

УДК 666.914.5:663.543:002.68

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ФОСФОГИПСА И РАСТВОРА ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА НА МЕХАНИЗМ ТВЕРДЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-БИШОФИТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. Н.^{1*}, д. т. н., проф.,МАКСИМЕНКО А. А.², к. т. н.,ГРИШКО А. Н.³, к. т. н., ст. преп.

^{1*} Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее учебное заведение «Приднeпровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

² Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций (НИ группа), Приднeпровский научно-образовательный институт инновационных технологий в строительстве ГБУЗ ПГАСА, ул. Чернышевского 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, e-mail: maksimebel@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-5002-6266

³ Кафедра эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии строительства, Днeпровпетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ворошилова 25, 49600, Днeпровпетровск, Украина, тел. +38(0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Аннотация. Постановка проблемы. Фосфогипс является очень чистым сырьем [16], обладает негативной, с технической точки зрения, вытянутой формой кристаллов двуhydrата кальция (из-за условий образования), которая остается такой как после дегидратации в сухой атмосфере, так и после размола, что создает технические трудности дальнейшей переработки продукта в вяжущее вещество. Также водостойчивость и пластичные свойства магниезиальных растворов могут быть улучшены добавкой первичных и вторичных фосфатов без снижения прочности. Известные специалисты по фосфогипсу Ю. П. Мещеряков и Н. А. Колев [8] установили, что при введении фосфогипса вместо природного гипса при помоле портландцемента для регулирования сроков схватывания смеси происходило сокращение времени схватывания с 1 ч 55 мин до 1 ч 36 мин (при введении 4 %), а конец схватывания снижался с 6 ч 15 мин до 1 ч 42 мин. После помола фосфогипса образуется свежая поверхность, на которой происходит явление эмиссии электронов, но эмитирует не вся поверхность, а только активные центры, где напряженность поля достигает 108 В/см. Положительно заряженные активные центры имеют небольшую концентрацию на поверхности $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Цель исследования** - определение оптимального количества вводимого фосфогипса и раствора железного купороса, а также исследование их влияния на механизм твердения магниезиально-бишофитной композиции. **Вывод.** Для увеличения сульфатной составляющей, необходимой для снижения кристалличности [10] и уплотнения магниезиального камня [4] в состав композиции был введен раствор железного купороса, анионы которого немедленно поляризуют свободные ионы кальция с образованием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эксперименты П. П. Будкова [8] свидетельствуют: чем больше соотношение между магниезиальным цементом и сульфатом камня, тем меньше сроки схватывания композиции и тем выше прочность при растяжении камня. Еще В. В. Щелягин [15] рекомендовал вводить в магниезиально-бишофитную композицию сернокислотную закись железа, образующуюся в ваннах по травлению черного металла серной кислотой. Растворами железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ исследователь заменял до 50 % раствора хлористого магния MgCl_2 и увеличивал, в конечном итоге, водостойкость камня. Он также установил, что железный купорос ускоряет сроки схватывания магниезиальных смесей и уменьшает возможность образования выцветов на изделиях. Таким образом, по результатам проведенных исследований введение 5 % фосфогипса в магниезиально-бишофитную композицию является оптимальным. Добавка снижает сроки схватывания смеси и повышает прочность камня, а совместно с 5 % добавкой железного купороса способствует формированию уплотняющего новообразования из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В результате коагуляции пор частицами дигидрата и клеящими чешуйками $\text{Fe}(\text{OH})_3$ улучшаются деформационные явления в процессе твердения образцов, снижается их водопоглощение, повышается прочность.

Ключевые слова: твердение, добавка, магниезиально-бишофитная композиция, фосфогипс, железный купорос, сроки схватывания, водопотребность, затворение

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОБАВОК ФОСФОГИПСУ ТА РОЗЧИНУ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСУ НА МЕХАНІЗМ ТВЕРДІННЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-БИШОФІТНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. М.^{1*}, д. т. н., проф.,МАКСИМЕНКО А. А.², к. т. н.,

ГРИШКО Г. М.³, к. т. н., ст. викл.

^{1*} Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

^{2*} Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, (НД) Придніпровський науково-освітній інститут інноваційних технологій в будівництві ДВНЗ ПДАБА, вул. Чернишевського 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, e-mail: maksimebel@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-5002-6266

