

УДК 666.972.52

Обучающийся: Суворов А.С., магистрант

Научный руководитель: Естемесов З.А., руководитель

Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов, г.Алматы

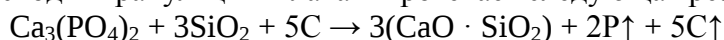
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ФОСФОРНОГО ШЛАКА

АННОТАЦИЯ

Приведены исследования вяжущего на основе гранулированного фосфорного шлака. Согласно исследованиям, вид и процентное содержание активизаторов оказывает значительное влияние на свойства гранулированного фосфорного шлака. СП в свою очередь оказывает двойное влияние на свойства итоговых образцов. Показаны особенности фазового состава фосфорного шлака и гидратированных образцов на его основе.

Ключевые слова: гранулированный фосфорный шлак, активизатор, суперпластификатор, рентгенофазовый анализ, гидросиликат кальция CSH (I).

Введение. Гранулированный фосфорный шлак является техногенным продуктом, получаемый при производстве фосфора способом взгонки в электротермических печах. При температуре в 1450 °С происходит слив огненно-жидкого расплава, состоящего из фосфорита, кварцевого песка (SiO₂) и углерода (C), в бассейн с водой, в результате происходит грануляция шлака и протекает следующая реакция:



В результате образуется гранулированный фосфорный шлак (далее ГФШ), который представляет собой легкий, поризованный отход с размерами зерен от 0,2-0,3 см.

В близи города Тараз (Жамбылская область, Казахстан) находится НДФЗ (Новоджамбульский фосфорный завод), который, благодаря богатейшему месторождению фосфоритов – 3CaO · P₂O₅ или Ca₃(PO₄)₂. Ежегодно данный завод выпускает около 1 млн. т. данного отхода, в отвалах уже накоплено около 10 млн. т.

Фосфорный шлак является потенциальным материалом для получения на его основе строительных материалов, в частности безобжигового вяжущего. Однако важным фактором, препятствующему масштабному распространению данного вяжущего является наличие вредных газопылевидных примесей, находящихся в составе ГФШ, таких как фосфин (PH₃), сероводород, фтористый водород (HF) и тетрафторид кремния (SiF₄), а также оксид углерода (CO). Без отчистки от этих газов ГФШ использовать для производства вяжущих материалов запрещается по техническим требованиям СТ РК 2301-2013. – Шлаки электротермофосфорные гранулированные. Технические условия [1].

Фосфорный шлак, находящийся в отвалах, также наносит экологический и экономический вред окружающей среде, а также вызывает множество различных заболеваний, таких как язвенная болезнь желудка, хронический гастрит, цирроз печени и тд.

В настоящее время возрастает проблема, связанная с повышением производства портландцемента, в настоящее время производство портландцемента в мире превышает 4 млрд. тонн, а к 2050 году – оно приблизится к 5 млрд. тонн в год [2]. Вместе с этим повысится выброс двуокиси углерода (CO₂), выделяемый из карбоната кальция (CaCO₃), подсчитано, что при производстве 4 млрд. тонн цемента выделяется около 3,12 млрд. тонн CO₂.

По этой причине всестороннее изучение свойств вяжущего на основе фосфорного шлака позволит не только решить экономическую и экологическую ситуацию в стране, связанную с накоплением шлака в отвалах, но и снизить общий процент производства цемента, что положительно скажется на экологической ситуации в стране.

Сырьевые материалы. Вяжущее для испытаний было получено путем диспергирования гранулированного фосфорного шлака, очистка проходила по мокрому способу, который эффективно очищает вяжущее от вредных газопылевидных примесей. В качестве активаторов твердения использовались: бишофит (MgCl_2), едкий натрий (NaOH), портландцемент ЦЕМ I 42,5 Д0 и белый цемент ПЦБ-1-500 Д0. В качестве суперпластификатора использовалась добавка на основе поликарбоксилатных сополимеров NEOLIT 400.

