сырья, перспектив производства и применения / Н.И. Алфимова, **К.М. Левицкая**, М.Ю. Елистраткин, И.Ю. Бухтияров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2024. – №7. – С. 8–24. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-8-24 (**К1**)

### *В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science*

4. **Levickaya, K.** The Use of Phosphogypsum as a Source of Raw Materials for Gypsum-Based Materials / K. Levickaya, N. Alfimova, I. Nikulin, N. Kozhukhova, A. Buryanov // Resources. – 2024. – Vol. 13. – 69. DOI:10.3390/resources13050069 (**К1, Scopus Q1, WoS Q2**)

5. **Alfimova, I.** Effect of phosphogypsum origin and calcination temperature on characteristics of supersulfated cements / N. Alfimova, **K. Levickaya**, I. Nikulin, M. Elistratkin, N. Kozhukhova, N. Anosov // Journal of Composites Science. – 2025. – Vol. 025 (9). – 146. – DOI:10.3390/jcs9040146 (**К1, Scopus Q1, WoS Q2**)

### *В сборниках трудов конференций*

6. **Левицкая, К.М.** Суперсульфатированный цемент – перспективный материал на основе техногенного сырья / К.М. Левицкая, И.Ю. Бухтияров // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова : сборник докл., Белгород, 20–21 мая 2024 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2024. – С. 73–76.

7. **Левицкая, К.М.** Фосфогипс как сырье для производства вяжущих / К.М. Левицкая, Н.И. Алфимова, И.Ю. Бухтияров // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство : материалы XX Всероссий. науч.-прак. конф. с межд. участием, Старый Оскол, 21 декабря 2023 года. –

Старый Оскол: Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", 2024. – С. 455–460.

8. **Левицкая, К.М.** Влияние способа получения на свойства ангидритовых вяжущих из фосфогипса / К.М. Левицкая // Инженерное дело на Дальнем Востоке России : материалы VIII Всерос. науч.-пр. конф., Владивосток, 07–12 авг. 2023 года / ДФУ. – Владивосток, 2023. – С. 115–119.

9. **Левицкая, К.М.** Анализ подходов к переработке гипсосодержащих отходов / К.М. Левицкая // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: материалы XIX Всерос. науч.-практ. конф. с межд. участием, Старый Оскол, 07 декабря 2022 года. – Старый Оскол: Старооскольский технологический институт (филиал) ФГАОУВ ПО "Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", 2023. – С. 545–550.

10. **Левицкая, К.М.** Направления использования фосфогипса в строительном материаловедении / К.М. Левицкая // Межд. науч.-техн. конф. мол. уч. БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова : сборник докладов, Белгород, 16–17 мая 2023 года. Ч. 4. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 99–104.

11. **Левицкая, К.М.** Влияние генезиса гипсосодержащего сырья на морфологию новообразований гипсового камня / К.М. Левицкая, С.Ю. Пириева, Н.И. Алфимова // Перспективные межотраслевые исследования как основа развития современной науки: сборник статей межд. науч. конф. (Воркута, Февраль 2023). – СПб.: МИПИ им. Ломоносова, 2023. – С. 29–31. (URL: [https://disk.yandex.ru/d/\\_3moWS63Ztg3PA](https://disk.yandex.ru/d/_3moWS63Ztg3PA))

**ЛЕВИЦКАЯ КСЕНИЯ МИХАЙЛОВНА**

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

2.1.5 Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Подписано в печать 29.04.25. Формат 60x84/02.  
Усл. печ. л. 1,3. Тираж 120 экз. Заказ №54

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете  
им. В.Г. Шухова.  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.