^{3*} Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Ворошилова 25, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Анотація. Постановка проблеми. Фосфогіпс - дуже чиста сировина [16], має негативну, з технічної точки зору, витягнуту форму кристалів дигідрату кальцію (через умови утворення), яка залишається такою як після дегідратації в сухій атмосфері, так і після помелу, що створює технічні труднощі подальшої переробки продукту у в'язучу речовину, з тих же джерел водостійкості і пластичні властивості магнезійних розчинів можуть бути поліпшені добавкою первинних і вторинних фосфатів без зниження міцності. Відомі спеціалісти з фосфогіпсу Ю. П. Мещеряков і М. А. Колев [8] установили, що при введенні фосфогіпсу замість природного гіпсу при помелі портландцементу для регулювання строків тужавлення суміші відбувалося скорочення часу тужавлення з 1 год 55 хв до 1 год 36 хв (при введенні 4 %), а час кінця тужавлення знижується з 6 год 15 хв до 1 год 42 хв. Після помелу фосфогіпсу утворюється свіжа поверхня, на якій відбувається явище емісії електролітів, але емітує не вся поверхня, а тільки активні центри, де напруга поля досягає 108 В/см. Позитивно заряджені активні центри мають невелику концентрацію на поверхні $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Мета дослідження -** визначення оптимальної кількості введеного фосфогіпсу і розчину залізного купоросу, а також дослідження їх впливу на механізм твердіння магнезійно-бішофітної композиції. **Висновок.** Для підвищення сульфатної складової, необхідної для зниження кристалічності [10] і ущільнення магнезійного каменю [4], до складу композиції було введено розчин залізного купоросу, аніони якого негайно поляризують вільні іони кальцію з утворенням $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Експерименти П. П. Будкова [8] свідчать: чим більше співвідношення між магнезійним цементом і сульфатом каменю, тим менші строки тужавлення композиції і тим вища міцність на розтягнення каменю. Ще В. В. Щелягін [15] рекомендував вводити в магнезійно - бішофітну композицію сірчаноокислотний закис заліза, який утворюється в ваннах для травлення чорного металу сірчаною кислотою. Розчинами залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дослідник замінював до 50 % розчину хлористого магнію MgCl_2 і підвищував, у кінцевому рахунку, водостійкість каменю. Він також установив, що залізний купорос прискорює строки тужавлення магнезійних сумішей і зменшує можливість утворення вицвітів на виробі. Таким чином, за результатами проведених досліджень уведення 5 % фосфогіпсу в магнезійно-бішофітну композицію є оптимальним. Добавка знижує строки тужавлення суміші і підвищує міцність каменю, а спільно з 5 % добавкою залізного купоросу сприяє формуванню ущільнювального новоутворення з $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. У результаті кольматції пор частками дегідрату і клеючими частинками $\text{Fe}(\text{OH})_3$ поліпшуються деформативні явища в процесі твердіння зразків, знижується їх водопоглинання, підвищується міцність.

Ключові слова: твердіння, добавка, магнезійно-бішофітна композиція, фосфогіпс, залізний купорос, строки тужавлення, водопотреба, затворення

STUDY OF THE IMPACT OF PHOSPHOGYPSUM ADDITIVE AND FERROUS SULPHATE SOLUTION ON THE MECHANISM OF THE MAGNESIA-BISHOFIT COMPOSITION

DEREVIANKO V. N.^{1*}, Dr. Sc.(Tech.), Prof.,

MAKSIMENKO A. A.², Cand. Sc.(Tech.),

HRYSKO A. N.³, Cand. Sc.(Tech.), Ass. Prof.

^{1*}Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, State Institution of Higher Education «Pridneprov'ska State Academy of Civil Engineering and Architecture», 24-a Chernyshevsky St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, Tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

²Department of Technology of building materials, products and designs (SR group) Pridneprovsk scientific-education Institute of innovations technologies in construction SHEI PSAGA, 24-a Chernyshevsky St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, e-mail: maksimebel@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-5002-6266

³Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, 25 Voroshylov St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, Tel. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Summary. Problem statement. Phosphogypsum is a very pure raw material [16] with a negative, from a technical point of view, elongated shape of calcium dihydrate crystals (due to the formation conditions), which remains the same

after both dehydration in dry air and grinding, this makes technical difficulties relating to further processing of the product into a binder, consequently, water resistance and plasticity of magnesium solutions can be improved by adding primary and secondary phosphates without strength reduction. Famous experts on phosphogypsum Yu. P. Meshcheryakov and N. A. Kolev [8] found, that when adding phosphogypsum instead of natural gypsum during grinding of Portland cement, which is intended to control the setting time of the mixture, there occurred reduction in the initial setting time from 1 h 55 min up to 1 h 36 min (when adding 4 % agent), and the final setting time was decreased from 6 h 15 min up to 6 min. After grinding of phosphogypsum, there appeared a fresh surface, on which the electron emission phenomenon occurs, however, not the entire surface emits, but only the active centres, where field strength reaches 108 V/cm. The positively charged active centres have low $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ concentration on their surface.