Гранулированный фосфорный шлак. Как уже было сказано ранее, данный шлак представляет собой легкий отход, который при резком охлаждении приобретает стеклянную структуру, сохраняя энергию в структуре, которая и дает возможность шлаку иметь вяжущие свойства.

Химический состав фосфорного шлака отличается постоянством, %: SiO_2 – 41,5; CaO – 46,4; Al_2O_3 – 3,0; Fe_2O_3 – 0,3; MgO – 2,2; P_2O_5 – 1,6; SO_3 – 0,5; F – 1,1; Ca_3P_2 – 0,27; CaF_2 – 2,9; CaS – 0,23. Минеральный состав фосфорного шлака в основном представлен псевдоволластонитовым стеклом, а также ранкинитом ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), флюоритом (CaF_2), силикокарнонитом ($5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) и тд. Плотность данного отхода находится в пределах $1100\text{--}1200 \text{ кг/м}^3$.

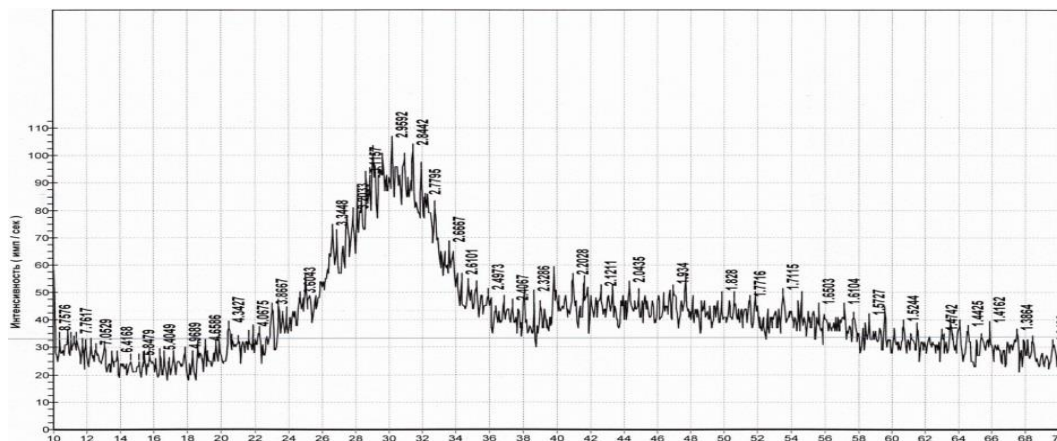
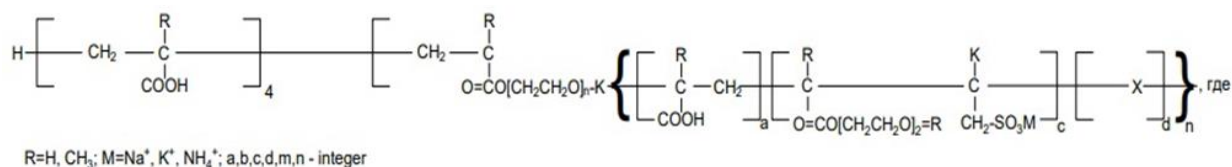


Рисунок 1 – Рентгенограмма чистого фосфорного шлака

В качестве суперпластификатора использовалась поликарбоксилатная добавка со структурной формулой:



Методика исследования. Для исследования факторов, влияющих на свойства вяжущего на основе фосфорного шлака, были проведены физико-механические и физико-химические испытания образцов с разными активизаторами твердения и с разным процентным соотношением суперпластификатора.

Вяжущее для испытаний подготавливалось по мокрому способу обезвреживания вредных газопылевидных примесей. Данный способ эффективней очищает шлак от вредных газов, а также повышает прочностные свойства материала.

Для физико-механических испытаний были подготовлены образцы $2 \times 2 \times 2 \text{ см.}$, с разным процентным содержанием активизаторов и суперпластификатора. Содержание портландцемента и белого цемента в составе фосфорношлакового вяжущего составляло 4, 8, 10 и 12 % от массы шлака, воды – 30 г.; бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 4, 8, 12 %, воды 25 г.; едкого натрия (NaOH) – 2, 4, 6 %, воды – 25 г.

