

На правах рукописи



ИГЛЕНКОВА МАРИЯ ГЕННАДЬЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского» на кафедре физической химии

- Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор
Решетов Вячеслав Александрович
- Официальные оппоненты:** **Панова Лидия Григорьевна**
доктор химических наук, профессор,
Энгельсский технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный технический университет
имени Ю.А. Гагарина» (г. Энгельс), профессор
кафедры химической технологии
- Никифоров Игорь Александрович**
кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского» (г.
Саратов), доцент кафедры нефтехимии и
техногенной безопасности
- Ведущая организация:** **ФБУ «ГосНИИ Экологии Нижнего
Поволжья» (г. Саратов)**

Защита состоится «30» мая 2013 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 при Саратовском государственном университете по адресу: 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус I, Институт химии.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (410601, Саратов, ул. Университетская, 42).

Автореферат разослан «30» апреля 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Т.Ю. Русанова

Актуальность работы. Разработка новых научных и технических подходов комплексной утилизации техногенного сырья является актуальной задачей для решения серьезных экономических, экологических и социальных проблем регионов РФ. Всего на территории страны в отвалах и хранилищах накоплено более 80 млрд. т. твердых отходов, в том числе токсичных и канцерогенных 1,6 млрд.т.

Фосфогипс является многотоннажным отходом, образующийся как побочный продукт переработки фосфорсодержащего сырья в фосфорную кислоту по технологии сернокислотного разложения. Накопленные запасы фосфогипса в отвалах предприятий страны огромны и по оценкам экспертов составляют около 140 млн. т. с ежегодным увеличением на 14 млн.т.

На сегодня проблема переработки фосфогипса в России не решена. Степень его переработки составляет около 2-4 % в год, в то время как в Германии, Бельгии, Японии около 100 %. Главной проблемой, которая тормозит в России развитие переработки фосфогипса, с точки зрения автора, является недостаточная разработанность физико-химической методологии получения сверхпрочных, водо- и морозостойких композиционных материалов (КМ) на основе фосфогипса.

Целью работы являлось установление физико-химических закономерностей процессов и оптимальных параметров создания высокопрочных композиционных материалов на основе фосфогипса, физико-химических аспектов экологии переработки и хранения фосфогипса.

Для достижения поставленной цели автором решались **следующие задачи:**

1. Выявление физико-химических закономерностей получения сверхпрочных композитов на основе фосфогипса.
2. Расчет термодинамических величин процесса формирования КМ.
3. Исследование термохимических закономерностей получения композитов.
4. Детальное исследование фазового состава КМ.
5. Изучение влияния гранулометрического состава на свойства КМ.
6. Проработка физико-химических аспектов экологии производства сверхпрочного КМ на основе фосфогипса.
7. Подбор оптимальных условий для получения композиционных материалов с наилучшими эксплуатационными свойствами (температура термообработки, давление прессования, химические добавки, методика нейтрализации фосфогипса, способ хранения КМ).
8. Разработка исходных данных для производства розового композиционного кирпича и облицовочной плитки.

Научная новизна работы:

1. Термодинамическими расчетами подтверждено, что при температуре обработки 1000 °С образуется фаза α -CaSO₄. Высокопрочные композиционные материалы синтезируются по химической реакции взаимодействия растворимого ангидрита с водой при комнатной температуре: α -CaSO₄+2H₂O_(ж)→ CaSO₄·2H₂O.

2. Термохимическими исследованиями показано, что композиты из фосфогипса, обладающие высокими прочностными характеристиками, формируются с сильным, продолжительным по времени экзотермическим эффектом.

3. Показано, что композиционные материалы из фосфогипса, термообработанного при 1000 °С, состоят из кристаллических фаз растворимого ангидрита (α -CaSO₄), оксида кальция (CaO) и твердого раствора (CaSO₄+SrSO₄).

4. Доказано, что вторичная структура композитов состоит из полидисперсных частиц ангидрита с размерами от 1 до 100 мкм. При нейтрализации кальцитом распределение частиц имеет три максимума (2, 10, 25 мкм), при нейтрализации известью - один размытый максимум в интервале от 1 до 100 мкм.

5. Установлены главные физико-химические параметры, позволяющие получить композиционные материалы на основе фосфогипса с прочностью при сжатии, превышающей 45 МПа.

6. Установлено, что композиционные материалы на основе фосфогипса с предельно высокими физико-механическими показателями получены при использовании ультрадисперсных добавок Si, SiC, SiO₂, с малой дозировкой (до 0,5 % масс.), что обусловлено высокой удельной поверхностью добавок (соответственно 9,3; 20,2; 380 м²/г) и их химической природой.

7. Изучен вопрос обезвреживания свежепроизведенного фосфогипса с переводом его в 5-й класс опасности, показана экологическая безопасность композиционных материалов, получаемых на основе обезвреженного и термообработанного фосфогипса.

Практическая значимость. Разработаны исходные данные для производства сверхпрочных (предел прочности при сжатии от 30 до 45 МПа) композиционных материалов на основе фосфогипса, хранившегося на полигонах временного хранения. Отработана методика сокращения времени пребывания композитов в литьевых формах с 23 до 0,5 час. На основе полученных композитов рекомендовано изготавливать облицовочные кирпичи и плитки розового цвета для строительства и оформления зданий для предприятий ООО «Балаковские минеральные удобрения» (г. Балаково), ООО МИП «Вектор-СГУ» (г. Саратов).

Проведенные исследования в области процесса нейтрализации фосфогипса позволили снизить класс опасности фосфогипса, отправляемого на хранение, с 4-го до 5-го.

Результаты исследования используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Физическая химия композиционных материалов» и «Физика наночастиц» для специалистов по направлению подготовки 020100 «Химия» в Институте химии Саратовского государственного университета.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Термодинамические расчеты показывают, что синтез прочных композиционных материалов происходит по реакции взаимодействия растворимого ангидрита с водой при комнатной температуре: $\alpha\text{-CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; образование фазы растворимого ангидрита становится термодинамически разрешенным при температуре термообработки превышающей 1193 К.

2. Термохимические закономерности формирования высокопрочных композитов на основе фосфогипса с продолжительным по времени экзотермическим эффектом.

3. Влияние физико-химических параметров (температура термообработки, давление прессования, химическая природа добавок и нейтрализующих агентов) на эксплуатационные характеристики получаемых композиционных материалов, на основе фосфогипса.

4. Результаты изучения влияния фазового состава и структуры фосфогипса, отожженного при температуре 25-1000 °С, на свойства получаемых композиционных материалов.

