

УДК 691.335

**СИНТЕЗ ФОСФОГИПСОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
С АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ НАНОСФЕРОЙ**

*В.Б. Петропавловская, К.А. Козлова,
К.С. Петропавловский, Т.Б. Новиченкова
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Петропавловская В.Б., Козлова К.А.,
Петропавловский К.С., Новиченкова Т.Б., 2024

Аннотация. В статье рассмотрены перспективы использования фосфогипса, побочного продукта производства фосфорных удобрений, для создания гипсовых вяжущих и строительных материалов. Исследовано влияние алюмосиликатной наносферы на физико-механические свойства материалов. Установлено, что оптимальное содержание алюмосиликатных добавок в композиции приводит к увеличению прочности материала и снижению его средней плотности. Результаты исследования могут быть использованы при разработке новых материалов с улучшенными техническими характеристиками в целях последующего их применения в строительстве и других отраслях. Подчеркнута значимость использования фосфогипсовых отходов и алюмосиликатной наносферы при создании экологически чистых и эффективных строительных материалов, а также важность утилизации промышленных отходов для повышения экономической эффективности производства.

Ключевые слова: фосфогипс, алюмосиликатный компонент, наносфера, переработка, прочность, плотность.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-3-36-42

ВВЕДЕНИЕ

В мире ежегодно добывается около 100 млн т гипсовой породы. Одновременно в качестве побочных продуктов производится около 150 млн т синтетического гипса, а из этого количества – больше 100 млн т химического (в первую очередь фосфогипса), а также около 35 млн т гипса в результате очистки дымовых газов от серы [10].

Гипсосодержащие отходы являются побочным продуктом различных промышленных предприятий. Из-за своих особенностей данное сырье по большей части складывается в отвалах и оказывает негативное воздействие на экологическую обстановку регионов [12]. Отходы, содержащие гипс, можно классифицировать в зависимости от примесей, присутствующих в них, а основной составляющей всегда выступает дигидрат сульфата кальция. Такие гипсосодержащие отходы, как фосфогипс и борогипс, годовой выход которых составляет более 20 млн т, используются для получения на их основе гипсовых вяжущих и строительных изделий (гипсовых блоков, стеновых перегородок) [7]. В рамках настоящей статьи рассмотрим самый популярный и первый по складированию материал – фосфогипс (ФГ).

Фосфогипс – это побочный продукт, образующийся при производстве фосфорных удобрений (фосфорной кислоты). Фосфогипс по минеральному составу представляет собой дигидрат сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), составляющий более 90 %, и может

позиционироваться как альтернатива природному гипсовому камню. Он содержит некоторые примеси, такие как водорастворимый фосфат (P_2O_5), водорастворимый фторид (F-) и оксид фосфора (P_2O_5), замещенный в кристаллической решетке гипса [2, 9].

Среди гипсосодержащих отходов ФГ занимает первое место по объему производства. Это обусловлено тем, что добыча и переработка фосфатов осуществляются во многих отраслях.

В настоящее время есть несколько методов производства гипсовых вяжущих из фосфогипса. Одним из них является обжиг фосфогипсовых отходов с добавлением алюмокремнеземистых материалов. Данный способ делает возможным применение фосфогипса в дорожном строительстве. Кроме того, существует способ получения гипсовых вяжущих из фосфополугидрата сульфата кальция с помощью дегидратнополугидратного метода [4, 14].

Имеется и еще один способ переработки фосфогипса – добыча из него коллективного оксида редкоземельных металлов (P_3M), разделение на отдельные оксиды и извлечение непосредственно металла. Все компоненты могут быть извлечены из ФГ с получением экологически чистой гашеной извести или безводного гипса [4, 5].

Перспективны технологии переработки ФГ без его предварительной очистки и с использованием примесей, выступающих активными компонентами строительных композиций. Для нейтрализации фосфогипсовых отходов наиболее эффективной добавкой является гашеная известь. В процессе нейтрализации фосфогипсовых отходов она связывает остатки ортофосфорной кислоты и соединений фтора в труднорастворимые соединения. При введении в фосфогипсовые композиции 2–3 % извести вредные примеси связываются и практически не могут оказывать вредное воздействие на окружающую среду и здоровье людей, что подтверждается санитарно-гигиеническими исследованиями [3, 6, 8].