Содержание СП в составе ЭФШВ составляло 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 % от массы шлака согласно рекомендациям.

После формования образцы подвергались гидротермальной обработки, через сутки после остывания образцы испытывались на прочность, на малогабаритном прессе ПГМ-100 МГ4 с программным обеспечением.

Фазовый состав вяжущего получены на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α излучении. Рентгенограмма получена в интервале 2θ (углов) от 10° до 70° ; шаг – 0,05; экспозиция – 1,5; скорость 2 г/мин.

Результаты испытаний. Согласно исследованиям прочностных характеристик, прочность образцов из фосфорного шлака сильно зависит от вида и процентного содержания активизатора твердения.

Активизаторы твердения в свою очередь по разному вызывают процесс гидратации вяжущего, а именно:

Бишофит (MgCl_2): проявляет максимальное влияние при гидротермальных и автоклавных обработках в результате разрушения структуры шлака и последующего выделения ионов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Si}(\text{OH})_4$, которые, взаимодействуя между собой, способствуют твердению шлаковой водной системы.

Едкий натрий (NaOH): повышает щелочность среды, в результате коррозионного воздействия щелочи структура шлака разрушается и способствует твердению шлаковой системы.

Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Д0 и белый цемент ПЦБ-1-500 Д0.: в результате затворения водой системы, данные материалы выделяют $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что приводит к коррозии оболочки стеклофазы [3].

Введение портландцемента и белого цемента в количестве 10 % позволяет получить образцы с прочностью 42,6...46,0 МПа, а дальнейшее увеличение процентного содержания цемента до 12% понижает прочность в среднем на 1...2 МПа.

Введение бишофита в количестве 12 % от массы шлака позволяет получить образцы с прочностью 27...28,8 МПа. Следует отметить тот факт, что автоклавная обработка позволяет ускорить образование ионов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Si}(\text{OH})_4$, что позволяет получать образцы с прочностью, равной 54...56 МПа.

Введение в состав 2% NaOH позволяет получать образцы с прочностью 42,0...48,2 МПа, дальнейшее увеличение процентного содержания приводит к снижению прочности образцов и образованию высолов.

Согласно данным табл.1, подвижность вяжущего на основе фосфорного шлака зависит и от вида активизатора, и от процентного соотношения СП.

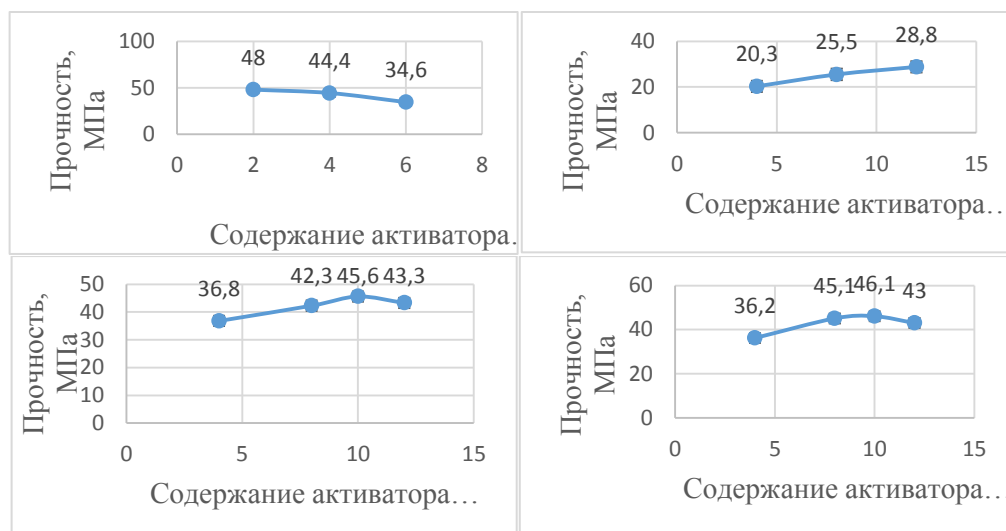


Рисунок 2 – Изменение марочной прочности образцов в зависимости от вида и содержания активатора (вертикальные отрезки – 95%-е доверительные интервалы)