Достоверность и обоснованность научных положений, методических и практических рекомендаций, обобщенных результатов и выводов

подтверждаются экспериментальными данными, полученными с применением комплекса взаимодополняющих методов исследования термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового, лазерного дифракционного анализа, масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой и стандартных методов испытаний физико-механических и химических свойств. Статистическая обработка результатов эксперимента проводилась по стандартной методике.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, проведении экспериментальных исследований и анализе литературы по теме диссертации, обобщении полученных данных, в разработке научного подхода для понимания физико-химической природы процессов получения композиционных материалов, апробации основных положений.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи из рекомендованного ВАК перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, 8 работ в материалах Всероссийских и Международных симпозиумов и конференций.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях: XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Доклады международной конференции «Композит - 2010» (Саратов, 2010), II международная научно-практическая конференция «Проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды (экологические и правовые аспекты)» (Махачкала, 2011), 5-й Международный симпозиум "Химия и химическое образование" (Владивосток,

2011), 12-я Международная конференция - конкурс «Актуальные проблемы современной науки», посвященная 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова (Самара, 2012) Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева (Чебоксары, 2012), Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии (Саратов, 2010), Научные исследования студентов (Материалы итог. студ. науч. конф.) (Саратов, 2012).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 148 страницах, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы, приложений. Работа иллюстрирована 20 рисунками, 28 таблицами.

Работа выполнялась в Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского. В работе использовался фосфогипс производства ООО «Балаковские минеральные удобрения».

Автор выражает благодарность зав. кафедрой физической химии СГУ профессору, д.х.н. Казаринову И.А., зав. лаб., к.ф.-м.н. Жукову А.Г., ст. науч. сотр. Былинкиной Н.Н., ст. науч. сотр Кобловой О.Е., зав. стр. лаб. ООО «БСУ» Игленковой Т.Н., лаборанту Института Химии СГУ Родиной А.А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Обоснована актуальность и значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная и практическая значимость выполненной работы.

Глава 1. Анализ физико-химических основ создания композиционных материалов из фосфогипса с предельно высокими эксплуатационными показателями (обзор литературы)

Рассмотрен механизм твердения гипсовых вяжущих, проведен анализ процесса кондиционирования фосфогипса (обозначены нейтрализующие агенты, способы кондиционирования), показаны варианты низко- и высокообжиговых технологий переработки ФГ. Установлено, что перспективным является получение ангидритового цемента и эстрих-гипса, обозначены современные достижения в области научного прогнозирования эксплуатационных свойств КМ, в частности из ФГ. Установлено, что главными характеристическими функциями процессов получения КМ являются: изменения энтальпии, электрохимического потенциала, изобарного и изохорного потенциалов, полного потенциала и внутренней энергии, а в качестве физико-химических параметров: плотность, удельная теплоемкость, общая поверхность наполнителя и его поверхностное натяжение, физико-химическая активность наполнителя, наличие функциональных групп на поверхности матрицы.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Представлены главные объекты исследования: фосфогипс производства ООО «Балаковские минеральные удобрения»; добавки, выполняющие различные функции:

доломитовая пыль, известь, магнезит, оксид кальция, оксид магния, оксид бария, оксид стронция, высокопрочный гипс, белый портландцемент М400, сульфат натрия, ультрадисперсные добавки: аэросил, кремний, карборунд.

Дана характеристика основных методов исследования: термогравиметрический анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектрометрия, распределение пор по размерам частиц, лазерный микроспектральный анализ, электронная микроскопия, титриметрия, гравиметрия, определение физико-механических характеристик, методики получения кинетических кривых, расчета термодинамических величин, алгоритм биотестирования и расчета класса опасности отхода, статистической обработки результатов.

Глава 3. Физико-химические основы получения композиционных материалов на основе фосфогипса в интервале температур термообработки 25-700°C

Показано, что наиболее эффективно нейтрализация фосфогипса идет методом репульпации с последующим введением кондиционирующих добавок: СаО (негашеная известь), СаСО₃ (мел, кальцит). При этом установлено, что предпочтительность в выборе добавки определяется дальнейшей целью утилизации ФГ. Для целей получения гипсовых вяжущих предпочтительнее применять СаО. Для целей хранения на полигонах временного хранения - СаСО₃.

Исследование образцов фосфогипса, нейтрализованных СаО и СаСО₃ и термообработанных при температуре от 25° до 700 °С, показало, что зависимость предела прочности при сжатии от температуры имеет экстремальный характер с максимумом при температуре 180 °С. Пик максимума по пределу прочности при сжатии при использовании в качестве нейтрализующего агента СаО приходится на 4,2 МПа, для СаСО₃ – 2,5 МПа (рис. 1).

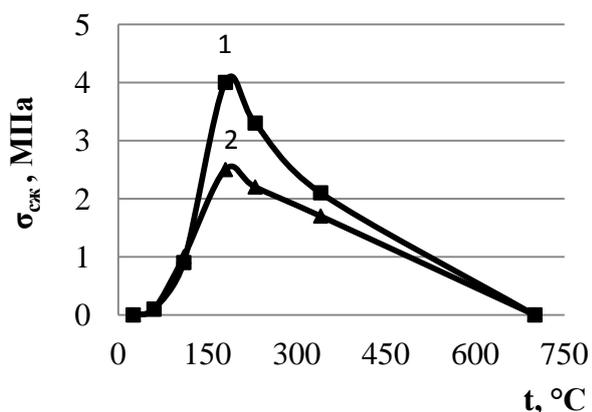


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии отвердевших образцов от температуры термообработки:
1-нейтрализованных известью;
2-кальцитом

Проведенный расчет термодинамических функций (ΔH , ΔG , $T\Delta S$) для основных химических процессов, возможных при термической обработке образца фосфогипса, а так же при взаимодействии полученных образцов с водой, показал, что отрицательные значения изобарного потенциала сигнализируют о термодинамической возможности проведения химических реакций и физико-химических процессов с

участием объекта исследований. Рассчитаны температуры начала течения возможных химических процессов.

Согласно представленным на рисунке 2 зависимостям изменения энергии Гиббса от температуры для процессов взаимодействия продуктов термообработки фосфогипса с водой видно, что ΔG^0_{298} по абсолютной величине увеличивается в ряду: $\beta\text{-CaSO}_4$, $\alpha\text{-CaSO}_4$, $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 . Таким образом, можно предположить, что образцы композиционных материалов с максимальными физико-механическими свойствами должны быть получены при наличии фазы $\beta\text{-CaSO}_4$, а также, содержащих фазу $\alpha\text{-CaSO}_4$. Образцы, которые в своем составе, будут содержать фазу CaSO_4 должны обладать самыми низкими эксплуатационными характеристиками в рассматриваемом ряду.

