

УДК 539.16:691

Ю. Д. Козлов, О. П. Сидельникова

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОГИПСОПОЛИМЕРНЫХ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В производстве фосфогипсополимерных радиационно-модифицированных материалов используется вредный отход — фосфогипс, а также карбамидная смола, метилметакрилат, краситель. После облучения гамма-квантами материал любой толщины готов к использованию в любых условиях эксплуатации.

К л ю ч е в ы е слова: фосфогипс, облучение, карбамидная смола, мономер метилметакрилат, красители, физико-механические свойства.

In the production of phosphogypsumpolymeric radiation-modified materials hazardous waste such as phosphogypsum, as well as carbamide resin, methyl methacrylate, colourant are used. After gamma quantum irradiation the material, no matter how thick it is, is ready to be used under all application conditions.

К е у w o r d s: phosphogypsum, irradiation, carbamide resin, monomer methacrylate, colourants, physical and mechanical properties.

При производстве гипса выделяется масса гипсосодержащих отходов (минералов), которые по экономическим соображениям практически не могут быть использованы в промышленной стройиндустрии [1]: борогипс, фосфогипс, хлорогипс, феррогипс, сернистый гипс, титаногипс, гидролизный гипс, тартратогипс.

Борогипс — значительный по объему отход сернокислотного производства борной кислоты. Фосфогипс — отход сернокислотного получения плавиковой кислоты полевого шпата. Хлорогипс — отход сернокислотной обработки бишофита, хлоридиона в этом отходе составляет 2...4 %. Феррогипс — продукт, получаемый обработкой растворов железного купороса известковым тестом, это шламовые отходы растворов железного купороса. Сернистый гипс (сульфогипс) — отход жидкофазной газоочистки известью сернистого газа, образующегося в процессе сжигания жидкого и газообразного топлива, содержит много примесей карбонатов, что затрудняет его использование. Титаногипс является отходом сернокислотной переработки титаносодержащего сырья, в основном ильменита, представляет собой тонкодисперсный материал, содержащий до 70 % сульфата кальция с примесями сульфатов железа и титана, а также оксидов алюминия и железа. Гидролизный гипс — значительный по объему отход технологической обработки целлюлозы, обычно этот отход содержит соли лигнина, декстрин, ксилан, фурфурол, соли сернистой кислоты и другие технические примеси. Тартратогипс — отход производства винной кислоты, в котором содержание дигидрата сульфата кальция достигает 62...64 %.

Однако наиболее вредным отходом является фосфогипс, который образуется при сернокислотном производстве минеральных удобрений и фосфорной кислоты из природных апатитовых и фосфоритовых пород. Общий объем отвалов в России составляет ежегодно 1 млн т [1, 2]. Исходя из этого нами разработана технология производства радиационно-модифицированного состава фосфогипса и карбамидной смолы.

Прочность модифицированных образцов при изменении прессующего давления меняется не так значительно, как исходных [3]. Однако это происходит благодаря повышенному расходу мономера при пропитке образцов, полученных при низких прессующих давлениях и по стандартной методике.

Таким образом, применение прессующего давления величиной 5...10 МПа приводит к значительному повышению прочности исходных фосфогипсовых образцов. При этом характер изменения прочности образцов из термообработанного фосфогипса аналогичен характеру изменения прочности образцов из низкосортного гипсового вяжущего. Повышение прессующего давления не приводит к существенному изменению прочности при сжатии модифицированных образцов, но значительно снижает расход мономера, необходимого для полной пропитки. Прочность при изгибе возрастает до 43 МПа, что связано с образованием матрицы плотной структуры и армирующим действием полимера.

В работе [3] установлено, что гипсополимерные материалы имеют обедненный полимером поверхностный слой, что обусловлено отекаем и испарением мономера с поверхности изделия во время полимеризации. Это снижает химическую стойкость поверхностного слоя, повышает истираемость изделий и требует дополнительной обработки шлифованием перед эксплуатацией. Для повышения физико-механических характеристик фосфогипсополимерных материалов была получена матрица на основе фосфогипса карбамидной смолы, которая подвергалась пропитке метилметакрилатом и радиационной полимеризации [4, 5]. Наилучшие результаты дает введение в фосфогипсовую смесь карбамидной смолы в количестве 10...20 % по массе. При таких соотношениях компонентов смеси наблюдаются высокие прочностные показатели и низкая истираемость. В табл. приведены указанные характеристики для гипсополимерных и фосфогипсополимерных образцов различного состава.

Основные физико-механические свойства гипсополимерных образцов

Показатель	Единица измерения	Гипсополимерные образцы	Фосфогипсополимерные образцы из термообработанного фосфогипса	Фосфогипсополимерные образцы из термообработанного фосфогипса и карбамидной смолы оптимального состава
Предел прочности:				
при сжатии	МПа	66,4	60,5	97,3
при изгибе	МПа	34,8	34,1	52,1
Содержание полимера	%	15	19,5	12
Истираемость	г/см ²	0,1	0,3	0,05

Введение в исходную смесь карбамидной смолы в количестве 10...20 % по массе позволяет значительно повысить прочностные характеристики фосфогипсополимерных материалов и значительно снизить расход более дорогостоящего и дефицитного метилметакрилата.