Purpose. Specifying the optimal amount of phosphogypsum and ferrous sulphate solution added, studying their impact on the curing mechanism of the magnesia-bischofit composition. **Conclusion.** To increase the sulphate compound, required for the crystallinity [10] reduction and magnesia stone sealing [4], the ferrous sulphate solution have been added to the composition formulation, ferrous sulphate anions immediately polarize free calcium ions with the formation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. P. P. Budkov's experiments [8] prove that the larger the magnesia cement-to-sulphate stone ratio, the lower the setting time of the composition, and the higher the tensile strength of the stone. Moreover, V. V. Shchelyaghin [15] recommended adding ferrous sulphate, formed in tanks for black metal etching with sulphuric acid, to the magnesia-bischofit composition. The scholar replaced up to 50 % of the magnesium chloride solution MgCl_2 for the ferrous sulphate solution $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, thus improving water resistance of the stone. He also established that ferrous sulphate accelerates setting time of magnesia mixtures and reduces the chance of efflorescence formation on the product. Therefore, based on the results of the research conducted, 5 % of phosphogypsum is the optimal amount to be added to the magnesia-bischofit composition. The additive reduces the setting time of the mixture and increases the strength of the stone, and together with the 5 % ferrous sulphate additive it enables formation of a sealing newgrowth $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Clogging of pores with dehydrite particles and bonding flakes of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ improves deformation phenomena during curing of the specimens, reduces their water absorption capacity and increases strength.

Key words: curing, additive, magnesia-bischofit composition, phosphogypsum, ferrous sulphate, setting time, water demand, mixing.

Введение. Известно [16], что фосфогипс является очень чистым сырьем, обладает негативной, с технической точки зрения, вытянутой формой кристаллов двуводрата кальция (из-за условий образования), которая остается такой как после дегидратации в сухой атмосфере, так и после размола, что создает технические трудности дальнейшей переработки продукта в вяжущее вещество. Также водостойчивость и пластичные свойства магниезальных растворов могут быть улучшены добавкой первичных и вторичных фосфатов без снижения прочности. Благодаря этому во время процесса схватывания образуется кристаллическое новообразование CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ с разрастанием кристаллов. Сходство кристаллических структур этих соединений с кристаллической структурой $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ привило исследователей к замене добавки фосфатов на добавки гипса.

Однако в фосфогипсе марки ФГМ (производство ДЗМУ, г. Днепродзержинск) фактическое содержание общего P_2O_5 составило 1 %, а водорастворимого - всего 0,2 %.

Растворимые гидрофосфаты кальция (CaHPO_4), изоморфно встроенные в кристаллическую решетку или в тончайшие

пустоты фосфогипса, должны влиять на схватывание магниезально-бишофитной композиции.

Анализ публикаций. В работе М. М. Сычева «Ферро- и феррофосфатные цементы» в сборнике [5] представлена таблица соответствий концентраций H_3PO_4 и P_2O_5 (масса %), где $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,2$ % содержит 0,276 % ортофосфорной кислоты. Из этого же источника известно, что при взаимодействии магниезального цемента с концентрированной H_3PO_4 происходит мгновенное схватывание системы, а чем меньше её концентрация, тем медленнее сроки схватывания. Прочность камня также увеличивается при повышении концентрации затворения. Прочность камня в системе $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ зависит от формирующихся новообразований, а ими в интервале $t = 20 - 30$ °С являются $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (одно- и двузамещенные фосфаты магния) с переменным содержанием воды. Такому составу соответствует данные работ японских исследователей [17], показавших, что в продуктах твердения магний-фосфатных композиций находятся, в основе, кислые фосфаты магния. Подтверждение находится и в работе [11], где утверждается, что ос-

новой твердой фазой в диапазоне концентраций до 30 % P_2O_5 при $t = 20 - 90$ °С является $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

После ознакомления с работой [9] оказалось, что содержание $P_2O_5 = 0,2$ % нельзя назвать незначительным. Авторы, Ю. А. Пирогов и А. И. Фишера (УНИИО), исследовали взаимодействие на периклазовый цемент 14 составов водных растворов одно-, дву- и трех замещенных алюминиевых калиевых и натриевых солей ортофосфорной кислоты, поскольку использование солей H_3PO_4 непригодно из-за мгновенного схватывания смесей. В результате оказалось, что цементосодержащие соли $P_2O_5 = 0,2$ % имеют сроки схватывания меньше, чем у смесей с электролитом $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и выше, чем у смесей с электролитами $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, хотя уступают по прочности при сжатии. В работе [8] известные специалисты по фосфогипсу Ю. П. Мещеряков и Н. А. Колев установили, что при введении фосфогипса вместо природного гипса при помоле портландцемента для регулирования сроков схватывания смеси сокращалось время начала схватывания с 1 ч 55 до 1 ч 36 мин (при введении 4 %), а время конца схватывания снижалось с 6 ч 15 мин до 1 ч 42 мин.

Мы с помощью рентгенофазового анализа установили, что структура фосфогипса марки ФГИ, вышедшего из реактора и хранившегося в стволах, идентична – это $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. После подсушки в сушильном барабане до $t = 60$ °С и отдельного помола в шаровой мельнице (остаток на сите не меньше 5 %) происходит дегидратация фосфогипса в гипс и остаточный дигидрат. Гидратация $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в растворе с образованием $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ не вызывает сомнений. Дигидрат обладает низкой растворимостью в воде, равной 0,21 г/100 г раствора, и требует для гидратации применения тонкого помола смеси. Присутствие размноженного иона в реагирующей системе способствует повышению растворимости дигидрата [13].