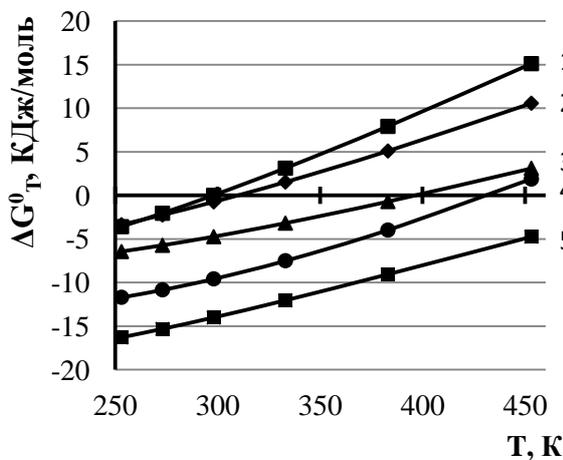


Рис. 2

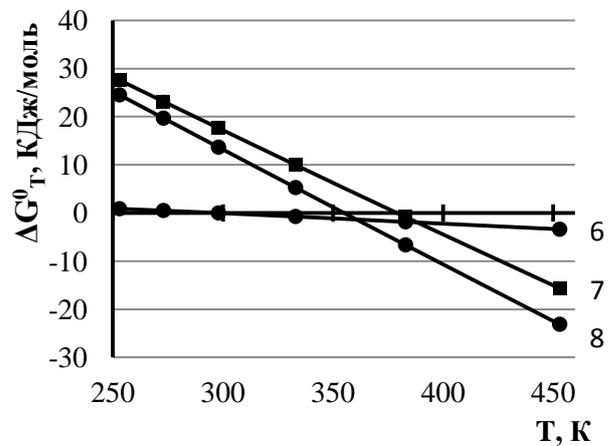


Рис. 3

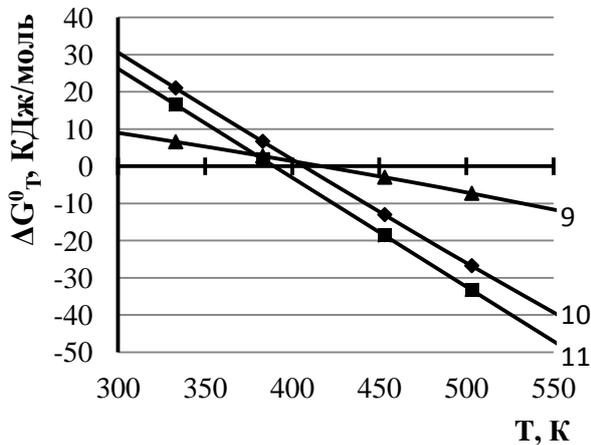


Рис. 4

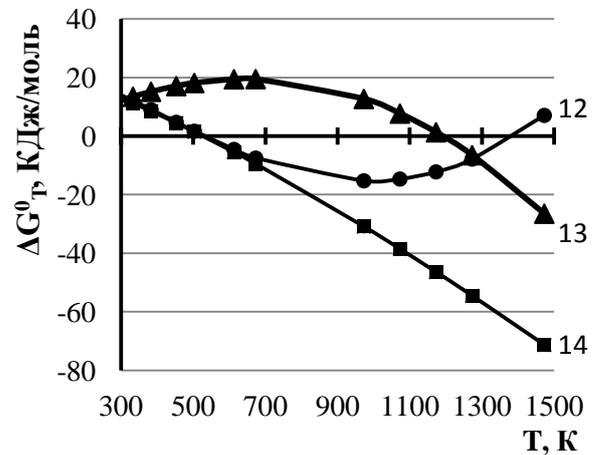
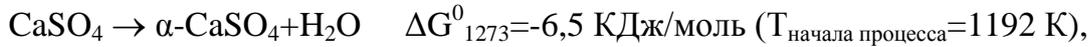


Рис. 5

Рис. 2-5. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для процессов:

- 1 - $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 - $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 3 - $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 - $\alpha\text{-CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 5 - $\beta\text{-CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 6 - $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
 7 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; 8 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
 9 - $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; 10 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
 11 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; 12 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
 13 - $\text{CaSO}_4 \rightarrow \alpha\text{-CaSO}_4$; 14 - $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$

Термодинамические расчеты показали, что получить фазу β -CaSO₄, только регулируя температуру, невозможно. Установлено, что при температуре выше 919 °С образуется фаза α -CaSO₄ (рис. 3-5). Таким образом, главным процессом, который определяет высокие эксплуатационные свойства образца фосфогипса, отожженного при температуре 1000 °С, является:



в результате, которого образуется фаза α -CaSO₄. При этом обнаружено, что при температуре 25 °С идет обратный процесс: переход растворимого ангидрита (α -CaSO₄) в нерастворимый (CaSO₄) (рис. 5, процесс 2). Данный процесс объясняет замеченную нами потерю прочности образцов, полученных из фосфогипса термообработкой при температуре 1000 °С, и которые хранились более 5 месяцев.

Исследование кинетического процесса получения композитов путем взаимодействия обработанных температурой образцов с водой показало, что данный процесс является экзотермическим для температур обработки 180 °С, 230 °С, 340 °С. Процесс взаимодействия исходного фосфогипса с водой не идет (рис. 6).

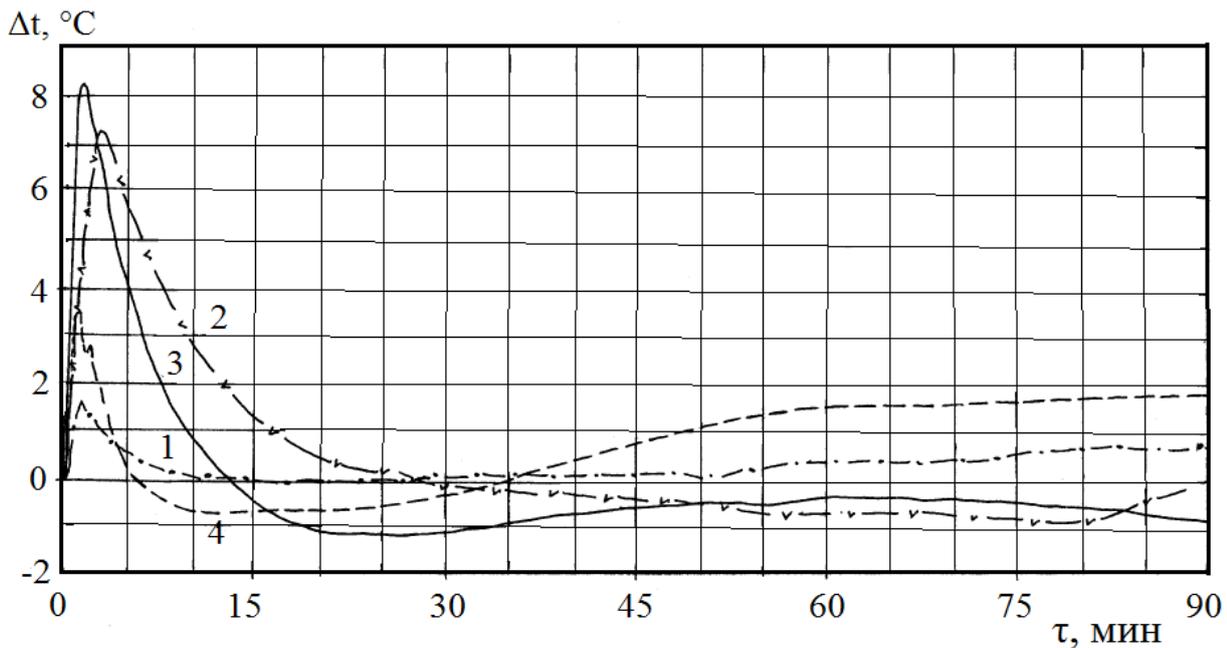


Рис. 6. Кинетические кривые образования гипсового камня из фосфогипса обработанного при температурах: 1 – 25 °С; 2 - 180 °С; 3 – 230 °С; 4- 340 °С