Таблица 1 – Изменение водоцементного отношения (В/Ц) в зависимости от содержания СП в смеси

№ п/п	Вид активизатора	Содержание активизатора, %	Изменение водоцементного отношения в зависимости от содержания СП в смеси*				
			0 %	0,2 %	0,4 %	0,6 %	0,8 %
1	Бишофит (MgCl_2)	3,5	0,25/0	0,24/4	0,23/8	0,22/12	0,21/16
2	Едкий натрий (NaOH)	2,0	0,22/0	0,21/5	0,20/11	0,19/14	0,18/20
3	Портландцемент	10	0,3/0	0,28/7	0,26/14	0,24/20	0,22/27
4	Белый цемент	10	0,3/0	0,28/7	0,26/14	0,24/20	0,22/27

*Примечание. Перед чертой – значение В/Ц, после черты – уменьшение воды в %.

Как видно из результатов, повышение процентного содержания СП снижает В/Ц смеси. Наименьшее В/Ц имеют образцы с активизатором едкого натрия и 0,8 % содержанием СП. Повышенное В/Ц у образцов с цементами в качестве активизаторов обуславливается дополнительным расходом воды на гидратацию цемента.

Согласно данным таблицы, СП оказывает отрицательное влияние на прочность образцов с цементами в качестве активизаторов, это обусловлено тем, что частицы СП полностью блокируют частицы цемента, в результате известь не выделяется или выделяется не в достаточном объеме для деструкции поверхности стеклофазы.

На прочность образцов с бишофитом и едким натрием в качестве активизаторов твердения СП оказывает положительное влияние, значительно увеличивая прочность образцов.

Таблица 2 – Влияние содержания СП на прочность цементного камня

№ п/п	Вид активизатора	Содержание активизатора, %	Изменение водоцементного отношения в зависимости от содержания СП в смеси*				
			0 %	0,2 %	0,4 %	0,6 %	0,8 %
1	Бишофит (MgCl_2)	3,5	35,5/40,5	43,6/45,7	52,8/58,5	43,5/45,5	43,1/45,5
2	Едкий натрий (NaOH)	2,0	43,1/48,1	56,1/58,9	45,4/46,1	48,3/44,0	41,1/46,7
3	Серый цемент	10	54,1/58,2	-	-	-	-
4	Белый цемент	10	29,9/33,9	-	-	-	-

*Примечание. Перед чертой прочность цементного камня через сутки после пропаривания, а после черты – то же, через 28 суток после пропаривания.

Положительное влияние СП при оптимальном его содержании на реологические и прочностные свойства системы шлак- MgCl_2 /(NaOH)-вода обусловлено тем, что механизм действия СП на эту систему похож по механизму действия его на систему цемент-СП-вода.

Исследование фазового состава затвердевших образцов представлены на рисунках 3,4.

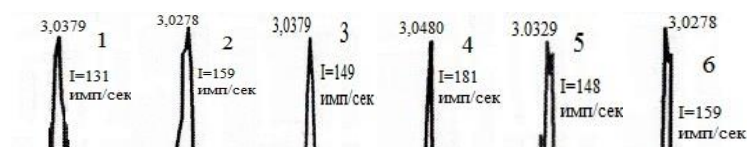


Рисунок 3 – Интенсивность отражений от плоскости решетки (220) с $d=3,04 \text{ \AA}$ (аналитическая линия гидросиликата кальция CSH (I)): 1 – $\text{MgCl} + 0\% \text{ СП}$; 2 – $\text{NaOH} + 0\% \text{ СП}$; 3 – $\text{MgCl} + 0,2\% \text{ СП}$; 4 – $\text{NaOH} + 0,2\% \text{ СП}$; 5 – $\text{MgCl} + 0,6\% \text{ СП}$; 6 – $\text{NaOH} + 0,6\% \text{ СП}$.