Такими активаторами в системе являются магнезиальный цемент, бишофит и раствор железного купороса.

После помола фосфогипса образуется свежая поверхность, на которой происходит

явление эмиссии электронов, но эмитирует не вся поверхность, а только активные центры, где напряженность поля достигает 10^8 В/см. Положительно заряженные активные центры имеют небольшую концентрацию на поверхности $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Эти участки-центры способны приобретать электроны и обладают кислотными свойствами ($pH = 6$). Отрицательно заряженные участки способны отдавать с поверхности электроны ($pH = 8$).

Электролит – бишофит – это соль $MgCl_2$, растворенная в воде, а вода, по современным представлениям, является трехмерной сеткой из молекул, соединенных водородными связями. Каждая молекула воды может образовывать до четырех водородных связей. Эта сетка существует в интервале температур и давлений, в которых вода находится в жидком состоянии. Суммарная энергия молекулярных связей (электростатической, индукционной и дисперсной) для воды достигает заметной величины 11 ккал/моль (46,09 КДж/моль), что и определяет широкую распространенность воды в качестве жидкости затвердевания. Энергия водородной связи несколько меньше – 5–10 ккал/моль, но у нее в обеспечении клеящих свойств исключительное значение. Наличие водородной связи, например, определяет хорошую адгезию у кислых фосфатов, в то же время гидросиликаты, имеющие более упорядоченную структуру и меньше водородных связей, чем фосфаты, обеспечивают меньшую адгезию.

Несимметричное строение H_2O вызывает образование полярной связи Н-О (электронная поляризуемость $\epsilon_P = 2,04$ А), а главным центрами адсорбции для молекул H_2O в структуре $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ являются катионы кальция (в кристалле $\epsilon_P CaO = 1,1$ А, а в растворе 0,28 А), вследствие чего вода имеет дипольный момент 1,84 и абсорбируется на катионах Ca^{2+} . В свою очередь ионы Ca^{2+} координируют молекулы воды, в результате чего максимальное число молекул H_2O в первой координационной сфере на поверхности поры дигидрата равно 8, что соответствует толщине адсорбированного

слоя 0,9 нм, а максимальная толщина слоя равна 1,8 нм.

При взаимодействии с поверхностью вода может быть связана не только катионами, но и с анионами, а взаимодействие между ионами и полярными молекулами воды ведет к образованию гидратной (сольватной) оболочки. Когда вода входит в решетку кристалла, то, оказывая поляризующее действие, нарушает равновесное чередование знаков заряда. Пустота может иметь любой заряд: если она образуется за счет «потери» аниона, то заряд пустоты будет отрицательным, если за счет катиона, то положительным. Для разрыва связей Ca-O в дигидрате достаточно полярности молекул H₂O.

Адсорбция молекул H₂O поверхностями атомов кальция реализуется за счет как водородных связей, так и донорно-акцентных явлений [14]. В результате происходит расширение межслоевых расстояний, что приводит к удлинению и ослаблению связей – O-Ca-O- [6]. Адсорбция молекул H₂O в межслоевых пространствах внутри кристалла дигидрата происходит на тех же адсорбционных центрах-катионах кальция, находящихся между слоями, поэтому межслоевые Ca²⁺ связаны с двумя атомами кислорода. Согласно правилу Полинга, поверхностные катионы являются более сильными центрами адсорбции для первых H₂O, чем межслоевые. Межслоевые катионы Ca²⁺, с одной стороны, взаимодействуют с атомами кислорода слоев, а с другой, они абсорбируют молекулы воды.

Координирующие число катиона Ca²⁺ равно сумме чисел анионов O²⁻ и молекул H₂O. По правилу Полинга, энергия катиона делится поровну между всеми аддендами, входящими в его координационную сферу. Молекулы воды, координированные катионами Ca²⁺ в катионах –O-Ca-O- между кристаллами дигидрата снижают прочность и увеличивают длину межкристаллических связей –O-Ca-O-, что, в свою очередь, приводит к снижению прочности межкристаллических фазовых контактов. По [3; 7; 12], изменение этих факторов между кристаллами дигидрата подчиняется тем же законам,

что и изменение межслоевых связей – O-Ca-O- внутри кристалла.

Снижение прочности этих связей в зависимости от входа первых молекул воды в координационные сферы микрокристаллических катионов Ca, рассчитанные по правилу Полинга, составляет 33 % [3; 7; 12]. Последующее увеличение количества проникающей воды способствует отрыву Ca²⁺ и переводу его в водный раствор электролита.

Здесь главным фактором является воздействие электролита-бишофита на частицы гипса, т. к. электронная поляризуемость иона хлора в водных растворах составляет 3,59 А, а поляризуемость иона кальция в тех же условиях равна 0,28 А и далее, в кристалле поляризуемость Ca²⁺ не превышает 1,1 А.