Наблюдаемый экзотермический эффект при температуре обработки 25 °С ($\tau=2$ мин, $\Delta t=1,5^\circ\text{C}$) связан с реакцией взаимодействия не прореагировавшего на стадии нейтрализации CaO с водой. Данный эффект наблюдается и при остальных температурах термообработки, но он наложен на основной экзотермический процесс.

Исследования гранулометрического состава образцов фосфогипса, обработанных при разной температуре показали, что гранулометрический состав зависит как от температуры термообработки, так и от использованного нейтрализующего агента. При этом была установлена антибатная зависимость

содержания фракции менее 1,04 мкм от прочности для образцов, обработанных в интервале температур 180-340 °С (рис. 7). Показано, что чем больше в образцах содержание мелкой фракции, тем выше их эксплуатационные характеристики.

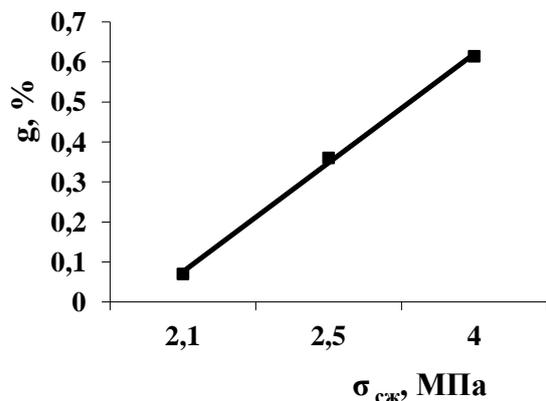


Рис. 7. Зависимость содержания фракции менее 1,04 мкм от предела прочности при сжатии образцов фосфогипса, нейтрализованных известью

Так как образец фосфогипса обработанный при температуре 180 °С имеет самые высокие эксплуатационные свойства из температурного интервала 25-340 °С, то эксперименты по изучению влияния природы химических добавок на физико-химические характеристики проводилось на этом образце. Установлено, что в ряду добавок: MgO, магнезит, доломит, CaO, SrO, BaO - CaO приводит к увеличению прочностных характеристик КМ, в то время, как добавки оксидов MgO, SrO, BaO приводят к их уменьшению. При этом магнезит и доломит не приводят к изменению прочности при сжатии, так как входящие в состав данных добавок CaO и MgO уравнивают влияние каждого компонента на прочность образцов.

Использование ультрадисперсных добавок (табл. 1): кремний, аэросил, карбид кремния в концентрациях от 0,05 до 0,5 % масс, привело к повышению предела прочности при сжатии с максимумами при содержании добавок в КМ 0,2 и 0,4% масс. по отношению к контрольному образцу. Наиболее высокие результаты получены для образца фосфогипса в условиях: $T_{обработ}$ =180 °С, нейтрализующий агент CaO, добавка SiO₂, количество 0,2 % масс., при этом $\sigma_{сж}$ составил 4,8 МПа.

Таблица 1

Результаты исследования влияния ультрадисперсных добавок на предел прочности при сжатии образцов фосфогипса, нейтрализованного CaO и обожженного при температуре 180 °С

Количество введенной добавки, %	Прочность, МПа		
	Кремний (Si)	Аэросил (SiO ₂)	Карборунд (SiC)
0	2,8	2,8	2,8
0,05	2,6	2,8	2,6
0,1	3,4	3,4	3,1
0,2	3,4	4,8	3,5
0,3	2,8	3,7	3,4
0,4	3,7	4,0	3,7
0,5	1,8	3,5	2,8

Глава 4. Физико-химические закономерности получения высокопрочных гипсовых вяжущих из фосфогипса, отожженного в диапазоне температур 700-1000 °С

В температурном интервале термообработки от 700 до 1000 °С установлено, что образец с наибольшей прочностью при сжатии (8 МПа через 28 суток нормального хранения), с минимальной водопотребностью (28 %) получен при использовании в качестве нейтрализующего агента СаО и температуры термообработки 1000 °С (табл. 2).

Начало процесса твердения (схватывания) полученных образцов характеризовались от 16 до 31 часов, конец от одних суток до двух, соответственно, при переходе от температуры термообработки от 1000 °С к 700 °С.

Таблица 2

Характеристики образцов фосфогипса, отожженных при 700, 800, 900, 1000 °С

Температура, °С	Водопотребность, %	Прочность при сжатии, МПа
700	50	0,6
800	53	0,6
900	32	0,9
1000	28	8,0

На основе рентгенофазового анализа было установлено, что образец фосфогипса, нейтрализованный СаО и отожженный при температуре 1000 °С, состоит из растворимого ангидрита (α -СаSO₄) в количестве 85-90%, оксида кальция (СаО) в количестве 10-15%.