На рентгенограмме фиксируются рефлексы, характерные для гидросиликата кальция CSH (I), с межплоскостным расстоянием при $d = 3,03-3,07$; $2,77-2,80$; $2,40$ и $1,83$ Å. Интенсивность пика прямо пропорционально зависит от прочности итогового образца. Активизаторы не остаются в свободном состоянии и не образуют самостоятельных соединений, а полностью входят в структуру шлака. Отклонение межплоскостного расстояния аналитической линии может свидетельствовать о вхождении в структуру гидросиликата кальция CSH (I) примесных ионов, таких как Mg^{++} , Cl^- , Na^+ и др [4].

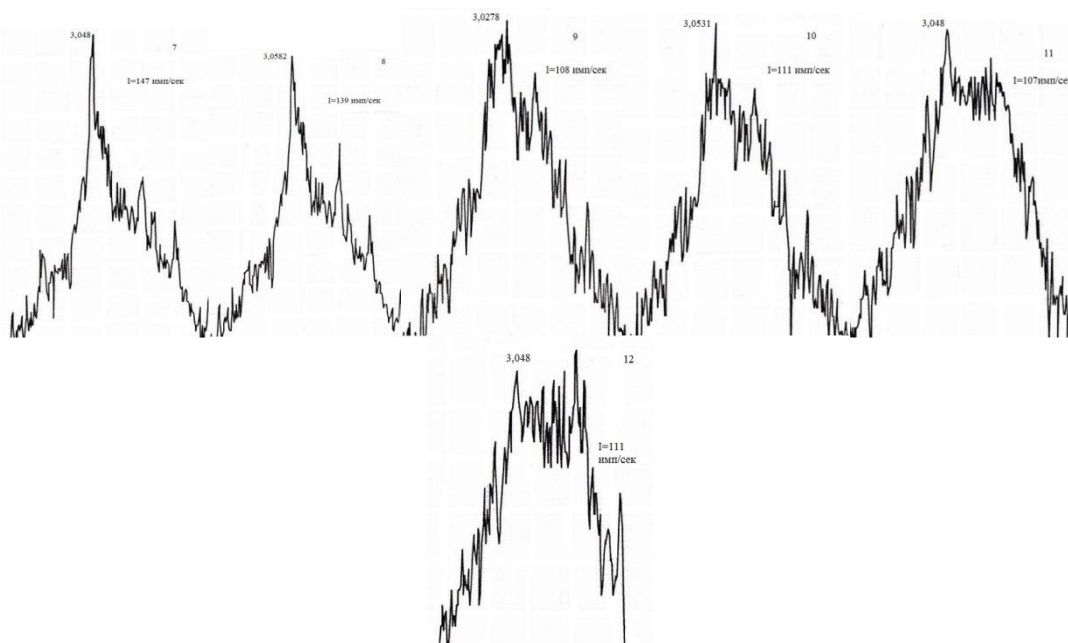


Рисунок 4 – Интенсивность отражений от плоскости решетки (220) CSH (I) с аналитической линией $d = 3,04$ Å: 7 – Белый цемент + 0 % СП; 8 – Серый цемент + 0 % СП; 9 – Белый цемент + 0.2 % СП; 10 – Серый цемент + 0.2 % СП; 11 – Белый цемент + 0.6 % СП; 12 – Серый цемент + 0.6 % СП;

Выводы. Активизаторы твердения и их процентное отношение оказывают значительное влияние на прочность итоговых образцов. Для получения марочной прочности экофосфшлакового вяжущего в условиях пропаривания достаточно 10 % цемента (от массы шлака), 4 % бишофита или 2 % едкого натрия.

СП положительно сказывается на В/Ц смеси, значительно понижая данный параметр в зависимости от процентного содержания СП. На прочностные характеристики СП оказывает смешенное влияние. Прочность образцов с бишофитом и едким натрием в качестве активизаторов вырастает на 30...40 %. Оптимальное содержание СП бишофитсодержащим вяжущим составляет 0,4 %, а едким натрийсодержащим вяжущим – 0,2 %. При этом образцы с цементами в качестве активизаторов не твердеют, в результате образцы не имеют прочности.