Реакционная способность раствора MgCl₂ как активатора ангидрида подчеркивается в работе [2]. При перемешивании составляющих композиции первыми реагируют магниезальный цемент и бишофит. С формированием оксигидрохлоридов ионы магния способствуют переводу иона кальция из гипса в раствор, т. к. силы притяжения $\rho_{Mg^{2+}} \geq \rho_{Ca^{2+}}$ (1,26 > 1,19) [1]. Кроме того, ион кальция крупнее иона магния, поэтому он создает координационные многогранники, являющиеся переходными от октаэдра (к.ч. = 6) к томсоновскому кубу или другим фигурам, отвечающим координационному числу 8, а повышение к. ч. катиона эквивалентно понижению валентности, что также говорит преобладающей активности иона магния.

Даже если в композиции (системе) имеются два катиона равной валентности (Ca²⁺ и Mg²⁺), но с разными к. ч., то катион с меньшим к. ч., кроме вышеперечисленных воздействий, будет связан с атомами кислорода, а катион с большими к. ч. может иметь в своей координационной сфере и одновалентные анионы (Cl⁻, F⁻). В то же время свободные ионы Mg²⁺ подвергаются анионной полярности SO₄²⁻, оставшегося от фосфогипса, т. к. электронная полярность SO₄²⁻ в кристалле составляет 4,91 А, а в растворе 5,83 А, тогда как электронная поляризация Mg²⁺ в кристалле составляет 0,8 А, а в рас-

творе (- 0,71 А), поэтому можно рассчитывать на образование $MgSO_4$.

Для увеличения сульфатной составляющей, необходимой для снижения кристалличности [10] и уплотнения, магнезиального камня [4], в состав композиции был введен раствор железного купороса, анионы которого немедленно поляризуют свободные ионы кальция с образованием $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Количественное соотношение между реагирующими компонентами играет также важную роль и, как показывают эксперименты П. П. Будкова [8], – чем больше соотношение между магнезиальным цементом и сульфатом камня, тем меньше сроки схватывания композиции и тем выше прочность при растяжении камня.

Еще В. В. Щелягин [15] рекомендовал вводить в магнезиально-бишофитную композицию сернокислотную закись железа, образующуюся в ваннах для обработки черного металла серной кислотой. Растворами железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ исследова-

тель заменял до 50 % раствора хлористого магния $MgCl_2$ и увеличивал, в конечном итоге, водостойкость камня. Он также установил, что железный купорос ускоряет сроки схватывания магнезиальных смесей и уменьшает возможность образования выцветов на изделиях.

Результаты исследований. Для определения оптимального количества вводимого фосфогипса изготавливались композиции с различным соотношением его с реагирующими компонентами. Из результатов, приведенных в таблице, следует, что при увеличении количества вводимой добавки фосфогипса происходит пропорциональное снижение водопотребностей смесей.

С целью определения влияния фосфогипса и раствора железного купороса на твердение магнезиально-бишофитной смеси проводились экспериментальные исследования схватывания композиции, результаты которых приведены на рисунке 1.

Таблица

Влияние добавки фосфогипса на водопотребность магнезиально-бишофитной смеси

№ образца	Содержание добавки		Нормальная густота %
	масса	%	
1	0	0	44,6
2	10	2,5	44,0
3	20	5,0	43,6
4	30	7,5	43,1
5	40	10,0	41,3
6	50	12,5	41,2
7	60	15,0	40,6

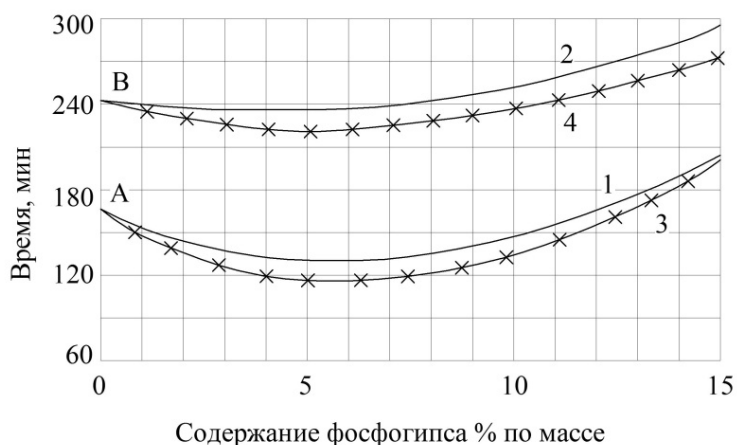


Рис. 1. Зависимость сроков схватывания магнезиально-бишофитной композиции от содержания фосфогипса и постоянном расходе $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, равном 5 %

На рисунке 1 кривые А – начало схватывания, а кривые В – конец схватывания магнезиально-бишофитной смеси без добавок.