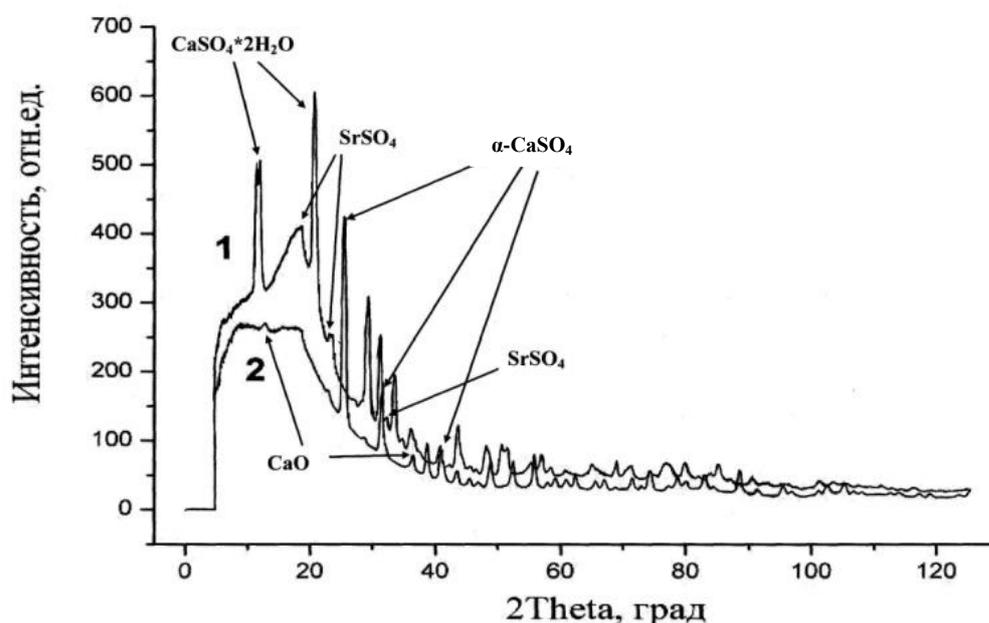


Рис. 8. Дифрактограмма порошка фосфогипса нейтрализованного СаО: 1 - без термообработки; 2 - термообработанного при 1000 °С

Для исходного фосфогипса на дифрактограммах обнаруживаются фазы гипса (СаSO₄·2Н₂О) в количестве 80-90%, целестина в количестве 5-10% и небольшого количества нерастворимого ангидрита (СаSO₄) - около 3%. При этом у образца фосфогипса, отожженного при температуре 1000 °С, наблюдается отсутствие пиков, соответствующих фазе целестина (SrSO₄) (рис. 8). Исчезновение пика целестина мы связываем с образованием твердого раствора состава: СаSO₄+SrSO₄.

ИК-спектроскопия показала полное отсутствие гидратной воды, наличие поглощения сульфат-, фосфат-, гидрофосфат-, дигидрофосфат-ионов в области 1096 см^{-1} и 666 см^{-1} .

Согласно данным электронной микроскопии установлено, что фосфогипс, нейтрализованный известью и отожженный при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеет полидисперсную структуру частиц ангидрита с размерами от 1 до 100 мкм (рис. 9).

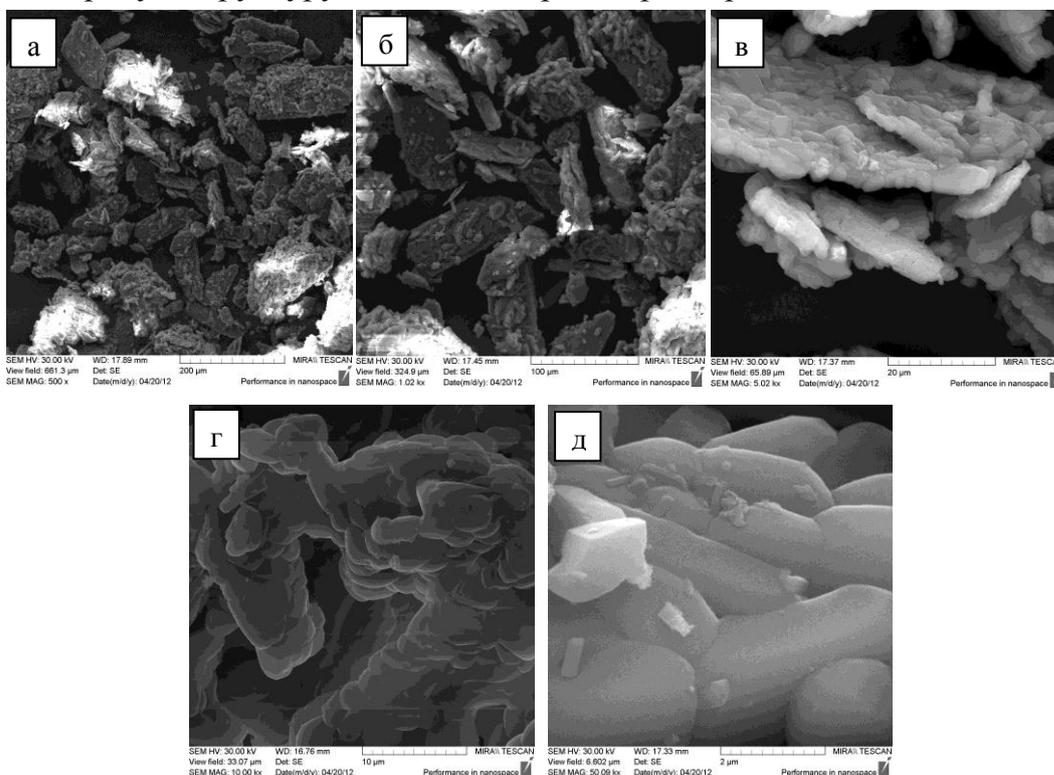


Рис. 9. Снимки фосфогипса отожженного при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) масштаб 1 см:200 мкм; б) масштаб 1 см:100 мкм; в) масштаб 1 см:20 мкм; г) масштаб 1 см:10 мкм; д) масштаб 1 см:2 мкм

Проведенные анализы гранулометрического состава показали, что зависимости распределения частиц по размерам имеют пикообразную форму с несколькими максимумами, что так же является доказательством наличия полидисперсной структуры (рис. 10).

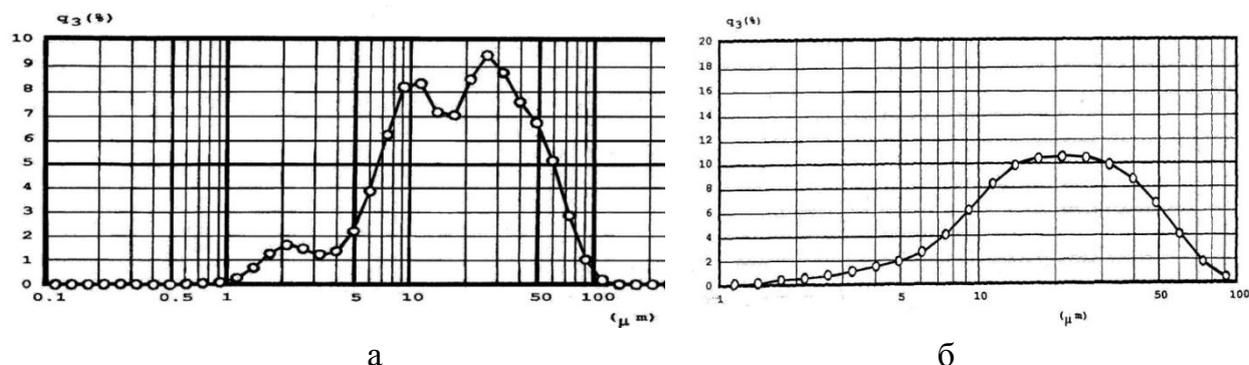


Рис. 10. Зависимость распределения частиц по размерам для образца фосфогипса, отожженного при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и нейтрализованного: а – CaCO_3 , б – CaO