Установлено, что вид и содержание активизирующего компонента не влияют на модификацию гидратных фаз. Однако они (вид и содержание) оказывают существенное влияние на их количественное содержание и степень гидратации экофосфшлаковых вяжущих.

С точки зрения эколого-экономических, социально-экономических и разработки инновационных технологий по вовлечению техногенных материалов использования ГФШ в качестве главного компонента при получении безобжигового экофосфшлакового вяжущего имеет большую перспективу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. СТ РК 2301-2013. – Шлаки электрофосфорные гранулированные. Технические условия, 2013.
2. Брыков А.С. Вяжущие системы цементной гидратации часть I. Цемент и его применение (Россия), №2, 2021, – с. 84-87.
3. Суворов А.С., Естемесов З.А., Трофимов О.В., Дадин А.Д., Естемесов Ж.Ж. Влияние активизирующих компонентов на свойства фосфорношлаковых вяжущих. QazBSQA Хабаршысы. ҚКЖМ (КазГАСА) №2 (84), 2022. – 290-302 с.
4. Бек А.А., Кульдеев Е.И., Естемесов З.А., Шарипова С.А., Суворов А.С. Особенности твердения экофосфшлакового вяжущего в присутствии суперпластификатора «Neolit 400». Молодой ученый № 1.1. (448.1), 2023. – 27-34 с.

ТҮЙІН

Түйіршіктелген фосфор шлактары негізіндегі байланыстырғыш затты зерттеу келтірілген. Зерттеулерге сәйкес, түйіршіктелген фосфор шлактарының қасиеттеріне активаторлардың түрі мен пайызы айтарлықтай әсер етеді. СП, өз кезегінде, титан үлгілерінің қасиеттеріне екі есе әсер етеді. Фосфор қожының және оның негізінде гидратталған үлгілердің фазалық құрамының ерекшеліктері көрсетілген.

RESUME

The study of a binder based on granulated phosphorus slag is given. According to studies, the type and percentage of activators has a significant effect on the properties of granulated phosphorus slag. SP, in turn, has a twofold effect on the properties of titanium samples. The features of the phase composition of phosphorus slag and hydrated samples based on it are shown.

ӘОЖ 691.327.332

Білім алушы: Алмышева Г.А., Уалиев А.Л., магистранттар

Ғылыми жетекші: Рыскалиев М.Ж., жетекші

«Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, Орал қ.

ҮШ ҚАБАТТЫ БЛОКТАРДАН ЖАСАЛҒАН ЭНЕРГИЯНЫ ҮНЕМДЕЙТІН ҚОРШАУ ҚҰРЫЛЫМДАРЫ

АННОТАЦИЯ

Барлық ғимараттар, олардың пайдаланылуына қарамастан, өзгермелі және бақыланбайтын сыртқы климаттан қорғалған бақыланатын ішкі ортаны қамтамасыз етуі керек. Ішкі ортаға қойылатын талаптар ғимараттың мақсатты пайдаланылуына байланысты. Бұл, әрине, қоршау құрылымдарына қойылатын талаптарды анықтайды. Осылайша, құрылыс саласындағы энергияны үнемдеудің ең қарапайым және ұтымды жолдарының бірі ғимараттар мен құрылыстардың қоршау конструкциялары арқылы жылу шығынын азайту деп танылды. Қоршау конструкцияларының энергия тиімділігін арттырудың бір нұсқасы - полистирол көбігі бар үш қабатты блоктарды қолдану. Бұл мақаланың мақсаты үш қабатты блоктарды қолдана отырып, энергия тиімді қоршау конструкцияларын салу технологиясын талдауда. Мақаланың нысаны қоршау конструкцияларын салу технологиясы болып табылады. Бұл зерттеу жұмысының жаңалығы энергия тиімді қоршау конструкцияларын салу кезінде ағымдағы қажеттіліктерді анықтау, сондай-ақ оларды үш қабатты блоктардан салу кезінде технологияны зерттеу болып табылады.