Согласно кривой 1, при введении 5 % фосфогипса, содержащегося 0,2 % P_2O_5 в композицию, время начал схватывания смеси

снижается на 30 мин. При повышении количества раствора фосфогипса до 10 % происходит не повышение концентрации P_2O_5 в смеси, а его количественное увеличение в смеси, что приводит к увеличению времени начала схватывания на 15 мин, а при введении 15 % фосфогипса этот процесс роста продлевается еще на 60 мин. На кривой 2 при введении 5 % фосфогипса срок конца схватывания снижался всего лишь на 10 мин. Если количество вводимого фосфогипса увеличивалось до 10 и 15 %, происходило накопление P_2O_5 и резкое увеличение времени конца схватывания композиции из магнезиально-бишофитного раствора с фосфогипсом на 50 мин., достигнув 5 часов.

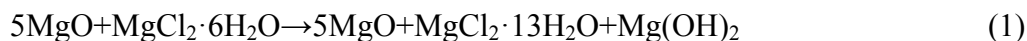
При введении $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в реагирующую смесь еще больше снижается показатель ее начала схватывания. Максимальное снижение на кривой 3 происходит при добавлении 5 % фосфогипса на 45 мин., а затем, с введением 10 и 15 % фосфогипса, видимо, из-за недостаточного количества железного купороса и с увеличением общего количественного содержания P_2O_5 , наблюдается удлинение срока начала схватывания

на 45 мин и в итоге этот показатель составляет 3 часа 30 мин.

По таким же причинам происходит снижение на кривой 4 времени конца схватывания смеси на 25 мин при введении 5 % фосфогипса и 5 % купороса и его рост с увеличением расхода фосфогипса (10–15 %) при постоянном количестве купороса.

Таким образом, на снижение сроков схватывания магнезиально-бишофитных композиций влияет количество водорастворимых гидрофосфатов кальция. Их больше в 5 % добавке фосфогипса, чем в 10 и 15 % добавке. Введение раствора $FeSO_4$ также снижает сроки схватывания. Сочетание добавок 5 % фосфогипса и 5 % железного купороса сводит время начала схватывания смеси до 2 часов, а конец схватывания, при тех же соотношениях, составил 3 часа 45 минут.

Гидратация магнезиального цемента бишофитом приводит к образованию гидроксида магния, а также стабильного до 28 суток возраста пентаоксигидрохлорида магния и сопровождается изменениями смеси в объеме в соответствии с реакцией:



$$V_{5MgO} = \frac{m_{Mg} + m_O}{\rho_{MgO}} = \frac{24,312 + 16}{3,48} \times 5 = 57,9 \text{ см}^3 \quad (2)$$

$$V_{MgCl_2 \cdot 6H_2O} = \frac{m_{MgO} + m_{MgCl_2} + m_{6H_2O}}{\rho_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}} = \frac{203,312}{1,28} = 158,76 \text{ см}^3 \quad (3)$$

$$V_{5MgO + MgCl_2 \cdot 6H_2O} = 57,9 + 158,76 = 216,66 \text{ см}^3 \quad (4)$$

$$V_{5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O} = \frac{m_{5Mg} + m_O + m_{Mg} + m_{2Cl} + m_{13H_2O}}{\rho_{5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O}} = \frac{530,772}{4,89} = 280,83 \text{ см}^3 \quad (5)$$

$$V_{Mg(OH)_2} = \frac{m_{MgO + Mg(OH)_2}}{\rho_{Mg(OH)_2}} = \frac{58,312}{2,37} = 24,6 \text{ см}^3 \quad (6)$$

$$\sum V_{5MgO + MgCl_2 \cdot 6H_2O} = 216,66 \text{ см}^3 < \sum V_{5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + Mg(OH)_2} = 305,43 \text{ см}^3, \text{ т. е.}$$

$$\sum V_{\text{начальных продуктов}} < \sum V_{\text{конечных продуктов}} \quad (7)$$

Таким образом, при затворении MgO бишофитом объем образовавшихся продуктов реакции гидратации увеличивается на 40,84 %, т. е. в процессе затвердения образуется гелеобразный $Mg(OH)_2$, вызывающий набухание образца. В случае если гидратация протекает в уже затвердевшей массе и

сопровождается диффузией молекул жидкости через ранее образовавшийся слой гелеобразной гидроокиси магния (в виде полупроницаемой мембраны), возникает гидростатическое давление, вызывающее разрушение мембраны, образование трещин, по которым передвигаются гелеобразные

продукты. Во время увеличения гидростатического давления без образования трещин происходит расширение образцов. Дефор-

мационные процессы в зависимости от времени твердения образцов представлены на рисунке 2.