Кинетические кривые процесса образования искусственного гипсового камня из фосфогипса, отожженного в интервале температур 700-1000 °С, показали, что кривые для температур обработки 700 °С, 800 °С, 900 °С имеют слабый экзотермический эффект (на уровне 1 °С), а для температуры обработки 1000 °С имеется сильный продолжительный эффект с разницей температур - 3 °С (рис. 11). Установленный экзотермический эффект связан с течением процесса: $\alpha\text{-CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

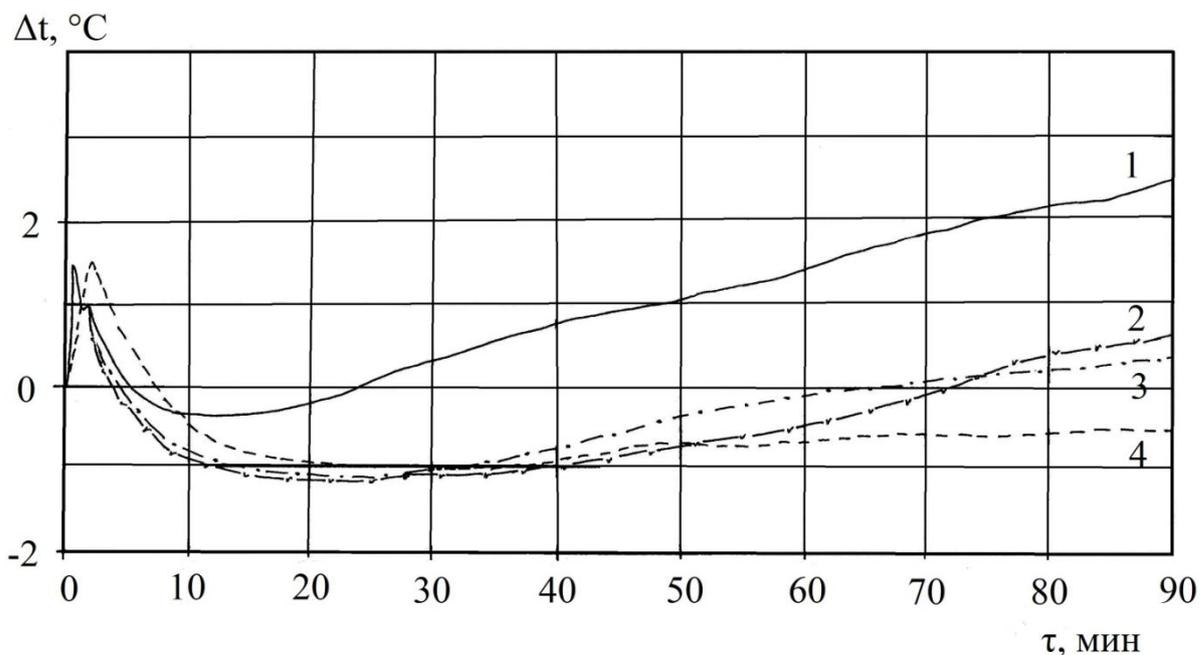


Рис. 11. Кинетические кривые образования гипсового камня из фосфогипса, обработанного при: 1 – 1000 °С; 2 – 900 °С; 3 – 700 °С; 4 – 800 °С

Присутствующие на кривых 1-4 пики в области $\tau=2-3$ мин мы связываем с реакцией взаимодействия CaO с водой. Провал в области $\tau=2-30$ мин связан с испарением воды из образца, при этом отмечается отсутствие в указанной области каких-либо экзотермических эффектов.

Из литературы известно, что воздействие внешнего давления прессования в момент формования изделий (прессование) положительно сказывается на конечных свойствах образцов. Нами установлено, что зависимость предела прочности при сжатии образцов фосфогипса, отожженных при температуре 1000 °С, от внешнего давления прессования имеет экстремальный характер с максимумом в области усилия от 40 до 55 МПа (рис. 12). При этом оптимальным является значение - 52,4 МПа. Для образца, нейтрализованного CaO , при таком давлении прессования получают образцы при нейтрализации CaO с прочностью до 30 МПа, при использовании CaCO_3 - 26 МПа и морозостойкостью свыше 35 циклов. Таким образом, применение внешнего давления прессование позволяет увеличить предел прочности при сжатии в 4 раза.

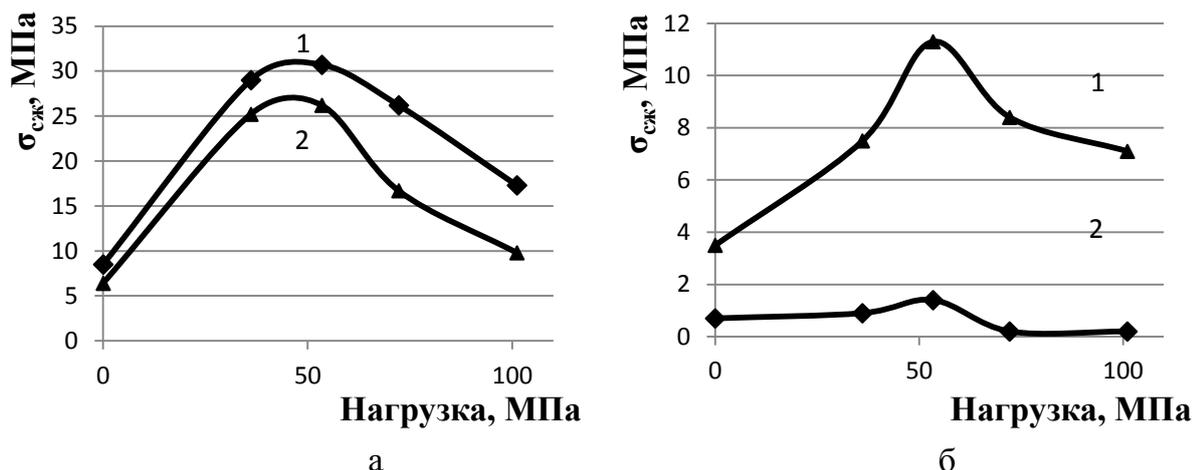


Рис. 12. Зависимость предела прочности при сжатии от величины внешней нагрузки для образца фосфогипса отожженного при температуре 1000 °С: а – при хранении в нормальных условиях; б – при хранении на открытом воздухе; 1 – нейтрализованный CaO, 2 – нейтрализованный CaCO₃

В экспериментах с добавками в качестве основного объекта исследований был выбран образец фосфогипса, нейтрализованный CaO и отожженный при температуре 1000 °С, за его высокие физико-механические характеристики. При этом подбор добавок осуществлялся для достижения двух целей: повышение прочности и снижение времени твердения образцов КМ.