Алюмосиликатная наносфера представляет собой легкую фракцию золы, которая образуется при высокотемпературном сжигании угля на факелах. Это сыпучий материал, состоящий из стеклокерамических полых частиц сферической формы диаметром до 0,1 мкм. Использование наносфер в качестве наполнителя обусловлено рядом преимуществ: высокая дисперсность способствует созданию однородных структур; в наличии такие важные характеристики, как низкая плотность, повышенная термостабильность и стойкость в агрессивных средах [1, 13].

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью поиска новых эффективных материалов с улучшенными техническими характеристиками в целях применения в строительстве, промышленности и других отраслях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для установления целесообразности применения алюмосиликатной наносферы совместно с фосфогипсовыми композициями были проведены физико-механические испытания, в частности испытания на определение прочности на изгиб и средней плотности.

В качестве основного компонента композиционного вяжущего был взят фосфогипсовый порошок (дигидрат сульфата кальция) с Воскресенского завода минеральных удобрений (рис. 1). Средняя плотность порошка фосфогипса-дигидрата – 950–1 000 кг/м³; дисперсность порошка фосфогипса-дигидрата, определенная по методу воздухопроницаемости, – 200–450 м²/кг.

Структурообразующей добавкой стало гипсовое вяжущее марки Г-5 А II (Нижегородская область), оно имеет водопотребность 60–65 %, по срокам схватывания отвечает требованиям ГОСТ 125 «Вяжущие гипсовые. Технические условия», является быстротвердеющим (начало схватывания – 5,5 мин, конец – 8,5 мин).

В качестве алюмосиликатной добавки в исследовании использовалась зола угольной электростанции (Московская область) с фракцией до 0,1 мкм (рис. 2). Структура алюмосиликатной добавки представлена стеклофазой.



Рис. 1. Фосфогипс



Рис. 2. Алюмосиликатная добавка

Исследуемые составы композиционного гипсового вяжущего оценивались по результатам испытаний образцов-балочек с размерами $40 \times 40 \times 160$ мм (рис. 3), изготовленных литьевым способом. Твердение образцов осуществлялось в воздушно-сухих условиях при температуре (22 ± 2) °С в течение 14 сут. Испытания физико-механических свойств – пределов прочности при изгибе – проводились согласно требованиям ГОСТ 23789-2018.



Рис. 3. Фосфогипсовые образцы

Первый этап исследования включал изучение влияния алюмосиликатной наносферы на прочность на изгиб фосфогипсовых образцов. Результаты представлены на рис. 4.

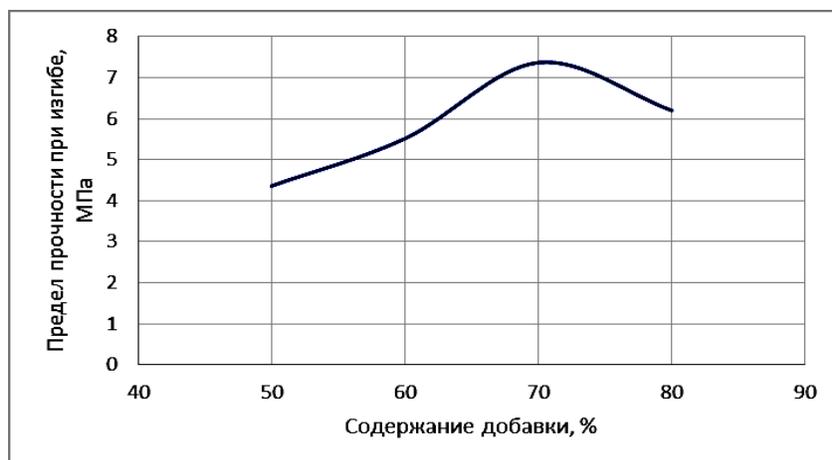


Рис. 4. Зависимость предела прочности при изгибе фосфогипсовых образцов от содержания алюмосиликатной добавки

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что в пределах от 50 до 70 % добавки происходит значительный рост прочности материала. Этот эффект обусловлен участием алюмосодержащего компонента в процессах формирования структуры гидросульфоалюминатов кальция. Он подтверждает выводы авторов работы [11] о том, что микро- и нанодисперсные наполнители в составе минеральных вяжущих посредством формирования наиболее плотных упаковок частиц и увеличения количества контактов способствуют повышению прочности получаемого камня.