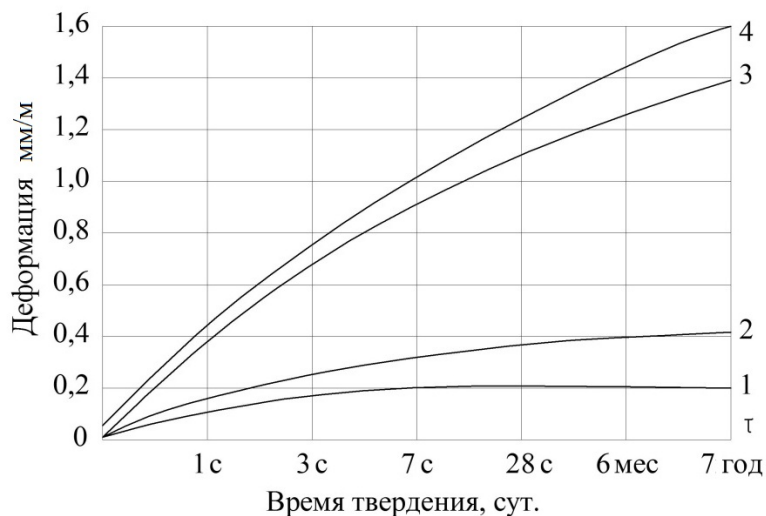


Рис. 2. Зависимость деформационных процессов из магнезиального цемента, затворенного бишофитом, от времени твердения:

1 -- с добавкой 5 % фосфогипса, 5 % железного купороса;
2 - с добавкой 5 % фосфогипса; 3 - без добавок; 4 - с добавками 10 % фосфогипса

Из расчетов и рисунка 2 видно, что образцам, изготовленным из магнезиального цемента и бишофита, свойственно расширение во время твердения. Добавка 5 % фосфогипса резко снижает расширение образцов с 1,1 мм/м до 0,38 мм/м в возрасте 28 суток. Введение 5 % фосфогипса и 5 % купороса снижает расширение образцов до 0,2% в возрасте 28 суток. Добавка 10 % фосфогипса ведет лишь к большему расширению образцов (1,22 мм/м в возрасте 28 суток).

Выводы. Таким образом, по результатам проведенных исследований, введение 5

% фосфогипса в магнезиально-бишофитную композицию является оптимальным. Добавка снижает сроки схватывания смеси и повышает прочность камня, а совместно с 5 % добавкой железного купороса способствует формированию уплотняющего новообразования из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В результате коагуляции пор частицами дигидрата и клеящими чешуйками $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уменьшаются деформационные явления в процессе твердения образцов, снижается их водопоглощение, повышается прочность.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Боженков П. И. Технология автоклавных материалов / П. И. Боженков. – Ленинград : Стройиздат, 1978. – С. 30-35.
2. Справочник по химии цемента / Бутт Ю. М., Волконский Б. В., Егоров Г. Б., Корнеев В. И., Никифоров Ю. В., Сватовская Л. Б., Судакас Л. Г., Сычев М. М., Тимашев В. В. ; под ред. Б. В. Волконского, Л. Г. Судакаса. – Ленинград : Стройиздат, 1980. – 224 с.
3. Войвад А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А. Я. Войвад. – Рига : Зинатне, 1971. – 331 с.
4. Войтович В. А. Полы на основе магнезиальных вяжущих веществ / В. А. Войтович, Г. В. Спиринов // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 8-9.
5. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий / С. Л. Голышко-Вильфсон, М. М. Сычев, Л. Г. Судакас, Л. И. Скобло. – Ленинград : Химия, 1968. – С. 95.
6. Каминкас А. Ю. Новое в технологии изготовления силикатных изделий с применением магниесодержащих вяжущих : обзор / А. Ю. Каминкас. – Москва : ВНИИЭСМ, 1978. – 59 с.
7. Красильников К. Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня / К. Г. Красильников, Л. В. Никитина, Н. Н. Скоблинская. – Москва : Стройиздат, 1980. – 255 с.
8. Мещеряков Ю. Г. Энергосберегающие технологии переработки фосфогипса и фосфолугидрата / Ю. Г. Мещеряков, С. В. Федоров // Строительные материалы. – 2005. – № 11. – С. 56-57.

9. Пирогов Ю. А. Фосфатные связывание периклаза / Ю. А. Пирогов, А. И. Фищерова // Огнеупоры. – 1969. – № 11. – С. 44-47.
10. Плеханова Т. А. Магнезиальные композиционные материалы, модифицированные сульфатными добавками : автореф. дис. на соиск. степени канд. техн. наук : спец. 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Т. А. Плеханова. – Казань, 2005. – 22 с.
11. Позин М. Е. Новообразования в магнезиофосфатном камне / М. Е. Позин, Б. А. Копылов, М. М. Талмуд // Жилищно-коммунальное хозяйство. – 1965. – № 6. – С. 97-103.
12. Полинг Л. Общая химия / Л. Полинг ; пер. с англ. В. М. Сахарова. – Москва : Мир, 1974. – 846 с.
13. Ратинов В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1989. – 188 с.
14. Сычев М. М. Проблемы развития исследований по гидратации и твердению цементов / М. М. Сычев // Цемент. – 1989. – № 1. – С. 26.
15. Щелягин В. В. Магнезиальный цемент. Сырье, технология получения и свойства / В. В. Щелягин. – Москва : Гостройиздат, 1933. – 62 с.
16. Шульце В. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих / В. Шульце, В. Тише, В. П. Эттель ; пер. с нем. Т. Н. Олесова. – Москва : Стройиздат, 1990. – С. 226.