В ряду добавок оксидов MgO, CaO, SrO, BaO лучше всего работает добавка оксида кальция, так она не приводит к снижению прочности, а для образцов нейтрализованных известью увеличивает ее на 30-40 % (табл. 3). Для образцов нейтрализованных мелом прочность не меняется. При этом время схватывания снижается на три часа (с 23 часов до 20 часов).

Таблица 3

Зависимость прочности при сжатии композитов на основе фосфогипса, отожженного при температуре 1000 °С, от типа и количества вводимых добавок в условиях применения
давления прессования

Вид добавки	Количество введенной добавки, %	Прочность, МПа	
		Нейтрализующий агент	
		известь	Мел
1 –	0	29,7	25,5
2 MgO	3	11,3	10,8
3 MgO	5	10,8	9,6
4 CaO	3	41,7	26,9
5 CaO	5	38,2	24,9
6 SrO	3	5,4	4,8
7 SrO	5	3,5	3,1
8 BaO	3	9,6	7,4
9 BaO	5	5,7	1,4

Добавка высокопрочного гипса увеличивает прочность при сжатии без применения процесса прессования от 24 до 133 % при введении от 10 до 20 % соответственно, и от 10 до 20 % при применении прессования (табл. 4). При этом отмечается снижение времени твердения образцов до 40 минут при введении высокопрочного гипса в количестве 20 %, что связано с образованием «каркаса» за счет быстрого твердения высокопрочного гипса.

Таблица 4

Результаты исследования влияния добавки высокопрочного гипса на прочность образцов на основе фосфогипса, нейтрализованного СаО и отожженного при температурах от 700 °С до 1000 °С

Количество введенного высокопрочного гипса в фосфогипс, %	Прочность, МПа			
	700 °С	800 °С	900 °С	1000 °С
Образцы, полученные с применением прессования				
0	1,6	0,8	0,8	30,7
10	6,4	5,2	7,6	33,7
15	7,1	5,9	8,2	35,1
20	7,5	6,4	9,3	37,7
100	44,2			
Образцы, полученные без применения прессования				
0	0,6	0,6	0,9	8,5
10	0,7	0,7	1,4	10,6
15	0,9	0,8	2,1	17,0
20	2,8	2,0	3,5	19,8
100	25,5			

Белый портландцемент М400 (белый цемент) при введении от 15 до 25 % совместно с Na_2SO_4 без прессования позволяет получить КМ с пределом прочности при сжатии в 2,5-4 раза превышающим контрольное измерение. Отмечено падение прочности при увеличении количества Na_2SO_4 , вводимого в образцы термообработанного ФГ (табл. 5).

Таблица 5

Влияние добавок белого портландцемента в совокупности с сульфатом натрия и оксидом кальция на прочность образцов фосфогипса, отожженных при температуре 1000°С сформированных без прессования

№	Количество введенной добавки, %			Прочность, МПа
	Белый цемент	Na_2SO_4	СаО	
1	2	3	4	5
1	0	0	0	8,5
2	0	1	0	8,5
3	15	1	0	19,7
4	25	1	0	33,6
5	0	2	0	2,2
6	15	2	0	11,5

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
7	25	2	0	8,1
8	0	0	5	1,0
9	15	0	5	13,0
10	25	0	5	15,9
11	0	0	10	0,7
12	15	0	10	1,2
13	25	0	10	2,4

Наиболее перспективными КМ на основе ФГ, полученные в рамках данной работы, являются материалы из фосфогипса, отожженного при температуре 1000 °С и нейтрализованные СаО (прессованные и не прессованные) при использовании ультрадисперсных добавок. Самые высокие эксплуатационные характеристики получены в условиях: $T_{\text{обработ}}=1000$ °С, нейтрализующий агент – СаО, давление прессования – 52,4 МПа, добавка – Si, количество 0,2 % масс. $\sigma_{\text{сж}}=47,8$ МПа; без применения давления прессования в тех же условиях - $\sigma_{\text{сж}}$ составило 21,4 МПа (табл. 6).

Таблица 6

Зависимость предела прочности образцов фосфогипса, нейтрализованных СаО и отожженных при температуре 1000 °С, от количества введенных ультрадисперсных добавок

Количество введенной добавки, %		Прочность, МПа		
		Кремний (Si)	Аэросил (SiO ₂)	Карборунд (SiC)
Прессованные образцы				
1	0	29,0		
2	0,05	36,5	40,3	41,3
3	0,1	41,1	42,9	43,7
4	0,2	47,8	26,5	36,0
7	0,5	43,4	33,7	48,1
Образцы непрессованные				
8	0	8,0		
9	0,05	12,0	12,0	12,0
10	0,1	12,1	14,5	12,3
11	0,2	21,4	12,9	7,7
12	0,5	9,7	10,7	10,0

Глава 5. Физико-химические аспекты экологии хранения и переработки фосфогипса

Показано, что с точки зрения радиологической безопасности, изделия из фосфогипса являются безопасными и пригодны для применения в строительстве жилых и общественных зданий (табл. 7).

Результаты дозиметрического испытания образцов фосфогипса

A_{Ra} , Бк/кг	A_{Th} , Бк/кг	A_K , Бк/кг	$A_{эфф}$, Бк/кг*
16,62	41,25	19,0	72,00
20,75	38,27	25,7	73,00
21,5	19,5	-	50,75

*Норма для материалов, предназначенных для строительства жилых и общественных помещений, составляет не более 370 Бк/кг

Расчетным способом установлено, что фосфогипс производства ООО «Балаковские минеральные удобрения» относится к четвертому классу опасности. Выявлено, что основными веществами, способствующими отнесению фосфогипса к четвертому классу опасности, являются: несвязанная фосфорная кислота ($K=60,2$); сульфат стронция ($K=4,63$); кремнефторид натрия (калия) ($K=9,28$). Показано, что нейтрализация приводит к снижению класса опасности фосфогипса с четвертого ($K=75,87$) до пятого ($K=6,385$).

Доказана эффективность карбоната кальция в качестве нейтрализующего агента, установлена зависимость pH нейтрализованного исходного фосфогипса от количества введенного нейтрализующего агента - $CaCO_3$ (рис. 13).