Превышение оптимального содержания добавки более чем на 70 % приводит к обратному эффекту – падению прочности материала. Данный факт говорит о необходимости соблюдения приемлемых пропорций при добавлении алюмосиликатных компонентов для достижения желаемых свойств материала.

На втором этапе проводилось исследование влияния алюмосиликатной наносферы на среднюю плотность фосфогипсовых образцов. Результаты представлены на рис. 5.

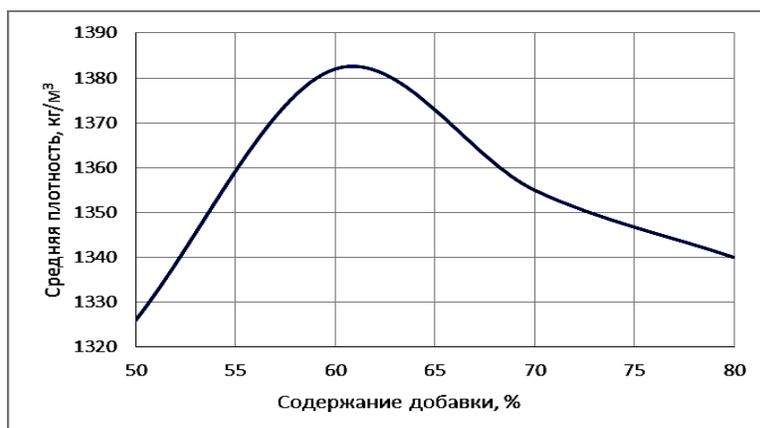


Рис. 5. Зависимость средней плотности фосфогипсовых образцов от содержания алюмосиликатной добавки

Изучение средней плотности фосфогипсового камня показало, что образцы с добавлением 50 % алюмосиликатного компонента имеют наименьшую среднюю плотность – 1 327 кг/м³. При добавлении 60 % данного компонента средняя плотность растет до 1 382 кг/м³ и достигает максимального значения. В ходе дальнейшего увеличения процентного содержания добавки плотность фосфогипсового камня уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе проведенных исследований было установлено, что введение оптимального количества алюмосиликатной наносферы положительно влияет на такие свойства, как прочность на изгиб и плотность.

Полученные данные могут быть использованы при разработке новых составов материалов с оптимальными свойствами для решения конкретных задач в строительстве и других областях. Утилизация фосфогипсовых отходов в качестве замены основной части гипсового вяжущего при производстве строительной продукции повышает экономическую эффективность. Исследования в данной области продолжаются.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-49-03004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miryuk O., Fediuk R., Amran M. Porous Fly Ash/Aluminosilicate Microspheres-Based Composites Containing Lightweight Granules Using Liquid Glass as Binder // *Polymers*. 2022. № 14 (17), P. 3461.
2. Rashad A.M. Phosphogypsum as a Construction Material // *Journal of Cleaner Production*. 2017. № 166. P. 732–743.
3. Абраменко А.А. Строительные материалы на основе фосфогипса // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология*. 2017. №. 1. С. 65–70.
4. Абраменко А.А., Буймарова Т.К., Соловьева Е.А. Энергоэффективная комплексная технология переработки фосфогипса // *Инновационные, информационные и коммуникационные технологии: Сборник трудов XV Международной научно-практической конференции*. М.: Ассоциация выпускников и сотрудников ВВИА им. проф. Жуковского, 2018. С. 618–621.
5. Бабаев М.Б., Келова М.Г. Комплексная переработка отходов фосфогипса. *Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов Международной научной конференции*. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2023. С. 108–184.
6. Булатов Б.Г. Особенности выбора наиболее рациональной технологии производства стеновых и перегородочных изделий на основе природного гипса и гипсосодержащих отходов в современных условиях // *Эксперт: теория и практика*. 2023. № 1 (20). С. 51–54.
7. Коннова Л.С. Использование промышленных отходов в технологии строительных материалов. Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. *Строительные технологии: Сборник статей*. Самара: СГАСУ, 2015. С. 87–91.