REFERENCES

1. Bozhenov P.I. *Tehnologija avtoklavnyh materialov* [Technology of autoclave materials]. Leningrad: Strojizdat, 1978, pp. 30-35. (in Russian).
2. Butt Ju.N., Volkonskyj B.V., Egorov G.B., Korneev V., Nikiforov Ju.V., Svatovskaya L.B., Sudakas L.B., Sychev M.M. and Timashev V.V. *Spravochnik po himii cementa* [Manual of chemistry cement]. Leningrad: Strojizdat, 1980, 187 p. (in Russian).
3. Vojvad A.Ju. *Magnezial'nye vjzhashhnie veshhestva* [Magnesia cement]. Riga: Znanie, 1971, 331 p.
4. Vojtovich V.A. and Spirin G.V. *Poly na osnove magnezial'nyh vjzhashhnih veshhestv* [The floor on the basis of magnesia cement]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 2003, no. 9, pp. 8-9. (in Russian).
5. Golyanko-Vil'fson S.L., Sychev M.M., Sudakas L.G. and Skoblo L.I. *Himicheskie osnovy tehnologii i primeneniya fosfatnyh svjazok i pokrytij* [The chemical basis of technology and useage of phosphat binders and bonderites]. Leningrad: Himija, 1968, p. 95. (in Russian).
6. Kaminkas A.Ju. *Novoe v tehnologii izgotovlenija silikatnyh izdelij s primeneniem magnijsoderzhashhnih vjzhashhnih: obzor* [New in the technology of manufacture of silicate products using magniferous binding material: overview]. Moskva: VNIJeSM, 1978, 60 p. (in Russian).
7. Krasil'nikov K.G., Nikitina L.V. and Skoblinskaya N.N. *Fiziko-himija sobstvennyh deformacij cementnogo kamnja* [physico-chemistry of its own deformation of cement rock]. Moskva: Strojizdat, 1980, p. 255. (in Russian).
8. Meshherjakov Ju.G. and Fedorov S.V. *Jenergoberegajushhie tehnologii pererabotki fosfogipsa i fosfor-polugidrata* [Energy-saving technology of recycling of phosphogypsum and phosphohemihydrat]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 2005, no. 11, pp. 56-57. (in Russian).
9. Pirogov Ju.A. and Fishherova A.I. *Fosfatnoe svjazyvanie periklaza* [Phosphate binding of periclase]. *Ogneupory* [Refractories]. 1969, no. 11, pp. 44-47. (in Russian).
10. Plehanova T.A. *Magnezial'nye kompozicionnye materialy, modifitsirovannye sul'fatnymi dobavkami: avtoref. dis. na soisk. uch. stepeni kand. tehn. nauk: 05.23.05* [Magnesium composite materials modified sulfate supplements: Abstract of Ph. D. Dissertation]. Kazan', 2005, 22 p. (in Russian).
11. Pozin M.E., Kopylov B.A. and Talmud M.M. *Novoobrazovaniya v magnijnofosfatnom kamne* [Newgrowths in magnesium phosphat rock]. *Zhilishhno-kommunal'noe hozjajstvo* [Housing and utilities infrastructure]. 1965, no. 6, pp. 97-103. (in Russian).
12. Poling L. *Obshhaja himija* [General chemistry]. Moskva: Mir, 1974, 345 p. (in Russian).
13. Ratinov V.B. and Rozenberg T.I. *Dobavki v beton* [Admixture to the concrete]. 2th edition. Moskva: Strojizdat, 1989, 188 p. (in Russian).
14. Sychev M.M. *Problemy razvitija issledovanij po gidratacii i tverdeniju* [Problems of research development by hydration and hardening of cement]. *Cement* [Cement]. 1989, no. 1, p. 26. (in Russian).
15. Shheljagin V.V. *Magnezial'nyj cement. Syr'e, tehnologija poluchenija i svojstva* [Magnesia cement. Raw materials, technology of production and properties]. Moskva: Gostrojizdat, 1933, 107 p. (in Russian).
16. Shul'ce V., Tishe V. and Jettel' V. *Rastvory i betony na ne cementnyh vjzhashhnih* [Mortars and concretes on the not cement binding]. Moskva: Strojizdat, 1990, p. 226. (in Russian).

Рецензент: д-р т. н., проф. Н. В. Шпирько.

Надійшла до редколегії: 01.10.2015 р. Прийнята до друку: 12.10.2015 р.