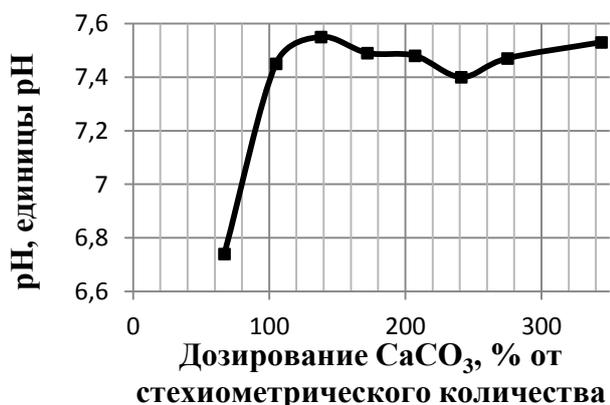


Рис. 13. Зависимость pH водной вытяжки фосфогипса, нейтрализованного $CaCO_3$, от процента дозирования

Выводы

1. Установлены физико-химические закономерности создания композиционных материалов на основе фосфогипса, термообработанного в широком интервале температур от 25 до 1000 °С при давлении прессования от 40 до 100 МПа с применением химических добавок на стадиях нейтрализации и формования.

2. Термодинамическими расчетами показано, что увеличение прочности образцов, отожженных при температуре 1000 °С, происходит за счет образования фазы $\alpha-CaSO_4$, а при 180 °С - $\beta-CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. Падение прочности для температур 230°, 340°, 700°, 800°, 900°С связано с возникновением и накоплением фазы нерастворимого ангидрита ($CaSO_4$).

3. Показано, что термохимические процессы получения высокопрочных композиционных материалов из продуктов отжига фосфогипса с водой идут с продолжительным по времени экзотермическим эффектом.

4. Рентгенофазовым анализом доказано, что в образцах, отожженных при температуре 1000 °С, содержатся фазы растворимого ангидрита α -CaSO₄ (85-90%) и извести CaO (10-15%). На дифрактограмме индивидуальная фаза целестина SrSO₄ не обнаруживается, что связано с образованием твердого раствора CaSO₄+SrSO₄. При термообработке при температуре 180 °С формируется фаза бассанита β -CaSO₄·0,5H₂O.

5. ИК - спектроскопическим анализом композитов, полученных при термообработке при температуре 1000 °С, показано наличие полос, относящихся к сульфат-, гидрофосфат- и фосфат- анионам (1096 см⁻¹ и 666 см⁻¹) и отсутствие полос кристаллизационной воды, иона OH⁻.

6. Методами электронной микроскопии и дифракционного когерентного электромагнитного излучения показано, что фосфогипс, отожженный при температуре 1000 °С, имеет полидисперсную структуру частиц растворимого ангидрита с размерами от 1 до 100 мкм. Установлена антибатная зависимость содержания фракции менее 1 мкм от температуры термообработки в диапазоне 180°-340 °С. Установлено, что увеличение содержания мелкой фракции (менее 1 мкм) приводит к повышению эксплуатационных характеристик.

7. Осуществлен выбор оптимальных физико-химических параметров, совокупность которых позволила получить высокопрочные композиты на основе фосфогипса: а) температура термообработки – 1000 °С; б) давление прессования – 52,4 МПа; в) химические добавки: негашеная известь - от 3 до 5%; высокопрочный гипс – от 15 до 20%; белый портландцемент – от 15 до 25% + сульфат натрия – 1%; ультрадисперсные добавки: кремний, карборунд, аэросил - от 0,05 до 0,5%; г) условия нейтрализации: водная суспензия; агенты - CaO для производства вяжущих продуктов и CaCO₃ для складирования на полигонах временного хранения; д) условия отверждения: влажное хранение (температура - 20±2 °С, влажность 95±5%), продолжительность - 28 суток.

8. Проработаны физико-химические аспекты экологии переработки и хранения фосфогипса. Показано, что обезвреживание фосфогипса с 4-го до 5-го класса происходит на стадии нейтрализации с участием химических добавок CaO и CaCO₃ посредством повышения рН конечного фосфогипса с 2 до 7 ед. рН и переводом водорастворимых форм фосфатов и фторидов в труднорастворимые соли (Ca₃(PO₄)₂, CaF₂, CaH(PO₄)₂, NaF, KF и т.д.).

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б. Изучение зависимостей предела прочности при сжатии от температуры термообработки, концентрации химических добавок и условий прессования композитов на основе фосфогипса // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Вып. 2., Т.56. С. 85-87.

2. Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б. Взаимосвязь физико-химических и эксплуатационных параметров композитов на основе фосфогипса // Изв. Саратовского университета. Новая серия, Сер.: Химия. Биология. Экология. 2012. Вып. 3., Т.12. С. 45-47.

3. Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б. Влияние первичной и вторичной структуры на физико-механические характеристики композитов на основе фосфогипса, отожженного при 1000 °С // Изв. Саратовского университета. Новая серия, Сер.: Химия. Биология. Экология. 2012. Вып. 3., Т.12. С. 42-45.

4. Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б., Кружалов А.В. Зависимость прочности фосфогипсовых вяжущих материалов от температуры термообработки и гранулометрического состава // Изв. Саратовского университета. Новая серия, Сер.: Химия. Биология. Экология. 2011. Вып. 2., Т.11. С. 60-63.

Статьи в сборниках, тезисы докладов

5. Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А. Физико-химические закономерности получения композитов на основе фосфогипса – многотоннажного отхода минеральных удобрений // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград: ВГТУ, 2011. Т.2. С. 321.

6. Игленкова М.Г. Применение карбоната кальция для нейтрализации фосфогипса с целью снижения класса опасности // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии / Саратов: СГУ, 2010. С.338-339.

7. Игленкова М.Г., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б., Казаринов И.А. Влияние физико-химических факторов на эксплуатационные свойства композитов из фосфогипса // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Доклады международной конференции «Композит - 2010». Саратов: СГУ, 2010. С. 433-436.

8. Игленкова М.Г., Родина А. А., Решетов В.А. Получение композиционных материалов на основе фосфогипса с использованием обожженного магнезита и доломита // Материалы II международной научно- практической конференции «Проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды (экологические и правовые аспекты). Махачкала, 2011. С. 385-387.

9. Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А. Влияние внешней нагрузки при формировании образцов фосфогипса обожженного при 1000°C на прочностные характеристики // 5-й Международный симпозиум "Химия и химическое образование". Владивосток: Дальневост. фед. унив, 2011. С. 226-228.

10. Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А. Влияние добавок на физико-химические характеристики композиционных материалов на основе фосфогипса // Труды 12-ой Международной конференции - конкурса «Актуальные проблемы современной науки», посвященная 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова. 8 - 12.02. 2012 г, Самара, Естественные науки. Часть 7. Физическая химия и термический анализ. Самара: СамГУ, 2012. С. 26-28.

11. Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А. Переработка фосфогипса в композиционные материалы высокой прочности // Современные проблемы химической науки и образования: сб. материалов Всерос. конф. с междунар. участием, посвящённой 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева: в 2 т. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та., 2012. С. 266-268.

12. Родина А.А., Игленкова М.Г. Разработка способов получения сверхпрочного композиционного материала на основе фосфогипса // Научные исследования студентов (Материалы итог. студ. науч. конф.). Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2012. С. 48-50.