8. Левицкая К.М. Направление использования фосфогипса в строительном материаловедении. *Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова: Сборник докладов*. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2023. Ч. 4. С. 99–104.
9. Левицкая К.М., Алфимова Н.И., Бурьянов А.Ф. Использование сырья для производства однокомпонентных вяжущих // *Региональная архитектура и строительство*. 2024. № 1. С. 82–98.
10. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Новиченкова Т.Б., Бурьянов А.Ф., Полеонова Ю.Ю., Петропавловский К.С. Ресурсосберегающие безобжиговые гипсовые композиты // *Строительные материалы*. 2015. № 6. С. 79–81.
11. Петропавловская В.Б., Завадько М.Ю. Гипсовые дисперсно-армированные композиции с добавочным комплексом на основе техногенных отходов // *Эксперт: теория и практика*. 2023. № 1 (20). С. 106–110.
12. Пиреева С.Ю. Способы синтеза гипсовых вяжущих из гипсосодержащих отходов различных производств. *Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: Материалы конференции*. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021. С. 3128–3132.
13. Салиева М.Г. Некоторые аспекты использования золы гидроудаления в строительной индустрии // *Материаловедение*. 2019. № 2 (30). С. 101–103.
14. Яглов В.Н., Меженцев А.А., Бурак Г.А., Способы переработки фосфогипса. *Инновационное развитие регионов: потенциал науки и современного образования: Материалы V Национальной научно-практической конференции с международным участием, приуроченной ко Дню российской науки*. Астрахань: ГАОУ АО ВО, 2022. Т. 5. С. 72–75.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ Виктория Борисовна – доктор технических наук, профессор кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: victoriapetrov@gmail.com

КОЗЛОВА Кристина Андреевна – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kozlova.kristina2017@yandex.ru

ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ Кирилл Сергеевич – кандидат технических наук, научный сотрудник Института нано- и биотехнологий, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kspetrovavlovsky@gmail.com

НОВИЧЕНКОВА Татьяна Борисовна – кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tanovi.69@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Петропавловская В.Б., Козлова К.А., Петропавловский К.С., Новиченкова Т.Б. Синтез фосфогипсовых композиций с алюмосиликатной наносферой // *Вестник Тверского*

государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 3 (23). С. 36–42.

SYNTHESIS OF PHOSPHOGYPSUM COMPOSITIONS WITH ALUMINOSILICATE NANOSPHERE

*V.B. Petropavlovskaya, K.A. Kozlova,
K.S. Petropavlovskii, T.B. Novichenkova
Tver State Technical University (Tver)*

Abstract. The article considers the prospects of using phosphogypsum, a by-product of phosphorus fertilizers production, to create gypsum binders and building materials. The influence of aluminosilicate nanosphere on physical and mechanical properties of materials is investigated. It was found that the optimal content of aluminosilicate additives in the composition leads to an increase in the strength of the material and a decrease in its average density. The results of the study can be used in the development of new materials with improved technical characteristics for their subsequent application in construction and other industries. The significance of the use of phosphogypsum waste and aluminosilicate nanosphere in the creation of environmentally friendly and efficient building materials is emphasized, as well as the importance of industrial waste utilization to improve the economic efficiency of production.

Keywords: phosphogypsum, aluminosilicate component, nanosphere, processing, strength, density.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

PETROPAVLOVSKAYA Viktoriya Borisovna – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: victoriapetrop@gmail.com

KOZLOVA Kristina Andreevna – Master's Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: kozlova.kristina2017@yandex.ru

PETROPAVLOVSKII Kirill Sergeevich – Candidate of Technical Sciences, Researcher of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: kspetropavlovsky@gmail.com

NOVICHENKOVA Tatiana Borisovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: tanovi.69@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Petropavlovskaya V.B., Kozlova K.A., Petropavlovskii K.S., Novichenkova T.B. Synthesis of phosphogypsum compositions with aluminosilicate nanosphere // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 3 (23), pp. 36–42.