В результате радиационной обработки происходит полимеризация метилметакрилата, дополнительное отверждение карбамидной смолы и их структурное взаимодействие, что способствует упрочнению всей системы и, следовательно, повышению физико-механических свойств.

Структурные особенности образующейся твердофазной системы были изучены с помощью методов ртутной порометрии и электронной микроскопии [6]. Как следует из полученных данных, введение в фосфогипс на стадии затворения карбамидной смолы приводит к снижению общей пористости с 25 до 12...16 %. Введение карбамидной смолы приводит не только к снижению общей пористости образцов, но и к перераспределению относительного содержания пор различного радиуса. В исходном фосфогипсе основной вклад в общую пористость вносят крупные поры. Введение в фосфогипс карбамидной смолы приводит к заполнению наиболее крупных пор. Радиационно-химическое модифицирование образцов приводит к дальнейшему уменьшению величины общей пористости и существенному снижению доли макропор. Электронно-микроскопическое исследование образцов позволило установить, что изменение пористости образцов при введении карбамидной смолы обусловлено не заполнением пор исходной фосфогипсовой матрицы, как это происходит при модифицировании образцов метилметакрилатом, а обволакиванием кристаллов фосфогипса. Приведенные данные указывают на хорошую адгезию карбамидной смолы к дигидрату сульфата кальция.

Таким образом, с помощью методов математического планирования экспериментов оптимизирован состав для изготовления фосфогипсополимерного материала: необработанные отходы фосфогипса — 0,7...0,9; скоп — 0,5...0,2; жидкое стекло — 0...0,025. При этом предел прочности при изгибе достигает 28 МПа, при сжатии — 70 МПа, а содержание полимера — 27 %. Выведены математические модели зависимости «состав-свойство».

При помощи дифференциально-термического и рентгенофазового анализа установлено и экспериментально подтверждено, что обработка фосфогипса ускоренными электронами улучшает его вяжущие свойства.

Экспериментально определено, что оптимальное давление прессования смеси на основе термообработанного фосфогипса составляет 5...10 МПа, при этом нейтрализация или удаление кислых примесей из фосфогипса не требуются.

Установлено, что введение в фосфогипсовую смесь 10...20 % карбамидной смолы приводит к повышению физико-механических свойств фосфогипсополимерного материала и снижает содержание полимера. Структура материала исследована при помощи методов ртутной порометрии и электронной микроскопии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Нанозошвили Ч. Х.* Строительные материалы, изделия и конструкции: справочник. М. : Высшая школа, 1990.
 2. *Козлов Ю. Д.* Высокие технологии с использованием источников ионизирующих излучений в промышленности : учебное пособие. М. : Энергоатомиздат, 2006.
 3. Влияние климатических факторов на структуру и свойства гипсо- и фосфогипсополимерных материалов / Г. Р. Черкашин и др. : тез. докл. III республиканская науч.-тех. конф. «Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве». Харьков : ХИИГХ, 1991.
 4. Радиационно-модифицированные фосфогипсополимерные проблемы материаловедения и новые технологии / А. А. Троценко и др. : тез. докл. Белгород, 1991.
 5. *Козлов Ю. Д., Сидельникова О. П.* Способ изготовления гипсоволокнистых плит № 4869322/33; зарег. 28.06.1991 г.
 6. *Троценко А. А.* Радиационно-модифицированные фосфогипсополимерные облицовочные плиты : дис...канд. тех. наук. Днепропетровск, 1992.
1. *Nanozoshvili Ch. H.* Stroitel'nye materialy, izdelija i konstrukcii: spravochnik. M. : Vysshaja shkola, 1990.

2. *Kozlov Ju. D.* Vysokie tehnologii s ispol'zovaniem istochnikov ionizirujushhih izluchenij v promyshlennosti : uchebnoe posobie. M. : Jenergoatomizdat, 2006.

3. Vlijanie klimaticheskih faktorov na strukturu i svojstva gipso- i fosfogipsopolimernyh materialov / G. R. Cherkashin i dr. : tez. dokl. III respublikanskaja nauch.-teh. konf. «Primenenie plastmass v stroitel'stve i gorodskom hozjajstve». Har'kov : NIIGH, 1991.

4. Radiacionno-modificirovannye fosfogipsopolimernye problemy materialovedenija i novye tehnologii / A. A. Trocenko i dr.: tez. dokl. Belgorod, 1991.

5. *Kozlov Ju. D., Sidel'nikova O. P.* Sposob izgotovlenija gipsovoloknistyh plit № 4869322/33; zareg. 28.06.1991 g.

6. *Trocenko A. A.* Radiacionno-modificirovannye fosfogipsopolimernye oblicovochnye plity : dis...kand. teh. nauk. Dnepropetrovsk, 1992

© *Козлов Ю. Д., Сидельникова О. П., 2013*

Поступила в редакцию

в сентябре 2013 г.

Ссылка для цитирования:

Козлов Ю. Д., Сидельникова О. П. Получение фосфогипсополимерных радиационно-модифицированных отделочных материалов // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2013. Вып. 2(27). URL: [http://vestnik.vgasu.ru/attachments/KozlovSidelnikova1-2013_2\(27\).pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/KozlovSidelnikova1-2013_2(27).pdf)